激光毛化对 C_f/SiC 与 TC4 钎焊接头组织及性能的影响

李海刚[1]　毕建勋[1]　马武军[2]　邱金莲[2]　李　栋[1]

（1　航天材料及工艺研究所,北京　100076）

（2　上海空间推进研究所,上海　200223）

文　摘　由于线胀系数差异大,C_f/SiC 复合材料与 TC4 钛合金钎焊接头容易形成较大的内应力而开裂失效。为了进一步提高接头强度,应用激光毛化工艺在 C_f/SiC 表面烧蚀出微孔,采用银基钎料对 C_f/SiC 与 TC4 进行钎焊。焊后对接头力学性能进行测试,对接头界面及断口显微组织进行观察。结果表明:焊前对 C_f/SiC 表面进行激光毛化处理,钎料能够填充微孔并形成良好的钎焊界面,能够提高 C_f/SiC 与 TC4 钎焊接头的剪切强度。

关键词　激光毛化,C_f/SiC 陶瓷基复合材料,钛合金,钎焊

中图分类号:TG454　　DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.01.008

Influence of Laser Roughing Technology on Microstructure and Properties of C_f/SiC-TC4 Brazing Joints

LI Haigang[1]　BI Jianxun[1]　MA Wujun[2]　QIU Jinlian[2]　LI Dong[1]

（1　Aerospace Research Insitute of Materials & Processing Technology, Beijing　100076）

（2　Shanghai Institute of Space Propulsion, Shanghai　200233）

Abstract　Micro-holes were ablated on the brazing sureface of C_f/SiC CMCs by laser roughing technology. And the C_f/SiC-TC4 brazing joint was achieved by Ag-based filler. Then mechanical properites were tested, the microstructure of the joints and the shear fracture were observed. The results show that, the filler can filled the micro-holes, and the shearing strength of the joints were enhanced.

Key words　Laser roughing technology, C_f/SiC CMCs, Titanium, Brazing

0　引言

在 C_f/SiC 复合材料与金属多种焊接方法中,钎焊是一种常用的且已被成功应用的焊接方法。目前美国、欧洲等国家已经实现了 C_f/SiC 复合材料喷管的钎焊连接,并在发动机上进行了成功应用[1-5]。加利福尼亚大学 Anthony T. Hartman 等人[6]为微小型运载器(NVL)上面级研制的 3 650 N(800 磅)液氧/甲烷发动机。该发动机采用了 C_f/SiC 复合材料喷管,喷管用 Cusil-ABA 钎料与 Inconel 625 金属环焊接连接,然后与发动机金属头部焊接。EADS ST 在 500 N C_f/SiC 复合材料喷管远地点火箭发动机研制过程中,将 C_f/SiC-金属连接作为一项关键技术[7]。目前,国内也开展了相关的研究工作[8],但由于复合材料与金属热胀系数差异大,容易在焊缝内部形成较大的残余应力而导致接头发生破坏。

为了进一步提高 C_f/SiC 复合材料与钛合金钎焊接头强度,本文利用激光打孔技术在复合材料焊接面上烧蚀一系列微孔(激光毛化工艺),再进行 C_f/SiC 复合材料与钛合金钎焊试验,研究激光毛化工艺对复合材料与钛合金钎焊接头组织性能的影响。

收稿日期:2016-12-05

第一作者简介:李海刚,1972 年出生,硕士,高级工程师,主要从事真空钎焊、扩散焊研究工作。E-mail:lhg703@sina.com

1 实验

1.1 材料

C_f/SiC 复合材料试样由纤维束为三维方向编织、SiC 沉积复合而成，其中纤维体积分数为 40%～45%，切割成方块，焊接面尺寸为 5.5 mm×3.6 mm，高 5 mm。TC4 试样尺寸为 Φ18 mm×4 mm，市售。使用 AgCuTi 钎料进行钎焊。

