

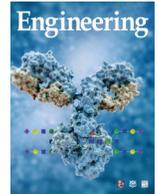


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Material Science and Engineering—Article

## 基于相分离调控的多级纳米结构 W-Cu 复合材料的构建及其性能

侯超<sup>a,\*</sup>, 吕皓<sup>a</sup>, 赵治<sup>a</sup>, 黄新涛<sup>a</sup>, 韩铁龙<sup>a</sup>, 栾军华<sup>b</sup>, 焦增宝<sup>c</sup>, 宋晓艳<sup>a,\*</sup>, 聂祚仁<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

<sup>b</sup> Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

<sup>c</sup> Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 January 2022

Revised 25 August 2022

Accepted 5 September 2022

Available online 14 June 2023

#### 关键词

不互溶组元复合材料

相分离

纳米结构

力学性能

界面调控

### 摘要

采用相分离调控技术解决了粉末冶金制备纳米结构钨铜(W-Cu)复合材料的难题。以铝(Al)作为媒介,通过缓慢的异步相分离制备出具有多级纳米结构(HN)的W-Cu复合材料。该复合材料不仅包含由Cu相和W-Cu纳米结构组成的双重网络,在W基体中还弥散分布着体心立方结构的含Al纳米颗粒。与本征W/Cu界面相比,Al调制的W/Cu界面和共格W/含Al颗粒界面可有效转移电子并且产生电子间强耦合作用,使得界面具有更低的能量和更高的键合强度。由于具有大量的稳定异质界面以及界面的“自锁”结构,HN W-Cu复合材料表现出优异的抵抗塑性变形能力。该复合材料的硬度和压缩强度显著优于其他烧结制备的具有相同Cu含量的W-Cu复合材料。在往复滑动载荷作用下,高化学活性的Al可避免基体过度氧化,由摩擦作用转变的表层结构具有良好的硬度和韧性匹配,因此表现出优异的耐磨性。本研究为不互溶组元金属基复合材料的结构设计、界面调控以及服役性能提升提供了一种新的策略。

© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

由于金属X-铜(Cu)复合材料[其中X表示钨(W)、钼(Mo)、钽(Ta)或铌(Nb)等难熔金属]具有优异的强度、硬度、抗辐照损伤能力和抗冲击性,因此在航空航天和电力工业中发挥着不可替代的作用[1–5]。当X相和Cu相的尺寸在一定范围内减小时,复合材料会呈现出“越小越强”的力学性能变化趋势,这种现象已在如X-Cu层状材料中得到了广泛的研究[6–8]。大量研究表明,在压缩和拉伸载荷下,X-Cu层状材料的强度相比单晶组元可得到大幅度提升。

显著的强化和硬化效应可归因于X/Cu界面和位错之间独特的相互作用。位错运动至具有较弱结合的X/Cu界面附近,很容易通过界面的局部剪切而被捕获,导致大量位错分散于界面上[9–10]。因此,高密度异质界面可有效阻碍位错跨界面运动,提高X-Cu复合材料的强度。将X-Cu内部结构的一个(层状材料)或多个维度缩小到纳米尺度是增加这种异质界面数量的有效方法。

研究表明,界面的拓扑结构对金属复合材料的力学行为具有显著影响。在层状材料中仅在垂直界面方向上具有丰富的异质界面。位错可在界面所在平面内发生长程滑移而导致应力松弛和材料软化[11–13],因此对材料的强化

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [houchao@bjut.edu.cn](mailto:houchao@bjut.edu.cn) (C. Hou), [xysong@bjut.edu.cn](mailto:xysong@bjut.edu.cn) (X. Song).

2095-8099/© 2023 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

英文原文: *Engineering* 2023, 26(7): 173–184

引用本文: Chao Hou, Hao Lu, Zhi Zhao, Xintao Huang, Tielong Han, Junhua Luan, Zengbao Jiao, Xiaoyan Song, Zuoren Nie. Performance of a Hierarchically Nano-structured W-Cu Composite Produced via Mediating Phase Separation. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.09.017>

并不充分。相比较而言, 组元间相互贯穿的复合材料在空间上呈现出三维分布的界面特征, 可更有效地防止位错的长程滑移[14]。此外, 界面的本征特性, 如界面成分与界面结构也可通过改善键合强度以及与位错的相互作用而影响复合材料的力学行为。例如, 与成分分明的界面相比, 发生成分互扩散的界面表现出更高的抗剪切变形能力, 因此可更好地解决复合材料强度与塑性之间的矛盾[15–16]。另外, 具有锯齿状 X/Cu 界面的复合材料比具有平直界面的复合材料表现出更强的阻碍位错运动的能力和更加显著的尺寸效应[17]。因此, 为了获得更加显著的强化效果, 需要在 X-Cu 复合材料中构建出空间三维分布的界面结构并改善界面的结合强度。

然而, 构建具有上述结构特征的材料目前还存在挑战。虽然有报道指出, 在不同温度下共溅射 Cu 和 Mo 可制备出具有双连续结构的 Mo-Cu 复合薄膜[18], 但该方法制造成本高, 并且制备块体复合材料较为耗时。因此迫切需要开发可大规模制备纳米结构 X-Cu 复合材料的新技术, 如先进粉末冶金技术。一般而言, 粉末冶金需要较高的烧结温度以保证材料达到高致密度, 但两组元间的混合焓与偏聚焓的相对关系导致难以在高温下保持 X-Cu 纳米结构[19]。即使使用纳米级原料粉末和压力辅助的低温烧结技术, 烧结获得的复合材料中两相尺寸也容易粗化至亚微米甚至微米尺度[20–23]。因此, 通过粉末冶金获得纳米结构的 X-Cu 仍极具挑战。

基于上述问题, 本研究以 W-Cu 体系为例, 通过调控相分离过程以解决粉末冶金难以制备纳米结构 X-Cu 复合材料的难题。在引入适当媒介体的辅助作用下实现了缓慢的异步相分离, 获得了具有多级纳米结构 (hierarchically nanostructured, HN) 的 W-Cu 复合材料。HN W-Cu 复合材料中包含 W-Cu 纳米结构以及大量含媒介体元素的弥散纳米颗粒, 这些纳米颗粒与 W 基体具有相同的晶体结构并保持共格界面关系。借助第一性原理计算, 揭示了多级纳米结构的形成机理, 并分析了媒介体对界面能量和键合强度的影响规律。此外, 还研究了复合材料在不同加载模式 (包括单轴压缩、压痕和往复滑动载荷) 下的综合性能, 探讨了该复合材料获得高性能的内在机制。

## 2. 实验与模型

采用分步行星式球磨和放电等离子烧结 (SPS) 制备了 HN W-Cu 复合材料块体。采用铝 (Al) 作为媒介体调控复合材料的最终结构与性能。首先, 将 W 和 Al 粉末在  $580 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速下进行机械合金化 12 h, 获得 W-Al 固

溶体粉末。然后, 以  $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  的转速将 Cu 粉与 W-Al 粉末混合 1 h。最后, 将混合粉末在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ MPa}$  压力下加热 5 min, 制备出复合材料块体, 烧结升温速率为  $50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。SPS 的烧结温度、保温时间和压力对复合材料的致密化具有重要影响。上述烧结参数经优化获得, 以保证复合材料具有高致密度。所制备的复合材料中 Cu 和 Al 的质量分数分别为 30% 和 2.4%。作为比较, 采用相同方法制备了不添加 Al 的 W-Cu 复合材料块体, 其制备过程详见已报道的工作[24]。

采用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对复合材料的微观结构进行表征。通过球差校正的扫描透射电子显微镜 (STEM) 的高角环形暗场 (HAADF) 像获得能谱 (EDS) 图, 对复合材料的结构和成分进行精细分析。表面经受往复滑动载荷作用后, 利用聚焦离子束 (FIB) 技术在磨损表面垂直提取用于 TEM 分析的样品, 取样方向与滑动磨损方向相一致。利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Kratos XSAM 800) 确定磨损表面各元素的化学状态。使用局部电极原子探针 LEAP 5000XR 进行原子探针断层扫描 (APT), 在 60 K、激光模式下进行分析, 脉冲频率为 125 kHz, 脉冲能量为 30 pJ, 蒸发检测速率为每脉冲 0.2% 原子。

使用维氏硬度计检测材料的硬度, 载荷为 30 kg。单轴压缩测试采用圆柱形试样, 试样的直径为 6 mm, 高度为 9 mm, 应变速率为  $0.005 \text{ s}^{-1}$ , 最大压缩应变变量截止至 10%。采用磨损试验机 (Lanzhou Zhongke Kaihua Technology Development Co., Ltd., China) 在试样表面施加往复滑动载荷, 垂直载荷为 10 N, 滑动速率为  $2.5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ , 持续 30 min。

基于密度泛函理论, 使用 VASP 软件包[25–26]和投影缀加平面波 (PAW, projector-augmented wave) 赝势[27]进行第一性原理计算, 泛函形式采取广义梯度近似-PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 方法[28]。构建 W 的  $2 \times 2 \times 2$  超晶胞, 在此基础上用 Cu 原子和 Al 原子取代 1~2 个 W 原子研究相分离过程中的微观结构演变。建立了由低晶面指数构成的 W(110)/Cu(111) 界面, 共格 W(110)/体心立方 (bcc) Al 界面结构通过 Al 原子取代 W 原子获得。真空层设定为  $20 \text{ \AA}$ , 对结构进行弛豫后, 计算了不同界面的界面能和分离功。平面波基组的截断能为  $385 \text{ eV}$ , 分别采用  $6 \times 6 \times 6$  和  $16 \times 16 \times 1$  的 Monkhorst-Pack [29]  $k$  点采样对 W 的超晶胞和界面模型进行计算。几何优化收敛条件为能量小于每原子  $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$ , 原子间相互作用力小于  $0.02 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 。使用 VESTA 软件[30]对计算得到的电子局域函数 (ELF) 进行可视化。界面能和分离功的计算方法

