

采用银基活性钎料钎焊碳/碳复合材料

The Vacuum Brazing of Carbon/Carbon Composites Using Silver-based Active Filler Metal

马文利, 毛 唯, 李晓红, 程耀永 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

MA Wen-li, MAO Wei, LI Xiao-hong, CHENG Yao-yong
(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 采用银基活性钎料 (Ag-Cu-Ti) 对二维层间增强型和三维正交增强型 C/C 复合材料进行了真空钎焊工艺试验, 采用扫描电镜 (SEM) 观察了钎焊接头和连接界面的微观组织形貌, 测定了各元素的面分布, 对钎焊接头进行了室温压缩剪切性能试验和三点弯曲强度试验。结果表明: 钎料中的元素 Ti 向钎料和 C/C 界面区扩散并富集, 生成了含元素 C 的 Ti_2Cu 化合物相, 形成了钎料对 C/C 基体的良好润湿, 可获得组织致密的接头, 接头室温三点弯曲强度为: 38 MPa, 抗剪强度为 22 MPa。

关键词: C/C 复合材料; 钎焊; 显微组织; 接头强度

中图分类号: TG454; V257 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 01-0009-03

Abstract: The two-dimensional interlamellar reinforced and three-dimensional orthogonal reinforced carbon/carbon composites were vacuum brazed using Ag-based active brazing filler metal (Ag-Cu-Ti). The microstructure of the joints, especially the interface structure was investigated by SEM, and the element distributions of the joints were examined. The compression-shear strength and three-point bend strength of the joints were measured at room temperature. The results showed that, the element Ti accumulated at the interface of carbon/carbon composites/ filler metal alloy and the compound Ti_2Cu containing element C were formed there, so the wettability of the filler on carbon/carbon composites was improved. Compacted joint microstructure could be obtained. The joints show shear strength of 22 MPa and three-point bend strength of 38 MPa.

Key words: carbon/carbon composites; brazing; microstructures; joint strength

C/C 复合材料由于具有卓越的耐烧蚀性能、耐磨性和力学性能, 且密度小、重量轻, 比强度和比刚度高, 高温下保持高强度以及比模量远高于金属等优点, 而成为一种无与伦比的耐烧蚀材料和最有前途的高温热结构材料。把 C/C 复合材料作为耐烧蚀材料、摩擦材料、以及在高温下长时间使用的热结构材料, 尤其是运用于先进航空发动机热端部件, 已成为目前国内外研究和发展的主要方向^[1-4]。随着 C/C 复合材料工程化应用进展的加快, 其材料自身及与其它材料之间的连接问题已变得越来越重要。近十几年来国内外对 C/C 复合材料本身进行了较多的研究, 但有关其连接方面的研究报道极少, Kapralov 等人曾对四种类型的 C/C 复合材料进行了真空钎焊, 获得的接头抗拉强度分别为: 0.95, 1.47, 5.12, 5.48 MPa^[5]。为了考察金属钎料对 C/C 复合材料的适应性和连接的可行性, 本研究采用 Ag-Cu-Ti 活性钎料, 对 C/C 复合材料的真空钎焊工艺进行了初步探索。

1 试验材料及方法

试验用母材为二维层间增强型 (2-d 型) 和三维正交增强型 (3-d 型) 两种 C/C 复合材料, 其密度分别为 1.75g/cm^3 和 2.0g/cm^3 。

钎料为 Ag-26.4Cu-4.6Ti, 熔化温度范围为 830 ~ 850 °C, 使用形式为 100 μm 厚的轧制箔材。钎焊试验在自制热壁式真空炉中进行, 焊接时热态真空度优于 $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 。测定了钎焊接头的室温压缩剪切强度和三点弯曲强度, 并采用光学显微镜、扫描电镜 (SEM) 观察了钎焊接头和连接界面的微观组织形貌, 通过能谱仪 (EDS) 测定了各元素的面分布, 对钎焊接头组织中某些微区的成分进行了定量分析。

2 结果与讨论

2.1 钎焊接头的基本构成及组织特征

图 1 为采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊的 2-d 型和 3-d

型 C/C 复合材料的接头组织。由图 1 可见, 两类不同结构的 C/C 复合材料的钎焊接头组织类似, 钎缝主要分为两个区, 即两侧为 C/C 基体与钎料合金的界面反应区 A 区, 中间为钎缝基体 B 区。钎料填充量越多, 钎缝越宽, 接头中的共晶相数量增多。接头中界面反应区 A 区的二次电子像见图 2, 对 A 区中的灰色块状相成分进行了能谱分析, 结果见表 1。图 3 为接头的微