1.2 试验方法

钎焊试样分为三组，试样状态差别如表 1 所示。

表 1 试样情况

Tab.1 States of the samples

组别	状态	毛化密度	数量
I	未毛化	-	4
II	激光毛化	3×4 阵列，行列间距 1.0 mm	4
III	激光毛化	4×6 阵列，行列间距 0.8 mm	4

每组包括 4 个试样，其中 3 个进行剪切强度测试，对比分析激光毛化打孔对钎焊接头抗剪强度的影响，并观察剪切断口形貌；1 个试样进行金相剖切，用于接头显微组织形貌观察及 XRD 物相分析。

焊前先对复合材料焊接面进行激光毛化打孔，打孔工艺参数为：频率 1 Hz、脉宽 25 ms、电流 170 A、功率 50 W。将不同状态的 C_f/SiC 及 TC4 待焊面用 200#砂纸打磨光亮并用酒精清洗干净。将膏状银基钎料涂覆在焊缝处，按图 1 所示将试样夹紧。使用 WZQH-30 真空钎焊炉进行真空钎焊。

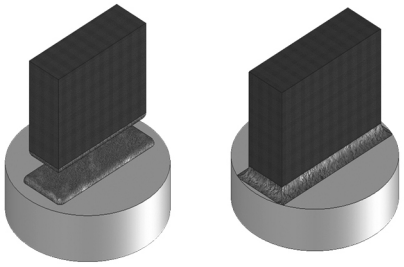


图 1 钎焊试样

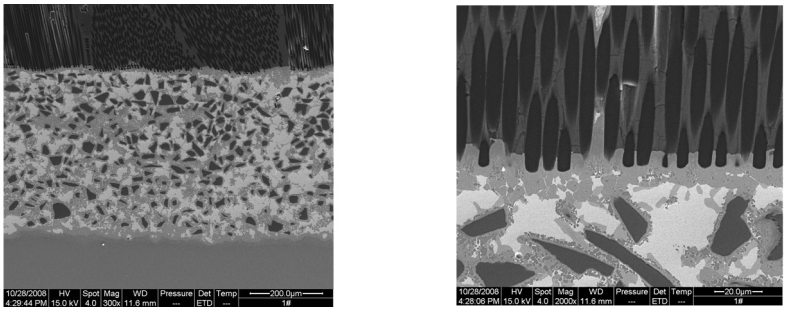
Fig.1 Brazing sample

焊后利用 FEI Quanta 200 型扫描电镜(SEM)及配套的 X 射线能谱仪(EDX)对钎焊接头显微形貌、剪切断口形貌进行观察，并对接头组织进行成分分析。利用 XRD 方法对钎缝层物相结构进行分析。

2 结果及分析

2.1 钎焊接头界面组织

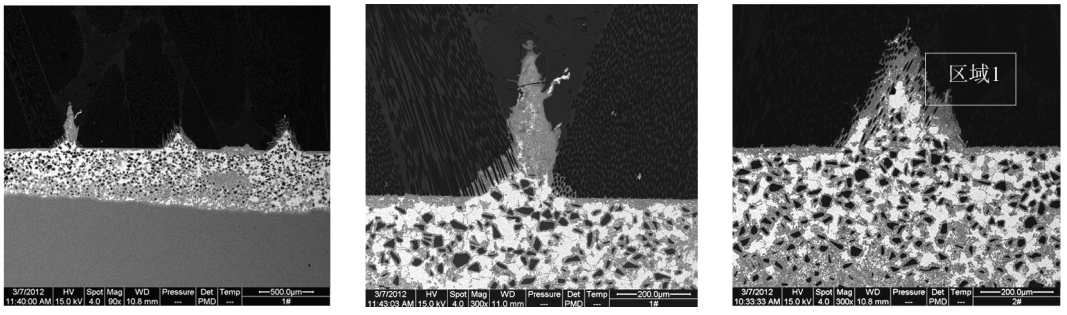
图 2 为未激光毛化的钎焊试样接头显微组织照片，图 3 为激光毛化后钎焊试样接头显微组织照片以及毛化细孔填充情况。从图 2 可以看出，钎料与复合材料形成一个较为平缓的连接界面，Ti 与复合材料中的 Si、C 元素发生互扩散，形成 Ti-Si-C 反应物和 TiC 相。从图 3 可以看出，钎料不仅与 C_f/SiC 复合材料连接界面形成反应润湿，而且填充经激光毛化作用形成的锥形孔洞。



