

真空熔铸槽型 W/CuCrZr 复合板界面特征研究

孙玉玲^{1,2}, 马宏昊^{1,3}, 沈兆武¹, 罗宁^{1,4}

(1. 中国科学技术大学 中国科学院材料力学行为和 Design 重点实验室, 安徽 合肥 230026)

(2. 中国人民解放军陆军炮兵防空兵学院, 安徽 合肥 230031)

(3. 中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230026)

(4. 中国矿业大学 力学与土木工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 为了获得高质量的 W/CuCrZr 复合材料, 采用真空熔铸法制备了具有燕尾槽型结构的 W/CuCrZr 复合板材。通过光学显微镜、扫描电镜及 EDS 能谱分析、显微硬度仪等设备, 系统分析了 W/CuCrZr 复合板结合界面的微观结构特征及力学性能。结果表明: 在真空度为 10^{-4} Pa, 加热温度为 1100~1200 °C 真空条件下熔铸制备的 W/CuCrZr 复合材料, 结合界面以平直结构特征为主, 界面结合紧密, 无明显的缺陷生成。在结合界面处, 元素发生明显的互扩散现象, 并有明显的带状熔融扩散层生成, 扩散层宽度为 6~8 μm 。W/CuCrZr 复合板钨侧的维氏硬度较母材有所提高, 而 CuCrZr 侧的维氏硬度较母材有所降低。

关键词: 真空熔铸; W/CuCrZr; 扫描电镜; 界面特征

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2844-07

“人造太阳”——全超导托克马克核聚变实验装置 (EAST) 运行原理是在真空室内加入少量氢的同位素氘或氚, 通过类似变压器的原理使其产生等离子体, 然后提高其密度、温度, 使之发生核聚变反应。由于聚变过程中产生大量极高温度的等离子体, 一般金属材料无法满足其极端环境下的使用要求。钨, 作为一种稀有金属, 具有高熔点、高热导率、高溅射阈值、低氢滞留等优点; 铬锆铜作为常用电极材料, 具有良好的导电性、导热性、高硬度等优点。将二者有效复合的 W/CuCrZr 材料是托克马克核聚变装置第一壁内壁材料的理想选择^[1-5]。

由于钨和铜基合金材料的物理性能差异巨大, 因此, 钨/铜基合金材料如何有效地复合是研究的难点。目前, 关于钨/铜基合金材料的制备方法有很多, 如爆炸复合法^[6-7]、热等静压法^[8-12]、熔铸法^[13]、扩散焊接法^[14-15]、等离子法^[16-17]、化学共还原法^[18-19]、烧结法^[20]、激光制造法^[21-22]、轧制法^[23-24]等。这些复合方法各有利弊: 爆炸复合法会产生爆炸声响和震动, 对环境会造成一定的污染, 大多在野外进行, 且易受气候等环境因素的影响; 热等静压技术焊接的复合材料, 由于在界面处钨的氧化和残余应力大而使复合强度大大降低, 且生产过程复杂, 成本较高。相对于其它方法, 高温真空熔铸法可有效减

少杂质、避免受环境的影响, 得到复合界面稳定、结合力强的复合材料。

真空熔铸法是将待复合金属材料, 置于真空环境下, 通过加热, 使熔点较低的金属处于熔融态, 而熔点较高的金属仍保持固态。在重力、分子热运动以及分子扩散的作用下, 促使低熔点的熔融态金属向高熔点的固态金属内部扩散运动。在一定时间的扩散渗透后, 低熔点金属与高熔点金属在界面处扩散交融并形成一定宽度的熔融扩散层, 经快速冷却达到两种金属材料有效复合的目的。

本研究采用真空熔铸法, 成功地制备了具有槽型结构的 W/CuCrZr 复合材料, 并系统对材料界面特征及力学性质进行分析。

1 实验

本实验所选取的基板为高熔点的钨板, 复板为低熔点的铬锆铜板, 为了增加钨与铬锆铜界面接触面积, 提高复合板材的结合强度与质量, 在钨板表面预制一定尺寸的燕尾槽结构。将开槽后的钨基板表面用丙酮进行清洗, 去除表面油污及杂质, 然后放入特制的模具中。铬锆铜板作为复板紧贴在槽型钨板上部, 将组合好的结构