详见文献[31–32]。

### 3. 结果

#### 3.1. 显微结构与成分分析

图1 (a) 为未添加Al的W-Cu复合材料的显微形貌, 其中亮衬度和暗衬度区域分别为W相和Cu相。TEM显示, 未添加Al的W-Cu复合材料中W相为纳米晶 (NC) 结构[图1 (b)、(c)], 晶粒尺寸小于100 nm。HN W-Cu复合材料的显微形貌如图1 (d) 所示, 通过W相内部衬度的鲜明对比可知, 其内部具有更加精细的异质结构。采用HAADF-STEM表征了W相边缘区域的微观结构和成分分布[图1 (e) ~ (i)], 结果表明, HN W-Cu复合材料中W相由尺寸约为100 nm的W纳米颗粒和其他两种暗衬度相组成。EDS结果显示, 其中一相为富Cu相, 主要分布

在W纳米晶粒周围, 尺寸为数十纳米。另一相的颗粒尺寸小于10 nm, 均匀分布在W纳米晶粒内部。受分辨率所限, 通过能谱难以确定这些纳米颗粒的成分。为了表征这些纳米颗粒的微观结构和组成, 采用原子分辨率的HAADF-STEM和三维(3D)APT进行观察。

对W-Cu纳米结构区域进行放大, 由HAADF-STEM图像[图2 (a)]可知, 绝大部分暗衬度纳米颗粒弥散分布于W晶粒内部, 其他纳米颗粒位于W晶界和W/Cu相界。通过线扫进一步确定了这些纳米颗粒的成分。图2 (b) 显示了图2 (a) 中沿“线1”成分的变化, 与基体相比, 细小的纳米颗粒中W含量降低而Al含量升高。还可以注意到, W/Cu相界含有一定量的Al。图2 (c) 显示了图2 (a) 中沿“线2”的成分变化, 在没有纳米颗粒的情况下, Al的含量在W晶界处并没有发生明显变化, 说明Al在W晶界处未发生偏聚。值得注意的是, 原子分辨率的

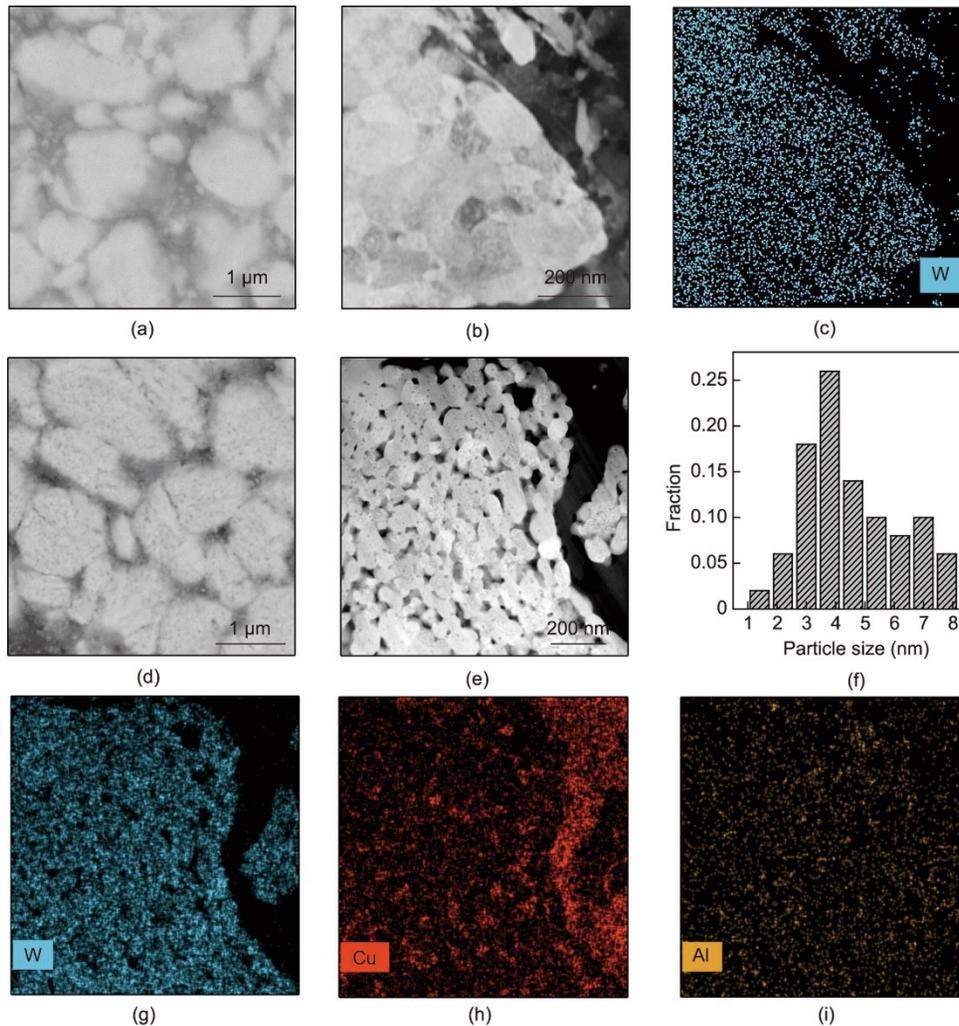


图1. NC和HN W-Cu复合材料的显微形貌表征。(a) NC W-Cu复合材料的低倍显微形貌; (b) NC W边缘的HAADF-STEM图像; (c) (b)所示区域中W元素的分布; (d) HN W-Cu复合材料的低倍显微形貌; (e) HN W-Cu复合材料中W-Cu纳米结构边缘的HAADF-STEM图像; (f) HN W-Cu复合材料中W晶粒内部纳米颗粒的尺寸统计; (g) ~ (i) (e)所示区域的元素分布。

HAADF-STEM 图像[图 2 (d)]显示, 含 Al 纳米颗粒保持了 W 基体的 bcc 晶体结构, 并显示与基体完全共格的界面匹配关系。

采用 3D APT 技术对纳米颗粒的成分进行了量化分析。图 2 (e) 显示的是对含有 Al 纳米颗粒的 W 晶粒的成分重构, 相界等浓度面有助于显示出含 Al 纳米颗粒的位置。W/含 Al 纳米颗粒界面的成分变化[图 2 (f)]表明, 固溶于 W 相中的 Al 原子浓度可以忽略不计。Al 和 W 的浓度随着进入纳米颗粒的深度的增加而逐渐变化, 表明在相界面处形成了 W 和 Al 的成分梯度。在纳米颗粒的中心, Al 的浓度可达 32% (原子百分含量, at%)。在热力学平衡状态下, W-Al 体系中并不存在该成分的 W-Al 化合物, 并且在之前对复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 表征结果中也未检测到其他 W-Al 化合物[24], 表明这些纳米颗粒是 Al 在 W 基体中的过饱和固溶体。此外, 对 Cu 相的成分分析[图 2 (g)、(h)]表明, 约 15% 的 Al 固溶于 Cu 相中。

上述结果表明, 添加 Al 制备的 W-Cu 复合材料的显微结构包含三个层级。第一级结构由细化的微米级 W 相和 Cu 相组成, 该结构类似于传统的细晶 W-Cu 复合材料。在 W 相内部, 存在 W 纳米晶和 Cu 纳米晶构成的二级结构, 即 W-Cu 纳米结构。第三级结构由分散在 W 纳米晶基体、晶界和 W/Cu 界面的含 Al 纳米颗粒组成。图 2 (i) 为上述 W-Cu 纳米结构的示意图。

以上研究表明, Al 的加入对多级纳米结构的形成起到重要作用。图 3 显示了 NC 和 HN W-Cu 复合材料的制备过程和结构特征。不含 Al 的 W 粉在球磨过程中在粒径被细化的同时, 在 W 颗粒内部形成 NC 结构, 与 Cu 粉混合烧结后, 制备得到了 NC W-Cu 复合材料[图 3 (a)]。而将 Cu 粉末与 W-Al 固溶粉末混合, 烧结后得到 HN W-Cu 复合材料[图 3 (b)], 其中纳米尺度的 Cu 相和含 Al 纳米颗粒分散在 NC W 基体中。关于 HN W-Cu 复合材料的形成和稳定机制将在后续的 4.1 小节中进行详细讨论。

