

# C/SiC 与 TC4 钎焊接头的热震性能

吴永智 李海刚 毛建英 毕建勋 梁德彬

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 采用 AgCuTi+10vol% ~ 30vol% SiC 对 C/SiC 与 TC4 进行钎焊,后对钎焊接头进行室温 ~ 600℃ 热震试验。使用扫描电镜观察了不同钎焊工艺下,钎焊接头的界面微观组织和热震裂纹的产生情况。结果表明:随着连接材料中 SiC 粉末含量的增加,接头残余应力降低;采用较大间隙值钎焊工艺,当中间层内 SiC 颗粒含量较高时(20vol% ~ 30vol%),经过 30 次热震试验后,钎焊试样未发现热震裂纹。

**关键词** C/SiC 复合材料,TC4 合金,钎焊,热震

## Thermal Shock Resistance of Carbon/Silicon Carbide Composite and TC4 Titanium Alloy Joints

Wu Yongzhi Li Haigang Mao Jianying Bi Jianxun Liang Debin

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

**Abstract** C/SiC composites and TC4 titanium alloy were joined by brazing technique, using AgCuTi+10vol% to 30vol% SiC composite filler metals and the thermal shock behavior of the joints were investigated between 600℃ and room temperature. Interface microstructures and fracture cracks were investigated by scanning electron microscopy (with EDS energy spectrum). The results showed the thermal stress of the joints reduces evidently, with the increase of the amount of SiC particle. In the brazing joints, thermal shock cracks can be found in the SiC ceramics near bonding layer or in the fillet. It seems that wide-gap brazing samples have better thermal shock resistance, and no cracks were observed for filler metals containing 20vol% to 30vol% SiC particle, after 30 times thermal shock testing.

**Key words** C/SiC composite, TC4 titanium alloy, Brazing, Thermal shock resistance

### 0 引言

C/SiC 复合材料,具有较优异的性能。由于 C/SiC 复合材料与金属在物化性质和力学性能方面存在较大差异,给其连接带来很大的困难<sup>[1-2]</sup>。

在国外,C/SiC 复合材料发动机推力室与钛合金头部的连接已经利用钎焊方法代替了传统的法兰联结<sup>[3]</sup>,国内 C/SiC 复合材料与 Ti 合金的连接技术研究还处于探索阶段。C/SiC 复合材料与 Ti 合金钎焊接头,在室温→高温交变温度的冲击下连接接头会产生应力,连接界面易产生裂纹导致接头破坏。因此,C/SiC 复合材料与 TC4 钎焊接头遭受热冲击开裂,成为该类连接接头的突出问题,目前国内外对于此方面的研究内容鲜有报道。

本文对 C/SiC 复合材料与 TC4 钎焊接头进行室温 ~ 600℃ (30 次)热震试验。对钎焊接头热震裂纹产生情况、显微组织进行了观察,分析了连接材料中 SiC 的含量以及焊接间隙对接头抗热震开裂的影响。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

所用 C/SiC 复合材料为三维编织而成,TC4 为市售棒材。钎料为 AgCuTi 粉末混入 10vol% ~ 30vol% SiC 颗粒的复合钎料。

#### 1.2 试样制备和测试方法

采用真空钎焊方法,钎焊设备真空度为 1.0 mPa,各钎焊试样所使用钎料及钎焊间隙值见表 1。

表 1 钎料和间隙值

Tab.1 Filler metals and the clearance

试样	钎料	间隙/mm
S1	AgCuTi+10% SiC	0.1 ~ 0.2
S2	AgCuTi+20% SiC	0.1 ~ 0.2
S3	AgCuTi+30% SiC	0.1 ~ 0.2
W1	AgCuTi+10% SiC	0.5 ~ 0.6
W2	AgCuTi+20% SiC	0.5 ~ 0.6
W3	AgCuTi+30% SiC	0.5 ~ 0.6

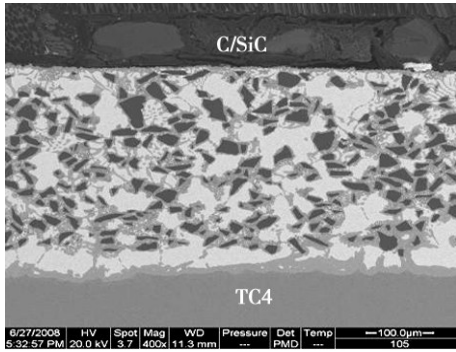
热震试验采用电流加热升温红外测温的方式。试样的升温速率为 600℃/min,高温保持 15 s 后,自然冷却 4 min,反复 30 次。利用 FEI Quanta 200 型扫

