

## 球磨时间对自钝化钨合金的组织结构和抗氧化性能的影响

陈时杰 叶超 柳炜 薛丽红 周启来 尹圣铭 严有为

### Effect of ball milling time on microstructure and oxidation resistance of self-passivating W alloys

CHEN Shijie, YE Chao, LIU Wei, XUE Lihong, ZHOU Qilai, YIN Shengming, YAN Youwei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221115.001>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 放电等离子体烧结制备 $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$ 颗粒增强 $\text{Mg-9Al-1Zn}$ 复合材料组织与力学性能

Microstructural evolution and mechanical properties of  $\text{Mg}_{85}\text{Zn}_6\text{Y}_9$  powder reinforced  $\text{Mg-9Al-1Zn}$  composites prepared by spark plasma sintering

复合材料学报. 2018, 35(9): 2512–2520 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171228.004>

#### 电子束重熔对机械合金化法制备 $\text{TiC/Ti}$ 复合涂层组织及摩擦性能的影响

Effect of electron beam remelting on microstructure and tribological properties of  $\text{TiC/Ti}$  composite coating prepared by mechanical alloying

复合材料学报. 2019, 36(1): 167–177 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180511.001>

#### 放电等离子烧结 $\text{WC/Fe}$ 复合材料摩擦磨损性能

Tribology characteristics of  $\text{WC/Fe}$  composites by spark plasma sintering

复合材料学报. 2017, 34(10): 2288–2295 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170302.007>

#### 醇辅助还原法可控制备 $\text{Cu@Ag}$ 核壳颗粒及其抗氧化性能

Fabrication and anti-oxidation abilities of  $\text{Cu@Ag}$  core-shell nanoparticles by polyol-assisted method

复合材料学报. 2017, 34(6): 1278–1284 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160913.002>

#### 液态 $\text{SiBCN}$ 先驱体转化陶瓷的抗氧化性能及机制

Oxidation behavior and mechanism of  $\text{SiBCN}$  ceramics derived from liquid polymer precursor

复合材料学报. 2019, 36(4): 905–913 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180827.001>

#### 放电等离子烧结 $\text{Ni/TiB}_2\text{-TiC}$ 复合材料微观组织及磨损性能

Microstructure and wear properties of  $\text{Ni/TiB}_2\text{-TiC}$  composites prepared by spark plasma sintering

复合材料学报. 2018, 35(1): 158–167 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170821.007>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

# 球磨时间对自钝化钨合金的组织结构和抗氧化性能的影响



分享本文

陈时杰<sup>1</sup>, 叶超<sup>1</sup>, 柳炜<sup>1</sup>, 薛丽红<sup>\*1</sup>, 周启来<sup>2</sup>, 尹圣铭<sup>1</sup>, 严有为<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**摘要:** 自钝化 W 合金具有优异的抗高温氧化性能, 可望用于高温环境中的关键部件。为了揭示合金的组织结构与高温抗氧化性能之间关系, 采用机械合金化法结合放电等离子体烧结技术制备了自钝化 W-Si 合金, 研究了不同机械合金化时间对合金显微组织结构的影响, 并探究了合金的抗高温氧化性能。结果表明: 合金由 W、W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 SiO<sub>x</sub> 组成, 当球磨时间由 4 h 增加到 20 h, 合金中 SiO<sub>x</sub> 的含量由 16.2% 增加到 23.6%, 而 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的含量由 57.8% 降低到 43.6%, 且 W 和 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的晶粒尺寸均减小, 晶粒的细化有助于合金显微硬度的提高。在 1 000 ℃ 氧化 10 h 后, 球磨 4 h 制得的合金增重为 37.4 mg, 而球磨 20 h 制得的合金增重达到了 141.6 mg, 它们的氧化层厚度分别约为 167.0 μm 和 415.7 μm。球磨时间短制得的合金具有更优异的抗氧化性能, 这是由于其 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为连续相。W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 原位氧化形成的 WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化物亦为连续相, 形成了保护性氧化层, 对合金的内氧化起到了有效的抑制作用。

**关键词:** 自钝化; W-Si 合金; 机械合金化; 放电等离子体烧结; 抗氧化性能

**中图分类号:** TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)08-4531-08

## Effect of ball milling time on microstructure and oxidation resistance of self-passivating W alloys

CHEN Shijie<sup>1</sup>, YE Chao<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>1</sup>, XUE Lihong<sup>\*1</sup>, ZHOU Qilai<sup>2</sup>, YIN Shengming<sup>1</sup>, YAN Youwei<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Self-passivating W alloys exhibit excellent high temperature oxidation resistance and are expected to be used in key components in high temperature environments. In order to reveal the relationship between the microstructure and high temperature oxidation resistance of the alloy, a self-passivating W-Si alloy was prepared by mechanical alloying method combined with spark plasma sintering. The effect of different mechanical alloying time on the microstructure of the alloy was studied. And the high temperature oxidation resistance of the alloys was investigated. The results show that the alloys are composed of W, W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and SiO<sub>x</sub> phases. When the ball milling time increases from 4 h to 20 h, the content of SiO<sub>x</sub> in the alloys increases from 16.2% to 23.6%, while the content of W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> decreases from 57.8% to 43.6%, and the grain sizes of W and W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> are both reduced. The grain refinement contributes to the improvement of the microhardness of the alloys. After oxidized at 1 000 ℃ for 10 h, the mass gain of the alloy prepared by ball milling for 4 h is 37.4 mg, while that of the alloy prepared by ball milling for 20 h reaches 141.6 mg, and their oxide layer thicknesses are about 167.0 μm and 415.7 μm, respectively. The alloy prepared with

收稿日期: 2022-09-15; 修回日期: 2022-11-07; 录用日期: 2022-11-10; 网络首发时间: 2022-11-17 10:09:57

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221115.001>

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (2018 YFE0306104); 材料成形与模具技术国家重点实验室开放课题基金 (P2023-024)

National MCF Energy R&D Program (2018 YFE0306104); State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology (P2023-024)

通信作者: 薛丽红, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能/结构复合材料 E-mail: xuelh@hust.edu.cn

引用格式: 陈时杰, 叶超, 柳炜, 等. 球磨时间对自钝化钨合金的组织结构和抗氧化性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(8): 4531-4538.

