

文章编号: 1000-324X(2006)06-1391-06

二维碳 / 碳化硅复合材料与铌合金的连接

熊江涛, 李京龙, 张赋升, 黄卫东

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘 要: 实现了二维 C/SiC 与 Nb 合金 NbHf10-1M 的可靠连接. 连接时将 Ti-Cu 核心中间层与 Cu 辅助中间层构成的叠层结构置于 C/SiC 与 Nb 合金之间, 并采用了固相扩散连接与瞬间液相扩散连接 (Transient liquid phase-diffusion bonding, TLP-DB) 相结合的连接方法. 结果表明: 辅助中间层厚度 $>0.72\text{mm}$ 时, 可以有效缓解接头热应力. 核心中间层在 TLP-DB 过程中形成的液相对 C/SiC 具有良好浸润性, 可渗入 C/SiC 基体, 并包裹位于核心中间层与 C/SiC 界面区域的 C 纤维. 接头剪切强度最高为 14.1MPa .

关 键 词: C/SiC; Nb 合金; 扩散连接

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A

1 引言

C/SiC 作为替代耐热合金的新一代战略性热结构材料, 具有密度低, 热强度保持率高以及高断裂韧性等优点, 在航空、航天、空天飞行器制造以及核能等领域具有广阔的应用前景^[1~5]. 然而, 要在现有的以金属为基础的制造领域中, 推广 C/SiC 的应用, 实现其与金属在机械、物理性能等方面的优势互补, 则必须实现 C/SiC 与金属的可靠连接. 然而, 两者在线膨胀系数上的巨大差异以及 C/SiC 的一定孔隙率使连接面临较大困难, 引起了各方研究的重视.

采用机械紧固方法尽管可以实现 C/SiC 与金属的连接^[6], 但其存在以下三方面不足. 第一, 连接结构或连接件增加了接头结构的复杂性、空间尺寸和重量. 第二, 无法保证接头的气密性. 第三, 螺栓等连接件的使用, 对 C/SiC 的结构强度损伤较大. 采用钎焊、扩散焊等方法, 尽管有可能实现结构简捷、轻质和气密性良好的接头, 但必须解决以下两个问题: 第一, 如何有效地缓解接头在连接过程中因热失配产生的巨大热应力^[7,8]; 第二, 如何使连接材料产生润湿 C/SiC 的液相, 以填充 C/SiC 一侧的孔隙 (形成于 C/SiC 制备过程中), 实现空间上致密、连续的接头. 童巧英等人^[9]采用 Ni 基合金作为中间层分别对二维、三维 C/SiC 与 Nb 进行了连接. 接头表征表明三维 C/SiC 与 Nb 连接情况较好, 但二维 C/SiC 与 Nb 接头在连接降温过程中便产生断裂. 产生断裂的原因是: 与三维 C/SiC 相比, 二维 C/SiC 的线膨胀系数更小^[9], 同时二维 C/SiC 层间结合强度较低, 对热应力更敏感. 所以较三维 C/SiC 而言, 二维 C/SiC 与金属连接难度更大. 也正是基于这一考虑, 1999 年, “层叠式陶瓷基复合材料与高温合金钎焊”被 NASA 明确纳入到其制定的小企业创新研究计划 (Small Business Innovation Research, SBIR) 中, 但具体研究结果未见文献报道^[10]. Kurumada 等人采用 Cu、Fe、Ag 箔材作为中间层对 C/C 与 Mo 进行了钎焊, 焊后接头未产生断裂, 但发现在中间层中有裂纹、微孔等缺陷存在^[8].

收稿日期: 2005-11-21, **收到修改稿日期:** 2006-03-13

基金项目: 航天科技创新基金

作者简介: 熊江涛 (1974-), 男, 博士研究生. E-mail: xjtao11@sina.com

为实现二维 C/SiC 与 Nb 合金的可靠连接, 并将接头短寿命 (300~1000s) 工作温度的目标定为 600~750°C. 本文提出了复合功能中间层扩散连接的概念及方法. 即采用 Ti-Cu-Cu 三层结构作为中间层, 在连接时利用核心中间层 (前两层 Ti-Cu) 共晶熔化产生的液相润湿并渗入 C/SiC, 以及辅助中间层 (第三层 Cu) 的低屈服强度与良好延展性缓解接头热应力的不同功能实现二维 C/SiC 与 Nb 合金的扩散连接.

