

自钝化 W-Si-Zr 合金的组织结构和抗氧化性能

张世荣¹, 陈时杰¹, 王 锐¹, 叶 超¹, 薛丽红¹, 周启来², 严有为¹

(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, 湖北 武汉 430074)

(2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 采用机械合金化和放电等离子体烧结技术制备了 W-Si-Zr 自钝化合金。利用 XRD、XPS、SEM 及 EPMA 等测试方法, 表征了合金的微观组织结构, 并测试其抗氧化性能。结果表明: 合金包括富 W、W₅Si₃、SiO_x (x=1, 1.5, 2) 以及 ZrO_x (x=1, 1.5, 2) 相。W₅Si₃ 为连续分布相, SiO_x 和 ZrO_x 颗粒均匀分布在基体中, 尺寸分别为 1.0~2.5 μm 和 0.7~2.7 μm, 且 ZrO_x 颗粒常与 SiO_x 颗粒共生。W₅Si₃ 对合金的抗氧化性能起到关键作用, 添加 Zr 有助于 W₅Si₃ 相的形成, 其相面积达到了 70.2%。在 1000 °C 大气环境中 W-Si-Zr 合金的氧化速率约为 W-Si 合金的 1/2, 纯 W 的 1/36。

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

中图分类号: TG146.4¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0741-06

1 引言

在各类难熔金属合金中, 钨具有高密度、高熔点、高强度、高硬度、高热导率、低物理溅射率和低氢及其同位素滞留率等优点^[1], 被广泛应用于航空航天、核聚变堆及其它高温领域^[2-9]。

在实际应用中, 高温材料需要经受高热流和氧化腐蚀的考验。然而, 钨的抗高温氧化性能较差, 在 800 °C 及以上温度, 钨容易氧化为 WO₃^[10-12]。WO₃ 具有高体积膨胀、低粘附性和高温挥发性, 会导致材料失效。为了解决这一问题, 2007 年, 德国 Koch 等人^[13]将具有自钝化特性的合金元素添加到 W 中, 制备出了一种具有自钝化功能的新型 W 合金。当这种合金暴露于高温氧气环境中时, 合金元素会迅速氧化, 形成一层致密的保护性氧化层, 以此来阻止内部 W 的进一步氧化, 从而避免 WO₃ 的挥发。目前, 最有应用前景的自钝化 W 合金分别为 W-Si 系合金和 W-Cr 系合金, 其中对 W-Cr 系合金的研究更多, 因为 Cr 氧化时形成的 Cr₂O₃ 防护层连续且致密, 但是 Cr₂O₃ 的高温稳定性差, 1000 °C 及以上会发生挥发^[14-18]。而 Si 自钝化形成的 SiO₂ 较 Cr₂O₃ 具有更高的熔点 (~1650 °C) 和更好的热力学稳定性, 常被用作抵抗 1000 °C 及以上高温氧化的材料的保护性涂层^[19-20]。Liu 等^[21]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 W-Si 合金, 研究发现, W-6.7Si 合金与纯 W 相比, 其在 1000 °C 的空气中氧化 10 h 的氧化速率降低了 1 个数量级。

为了进一步提高 W 合金的抗高温氧化性能和热力学

性能, 可以在 W 合金中添加活性元素如 Ti、Y、Zr 等^[22-25]。活性元素不仅能促使自钝化氧化膜的快速形成及致密化, 而且可以提高氧化膜与合金的界面结合力。其中 Zr 与 O 的亲和力高, 容易与 W 合金中的杂质 O 元素结合形成 ZrO₂ 颗粒, 净化晶界。另外, ZrO₂ 颗粒若均匀分布在晶界和晶内, 可以阻碍位错的运动, 强化基体。Tan 等^[26]对比研究了 W-Cr-Y 和 W-Cr-Zr 薄膜的氧化增重曲线, 发现在 1000 °C 氧化 10 h 后, W-Cr-Zr 合金薄膜的增重比 W-Cr-Y 更小, 表明 W-Cr-Zr 薄膜在此实验条件下具有更优的抗氧化性能。这是因为 Zr 氧化形成的氧化物可作为形核点, 有助于 Cr₂O₃ 保护膜的形成。此外, ZrO₂ 会抑制合金内的 Cr 元素向表面扩散, 从而减少 Cr 的消耗, 延缓氧化过程。但 Zr 作为活性元素, 其对 W-Si 合金的组织结构和抗高温氧化性能的影响尚未见报道。

