

C_f/SiC 复合材料与 Nb 合金的连接

梁赤勇 堵永国 张为军 郑晓慧 芦玉峰

(国防科技大学航天与材料工程学院,长沙 410073)

文 摘 利用熔盐反应法在 C_f/SiC 复合材料表面锆金属化的基础上,用 TiCuZrNi 非晶钎焊箔实现 C_f/SiC 复合材料与 Nb 合金钎焊连接。研究发现 C_f/SiC 复合材料表面 Zr 金属化层主要的物相为 Zr、Zr₃O、ZrC 和 Zr₂Si;钎料对 Zr 金属化层的润湿性良好,钎料中活性元素 Ti 向 C_f/SiC 复合材料一侧明显扩散并发生化学反应,实现了钎料与 C_f/SiC 复合材料的良好键合,并且可以深入 C_f/SiC 复合材料孔隙形成“钉扎”效应;接头剪切强度达 124 MPa,750℃热冲击 5 次后剪切强度达 70 MPa;断裂部分发生在 C_f/SiC 复合材料与钎料界面处,部分位于 C_f/SiC 复合材料近缝区。

关键词 C_f/SiC 复合材料,熔盐反应,锆,金属化,钎焊

Joining of C_f/SiC Composites With Niobium Alloy

Liang Chiyong Du Yongguo Zhang Weijun Zheng Xiaohui Lu Yufeng

(College of Aerospace and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract Based on the zirconium metallized coating on C_f/SiC composites surface by molten salt reaction, C_f/SiC was brazed with niobium alloy by using TiCuZrNi amorphous filler metal. The results show that the composition of the coating includes Zr, Zr₃O, ZrC and Zr₂Si; the metallic coating can be wetted well by liquid filler metal, the active element titanium concentrates towards C_f/SiC and reacts with it, and makes the filler metal strongly joined with the C_f/SiC, the liquid filler metal can infiltrate into the pores of C_f/SiC to increase the contact area; the shear strength of the brazing joints is up to 124 MPa, the shear strength is up to 70 MPa after 5 times of thermal shock from RT to 750℃; and the fracture happened partly at the interface of C_f/SiC composites and filler metal while partly at the C_f/SiC composites near the weld.

Key words C_f/SiC composites, Molten salt reaction, Zirconium, Metallization, Brazing

0 引言

C_f/SiC 复合材料具有轻质、高比强度、耐高温等诸多优异性能,在航空、航天、能源等领域具有广阔的应用前景^[1~2]。工程上, C_f/SiC 复合材料构件大多需要与金属(Nb、Ti 等)连接使用。因此,实现 C_f/SiC 复合材料与金属材料的可靠连接,是推动 C_f/SiC 复合材料工程化应用的关键技术之一。但是 C_f/SiC 复合材料是一种陶瓷基复合材料,与金属材料在物理、化学性能方面存在较大差异使得连接面临诸多困难。

C_f/SiC 复合材料与金属的连接方法主要有机械连接和焊接。机械连接界面是机械力作用,接头气密性差,易产生应力集中。考虑到 C_f/SiC 复合材料较高的使用温度及可靠性因素,一般认为焊接是更合理

的^[3]。焊接主要分为熔焊、扩散焊、钎焊等,由于 C_f/SiC 复合材料熔点高,不能使用熔焊;耐压能力差,不能使用大的压力进行固相扩散连接;而钎焊更符合 C_f/SiC 复合材料的性能特点,因此本文选择钎焊进行 C_f/SiC 复合材料与 Nb 合金连接。但实现 C_f/SiC 复合材料与 Nb 合金的钎焊连接,必须考虑三个问题:一是钎料与 C_f/SiC 复合材料的润湿性较差,有效连接面积小;二是 C_f/SiC 复合材料与 Nb 合金线胀系数相差较大,导致接头处产生较大热应力;三是钎料需具有良好的高温力学性能。因此,钎焊前有必要对 C_f/SiC 复合材料表面进行改性,以获得理想的连接面。Zr 是强化学活性元素之一^[4],与 C、Si 有较强的亲和力,所形成化合物的线胀系数介于 C_f/SiC 复合

