

Be/CuCrZr 高温热等静压扩散连接 接头组织演化及断裂机理

李 峰¹, 李志年¹, 钟景明¹, 王战宏¹, 何力军², 许德美¹

(1. 西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司 稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏 石嘴山 753000)

(2. 宁夏大学 宁夏光伏材料重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 利用电子探针微区分析术 (EPMA) 研究了以 50 μm Ti 箔为中间层的 Be/CuCrZr 高温 (780~850 $^{\circ}\text{C}$), 不同时间 (0.5~2 h) 热等静压扩散连接接头组织演化过程及断裂机理。结果表明: Be/Ti 和 Ti/CuCrZr 界面反应扩散的产物和先后顺序符合能量-通量法则; Be 在 Ti 中的扩散速率大于 Cu 在 Ti 中的扩散速率, 但 Be/Ti 界面反应区形成高 Be 含量的 Ti-Cu-Be 三元相脆性高, 是接头性能恶化的主要原因, 而 Ti/CuCrZr 界面反应区形成的低 Be 含量的 Ti-Cu-Be 三元相对接头性能影响相对较小; HIP 连接工艺参数对样品接头性能存在明显影响, 800 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}/130\text{ MPa}$ 连接接头性能最佳, 抗拉强度为 122.8 MPa, 界面结合良好, 无连接热裂纹, 断裂机理为 $\text{Be}_{12}\text{Ti}+\text{Be}_{10}\text{Ti}$ 混合金属化合物层解理断裂。

关键词: Be; CuCrZr; 热等静压扩散连接; 界面组织演化; 断裂机理

中图分类号: TG146.24; TG111.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)10-3331-09

铍具有所有金属中最低的热中子吸收截面, 且密度低, 热性能好^[1,2], 是国际热核聚变反应堆 (international thermonuclear experimental reactor, ITER) 首选的直接面对等离子体的材料。ITER 屏蔽包层模块第一壁板 (first wall, FW) 设计由铍、CuCrZr 合金和 316L(N) 不锈钢复合而成^[3,4]。CuCrZr 合金和 316L(N) 不锈钢先采用爆炸连接的方法连接起来, 连接后的构件再通过热等静压 (hot isostatic pressing, HIP) 与铍连接在一起^[5]。但铍是密排六方晶体, 连接时易导致应力分布不均匀, 且表面活性高易与氧、氮反应, 在扩散连接时增加原子扩散难度^[6,7], 因此, 铍与 CuCrZr 合金的 HIP 扩散连接是 ITER 屏蔽包层第一壁制造最具挑战性的关键技术。ITER 各参与方均十分重视该项技术的研究工作, 一直将 Be/CuCrZr 的 HIP 连接作为一项重要课题进行研究^[8]。

Be 与 Cu 易生成脆性金属间化合物 BeCu (γ 相) 或 Be_2Cu (δ 相)^[9], 各国学者^[3,4,8-18] 多采用加中间层过渡材料的连接方式。主要的过渡层材料有 Ag, Al, Ti, Cr 以及复合层 Ti/Cu, Cr/Cu, Al/Ti/Cu 等^[15]。Ag 是一种理想的过渡层材料, 但在中子辐照下 Ag 易于蜕变成 Cd^[15]; Al 则易在铍晶界富集导致 Be 材脆断, 且 Al 熔点低, 限制了连接温度^[7,15]; Cr 的局限性在于

Cr 金属间化合物较脆^[15]; 而 Ti 的优势是 Be 在 Ti 中扩散系数小, 更能有效阻止 Be 扩散^[15]。叶林森等^[11] 采用 Be 单侧镀 Ti/Cu 复合镀层的工艺, 获得 Be/CuCrZr 界面抗剪切强度最高达 243 MPa, 最低 223 MPa。Sherlock 等^[16] 采用直接加 Ti/Cu 中间层, 在 Be 侧离子镀 Ti, 在 CuCrZr 侧电镀 Cu 层的工艺, Be/CuCrZr 界面抗剪切强度分别为 165, 165 和 161 MPa, 也获得了较为理想的 Be/CuCrZr 连接接头。本实验以 50 μm 钛箔作中间层, 研究 Be/CuCrZr 合金高温 HIP 扩散连接接头组织演化过程及其断裂行为, 分析影响 Be/CuCrZr 合金高温 HIP 连接接头性能的关键工艺和组织因素。

1 实 验

实验材料选用 Be、Ti 和 CuCrZr 合金。Be 的杂质含量 (质量分数, 下同) $\leq 1.0\%$ 。CuCrZr 合金含 0.69% 的 Cr, 0.10% 的 Zr, 其余 Cu。钛箔杂质含量 $\leq 0.01\%$ 。Be 和 CuCrZr 样品尺寸均为 $\Phi 30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$, 钛箔厚 50 μm 。

在 QIH16 热等静压机上进行 HIP 连接, 工艺见表 1。HIP 后, 从接头最外同心圆截取金相和拉伸样品。拉伸样品直径 $d_0=6\text{ mm}$, 标距 $l_0=25\text{ mm}$ 。拉伸试验在 Instron4505 万能材料试验机上进行, 拉伸速率为 $3.3 \times$

收稿日期: 2018-10-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51874246); 宁夏自然科学基金 (2018AAC03225)

作者简介: 李 峰, 男, 1975 年生, 高级工程师, 西北稀有金属材料研究院宁夏有限公司, 稀有金属特种材料国家重点实验室, 宁夏石嘴山 753000, 电话: 0952-2098372, E-mail: lifengkjch@163.com

表 1 HIP 扩散连接工艺参数和连接接头平均抗拉强度
Table 1 Parameters of HIP diffusion-joining and average ultimate tensile strength of the Be/CuCrZr joints

Sample No.	Temperature/°C	Time/h	Pressure/MPa	σ_0 /MPa
1#	780	2		32.0
2#	800	2		122.8
3#	830	0.5	130	49.6
4#	830	1		64.3
5#	830	2		46.3
6#	850	2		36.2

10^{-6} m/s。拉伸试验后, 从离断口 10 mm 处 (Be 端) 截取断口样品。金相样品尺寸 10 mm×10 mm×10 mm, 样品抛光后侵蚀显示接头显微组织, 先侵蚀 Cu 再侵蚀 Ti。铜侵蚀剂: 2 g Fe(NO₃)₃ + 20 mL H₂O, 时间 20 s, 钛侵蚀剂: 10 mL HF + 30 mL HNO₃ + 50 mL H₂O, 时间 10 s。金相样品接头处组织形貌、成分定量分析和面扫描, 以及断口样品组织形貌和成分定性分析均在 CAMEBAX-MICRO 型电子探针微区分析仪 (electron probe microanalysis, EPMA) 上进行。

