

V4Cr4Ti 合金和 RAFM 钢的热等静压扩散连接 及其界面特性

张启航¹, 李佳霖¹, 谌继明¹, 王长浩¹, 杨波¹, 张弛²

(1. 核工业西南物理研究院, 成都, 610041; 2. 清华大学, 北京, 100084)

摘要: 低活化铁素体/马氏体 (reduced activation ferritic/martensitic, RAFM) 钢及钒合金被认为是未来核聚变反应堆第一壁的候选结构材料, 性能各有优劣, 可满足近中期应用要求. 采用热等静压技术在温度 800 °C、等静压压强 150 MPa 和保温时间 2 h 下实现 V4Cr4Ti 合金和 CLF-1 钢的固态扩散连接, 对其界面微观组织、元素扩散特征以及抗剪强度进行了分析. 结果表明, CLF-1 钢在距离连接界面 120 μm 区域内出现脱碳层, 而 V4Cr4Ti 合金侧存在宽度约 1.5 μm 的高硬脆碳化物层; V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢连接界面无缺陷, 接头室温抗剪强度最高达 238 MPa. 断口分析表明, 断裂发生于靠近 V4Cr4Ti 合金侧的高硬脆碳化物层, 断口表现出整体韧性, 局部脆性断裂的特征.

创新点: (1) 国内首次开展 CLF-1 钢和 V4Cr4Ti 合金的热等静压扩散连接技术研究.

(2) 在温度 800 °C、等静压压强 150 MPa 和保温时间 2 h 的热等静压参数下可实现两种材料高强可靠连接.

关键词: 热等静压; 钒合金; 低活化铁素体/马氏体钢; 界面特性

中图分类号: TG 456.9 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20211119002

0 序言

低活化铁素体/马氏体 (reduced activation ferritic/martensitic, RAFM) 钢和钒合金是未来聚变堆的近中期候选结构材料^[1]. RAFM 钢经过各国长期大量的研究, 已经具有丰富的性能数据和多种类型, 如美国的 9Cr2WVTa、欧盟的 Eurofer97、日本的 F82H、中国的 CLAM 以及 CLF-1 系列钢种^[2]. RAFM 钢由于其在中子辐照下具有固有几何稳定性、优良的热导率以及抗辐照损伤等特性, 作为结构材料而大量运用. RAFM 钢受限于高温蠕变强度, 其工作温度上限大约为 550 °C^[3].

钒合金作为聚变堆结构材料的研究历史可追溯到 20 世纪 60 年代. 与其它结构材料相比, 钒合金具有更低的活化特性、更加优良的高温性能以及低温韧性^[4-5]. 相比于 RAFM 钢, 钒合金具有更高的工作温度上限, 其典型工作温区为 400 ~ 700 °C. 不仅如此, 钒合金与液态金属具有良好的相容性, 这

为液态金属冷却型堆型的设计提供了理论基础, 特别是液锂型的堆型设计, 有望实现氚自持^[6].

针对聚变堆包层不同部位的工况设计要求, 可分别使用钒合金和 RAFM 钢以满足其综合性能要求, 如承受高中子辐照剂量的第一壁部件可使用钒合金, 而与其连接的结构支撑、冷却流道等部件可使用 RAFM 钢^[7-8]. 为确保部件的连接强度、结构完整性以及良好的传热性能, 需要二者之间实现大面积无缝连接. 目前, 能够实现钒合金和 RAFM 钢等异种金属大面积连接的方法主要有钎焊、真空热压焊以及热等静压扩散连接. 钎焊的焊接温度高, 易导致基材性能受损, 且多采用高活性的钎料, 不适用于聚变堆结构材料^[7-9]. 真空热压焊受限于工件结构, 外界施压有限^[10-11]. 热等静压扩散连接可在低温高压下实现复杂工件的连接, 致密化母材, 消除缺陷, 提升材料的综合性能^[12], 有望成为钒合金与 RAFM 钢的大面积可靠连接的主流方法. 冷邦义等人^[13]利用热等静压技术实现 V4Cr4Ti 合金/HR2 钢的连接, 但连接强度较低 (最高 39 MPa), 难以满足工程设计要求. 文中通过热等静压技术实现 V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢的直接连接, 得到较高强度的接头, 并对连接界面的微观组织与元素扩散特

征进行了综合分析.