收稿日期:2008-09-28;修回日期:2008-11-10

作者简介:梁赤勇,1983 年出生,硕士,主要从事陶瓷基复合材料与金属连接研究。E-mail: nuctdyg@126.com

材料和 Nb 合金之间,因此,本文选择 Zr 作为金属化层元素,利用熔盐反应法对 C_f/SiC 复合材料表面 Zr 金属化处理,选择 TiCuZrNi 非晶态钎焊箔作为焊接材料,以实现 C_f/SiC 复合材料和 Nb 合金的可靠连接。研究 Zr 金属化层与基体界面处的显微结构和物相组成,并对连接接头的组织、形成机理以及力学性能进行研究。

1 实验

C_f/SiC 复合材料由国防科技大学新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室采用先驱体浸渍裂解工艺制备,样品切割尺寸为 15 mm × 5 mm × 10 mm, Nb 合金为 NbHf10 - M,切割尺寸为 20 mm × 5 mm × 3 mm,表面打磨除去氧化膜,钎料为 TiCuZrNi 非晶态钎焊箔,厚度为 0.06 mm。

熔盐反应实验在自制反应炉内进行。以 NaCl、KCl 作为反应介质, K₂ZrF₆ 和金属 Zr 粉作为反应物,按设计的成分配制混合盐,装入 Al₂O₃ 坩锅, C_f/SiC 复合材料样品置于盐中,将坩锅放入反应炉中,氩气气氛保护下升温至预定温度,保温一定时间后,随炉冷却至室温后将试样取出,清洗烘干。

接头采用“三明治”结构搭接(图 1),选取 C_f/SiC 复合材料垂直于纤维编织方向的截面与 Nb 合金进行连接,连接面积为 15 mm × 5 mm。钎焊工艺:真空度 5 × 10⁻³ Pa, 930℃ 保温 10 min 后,随炉冷却至室温,钎焊过程施加一定的压力。

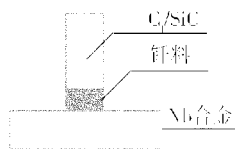


图 1 C_f/SiC 与 Nb 合金连接结构

Fig. 1 Structure of assembled specimen of C_f/SiC and Nb alloy

热循环冲击实验在马弗炉中进行。将样品在室温迅速放入 750℃ 马弗炉中,保温 5 min 后迅速取出,待冷却至室温后再放入马弗炉中,循环 5 次。

利用 CSS - 55300 型万能试验机,参考美国军标 C1292 - 00,进行剪切测试,加载速率为 0.5 mm/min。利用德国 BRUKER 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪测定 XRD 图谱,采用 CuK_α 辐射(λ = 0.154 06 nm),工作电压为 40 kV,管流 40 mA,采用连续扫描,扫描速率 8°/min。采用日立 S4800 冷场发射扫描电镜分析接头截面以及剪切断面微观形貌,并利用 EDAX 附件分析接头界面成分。

2 结果与讨论

2.1 C_f/SiC 复合材料表面锆金属化层的物相及截

面显微结构分析

图 2 是 C_f/SiC 复合材料表面锆金属化层的 XRD 图谱。从图 2 可以看出,金属化层主要由 Zr、Zr₃O₅、ZrC 和 Zr₂Si 组成,金属化层的生成使得 C_f/SiC 复合材料表面具有类金属的性质,提高了 C_f/SiC 复合材料的表面能,有利于促进液态钎料的润湿;Zr、Zr₃O₅、ZrC 和 Zr₂Si 为金属键或者共价键等强键化合物,可有效地改善金属化层与基体的结合强度^[5];此外,其线胀系数介于 C_f/SiC 复合材料与 Nb 之间^[6],实现了线胀系数的梯度化,有利于降低钎焊过程中连接界面的残余热应力。从金属化后 C_f/SiC 复合材料截面形貌(图 3)可以看出,金属化层与基体结合紧密,金属化层可以深入 C_f/SiC 复合材料内部孔隙,减小孔隙尺寸。实验证明,钎料与 Zr 金属化层的润湿性良好,钎焊过程中,钎料在毛细力的作用下,可以渗入 C_f/SiC 复合材料孔隙形成“钉扎”效应,增加有效连接面积,有利于提高接头强度。