CHEN Shijie, YE Chao, LIU Wei, et al. Effect of ball milling time on microstructure and oxidation resistance of self-passivating W alloys[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(8): 4531-4538(in Chinese).

short ball milling time has better oxidation resistance, because the  $W_5Si_3$  in this alloy is a continuous phase. The  $WO_3/SiO_2$  composite oxide formed by in situ oxidation of  $W_5Si_3$  is also a continuous phase, forming a protective oxide layer and effectively inhibiting the internal oxidation of the alloy.

**Keywords:** self-passivating; W-Si alloy; mechanical alloying; spark plasma sintering; oxidation resistance

钨具有高熔点、高热导率、高密度、低膨胀系数、低物理溅射系数及低氩滞留等优异的物理化学性能,因此钨常被用于在高温工作的关键部件材料,例如军用穿甲弹的弹芯材料<sup>[1-2]</sup>、火箭发动机的喷气叶片和热燃气反射材料<sup>[3-5]</sup>及核聚变堆中面向等离子体的第一壁材料等<sup>[6-8]</sup>。

在 500℃ 的大气环境中,钨的表面会氧化形成一层由  $WO_2$ 、 $WO_{2.72}$  和  $WO_{2.75}$  等组成的致密氧化膜,该氧化膜可阻止氧气进入 W 基体内部,提高钨的抗氧化性能<sup>[9-10]</sup>。但当温度升高到 700℃ 及以上,  $WO_2$ 、 $WO_{2.72}$  和  $WO_{2.75}$  将进一步转变为  $WO_3$ 。一方面  $WO_3$  的 Pilling-Bedworth 比率(PBR)高、与 W 基体粘结性差,另一方面,  $WO_3$  在 700℃ 及以上升华,因此  $WO_3$  氧化膜无法对 W 基体提供有效保护, W 的抗高温氧化性能差<sup>[11]</sup>。

为了满足高温实际工程应用需求, Koch 等<sup>[12]</sup>提出了“智能 W 合金”的概念,在 W 中加入具有自钝化功能的合金元素。在含氧环境中,合金元素能迅速扩散到合金表面,自发氧化形成一层致密的氧化物保护膜,阻止内部 W 的进一步氧化和挥发。目前,智能自钝化 W 合金的研究主要聚焦在 W-Cr 合金体系,在高温下,元素 Cr 能在合金表面形成一层致密的  $Cr_2O_3$  保护膜<sup>[13-16]</sup>。虽然 W-Cr 合金具有良好的高温抗氧化性能,但还存在以下不足<sup>[17-19]</sup>: (1) 合金通常由富 W 相和富 Cr 相两相构成,在氧化过程中,富 Cr 相会被氧化成  $Cr_2O_3$  颗粒,这不仅消耗了自钝化元素,且无法形成保护膜; (2)  $Cr_2O_3$  在 1 000℃ 及以上会发生挥发,因此  $Cr_2O_3$  防保护膜的高温稳定性差; (3) 在高温含水汽的气氛中,  $Cr_2O_3$  会与  $H_2O$  反应,使保护膜遭到破坏。

Si 也是一种具有自钝化功能的元素,近期我们将 Si 引入到 W 中,采用机械合金化法(MA)结合放电等离子体烧结技术(SPS)制备了一系列的  $W-xSi$ ( $x$  为 0~6.7wt%) 合金,在 1 000℃ 的大气环境中氧化 10 h, W-6.7 Si 合金的氧化速率比纯 W 降低了 1 个数量级,表现出了良好的抗高温氧化性能<sup>[20]</sup>。最近,我们研究发现,球磨时间对合金的组织结构和抗氧化性能有着重要的影响。因此,

本文采用 MA-SPS 技术制备 W-6.7 Si 合金,研究球磨时间对合金的相组成、显微结构和抗高温氧化性能的影响,为智能自钝化 W 合金的制备和性能优化提供实验基础。

## 1 实验材料及方法

实验原材料为 W 粉(纯度 99.9%, 1~5  $\mu m$ ) 和 Si 粉(纯度 99.9%, 1~5  $\mu m$ )。称取 93.3wt% 的 W 粉和 6.7wt% 的 Si 粉(总量为 100wt%), 置于 500 mL 不锈钢球磨罐中。为避免球磨过程中的冷焊效应,添加 5wt% 乙醇作为过程控制剂。选择 10 mm 和 6 mm 两种尺寸的碳化钨磨球作为球磨介质,级配为 1 : 3,球料比为 15 : 1。球罐内抽真空并通氩气至 0.05 MPa。在 QM-3 SP4 型行星球磨机(南京南大仪器有线公司)上进行机械合金化,转速为 250 r/min,球磨时间分别为 4 h 和 20 h。球磨后的粉末在真空烘箱 80℃ 下干燥 24 h。