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51874267, 12072363); 中央高校基本科研业务费专项资金 (WK248000008, WK2320000049); 安徽省科技重大专项 (202003a05020035)

作者简介: 孙玉玲, 女, 1980 年生, 博士生, 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026, E-mail: ylsun16@mail.ustc.edu.cn

置于真空高温炉内进行加热处理。本实验采用的高温真空炉技术指标为：真空度 $\leq 10^{-4}$ Pa，升温速率 2~3 °C/min，加热最高温度 2200 °C（本实验加热温度 ≥ 1200 °C 即可）。在真空高温环境下，铬锆铜充分熔化，熔融的铬锆铜流入钨板预制的燕尾槽内，经过一定时间的扩散渗透，快速冷却至常温，从而制备出具有槽型结构的 W/CuCrZr 复合板材。

钨板的尺寸：100 mm×50 mm×3 mm，钨板表面预制的燕尾槽开槽尺寸及开槽后钨板实物图如图 1 所示；铬锆铜板尺寸：100 mm×50 mm×6 mm，其化学组成如表 1 所示；两者物理性能和力学性能如表 2 所示。

为了分析 W/CuCrZr 复合板材结合界面的微观特征，对真空熔铸制备的燕尾槽型 W/CuCrZr 复合板进行随机取样，对所取样品表面进行打磨和抛光。通过金相显微镜（奥林巴斯 GX71）对 W/CuCrZr 复合板结合界面的微观结构特征进行金相观测。采用扫描电镜（FEG250）对结合界面的微观结构进行高分辨表征，并通过元素线扫描及面扫描研究结合界面处元素分布情况，分析 W/CuCrZr 结合面过渡层的化学组成及作用机

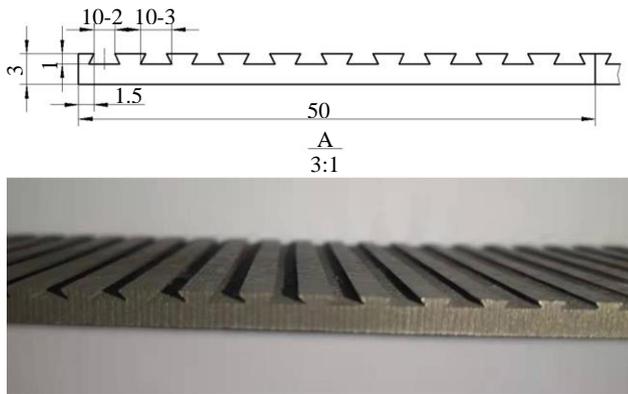


图 1 钨板燕尾槽开槽尺寸及实物图

Fig.1 Dimensions and appearance of dovetail groove of tungsten plate

表 1 CuCrZr 的主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of CuCrZr (wt%)

Al	Mg	Cr	Fe	Si	Zr	Cu
0.1-0.25	0.1-0.25	0.1-0.8	0.5	0.5	0.1-0.6	Bal.

表 2 实验材料的物理和力学性能

Table 2 Physical and mechanical properties of the test materials

Materials	$\rho/\text{kg m}^{-3}$	$T/^\circ\text{C}$	Hardness, HV/MPa	$C/\text{m s}^{-1}$	$\lambda/\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
CuCrZr	8900	1083	1100	4674	401
W	19350	3422	3410	5334	173

理。利用显微硬度测量仪（HVS-1000M）对复合板结合界面附近的维氏硬度进行测量，揭示真空熔铸后结合界面附近材料的硬化特性。

2 结果及分析

2.1 金相显微分析

图 2 为真空熔铸燕尾槽型 W/CuCrZr 复合板结合界面的金相照片，从图中可以看出，在槽型结合界面处无明显缺陷，如孔洞或杂质生成。表明 W/CuCrZr 复合板整体结合质量良好。

