doi：10.3969/j.issn.1007-9289.2012.03.012

缠绕钨丝 CVD 钨管的组织及性能

马 捷，李 辉，张永志，魏建忠，张 姗
（北京工业大学 材料科学与工程学院，北京 100124）

摘 要： 为了提高 CVD 钨的强度和韧性，采用自制化学气相沉积装置，以 WF_6 和 H_2 为反应气体，在化学气相沉积钨过程中周期性地在基体上缠绕钨丝，沉积制备了钨丝-CVD 钨复合材料。使用金相显微镜和扫描电镜(SEM)分别对沉积制备的钨丝-CVD 钨复合材料涂层的显微组织和断口形貌进行观察和分析，使用 X 射线衍射仪(XRD)、电子能谱仪、密度测量仪、显微硬度仪和万能材料试验机分别测试分析了涂层的结构、成分、密度、显微硬度及压溃强度。结果表明：与不缠钨丝的 CVD 钨管相比，缠绕钨丝的 CVD 钨管中 CVD 钨晶粒得到了细化，择优取向基本消失；钨丝-CVD 钨复合材料涂层具有较高纯度和致密度；钨丝-CVD 钨管的压溃强度显著提高，断口形貌发生了明显的变化。

关键词： 化学气相沉积(CVD)；钨丝；复合材料
中图分类号： TG174.444 **文献标识码：** A **文章编号：** 1007-9289(2012)03-0063-05

Structure and Properties of CVD Tungsten Tube Wound by Tungsten Wire

MA Jie, LI Hui, ZHANG Yong-zhi, WEI Jian-zhong, ZHANG Shan
(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124)

Abstract: To improve the strength and toughness of CVD tungsten, the tungsten wire-CVD tungsten composite materials were fabricated by winding tungsten wire on the matrix periodically in the CVD process using the homemade CVD device, with WF_6 and H_2 applied as the reaction gases. The microstructure and fracture morphology of the composite materials were observed and analyzed by optical metallographic microscope and scanning electron microscopy (SEM). The structure, component, density, micro-hardness and crushing strength of the coating of composite materials were tested and analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy(EDS), density measuring instrument, micro-hardness tester and universal material testing machine. The results show that the grains of CVD tungsten tubes wound by tungsten wire are refined compared with conventional CVD tungsten tubes, and their preferred orientation disappear. The coatings of the composite materials possess high purity and density, the crushing strength increases significantly, and the fracture morphology changes significantly.

Key words: chemical vapor deposition(CVD); tungsten wire; composite materials

0 引 言

难熔金属钨具有很高的熔点、硬度和弹性模量，并在热学、电学和化学性能方面表现优异，被广泛应用于宇航、核电、兵器、化工、电光源、电真空、冶金、仪器仪表、耐火纤维及机械制造等行业[1-2]。化学气相沉积钨绕度性好，可沉积出大型、形状复杂、纯度高、组织致密的涂层和零件[3]。但化学气相沉积钨制品，无论是在基体外壁沉积还是在内壁，显微组织均为粗大柱状晶，裂纹一旦形成，容易沿着柱晶晶界扩展，这使得

收稿日期： 2012-02-28；**修回日期：** 2012-05-24

作者简介： 马捷(1963－)，男(汉)，北京市人，教授，博士；**研究方向：** 金属材料表面改性技术，真空和激光热处理技术，化学气相沉积难熔金属制品及合金涂层技术等

网络出版日期： 2012-05-28 18:26；**网络出版地址：** http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120528.1826.002.html
引文格式： 马捷，李辉，张永志，等. 缠绕钨丝 CVD 钨管的组织及性能 [J]. 中国表面工程，2012，25(3)：63-67.

化学气相沉积钨制品脆性断裂加快[4-5]。文中通过在化学气相沉积钨管过程中，缠绕一层或几层很细的钨丝，得到钨丝-CVD 钨复合材料，使 CVD 钨的生长方向发生改变，同时晶粒得到细化，使钨管的强度和韧性得到一定程度提高。

1 试 验

1.1 试样制备

采用自制冷壁开馆气流热丝装置(如图 1 所示)，使用高纯 H_2(99.99%)和高纯 WF_6(99.99%)为反应气体，基体使用直径为 12 mm 的紫铜管，钨丝直径为 90 μm。试验时，首先在铜管外壁化学气相沉积一层厚度约为 0.2 mm 的钨层，之后