2 实验

实验所用二维 C/SiC 由化学气相渗透工艺 (CVI) 制备, 孔隙率 16%, Nb 合金为 NbHf10-1M, 两者尺寸相同: 20mm×35mm×3mm. Ti、Cu 箔纯度分别为 99.2 wt% 与 99.95 wt%. 连接接头采用搭接结构, 搭接面积为 20mm×30mm, 接头界面与二维 C/SiC 编织面平行. Ti-Cu-Cu 三层结构形成的复合功能中间层置于二维 C/SiC 与 NbHf10-1M 之间. 三层结构中的前两层 Ti、Cu 构成核心中间层, 厚度分别为 0.08、0.12mm, 第三层 Cu 为辅助中间层, 由 0.12mm 厚的 Cu 箔叠加构成, 辅助中间层厚度为 0.12~0.84mm. 试件装卡时, 核心中间层中的 Ti 层与二维 C/SiC 接触, Cu 辅助中间层与 NbHf10-1M 接触. 装卡结构见图 1.

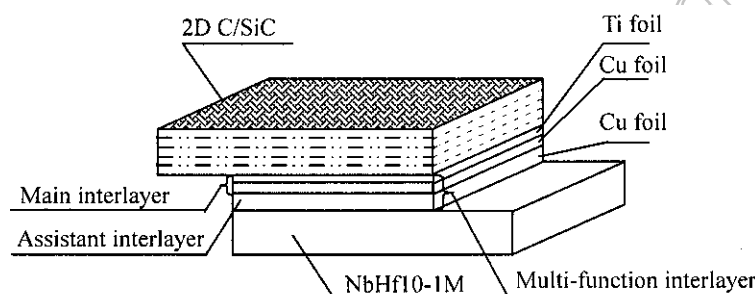


图 1 二维 C/SiC 与 NbHf10-1M 复合功能中间层扩散连接装卡结构

Fig. 1 Structure of assembled specimen of 2D C/SiC and NbHf10-1M with multi-function interlayer

连接过程分两个阶段, 第一阶段, 固相扩散连接: 真空度高于 3.2×10^{-3} Pa 后, 以 $3 \sim 8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度, 升温至 850°C , 而后施加 8MPa 连接压力, 并保温、保压 20min; 第二阶段, TLP-DB: 在 850°C 保温结束后, 将连接压力降低至 $0.01 \sim 0.05$ MPa, 同时以 $3 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度, 升温至 980°C , 并保温 8~120min. 980°C 保温结束后, 随炉冷却至室温.

3 结果和讨论

3.1 固相扩散连接与辅助中间层厚度的影响

(1) 固相扩散连接

连接过程的第一阶段为固相扩散连接. 由于这一阶段的保温温度 (850°C) 低于 Ti-Cu 共晶温度 (一为 875°C , Ti 含量 27at%; 另为 955°C , Ti 含量 57at%), 所以整个接头无液相产生. 实施固相扩散连接的目的是: 利用较大的焊接压力实现 Cu 辅助中间层与 NbHf10-1M 的可靠连接, 为 Cu 辅助中间层缓解接头热应力功能的发挥提供基本的结构保证. 由于 Cu 在 850°C 时具有较低的变形抗力与良好的延展性, 同时 Nb 具有较高的化学活性, 所以辅助中间层 Cu 与 NbHf10-1M 易于形成可靠连接, 图 2 所示的接头微观形貌可以证实这一判断: 在辅助中间层 Cu 与 NbHf10-1M 的界面上未发现微孔等未焊合缺陷.

