

# 93W/Ni/Mo1 接头的等离子活化扩散焊接研究

饶梅, 罗国强, 张建, 王传彬, 沈强, 张联盟

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘要:** 利用等离子活化技术对 93W/Ni/Mo1 进行真空扩散焊接, 用剪切强度和显微硬度表征焊接接头的力学性能, 对焊接界面和接头断口物相及微观结构进行表征分析。结果表明, 焊接温度低于 800 °C 时, 焊接界面有孔洞, 焊接温度高于 800 °C 时, 焊接界面良好。焊接接头的剪切强度随着焊接温度的升高先升高后降低, 在焊接温度为 800 °C 时接头强度最大为 100.2 MPa。焊接温度低于 800 °C 时, 焊接界面发生扩散形成固溶体; 焊接温度高于 800 °C 时, Ni/Mo1 界面生成 MoNi 高硬度金属间化合物, 降低焊接接头结合强度。93W/Ni/Mo1 焊接接头的断裂破坏主要发生在 Ni/Mo1 扩散界面。

**关键词:** 93W 合金; Mo1 合金; 扩散焊接; 等离子活化烧结; 微观结构; 力学性能

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>11

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)11-3536-06

金属钨与钼都具有高温强度、高弹性模量、热膨胀系数小、优越的高温蠕变性能等, 被广泛应用于机械、化工、国防、电子、航空航天以及核工业等领域<sup>[1-4]</sup>。钨合金与钼合金的焊接, 不仅可以充分发挥钨合金与钼合金各自的优异性能, 同时还可以拓展钨合金与钼合金在各领域的应用, 研究钨与钼异种难熔金属的焊接具有现实意义。钨与钼均属于难熔金属, 熔点分别高达 3422 和 2620 °C, 需要在相当高的温度下才能达到可靠焊接, 添加 Pd 箔、Ti 箔和 Ni-Mo 合金做中间层焊接钨合金与钼合金, 降低两者的焊接温度并达到较高的焊接强度<sup>[5,6]</sup>; 另外焊接加热过程中, 钨与钼易与氧、氮、碳等元素发生反应, 使焊缝处脆化或是生成低熔点氧化物等, 对焊接接头的性能极为不利。Ni 具有良好的塑性, 且有较低的熔点, 采用 Ni 箔作中间层焊接 93W 与 Ta、Mo 与 Cu, 获得接头质量良好, 明显降低了难熔金属的焊接温度, 提高焊接接头的强度<sup>[7,8]</sup>。

等离子活化烧结技术 (PAS) 结合了等离子体活化、电阻加热、热压等为一体, 升温迅速、降低烧结温度和缩短烧结时间, 使得制备出的材料致密度高、组织细小均匀<sup>[9-12]</sup>。等离子活化烧结技术应用于异种材料的连接, 焊接温度低、焊接周期短, 对焊接母材热影响小<sup>[13-15]</sup>。本研究以 93W 合金与 Mo1 合金为研究对象, 通过添加镍箔为焊接中间层, 采用等离子活

化烧结技术(PAS)制备难熔金属 93W 与 Mo1 扩散焊接接头, 探究焊接温度对添加金属 Ni 中间层的 93W 与 Mo1 扩散焊接接头显微结构及力学性能的影响。

## 1 实验

采用的原料为 93W 合金与 Mo1 合金, 焊接材料的化学成分如表 1 所示。中间层 Ni 箔(99.99%, 质量分数)尺寸为  $\Phi 25 \text{ mm} \times 30 \mu\text{m}$ 。

