

# Cu/W-Ni-Co/Ni 多中间层的钨/钢扩散连接

杨宗辉<sup>1,2</sup>, 沈以赴<sup>2</sup>, 初雅杰<sup>1</sup>, 徐振钦<sup>1</sup>

(1. 南京工程学院, 江苏 南京 211167)

(2. 南京航空航天大学, 江苏 南京 211106)

**摘要:** 采用铜箔/90W-5Ni-5Co (质量分数, %) 混合粉末/镍箔复合中间层, 在加压 5 MPa、连接温度 1120 °C、保温 60 min 的工艺条件下, 对纯钨 (W) 和 0Cr13Al 钢进行了连接。利用 SEM、EDS、电子万能试验机及水淬热震实验等手段研究了接头的微观组织、成分分布、断口特征、力学性能及抗热震性能。结果表明, 连接接头由钨母材、Cu-Ni-Co 合金层、钨基高密度合金层、镍层、钢母材 5 部分组成。接头中的钨基高密度合金层由 90W-5Ni-5Co 混合粉末固相烧结生成, 其 Ni-Co 粘结相和钨颗粒相冶金结合且分布均匀。钨基高密度合金层与钨母材以瞬间液相扩散连接机制实现了良好结合。接头剪切强度达到 286 MPa, 断裂均发生在钨基高密度合金层/镍层结合区域, 断口形貌呈现为韧性断裂。经过 60 次 700 °C 至室温的水淬热震测试, 接头无裂纹出现。

**关键词:** 钨; 钨基高密度合金; 连接; 热震

中图分类号: TG457.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0708-05

钨具有高熔点、高密度、高原子序数及低蒸气压、低物理溅射率等显著优点, 在高温、高真空等领域有重要应用, 特别适合作为核工业中的耐高温、耐粒子冲刷材料<sup>[1-3]</sup>。然而, 钨脆性大、加工性能差且价格贵, 制造结构复杂或大尺寸的全钨部件时, 工艺难度很大且成本高。发展钨/钢复合结构来替代全钨结构不但能降低部件成本, 而且能增加结构的使用安全性。但是, 由于钨与钢的物理性能差异显著, 特别是两者的线膨胀系数严重失配, 导致钨/钢连接难度很大, 接头容易形成相当高的残余应力<sup>[4,5]</sup>。

为了实现钨/钢的高质量连接, 必须降低接头的残余应力。在接头中置入中间层, 缓解钨与钢之间的线膨胀系数差异, 优化接头的应力状态是目前研究的主要途径。以 Ni, Nb, Ti, Ta 作为钨/钢接头的中间层取得了较好的接头强度<sup>[6-9]</sup>。为了使中间层能更好的匹配钨/钢两者之间的性能差异, 有研究设计了 Fe-Ti, W-FeCr, W-316L 等混合粉末中间层<sup>[5, 10-12]</sup>。数值模拟与实验结果表明, 以混合粉末为中间层的钨/钢接头具有良好的热应力缓冲效果。然而, 已有研究中的混合粉末中间层与钨母材之间的界面主要为弱连接的 W/W 界面或容易生成脆性金属间化合物的 W/Fe 界面, 导致采用混合粉末中间层的钨/钢接头强度难以达到较高水平。

本研究中, 设计一种 Cu 箔/W-Ni-Co 混合粉末/Ni 箔多中间层来连接钨与钢, 期望获得高连接强度、低残余应力水平的钨/钢连接接头。

## 1 实验

所用母材为纯钨 (W) 与 0Cr13Al 钢。W 和 0Cr13Al 钢均线切割加工成  $\Phi 8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$  的圆柱体。纯镍箔和纯铜箔厚分别为 300 和 8  $\mu\text{m}$ 。平均粒径为 3.5、25 和 25  $\mu\text{m}$  的纯 W 粉、纯 Ni 粉和纯 Co 粉以 90:5:5 的质量比配好后, 放入行星式高能球磨机中研磨 10 h, 球料比为 10:1, 转速为 300 r/min。然后在 300 MPa 的高压下, 将混合粉末压制成长约 200  $\mu\text{m}$  的圆片状 90W-5Ni-5Co 中间层。连接前, 母材及镍箔连接端面均打磨至 1200# 金相砂纸, 然后在丙酮中超声清洗 15 min。连接母材及中间层按图 1 所示组装好后, 放入真空热压炉中, 进行真空扩散连接。