(2) 辅助中间层厚度的影响

连接前辅助中间层厚度为 0.12~0.36mm 的各接头在出炉后, 产生断裂, 断裂面在核心中间层与 C/SiC 界面区域. 利用体式显微镜 (USFEN, SZ-B2/T2) 检查其余接头, 连接前辅助中间层厚度为 0.48 与 0.6mm 的接头界面区域出现细小裂纹, 裂纹位置在核心中间层与 C/SiC 界面附近; 连接前辅助中间层厚度为 0.72 与 0.84mm 的接头, 连接情况良好.

由此可见, Cu 辅助中间层厚度的增加有利于接头热应力的缓解.

3.2 TLP-DB保温时间的影响

连接过程的第二阶段为 TLP-DB 阶段, 目的是实现核心中间层与 C/SiC 的连接. 由于 TLP-DB 的保温温度为 980°C, 高于 Ti-Cu 共晶温度. 所以在 TLP-DB 保温过程中, 核心中间层的 Ti、Cu 之间将产生接触熔化并形成 Ti-Cu 液相层. 部分液相在毛细作用下, 通过 C/SiC 待连接表面开放孔隙渗入 C/SiC 基体. 渗入液相和残留 Ti-Cu 液相层, 随等温凝固与降温凝固过程转变成固相, 形成核心中间层与 C/SiC 界面区.

由于在焊后接头的 Cu 辅助中间层与 NbHf10-1M 界面上未发现微孔等未焊合特征, 特别是, 当辅助中间层较薄时, 焊后接头均沿核心中间层与 C/SiC 界面断裂, 所以可以判断接头的薄弱区在 Ti-Cu 核心中间层与 C/SiC 界面及其附近区域. 因此 TLP-DB 阶段是决定接头整体性能的关键环节. 而当 TLP-DB 保温温度一定时, 保温时间是最主要的影响因素.

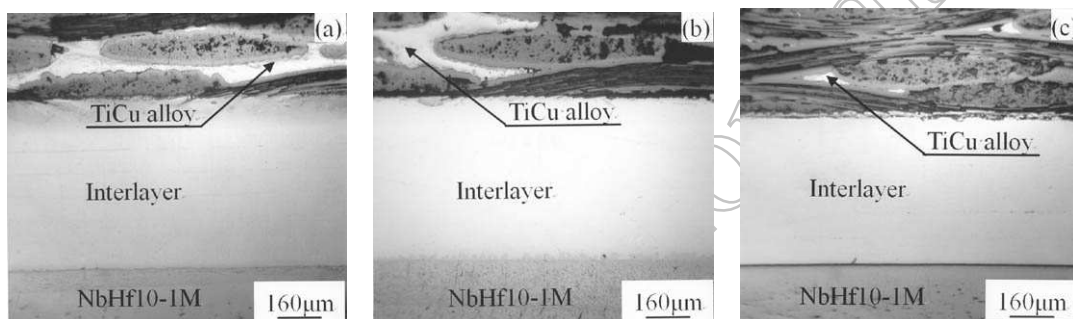


图 2 辅助中间层厚度 0.84mm 接头对应 (a)30min, (b)60min 及 (c)90min TLP-DB 保温时间的微观形貌

Fig. 2 Micrographs of the joining interfaces of specimens with 0.84mm assistant interlayer joined at 850°C for 20min and at 980°C for (a) 30min, (b) 60min, (c) 90min