图 3a~3d 分别为 W/CuCrZr 复合板燕尾槽型结构上下底边及斜边不同区域处结合界面的金相显微组织照片。由于 W、Cu 材料热膨胀系数、熔点等物理性质上的差异，2 种材料之间互不相溶。因此，W/CuCrZr 的结合界面主要以平直结合特征为主，复合界面结合紧密，没有明显的间隙产生。如图 3a、3b 的燕尾槽斜边以及图 3c 的上底边处所示，结合界面主要以平直型结合特征为主。图 3a、3b 的燕尾槽斜边放大后隐约可见结合区处于熔融交互状态，形成相互扩散的带状区域。在图 3d 中的燕尾槽下底边结合处，结合界面呈现出矛刺状不规则的结构特征，这是由于钨的燕尾槽是由线切割加工而成，由于钨的物性较脆，因此在线切割加工燕尾槽时，在钨板燕尾槽界面留下不规则毛刺结构。

2.2 SEM 及界面元素分析

图 4 为 W/CuCrZr 复合板结合界面处的微观形貌，从图中可以看出，在 W/CuCrZr 结合界面处，有明显的带状熔融扩散区生成，宽度为 6~8 μm 。在真空高温环境下，CuCrZr 和 W 在结合界面处产生了相互扩散的现象。W 主要呈现出颗粒状特征，为不连续相，而 CuCrZr 则呈现出熔融液态特征，为连续相，熔融液态的 CuCrZr 包裹着 W 颗粒，从而形成“虫状”结合区，如图 4b 所示。在高温真空熔铸的过程中，由于温度处于 CuCrZr 和 W 的熔点之间。CuCrZr 发生熔化，呈现出熔融液态特征，而 W 由于熔点较高，只达到软化的程度。W 颗粒和 CuCrZr 溶液在高温热动力作用下，发生相互扩散现象，在结合界面处形成了 CuCrZr 包裹 W 的颗粒的带状扩散层。由于材料 W 较脆，在热应力的作用下部分位置局部产生了少量的微裂纹，如图 3a 所示，然而并未影响到 W/CuCrZr 复合板的整体结合质量。



图 2 W/CuCrZr 复合板结合界面金相照片

Fig.2 Metallographic image of W/CuCrZr joining interface

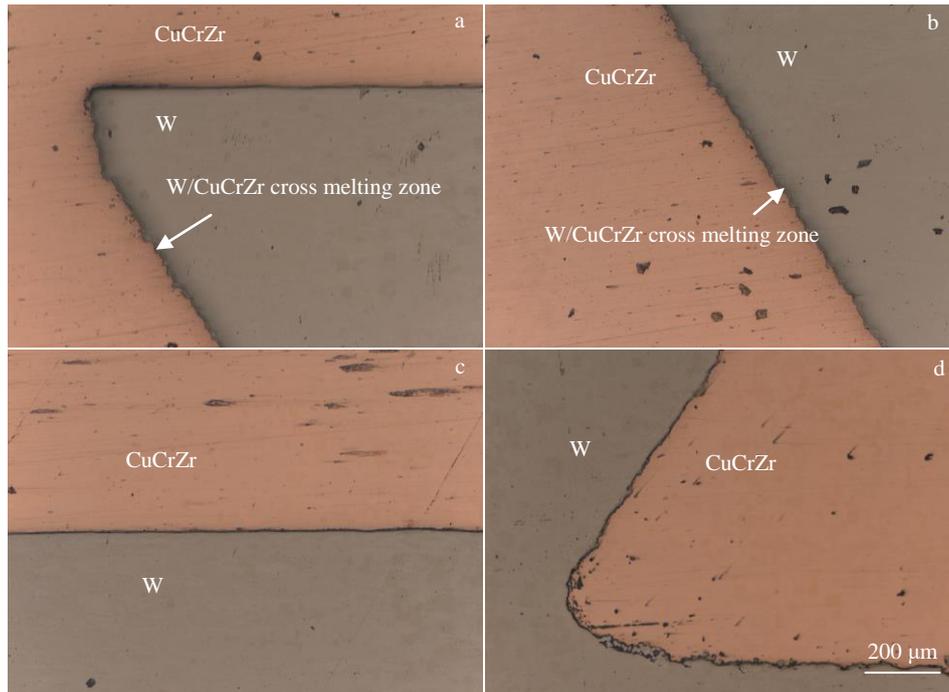


图 3 W/CuCrZr 复合材料界面不同位置的显微组织

Fig.3 Microstructures of W/CuCrZr composite bonding zone at different positions: (a) bevel edge of W dovetail groove and upside, (b) bevel edge of W dovetail, (c) underside of W dovetail groove, and (d) bevel edge of W dovetail groove and underside

