

Cu-Ti-C 反应复合-扩散连接 C_f/SiC 复合材料和 TC4 钛合金接头的组织结构

班永华, 黄继华, 张 华, 赵兴科, 张志远

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 用 Cu 粉、Ti 粉、石墨粉组成的混合粉末连接 C_f/SiC 陶瓷基复合材料和 TC4 钛合金, 采用 X 射线衍射、扫描电镜和能谱仪对接头组织结构进行分析。结果表明: 在 Cu-(15~30)Ti ($\omega, \%$) 粉末中加入适量石墨粉作钎料, 经 900~950 °C、5~30 min 真空钎焊, 获得了完整的原位合成 TiC 增强的复合接头。通过在连接层中原位合成一定体积分数 TiC 可以明显降低接头热应力。钎料石墨颗粒中的 C 元素和液相连接层中 Ti 元素发生相互扩散, 形成了残余石墨颗粒周围的 TiC 反应层和分布在连接层中的 TiC 颗粒。反应速率主要受 C 元素由石墨颗粒向液相连接层的扩散速率所控制。

关键词: C_f/SiC 陶瓷基复合材料; 钛合金; 原位合成 TiC; 反应复合-扩散连接

中图法分类号: TG 454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0713-04

碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料(C_f/SiC)具有优异的高温强度、良好的耐腐蚀、抗氧化、抗热震及耐磨性能, 是应用在高温场合的一种重要材料, 也是目前研究得最多的作为航空航天发动机使用的陶瓷基复合材料。但是与其他陶瓷材料一样, C_f/SiC 陶瓷基复合材料也存在延性和冲击韧性低、加工性能差、制造大尺寸或复杂形状零件比较困难等缺点, 通常需与金属材料进行连接来实现复杂零件的制造。随着我国高性能火箭及武器系统发动机 C_f/SiC 陶瓷基复合材料推力室研制的进展, 研究 C_f/SiC 陶瓷基复合材料与金属材料特别是钛合金的连接尤其具有重要的意义。

目前, 国内外关于 C_f/SiC 陶瓷基复合材料与钛合金连接的报道较少, 但对于 SiC 陶瓷与金属的连接国内外均有一些研究。用于 SiC 陶瓷及其复合材料与金属连接的主要方法有扩散焊、钎焊。扩散焊对母材的表面状态要求严格, 而且在连接过程中需要对母材施加较高的压力, 这不适合存在较多孔隙的 C_f/SiC 陶瓷基复合材料的连接。比较而言, 钎焊对母材的表面状况要求较低, 可在无压力或小压力的条件下完成连接, 更适于 C_f/SiC 陶瓷基复合材料的连接。目前已报道的关于 SiC 陶瓷与金属的钎焊连接有: 采用铜基钎料(CuSiAlTi)连接 SiC 陶瓷和铌合金^[1]; Ag-Cu-Ti 钎料连接 SiC 陶瓷和 TiAl 金属间化合物^[2]; Ag-Cu-Ti 钎料连接 SiC 陶瓷和不锈钢^[3]。Ag-Cu-Ti 活性钎料广泛应用于陶瓷与金属的连接, 但这种钎料的高温性能较

差, 还不能满足当前对于 C_f/SiC 陶瓷基复合材料与钛合金耐高温连接的要求。因此, 作者一直在探索采用反应复合-扩散连接技术连接 C_f/SiC 陶瓷基复合材料与钛合金, 向金属连接层中引入低膨胀系数增强相, 使连接层的膨胀系数介于复合材料和钛合金之间, 从而缓解接头的热应力, 并且利用具有耐高温的增强相提高接头的高温性能。研究表明^[4~8], 在 Ag-Cu-Ti 钎料中引入一种低膨胀系数的增强相如 SiC、TiC、W、碳纤维或加入 Ti 和石墨 C 使连接层中原位合成 TiC, 可以有效地降低再结晶 SiC 陶瓷、C_f/SiC 陶瓷基复合材料和钛合金接头的残余热应力, 提高接头的室温和高温强度。

本研究采用 Cu-Ti 钎料, 通过加入石墨粉原位合成 TiC 连接 C_f/SiC 陶瓷基复合材料和钛合金, 从而解决传统方法带来的接头热应力大, 高温强度低等问题。