将机械合金化后的粉末在日本 SinterLand 的 LABOX-1575 型放电等离子体烧结炉中进行烧结,以 100℃/min 的速率升温至 1 550℃, 50 MPa 压力下保温 5 min,随后冷却。最终获得的圆柱形烧结试样,直径为 30 mm,厚度为 5 mm。

采用线切割技术将烧结样品切割成尺寸为 4 mm×4 mm×4 mm 试样。用碳化硅砂纸将试样的 6 个面研磨至 600 粒度,然后用金刚石悬浮液进一步抛光至 5  $\mu m$ 。样品在乙醇中超声清洗,并在 100℃ 真空中干燥。

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'pert PRO, 荷兰)分析材料的物相组成,管电压 40 kV,管电流 30 mA,射线源为  $CuK_{\alpha}$ ;采用扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM 450, 荷兰)及能谱仪(EDS)分别检测材料的显微结构和成分分析。

氧化试验在 KSL-1400X(合肥科晶材料技术有限公司)箱式炉中进行,使用直径  $\Phi 0.1$  mm 铂丝悬挂试样,将试样的 6 个面暴露在环境中,1 000℃ 保温 0~10 h (0 h 表示温度上升到 1 000℃,且稳定 3 min 后,立即关闭电源),然后自然冷却至室温。用电子天平测量氧化前后每个试样的质量,精确度为 0.1 mg。

采用维氏硬度仪(Wilson Hardnes, 430 SVD,

美国)测定合金的硬度,负载为 10 kg,保压时间 15 s,测量 10 次后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 球磨时间对 W-Si 合金粉末的影响

图 1 是球磨 4 h 和 20 h 的 W-Si 合金粉末的背散射 SEM 图像。球磨 4 h 后的合金粉末颗粒为不规则的片状结构,尺寸大小不均;随着球磨时间延长至 20 h,颗粒尺寸减小,且趋于等轴颗粒形貌。延长球磨时间有助于 W 粉和 Si 粉的反复塑性变形、冷焊和断裂,因此颗粒尺寸随之逐渐变小。另外,两种合金粉末中颗粒衬度不同,其中尺寸较小、颜色较深的颗粒为 Si 颗粒;尺寸较大、颜色较浅的颗粒为 W 颗粒,W 颗粒上面镶嵌着一些 Si 颗粒。

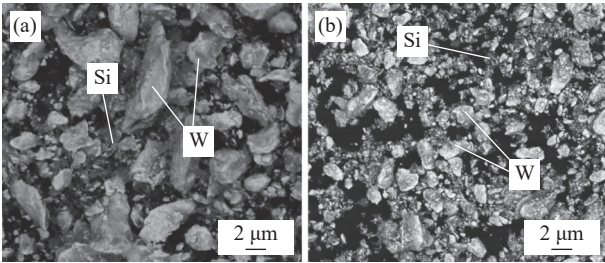


图 1 球磨不同时间的 W-Si 粉末的背散射 SEM 图像: (a) 4 h; (b) 20 h  
Fig. 1 Backscatter SEM images of W-Si powders ball milled for different time: (a) 4 h; (b) 20 h

图 2 是球磨 4 h 和 20 h 的 W-Si 合金粉末的 XRD 图谱。两个样品的图谱相似,各个主要衍射峰与 W 的 JCPDS No: 04-0806 相符合。另外,在约 28.4°左右存在一个小的 Si 衍射峰,见内插图。球磨 20 h 的 W 的衍射峰相对于球磨 4 h 的出现一

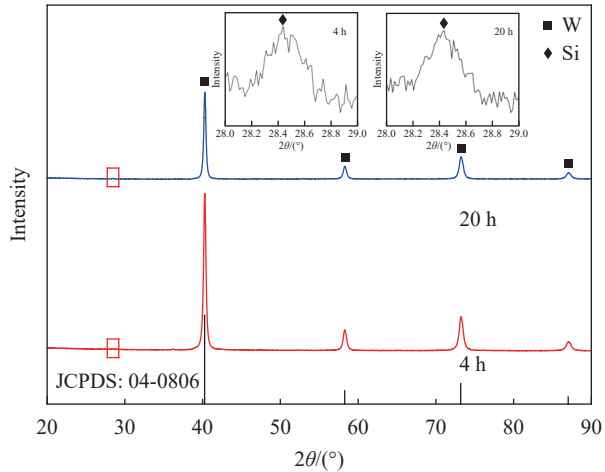


图 2 球磨 4 h 和 20 h 后的 W-Si 粉末的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of W-Si powders after ball milling for 4 h and 20 h

定程度的宽化和向高角度偏移,且强度降低,表明随着球磨时间的延长,W 在球磨过程发生晶粒细化和晶格畸变,晶格畸变主要由 Si 元素在 W 中的固溶引起。根据 Scherrer 公式和 Vegard 定律可计算 W 的晶粒尺寸和 Si 在 W 中的固溶度,具体计算方法见文献 [21],结果如表 1 所示。球磨 20 h 的 W 合金的晶粒尺寸较球磨 4 h 的更细小,这是由于粉末与磨球的猛烈撞击,使晶粒区域应变增加,引起缺陷密度增加,当区域切边带中缺陷密度达到某临界值时,晶粒破碎,这个过程不断重复,晶粒将不断细化 [22]。

表 1 粉末中 W 的晶粒尺寸和 Si 在 W 中的固溶度 Table 1 Grain size of W and solid solubility of Si in W for the powders		
Ball milling time/h	Grain size/nm	Solid solubility/at%
4	41.82	6.81
20	18.91	6.86

