

C/C复合材料与金属连接及接头力学性能测试

张雷 曲文卿 庄鸿寿

(北京航空航天大学机械工程及自动化学院,北京 100083)

文 摘 对 C/C复合材料与铜合金的真空钎焊方法进行了介绍,着重列出了近年来出现的活性钎料及相关的焊接工艺参数,并将 B元素对 C/C复合材料表面的改性效果作了对照;介绍了银基活性钎料连接 C/C复合材料与钛合金技术,对该过程钎料和母材相互扩散机理做了描述;概述了 C/C复合材料和铝合金、镍和不锈钢金属的粘结及钎焊工艺,列出了 C/C复合材料与金属接头的剪切强度、冲击热应力等的测试方法。

关键词 C/C复合材料,金属,接头性能测试

Joining of C/C Composite Material and Metals and Test on Joint Property

Zhang Lei Qu Wenqing Zhuang Hongshou

(School of Mechanical Engineering & Automation, Beihang University, Beijing 100083)

Abstract The vacuum brazing technology of joining C/C composite materials and Cu alloy was reviewed, including the active alloys and welding process parameter. A comparison of effects of B element on the surface of C/C composite materials was studied. A summary was made of joining ways of C/C composite materials to Ti alloys by using Ag-based active metals. The adhesive and brazing joining processes between C/C composite materials and Al, Ni and stainless steel were also introduced. A presentation was made on test technology of tensile strength, thermal shock stress and thermal cycle.

Key words C/C composite materials, Metals, Property test of joint

0 前言

C/C复合材料是航空航天领域中最有发展前途的高温部件材料,实现它与金属的连接是其实用化的关键。但是,碳或碳化物的熔点很高,不能用熔化焊;而采用传统的机械螺栓连接方式,接头的剪切和压缩强度较差,特别是在螺栓或在铆钉孔附近载荷集中的地方;所以,在一些接头强度要求较高的场合下,只能采用钎焊或扩散焊等特殊办法。

C/C复合材料钎焊非常困难,一般预先在 C/C复合材料上镀敷、烧结、沉积等方法,在表面处理上一层金属粉末,然后再进行常规的钎焊。另外, Ti, Zr 等金属具有较大的活性,能够与非金属在高温条件下发生反应,通过添加活性元素直接钎焊,这种方法称为活性金属方法。活性金属法钎焊有三种方式:(1)将钛或锆以垫片方式直接放在 C/C复合材料间进行钎焊;(2)将钛或锆的细粉或钛或锆的氢化物,预先涂在待连接面上,再放上钎料进行钎焊;(3)用含钛和锆的活性钎料直接进行钎焊。含钛的钎料都比较脆,难以加工成形,常常做成双层或多层钎料。如 Cu

- Ti钎料制成双金属片,银铜钛钎料制成以钛为芯,外包覆银铜合金的丝状等。含钛的钎料还常常制成粉末状使用。活性金属法的缺点是,钎焊时对真空度和保护气氛的纯度要求很高。钎焊真空度应不低于 1 mPa。

C/C复合材料与铜、钛等金属的连接技术研究仅仅局限在国内外部分科研单位。目前,关于这方面的资料尚不多见。本文就该领域近些年来所取得的最新研究进展,作系统介绍。

1 C/C复合材料与金属的连接

1.1 与铜的连接

C/C复合材料与铜的连接主要采用钎焊方式进行,50% (质量分数) Cu - Pb最早被用来作为钎料^[1]。在 710 °C钎焊冷却后,钎料与碳、铜形成连续的连接界面,但是强度不是很高。用 49Ti - 49Cu - 2Be^[2]钎料连接低密度的 C/C复合材料与铜时,首先要在复合材料的表面涂上一层有机材料(如树脂等),在 1600 °C高温的真空或氩气保护环境里使有机材料发生碳化,以提高复合材料表面碳层的致密

