

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0576- 06

超高压梯度烧结法制备 W/Cu 功能梯度材料^①

凌云汉, 周张键, 李江涛, 杨大正, 葛昌纯

(北京科技大学 特陶中心, 北京 100083)

[摘 要] 提出了一种制备具有递变电阻及高熔点差功能梯度材料的新方法—超高压梯度烧结法, 并成功制备出了相对密度达到 96% 的 W/Cu 梯度功能材料。推导了通电烧结过程中梯度材料内部的温度分布, 表明温度场与电流密度及材料的厚度大致成平方的梯度分布模式; 考察了不同的烧结助剂对 W/Cu 梯度材料致密化的影响, 发现 Ni 比 V 和 Zr 有更好的致密化效果; 观察了 W/Cu 梯度材料显微结构并对梯度烧结的过程机理进行了初步探讨。

[关键词] 梯度功能材料; 复合材料; W; Cu; 烧结

[中图分类号] TB 33; TL 62⁺ 7

[文献标识码] A

面向等离子体护墙材料(Plasma Facing Material, PFM) 是决定聚变能能否开发成功的关键材料^[1]。在发生等离子体破裂和垂直位移事件时, 暴露于高热流的 PFM 表面承受来自等离子体、高能中子、 α 粒子、氦、氘及电磁辐射等的冲刷, 而它的另一面必须被强制冷却。因此 PFM 必须具备很高的熔点, 同时应具有很好的抗热冲击性能。在具有最高溅射阈值的所有可选材料当中, 金属钨由于其高的抗等离子体冲刷能力, 最有希望用作聚变堆中等离子体与元件相互作用区域中的该类护墙材料^[2, 3]。将一面具有高熔点及高温强度的金属钨和另一面具有优良导热性及室温塑性的金属铜结合在一起的复合材料将十分适合作为核聚变装置中的偏滤器材料^[2~4]。但要将 W 和 Cu 这两种性质相差很大的金属(如表 1 所示) 结合在一起作为 PFM 会遇到很大困难, 首先是二者的热膨胀系数失配, 造成在制备和服役过程中 W-Cu 的界面上产生巨大的热应力, 进而导致裂纹的产生以及材料的失效。梯度材料的概念被认为是解决这一问题的最佳途径之一^[5]。其次, 由于 W 和 Cu 的熔点相差约 2 300 $^{\circ}\text{C}$, 二者没有重叠的烧结温度区, 因而常规热压烧结无法制备此类梯度材料。已报导比较成功的 W/Cu FGM 制备方法是钨骨架渗铜法^[6~10], 但这种工艺的缺点是钨骨架的孔隙分布很难控制, 不易获得成分分布从 0~ 100% 的严格意义上的梯度材料。

作者根据 W 和 Cu 具有明显的熔点及电阻率差的特点, 提出了在超高压条件下通电快速烧结 W/

表 1 W 和 Cu 材料室温下的主要物理性质

Table 1 Physical properties of W and Cu at room temperature

Material	Density /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Melting point/K	Thermal expansion coefficient /($10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$)	Thermal conductivity /($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Tungsten	19 300	3 673	4. 5	145
Copper	8 900	1 356	17	400

Elastic modulus / GPa	Hardness (HB)	Electric resistivity /($10^{-6}\ \Omega\cdot\text{m}$)	Tensile strength / MPa	Poisson ratio
410	300~ 400	550	1 920	0. 28
85	50	1. 72	314	0. 33

Cu FGM 的新工艺, 并推导了烧结过程中样品内沿厚度方向的温度分布, 考察了不同烧结助剂对致密化的影响, 用扫描电子显微镜和能谱对 W/Cu FGM 的显微结构及界面分别进行了观察和分析, 初步探讨了 W/Cu FGM 超高压梯度烧结的机理。

1 超高压梯度烧结的基本原理

由于 W 和 Cu 的电阻率相差较大, 当它们组成梯度材料时, 电阻率将沿铜侧到钨侧逐渐增大, 当通过强电流时, 其发热功率及温度应沿铜侧到钨侧是逐渐增大的。W/Cu 梯度材料的分析模型如图 1 所示。为了问题简化, 我们作以下假设:

