

C_f/SiC 复合材料与 Ti 合金的 AgCuTi-W 复合钎焊

熊进辉, 黄继华, 薛行雁, 张 华, 赵兴科, 林国标

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 本文利用 AgCuTi-W 复合钎料作中间层, 在适当的工艺参数下真空钎焊 C_f/SiC 复合材料与 Ti 合金, 利用 SEM, EDS, XRD 分析接头微观组织结构, 利用剪切试验检测接头力学性能。研究表明: 钎焊时, 复合钎料中的 Ti 借助 Cu-Ti 液相与 C_f/SiC 复合材料反应, 在 C_f/SiC 复合材料与连接层界面形成 Ti₃SiC₂, Ti₃S 和少量 TiC 化合物的混合反应层。复合钎料中的 Cu 与 Ti 合金中的 Ti 发生互扩散, 在连接层与 Ti 合金界面形成不同成分的 Cu-Ti 化合物过渡层。钎焊后, 形成 W 颗粒强化的致密复合连接层, W 颗粒主要分布在 Cu-Ti 相中。W 的加入缓解了接头的残余热应力, C_f/SiC/AgCuTi-W/TC4 接头剪切强度明显高于 C_f/SiC/AgCuTi/TC4 接头。

关键词: C_f/SiC; Ti 合金; 钎焊; AgCuTi-W

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2009.6.010

中图分类号: TG407

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)06-0048-05

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^[1~6]。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^[7~11]。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。AgCuTi 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 AgCuTi 活性钎料应是比较好的选择。但是, 由于 AgCuTi 活性钎料的熔点较低, 其接头的高温性能较差。另外, 使用 AgCuTi 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 陶瓷颗粒和 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^[12~16]。

为缓解接头的热应力和利用 W 颗粒的复合化来提高接头的高温性能, 本研究探讨了在 AgCuTi 活性钎料中加入较低热膨胀系数 W 连接 C_f/SiC 复合材料和 TC4 钛合金, 以形成 W 颗粒强化的复合接头, 分析研究接头的组织结构和力学性能。

1 实验方法与材料

待焊母材为三维 C_f/SiC 陶瓷基复合材料与 TC4 钛合金。C_f/SiC 陶瓷基复合材料的密度为 2.0 ~ 2.1 g/cm³, 气孔率为 10~15%, 纤维束为 3K, 纤

收稿日期: 2008-12-17; 修订日期: 2009-03-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (2006AA03A221)

作者简介: 熊进辉 (1981-), 男, 博士研究生, 主要从事钎焊工艺与数值模拟研究工作, (E-mail) xiongjinhu@126.com

维体积占 45~50%，室温弯曲强度约 400MPa，切割成 6mm×5mm×4mm 的方块。TC4 钛合金的组分为 Ti+6Al+4V (质量分数 %)，钛合金为 15mm 的棒状，切割成 5mm 厚的圆柱体。钎焊使用的原料粉末为：合金钎料粉的成分 67.6Ag-26.4Cu-6Ti (质量分数 %)，粒度约为 320 目，W 粉约为 7000 目，纯度均大于 99.9%。

施焊前，将钛合金焊接面用 60 目砂纸打磨，以除去表面氧化层；复合材料用 320 目砂纸将焊接面研磨。研磨好的钛合金和复合材料均采用酒精清洗干净。根据组成粉末的密度，在 AgCuTi 合金粉末中，换算加入不同体积分数的 W 增强相。将配好的粉末加分散剂、连接剂，研磨、混合均匀成膏状，涂在复合材料与钛合金被连接表面之间，焊料预置间隙控制在 0.3mm 以内。

钎焊设备为 VQB-335 型多功能真空钎焊炉。钎焊工艺为：真空度高于 6×10^{-3} Pa 连接温度为

900~950℃，保温时间为 1~30min，升温速率 10℃/min，降温速率 3℃/min。

用 LEO-1450 扫描电镜、能谱分析仪 (EDS) 对连接层、反应界面进行了观察分析。将复合材料层完全除掉并适当研磨后，利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对连接层进行物相分析。接头剪切强度试验是在电子万能试验机上进行的，加载速率为 0.5mm/min，每个试验数据点测三个样品，取其平均值。

2 结果与分析

2.1 组织结构分析

图 1 为 AgCuTi+50vol% W 复合钎料在 900℃/15min 下复合钎焊接头典型组织的背散射照片，图 2 为 AgCuTi+50vol% W 复合钎料在 900℃/15min 下复合钎焊接头 XRD 图谱。