1 实 验

被连接母材为 3D-C_f/SiC (“3D-C_f”代表“三维碳纤维强化”)陶瓷基复合材料与 TC4 钛合金。C_f/SiC 陶瓷基复合材料密度为 2.0~2.1 g/cm³, 孔隙率为 10%~15%, 纤维束为 3 K, 纤维体积占 45%~50%, 室温抗弯强度约 400 MPa, 试样尺寸为 6 mm×5 mm×4 mm。TC4 钛合金化学成分为 Ti-6Al-4V(质量分数, %), 试样切割成 $\Phi 15$ mm×4 mm 的圆柱体。将复合材料、钛合金试样的待连接面经过适当研磨, 并用丙酮清洗干

收到初稿日期: 2008-03-29; 收到修改稿日期: 2008-12-29

作者简介: 班永华, 男, 1982 年生, 硕士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62334859, E-mail: banyh1982@163.com

净,放入温度设定为 50~80 ℃ 的干燥箱中烘干备用。焊接原料为: Cu 粉粒度 $\leq 61\ \mu\text{m}$ 、Ti 粉粒度 $\leq 38\ \mu\text{m}$,石墨为胶体石墨粉,平均粒度为 $7\ \mu\text{m}$,水分含量低于 0.5%(质量分数)。按比例称取 Cu、Ti 粉,根据各组分的密度换算合成一定体积百分比的 TiC 所需的石墨的量,加分散剂、粘接剂,将 Cu、Ti、石墨粉混合均匀,将呈膏状的钎料涂在复合材料与钛合金之间,控制好预置间隙。实验是在真空条件下完成的,真空度 $\leq 6.0\times 10^{-3}\ \text{Pa}$,温度为 900~950 ℃,保温时间为 5~30 min,升温速率 10 ℃/min,降温速率 3 ℃/min。

利用 LEO-1450 扫描电镜、能谱仪对连接层、反应界面进行组织观察和成分分析。将接头一侧的 C_f/SiC 陶瓷基复合材料母材完全剥离并研磨后,用 X 射线衍射仪对连接层进行物相分析。

2 结果与分析

用未加入石墨的 Cu-Ti 钎料连接 C_f/SiC 陶瓷基复合材料与钛合金,显微组织如图 1a 所示,上层为 C_f/SiC 陶瓷基复合材料,下层为连接层。连接层与复合材料界面处总是存在裂缝,裂缝未被钎料填充。在同样工艺条件下,于 Cu-Ti 粉末中加入适量的石墨粉,可获得完整的钎焊接头。图 1b 显示了采用 Cu-Ti-C 钎料获得接头的连接层与复合材料界面处不存在裂缝,界面结合良好。

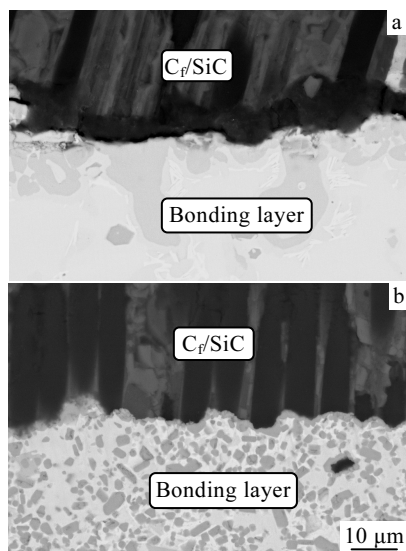


图 1 Cu-Ti 和 Cu-Ti-C 连接的接头局部显微组织

Fig.1 Micrographs of the partial joints brazed with (a) Cu-Ti and (b) Cu-Ti-C

图 2 为 C_f/SiC 陶瓷基复合材料与钛合金连接接头典型照片。图 2a 所示为接头剖面背散射照片。上层为 C_f/SiC 陶瓷基复合材料,中间为连接层,下层为钛合

金。由图可见,连接层均匀致密,与复合材料和钛合金界面结合良好,连接层部分钎料渗入复合材料孔隙中,增加了连接层与复合材料的结合面积,提高了结合强度。图 2b 所示为连接层放大背散射像。图中浅灰色基底相为 Cu-Ti 相,深灰色颗粒为 Ti 与 C 原位合成的 TiC,黑色相为剩余未反应的石墨颗粒。从图中可看出, TiC 颗粒非常细小,分布比较均匀。