1) W/Cu FGM 在烧结时周边包覆隔热材料, 稳态传热时可认为 W/Cu FGM 的温度分布与径向

① [基金项目] 国家“八六三”计划资助项目(715- 011- 0230)

[收稿日期] 2000- 10- 26; [修订日期] 2001- 02- 29

[作者简介] 凌云汉(1969-), 男, 博士。

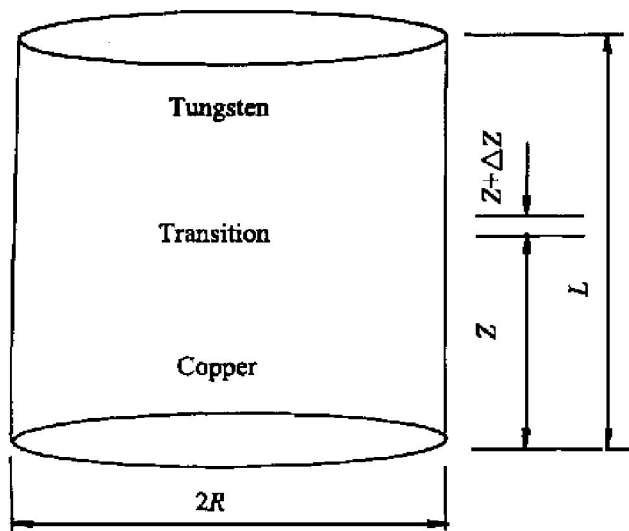


图 1 W/Cu FGM 分析模型示意图

Fig. 1 Analytical model of W/Cu FGM

无关, 而只与轴向 Z 有关。

2) 忽略辐射传热, 只在 Z 方向有热传导并遵从一维傅立叶 (Fourier) 定律。

3) 电阻率与温度变化无关, 但在 Z 方向呈线性分布且 $\rho = K' \cdot Z$, K' 是常数。

4) 导热系数与温度变化无关, 但在 Z 方向线性变化且 $K = K'' \cdot Z$, K'' 为常数。

在 Z 方向任取一厚度为 ΔZ 的平面作整体能量衡算, 则:

a. 由热传导方式在 Z 处平面输入的热能为 $\pi R^2 q_z|_z$, 在 $Z + \Delta Z$ 输出的热能为 $\pi R^2 q_z|_{z+\Delta Z}$ 。

b. ΔZ 微元电能耗散产生热能的速率为 $\pi R^2 \cdot \Delta Z \cdot J^2 \cdot \rho$, J 是电流密度。

当达到稳态热平衡时, 有

$$\pi R^2 q_z|_{z+\Delta Z} - \pi R^2 q_z|_z + \pi R^2 \cdot \Delta Z \cdot J^2 \cdot \rho = 0$$

$$\text{或} \quad \frac{q_z|_{z+\Delta Z} - q_z|_z}{\Delta Z} = -k' \cdot J^2 \cdot Z$$

当 $\Delta Z \rightarrow 0$ 并取极限, 上述方程可表达为

$$\frac{dq_z}{dZ} = -k' \cdot J^2 \cdot Z \quad (1)$$

根据假设 (2) 和 (4), 有

$$q_z = -k'' \cdot Z \cdot \frac{dT}{dZ}, \text{ 因而}$$

$$\frac{dq_z}{dZ} = -k'' \cdot \frac{dT}{dZ} - k'' \cdot Z \cdot \frac{d^2 T}{dZ^2}, \text{ 代入式 (1) 得:}$$

$$\frac{d^2 T}{dZ^2} + \frac{1}{Z} \cdot \frac{dT}{dZ} - \frac{k'}{k''} \cdot J^2 = 0 \quad (2)$$

对上述微分方程进行积分得

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{k'}{2k''} J^2 \cdot Z + \frac{C_1}{Z}$$

$$T = \frac{k' \cdot J^2}{4k''} \cdot Z^2 + C_1 \ln Z + C_2$$

当 $Z = 0$ 时, $\frac{dT}{dZ}$ 值有限, 因而 $C_1 = 0$; 同时令

$T = T_{Cu}$, T_{Cu} 是 Cu 侧达到热平衡的温度。定义 $\theta = T - T_{Cu}$ 为梯度层的相对过余温度, 则有:

$$\theta = T - T_{Cu} = \frac{k' \cdot J^2}{4k''} \cdot Z^2 \quad (0 \leq Z \leq L) \quad (3)$$