表 1 图 2 中灰色块状相成分的能谱分析结果

Table 1 Composition of block in fig. 2 by EDS

分析部位	成分/ at%			
	C*	Ti	Cu	Ag
A 区灰块相	13. 82	53. 32	30. 34	2. 51

* C 的成分仅供参考

观组织和元素 Cu, Ti, Ag 的面分布情况。该相主要由元素 C, Ti, Cu 组成, 且元素 Ti 和 Cu 的原子百分比接近 2 : 1。面分布和能谱分析结果表明, 当采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊 C/C 复合材料时, 钎料中的元素 Ti 几乎全部迁移到钎缝与 C/C 基体的界面处, 在此处富集, 见图 3c; 且分别与钎料中的 Cu 和 C/C 基体中的 C 反应, 生成含元素 C 的灰色块状 Ti_2Cu 化合物相, 从而形成了钎料对 C/C 复合材料的润湿, 而接头中的 B 区则为 Ag-Cu 共晶组织。

2. 2 C/C 复合材料对液态钎料的毛细作用

C/C 复合材料由于其本身存在一定数量的孔隙, 在钎焊温度下, 这些孔隙对其周围的液态钎料存在毛细吸引力, 使液态钎料沿 C/C 复合材料的孔隙流散

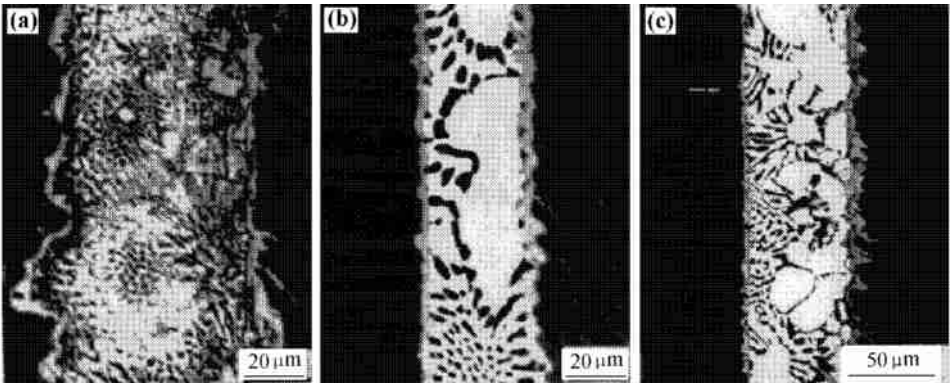


图 1 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊的 C/C 复合材料接头组织 (钎焊规范: 900 / 10min)

(a) 2-d 型 C/C 复合材料, 钎料厚 200μm; (b) 3-d 型 C/C 复合材料, 钎料厚 100μm; (c) 3-d 型 C/C 复合材料, 钎料厚 200μm

Fig. 1 Microstructures of the carbon/carbon joints brazed using Ag-based brazing foils with thickness of 200μm, 2-d C/C (a); 100μm, 3-d C/C (b); 200μm, 3-d C/C (c) at 900 / 10min

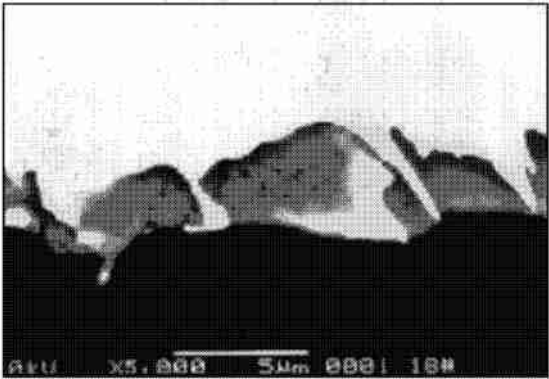


图 2 Ag-Cu-Ti 钎料接头界面区二次电子像

Fig. 2 The secondary electrons image of the interface

而难以保持在接头处, 从而降低钎焊接头性能。试验发现, 使用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊 2-d 型 C/C 复合材料时, 母材吸取液态钎料的现象非常明显。图 4a 是使用一层厚 100μm 的 Ag-Cu-Ti 钎料箔, 在 900 / 5min 的规范下钎焊二维层间增强型 C/C 复合材料接头的