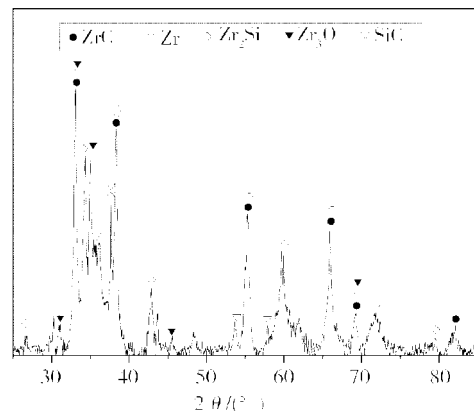


图 2 C_f/SiC 复合材料表面锆金属化层 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of zirconium metallic coating on C_f/SiC composites

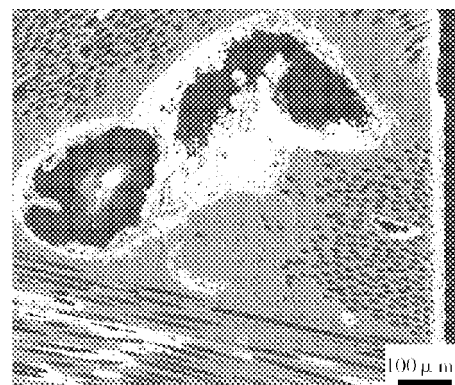


图 3 金属化后 C_f/SiC 复合材料截面形貌

Fig. 3 Morphology of cross-sectional feature of C_f/SiC composites

2.2 接头截面微观组织

图 4 为 C_f/SiC 复合材料金属化处理后,与 Nb 合金钎焊连接的接头形貌,钎焊温度为 930℃,钎焊时

间为 10 min。从图 4(a)可以看出,焊缝与 C_f/SiC 复合材料、Nb 合金基体结合完整紧密,钎料熔化后可以沿着孔隙渗入 C_f/SiC 复合材料内部,增加了界面扩散的横截面积,促进截面扩散和界面反应的发生,形成了“钉扎”效应,有利于提高连接强度。进一步分析发现[图 4(b)],焊缝主要分为三层:靠近 C_f/SiC 复合材料由一薄层黑色相组成的界面层 A、不同颜色深度 B、C 组织组成的中间层以及靠近 Nb 合金的界面层 D,能谱分析(表 1)结果表明,A 含有 Ti、Si、Zr; B、C 含有 Ti、Cu、Zr、Ni,为钎料成分,其中 Cu、Ti 原子比接近 1:2, Ni、Zr 原子比接近 1:1, C 中 Ti、Cu、Zr、Ni

原子比更接近钎料设计成分;D 含有 Ti、Cu、Zr、Ni、Nb,可以推断钎料经过熔化和元素扩散发生成分偏析,凝固形成基体组织 C 和弥散其中的组织 B,构成焊缝中心。从接头截面元素线扫描结果(图 5)可以看出,液态钎料中 Ti 与 Nb 相互扩散明显,形成组织 D,实现钎料与 Nb 的结合;Ti 元素向 C_f/SiC 复合材料一侧扩散明显,可以推断 Ti 与 C_f/SiC 复合材料基体发生元素相互扩散,同时发生界面反应,形成界面层 A,从而实现钎料与 C_f/SiC 复合材料间的化学键合;整个焊缝 Zr - Ni、Ti - Cu 变化趋势比较接近,所以焊缝中可能优先形成 Zr - Ni、Ti - Cu 化合物。

