

# 高压扭转制备钨铜复合材料的微观组织及显微硬度演化规律

王 雪, 王明明, 焦奥飞, 陈广清, 薛克敏  
(合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

**摘 要:** 基于传统高压扭转工艺, 引入浮动凹模技术, 开发了适用于性能高差异的钨与铜合金浮动凹模压扭成形工艺 (high-pressure torsion, HPT), 在 300 °C、1.5 GPa 条件下获得了界面结合良好的高性能钨铜复合材料。借助金相显微镜 (optical microscope, OM)、X 射线衍射技术 (X-ray diffraction, XRD) 和扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析了大剪切变形过程中晶粒细化和位错累积对界面元素扩散和显微硬度的影响。结果表明: 随着扭转圈数和扭转半径的增加, 钨组织由粗大等轴晶被拉长、破碎、细化呈流线状, 20 圈变形试样的平均晶粒尺寸被细化至  $(9.0 \pm 2) \mu\text{m}$ , 在持续剪切细化的作用下, 位错密度不断上升至  $3.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , 较初始试样提升了 2.9 倍; 铜铬钨合金的晶粒细化基本接近饱和, 组织呈现平均尺寸为 0.3~1.5  $\mu\text{m}$  的细小等轴晶, 大应变导致的动态再结晶促使其位错密度维持动态平衡, 位错密度约为  $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 。变形产生的高密度晶界和位错, 促进了钨和铜在界面处的元素互扩散, 并且随着扭转圈数的增加, 钨元素和铜元素的扩散深度分别由 1.2 和 2.9  $\mu\text{m}$  增加至 1.6 和 6.2  $\mu\text{m}$ 。在细晶强化和位错强化的共同作用下, 钨和铜铬钨合金的显微硬度较初始试样均得到显著提升, 20 圈变形试样的平均显微硬度 HV 分别为  $(5373.3 \pm 352.8)$  和  $(1225 \pm 39.2)$  MPa。

**关键词:** 钨铜复合材料; 浮动凹模压扭成形; 组织演化; 元素扩散; 显微硬度

中图分类号: TG376; TG331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4123-07

钨铜复合材料因结合了钨的高熔点、高强度、高溅射阈值、低膨胀系数以及铜的良好导电和导热性, 是优良的电子封装材料<sup>[1]</sup>和面向第一壁材料<sup>[2]</sup>。由于钨和铜的互不相溶, 且物理性质差异大, 为改善其连接问题, 目前主要是在粉末冶金成形技术中引入活化元素或对粉末材料进行机械合金化处理<sup>[3,4]</sup>, 在钎焊<sup>[5]</sup>、热等静压<sup>[6]</sup>等整体连接技术中采用过渡层材料, 或采用等离子喷涂<sup>[7]</sup>、化学气相沉积<sup>[8]</sup>等新技术来制备钨铜复合材料。粉末冶金技术存在致密度低、铜相组织粗大、易引入杂质等缺陷, 活化元素和过渡层材料会降低钨铜材料整体的综合性能, 等离子喷涂和化学气相沉积不仅工艺复杂, 而且不易制得厚度较大的复合材料<sup>[3-8,9]</sup>。

高压扭转 (high-pressure torsion, HPT) 工艺<sup>[10]</sup>作为大塑性变形工艺的典型代表, 不仅可以使晶粒细化至亚微米甚至纳米尺度<sup>[11]</sup>, 而且连续大剪切变形可以在材料内部引入的高密度高能缺陷, 成为制备 Al-Mg<sup>[12]</sup>、Al-Cu<sup>[13]</sup>、Cu-Sn<sup>[14]</sup>、Nb-Zr<sup>[15]</sup>等纳米复合材料的新方

法。对 Al/Mg/Al 的三层叠加材料进行 6 GPa、10 圈的高压扭转实验时, 获得了组织均匀分布的 Al-Mg 体系合金晶粒尺寸细化至 90 nm, 镁元素在铝基体中扩散深度达到 20 nm, 显微硬度也因为细晶强化与固溶强化显著增大到 2646 MPa; Al-Cu 体系合金的组织性能演化与 Al-Mg 体系相似, 大剪切应变不仅细化晶粒尺寸至 30 nm, 显微硬度也随细晶强化增加至 1470 MPa。前期研究工作表明<sup>[16]</sup>, 钨铜层状堆叠材料在高压扭转过程中, 应变累积主要集中在钨铜界面处, 有利于界面处的组织细化和缺陷累积, 获得界面结合良好的复合材料。

