

钼/镍复合中间层真空扩散连接钼与钢

杨宗辉^{1,2}, 沈以赴³, 初雅杰^{1,2}, 成家林^{1,2}, 李晓泉^{1,2}

(1. 南京工程学院, 南京, 211167; 2. 南京工程学院, 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 南京, 211167;
3. 南京航空航天大学, 南京, 211067)

摘要: 以钼粉/镍箔为复合中间层, 采用 800, 900 和 1 000 °C 等三种连接温度, 加压 10 MPa 并保温 120 min 的工艺条件, 对钼/钢真空扩散连接. 研究了接头的微观组织、成分分布、力学性能及断口特征. 结果表明, 连接温度为 800 °C 和 900 °C 时, 钼/中间层界面金属间化合物生成很少, 对应接头抗剪强度分别为 186 MPa 和 172 MPa, 断口均位于钼母材中近界面的位置, 为典型解理断裂形貌; 当连接温度升至 1 000 °C 时, 钼/中间层界面生成厚度小于 2 μm 的连续金属间化合物层, 接头抗剪强度降至 115 MPa, 断裂也发生在钼母材中近界面的位置, 断口大部分区域为沿晶断裂特征.

关键词: 钼; 钼; 连接; 抗剪强度

中图分类号: TG 457.1

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20190823003

0 序言

钼具有低活性、高熔点和高原子序数等优点, 被选做为高通量核聚变堆中氦冷型偏滤器的面向等离子体材料^[1-2]. 受限于钼硬度高和低温 (< 600 °C) 脆性大的缺点, 氦冷型偏滤器组元采用全钼结构不仅难以加工, 而且使用不安全, 目前采用钼/钢复合结构来制造氦冷型偏滤器组元, 其中钼与钢的高质量连接是其制造的关键技术^[3].

钼/钢连接所采用的方法主要为钎焊^[4-5]与扩散焊. 相对钎焊, 扩散焊因连接温度较低且容易保证接头耐热性能而日益受到中外研究者的重视^[6-7]. 钼/钢扩散焊的关键在于中间层的选择与设计, 目前, 钼/钢扩散焊中间层以单层纯金属为主, 如镍、钛、铌、钒等^[8-11]. 其中镍由于屈服强度较低, 有利于缓解接头热应力, 并易于实现接头全焊合, 被较早选做为钼/钢连接中间层, 但镍层与钼母材容易形成较厚的界面 W-Ni 金属间化合物层. 设计钼/镍叠层复合中间层可以避免这个问题, 但镍与钒连接界面形成更厚的 V-Ni 金属间化合物层^[12], 较厚且连续的界面金属间化合物层对异种材料接头性能有

着非常不利的影响^[13-14].

文中设计钼粉/镍箔复合中间层来扩散连接钼与钢, 利用钼与钼良好的化学亲和力在连接初始阶段形成界面冶金结合, 再利用连接过程中钼粉与镍箔互扩散形成的钼-镍合金层抑制界面金属间化合物的形成.

1 试验方法

试验所用母材为 99.95% 的纯钼 (W) 与 0Cr13Al 钢, 两者均线切割加工成 $\phi 8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱体. 镍箔为 99.9% 的纯镍, 厚 300 μm, 线切割加工成 $\phi 8 \text{ mm}$ 的圆片. 钼粉粒径小于 2 μm, 纯度 99.5%. 连接前, 母材及镍箔连接端面均打磨至 1 200 号金相砂纸, 然后在丙酮中超声清洗 15 min. 用酒精把钼粉调成糊状后均匀涂覆在镍箔的一个表面上, 采用精度 0.1 mg 的分析天平称重涂覆层钼粉的质量, 试验试样的涂覆层钼粉质量控制 0.4 ~ 0.6 mg. 从上至下按钼/钼粉/镍箔/0Cr13Al 钢组装好的连接试样置入 ZRYS1500 真空热压炉中, 进行真空固相扩散连接.