从式 (3) 可见, W/Cu FGM 在通电烧结时, 将产生沿厚度方向呈梯度分布的温度场, 温度分布大致与电流密度和厚度 (从 Cu 到 W) 的平方成正比关系。换言之, 控制梯度材料的电阻分布及调节烧结输入的电流, 可以实现具有高熔点差梯度材料, 如 W/Cu 梯度材料的梯度烧结。

2 实验方法

从上述推导过程的假设出发, 设计了烧结 W/Cu FGM 的实验装置, 如图 2 所示。烧结装置主要由碳化钨硬质合金压头、高压模具、附属电源和液压系统组成。

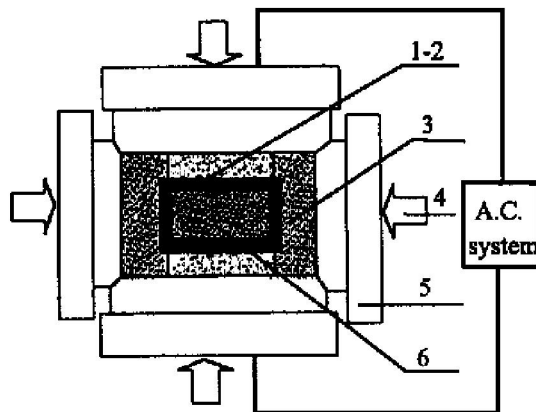


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic illustration of experimental set-up

1, 2—Steel and graphite platelet; 3—Pyrophyllite sleeve;
4—Pressurized orientation; 5—Anvil of WC-Co hard alloy;
6—W/Cu green compact

W/Cu FGM 尺寸为 $d20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的柱坯, 侧面用叶腊石包覆, 叶腊石充当烧结过程的绝缘、隔热和传压介质。用石墨片和铁片置于柱坯端面作为密封和增压介质。烧结时电流经过压头、增压片及密封片从梯度材料的厚度方向通过。

实验所用的钨粉平均粒径为 $3 \mu\text{m}$, 纯度大于 99.9%; 铜粉的粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$, 纯度大于 99%。用作烧结助剂的金属 Ni, Zr 及 V 粉末的粒径均小于

74 μm , 纯度大于 99.9%。将粉末混合研磨, 在钢模中逐层铺设后压制生成坯。梯度层中 W 的体积分布按公式 $\varphi = (\frac{x}{d})^p$ 计算, 式中 φ 是任意梯度层中 W 的体积分数, x 是相应梯度层的位置, d 为梯度层厚度, p 是成分分布指数。对于不同的 p 值, 将有不同的成分分布规律。本实验分别配制 $p = 0.6, 1.0, 1.4, 1.8$ 不同分布指数的 6 层 W/Cu FGM。测定各层的烧结密度时, 每层用石墨纸隔开。

将压制好的 W/Cu 梯度材料生坯与石墨密封片、增压片及叶腊石组成样品组合, 将组合好的样品置于高压腔内, 加压烧结。烧结过程工艺参数为: 压力 5 GPa, 通电功率约 13 kW (7.2 V, 1 800 A), 时间 40 s。

烧结样品经表面抛光处理后, 用 Archimedes 排水法测定密度; 样品经切面抛光后用扫描电子显微镜及能谱分析材料的微观结构和元素分布。

3 实验结果与讨论

3.1 烧结助剂对 W/Cu FGM 致密化的影响

从以上梯度材料烧结过程的传热分析可知, 当电流通过样品时, 由于梯度材料的电阻随厚度方向逐渐增大, 因而高温区将集中在电阻率高的富钨侧, 从铜到钨端温度是不断升高的。在富钨端, 主要是靠其自身产生的焦耳热来进行烧结; 而在富铜端, 则主要是靠富钨端传导过来的热量进行烧结。由于铜的烧结温度远比钨低, 富铜端应该烧结得致密一些。图 3 所示是分布指数分别为 $p = 0.6, 1.4, 1.8$ W/Cu-10% Ni 6 层梯度材料不同层的致密化效

