

C_f/C 复合材料与纯铜的胶接辅助钎焊连接

赵磊 侯金保 李晓红

(航空工业北京航空制造工程研究所, 北京 100024)

摘要 采用胶接辅助钎焊方法,以 TiH_2 粉为活性元素源,环氧树脂为粘性载体,Ag-Cu 共晶合金为钎料,Cu 箔为应力缓冲层材料,实现了 C_f/C 复合材料与纯铜的钎焊连接,结果表明,接头界面处产生 TiC , $TiCu$, $Ag(s,s)$, $Cu(s,s)$ 等反应产物,其结构可表示为 $(C_f/C)/TiC + Ag(s,s) + Cu(s,s) + TiCu/Cu$ 。通过钎焊工艺试验得出,在 930 °C 保温 25 min 钎焊条件下接头的抗剪强度达到最大值 30 MPa。

关键词: C_f/C 复合材料 Cu 钎焊

中图分类号: TG454

0 序言

在航空及原子能工业领域, C_f/C 复合材料与 Cu 的连接结构得到广泛应用,如航空发动机刹车系统及热核反应堆第一道屏蔽防护系统^[1-2]。因此,两种材料间的连接问题成为其相关构件应用中需要解决一个关键技术环节。当前, C_f/C 复合材料的焊接应用以钎焊技术为主^[3-5],有关 C_f/C 复合材料与 Cu 的钎焊研究已有较多报道,其中 Milena Salvo 等人^[6]通过对 C_f/C 复合材料表面金属化的方式改善复合材料的焊接性和力学性能,P. Appendino 等人^[7]则通过 70Ti-45Cu-45Ni 在高温钎焊过程中对复合材料碳纤维间隙充分浸渗和反应,产生钉扎效应而获得高强度连接接头。

C_f/C 复合材料与 Cu 实现致密、可靠冶金连接,主要依靠钎料在接头处尤其是 C_f/C 侧的界面反应。此外,由于复合材料相对疏松的结构特点,实现钎料冶金层对复合材料内部的充分浸渗和反应润湿,对接头的连接性能十分有利^[7-8]。笔者曾采用胶接辅助钎焊的方法进行了其他陶瓷基复合材料与金属材料的钎焊连接^[8],获得了具有局部增强作用的钎焊接头。为探索 C_f/C 复合材料与 Cu 的钎焊工艺,文中采用胶接辅助钎焊方法对两种材料进行了钎焊研究。

1 试验材料及方法

试验用 C_f/C 复合材料为 2 维编织结构的复合材料,其沿纤维编织方向的抗剪强度为 21 MPa。采用线切割的方式将 C_f/C 复合材料加工成 5 mm × 5 mm × 5

mm 的试块。采用线切割的方式将试验用纯铜加工成 15 mm × 5 mm × 3 mm 的试片。选用 500 ~ 1 500 号水砂纸对上述两种试件的待焊表面进行逐级打磨,并在丙酮中进行超声清洗,酒精风干。

依照文献[7]中的试验方法,以 TiH_2 粉(粒度为 60 μm)为活性元素 Ti 源,环氧树脂为粘性胶体,制备钎焊用活性胶体,并均匀涂敷在 C_f/C 复合材料和纯铜的待焊表面,其中的复合材料待焊表面平行于碳纤维编织方向。

选用厚度为 100 μm 的 Ag-Cu 共晶箔作为钎料,厚度为 50 μm 的纯 Cu 箔作为应力缓冲层。已知环氧树脂胶体在 500 °C 既已基本热解完全^[9],其热解固体残留物主要为碳颗粒(在胶体中的质量分数为 3%)。按照 $(C_f/C \text{ 复合材料})/\text{活性胶}/\text{Ag-Cu}/\text{Cu}/\text{纯 Cu}$ 的结构进行装配,置于真空钎焊炉中进行焊接试验。钎焊工艺设置如下:在室温状态下以 30 °C/min 升温至 700 °C,保温 5 min,随后以 5 °C/min 升温至钎焊温度,待保温时间结束后以 5 °C/min 降温至室温。钎焊试验温度和保温时间分别为 830 °C, 880 °C, 930 °C, 980 °C 及 5 min, 15 min, 25 min, 35 min。

