

Be/CuCrZr 合金扩散连接的界面行为

叶林森¹, 谌继明², 谢东华¹, 王锡胜¹, 许泽金², 陈伟¹

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 612900)

(2. 核工业西南物理研究院, 四川 成都 610041)

摘要: 在不同表面粗糙度的 Be 侧镀 Ti/Cu 中间层, 采用热等静压技术将铍与 CuCrZr 合金进行扩散连接。通过 AES、SEM(EDS)、室温剪切试验和 XRD 等分析其镀层形貌及成分、界面特性与相结构。结果表明: 9 μm Ti、35 μm Cu 镀层带征较为均匀, 影响扩散连接强度的元素较少, 采用双靶单侧镀复合膜的工艺有利于减少 Ti 镀层的氧化; 界面剪切强度明显提高, 最高可达 243 MPa, Be 表面粗糙度的不同对强度影响不明显; Be-Ti 连接强度高, 剪切断裂均发生在 Cu 镀层。

关键词: 表面粗糙度; Be; CuCrZr 合金; 镀层; 热等静压; 扩散连接

中图分类号: TB31; TG172.6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0122-04

在国际热核聚变反应堆 (ITER) 的结构设计中, 屏蔽包层第一壁 (First wall, FW) 面对等离子体的元件由铍 (如 S65C)、DS-Cu (如 Glidcop[®]Al25) 或 CuCrZr 热沉材料、316L(N) 不锈钢背板等材料构成。热等静压扩散连接 (Hot Isostatic Pressing Bonding) 是实现以上几种材料连接的主要方法之一^[1-6]。

铍与大多数金属元素发生反应并且容易形成脆性的金属间化合物。目前, 主要采用 Al/Ti/Cu、Cr/Cu、Ti/Cu 等中间层来阻止 Be 与 Cu 直接接触形成脆性相^[7]。在模块制作中, 国内外最大区别是 Be/CuCrZr 合金中间过渡层的制作方式。不论是 Ti/Cu 还是 Cr/Cu 镀层, 国外普遍采用 Be 单侧镀复合镀层, 而国内采用的是 Be 侧镀 Ti 镀层, CuCrZr 侧镀 Cu 镀层工艺。此外, 采用增大接触面积或增加镀层与基体表面嵌合也是间接提高扩散连接强度的一种方式。为此, 开展了以具有不同表面粗糙度的 Be 侧镀 Ti/Cu 复合镀层作为研究重点, 采用热等静压技术将铍与 CuCrZr 合金进行扩散连接, 为工程化结构设计的 Be 与 CuCrZr 合金连接界面提供选择参考。

1 实验

试验材料选用国产的 Be 和 CuCrZr 合金, 其化学成分 (质量分数%, 下同) 为: BeO 合金中 BeO: 0.61, Be₂C: 0.03, Fe: 0.07, Al: 0.05, Si: 0.02, Be 余量 (≥ 98.0); CuCrZr 合金中 Cr: 0.83, Zr: 0.14, O: 0.08。4 个铍块尺寸均为 20 mm \times 80 mm, CuCrZr 合金

尺寸为 86 mm \times 80 mm。采用 $\Phi 40$ 的四刃立铣刀铣出单侧具有不同表面粗糙度的铍, CuCrZr 合金经磨床精磨。加工后的 Be 和 CuCrZr 合金再分别经过不同成分、配比的酸液进行表面酸洗, 然后在真空下 ($< 1 \times 10^{-3}$ Pa)、400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度振荡除气, 时间 5 h。在四川 585 所的离子磁控溅射镀膜机进行镀层试验, 分别采用 Ti 靶和 Cu 靶对镀层厚度和品质进行试验。随后, 样品中间镀层采用在不同表面粗糙度的铍面单侧镀复合膜的双靶试验工艺, 将铍的镀膜面放在铜合金试样上, 封入不锈钢包套后在氦质谱仪上进行包套检漏。将模块进行真空 ($< 5.0 \times 10^{-2}$ Pa) 热除气, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下温度振荡除气, 时间约为 24 h。夹封焊接抽气管后在 QIH16 型热等静压机中进行 580 $^{\circ}\text{C}$, 140 MPa 的热等静压 (HIP) 扩散连接。随后切割包套, 取样加工成测试样。