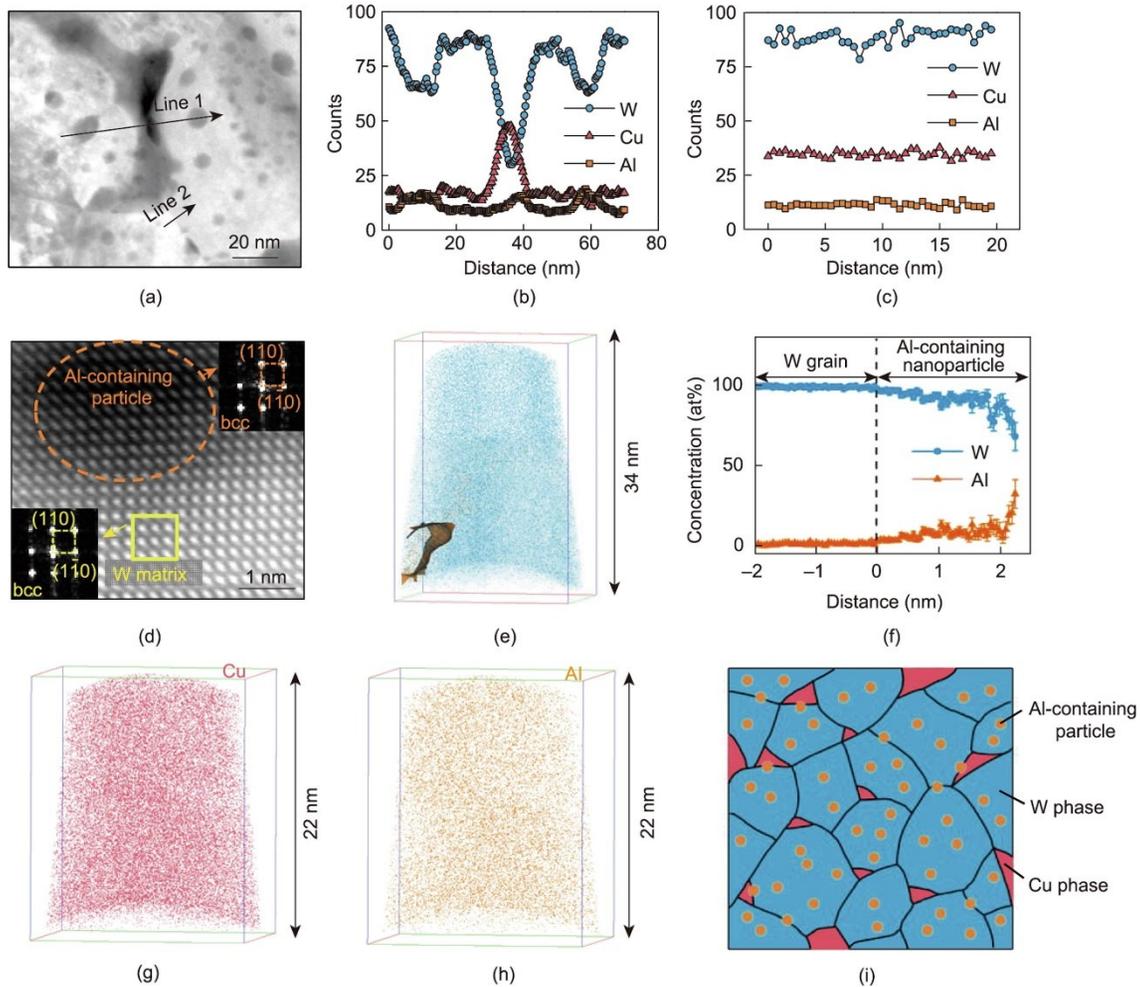


图 2. HN W-Cu 复合材料成分分布的表征与分析。(a) W-Cu 纳米结构的高倍 HAADF-STEM 图像; (b)、(c) 对应于 (a) 中的“线 1”和“线 2”路径的元素分布; (d) bcc 含 Al 纳米颗粒与 W 基体的共格界面关系。插图分别为相应区域的 FFT; (e) 包含 Al 纳米颗粒的 W 晶粒的 APT 重构; (f) W 基体与纳米颗粒界面附近区域的成分变化; (g)、(h) W-Cu 纳米结构中 Cu 相的 APT 重构; (i) W-Cu 纳米结构中的多级结构示意图。

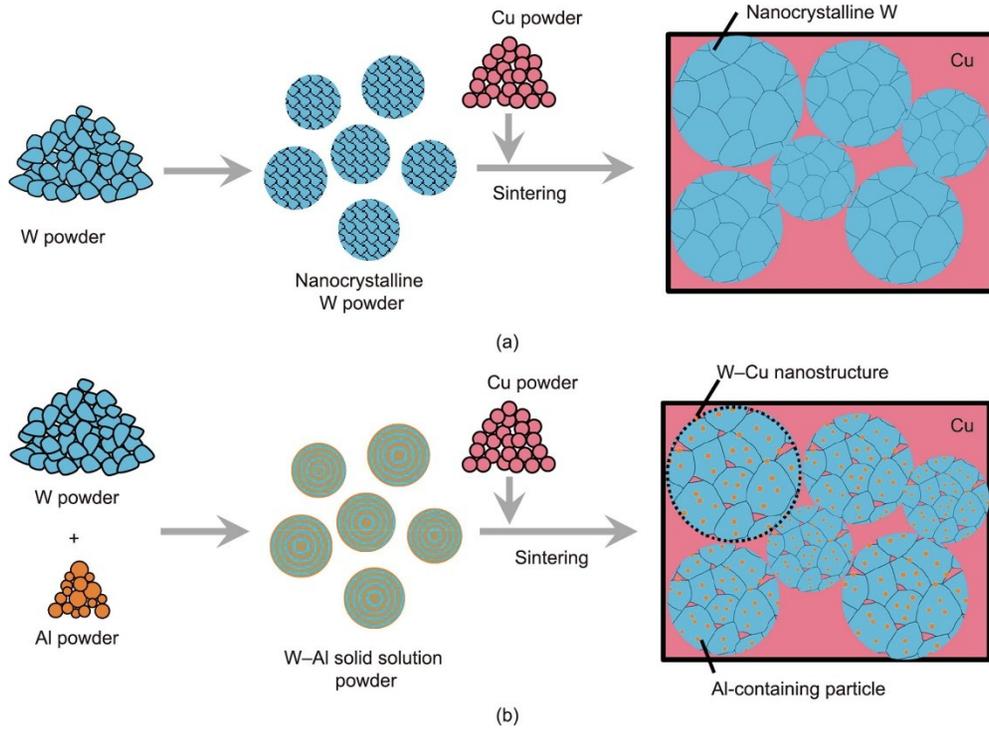


图3. NC和HN W-Cu复合材料的制备过程和典型显微结构示意图。(a)不添加Al制备的NC W-Cu复合材料；(b)添加Al制备的HN W-Cu复合材料。

### 3.2. 力学性能

HN W-Cu复合材料的室温单轴压缩应力-应变曲线如图4(a)所示。为了比较，对细晶W-Cu复合材料进行了相同的测试，细晶W-Cu复合材料的显微组织如附录A中的图S1所示。HN W-Cu复合材料的压缩屈服强度为1270 MPa，约为细晶W-Cu复合材料（约730 MPa）的1.7倍，是NC W-Cu复合材料（1020 MPa）的1.2倍。为了研究多级纳米结构的热稳定性，测试了900 °C、1000 °C和1100 °C热处理后复合材料在室温压缩的应力-应变曲线。经900 °C和1000 °C热处理后，HN W-Cu复合材料的屈服强度提高至约1400 MPa，强度的提升可能与热处理后材料致密度提高有关。HN W-Cu复合材料在高温下依然可保持高强度的结果表明，延长烧结和冷却过程的时间并不会降低复合材料的力学性能，由此证明了多级纳米结构的高热稳定性。当退火温度达到1100 °C时，HN W-Cu复合材料的强度下降至约1100 MPa，说明该温度下材料的纳米结构发生粗化。

此外，还比较了不同方法制备的W-Cu复合材料的硬度[图4(b)]。总体而言，随着Cu含量的增加，具有微米尺寸W相的粗晶W-Cu复合材料的硬度范围为120~280 HV（维氏硬度值），并且随着Cu含量的增加而逐渐降低。提高W-Cu复合材料硬度的策略可分为两类：细化组织结构和添加其他组元。虽然可以通过化学共沉淀法和机械合金化法获得W-Cu纳米复合粉末，但由于W-Cu体

系的本质热稳定性差，在烧结过程中晶粒易粗化至亚微米尺寸。因此，即使组织结构得到细化，但文献中报道的W-Cu复合材料的硬度很少高于400 HV。例如，本文所采用的细晶W-Cu复合材料的硬度为269 HV<sub>30</sub>。添加Zn的W-Cu复合材料的硬度可达361 HV，Cu-Zn金属间化合物的形成起到主要的硬化作用[33]。在Cu含量为30%（质量分数）的W-Cu复合材料中引入TiN颗粒强化相，其硬度提高至约220 HV [34]。

基于上述研究结果可知：无论利用细化组织结构还是添加组元，目前文献报道的绝大多数方法对复合材料硬度的提升能力有限。相比之下，本文提出的在W相中引入纳米结构的策略可以有效提高复合材料的硬度。通过在W相内形成纳米晶，NC W-Cu复合材料的硬度可达463 HV<sub>30</sub>。此外，HN W-Cu复合材料的硬度进一步得到提高，可达到512 HV<sub>30</sub>。HN W-Cu复合材料超高的硬度和强度远超相同Cu含量的其他烧结制备的W-Cu复合材料，优异的力学性能可归因于形成了具有大量W/Cu界面和W/含Al颗粒界面的多级纳米结构。

### 3.3. 压痕下的塑性变形

由bcc和面心立方（fcc）晶体结构金属组成的复合材料的变形行为已通过微柱压缩实验进行了研究[14]。当压头压入材料表面后，随着压入深度的增加，较软的fcc相首先发生塑性变形并产生加工硬化。当fcc金属相中位错

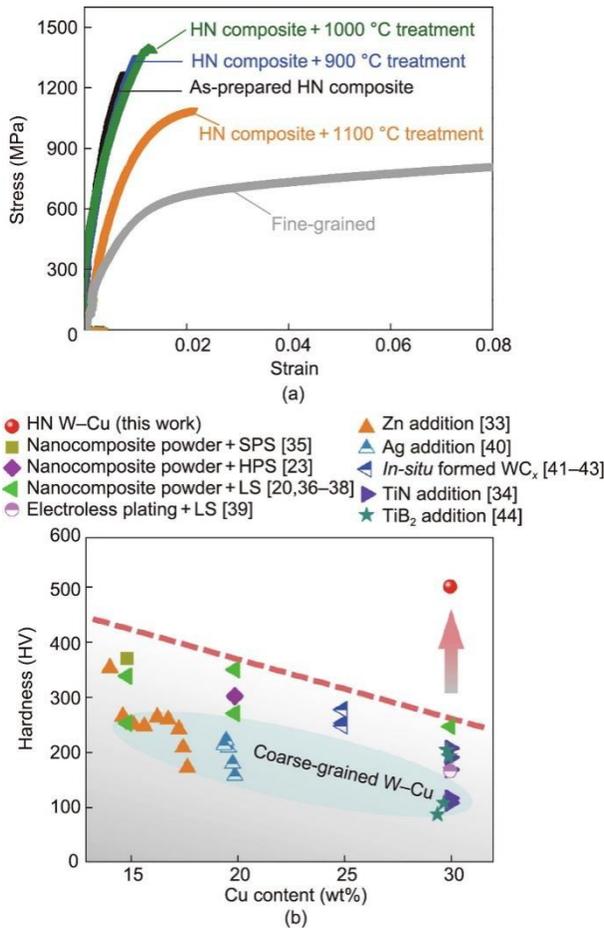


图4. 各种W-Cu复合材料的力学性能比较。(a) 经不同温度处理后的HN W-Cu复合材料以及细晶W-Cu复合材料的室温压缩应力-应变曲线；(b) 各种W-Cu复合材料的硬度比较，其中包括通过显微结构细化[20, 23, 35–38]、Cu分布均匀化[39]、添加合金元素[33, 40]和添加化合物[34, 41–44]增强的复合材料。图中的LS和HPS分别表示液相烧结和高压烧结。