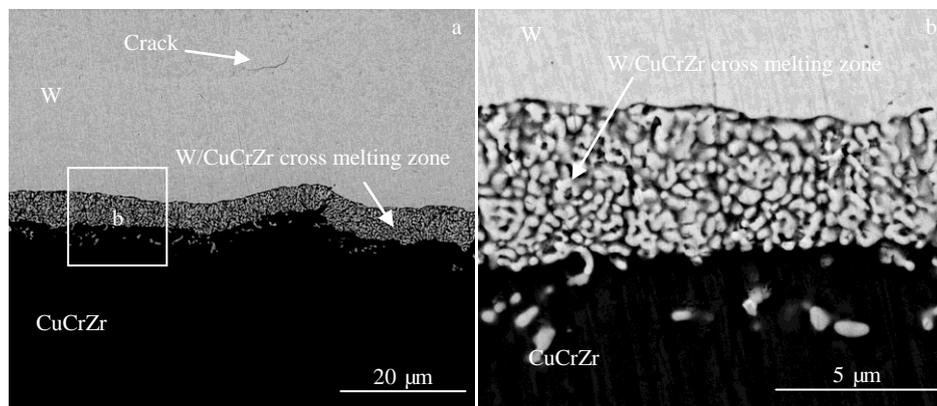


图 4 W/CuCrZr 材料界面的微观形貌

Fig.4 Micromorphology of W/CuCrZr composite interface (a) and its magnification image (b)

图 5 给出了 W/CuCrZr 复合板结合界面处的 EDS 元素面扫描, 图 5a 为元素面扫描区域的 SEM 形貌, 图 5b~5d 为所测区域内的 W、Cu 元素分布特征图。从图中可以清晰的看出, 在 W/CuCrZr 结合界面处有明显的元素互扩散现象产生, 并形成了带状的熔融扩散层。扩散是指被热激活的原子通过自身的热振动克服束缚而迁移的过程。从图 5b 中可见, CuCrZr 均匀的扩散到 W 侧, 扩散深度即为扩散层厚度, 同时伴有少量的 W 颗粒不均匀的扩散到 CuCrZr 侧。柳文波^[25]等人用第一性原理分析了钨/铜界面处的原子行为及相互作用, 钨晶格常数为

3.17×10^{-10} m、铜晶格常数为 3.36×10^{-10} m, 从钨/铜界面模型^[25]可以看出, 钨原子较大, 间隙也较大, 铜原子较小, 间隙也较小, 对于空位, 界面附近的铜空位不稳定, 会自发移动到钨/铜界面的顶端表面, 而钨空位相对稳定存在。由于钨/铜界面的顶端表面可能存在空位, 且钨原子之间的间隙也较大, 则 Cu 更容易扩散到 W 侧, 有较多的 Cu 原子扩散到 W 中。相反, 界面附近, 铜空位不稳定, 且铜原子之间的间隙较小, 而 W 原子尺寸较大, 因此, 只有少数 W 原子不规则扩散到 CuCrZr 基体中。表 3 为 W/CuCrZr 界面处元素含量, 表 3 显示, 界面处 Cu 的原

