

论坛二十：难熔金属论坛
分论坛主席：吴玉程 王金淑

20-01

Influence of laser texturing on interfacial bonding strength of W/Cu joint by Spark Plasma Sintering

Xiao-Yu Ding^{1,2,3}, Lai-Ma Luo^{4,5}, Yu-Cheng Wu^{4,5}, Jian-Hua Yao^{1,2,3}

(1 Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China; 2 College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China; 3 Collaborative Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment (National “2011 Plan”), Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China; 4 School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 5 Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices of Anhui Province, Hefei 230009, China)

*Corresponding author: Xiao-Yu Ding

Postal Address: Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China

E-mail address: dingxiaoyu0903@126.com

In this study, a spark plasma sintering (SPS) technique is used to bond tungsten (W) and copper (Cu) based on the laser texturing tungsten surface. Five microstructures, namely pristine structure, micropores¹, micropores², microgrooves, and nanoripples, were fabricated on the tungsten surface, and the effect of the microstructures on the shear properties, thermal shock resistance and thermal conductivity of the tungsten/copper joints was investigated. W with the original planar morphology did not form an effective connection with copper, while the W with other surface structures connected well with copper. The results of the shear resistance experiments showed that the micro/nano interface structure significantly improved the shear resistance of W/Cu, where the microgroove structure presented the highest shear strength of 88.19 MPa. It was found that the volume of copper infiltrated into the microstructures had the greatest effect on the thermal shock resistance of the tungsten/copper joint. The highest number of microgroove thermal shock resistance was 297 times. The highest thermal diffusion coefficient of 82.31 mm²/s was obtained for the nanoripple specimens.

Keywords: spark plasma sintering; W/Cu joint; surface texturing; interface structure; thermal fatigue

20-02

高热负荷平台 (EBMP-30) 建设及钨材料热负荷冲击损伤行为研究

王慧¹, 谢卓明^{1,*}, 吴学邦^{1,*}

¹ 中国科学院固体物理研究所, 安徽合肥, 230031

磁约束聚变装置中, 面向等离子体的第一壁钨基材料直接包围高温等离子体, 通常面临 5-20 MW/m² 的稳态热负荷及 ~GW/m² 瞬态热冲击。高温、高热负荷会导致材料再结晶、开裂甚至表面熔化, 材料性能显著下降。因此, 第一壁材料在服役前, 需要对其热冲击性能进行系统的评估。目前, 用于聚变堆第一壁钨材料考核的电子束热负荷设备主要有德国于利希研究中心的 JUDITH 1、JUDITH 2、国内核工业西南物理研究院的 EMS-60。面向聚变堆

第一壁钨基材料研发和性能考核的迫切需求，固体所核材料研究团队近年来成功搭建了 30 kW 高热负荷研究平台 EBMP-30。EBMP-30 最大输出电压 100 kV，最大输出功率 30 kW，电子束扫描面积达 $30 \times 30 \text{ mm}^2$ ，扫描频率达 35 kHz，具有高效、热加载均匀等优点，适用于第一壁钨材料和部件抗热负荷性能的测试评价。

近期，我们基于EBMP-30平台，选取ITER级纯W作为研究对象，开展了材料的抗热负荷冲击性能研究。实验考察了热负荷功率（吸收功率~APD）分别为5、10、20和30 MW/m²条件下，材料微结构损伤和力学性能退化情况。结果显示，APD $\leq 10 \text{ MW/m}^2$ 时，材料的微观结构和力学性能没有明显变化。APD为20 MW/m²时，材料表面粗糙度变化不大，但高热负荷导致材料发生部分再结晶和晶粒长大，从而导致200 °C的延伸率明显降低（由热冲击前的~20%降低至~5%）。APD为30 MW/m²时，晶粒严重粗化，尺寸由初始5 μm 增大至54 μm ；且小角晶界比例由71%显著降低至10.2%；材料表面粗糙度由7 nm增大至25 nm，原子力显微分析证明表面粗糙度增大主要来源于高热负荷冲击导致的晶界热腐蚀；拉伸结果表明材料在200 °C下呈脆性断裂，最大抗拉强度由700 MPa退化至300 MPa。这些结果说明基底温度为室温时，仅仅50次30 MW/m²热负荷冲击会导致ITER级纯钨发生显著的力学性能退化，而性能退化的主要原因是高热负荷导致的材料微结构损伤，包括再结晶、晶粒长大、小角晶界消失和大角晶界比例增大等。因此，提升钨材料的抗热负荷冲击性能，需提升材料的热稳定性、优化材料的力学性能，例如发展具有高热稳定性的弥散强化钨基材料。