启动能力增加到与较硬的bcc相相当时，将同时在两相中发生位错的滑移和塑性变形。上述过程形成具有高长径比bcc相的典型压缩组织。对HN W-Cu复合材料压痕下的变形形貌和显微组织进行分析，发现了与传统的fcc-bcc金属复合材料不同的变形特征。尽管Cu相具有较大程度的塑性变形和加工硬化，但大量的W/Cu界面和W/含Al颗粒界面使整个W-Cu纳米结构抵抗变形能力提升，可承载不断增加的载荷而自身未发生变形[图5 (a)]，因此HN W-Cu复合材料表现出超高的硬度。在较软的Cu相中则通过形成层错(SF)而发生塑性变形[图5 (b)]。

对NC W-Cu复合材料压痕下的变形组织和显微结构的研究表明，NC W-Cu复合材料的变形特征和机制与传统粗晶W-Cu复合材料类似，W相发生了严重的塑性变形[图5 (c)]。相应地，在严重变形的W相中可观察到高密度交错分布的刃位错[图5 (d)]。由于两相同时发生塑性变形需要Cu相的位错启动能力与W相当，因此可以推断，在W和Cu同时变形之前，NC W-Cu复合材料中Cu相的硬化程度应高于传统粗晶W-Cu复合材料，这是由于在NC W中更难以发生位错的启动与滑移。换句话说，相比于传统粗晶W-Cu复合材料，NC W-Cu复合材料中W相和Cu相发生同时塑性变形的阶段被推迟。

为了更直观地比较具有弥散纳米颗粒的W-Cu纳米结构与NC W抵抗塑性变形的能力，同时将含有NC W和W-Al合金颗粒的粉末与Cu粉末混合后进行烧结。通过这种方式制备的样品中既包含具有弥散颗粒的W-Cu纳米结构，又包含NC W，由此可比较两者抵抗塑性变形能力的

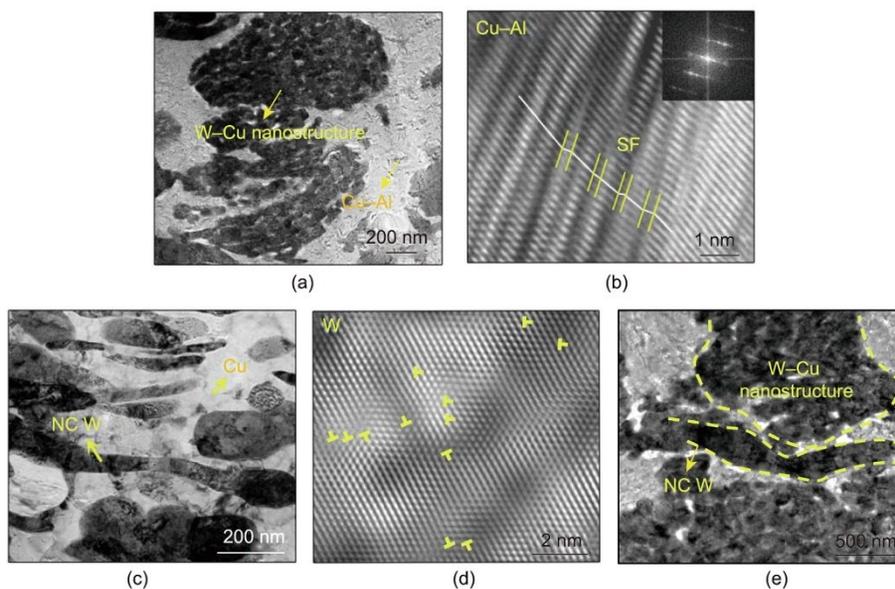


图5. 压痕下复合材料的变形组织和微观结构。(a) HN W-Cu复合材料的变形组织；(b) HN W-Cu复合材料Cu相中的变形层错(SF)；(c) NC W-Cu复合材料的变形组织；(d) NC W-Cu复合材料W相中交错分布的刃位错；(e) 同时包含W-Cu纳米结构和NC W相的复合材料的变形组织。

差异。图5 (e) 为包含弥散纳米颗粒强化的W-Cu纳米结构和NC W相复合材料的变形组织。相比于弥散纳米颗粒强化的W-Cu纳米结构, NC W表现出更加明显的变形特征, 由此证实了W/Cu界面和W/含Al颗粒界面对阻碍位错运动的显著作用。可以预测, 通过降低Cu含量, 增强具有弥散颗粒的W-Cu纳米结构对复合材料承载的贡献, 可进一步提升复合材料的硬度和强度。

### 3.4. 往复滑动载荷作用下的响应

在实际应用中, 耐磨性同样是影响W-Cu复合材料可靠性和使用寿命的重要因素之一。在先前的工作中, 比较了添加Al和不添加Al的W-Cu复合材料的磨损表面形貌, 发现添加Al的W-Cu复合材料仅在少量磨损表面观察到了带有微裂纹的分层剥落现象, 这种磨损模式不同于不添加

Al的NC W-Cu复合材料。对于NC W-Cu复合材料, 分层脱落几乎完全覆盖磨损表面并且可观察到裂纹的长程扩展。相应的, HN W-Cu复合材料的磨损速率仅为NC W-Cu复合材料的三分之一[24]。一般认为, 磨损表面分层现象的形成是由于破碎的W颗粒与具有良好塑韧性的Cu粘结并不断经受变形的结果。这种由滑动载荷引起的表层转变结构被称为机械混合层(MML) [45]。当MML在摩擦过程中通过持续剧烈变形达到最大加工硬化程度时, MML内部以及MML/亚表层界面会出现裂纹并扩展, 由此出现分层脱落现象。为了进一步理解耐磨机理, 研究了两种材料磨损表面由往复滑动作用所形成的转变层的成分和显微结构。

沿NC W-Cu复合材料滑动方向的磨痕截面如图6 (a)所示。随着深度的增加, 首先形成厚度约为2  $\mu\text{m}$ 的

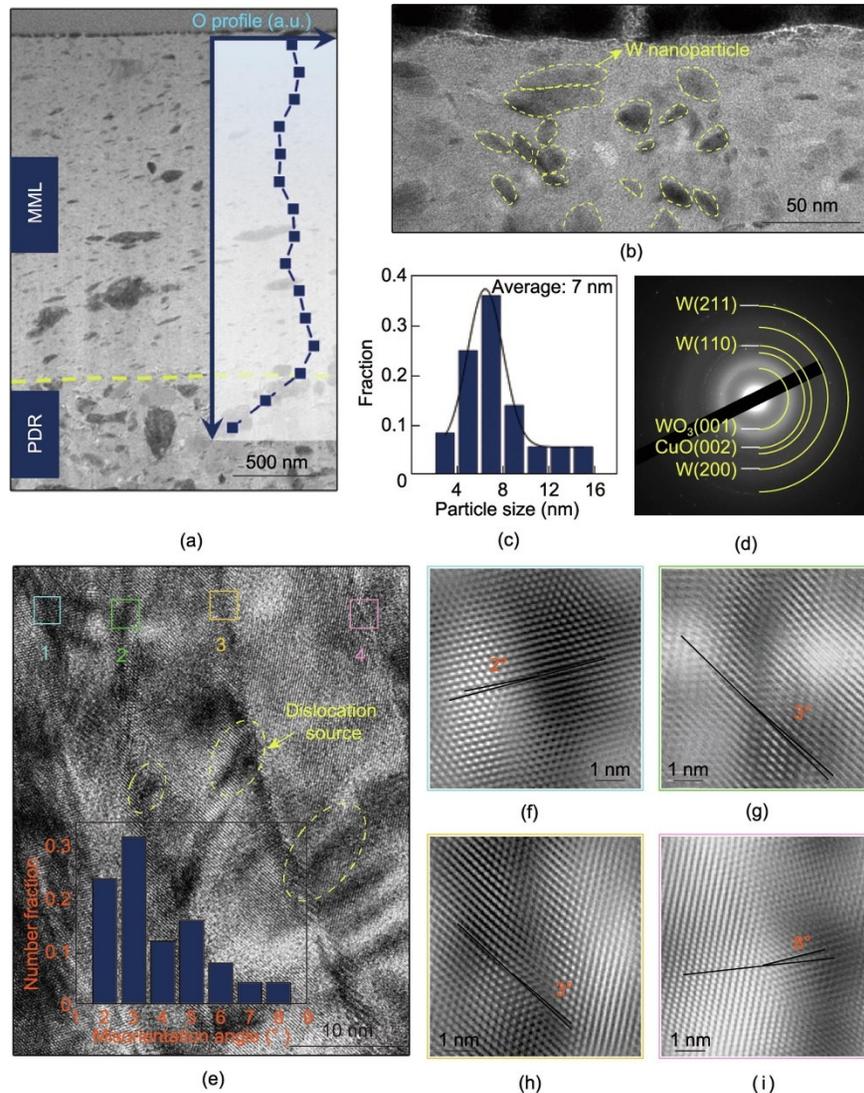


图6. 往复滑动载荷作用下NC W-Cu复合材料的微观结构表征。(a) 往复滑动载荷诱导的表面MML的低倍TEM图像, 插图为随距离表面深度增加氧浓度的变化; (b) 分散在MML中的W纳米颗粒; (c) MML中W纳米颗粒的尺寸分布; (d) MML的SAED和晶面标定; (e) MML中W颗粒中的条带状晶粒和位错源, 插图为统计的条带状晶粒间的取向差; (f) ~ (i) 对应于(e)中方框区域的小角度晶界的高分辨TEM图像。