辅助中间层厚度为 0.84mm, TLP-DB 分别保温 30、60 与 90min 接头的微观形貌如图 2 所示. 从图 2 中可知: 在各接头的核心中间层与 C/SiC 界面区域, 无微裂纹或微孔等缺陷存在, 连接良好. 这表明 Cu 辅助中间层起到了较好的热应力缓解效果. 各接头的 C/SiC 内部均有亮色金属出现, 电子探针 (EPMA, JXA-8100) 波谱 (WDS) 分析表明其为原子比 28:72 的 Ti-Cu 合金. 这一现象表明, 核心中间层在 TLP-DB 阶段形成的 Ti-Cu 液相对 C/SiC 具有良好的润湿性, 进而能够顺利渗入 C/SiC 基体. 冷却后, 渗入 C/SiC 基体与残留在核心中间层区域的 Ti-Cu 液相转变为固相, 在核心中间层与 C/SiC 界面两侧形成“钉扎”结构, 有利于接头连接强度的提高. Ti-Cu 液相良好的润湿性源于液相中的活性元素 Ti 能够与 SiC 产生化学反应, 从而有效降低了 Ti-Cu 液相与 C/SiC 之间的界面能. 连接前, 三个接头的中间层总厚度均为 1.04mm, 但连接后, 各中间层均有所减薄, 且减薄量随 TLP-DB 保温时间的延长而增加. 这是由于 TLP-DB 阶段产生的 Ti-Cu 液相在表面张力的作用下, 十几分钟内便可充满 C/SiC 内除闭合孔隙外的所有相连孔隙. 因此在 TLP-DB 保温 30min 后, 继续增加保温时间并不能使 Ti-Cu 液相渗入 C/SiC 基体的深度进一步增加, 反而因 C/SiC 内部存在连通接头界面与 C/SiC 侧面的 (无压力的自由表面) 贯穿孔隙, 接头中的 Ti-Cu 液相在表面张力与连接压力 (垂直于接头界面) 的共同作用下, 不断渗到 C/SiC 侧面等自由表面上. 这一“自由表面吸附”机制使接头中的 Ti-Cu 液相层逐渐减薄. 中间层总厚度也将随 TLP-DB

保温的增加而逐渐减小. 上述分析可以从图 3 中得到证实: 当 TLP-DB 保温时间由 30min 增加至 90min 时, 中间层中含 Ti 区域 (残留 Ti-Cu 液相层) 的厚度由约 $80\mu\text{m}$ 减小至约 $20\mu\text{m}$.