以 10 °C/min 的速率升温至 1120 °C 后保温, 保温时间为 60 min。保温结束后, 试样随炉冷却。连接压力 5 MPa, 真空度优于  $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

扩散连接后, 截取连接试样。用 JSM-6360LV 扫描电镜 (SEM) 对结合区进行显微组织观察, 用扫描电镜附带的能谱仪 (EDS) 对结合区进行微区成分分

收稿日期: 2014-03-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51075205)

作者简介: 杨宗辉, 男, 1977 年生, 博士生, 副教授, 南京工程学院材料工程学院, 江苏 南京 211167, 电话: 025-86118278, E-mail: yzh@njit.edu.cn

析。线切割加工出 5 mm×5 mm×12 mm 的剪切试样, 在自制模具中<sup>[13]</sup>, 用拉剪法在电子万能试验机上进行静载剪切试验, 剪切速度为 1mm/min。抗剪强度取相同工艺下 3 个试样的剪切强度平均值。剪断后, 用 JSM-6360LV 扫描电镜观察断口形貌。

采用水淬热震实验检验接头的热应力水平及可靠性。线切割加工 3 个相同工艺制备的  $\Phi 7$  mm×12 mm 试样进行热震试验, 每个试样的焊缝四周均磨光。试样在充氩管式炉中加热至 700 °C, 然后快速水淬至室温, 每次水淬后用放大镜仔细观察连接区域是否出现裂纹。水淬试验结束后, 把试样连接区四周打磨至 1200#金相砂纸, 超声清洗后, 再用 JSM-6360LV 扫描电镜观察连接区是否存在微裂纹。

## 2 结果与分析

### 2.1 接头显微组织与成分

如图 2a 所示, 钨/钢接头的中间层由 3 层组成, 即镍层、W-Ni-Co 混合粉末烧结层(图中的钨基高密度合金层)和 Cu 中间层反应后的形成层(图中的 Cu-Ni-Co 合金层)。其中, 镍层与钢母材之间分不出明显的连接界面, 结合良好。W-Ni-Co 混合粉末烧结层由钨颗粒相与 Ni-Co 粘结相组成。由图 2b、2c 可知, 钨颗粒相与 Ni-Co 粘结相之间界面模糊, 结合良好。图 2c 中 E 点对应 Ni-Co 粘结相的 W 元素原子分数达到 24.59%, 钨颗粒相与 Ni-Co 粘结相在连接过程中发生了强烈的互扩散, 两者之间实现冶金结合, W-Ni-Co 混合粉末层变成由 Ni-Co 粘结相与钨颗粒相构成的钨基高密度合金层。钨基高密度合金层组织均匀且致密, 没有出现粘结相聚集区域, 孔隙很少。高能球磨制备 W-Ni-Co 混合粉对钨基高密度合金层良好组织结构的形成起了重要作用。通过长时间的高能球磨, 3 种粉末一方面实现混合均匀化, 另一方面, 钨粉得到细化, 并且与镍/钴粉之间通过机械合金化而相互粘附, 进一

步促进了占少量体积且容易聚集成块的镍/钴粉在钨粉中的均匀分布。并且避免了疏松结构的钨粉聚集区的出现。连接过程中的混合粉末始终为固相状态, 材料难以靠相互流动而均匀化, 因此, 钨基高密度合金层形成均匀致密的组织主要归结于混合粉末采用高能球磨法制备。当然, 粘附在钨颗粒表面的 Ni 与 Co 同时也大大减少了钨基高密度合金层中的钨颗粒-钨颗粒弱连接界面, 这对提高该层的力学性能是很关键的。