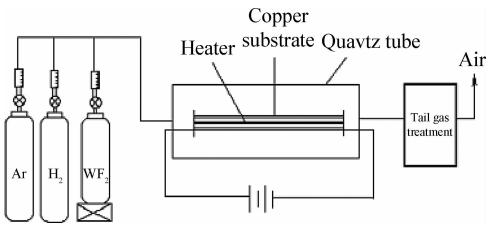


图 1 化学气相沉积试验装置

Fig. 1 Experimental apparatus of chemical vapor deposition

间隔进行缠绕钨丝和化学气相沉积钨各 2 次，每次化学气相沉积钨层厚约 1 mm。沉积温度控制在 600 ℃，WF_6 和 H_2 流量分别控制为 2 g/min 和 1 L/min。缠绕钨丝方式是沿铜管圆周方向环向缠绕，缠绕间距为 0.5 mm，缠绕层距为 1 mm。沉积结束后，用浓硝酸将铜管腐蚀，得到壁厚约为 2 mm 的钨管。用相同的工艺，不缠绕钨丝，得到化学气相沉积钨管以做对比。

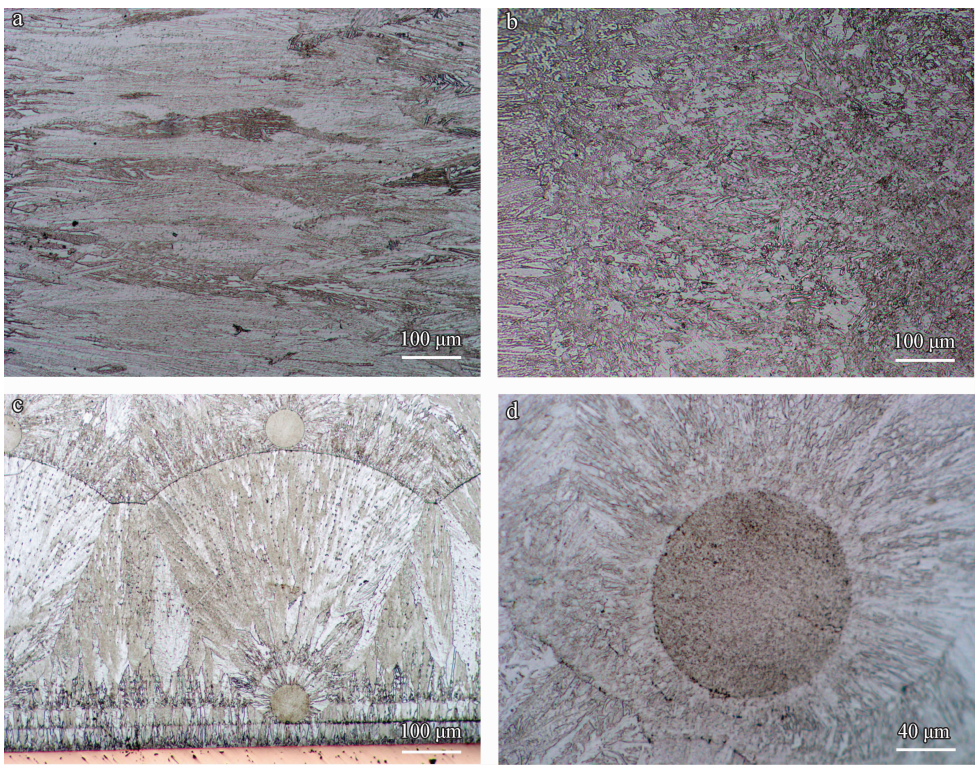
1.2 试样表征

用 OLYMBUS-CK40M 金相显微镜进行显微组织观察，用日本岛津公司 XRD-7000 型 X 射线衍射仪进行结构分析，用 J0300-3 型密度测量仪测量样品密度，Micomet5114 型显微硬度计测量显微硬度，载荷 300 g，保持时间 15 s；MTS-810 万能材料试验机进行钨管压溃强度测试，用日本日立公司安装有 EDS 附件的 Hitachis-3400N 型扫描电镜观察断口形貌并进行成分分析。

2 试验结果及讨论

2.1 组织及结构分析

图 2 为 CVD 钨的金相显微组织图。由图 2



(a) Verticle section of not wound tungsten wire (b) Verticle section of wound tungsten wire (c) Parallel section of wound tungsten wire (d) Enlargement of (c)