在 PHI 650 SAM (扫描俄歇微探针) 表面分析仪主真空室内进行表面成分深度剖析, AES 分析参数为: 激发电子束流为 0.15 μA , 能量为 3 keV, 俄歇谱做全谱分析, 能量分析器收谱步长为 0.1 eV。在 INSTRON 1196 型材料试验机上对接头进行室温剪切性能测试, 剪切试样参照欧洲标准, 加载速度为 0.5 mm/min。用 SIRION 2000 型扫描电子显微镜 (SEM), NORAN SYSTEM SIX 300 型 X 射线能谱仪 (EDS) 对镀层形貌及成分进行分析; Y-4QX 射线衍射仪 (XRD) 对界面进行物相分析。

2 结果与讨论

收稿日期: 2009-01-10

作者简介: 叶林森, 男, 1977 年生, 硕士, 工程师, 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 612900, 电话: 0816-3626935, E-mail: yelinsen903@163.com

2.1 界面镀层

图 1 为 Be/CuCrZr 界面显微组织。可见, 镀层分别经过磁控溅射沉积不同时间制备出 Ti 膜、Cu 膜。试样在金相显微镜下可以测出 Ti 膜、Cu 膜的厚度分别约为 9、35 μm , 镀层带征表现较为均匀, 没有观察到明显的裂纹或质点缺陷。经热等静压扩散连接后, Ti 膜厚度约 7 μm , Cu 膜与 CuCrZr 合金的界限不明显, Be-Ti 界面明显呈大小不均的锯齿状分布

分别对镀膜进行 SEM 形貌观察和 EDS 成分分析如图 2 所示。可见, Cu 膜表面起伏较大, 相反 Ti 膜突起尺寸和沟槽表现出均匀分布。进一步能谱分析表明, Cu 膜含有少量的 Ti 和极少量 C 及 Al 或 Si (Al、Si 特征峰值相近), Ti 膜仅含有极少部分 Si 和 Fe。

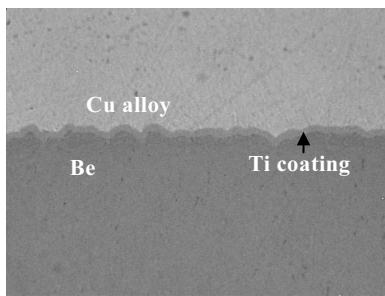


图 1 Be/CuCrZr 界面显微组织

Fig.1 Microscopic structure of interface of Be/CuCrZr sample interface ($\times 400$)

2.2 镀层 AES 分析

Be/CuCrZr 合金扩散连接中间镀层的品质好坏直

接关系到连接件的质量。一定厚度的 Ti 膜将有利于阻挡 Cu 原子扩散到 Be 表面形成脆性化合物如 BeCu (γ 相) 和 Be₂Cu (δ 相), 进而可以提高连接强度; 较厚的 Cu 膜在一定程度上可以缓解界面材料的不相融问题。由 Ti 膜成分分析发现, 影响扩散连接的元素较少, 由 Cu 膜成分分析可知, 除极少量 C 可能对界面有影响外, 没有发现其他不利扩散元素存在。

图 3 分别为两种镀层的 AES 深度剖析结果 (对相同条件的 Ti、Cu 镀层陪样进行 AES 分析)。由图 3 中可以看出, Ti 膜在离子溅射 0.5 min 后, 表面没有 C 峰, O 峰强度减弱, 继续深度剖析到 30 min 后, O 峰完全消失, 而 Cu 膜中 C、O 峰在剖析 0.5 min 后均消失。由溅射速率可以初步估算出剖析深度分别在 180、30 nm 左右。这些现象说明 C、O 等元素主要以在膜表面呈吸附方式存在, 但随着 Ti 膜氧化的深入将会形成 Ti (固溶 O)、TiO、Ti₂O₃ 和 TiO₂, 以岛状形式生长且多种氧化物并存^[8]。结果显示, Ti 比 Cu 对氧具有更强的亲和力, Ti 膜具有较强的氧化行为。因此, 采用双靶工艺单侧镀复合镀层可以在一定程度上降低中间镀层的 C、O 等杂质含量, 有利于获得高品质、适合扩散连接的中间镀层。

2.3 剪切界面分析

采用欧洲标准测试方法对 Be/CuCrZr 合金的连接强度进行剪切测试。表 1 列出在具有不同粗糙度的 Be 表面采用双靶工艺制作复合镀层, 经热等静压后的 Be/CuCrZr 界面剪切强度。结果显示, 剪切强度均值较高, 最低在 223 MPa, 最高在 243 MPa。此外, 同