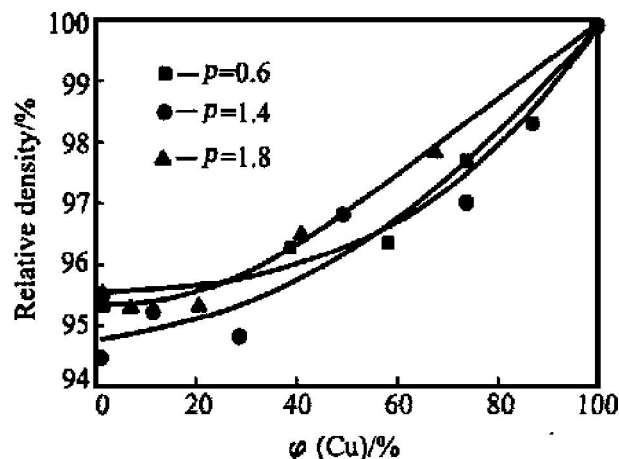


图 3 W/Cu-10% Ni FGM 各层的致密化效果

Fig. 3 Relative density of different layers vs p values

果。可以看出, 随着铜含量的增加, 材料的致密化程度提高, 到纯铜层时, 几乎已完全致密。另外, p 值增大 (即梯度材料中高电阻率 W 的总量增大), 富铜端的致密化程度相对提高, 这可能是通电烧结时发热量增大从而提高烧结温度的缘故。

图 4 所示是 $p = 1.0$, 用 Zr 和 V 作烧结助剂梯度材料各层的致密化情况。在第 2 层和最后 1 层的相对密度比相邻层要低, 原因可能是在第 2 层 (20% Cu, 体积分数) 由于钨层的高温导致 Cu 从 W 基体挤压流走。这与文献 [11] 报道的温度过高时 W-Cu 复合材料密度降低是一致的。纯铜层较低的致密度则是其低发热及传导过来热量不足所致。W 层低的烧结密度是由于其热导率高, 自身烧结温度高及烧结时间短所致。

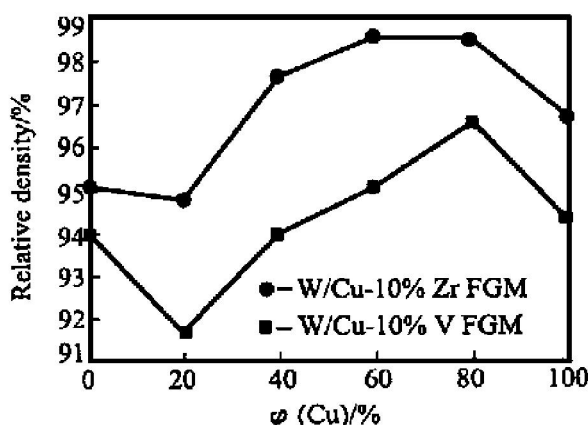


图 4 不同粘结相对梯度材料各层致密化的影响

Fig. 4 Effects of binders on relative density of different layers

W 层 (加入 2% Ni 作为烧结助剂) 的烧结相对密度大于 93.5%。加入 Zr 作烧结助剂, W/Cu 梯度材料的密度达到 13.46 g/cm^3 , 是其理论密度的 95.5%; 而用 V 作烧结助剂, 梯度材料的密度为 13.22 g/cm^3 , 是其理论密度的 94.47%; 用 Ni 作烧结助剂, 梯度材料的相对密度达到 96.3%。可见, 用 Ni 作烧结助剂比 V 和 Zr 对 W/Cu FGM 致密化效果要好一些。

3.2 微观组织分析

图 5~8 所示分别是 $p = 1.0$ W/Cu-10% Zr FGM 的 SEM 形貌图。从图 5 可明显看出 W 及 Cu 成分及结构呈梯度变化, 说明在梯度烧过程中样品内无宏观液相流动。图 6 所示是单一 W 层的形貌, 可见 W 已良好烧结在一起, 但仍残存气孔, 可能是在超高压下 W 粉末吸附的气体无法有效排除或短暂烧结所致。图 7 和图 8 所示分别是含 80% W (体