本实验将浮动凹模技术引入高压扭转工艺, 实现了力学性能差异显著的异种材料协调变形, 以 W-CuCrZr-W 三层试样为研究对象进行不同圈数的变形实验, 获得组织细化明显、界面连接良好、硬度提升显著的钨铜复合材料, 分析其晶粒细化和位错累积对元素扩散和显微硬度的影响规律, 为高压扭转工艺制备钨铜复合材料提供理论和实验依据。

收稿日期: 2022-03-22

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (51705118)

作者简介: 王 雪, 女, 1988 年生, 博士, 合肥工业大学材料学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62901368, E-mail: wangxue@hfut.edu.cn

# 1 实验

本实验所采用材料为工业烧结纯钨和 C18150 铜铬锆合金，其初始组织如图 1 所示。可以看出，铜基体呈现等轴状与条带状的混合组织，晶粒尺寸为 5~25 μm；钨的晶粒组织大多呈现近似等轴状，为 20~80 μm。通过线切割获得直径 12 mm、厚度 3 mm 的铜圆片以及厚度 2.5 和 0.5 mm 的钨圆片，以钨-铜铬锆合金-钨三层堆叠形式包覆在不锈钢包套中。将浮动凹模技术引入限制型高压扭转工艺，在 ZU200HF 旋转液压机上进行工装实验，实验温度为 300 °C，压力为 1.5 GPa，扭转圈数为 10 圈、15 圈和 20 圈，实验原理如图 2 所示。

将变形试样沿直径切开后进行打磨、抛光，对试样中心处和距离中心约 4 mm 处的选区进行金相腐蚀（钨的腐蚀液为 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:3，铜铬锆合金的腐蚀液为 5 g FeCl<sub>3</sub>+100 mL H<sub>2</sub>O+50 mL HCl），统计不同变形条件和不同变形区域的晶粒尺寸分布情况；采用 D/MAX2500V 型 X 射线衍射仪对距中心约 4 mm 的选区进行物相组成表征和位错密度计算，扫描角度区间为 35°~99°，扫描步长为 0.02°，测试过程中管电流为

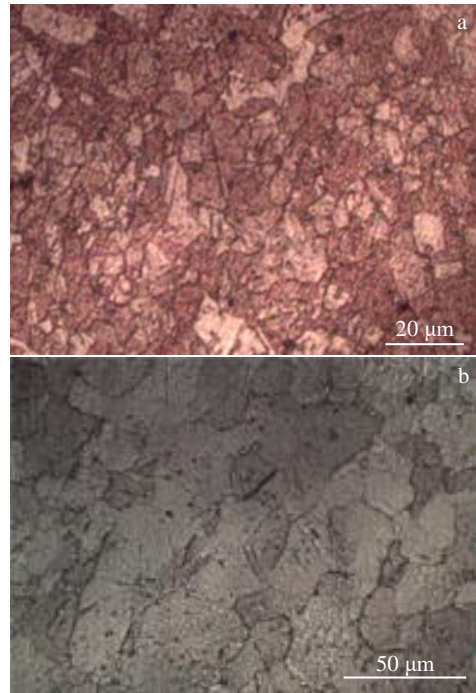


图 1 C18150 铜合金和工业烧结纯 W 的金相组织

Fig.1 Microstructures of C18150 copper alloy (a) and commercial sintered pure tungsten (b)

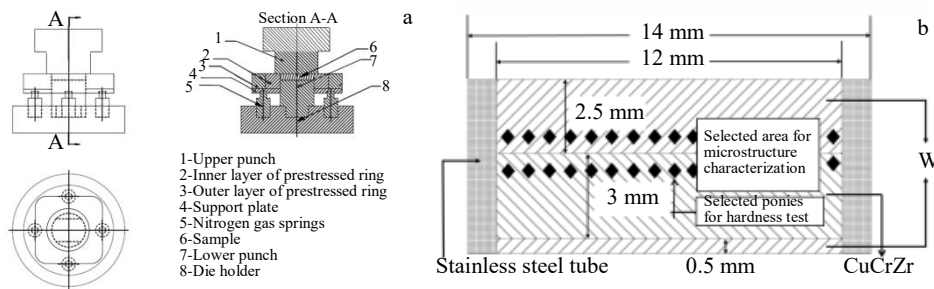


图 2 浮动凹模压扭成形工艺和钨-铜铬锆-钨堆叠试样

Fig.2 Schematic illustration of HPT processing with floating cavity (a) and W-CuCrZr-W stacked sample (b)