连接温度分别采用 800, 900 和 1 000 °C. 为了充分了解钼母材/中间层的反应特征, 均采用 120 min 长保温时间. 以 10 °C/min 的速率升至连接温度后保温, 保温结束后, 试样随炉冷却. 连接压力 10 MPa,

收稿日期: 2019-08-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51401104); 江苏省重点研发项目 (BE2017168); 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室开放基金 (ASMA201908); 南京工程学院教师境外研修资助项目; 江苏高校优秀科技创新团队.

真空度优于 2×10^{-3} 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析及成分线扫描分析.线切割加工出 $12 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的剪切试样,在自制模具中^[15],用拉剪法在 CMT-5105 电子万能试验机上进行静载剪切试验,剪切速度 1 mm/min .抗剪强度取相同工艺下 3 个试样的抗剪强度平均值.剪断后,用扫描电镜及其附带的能谱仪对断口进行分析.

2 试验结果与分析

2.1 结合区显微组织

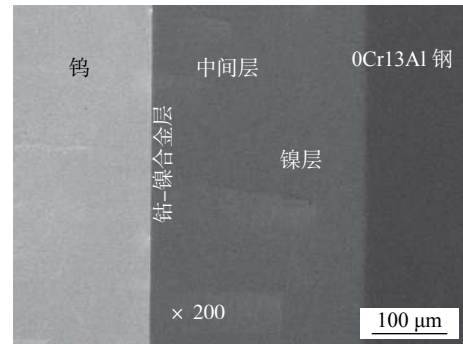
图 1 为钨/钢接头整体结构及不同连接温度对应的接头钨/钴-镍合金层界面微观组织.如图 1a 所示,钨/钢接头由钨母材、中间层和钢母材组成,接头中两个异质界面为钨母材/钴-镍合金层界面及镍层/钢母材界面,其中钴-镍合金层由钴粉与镍箔互扩散形成.三种连接温度下,镍层/钢母材界面均不存在连接难度,文中主要针对接头中钨/钴-镍合金层界面进行分析研究.

不同连接温度下,钨/钴-镍合金层界面 (以下简称界面) 有明显区别. 800°C 对应的界面金属间化合物很少,如图 1b 所示, 900°C 对应的界面金属间化合物开始增多,但也只是在钨母材表面断续生成高度不超过 $0.5 \mu\text{m}$ 的锯齿状金属间化合物突起,如图 1c 所示.当连接温度升至 1000°C 后,界面生成连续的厚 $0.8 \sim 2 \mu\text{m}$ 的金属间化合物层,如图 1d 所示.

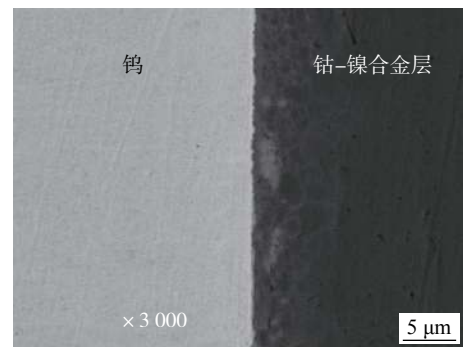
图 2 为连接温度 900°C 和 1000°C 对应的钨/钢接头中钨/钴-镍合金层界面成分线扫描.对于 900°C 界面,Co 元素明显扩散进入钨母材,但扩散距离很短,不超过 $1 \mu\text{m}$.钴-镍合金层中沿离开界面的方向,Co 元素含量因扩散进入的 W 元素逐渐减少而升高. W 元素在钴-镍合金层中的扩散距离超过 $4 \mu\text{m}$.对于 1000°C 对应的界面,Co, Ni 元素扩散进入钨母材的距离也只有 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,而 W 元素扩散进入钴-镍合金层的距离超过 $10 \mu\text{m}$,这说明在界面元素互扩散过程中,Co, Ni 元素向钨母材扩散非常困难,但 W 元素向钴-镍合金层扩散相对容易.

