

反应复合钎焊 C_f -SiC/ Cu -Ti-C/TC4 接头组织结构

Microstructure of Reactive Composite Brazing Joints of C_f /SiC

Composites and Ti Alloy with Cu -Ti-C Filler Material

王志平, 黄继华, 班永华, 熊进辉, 张 华, 赵兴科
(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

WANG Zhi-ping, HUANG Ji-hua,
BAN Yong-hua, XIONG Jin-hui, ZHANG Hua, ZHAO Xing-ke
(School of Material Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 研究用 Cu 粉、 Ti 粉、石墨粉组成的混合粉末真空钎焊 C_f /SiC 陶瓷基复合材料和钛合金, 采用 X 射线衍射、扫描电镜和能谱仪对接头组织结构进行分析。结果表明: 在 Cu -25Ti (质量分数/% 粉末中加入适量石墨, 经 $950^\circ C$, 20min 真空钎焊, 获得了完整的原位合成 TiC 增强的复合接头, 连接层中原位合成的一定体积分数的 TiC 可以明显降低接头热应力。石墨颗粒中的 C 元素和连接层液相中 Ti 元素发生相互扩散, 形成了残余石墨颗粒周围的 TiC 反应层和分布在连接层中的 TiC 颗粒, TiC 反应速度主要受 C 元素由石墨颗粒向连接层液相的扩散速度所控制。

关键词: C_f /SiC 陶瓷基复合材料; 钛合金; 原位合成 TiC; 反应-复合钎焊

中图分类号: TG407 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008-09-0036-04)

Abstract: Using the mixed powder of Cu , Ti and graphite C_f /SiC composite was brazed to Ti alloy under vacuum condition. The joints were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry. The results show that fine brazed joints of C_f /SiC composite/ Ti alloy are acquired at $950^\circ C$ for 20min using Cu -25Ti (mass fraction/% with the addition of proper graphite as brazing alloy. *In-situ* synthesized TiC which reduces the thermal stress significantly is obtained during vacuum brazing. TiC reaction layer around surplus graphite and TiC particles in the bonding layer are synthesized by interdiffusing of C element and Ti element in the liquid bonding layer. The reaction rate is controlled by the diffusion rate of C element from graphite particles to liquid bonding layer.

Key words: C_f /SiC composite; Ti alloy; *in situ* synthesizing TiC; reactive composite-brazing

C_f /SiC 复合材料具有优异的高温强度、良好的耐腐蚀抗氧化及耐磨性能, 由于 C 纤维的植入, 使其具有优良的综合力学性能, 因此 C_f /SiC 复合材料是应用于航空航天发动机、先进火箭燃烧室等高温场合的一种重要的结构材料。TC4 是一种典型的 Ti 合金材料, 是目前应用最广泛的耐高温合金之一, 具有良好的焊接、铸造、成型等加工性能。在一些 C_f /SiC 复合材料的高温应用场合, 有必要将 C_f /SiC 复合材料与金属连接起来, 特别是 Ti 合金, 这样可以获得彼此互补的优势, 有利于扩大 C_f /SiC 复合材料和 Ti 的应用。但是, 目前关于 C_f /SiC 复合材料与金属连接技术还不成熟, 相关的研究报道也比较少^[1,3]。 C_f /SiC 复合材料与金属连接主要存在两方面困难: 一是连接材料对母材, 特别是 C_f /SiC 复合材料润湿比较困难; 另一方面

是异种材料之间热膨胀系数差而导致其接头附近具有较大的残余热应力。

用于复合材料与金属连接的主要方法有扩散焊、钎焊。扩散焊对母材的表面状态要求严格, 而且在连接过程中需要对母材施加较高的压力, 这不适合存在较多孔隙的 C_f /SiC 陶瓷基复合材料的连接。比较而言, 钎焊对母材的表面状况要求较低, 可在无压力或小压力的条件下完成连接, 更适合于 C_f /SiC 陶瓷基复合材料的连接。 Ag - Cu -Ti 活性钎料是一种性能优良的钎料, 对大部分陶瓷和金属均有很好的润湿性和连接性, 而且熔点较低, 可以在相对低的温度下实现连接, 减小高温对被连接材料的破坏。因此, 从钎焊温度和钎焊性能来看, 使用 Ag - Cu -Ti 活性钎料应是比较好的选择。但是, 由于 Ag - Cu -Ti 活性钎料的熔点较低,