本研究选择 Zr 为活性元素, 采用 MA 和 SPS 技术制备 W-Si-Zr 合金, 研究了该合金的组成、显微结构和抗高温氧化性能, 分析了 Zr 对 W-Si 合金的抗高温氧化性能的影响机制。

2 实验

实验以 W 粉 (99.9%, 1~5 μm)、Si 粉 (纯度 99.9%, 1 μm) 和 ZrH₂ 粉 (99.9%) 为原料。因为 Zr 粉不易获得, 所以本实验采用 ZrH₂ 粉作为 Zr 元素的来源。ZrH₂ 易分解, 在真空中 300 °C 即分解为 Zr 和氢气^[27-28]。MA、SPS 和氧化工艺根据文献^[29]进行。

分别按质量分数 91.3%、6.7% 和 2.0% 称取 W 粉、Si 粉和 ZrH₂ 粉, 将其依次放入 500 mL 不锈钢球磨罐中, 并滴入

收稿日期: 2024-03-14

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

作者简介: 张世荣, 男, 2001 年生, 硕士生, 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074, E-mail: 642481311@qq.com

适量无水乙醇作为过程控制剂。将粉末搅拌均匀后与碳化钨磨球混合。将球磨罐密封后抽真空,并通入氩气,然后在行星球磨机(QM-3SP4型,南京南大仪器有限公司)上进行球磨,球磨时间为4 h,球磨转速为250 r/min。球磨后的粉末放入真空烘箱中,于80 ℃环境下烘干24 h。

将球磨后的粉末在放电等离子体烧结炉(LABOX-1575型,日本SinterLand)中进行烧结,设置轴向压应力为50 MPa,并抽真空(~20 Pa),以100 ℃/min的速率升温至1500 ℃后保温10 min,随后冷却得到 Φ 30 mm $\times$ 6 mm的圆柱形烧结样品。采用同样的工艺制备W-Si(W:Si质量比为93.3:6.7)合金作为对比样。

采用线切割技术从烧结的样品中切割出尺寸为4 mm $\times$ 4 mm $\times$ 4 mm立方块。依次用30、15、9、3 μ m的金刚石砂纸以及1~3 μ m的金刚石悬浮液将立方块的每个面抛光,直到获得镜面,然后将样品浸入无水乙醇中进行超声清洗,最后在100 ℃真空中干燥,用于氧化试验。

采用箱式炉(KSL-1400X型,合肥科晶材料技术有限公司)进行氧化试验,试样用铂丝(Φ 0.1 mm)悬挂,分别在1000 ℃保温0~10 h(0 h表示将样品加热到1000 ℃,且稳定3 min后,立即关闭电源),然后自然冷却至室温。通过电子天平测量氧化前后每个样品的质量,精度为0.1 mg。

采用X射线衍射仪(XRD, X'pert PRO, 荷兰)在管电压为40 kV,管电流为30 mA的条件下,用Cu K α 射线检测了样品的相组成;采用X射线光电子能谱(XPS, AXIS SUPRA+, 日本)测定了元素的化学环境;采用带有能谱(EDS)仪的扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM 450型, 荷兰)和电子探针X射线显微分析仪(EPMA, JXA-8530F PLUS型, 日本)分别分析了样品的显微结构和元素分布。

3 结果与讨论

3.1 合金的组织结构

图1为SPS烧结制得的W-Si和W-Si-Zr合金的XRD图谱。2种合金的XRD曲线相似,主要相均为W(PDF 04-0806)和W₅Si₃(PDF 03-065-1617)。W-Si-Zr合金中未检测到Zr和ZrO₂衍射峰,这可能是在烧结过程中,部分Zr固溶到W中使Zr含量降低或形成的ZrO₂相含量低于XRD的检测限。