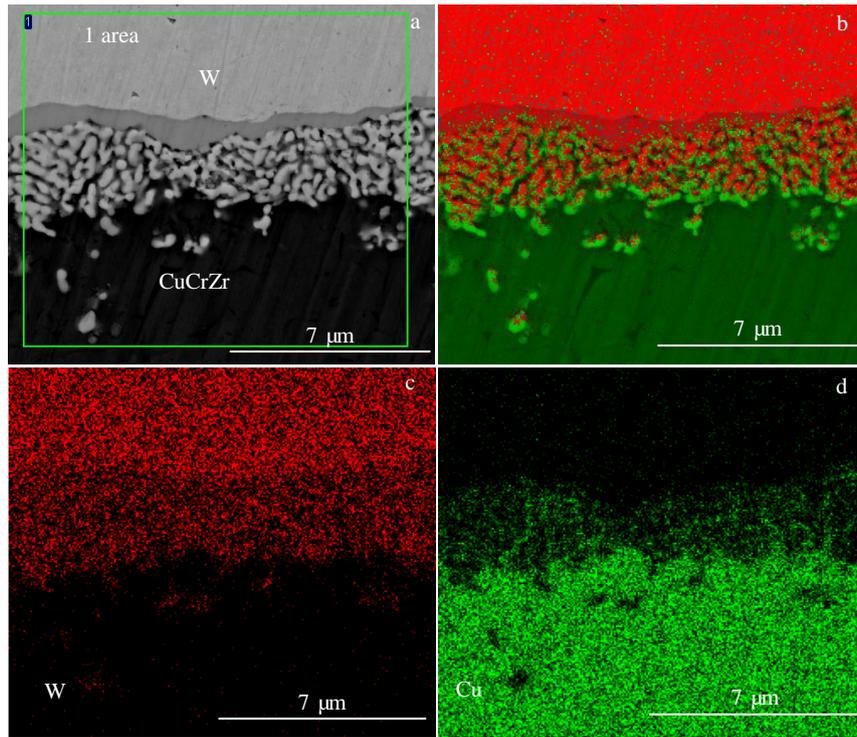


图 5 W/CuCrZr 复合材料结合界面及 EDS 元素面扫描

Fig.5 SEM image (a) and EDS elemental mappings (b-d) of the W/CuCrZr joining interface

表 3 W/CuCrZr 结合界面处 W 和 Cu 元素组成

Table 3 Composition of W and Cu elements at the interface of W/CuCrZr composite

Element	$\omega/\%$	at%
Cu	39.47	65.35
W	60.53	34.65

子分数为 65.35%，W 原子的分数为 34.65%，从而也可看出结合区处含有的 Cu 原子数量较多。从图 5b 中可以看出，靠近 W 侧的界面较为平直，而靠近 CuCrZr 侧的界面则较为弯曲，且不太规则，这是因为在扩散过程中产生了柯肯达尔效应，即相互接触的不同金属以各自不同的速率进行互扩散的现象，从而导致扩散层在靠近不同金属的两侧呈现不同的结构特征。图 6 为图 5a 所测选区的 EDS 能谱，由图 6 可知，在 W/CuCrZr 复合材料结合界面处同时存在 Cu 元素和 W 元素。图 5 和表 3 均说明了 W 元素和 Cu 元素出现了交叉融合，结合界面处元素产生了相互扩散现象，说明了 W 和 CuCrZr 实现了冶金结合。

为了进一步确认 W/CuCrZr 结合界面处熔融扩散层的厚度，对结合界面进行 EDS 元素线扫描分析，结果如图 7 所示。从元素线扫描分析结果可以看出，结合界面处扩散层厚度约为 5 μm ，这与图 4 的界面 SEM 形貌图

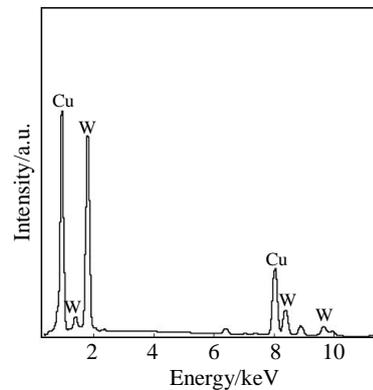


图 6 W/CuCrZr 结合界面处 EDS 能谱

Fig.6 EDS spectrum of the W/CuCrZr joining interface

中所观察的结果相吻合，也证实了在 W/CuCrZr 界面处实现了冶金结合。在真空高温熔铸过程中，CuCrZr 在高温下熔化为熔融液态，而 W 仍保持固体特征。由于液-固两相之间存在着浓度梯度，在浓度梯度的作用下，CuCrZr 和 W 在界面处发生相互扩散渗透的现象。由于 Cu 原子尺寸小于 W 原子尺寸，Cu 与 Cu 原子之间的间隙小于 W 与 W 原子之间的间隙，故 Cu 较易向 W 侧扩散，W 向 CuCrZr 侧扩散则较难。图 7 的 EDS 元素线扫描也证实了这一点，即 W 元素向 CuCrZr 侧扩散的较少，Cu 元素向 W 侧扩散的较多。