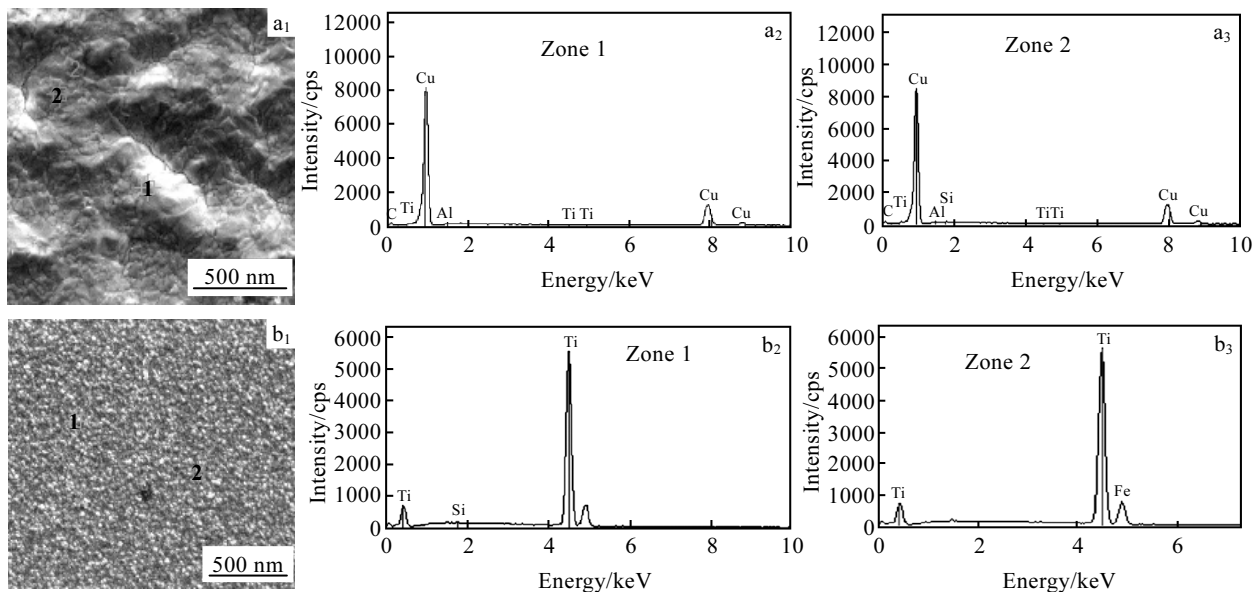


图 2 镀层形貌及元素能谱分析

Fig.2 SEM morphologies (a₁) and EDS spectra of zone 1 (a₂) and zone 2(a₃) for Cu coating; SEM morphology (b₁) and EDS spectra of zone (b₂) and zone 2 (b₃) for Ti coating

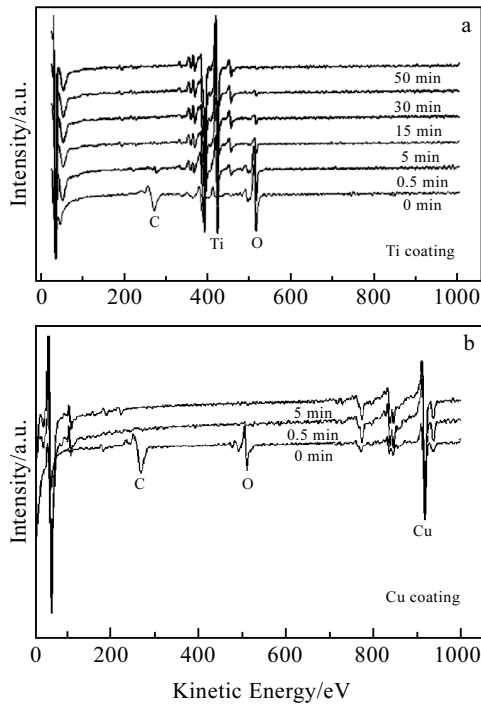


图 3 镀层的 AES 深度剖析

Fig.3 AES depth profile of Ti coating (a) and Cu coating (b)

一表面状态的试样剪切强度相差不大。由试验结果可知，Be 表面粗糙度的不同对剪切强度没有明显影响，但与国内外报道的结果相比，强度明显提高^[9]。这可能是一方面采用的工艺更合理，另一方面对 Be 进行表面粗糙度处理后增加了 Be 与 Ti 原子的接触面积，扩散原子数量增多进而强度得到提高。