收稿日期:2007-07-13;修回日期:2007-10-15

作者简介:张雷,1982年出生,硕士研究生,主要从事 C/C复合材料的连接工艺研究。E-mail: zhanglei86529029@sina.com

性,防止钎料熔化渗入;然后将钎料以焊膏的形式涂在复合材料的表面,在真空条件下加热至 980 ,保温 5 min,所得接头强度远远高于母材强度。值得指出的是,这种钎料还适合连接低密度的 C/C复合材料与钢或者陶瓷。

人们发现, Ti, Zr等过渡元素,具有很强的化学活泼性,在液态时能与碳元素发生反应^[3]。添加少许活性元素制成的活性钎料,可以直接润湿 C/C复合材料的表面并完成与其他金属的连接。采用活性金属钎料钎焊需要在真空炉或高纯度惰性气氛中进行,通常一次即可完成钎焊连接。

近年来,银基、铜基活性钎料已经开始商业生产,并应用在 C/C复合材料或陶瓷基复合材料与铜的连接上,如表 1所示。

表 1 活性钎料的成分及部分性能参数
Tab 1 Compositions and selected properties of active brazing foils

钎料成分 (质量分数)	T_L /	E /GPa	σ_s /MPa	α / $10^{-6} K^{-1}$	ν /%
92 8Cu - 3Si - 2Al - 2 25Ti	1024	96	279	19.5	42
15Cu - 15Ni - 70Ti	960	144	-	20.3	-
68 8Ag - 26 7Cu - 4 5Ti	900	85	292	18.5	28
63Ag - 34 3Cu - 1Sn - 1 75Ti	806	83	260	18.7	22

比如,用 Cu - ABA (92 8Cu - 3Si - 2Al - 2.25Ti)在真空炉中钎焊 C/C复合材料与无氧铜^[4],钎焊前要用超声波清洗材料约 10 min,然后将 0.1或 0.2 mm厚的钎料箔夹入试样中间。加热工艺参数为:以 450 /h的速度加热,在 970 和 980 保温

0.1 h,钎焊温度约为 1 030 ,真空度不低于 2 mPa,随后快速冷却到 900 ,之后冷却速度定为 180 /h,在整个加热和冷却过程期间,自试样顶部向下施加 6 kPa的恒定压力。经检验,C/C复合材料与铜可以形成很好的冶金结合,无任何气孔和微裂纹。

利用 15Cu - 15Ni - 70Ti, 68 8Ag - 26 7Cu - 4.5Ti, 63Ag - 34 3Cu - 1Sn - 1.75Ti等活性钎料钎焊,也可以获得 C/C复合材料与 Cu合金的良好界面^[5]。其中,值得一提的是,Ag - Cu - Ti作为一种活性钎料,在 820 的真空情况下进行钎焊,可以获得较高强度的接头;但由于在核辐射下 Ag会变成 Cd,使接头性能下降,因此含 Ag的这种接头不能用在核聚变装置中。用 Ti作钎料可解决该问题。Ti作钎料钎焊铜和 C/C复合材料时,可采用共晶扩散工艺,即:在真空下进行,钎焊温度为 1 000 、保温时间为 300 s,最好在试样上加一定的压力。进一步的工艺优化研究表明:在同样的焊接条件下,直接在 C/C复合材料与铜之间插入 Ti箔进行扩散钎焊时,接头强度较低;对 C/C复合材料表面进行预镀处理后,接头强度较高;而采用预涂 Cu - Ti膏后,接头强度最高^[1]。

国际热核实验反应堆分流装置中的热管为了具备高强度和高导热性,通常是由最外层 C/C复合材料包覆着铜合金。Pietro Appendino^[6]选用 B元素对 C/C复合材料改性后,直接将铜浇铸在其表面。他认为,Mo, W, Cr等 B元素很容易与碳生成碳化物,这些具备某些金属特性的碳化物易于被熔化的铜所润湿;但是,铜对 C/C复合材料表面的碳化物的润湿效果是不尽相同的(图 1)。

