钎焊温度对 Cu 基非晶钎料钎焊 W/CuCrZr 合金 接头的性能影响

于 皓¹,王建豹¹,王英敏¹,羌建兵¹,董 闯¹,

练友运²,封 范²,刘 翔²,孙继忠³

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)(2. 核工业西南物理研究院聚变所,四川 成都 610041)(3. 大连理工大学 物理与光电工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 钎焊温度是影响 ITER 装置中 W/CuCrZr 合金接头性能的重要因素。采用甩带技术制备了成分为 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁(at%)的宽 10 mm、厚 80 µm 的均匀连续非晶合金箔带,将其作为新钎料应用于 W/CuCrZr 合金的钎焊 连接中;运用光学显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪和显微硬度计测试了不同钎焊温度下 W/CuCrZr 合金钎焊接头的组 织形貌、物相组成与显微硬度,揭示了钎焊温度对相关钎焊接头性能的影响。结果表明: 钎焊温度为 900 ℃时,获得 的钎焊接头界面接合良好、对母材影响小且钎缝具有较高的硬度。

关键词:Cu47Ti33Zr11Ni8Si1非晶钎料;钎焊温度;W/CuCrZr钎焊接头

中图法分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2016)11-2981-06

偏滤器是现代磁约束热核聚变堆实验装置(ITER) 的重要部件,其主要由面向等离子体材料和热沉材料 构成。鉴于钨及钨合金的高熔点、高导热率、低饱和 蒸气压、低溅射率以及低氚滞留等特性,钨最有前景 用作 ITER 的面对等离子体壁面材料^[1];同时,CuCrZr 合金是目前 ITER 系统中常用的热沉材料^[2,3]。然而,钨 与 CuCrZr 合金在熔点、杨氏模量、热膨胀系数等物理 性质方面存在巨大差异,这将造成两类材料在连接时产 生高的热应力,严重时会导致连接接头的直接脱落。因 此,如何解决二者的连接问题受到人们的关注。

当前,ITER 偏滤器 W/CuCrZr 材料的连接技术主要有:电子束焊接^[1]、活性金属浇注法^[1]、热等静压^[4]、等离子体喷涂^[5]、烧结熔渗法^[6]与钎焊技术等。其中, 钎焊技术具有成本低、操作简单、对基体影响小、对 焊件尺寸形状要求低等优势,已被成功用于 ITER 装 置的 W/CuCrZr 合金连接。

使用钎焊技术连接过程中,仅钎料合金熔化而 钨、CuCrZr合金基体不熔化,钎料合金的选择和钎焊 工艺的优化是影响钎焊质量的关键因素。ITER 中 W/CuCrZr 合金钎焊用钎料为 Cu 基合金,主要包括 CuMn 系钎料^[7-9]、Cu-Ge-Ni 钎料^[10]、Cu-Ti-Be 钎料^[11], 其钎焊温度一般在 950 ℃以上。高的钎焊温度一方面 会加剧焊接界面的热应力,另一方面也会造成 CuCrZr 基材料的晶粒粗化趋势,这些都会影响接头的性能。 因此,如何有效的降低钎焊温度是改善 W/CuCrZr 合 金钎焊接头性能的重要途径。钎焊工艺温度主要由钎 料的熔化特性决定,因而开发低熔点、铺展性好的新 型 Cu基钎料是实现 W/CuCrZr 合金钎焊温度低温化的 关键。与晶态钎料相比,非晶态钎料具有成分均匀无 偏析、润湿性与铺展性良好、熔化区间窄及力学性能 优良等特点。目前镍基、铜基非晶钎料已在现代工业 中得到成功应用,但非晶钎料在 ITER 装置中的应用 未引起足够的重视。