40 mA，管电压为 40 kV；采用 JSM-6490LV 型钨灯丝扫描电子显微镜对该区域的 W/CuCrZr 结合界面进行观察，并借助 EDS 能谱分析不同变形条件下 W 和 CuCrZr 的扩散行为。另外，采用 MH-3L 显微硬度计沿直径方向测试试样结合界面处的显微硬度，结合微观组织演化，分析变形行为对力学性能的影响规律。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金相组织分析

图 3 为不同圈数变形试样中心处钨的金相组织照片和晶粒尺寸分布图。可以看出，10 圈变形试样中心处的钨仍呈现尺寸较大的等轴晶组织，平均晶粒尺寸为 (29.7±6) μm，如图 3a 所示。15 圈变形后，晶粒在变

形过程中被拉长呈板条状，平均晶粒尺寸为 (22.4±6) μm，如图 3b 所示；随着扭转圈数进一步增加至 20 圈后，拉长的晶粒发生破碎细化，平均晶粒尺寸减小至 (14.9±4) μm，如图 3c 所示。

图 4 为不同圈数下距试样中心 4 mm 处的钨金相组织和晶粒尺寸分布图。与中心处等轴组织不同的是，10 圈变形后，距试样中心 4 mm 处的钨晶粒在剪切力的作用下沿切线方向被拉长，形成条带状组织，平均晶粒尺寸为 (23.4±4) μm，如图 4a 所示；扭转圈数增大到 15 圈时，被拉长的条带状晶粒不断地发生破碎与细化，轴比不断减小，晶粒尺寸被显著细化至 (14.4±3) μm，如图 4b 所示；当扭转圈数达到 20 圈时，破碎小晶粒在大剪切应变作用下进一步细化至 (9.0±2) μm 并呈流线

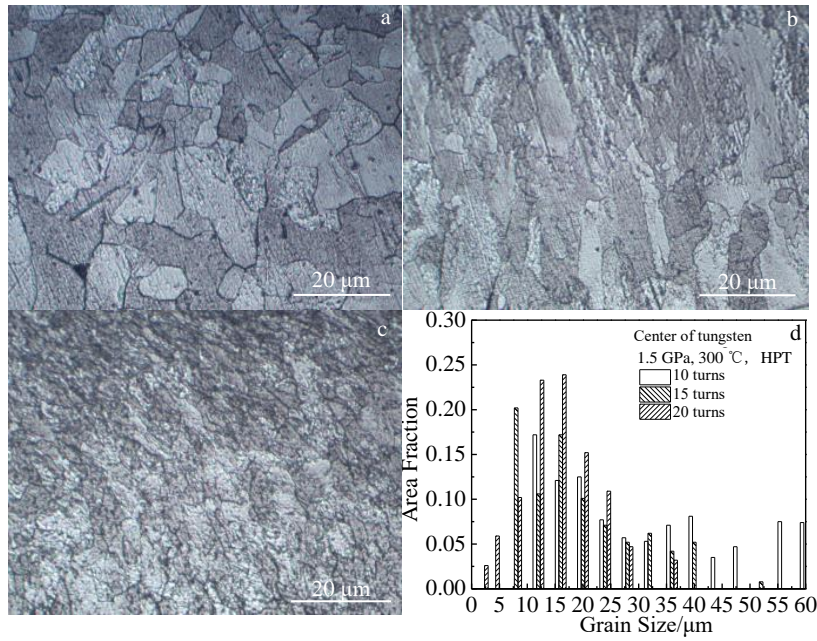


图 3 10 圈、15 圈、20 圈变形试样中心处钨显微组织和晶粒尺寸分布

Fig.3 Microstructures of tungsten samples at the center with 10 (a), 15 (b) and 20 (c) turns of HPT processing; grain size distribution (d)