(a) 低倍 (b) 高倍

图 2 未毛化钎焊试样接头显微组织

Fig.2 Microstructure of the joints without laser roughing



(a) 钎缝低倍照片 (b) 毛化细孔填充状态 1 (c) 毛化细孔填充状态 2

图 3 激光毛化试样钎缝显微组织

Fig.3 Microstructure of the joints by laser roughing

对比图 2 和图 3,TC4 与 C_f/SiC 间均形成了无缺陷的钎缝层,钎缝层内钎料与基体材料之间的反应机制并未发生变化。由于激光毛化后在复合材料表面形成了锥形孔。在钎焊温度下,钎料中的基体合金熔化,依靠毛细作用及其自身的流动性,填充了锥形孔,从而在焊后形成了一个个“锥钉”。对图 3 (c)局部区域(图 4)进行能谱分析,结果见表 2。

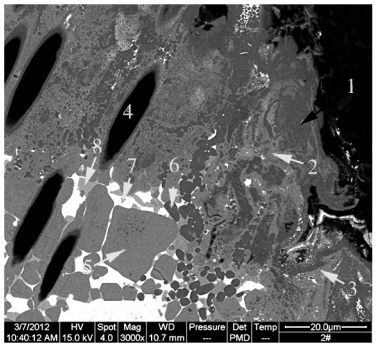


图 4 锥形孔钎缝界面(区域 1)局部

Fig.4 Microstruce of interface (zone 1)

表 2 锥形孔钎缝能谱分析结果

Tab.2 Results of energy spectrum analysis

位置	成分/at%					
	Ag	Cu	Ti	Si	C	其他
1	0.69	2.53	45.91	17.14	33.73	0
2	0	22.37	28.90	3.07	37.47	8.20
3	1.19	22.03	29.40	3.83	37.36	6.19
4	0	0	0	0	100.00	0
5	0	26.79	33.98	2.61	33.52	3.09
6	0	2.10	40.29	25.98	31.63	0
7	60.65	7.24	0	0	32.12	0
8	1.67	57.73	3.48	0	37.12	0

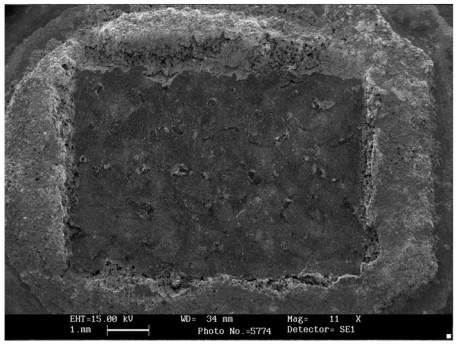
分析结果表明,激光烧蚀出的锥形孔内壁,非光滑表面。钎料熔化后依靠毛细作用及自身流动性,填充锥形孔,并在锥形孔内壁形成润湿良好的界面。界面边缘存在大量深灰色的 Ti-Si-C 块状物(位置 6)。该界面为深灰色的 Ti-Si-C(位置 1)及浅灰色 Ti-C 相(位置 2、3)。同时钎料包裹 C 纤维(位置 4)形成一层 Ti-C 反应层。其余为银固溶体及 Ti-Cu 相(位置 5、7、8)。