用电火花线切割将 93W 合金与 Mo1 合金切成  $\Phi 25 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  的金属圆片。用精密平面磨床将待焊表面磨平, 除去待焊面的氧化层及杂质; 依次用 600#、800#、1200#、1500#、2000#、2500# 的 SiC 砂纸磨平待焊面, 进一步除去表面的氧化膜, 减小待焊面的表面粗糙度; 将中间层 Ni 箔用 2500# 的砂纸对箔片表面打磨, 去除表面氧化膜; 将打磨的 93W、Mo1 和 Ni 箔片放入乙醇中进行超声清洗, 洗去待焊面表面的油污和杂质。待焊接原料以及中间层表面处理之后, 按顺序装配至高强石墨模具中, 放入等离子活化烧结设备(Ed-PAS, 日本), 施加轴向的焊接压力进行焊接。当设备腔体真空度达  $10^{-3} \text{ Pa}$  后。通过调节脉冲电流的大小对样品进行加热、保温以及降温, 待样品冷却至室温。焊接过程中焊接工艺参数范围: 焊接温度 650~1000 °C、焊接压力 20 MPa、保温时间 15 min。

收稿日期: 2017-11-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51572208, 51521001); 湖北省自然科学基金创新群体项目 (2016CFA006); 高等学校学科创新引智计划 (“111”计划) (B13035); 装备预研教育部联合基金(6141A0202209)

作者简介: 饶梅, 女, 1992 年生, 博士生, 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070, 电话: 027-87168806, E-mail: earthrm@126.com

表 1 93W 和 Mo1 的化学成分

Material	W	Mo	Fe	Ni	Ti	V
93W	Bal.	<0.02	3	4	<0.01	<0.01
Mo1	<0.02	Bal.	<0.02	<0.01	-	<0.01

采用场发射扫描电子显微镜(Quanta 250, FEG, 美国)对焊接接头界面的微观结构以及界面元素的分布进行表征分析。采用 MicroMet 2104 型显微硬度计(美国标乐有限公司)对焊接试样进行显微硬度测试,加载质量为 50 g 的砝码,硬度取同一区域 3 个点平均值。采用液压万能试验机(MTS-810, MTS, 美国)对焊接样品的剪切强度进行测试,加载速度为  $5 \times 10^{-5}$  m/s,强度取 4 个样品平均值。采用 X 射线衍射仪(Rigaku Ultima III, 理学电机株式会社, 日本)对焊接接头剪切断面的物相进行测试表征。

## 2 结果与分析

### 2.1 93W/Ni/Mo1 焊接接头的剪切强度

图 1 是不同焊接温度下 93W/Ni/Mo1 焊接接头的抗剪切强度( $P=20$  MPa,  $t=15$  min)。从图中可以看出,随着焊接温度的升高,焊接接头的抗剪切强度呈现先升高后降低的趋势。在焊接温度为 800 °C 时焊接接头的抗剪切强度达到最大值,为 100.2 MPa;当焊接温度为 650 °C 时,焊接温度较低,此时焊接接头界面的

原子没有充分扩散,焊接界面没有形成有效的焊接连接。因此强度极低;随着焊接温度升高,焊接界面原子的扩散逐渐增强,界面的孔洞消失,达到有效的焊接连接。当焊接温度超过 850 °C 时,因为焊接温度高,焊接界面生成了高硬度金属间化合物 MoNi 相,同时焊接接头残余应力较大,因此接头强度下降。

### 2.2 93W/Ni/Mo1 焊接接头界面显微结构

图 2 是不同焊接温度下 93W/Ni/Mo1 焊接接头的微观结构( $P=20$  MPa,  $t=15$  min)。当焊接温度为 650 °C 时,93W/Ni、Ni/Mo1 界面有微孔洞,这是由于焊接温度低,焊接界面元素扩散不充分导致的。当焊接温

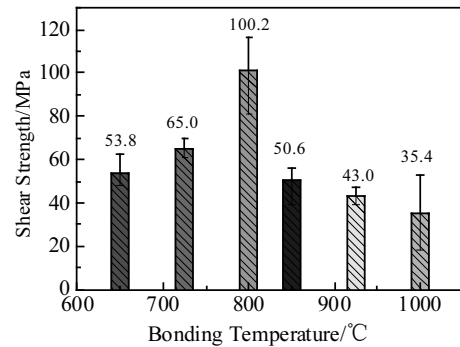


图 1 不同焊接温度下 93W/Ni/Mo1 焊接接头的抗剪切强度  
Fig.1 Shear strength of 93W/Ni/Mo1 joints bonded at different bonding temperatures ( $P=20$  MPa,  $t=15$  min)