由文献可知^[12], Cu-Zr-Ti 系非晶与钨具有良好的 润湿性,可以形成良好的冶金结合。此体系中,成分 为 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁(at%,下同)的 Cu 基非晶合金具有 大非晶形成能力,较低的液相线以及较窄的融化区间, 易于制备成非晶态箔状钎料,可适用于较低的钎焊温 度。基于以上特性,Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 非晶态合金符 合 ITER 用 Cu 基钎料的设计需要,有望应用于 W/

收稿日期: 2015-11-08

基金项目:国家自然科学基金(51131002);中央高校基础研究基金(DUT13ZD102);国家磁约束核聚变能发展研究专项基金 (2013GB107003,2011GB110004);教育部留学回国人员科研启动基金资助

作者简介:于 皓,男, 1991年生,硕士生,大连理工大学材料科学与工程学院,辽宁 大连 116024, E-mail: yuhao_@mail.dlut.edu.cn

CuCrZr 合金的钎焊。

本研究采用熔体快淬法制备成分为 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁的Cu基非晶合金箔带,并作为钎料 应用于ITER中W/CuCrZr合金的钎焊。对扩散界面进 行了显微结构和物相分析,对比了不同钎焊温度条件 对接头性能的影响,探索新型Cu基非晶钎料应用于 W/CuCrZr合金钎焊的最佳钎焊工艺。

1 实 验

本实验所用的基材为:西北有色金属研究院提供的高纯多晶钨,加工成尺寸为 25 mm×25 mm×10 mm的块体;以及德国 KME 公司所售的 CuCrZr 合金块体,尺寸为 30 mm×30 mm×30 mm。

采用 Cu、Ti、Zr、Ni、Si 高纯原料 (纯度>99.99%, 质量分数) 配制名义成分为 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁的合金。 置于非自耗电弧熔炼炉中在高纯氩气保护下反复熔炼 5 次,得到成分均匀的合金锭。采用熔体快淬法,在 铜辊表面线速度 25 m/s 的条件下制成宽 10 mm,厚 100 μm 左右的箔带,其非晶态本质由 X 射线衍射分析确 认。使用 Q600 型 TGA/SDTA 热分析仪在纯 Ar 气氛 条件下测试其熔化行为,并通过 DIL-402PC 型热膨胀 仪测试该非晶钎料合金在不同温度下的热膨胀系数。 获得的非晶态箔带具有良好的韧性和成型加工性能, 反复弯折 180°不发生断裂,可在实际应用中方便装配 于不同形状的基体。

焊接设备采用真空热压扩散焊接炉,其热态极限 真空度为 10⁻⁴ Pa, 最高工作温度为 1600 ℃。钎焊前 使用 400#水磨砂纸打磨钎料箔带、钨块与 CuCrZr 合 金表面,而后使用浓度为 20%的稀硝酸清洗 CuCrZr 合金,氢氟酸硝酸水溶液(HF:HNO3:H2O=5:15:80, 体积比)清洗钨块。将去膜处理后的钎料薄箔与基体 放入乙醇中超声清洗 15 min, 取出吹干。按照钨块-钎料薄箔-CuCrZr 合金自上而下的顺序置于真空钎焊 炉中,靠钨板自身重力施加压力,钎焊过程真空度不 低于 10⁻³ Pa。由于铜合金在 400 和 800 ℃左右有 2 个 放气峰,因此钎焊过程中在这2个温度保温15min以 去气^[13]。参照 Cu-Zr-Ti 非晶/W 间润湿角变化曲线^[12], 保证钎料与 W 基体良好润湿,同时尽量缩短钎焊的保 温时间以降低高温对 CuCrZr 合金基体性能的影响, 最终确定具体的钎焊工艺过程如下,其中在钎焊温度 下的保温时间为15 min:

室 温 <u>_1 ⁵</u> <u>_</u>ⁿ 400 °C <u>_15 min</u> 400 °C <u>_15 min</u> 800 °C <u>_15 min</u> 800 °C <u>_15 min</u> 仟 焊温度 <u>_15 min</u> 千 焊温度 <u>_15 min</u> 千 年温度 <u>_____</u> 采用 OLYMPUS BX51 型光学电子显微镜 (OM) 观察钎焊接头截面组织;采用带能谱(EDX) 仪的型号 为 JSM-5600LV 的扫描电镜(SEM) 对钎焊接头的截面 进行形貌观察和成分分析;相物分析在型号为 BRUKER D8 FOCUS (Cu Kα辐射, λ=0.15406 nm)的 X 射线衍射(XRD) 仪上进行。同时,使用 HVS-1000 型 维氏硬度计测量钎焊接头的显微硬度,载荷为 50 g, 加载时间为 10 s。

2 结果与讨论

Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 非晶箔带及其熔化特性

对熔体快淬法制备的钎料箔带进行了 X 射线衍射 分析。如图 la 所示, Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 合金箔带的 XRD 衍射谱具有非晶态结构的典型衍射特征, 仅在 2*θ*=37° 和 67°附近出现了"馒头状"散射包,其中 2*θ*=37°处 为非晶相的主漫散衍射峰;除此之外没有出现任何晶 体相的衍射峰,表明该合金箔带为单相非晶。

图 1b 是 20 ℃/min 加热速度下 $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_8Si_1$ 非晶钎料的差热分析结果。其中,在447 ℃(T_g =447℃) 处出现了明显的玻璃化转变点,进一步证实了箔带的 非晶态本质。该非晶钎料合金在 843 ℃处开始融化 (T_s =843 ℃),液相线温度为 883 ℃(T_L =883 ℃), 熔化区间为 40 ℃。与常用 Cu 基钎料相比^[7-11], Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁非晶钎料合金的液相线低约 40 ℃,



图 1 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 箔带合金的 XRD 图谱和 DTA 热分析曲线

Fig.1 XRD pattern (a) and DTA curve (b) of the as-cast $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_8Si_1ribbon\ alloy$

适合较低的钎焊温度。同时,它具有较窄的熔化区间, 这有利于组织均一的钎缝的形成。

钎焊温度一般在钎料的液相线温度以上 20~100 ℃。 结合以上 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 非晶钎料的熔化特性,将 非晶钎焊实验的钎焊温度确定为 900、920 和 940 ℃。

2.2 钎料合金及基体的热膨胀系数

实验测量了钨与 CuCrZr 合金基体、以及 Cu₄₇-Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 非晶钎料合金不同温度下的热膨胀系 数。图 2 是这 3 种材料的热膨胀系数随温度的变化曲 线。由图可见,在 300~750 ℃的温度范围内, Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 非晶钎料的热膨胀系数介于 2 种基 体之间,这一特性可以有效缓解结合后的钨与 CuCrZr 合金基体在环境温度发生变化时的接头热应力,进一 步体现了 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 非晶作为钎料合金应用于 W/CuCrZr 合金连接的实际优势。

2.3 钎焊接头的组织及物相分析

图 3 为 900、920 和 940 ℃下钎焊接头的金相照 片。如图 3a 所示,当钎焊温度为 900 ℃时,钎料与 CuCrZr基体合金界面处形成了厚度约8 µm的反应层; 同时,与反应层相邻部分,CuCrZr基体合金中形成了 厚度约为 50 µm 的钎焊热影响区,与 CuCrZr 原始基 体相比,该热影响区晶粒细小、组织均匀,其晶粒尺 寸约为 20 μm。CuCrZr 基体在靠近钎缝侧区域,由于 焊接过程中焊缝内元素的扩散,导致其中可能形成了 弥散的细微析出物,这为随后该区域中发生的动态再 结晶提供了大量形核位置;同时,由于钎焊温度较低, 晶粒长大的驱动力相对较小。这些都是 CuCrZr 基体 热影响区细小晶粒组织的形成原因。当钎焊温度变为 920 ℃时, 如图 3b 所示, 相关的反应层厚度增加到 10~15 um。同时, CuCrZr 基体热影响区内的晶粒大小 增大到 28 μm, CuCrZr 母材远离焊缝位置的晶粒大小 为 41 µm。热影响区和基体中的晶粒变大主要是由于