2 结果与讨论

2.1 连接接头抗拉强度

HIP 扩散连接 Be/CuCrZr 样品抗拉强度见表 1。从表 1 可知, 连接时间相同 (2 h) 时, 样品抗拉强度在连接温度 780 °C 时为 32.0 MPa, 800 °C 为 122.8 MPa, 830 °C 为 46.3 MPa, 850 °C 为 36.2 MPa, 随着连接温度的升高, 连接接头抗拉强度表现为先升高而后下降。连接温度相同 (830 °C) 时, 样品的抗拉强度在 1 h 时最好, 为 64.3 MPa, 0.5 和 2 h 样品的抗拉强度分别为 49.6 和 46.3 MPa, 均低于 1 h 的, 随着连接时间的增加, 连接接头抗拉强度也表现为先升高后下降。

2.2 Be/CuCrZr 连接接头处组织形成机理及其演化过程

图 1 是不同温度和时间 HIP 扩散连接 Be/CuCrZr 样品接头处显微组织。组织相应的 Be, Ti, Cu 和 Cr 4 种元素的定量分析结果及沿扩散方向的厚度见表 2。

异种金属扩散连接时, 反应扩散过程中能生成哪些化合物及其形成的先后次序是个比较复杂的问题。按热力学考虑, 最易生成的相是形成热最大的相, 但也有观点认为生成相受界面元素浓度影响, 即受扩散的控制, 取决于界面动力学条件^[19]。何鹏等^[20]提出多元系统扩散连接时, 生成相组元和比例按原子扩散通量比优先形成热力学驱动力最大的相, 即通量-能量法则。并指出, 通量-能量相当的两种或多种金属间化合物可以同时形核和长大, 在界面处形成混合金属间化合物层。

2.2.1 Be/Ti 界面反应区

由 Be-Ti 二元合金相图可知^[21], 此系统 Be 与 Ti 之间反应物有 Be₁₂Ti, Be₁₀Ti, Be₁₇Ti₂, Be₁₃Ti₂, Be₃Ti, Be₂Ti 和 Be₅Ti₄。遗憾的是无可查数据比较 Be-Ti 系统化合物形成热, 但 Kubaschewski^[22]认为, 可用熔点来判断化合物形成热, 熔点越高, 形成热就越大。Be-Ti 化合物中 Be₁₇Ti₂ 熔点最高, 按热力学考虑, Be₁₇Ti₂ 是最易形成的相, 然后依次为 Be₁₀Ti, Be₁₃Ti₂, Be₁₂Ti。根据原子通量比公式^[20], Be/Ti 界面 Be 与 Ti 原子扩散通量比 $J^{Be}/J^{Ti} \geq 12$, 按能量-通量法则 Be₁₂Ti 动力学形核几率最大, 其次为 Be₁₀Ti, Be₁₇Ti₂。

在 Be/Ti 界面反应区, 1# (780 °C/2 h), 2# (800 °C/2 h) 和 3# (830 °C/0.5 h) 样品形成一层扩散层, 分别见图 1a 标识 2, 图 1b 标识 2 和图 1c 标识 2, 成分均为 Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 见表 2。先形成的扩散层为 Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 非 Be₁₇Ti₂ 层, 表明 Be/Ti 界面反应受扩散控制, 主要取决于界面动力学条件。按能量-通量法则, Be₁₂Ti+Be₁₀Ti 层生成之后, 随着其厚度的增加, Be 扩散穿过 Be₁₂Ti+Be₁₀Ti 层到达 (Be₁₂Ti+Be₁₀Ti)/Ti 界面的量逐渐减少, (Be₁₂Ti+Be₁₀Ti)/Ti 界面原子扩散通量比 J^{Be}/J^{Ti} 不断降低。当 Be₁₂Ti+Be₁₀Ti 层达到特定厚度, J^{Be}/J^{Ti} 将接近 8.5, 此时达到 Be₁₇Ti₂ 的形核生长条件, 由此 Be₁₇Ti₂ 开始在 (Be₁₂Ti+Be₁₀Ti)/Ti 界面形核生长。4# (830 °C/1 h) 和 5# (830 °C/2 h) 样品 (Be₁₂Ti+Be₁₀Ti)/Ti 界面生成的新化合物层, 见图 1d 标识 3 和图 1e 标识 3, 化学成分正是 Be₁₇Ti₂, 见表 2。由此可见, Be/Ti 界面反应的产物和先后次序符合通量-能量法则。另外, Be₁₀Ti 兼有动力学和热力学两种优势, 最初形成的扩散层中含有 Be₁₀Ti, 也符合通量-能量相当的两种或多种金属间化合物可以同时形核和长大的原则。

6# (850 °C/2 h) 样品 Be/Ti 界面反应区也是两层扩散层, 见图 1f 标识 2 和标识 3。从 Be→Ti, 第 1 扩散层化学成分仍为 Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 第 2 层元素原子比化学式为 Ti₃CuBe₅, 但它位于原 Be₁₇Ti₂ 扩散层的位置, 而原有 Be₁₇Ti₂ 层消失, 这表明 Ti₃CuBe₅ 的形成是因 Cu 扩散进入至 Be₁₇Ti₂ 所致, 非新生成的扩散层。

2.2.2 Ti/CuCrZr 界面反应区

根据 Ti-Cu 二元合金相图^[23], 此系统 Ti 与 Cu 之间的反应物有 Ti₂Cu, TiCu, Ti₃Cu₄, Ti₂Cu₃, TiCu₂ 和 β TiCu₄, 其中 TiCu₂ 是热力学不稳定相, 870 °C 左右分解为 Ti₂Cu₃ 和 β TiCu₄。 β TiCu₄ 在 400~500 °C 之间转变为 α TiCu₄, 但成分几乎不变。按熔点判断, Ti/CuCrZr 界面生成几率最大的相为 Ti₂Cu, 然后依次为 TiCu, Ti₃Cu₄, TiCu₂, Ti₂Cu₃ 和 TiCu₄。按通量-能量法则, Ti/CuCrZr 界面, Cu 与 Ti 原子扩散通量比 $J^{Cu}/J^{Ti} \geq 4$, TiCu₄ 动力学形核几率最大, 然后依次为 Ti₂Cu₃, Ti₃Cu₄, TiCu 和 Ti₂Cu。