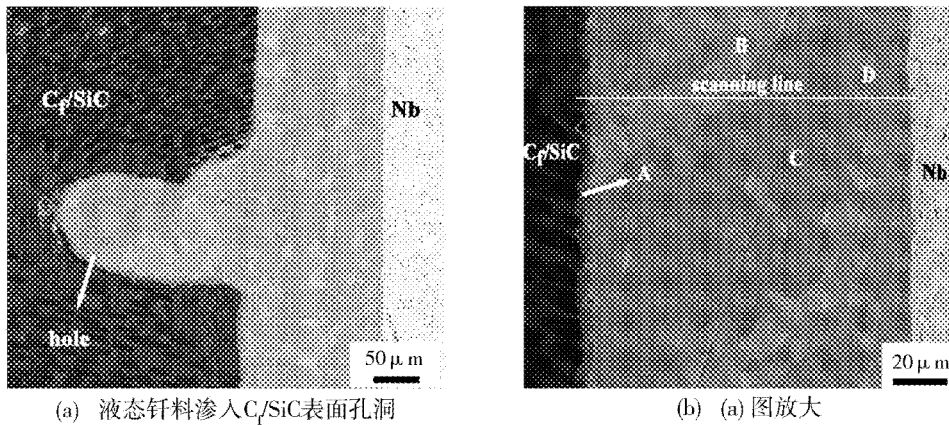


图 4 接头截面形貌

Fig. 4 Morphology of joint interface

表 1 能谱分析结果

Tab. 1 Results of energy spectrum analysis

位置	% (原子分数)					
	Si	Ti	Zr	Cu	Ni	Nb
A	5.15	84.8	5.72	1.17	1	2.12
B	2.12	40.7	10.0	18.1	14.7	4.35
C	2.01	58.7	5.35	24.6	6.7	2.59
D	1.80	68.5	6.26	2.88	2.32	18.2

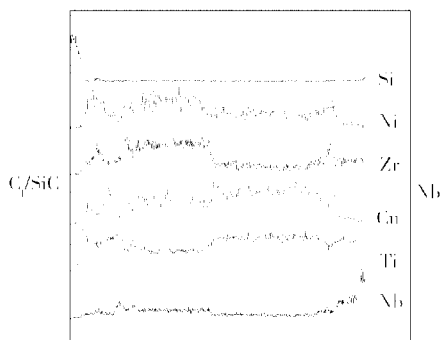


图 5 接头截面元素线扫描分析

Fig. 5 Elements linear scanning of joint interface

2.3 接头强度及断口分析

测试结果表明,在相同钎焊工艺下,未金属化的 C_f/SiC 复合材料与 Nb 合金的钎焊接头自然脱落;金属化后的 C_f/SiC 复合材料与 Nb 合金钎焊接头的剪切强度达 124 MPa,5 次热冲击后强度达 70 MPa。

图 6 为 C_f/SiC 复合材料一侧断口形貌,从图 6 可以看出,整个断口裸露出大部分纤维与 C_f/SiC 复合材料基体 SiC,断裂面比较光滑,且区域 A 处为 C 纤维从基体剥离,拔出时形成的沟槽,表明碳纤维在剪切过程中起到强化作用,部分 C_f/SiC 复合材料表面粘附有白亮组织 B,为钎料。

从接头断口 XRD 图谱(图 7)可以看出, C_f/SiC 复合材料断口主要的物相为 TiC、SiC、ZrC、 Zr_2Si 、 $CuTi_2$ 、 $NiTi_2$ 、 $Ni_{11}Zr_9$ 和 Ni_3Nb ,靠 C_f/SiC 复合材料一侧断口的 TiC 和 SiC 的衍射峰强度高于其他化合物,靠 Nb 合金一侧 $CuTi_2$ 、 $NiTi_2$ 衍射峰强度明显高于 TiC、SiC,可以推断剪切时断裂部分发生在钎料与 C_f/SiC 复合材料的界面处,部分位于 C_f/SiC 复合材料近缝区,属于混合型断裂。

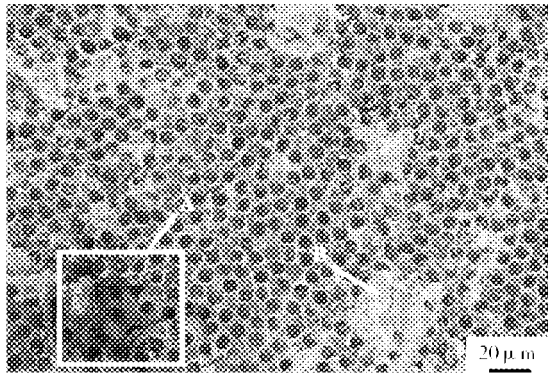


图6 C_f/SiC 复合材料侧的断口形貌
Fig.6 Morphology of C_f/SiC side of shear fractograph of joint