2.2 界面组织形成分析

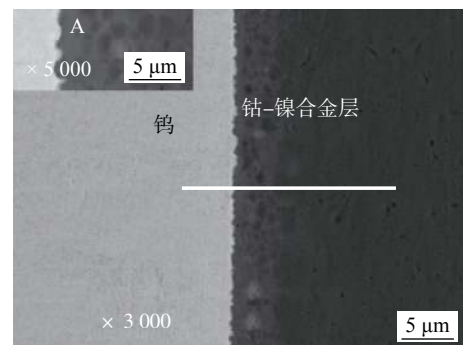
连接过程中,钨母材与其紧密接触的钴粉开始



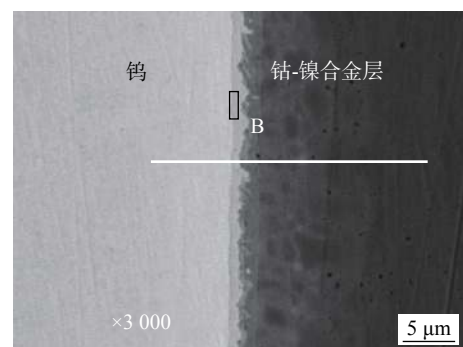
(a) 钨/钢接头整体结构



(b) 800°C



(c) 900°C



(d) 1000°C

图 1 钨/钢接头整体结构及不同连接温度对应的接头钨/钴-镍合金层界面微观组织

Fig. 1 SEM micrographs of the joint and the interfaces of tungsten/Co-Ni interlayer formed at different bonding temperature. (a) whole structure of tungsten/steel joint; (b) 800°C ; (c) 900°C ; (d) 1000°C

互扩散,但 Co 原子扩散进入钨母材的距离很有限,主要以 W 原子扩散进入钴中为主.与此同时,固态

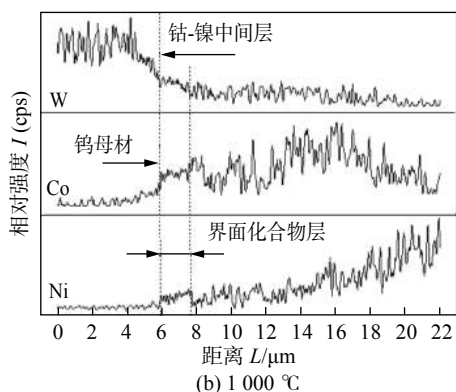
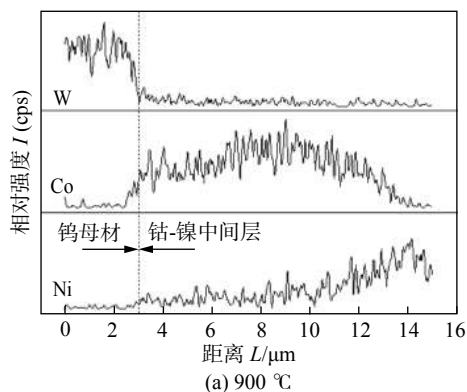


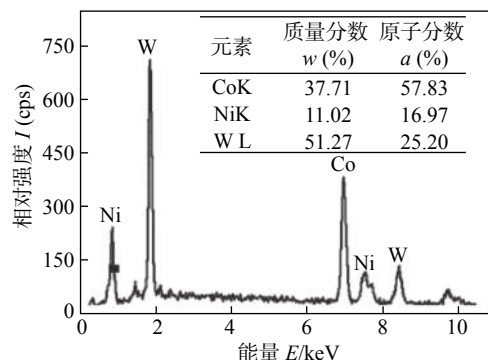
图 2 不同连接温度对应的钨/钢接头中钨/钴-镍合金层界面成分线扫描

Fig. 2 Element line scanning of the tungsten/Co-Ni interlayer interfaces formed at bonding temperature. (a) 900 °C; (b) 1 000 °C