MML，然后是严重塑性变形区（PDR）。在MML中可观察到沿磨损方向形成大量的纺锤形W颗粒。对MML内部进一步放大[图6（b）]，观察发现大多数W颗粒被细化至约7 nm [图6（c）]。MML的选区电子衍射（SAED）显示，除了氧化物和W相外，没有检测到Cu相[图6（d）]，这意味着MML中的Cu在不断磨损过程中被完全氧化。纺锤形W颗粒的高倍TEM图像[图6（e）]表明，经往复滑动载荷作用后，纺锤形W颗粒内的晶粒变形为条带状。由于晶粒细化后位错形核和运动的临界剪应力增强，因此晶粒内部的塑性变形变得困难。当晶粒尺寸小于临界值时，变形组织的晶粒内部基本没有位错[46–47]，而此时晶界可作为位错源和位错富集区域。在图6（e）中可观察到当晶粒尺寸减小到10 nm时，位错的形核主要发生在条带状晶粒的晶界处。形成的位错在条带状晶粒中滑移，导致晶粒不断细化。从磨损表面到PDR的氧浓度分布[图6（a）插图]可以看出，MML中的氧浓度相对较高，并且在PDR中随着深度的增加逐渐降低。这一现象表明在往复滑动过程中，环境中的氧原子倾向于通过剧烈变形产生的缺陷扩散，导致W晶粒逐渐发生氧化，使其由纺锤形转变为等轴状[图6（b）]。通过对条带状晶粒间的取向差进行表征与统计，发现条带状晶粒组织以小角度晶界（取向差小于 $10^\circ$ ）为主[图6（e）插图和图6（f）~（i）]，这些小角度晶界是在长时间滑动载荷作用产生的较高温环境中经过“筛选”而保留下来的，具有较高能量的大角度晶界在磨损过程中倾向于迁移并最终湮灭消失。

图7显示了HN W-Cu复合材料磨痕截面的成分和显微结构。与NC W-Cu复合材料相比，HN W-Cu复合材料的MML厚度减小至约100 nm [图7（a）]。MML厚度的减小是由于W-Cu纳米结构中大量的W/Cu界面使Cu对破碎W颗粒产生“拖拽”作用，这一观点可以通过磨损表面的形貌所证实（见附录A中的图S2）。由于具有弥散纳米颗粒的W-Cu纳米结构表现出较强的抵抗塑性变形能力，因此HN W-Cu复合材料比NC W-Cu复合材料的PDR层厚度更薄。MML的SAED表明，在往复滑动载荷作用后，除了氧化物和W相外，还可以检测到Cu相。MML显微结构的高倍照片[图7（b）]表明，由于位错难以形核和扩展，W-Cu纳米结构在压应力作用下被分离成细小的颗粒，这与其他W-Cu复合材料中W相被直接剪切成条带状晶粒的变形方式具有显著差异[图6（e）]。此外还可以发现，MML中大量的纳米颗粒的形状与分布呈现出与变形流线相一致的现象，并且具有较大的长径比（约3），如图7（d）所示。

图7（b）中黄色框内的成分分布表明，MML中仍然存在大量富Cu区域[图7（c）]，这与SAED结果[图7（a）插图]相一致。采用XPS进一步测定了MML中的成分，发现W 4f的峰可分为三组，其结合能分别为31.1 eV、31.7 eV和35.1 eV [图7（e）]，对应于W、 $W^{2+}$ 和 $W^{6+}$  [48]，说明磨损表面存在多种不同价态W的氧化物，如 $WO_x$ 、 $WO_3$ 、 $CuWO_4$ 等。Al 2p的峰位位于74.5 eV和77.1 eV处[图7（f）]，分别对应于 $Al_2O_3$ 和 $CuAl_2O_4$  [49–

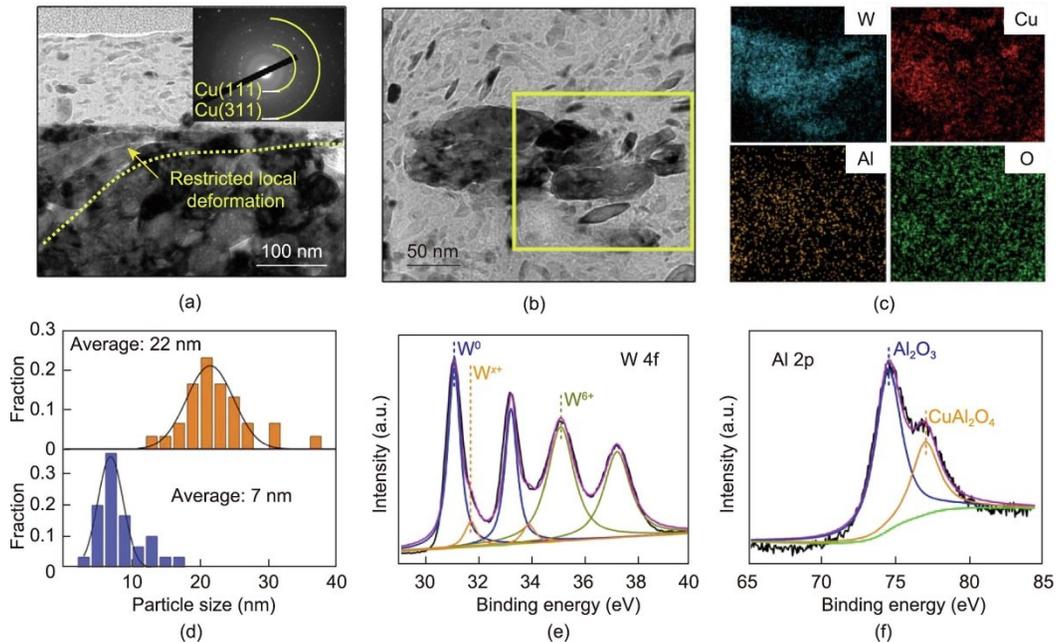


图7. 往复滑动载荷作用下HN W-Cu复合材料表面转变层的成分和显微结构。(a) 磨损截面的低倍形貌，插图为MML区域的SAED；(b) MML的高倍形貌；(c) 对应于(b)中方框区域的元素分布；(d) MML中纳米颗粒的长轴和短轴的尺寸分布；(e)、(f) 磨损表面W和媒介元素Al的XPS光谱。

50]。Cu在HN W-Cu复合材料的MML中并未完全氧化，这与Al氧化物的形成有关，因为形成的Al氧化物可作为屏障，阻止氧进一步扩散。此外，未氧化的Cu还有助于提高MML的塑韧性，有效缓解应力集中，防止裂纹的形核和扩展。因此，在HN W-Cu复合材料的磨损表面只形成了微裂纹，并没有形成如NC W-Cu复合材料中发现的长程扩展裂纹（见附录A中的图S2）。不同的组织和成分也导致了MML力学性能的变化。采用纳米压痕测试评估了两种复合材料MML的力学性能（见附录A中的图S3）。在30 mN的载荷下，NC W-Cu和HN W-Cu复合材料MML的硬度分别为5.6 GPa和9.7 GPa。综上，HN W-Cu复合材料的优异耐磨性可归因于在往复滑动载荷下形成了一层具有优异硬度和韧性匹配的保护膜。

## 4. 讨论

### 4.1. 多级纳米结构的形成

本研究在W-Cu复合材料中加入Al元素后，即使经过高温烧结也可形成W-Cu纳米结构。从热力学角度看，W-Cu纳米结构在此温度下烧结会发生较为严重的粗化，特别是烧结通过机械合金化制备的高活性纳米复合粉末。此外，在HN W-Cu复合材料中还观察到了大量含Al纳米颗粒弥散分布于W纳米晶内部。之前的研究表明，钛（Ti）和铬（Cr）元素可以稳定W纳米晶组织。稳定W纳米晶组织的原因在于在晶界处形成偏聚薄膜以及粒径为数十纳米的颗粒相，但本研究发现的Al在W基体的存在状态与Ti和Cr元素均不同[51–52]。

为了解释HN W-Cu复合材料中W-Cu纳米结构的形成以及Al在W基体中的分布状态，计算了Cu和Al固溶于W基体的形成能，以评估相分离过程的驱动力（图8）。计算结果表明，W-Cu固溶体的形成能为正，说明在热力学平衡状态下其难以形成固溶体。因此，当Cu通过非平衡方法（如机械合金化）固溶进W中，在随后的热处理和烧结过程中会发生快速的相分离，形成的W和Cu两相组织结构粗大。在本研究中，计算获得的W-6.25% Cu固溶体形成能为1.80 eV，这与W和Cu的不互溶性质相一致。当Cu浓度增加到12.5%时，形成能显著增加至3.03 eV，高的形成能表明Cu原子具有很强的从W基体中分离的倾向。而当W-Cu体系中加入一定量的Al时，形成能从3.03 eV大幅降低到1.61 eV，说明Al原子的存在促进了Cu在W中的非平衡态固溶，可显著降低W-Cu体系的相分离倾向。