关键词：钨；热加载；微观结构；拉伸性能

参考文献

[1] Wang, H.; Xie, Z.M.; Wu, X.B., et al., J. Nucl. Mater. 559 (2022) 153433.

[2] Wang, H.; Xie, Z.M.; Wu, X.B.; et al., J. Mater. Sci. Technol. 140 (2023) 221-232.

20-03

第二相掺杂超细钨基合金的制备及其强韧化

扈伟强、马宗青

天津大学

传统工艺制备的第二相弥散强化钨基合金通常伴随着粗大的晶粒和较大的第二相颗粒，这对力学性能有着不利的影响。我们采用冷冻干燥法制备了 W-Y₂O₃ 复合超细粉体（仅 19 nm）。在 1600 °C低温烧结后，在保持高密度（98.1%）的同时，W-Y₂O₃ 合金具有超细晶粒（410 nm）。氧化物颗粒在 W 晶粒内和 W 晶界保持小的尺寸（< 50 nm）。有趣的是，第二相成分为 Y₂WO₆ 颗粒或者 Y₂O₃@Y₂WO₆ 核壳结构，且 Y₂WO₆ 倾向与 W 基体形成共格/半共格界面，这大大缓解了传统 Y₂O₃ 与钨基体界面不匹配的问题。另外，Y₂WO₆ 三元相颗粒的形成也要吸附附近氧杂质，涉及到钨基体的净化与强化。力学性能表明，W-Y₂O₃ 合金硬度高达 690 HV_{0.2}，在热加工后 200 °C高温拉伸强度高达 1284.4 MPa，延伸率为 6.4%。另一方面，借助最简便的球磨工艺，我们也初步尝试了用 MAX 相（Ti₂AlC）代替传统 Y₂O₃ 引入到 W 合金。与传统的添加钨合金第二相不同，Ti₂AlC 可以在氢烧结的基础上，在高温烧结阶段（>1400 °C）发生自分解，并继续吸附大量顽固的氧杂质，形成各种更小、更分散的原位 Ti_xC_y、TiO_x、Al₂O₃ 和 Al_xTi_yO_z 纳米颗粒。此外，这些原位纳米颗粒可以与 W 保持稳定的共格界面，从而更有效地细化、纯化和强化基体。与传统球磨的钨合金相比，MAX 添加剂使我们的合金在室温具有高硬度（521 HV_{0.2}）、高抗压强度（1262.9 MPa）和对应的较大变形量（9.88%）。

20-04

多晶型氧化锆强化钨合金的组织与性能

徐流杰 河南科技大学

钨及其合金具有高熔点、高强度、高硬度等优点，在空间工程、军事武器、核工业等极端环境中广泛应用。但钨材料仍然存在如低温脆性、再结晶脆性等问题。纯钨中加入 ZrO_2 陶瓷作为强化相，可以提高钨合金再结晶温度和强塑性，达到弥散强化和细晶强化的目的。 ZrO_2 具有三种晶型，可与钨基体形成不同界面关系，达到不同强化效果。本课题组通过液-液掺杂技术结合粉末冶金工艺制备了不同晶型 ZrO_2 强化钨合金，表征了制备过程中的微观组织演化和界面关系，阐明了不同晶型氧化锆析出和界面结构的调控机制；研究了高温下变形工艺对合金组织性能的影响规律。通过液-液法制备的氧化锆强化钨合金，DBTT 可降低至 100°C ， 1600°C 下抗拉强度较之纯钨提高 30.9%。研究成果对新型难熔合金的开发与应用提供了一定的思路和理论指导。