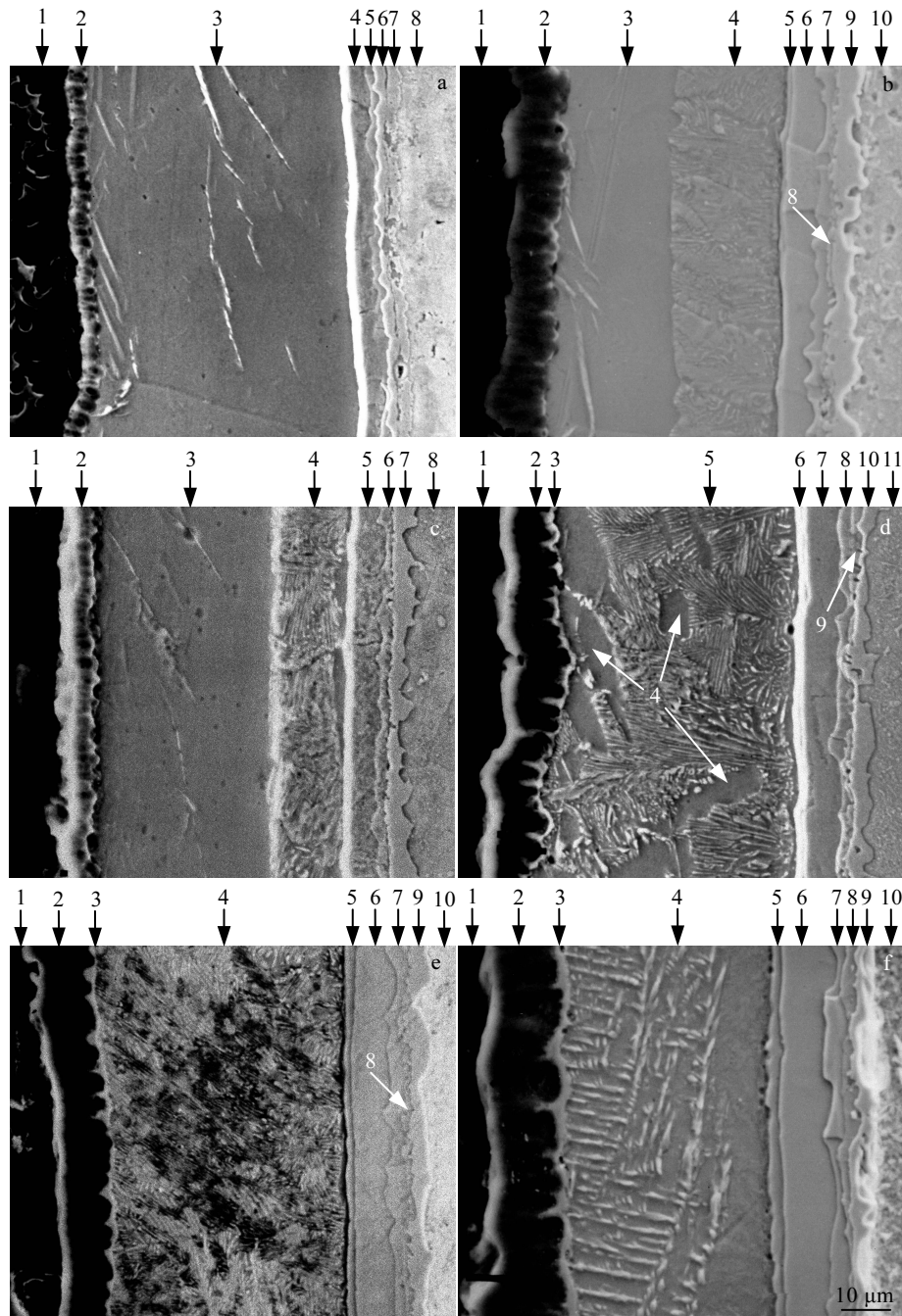


图 1 不同工艺 HIP 扩散连接以 50 μm Ti 箔为中间层的 Be/CuCrZr 连接接头处真空退火后的显微组织

Fig.1 SEM micrographs of interdiffusion layers zone in the Be/CuCrZr joints with 50 μm Ti interlayer bonded at different HIP parameters after vacuum annealing: (a) 1# (780 °C/2 h), 1-Be base, 2-Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 3-sub-precipitated microstructure, 4-TiCu, 5-Ti₃Cu₄, 6 and 7-TiCu₄, 8-CuCrZr base; (b) 2# (800 °C/2 h), 1-Be base, 2-Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 3-sub-precipitated microstructure, 4-fine eutectoid-like microstructure, 5-Ti₂Cu, 6-TiCu, 7-Ti₃Cu₄, 8-Ti₂(Cu,Cr)₃, 9-TiCu₄, 10-CuCrZr base; (c) 3# (830 °C/0.5 h), 1-Be base, 2-Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 3-sub-precipitated microstructure, 4-fine eutectoid-like microstructure, 5-TiCu, 6-Ti₃Cu₄, 7-TiCu₄, 8-CuCrZr base; (d) 4# (830 °C/1 h), 1-Be base, 2-Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 3-Be₁₇Ti₂, 4-sub-precipitated microstructure, 5-fine eutectoid-like microstructure, 6-Ti₂Cu, 7-TiCu, 8-Ti₃Cu₄, 9-Ti₂(Cu,Cr)₃, 10-TiCu₄, 11-CuCrZr base; (e) 5# (830 °C/2 h), 1-Be base, 2-Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 3-Be₁₇Ti₂, 4-fine eutectoid-like microstructure, 5-TiCu₂Be, 6-TiCu₄+28%Ti₂Cu₃, 7-TiCu₄+6%Ti₂Cu₃, 8-TiCu₄+28%Ti₂(Cu,Cr)₃, 9-TiCu₄, 10-CuCrZr base; (f) 6# (850 °C/2 h), 1-Be base, 2-Be₁₂Ti+Be₁₀Ti, 3-Ti₃CuBe₅, 4-coarsening eutectoid-like microstructure, 5-Ti_{2.5}CuBe, 6-TiCu₅Be, 7-TiCu₄+6%Ti₂Cu₃, 8-TiCu₄+6%Ti₂(Cu,Cr)₃, 9-TiCu₄, 10-CuCrZr base

表 2 不同工艺 HIP 连接以 50 μm Ti 箔为中间层的 Be/ CuCrZr 连接接头处组织的化学成分(Be 为差值法)

Table 2 Results of EPMA analysis of interdiffusion layers zone in the Be/CuCrZr joints with 50 μm Ti interlayer bonded at different HIP parameters (Be gained by the balance method)