通过 JSM-7001F 扫描电子显微镜对接头的界面组织进行观察,并通过配备的能谱仪 JXA-8600(EDS)进行界面化学组成分析。采用 Instron-1186 电子材料试验机对 $(C_f/C)/Cu$ 钎焊接头进行剪切性能测试。

2 结果及分析

2.1 接头的界面组织分析

由钎焊工艺可以得出,在钎焊加热过程中 TiH_2 粉分解产生的高纯 Ti 将于环氧树脂的热解产物碳、 C_f/C

收稿日期: 2017-06-21

复合材料的表面碳纤维发生界面反应:



已有文献[10]指出反应(1)在450℃以上温度条件下即可发生。在文中所采用的钎焊温度条件下,反应(2)的吉布斯自由能如图1所示。

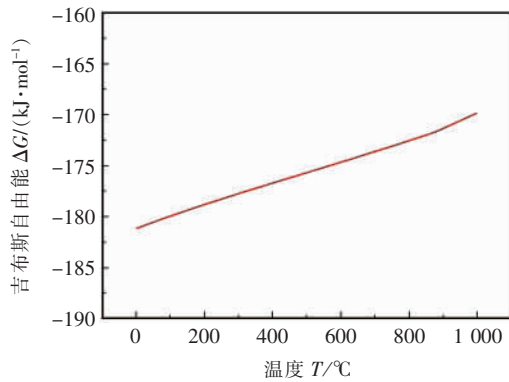
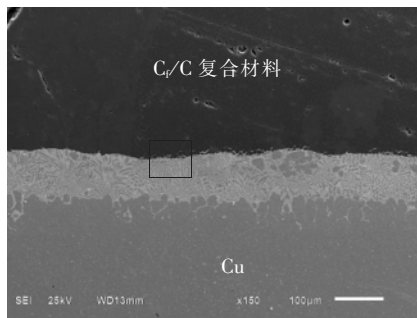
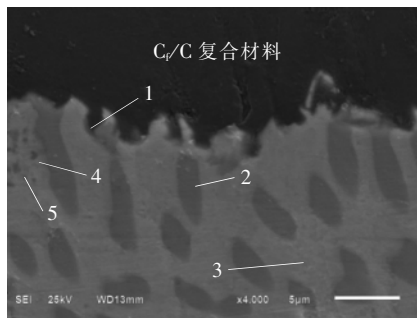


图1 不同温度条件下TiC的生成吉布斯自由能

图2所示为C_f/C复合材料与纯铜钎焊接头的典型界面形貌。由图2a可以看出,接头界面致密,钎料已经对C_f/C复合材料的表面碳纤维完全浸润和包覆,同时在铜侧的界面结合紧密,形成了冶金固溶连接。在C_f/C复合材料的表面碳纤维与冶金层界面处存在一个厚度约0.5 μm的灰色反应层(图2b中的1所示



(a) 接头界面



(b) 局部形貌

图2 C_f/C与纯铜钎焊接头界面(880℃,15 min)