根据 W-Si 相图 [23] 可知,即使在 1 000℃ 时, Si 在 W 中的固溶度仍接近为 0。当球磨时间为 4 h 和 20 h, Si 在 W 中的固溶度分别为 6.81at% 和 6.86at%。这是由于,一方面,W 颗粒在磨球的碰撞下获得极高的能量后会发生严重变形,颗粒内部形成大量缺陷及纳米级的微结构,从而可实现 Si 在 W 中的固溶。另一方面,经过球磨的金属粉末表面活性提高,表面增加,提高了原子在界面发生扩散反应的概率,促使 Si 原子固溶到 W 原子晶格中,形成过饱和固溶体。因此随着球磨时间的延长, Si 在 W 中的固溶度有所增加,但增加并不十分显著,表明已达到了极限。

2.2 球磨时间对 W-Si 合金组织结构的影响

图 3 为将球磨 4 h 和 20 h 的粉末通过 SPS 烧结制得的合金的 XRD 图谱。两种合金中除了 W,还生成了 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相和少量的 SiO<sub>x</sub>。可见,在 SPS 烧结过程中, Si 分别与 W 和 O 反应生成 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 SiO<sub>x</sub> (x=1.0、1.5、2.0),其中 O 来源于合金粉末在球磨过程中和 SPS 烧结过程中残余氧的污染。

图 4(a1) 和图 4(b1) 为球磨 4 h 和 20 h 的粉末烧结制得的合金表面的背散射 SEM 图像,其中 A、B 和 C 表示 3 种不同的相。可见,所制备的两种合金的组织致密,无明显孔洞,均包含灰色相 B、浅灰相 C 和黑色相 A。通过前期的研究 [24],可知,灰色相 B 为 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,浅灰相 C 为 W,黑色相 A 为 SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub> 均匀分布于基体中。在球磨 4 h 粉末烧



结制得的合金中， $W_5Si_3$  相组织粗大，为连续相，而球磨 20 h 的粉末烧结制得的合金中的  $W_5Si_3$  相组织细小，为非连续相。根据背散射 SEM 图像，对两种合金中各个相的含量进行统计，如表 2 所示。随着球磨时间的延长， $SiO_x$  的含量增多而  $W_5Si_3$  的含量减少。这是由于球磨时间长的粉末的氧含量为 16 305 mg/L，高于球磨时间短的粉末的氧含量 (11 734 mg/L)；通过 Gibbs 自由能的计算<sup>[21]</sup>可知，相对于  $W_5Si_3$ ， $SiO_x$  具有更低的 Gibbs 自由能值。因此，Si 优先与 O 反应，再与 W 反应。因此球磨 20 h 的粉末烧结制得的合金中拥有更多的  $SiO_x$  和更少的  $W_5Si_3$  相。

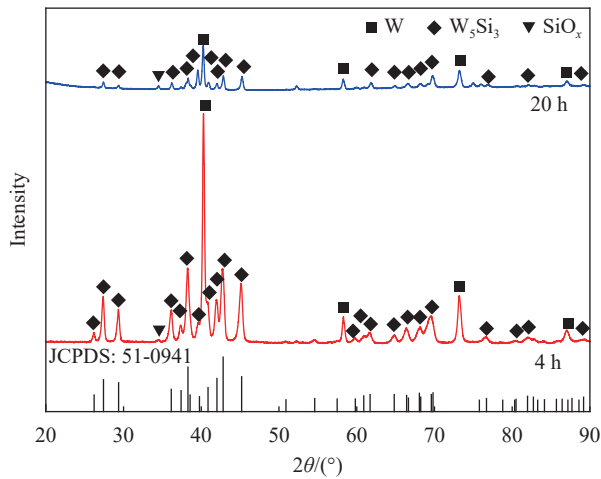
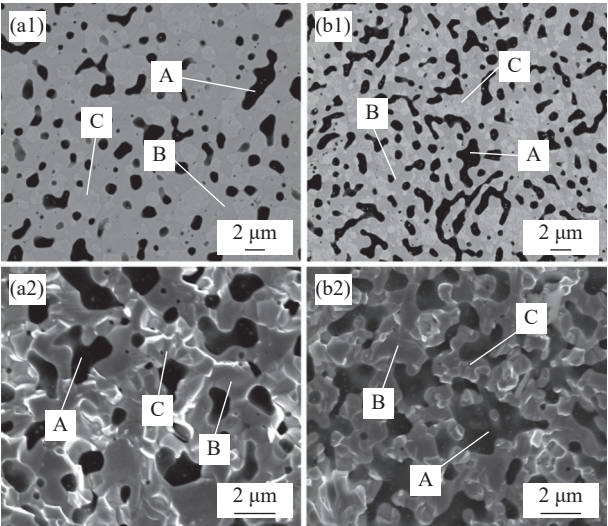


图 3 球磨 4 h 和 20 h 的 W-Si 粉末制得的合金的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of the alloys made from the W-Si powders milled for 4 h and 20 h



A, B, C—Three different phases  
图 4 W-Si 合金表面的背散射 SEM 图像 ((a1), (b1)) 和断口 SEM 图像 ((a2), (b2)): (a) 4 h; (b) 20 h  
Fig. 4 Surface backscatter SEM images ((a1), (b1)) and fracture SEM images ((a2), (b2)) of the W-Si alloys: (a) 4 h; (b) 20 h