积分数) 和 20% W(体积分数) 层的 SEM 图像, 从中可见随着 Cu 含量的增大, 相互间无烧结的孤立 W

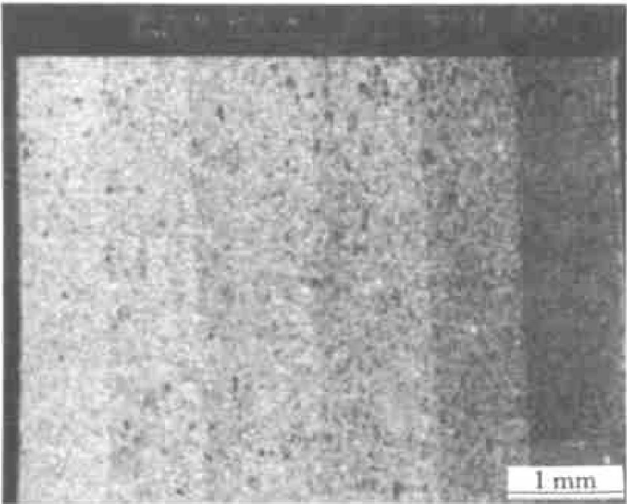


图 5 6 层 W/Cu-10% Zr FGM 背散射像

Fig. 5 SEM image of overall 6-layered W/Cu FGM

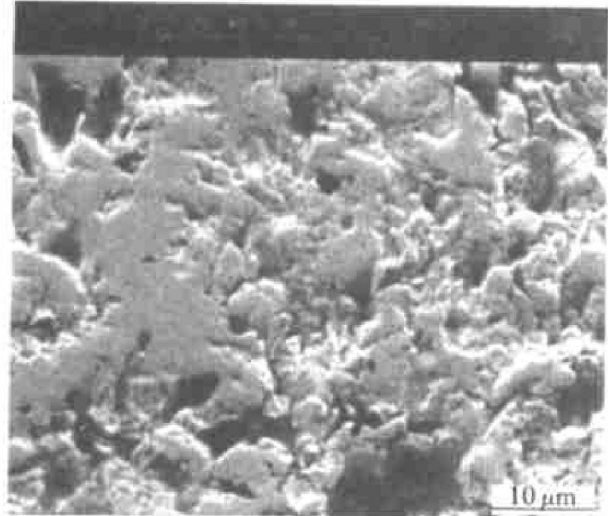


图 6 W 层背射像

Fig. 6 SEM image of W layer

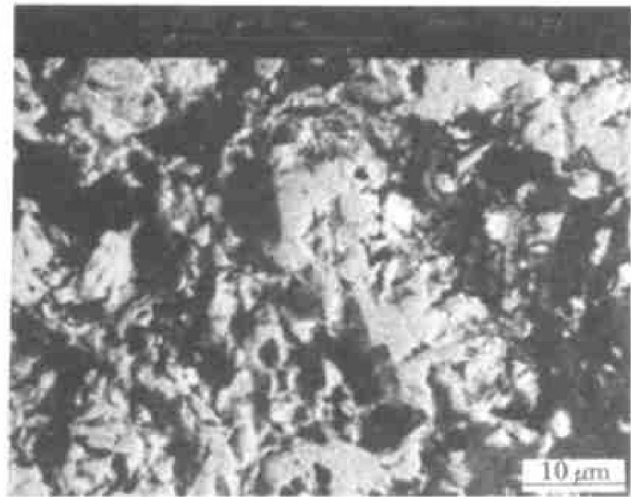


图 7 含 80% W(体积分数) 层背散射像

Fig. 7 Backscattered electron image of 80% W/Cu (volume fraction) FGM

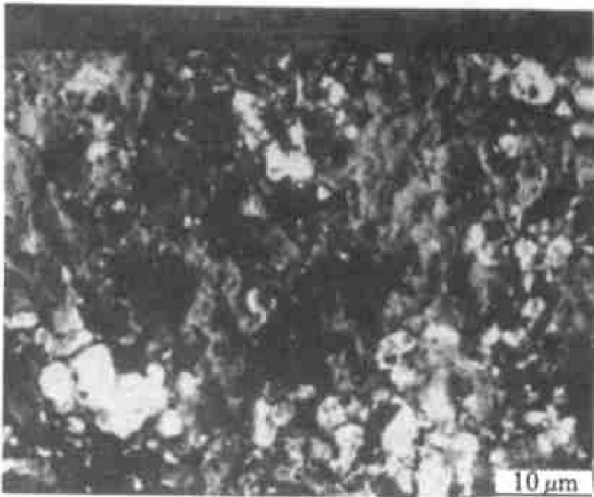


图 8 含 20% W(体积分数) 层的背散射像

