

# 界面结构对 C/C 复合材料与 CuCrZr 合金钎焊接头性能的影响

余春<sup>1</sup> 沈元勋<sup>1</sup> 李正林<sup>2</sup> 郝传勇<sup>2</sup> 张劲松<sup>2</sup>

(1. 郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001; 2. 中国科学院金属研究所 沈阳先进材料研究发展中心, 沈阳 110016)

**摘要** 以 Cu-3.5Si 钎料活性钎焊法制备了 C/C-CuCrZr 接头, 采用铜为中间层, 通过对“C”焊接面进行激光毛化处理构建“指接结构”连接界面, 考察了界面结构和中间层厚度对接头力学性能和抗热震性能影响。结果表明, 采用铜中间层和“指接结构”连接界面表现出明显的增强增韧作用。接头强度达到 79 MPa, 450 °C, 50 次热震后接头界面基本完整, 抗热震性能优异。铜中间层有效缓解接头残余应力, 指接结构在钎焊界面形成的钎料针起到了显著的钉扎作用, 同时也增大了接头连接面积, 提高了接头强度和抗热震性能。

**关键词:** C/C 复合材料 CuCrZr 合金 钎焊 界面结构 性能

**中图分类号:** TG454

## 0 序 言

ITER 装置偏滤器制造过程中的重要部件即为碳/碳复合材料(C/C)与热沉 CuCrZr 合金的连接<sup>[1-3]</sup>。C/C-CuCrZr 连接件运行过程中承受周期性高热流冲击、机械载荷和中子轰击, 对连接件的寿命和可靠性提出了非常苛刻的要求, 因此必须保证具有较高的连接强度和抗热震性能<sup>[2-3]</sup>。然而, C/C 与 CuCrZr 存在明显的物理化学属性差异, 尤其是较大的热膨胀系数差异( $\alpha_{C/C} = 0 \sim 2 \times 10^{-6} / K$ ,  $\alpha_{CuCrZr} = 16 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-6} / K$ ) 导致接头产生的残余应力必将损伤连接强度。因此, C/C-CuCrZr 连接件制造的关键技术问题在于如何有效缓解接头残余应力。目前报道的 C/C 与 CuCrZr 的连接方法中, 活性金属铸造法(Active metal casting, AMC)<sup>[4]</sup>、金属化法<sup>[5-6]</sup>和钎焊法<sup>[7-9]</sup>均采用活性元素(Ti, Cr)提高液态金属在 C/C 表面的润湿性进而实现 C/C 界面的冶金结合, 但针对界面结构对接头性能影响的相关研究较少。

文献[10-11]中报道了一种以铜为中间层, 预先对 C/C 焊接面进行激光毛化处理, 采用 Cu-3.5Si 钎料

活性钎焊制备 C/C-CuCrZr 接头的连接方法, 通过引入中间层和“指接结构”界面协同作用机制, 接头表现出优异的力学性能和抗热震性能。但这种协同作用的界面结构对接头性能影响机制尚不清楚。文中通过考察不同厚度中间层与“指接结构”界面结构在单一或协同作用机制下接头室温力学性能、热震试验后力学性能以及接头断裂模式演变, 分析研究界面结构对 C/C-CuCrZr 性能的影响机制。

## 1 试验方法

试验采用 2-D C/C 复合材料, 表面设计为两种形态: ①钎焊面为平面; ②钎焊面采用激光技术进行打孔处理。中间层为无氧纯铜, 加工成 0.5 mm, 1 mm, 2 mm 厚度的薄片使用。试验钎料为 Cu-3.5Si 合金, 厚度为 250 μm。试验采用活性元素为 TiH 粉末。试验所用样品尺寸以及接头钎焊工艺与文献[11]相同。

将 C/C-CuCrZr 钎焊接头沿垂直于界面方向切割、镶嵌后研磨、抛光, 采用日立扫描电子显微镜观察接头界面组织形貌和断口形貌, 采用日本理学 X 射线衍射仪分析界面反应产物的相组成, 采用 Instron 5582 型材料试验机对接头室温和热震试验后强度进行测试, 加载速度 1 mm/min。接头抗热震性能试验在马弗炉中进行, 炉温保持 450 °C 恒温, 将样品直接放炉内保温 10 min 后快速取出投入 20 °C 水中水淬急冷, 完成后取出吹干。