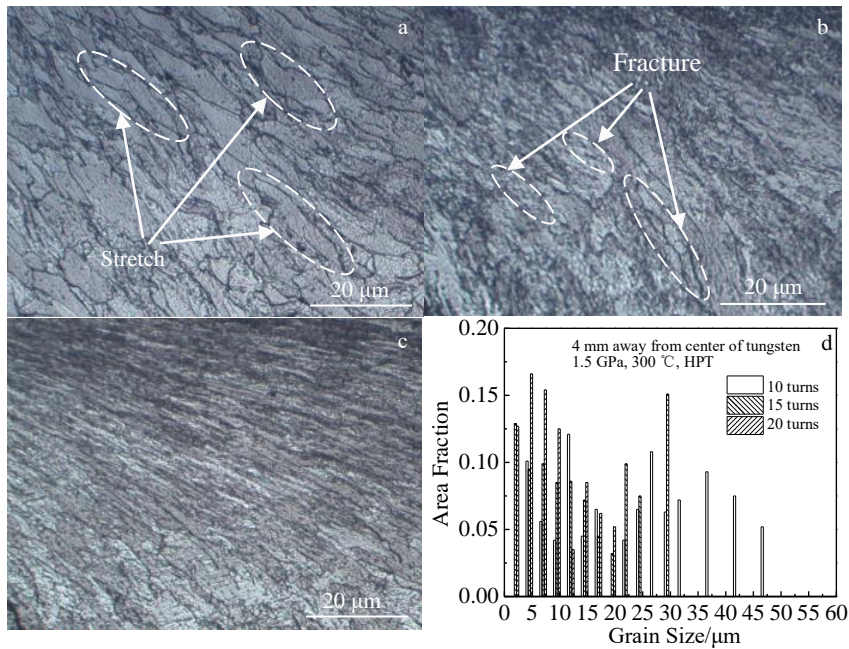


图 4 10 圈、15 圈、20 圈变形试样距中心 4 mm 处钨显微组织和晶粒尺寸分布

Fig.4 Microstructures of tungsten samples at the 4 mm away from center with 10 (a), 15 (b) and 20 (c) turns of HPT processing; grain size distribution (d)

状分布，晶界弯曲模糊，如图 4c 所示。对比图 3 和图 4 可以得知，扭转半径越大，扭转圈数越多，剪切应变累积越明显，组织细化程度和分布均匀性不断提升。

图 5 为变形试样界面处铜合金在试样中心处及距中心 4 mm 处的金相组织。对比初始样可知，变形后铜合金试样的晶粒得到显著细化，呈现细小均匀分布的等轴

状组织；10 圈变形试样中心处的组织约为 1.5 μm，如图 5a、5d 所示，随着扭转半径和扭转圈数的增加，组织形貌未发生明显变化，晶粒尺寸略微细化至 0.3 μm，如图 5b、5e 所示表明 10 圈 HPT 变形后，铜的组织细化基本达到饱和状态，这与 Cu-Zr 合金 20 圈 HPT 变形过程中的演化规律一致<sup>[17]</sup>。由于铜铬锆合金的塑性变形

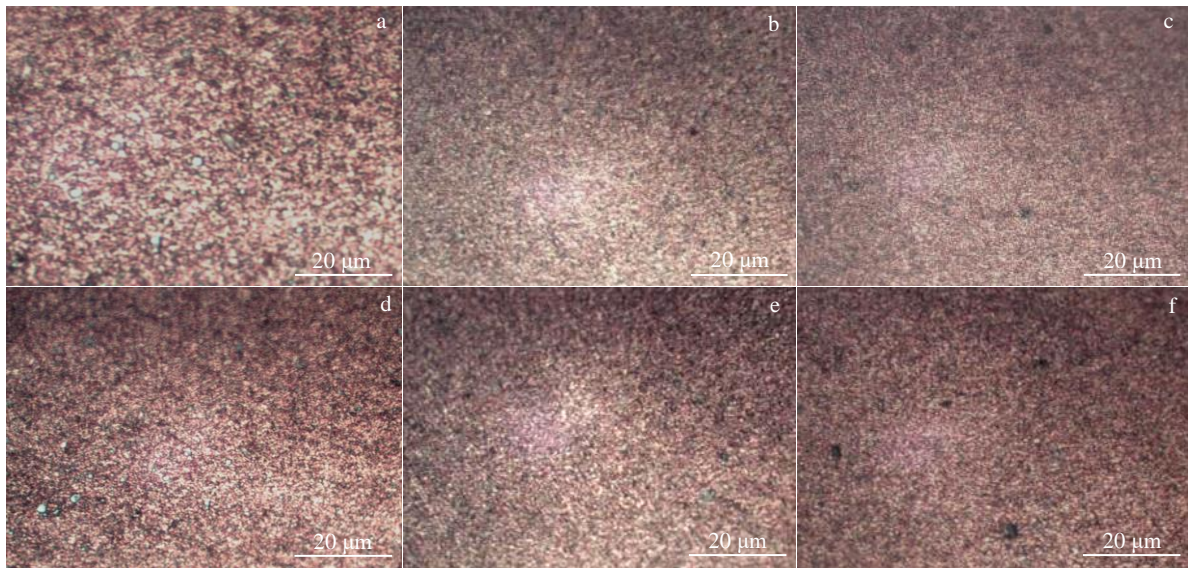


图 5 10 圈、15 圈和 20 圈变形后铜铬锆合金中心与距中心 4 mm 处显微组织

Fig.5 Microstructures of CuCrZr samples at the center (a~c) and 4 mm away from center (d~f) with 10 (a, d), 15 (b, e), and 20 turns (c, f)