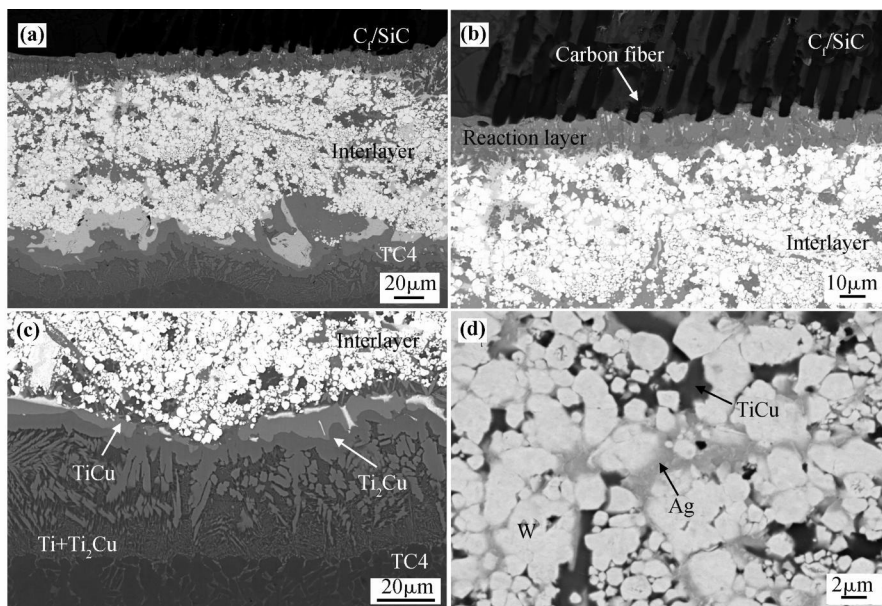


图 1 AgCuTi+50vol% W 在 900℃/15min 下复合钎焊的接头组织

Fig 1 Backscattered electron micrographs of joint brazed by AgCuTi+50vol% W at 900℃/15min

(a) micrograph of the joint (b) interface between composite and interlayer (c) interface between interlayer and Ti alloy (d) high magnification image of interlayer

如图 1a 所示，上层为 C_f/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 C_f/SiC 陶瓷基复合材料，下层为连接层。可以看出界面处有少量碳纤维裸露并伸入到连接层中，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 Ti₃Si₂C，结合 XRD 分析结果可以得出，反应层中主要含有 Ti₃Si₂C、Ti₃SiC₂、TiC 等化合物。

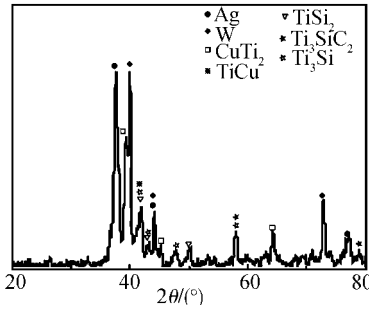
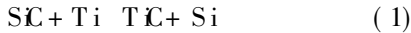


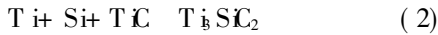
图 2 AgCuTi+50vol%W 在 900 °C/15min 下复合钎焊接头 XRD 图谱

Fig 2 XRD pattern of joint brazed by AgCuTi+50vol%W at 900 °C/15min

上述化合物是在钎焊过程中, 连接层中熔融与 SiC 基体的一系列反应得到的。钎焊时, 熔融钎料中的 Ti 首先与 SiC 基体发生反应, 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, 反应生成的 TiC 和 Si 继续和 Ti 发生反应, 生成 Ti₃SiC₂ 化合物。



最终, 由 TiC 和 Ti₃SiC₂ 化合物组成的混合反应层覆盖在 SiC 基体表面。此外, 反应式 (1) 生成的 Si 原子, 在浓度梯度的趋势下, 从反应层扩散到钎料中, 与钎料中的 Ti 发生反应式 (3), 生成 Ti₃Si 并随着钎焊后的冷却过程以颗粒状残留在反应层附近。



图 1c 为连接层和钛合金界面区域的背散射照片。可以看出, 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, 以及 X 射线衍射分析, 钛合金与连接层形成的界面扩散带大体分为三层, 依次为 Ti+Ti₂Cu, Ti₂Cu, TiCu 相, 并且颜色逐渐变浅。

图 1d 为连接层局部放大的背散射照片。结合 EDS 与 XRD 的分析结果可知, 颜色较深的基体相为含 Ti 量略有不同的 Cu-Ti 相, 灰色相是 Ag 的固溶体。白色相为 W 颗粒, 弥散分布在 Cu-Ti 相中, 并且基本不与钎料反应。这种 Cu-Ti 合金基体弥散分布 W 颗粒的组织结构, 类似于颗粒增强金属基复合材料, 这种连接层的热膨胀系数介于复合材料和钛合金之间形成梯度, 缓解了接头的热应力。

