

C/C 复合材料与高温合金钎焊接头微观组织与性能分析

吴永智 李海刚 宁立芹 毛建英 毕建勋

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用 BNi68CrWB 粉末作为连接材料,利用真空钎焊工艺成功制备了 C/C 复合材料与镍基高温合金 (GH600) 的连接试样。并借助扫描电子显微镜和材料万能试验机,研究钎焊接头微观组织结构和室温及高温 (700℃) 下的抗剪切性能。结果表明,使用 BNi68CrWB 粉末可以实现 C/C 与 GH600 的钎焊连接,接头的断裂位置为 C/C 复合材料母材;与室温条件相比,钎焊接头在 700℃ 下的抗剪强度较低。

关键词 C/C 复合材料,高温合金,钎焊
中图分类号: TG407 DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.01.018

Microstructure and Property Analysis of the Vacuum Brazed Carbon-Carbon Composites and High Temperature Alloys Joint

WU Yongzhi LI Haigang NING Liqin MAO Jianying BI Jianxun

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

Abstract Joining samples of carbon/carbon composites (C/C composites) and Ni based high temperature alloy (GH600) were fabricated by vacuum brazing with the powder of BNi68CrWB as the interlayer material. The mechanical properties and microstructure of the joints between C/C composite and GH600 were investigated by scanning electron microscopes and universal material testing machines. The results show that the joining of C/C composites to Ni based high temperature alloy is successfully achieved by vacuum brazing process. The fracture of the joint occurs in the C/C composites. The shear strength at high temperature of the brazed joints rapidly decreases above 700 ℃.

Keywords C/C composite, High temperature alloy, Brazing

0 引言

C/C 复合材料其与金属的连接有着重要的实际意义,传统的机械螺栓连接方式,其接头剪切和压缩强度较差,且会增加结构质量。

钎焊具有连接效率高、可靠性好等优点,是当前比较适宜的焊接复合材料和金属的技术。目前,通过 Ag-Cu-Ti 系钎料钎焊可以较好的实现复合材料与金属连接,但焊接接头的使用温度低于 500℃^[1-2]。为进一步提高接头的使用温度,本文研究 C/C 复合材料与高温合金的高温钎焊连接。

1 试验材料

C/C 复合材料为三维 C/C 复合材料,碳纤维针刺毡预制品为无纬布。焊前把 C/C 复合材料切割成 18 mm×10 mm×5 mm 的试样,焊接面垂直于无纬布

叠层方向,把高温合金 GH600 切割成 $\Phi 20$ mm×5 mm。钎焊试验中用到的钎料为 BNi68CrWB 粉末。

本实验在真空炉中进行,真空度小于 1.0 mPa。钎焊温度 1 150 ~ 1 200℃,保温 10 min。焊后接头在电子万能试验机 (CMT5105 型) 上进行压剪试验。用扫描电镜 FEI Quanta 200 (SEM) 对接头进行形貌观察,并结合 EDS 能谱分析仪对界面组织和剪切破坏断口进行了能谱分析。

2 结果与分析

2.1 接头显微组织分析

图 1 为 C/C 复合材料与 GH600 钎焊试样接头显微组织照片。可见,C/C 复合材料与连接层、高温合金与连接层均形成了较好的界面结合。接头结构主要分为三个区域:复合材料/钎料层界面,中间钎料层