低倍组织形貌。由图 4 可见, 由于这种 C/C 复合材料本身致密性差、较疏松, 接头附近有较多的孔洞, 这些孔洞在钎焊温度下对液态钎料具有明显的毛细作用, 而钎料本身对 C/C 复合材料具有良好的润湿性, 因此, 在钎焊温度下, 液态的钎料被大量吸入 C/C 复合材料母材中, 造成接头中出现较多孔洞等缺陷, 这样的接头组织必会对其力学性能带来很不利的影响。

采用厚 200μm 的钎料箔放置在接头中后, 虽然钎料仍被吸入 C/C 复合材料母材中, 但接头中还是留下了足够多的钎料可以形成完整、无缺陷的接头, 见图 4b。当采用该钎料钎焊 3-d 型 C/C 复合材料时, 由于材料本身致密性很高, 钎料被吸入母材中的数量大大减少, 即使只使用一层 100μm 厚的钎料也可以获得完整致密的接头, 见图 4c。

2. 3 钎焊接头的力学性能

采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊了 3-d 型 C/C 复合材料接头, 对钎焊接头的室温性能进行了测试, 结果见表 2。从表中可以看出, 用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊的 C/C-C/

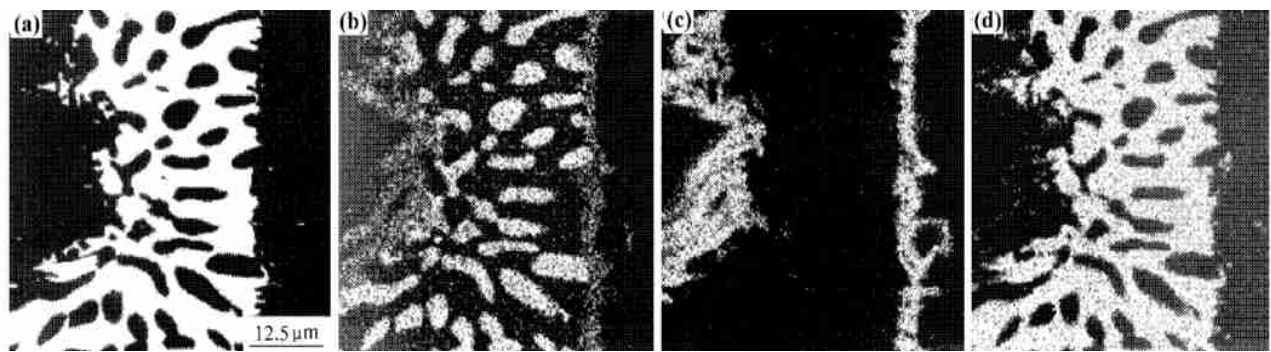


图 3 C/C 钎焊接头微观组织及元素Ti, Cu, Ag 的面分布

Fig. 3 Microstructure of carbon/ carbon joint (a) and distribution images of element Cu (b); Ti (c) and Ag (d)

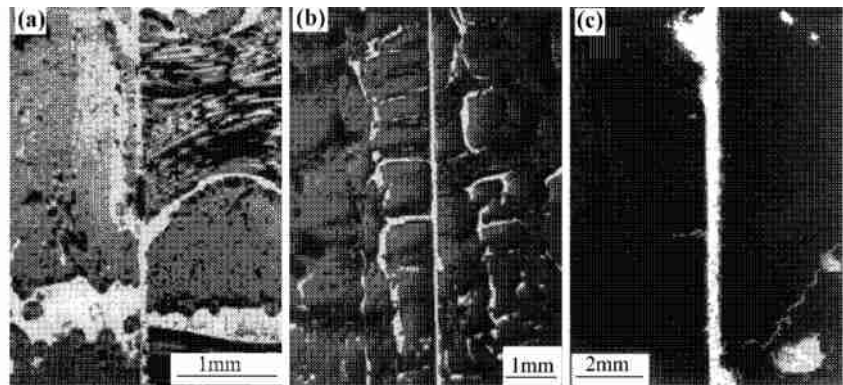


图 4 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊的 C/C 复合材料接头缺陷情况

(a) 2-d 型 C/C 复合材料, 钎料箔厚 100μm, 钎焊规范: 900 / 5min;
(b) 2-d 型 C/C 复合材料, 钎料箔厚 200μm, 钎焊规范: 900 / 5min;
(c) 3-d 型 C/C 复合材料, 钎料箔厚 100μm, 钎焊规范: 900 / 20min