位置),整个接头界面主要由C_f/C复合材料表面的灰色反应层、灰色的块状相、灰白色的基底相和少量细小深灰色斑点相组成(图2b)。

为确定界面的物相组成,先对接头界面层进行XRD分析,结果如图3所示。

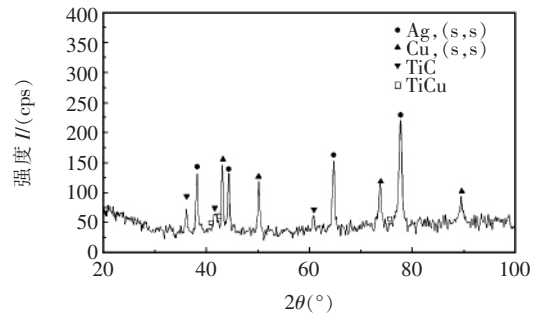


图3 接头界面XRD结果

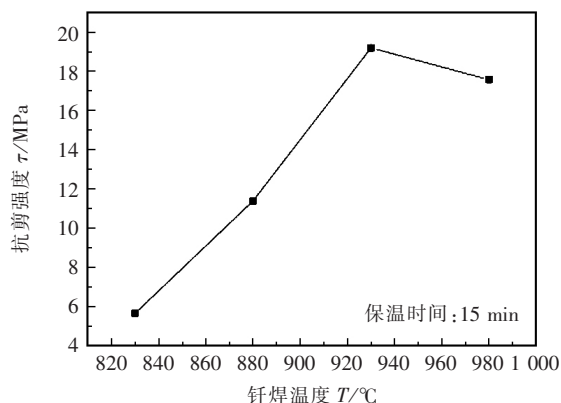
结合界面层各部位的EDS分析(表1)可以看出,接头界面中共有TiC、TiCu、Ag(s,s)和Cu(s,s)4种界面反应产物生成。在C_f/C复合材料的表面,沿碳纤维包覆的灰色反应层主要由Ti和C两种元素组成,根据前面的热力学分析结果和C-Ti相图,可推断碳纤维表面的反应层为TiC;接头界面中块状灰色相(图2b中的2)和灰白色相(图2b中的3)分别由Cu、Ag元素构成,由相图可以得出两相分别为Cu(s,s)和Ag(s,s);在灰白色相上弥散分布的深灰色斑点相(图2b中的4,5)主要由Cu、Ti构成,两元素的原子数比分别约为2:1和1:1,根据XRD结果、Cu-Ti二元相图和文献[9]可以推断深灰色斑点相主要为TiCu,“4”为TiCu+Cu(s,s),“5”为TiCu或TiC+Cu(s,s)。根据上述分析,C_f/C复合材料与纯铜钎焊接头的界面组织结构可表示为:(C_f/C)/TiC+Ag(s,s)+Cu(s,s)+TiCu/Cu。

表1 (C_f/C)/Cu钎焊接头的界面组织能谱分析

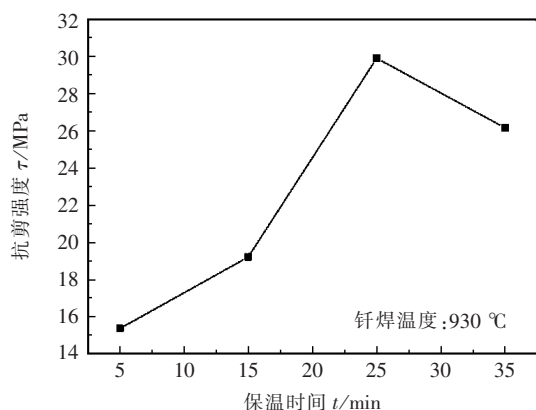
位置	原子分数(%)				可能相
	C	Ag	Cu	Ti	
1	88.27	1.40	0.86	9.47	TiC
2	—	4.04	89.14	6.82	Cu(s,s)
3	—	82.99	8.71	8.31	Ag(s,s)
4	—	8.57	58.62	32.81	TiCu+Cu(s,s)
5	39.65	9.66	27.57	23.12	TiCu