		Ti/at%	Cu/at%	Cr/at%	Be/at%	Width/μm		Comments
Sample 1# (780 °C/2 h)								
Layer 1		0.210	0.005	0.001	99.784			Be
Layer 2		8.463	0.005	0.001	91.531	4		Be ₁₂ Ti+Be ₁₀ Ti
Layer 3 (Sub-precipitated microstructure)	Base	94.561	0.115	0.020	5.303	53		Ti supersaturated solid solution (Be is main solute)
	Precipitates	75.664	0.183	0.011	24.142			Be-Ti binary intermetallic compounds
Layer 4		51.007	48.987	0.006	0.000	3~4	8~10	TiCu
Layer 5		43.360	56.631	0.009	0.000	1~3		Ti ₃ Cu ₄
Layer 6		21.767	78.224	0.009	0.000			TiCu ₄
Layer 7		21.440	78.552	0.008	0.000	2~5		TiCu ₄
Layer 8		0.997	98.999	0.004	0.000			CrZrCu alloy
Sample 2# (800 °C/2 h)								
Layer 1		0.018	0.008	0.007	99.967			Be
Layer 2		8.610	0.008	0.009	91.372	10.5		Be ₁₂ Ti+Be ₁₀ Ti
Layer 3 (Sub-precipitated microstructure)	Base	87.552	0.302	0.012	12.164	23~25		Ti supersaturated solid solution (Be is main solute)
	Precipitates	81.029	0.195	0.014	18.762			Be-Ti binary intermetallic compounds
Layer 4 (Fine eutectoid-like microstructure)		83.220	2.721	0.043	14.015	22~24	47	Ti supersaturated solid solution (Be and Cu both are main solute) with Ti-Cu binary and Be-Ti-Cu ternary intermetallic compounds
Layer 5		67.109	32.891	0.098	0.000	~1	12~15	Ti ₂ Cu
Layer 6		50.191	49.783	0.027	0.000	4~7		TiCu
Layer 7		43.334	56.553	0.090	0.023	1~3		Ti ₃ Cu ₄
Layer 8		40.187	55.176	4.637	0.000	~1		Ti ₂ (Cu,Cr) ₃ ^a
Layer 9		22.245	77.435	0.321	0.000	2~5		TiCu ₄
Layer 10		2.196	97.231	0.574	0.000			CrZrCu alloy
Sample 3# (830 °C/0.5 h)								
Layer 1		0.020	0.008	0.000	99.972			Be
Layer 2		8.150	0.014	0.009	91.827	7		Be ₁₂ Ti+Be ₁₀ Ti
Layer 3 (Sub-precipitated microstructure)	Base	91.690	0.201	0.022	8.087	36~38		Ti supersaturated solid solution (Be is main solute).
	Precipitates	82.592	0.034	0.003	17.371		53	Be-Ti binary intermetallic compounds
Layer 4 (Fine eutectoid-like microstructure)		89.136	6.060	0.042	4.762	12~15		Ti supersaturated solid solution (Be and Cu both are main solute) with Ti-Cu binary and Be-Ti-Cu ternary intermetallic compounds
Layer 5		51.189	47.727	0.029	1.056	4~7	10~13	TiCu
Layer 6		43.712	56.105	0.182	0.000	1~3		Ti ₃ Cu ₄
Layer 7		21.124	78.793	0.083	0.000	2~5		TiCu ₄
Layer 8		2.066	97.406	0.528	0.000			CrZrCu alloy
Sample 4# (830 °C/1 h)								
Layer 1		0.023	0.009	0.000	99.968			Be
Layer 2		8.666	0.008	0.004	91.322	12.5	13	Be ₁₂ Ti+Be ₁₀ Ti
Layer 3		11.030	0.043	0.007	88.920	~1		Be ₁₇ Ti ₂
Zone 4		90.841	0.711	0.013	8.435			Ti supersaturated solid solution (Be is main solute)
Zone 5 (Fine eutectoid-like microstructure)		89.755	5.604	0.024	4.617	51		Ti supersaturated solid solution (Be and Cu both are main solute) with Ti-Cu binary and Be-Ti-Cu ternary intermetallic compounds
Layer 6		66.372	33.628	0.057	0.000	~1.5	14~16	Ti ₂ Cu
Layer 7		51.959	48.026	0.015	0.000	4~7		TiCu
Layer 8		43.445	56.418	0.137	0.000	1~3		Ti ₃ Cu ₄
Layer 9		39.390	55.857	4.753	0.000	~1.5		Ti ₂ (Cu,Cr) ₃ ^a
Layer 10		21.140	78.160	0.096	0.604	2~5		TiCu ₄
Layer 11		3.621	91.208	5.171	0.000			CrZrCu alloy

Sample 5# (830 °C/2 h)							
Layer 1	0.041	0.127	0.001	99.831			Be
Layer 2	8.493	0.091	0.006	91.410	12.5	14	Be ₁₂ Ti+Be ₁₀ Ti
Layer 3	11.683	0.062	0.004	88.252	1~3		Be ₁₇ Ti ₂
Layer 4 (Fine eutectoid-like microstructure)	86.509	7.224	0.039	6.228	49		Ti supersaturated solid solution (Be and Cu both are main solute) with Ti-Cu binary and Be-Ti-Cu ternary intermetallic compounds
Layer 5	24.962	48.892	0.021	26.125	1~2	15~18	TiCu ₂ Be ^a
Layer 6	26.172	73.796	0.032	0.000	6~9		TiCu ₄ +28%Ti ₂ Cu ₃
Layer 7	23.748	76.171	0.081	0.000	2~3		TiCu ₄ +6% Ti ₂ Cu ₃
Layer 8	27.400	69.108	3.493	0.000	1~2		TiCu ₄ +28% Ti ₂ (Cu,Cr) ₃ ^a
Layer 9	20.724	79.138	0.139	0.000	2~5		TiCu ₄
Layer 10	2.531	97.216	0.253	0.000			CrZrCu alloy
Sample 6# (850 °C/2 h)							
Layer 1	0.042	0.362	0.003	99.593			Be
Layer 2	8.690	0.186	0.004	91.120	17	20	Be ₁₂ Ti+Be ₁₀ Ti
Layer 3	33.748	10.521	0.009	55.722	2~4		Ti ₃ CuBe ₅ ^a
Base	86.672	5.145	0.047	8.137			Ti supersaturated solid solution (Be and Cu both are main solute)
Layer 4 (Coarsening eutectoid-like microstructure)	19.987	78.182	0.046	1.785		42	TiCu ₄
Precipitates ^b	19.703	77.255	0.021	3.021			TiCu ₄
	47.390	48.953	0.032	3.625			TiCu
	50.359	47.501	0.028	2.112			TiCu
	38.727	11.937	0.023	49.913			Ti ₄ CuBe ₅ ^a
	62.493	20.869	0.011	16.627		Ti ₁₂ Cu ₄ Be ₃ ^a	
Layer 5	56.605	22.284	0.023	21.088	2~3	16~21	Ti _{2.5} CuBe ^a
Layer 6	14.697	69.812	0.044	15.447	8~12		TiCu ₃ Be ^a
Layer 7	23.271	76.652	0.077	0.000	2~3		TiCu ₄ +6% Ti ₂ Cu ₃
Layer 8	22.570	74.280	3.151	0.000	2~3		TiCu ₄ +6% Ti ₂ (Cu,Cr) ₃ ^a
Layer 9	21.204	78.637	0.159	0.000	2~5		TiCu ₄
Layer 10	2.723	97.093	0.184	0.000			CrZrCu alloy

^aDue to absence of Be-Ti-Cu ternary phase diagram, it is merely atom ratio or annotation according to binary phase diagram;

^bThe compositions are chemical composition of single analysis point, and the others is average value of 3 or 6 analysis points which are approximated to each other