能力远大于钨，因此 W/Cu/W 堆叠试样的变形过程中存在钨应变累积滞后的情况，较慢的应变累积促使晶粒持续发生剪切细化，这与纯钨 20 圈 HPT 变形过程中的剪切细化和连续动态再结晶 2 种晶粒细化机制并存有所不同<sup>[18]</sup>。

### 2.2 位错密度分析

图 6 为不同条件下变形试样在界面处的 XRD 图谱。变形前后试样中的主要物相仍为具有 bcc 晶格结构的钨和具有 fcc 晶格结构的铜，变形过程中无新相产生，表明钨铜在经过浮动凹模压扭变形之后未发生固态反应或氧化等。同时，可以发现钨与铜铬锆合金的 4 个衍射峰均出现偏移与宽化现象，说明在高压扭转的过程中发生了晶格畸变与晶体缺陷<sup>[10,11]</sup>。

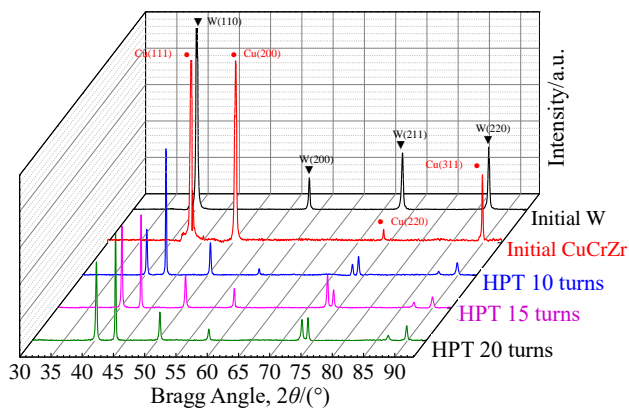


图 6 不同扭转圈数变形试样的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of W/CuCrZr composite samples with different turns of HPT processing

基于“柯西-高斯”等式，以微晶尺寸  $L$  和微观应变  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$  为计算中间量，利用公式 (1) 计算获得钨相与铜相位错密度<sup>[19]</sup>。

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}}{|\vec{b}| \cdot L} \quad (1)$$

式中， $\vec{b}$  为柏氏矢量，对于体心立方晶体结构的金属而言， $|\vec{b}| = \sqrt{3}a/2$ ，对于面心立方晶体结构的金属而言， $|\vec{b}| = \sqrt{3}a/2$ ， $a$  为晶格常数。图 7 为不同变形条件下的微观应变、微晶尺寸与位错密度示意图，可以看出，随着变形的继续，微晶尺寸和微观应变分别呈现减小和上升的趋势，20 圈变形时，钨的微观应变上升速度减缓，铜的微观应变则略微下降；钨和铜组织中的位错密度均在变形后有明显提升，但随着变形圈数的增大，钨组织内部的位错密度持续增加，20 圈变形试样的位错密度约为  $3.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ，较初始样提升了 2.9 倍；而铜组织中的位错密度在 20 圈变形过程中并无明显变化，稳定在  $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  左右。结合钨和铜铬锆合金的晶粒尺寸演化分析可知，铜铬锆合金的层错能较低，在变形过程中易于发生动态再结晶，使位错增殖维持动态平衡，而钨应变累积量低于铜铬锆合金且层错能较高，连续的剪切变形导致位错持续增殖，组织始终处于剪切细化状态。

### 2.3 界面元素扩散分析

图 8 为 300 °C、1.5 GPa 条件下不同圈数变形试样的界面形貌，图 9 为垂直界面处钨元素和铜元素的线扫描曲线。可以看出，3 种变形圈数下的 W/CuCrZr 复合

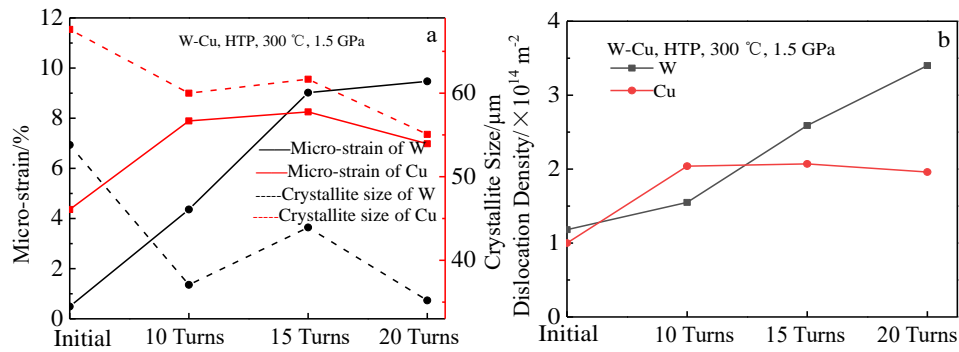


图 7 不同扭转圈数变形试样的微观应变与微晶尺寸和位错密度

Fig.7 Micro-strain and crystallite size (a) and dislocation density (b) of the samples with different turns of HPT processing