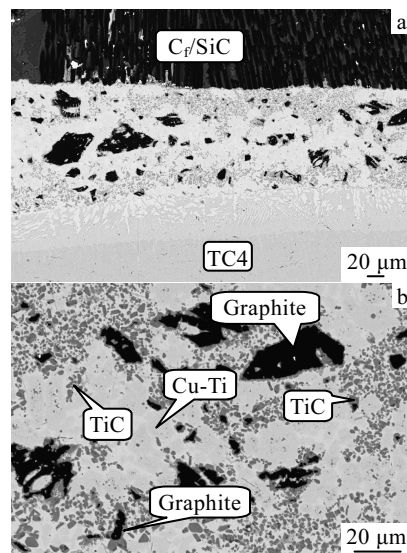


图 2 Cu-Ti-C 反应复合钎焊接头背散射像

Fig.2 Backscattered electron images of reactive composite brazing joints with Cu-Ti-C: (a) micrograph of the joints and (b) micrograph of bonding layer

图 3 为原位合成 50% (体积分数,下同) TiC 接头组织照片。图 4 所示为连接层剖面的 X 射线衍射谱。图 3a 为连接层与复合材料结合界面背散射照片。图中上层为 C_f/SiC 陶瓷基复合材料,下层为连接层。从图中可以看到,连接层与复合材料结合良好,有少量钎料渗入复合材料孔隙中,有利于提高接头强度;界面处存在非常薄的反应层,经能谱分析,反应层主要含 Ti, Si, C。钎料中 Ti 元素与复合材料中 SiC 的反应程度要大于与复合材料中碳纤维的反应程度,因此,在图 3a 中可看到界面处有少量碳纤维裸露,这样连接层与复合材料呈现犬牙交错的结合状态,增加了复合材料与连接层的结合面积,提高了结合强度。图 3b 为连接层典型区域放大像。黑色相为未反应的石墨颗粒,其周围存在深灰色反应层,能谱分析显示主要含 Ti 及部分 C,结合 X 射线衍射分析应为 TiC,此反应层是通过近石墨颗粒液态钎料中的 Ti 与来自石墨颗粒的 C 元素之间的反应而合成;灰色基底相为 Cu-Ti 相,但是颜色有深浅的差别,颜色较深的含 Ti 量高,颜色较浅的含 Ti 量少。在基底相中均匀分布细小的深

灰色颗粒相,其颜色与未反应石墨颗粒周围的反应层颜色相同,经能谱确定细小颗粒为原位合成的 TiC。Cu-Ti 基底中弥散分布的 TiC 可以降低金属钎料的热膨胀系数,使连接层的热膨胀系数介于复合材料和钛合金之间,缓解了接头的热应力。细小 TiC 颗粒是石墨颗粒不断溶解到液相连接层中与液态钎料中的 Ti 反应析出形成的,随着 $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ 反应的不进行, TiC 颗粒不断长大。因此,在图 3b 中可见原位合成的 TiC 颗粒大小不一。同时,液相连接层中的 Ti 也不断地扩散到石墨颗粒中与 C 发生反应,这样残余的石墨不断减少,在一定的保温时间下,较小的石墨颗粒可以完全溶解,而较大的颗粒则有剩余。可能由于 C 的扩散速率比较低,在连接层中形成了石墨颗粒周围的 TiC 反应层和连接层中 TiC 颗粒,反应速率主要受 C

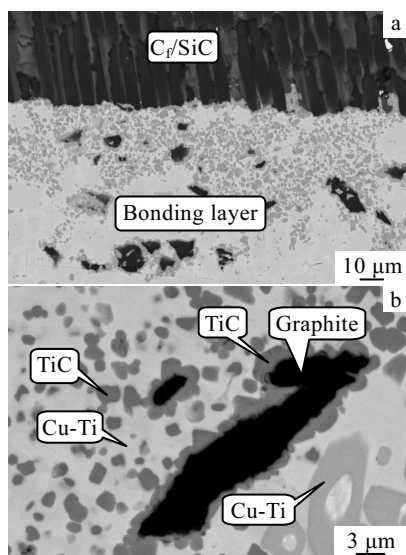


图3 原位合成 50% (体积分数) TiC 连接层与复合材料界面 (a) 及连接层放大照片 (b)