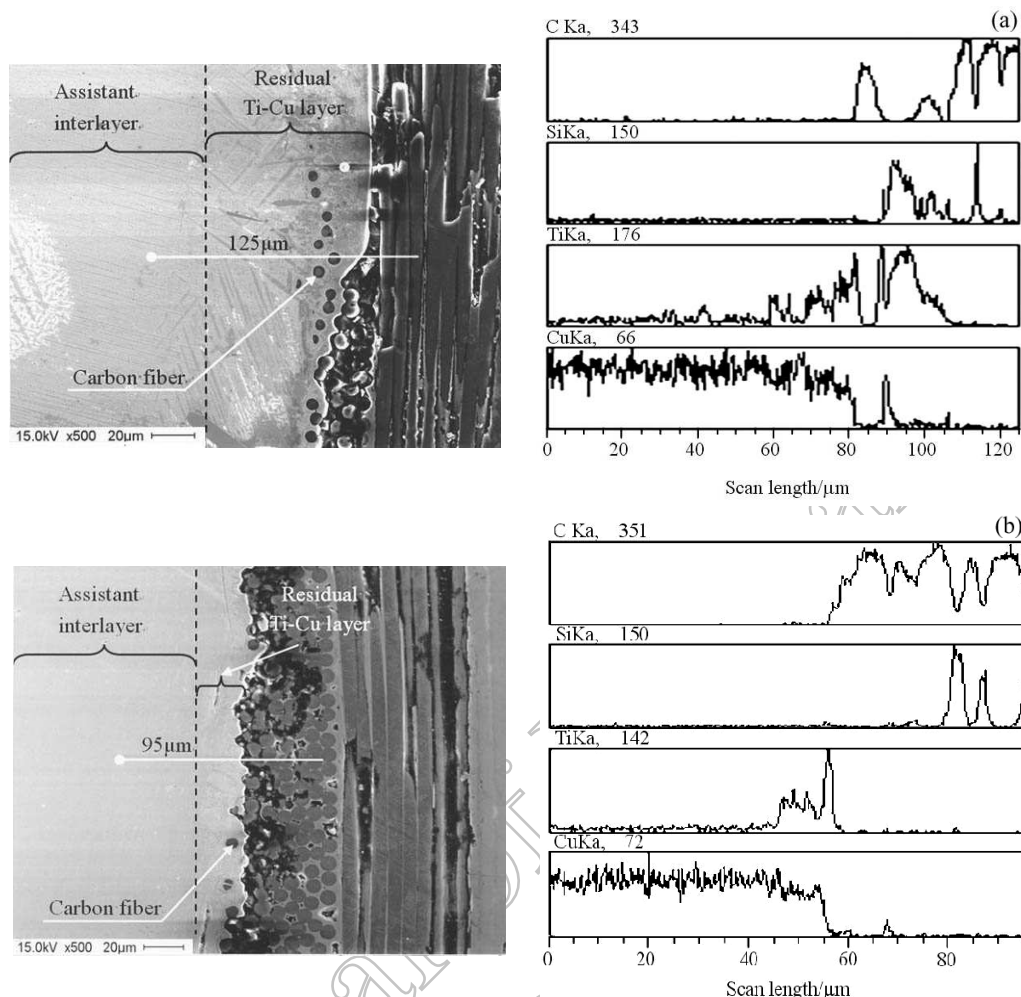


图 3 辅助中间层厚度 0.84mm 接头对应 (a)30min 及 (b)90min TLP-DB 保温时间的 SEM 形貌与成分分布

Fig. 3 SEM micrographs and EDS concentration profiles of interfaces between joining material and C/SiC of specimens with 0.84mm assistant interlayer joined at 850°C for 20min and at 980°C for (a) 30min, (b) 90min

图 3 为辅助中间层厚度为 0.84mm 且 TLP-DB 保温时间分别为 30、90min 的接头中的中间层与 C/SiC 界面的 SEM 形貌与成分分布, 图中所示截面垂直于接头界面. 图 3 表明, 与保温 90min 的接头相比, 保温 30min 的接头中, 残留 Ti-Cu 层内包裹着更多的 C 纤维. 产生这一现象的原因可能与上述“自由表面吸附”机制有关: 对保温 30min 的接头而言, “自由表面吸附”机制作用的时间较短, 接头中含有较厚的残留 Ti-Cu 液相层, 因此空间上允许较多的裸露于 C/SiC 待连接表面的 C 纤维包裹于 Ti-Cu 液相之中. 然而, 当保温时间增至 90min 时, 在长时间“自由表面吸附”的作用下, 接头中的残留 Ti-Cu 液相层已趋于“枯竭”, 甚至部分原本包裹在 C 纤维周围的液相也被“吸附”到 C/SiC 自由表面上, 导致被包裹 C 纤维数量减少. 由于被包裹的 C 纤维“根植”于 C/SiC 内部, 且具有较好的强度与韧

性, 因此其数量的减少有可能降低接头的连接强度. 需要指出的是: 尽管图 3 所示两截面均垂直于接头界面, 但不能保证两截面与 C/SiC 内的 C 纤维编织体具有相同的空间关系, 所以目前尚不能排除, 被包裹 C 纤维数的上述差异是由于截面位置不同引起的这一可能.

3.3 接头的连接强度及断面形貌

不同辅助中间层厚度, 且 TLP-DB 阶段保温不同时间的接头的压剪强度如图 4 所示. 图 4 表明, 在保温的初始阶段, 剪切强度随保温时间的增加而增大, 并在保温 30min 时达到最大值 14.1MPa. 这一现象的产生, 一方面是由于: 紧贴着 C/SiC 的 Ti 箔需要数分钟才能通过 Ti-Cu 接触熔化完全转变为液相, 同时 Ti-Cu 液相合金渗透整个 C/SiC 基体也需要数分钟, 因此, TLP-DB 保温初始阶段, Ti-Cu 液相渗入 C/SiC 深度与广度随时间增加而增加, “钉扎”效应也随之增强; 另一方面是由于, Ti-Cu 液相与 C/SiC 的化学反应. 实验发现: Ti-Cu