2.2 接头的力学性能分析

不同钎焊温度和保温时间条件下(C_f/C)/Cu接头的抗剪强度如图4所示。其中性能数据为每个钎焊工艺条件下3个接头力学性能的数学平均值。



(a) 不同钎焊温度对应接头的强度



(b) 不同保温时间对应接头的强度

图4 不同钎焊工艺条件下 $(\text{C}_f/\text{C})/\text{Cu}$ 接头抗剪强度

由图4可以看出,随着钎焊温度的升高或保温时间的延长,接头的抗剪强度呈现抛物线变化趋势,当钎焊温度为 930°C ,保温时间为 25 min 时,接头抗剪强度达到最大值 30 MPa 。根据前面所述接头界面组织分析可以得出, C_f/C 复合材料表面碳纤维侧的 TiC 反应层实现了 C_f/C 复合材料与铜及钎料冶金层的致密连接。根据化学反应动力学理论, $(\text{C}_f/\text{C})/\text{Cu}$ 接头力学性能变化规律,可能由以下因素导致。第一,在钎焊温度较低或保温时间较短条件下,碳纤维表面由于反应不充分将会不产生致密的 TiC 反应层,从而降低了接头的连接质量;第二,当钎焊温度过高或保温时间过长时,复合材料侧碳纤维表面的界面反应充分,产生较厚的 TiC 反应层,由于 TiC 为脆硬的化合物相^[11],根据复合材料钎焊界面反应层的影响规律^[12],由脆硬化合物层构成的反应层厚度过渡增加必然不利于接头的稳定性和抗剪强度的提高。可见, C_f/C 复合材料侧碳纤维表面的 TiC 生成量对钎焊接头的连接质量具有重要影响。

3 结论

(1) 以 TiH_2 粉和环氧树脂的混合物为活性胶体,

Ag-Cu 共晶箔和 Cu 箔为钎料和中间层,采用胶接辅助钎焊工艺实现了 C_f/C 复合材料与纯铜的钎焊连接。接头界面中产生了 TiC , TiCu , $\text{Ag}(\text{s}, \text{s})$ 及 $\text{Cu}(\text{s}, \text{s})$ 4 种反应产物,其界面组织结构为: $(\text{C}_f/\text{C} \text{ 复合材料})/\text{TiC} + \text{Ag}(\text{s}, \text{s}) + \text{Cu}(\text{s}, \text{s}) + \text{TiCu}/\text{Cu}$ 。

(2) 当钎焊温度为 930°C ,保温时间为 25 min 时, $(\text{C}_f/\text{C})/\text{Cu}$ 钎焊接头的抗剪强度达到最大值 30 MPa 。接头界面层碳纤维表面的 TiC 生成量是接头连接质量的一个重要影响因素。

参考文献

- [1] 苏君明,杨军,肖志超,等. C/C 复合材料飞机刹车盘的结构与性能[J]. 新型炭材料,2006,21(1): 81-89.
- [2] 兰逢涛,李克智,李贺军,等. 国内外碳/碳复合材料连接研究进展[J]. 材料导报,2009,23(4): 9-11.
- [3] 邱东,毕建勋,毛建英. C/C 复合材料焊接研究现状[J]. 焊接,2017(4): 39-44.
- [4] 李辉,耿浩然,陈广立,等. 铜基钎料钎焊碳/碳复合材料的组织及强度[J]. 焊接,2008,(1): 42-45.
- [5] 熊华平,毛唯,陈波,等. 陶瓷及陶瓷基复合材料高温钎料的研究现状与进展[J]. 焊接,2008(11): 19-23.
- [6] Salvo M, Casalegno V, Rizzo S, et al. One-step brazing process to join CFC composites to copper and copper alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008,374(1-2): 69-74.
- [7] Appendino P, Casalegno V, Ferraris M. Direct joining of CFC to copper[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004,329(1): 1563-1566.
- [8] 赵磊,张丽霞,田晓羽,等. 石英纤维复合材料与因瓦合金的活性胶辅助钎焊连接[J]. 焊接学报,2010,31(6): 49-52.
- [9] 赵磊. $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料与 Invar 合金的钎焊接头界面结构及形成机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文,2010.
- [10] 王颖. Al_2O_3 陶瓷的活性金属化及与 5A05 铝合金扩散钎焊机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文,2009.
- [11] 王焕荣,叶以富,闵光辉,等. TiC 价电子结构及其性质分析[J]. 科学通报,2001,46(3): 215-218.
- [12] 秦优琼. C/C 复合材料与 TC4 钎焊接头组织及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文,2007.

作者简介: 赵磊,1980 年出生,工学博士,高级工程师。主要从事新材料的焊接工艺及应用技术研究,已发表学术论文十余篇。