Fig.3 Micrographs of the interface between in-situ synthesized 50% (ϕ) TiC bonding layer and composite (a) and magnification of bonding layer (b)

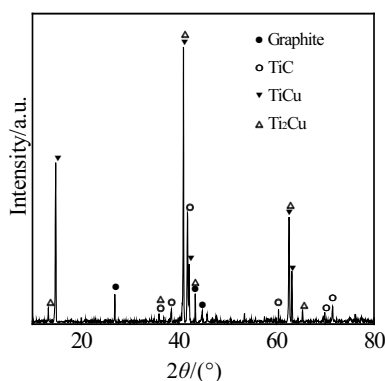


图4 连接层的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD pattern of bonding layer

元素由石墨颗粒向液相连接层的扩散速率所控制。

图 2a 中连接层衬度所显示的 Ti 浓度规律分布说明连接层与钛合金间存在物质交换。图 5 所示为图 2a 中连接层和钛合金界面区域的背散射像。由图可见,钛合金界面附近形成了扩散带,能谱分析表明,扩散带中主要为 Ti 和 Cu。在连接过程中, Ti 由钛合金扩散进入连接层, Cu 则由连接层扩散进入钛合金。结合扩散规律和能谱分析,钛合金与连接层形成的界面扩散带由 $\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$ 相组成。图中可见扩散带分为两层:靠近钛合金侧扩散带颜色较钛合金基体浅,经能谱分析表明,由 Ti 和细小的 Ti_2Cu 相组成;靠近连接层一侧扩散带中可见有粗大的浅灰色相生成,能谱分析为 Ti_2Cu 相,因此靠近连接层侧扩散带由 Ti、细小 Ti_2Cu 和粗大 Ti_2Cu 相组成。浅灰色相能谱分析成分(摩尔分数,%)为 13.87Al-51.36Ti-34.77Cu, X 射线衍射分析也证明连接层中有 Ti_2Cu 相。其中的 Al 来自母材 TC4 钛合金,连接时,扩散带中原钛合金中的 Al 扩散溶入连接层,冷却后分布在 Ti-Cu 相的组织中。

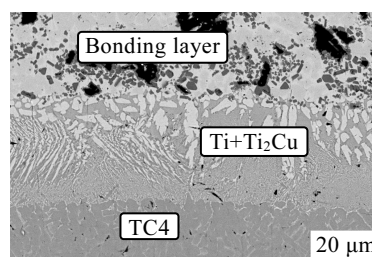


图5 原位合成 50% (体积分数) TiC 连接层与钛合金界面的背散射像

Fig.5 Backscattered electron image of the interface between in-situ synthesized 50% (ϕ) TiC bonding layer and Ti alloy

在 Cu-Ti 粉末中添加适量石墨粉所获得的连接层与钛合金形成了如图 5 所示的牢固的界面扩散结合,与 C_f/SiC 陶瓷基复合材料也保持 Cu-Ti 钎料对其良好润湿性、连接性的特点,并形成如图 6 所示的 C_f/SiC 陶瓷基复合材料表面反应层。图 6 所示为在 Cu-Ti 钎料中加入相当于合成体积分数 30%TiC 的石墨粉所获得的连接层与 C_f/SiC 陶瓷基复合材料界面区域的放大背散射像。从界面区域放大照片可清晰地看到与连接层反应较弱的碳纤维发生明显的裸露,连接层钎料充分渗入复合材料间隙中,提高了界面结合强度。

加入适量的石墨粉,大部分均原位合成 TiC,分布在连接层 Cu-Ti 基底相中,形成的接头连接良好、完整致密。TiC 具有远低于金属的热膨胀系数,通过向金属钎料中引入 TiC 陶瓷相使钎料复合化,可降低连接层的热膨胀系数,从而形成由钛合金到 C_f/SiC 陶