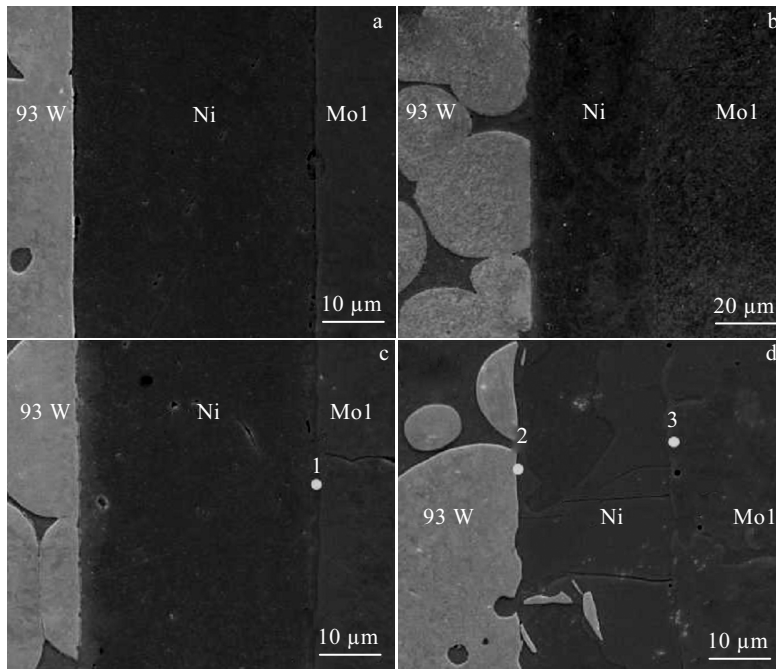


图 2 不同焊接温度下 93W/Ni/Mo1 焊接接头的微观结构

Fig.2 Microstructures of 93W/Ni/Mo1 joints at different bonding temperatures: (a) 650 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C, and (d) 1000 °C ( $P=20$  MPa,  $t=15$  min)

度为 800 °C 时,焊接界面原子扩散速率增加,93W/Ni、Ni/Mo1 界面的微孔洞消失,焊接界面没有微裂纹和残余微孔洞,整个焊接界面良好,没有明显的冶金反应层;此时 Ni/Mo1 界面形成固溶体<sup>[8]</sup>。当焊接温度为 850 °C 时,Ni/Mo1 界面出现很薄的反应层。焊接温度 1000 °C 时,Ni/Mo1 界面出现微孔洞,产生这些微裂纹的原因是,1000 °C 时中间层出现熔融,冷却过程熔融金属得不到补充,同时异种材料热膨胀系数不同,快速冷却产生较大的热应力,导致界面出现缩孔等焊接缺陷。对焊接扩散界面做点能谱分析(如图 2c, 2d),850 °C 下 Ni/Mo1 界面点 1 的 Mo 原子分数为 51.75% 和 Ni 原子分数 48.25%,Mo:Ni 原子比接近 1:1,即该相为 MoNi 相;1000 °C 时 93W/Ni 界面点 2 的 Ni 元素原子分数为 46.20%,Mo 原子分数为 41.65%,W 原子分数为 10.00%和 Fe 原子分数为 2.14%,此时 Mo:Ni 原子比接近 1:1,即 MoNi 相中固溶部分 W 和 Fe 原子;Ni/Mo1 界面点 2 的 Mo 原子分数为 50.07%,Ni 原子分数为 48.00%和 W 原子分数为 1.93%,Mo:Ni 原子比接近 1:1,MoNi 相中固溶了少量的 W。