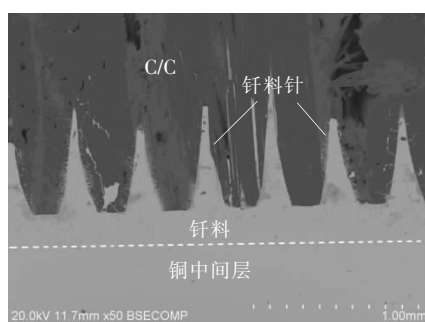
收稿日期: 2017-10-22

基金项目: “高档数控机床与基础制造装备”科技重大专项课题(2014ZX040011131); 国家国际科技合作计划项目(2015DFA50470)。

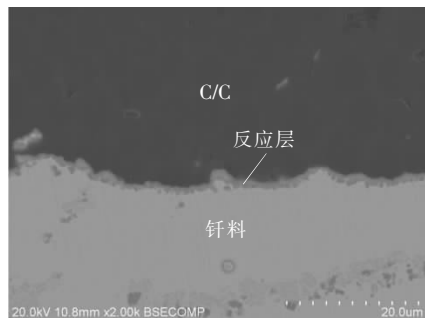
## 2 结果与讨论

### 2.1 接头界面形貌

图1为采用不同表面形态C/C制备的C/C-Cu接头界面形貌。图1a为毛化C/C钎焊接头界面形貌,可以看出,钎料在C/C和Cu基体均表现出较好的润湿性,激光孔针内钎料填充饱满,无裂纹、气孔等缺陷。图1b为平面C/C钎焊接头界面形貌,可以看出钎焊界面形成一层1~5 μm厚度的连续致密的反应层,物相为TiC, SiC和Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>,反应层的生成使得C/C与钎料之间形成完好的冶金结合<sup>[11]</sup>。



(a) 毛化接头



(b) 平面接头

图1 C/C-Cu接头界面形貌

### 2.2 接头力学性能

图2给出了不同界面结构机制接头室温剪切强度。可以看出,采用Cu-3.5Si钎料钎焊激光毛化C/C接头剪切强度均高于50 MPa。中间层为2 mm厚度时,接头强度达到79 MPa,高于平面C/C接头强度44 MPa,表明在同样厚度中间层情况下“指接结构”的增强作用大于中间层。在采用“指接结构”情况下,接头强度随中间层厚度增加呈现上升趋势,表明采用适当厚度中间层可以提高接头强度。中间层厚度选用最佳范围在1~2 mm。

### 2.3 接头抗热震性能

接头单次热震试验后采用光学显微镜对接头钎焊

界面尤其是外表面边角区C/C钎焊界面进行观察发现界面结构对接头抗热震性能影响显著。采用“指接结构”接头,中间层厚度在0.5~2 mm时,50次热震后接头基本完好,界面没有观察到明显裂纹或剥落等现象,接头界面形貌如图3a所示。在不采用中间层情况下,热震后接头界面出现裂纹,针孔内C/C与钎料界面也出现开裂。平面C/C接头经过12次热震后,接头外表面边角处C/C钎焊界面即出现裂纹,20次热震后裂纹迅速扩展,外表面钎焊界面完全开裂,C/C与钎料界面反应层已经明显破碎,如图3b所示。Missirlian等人<sup>[12]</sup>发现AMC法制备的CC-Cu接头经过10 MW/m<sup>2</sup>、1 000次高热流试验后界面也出现类似的损坏,C/C与