瓷基复合材料热膨胀系数逐步降低的过渡层, 降低了接头的热应力, 并提高连接强度; 同时 TiC 的形成和分布将会产生颗粒强化和弥散强化作用, 有利于提高连接层强度和接头高温性能。

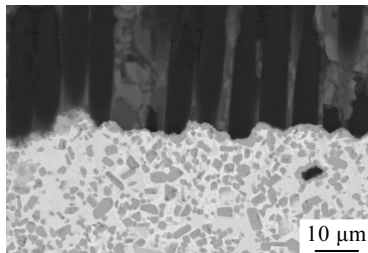


图 6 Cu-Ti-C 合成 30% (体积分数) TiC 连接层与复合材料界面区域放大像

Fig.6 Backscattered electron image of the interface between C_f/SiC composites and Cu-25Ti-C synthesized 30% (ϕ) TiC bonding layer

3 结 论

1) 在 Cu-Ti 粉末中加入适量的石墨粉, 反应复合-扩散连接 C_f/SiC 陶瓷基复合材料和钛合金, 钎料中的 Ti 和从石墨粉中扩散出来的 C 原位合成 TiC, 形成以 TiC 强化的连接良好的复合接头; 合成的 TiC 分布于 Cu-Ti 相中; TiC 的形成明显降低了接头的热应力。

2) 连接过程中, Ti 由钛合金扩散进入连接层, Cu 也有部分从连接层扩散进入钛合金, 形成了连接层与钛合金的界面扩散反应带, Ti 浓度在反应带中呈现梯度分布。

3) 钎料中石墨颗粒的 C 元素和液相连接层中 Ti 相互扩散, 形成了残余石墨颗粒周围的 TiC 反应层和连接层中 TiC 颗粒, 反应速率主要受 C 元素由石墨颗粒向液相连接层的扩散速率所控制。

参考文献 References

- [1] Lü Hong(吕 宏), Kang Zhijun(康志君), Chu Jianxin(楚建新) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2005, 26(1): 29
- [2] Liu Huijie(刘会杰), Li Zhuoran(李卓然), Feng Jicai(冯吉才) et al. *Welding & Joining*(焊接)[J], 1999(3): 7
- [3] Prakash P, Mohandas T, Dharma P R. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52: 1169
- [4] Lin Guobiao(林国标), Huang Jihua(黄继华), Mao Jianying(毛建英) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2005, 25(6): 24
- [5] Lin Guobiao(林国标), Huang Jihua(黄继华), Zhang Jiangang(张建国) et al. *Proceedings of 11th National conference on Welding(Vol.1)*(第十一次全国焊接学术会议论文集(第一册)) [C]. Shanghai: [s.n.], 2005: 26
- [6] Lin Guobiao(林国标), Huang Jihua(黄继华), Zhang Jiangang(张建国) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2005(10): 17
- [7] Guobiao Lin, Jihua Huang, Hong Zhang. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 189: 256
- [8] Lin Guobiao(林国标), Huang Jihua(黄继华), Zhang Jiangang(张建国) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(9): 1326

Microstructure of Reactive Composite Brazing Joints of C_f/SiC Composite to Ti-6Al-4V Alloy with Cu-Ti-C Filler Material

Ban Yonghua, Huang Jihua, Zhang Hua, Zhao Xingke, Zhang zhiyuan
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Using the mixed powders of Cu, Ti and graphite, C_f/SiC composite was brazed to Ti-6Al-4V alloy under vacuum condition. The joint microstructures were investigated by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry. The results showed that fine brazed joints of C_f/SiC composite/Ti alloy were acquired at 900~950 °C for 5~30 min using Cu-(15~30wt%)Ti with the addition of proper amount of graphite powder as brazing alloy. In-situ synthetic TiC which reduces the thermal stress significantly was obtained during vacuum brazing. TiC reaction layer around surplus graphite and TiC particles in the bonding layer was synthesized by interdiffusing of C element and Ti element in the liquid bonding layer. The reaction rate could be controlled by the diffusion rate of C element from graphite particles to liquid bonding layer.

Key words: C_f/SiC composite; Ti alloy; in-situ synthesizing TiC; reactive composite brazing

Biography: Ban Yonghua, Candidate for Master, School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334859, E-mail: banyh1982@163.com