2.2 力学性能分析

图 3 为不同的焊接工艺下, AgCuTi+W 复合钎焊

接头的室温剪切强度与 W 的体积分数之间的关系。

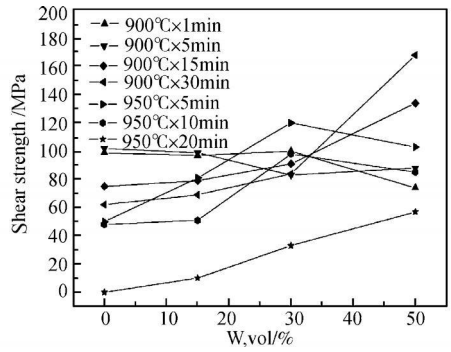


图 3 AgCuTi+W 复合钎焊接头剪切强度

Fig 3 Shear strength of joints brazed by AgCuTi+W

从图 3 可以看出, 工艺参数与增强相含量对接头剪切强度的影响大致可以分为三种情况。第一种情况, 当钎焊温度比较低, 保温时间比较短 (弱工艺条件下), 如 900 °C/1min 和 900 °C/5min 时, 接头的强度随着 W 体积分数的增加而降低; 第二种情况, 当钎焊温度比较高, 保温时间比较长 (强工艺条件下), 如 950 °C/20min 时, 接头的强度随着 W 体积分数增加而增强, 但在强工艺条件下, 强度普遍较低; 第三种情况, 在适中工艺条件下, 接头的强度随着 W 体积分数的增加而增强或略有降低, 接头强度普遍较高。其中工艺参数为 900 °C/30min, W 含量为 50vol% 时的接头强度最高, 为 168MPa, 远高于不加 W 时的剪切强度最高值 102MPa, 对应的 50% 时剪切强度为 128MPa, 远高于不加 W 时 50% 的剪切强度最高值 64MPa。

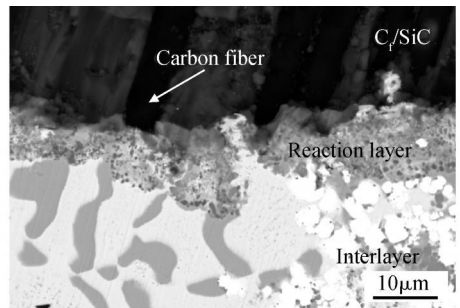


图 4 弱工艺条件下连接层与复合材料界面裂纹
Fig 4 Crack between composite and interlayer of joint brazed by AgCuTi+50vol%W at 900 °C/1min

在弱工艺 (如 900 °C/1min) 条件下, 随着 W 含量增加, 钎焊时液相连接层的流动性降低, 连接层与复合材料的界面反应程度降低, 界面 C 纤维较少露出, 反应层稀疏且过薄, 如图 4 所示。增强相的引入, 使得连接层与固相的接触表面增加, 与复合材料连接表面相作用的有效 Ti 含量将会降低, 因此降低

了连接层与复合材料的界面反应程度,造成界面反应不足,同时由于流动性变差,对复合材料的渗透性也会变差。因此,在弱工艺条件下,随着 W 的含量的增加,接头强度降低。

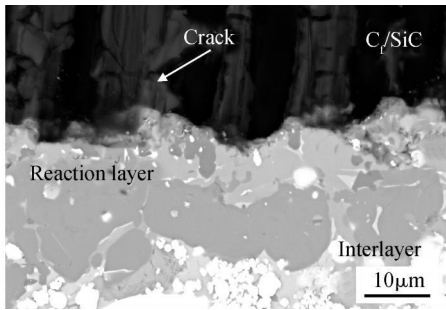


图 5 强工艺条件下的过度反应

Fig 5 Over reaction of joint brazed by AgCuTi+15vol% W at 950 °C/20min

在强工艺条件(如 950 °C/20min)下,较低的 W 含量伴随着过度的界面反应,反应层过厚并且反应生成很多 Ti_3SiC_2 和 Ti_3Si 脆性化合物,使复合材料内部产生很多裂纹,如图 5 所示,此时接头强度很低。随着 W 含量增加,界面反应得到抑制,界面反应适当,连接良好,如图 1 所示。再加上低膨胀系数 W 含量的增加,接头热应力逐渐降低,使得接头的强度随着 W 含量的增加而相对增加。

在弱工艺和强工艺条件下,接头的强度、连接层的组织结构和界面反应层的改善随 W 含量的增加呈相反规律的变化,在二者之间的合适工艺条件下,在适当的 W 含量情况下,将具有适度界面反应和良好的组织结构,充分发挥 W 增强相对接头热应力的缓解作用,强化接头连接层。

3 结论

(1) 钎焊后, C_f/SiC 复合材料与连接层界面形成 Ti_3SiC_2 , Ti_3Si 和少量 TiC 化合物的混合反应层,连接层与 Ti 合金界面形成不同成分的 Cu-Ti 化合物过渡层,连接层中 W 颗粒均匀分布在 Cu-Ti 相中。