图 2 CVD 钨管的截面显微组织

Fig. 2 Cross-section microstructure of CVD tungsten tube

可知：缠绕钨丝后，CVD 钨的生长方向发生了较大改变。与钨管长度方向的垂直截面的显微组织由柱状晶(如图 2(a))变成无取向的晶粒(如图 2(b))。沿钨管长度方向的平行断面，CVD 钨晶粒沿钨丝圆周方向发散生长，各个方向上生长的晶粒相遇后互相干涉而变细(如图 2(c))，这与未缠钨丝的 CVD 钨管断面所显示的单一柱状晶组织有很大差别(如图 2(a))。高倍沉积层显微组织(如图 2(d))显示化学气相沉积钨与钨丝界面结合良好。

对缠绕钨丝 CVD 钨管和未缠钨丝 CVD 钨管分别进行 X 射线衍射结构分析，X 射线谱图如图 3 所示。缠绕钨丝后，(110)和(211)两个晶面衍射强度相对减小，(200)晶面衍射强度相对增大。钨沉积层织构系数(T. C.)计算结果见表 1。可见，缠绕钨丝后，CVD 钨在(110)和(211)两个晶面上已经不存在织构，只在(200)面上有较小的织构，与不缠钨丝相比，CVD 钨的生长方向发生了明显的变化。

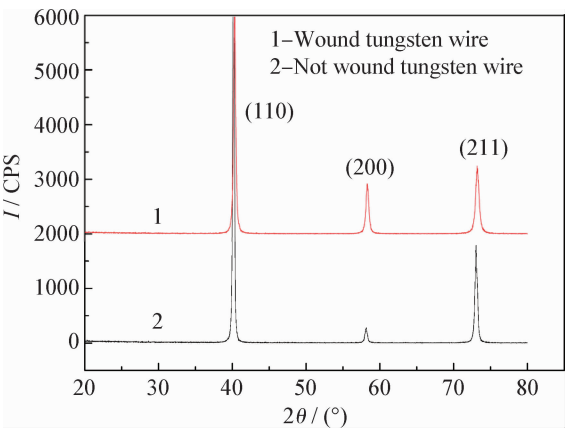


图 3 CVD 钨管的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD of CVD tungsten tube

表 1 CVD 钨织构系数

Table 1 T. C. of CVD tungsten

T. C.	110	200	211
Wound tungsten wire	0.84	1.15	1.00
Not wound tungsten wire	1.50	0.29	1.21

2.2　密度与成分分析

2.2.1　密度

采用浮力法对缠绕钨丝 CVD 钨管和未缠绕钨丝 CVD 钨管分别进行多次密度测量，各自取平均值后得到缠绕钨丝 CVD 钨管密度是 19.07 g/cm^3，未缠绕钨丝 CVD 钨管密度是 19.19 g/cm^3。可见缠绕钨丝后，CVD 钨管的密度略有下降。密度下降的原因：一是粉末冶金钨丝的密度比化学气相沉积钨管的密度略低，二是缠绕钨丝后呈交叉生长的 CVD 钨晶粒没有呈柱状生长的 CVD 钨晶粒致密。

2.2.2　成分

对缠绕钨丝和未缠绕钨丝的 CVD 钨管分别进行能谱分析，结果显示缠绕钨丝的 CVD 钨管在钨丝附近钨的纯度为 99.55% ，远离钨丝处钨的纯度为 100%。未缠绕钨丝的 CVD 钨管中钨的纯度为 100%。试验使用钨丝的纯度为 99%。从整体上来看，缠绕钨丝 CVD 钨管仍保持了 CVD 钨管的高纯度。

2.3　力学性能分析

2.3.1　显微硬度

对缠绕钨丝 CVD 钨管和未缠绕钨丝 CVD 钨管分别进行显微硬度测量，测量结果如图 4 所示。缠绕钨丝后，钨管的显微硬度整体上略有减小，在仪器误差允许范围内，可看作显微硬度基本保持不变，钨丝－CVD 钨管仍具有 CVD 钨管的高硬度。