在 Ti/CuCrZr 界面反应区, 1#(780 °C/2 h)和 3#(830 °C/0.5 h)样品生成 3 层扩散层, 分别见图 1a 标识 4~7 所示和图 1c 标识 5~7。从 Ti→CuCrZr 扩散层化学成分均依次为 TiCu, Ti₃Cu₄ 和 TiCu₄, 见表 2。在最初形成的化合物没有 Ti₂Cu, 因此 Ti/CuCrZr 界面反应扩散过程也主要受控于界面动力学条件。另外, 最初形成的扩散层中没有 Ti₂Cu₃, 是由于 Ti₂Cu₃ 与 Ti₃Cu₄ 化学计量比相当, 即通量条件接近, 但 Ti₂Cu₃ 形成热大于 Ti₃Cu₄, 故形成了热力学更为有利的 Ti₃Cu₄。

2#(800 °C/2 h)和 4#(830 °C/1 h)样品 Ti/CuCrZr 界面反应区生成了 5 层扩散层, 分别见图 1b 标识 5~9 和图 1d 标识 6~9。除了 TiCu, Ti₃Cu₄ 和 TiCu₄ 以外, 在 Ti/TiCu, Ti₃Cu₄/TiCu₄ 之间又生成了新的扩散层 Ti₂Cu 和 Ti₂(Cu,Cr)₃, 见表 2。Ti/TiCu 界面形成 Ti₂Cu, 遵循通量-能量法则, 但 Ti₃Cu₄/TiCu₄ 界面形成 Ti₂(Cu,Cr)₃ 是由于连接后期 Cr 元素富集造成的。

5#(830 °C/2 h)样品 Ti/CuCrZr 界面反应区扩散层仍为 5 层, 见图 1e 标识 5~9, 从 Ti→CuCrZr, 扩散层依次为 TiCu₂Be, TiCu₄+28%Ti₂Cu₃, TiCu₄+6%Ti₂Cu₃, TiCu₄+28%Ti₂(Cu,Cr)₃ 和 TiCu₄, 见表 2。除第 9 层扩散层仍为 TiCu₄ 以外, 其余 4 层与 2#(800 °C/2 h)和 4#(830 °C/1 h)样品的完全不同。5#(830 °C/2 h)样品与 4#(830 °C/1 h)样品相比连接温度相同, 仅时间延长, 因此连接初期 5#(830 °C/2 h)样品扩散层应与 4#(830 °C/2 h)样品完全相同。不难理解, 随着连接时间的延长, Be 元素扩散进入 Ti₂Cu 层导致 Ti₂Cu 转变为 TiCu₂Be, 但值得探讨的是连接后期第 2 至第 4 扩散层 Cu 含量升高过程。

反应扩散过程中各相层之间不存在两相区^[24], 因此, 根据化学成分注解的 5#(830 °C/2 h)样品第 2 至第 4 扩散层室温相 TiCu₄+28%Ti₂Cu₃, TiCu₄+6%Ti₂Cu₃, TiCu₄+28%Ti₂(Cu,Cr)₃ 不是 HIP 时的高温相。根据 Ti-

Cu 二元合金相图^[23], 共晶反应 $L \leftrightarrow \text{TiCu}_2 + \beta\text{TiCu}_4$, 共晶点化学成分为 73 at%Cu, 包晶反应 $L + (\text{Cu}) \leftrightarrow \beta\text{TiCu}_4$, 包晶点化学成分为 77 at%Cu。5# (830 °C/2 h) 样品第 2 层 Cu 含量为 73.796 at%, 第 3 层 Cu 含量为 76.171 at%, 第 4 层 Cu+Cr 含量为 72.601 at%, 见表 2, 均为共晶点或者包晶点化学成分, 这意味着 5# (830 °C/2 h) 样品连接后期第 2 至第 4 扩散层出现液相, Cu 含量升高过程与液相有关。5# (830 °C/2 h) 样品连接温度仅为 830 °C, Be-Ti 平衡相图出现液相最低温度为 875 ± 10 °C^[23], 表明 HIP 时 130 MPa 压力增加了体系内能导致相变温度大幅度降低。另 5# (830 °C/2 h) 样品第 3 层 Cu 含量 76.171 at%, 即高于第 2 层的 73.796 at%, 也高于第 4 层的 Cu+Cr 含量 72.601 at%, Cu 浓度梯度不再是沿扩散方向逐渐递减。

6# (850 °C/2 h) 样品的 5 层扩散层, 见图 1f 标识 5~9, 从 Ti→CuCrZr, 扩散层依次为 $\text{Ti}_{2.5}\text{CuBe}$, TiCu_5Be , $\text{TiCu}_4 + 6\%\text{Ti}_2\text{Cu}_3$, $\text{TiCu}_4 + 6\%\text{Ti}_2(\text{Cu}, \text{Cr})_3$ 和 TiCu_4 , 见表 2。与 5# (830 °C/2 h) 样品相比, 6# (850 °C/2 h) 样品连接温度升高, Be 原子扩散进入第 2 层, 第 1 层 Be 含量也增加。并且, 第 4 层 Cu 含量继续升高, Cu+Cr 含量为 77.351 at%, 也达到包晶点 L(77 at%Cu) 的化学成分, 见表 2。

2.2.3 中间层 Ti

中间层 Ti 区形成了两种组织, 一种是 Ti 基体上不均匀分布着少量条形析出物的组织, 如图 1a 标识 3, 图 1b 标识 3 和图 1c 标识 3 所示, 析出物厚度小于 1 μm, 长度几微米至十几微米不等, 本文将其定义为亚析出组织。另一种是 Ti 基体上均匀分布着大量条形析出物组织, 如图 1b 标识 4, 图 1c 标识 4, 图 1d 标识 5, 图 1e 标识 4, 图 1f 标识 4 所示, 本文将其定义为类共析组织。2# (800 °C/2 h) 至 5# (830 °C/2 h) 样品类共析组织细小, 析出相厚度为 0.2~0.8 μm, 彼此间距为 0.2~0.5 μm, 6# (850 °C/2 h) 样品类共析组织粗化, 析出物厚度为 1~2 μm, 彼此间距多在 2 μm 以上。需要说明的是 EPMA 分辨率通常在 1 μm 左右^[25], 亚析出组织中析出相厚度小于 1 μm, 故其成分分析为含 Ti 基体的成分。同理, EPMA 成分分析不能区分 2# (800 °C/2 h) 至 5# (830 °C/2 h) 样品细小的类共析组织中的基体和析出物。

亚析出组织基体为 Ti 超饱和固溶体, 主要固溶元素为 Be, 另固溶很少的 Cu 和 Cr, 析出相中的 Be 含量远高于基体, 应为 Be-Ti 二元金属间化合物, 见表 2。因此, 亚共析组织的形成主要是 Be 元素扩散造成的, 反映出 Be 元素的扩散进程。4# (830 °C/1 h) 样品没有分布第二相的 Ti 基体, 见图 1d 标识 4, 也是主要固溶 Be 元素的 Ti 超饱和固溶体, 见表 2。类共析组织