2.2 接头剪切强度

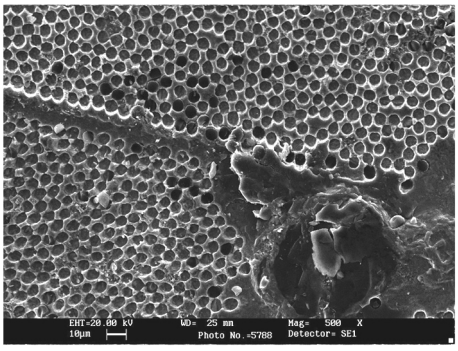
第Ⅰ~III 组钎焊试样剪切强度测试结果分别为:68.3、83.0、85.7 MPa。从平均剪切强度对比来看:第 II 组试样比第 I 组平均强度值提高了 21.5%,第 III 组试样比第 I 组试样平均强度提高了 25.5%。数据表明,在复合材料待焊面上进行激光毛化打孔有利于提高钎焊接头的剪切强度,试样 II 与试样 III 强度无明显差异。

2.3 激光毛化对断口形貌影响

图 5、图 6 为未激光毛化的钎焊试样剪切试样断口 SEM 形貌照片及 XRD 分析结果。



(a) 低倍



(b) 高倍

图 5 未毛化钎焊试样 TC4 剪切断口形貌

Fig.5 TC4 shear fracture morphology (group I)

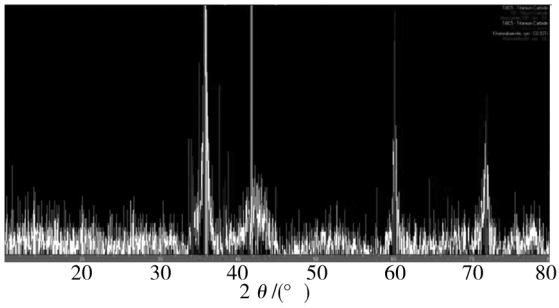
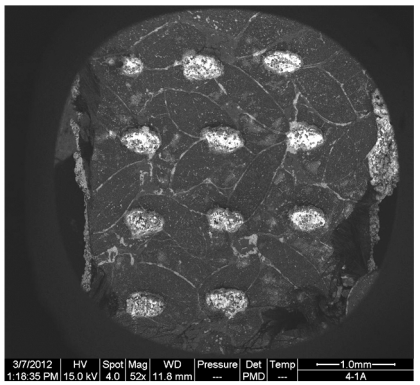


图 6 试样 I 断口 XRD 结果

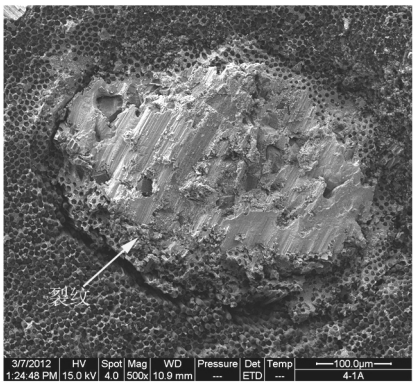
Fig.6 XRD pattern of fracture surface (group I)

从图 5 中可以看出,未进行激光毛化的试样剪切破坏后,在 TC4 断口显示出排列规则的凹坑。这是在剪切破坏过程中,复合材料试样在钎缝层界面发生剥落,碳纤维从钎缝层上“拔出”而在其表面形成排列规则的“凹坑”。对应的复合材料试样断口 XRD 分析结果表明,该断口主要由 SiC 及 Ti-C 化合物(Ti_8C_5、$C_{0.93}Ti$)组成,进一步确定剪切断裂发生在复合材料与钎缝层的反应界面处。

图 7、图 8 为试样 II、III 剪切断口形貌。从图 7(a)、8(a)可以看出,剪切断裂层依然位于复合材料与钎缝的反应界面。在激光毛化形成的锥形孔的位置,钎料填充锥形孔形成的一系列“锥钉”。这些“锥钉”在剪切力作用下,沿复合材料与钎缝层的界面发生断裂。对图 8(b)所示区域进行了能谱分析,能谱曲线见图 9,各元素成分及其含量见表 3。