前期研究表明,W-Si合金中,Si以W₅Si₃和SiO_x($x=1, 1.5, 2$)相存在^[30]。为了探明Si和Zr在W-Si-Zr合金中的存在形式,对合金表面进行了XPS检测,Si 2p和Zr 3d的谱峰如图2a、2b所示。Si-W谱峰在99.6 eV附近,除此,Si还存在3种化学态,Si²⁺谱峰在101.7 eV附近,Si³⁺谱峰在102.7 eV附近,Si⁴⁺谱峰在103.8 eV附近,分别对应SiO、Si₂O₃和SiO₂^[30]。可见,Si以W₅Si₃以及SiO_x($x=1, 1.5, 2$)化合物形式存在于合金中。而Zr有3种化学态:Zr⁴⁺(3d 5/2为185.3 eV)、Zr³⁺(3d 5/2为184.3 eV)和Zr²⁺(3d 5/2为

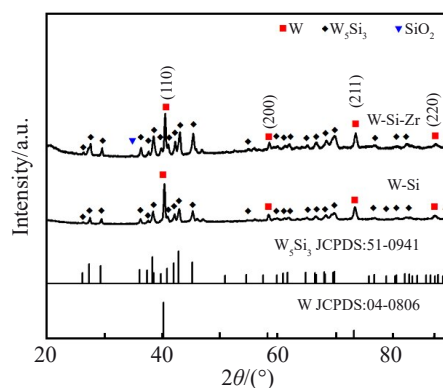


图1 合金的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of the alloys

183.2 eV)。所以Zr主要以ZrO_x($x=1, 1.5, 2$)存在^[31-33]。另外,研究发现,若增加Zr的含量(ZrH₂增加到3.0%,质量分数),Si³⁺的谱峰强度降低,而Si²⁺的谱峰强度升高,如图2c所示,这说明SiO_x中的一部分O原子被Zr夺取了,表明Zr比Si更容易与O结合。

W-Si-Zr合金的BSE-SEM照片如图3所示。合金包含灰白色衬度相A、灰色衬度相B、黑色衬度相C和深灰色衬度相D。C相和D相通常夹杂在一起,并均匀分布在基体中。利用EDS对各相进行分析,其结果如表1所示。由EDS结果可知,W-Si-Zr合金中的A、B、C相分别为富W相、W₅Si₃相和SiO_x颗粒,而D相富含Zr、O元素。其中W₅Si₃相为连续分布,SiO_x颗粒的尺寸为1.0~2.5 μ m。根据前期W-Si合金的高温抗氧化性能的研究分析可知,W₅Si₃的分布和数量对合金的抗氧化性能起到关键作用^[21]。采用图像分析软件Image-Pro Plus计算图3中W₅Si₃的面积占比来估计其含量,计算结果显示,加入2%(质量分数)的ZrH₂可使W-Si-Zr合金中W₅Si₃相面积含量达到70.2%。同时也对W-Si合金的W₅Si₃相面积含量进行统计,为67.4%。可见,Zr的添加有助于W₅Si₃相的形成。

为了进一步确认D颗粒的物相,对W-Si-Zr合金进行了EPMA分析,合金元素面分布如图4所示。由图4可知,颗粒D富含Zr和O元素,结合XPS结果可知D为ZrO_x颗粒,其尺寸为0.7~2.7 μ m。且从EPMA图中可以看出,大多数的ZrO_x颗粒与SiO_x颗粒共生。这是因为Zr与O具有更高的亲和力,ZrH₂在SPS烧结过程中分解形成的Zr会夺取SiO_x中的O形成ZrO_x。

3.2 合金的抗氧化性能

图5是W-Si和W-Si-Zr合金在1000 ℃氧化时的单位面积氧化增重曲线,内插图氧化不同时间后样品的宏观形貌图。从宏观形貌图可见,所有样品的氧化均从立方块的棱边开始,这是因为在热空气与物体之间传递热量时,物体表面的尖端处会集中更多的热量,从而促使尖端区域优先发生氧化^[18]。相同氧化时间下,添加Zr的合金的氧