除了含有大量的 Be 元素还含有大量的 Cu 元素, 见表 2, 因此, 类共析组织的形成主要是 Cu 元素扩散进入亚共析组织后造成的, 代表着 Cu 元素的扩散进程。1# (780 °C/2 h) 样品中间层 Ti 为单一亚析出组织, 表明 Be 在 Ti 中的扩散速率远大于 Cu 在 Ti 中的扩散速率。随着连接温度的升高和时间的延长, 代表 Cu 扩散进程的类共析组织逐渐取代了亚析出组织。从 6# (850 °C/2 h) 样品粗化的类共析组织 Ti 基体和析出相成分来看, 类共析组织中基体为 Ti 超饱和固溶体, 主要固溶元素除 Be 以外, 还有 Cu, 以及少量的 Cr 元素, 析出物是 Ti-Cu 二元或 Be-Ti-Cu 三元金属间化合物, 见表 2。

2.2.4 Be/Ti 和 Ti/CuCrZr 界面的 Kirkendall 效应

1# (780 °C/2 h) 和 3# (830 °C/0.5 h) 样品中间层 Ti 厚度为 53 μm, 见表 2, 大于原始 Ti 箔厚度 50 μm, 表明具有中间层 Ti 的 Be/CuCrZr 合金 HIP 扩散连接过程中原始界面发生了迁移, 即发生了 Kirkendall 效应^[24]。随后, Ti 层厚度不断变化, 2# (800 °C/2 h) 样品 Ti 层厚度为 47 μm, 4# (830 °C/1 h) 样品为 51 μm, 5# (830 °C/2 h) 样品为 49 μm, 6# (850 °C/2 h) 样品为 42 μm, 见表 2, 反映了 Be/Ti 和 Ti/CuCrZr 界面反应区形成的扩散层对元素扩散的影响。

2.3 不同工艺 HIP 下 Be/CuCrZr 连接接头断裂机理

1# (780 °C/2 h) 样品抗拉强度仅为 32.0 MPa, 见表 1, 断口组织为蜂窝状, 见图 2a, 定性分析结果蜂窝状组织白色区域和黑色区域均主要含有 Ti, Be 元素, 但黑色区域 Ti 计数较白色区域低得多。表明 1# (780 °C/2 h) 样品断裂主要发生在 Be/(Be₁₀Ti+Be₁₂Ti) 界面, 并且, 该样品在 Be/(Be₁₀Ti+Be₁₂Ti) 界面及 Be₁₀Ti+Be₁₂Ti 扩散层内部出现微裂纹, 见图 3a, 也反映出 Be/(Be₁₀Ti+Be₁₂Ti) 界面是接头组织的薄弱环节。因此, 1# (780 °C/2 h) 样品断裂是由于 Be/Ti 界面连接不牢造成的, 是扩散不充分的体现。

2# (800 °C/2 h) 样品的抗拉强度为 122.8 MPa, 在 6 个样品中最佳。断口组织表现为解理断裂特征, 见图 2b, 组织主要含有 Ti, Be 元素, 表明该样品断裂是由 Be₁₀Ti+Be₁₂Ti 扩散层解理造成的。并且, 没有发现 2# (800 °C/2 h) 样品接头组织区域存在微裂纹。

830 °C 连接的 3# (830 °C/0.5 h), 4# (830 °C/1 h) 和 5# (830 °C/2 h) 样品断口形貌非常相似, 均由解理组织和瘤状组织构成, 分别见图 2c, 图 2e, 图 2g, 定性分析结果解理组织均含有 Ti, Cu 元素, 瘤状组织均含有 Ti, Cu 和少量 Cr 元素, 这表明解理组织是由 Ti-Cu 金属间化合物断裂造成的, 而瘤状组织是由 Ti₂(Cu, Cr)₃ 与其它 Ti-Cu 二元扩散层之间的界面分离造成的。另外, 瘤状组织呈现液相凝固特征, 表明 Ti₂(Cu, Cr)₃ 扩

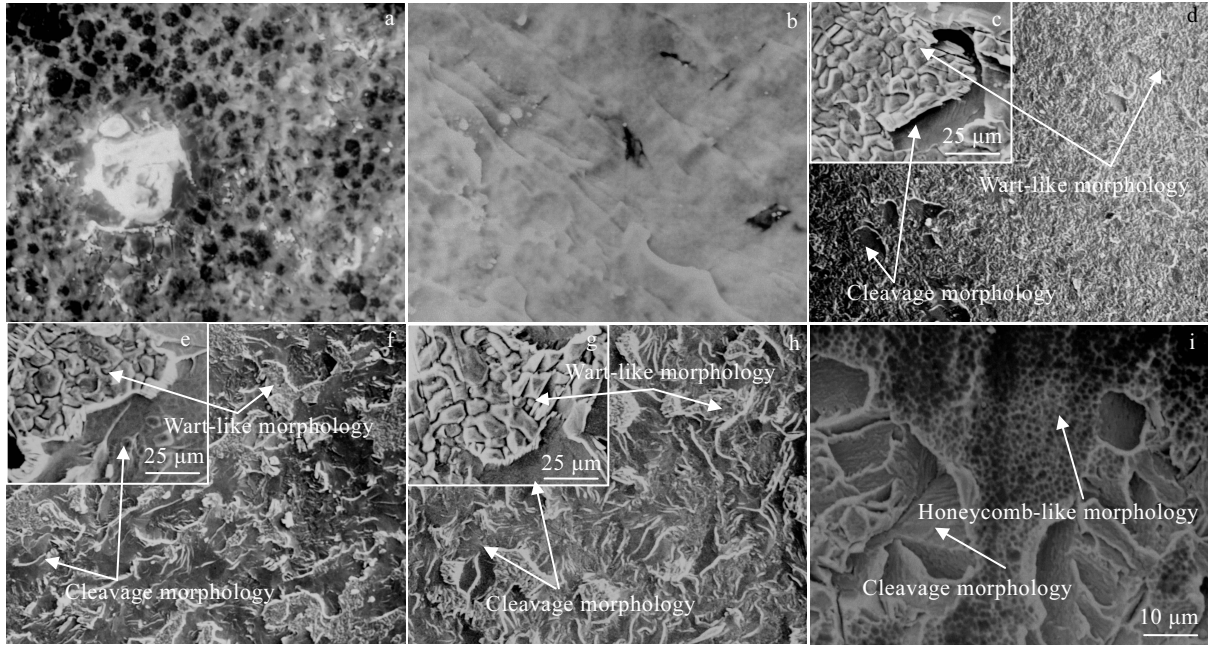


图 2 不同工艺 HIP 连接以 50 μm Ti 箔为中间层的 Be/CuCrZr 连接接头断口组织的 SEM 照片 (Be 端)