其接头的高温性能较差。另外,使用 Ag-Cu-Ti 活性钎料时,不能解决异种材料之间热膨胀系数差而导致其接头附近具有较大的残余热应力问题。近年来,逐渐获得关注的一种降低钎焊接头热应力的方法,是通过在连接层中引入低膨胀系数的增强相,降低连接层的热膨胀系数,如将 Al₂O₃, SiC, TiN 陶瓷颗粒、金属 W 颗粒、C 短纤维分别加入到钎料中连接陶瓷与金属,均获得了一定的效果^[4-9]。

本研究采用 Cu-Ti 钎料,通过加入石墨粉原位合成 TiC 连接 C_f/SiC 陶瓷基复合材料和钛合金,从而解决传统方法带来的接头热应力大,高温强度低等缺陷。

1 实验材料及方法

被连接母材为 3D-C_f/SiC(“3D-C_f”代表“三维碳纤维强化”)陶瓷基复合材料与 TC4 钛合金。C_f/SiC 陶瓷基复合材料密度为 2.0~2.1g/cm³,孔隙率为 10%~15%,纤维束为 3K,纤维体积占 45%~50%,室温抗弯强度约 400MPa,试样尺寸为 6mm×5mm×4mm。TC4 钛合金化学成分为 Ti-6Al-4V(质量分数/%,下同),试样切割成 φ15mm×4mm 的圆柱体。将复合材料、钛合金试样的待连接面经过适当研磨,并

用丙酮清洗干净,放入温度设定为 50~80℃的干燥箱中烘干备用。焊接原料为:Cu 粉粒度为 250 目、Ti 粉粒度为 400 目,石墨 C 粉为胶体石墨粉,平均粒度为 7μm,水分含量低于 0.5%。按成分 Cu-25Ti 称取 Cu, Ti 粉,根据各组分的密度换算合成一定体积分数的 TiC 所需的石墨,加分散剂、粘接剂,将 Cu, Ti, 石墨粉混合均匀,将呈膏状的钎料涂在复合材料与钛合金之间,控制好预置间隙。实验是在真空条件下完成的,真空度高于 6×10⁻³Pa,温度为 900~950℃,保温时间为 5~30min,升温速率 10℃/min,降温速率 3℃/min。

利用 LEO-1450 扫描电镜、能谱仪对连接层、反应界面进行了组织观察和成分分析。将接头一侧的 C_f/SiC 陶瓷基复合材料母材完全剥离并研磨后,用 X 射线衍射仪对连接层进行了物相分析。

2 结果与分析

2.1 组织结构分析

图 1 为 Cu-25Ti+C 钎料在 950℃×20min 下复合钎焊接头组织的背散射照片,图 2 为中间层 XRD 图谱。在复合材料与连接层和连接层与钛合金之间分别形成了牢固的反应界面结合和界面扩散结合。