Fig. 4 Weld defects in the carbon/ carbon joints brazed using Ag-based brazing foils with thickness of 100μm, 2-d C/C at 900 / 5min (a); 200μm, 2-d C/C at 900 / 5min (b); 100μm, 3-d C/C at 900 / 20min (c)

C 复合材料接头具有良好的抗剪性能, 试样均断于靠近钎缝的 C/C 复合材料基体上, 平均抗剪强度为: 22.09MPa; 强度数值与 C/C 复合材料的抗剪强度相当^[6], 但是接头的三点弯曲强度与基体相比则较低, 为 38.21MPa。

表 2 3-d 型 C/C 复合材料钎焊接头的力学性能

Table 2 Mechanical properties of joints of the 3-d C/C composites

钎料	钎料厚/ μm	钎焊规范	接头形式	测试类型	强度 / MPa
Ag-Cu-Ti	200	900 / 10min	双搭	剪切	22.09*
Ag-Cu-Ti	100	900 / 10min	对接	三点弯曲	38.21*

* 为三数据之平均值

3 结论

(1) Ag-Cu-Ti 钎料对 2-d 型和 3-d 型 C/C 复合材料表面具有良好的润湿性。

(2) 在 C/C 复合材料与 Ag-Cu-Ti 钎料的结合界面区, 钎料中的元素 Ti 向 C/C 基体一侧发生了明显的扩散和富集, 生成了含元素 C 的 Ti₂Cu 化合物相, 从而形成了钎料对 C/C 的润湿和界面结合。

(3) 2-d 型 C/C 复合材料本身致密度低, 存在较多的疏松, 在钎焊温度下对 Ag-Cu-Ti 钎料存在明显的毛细作用, 当钎料量不足时, 易出现孔洞等钎焊缺陷。而 3-d 型 C/C 复合材料本身致密度高, 不易出现孔洞等钎焊缺陷。

(4) 采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊的 3-d 型 C/C 复合材料, 其接头平均三点弯曲强度为 38MPa, 抗剪强度为 22MPa。

(下转第 48 页)

发生突变而急剧降低, 表现为半导体的本征导电性, 如图 4 所示。这一现象对材料的放电加工非常有利。由图 4 可见, 随材料中 TiN 含量的增加, 突变温度降低。环境温度升高时, 尽管 TiN 中准自由电子的定向迁移受阻, 准自由电子的导电作用减弱, 但据能带理论, 因 TiN 为间隙化合物, 间隙粒子缺陷在能带间隙内形成受主能级, 在价带顶部产生空穴, 通过热激活极易放出空穴而参与导电, 故电阻率仍逐渐降低。TiN 含量越高, 这种空穴导电作用越强, 相应电阻率就越低^[17]。

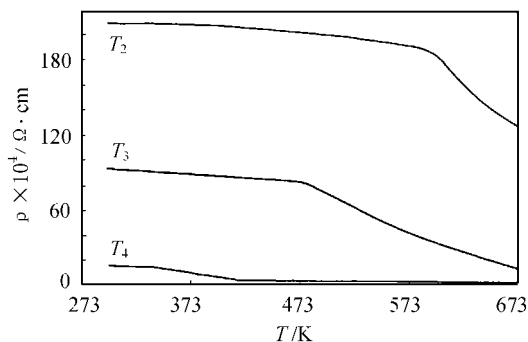


图 4 TiN/O-β-Sialon 复相材料在高温条件下的电阻率^[17]

Fig. 4 Electric resistivity of TiN/O-β-Sialon composites at temperature range from 298K to 673K^[17]