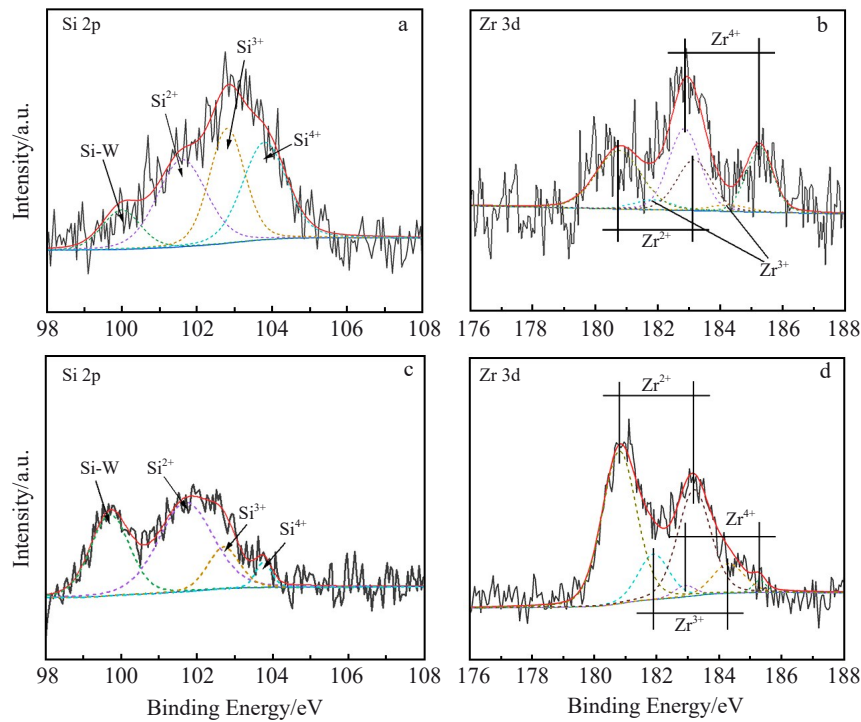


图2 W-Si-Zr合金的XPS谱
Fig.2 XPS spectra of the W-Si-Zr alloy: (a-b) 2.0% ZrH₂ and (c-d) 3.0% ZrH₂

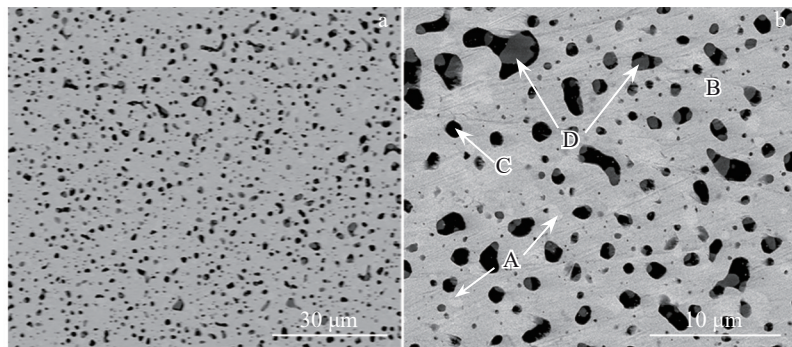


图3 W-Si-Zr合金的BSE-SEM照片
Fig.3 BSE-SEM images of the W-Si-Zr alloy: (a) low magnification and (b) high magnification

表1 图3b中W-Si-Zr合金不同标记位置的EDS分析结果

Table 1 EDS analysis results of different marked positions of the W-Si-Zr alloy in Fig.3b (at%)

Position	W	Si	Zr	O	Phase
A	90.64±4.06	3.24±1.51	-	3.83±1.86	W
B	53.62±2.16	33.01±2.36	-	9.63±0.63	W ₅ Si ₃
C	-	30.86±3.76	-	64.89±2.56	SiO _x
D	9.39±0.59	4.83±0.54	29.06±1.66	55.96±1.49	ZrO _x

化增重值均低于未添加Zr的合金。当氧化时间达到10 h时,W-Si和W-Si-Zr合金的平均单位面积氧化增重分别为34.6和16.8 mg·cm⁻²。由此可见,添加Zr可以降低合金的氧化速率,在1000 ℃氧化10 h的情况下,W-Si-Zr的氧化速率