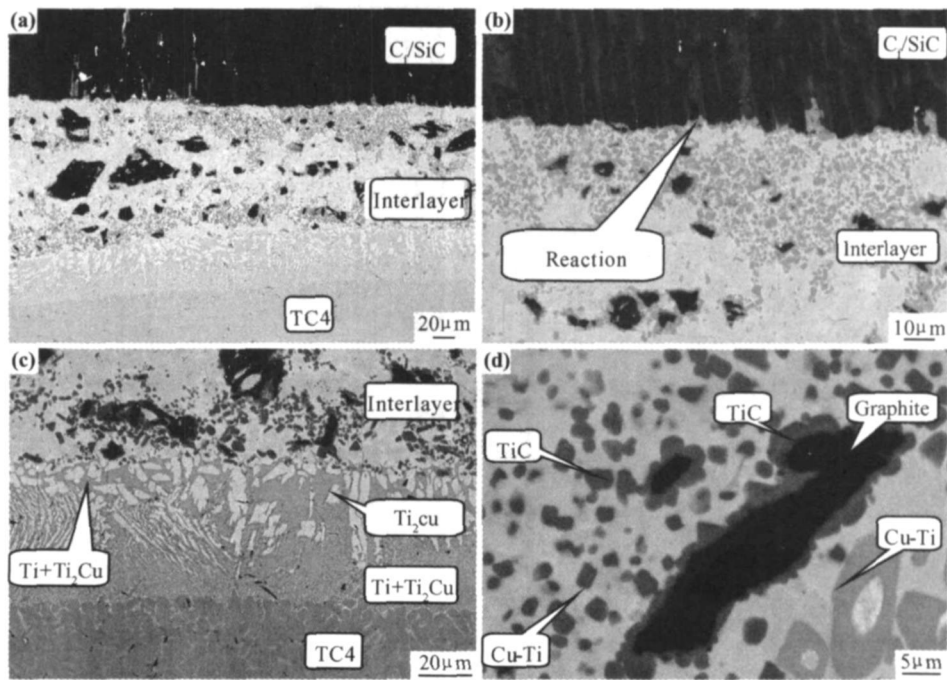


图 1 Cu-25Ti+C 在 950℃×20min 下钎焊的接头组织

(a 整体接头; (b 连接层与复合材料界面; (c 连接层与钛合金界面; (d 连接层放大照片

Fig. 1 Backscattered electron micrographs of joint brazed by Cu-25Ti+C at 950℃×20min

(a micrograph of the joint; (b interface between composite and interlayer;

(c interface between interlayer and Ti alloy; (d high magnification image of interlayer

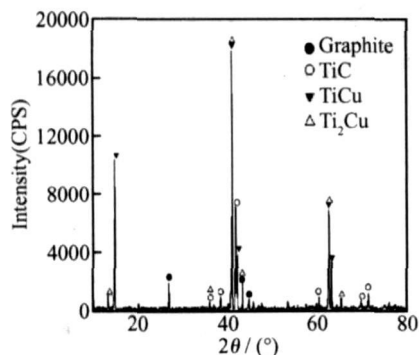
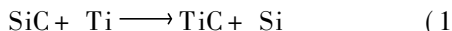


图2 中间层 XRD 图谱

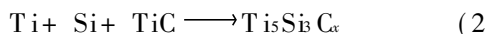
Fig.2 XRD pattern of interlayer

如图 1a 所示,上层为 Cf/SiC 陶瓷基复合材料,中间为连接层,下层为钛合金,连接层均匀致密,与复合材料和钛合金界面结合良好。图 1b 为连接层与复合材料结合界面背散射照片,图中上层为 Cf/SiC 陶瓷基复合材料,下层为连接层。可以看到界面处有少量碳纤维裸露,这是由于连接层中的 Ti 与复合材料 SiC 基体反应,使 C 纤维植入连接层中,同时连接层中部分液态钎料也能直接渗入复合材料孔隙和微裂纹中,形成连接层与复合材料犬牙交错的结合状态,增加了复合材料与连接层的结合面积,提高了结合强度,也说明钎料中 Ti 与复合材料中 SiC 的反应程度要大于与复合材料中 C 纤维的反应程度。界面处存在非常薄的反应层,经 EDS 分析,反应层主要含 Ti, Si, C, 可以推断,反应层及其附近区域中主要含有 $\text{Si}+\text{Ti}$, $\text{Ti}+\text{Si}+\text{C}$, TiC 等化合物。

上述化合物是在钎焊过程中,连接层中 $\text{Cu}+\text{Ti}$ 液相与 SiC 基体的一系列反应得到的。钎焊时,当 $\text{Cu}+\text{Ti}$ 液相与 SiC 基体接触时, $\text{Cu}+\text{Ti}$ 液相中的 Ti 首先与 SiC 基体发生如下反应(1),生成 TiC 和 Si。



生成的 TiC 晶粒在 SiC 基体表面形核并向液相生长。随着钎焊的进行,反应(1)生成 TiC 和 Si 继续和 Ti 发生反应(2),生成 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 化合物。



最终,由 TiC 和 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ 化合物组成的混合反应层覆盖在 SiC 基体表面,如图 1b 所示。此外,反应(1)生成的 Si 原子,在浓度梯度的趋势下,从反应层扩散到 $\text{Cu}+\text{Ti}$ 液相中,与 $\text{Cu}+\text{Ti}$ 液相中的 Ti 发生反应(3),生成 Ti_2Cu ,并随着钎焊后的冷却过程以颗粒状残留在 $\text{Cu}+\text{Ti}$ 合金中。