以及钎料层/高温合金界面。C/C-GH600 焊缝组织焊缝的白色颗粒尺寸较大且聚集分布与复合钎料层一侧,初步分析白色颗粒可能是 BNi68CrWB 钎料中

的 W,W 在 1 100℃ 以上容易发生再结晶,且晶粒长大的速度很快^[3]。

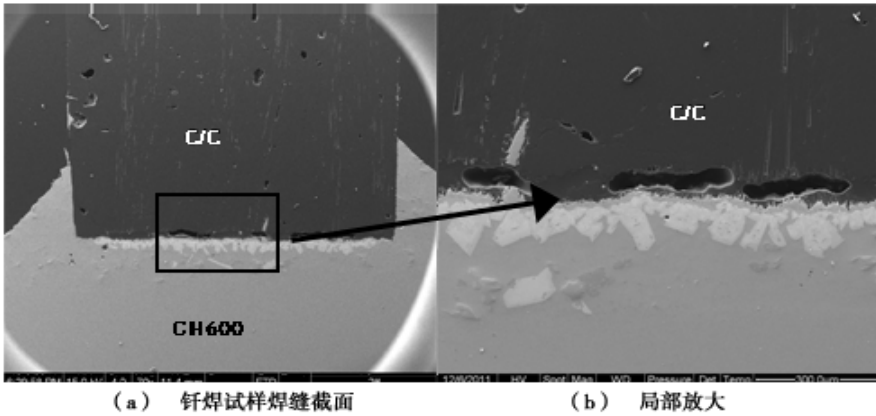


图 1 复合材料与高温合金钎焊试样焊缝截面

Fig. 1 Interface of the carbon-carbon composites and high temperature alloys joint

图 2 为 C/C-GH600 钎焊试样接头界面显微组织分析结果,结合表 1 中钎焊接头不同位置区域的能谱分析结果可知:焊缝主体主要为 Ni 基固溶体, C/C 复合材料与连接材料界面处富集着大块的白色颗粒为 WB,形成 WB 的原因可能是由于钎料中靠近 C/C 复合材料一侧的 B 原子不能向复合材料扩散而与 W 发生反应,最终形成大块的 WB 相;焊缝中间区域主

要为细小的 W 颗粒弥散分布于 Ni 基固溶体中,Ni 基固溶体中颜色较深的相为 CrB(点 6),灰色区域主要为 Ni-Si 反应相;连接材料与 GH600 界面位置深色条状相为 CrB,由于 GH600 为 Ni-Cr-Fe 系高温合金,故 BNi68CrWB 连接材料与 GH600 反应界面并不明显。