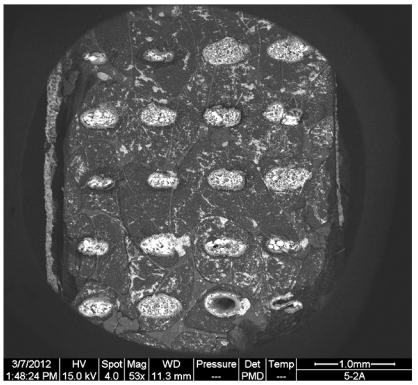
（a） 低倍



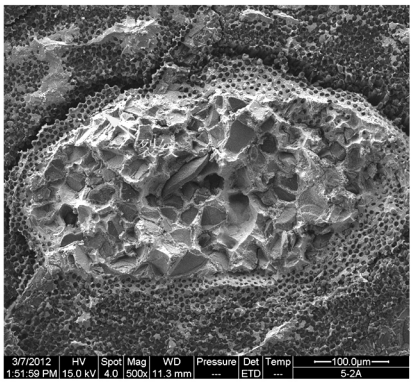
（b） 高倍

图 7 试样 II 断口形貌

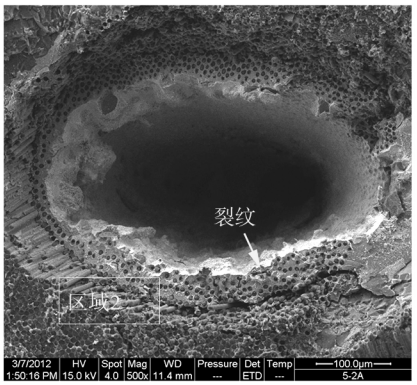
Fig.7 Fracture morphology of sample (group II)



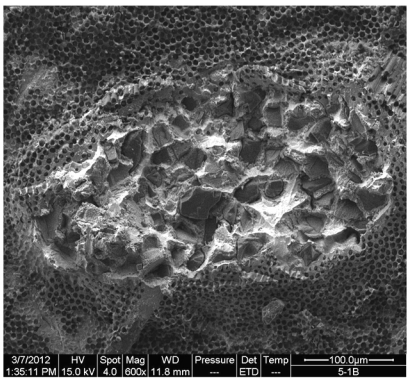
（a） 低倍



（b） 高倍 1



（c） 高倍 2



（d） 高倍 3

图 8 试样 III 断口形貌

Fig.8 Fracture morphology of sample (group III)

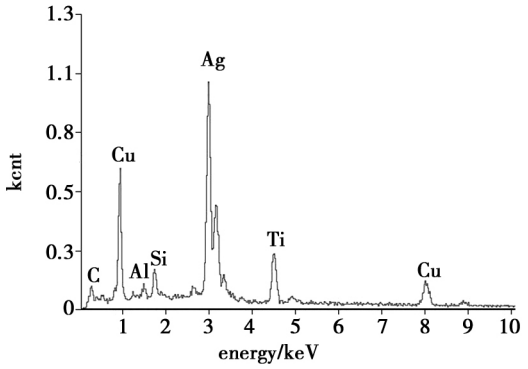


图 9 试样 II 断口局部能谱分析

Fig.9 Energy spectrum analysis curve of sample(group II)

表 3 试样 II 断口区域 2 成分分析

Tab.3 Energy spectrum analysis results of sample II-zone 2

at%

Ag	Cu	Ti	Si	C	Al
36.33	26.77	16.03	5.01	13.54	2.32

结果表明,该断裂处物相成分与钎缝层成分一致。分析认为:由于钎缝层与“锥钉”结合力较高,因此焊缝受剪时,首先“锥钉”会挤压复合材料表面锥形孔内壁。锥形孔一侧受到挤压,另一侧则与“锥钉”连接界面受拉;当剪切力达到一定强度时,“锥钉”在受力方向一侧与锥形孔内壁脱落开裂[图 7(b)、8(b)、8(c)箭头所