1 试验方法

采用核工业西南物理研究院自主研制的 V4Cr4Ti

合金、CLF-1 钢^[14-15]和纯钒(99.9%, 质量分数)作为试验材料. V4Cr4Ti 合金及纯钒经轧制退火后得到 3 mm 厚的板材, CLF-1 钢经 980 °C × 45 min 正火 + 740 °C × 90 min 回火处理^[15], 各材料的化学成分如表 1~表 3 所示.

表 1 V4Cr4Ti 合金的化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of the V4Cr4Ti alloy

Cr	Ti	Si	O	C	Al	V
3.81	3.92	0.059	0.027	0.013	0.010	余量

表 2 CLF-1 钢的化学成分(质量分数, %)
Table 2 Chemical compositions of the CLF-1 steel

Cr	W	Mn	V	Ta	C	Fe
8.62	1.49	0.570	0.280	0.140	0.092	余量

表 3 纯钒的化学成分(质量分数, %)
Table 3 Chemical compositions of the pure vanadium

O	Al	N	Fe	Mo	C	H	V
0.040	0.016	0.014	0.012	0.0082	0.005	0.004	余量

采用电火花切割方法分别将 V4Cr4Ti 合金、CLF-1 钢、纯钒加工成 $\phi 30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆片, 并打磨至表面光亮, 粗糙度 $R_a \leq 0.8 \mu\text{m}$. V4Cr4Ti 合金、纯钒圆片采用 20% HNO_3 酸液清洗去除表面氧化层, 待表面呈现光亮金属光泽后, 使用 Na_2CO_3 溶液中和 HNO_3 酸液. CLF-1 钢以及热等静压扩散连接用的包套材料经除油除锈清洗后, 与 V4Cr4Ti 合金、纯钒一同放入丙酮进行超声波清洗且脱水 15 min. 所有材料在真空炉中烘烤除气, 待炉温降至 50 °C 以下后取出, 装入包套, 氦检漏合格后再次烘烤排气, 直至包套内气压低于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. 最后夹封包套抽气管, 置入 QIH-9 钼丝发热型热等静压机中进行扩散连接. 热等静压工艺参数如表 4 所示, 材料装配及剪切试样设计示意图如图 1 所示, 图 1a 为连接件装配. 垫块的作用是规避材料在包套焊接时的热温影响, 防止材料氧化.

表 4 热等静压工艺参数
Table 4 Parameters of hot isostatic pressing process

温度 $T/^\circ\text{C}$	等静压压强 P/MPa	保温时间 t/h	降温速率 $R/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$
800	150	2	≤ 6

采用 ZEISS Axio Observer. A1m 型金相显微镜观察焊接界面附近微观组织, 金相腐蚀液体积比为 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:8$ 的混合酸液. 采用 ZEISS

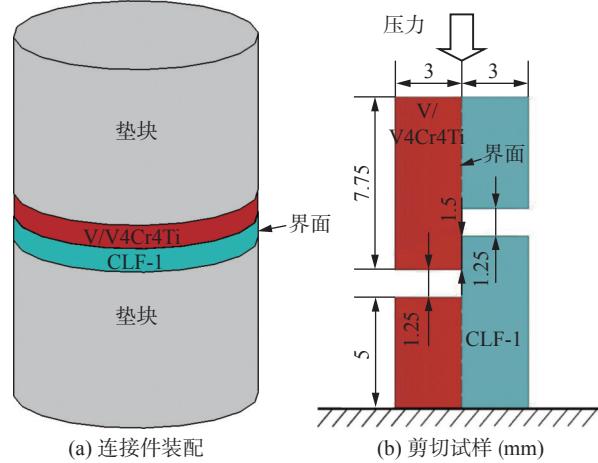


图 1 材料装配及剪切试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of material assembly and shear sample. (a) material assembly; (b) shear sample (mm)

Sigma HD 型场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 及 HKL Channel 5 型电子背散射衍射仪 (electron backscattered diffraction, EBSD) 观察焊接界面、剪切断口的形貌, 元素定性分析及晶粒晶界特性. 采用 IE 250X-MAX 50 型能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 以及 JXA8230 型电子探针显微分析仪 (electron-probe microanalyzer, EPMA) 分析元素分布. 采用 G200 型纳米压痕仪测试连接界面硬度, 硬度试