2.3 93W/Ni/Mo1 焊接接头界面显微硬度

图 3 是 93W/Ni/Mo1 焊接接头显微硬度的测试结果。其中焊接母材 93W 和 Mo1 显微硬度(HK)平均值分别是 4436 和 2549 MPa,中间层 Ni 的显微硬度(HK)为 1627 MPa。从图中可以看出,焊接温度低于 800 °C 时,Ni/Mo1 和 93W/Ni 和界面的硬度呈梯度变化。当焊接温度高于 850 °C 时,Ni/Mo1 和 93W/Ni 界面出现高硬度层。结合 93W/Ni/Mo1 焊接接头能谱分析,这层高硬度层为 MoNi 金属间化合物,其平均硬度(HK)值为 4548 MPa,高于焊接母材的硬度。

2.4 93W/Ni/Mo1 焊接接头断口的形貌及物相

图 4 是 93W/Ni/Mo1 焊接接头剪切断口 93W 和 Mo1 侧的 XRD 物相分析结果。由图可知,焊接温度小于 800 °C 时,

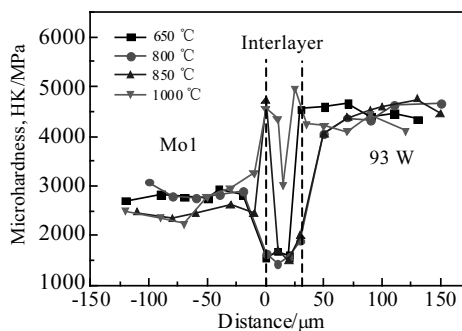


图 3 93W/Ni/Mo1 焊接接头显微硬度

Fig.3 Microhardness of 93W/Ni/Mo1 joints bonded at different bonding temperatures ( $P=20$  MPa,  $t=15$  min)

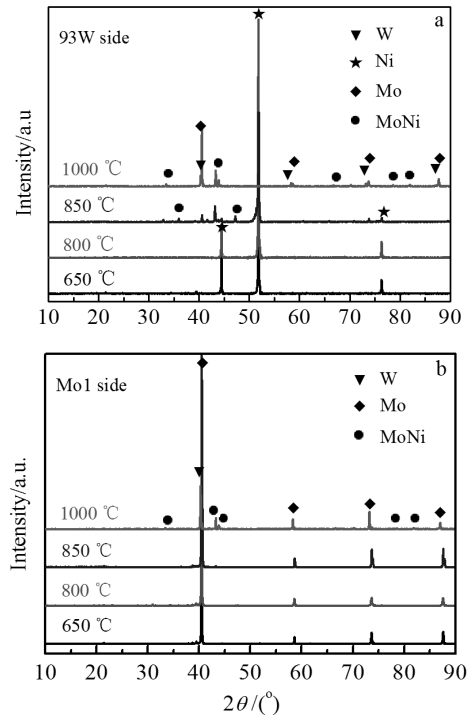


图 4 93W/Ni/Mo1 焊接接头剪切断口 93W 和 Mo1 侧 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of 93W/Ni/Mo1 fracture surface: (a) 93W side and (b) Mo1 side ( $P=20$  MPa,  $t=15$  min)

93W 侧为 Ni 的特征衍射峰,Mo1 侧为 Mo 的特征衍射峰,表明温度低于 800 °C 时 93W/Ni/Mo1 焊接接头断裂破坏发生在 Ni/Mo1 界面处。当焊接温度为 850 °C 时,93W 侧为 Ni 和 MoNi 的特征衍射峰,Mo1 侧为 Mo 的特征衍射峰,表明温度低于 850 °C 时 93W/Ni/Mo1 焊接接头断裂破坏发生在 Ni/Mo1 界面处。焊接温度 1000 °C 时,93W 侧为 W 和 MoNi 的特征衍射峰,Mo1 侧为 Mo 和 MoNi 的特征衍射峰,此时断裂发生在 MoNi 层。