与W-Cu体系的高混合焓（36 kJ·mol<sup>-1</sup>）相比[53]，

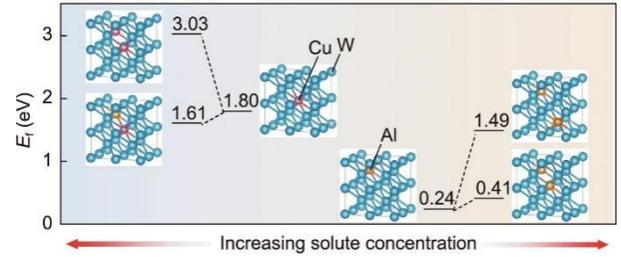


图8. 不同浓度和原子构型下Cu和媒介元素Al固溶进W中的形成能计算。

Cu-Al体系具有-1 kJ·mol<sup>-1</sup>的负混合焓[54]。因此，Cu-Al在室温下容易形成固溶体，甚至形成金属间化合物。负混合焓表明Cu和Al之间成键比Cu和W之间成键更强。根据Arrhenius方程可知，在一定的温度下，原子扩散速率与活化能成反比。当Cu原子从含Al的W相中发生分离时，Cu原子的扩散必然需要消耗更多的能量来破坏与周围原子的键合，即Al有效地降低了Cu原子在W相中的扩散速率。因此，无论在热力学方面还是动力学方面，Al都可以缓解Cu和W的分离，这解释了W-Cu纳米结构的形成及其良好的热稳定性。

此外，计算得到W-6.25% Al固溶体的形成能为0.24 eV，表明W和Al在此浓度下也不互溶而倾向于发生相分离。然而，与相同浓度W-Cu固溶体相比，W-Al固溶体显著降低的形成能表明W-Al固溶体的相分离倾向较低。为了进一步研究Al在W中的相分离行为，计算了具有不同Al原子间距的W-Al固溶体的形成能。随着Al原子间距的减小，形成能降低了1.08 eV（从1.49 eV降低到0.41 eV），表明Al原子更倾向于团聚形成富Al颗粒相。一旦在烧结过程中提供足够的能量波动，就会促进W晶粒中Al团簇的形成。综上所述，W、Cu和Al原子之间由于相互作用而被调控的异步相分离过程以及Al原子的“自偏聚”趋势，导致了多级纳米结构的形成。

### 4.2. 界面能与键和状态

HN W-Cu复合材料含有大量的W/Cu和共格W/bcc含Al颗粒界面，通过第一性原理计算，获得了这些界面的本征能量和结合强度。首先，构建了两种在界面处具有不同匹配形式的W(110)/Cu(111)界面（IF）结构，分别表示为W/Cu IF 1和W/Cu IF 2 [图9（a）、（b）]。这种(110)<sub>bcc</sub>/(111)<sub>fcc</sub>的界面取向是通过实验观察和文献中报道的模型而确定的[55–57]。为了在原子尺度上揭示所研究界面的本征性质，使用平直界面模型进行计算。与W/Cu IF 2 (2.27 J·m<sup>-2</sup>)相比，W/Cu IF 1具有更低的界面能(2.07 J·m<sup>-2</sup>)，该计算得到的W/Cu界面能与文献[56]一致，因此选择该界面进一步掺杂Al原子。由实验结果可

知, 所添加的Al原子固溶于Cu相中, 因此考虑了掺杂于Cu相中与相界面距离不同的三个位点[图9 (a)]。当掺杂位点靠近界面时, 界面能最低 ( $1.09 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ), 且分离功最高 ( $4.83 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (图10), 说明Al对界面性质影响的局域化特征。界面能的降低也表明Al掺杂增强了W/Cu界面的稳定性。此外, 在实验中还观察到了大量的bcc含Al纳米颗粒分散在W晶粒内部, 表明W/bcc Al界面可能同样具有较低的能量。为了证实这一推测, 还计算了W/bcc Al共格界面的能量, 发现其界面能仅为  $0.67 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ , 甚至低于Al掺杂的W/Cu界面的能量, 具有较低界面能有助于理解从W基体中析出细小的bcc含Al纳米颗粒的现象。

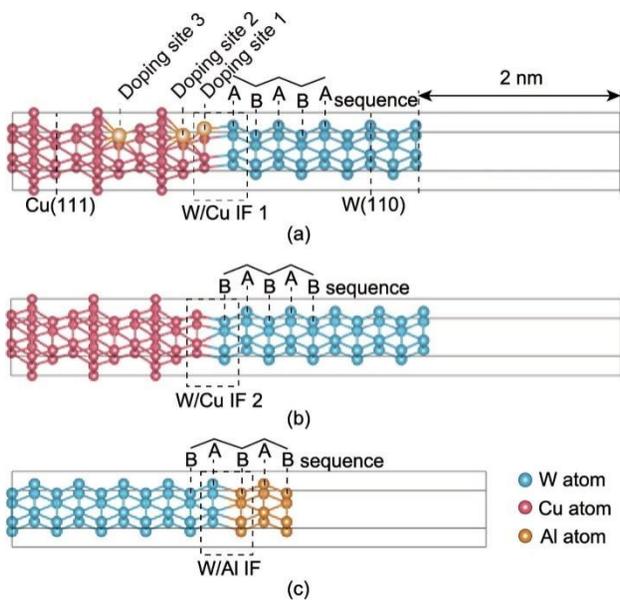


图9. 不同界面的原子模型。(a) W/Cu IF 1, 其中显示了Al在Cu晶体结构中不同的取代位置; (b) W/Cu IF 2; (c) 共格W/bcc Al IF。

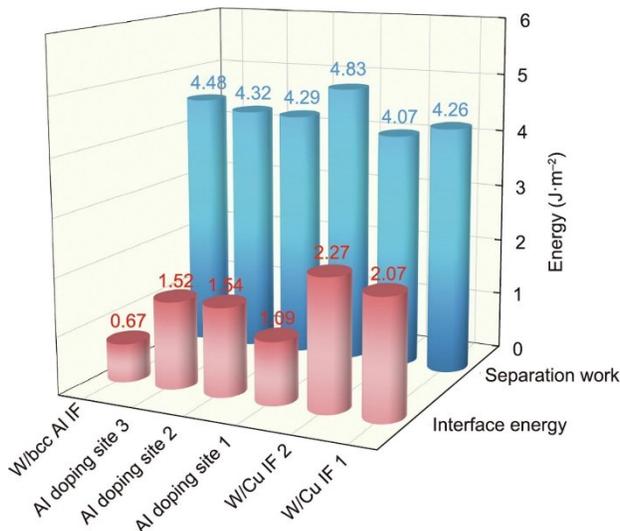


图10. 不同界面的界面能和分离功的计算结果, 包括W/Cu IF 1、W/Cu IF 2和W/bcc Al IF, 以及具有不同的Al取代位置的W/Cu IF 1。

此外, 还研究了不同界面上的电子转移情况[图11 (a)]。W/Cu界面处的电子转移可以忽略不计, 这与不互溶组元之间弱的键合强度相一致。在Al掺杂的W/Cu界面处, W原子和Cu原子分别从Al原子获得0.58和0.43个电子。在W/bcc Al界面中, W原子从周围的Al原子获得了0.60个电子。图11 (b) 显示了不同界面处的ELF分布。ELF是无量纲且介于0到1的参量, 反映了电子相对于均匀电子气的局域化程度。“1”表示完全局域化, “0”表示绝对离域化。在本研究中, 本征W/Cu界面的ELF为0.3~0.4, 表明电子相互作用并不显著。Al掺杂的W/Cu界面和W/bcc Al界面的ELF增加到0.6左右, 表明电子的局域化程度得到提升。局域电子态密度(LDOS)表明, 与本征W/Cu界面处较弱的电子相互作用不同[图11 (c)], 在Al掺杂的W/Cu界面上, Al原子的p轨道电子分别在-4 eV和-2 eV的峰值处与Cu和W的d轨道电子发生较强的耦合作用[图11 (d)]。换言之, 作为一种适当的媒介体, Al原子处于不同能量状态的电子分别与Cu和W相互作用, 从而稳定W/Cu界面并有效改善了W/Cu界面结合。在W/bcc Al界面上, Al的p轨道电子同样与W的d轨道电子在-3 eV和-1 eV处表现出峰形共振, 显示出电子之间的强耦合作用[图11 (e)]。

#### 4.3. 多级结构与界面构型的综合强化效应

施加在W/Cu界面上的应力可以分解为两个分量: 沿界面方向的分量和垂直于界面的分量。其中, 沿界面方向的分量促进界面滑动, 而垂直于界面方向的分量会引起两相内部的位错滑移, 导致W相和Cu相的塑性变形。在传统的粗晶(W晶粒尺寸大于 $10 \mu\text{m}$ )和细晶(W晶粒尺寸为几微米)W-Cu复合材料中, W/Cu界面曲率较小, 局部可看作较为平直的界面。由于结合强度较弱, 因此这种W/Cu界面容易滑动[57-59]。如果在W相和Cu相内部不存在析出相和溶质原子, 就无法有效阻碍位错运动, 在垂直于界面的载荷分量作用下会产生较大程度的变形[60]。因此, 有效阻碍两相内部位错滑移以及W/Cu界面滑动是提高复合材料硬度和强度的关键。

HN W-Cu复合材料的一级结构类似于细晶W-Cu复合材料, 在W-Cu纳米结构的二级结构中, 大量的W/Cu和W/bcc含Al颗粒界面可有效阻碍位错滑移。位错运动可能发生在上述界面和晶粒内部。当沿着界面滑动时, 位错在W-Cu纳米结构形成的空间曲折相界面上的移动距离比在平直界面上的移动距离长。当位错跨越界面运动时, 在W-Cu纳米结构相互贯穿的相界面处受到阻碍。在W晶粒内部, 位错的运动还将受到含Al纳米颗粒的阻碍, 导致