验压入深度为 200 nm。按照标 ISO 14577-1-2015 《Metallic materials—Instrumented indentation test for hardness and materials parameters—Part 1: Test method》采用安装 DBSL-10t 型传感器的电子万能试验机测试界面的抗剪强度, 剪切试样为非标准试样, 设计尺寸如图 1b 所示。外形尺寸为 14 mm × 6 mm × 6 mm, 中心连接处为剪切受力面, 尺寸为 6 mm × 1.5 mm。剪切试验采用压缩加载方式, 剪切加载位移速率 0.04 mm/min。

2 试验结果与讨论

2.1 界面微观形貌

图 2 为 V4Cr4Ti(V)/CLF-1 钢界面微观组织形貌。图 2a 为 V4Cr4Ti 合金与 CLF-1 钢界面区的微观组织形貌。从图 2a 可以看出, 界面连接良好, 无裂纹, 界面附近能明显观察到 4 种不同尺寸、形状的金相组织。图中左侧为 CLF-1 钢, 右侧为 V4Cr4Ti 合金, 在近界面处(2 区)能观察到宽度约 120 μm 的粗大晶粒区域, 这与 Basuki 等人^[10]报道的结果类似。推测该区域已经转化为铁素体组织, 并发生了显著的再结晶晶粒长大, 而在左侧远离界面处

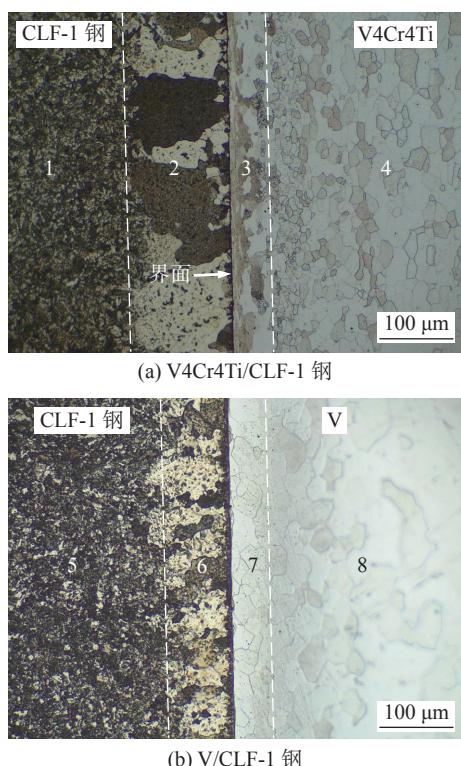


图 2 V4Cr4Ti(V)/CLF-1 钢界面微观组织形貌

Fig. 2 Microstructure morphology of V4Cr4Ti(V)/CLF-1 steel interface. (a) V4Cr4Ti/CLF-1 steel; (b) V/CLF-1 steel

(1 区)则保留了完整的马氏体组织。右侧的 V4Cr4Ti 合金近界面处(3 区)为拉长的 V4Cr4Ti 合金晶粒区, 宽度约 50 μm。CLF-1 钢和 V4Cr4Ti 合金机械加工表面存在微观不平整性, 在热等静压的初始阶段, 二者间只能实现有限接触, 界面接触区域将承受垂直于界面方向的巨大单向压应力, 相互挤压, 使得近界面处材料晶粒平行于界面发生变形, 在截面上表现为拉长的晶粒; 而在远端(4 区)则保留了正常 V4Cr4Ti 合金晶粒形态。图 2b 为纯钒作为中间过渡层微观组织形貌, 可以看到 CLF-1 钢侧的大晶粒区域宽度相比于使用 V4Cr4Ti 合金时更窄(6 区), 大约为 80 μm; 在纯钒侧(7 区)观察到相对于基体(8 区)为更细小的等轴晶粒区, 这是由于界面附近纯钒形变组织在温度 800 °C 下发生再结晶所致。由于 V4Cr4Ti 合金的完全再结晶温度较纯钒的高, 为 900 °C^[16], 其界面形变组织在该温度下无法发生再结晶而得以保留。

为验证 V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢界面区的晶粒特性, 对其进行 EBSD 观测, 其结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, CLF-1 钢侧的晶粒粗大, 取向随机; V4Cr4Ti 合金侧的晶粒细长且长轴方向平行于界面, 取向较为统一, 与金相观察到的结果一致。