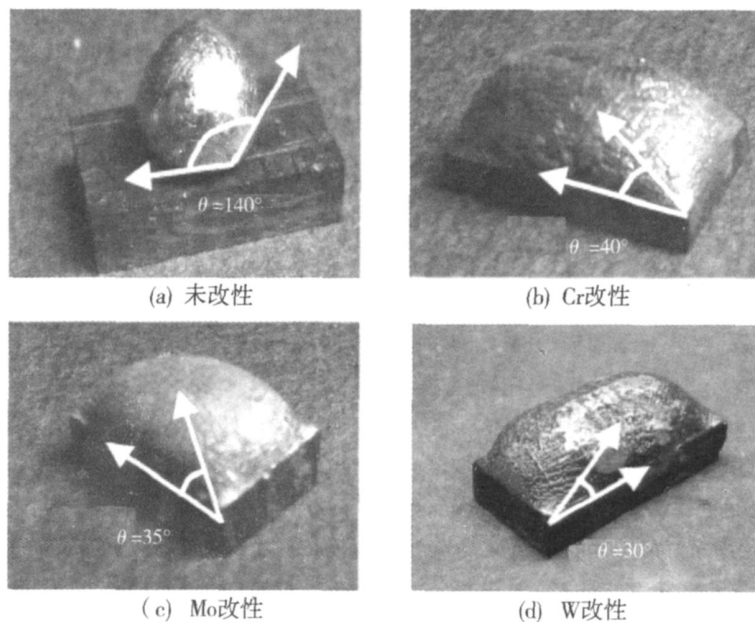


图 1 纯铜在 C/C复合材料上的润湿性(1 100 下保温 30 min)^[6]

Fig 1 Wettability of pure copper on C/C composite substrate at 1 100 for 30 min

在随后进行的连接实验中, Pietro Appendino 先将 Cr和 Mo以粉末的形式混合,涂敷在 C/C复合材料
宇航材料工艺 2008年 第 1期

料表面,在真空或氩气保护下,将温度升至 1 300 以上,保温 1 h;然后将表面改性后的 C/C复合材料与

铜合金放入一个石墨容器中,在 1 100 下保温 20 min,所得试样的剪切强度可达到 33 MPa^[7]。

在表面改性后的 C/C复合材料表面机械打孔约 100 ~ 200 μm 深,按以上所述方法与铜焊接后,与未做表面打孔的试样作强度对比, Pietro Appendino 等人^[8]发现,虽然熔化的铜渗入了孔洞(图 2),但是对接头强度的提高不是很明显,他们认为这一工序可以在工艺过程中省略。

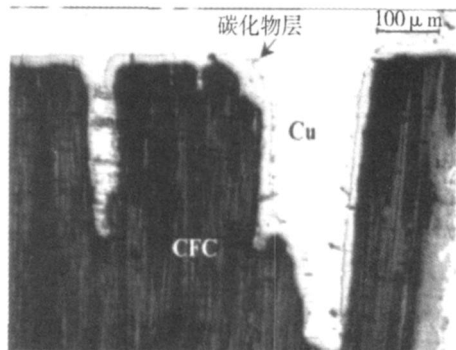


图 2 Cu 渗入 C/C 复合材料表面的孔洞^[8]
Fig 2 Cu infiltrated into holes of carbon/carbon composites surface

利用胶接也可将 C/C 复合材料与铜连接起来。这类接头一般用于导电结构。例如,可采用 DAD 系列导电胶进行胶接,在 60 下固化 5 h。如果提高固化温度,固化时间可缩短。

1.2 与钛合金的连接

传统的钎焊工艺是通过提高焊接温度来提高焊料对材料的润湿性和焊接强度。这些工艺的焊接温度一般在 1 100 ~ 1 500 ,超过了钛合金的相变温度,导致钛合金的性能下降。通过焊前对 C/C 复合材料表面改性,即在 C/C 复合材料表面扩渗、沉积一层厚 3 μm 的金属梯度层 Ni,使它们之间形成扩散层,再沉积一层 2 μm 的 TC4 钛合金层,在 2 mPa 的真空下,用银基或者镍基钎料填充焊缝,只需在 800 ~ 850 的温度,保温 15 min,就可以得到剪切强度为 48 MPa 的钎焊接头^[9]。