20-05

难熔金属粉体原位化学制备及其烧结特性

马宗青，董智，扈伟强，刘永长
天津大学

近年来，随着科技的飞速发展，难熔钨/钼基合金的应用领域正日益扩展，同时也对其性能提出了更加苛刻的要求。钨/钼本身熔点高的特性决定了钨/钼基合金主要通过粉末烧结而成。超细先驱粉的研制是获得高致密超细钨/钼基合金的关键前提。针对该现状，我们从高品质的纳米先驱粉的制备入手，研发了多种新型的原位化学法制粉技术，制备出了纯钨/钼纳米粉以及氧化物/碳化物掺杂钨/钼复合纳米粉，其中钨/钼晶粒小 ($<100\text{nm}$) 且粒度分布窄，无晶粒分布双峰现象，氧化物/碳化物颗粒细小弥散分布于钨/钼晶粒内部和晶界处，采用该类粉末烧结制备的各类钨/钼合金具有超细晶组织和优异的综合力学性能。

20-06

核聚变环境下氢同位素在第一壁钨材料中的滞留行为

孙飞 a, *, 罗来马 a, 吴玉程 a

a 合肥工业大学，安徽省合肥市屯溪路 193 号，230009

E-mail: sun@hfut.edu.cn

在聚变装置运行阶段，燃料氘 (D) 和氚 (T) 氢同位素以约 3% (ITER) 的燃烧效率进行反应产生氦和高能中子，并作用于面向等离子体材料 (PFMs)。一方面，D、T 在材料中的滞留率直接关系到燃料等离子体的密度控制及燃烧效率；同时，T 具有放射性，其在材料中滞留和渗透会引发严重的放射性污染，直接影响聚变堆装置及人员的安全。可见，D、T 氢同位素在材料中的滞留行为是影响未来聚变堆维持稳定安全运行的重要问题之一，当前亟需对氢同位素在材料中的迁移滞留行为进行准确评估，特别是在聚变高能中子、强流粒子和高热负荷的协同作用下，PFMs 会产生显著的辐照损伤及微结构，这些都会对氢同位素的迁移滞留行为产生显著影响。为此，结合实际聚变环境，研究氢同位素的迁移滞留规律有着现实意义。

本次报告基于 PFMs 首选钨材料，结合实验和建模仿真研究高能高通粒子辐照产生的损伤和氦元素聚集对氢同位素迁移行为的影响机制。首先通过高能重离子辐照引入损伤缺陷，并使用高能加速器将氦注入到材料内部，然后综合运用 D 注入、热脱附谱、T 暴露、T 成像、 β 射线诱导 X 射线光谱等实验表征氢同位素的滞留脱附行为，同时建立氦存在下的氢同位素迁移动力学模型，揭示辐照损伤和不同部位氦对氢同位素滞留的耦合影响规律。研究发现：

(1) 随着表面氦泡浓度的增大，氢同位素逐渐产生明显的“三阶段脱附”过程，即主峰脱

附减弱，表面和逆向脱附增强。此现象表明，氦泡的存在并非仅有屏障效应，当屏障能垒足够高时，氦泡层将有足够大的吸引力束缚住氢，使得晶格也会成为捕获氢的陷阱，显著增加氢同位素的滞留量。(2) 当钨处于辐照损伤和嬗变氢协同作用时，室温下影响氢滞留行为的主要机理是氢与空位形成大量复合体致使氢俘获能的改变，而在实际聚变堆高温环境下，缺陷恢复导致氢滞留的减少将会大于氢的影响。