钨基高密度合金层与钨母材之间通过 Cu 中间层实现连接。Cu 箔的初始厚为 8  $\mu$ m, 连接后的厚度明显缩小, 从图 2c 可知, Cu 箔所形成的中间层较窄处只有 2  $\mu$ m 左右。该中间层的减小主要由 2 个原因造成, 其一, Cu 箔刚熔化时, 钨基高密度合金层可能还没有完全致密化, 存在少量微孔隙, 部分铜液通过毛细作用渗入其附近的钨基高密度合金层中; 其二, 连接压力可致中间层液相的挤出<sup>[14]</sup>, 铜液在连接压力下被部分挤出难以避免, 而挤出量可能和压力大小、钨基高密度合金层的表面粗糙度、铜液表面张力及固液相界面的结合程度等诸多因素有关。该中间层中没有发现孔洞性缺陷, 说明 Cu 箔熔化后, 对钨基高密度合金层及钨母材均具有良好的润湿性。连接压力对该层无孔洞的致密组织形成也具有重要影响。因为压力可迅速使中间层液相均布铺展, 并消除凝固过程中可能形成的缩松与孔隙。

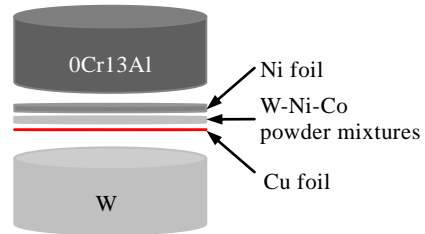


图 1 试样装配示意图

Fig.1 Schematic diagram of specimen assembly

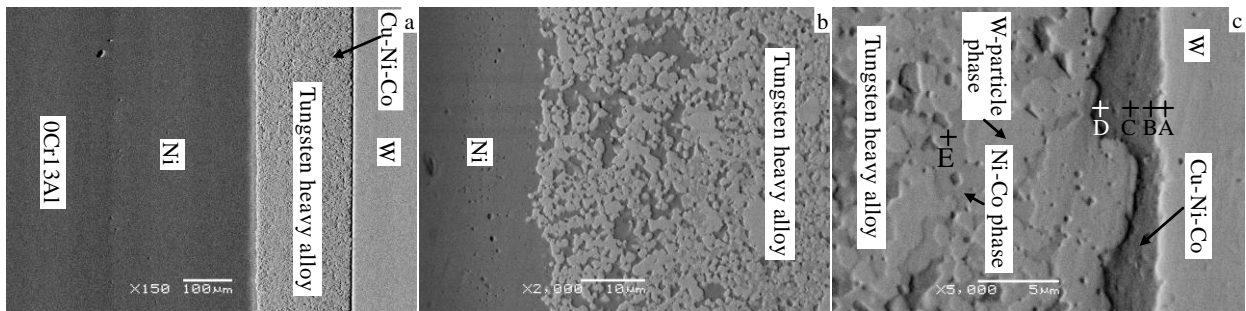


图 2 钨/钢接头的显微组织

Fig.2 SEM images of the joint: (a) the joint structure (0Cr13Al/Ni/tungsten heavy alloy/Cu-Ni-Co/tungsten), (b) the interface of Ni/tungsten heavy alloy, and (c) the interfaces of tungsten heavy alloy/Cu-Ni-Co and Cu-Ni-Co/tungsten