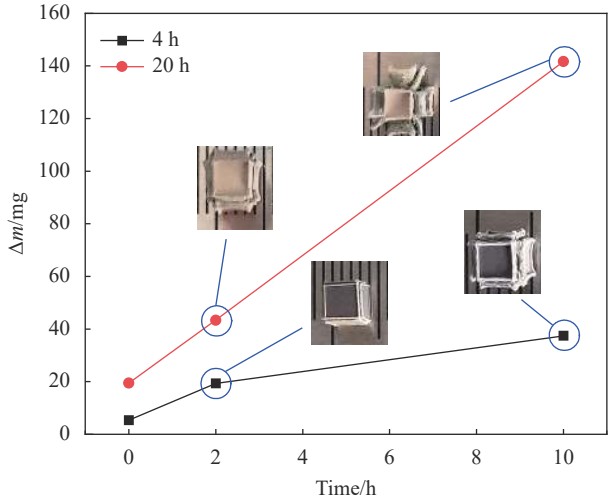
表 2 不同球磨时间制得的 W-Si 合金中各个相的面积含量  
Table 2 Area content of each phases in the W-Si alloys prepared by different ball milling time

W-Si alloy	SiO <sub>x</sub> /%	W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> /%	W/%
Alloy made from the powder milled for 4 h	16.2	57.8	26.0
Alloy made from the powder milled for 20 h	23.6	43.6	32.8

图 4(a2) 和图 4(b2) 为两种合金断口的 SEM 图像。球磨 4 h 粉末制得的合金的 W 和  $W_5Si_3$  的晶粒尺寸分别约为 1.5  $\mu m$  和 3.0  $\mu m$ ，而球磨 20 h 粉末制得的合金的 W 和  $W_5Si_3$  的晶粒尺寸约为 0.85  $\mu m$  和 1.68  $\mu m$ 。两种合金的显微硬度分别为 HV(1 032.5 $\pm$ 13) 和 HV(1 051.0 $\pm$ 18)。可见，随着球磨时间的延长，合金中 W 和  $W_5Si_3$  的晶粒尺寸均减小，晶粒的细化有助于其显微硬度的增加。

2.3 球磨时间对 W-Si 合金的抗氧化性能的影响

图 5 为两种合金在 1 000 $^{\circ}C$  氧化不同时间的增重曲线图，其中横坐标为氧化时间，纵坐标为氧化前后的质量差  $\Delta m$ ，内插图图为对应氧化时间的宏观形貌图。在相同的氧化时间下，球磨 4 h 粉末制得的合金的增重要低于球磨 20 h 粉末制得的合金。当氧化时间为 10 h 时，前者的增重为 37.4 mg，而后者达到了 141.6 mg。从宏观形貌图可见，所有样品的边缘均发生明显的择优氧化生长，这表明立方块边缘容易优先氧化。这是由于外部热量传递给物体，热能优先集中在物体表面的尖端处，导致边缘的热量集中，从而促使了边缘区域的优



$\Delta m$ —Quality difference before and after oxidation  
图 5 球磨 4 h 和 20 h 的 W-Si 粉末制得的合金的氧化增重图  
Fig. 5 Oxidation mass gain of the alloys made from the W-Si powders milled for 4 h and 20 h

先氧化<sup>[18]</sup>。另外，从宏观形貌上也可以看出，球磨 4 h 粉末制得的合金的氧化层生长速度要低于球磨 20 h 粉末制得的合金，氧化 10 h 后，球磨 20 h 粉末制得的合金由于氧化层的快速生长，立方体形貌被破坏，而球磨 4 h 粉末制得的合金还保持着较好的立方体样貌。可见，球磨时间短制

得的合金具有更优异的抗氧化性能。  
图 6 是两种合金在 1 000℃ 氧化不同时间的 XRD 图谱。原合金表面的 W 和 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的衍射峰消失，合金表面均形成了一层氧化膜，主要成分为 WO<sub>3</sub> 和少量的 SiO<sub>2</sub>。随着氧化时间的延长，WO<sub>3</sub> 衍射峰强度降低，表明 WO<sub>3</sub> 发生挥发。

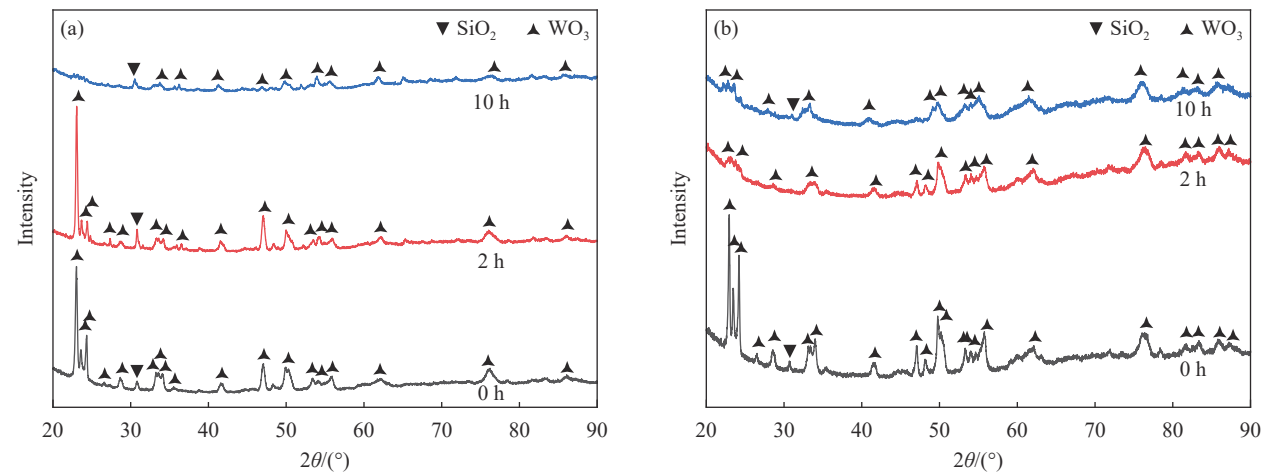


图 6 W-Si 合金分别氧化 0 h、2 h 和 10 h 的 XRD 图谱：(a) 球磨 4 h；(b) 球磨 20 h

Fig. 6 XRD patterns of the W-Si alloys oxidized for 0 h, 2 h and 10 h, respectively: (a) Milled for 4 h; (b) Milled for 20 h