Fig.2 SEM micrographs of fracture microstructures in the Be/CuCrZr joints with 50 μm Ti interlayer bonded at different HIP parameters (Be ends): (a) 1# (780 °C/2 h), honeycomb-like morphology; (b) 2# (800 °C/2 h), cleavage morphology; (c) 3# (830 °C/0.5 h), magnification of wart-like morphology and cleavage morphology; (d) 3# (830 °C/0.5 h), a lot of wart-like morphology and a little cleavage morphology; (e) 4# (830 °C/1 h), magnification of wart-like morphology and cleavage morphology; (f) 4# (830 °C/1 h), a little wart-like morphology and a lot of cleavage morphology, (g) 5# (830 °C/2 h), magnification of wart-like morphology and cleavage morphology; (h) 5# (830 °C/2 h), a little wart-like morphology and a lot of cleavage morphology; (i) 6# (850 °C/2 h), honeycomb-like morphology and cleavage morphology

散层界面局部区域或整个界面出现了液相,这与 2.2.2 节 5# (830 °C/2 h)样品从 Ti→CuCrZr 第 2 层至第 4 层扩散层 Cu 含量升高与液相有关的结论相印证。在 HIP 后降温过程中,液相收缩导致 $Ti_2(Cu,Cr)_3$ 层与其相邻扩散层之间的界面结合不牢,接头强度下降。4# (830 °C/1 h)样品连接接头形成的扩散层及各扩散层的厚度与 2# (800 °C/1 h)样品极其相似,但前者抗拉强度仅为 64.3 MPa,只有后者的一半。

3# (830 °C/0.5 h)样品接头组织形貌像没有发现 $Ti_2(Cu,Cr)_3$ 层,见图 1c,但成分扫描表明 $Ti_3Cu_4/TiCu_4$ 界面已富集 Cr 元素,见图 4。这意味着 3# (830 °C/0.5 h)样品已经开始在 $Ti_3Cu_4/TiCu_4$ 界面形成 $Ti_2(Cu,Cr)_3$ 层。通常而言,界面瘤状组织危害更大,该样品断口组织主要由这种界面分离的瘤状组织构成,见图 2d,且在 $Ti_3Cu_4/TiCu_4$ 界面存在微裂纹,见图 3b,故 3# (830 °C/0.5 h)样品抗拉强度 (49.6 MPa) 较 4# (830 °C/1 h)样品的降低。4# (830 °C/1 h)和 5# (830 °C/2 h)样品断口均是解理组织较多,瘤状组织较

少,分别见图 2f 和图 2h,两个样品接头组织区域均没有发现微裂纹。但 5# (830 °C/2 h)样品抗拉强度 (46.3 MPa) 较 4# (830 °C/1 h)样品也降低,这意味着 5# (830 °C/2 h)样品连接接头处内应力较 4# (830 °C/1 h)样品的大,即 4# (830 °C/1 h)样品扩散层厚度较为适宜。

6# (850 °C/2 h)样品接头组织局部区域不仅沿 $TiCu_4+6\%Ti_2(Cu,Cr)_3$ 层出现微裂纹,沿 Ti_3CuBe_5 扩散层也出现了微裂纹,见图 3c。该样品断口组织由蜂窝状组织和解理组织构成,两种组织在断口中所占比例大体相当,见图 2i,定性分析结果蜂窝状组织含有 Ti, Be 和 Cu 3 种元素,解理组织主要含有 Ti, Be 元素,表明断裂是由 $(Be_{10}Ti+Be_{12}Ti)/Ti_3CuBe_5$ 界面或 Ti_3CuBe_5/Ti 界面分离及 $Be_{10}Ti+Be_{12}Ti$ 层解理造成的。6# (850 °C/2 h)样品抗拉强度仅为 36.2 MPa,比 5# (830 °C/2 h)样品的更低,因此相较于 $Ti_2(Cu,Cr)_3$ 扩散层与其它 Ti-Cu 二元扩散层界面分离, Ti_3CuBe_5 危害大,这也意味着 Ti_3CuBe_5 脆性高。值得注意的是 Ti/CuCrZr 界面反应区也出现了三组元相 $TiCu_2Be$, $Ti_{2.5}CuBe$ 和 $TiCu_3Be$

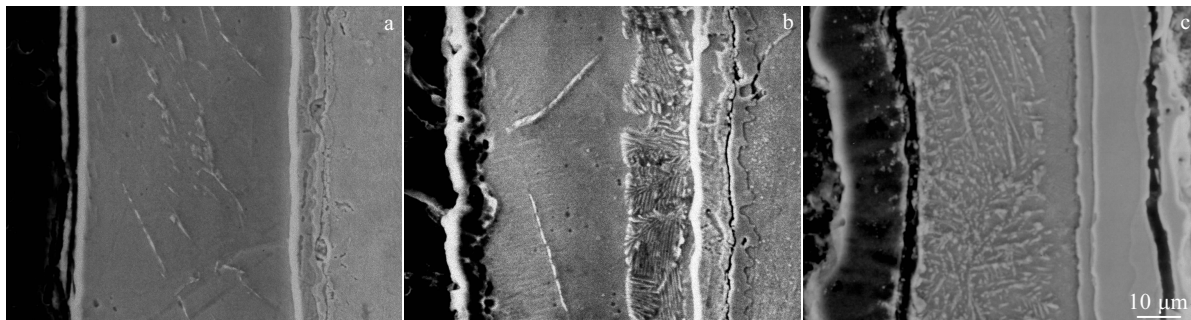


图 3 不同工艺 HIP 连接以 50 μm Ti 箔为中间层的 Be/CuCrZr 连接接头界面反应区的微裂纹

Fig.3 Cracks in interface diffusion zone of the Be/CuCrZr joints with 50 μm Ti interlayer bonded at different HIP parameters: (a) 1# (780 °C/2 h), (b) 3# (830 °C/0.5 h), and (c) 5# (850 °C/2 h)

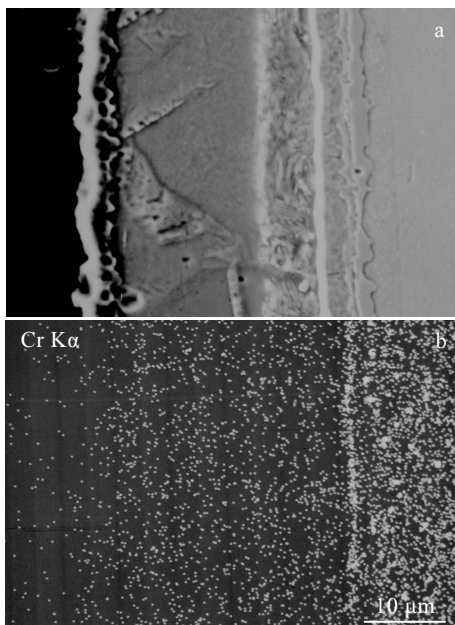


图 4 3#样品 (830 °C/0.5 h) HIP 连接接头组织 SEM 像和 Cr 元素面分布

Fig.4 SEM micrograph of 3# (830 °C/0.5 h) HIP bonded joint (a) and element Cr mapping (b)