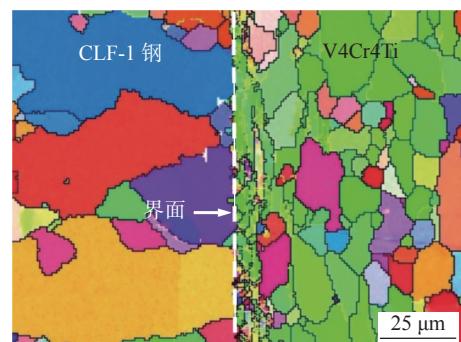


图 3 V4Cr4Ti/CLF-1 钢界面 EBSD 分析
Fig. 3 EBSD of V4Cr4Ti/CLF-1 steel interface

为进一步分析界面的微观组织及成分分布, 对 V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢界面进行了 EPMA 观察, 其结果如图 4 所示。从图 4 观察发现, 在扩散界面处有一层颜色较深的黑色区域。EPMA 面扫描(图 4a 红色框 A 区域)结果表明, 这层黑色区域有 C 元素富集, 宽度约 1.5 μm, 主要偏聚于 V4Cr4Ti 合金侧。Fe, V 元素相互扩散深度达到 1 μm 左右, 如图 4b 所示, 从左到右依次为 Fe, V, C 和 Ti 4 种元素相同区域的 EPMA 成分分布。由于 CLF-1 钢侧的 C 含量相比于 V4Cr4Ti 合金侧更高, 而 V4Cr4Ti 合金中的 V 与 Ti 元素对 C 元素有较强的化学亲和力,

力, 致使 CLF-1 钢内的 C 元素向 V4Cr4Ti 合金扩散, 并聚集在近界面处, 使得近界面处的 CLF-1 钢侧形成相对较宽的脱碳层, 而在 V4Cr4Ti 合金侧则形成了较窄的富集层。脱碳层加速了 CLF-1 钢向铁素体组织转变和再结晶晶粒的长大, 形成界面 CLF-1 钢侧的粗大铁素体晶粒组织。

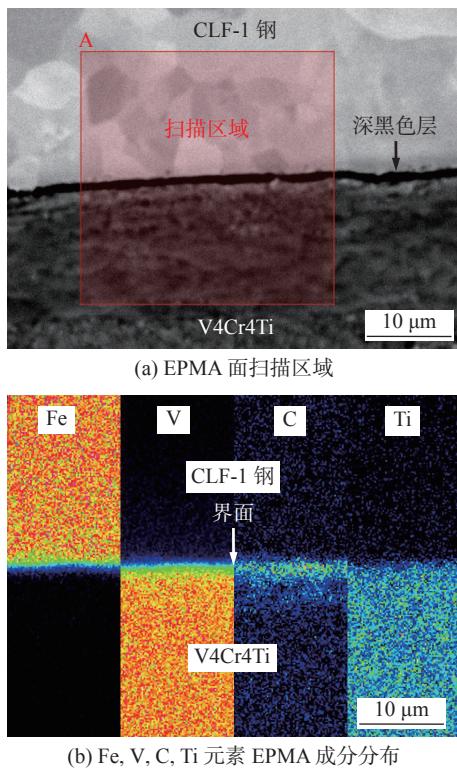


图 4 V4Cr4Ti/CLF-1 界面 EPMA 分析

Fig. 4 EPMA analysis of V4Cr4Ti/CLF-1 steel interface.
(a) EPMA observation area; (b) EPMA composition distribution of Fe, V, C, Ti elements

2.2 界面硬度测试

纳米压痕测试从 CLF-1 钢侧开始并穿过界面, 图 5 为 V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢连接界面区的纳米压痕硬度测试结果。连接界面中间处硬度最高, 达到