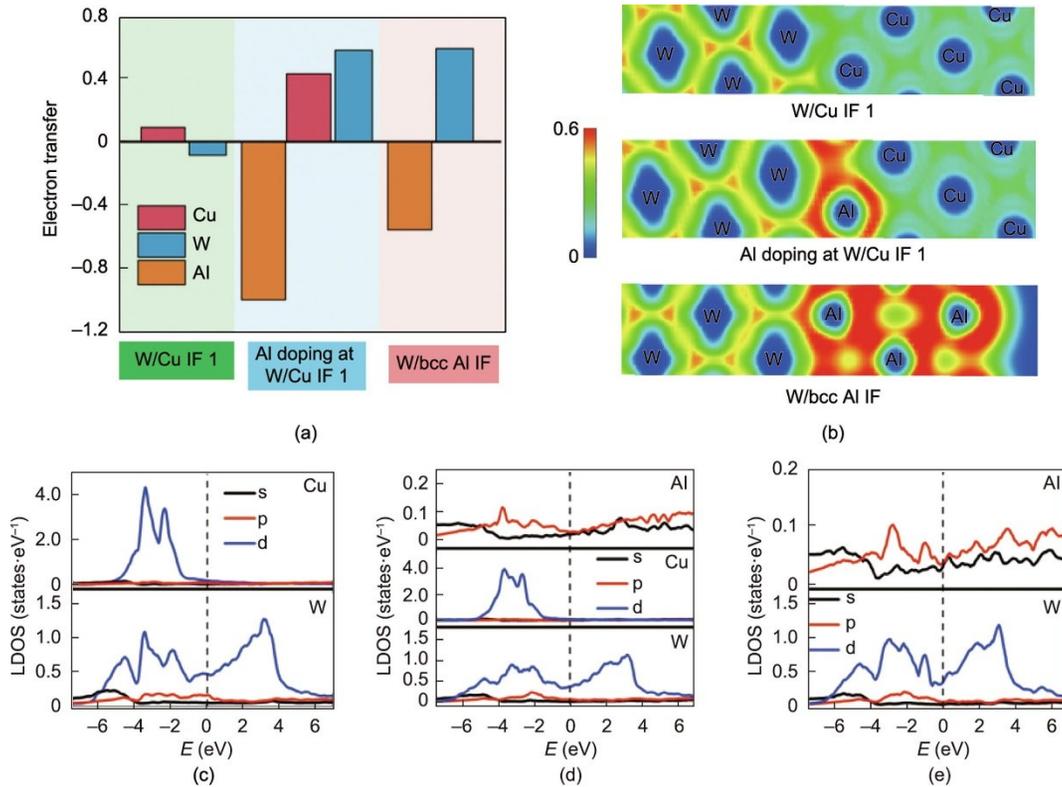


图11. 不同界面的电子结构分析。(a) 不同界面处的电子转移；(b) ELF的分布；(c) ~ (e) 不同界面的Cu、W和Al的LDOS。

位错滑移受阻，甚至位错可能被纳米颗粒所钉扎。

除了位错运动受阻外，HN W-Cu复合材料中W-Cu纳米结构与周围Cu相之间的界面滑动也受到限制。当Al加入后，W/Cu界面比本征界面具有更低的能量和更高的分离功，界面结合的提升增加了界面滑动阻力。此外，相互贯穿的弯曲W/Cu界面可起到“自锁”的作用，从界面的几何形状方面也可抑制界面滑动。研究表明，分离相互贯穿的粗糙界面比分离平直界面需要消耗更多的能量[61]。如果把界面处相互贯穿的组元简单抽象成相互穿插的微柱，当界面面积增大到一定程度时，粗糙界面的分离强度可超过相互穿插微柱本身的屈服强度，导致界面分离前出现微柱的变形。在这种特殊条件下，分离界面所需的外力等于微柱的屈服强度。此时，微柱在深度方向的临界长度可表示为 $l_c = a\sigma/4\tau$ ，其中 $\tau$ 为W与Cu的界面滑移阻力， $\sigma$ 和 $a$ 分别为微柱的屈服强度和直径。由于W的屈服强度远高于Cu，所以屈服总是发生在Cu相。此外，Cu的屈服强度取决于微柱的直径[62]。 $\tau$ 设定为300~550 MPa [63]， $a$ 根据实验结果设定为40 nm，由此可计算得到微柱的 $l_c$ 为35~63 nm。如果超过该尺寸，则界面处相互贯穿Cu相的屈服将贡献界面滑动的阻力。实验结果也可验证上述预测，由NC W-Cu复合材料中的断口形貌[见附录A中的图S4 (a)]可知，断口处的W相表面光滑，而在HN W-

Cu复合材料的断口处可观察到大量Cu的撕裂棱[见附录A中的图S4 (b)]。不同的断裂形态表明，HN W-Cu复合材料中W-Cu纳米结构与周围Cu相之间界面的结合强度高于Cu相的屈服强度甚至是断裂强度，从而有效抑制了HN W-Cu复合材料中该类界面的滑动。

## 5. 结论

在本研究中，通过对相分离过程的调控制备出具有多级纳米结构的W-Cu复合材料，研究了多级纳米结构的形成机理、复合材料在多种载荷作用下的行为以及强化机制。获得的主要结论如下：

(1) 利用媒介体Al对相分离过程的调控，解决了烧结制备块体纳米结构W-Cu复合材料的难题。所制备出的多级纳米结构W-Cu复合材料包含W-Cu纳米结构以及与基体共格的bcc含Al纳米颗粒。多级纳米结构的形成是由于W、Cu、Al之间发生了异步相分离。这种方法对其他含有不互溶组元的双金属复合材料的结构设计同样具有借鉴意义。

(2) 多级纳米结构W-Cu复合材料在室温下的硬度和压缩强度分别可达512 HV<sub>30</sub>和1270 MPa，这一综合性能在目前报道的具有相同Cu含量的烧结W-Cu复合材料中表现

最优。由于具有良好的热稳定性，复合材料经 1000 °C 处理后依然可保持 1400 MPa 的高强度，显示出纳米结构高强度难熔金属骨架对不互溶双金属复合材料优异力学性能的重要贡献。

(3) 相比于本征的 W/Cu 界面，多级纳米结构复合材料中 Al 调控的 W/Cu 界面与 W/含 Al 颗粒界面具有更低的界面能和更高的结合强度。界面性质的调控依赖于电子转移以及 Al 的 p 轨道与 Cu 和 W 的 d 轨道之间的强耦合作用。此外两相相互贯穿的几何构型也可有效阻碍界面滑移。这种对位错运动和界面滑移的强烈阻碍导致复合材料表现出高硬度和高强度。

(4) 在往复滑动载荷作用下，纳米晶和多级纳米结构 W-Cu 复合材料的表面表现出不同的结构和成分转变特征。在纳米晶复合材料的表面，W 相发生剪切变形至条带状，Cu 相被完全氧化。而在多级纳米结构复合材料的表面，由于具有更高的抵抗塑性变形能力，W-Cu 纳米结构被压溃成细小颗粒，同时高反应活性的 Al 可有效阻碍 Cu 的氧化，抑制表面分层剥落，因此多级纳米结构 W-Cu 复合材料表现出优异的抗磨损能力。

## 致谢

本研究得到了国家自然科学基金(51621003、52101003、92163107 和 52101032)、国家重点研发计划(2021YFB3501502)和北京工业大学国际合作种子基金(2021B26)的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Chao Hou, Hao Lu, Zhi Zhao, Xintao Huang, Tielong Han, Junhua Luan, Zengbao Jiao, Xiaoyan Song, and Zuoren Nie declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.09.017>.

## References

[1] Wang J, Zhou Q, Shao S, Misra A. Strength and plasticity of nanolaminated materials. *Mater Res Lett* 2017;5(1):1–19.

- [2] McCue I, Ryan S, Hemker K, Xu XD, Li N, Chen MW, et al. Size effects in the mechanical properties of bulk bicontinuous Ta/Cu nanocomposites made by liquid metal dealloying. *Adv Eng Mater* 2016;18(1):46–50.
- [3] Dong LL, Ahangarkani M, Chen WG, Zhang YS. Recent progress in development of tungsten – copper composites: fabrication, modification and applications. *Int J Refract Met Hard Mater* 2018;75:30–42.
- [4] Hou C, Song XY, Tang FW, Li YR, Cao LJ, Wang J, et al. W–Cu composites with submicron- and nanostructures: progress and challenges. *NPG Asia Mater* 2019;11(1):74.
- [5] Johnson JL. Activated liquid phase sintering of W–Cu and Mo–Cu. *Int J Refract Met Hard Mater* 2015;53(Pt B):80–6.
- [6] Carpenter JS, Vogel SC, LeDonne JE, Hammon DL, Beyerlein IJ, Mara NA. Bulk texture evolution of Cu–Nb nanolamellar composites during accumulative roll bonding. *Acta Mater* 2012;60(4):1576–86.
- [7] Wen SP, Zong RL, Zeng F, Gao Y, Pan F. Evaluating modulus and hardness enhancement in evaporated Cu/W multilayers. *Acta Mater* 2007;55(1):345–51.
- [8] Zeng LF, Gao R, Fang QF, Wang XP, Xie ZM, Miao S, et al. High strength and thermal stability of bulk Cu/Ta nanolamellar multilayers fabricated by cross accumulative roll bonding. *Acta Mater* 2016;110:341–51.
- [9] Hoagland RG, Hirth JP, Misra A. On the role of weak interfaces in blocking slip in nanoscale layered composites. *Philos Mag* 2006;86(23):3537–58.
- [10] Zbib HM, Overman CT, Akasheh F, Bahr D. Analysis of plastic deformation in nanoscale metallic multilayers with coherent and incoherent interfaces. *Int J Plast* 2011;27(10):1618–39.
- [11] Mara NA, Bhattacharyya D, Hirth JP, Dickerson P, Misra A. Mechanism for shear banding in nanolayered composites. *Appl Phys Lett* 2010;97(2):021909.
- [12] Dong SJ, Chen TJ, Huang SX, Li N, Zhou CZ. Thickness-dependent shear localization in Cu/Nb metallic nanolayered composites. *Scr Mater* 2020;187:323–8.
- [13] Zheng SJ, Wang J, Carpenter JS, Mook WM, Dickerson PO, Mara NA, et al. Plastic instability mechanisms in bimetallic nanolayered composites. *Acta Mater* 2014;79:282–91.
- [14] Cui YC, Derby B, Li N, Mara NA, Misra A. Suppression of shear banding in high-strength Cu/Mo nanocomposites with hierarchical bicontinuous intertwined structures. *Mater Res Lett* 2018;6(3):184–90.
- [15] Chen Y, Li N, Hoagland RG, Liu XY, Baldwin JK, Beyerlein IJ, et al. Effects of three-dimensional Cu/Nb interfaces on strengthening and shear banding in nanoscale metallic multilayers. *Acta Mater* 2020;199:593–601.
- [16] Du JL, Huang Y, Xiao C, Liu YC. Building metallurgical bonding interfaces in an immiscible Mo/Cu system by irradiation damage alloying (IDA). *J Mater Sci Technol* 2018;34(4):689–94.
- [17] Yang WF, Beyerlein IJ, Jin QQ, Ge HL, Xiong T, Yang LX, et al. Strength and ductility of bulk Cu/Nb nanolaminates exposed to extremely high temperatures. *Scr Mater* 2019;166:73–7.
- [18] Cui YC, Derby B, Li N, Misra A. Design of bicontinuous metallic nanocomposites for high-strength and plasticity. *Mater Des* 2019;166:107602.
- [19] Murdoch HA, Schuh CA. Estimation of grain boundary segregation enthalpy and its role in stable nanocrystalline alloy design. *J Mater Res* 2013;28(16):2154–63.
- [20] Zhou Y, Sun QX, Liu R, Wang XP, Liu CS, Fang QF. Microstructure and properties of fine grained W–15 wt.% Cu composite sintered by microwave from the sol–gel prepared powders. *J Alloys Compd* 2013;547(2):18–22.
- [21] Maneshian MH, Simchi A. Solid state and liquid phase sintering of mechanically activated W–20 wt.% Cu powder mixture. *J Alloys Compd* 2008;463(1–2):153–9.
- [22] Guo YJ, Guo HT, Gao BX, Wang XG, Hu YB, Shi ZQ. Rapid consolidation of ultrafine grained W–30 wt.% Cu composites by field assisted sintering from the sol–gel prepared nanopowders. *J Alloys Compd* 2017;724:155–62.
- [23] Qiu WT, Pang Y, Xiao Z, Li Z. Preparation of W–Cu alloy with high density and ultrafine grains by mechanical alloying and high pressure sintering. *Int J Refract Met Hard Mater* 2016;61:91–7.
- [24] Wu W, Hou C, Cao L, Liu X, Wang H, Lu H, et al. High hardness and wear resistance of W – Cu composites achieved by elemental dissolution and interpenetrating nanostructure. *Nanotechnology* 2020;31(13):135704.
- [25] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B* 1996;54(16):11169–86.
- [26] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci* 1996;6(1):15–50.
- [27] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B* 1999;59(3):1758–75.
- [28] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made