层, 但这些三组元相不是样品断裂的原因。

3 结 论

1) 以 Ti 箔为中间层的 Be/CuCrZr 的高温 (780 °C~850 °C) HIP 连接, Be/Ti 界面最初生成 Be₁₂Ti 和 Be₁₀Ti 混合金属化合物层, 然后在 (Be₁₂Ti+Be₁₀Ti)/Ti 界面生成 Be₁₇Ti₂。Ti/CuCrZr 界面反应区, 最初生成 TiCu, Ti₃Cu₄ 和 TiCu₄, 然后在 Ti/TiCu 界面生成 Ti₂Cu, 在 Ti₃Cu₄/TiCu₄ 界面生成 Ti₂(Cu,Cr)₃。界面反应扩散的产

物和先后顺序符合通量-能量原则。

2) Be 在 Ti 中扩散速率大于 Cu 在 Ti 中的扩散速率。但 Be/Ti 界面反应区生成的高 Be 含量 Ti-Cu-Be 三组元相脆性高, 造成接头强度大幅度降低, 而 Ti/CuCrZr 界面反应区低 Be 含量的 Ti-Cu-Be 三组元相脆性低, 对连接强度的影响小。

3) HIP 连接工艺参数对以 Ti 箔为中间层的 Be/CuCrZr 样品接头性能存在明显影响。800 °C/2 h/130 MPa 连接接头抗拉强度最高, 为 122.8 MPa, 界面结合良好且无热裂纹, 断裂是由 Be/Ti 界面反应区 Be₁₂Ti+Be₁₀Ti 混合化合物层解理断裂造成的。

参考文献 References

[1] Goldberg A. *Atomic, Crystal, Elastic, Thermal, Nuclear, and Other Properties of Beryllium*, UCRL-TR-224850[R]. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, CA(USA), 2006

[2] Tomberlin T A. *Beryllium-A Unique Material in Nuclear Applications*, INEEL/CON-04-01869[R]. Idaho Falls: Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, ID (USA), 2004

[3] Sherlock P, Peacock A T, Rödiger M. *Fusion Engineering & Design*[J], 2007, 82(15-24): 1806

[4] Elio F, Ioki K, Utin Y et al. *Fusion Engineering & Design*[J], 2005, 75-79: 601

[5] Ma Rui(马 锐), Wang Yaohua(王耀华), Wu Jihong(吴继红) et al. *Journal of PLA University of Science and Technology, Natural Science Edition*(解放军理工大学学报, 自然科学版)[J], 2015, 16(2): 161

[6] Jacobson L A. *Joining Methods for Beryllium: A Survey*, DE86012000[R]. Livermore: Lawrence Livermore National

- Laboratory, CA(USA), 1986
- [7] Hill M A, Damkroger B K, Dixon R D *et al.* *Beryllium Weldability*, DE90014696[R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, NM(USA), 1990
- [8] Wang Xisheng(王锡胜), Zhang Pengcheng(张鹏程), Xian Xiaobing(鲜晓斌) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(12): 2161
- [9] Odegard B C, Cadden C H, Yang N Y C. *Fusion Engineering & Design*[J] 1998, 41(1-4): 63
- [10] Lorenzetto P, Cardella A, Daenner W *et al.* *Fusion Engineering & Design*[J], 2002, 61-62: 643
- [11] Ye Linsen(叶林森), Chen Jiming(谌继明), Xie Donghua(谢东华) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(1): 122
- [12] Gervash A, Mazul I, Yablokov N *et al.* *Fusion Technology*[J], 2000, 38(3): 277
- [13] Mazul I, Alekseev A, Belyakov V *et al.* *Fusion Engineering & Design*[J], 2012, 87(5-6): 437
- [14] Ioki K, Elio F, Barabash V *et al.* *Fusion Engineering & Design*[J], 2007, 82(15-24): 1774
- [15] Kuroda T, Hatano T, Enoeda M *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 258-263(4): 258
- [16] Sherlock P, Peacock A T, Callum A D M *et al.* *Fusion Engineering & Design*[J], 2005, 75: 377
- [17] Saint-Antonin F, Barberi D, Marois G L *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1998, 258-263(2): 1973
- [18] Park J Y, Choi B K, Park S Y *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82(15-24): 2497
- [19] Chen Guoliang(陈国良), Lin Junpin(林均品). *Physical Metallurgy for Ordered Intermetallic Compound Structural Material (有序金属间化合物结构材料物理金属学基础)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 118
- [20] He Peng(何鹏), Feng Jicai(冯吉才), Qian Yiyu(钱乙余) *et al.* *Transactions of China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2001, 22(1): 53
- [21] Okamoto H. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*[J], 2006, 27(5): 540
- [22] Kubaschewski O, Alcock C B. *Metallurgical Thermochemistry*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1979: 193
- [23] Murray J L. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1983, 4(1): 81
- [24] Li Jian(李见). *Foundation of Materials Sciences(材料科学基础)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 353
- [25] Zhang Xiaozhong(章晓中). *Electron Microscopy and Analysis(电子显微分析术)*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 221

Microstructure Evolution and Fracture Modes of Be/CuCrZr Joints by Hot Isostatics Pressing Bonding at High Temperature

Li Feng¹, Li Zhinian¹, Zhong Jingming¹, Wang Zhanhong¹, He Lijun², Xu Demei¹

(1. State Key Laboratory for Special Rare Metal Materials, Northwest Rare Metal Materials Research Institute Ningxia Co., Ltd, Shizuishan 753000, China)

(2. Key Laboratory of Ningxia for Photovoltaic Material, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Microstructure evolution and fracture modes of Be/CuCrZr joints with 50 μm Ti interlayer by hot isostatics pressing bonding at high temperature (780~850 $^{\circ}\text{C}$) for different time (0.5~2 h) were studied by EPMA. The results show that forming process of intermetallic compounds at Be/Ti and Ti/CuCrZr interfaces conforms to Flux-Energy law. The diffusion rate of Be in Ti is greater than that of Cu in Ti. But the Ti-Cu-Be ternary intermetallic compound with high Be content formed in the Be/Ti interface reaction zone is very brittle, which causes the property deterioration of the Be/CuCrZr joint. By contrast, the Ti-Cu-Be ternary intermetallic compounds with low Be content formed in the Ti/CuCrZr interface reaction zone have relatively little influence on Be/CuCrZr joint properties. HIP conditions affect significantly Be/CuCrZr joint properties. The Be/CuCrZr joint bonded by HIP under the condition of 800 $^{\circ}\text{C}$, 2 h and 130 MPa possesses optimum properties, and its tensile strength is up to 122.8 MPa. The joint exhibits the good bonding interface without hot cracks, and the fracture of the joint is caused by cleavage fracture of $\text{Be}_{12}\text{Ti}+\text{Be}_{10}\text{Ti}$ mixed intermetallic compound layer.

Key words: beryllium; CuCrZr; hot isostatics pressing bonding; microstructure evolution; fracture modes