图 7 为氧化不同时间的两种合金的表面 SEM 图像。如图 7(a1) 所示，对于球磨 4 h 粉末制得的合金，氧化 0 h 后，合金表面的氧化层 (标记为 E) 上分布着许多块状的颗粒 (尺寸 ~1.5 μm，标记为 D)。根据前期研究<sup>[14]</sup>，块体颗粒为 W-Fe-O 颗粒，其中 Fe 元素主要是球磨过程中引入的；氧化层 E 是由多晶 WO<sub>3</sub> 和非晶 SiO<sub>2</sub> 构成的复合氧化层。而对于球磨 20 h 粉末制得的合金，氧化 0 h 的合金表面组成与前者的相同，WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化层表面分布着 W-Fe-O 颗粒，W-Fe-O 颗粒尺寸较小，约为 0.7 μm，如图 7(b1) 所示。另外，从内插图可见，两种合金表面的氧化层均为纳米孔结构。随着氧化时间的延长，两种合金表面的氧化层的孔隙均变大，如图 7(a2) 和图 7(b2) 的插图所示，这是由于复合氧化层中多晶 WO<sub>3</sub> 的挥发造成。另外，值得注意的是，球磨 4 h 粉末制得的合金表面的氧化层为连续分布，而球磨 20 h 粉末制得的合金的氧化层并不连续，而是与各种氧化物颗粒交织在一起。

图 7(a3) 和图 7(b3) 为氧化 2 h 的两种合金的边缘氧化层的 SEM 图像。从图中可以更清晰地观察到，球磨 4 h 粉末制得的合金边缘处的氧化层为连续的 WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化层，而球磨 20 h 粉

末制得的合金边缘处的氧化层由 WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化物、WO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 W-Fe-O 等颗粒构成。  
图 8 为 1 000℃ 氧化 2 h 的两种合金截面的背散射 SEM 图像。球磨 4 h 和 20 h 粉末制得的合金的氧化层厚度分别约为 167.0 μm 和 415.7 μm。两种合金的氧化层的物相主要包括深灰色相、白色相和黑色相 (球磨 20 h 粉末制得的合金见插图)。由前期的研究<sup>[20]</sup>可知，深灰色相为 WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化物，源于合金中 W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的原位氧化反应；白色取向颗粒为 WO<sub>3</sub> 晶粒，源于合金中 W 晶粒的氧化和择优生长；黑色相为 SiO<sub>2</sub> 颗粒，主要是合金中 SiO<sub>x</sub> 颗粒的进一步氧化。其中，球磨 4 h 粉末制得的合金氧化层中的 WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化物为连续相；而球磨 20 h 粉末制得的合金的氧化层中 WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化物为非连续相，与 WO<sub>3</sub> 晶粒和 SiO<sub>2</sub> 颗粒相互交织在一起。另外，球磨 4 h 粉末制得的合金的氧化层与合金结合紧密，界面处未发现明显裂纹和孔洞，而球磨 20 h 粉末制得的合金的氧化层/合金界面处出现了贯穿的横向裂纹，且存在多孔带。在氧化层与合金的界面处，如果新生成氧化物的速率低于氧扩散至界面处的速率，则会有残留氧的存在，随着氧化时间的延长，将会有越来越多的残留氧储存在氧化层界面



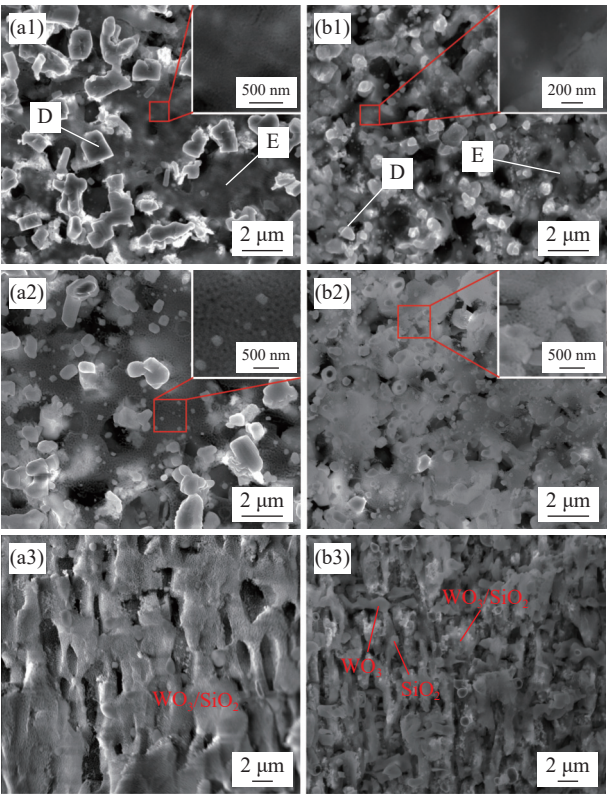


图7 W-Si合金在1 000℃氧化不同时间的氧化层的SEM图像：((a1)~(a3))球磨4 h粉末制得的合金氧化0 h、2 h的合金表面和氧化2 h的氧化层侧面；((b1)~(b3))球磨20 h粉末制得的合金氧化0 h、2 h的合金表面和氧化2 h的氧化层侧面