Fig. 8 Backscattered electron image of 20% W (volume fraction) layer

颗粒数量增加, 到20% W(体积分数) 层时, W 颗粒间基本上已无相互烧结现象, 只是弥散分布在铜基体内。

3.3 界面分析

W 与 Cu 互不溶解, 它们只形成假合金。为了提高 W 与 Cu 梯度材料的抗热冲击时的结合强度, 加入烧结助剂是必要的。烧结助剂应与 W 和 Cu 形成具有较大溶解度的固溶体。应该指出, 当粘结相与 W 和 Cu 形成化合物时往往有损其结合性能。在我们的研究中, 用 Ni, Zr 和 V 作烧结助剂的 W/Cu FGM 各层的 X 射线衍射谱没有发现金属间化合物。

图 9 所示是 W 层 W-Ni 界面背散射电子像, 可见 Ni 已熔化并良好铺展在 W 基体的边界。典型 W-Ni 界面成分分布如图 10 和图 11 所示, 在超高

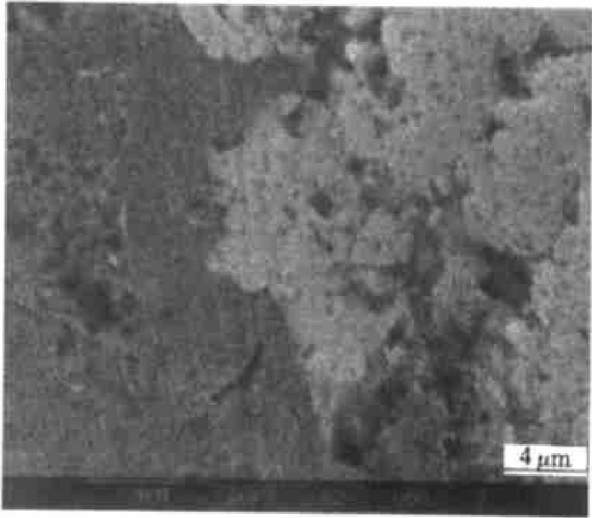


图 9 W-Ni 界面(亮者为 W)