约为W-Si的1/2。以前的研究表明^[21],W-Si的氧化速率约为纯W的1/18,可推测W-Si-Zr的氧化速率约为纯W的1/36。

W-Si-Zr合金在1000 ℃氧化不同时间后其表面的XRD图谱如图6所示。从图6可以看出,氧化时间较短

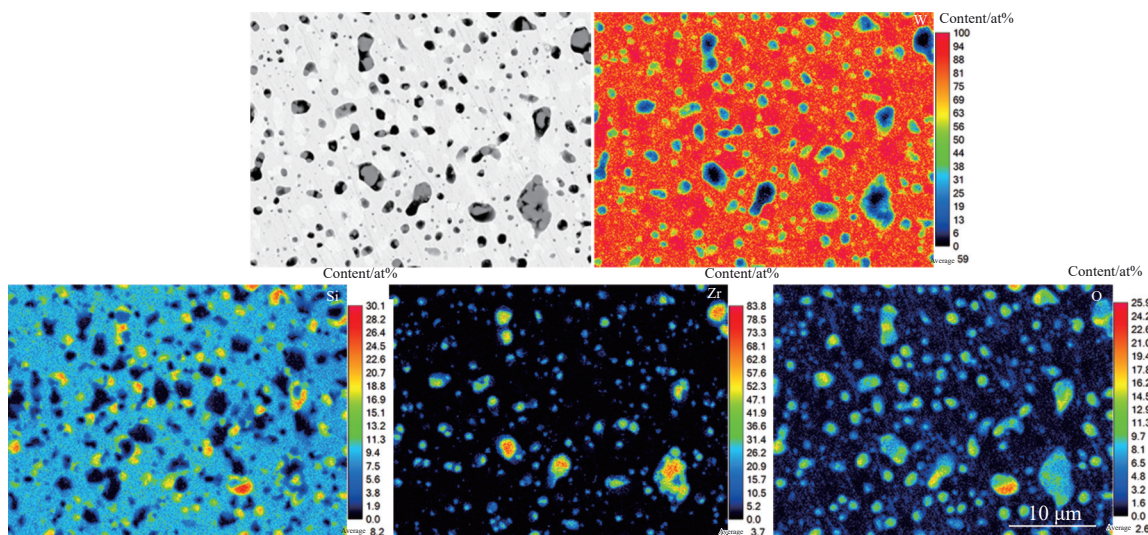


图4 W-Si-Zr合金的EPMA元素面分布图

Fig.4 EPMA element mappings of the W-Si-Zr alloy

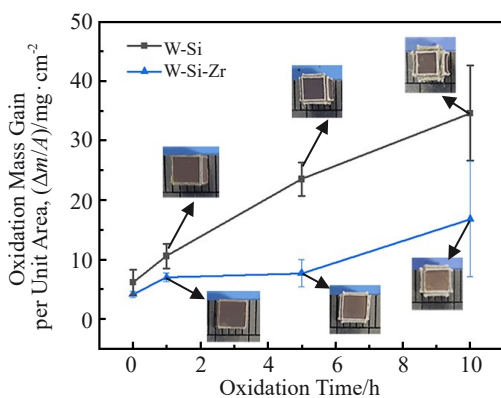


图5 合金的单位面积氧化增量随氧化时间的变化

Fig.5 Variations of oxidation mass gain per unit area of the alloy with oxidation time

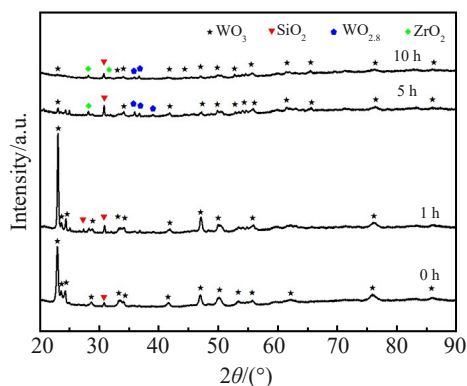


图6 合金在 1000 °C 氧化不同时间后的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the alloys oxidized at 1000 °C for different time

(≤ 1 h)时,合金表面主要生成的是 WO_3 和 SiO_2 ,而 ZrO_2 峰并未检测到,这可能是 ZrO_2 含量较少,低于 XRD 的检测限所致。当氧化时间达到 5 h 时, ZrO_2 峰开始出现,此外还有