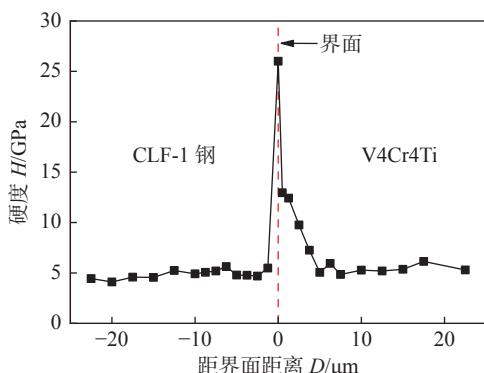


图 5 V4Cr4Ti/CLF-1 钢界面区的硬度

Fig. 5 Hardness of V4Cr4Ti/CLF-1 steel interfacial area

25 GPa 以上。在 V4Cr4Ti 合金一侧, 随着测试点远离界面, 硬度逐渐降低至稳定, 这与 C 元素沿界面附近的分布趋势具有密切的联系 (图 4b), 特别是在 V4Cr4Ti 合金侧呈正相关的关系。结合 V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢界面成分分析, 界面处的 V4Cr4Ti 合金侧可能形成了碳化物, 而一般在金属中加入碳化物能够显著提高材料的硬度, 同时较高的硬度值还与 C 元素富集引发更强的固溶强化相关。因此, V4Cr4Ti 合金侧 C 元素富集的区域表现出较高的硬度值, 而随着 C 含量在 V4Cr4Ti 合金侧的递减, 测量所得硬度值也随之逐渐降低, 直至达到 V4Cr4Ti 合金基材硬度水平。

2.3 界面剪切断口特征

图 6 为 V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢接头的室温剪切应力-应变曲线。1 号试样在剪切应力加载至 238 MPa 时发生断裂, 剪切断口表现出整体韧性、局部脆性断裂特征。图 7 为 V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢连接界面的剪切断口形貌。CLF-1 钢侧断口呈现出沿受力方向平行排列的涟波状凸起断口形貌, 是较为明显的韧性断裂特征, 如图 7a 所示。在图 7b 中发现了沿垂直于剪切方向扩展的“弧形”裂纹, 裂纹长度约为 5~15 μm, 宽度约为 0.1 μm, 仅分布在表面较浅的部分区域。V4Cr4Ti 合金侧断口与此相对应, 断裂表面有明显的涟波状断口形貌, 连接处在失稳断裂前, 发生了明显的塑性变形, 如图 7d 所示。然而, 在图 7e 中发现了部分区域出现解理断裂台阶以及河流状花样, 为典型的脆性断裂特征。

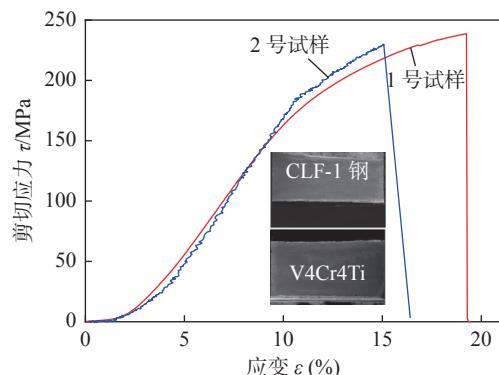


图 6 V4Cr4Ti/CLF-1 钢接头的室温剪切应力-应变曲线
Fig. 6 Stress-strain curves of V4Cr4Ti/CLF-1 steel joint tested at room temperature

对两个断面进行 EDS 成分分析发现, 在 CLF-1 钢侧断面, Fe 与 V 元素的聚集区交错互补, 与其表面的涟波状形貌相互对应, 凸起的部分为 V 元素聚集区, 凹陷及裂纹内部为 Fe 元素聚集区, 如图 7c