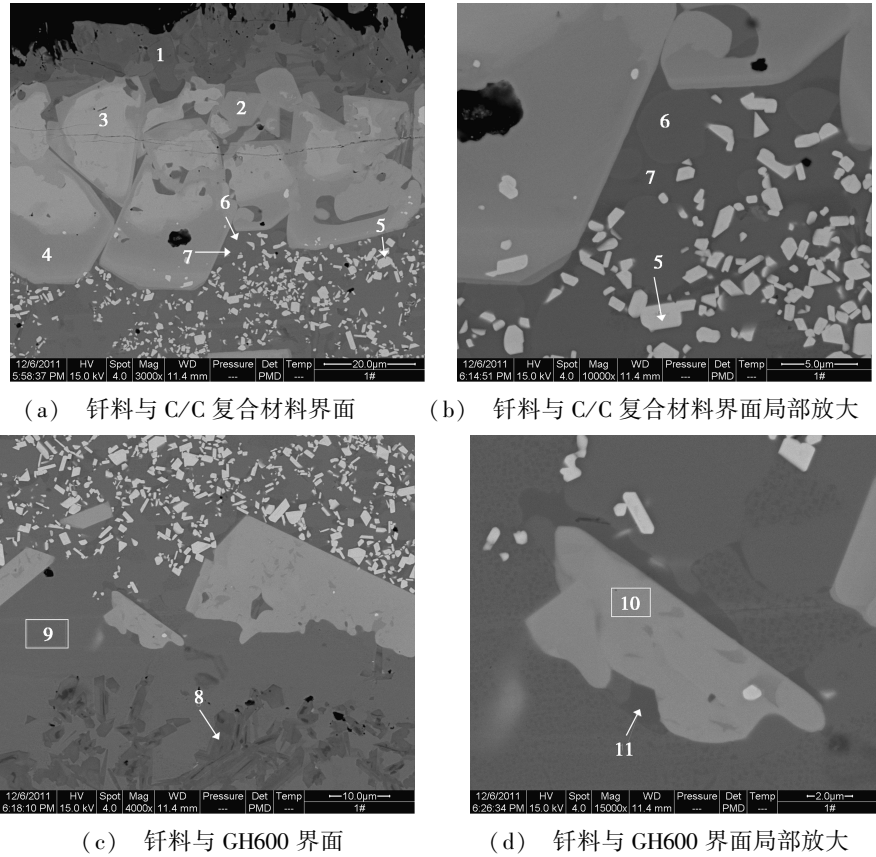


图 2 C/C-GH600 钎焊试样接头界面组织

Fig. 2 Micrographs of the carbon-carbon composites and high temperature alloys joint

表 1 C/C-GH600 钎焊接头不同区域能谱分析结果

Tab.1 Elements of the carbon-carbon composites and high temperature alloys joint

位置	元素/at%					可能的相组成
	Ni	Cr	Si	W	Fe	
1	2.07	91.50	-	5.28	1.16	CrB(含W)
2	31.37	32.89	18.67	14.79	1.92	WB+Cr ₃ Ni ₅ Si ₂
3	29.27	26.51	20.21	22.27	1.29	WB+Cr ₃ Ni ₅ Si ₂
4	30.79	29.99	19.10	18.70	1.42	WB+Cr ₃ Ni ₅ Si ₂
5	28.17	13.21	-	52.02	-	(Cr+W) ₂ -Ni
6	89.56	5.87	-	-	4.58	Ni基固溶体+CrB
7	85.81	4.02	6.43	-	3.74	Y-Ni+Ni ₃ Si
8	2.61	89.64	-	7.76	-	CrB(含W)
9	74.50	6.65	11.75	-	7.09	Y-Ni+Ni ₁₆ Cr ₆ Si ₇
10	33.29	29.19	19.78	17.73	-	WB+Cr ₃ Ni ₅ Si ₂
11	74.98	-	25.02	-	-	Ni基固溶体+Ni ₅ Si ₂

BNi68CrWB 钎料的主要成分为 Ni-Cr-Si, Si 与 C 的反应温度要高于 1 200℃, 所以焊接试验温度下无法生成 SiC。Ni 不和 C 生成化合物, 但 Ni 与 Si 在 1 150℃ 以上反应会生成 Ni₂Si、Ni₅Si₂、Ni₃Si 等化合物, 这些反应的存在有利于提高连接材料对 C/C 复合材料的润湿性^[4]。Cr 虽然是一种强碳化物形成元素, 焊接过程中 Cr 能同 C 发生反应生成 Cr₇C₃、Cr₃C₂, Cr 可以起到重要的促进作用, 有利于 Ni 基钎料的润湿^[5]。

2.2 接头剪切性能

表 2 为 C/C 复合材料与 GH600 钎焊试样, 分别在室温和 700℃ 下的剪切强度值。从表中的数据可知, C/C 复合材料与 GH600 钎焊接头在室温条件下的剪切强度值均很高, 相比钎焊接头在 700℃ 下的剪切强度值很低。

表 2 C/C 复合材料-GH600 钎焊接头抗剪切强度值

Tab.2 Shear strength of the carbon-carbon composites and high temperature alloys joint

试验条件	剪切强度/MPa					平均值/MPa
室温	53.3	44.6	48.8	49.9	53.1	49.9
700℃	15.6	25.2	20.6	23.5	23.0	21.6

室温条件下, 随着剪切力的不断增加, 钎缝开始沿着内部的裂纹及孔洞[图(1b)]等缺陷开裂, 钎缝中的 C 纤维也出现小部分的脱粘、拔出、断裂等现象; 随着剪切力的进一步增加, C 纤维大规模的脱粘、拔出、断裂; 当剪切力超过连接接头的断裂极限, 接头断裂。高温条件下, 钎焊接头剪切强度低的原因主要是 C/C 复合材料在空气中 400℃ 左右即开始氧化^[6]。氧化过程由气体介质中的氧流动至材料边界开始, 反应气体被吸附在材料表面, 通过材料本身的孔隙向内部扩散, 以材料缺陷为活性中心, 并在杂质微粒(Na、S、K、Mg 等)的催化作用下发生氧化反应, 生成的 CO