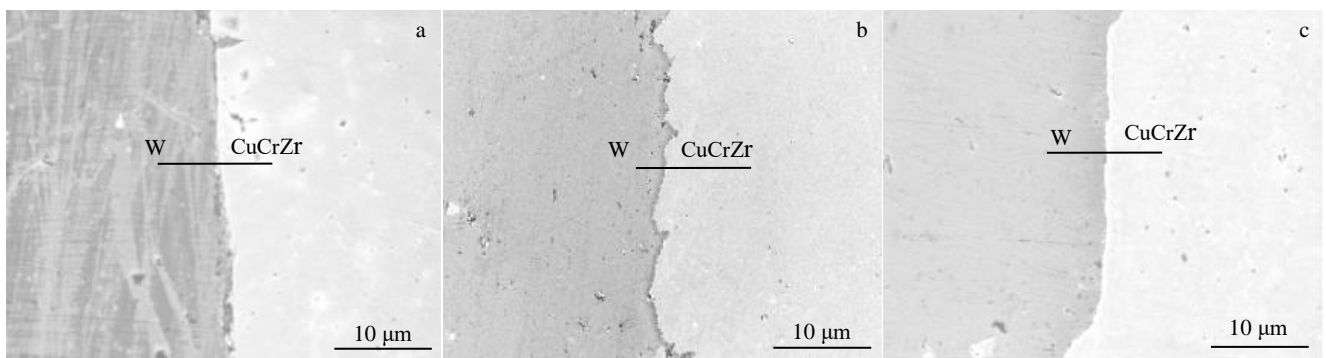


图 8 不同扭转圈数 W/CuCrZr 试样的界面 SEM 照片

Fig.8 SEM images of W/CuCrZr composite samples with 10 (a), 15 (b) and 20 (c) turns of HPT processing

试样的界面结合良好，未出现明显的孔洞、缝隙等缺陷。从元素含量波动曲线可以看出，在接近界面的铜合金基材一侧出现少量的钨元素，而铜元素含量在钨基材一侧缓慢下降至某一数值后逐渐趋于稳定，说明铜和钨在连接界面处发生了不同距离的扩散。另外，随着扭转圈数的增加，钨元素的扩散距离由 1.2 μm 略微增加至 1.6 μm，而铜元素的扩散距离则由 2.9 μm 显著增加至 6.2 μm，并且铜元素的扩散距离大于钨元素。

有学者采用热等静压技术在温度 940 °C，压力 120 MPa，保温 2 h 的条件下进行 W 与 CuCrZr 的无适配层焊接时，发现其界面处的元素扩散深度约为 1 μm<sup>[6]</sup>。本研究中高压扭转变形累积的剪切应变不仅有利于组织细化，而且变形产生的晶体缺陷，如晶界和高密度位错，可以促进界面处钨原子和铜原子的相互扩散，获得界面结合良好的钨铜复合材料。由晶粒尺寸和位错密度分析可知，钨晶粒在 10 圈到 20 圈变形中得到明显细化，且位错密度持续升高，促使自扩散能力较高的铜在钨基体中进一步提升扩散深度；相反，铜铬锆合金的晶粒细化和位错累积在变形过程中基本饱和，导致

自扩散能力较弱的钨在铜基体中的扩散距离增加缓慢。

## 2.4 显微硬度分析

图 10 为不同变形圈数试样界面处钨和铜铬锆合金沿直径方向的硬度分布。可以看出，初始钨和铜铬锆合金的显微硬度分别约为 3400.6 和 774.2 MPa，变形试样界面处钨的显微硬度随扭转半径和扭转圈数增加而不断增大，10 圈变形后，界面处钨的平均显微硬度为 (4672.3±176.4) MPa；15 圈和 20 圈变形后，持续的晶粒细化和位错密度增殖，导致其显微硬度上升至 (5005.8±235.2) MPa 和 (5373.3±352.8) MPa，硬度分布均匀性也有所提升，这与持续细化的组织演化的分析结果一致。界面处铜铬锆合金的显微硬度沿直径方向上分布均匀，并且 10 圈、15 圈和 20 圈变形试样的平均显微硬度稳定在 (1225±39.2) MPa，基本饱和的晶粒细化、位错增殖和动态再结晶的动态平衡，导致其显微硬度的提升也达到饱和。较大距离的钨铜元素互扩散和显著提升的显微硬度，表明浮动凹模压扭成形工艺可以制备界面结合良好、组织性能提升显著的钨铜复合材料。