少量 $\text{WO}_{2.8}$ 生成。随着氧化时间的延长,合金的 WO_3 衍射峰的强度越来越弱,这说明 WO_3 挥发越来越严重。

图 7 是 W-Si-Zr 合金在 1000 °C 氧化 0 和 10 h 的表面 SEM 照片。它们的氧化层结构相似,表面为一些均匀分布的浅灰色颗粒(标记为 A),其下是一层连续多孔网状结构(标记为 B)。对颗粒 A 以及多孔网络结构 B 进行 EDS 分析,其结果如表 2 所示,结合之前的研究^[21]可知 A 颗粒为 W-Fe-O,多孔网络为 SiO_2 。W-Fe-O 颗粒的形成是因为球磨过程中由球磨罐壁引入的 Fe 杂质会在氧化过程中通过气液固(vapor liquid solid, VLS)生长机制在氧化层表面

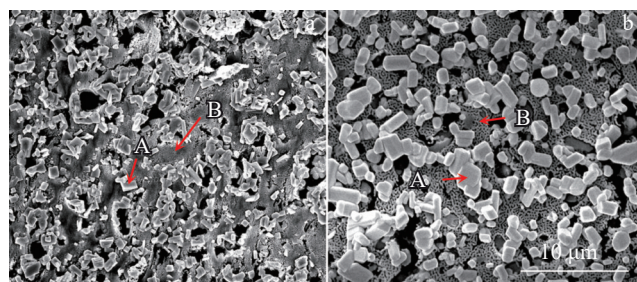


图7 合金在 1000 °C 氧化不同时间后的表面 SEM 照片

Fig.7 Surface SEM images of the alloy oxidized at 1000 °C for different time: (a) 0 h and (b) 10 h

表 2 图 7a 中 W-Si-Zr 合金氧化 0 h 后不同标记位置 EDS 分析结果
Table 2 EDS analysis results of different marked positions of the W-Si-Zr alloy oxidized for 0 h in Fig.7a (at%)

Position	W	Si	Fe	O	Phase
A	11.59±1.54	-	10.03±1.29	77.63±2.32	W-Fe-O
B	-	30.32±4.19	-	70.02±7.77	SiO_2

形成 FeWO_4 颗粒。由于W-Fe-O颗粒未能形成连续的覆盖层,所以其对抗氧化性能的影响较小。而纳米多孔 SiO_2 网络来源于 W_5Si_3 的原位氧化。 W_5Si_3 氧化生成 WO_3 和 SiO_2 ,由于高温下 WO_3 易挥发,在合金表面将剩下一层 SiO_2 纳米多孔网络。随着氧化时间延长至10 h,合金表面的纳米多孔网络结构变得更疏松,这是因为网络结构中有更多的 WO_3 挥发造成的。

图8是氧化0 h的W-Si和W-Si-Zr合金截面的BSE-SEM照片。从截面图8可以看出W-Si合金的氧化层厚度约为 $57\text{ }\mu\text{m}$,而W-Si-Zr合金的氧化层厚度约为 $43\text{ }\mu\text{m}$,进一步表明Zr有助于合金抗氧化性能的提高。

图9是W-Si和W-Si-Zr截面氧化层的EPMA元素面分布图。从BSE-SEM照片可以看出,2种合金的氧化层均包含取向生长的浅灰色颗粒A,连续灰色相B和黑色颗粒C。通过EPMA元素分析和前期的工作^[21]可知,A相为 WO_3 ,它是由合金中的富W相氧化生成的;B相为 WO_3/SiO_2 ,是由合金的 W_5Si_3 相原位氧化生成的,呈连续分布。对于W-Si合金,C相为 SiO_2 ,为原合金中的 SiO_x 颗粒进一

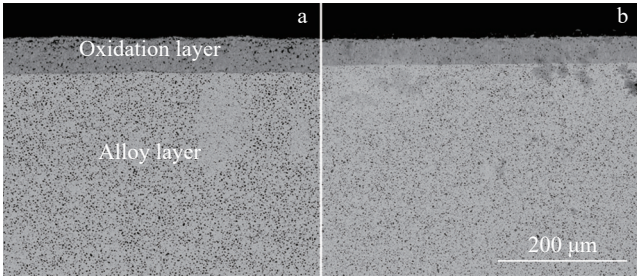


图8 合金在1000 °C氧化0 h后的截面BSE-SEM照片
Fig.8 Cross-sectional BSE-SEM images of the alloy oxidized at 1000 °C for 0 h: (a) W-Si and (b) W-Si-Zr