钎焊温度升高、晶体长大驱动力增大所致。

当钎焊温度为 940 ℃时,如图 3c 所示,CuCrZr 基体的热影响区中晶粒长大到 50 µm 附近,有明显的 粗化趋势,此时 CuCrZr 基体其他部分的晶粒尺寸也增 大到 46 µm 左右。但该钎焊下形成的钎缝厚度变窄。图 4为不同钎焊温度下CuCrZr合金基体及相关热影响区的 晶粒大小与尺寸。对比可知:随着钎焊温度的升高, CuCrZr 合金基体的晶粒略有长大。而热影响区的晶粒粗 化明显,特别是,在钎焊温度为 940 ℃时 CuCrZr 合金 热影响区中晶粒异常长大,这种晶粒粗化最终会造成接 头整体性能下降。因此,相关钎焊温度不宜超过 940 ℃。

图 5a~5c 给出了 900、920 和 940 ℃ 3 种钎焊温 度下钎焊接头的 SEM 形貌照片。从图中可见,3 种温 度下获得的钎缝均与钨铜基体结合致密,没有焊接孔 洞和未焊合的区域存在。然而,在 920 ℃钎焊温度下 获得的焊缝内,发现了少量的垂直于钎缝方向的裂纹, 如图 5b 所示。这可能由于接头热应力随钎焊温度升高 而增大,造成钎缝内部拉应力超过钎缝组织的抗拉强



- 图 4 不同钎焊温度下 CuCrZr 合金基体和热影响区的晶粒尺寸
 - Fig.4 Grain sizes of the heat-affected zone and the CuCrZr alloy substrate derived from different brazing temperatures



图 5 不同钎焊温度条件下钎焊接头的 SEM 形貌 Fig.5 SEM morphologies of the joints obtained at brazing temperatures of 900 ℃ (a), 920 ℃ (b) and 940 ℃ (c)

度所致。当钎焊温度为940 ℃时,钎缝内的微裂纹明显扩展且分布范围扩大,如图5c所示。由图可知,裂

纹主要产生、扩展于焊缝接头的浅灰色组织区域(即图5的A、D、F处),随着钎焊温度的升高,钎缝内裂纹有从无到有,以及扩展、扩大分布趋势。裂纹的产生与发展会造成接头性能的迅速恶化。由本实验结果表明,使用 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 非晶钎料钎焊 W/CuCrZr 合金时,钎焊温度最好控制在 920 ℃以下。

钎焊温度下 CuCrZr 基体合金与熔融态钎料的组 元扩散是影响接头组织形成的主要原因。非晶钎料到 达钎焊温度后充分熔化,导致与之接触的 Cu 合金基 体部分溶于其中,引起熔融态钎料中 Cu 元素的富集; 而在靠近 W 基体一侧的界面处,由于 W 的熔点高、 钎焊温度下扩散能力小,该处钎缝接近原始钎料名义 成分,熔点或凝固点相比 Cu 合金基体侧的低,冷却 时这部分熔体最后凝固,最终形成图 5 所示的接头组 织。这一结论与钎缝内不同区域的成分分析结果相符。 表1给出了焊缝区域的EDX测试结果。从中还可看出: 不同钎焊温度下钎缝内部物相的元素分布存在一定差 异,主要分为富Cu、Zr元素的浅灰色相(图5中A、 D、F区域)和富Cu、Ti、Ni的深灰色相(图5中B、 E、G 区域)两类。结合 Cu-Zr、Cu-Ti 二元平衡相图 信息,分析可知在 900 和 920 ℃钎焊温度下获得的接 头组织中, 富 Cu、Zr 元素的浅灰色相和富 Cu、Ti、 Ni 元素的深灰色相区域的成分分别与 Cu₅₁Zr₁₄ 和 Cu₂Ti 相的组分对应^[14]。考虑到 Cu、Ni 元素具有相似 原子尺寸与化学性质,初步确定深灰色的富 Cu、Ti、 Ni 区域主要为 (Cu, Ni)₂Ti 相。图 6 进一步给出了钎焊 接头的物相鉴定 X 射线衍射图谱。相结构分析结果表 明:对于 900 和 920 ℃钎焊温度的接头,其中所含的 物相主要为密排六方 Cu₅₁Zr₁₄相和底心正交 Cu₂Ti相, 这与 EDX 成分分析结果吻合。而 940 ℃钎焊温度接 头中形成的物相主要为密排六方 Cu₅₁Zr₁₄ 相和简单四 方 TiCu 相。这些相多为金属间化合物, 其在接头中含 量、形态与分布随着钎焊温度的不同而各异,这最终 造成不同形貌的钎焊接头形成。同时,在热应力下这