Fig. 9 W-Ni interface

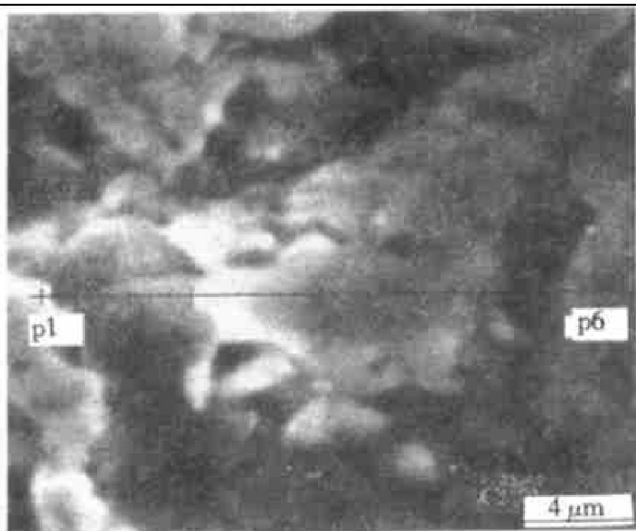


图 10 W 层二次像

Fig. 10 SEM image of W layer

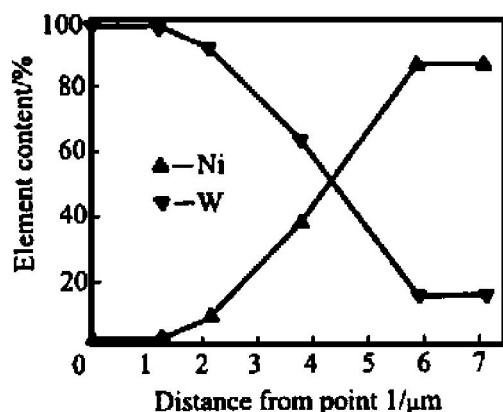


图 11 W-Ni 界面的元素分布

Fig. 11 Elements distributions of W-Ni interface

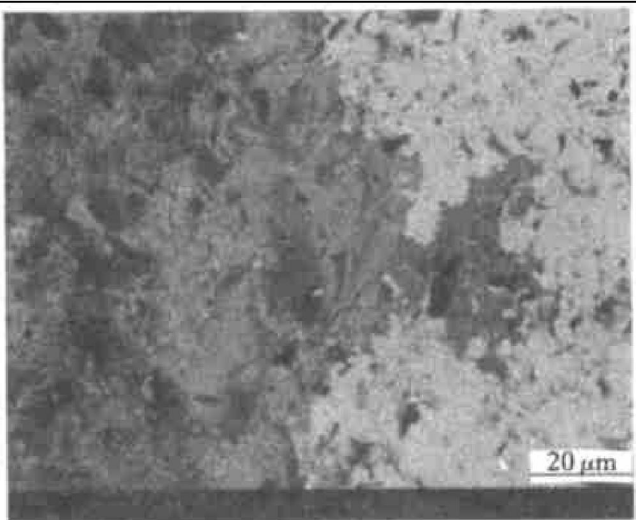


图 12 W-Zr-Cu 三元区形貌

Fig. 12 W-Zr-Cu ternary area

Left —Cu; center —Zr; right —W

压快速(40 s) 烧结出现了明显的扩散现象, 扩散层的厚度大于 5 μm。图 12 和图 13 所示分别是 W-Zr-Cu 三元区形貌和 Zr 的面扫描图像, 从中可见 Zr 与 W 和 Cu 的界面润湿良好并有轻微的元素扩

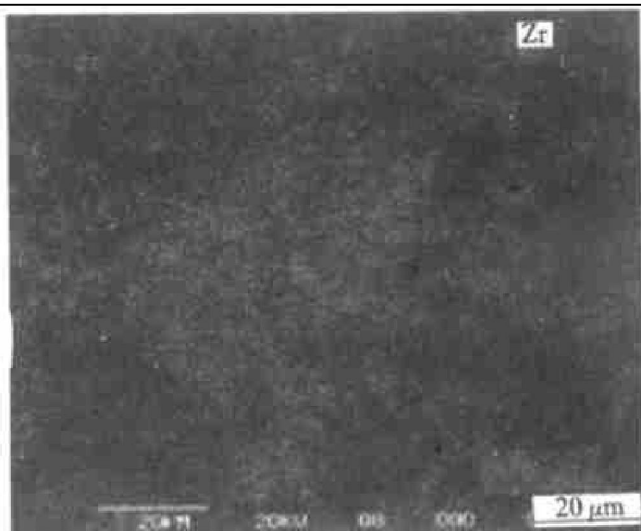


图 13 Zr 元素面扫描

Fig. 13 EDS dot-map of Zr distribution

散。

3.4 W/Cu FGM 的烧结机理初探

在烧结之前, 当在样品中施加超高压时, 金属颗粒的滑移、压碎或塑性变形很快完成。通电烧结时, 由于 Cu 熔点低, 因此在富 Cu 侧粘性流动是其主要烧结机理, 是靠熔化的铜进行液相烧结, 固相 W 颗粒弥散在铜的基体中。而在 W 层中, 塑性流动和体积扩散机制占主导。从图 9 可见, 熔化后的 Ni 与 W 润湿良好, 均匀铺展在 W 颗粒的表面形成液膜, 这有助于 W 的颗粒重排, 促进 W 的塑性流动; 另一方面, W-Ni 的相互扩散将促进 W 的烧结, 因为 W 在 Ni 中有较高的溶解度(10%~20%)^[12], 而 Ni 在 W 中的溶解度微小, 因此 W 与 Ni 的扩散速率是不一致的。W 不断向 Ni 中溶解驱使 W 颗粒的相互靠近, 粉末坯体发生体积收缩并在 W 颗粒表面上出现空位和微孔。由于相互扩散在晶格中造成的结构缺陷, 有利于物质的迁移与 W 的塑性流动。Young 等认为, 在超快烧结中, 巨大的升温梯度(grade T/T) 引起空位扩散流大于烧结颈曲率变化产生的扩散流^[13], 因而温度梯度造成的热扩散在整个体积扩散中占主导地位。尽管如此, 扩散通常是烧结过程中的速度控制步骤, 因而在超快烧结情况下难于实现材料的完全致密化。