描电镜并结合能谱分析(EDS)对钎焊接头进行观察。

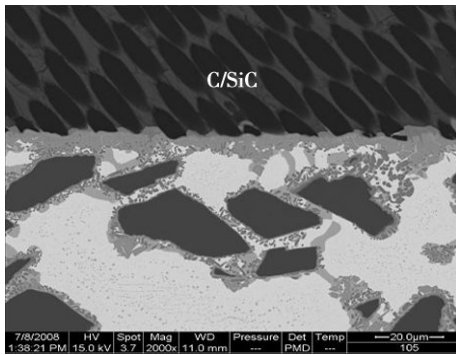
## 2 结果与讨论

### 2.1 接头显微组织

图1是使用AgCuTi+20vol% SiC复合连接材料钎焊后的接头显微组织图,可看出,焊后形成的接头内无明显的缺陷,C/SiC复合材料与连接层、Ti合金与连接层均形成了较好的界面结合。SiC颗粒呈比较均匀的弥散分布,连接层合金渗透到SiC陶瓷的孔隙中并与SiC陶瓷形成了良好的结合,结合界面没有裂纹[图1(b)]。



(a) 钎焊接头显微组织



(b) 复合材料/连接层界面

图1 AgCuTi+20vol% SiC钎焊接头显微组织

Fig.1 Micrographs of the joints brazed with Ag-Cu-Ti+20vol% SiC

采用扫描电镜对热震试验后的试样观察后发现,钎焊间隙为0.1~0.2 mm的试样(试样S1、S2、S3),热震后在母材与钎缝层的界面、钎缝层内不同程度地出现了裂纹;钎焊间隙0.5~0.6 mm的试样,仅W1试样出现了热震裂纹,见表2。

表2 热震后开裂情况

Tab.2 Thermal shock cracks

试样	TC4与钎料层界面	钎料中间层	钎料与复合材料界面
S1	连续裂纹	无	连续裂纹
S2	无	连续裂纹	局部裂纹
S3	无	局部裂纹	无
W1	局部裂纹	局部裂纹	连续裂纹
W2	无	无	无
W3	无	存在孔洞	无

### 2.2 SiC含量对接头热震性能的影响

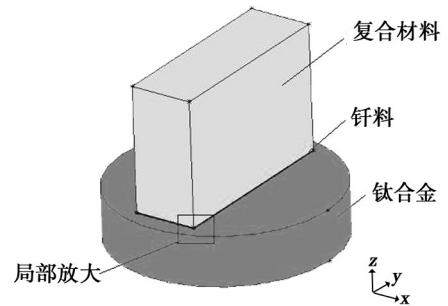
基于C/SiC复合材料与TC4钛合金钎焊试样,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012年 第5期

对钎焊接头进行了有限元模拟分析。连接材料设定为AgCuTi+SiC,钎料层厚度0.4 mm,材料的性能见表3。采用热弹塑性有限元模型进行网格的细化,由于接头形式关于xOz平面和yOz平面对称,取实际模型的1/4进行建模计算,如图2所示。主要考虑冷却过程,(800℃开始降温,历时2 h降为室温)计算从钎焊完成降至室温时接头的残余应力。

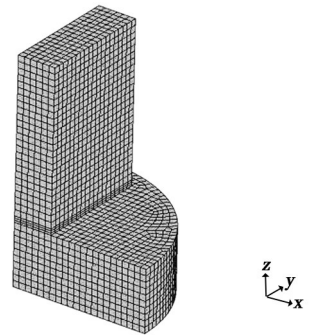
表3 各材料线胀系数

Tab.3 Linear expansion coefficient of related materials

材料	$\alpha/10^{-6} \cdot K^{-1}$
TC4	10.2(293~1073 K)
SiC	2.20~3.44(293~1073 K)
C/SiC	1.42(373 K,纵向) 2.29(1573 K,纵向)
	1.68(373K,横向) 7.72(1573K,横向)
AgCuTi	18.00~24.00(293~1073 K)



(a) 钎焊试样几何模型



(b) 有限元网格划分

图2 几何模型和有限元网格

Fig.2 Schematic diagram of calculated model and grid of three-dimension

有限元模拟分析结果见图3,可知:在降温过程中,钎缝层收缩量大,而两侧的母材收缩量小,就使得钎缝层承受一定的应力。等效应力在钎缝内部最大,这个趋势一直保持到结构降为室温。随着连接材料中SiC颗粒含量的增加,结构的残余应力水平显著下降。