步氧化而成;而对于W-Si-Zr合金,C相为 SiO_2 或 ZrO_2 ,且大部分的 SiO_2 和 ZrO_2 是共生在一起,可见它们也是原合金中的 SiO_x 和 ZrO_x 颗粒进一步氧化形成的。

由前期的研究结果可知^[21], W_5Si_3 对合金的抗氧化性能起到关键作用。在高温氧化过程中, W_5Si_3 先在合金表面原位形成了一层致密的 WO_3/SiO_2 复合氧化膜,其中,纳

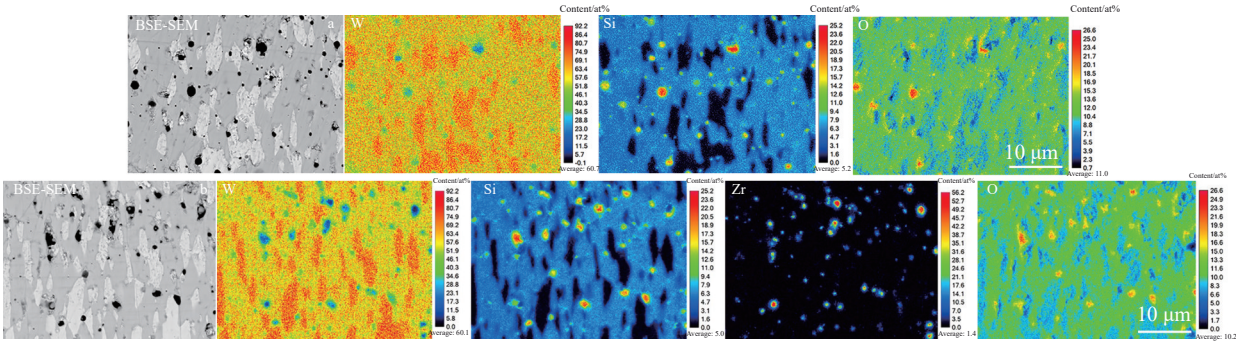


图9 图7中氧化层区域的EPMA元素面分布
Fig.9 EPMA element mappings of the oxidation layer area in Fig.7: (a) W-Si and (b) W-Si-Zr

米 WO_3 颗粒弥散分布在无定形的 SiO_2 基体中,有效地阻止了 WO_3 的挥发。随后,近表层复合氧化膜中的 WO_3 颗粒挥发后留下了纳米多孔网状的 SiO_2 氧化膜,该纳米多孔网络延长了W向外扩散和 O_2 向内扩散的路径,且非计量比的 SiO_2 与O有良好的亲和力,所以该结构也有助于阻止内部复合氧化膜中 WO_3 的挥发。在W-Si合金中添加Zr,由于Zr具有比Si更高的氧亲和力,因此在烧结过程中 ZrH_2 分解后生成的Zr与O反应甚至夺取 SiO_x 的O,促进更多的Si与W反应生成 W_5Si_3 相,而更多的 W_5Si_3 相有助于合金的抗氧化性能的提高。

4 结论

1)采用MA和SPS技术制备出了W-Si-Zr合金,合金中含有W、 W_5Si_3 、 SiO_x ($x=1, 1.5, 2$)以及 ZrO_x ($x=1, 1.5, 2$)相。 W_5Si_3 为连续分布相, SiO_x 和 ZrO_x 颗粒的尺寸分别为 $1.0\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $0.7\sim 2.7\text{ }\mu\text{m}$,它们均匀分布在基体中,且 ZrO_x 颗粒常与 SiO_x 颗粒共生。

2) W_5Si_3 的数量和分布对合金的抗氧化性能起到关键作用,添加Zr有助于 W_5Si_3 相的形成,加入2%(质量分数)的 ZrH_2 可使 W_5Si_3 相面积含量由67.4%提高到70.2%。

3)W-Si-Zr合金的抗高温氧化性能相较于W-Si合金更为优异,在1000 °C大气环境中W-Si-Zr的氧化速率约为W-Si的1/2,纯W的1/36。

参考文献 References

[1] Philipps V. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011(S2): 415
[2] Wang Y J, Peng H X, Zhou Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528: 1805
[3] Chong Fali(种法力), Chen Junling(陈俊凌), Zheng Xuebin(郑学斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 645
[4] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40 (10): 1871