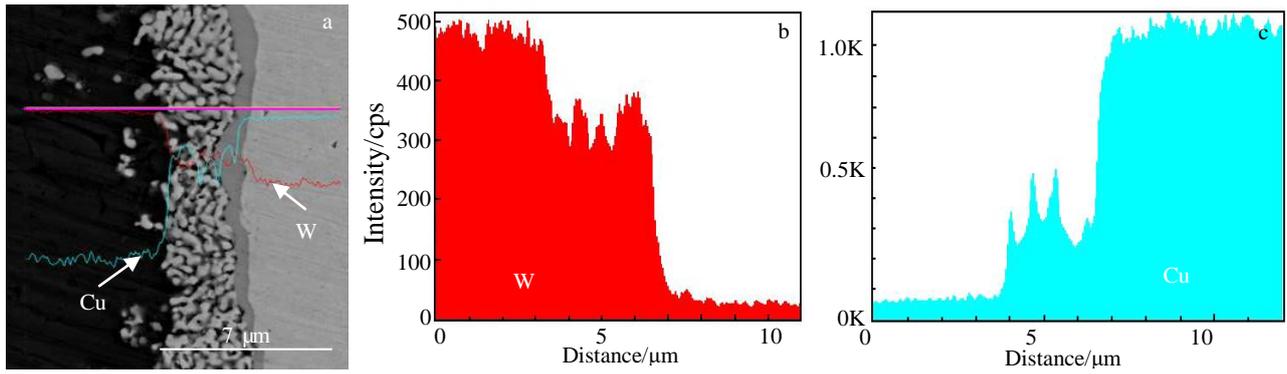


图 7 W/CuCrZr 结合界面元素线扫描分析

Fig.7 SEM image (a) and EDS elemental line scanning of W (b) and Cu (c) along marked line of the W/CuCrZr joining interface

2.3 界面硬度分析

测试选区分别位于燕尾槽的上底边、斜边以及下底边位置，如图 8a 和 8b 所示。根据 GB/T4340.1-2009 金属材料维氏硬度试验方法进行测试，相应的显微硬度测

试结果如表 4 所示。表 4 中 1~8 号点为 W 侧的维氏硬度数据，9~20 号点为 CuCrZr 侧的维氏硬度数据。从图 8 和表 4 可以看出，W 侧的压痕大小以及维氏硬度没有明显的变化，维氏硬度均值约为 4410 MPa，较 W 原