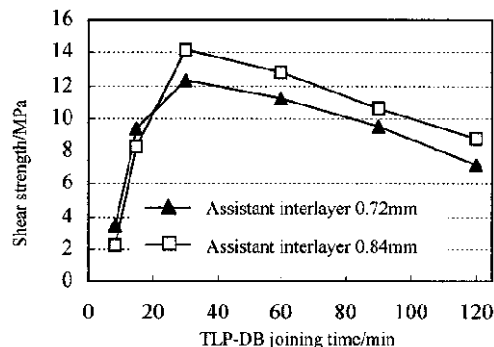


图 4 TLP-DB 保温时间对含不同辅助中间层厚度接头的剪切强度的影响

Fig. 4 Relation between TLP-DB joining time and shear strength of joints with different thickness of assistant interlayer

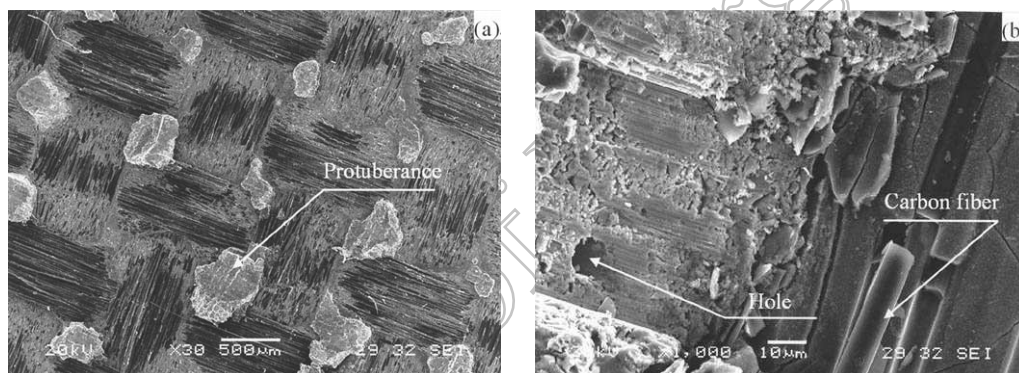


图 5 中间层厚度 0.84mm 且连接参数为 850°C、20min 和 980°C、30min 接头剪切后 NbHf10-1M 一侧的断面 (a) 宏观及 (b) 微观形貌

Fig. 5 Fracture surface morphologies of metal side of the shear test specimens with 0.84mm assistant interlayer joined at 850°C for 20min and at 980°C for 30min (a) macro region, and (b) micro region

液相在保温开始后的十几分钟内, 便可充满 C/SiC 内除闭合孔隙外的所有相连孔隙. 所以, 从保温十几分钟至 30min, 这一段剪切强度的增加更多的应归因于 Ti-Cu 液相与 C/SiC 的反应, 即 Ti-Cu 液相中的 Ti 与 C/SiC 中的 SiC 涂层反应生成 TiC 与 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_X^{[11,12]}$. 这些反应将在 Ti-Cu “钉扎”结构与 C/SiC 之间产生化学键合, 增强连接强度. 但是, 若保温时间过长, 则将有过多的 TiC、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_X$ 等脆性相产物聚集于中间层与 C/SiC 之间, 削弱接头连接强度. 所以, 从图 4 中还可发现, 保温 >30min 后, 接头的剪切强度逐渐减小. 此阶段剪切强度减小的另一个可能原因是“自由表面吸附”机制使残留 Ti-Cu 层包裹的 C 纤维的数量逐渐减少, 接头连接强度也随之受到影响. 从图 4 中, 可以看出辅助中间层 0.84mm 的接头的剪切强度总体上高于辅助中间层 0.72mm 的接头. 这现象与“辅助中间层厚度的影响”一节的分析结论相吻合, 即辅助中间层厚度的增加有利于接头热应力的缓解.