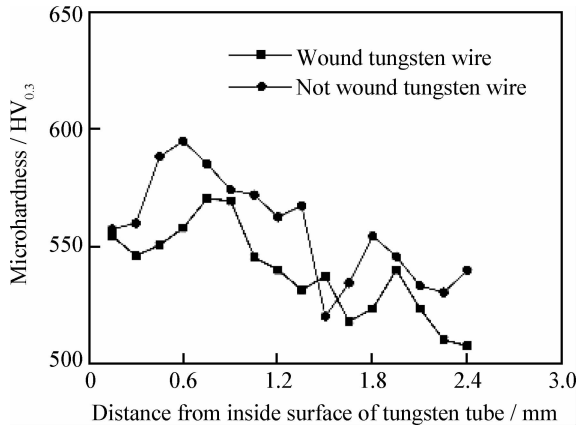


图 4 CVD 钨管显微硬度分布曲线

Fig. 4 Micro-hardness of CVD tungsten tube

2.3.2　压溃强度

钨管经机加工修整后，壁厚约 2 mm，在万能材料试验机上进行压溃试验[6]，压溃速度为 0.5 mm/min，压溃示意图及压溃样品分别见图 5 和图 6。

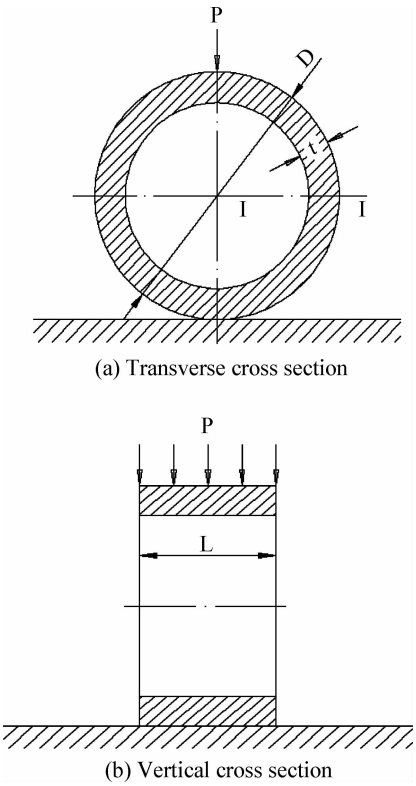


图 5 钨管压溃示意图[6]

Fig. 5 Schematic diagram of crushing strength test on tungsten tube[6]



图 6 钨管压溃强度测试试样

Fig. 6 Samples of tungsten tube of crushing strength test

缠绕钨丝 CVD 钨管和未缠绕钨丝 CVD 钨管的压溃强度分别是 402 MPa 和 235 MPa。可见，缠绕钨丝后 CVD 钨管的压溃强度显著增加。压溃强度增加的原因一方面是由于缠绕钨丝使 CVD 钨的柱晶生长方向发生了变化，显微组织接近无方向性，且 CVD 钨晶粒相对减小；另一方面，钨丝-CVD 钨管作为一种金属基复合材料，钨丝在其中起到了纤维增强的效果[7-8]。

2.3.3 断口形貌

对压断样品进行断口形貌观察，不缠钨丝 CVD 钨管断口如图 7(a)所示，裂纹沿粗大柱晶晶界扩展导致钨管破损。缠绕钨丝 CVD 钨管断口形貌如图 7(b)所示。缠绕钨丝后 CVD 沉积组织晶粒细化，柱晶生长过程受到限制，使得裂纹扩展阻力加大，在一定程度上提高了钨管的断裂韧性。

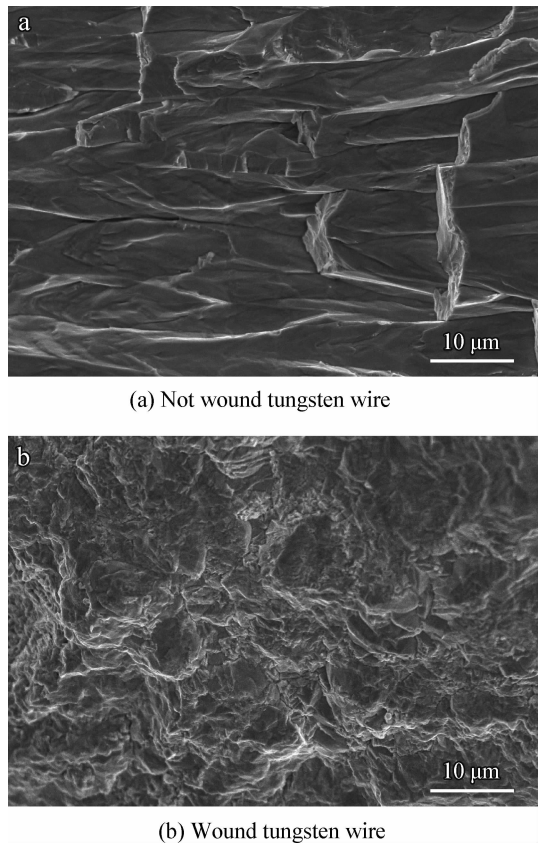


图 7 CVD 钨管的断口形貌

Fig. 7 Fracture morphologies of CVD tungsten tube

3 结 论

(1)缠绕钨丝改变了 CVD 钨的生长方向，CVD 钨的组织由原先单一的柱状晶粒变为沿钨丝周围生长的无取向晶粒。同时，由于各部分晶粒交叉生长，互相干涉使晶粒得到细化。