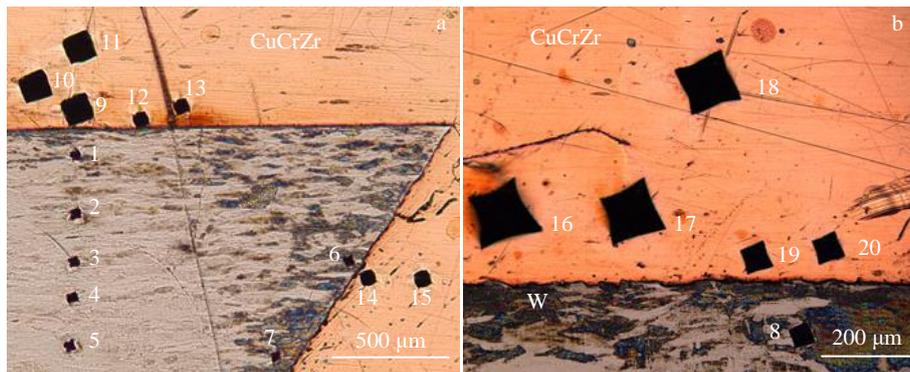


图 8 W/CuCrZr 复合材料界面维氏硬度的测量位置

Fig.8 Test positions of Vickers hardness at the W/CuCrZr composite interface

表 4 图 8 中不同位置的维氏硬度 (HV) 值

Table 4 Vickers hardness (HV) values of different positions in Fig.8

Position	Material	HV/ $\times 9.8$ MPa	Position	Material	HV/ $\times 9.8$ MPa
1	W	468	11	CuCrZr	76
2	W	444	12	CuCrZr	91
3	W	438	13	CuCrZr	83
4	W	436	14	CuCrZr	88
5	W	434	15	CuCrZr	78
6	W	457	16	CuCrZr	75
7	W	460	17	CuCrZr	78
8	W	461	18	CuCrZr	80
9	CuCrZr	77	19	CuCrZr	83
10	CuCrZr	79	20	CuCrZr	82

材料的维氏硬度 (3361 MPa) 有明显提升。CuCrZr 侧的维氏硬度均值约为 794 MPa, 较 CuCrZr 原材料的维氏硬度 (1018~1421 MPa) 有所降低。

经过加热后的钨会发生动态恢复、再结晶和晶粒生长的现象，这些会致使钨的硬度有所提升，但是材料塑性和断裂韧性下降。通过图 4a 中的 W/CuCrZr 复合板 W 侧的微裂纹也可以说明这一点。由于材料的韧性下降，脆性增加，从而产生微裂纹，但不影响 W/CuCrZr 复合板结合界面处整体结合强度和重量。W/CuCrZr 复合板铜基合金侧硬度较母材有所降低的原因，可能是由于 CuCrZr 在真空中熔化以后冷凝重铸造成的：Cu、Cr、Mg 单质金属在真空度为 10^{-4} Pa，温度 ≥ 1200 °C 情况下存在蒸发，如表 5，Cu、Cr、Mg 等元素部分会蒸发逃逸，从而留下气孔，导致 CuCrZr 侧的维氏硬度有所降低。

表5 部分金属的熔点及在真空度为 10^{-4} MPa 蒸气压下的蒸发温度(沸点)

Table 5 Melting point of some metals and evaporation temperatures (boiling point) at vacuum vapor pressure of 10^{-4} MPa

Element	Evaporation temperature/°C	Melting point/°C
Cu	1035	1083
Fe	1195	1535
Cr	992	1900
Zr	1660	2127
Al	808	660
Mg	231	651
Si	1116	1410

3 结论

1) 采用真空熔铸法成功制备了具有燕尾槽型结构的 W/CuCrZr 复合材料。

2) W/CuCrZr 复合板结合界面主要以平直结构特征为主, 界面结合紧密, 无明显的缺陷产生, 整体结合质量良好。

3) 结合界面处有明显的带状熔融扩散层生成, 扩散层宽度为 6~8 μm , CuCrZr 合金和 W 在结合界面处产生了元素互扩散现象, 成功实现了冶金结合。

4) W/CuCrZr 结合界面显微硬度测试结果表明, W/CuCrZr 结合界面处材料维氏硬度与原材料相比, 钨侧有所增强, 铜合金侧则有所下降。

参考文献 References

[1] Luo Laima(罗来马), Tan Xiaoyue(谭晓月), Luo Guangnan(罗广南) et al. *Nuclear Fusion and Plasma Physics*(核聚变与等离子体物理)[J], 2014, 34(4): 340

[2] Tang Xiaoqiao(汤小桥). *Fabrication and Properties of W-Cu Functionally Graded Material as First Wall Material*(面向第一壁的 W-Cu 功能梯度材料的制备与性能表征)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014: 3

[3] Chong Fali(种法力). *Material and Heat Treatment*(热加工工艺)[J], 2011, 40(2): 105

[4] Kambiz Z S, Ghader F. *Materials Letters*[J], 2022, 321: 132-432

[5] Wang Y L, Zhuo L C, Yin E H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 100: 105-648

[6] Tian Q C, Sun Y L, Ma H H et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2021, 172: 112-855