从 93W 侧的 XRD 图谱中可以看出,焊接温度低于 800 °C 时,断口物相只有 Ni;焊接温度大于 850 °C 时,出现 MoNi 的特征衍射峰;升高温度至 1000 °C 时,Ni 的特征衍射峰消失,出现微弱的 W 和 Mo 的特征衍射峰,同时出现 MoNi 衍射峰。温度升高(1000 °C)金属间化合物 MoNi 的衍射峰增强,说明此时界面 MoNi 金属间化合物含量较多。

图 5 是不同焊接温度下 93W/Ni/Mo1 焊接接头剪切断口微观结构。从图中可以看出,焊接温度 800、850 °C 时,接头均为脆性断裂。表 2 给出的是图 5 中各区的元素及可能的物相。区 1 主要是 Ni,其中固溶有少量的 Mo,是 Ni 基的固溶体。区 2 是 Mo 基的固溶体。即当

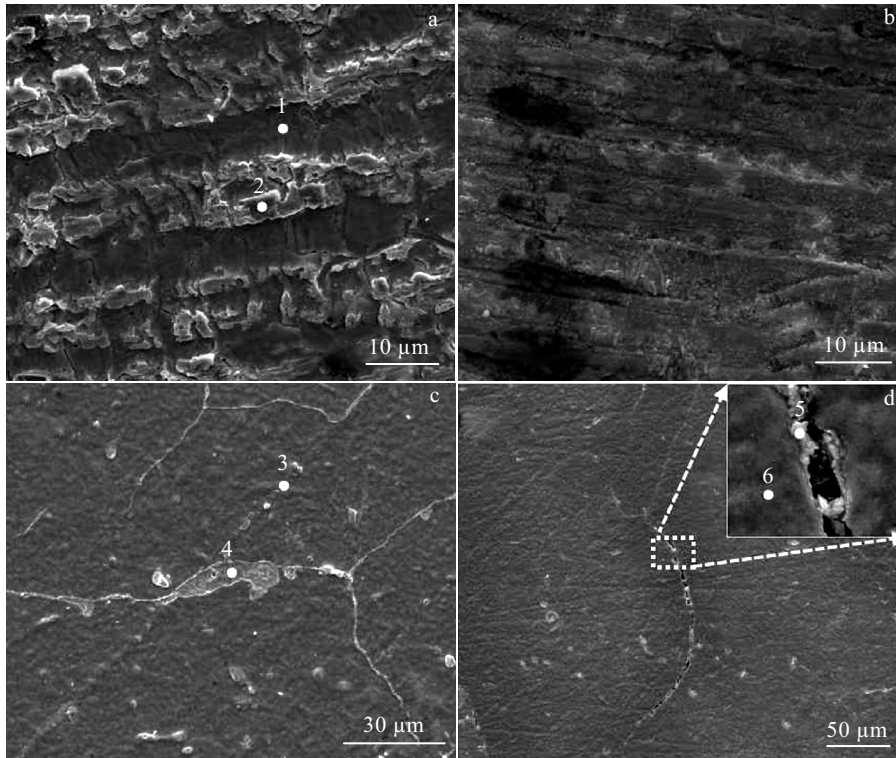


图 5 不同焊接温度下 93W/Ni/Mo1 焊接接头剪切断口形貌

Fig.5 Microstructures of 93W/Ni/Mo1 fracture surfaces: (a) 800 °C, 93 W side; (b) 800 °C, Mo1 side; (c) 850 °C, 93W side; (d) 850 °C, Mo1 side ( $P=20$  MPa,  $t=15$  min)