示],导致复合材料与钎缝层间形成错位,之后发生碳纤维从钎缝层界面上脱落,最终发生剪切破坏。破坏方式包括"钉状物"与钎缝层间剪切断裂[图7(b)、8(b)]、或者"钉状物"脱落[图8(c)],以及复合材料与钎缝层间的剪切断裂。与未进行激光毛化的试样相比,激光毛化后试样钎焊形成的"钉状物",在剪切测试过程中承受了较大的剪切力,起到了"扎钉"作用,从而提高了接头的强度。

3 结论

(1)未毛化的复合材料与 AgCuTi 钎料间形成一个较为平缓的连接界面。而毛化后的试样在焊后钎料填充复合材料表面激光毛化孔洞并发生冶金反应,形成"锥钉"型界面。

(2)钎焊过程中,钎料中的 Ti 与复合材料中的 Si、C 元素发生互扩散,在复合材料表面形成 Ti-Si-C 反应层和 TiC 相。

(3)剪切试样断口形貌表明,钎料填充毛细孔洞后,形成一定的"扎钉"作用。在本文实验参数下,能够提高接头的剪切强度 21.5%~25.5%。

参考文献

[1] COHN K. Liquid propulsion. Thrust chamber design [M]. Encyclopedia of Aerospace Engineering. Encyclopedia of Aerospace Engineering, Volume 2 Propulsion and Power, Wiley Publishers,2009

[2] 葛明龙,田昌义,孙继国. 碳纤维增强复合材料在国外液体火箭发动机上的应用[J]. 导弹与航天运载技术,2003(4):22-26

[3] MELCHIOR A. A new bipropellant rocket engine for orbital maneuvering [R]. AIAA,90-2052.

[4] ALTING J,GRAUER F,HAGEMANN G,et al. Hot-firing of an advanced 40 kN thrust chamber [R] . AIAA, 2001-3260.

[5] IMMICH H, KRESTSCHMER J, PRECLIK D. Thrust chamber technology development for future launch vehicle liquid rocket engines [R]. AIAA,2001-3544.

[6] DANIEL L, TUMINO G, HENRIKSEN T. Advanced composite technology in reusable launch vehicle [R]. AIAA, 2004-5825.

[7] SCHMIDT S,BEYER S,KNABE H,et al. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications [R]. 54th International Astronautical Congress,2003.

[8] 刘志泉,马武军.C/SiC 复合材料推力室应用研究[J].火箭推进,2011,37(2):19-24.

郑重声明

尊敬的广大作者和读者朋友:

您们好! 感谢您们多年来对《宇航材料工艺》的关心支持和帮助! 您们的需求是我们工作的动力和目标,编辑部今后将继续努力为您们提供更好的平台进行学术交流,为航天事业的发展服务。

鉴于目前假冒网站太多,作者投稿时一定要注意识别《宇航材料工艺》期刊的官网,识别方式如下。

(1)《宇航材料工艺》期刊官网域名为 http://www.yhclgy.com,官网上均有编辑部各种业务的联系人和邮箱,一律不使用 QQ 号或在线咨询。

(2)《宇航材料工艺》期刊有独立的 DOI 号,并由该 DOI 号生成了二维码。在本刊官网和期刊封面上皆有该二维码,您可以直接扫描该二维码登录官网。

(3)在稿件通过初审后需寄发保密审查证明和著作权转让书,编辑部收到后方送专家外审。本刊一律不收取审稿费,版面费是收到录用通知后方缴纳,其他费用一概不收取。

如若作者在投稿时发现与上述三方面不相符的均为假冒网站,千万注意识别,以免受骗上当。如有被骗情况请速与本刊编辑部联系,编辑部将协同相关部门对假冒网站追究责任。特此声明!

《宇航材料工艺》编辑部联系方式

单位地址:北京市丰台区南大红门路 1 号

通信地址:北京 9200 信箱 73 分箱 18 号,邮编:100076

联系电话:010-68383269;传真:010-68383237

网址:http://www.yhclgy.com

E-mail:703@ china.com