选择 Cu 箔形成层的较宽处进行成分分析, 结果如表 1 所示。B、C、D 3 点所对应成分均含有大量的 Ni、Co、W 3 种元素, 纯 Cu 中间层已变成溶有大量 W 元素的 Cu-Ni-Co 合金层。位于 Cu-Ni-Co 合金层中心位置的 Cu 含量最高, 但也只有 50.35%, 该位置的 Ni 含量为 27.25%, 根据 Cu-Ni 二元合金相图, Cu-Ni-Co 合金层中心位置的熔点应高于 1200 °C。其它位置的 Cu 含量更少, 熔点更高于 1200 °C, 而实验连接温度为 1120 °C, 说明 Cu-Ni-Co 合金层在连接过程中实现了等温凝固, 并且凝固后, Cu-Ni-Co 合金层与钨基高密度合金层及钨母材之间继续进行固态扩散, 整个过程属于典型的瞬间液相扩散连接。该过程可描述如下, 当加热温度超过 1083 °C 后, Cu 箔开始熔化, 在钨基高密度合金层与钨母材之间形成一层纯铜液膜, 由于纯铜液对纯钨具有良好的润湿性, 该液膜快速润湿钨母材, 当然也很好的润湿了钨基高密度合金层。钨基高密度合金层的 Ni、Co 元素开始向 Cu 液膜中快速溶解, Cu 原子也向钨基高密度合金层中快速扩散, 纯 Cu 液膜变成 Cu-Ni-Co 合金液膜。钨母材及钨基高密度合金层中的钨颗粒相开始向 Cu-Ni-Co 合金液膜中溶解。随着 Cu-Ni-Co 合金液膜中的 Ni-Co 持续增加, Cu 含量的持续减少, 液膜等温凝固, 同时也实现了钨母材与钨基高密度合金层之间的冶金结合。凝固后, 由于仍然处于高温下, 固态的 Cu-Ni-Co 合金层与其两侧的钨基高密度合金层和钨母材继续进行固相扩散, Cu-Ni-Co 合金层中的 Cu 含量继续降低, 而 Ni、Co、W 元素含量继续升高。

对于镍层与钨基高密度合金层连接界面, Co 与 W 元素自钨基高密度合金层向镍中扩散, 在界面的镍层中形成了超过 10 μm 的扩散带。从图 2b 中可知, 镍层与钨基高密度合金层连接界面很不规则, 大部分区域为钨颗粒与镍层的结合, 少部分区域为 Ni-Co 粘

结相与镍层的结合。不规则的界面有利于提高界面结合强度, 且有利于缓和镍层与钨基高密度合金层之间的物理性能失配, 降低界面热应力。

### 2.2 接头力学性能及断口分析

连接试样的抗剪强度为(286±10)MPa。3 个试样的接头断裂都发生在钨基高密度合金层与镍层的结合区域, 在钨基高密度合金层中和镍层中均存在断裂面, 但大部分断裂发生在镍层中。图 3a、3b 分别为发生在钨基高密度合金层中和镍层中的断口形貌(钢侧)。钨基高密度合金层的断裂主要表现为 Ni-Co 粘结相的小韧窝断裂。由留在断口上的钨颗粒及粘结相与钨颗粒剥离形成的小韧窝可知, 钨颗粒大小均匀, 直径 1 μm 左右。细小而均匀的钨颗粒显然是采用高能球磨方法制备 W-Ni-Co 混合粉末的结果。断面中箭头所示为钨基高密度合金层中存在的微孔隙, 一般不超过 2 μm。这些微孔隙可能是诱发钨基高密度合金在该处断裂的重要原因。断口的大部分区域形貌如图 3b 所示, 为镍层的韧性断裂。图 3c 为断口中 F 微区的 EDS 成分分析结果, 该区域的 Ni、Co、W 3 种元素的含量分别为 95.39%、3.42% 和 1.19% (原子分数), 这说明镍层中的断裂发生在其连接界面的扩散带中。

### 2.3 接头抗热震性能及分析

3 个试样均通过 60 次水淬热震循环(700 °C~室温)而没有出现任何裂纹, 这说明接头具有良好的抗热震能力。钨基高密度合金层的线膨胀系数可由 Tuner 模型<sup>[15]</sup>确定, 即

$$\delta = \frac{\partial_1 \varphi_1 E_1 + \partial_2 \varphi_2 E_2 + \dots + \partial_n \varphi_n E_n}{\varphi_1 E_1 + \varphi_2 E_2 + \dots + \varphi_n E_n} \quad (1)$$

Ni-Co 粘结相的线膨胀系数及弹性模量近似为纯镍的线膨胀系数及弹性模量, 计算出钨基高密度合金层的线膨胀系数为  $5.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , 该值与钨母材的线膨胀系数  $4.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  很接近。同时, 钨基高密度合金层与钨母材之间为相对较软的 Cu-Ni-Co 合金层, 通过微塑性变形, 能有效缓解连接及热震过程的热应力。而 Cu-Ni-Co 合金层本身很薄(2~5 μm), 其自身热膨胀系数与两侧材料失配而引发的附加热应力很有限。基于上面 3 方面的原因, 钨基高密度合金层与钨母材连接区域在连接及热震过程的热应力状态得到较好优化, 提高了接头的抗热震能力与连接强度。Cu 中间层 TLP 反应形成的 Cu-Ni-Co 合金层, 熔点及相应的高温强度相对纯铜也有了较大提高, 这对苛刻热循环条件下的接头抗裂能力很有利, 从另一方面提高了接头在该连接区域的抗热震能力。