焊接温度为 800 °C 时, 接头断裂主要发生在中间层 Ni 与 Mo1 基体的扩散界面形成的固溶体层。图 5c、5d 中区 3 和 6 是 Mo 基的固溶体相, 区 4 是溶有 Fe、Ni 的 W 基固溶体相, 区 5 中 Mo 和 Ni 元素的原子分数分别是 44.92% 和 49.9%, 原子比接近 1:1, 即区 5 的物相为 MoNi 金属间化合物。从图 5d 可以看出, 断口裂纹处主要为 MoNi 金属间化合物, 即 MoNi 金属间化合物在材料发生断裂破坏时形成裂纹。

### 2.5 93W/Ni/Mo1 焊接过程分析

图 6 是 93W/Ni/Mo1 焊接接头界面生长及发生断裂破坏示意图。采用等离子活化烧结设备对添加 Ni 箔中间层 93W/Mo1 进行扩散焊接, 93W/Ni/Mo1 焊接接头界面生长主要分为 2 个阶段: 第 1 个阶段是 93W/Ni 和 Ni/Mo1 界面处固溶体的形成, 第 2 个阶段是 93W/Ni 界面固溶体生长, Ni/Mo1 界面处 MoNi 金属间化合物的形核与长大。采用等离子活化烧结设备对 93W/Ni/Mo1 进行焊接, 时间较短, 所以 Ni/Mo1 界面生成少量的颗粒状 MoNi 金属间化合物, 并没有出现 MoNi 金属间化合物层。

当焊接温度低于 800 °C 时, 93W/Ni/Mo1 焊接接

表 2 图 5 中各区的元素组成及可能的物相

Table 2 Elemental composition and phase of the selected zone 1~6 in Fig.5

Zone	Element content/at%				Phase
	W	Mo	Fe	Ni	
1	-	3.70	-	96.30	Ni (ss, Mo)
2	-	88.40	-	11.60	Mo (ss, Ni)
3	-	74.90	-	25.10	Mo (ss, Ni)
4	71.30	-	7.28	21.42	W (ss, Ni, Fe)
5	1.46	44.92	3.72	49.90	MoNi (ss, W, Fe)
6	-	78.53	-	21.47	Mo (ss, Ni)

头界面主要是金属原子相互固溶形成固溶体, 此时断裂破坏发生在 Ni/Mo1 界面处固溶体层, 断裂主要是脆性断裂。当焊接温度大于 850 °C 时, Ni/Mo1 界面生成 MoNi 金属间化合物, MoNi 金属间化合物为高硬度脆性相; 当接头受到外力时, 在 MoNi 金属间化合物处形成裂纹, 极大降低了接头的强度。

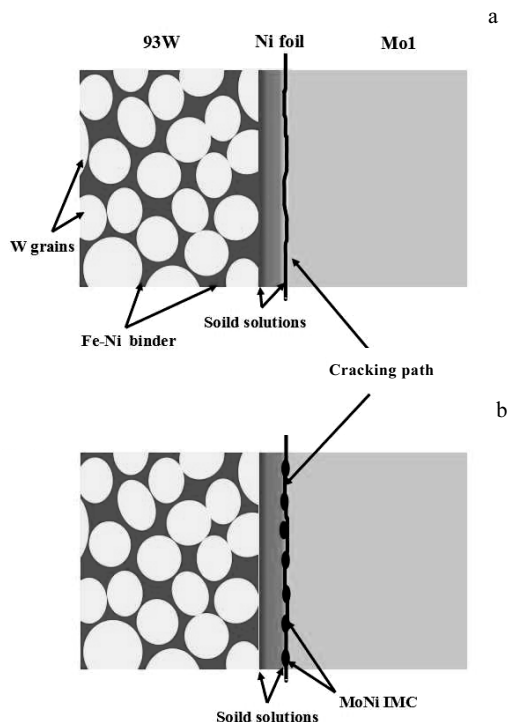


图 6 93W/Ni/Mo1 焊接接头界面生长及发生断裂破坏示意图  
Fig.6 Schematic illustration of the interlayer appearing process:

(a) solid solution forms and (b) MoNi particles appears

### 3 结 论

1) 利用等离子活化烧结技术可以制备良好的 93W/Ni/Mo1 扩散焊接接头。焊接温度为 800 °C 时，焊接界面没有微裂纹和孔洞，界面结合良好。焊接温度高于 850 °C 时，Ni/Mo1 界面生成 MoNi 金属间化合物相。

2) 焊接温度低于 800 °C 时，Ni/Mo1 和 93W/Ni 和界面的硬度呈梯度变化。焊接温度高于 850 °C 时，Ni/Mo1 界面平均硬度(HK)高达 4548 MPa，高于焊接母材的硬度，高硬度层为 MoNi 金属间化合物。

3) 93W/Ni/Mo1 焊接接头的抗剪切强度随着焊接温度的升高先升高后降低，焊接温度为 800 °C 时，最大抗剪切强度达 100.2 MPa。焊接温度高于 850 °C 时，

Ni/Mo1 界面生成高硬度的 MoNi 金属间化合物，焊接接头的力学性能下降。

4) 焊接温度低于 800 °C 时，断口无 W 相，断裂发生在 Ni/Mo 界面；焊接温度高于 850 °C 时，断口出现 MoNi 相，断裂发生在 Ni/Mo 界面的 MoNi 金属间化合物层。

### 参考文献 References

[1] Winiczenko R, Goroch O, Krzyńska A *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2017, 246: 42

[2] Huang L, Jiang L, Topping T D *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 122 : 19

[3] Cai Z Y, Liu S N, Xiao L R *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 324 : 182

[4] Zheng Xin(郑 欣), Bai Run(白 润), Wang Donghui(王东辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871

[5] Lin C C, Shu C H, Chen C *et al. International Journal of Refractory Metal and Hard Materials*[J], 2012, 31: 284

[6] Sene F F, Motta C C. *Materials Research*[J], 2013, 16(2): 417

[7] Luo G, Zhang J, Li M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44A: 602

[8] Zhang J, Luo G Q, Wang Y Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 556: 139

[9] Zhang Y S, Zhang X M, Bai X F *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 30: 1

[10] Zhao J F, Unuvar C, U. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 5592

[11] Hu Q, Luo P, Yan Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46A: 1443

[12] Mondet M, Barraud E, Lemonnier S *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 119: 55

[13] Guo Y J, Shi Z Q, Xu Y K *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(4): 813

[14] Yang J, Trapp J, Guo Q *et al. Materials and Design*[J], 2013, 52: 179

[15] Li R, Yuan T, Liu X *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 110: 105

## Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of 93W/Ni/Mo1 Joints by Plasma Activated Diffusion Bonding

Rao Mei, Luo Guoqiang, Zhang Jian, Wang Chuanbin, Shen Qiang, Zhang Lianmeng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** Refractory metals 93W and Mo1 were bonded with Ni interlayer by plasma activated sintering. The influence of bonding temperatures on the microstructures, elemental distributions across the interfaces and mechanical properties of 93W and Mo1 joints was investigated. And fracture mechanism of joints was also analyzed. The results show that pores occur at the interface of 93W/Mo1 when the bonding temperature is below 800 °C. However, when the bonding temperature is above 800 °C, the interface is satisfying. Shear strength of 93W/Ni/Mo1 joints firstly increases and then decreases with the rising of bonding temperature, and the maximum strength (100.2 MPa) of the joint is obtained at 800 °C. Solid solutions are formed at the 93W/Ni and Ni/Mo1 interfaces when bonding temperature is above 800 °C, while MoNi brittle phase appears at Ni/Mo1 interface which reduces the bonding strength of joints. Fracture failure mainly occurs at Ni/Mo diffusion interfaces.

**Key words:** 93W alloy; Mo1 alloy; diffusion bonding; plasma activated sintering; microstructure; mechanical properties

---

Corresponding author: Zhang Jian, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China, Tel: 0086-27-87168606, E-mail: zhangjian178@whut.edu.cn