本次报告，还将介绍高温中子辐照条件下的氢滞留分布规律，同时结合JET和QUEST聚变装置的最新放电进展，展示不同壁结构区域及偏滤器瓦片的氢滞留情况。

关键词：氢同位素，氦滞留，辐照损伤，钨，聚变装置

20-06

先进钨基材料的研发与应用

罗来马 1, 2, 3, 姚刚 1, 吴玉程 1, 2, 3

1 合肥工业大学材料科学与工程学院，安徽 合肥 230009

2 安徽省有色金属材料及加工工程实验室，安徽 合肥 230009

3 有色金属与加工技术国家联合工程研究中心，安徽 合肥 230009

摘要：本报告主要阐述湿化学法稀土/合金元素掺杂钨基复合粉体关键技术及其相关应用。获得湿化学法掺杂钨基复合粉体，W-Y₂O₃ 制粉批量化制备技术和高性能钨材料，研发湿化学法高性能 Y₂O₃ 掺杂 WC-Co 硬质合金材料，开发批量化湿化学法稀土/合金元素掺杂钨基复合粉体制备装置，极大促进相关企业的技术进步。采用湿化学法所研发的钨复合粉体可制成丝、棒、管、板等加工材和一定形状制品，其制品综合性能优于纯钨制品；可与其他金属粉末混合，制成各种稀土掺杂钨合金；可用于制成碳化钨-稀土粉，进而提升硬质合金综合性能；亦也应用于钨铜领域，提升 W-Cu 复合材料的综合性能。

关键词：钨基复合材料；弥散强化；稀土氧化物颗粒；工程应用

20-07

电子封装用高性能 W-Cu 复合材料

丁希鹏 1, 罗来马 1, 2, 3, 吴玉程 1, 2, 3

1 合肥工业大学材料科学与工程学院，安徽 合肥 230009

2 安徽省有色金属材料及加工工程实验室，安徽 合肥 230009

3 有色金属与加工技术国家联合工程研究中心，安徽 合肥 230009

本报告主要阐述湿化学法制备高性能 W-Cu 复合材料及其在电子封装领域的应用。对湿化学法制备的 W-Cu 复合盐溶液，通过喷雾干燥和还原工艺批量化制备出高性能 W-Cu 复合粉末。经冷等静压和烧结后可制备出热学性能和力学性能都优异的 W-Cu 复合材料，其中不同的烧结温度对 W-Cu 复合材料的致密化过程影响最大，从而在材料的微观结构和性能方面有较大的影响。随着电子信息技术朝着微型、高集成度和轻量化方向的发展，电子元器件对电子封装材料的要求越来越高，尤其是热学性能（包括热导率和热膨胀系数）、气密性等。目前市场上芯片的热膨胀系数更多与低 Cu 含量的 W-Cu 复合材料的热膨胀系数相匹配，比如 W-15wt.%Cu、W-10wt.%Cu 等，因此本研究的 W-Cu 复合材料性能优异、成分均匀可控、制备工序简单、成品率高，在工业上能够批量生产运用于电子封装领域，具有重大的实际意义。

关键词：W-Cu 复合材料；喷雾干燥工艺；烧结温度；电子封装

20-08

基于机器学习的高分子材料设计与制备

林嘉平

华东理工大学, 上海 200237

先进树脂基复合材料具有轻质的优点, 在航空航天和国防工业有着重要的应用。发展树脂基复合材料的关键之一是开发综合性能优异的复合材料用基体树脂。含硅芳炔树脂作为一种有机/无机杂化的新型耐高温树脂, 以其优异的耐高温性能在国防工业领域有着广泛的应用前景。然而, 受制于传统试错法, 耐高温树脂的研发速度远跟不上需求的增长, 这是因为: 1) 树脂耐温性能提高的同时, 固化温度也往往会随之上升, 这给加工带来了困难, 如何在提高树脂耐高温性的同时, 降低树脂固化温度是一个具有挑战性的课题; 2) 耐高温树脂的韧性普遍较差, 交联度的提升有助于提高耐热性能, 但同时也给树脂的增韧带来了反作用, 如何在提高耐温性的同时, 提升树脂韧性是另一个重要课题。为解决上述问题, 提升耐高温树脂的研发效率, 我们近期开展了基于 AI 的高性能树脂材料基因组研究。本报告主要介绍运用新研究范式, 以性能代理量或机器学习为性能预测工具, 开发兼具耐高温和易加工特性的含硅芳炔树脂以及高韧性耐高温的含硅芳炔树脂等系列复合材料基体树脂。另外, 我们还将基于 AI 的研究范式拓展到有机高分子光电材料领域, 开展了相关的工作, 解决了传统试错法难以解决的问题。

参考文献:

- [1] Gao, L.; Wang, L.; Lin, J.; Lei, Du. *Engineering* **2023**, DOI: 10.1016/j.eng.2023.01.018
- [2] Xu, X.; Zhao, W.; Hu, Y.; Wang, L.; Lin, J.; Qi, H.; Du, L. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 12918-12927.
- [3] Hu, Y.; Zhao, W.; Wang, L.; Lin, J.; Du, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 55004-55016.
- [4] Yuan, J.; Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhang, G.; Yip, H.; Lau, T.; Lu, X.; Zhu, C.; Peng, H.; Johnson, P.; Leclerc, M.; Cao, Y.; Ulanski, J.; Li, Y.; Zou, Y. *Joule* **2019**, *3*, 1140-1151.
- [5] Zhang, G.; Lin, F.; Qi, F.; Heumuller, T.; Distler, A.; Egelhaaf, H.; Li, N.; Chow, P.; Brabec, C.; Jen, A. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14180-14274.

20-09

生物基聚集诱导发光材料的研究

蔡旭敏¹, 蔺玉婷¹, 赵征², 唐本忠¹ 南京林业大学化学工程学院, 南京, 210037² 香港中文大学(深圳), 深圳, 518172

*Email: xumin.cai@njfu.edu.cn; zhaozheng@cuhk.edu.cn; tangbenz@cuhk.edu.cn

合成化学的发展推动了具有优异发光性能的聚集诱导发光(AIE)材料的充分探索。然而传统的合成 AIE 材料分子骨架结构具有局限性, 其原料不可再生和可持续发展等问题限制其发展和应用。来自于自然界的发光物质可以解决原料不可再生问题的同时又可以提供独特的分子结构, 对拓展新发光体系, 研究新发光机制和应用具有重要意义。然而多数生物原料中的天然产物存在含量低、提取困难的问题, 同时确定的分子结构使其发光性能不可调控。基于此, 我们认为综合合成和生物质研究思路的优势, 利用具有特殊结构的生物质原料合理衍生设计兼具合成和天然可再生、结构新颖及性能可调控等综合优势的发光材料, 是一个十分合理的生物基聚集诱导发光(BioAIE)材料研究思路(图1)。

本文从松香、木质素、香豆素和天然色烯等生物质原料出发, 基于其特殊的天然骨架结构, 利用分子运动受限等 AIE 发光机制, 构筑了源自不同生物质的 BioAIE 材料, 并对其发光机制、构效关系和应用进行研究。这些研究从根本上阐明了生物质原料可以为 AIE 材料的

研究提供新的可再生资源 and 新的骨架结构，这有助于探索新的机制、性能和应用，同时也可以提升生物质资源的附加值。

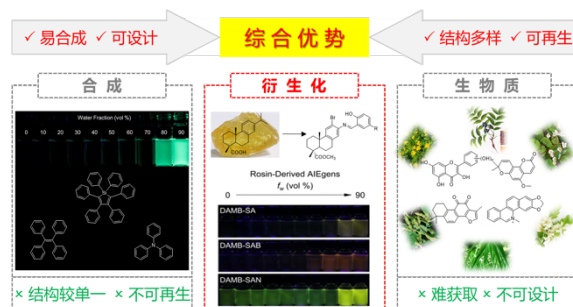


Fig. 1 AIE materials based on synthetic, natural, and derivatizing concepts.

关键词：聚集诱导发光；天然产物衍生物；天然骨架；构效关系

参考文献

- [1] **X.-M. Cai**[#], Y. Lin[#], Y. Li[#], X. Chen, Z. Wang, X. Zhao, S. Huang^{*}, Z. Zhao^{*}, B. Z. Tang^{*}. *Nature communications* **2021**, 12, 1773.
- [2] **X.-M. Cai**^{#,*}, Y. Lin[#], J. Zhang[#], Y. Li, Z. Tang, X. Zhang, Y. Jia, W. Wang, S. Huang^{*}, Z. Zhao^{*}, B. Z. Tang^{*}. *National Science Review* **2023**, nwad233.
- [3] T. Guo[#], Y. Lin[#], D. Pan[#], F. E. Kühn, X. Zhang, **X.-M. Cai**^{*}, G. Huang^{*}, H. Wang, D. Xu, B. Zhang^{*}, T. Zhang^{*}. *Nature communications* **2023**, accepted.