对于钨基高密度合金层与镍层界面, 虽然两者的线膨胀系数相差大(镍的线膨胀系数约为  $13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ),

表 1 图 2c 中 A~E 点的 EDS 成分分析结果

Table 1 EDS composition analysis results of points A~E in Fig.2c (at%)

Position	Analysis zone	W	Cu	Ni	Co
A	Tungsten base material near Cu-Ni-Co	82.02	2.02	10.08	5.88
B	Cu-Ni-Co near tungsten base material	25.36	34.82	27.25	12.57
C	The middle region of Cu-Ni-Co	16.52	50.35	19.89	13.24
D	Cu-Ni-Co near tungsten heavy alloy	21.68	38.2	25.81	14.31
E	Ni-Co phase in tungsten heavy alloy	24.59	03.10	35.15	37.16

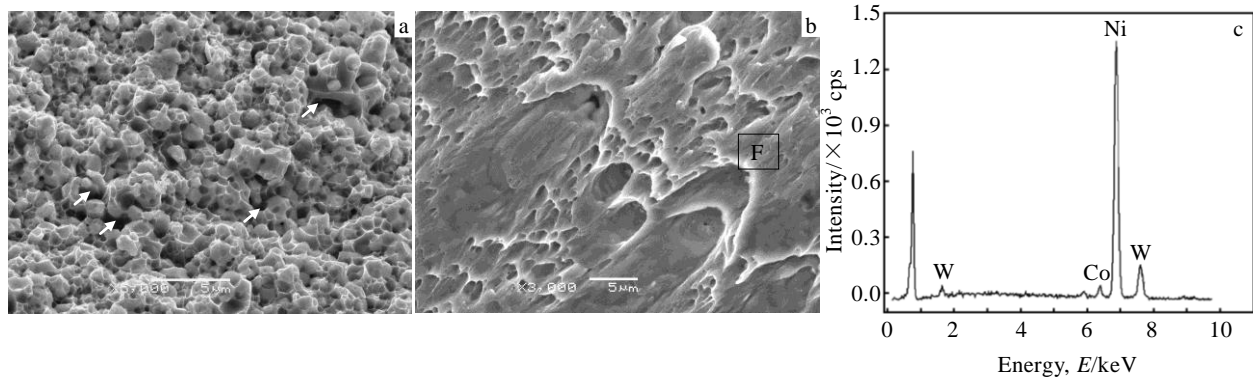


图3 接头剪切断面形貌及EDS分析

Fig.3 Fractographs of the joint (steel side) and EDS spectrum: (a) fracture surface of tungsten heavy alloy, (b) fracture surface of Ni, and (c) EDS analysis results of region F in Fig.3b

但两者界面为粘结相与镍层及钨颗粒与镍层交错结合的界面, 结合力强, 且相当于在该界面存在一个性能过渡层, 降低了界面应力。并且, 镍的屈服强度低, 界面处的镍层通过微塑性变形能有效缓解钨基高密度合金层/镍层的界面热应力。当然, 由于 Ni 屈服强度低, 性质软, 在连接过程中, 有利于表面粗糙不平的钨基高密度合金层与 Ni 层的充分物理接触及随之的界面全致密焊合, 从结合强度方面也提高了接头的抗热震能力。对于镍/钢界面, 由于两者结合良好, 且镍与钢的线膨胀系数 (约  $12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) 相差小, 界面的抗热震能力不存在什么问题。

综上所述, 整个钨/钢连接接头在连接过程及热震过程中, 接头各界面的热应力均处于较低水平, 从而使得接头具有良好的连接强度和抗热震性能。

### 3 结论

1) 以 Cu 箔/90W-5Ni-5Co 混合粉末/Ni 箔为复合中间层, 实现了钨与钢的真空扩散连接。连接接头由钨母材、Cu-Ni-Co 合金层、钨基高密度合金层、镍层、钢母材 5 部分组成。