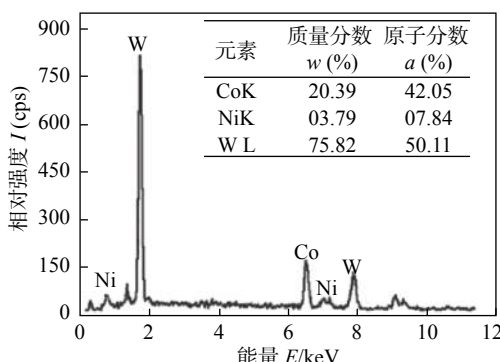
下能无限互溶的 Ni, Co 原子在钴粉和镍箔之间互扩散, 逐渐在钨母材表面附近形成钴-镍合金层, 钨/钴粉界面变成钨/钴-镍合金层界面。当钴-镍合金层的 W 元素达到一定含量后, 界面开始生成 Co-W 及 Ni-W 金属间化合物。

从 Co-W 及 Ni-W 二元合金相图可知, Co-W 能生成 Co_3W 与 Co_7W_6 , Ni-W 能生成 Ni_4W , NiW 与 NiW_2 。根据反应扩散理论, 三元系反应扩散层不会出现三相共存区。因此, 每种连接温度下的界面金属间化合物层最多同时含有 Co_3W 与 Co_7W_6 中的一种和 Ni_4W , NiW 与 NiW_2 中的一种。图 3 为不同连接温度对应的钨/钢接头中钨/钴-镍合金层界面金属间化合物的 EDS 微区成分分析, 虽然不能据此推断界面化合物的具体构成, 但从 W 原子的含量由 25.20% 升至 50.11% 可知, 界面化合物层由连接温度 900 °C 对应的较低 W 原子含量化合物构成演变为连接温度 1 000 °C 对应的高 W 原子含量化合物构成。

三种连接温度下, 界面金属间化合物生成量均很少, 特别是 800 °C 和 900 °C 对应的界面金属间化合物只是局部微量生成。文献 [8] 以纯镍为中间



(a) 900 °C (分析位置为图 1 中微区 A)



(b) 1 000 °C (分析位置为图 1 中微区 B)

图 3 不同连接温度对应的钨/钢接头中钨/钴-镍合金层界面金属间化合物的 EDS 微区成分分析

Fig. 3 EDS composition analysis of tungsten/Co-Ni interlayer interfacial intermetallic compounds formed at different bonding temperature. (a) 900 °C; (b) 1 000 °C

层连接钨与钢, 900 °C 保温 120 min, 接头中钨/镍界面生成的连续金属间化合物厚度超过 2.5 μm。可见, 相对纯镍, 钴-镍合金能较好的抑制钨母材/中间层界面金属间化合物的形成, 其原因可能有两个: 其一, W 原子与 Co-Ni 固溶体生成 Co-W 金属间化合物时的形核、长大需要 Ni 原子协调扩散, 消耗能量更多。同理, 界面生成 Ni-W 金属间化合物时也需消耗更多能量。其二, 一种金属间化合物在界面短时间生长后, 其生长前沿的成分起伏变成有利于另一种金属间化合物的生长, 又需重新形核。Co-W 金属间化合物为六方结构, 而 Ni-W 金属间化合物为体心正方和简单斜方结构, 不同成分与晶体结构的金属间化合物交互形成需要消耗更多能量, 抑制了界面金属间化合物的生长速度。

2.3 接头力学性能及断口分析

800, 900 及 1 000 °C 等三种连接温度下, 接头抗剪强度分别为 186 ± 10 , 172 ± 8 和 115 ± 12 MPa。三种连接温度对应接头的断裂都发生在钨母材与钴-镍合金层的结合区域。图 4 为不同连接温度

下接头断口形貌. 连接温度 800, 900 和 1 000 °C 对应接头的断裂均发生在靠近钨/钽-镍合金层界面的钨母材中, 但断口形貌特征有明显不同. 连接温度 800 °C 和 900 °C 对应接头的剪切断口形貌如图 4a, 4b 所示, 均为钨母材高强断裂时对应的解理断裂形貌特征. 而连接温度 1 000 °C 对应的接头剪切断口如图 4c 所示, 大部分区域为晶间断裂, 小部分区域为解理断裂. 连接温度 1 000 °C 下的断口特征和较大的接头界面残余热应力有关.