可见,采用AgCuTi+10vol% SiC钎焊的试样,相对于钎缝中SiC颗粒与Ag相、CuTi相的界面,钎缝层与母材界面的应力水平最高,预测试样经过热震冲击过程中,两侧母材和钎缝层界面处容易产生裂纹。

当试样在反复热震过程中应力达到极限,即产生裂纹。

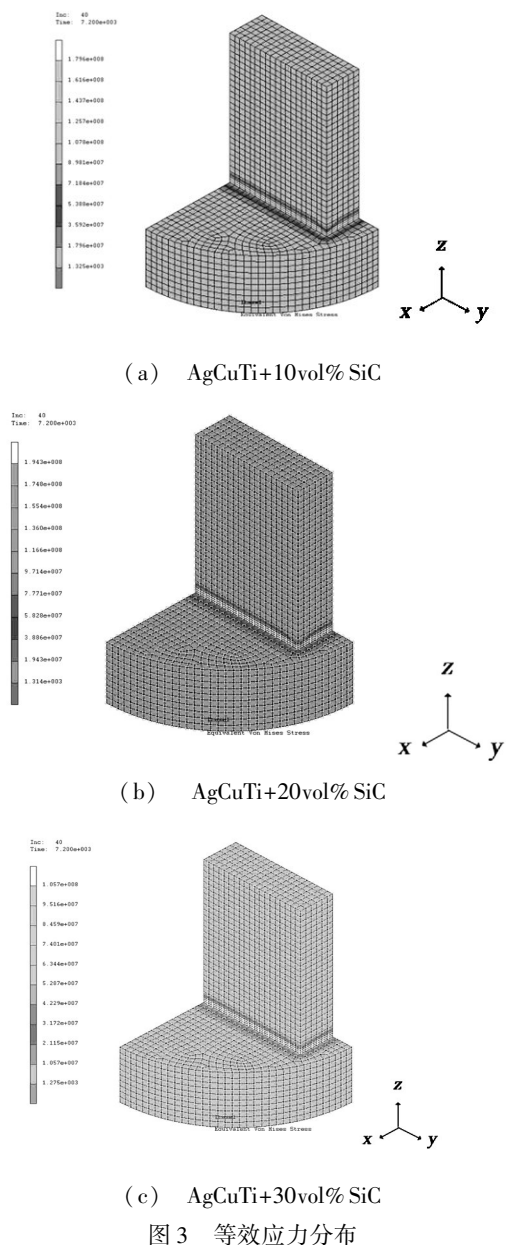
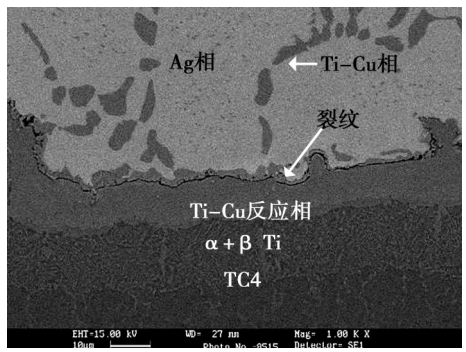


图3 等效应力分布

Fig. 3 Residual stress of C/SiC and TC4 joints

图4是采用AgCuTi+10vol% SiC钎焊的试样热震后在钎缝层与复合材料界面、钎缝层与钛合金界面形成的连续裂纹。



(b) 钎缝层与钛合金界面

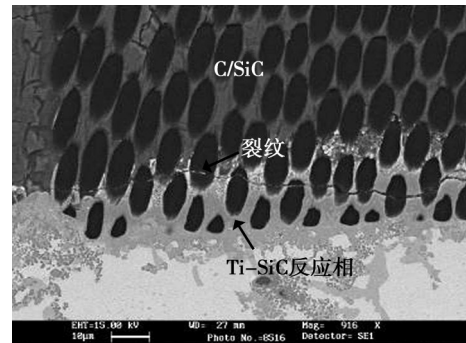
图4 中间层与母材界面间的热震裂纹

Fig. 4 Micrographs of thermal shock cracks between base material and fillet interface: 10% SiC sample