相对于镍基或者钛基钎料来说,银基钎料具有更低的钎焊温度。将 Ag - 26.7Cu - 4.6Ti 制成 50 μm 厚的钎料箔,夹在 C/C 复合材料与 TC4 之间,材料在焊接之前均经过砂纸的打磨和超声波清洗,在 860 ~ 1 000 下钎焊,保温 3 ~ 30 min,加热速度在 30 /min,真空度不高于 100 Pa。图 3 为接头的金相组织照片。

可以看到, Ag - 26.7Cu - 4.6Ti 钎料良好地附着在 C/C 复合材料表面,界线分明;钎料与钛合金的界面相对比较光滑平整,并且有一层很窄的相互扩散区域,但是没有金属间脆性相的产生。至于钎料组织上的黑色“斑点”,可能是钎焊过程中产生的微小空洞,由于空洞很少,而且不连续,没有在界面上生成,所以,对钎焊焊缝的强度影响并不明显。

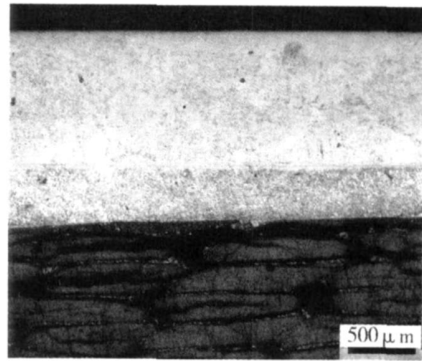


图 3 TC4 与 C/C 复合材料接头的微观组织照片
Fig 3 Optical photomicrograph of joint between TC4 and C/C composite

Qin Youqiong^[10]将钎焊时钎料 (Ag - 26.7Cu - 4.6Ti) 和母材 (TC4) 相互扩散的过程分为五个阶段,即: (1) 钎料与母材的物理接触; (2) 原子层面上的扩散; (3) 反应层的生成; (4) 反应层的沉积增厚; (5) 反应层凝固和 Ag(s.s) 的析出。此外,钎焊温度和保温时间对接头的强度都有影响:当钎焊温度较低或保温时间过短时,原子间的相互扩散和反应尚不充分;反之,则会产生过量的金属间化合物。这些都会导致接头性能下降。

在 Ag - Cu - Ti 钎料中添加一定量的短碳纤维,可以有效地提高接头的剪切强度。例如,当钎料中的短碳纤维体积分数占到 12% 时,900 保温 30 min,接头剪切强度可以达到 84 MPa。C/C 复合材料的线胀系数比较低,当短碳纤维在钎料中的体积分数提高时,可以有效地降低接头的热应力,造成钎料的流动性下降;但是,当短碳纤维的比例过高时,会与钎料中的活性元素 Ti 反应过量,引起钎料润湿性下降^[11]。

TiCuNi 与 TiCuSi 这两种活性钎料应用到钛管与 C/C 复合材料基片的钎焊,拉伸强度较 Ag - 26.7Cu - 4.6Ti 偏低。钎料在钎焊过程中并没有渗入到复合材料中去,这可能是由于 TiC 等物质在界面形成了连续过渡层的缘故,阻碍了钎料的渗入。当碳束的方向垂直于钛管时,载荷能力要优于其平行于钛管时的效果^[12]。

宇航用黏结剂 EA934NA 可以用来粘结 Ti - 6Al - 4V 与 C/C 复合材料。但是,胶接剂所受外界影响因素较多(如胶结的温度,暴露时间的长短),必须有一个合适的工艺参数;否则,接头的强度甚至会降低 40% ~ 50%,原因是受外界环境的作用,在接头区域产生氧化物或者碳化物,弱化了接头强度^[13]。