hrazing seam region in Fig 5						
Tab	le 1	Compositions and component phases of the				
表 1	冬	5 中不同钎焊温度下焊缝区域内元素和相组成				

Brazing	Dagion	Composition/at%				Phase			
temp./°C	Region	Cu	Ti	Zr	Ni	(Stru. type)			
	А	77.17	4.01	18.83	-	$Cu_{51}Zr_{14}$			
900	В	57.97	31.94	-	10.10	(Cu,Ni)2Ti			
	С	96.49	3.51	-	-	Cu s.s.			
020	D	75.87	3.39	18.51	2.23	$Cu_{51}Zr_{14} \\$			
920	Е	57.68	29.26	-	13.05	(Cu,Ni)2Ti			
040	F	78.21	8.24	12.12	1.42	$Cu_{51}Zr_{14}$			
940	G	43.04	47.56	-	9.41	TiCu			





Fig.6 XRD patterns of fillets obtained at different brazing temperature

些脆性的金属间化合物也常常是接头中微裂纹的发 生源。

2.4 钎焊接头硬度

显微硬度法可方便的表征接头的热影响区范围和 机械性能。图 7 是不同钎焊温度下接头的显微硬度分 布图。从图中可见,3种钎焊温度下钨和 CuCrZr 合金 基体的硬度基本一致,分别在 5100 和 800 MPa 附近, 它们随钎焊温度的变化不大。与此不同,900 ℃钎焊温 度的钎缝硬度为 5400 MPa, 而 920 和 940 ℃钎焊温度 的钎缝硬度明显下降,分别为4460和4380 MPa。结合 上面的焊缝组织与形貌分析测试结果,认为 920、 940 ℃钎焊温度钎缝内部出现的微裂纹,造成的接头内 部应力释放,可能是其硬度下降的重要原因。靠近钎缝 侧的 CuCrZr 基体合金中存在焊接热影响区,其硬度高 于基体本身。这可能与钎缝内的元素扩散至附近的 CuCrZr 合金形成的固溶强化效应有关。此外, CuCrZr 基体合金的热影响区硬度随钎焊温度升高而略有下降, 这 是 由



图 7 不同钎焊温度下 W/CuCrZr 合金接头的显微硬度分布

Fig.7 Variation of microhardness along the cross-section planes

of the brazed joints

于较高钎焊温度下组织的晶粒粗化效应所致。

3 结 论

 1) 成分为 Cu₄₇Ti₃₃Zr₁₁Ni₈Si₁ 的 Cu 基非晶合金具 有良好的成型加工性能、铺展性能和热学性能,作为 W/CuCrZr 合金钎焊用钎料,有明显优势,可有效降低 钎焊温度。