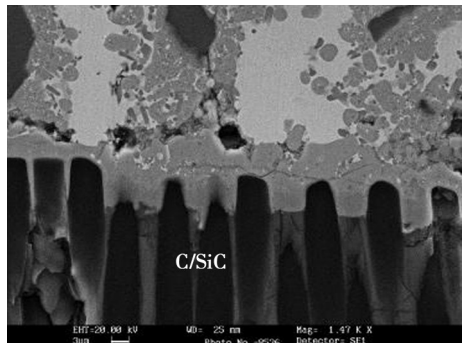
连接材料对复合材料的润湿是通过Ti元素与SiC、C的反应实现的,在复合材料与钎缝层的界面,形成了 $Ti_3SiC_2$ 和TiSi等反应物<sup>[4]</sup>,这些脆性的反应物也易导致热震裂纹在复合材料与钎缝层界面产生与扩展,见图4(a)。

观察TC4与钎缝层界面热震后出现的连续裂纹,热震裂纹产生于钎缝层Ag相与灰色反应扩散带的界面处。在TC4与钎缝层的界面形成了Cu、Ti含量逐步变化的反应扩散带,主要为 $Ti_2Cu$ 和TiCu相<sup>[4]</sup>,钎缝层邻近反应扩散带的区域主要为大块的Ag相(图中的白色)少量Ti-Cu相(图中的灰色)。分析认为,大块的Ag相与扩散带Ti-Cu反应相线胀系数和塑性的差异以及Ti-Cu反应相扩散带与富Ag相界面较为平齐是造成热震过程中应力破坏的原因。

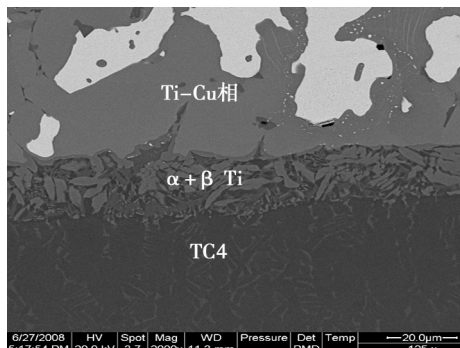
随着连接材料中SiC颗粒体积分数增加至20%、30%,复合材料与钎缝层界面、钛合金与钎缝层界面均未发现连续的热震裂纹,见图5。连接材料中SiC颗粒含量增加后,缩小了钎缝层与母材线胀系数差,形成了由钛合金—钎缝层—复合材料的线胀系数梯度变化,界面应力减小。而且钎缝层与复合材料界面形成的C纤维/反应层“树根状”咬合结构[图5(a)],也在一定程度上抑制了裂纹在复合材料与钎缝层界面上的产生与扩展。



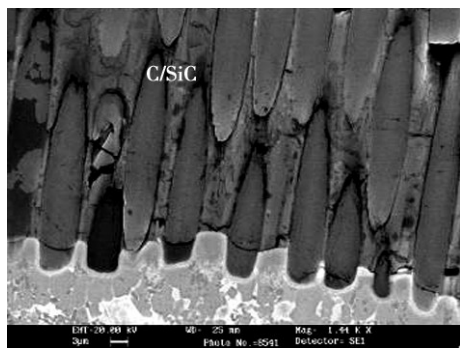
(a) 钎缝层与复合材料界面



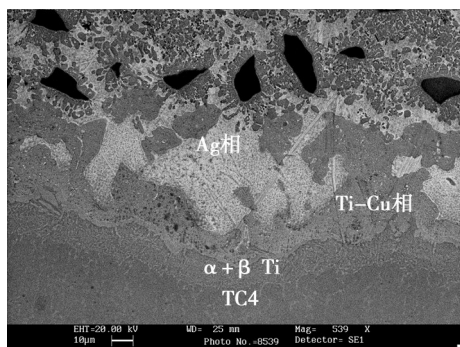
(a) 中间层与C/SiC界面20 vol% SiC钎焊试样



(b) 中间层与 TC4 界面 20 vol% SiC 钎焊试样



(c) 中间层与 C/SiC 界面 30 vol% SiC 钎焊试样



(d) 中间层与 TC4 界面 30 vol% SiC 钎焊试样

图 5 中间层与母材界面间的热震裂纹

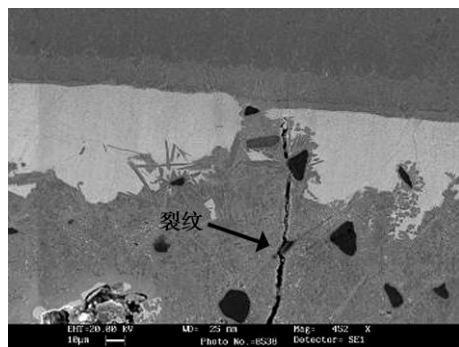
Fig. 5 Micrographs of thermal shock cracks between base material and fillet interface