(2)由于钨丝的存在，缠绕钨丝 CVD 钨管的纯度和密度略有下降，但整体上仍分别处在 99% 和 19 g/cm^3 以上。

(3)缠绕钨丝的 CVD 钨管的强度显著提高，未缠绕钨丝的 CVD 钨管和缠绕钨丝的 CVD 钨管的压溃强度分别为 235 MPa 和 402 MPa。缠

绕钨丝后，CVD 钨管的断口形貌不再显示出大量粗大的柱晶晶界，这对提高 CVD 钨管的断裂韧性具有十分重要的意义。

参考文献

[1] 尤建国，冯宝奇，朱玉斌. 难熔金属加工业现状及在真空炉行业中的应用 [J]. 真空，2001，(3)：8-10.

[2] Ahmed R，Hadfield M. Rolling contact fatigue performance of plasma sprayed coatings. Wear. 1998，220(1)：80-91.

[3] 李崇俊，马伯信. 化学气相沉积/渗透技术综述 [J]. 固体火箭技术，1999，22(1)：54-58.

[4] 马捷，蒙丽娟，魏建忠，等. 化学气相沉积钨管开裂原因分析 [J]. 中国表面工程，2011，24(1)：29-32.

[5] 马捷，魏建忠，王从曾，等. 温度对化学气相沉积钨组织与表面形貌的影响 [J]. 中国表面工程，2010，23(1)：30-33.

[6] 时海芳，任鑫. 材料力学性能 [M]. 北京：北京大学出版社，2011.

[7] 黄家康. 复合材料成型技术及应用 [M]. 北京：化学工业出版社，2011.

[8] 赵玉涛，戴起勋，陈刚. 金属基复合材料 [M]. 北京：机械工业出版社，2007.

作者地址： 北京市朝阳区平乐园 100 号　　100124

北京工业大学 材料科学与工程学院

Tel：(010) 6739 2171

E-mail：majie@bjut.edu.cn

·本刊理事单位介绍(续)·

西北工业大学凝固技术国家重点实验室

西北工业大学凝固技术国家重点实验室是在原铸造专业的基础上，1989 年经国家计委和教委批准，利用世界银行贷款建设的国家重点实验室。1995 年 10 月建成，并通过国家验收，1998 年 4 月通过专家组评估。2003 年 7 月通过由国家科技部和国家自然科学基金委员会组织的评估，被确认为凝固技术与材料学领域科学研究、人才培养、技术创新和学术交流的基地。

实验室定位于材料科学与工程应用基础研究，涵盖材料加工工程和材料学两个国家重点建设学科，设立 3 个主要研究方向：现代凝固理论与先进凝固技术、材料精确成形和高性能控制技术和先进材料设计制备，研究领域涉及金属、半导体、陶瓷等多种结构和功能材料的加工制备成形及相关理论。

实验室现有人员共计 85 人，其中固定研究人员 59 人。研究人员中有教授 32 人，博士生导师 23 人，其中包括 4 位院士，分别是中国科学院院士周尧和教授、中国工程院院士傅恒志教授、中国工程院院士张立同教授和中国工程院院士周廉教授，3 位教育部“长江计划”特聘教授，5 位国家杰出青年科学基金获得者。

实验室现有教学、科研和生产用房面积超过 1 万平方米，拥有一系列材料设计、加工、制备及成形设备和多种分析测试设备包括 5 千瓦 CO_2 激光器、2 千瓦 YAG 激光器、10 千瓦电子束浮区熔炼炉、透明模型合金凝固研究系统、ACRT 晶体生长设备、快速急冷液淬装置、液态金属深过冷快速凝固装置、材料制备和晶体生长系统、超高温定向凝固设备、电磁悬浮熔炼离心铸造设备、电磁约束成型定向凝固设备、单晶连铸设备、真空/高压液态金属浸渗设备、热压烧结炉、化学气相浸渗设备、超高温力学性能测试仪、耐驰综合热分析仪，莱卡研究型金相显微镜，冷场发射电子显微镜，图像工作站等。