Fig. 7 SEM images of the oxide layer of the W-Si alloys oxidized for different time: ((a1)~(a3)) Alloy made from the powder milled for 4 h with surface oxidized for 0 h, 2 h and side surface oxidized for 2 h; ((b1)~(b3)) Alloy made from the powder milled for 20 h with surface oxidized for 0 h, 2 h and side surface oxidized for 2 h

处, 从而引起该区域形成多孔带<sup>[25]</sup>。可见, 相较于球磨时间短的合金, 球磨时间长的合金的氧化层结构更疏松, 有更多的氧气进入到合金与氧化层的界面。

由上述的研究结果可知,  $W_5Si_3$  相的含量和分布对W的抗氧化性能起到决定性的作用。当球磨时间为4 h, 制得的合金中的 $W_5Si_3$ 相含量高、晶粒粗大, 为连续相, 因此氧化后可形成连续的 $WO_3/SiO_2$ 复合氧化层, 对合金的内氧化起到了有效的抑制作用。而当球磨时间延长到20 h, 更多的Si与O反应生成了 $SiO_x$ 颗粒, 合金中 $W_5Si_3$ 相含量减少, 且其晶粒细小, 未构成连续相, 因此氧化后也无法形成连续的保护性氧化层。因此, 球磨时间延长虽然有利于合金晶粒细化和力学性能的提高, 但不利于其抗氧化性能的提高。

3 结论

(1) 采用机械合金化法结合放电等离子体烧结技术制备了不同球磨时间的自钝化W-Si合金。随着球磨时间的延长, 合金中 $SiO_x$ 的含量增多而 $W_5Si_3$ 的含量减少, 且W和 $W_5Si_3$ 的晶粒尺寸均减小, 晶粒的细化有助于合金显微硬度的提高。

(2) 球磨时间短制得的合金具有更优异的抗氧化性能。在1 000℃氧化10 h后, 球磨4 h粉末制得的合金的增重为37.4 mg, 而球磨20 h粉末制得的合金达到了141.6 mg, 它们的氧化层厚度分别约为167.0 μm和415.7 μm。

(3) 两种合金的氧化层主要由 $WO_3/SiO_2$ 复合

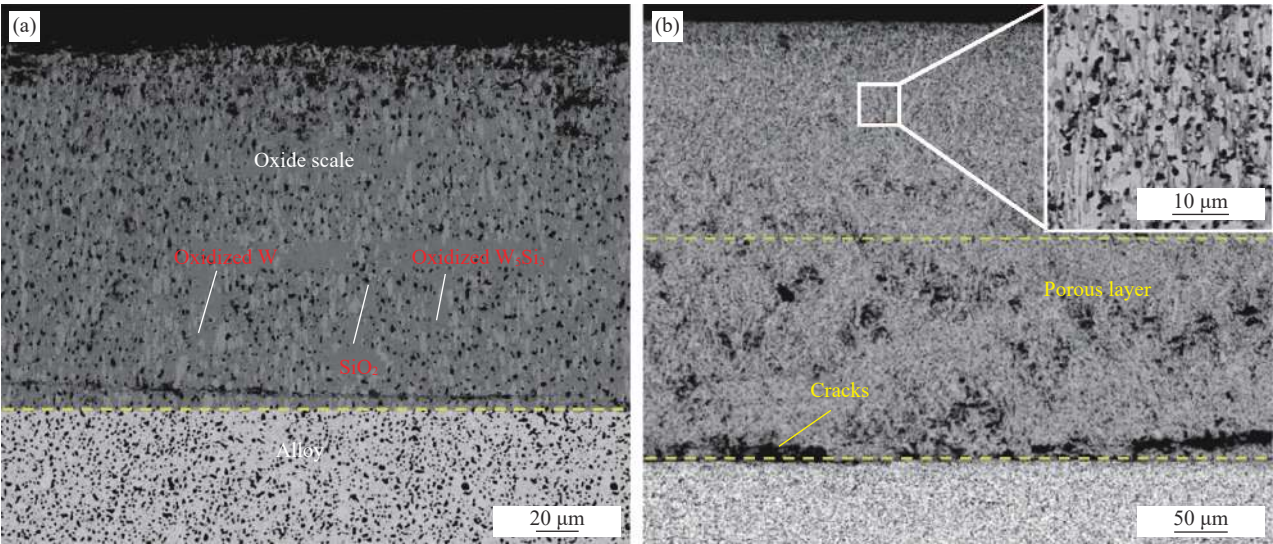


图8 1 000℃氧化2 h的W-Si合金截面的背散射SEM图像：(a)球磨4 h粉末制得的合金；(b)球磨20 h粉末制得的合金

Fig. 8 Backscatter SEM images of the cross-sections of the W-Si alloys oxidized at 1 000℃ for 2 h: (a) Milled for 4 h; (b) Milled for 20 h



氧化物、取向  $\text{WO}_3$  晶粒和  $\text{SiO}_2$  颗粒构成。但球磨时间短的合金,  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  复合氧化物为连续相, 形成了保护性氧化层, 对合金的内氧化起到了有效的抑制作用。