剪切试验将试件分成两部分: 一部分为 NbHf10-1M, 其表面覆盖着中间层 (核心和辅助

中间层). 另一部分为 C/SiC, 其表面个别区域粘连有中间层金属. 辅助中间层厚度为 0.84mm, 且 TLP-DB 保温 30min 的接头剪切后, NbHf10-1M 一侧的断面形貌如图 5 所示. 在图 5(a) 中可见, 在断面上分布有周期性排列的不规则突起. 这些突起与二维 C/SiC 表面形貌相吻合, 是由残留 Ti-Cu 层与 C/SiC 界面区域的“钉扎”结构断裂形成. 从图 5(b) 中可以观察到 NbHf10-1M 断面上粘连的 C 纤维以及由 C 纤维拔出所造成的微孔. 图 5 所示的断面形貌表明接头的连接强度较高.

4 结论

1. Cu 辅助中间层与 NbHf10-1M 可形成良好的固相扩散焊界面, 同时辅助中间层缓解接头热应力的效果也随其厚度的增加而改善, 当厚度大于 0.72mm 时, 接头不会因热应力而开裂.

2. Ti-Cu 核中间层在 TLP-DB 过程中形成的液相合金对 C/SiC 具有良好的浸润性, 可渗入 C/SiC 基体, 形成“钉扎”结构; 同时 Ti-Cu 液相可包裹 C/SiC 待连接面的 C 纤维. 此两点均有利于接头连接强度的提高.

3. Ti-Cu 核中间层加 Cu 辅助中间层的叠层结构可以实现 NbHf10-1M 与二维 C/SiC 的可靠连接. 其中在第一阶段为 850°C、6MPa、40min 及第二阶段为 980°C、0.05~0.01MPa、30min 的参数条件下接头剪切强度达到最大值: 14.1MPa.

参考文献

- [1] Naslain R. *Composites Science and Technology*, 2004, **64**: 155-170.
- [2] Besmann T M, Sheldon B W, Lowden R A. *Science*, 1991, **253**: 1104-1109.
- [3] Ishikawa T, Kajii S, Matsanaga K, *et al.* *Science*, 1998, **282**: 1295-1297.
- [4] Xu Y D, Cheng L F, Zhang L T, *et al.* *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, **300**: 196-201.
- [5] 肖 鹏, 许永东, 张立同, 等 (XIAO Peng, *et al.*) 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(5): 903-908.
- [6] Wulz H G, Stark H, Trabandt U. AIAA-2000-2435: 1-9.
- [7] Kurumada A, McEnaney B, Oku T, *et al.* *J. Nucl. Mater.*, 1996, **240**: 43-50.
- [8] Kurumada A, Oku T, Imamura Y, *et al.* *J. Nucl. Mater.*, 1998, **258-263**: 821-827.
- [9] 童巧英, 成来飞, 张立同. 航空材料学报, 2004, **24**(1): 53-56.
- [10] NASA 1999 SBIR Phase I Proposal Number: 99-1 03.07-4242.
- [11] Gorsse S, Petitcorps Y L. *Composites Part A*, 1998, **29**: 1221-1227.
- [12] Liu H J, Feng J C, Qian Y Y. *Scripta Mater.*, 2000, **43**: 49-53.

Joining of 2D C/SiC Composites with Niobium Alloy

XIONG Jiang-Tao, LI Jing-Long, ZHANG Fu-Sheng, HUANG Wei-Dong
(School of Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: 2D C/SiC and niobium alloy NbHf10-1M were successfully joined. The joining material, posited between 2D C/SiC and NbHf10-1M, was a lamination formed by a main interlayer of Ti-Cu and an assistant interlayer of Cu. The joining process consisted of solid diffusion bonding and transient liquid phase diffusion bonding (TLP-DB). The study shows that the increase of the thickness of assistant interlayer Cu can decrease the thermal stress in joint. The Ti-Cu liquid alloy formed in TLP-DB process, has good wettability with C/SiC and easily infiltrates into C/SiC and wraps the C fibers on the joining surface. The highest shear stress of joint is 14.1 MPa.

Key words C/SiC composites; niobium alloy; joining