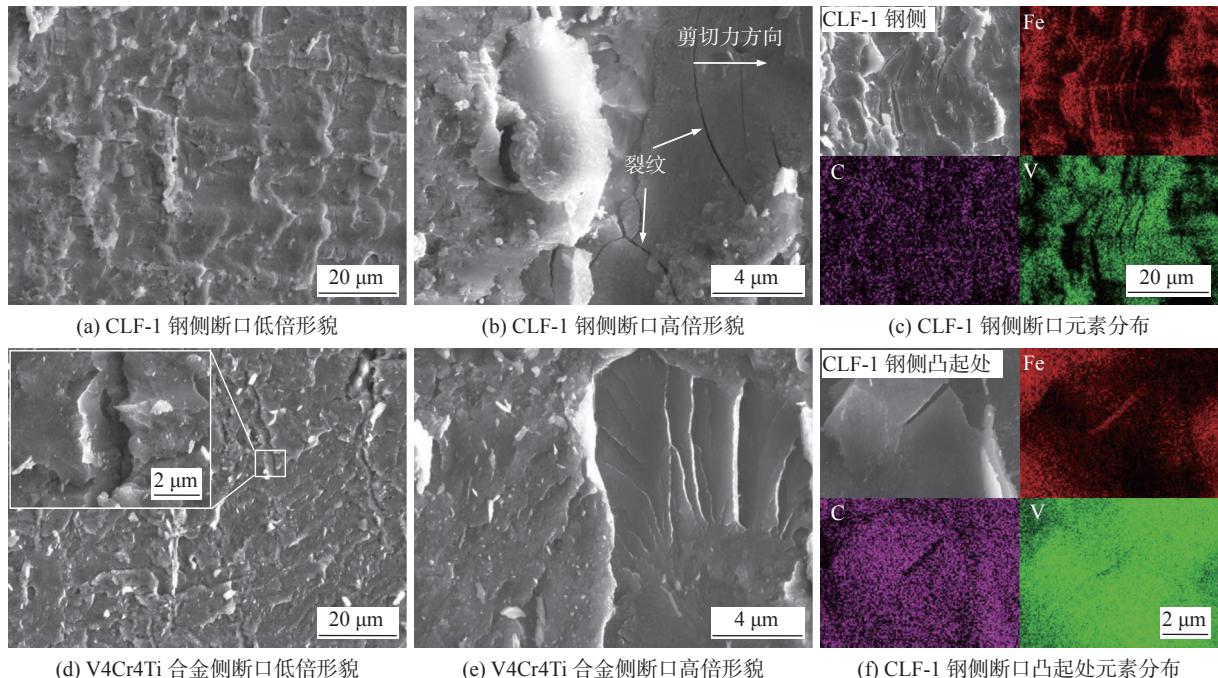


图 7 V4Cr4Ti/CLF-1 钢连接界面剪切断口形貌

Fig. 7 Fracto-graphic results of the shear test samples from V4Cr4Ti/CLF-1 steel joint. (a) CLF-1 steel side at low magnification; (b) CLF-1 steel side at high magnification; (c) element distribution of CLF-1 steel side surface; (d) V4Cr4Ti alloy side at low magnification; (e) V4Cr4Ti alloy side at high magnification; (f) element distribution of CLF-1 steel side surface at a bump

所示, 而 V4Cr4Ti 合金侧结果与此相同. V 元素聚集区似乎与 C 元素的聚集区重合, 于是对 CLF-1 钢侧断口凸起处做小区域面扫描分析, 结果发现, 带有裂纹的凸起处有明显的 C, V 元素同步聚集, 如图 7f 所示. 根据以上观察到的现象, 可以推断出剪切断裂发生在界面靠近 V4Cr4Ti 合金侧, 是由于富碳脆性相裂纹扩展引起的断裂. 由于富碳脆性相层较薄, 因此裂纹的深度较浅, 未出现大面积的扩展, 这使得断裂接头在整体上表现出良好的韧性断裂特征. 在进行 V4Cr4Ti 合金与 CLF-1 钢的热等静压扩散连接时, 碳化物层的厚度将对接头的结合强度产生较大影响.

3 结 论

(1) 在温度 800 °C、等静压压强 150 MPa 和保温时间 2 h 的热等静压参数下扩散连接形成无缺陷的 V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢接头, 界面连接良好; 扩散消耗了 CLF-1 钢中的碳, 致使界面附近的 CLF-1 钢侧形成宽度约 120 μm 的粗大晶粒区域, V4Cr4Ti 合金侧形成硬脆区.

(2) 界面 V4Cr4Ti 合金侧形成宽度约 50 μm 的压缩变形晶粒区, 而 CLF-1 钢侧形成粗大铁素体晶

粒组织, 与热等静压过程中的界面压缩变形和脱碳钢层的再结晶晶粒长大相关.

(3) V4Cr4Ti 合金/CLF-1 钢接头的室温抗剪强度达到 238 MPa, 断口表现出整体韧性、局部脆性的特征. 富碳硬化层导致局部解理脆性断裂, 而脱碳铁素体层具有高塑性, 形成大部分断口区域的韧性断裂特征, 且有利于提升接头的强度.