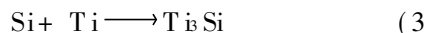


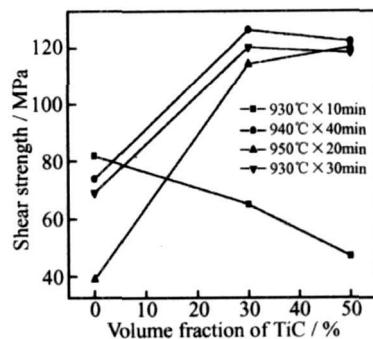
图 1c 为连接层和钛合金界面区域的背散射像。由图可见,钛合金界面附近形成了扩散带,能谱分析表

明,扩散带中主要为 Ti 和 Cu。在连接过程中,Ti 由钛合金扩散进入连接层,Cu 则由连接层扩散进入钛合金。结合扩散规律和能谱分析,钛合金与连接层形成的界面扩散带由 $\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}$ 相组成。扩散带可以大体分为两层,靠近钛合金侧扩散带颜色较钛合金基体浅,经能谱分析由 Ti 和细小的 Ti_2Cu 相组成,靠近连接层一侧扩散带中可见有粗大的浅灰色相生成,能谱分析为 Ti_2Cu 相,因此连接层和钛合金界面区域的扩散带由 Ti,细小 Ti_2Cu 和粗大 Ti_2Cu 相组成。

图 1d 为连接层局部放大的背散射照片。结合 EDS 与 XRD 的分析结果可以知道,颜色深浅不一的基体相为含 Ti 量不同的 $\text{Cu}+\text{Ti}$ 相,颜色深的含 Ti 量较大。黑色相为石墨颗粒,弥散分布在 $\text{Cu}+\text{Ti}$ 相中,其周围有一厚度很薄的深灰色覆盖层,EDS 分析主要含 Ti 和 C,推断为 TiC 颗粒。 $\text{Cu}+\text{Ti}$ 基底中弥散分布的 TiC 和石墨颗粒可以降低整个金属连接层的热膨胀系数,使其热膨胀系数介于复合材料和钛合金之间,缓解了接头的热应力。细小 TiC 颗粒是石墨颗粒不断溶解到连接层液相中与液态钎料中的 Ti 反应析出形成的,随着 $\text{Ti}+\text{C} \rightarrow \text{TiC}$ 反应的不进行, TiC 颗粒不断长大。同时,连接层液相中的 Ti 也不断地扩散到石墨颗粒中与 C 发生反应,这样残余的石墨不断减少,在一定的保温时间下,较小的石墨颗粒可以完全溶解,而较大的颗粒则有剩余。可能由于 C 的扩散速率比较低,在连接层中形成了石墨颗粒周围的 TiC 反应层和连接层中 TiC 颗粒,反应速度主要受 C 元素由石墨颗粒向连接层液相的扩散速度所控制。

2.2 力学性能分析

图 3 为不同的焊接工艺下, $\text{Cu}+\text{Ti}+\text{C}$ 钎焊接头的室温剪切强度平均值与合成 TiC 的体积分数之间的关系。

图3 $\text{Cu}+\text{Ti}+\text{C}$ 钎焊接头剪切强度Fig.3 Shear strength of joints brazed by $\text{Cu}+\text{Ti}+\text{C}$

当工艺条件较弱时(钎焊温度比较低,钎焊保温时间较短,如工艺条件为 $930^\circ\text{C} \times 10\text{min}$,接头剪切强度

随增强相 TiC 体积分数的增加而减少;适当提高钎焊温度并延长钎焊保温时间,如 $940^{\circ}\text{C} \times 40\text{min}$, 接头剪切强度随增强相 TiC 含量增加呈现先增加后降低的趋势;工艺参数进一步增强,如 $950^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$, 接头剪切强度随 TiC 含量增加而增加,但平均值低于工艺参数为 $940^{\circ}\text{C} \times 40\text{min}$ 时的剪切强度。在适当的工艺条件下,如 $940^{\circ}\text{C} \times 40\text{min}$, 连接层中原位合成 30TiC(体积分数/% 时, 接头剪切强度达到最大值, 为 126MPa。

在较弱的工艺条件下,如工艺条件为 $930^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$, 由于钎焊温度比较低, 钎焊保温时间较短, 连接层 Ti 与 C 不能发生充分反应, 连接层中不能合成大量的 TiC;且在较低的钎焊温度下, 液相连接层流动性较差, 连接层中元素扩散较慢, 势必影响连接层与复合材料和钛合金之间的反应, 而钎料中不添加石墨时的连接层流动性要好于添加石墨的连接层流动性, 当加入石墨的量较多时, 连接层的流动性更差, 因此, 工艺条件较弱时, 不加石墨时得到的接头剪切强度高于加入石墨接头的剪切强度。