4 结论

1) W/Cu FGM 超高压通电烧结时的温度场分布是梯度变化的, 温差值大致与电流密度及梯度层厚度的平方成正比。

2) 提出了超高压梯度烧结的新方法并在 5 GPa, 电功率 13 kW, 时间 40 s 的条件下制备出了相对密度为 96% 的 W/Cu 梯度功能材料。

3) 使用 Ni, Zr, V 作 W/Cu FGM 的烧结助剂, Ni 较之 Zr 和 V 对材料的烧结有更好的促进致密化效果。

4) W/Cu 复合材料中 W, Cu 成分和结构呈梯度变化; 在梯度烧结过程中存在界面扩散现象。

[REFERENCES]

- [1] QIAN Jia-fu(钱家溥). 聚变能开发与聚变堆材料研究 [A]. Proceedings of CMR96(' 96 中国材料研讨会论文集) [C]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 215– 218.
- [2] Smid I, Akiba M, Vieider G, et al. Development of tungsten armor and bonding to copper for plasma interactive component [J]. J Nucl Mater, 1998, 258– 263: 160– 172.
- [3] David J W, Barabash V R, Makhankov A, et al. Assessment of tungsten for use in the ITER plasma facing components [J]. J Nucl Mater, 1998, 258– 263: 308– 312.
- [4] Ioki K, Barabash V R, Cardella A, et al. Design and Material selection for ITER first wall/blanket, divertor and vacuum vessel [J]. J Nucl Mater, 1998, 258– 263: 74– 84.
- [5] Niino M, Hirai T, Watanabe R. Functionally gradient materials [J]. J Jpn Comp Mater, (in Japanese), 1987, 13(6): 257– 264.
- [6] Takahashi M, Itoh Y, Miyazaki M, et al. Fabrication of tungsten/copper graded material [J]. Int J of Refract Met Hard Mater, 1993– 1994, 12(5): 243– 250.
- [7] Itoh Y, Takahashi M, Takano H. Design of tungsten/copper graded composite for high heat flux components [J]. Fusion Engineering and Design, 1996, 31(4): 279– 289.
- [8] Jedamzik R, Neubrand A, Rodel J. Functionally graded materials by electrochemical modification of porous per-forms [A]. Shiota I, Miyamoto M Y. Elsevier Science B V. Functionally Graded Materials 1996 [C]. 1997. 233– 238.
- [9] Jedamzik R, Neubrand A, Rodel J. Characterization of electrochemically processed graded tungsten/copper composites [J]. Materials Sci Forum, 1999, 308– 311: 782– 787.
- [10] Birth U, Joensson M, Kieback B. Powder metallurgical processing and properties of copper/tungsten gradients [J]. Ibid, 1999, 308– 311: 766– 733.
- [11] Yoo S, Krupashankara M S, Sudarshan T S, et al. Ultra-high pressure consolidation (UHPC) of W-Cu composites. Materials Science and Technology, 1998, 14 (2): 170– 174.
- [12] HUANG Pei-yun(黄培云). Principles of Powder Metallurgy (2nd Edition)(粉末冶金原理(第二版)) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997. 330.
- [13] Young R M, Mcpherson R. Temperature gradient-driven diffusion in rapid-rate sintering [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(6): 1080– 1081.

Fabrication of W/ Cu functionally gradient material by graded sintering under ultra-high pressure

LING Yun-han, ZHOU Zhang-jian, LI Jiang-tao, YANG Da-zheng, GE Chang-chun
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] A new approach termed graded sintering under ultra-high pressure (GSUHP) for fabricating functionally gradient material (FGM) that possesses escalated resistance distribution and large melting point difference was proposed and by which a 96% theoretical density of W/Cu FGM was successfully fabricated. The temperature profile of FGM was simply deduced through energy equation and a graded temperature pattern which is proportional to current density and thickness of FGM squared was obtained. The influence of different binders on densification of W/Cu FGM was investigated, it was found that Ni has better sintering effect than Zr and V have. Microstructures of W/Cu FGM were observed and the mechanism was also preliminarily discussed.

[Key words] functionally gradient material (FGM); composite; tungsten; copper; sintering

(编辑 黄劲松)