2) 钨基高密度合金层由 90W-5Ni-5Co 混合粉末固相烧结而成, 组织均匀致密。钨基高密度合金层与钨母材之间以瞬间液相扩散连接机制实现连接。

3) 接头剪切强度达到 286 MPa。断裂均发生在钨基高密度合金层/镍层结合区域, 断面形貌主要呈现为镍层的韧性断裂和钨基高密度合金层的 Ni-Co 粘结相断裂。

4) 接头能经受 60 次从 700  $^\circ\text{C}$  至室温的水淬热震测试。高的接头强度和良好的接头抗热震能力表明接头中间层有效的降低了接头的热应力, 实现了钨与钢的高质量结合。

### 参考文献 References

- [1] Mitteau R, Missiaen J M, Brustolin P *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82(15-24): 1700
- [2] Song Shuxiang(宋书香), Zhou Zhangjian(周张健), Du Juan(都娟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1811
- [3] Guo Shuangquan(郭双全), Ge Changchun(葛昌纯), Feng Yunbiao(冯云彪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2167
- [4] Basuki W W, Aktaa J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417(1-3): 524
- [5] Weber T, Stüber M, Ulrich S *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 436(1-3): 29
- [6] Zhong Z H, Hinoki T, Kohyama A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 518(1-2): 167
- [7] Basuki W W, Aktaa J. *Fusion Engineering and Design*[J], 2011, 86(9-11): 2585
- [8] Zhong Z H, Hinoki T, Nozawa T *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489(2): 545
- [9] Kalin B A, Fedotov V T, Sevrjukov O N *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370(Part B): 1218
- [10] Rosiński M, Kruszewski M J, Michalski A *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2011, 86: 2573
- [11] Weber T, Zhou Z J, Qu D D. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 414(1): 19
- [12] Greuner H, Bolt H, Böswirth B *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2005, 75-79: 333
- [13] Yang Zonghui(杨宗辉), Shen Yifu(沈以赴), Li Xiaoquan(李晓泉). *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2013, 49(4): 58
- [14] Li Jun(李军), Yang Jianfen(杨建锋), Qiao Guagjun(乔冠军).

*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1235

[15] Mai P, Fang W, Liu G *et al. Materials Letters*[J], 2011, 65(23-24): 3496

## Diffusion Bonding between Tungsten and Steel with Cu/W-Ni-Co/Ni Multi-Interlayer

Yang Zonghui<sup>1,2</sup>, Shen Yifu<sup>2</sup>, Chu Yajie<sup>1</sup>, Xu Zhenqin<sup>1</sup>

(1. Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

(2. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

**Abstract:** Bonding between tungsten and 0Cr13Al steel using a Cu/90W-5Ni-5Co powder mixtures/Ni multi-interlayer, was carried out in vacuum for 60 min at 1120 °C with a pressure of 5 MPa. The microstructures, composition distribution and fracture characteristics of the joints were studied by SEM and EDS. Joint properties were tested by shear experiments and thermal shock test. The results show that the joints comprise of tungsten/Cu-Ni-Co/tungsten heavy alloy/Ni/steel. Among them, the tungsten heavy alloy sub-layer, which is composed of uniformly distributed tungsten phase and Ni-Co matrix, is formed by solid phase sintering of 90W-5Ni-5Co powder mixtures. Sound bonding between tungsten and tungsten heavy alloy sub-layer are realized based on the transient liquid phase bonding mechanism. The average shear strength of 286 MPa has been obtained, and all the joints fracture at bonding zone of tungsten heavy alloy sub-layer and Ni sub-layer during shear testing. The results of the thermal shock tests indicate that all joints could withstand 60 cycles from 700 °C to room temperature in water.

**Key words:** tungsten; tungsten heavy alloy; bonding; thermal shock

---

Corresponding author: Shen Yifu, Ph. D., Professor, College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, P. R. China, Tel: 0086-25-84895940, E-mail: yifushen@nuaa.edu.cn