参 考 文 献

- [1] 徐杰, 李荣斌. 核聚变堆用结构材料的研究进展 [J]. 有色金属材料与工程, 2020, 41(6): 41–47.
Xu Jie, Li Rongbin. Research progress of structural materials for nuclear fusion reactors[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2020, 41(6): 41–47.
- [2] Tan L, Katoh Y, Tavassoli A A F, et al. Recent status and improvement of reduced-activation ferritic-martensitic steels for high-temperature service[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 479: 515–523.
- [3] Mao C L, Liu C X, Yu L M, et al. Mechanical properties and tensile deformation behavior of a reduced activated RAFM-steel at elevated temperatures[J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 725: 283–289.
- [4] Votinov S N, Solonin M I, Kazennov Y I, et al. Prospects and

- problems using vanadium alloys as a structural material of the first wall and blanket of fusion reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 1996, 233: 370 – 375.
- [5] Chen J M, Chernov V M, Kurtz R J, *et al.* Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 417(1-3): 289 – 294.
- [6] Smith D L, Chung H M, Loomis B A, *et al.* Development of vanadium-base alloys for fusion first-wall blanket applications[J]. Fusion Engineering and Design, 1995, 29: 399 – 410.
- [7] Diana B, Alexey S, Boris K, *et al.* Joining of tungsten with low-activation ferritic-martensitic steel and vanadium alloys for demo reactor[J]. Nuclear Materials and Energy, 2018, 15: 135 – 142.
- [8] Aktaa J, Basuki W W, Weber, T, *et al.* Manufacturing and joining technologies for helium cooled divertors[J]. Fusion Engineering and Design, 2014, 89(7-8): 913 – 920.
- [9] Wang Y R, Teng W H, Yu Y. Electron beam braze-welding of vanadium alloy to stainless with electroplated Cu/Ag coatings[J]. China Welding, 2016, 25(3): 9 – 15.
- [10] 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: 217 – 224.
- [11] 李萍, 李翰林, 温为舒, 等. 低活化马氏体钢真空扩散焊接头力学性能 [J]. 焊接学报, 2019, 40(3): 21 – 24.
Li Ping, Li Hanlin, Wen Weishu, *et al.* Mechanical properties of vacuum diffusion welded joints of low activation martensitic steel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(3): 21 – 24.
- [12] 陈帅, 王玥, 杨健, 等. V/Nb 复合中间层热等静压扩散连接钢/钨接头的组织与性能 [J]. 焊接学报, 2020, 41(11): 47 – 53.
Chen Shuai, Wang Yue, Yang Jian, *et al.* Microstructure and properties of hot isostatic pressing diffusion bonding steel/tungsten joint with V/Nb composite interlayer[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(11): 47 – 53.
- [13] 冷邦义, 鲜晓斌, 谢东华, 等. 热等静压温度对 V-4Cr-4Ti/HR2 钢连接界面及性能的影响 [J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(6): 440 – 442, 446.
Leng Bangyi, Xian Xiaobin, Xie Donghua, *et al.* Influences of hot isostatic pressing temperature on interface characteristic and mechanical properties of V-4Cr-4Ti/HR2 joints[J]. Powder Metallurgy Technology, 2007, 25(6): 440 – 442, 446.
- [14] Fu H Y, Chen J M, Zheng P F, *et al.* Fabrication using electron beam melting of a V-4Cr-4Ti alloy and its thermo-mechanical strengthening study[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 442(1-3): S336 – S340.
- [15] 付海英, 王平怀, 谌继明. CLF-1 低活化铁素体/马氏体钢的热处理工艺 [J]. 机械工程材料, 2010, 34(1): 28 – 32, 37.
Fu Haiying, Wang Pinghuai, Chen Jiming. Heat treatment process for CLF-1 reduced activation ferritic/martensitic steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2010, 34(1): 28 – 32, 37.
- [16] Chen J M, Muroga T, Nagasaka T, *et al.* The recovery and recrystallization of cold rolled V-W-Ti alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 322: 73 – 79.

第一作者: 张启航, 硕士研究生; 主要从事金属热等静压扩散焊接方面研究; Email: zhangqihang@swip.ac.cn.

通信作者: 谌继明, 博士, 研究员; Email: chenjm@swip.ac.cn.

(编辑: 张宏强)