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 1 期

或 CO₂ 气体最终从材料表面脱离, 从而引起 C/C 复合材料的失重。随着氧化反应的进行, 材料的孔隙增加、结构弱化、机械性能迅速降低。C/C 复合材料的氧化失重率为 1% 时, 强度大约损失 10%^[7]。

2.3 接头断口分析

通过对接头的剪切实验及其断口形貌的 SEM 照片(图 3)的分析认为: 采用 BNi68 粉末做连接材料连接 C/C 复合材料与 GH600 所制得的接头, 室温剪切强度试样和高温下的剪切破坏形式都为 C 纤维层间断裂破坏, 断口位置能谱分析(图 4)表面元素主要为 C。从图 3(b)以及图 4 中可以发现, 钎料中的 Ni 能渗入到 C/C 复合材料的孔洞和空隙中, 形成界面结合。通过对接头的剪切性能及其断口形貌的 SEM 照片的分析认为: 用 BNi68 粉末做中间层连接 C/C 复合材料与 GH600 所制得的接头, 其断裂破坏的最主要的影响因素是连接面中各部分材料的线胀系数的不匹配, 且焊缝中形成大块的 WB 相造成接头不连续。

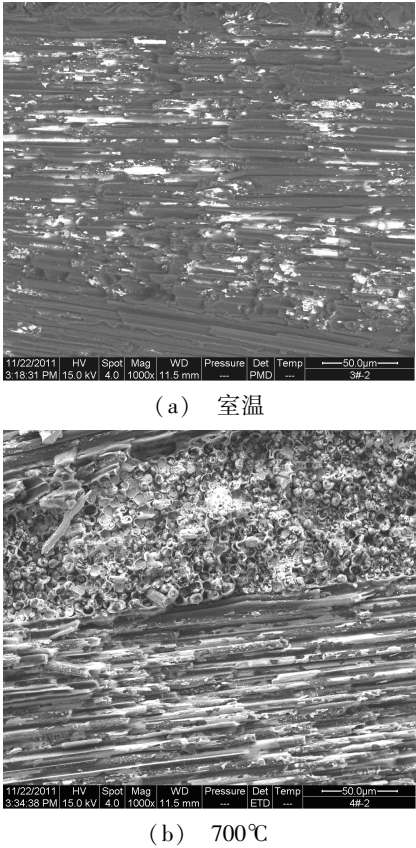


图 3 C/C 试样剪切破坏断口扫描照片

Fig.3 SEM micrographs of fracture surfaces of joint

中间层及其与被连接材料相邻区域形成的这个整体界面, 其主要由 C、Ni、Si、W、Fe 等元素的单质及其化合物组成。这些物质韧性差, 线胀系数大小不一, 且与镍基高温合金相比差距较大, 这使得在制备连接样件时由此产生的热应力无法得到有效的缓解。再者, 由于焊缝中形成大块的 WB 相, 使得冷却过程中, 界面中各成分收缩不一致, 这就造成了组织的不

连续。对比 C/C 复合材料与高温合金钎焊接头断裂形式可知,虽然接头剪切断裂位置均位于 C/C 复合材料母材,但造成接头断裂主因完全不同。室温下 C/C 母材强度高,C/C 母材中的孔隙成为接头剪切破坏的开裂源;而 700℃ 高温有氧环境,造成 C/C 母材氧化失重,母材本身强度严重损失是造成接头强度不高的原因。