致谢: 本文作者非常感谢华中科技大学分析测试中心提供的检测和仪器设备。

## 参考文献:

- [1] 王猛, 杨明川, 荣光, 等. 穿甲过程中钨合金杆式弹失效模式及数值模拟[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(9): 2170-2174. WANG Meng, YANG Mingchuan, RONG Guang, et al. Failure model and numerical simulation of the tungsten alloy long rod when piercing into armor target[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(9): 2170-2174(in Chinese).
- [2] ZHOU Y, WANG K, LIU R, et al. High performance tungsten synthesized by microwave sintering method[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 34: 13-17.
- [3] WANG Y J, PENG H X, ZHOU Y, et al. Influence of ZrC content on the elevated temperature tensile properties of Zr-Cp/W composites[J]. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2011, 528(3): 1805-1811.
- [4] 蔡圳阳, 沈鸿泰, 刘赛男, 等. 难熔金属合金及其高温抗氧化涂层研究现状与展望[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 1991-2010. CAI Zhenyang, SHEN Hongtai, LIU Sainan, et al. Review and prospect of refractory metal alloys and high temperature oxidation resistance coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(9): 1991-2010(in Chinese).
- [5] LV Y Q, FAN Y, ZHAO S Q, et al. The microstructure evolution, damage behavior and failure analysis of fine-grained W- $\text{Y}_2\text{O}_3$  composites under high transient thermal shock[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 107: 105905.
- [6] MAISONNIER D, COOK I, PIERRE S, et al. The European power plant conceptual study[J]. Fusion Engineering and Design, 2005, 75-79: 1173-1179.
- [7] 谭晓月, 王武杰, 吴眉, 等. 自钝化钨合金在未来核聚变装置中的潜在应用与研究现状[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(11): 13-21. TAN Xiaoyue, WANG Wujie, WU Mei, et al. Potential application and research status of self-passivation tungsten alloy in future fusion devices[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(11): 13-21(in Chinese).
- [8] THERENTYEV D, JENUS P, SAL E, et al. Development of irradiation tolerant tungsten alloys for high temperature nuclear applications[J]. Nuclear Fusion, 2022, 62(8): 086035.
- [9] WEBB W W, NORTON J T, WAGNER C. Oxidation of tungsten[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1956, 103(2): 107-111.
- [10] BLACKBURN P E, ANDREW K F, GULBRANSEN E A, et al. Oxidation of tungsten and tungsten based alloys[R]. Arlington: Aemed Services Technical Information Agency, 1961.
- [11] CIFUENTES S C, MONGE M A, PÉREZ P. On the oxidation mechanism of pure tungsten in the temperature range 600-800 °C [J]. Corrosion Science, 2012, 57: 114-121.
- [12] KOCH F, BOLT H. Self-passivating W-based alloys as plasma facing material for nuclear fusion[J]. Revstat-Statistical Journal, 2007, T128: 100-105.
- [13] WU B D, YANG X S, ZHOU Y Z, et al. Laser melting deposited self-passivating 90 W-10 Cr coatings on reduced activation ferritic/martensitic steel using 90 W-7 Ni-3 Fe interlayers[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 553: 153029.
- [14] YAN J, LI X, WANG Z L, et al. Comparison of surface morphologies and helium retention of nanocrystalline W and W-Cr films prepared by magnetron sputtering[J]. Nuclear Materials and Energy, 2020, 22: 100733.
- [15] KLEIN F, GILBERT M R, LITNOVSKY A, et al. Tungsten-chromium-yttrium alloys as first wall armor material: Yttrium concentration, oxygen content and transmutation elements[J]. Fusion Engineering and Design, 2020, 158: 111667.
- [16] MACKOVA A, FERNANDES S, MATEJICEK J, et al. Radiation damage evolution in pure W and W-Cr-Hf alloy caused by 5 MeV Au ions in a broad range of DPA[J]. Nuclear Materials and Energy, 2021, 29: 101085.
- [17] CALVO A, GARCIA-ROSALES C, KOCH F, et al. Manufacturing and testing of self-passivating tungsten alloys of different composition[J]. Nuclear Materials and Energy, 2016, 9(C): 422-429.
- [18] LITNOVSKY A, WEGENER T, KLEIN F, et al. Advanced smart tungsten alloys for a future fusion power plant[J]. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2017, 59(6): 064003.
- [19] WEGENER T, KLEIN F, LITNOVSKY A, et al. Development and analyses of self-passivating tungsten alloys for DEMO accidental conditions[J]. Fusion Engineering and Design, 2017, 124: 183-186.
- [20] LIU W, DI J, ZHANG W X, et al. Oxidation resistance behavior of smart W-Si bulk composites[J]. Corrosion Science, 2022, 163: 108222.
- [21] 柳炜. 面向等离子体自钝化W-Si合金的制备与性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.

LIU Wei. Preparation and properties of self-passivating tungsten-silicon alloys for plasma facin[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2020(in Chinese).

[22] 韩勇, 范景莲, 刘涛, 等. 球磨改性和表面活性剂添加对超细 98 W-1 Ni-1 Fe粉末性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3409-3415.

HAN Yong, FAN Jinglian, LIU Tao, et al. Effect of ball milling modification and surfactant addition on properties of ultrafine 98 W-1 Ni-1 Fe powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(12): 3409-3415(in Chinese).

[23] OKAMOTO H. Supplemental literature review of binary phase diagrams: Al-Mg, Bi-Sr, Ce-Cu, Co-Nd, Cu-Nd, Dy-Pb, Fe-Nb, Nd-Pb, Pb-Pr, Pb-Tb, Pd-Sb, and Si-W[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2015, 36: 183-195.

[24] LIU W, DI J, XUE L H, et al. Phase evolution progress and properties of W-Si composites prepared by spark plasma sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 766: 739-747.

[25] GULBRANSEN E A, ANDREW K F. Kinetics of the oxidation of pure tungsten from 500° to 1 300 °C [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1960, 107(7): 619-628.