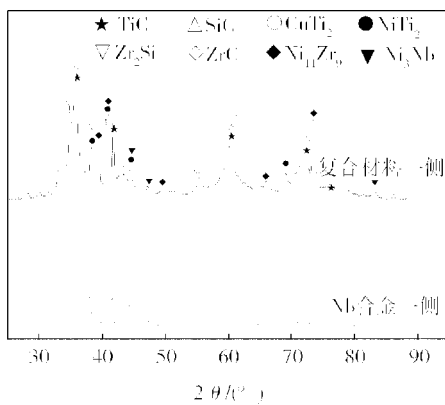


图7 接头断口 XRD 图谱
Fig.7 X-ray diffraction patterns of shear fractograph of joint

2.4 连接机理

TiCuZrNi 钎料与 Nb 合金均为金属,成键状况为金属键,结构相似,因此高温下 Nb 易被液态钎料所溶解并相互扩散形成固溶体组织 D。Ti、Cu、Zr、Ni 均分布于液相钎料中,反应时不需要长程扩散,可以优先生成稳定的金属间化合物,结合能谱以及断口 XRD 分析,推断组织 B 可能为 CuTi₂、Ni₁₁Zr₉ 固溶体,组织 C 为 CuTi₂、NiTi₂ 固溶体。

钎料与 C_f/SiC 复合材料的结合机理主要归结于活性元素 Ti 向 C_f/SiC 复合材料表面的扩散及界面反应,主要包括以下几个阶段。

(1) 液态钎料在 C_f/SiC 复合材料表面的润湿阶段,钎料熔化后形成液态钎料,可以看成组成均一的溶液,根据吉布斯吸附方程式^[7]:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$$

式中,Γ 为表面过剩浓度,c 为浓度,T 为温度,σ 为界面张力;如果溶质能引起溶液的表面张力降低,即

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T < 0$, 则 $\Gamma > 0$, 此时,溶液表层中的溶质浓度大于溶液内部,由于在 TiCuZrNi 钎料中,Ti、Zr 都是活性元素,但 Wang^[8] 利用热力学方法对几种活性元素进行的分析表明,Ti 元素的活度高于 Zr 元素,因此,Ti 更能降低固液界面能,表现为 Ti 在靠 C_f/SiC 复合材料一侧的扩散明显,同时由于金属化层的存在,大大提高 C_f/SiC 复合材料的表面能,两者共同作用下,促使液态钎料对 C_f/SiC 复合材料良好的润湿。

(2) 金属化层 Zr 的溶解,根据 Ti-Zr 二元相图^[9],在 400℃ 以上,Ti-Zr 可以无限互溶,固-液界面 Ti 的大量存在,促使 Zr 的溶解并向液相钎料一侧扩散;另一方面液相中 Ti 亦会向金属化层扩散。

(3) 固相扩散与界面反应阶段,Ti 在浓度梯度的作用下,向 C_f/SiC 复合材料一侧扩散,在高温下发生界面反应形成 TiC。

(4) 界面层生长阶段,随着界面反应的进行,反应层长大,由于 TiC 的生成需要消耗大量的 Ti,另外 TiC 层的形成,也增加了 Ti 扩散的阻力,减缓了 Ti 向基体中的进一步扩散。

C_f/SiC 复合材料表面 Zr 金属化层的存在一定程度上阻挡了元素的扩散,阻止 C_f/SiC 复合材料与 Ti 的反应,减少了脆性相的生成,有利于提高界面的力学性能。钎料中的其他元素虽然并不参与和 C_f/SiC 复合材料的界面反应,但 Zr 元素的引入可以提高钎料的非晶形成能力,Ni 元素可以改善接头的耐热性^[10],Ni、Cu 能改善金属液体的流动性,增强金属液体的填缝能力^[11],一定量的 Ni、Cu 也可以作为中间层元素引入,与 Ti、Zr 形成金属间化合物固溶体,提高焊缝吸收热应力的能力,对焊缝起到一定的强韧化作用。

3 结论

(1) C_f/SiC 复合材料表面 Zr 金属化层与基体结合紧密,主要物相为 Zr、Zr₃O、ZrC 和 Zr₂Si。

(2) 金属化层可以深入 C_f/SiC 复合材料内部孔隙,提高气密性。

(3) 钎料与 Nb 合金相互扩散,在界面处形成一定厚度的固溶体;钎料中 Ti 元素明显向 C_f/SiC 复合材料一侧扩散并发生化学反应,实现了钎料与基体间的良好键合。

(4) 钎料可以渗入孔隙形成“钉扎”效应,提高连接强度。

(5) 剪切时,断裂部位部分位于 C_f/SiC 复合材料与钎料的界面,部分位于 C_f/SiC 复合材料近缝区,属于混合型断裂,剪切强度可达 124 MPa。

(下转第 52 页)