- simple. Phys Rev Lett 1996;77(18):3865–8. Erratum in: Phys Rev Lett 1997;78(7):1396.
- [29] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. Phys Rev B 1976;13(12):5188–92.
- [30] Momma K, Izumi F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. J Appl Cryst 2008;41(3):653–8.
- [31] Johansson SAE, Petisme MVG, Wahnström G. A computational study of special grain boundaries in WC–Co cemented carbides. Comput Mater Sci 2015;98:345–53.
- [32] Johansson SAE, Wahnström G. First-principles derived complexion diagrams for phase boundaries in doped cemented carbides. Curr Opin Solid State Mater Sci 2016;20(5):299–307.
- [33] Chen PG, Luo GQ, Li MJ, Shen Q, Zhang LM. Effects of Zn additions on the solid-state sintering of W–Cu composites. Mater Des 2012;36:108–12.
- [34] Huang LM, Luo LM, Zhao ML, Luo GN, Zhu XY, Cheng JG, et al. Effects of TiN nanoparticles on the microstructure and properties of W–30Cu composites prepared via electroless plating and powder metallurgy. Mater Des 2015;81:39–43.
- [35] Shi XL, Yang H, Wang S. Spark plasma sintering of W–15Cu alloy from ultrafine composite powder prepared by spray drying and calcining-continuous reduction technology. Mater Charact 2009;60(2):133–7.
- [36] Taghavi Pourian Azar G, Rezaei HR, Gohari B, Razavizadeh H. Synthesis and densification of W–Cu, W–Cu–Ag and W–Ag composite powders via a chemical precipitation method. J Alloys Compd 2013;574:432–6.
- [37] Zhu X, Cheng JG, Chen PQ, Wei BZ, Gao YF, Gao DL. Preparation and characterization of nanosized W–Cu powders by a novel solution combustion and hydrogen reduction method. J Alloys Compd 2019;793:352–9.
- [38] Wan L, Cheng JG, Fan YM, Liu Y, Zheng ZJ. Preparation and properties of superfine W–20Cu powders by a novel chemical method. Mater Des 2013;51:136–40.
- [39] Luo LM, Tan XY, Lu ZL, Zhu XY, Zan X, Luo GN, et al. Sintering behavior of W–30Cu composite powder prepared by electroless plating. Int J Refract Met Hard Mater 2014;42:51–6.
- [40] Li Y, Zhang J, Luo GQ, Shen Q, Zhang LM. Densification and properties investigation of W–Cu composites prepared by electroless-plating and activated sintering. Int J Refract Met Hard Mater 2018;71:255–61.
- [41] Chen Q, Li LD, Man XC, Sui H, Liu JP, Guo SD, et al. *In-situ* synthesis of core-shell structure W(WC) composite grains in W–Cu composites fabricated by infiltration. J Alloys Compd 2021;864:158633.
- [42] Zhang Q, Cheng Y, Chen BJ, Liang SH, Zhuo LC. Microstructure and properties of W–25 wt% Cu composites reinforced with tungsten carbide produced by an *in situ* reaction. Vacuum 2020;177:109423.
- [43] Zhang Q, Liang SH, Zhuo LC. Microstructure and properties of ultrafine-grained W–25 wt.% Cu composites doped with CNTs. J Mater Res Technol 2019;8(1):1486–96.
- [44] Huang LM, Luo LM, Cheng JG, Zhu XY, Wu YC. The influence of TiB<sub>2</sub> content on microstructure and properties of W–30Cu composites prepared by electroless plating and powder metallurgy. Adv Powder Technol 2015;26(4):1058–63.
- [45] Lu DH, Gu MY, Shi ZL. Materials transfer and formation of mechanically mixed layer in dry sliding wear of metal matrix composites against steel. Tribol Lett 1999;6(1):57–61.
- [46] Hu J, Shi YN, Sauvage X, Sha G, Lu K. Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nanograined metals. Science 2017;355(6331):1292–6.
- [47] Wang J, Hoagland RG, Hirth JP, Misra A. Atomistic modeling of the interaction of glide dislocations with “weak” interfaces. Acta Mater 2008;56(19):5685–93.
- [48] Xie FY, Gong L, Liu X, Tao YT, Zhang WH, Chen SH, et al. XPS studies on surface reduction of tungsten oxide nanowire film by Ar<sup>+</sup> bombardment. J Electron Spectrosc Relat Phenom 2012;185(3–4):112–8.
- [49] García-Serrano J, Galindo AG, Pal U. Au–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: XPS and FTIR spectroscopic studies. Sol Energy Mater Sol Cells 2004;82(1–2):291–8.
- [50] Salleh NFM, Jalil AA, Triwahyono S, Ripin A, Sidik SM, Fatah NAA, et al. New direct consecutive formation of spinel phase in (Fe, Co, Ni)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites for enhanced Pd(II) ions removal. J Alloys Compd 2017;727:744–56.
- [51] Chookajorn T, Murdoch HA, Schuh CA. Design of stable nanocrystalline alloys. Science 2012;337(6097):951–4.
- [52] Park M, Schuh CA. Accelerated sintering in phase-separating nanostructured alloys. Nat Commun 2015;6:6858.
- [53] Raghu T, Sundaresan R, Ramakrishnan P, Rama Mohan TR. Synthesis of nanocrystalline copper–tungsten alloys by mechanical alloying. Mater Sci Eng A 2001;304–306:438–41.
- [54] Zhou Q, Li S, Huang P, Xu KW, Wang F, Lu TJ. Strengthening mechanism of super-hard nanoscale Cu/Al multilayers with negative enthalpy of mixing. APL Mater 2016;4(9):096102.
- [55] Beets N, Cui Y, Farkas D, Misra A. Mechanical response of a bicontinuous copper–molybdenum nano-composite: experiments and simulations. Acta Mater 2019;178:79–89.
- [56] Liang CP, Fan JL, Gong HR, Liao X, Zhu X, Peng S. Interface structure and work function of W–Cu interfaces. Appl Phys Lett 2013;103(21):211604.
- [57] Gai YB, Tang FW, Hou C, Lu H, Song XY. First-principles calculation on the influence of alloying elements on interfacial features of W–Cu system. Acta Metall Sin 2020;56(7):1036–46. Chinese.
- [58] Zhou Q, Chen P. Fabrication of W–Cu composite by shock consolidation of Cu-coated W powders. J Alloys Compd 2016;657:215–23.
- [59] Zhang J, Huang Y, Liu Y, Wang Z. Direct diffusion bonding of immiscible tungsten and copper at temperature close to Copper’s melting point. Mater Des 2018;137:473–80.
- [60] Guo W, Wang Y, Liu K, Li S, Zhang H. Effect of copper content on the dynamic compressive properties of fine-grained tungsten copper alloys. Mater Sci Eng A 2018;727:140–7.
- [61] Jiang DF, Long JY, Cai MY, Lin Y, Fan PX, Zhang HJ, et al. Femtosecond laser fabricated micro/nano interface structures toward enhanced bonding strength and heat transfer capability of W/Cu joining. Mater Des 2017;114:185–93.
- [62] Jennings AT, Greer JR. Tensile deformation of electroplated copper nanopillars. Philos Mag 2011;91(7–9):1108–20.
- [63] Li N, Mara NA, Wang J, Dickerson P, Huang JY, Misra A. *Ex situ* and *in situ* measurements of the shear strength of interfaces in metallic multilayers. Scr Mater 2012;67(5):479–82.