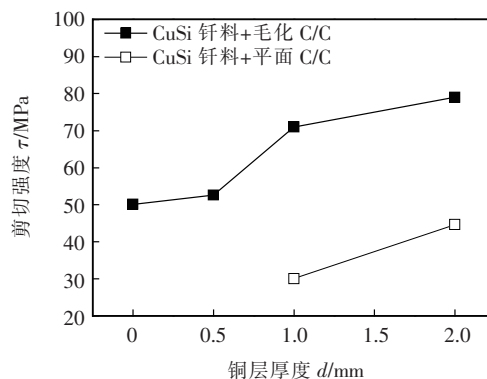
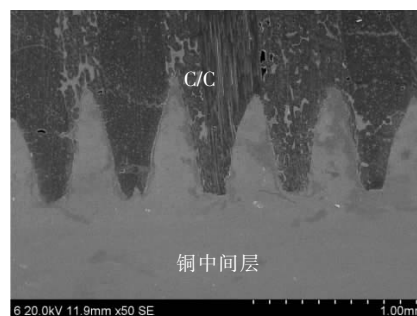
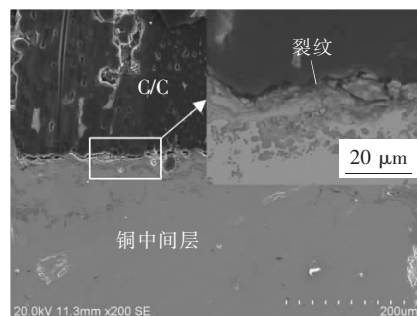


图2 不同界面结构机制下接头强度



(a) 毛化接头



(b) 平面接头

图3 接头热震试验后界面形貌

反应层界面开裂。以上试验结果表明采用毛化 C/C 制备的接头抗热震性能明显优于平面连接接头。中间层对提高接头热震性能也有积极的影响,未使用中间层的接头抗热震性能较差。

C/C 与钎料界面形成的反应层与两侧基体形成很强的界面结合,这种强结合界面必然导致接头获得较高的强度。此外,残余热应力对接头强度也至关重要。界面反应产物 TiC, SiC,  $Ti_5Si_3$  线膨胀系数分别为  $7.4 \times 10^{-6}/K$ ,  $4.8 \times 10^{-6}/K$ ,  $11 \times 10^{-6}/K$ , 介于 C/C ( $0 \sim 2 \times 10^{-6}/K$ ) 与 Cu ( $16.8 \times 10^{-6}/K$ ) 之间,这样接头便形成线膨胀系数梯度过渡的界面结构,有效缓解了接头热膨胀系数的严重不匹配。此外,Cu-3.5Si 接头焊缝接近纯铜,这种塑性好、屈服强度低的焊缝组织有利于通过塑性变形减小接头残余应力<sup>[8-15]</sup>,从而提高接头强度。C/C-CuCrZr 接头主要承受热载荷,要求接头具备较高的导热性能和热疲劳性能。钎缝在热震过程中的性能变化对接头热震性能影响较大。AMC 法制备的铜层室温热导率 120 W/mK,仅为无氧纯铜热导率的 30%,而其屈服强度高达 260 MPa,是无氧纯铜屈服强度的 5 倍<sup>[15]</sup>;AMC 法制备的铜层中微量 Ti, Si 固溶元素导致热传导能力严重下降,而固溶强化作用使 AMC 铜的屈服强度又急剧升高。铜热导率的下降引起钎焊界面热点温度急剧升高,严重时甚至导致铜层重熔,界面完整性遭到破坏。这些因素都不利于热震过程中缓解接头残余应力。文中采用 Cu-3.5Si 钎焊的 C/C-CuCrZr 接头形成的纯铜焊缝和无氧铜中间层的界面组织,有效解决了焊缝热导率和塑性变形难以匹配的问题,接头表现出优异的力学性能和热震性能。

#### 2.4 界面结构对接头断裂模式影响

对接头剪切试样断口形貌进行观察分析。图 4a 为平面 C/C 接头断面照片,接头断面平整,表现为典型脆性断裂特征。对两侧断面进行 XRD 分析,结果表明金属侧断面物相为 Cu, TiC, SiC 和  $Ti_5Si_3$ , C/C 侧断面物相为 Cu, TiC 和 SiC,表明平面 C/C 接头在剪切加载过程中断裂发生在界面反应层。