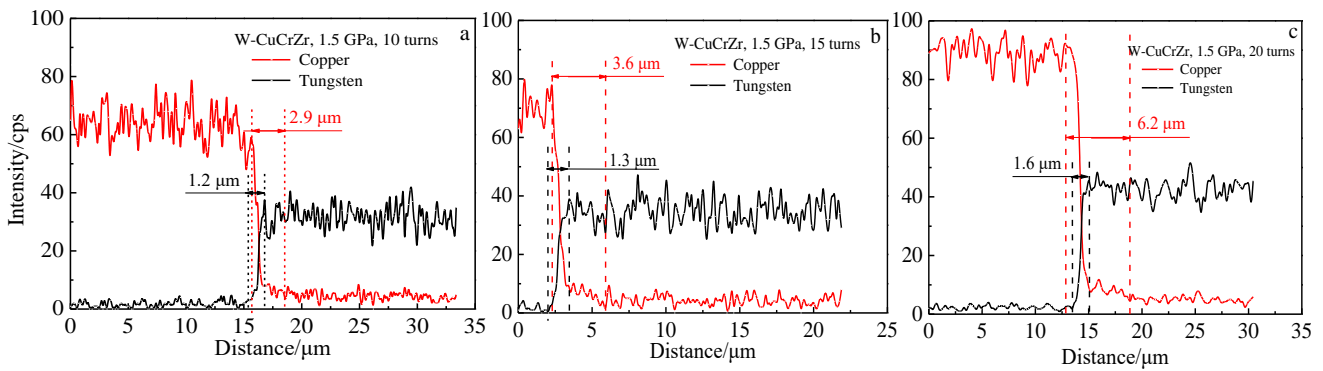


图 9 不同变形圈数 W/CuCrZr 试样界面处的 EDS 元素线扫描

Fig.9 EDS line scanning analysis of W/CuCrZr composite samples with 10 (a), 15 (b) and 20 (c) turns of HPT processing

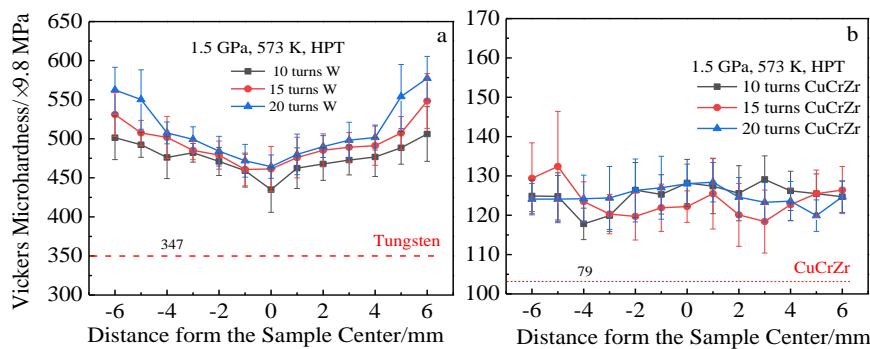


图 10 钨与铜铬锆合金不同变形圈数界面处沿直径方向的硬度分布

Fig.10 Microhardness distribution around the bonding interface after different HPT revolutions: (a) tungsten and (b) CuCrZr

### 3 结 论

1) 20 圈扭转变形过程中, 钨组织在持续剪切细化的作用下, 粗大等轴晶被拉长、破碎、细化至  $(9.0 \pm 2) \mu\text{m}$  的纤维流线状, 位错密度不断上升至  $3.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , 较初始试样提升了 2.9 倍; 大应变导致的动态再结晶促使铜铬锆合金的晶粒细化和位错增殖达到饱和, 分别为  $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$  和  $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 。

2) 随着扭转圈数的增加, 变形产生的高密度晶界和位错, 促进了钨和铜在界面处的元素互扩散, 使得钨元素和铜元素的扩散深度分别由 1.2 和 2.9  $\mu\text{m}$  增加至 1.6 和 6.2  $\mu\text{m}$ 。

3) 在细晶强化和位错强化的共同作用下, 钨和铜铬锆合金的显微硬度不断提升, 20 圈变形试样的平均显微约为  $(5373.3 \pm 352.8)$  和  $(1225 \pm 39.2) \text{ MPa}$ , 表明浮动凹模压扭成形工艺可以制备界面结合和组织性能良好的钨铜复合材料。