目前, Nakamura 等^[19]已合成出了可放电加工的含 50wt% TiN 的 TiN/ (β-Sialon 复相材料, 并对其进行了放电加工研究。

3 结束语

由于 TiN 独特的物理化学性质, TiN 的引入对 Sialon 陶瓷的结构和各种性能都产生了不同程度的影响。其中, TiN 对 Sialon 陶瓷的强化增韧和改善导电性的效果十分显著, 使 Sialon 陶瓷的力学性能和导电性能大大提高。此外, TiN 的引入还使 Sialon 的抗渣侵蚀性能进一步提高。TiN 是很有价值的 Sialon 陶瓷的结合剂。TiN 引入的效果还与制备工艺密切相关。与传统工艺相比, 通过原位复合技术制备的原位 TiN/Sialon 复相材料显示出更加优化的显微结构和更加优异的性能等种种优势, 具有十分广阔的应用和研究前景。

参考文献

- [1] Jack K H. J Mater Sci, 1976, 11: 1135.
- [2] Ekstrom T, Nygren M. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (2): 259.
- [3] 江亮, 郭景坤. 硅酸盐学报, 1991, 19 (3): 258.
- [4] 郭景坤. 硅酸盐通报, 1995, 14 (4): 18.
- [5] 杨建, 薛向欣, 王文忠. 陶瓷工程, 1999, 33 (5): 1.

- [6] 莫畏, 邓国珠, 罗方承编著. 钛冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [7] Kamiya K, Toko T, Bassho M. J Mater Sci, 1987, 22: 937.
- [8] Shij C J, Yang J M, Ezis A. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990, 24 (12): 2419.
- [9] Lin W, Yang J M, Ting S J, et al. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (11): 2945.
- [10] Lin W, Yang J M. J Eur Ceram Soc, 1994, 13 (1): 53.
- [11] Martin C, Cales D, Vivier P. Mater Sci Eng, 1989, A109: 351.
- [12] Bellosi A, Tampieri P, Liu Y Z. Mater Sci Eng, 1990, A127: 115.
- [13] Wang M C. J Mater Sci, 1995, 30: 3222.
- [14] Kishi K, Umabayashi S. J Ceram Soc Jpn, 1988, 96 (7): 725.
- [15] 谢朋, 薛向欣, 翟玉春等. 中国有色金属学报, 1998, 8 (S2): 80.
- [16] Ueno K, Inoue T, Sodeoka S, et al. J Ceram Soc Jpn, 1997, 105 (4): 304.
- [17] 谢朋. 东北大学博士学位论文, 1999.
- [18] Nakamura H, Umabayashi S, Kishi K, et al. Yogyo-Kyokai-Shi, 1985, 93 (4): 19.
- [19] Nakamura M, Kanayama K, Kanematsu W, et al. J Ceram Soc Jpn, 1988, 96 (9): 901.
- [20] 王零森编著. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
- [21] 三宅雅也, 竹内九雄. うミックス, 1986, 21 (8): 719.
- [22] 林广涌, 饶平根, 王黎等. 中国陶瓷, 1998, 34 (3): 5.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59874012)

收稿日期: 2000-06-21

作者简介: 杨建 (1976-), 男, 博士研究生, 联系地址: 沈阳东北大学钢冶系炼铁实验室 (110006)。

* * * * *

(上接第 11 页)

参考文献

- [1] 舒利, J J. 固体火箭发动机喷管用的碳/碳材料 [J]. 固体发动机技术, 1981, 3: 57.
- [2] 王曼霞. 碳/碳复合材料与多功能材料的现状 [J]. 宇航材料工艺, 1988, 5: 1.
- [3] Frizer E. Carbon, 1987, 25 (2): 163.
- [4] 杨正, 乔儒生. 航空发动机材料的现状和发展 [J]. 材料工程, 1992, 1-6, 合刊: 258.
- [5] Kapralov, B K Veis, M M Kadun, Y I and Bul dyaev, A F. Brazing carbon-carbon composites materials with metal-containing brazing alloys [J]. Welding International, 1992, 6 (7): 562.
- [6] 郭正, 赵稼祥. 碳/碳复合材料的研究与发展 [J]. 宇航材料工艺, 1995, 5.

基金项目: 航空基础科学基金资助项目 (96H21008)

收稿日期: 2001-03-08

作者简介: 马文利 (1968-), 女, 工程师, 在北京航空材料研究院焊接与锻压工艺研究室从事新型材料的钎焊、扩散焊研究工作, 联系地址: 北京 81 信箱 20 分箱 (100095)。