 在 900 ℃钎焊温度下获得的钎焊接头界面无 焊接孔洞和裂纹等缺陷产生,CuCrZr 合金基体的热影 响区晶粒细小、均一,钎缝具有较高硬度。

3)当钎焊温度超过 920 ℃时,焊缝接头与基体 组织都有晶粒粗化趋势,其钎缝内部有裂纹发生,这 会造成接头性能恶化。因此,使用 Cu 基非晶钎料钎 焊 W/CuCrZr 合金时,钎焊温度不宜高于 920 ℃。

参考文献 References

- [1] Smid I, Akiba M, Vieider G et al. Journal of Nuclear Materials[J], 1998, S258-263(4): 160
- [2] Kalinin G, Matera R. Journal of Nuclear Materials[J], 1998, S258-263: 926
- [3] Davis J W, Kalinin G M. Journal of Nuclear Materials[J], 1998, S258-263(98): 323
- [4] Saito S, Fukaya K, Ishiyama S et al. Journal of Nuclear Materials[J], 2002, 307(2): 1542
- [5] Luo G N, Li Q, Chen J M et al. Fusion Science and Technology[J], 2012, 62: 15
- [6] Jedamzik R, Neubrand A, Rödel J. Materials Science Forum[J], 1999, 308-311: 782
- [7] Maksimova S V, Khorunov D V F, Barabash V R. Welding International[J], 1995, 9(1): 47
- [8] Khirwadkar S S, Singh K P, Patil Y et al. Fusion Engineering and Design[J], 2011, 86(9-11): 1736
- [9] Chen L, Lian Y, Liu X. Plasma Science and Technology[J], 2014, 16(3): 278
- [10] Bisio M, Branca V, Marco M D et al. Fusion Engineering and Design[J], 2005, 75-79: 277
- [11] Kalin B A, Suchkov A N, Fedotov V T et al. Fusion Science and Technology[J], 2012, 61(2): 147
- [12] Ma Guofeng(马国峰), He Chunlin(贺春林), Li Zhengchong (李正冲) et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J], 2013, 49(4): 495
- [13] Liu X, Lian Y, Chen L et al. Journal of Nuclear Materials[J], 2014, 455(1-3): 382
- [14] Myung W N, Battezzati L, Baricco M et al. Materials Science

and Engineering A[J], 1994, S179-180(94): 371

Effect of Brazing Temperature on Properties of W/CuCrZr Alloy Joints Brazed with Cu-based Amorphous Brazing Filler

Yu Hao¹, Wang Jianbao¹, Wang Yingmin¹, Qiang Jianbing¹, Dong Chuang¹, Lian Youyun², Feng Fan², Liu Xiang², Sun Jizhong³

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Center for Fusion Science, Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041, China)

(3. School of Physics and Optoelectronic, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Brazing temperature plays a key role in the formation of tungsten/CuCrZr alloy joints in the ITER equipment. In the present paper, continuous and uniform $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_8Si_1$ (at%) amorphous ribbons with dimensional sizes of 10 mm in width and 80 µm in thickness were prepared by a melt-spinning method, and the application of the amorphous foil as a brazing filler for the joint of tungsten and CuCrZr alloy in the ITER equipment were investigated. The microstructures and mechanical properties of the joints obtained at different brazing temperatures were examined by the combination of optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and microhardness indentation techniques. Comparison of the microstructures and mechanical properties of the joints indicates that high quality interface bonding can be realized at an optimal brazing temperature of 900 °C, and the joint zone thus formed is microcrack-free and the heat affected zone is fine-grained, exhibiting the highest microhardness; the application of the amorphous foil as a new brazing filler can reduce the temperature for the joint of tungsten and CuCrZr alloy effectively.

Key words: Cu47Ti33Zr11Ni8Si1 amorphous brazing filler; brazing temperature; W/CuCrZr alloy joints

Corresponding author: Qiang Jianbing, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, E-mail: qiang@dlut.edu.cn