#### 参考文献 References

[1] Zhang Xiqing(张喜庆). *Nonferrous Metals Engineering*(有色金属

属)[J], 2010, 62(3): 53

[2] Sun Zhaoxuan(孙兆轩), Li Qiang(李 强), Wang Wanjing(王万景) *et al. Nuclear Fusion and Plasma Physics*(核聚变与等离子体物理)[J], 2017, 37(4): 446

[3] Zhao Pei, Wang Song, Guo Shibin *et al. Materials and Design*[J], 2012, 42: 21

[4] Li Xiaoyan(李晓杰), Wang Zhanlei(王占磊). *Journal of Materials and Metallurgy*(材料与冶金学报)[J], 2009, 8(3): 185

[5] Qu Dandan(屈丹丹), Zhou Zhangjain(周张健), Tan Jun(谈 军). *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2012, 17(3): 390

[6] Hamidi A G, Arabi H, Rastegari S. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2011, 29(1): 123

[7] Guo Lingjun, Peng Jian, Wang Haiqi *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 703(5): 560

[8] Wan B Q, Sun X Y, Ma H T *et al. Surface & Coatings Technology* [J], 2015, 284(245): 133

[9] Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘 涛), Zhu Song(朱 松) *et al. Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 2011, 28(1): 56

[10] Valiev R Z, Estrin Z, Horita Y *et al. Journal of the Minerals,*

- Metals and Materials Society*[J], 2006, 58(4): 33
- [11] Xue Kemin, Zhou Yufeng, Tian Wenchun *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 24: 101 178
- [12] Byungmin Ahn, Alexander P, Zhilyae V *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 635(21), 109
- [13] Jae-Kyung Han, Dae Kuen Han, Guang Yuan Liang *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(11): 108 642
- [14] Korneva A, Straumal B, Chulist R *et al. Materials Letters*[J], 2016, 179(15): 12
- [15] Dan Luo, Teodor Huminiuc, Yi Huang *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 790(14): 139 693
- [16] Wang Xue(王 雪), Chen Guangqing(陈广清), Wang Mingming(王明明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(4): 1371
- [17] Mishra B, Ionescu M, Chandra T. *Trans Tech Publications*[J], 2014, 783-786: 2635
- [18] Li Ping, Yan Siliang, Zhou Yufeng *et al. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* [J], 2020, 51(3): 388
- [19] Li Ping, Wang Xue, Xue Kemin *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 439

## Microstructure and Microhardness Evolution of W-Cu Composites Prepared by High-Pressure Torsion

Wang Xue, Wang Mingming, Jiao Aofei, Chen Guangqing, Xue Kemin  
(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Based on the traditional high-pressure torsion process and the introduction of floating die technology, a high pressure torsion (HPT) process for tungsten and copper alloys with high performance differences was developed. High performance tungsten copper composite materials with good interface bonding were obtained at 300 °C and 1.5 GPa. The effects of grain refinement and dislocation accumulation on interfacial element diffusion and microhardness during large shear deformation were analyzed by X-ray diffraction (XRD), optical microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The results show that with the increase of HPT turns and torsion radius, the equiaxed coarse grains of tungsten are elongated and refined to streamline shape with the average size of  $(9.0 \pm 2) \mu\text{m}$  after 20 turns and the dislocation density increases to  $3.4 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ , which is 2.9 times higher than that of the initial sample due to the shear deformation. The grain refinement of copper is almost saturated, and equiaxed ultrafine grains with the average size of about 0.3~1.5  $\mu\text{m}$  are obtained within 20 turns of HPT processing. The dislocation density keeps dynamic equilibrium at about  $2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  due to the dynamic recrystallization caused by large shear strain. The high-density grain boundaries and dislocations produced by large shear deformation promote the mutual diffusion of tungsten and copper at the interface. With the increase of HPT turns from 10 to 20, the diffusion depth of tungsten and copper increase from 1.2 and 2.9  $\mu\text{m}$  to 1.6 and 6.2  $\mu\text{m}$  respectively. Under the effect of grain refinement and dislocation accumulation, the microhardness HV of tungsten and CuCrZr alloy is significantly enhanced to  $(5737.3 \pm 352.8)$  and  $(1225 \pm 39.2)$  MPa, respectively.

**Key words:** tungsten-copper composites; high-pressure torsion processing with floating cavity; microstructure evolution; element diffusion; microhardness

---

Corresponding author: Xue Kemin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, E-mail: xuekm0721@sina.com