[7] Chen Xiang(陈翔), Li Xiaojie(李晓杰), Miu Yusong(缪玉松) et al. *Explosion and Shock Wave*(爆炸与冲击)[J], 2019, 39(1): 131

[8] Chen Haipeng(陈海鹏), Wang Fazhan(王发展). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2017, 41(6): 69

[9] Wei R, Li Q, Wang W J et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2018, 128: 47

[10] Mou N Y, Le H, Yao D M et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2021, 169: 112-670

[11] Eddahbi M, Muñoz A, Savoini B et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2019, 146: 1829

[12] Yang Fazhan(杨发展), Shen Liru(沈丽如), Jin Fanya(金凡亚) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3972

[13] Ren Junpeng(任俊鹏), Wang Yu(王毓), Zhao Jun(赵君) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2020, 48(4): 17

[14] Chen Y Y, Huang Y, Han L et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 15: 6260

[15] Singh K P, Bhavsar R, Patel K et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2017, 121: 272

[16] Li Baoqiang(李保强). *The Research of Spherical Tungsten Particles Prepared by Thermal Plasma Applied in W-Cu Composites*(热等离子制备的球形钨粉在 W-Cu 复合材料中的应用研究)[D]. Hefei: University of Chinese Academy of Sciences. 2018: 26

[17] Sun C, Wang S, Guo W et al. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2014, 30(12): 1230

[18] Xu Xuan(徐玄), Dai Qin(戴琴), Ou Han(欧邯). *World Nonferrous Metals*(世界有色金属)[J], 2018(11): 166

[19] Li Zaiyuan(李在元), Zhai Yuchun(翟玉春), Tian Yanwen(田彦文) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(6): 966

[20] Cun Minmin(寸敏敏), Chen Wenge(陈文革), Yan Guojun(颜国君) et al. *Power Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2017, 35(4): 243

[21] Liu Zhenghong(刘政泓), Lv Yunzhuo(吕云卓), Lu Xing(陆兴). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2018(5): 21

[22] Tan C L, Zhou K S, Kuang T C. *Materials Letters*[J], 2019, 237: 328

[23] Zhao Chong(赵冲). *Study on Hot Rolling Process and Properties of W-Cu₂₀ Alloy*(W-Cu₂₀ 合金热轧工艺及其性能研究)[D]. Xi'an: Chang'an University, 2020: 20

[24] Cui Liqun(崔利群), Han Shengli(韩胜利), Li Daren(李达人) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2019, 33(S1): 358

[25] Liu Wenbo(柳文波), He Huan(何欢), Wang Dongjie(王东杰) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2021, 55(1): 36

Study on Vacuum Melting and Casting of Tungsten and Copper with Dovetail Groove Structure

Sun Yuling^{1,2}, Ma Honghao^{1,3}, Shen Zhaowu¹, Luo Ning^{1,4}

(1. CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2. PLA Army Academy of Artillery and Air Defense, Hefei 230031, China)

(3. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(4. School of Mechanics and Civil Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In order to obtain high quality W/CuCrZr composites, the W/CuCrZr composite plates with dovetail groove structure were fabricated by vacuum melting and casting. The microstructure characteristics and mechanical properties of W/CuCrZr joining interface were systematically analyzed by optical microscope, scanning electron microscope coupled with EDS analysis, hardness tester and other equipment. The results show that the joining interface of W/CuCrZr composite prepared by melting and casting under vacuum conditions of 10^{-4} Pa and heating temperature of 1100-1200 °C presents flat and straight structure. The W and CuCrZr are tightly bonded at the interface without obvious defects. At the joining interface, the phenomenon of elemental interdiffusion occurs, there by forming a banded melting diffusion layer with the width of 6-8 μm . The Vickers hardness on the tungsten side of the W/CuCrZr composite plate is improved compared with that of the base material, where as that on CuCrZr side is lower than that of the base metal.

Key words: vacuum casting; W/CuCrZr; SEM; interface characteristics

Corresponding Author: Ma Honghao, Ph. D., Associate Professor, CAS Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China, E-mail: hhma@ustc.edu.cn