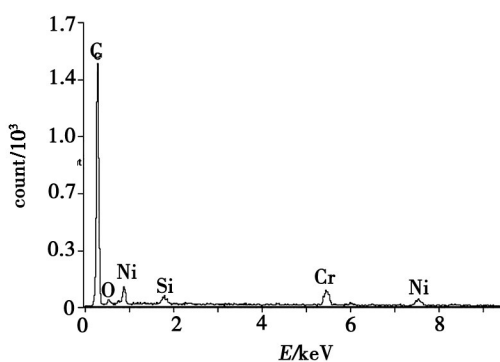


图 4 C/C 试样剪切破坏断口局部区域能谱分析
Fig. 4 EDS pattern on fracture surfaces of joint

3 结论

- (1) 采用 BNi68 钎料可以实现 C/C 复合材料与 GH600 之间的真空钎料连接,钎焊焊缝连续无明显界面存在。
- (2) C/C-GH600 钎焊接头焊缝主体为 Ni 基固溶体,钎料中靠近 C/C 复合材料一侧的 B 原子不能向复合材料扩散,造成靠近复合材料一侧富集着大块的 WB 相。

(3) 影响接头断裂最主要的因素是由于连接面中各部分材料的线胀系数的不匹配以及焊缝中形成大块的 WB 相造成接头不连续。

(4) C/C 复合材料本身的多孔结构特点,造成了 C/C-GH600 钎焊试样断裂于 C/C 母材上,C/C-GH600 钎焊试样在 700℃ 大气环境下,容易氧化造成剪切强度值较低。

参考文献

[1] 秦优琼,冯吉才,张丽霞. C/C 复合材料与 TC4 合金钎焊接头的组织与性能分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(7): 1210-1214

[2] 陈波,熊华平,毛唯,等. 几种高温钎料对 C/C 复合材料的润湿性研究[J]. 材料工程, 2008(1): 25-29

[3] 张启运,庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1998. 11

[4] 郭领军,郭琛,李贺军,等. C/C 复合材料与镍基高温合金连接接头的力学性能和微观结构[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(1): 111-114

[5] 张勇,张国庆,何志勇,等. Ni 基高温钎料对 Cf/SiC 陶瓷基复合材料的润湿性研究[J]. 材料工程, 2008(3): 5-8

[6] 孙国栋,李贺军,付前刚,等. 带有 SiC 涂层的 C/C 复合材料的氧化行为[J]. 固体火箭技术. 2010,33(1):91-94

[7] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79-80

(编辑 任涛)

第六届航天无损检测技术交流会征文通知

本次会议由中国航天科技集团公司无损检测工艺技术中心主办,川南机械厂协办。会议主题为:“总结成果,改进创新,着眼未来,合作共赢”。

1 征文范围

- (1) 航天材料及其制品无损检测技术研究与应用;
- (2) 无损检测新技术理论和工程化应用研究;
- (3) 无损检测新装备研制与应用;
- (4) 航天无损检测技术在民用产业中的应用;
- (5) 航天无损检测技术的未来发展趋势与展望。

2 征文要求

- (1) 本次交流会为公开级,经审查合格的论文拟于《宇航材料工艺(增刊)》上发表。
- (2) 论文应观点明确、数据准确、图表清晰、文字简洁流畅;论文字数一般不超过 5000 字,并附 100 ~ 300 字的中英文摘要;排版要求请登录《宇航材料工艺》网站(<http://www.yhclgy.com>)查看。
- (3) 投稿要求打印文稿和电子文档各一份,打印文稿直接邮寄,邮寄文稿必须附有签署完整的论文保密审查表、论文著作权转让书、论文第一作者详细信息表。电子文档直接发电子邮件(E-mail:youngbg@sina.com)。
- (4) 截稿日期:2015 年 5 月 30 日,以邮戳为准。
- (5) 联系方式:杨宝刚,010-68383296,13581981816, 传真 010-68383237
- (6) 通讯地址:北京 9200 信箱 73 分箱 15 号,杨宝刚,邮编:100076
- (7) 快递地址:北京市丰台区南大红门路 1 号,杨宝刚收