- [5] Benedetto G D, Matteis P, Scavino G. *International Journal of Impact Engineering*[J], 2018, 115: 10
- [6] Cheng Z Y, Sun J R, Gao X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 930: 166768
- [7] Bucalossi J, Achard J, Agullo Q *et al. Nuclear Fusion*[J], 2023, 62: 042007
- [8] Bao Hongwei(包宏伟), Li Yan(李 燕), Ma Fei(马 飞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 1100
- [9] Zhao Yiluo(赵乙楞), Lei Ming(雷 鸣), Zhang Xu(张 旭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3399
- [10] Webb W W, Norton J T, Wagner C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1956, 103(2): 107
- [11] Habainy J, Iyengar S, Surreddi K B *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 506: 26
- [12] Togaru M, Sainju R, Zhang L *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 174: 111016
- [13] Koch F, Bolt H. *Physica Scripta*[J], 2007, T128: 100
- [14] Calvo A, Garcia-Rosales C, Koch F *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2016, 9: 422
- [15] Wegener T, Klein F, Litnovsky A *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2017, 124: 183
- [16] Mackova A, Fernandes S, Matejcek J *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2021, 29: 101085
- [17] Yan J, Li X, Wang Z L *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2020, 22: 100733
- [18] Litnovsky A, Wegener T, Klein F *et al. Plasma Physics and Controlled Fusion*[J], 2017, 59(6): 1
- [19] Zhang Jian(张 剑), Liu Zongde(刘宗德), Ma Herong(马荷蓉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3602
- [20] Hunag Bo(黄 波), Li Xuan(李 轩), Xie Xiaoqing(谢小青) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 544
- [21] Liu W, Di J, Zhang W X *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 163: 108222
- [22] Wegener T, Klein F, Litnovsky A *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2016, 9: 394
- [23] Garcia-Rosales C, Lopez-Ruiz P, Alvarez-Martín S *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2014, 89(7–8): 1611
- [24] Litnovsky A, Wegener T, Klein F *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2017, 12: 1363
- [25] Ren Lei(任 雷), Fu Guangyan(付广艳), Liu Enze(刘恩泽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3857
- [26] Tan X Y, Klein F, Litnovsky A *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 147: 201
- [27] Ma M, Liang L, Tang B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645: S217
- [28] Li Dawu(李大武), Wang Ke(王 克), Sun Ting(孙 挺) *et al. The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2010, 10(2): 298
- [29] Chen Shijie(陈时杰), Ye Chao(叶 超), Liu Wei(柳 炜) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2023, 40(8): 4531
- [30] Liu W, Di J, Xue L H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 766: 739
- [31] Morant C, Sanz J M, Galan L *et al. Surface Science*[J], 1989, 218: 331
- [32] Yoshitaka N, Krauss A R, Yuping L *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 228(3): 346
- [33] Azdad Z, Marot L, Moser L *et al. Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 16251

Microstructure and Oxidation Resistance of Self-Passivating W-Si-Zr Alloys

Zhang Shirong¹, Chen Shijie¹, Wang Rui¹, Ye Chao¹, Xue Lihong¹, Zhou Qilai², Yan Youwei¹

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die and Mould Technology,

School of Materials Science and Engineering, 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-Si-Zr alloys were prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. Microstructures of alloys were characterized by XRD, XPS, SEM and EPMA, and their oxidation resistance was tested. The results show that the alloy contains W-enriched, W_5Si_3 , SiO_x ($x=1, 1.5, 2$) and ZrO_x ($x=1, 1.5, 2$) phases. The W_5Si_3 phase distributes continuously. SiO_x and ZrO_x particles are dispersed in the matrix with the sizes of 1.0–2.5 μm and 0.7–2.7 μm , respectively, and ZrO_x particles are often associated with SiO_x particles. The W_5Si_3 plays a key role in the oxidation resistance of the alloy. The addition of Zr contributes to the formation of W_5Si_3 phase, whose area reaches 70.2%. The oxidation rate of W-Si-Zr alloy is about 1/2 of that of W-Si alloy and 1/36 of that of pure W at 1000 °C in the air.

Key words: W-Si-Zr alloy; mechanical alloying; spark plasma sintering; oxidation resistance; self-passivating

Corresponding author: Xue Lihong, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Materials Processing and Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 0086-27-87554405, E-mail: xuelh@ hust.edu.cn