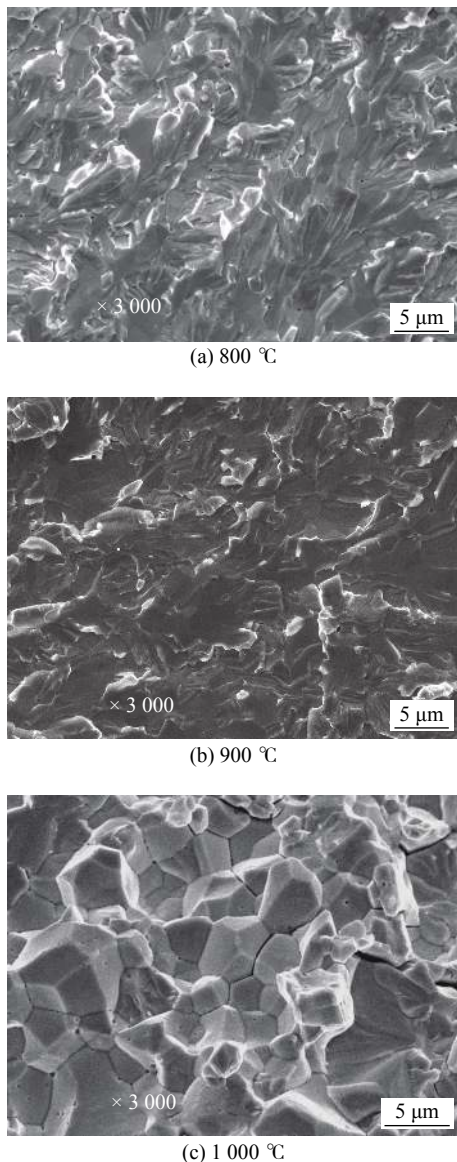


图 4 不同连接温度下的接头剪切断口形貌 (钨侧)
Fig. 4 Fractographs of the joints (tungsten side) bonded at different bounding temperature. (a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1 000 °C

对于异种材料扩散焊接头, 当一种材料的厚度远大于另一种材料时, 接头界面残余热应力可据式 (1) 计算^[16], 即

$$\sigma = \Delta T \cdot \Delta \alpha \cdot E_{\text{thin}} \quad (1)$$

式中: σ 为异种材料扩散焊接头界面残余热应力; ΔT 为连接温度到室温的温差; $\Delta \alpha$ 异种材料的线膨胀系数差; E_{thin} 为薄层材料的弹性模量.

金属间化合物通常具有高的弹性模量, 如果其线膨胀系数和钨相差较大, 在近 1 000 °C 的温差下, 会产生很大的接头界面残余热应力. 界面残余热应力一方面和剪切应力相叠加, 降低接头连接强度; 另一方面导致近界面的钨母材晶界因产生裂纹源而弱化, 进一步降低接头强度, 并使断口呈现出大面积的沿晶断裂特征.

3 结论

(1) 以钽粉/镍箔为复合中间层, 实现了钨与 0Cr13Al 钢真空固相扩散连接. 在连接温度为 800 °C 和 900 °C 时, 钨/钽-镍合金层界面金属间化合物生成很少; 当连接温度升至 1 000 °C 时, 界面生成厚度小于 2 μm 的连续金属间化合物层.

(2) 试验条件下, 随着连接温度升高, 接头强度下降、断口特征发生变化, 但断裂均发生近钨/钽-镍合金层界面的钨母材中. 连接温度 800 °C 和 900 °C 对应的接头强度高, 分别为 186 MPa 和 172 MPa, 断口为解理断裂形貌; 连接温度 1 000 °C 对应的接头强度降至 115 MPa, 断口主要呈现为沿晶断裂特征.