从图 5(b)、(d)中可见,随着 SiC 颗粒含量增加,其弥散分布于钎缝之中,使得钎缝中大块 Ag 相消失,代之为呈小块分布的 Ag 相。小块 Ag 相线胀量较小,因而有利于减小钛合金与钎缝层界面的热应力,同时 Ti-Cu 相与富 Ag 层界面的参差变化也有利于抑制热震裂纹的扩展。

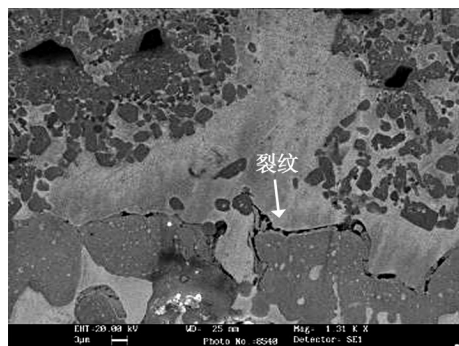
AgCuTi+20vol% SiC、AgCuTi+30vol% SiC 连接材料形成的钎焊试样,热震后在钎缝层出现局部裂纹,见图 6。该类裂纹在中间层内脆性相(如 Ti-Cu、Ti-Si-C 相)产生,扩展至 SiC 颗粒处,或止裂、或改变扩展方向沿 SiC 颗粒边缘扩展。从这一点看, SiC 颗粒的加入可以起到抑制裂纹扩展的作用。

由于 SiC 屈服强度很高,连接材料中加入 SiC 颗粒,使钎缝层的屈服强度增加,另一方面 SiC 颗粒也

降低了钎缝层的线胀系数。所以 SiC 颗粒较少的钎焊试样热抗震性能差,易产生热震裂纹。



(a) 20vol% SiC 钎焊



(b) 30% vol% SiC 钎焊

图 6 试样中间层热震裂纹

Fig. 6 Micrographs of thermal shock cracks in the fillet structure

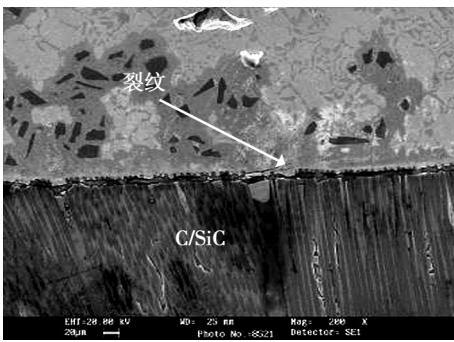
### 2.3 钎焊间隙值对接头热震性能的影响

对比相同连接材料在不同间隙值下形成钎焊试样热震后的裂纹情况,较大间隙值钎焊的试样 W1、W2、W3,热震裂纹要少于小间隙钎焊形成的试样 S1、S2、S3。说明增加钎焊间隙使得钎缝层发生协调变形而缓解了一部分应力,令接头中残余应力水平下降。有限元分析表明,随着间隙的增加,钎焊接头轴向、径向、周向拉应力降低,轴向、径向、周向压应力增加;等效应力也随着间隙的增加而增加;同时应力的分布区域也发生了较大的变化。总的来说,拉应力降低有利于结构的承载性能,而压应力的增加可以提高结构的抗疲劳性能,因而增大间隙有利于结构的静载及疲劳性能的提高。

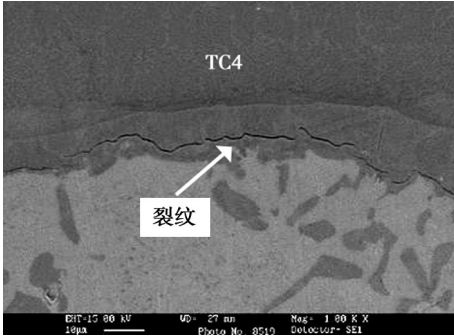
图 7 是采用 AgCuTi+10vol% SiC 连接材料、钎焊间隙 0.5 ~ 0.6 mm 形成的钎焊接头(W1)热震裂纹情况。与图 4 相比,热震裂纹形态发生了变化,0.1 ~ 0.2 mm 钎焊间隙试样热震后形成连续、贯穿性裂纹,0.5 ~ 0.6 mm 钎焊间隙形成的试样,钛合金与钎缝层界面、钎缝层内出现局部裂纹。