3 结论

(1 $Cu-Ti$ 粉末中加入适量的石墨粉, 真空钎焊连接 C_r/SiC 陶瓷基复合材料和钛合金, 钎料中的 Ti 和从石墨粉中扩散出来的 C 原位合成 TiC, 形成以 TiC 强化的连接良好的复合接头;合成的 TiC 分布于 $Cu-Ti$ 相中;TiC 的形成明显降低了接头的热应力。

(2 连接过程中, Ti 由钛合金扩散进入连接层, Cu 也有部分从连接层扩散进入钛合金, 形成了连接层与钛合金的界面扩散反应带, Ti 浓度在反应带中呈现梯度分布。

(3 石墨颗粒中的 C 元素和连接层液相中 Ti 元素相互扩散, 形成了残余石墨颗粒周围的 TiC 反应层

和连接层中 TiC 颗粒。

(4 接头最大剪切强度达到 126MPa。

参考文献

- [1] LI Shu-jie, ZHANG Jian-jun, LIANG Xiao-bo, et al. Joining of carbon fiber reinforced SiC (C_r/SiC to Ni-based superalloy with multiple interlayers [J]. International Journal of Modern Physics B, 2003, 17 (8 : 1777- 1781.
- [2] XIONG Jiang-tao, LI Jing-long, ZHANG Fu-sheng, et al. Joining of 3D C_r/SiC composites to niobium alloy [J]. Scripta Materialia, 2006, 55: 151-154.
- [3] ASTHANA R, SINGH M. Joining of partially sintered alumina to alumina, titanium, Hastelloy and C SiC composite using Ag Cu brazes [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 617-631.
- [4] ANON. Joining of ceramics using a ceramic modified braze alloy [J]. Materials Technology, 1999, 14 (2 : 53- 56.
- [5] 杨建国, 方洪渊, 万鑫. Ag-Cu-Ti 活性钎料加入 Al_2O_3 陶瓷颗粒对 Al_2O_3 陶瓷钎焊接头性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(Suppl : 676- 678.
- [6] YANG Jun. Solid-liquid state bonding of Si_3N_4 ceramics with ceramic-modified brazing alloy [J]. Tsinghua Science and Technology, 2004, 9(5 : 601- 606.
- [7] ZHU Ming-guang, CHUNG D D L. Improving the strength of brazed joints to alumina by adding carbon fibers [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32 (20 : 5321- 5333.
- [8] 林国标. SiC 陶瓷与 Ti 合金的 (Ag-Cu-Ti-W 复合钎焊接头组织结构研究 [J]. 材料工程, 2005, (10 : 17- 22.
- [9] LI Guo-biao, HUANG Ji-hua, ZHANG Hua, et al. Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites and Ti-alloy brazed by Ag-Cu-Ti short carbon fibres [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189: 256- 261.

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-18

作者简介: 王志平(1982- , 男, 硕士研究生, 从事金属与陶瓷连接的研究. 联系地址: 北京科技大学材料学院先进材料连接技术实验室(100083。E-mail: zhipingblue@yahoo.com.cn

(上接第 35 页

- [11] 赵文庆, 吴爱萍, 邹贵生, 等. 高纯氧化铝与金属钛的钎焊[J]. 焊接学报, 2006, 27(5 : 85- 88.
- [12] 虞觉奇. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [13] 蒋成禹, 吴铭方, 于治水, 等. $Al_2O_3/(Ag_{72}Cu_{28-97}Ti_3/Ti+6Al+4V$ 界面结构及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4 : 264- 267.
- [14] 浩宏奇, 王永兰, 金志浩, 等. 氧化物陶瓷与 Ag-Cu-Ti 钎料的界

面反应[J]. 西安交通大学学报, 1994, 28(7 : 67- 72.

基金项目: 国家自然科学基金(5057159; 教育部基金(106049, 20060056058; 天津市应用基础研究计划基金(06YJJC03400; 广东省教育部产学研结合项目(2007A090302105 资助项目

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-15

作者简介: 李潇一(1984- , 男, 硕士研究生, 从事陶瓷与金属钎焊研究工作, 联系地址: 天津大学材料科学与工程学院(300072。E-mail: 1984lixiaoyi@163.com