参考文献

- [1] Ezato K, Suzuki S, Seki Y, *et al.* Progress of ITER full tungsten divertor technology qualification in Japan[J]. *Fusion Engineering & Design*, 2015, 98–99(10): 1281 – 1284.
- [2] Jaksic N, Greuner H, Herrmann A, *et al.* Results of high heat flux tests and structural analysis of the new solid tungsten divertor tile for ASDEX upgrade[J]. *Fusion Engineering & Design*, 2015, 98–99(10): 1333 – 1336.
- [3] Norajitra P, Antusch S, Giniyatulin R, *et al.* Current state-of-the-art manufacturing technology for He-cooled divertor finger[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 417(1): 468 – 471.
- [4] Munez C J, Garrido M A, Rams J, *et al.* Experimental study of W-eurofer laser brazing for divertor application[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 418(1–3): 239 – 248.
- [5] Oono Naoko, Noh Sanghoon, Iwata Noriyuki, *et al.* Microstructures of brazed and solid-state diffusion bonded joints of tungsten with oxide dispersion strengthened steel[J]. *Journal of Nuclear*

- Materials, 2011, 417(1-3): 253 - 256.
- [6] 刘坤, 李亚江, 王娟. Super-Ni 叠层复合材料与钛合金过渡液相扩散焊界面组织特征 [J]. 焊接学报, 2018, 39(6): 57 - 60.
- Liu Kun, Li Yajiang, Wang Juan. Interfacial microstructure of transient liquid phase diffusion bonding joint of Super-Ni laminated composites to titanium alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(6): 57 - 60.
- [7] 魏红梅, 李万青, 何鹏, 等. $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Ti}/\text{Ti}_2\text{AlNb}$ 扩散连接工艺及性能 [J]. 焊接学报, 2015, 36(4): 5 - 8.
- Wei Hongmei, Li Wanqing, He Peng, *et al.* Technology and properties of $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Ti}/\text{Ti}_2\text{AlNb}$ diffusion welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(4): 5 - 8.
- [8] Zhong Z H, Hinoki T, Kohyama A. Effect of holding time on the microstructure and strength of tungsten/ferritic steel joints diffusion bonded with a nickel interlayer[J]. Materials Science & Engineering A, 2009, 518: 167 - 173.
- [9] Zhong Z H, Hinoki T, Nozawa T, *et al.* Microstructure and mechanical properties of diffusion bonded joints between tungsten and F82H steel using a titanium interlayer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489(2): 545 - 551.
- [10] Basuki W W, Aktaa J. Investigation of tungsten/EU-UROFER97 diffusion bonding using Nb interlayer[J]. Fusion Engineering and Design, 2011, 86(9-11): 2585 - 2588.
- [11] Basuki W W, Aktaa J. Process optimization for diffusion bonding of tungsten with EUROFER97 using a vanadium interlayer[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 459(2): 217 - 224.
- [12] 马运柱, 刘昊阳, 刘文胜, 等. 钨/镍复合中间层扩散焊接钨与钢的界面结构及力学性能 [J]. 焊接学报, 2014, 35(12): 1 - 6.
- Ma Yunzhu, Liu Haoyang, Liu Wensheng, *et al.* Microstructure and mechanical properties of diffusion bonded joint between tungsten and ferritic steel using vanadium/nickel composite interlayer[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(12): 1 - 6.
- [13] Awais A, Dong H G, Xia Y Q, *et al.* Lap joining Al5052 to Ti6Al4V by GTAW with Al Si5 filler wire[J]. China Welding, 2019, 28(2): 15 - 23.
- [14] Zhang Y F, Zhang H, Zhu Z Q, *et al.* Microstructure, properties and first principles calculation of titanium alloy/steel by Nd: YAG laser self-fluxing welding[J]. China Welding, 2018, 27(3): 1 - 10.
- [15] 杨宗辉, 沈以赴, 李晓泉. 自生成钨基高密度合金中间层的钨/钢真空扩散连接 [J]. 机械工程学报, 2013, 49(4): 58 - 63.
- Yang Zonghui, Shen Yifu, Li Xiaoquan. Diffusion bonding tungsten to steel in vacuum with tungsten heavy alloy interlayer formed on tungsten surface[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(4): 58 - 63.
- [16] 方洪渊, 冯吉才. 材料连接过程中的界面行为 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.

第一作者简介: 杨宗辉, 1977 年出生, 博士, 副教授; 主要从事材料焊接性及异种材料连接研究; 已发表论文 10 余篇; Email: yzh@njit.edu.cn.

(编辑: 曲畅)