1.3 与铝合金的连接

铝合金的熔点较低,与 C/C 复合材料连接,采用银基、铜基等活性钎料的高温钎焊方法就不合适了。将 3D C/C 复合材料与铝合金 2024 - T3 双缺口对接,用高温环氧树脂黏结剂粘接,在室温下固化 24 h,在室温下和在 250 下分别对该接头做双面剪切实

验,结果表明在室温条件下,接头剪切强度最高可达 20 MPa左右,且断裂发生在复合材料上;在 250 °C 下的剪切强度只有 3.5 MPa,并在接头发生断裂。随后进行热循环实验,结果表明,热应力极大地减小了接头的剪切强度,接头甚至会在实验过程中自行断开^[14]。

Jin-Hwe Kweon 等人对 C/C 复合材料与铝合金 7075-T6 分别以胶接、螺栓连接以及混合(胶接加螺栓连接)连接三种方式进行搭接试验^[15]。他们发现,在混合连接实验中,当黏接剂是 FM73 时,接头的强度主要由黏接剂本身的强度来决定;当黏接剂是 EA9394S 时,螺栓接头的强度则起到主要决定作用。通常,当机械连接强度大于胶接时,它们的混合连接强度要大于单独的螺栓连接;反之,混合连接的强度要稍小于单独的螺栓连接。

1.4 与其他金属的连接

C/C 复合材料与镍在真空射频加热炉中,在一定的温度和压力下,也可以连接在一起^[16]。其中,当碳纤维伸展方向与接头的断面相垂直时,接头的强度较高;而当碳纤维与接头断面相平行时,由于结晶各向异性导致接头强度不理想。接头的屈服强度受到加热温度、保温时间以及所施加的压力等因素的作用,这些都影响到母材表面原子之间的扩散与反应。

C/C 复合材料也可以和不锈钢连接在一起,由于线胀系数不匹配,需要在这两种材料之间添加中间层以减小热应力^[17]。

2 C/C 复合材料与金属接头的力学性能测试

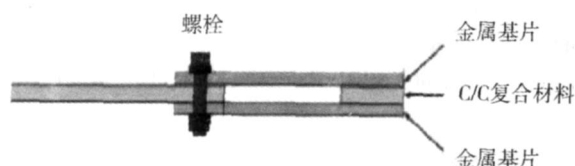
在外空间、核反应堆等环境中,C/C 复合材料与金属的接头将面临恶劣的工作条件。人们要从可靠性、安全性等方面考虑,在将接头应用到实际工作场合之前,对其进行必要的相关性能测试。

2.1 剪切强度测试方法

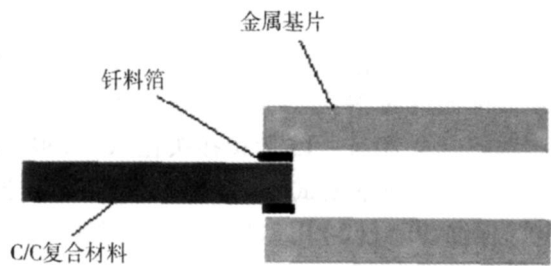
当母材均为薄片时,可以将 C/C 复合材料的两面分别与金属基板搭接。当接头采用螺栓连接时,见图 4(a)。剪切强度可以用公式(1)来计算:

$$\sigma = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

式中, Q 为试样破坏时的最大载荷的一半, A 为螺栓的横截面积。



(a) 螺栓连接



(b) 钎焊连接

图 4 C/C 复合材料与金属基板的搭接方式

Fig 4 Manners of joint between C/C composite and metal substrate

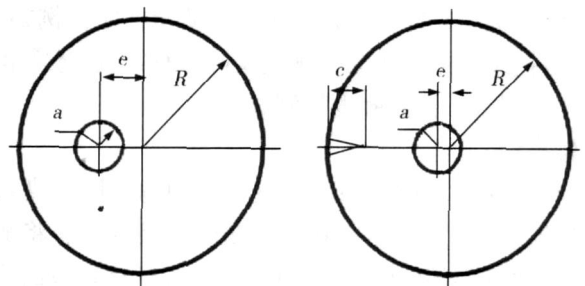
当接头采用双搭接结构时,根据 ASTM D3846 和 GB3355-82,试样接头的剪切强度可以用公式:

$$\tau = \frac{P_b}{2ab} \quad (2)$$

式中, P_b 为试样破坏时的最大载荷, a 为试样搭接长度, b 为试样宽度。

2.2 冲击热应力测试方法

C/C 复合材料与金属的连接结构在工作环境里很可能被急剧地加热和冷却,这时其内部将产生很大的温差,从而引起很大的冲击热应力。对接头的抗热冲击性以及热冲击断裂强度 ∇ 的衡量方法是^[18],先对其加热区域模型化(图 5)。



(a) 抗冲击性测试

(b) 热冲击断裂强度

图 5 冲击热应力测试方法

Fig 5 Test methods of thermal shock stress

尔后进行数值计算,这主要是遵循热传导公式:

$$\sigma = \frac{\alpha_c k}{E} = \frac{S_c P}{h(a/R)^2} \quad (3)$$

$$\nabla = \frac{K_c k}{E} = \frac{F_c e (c)^{1/2} P}{h(a/R)^2} \quad (4)$$

式中, α_c 、 k 、 E 和 K_c 分别代表材料的拉伸强度、热导率、弹性模量、线胀系数和断裂韧性值; S_c 代表特定的无量纲热应力; F_c 是试样顶部裂缝释放应力的影响因子,为无量纲数; e 为模拟试验中的电弧放电的热有效因子; R 、 h 、 a 、 c 分别是试样的半径、厚度、加热区域的半径以及边缘裂缝的长度。在热冲击实验中,电弧放电的时间长度可以设定为 0.7 s。

2.3 热循环测试方法

为了评估钎焊接头的抗热疲劳性能,需要进行热循环测试。目前为止,尚没有关于该测试方法的标准。S Subramanian等人^[14]所做的工作是对 C/C复合材料与铝合金 2024 - T3胶接接头在 50 ~ 250 的热循环测试温度范围测试,该热循环包含五个阶段:(1)50 保温 30 s;(2)用 120 s升温到 250 ;(3)250 保温 60 s;(4)用 120 s降温到 50 ;(5)50 保温 30 s。图 6为一个热循环温度曲线。

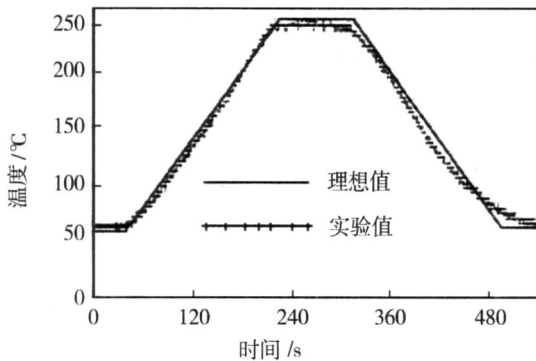


图 6 50 ~ 250 的热循环温度曲线

Fig 6 Temperature calibration curves for thermal fatigue between 50 - 250

当然,有关试验标准所规定的试样形状与尺寸,也仅仅是对某一类试验的一般要求,而接头的力学检验方法的选择也应该根据实际使用要求而定。例如,套管对接结构的接头为了满足实际工程需要,还需要进行气密强度、液压强度等测试。

3 结束语

在空间领域以及核能开发利用中,高性能、高可靠性的新型 C/C复合材料与金属的连接结构必将成为某些关键零部件的重要组成部分,关于该领域的研究,也将进入一个新的时期。但是,依然有一些问题值得人们关注:

(1)迄今为止,C/C复合材料与金属连接范畴仅仅局限在钛合金、铝合金、铜合金等少量几类金属,与更多金属连接研究须进一步探索。

(2)对 C/C复合材料与金属接头的测试没有统一的方法,相应标准的制定需要尽快出台。

(3)C/C复合材料价格昂贵,与金属连接方法的成本也很高;降低成本,提高经济性,是该项技术应用到民用领域的前提。

参考文献

- 1 Salvo M, Lemoine P, Ferraris M et al Cu - Pb rheocast alloy as joining material for CFC composites Journal of Nuclear Materials, 1995; 226: 67 ~ 71
- 2 Robert J, April D, Arthur J. Method for joining carbon-carbon composites to metals: USA, 5648180, 1997
- 3 Lee H K, Hwang S H, Lee I Y. Effects of the relative contents of silver and copper on the interfacial reaction and bond

strength in the active brazing of SiC. Mater Sci, 1993; 28(7): 1 765 ~ 1 774

4 Trester PW, Valentine PG, Johnson W R et al Tensile fracture characterization of braze joined copper-to-CFC coupon assemblies Journal of Nuclear Materials, 1996; 233 ~ 237: 906 ~ 912

5 Singh M, Asthana R, Shpargel T P. Brazing of carbon carbon composites to Cu-clad molybdenum for thermal management applications Materials Science and Engineering, 2007; 452 ~ 453: 699 ~ 704

6 Pietro Appendino, Monica Ferraris, Valentina Casalegno et al Proposal for a new technique to join CFC composites to copper Journal of Nuclear Materials, 2006; 348: 102 ~ 107

7 Appendino P, Casalegno V, Ferraris A M, Grattarola M et al Joining of C/C composites to copper Fusion Engineering and Design, 2003; 66 ~ 68: 225 ~ 229

8 Pietro Appendino, Monica Ferraris, Valentina Casalegno et al Direct joining of CFC to copper Journal of Nuclear Materials, 2004; 329 ~ 333: 1 563 ~ 1 566

9 李争显. 一种碳-碳复合材料与钛合金的焊接方法. CN1451505, 2003 - 10 - 29

10 Youqiong Qin, Jicai Feng. Microstructure and mechanical properties of C/C composite/TC4 joint using AgCuTi filler metal Materials Science and Engineering, 2006; 454 ~ 455: 322 ~ 327

11 Lin Guobiao, Huang Jihua, Zhang Hong. Joints of Carbon fiber-reinforced SiC composite to Ti-alloy brazed by Ag - Cu - Ti - short carbon fibers Journal of Material Processing Technology, 2007; 189: 256 ~ 261

12 Singh M, Shpargel T P, Morscher G N et al. Active metal brazing and characterization of brazed joints in titanium to carbon carbon composites Materials Science and Engineering, 2005; A412: 123 ~ 128

13 Srivastava V K. Characterization of adhesive bonded lap joints of C/C SiC composite and Ti6Al4V alloy under varying conditions International Journal of Adhesion & Adhesives, 2003; 23: 59 ~ 67

14 Subramanian S, Kustas F, Rawal S et al. Fabrication, testing and analysis of carbon carbon/aluminum bonded with high thermal conductivity. A AA - 98 - 1996, 1996

15 Kweon Jinhwe, Jung Jaewoo, Kim Taehwan et al. Failure of carbon composite-to-aluminum joints with combined mechanical fastening and adhesive bonding Composite Structures, 2006; 75: 192 ~ 198

16 Nishida, Tomoyuki, Sueyoshi et al. Effects of carbon fiber orientation and graphitization on solid state bonding of C/C composite to nickel Materials Transactions, 2003; (4): 148 ~ 154

17 Liu J Y, Chen S, Chin B A. Brazing of vanadium and carbon-carbon composites to stainless steel for fusion reactor applications Journal of Nuclear Materials, 1994; 212 ~ 215: 1 590 ~ 1 593

18 Akira Kurumada, Tatsuo Oku, Yoshio Inamura et al. The thermal shock resistance of a joining material of C/C composite and copper Journal of Nuclear Materials, 1998; 256 ~ 263: 821 ~ 827

(编辑 李洪泉)

宇航材料工艺 2008年 第 1期