相比而言,采用“指接结构”接头断口形貌复杂,如图 5 所示。金属侧面粘撕下来大量碳纤维和被拔出的钎料针形貌,相对应于 C/C 侧则形成空的激光孔,同时呈现大量剪断的钎料针形貌。断口分析表明为混合型断裂,表现出典型的伪塑性断裂特征,断裂机制主要为钎料针的拔出、剪断和碳纤维的粘撕脱离。断口形貌分析表明接头在剪切加载过程中,裂纹扩展顺序发

生明显偏转。毛化接头裂纹扩展路径部分扩散进入 C/C 基体,造成纤维撕裂,部分沿钎料针与 C/C 结合界面扩展造成钎料针的拔出,部分直接沿钎料针横截面扩展将钎料针剪断。裂纹扩展路径偏转使裂纹扩展路径增长,断裂过程中消耗更多能量,从而也提高接头韧性。文中制备的 C/C-CuCrZr 接头其断裂机理与采用同样“指接结构”界面结构的 C/C-高温合金接头断裂

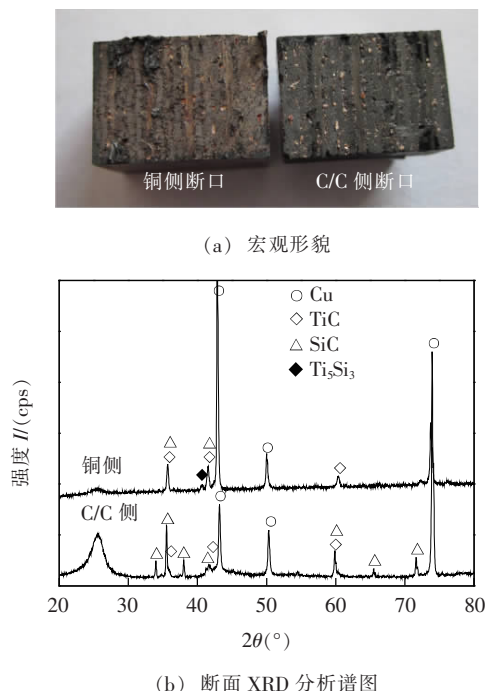


图 4 平面 C/C 接头断口形貌

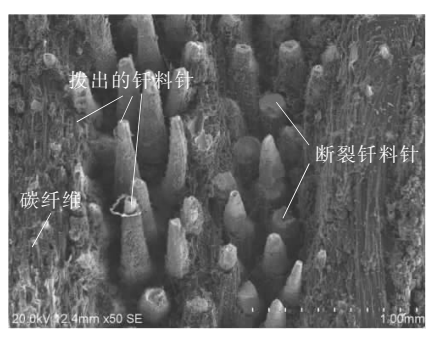
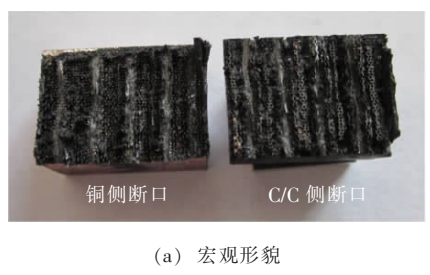


图 5 毛化 C/C 接头断口形貌

机理相似<sup>[17]</sup>,构建的这种界面结构表现出显著的增强增韧作用。界面结构对接头的增强机理在于:一是钎焊过程中熔渗形成的钎料针起到明显的钉扎作用。这种钉扎增强作用在制备 C/C-Ti<sup>[18]</sup>,SiC-钢<sup>[19]</sup>等陶瓷与金属接头方面已得到充分体现。另一方面是增大接头连接面积,且孔针周围与 C/C 基体的连接界面同样形成很强的界面结合。这种界面结构可以显著提高接头可靠性。

### 3 结 论

以 Cu-3.5Si 钎料活性钎焊制备 C/C-CuCrZr 接头,采用铜为中间层,通过对 C/C 焊接面进行激光毛化加工在钎焊界面构建“指接结构”的连接界面,考察了界面结构和中间层对接头力学性能和抗热震性能影响。