(2) 当工艺因素较弱时,接头强度随着增强相的增加而降低;当工艺因素较强时,接头强度随着增强相的增加而增加;工艺因素介于这两种情况之间,接头强度随着增强相的增加出现最大值然后降低。

(3) 钎焊工艺参数为 900 °C/30min, W 含量为 50vol% 时,接头剪切强度最高,达到 168MPa,高于采用 AgCuTi 钎料时的最高剪切强度 102MPa,对应

的 500 °C 时剪切强度为 128MPa,高于不加 W 时 500 °C 的剪切强度最高值 64MPa。

参考文献:

- [1] MUTA M, GOTOH J. Development of high temperature materials including CMCs for space application [J]. Key Engineering Mater, 1999, (164~165): 439-444.
- [2] ECKE A. Thermal shock fiber reinforced ceramic matrix composites [J]. Ceramic Engineering and Science Process, 1991, 73(7~8): 1500-1508.
- [3] XU Y D, CHENG L F, ZHANG L T. Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration [J]. Carbon, 1999, 37(8): 1179-1187.
- [4] BOURRAT X, ALRME M, MICHAX A. TEM thin foil preparation for ceramic composites with multilayered matrix [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(6): 809-815.
- [5] GOLCZEWSKI J A, ALDINGER F. Phase separation in Si+(B)-C-N polymer-derived ceramics [J]. Materials Research and Advanced Techniques, 2006, 97(2): 114-118.
- [6] HAUG J, LAMPARTER P, WENMANN M, et al. Diffraction study on the atomic structure and phase separation of amorphous ceramics in the Si+(B)-C-N system: 2 Si-B-C-N ceramics [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(1): 83-92.
- [7] LN Guo-biao, HUANG Ji-hua, ZHANG Hua. Microstructure and mechanical performance of the brazed joints of C_f/SiC composite and Ti alloy using Ag-Cu-TiW [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2006, 11(4): 379-383.
- [8] LN Guo-biao, HUANG Ji-hua. Brazed joints of C_f/SiC composite to Ti alloy using Ag-Cu-Ti+(Ti+C) mixed powder as interlayer [J]. Powder Metallurgy, 2006, 49(4): 345-348.
- [9] LI Shu-jie, ZHANG Jian-jun, LIANG Xiao-bo. Joining of carbon fibre reinforced SiC (C_f/SiC) to Nb-based superalloy with multiple interlayers [J]. International Journal of Modern Physics (B), 2003, 17(8): 1777-1781.
- [10] XIONG Jiang-tao, LI Jing-long, ZHANG Fu-sheng. Joining of 3D C/SiC composites to niobium alloy [J]. Scripta Materialia, 2006, 55: 151-154.
- [11] 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.
- [12] HANSON W B. Joining of ceramics using a ceramic-modified

- fied braze alloy [J]. Materials Technology, 1999, 14 (2): 53- 56
- [13] 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 陶瓷钎接头性能的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(增刊): 676- 678
- [14] YANG Jun, WU Ai-ping, ZOU Gu-sheng. Solid-liquid state bonding of Si_3N_4 ceramics with ceramic-modified brazing alloy [J]. Tsinghua Science and Technology, 2004, 9(5): 601- 606
- [15] ZHANG Min-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
- [16] LIN Guo-biao, HUANG Ji-hua, ZHANG Hua. Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites and Ti alloy brazed by Ag-Cu-Ti+short carbon fibers [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189: 256- 261.

Joining of C_f/SiC Composite to Ti Alloy using AgCuTi+W Composite Filler Materials

XIONG Ji-hua, HUANG Ji-hua, XUE Hang-yan, ZHANG Hua, ZHAO Xi-ke, LIN Guo-biao

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract C_f/SiC was successfully joined to Ti alloy with AgCuTi+W mixed powder by some suitable brazing parameters. Microstructures of the brazed joint were investigated by SEM, EDS and XRD. The mechanical properties of the brazed joints were measured by mechanical testing machine. The results showed that Ti element in the interlayer can react with the brazed composite, a mixture of Ti_3SiC_2 , Ti_3Si and TiC composites finally formed the reaction layer between composite and interlayer. Ti alloy constantly dissolves and Cu diffuses into the Ti alloy, forming the diffusion-reaction layers between interlayer and Ti alloy. The performed joints have dense bonding layers reinforced by W. These composite brazing layers relaxed the thermal stress of the joint effectively. These characteristics were beneficial to the joint, of which the shear strength were remarkably higher than the optimal shear strengths of the joint brazed with pure AgCuTi.

Key words C_f/SiC composite; Ti alloy; brazing; AgCuTi+W filler materials