图 4 为 1# 样 Be 侧断面的 XRD 连续谱，2#，3#，4# 样的连续谱与 1# 相同。物相分析显示，断裂主要发生在 Cu 镀层上。这进一步表明在本试验中 Be-Ti 扩散连接较好，没有观察到 Be 和 Cu 的脆生相形成，通过增大 Be 表面粗糙度，有利于改善 Ti 与基材 Be 表面的物理接触，从而达到 Be-Ti 扩散连接强度的增加。但 Be 表面状态进一步改变并不能导致 Be/CuCrZr 合金试样剪切强度的变化，主要原因是剪切断裂均发生在 Cu 镀层。

表 1 Be/CuCrZr 合金扩散界面剪切强度
Table 1 Shearing strength of diffusing interfaces of Be/CuCrZr alloys

Sample No.	σ_{bc}/MPa
1#	243
2#	235
3#	234
4#	223

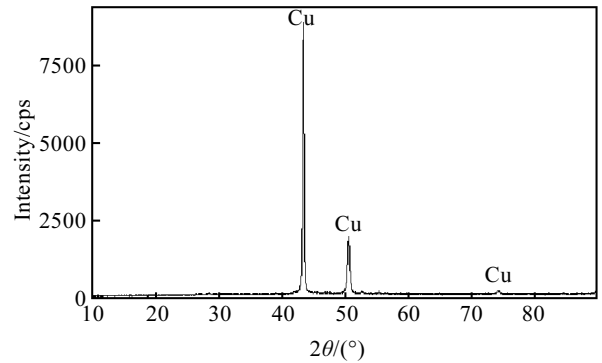


图 4 1# 样 Be 侧断面 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of cross-section on Be for 1# sample

3 结 论

1) 双靶工艺镀复合镀层有利于减少 Ti 的氧化，镀层带征均匀且品质较高，适合用作 Be/CuCrZr 热等静压扩散连接中间层的工艺。

2) 9 μm 的 Ti 镀层能有效地阻止 Cu 原子扩散到 Be 侧形成脆生相，较厚的 Cu 镀层能缓解界面材料的不相融问题。

3) Be/CuCrZr 合金的界面剪切强度均值较高，最高可达 243 MPa。

4) 增大 Be-Ti 接触面积 (Be 表面尽量粗糙) 有利于增加 Be 与 Ti 的连接强度，剪切断裂发生在 Cu 镀层。

参考文献 References

[1] Sherlock P, Peacock A T, Rodig M. *Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82: 1806

[2] Shinichi Sato, Toshio Osaki *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 1998(39-40): 765

[3] Kalinin G, Matera R. *J Nucl Mater*[J], 1998 (258-263): 345

[4] Boudet C, Bobin-Vastra I *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2003 (66-68): 347

[5] ITER Joint Central Team. *Technical Basis for the ITER Final Design*[R]. [s.n.]: ITER Joint Central, 1998

[6] Ioki K, Ecio F, Barabash V *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2007, 82: 1774

[7] Odegard Jr B C. *Fusion Engineering and Design*[J], 1998, 41: 63

[8] Bai Bin(白彬), Xian Xiaobin(鲜晓斌), Yang Jiangrong(杨江荣) *et al. Nuclear Power Eng(核动力与工程)*[J], 2003, 24(5): 458

[9] Park Jeong-Yong, Chio Byung-Kwon *et al. Journal of the Korean Physical Society*[J], 2006, 49: S442

Study on Interface Behavior of Be/CuCrZr Alloy by Diffusion Bonding

Ye Linsen¹, Chen Jiming², Xie Donghua¹, Wang Xisheng¹, Xu Zejin², Chen Wei¹

(1. China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 612900, China)

(2. Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China)

Abstract: Ti and Cu were used as interlayer materials, and the diffusion bonding of Be/CuCrZr alloys were carried out onto Be side by hot isostatic pressing. The four Be samples had different surface roughness. The coating, interface behavior and microstructure of the diffusion bonded alloys were studied by AES, SEM (EDS), room-temperature shear test and XRD. The results show that the Ti coating band (9 μm thickness) and the Cu coating band (35 μm thickness) are homogeneous, and few harmful ingredients are observed. Dual-target and single-side coating technology is favorable to reduce the Ti-coating oxidation. Shearing strength of the Be/CuCrZr interface is increased significantly, with the highest up to 243 MPa. But effect of the different surface roughness on the shearing strength is not obvious. The bonding strength of Be-Ti is high, and all the shear fracture of the samples occurs in the Cu layer.

Key words: surface roughness; Be; CuCrZr alloy; coating; hot isostatic pressing; diffusion bonding

Corresponding author: Ye Linsen, Master, Engineer, China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 612900, P. R. China, Tel: 0086-816-3626935, E-mail: yelinsen903@163.com