(1) Cu-3.5Si 钎料活性钎焊激光毛化 C/C,钎料在激光孔内填充饱满,界面形成连续反应层使 C/C 与钎料界面实现完好冶金结合。

(2) Cu-3.5Si 钎料钎焊激光毛化 C/C 接头剪切强度均高于 50 MPa。当中间层厚度为 2 mm 时,接头强度达到 79 MPa,高于平面 C/C 接头强度。在同样厚度中间层情况下“指接结构”的增强作用大于中间层。

(3) 采用铜中间层可以明显提高接头强度和抗热震性能,焊缝纯铜组织与铜中间层的配合可以有效缓解接头残余应力,提高接头热导率,铜中间层厚度以 1~2 mm 为宜。

(4) “指接结构”连接界面起到显著的增强增韧作用,其机理在于钎焊界面形成的钎料针表现出明显的钉扎作用,同时增大接头有效连接面积,提高接头可靠性。

### 参 考 文 献

- [1] Merola M, Akiba M, Barabash V, et al. Overview on fabrication and joining of plasma facing and high heat flux materials for ITER [J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307-311: 1524-1532.
- [2] 谭模强,陈俊凌.面向等离子体高热负荷部件中的关键性连接技术[J].焊接学报,2006,27(6):61-63.
- [3] Schedler B, Friedrich T, Traxler H, et al. Examination of C/C flat tile mock-ups with hypervapotron cooling after high heat flux testing [J]. Fusion Engineering and Design, 2007, 82: 299-305.
- [4] Schedler B, Huber T, Friedrich T, et al. Characteristics of an optimized active metal cast joint between copper and C/C. Physica Scripta T, 2007, 128: 200-203.
- [5] Appendino P, Ferraris M, Casalegno V, et al. Proposal for

a new technique to join CFC composites to copper [J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 348: 102-107.

- [6] Appendino P, Ferraris M, Casalegno V, et al. Direct joining of CFC to copper [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333: 1563-1566.
- [7] 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: 69-74.
- [8] Zhou Z J, Zhong Z H, Ge C C. Silicon doped carbon/Cu joints based on amorphous alloy brazing for first wall application [J]. Fusion Engineering and Design, 2007, 82: 35-40.
- [9] 谢凤春,何鹏,冯吉才.钛基非晶态钎料钎焊高强石墨与铜的界面特征[J].焊接学报,2008,29(3):73-76.
- [10] 张劲松,沈元勋,李正林,等.一种 C/C 复合材料与铜或铜合金的连接方法[P].CN201110191054.7.
- [11] Shen Y X, Li Z L, Hao C H, et al. Joining of C/C composite to copper using Cu-3.5Si braze [J]. Journal of Nuclear Materials, 2012, 421(1-3): 28-31.
- [12] Missirlian M, Boscary J, Durocher A, et al. Examinations of W7-X target elements after high flux testing [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386-388: 856-859.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 路全彬,赵建昌,黄成志,等.中间层厚度对复合钎料钎焊接头强度的影响[J].焊接,2014(9):36-38.
- [16] Plankensteiner A, Leuprecht A, Schedler B, et al. Finite element based design optimization of wendelstein 7-X divertor components under high heat flux loading [J]. Fusion Engineering and Design, 2007, 82: 1813-1819.
- [17] Shen Y X, Li Z L, Hao C H, et al. A novel approach to brazing C/C composite to Ni-based superalloy using alumina interlayer [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(8): 1769-1774.
- [18] Xiong J T, Li J L, Zhang F S, et al. Direct joining of 2D carbon/carbon composites to Ti-6Al-4V alloy with a rectangular wave interface [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 488: 205-213.
- [19] Südmeyer I, Hettesheimer T, Rohde M. On the shear strength of laser brazed SiC-steel joints: Effects of braze metal fillers and surface patterning [J]. Ceramic International, 2010, 36: 1083-1090.

作者简介:余春,1982年出生,工程师。主要从事新型钎焊材料与钎焊技术研发工作。