图 8 是采用 AgCuTi + 20vol% SiC、AgCuTi + 30vol% SiC 连接材料在 0.5 ~ 0.6 mm 间隙下,钎焊形成的试样热震后的接头显微组织图。

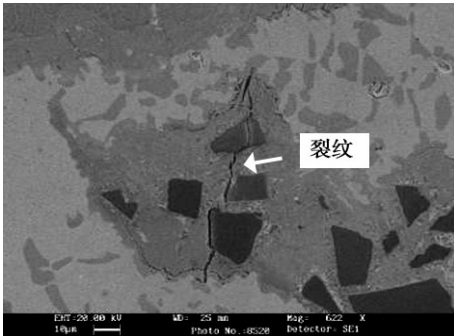




(a) 中间层与 C/SiC 界面



(b) 中间层与 TC4 界面

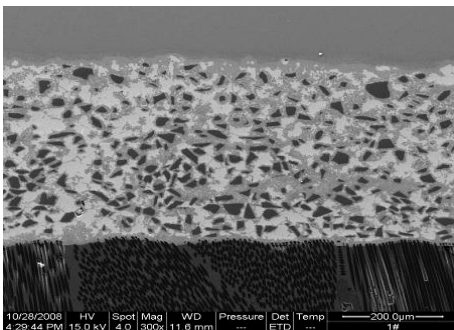


(c) 复合中间层内

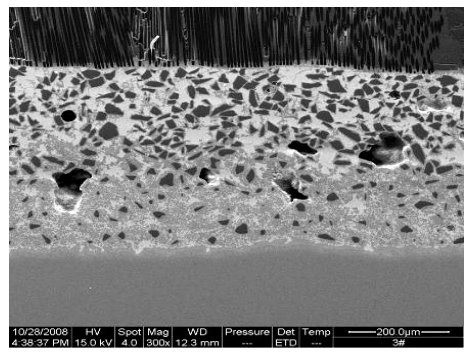
图 7 含 10 vol% SiC 大间隙钎焊试样热震裂纹

Fig. 7 Thermal shock cracks in the joints wide-gap brazed with Ag-Cu-Ti+10vol% SiC

从图 8 可见,在复合材料/钎缝层界面、钎缝层以及钎缝层与 TC4 界面内均未发现热震裂纹。但由于 AgCuTi+30vol% SiC 连接材料的工艺性能较差(流动性、铺展性较差),连接层液相不足以润湿所有的 SiC 颗粒,阻碍了连接层的致密化,导致钎缝层内有较多的孔洞缺陷,但这些孔洞并未成为裂纹扩展源。



(a) AgCuTi+20vol% SiC 大间隙钎焊



(b) AgCuTi+30vol% SiC 大间隙钎焊

图 8 热震后大间隙钎焊工艺接头的显微组织

Fig. 8 Micrographs of the wide-gap brazing joints after thermal shock testing

综上所述,对于复合材料/钛合金钎焊接头,一定厚度的钎缝层具有较好的塑性,可释放部分热应力,提高了连接接头在室温—高温交变温度下的耐热冲击性能。

### 3 结论

(1) 使用 AgCuTi+(10vol% ~ 30vol%) SiC 颗粒组成的连接材料,均能实现 C/SiC 复合材料和 TC4 合金的连接,但当 SiC 含量为 30vol% 时,钎缝层内容易产生孔洞缺陷。

(2) 采用 AgCuTi+SiC 连接材料钎焊形成的试样,随着 SiC 粉末加入量的增加,可实现复合材料、钎缝层、钛合金线胀系数的过渡,有利于提高接头热震性能。

(3) 采用 AgCuTi+20vol% SiC 连接材料在较大间隙钎焊形成的钎缝层,可释放部分热应力,提高了连接接头在室温—高温交变温度下耐热冲击性能。

### 参考文献

[1] Daniel L, Tumino G, Henriksen T, et al. Advanced composite technology in reusable launch vehicle (RLV) [C]// Space 2004 Conference and Exhibit. San Diego, California USA AIAA 2004-5825, 2004

[2] 张建艺. 陶瓷基复合材料在喷管上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(4): 14-16

[3] 刘彦杰, 马武军, 王松. 陶瓷基复合材料火箭发动机推力室研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(4): 1-5

[4] 林国标, 黄继华, 毛建英, 等. SiC 陶瓷与钛合金(Ag-Cu-Ti)-SiC<sub>p</sub> 复合钎焊接头组织结构研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(6): 24-28

(编辑 任涛)