

文章编号:1673-9981(2008)03-0215-04

C/C 复合材料用 Ti-Cu 合金钎料的试验研究

易振华, 杨凯珍, 向 杰, 刘凤美, 赵四勇

(广州有色金属研究院焊接材料所, 广东 广州 510650)

摘 要:通过铺展实验研究 Ti-Cu 合金钎料中 Ti 含量对合金钎料润湿性的影响, 试验结果表明, 当 Ti 的质量分数为 12%~16% 时, 合金钎料对 C/C 复合材料坯体有好的润湿性. 用 Ti-Cu 合金钎料对 C/C 复合材料进行真空钎焊, 研究钎焊接头的组织成分及分布. 结果表明, 钎料层与 C/C 复合材料结合紧密, Ti 在钎料层与 C/C 复合材料的界面处富集并形成 TiC, 同时对 Ti-Cu 合金钎料的润湿性机理进行了分析.

关键词:Ti-Cu 合金钎料; C/C 复合材料; 润湿性; 真空钎焊

中图分类号: TG425.2

文献标识码: A

C/C 复合材料具有密度低、强度高、耐高温、导电性能好、导热性好、热膨胀系数低、断裂韧性好及耐摩擦磨损等特性, C/C 复合材料种类多、性能各异, 在很多方面得到应用, 如固体火箭发动机喷管、航天飞机结构部件、飞机及赛车的刹车装置及热元件和机械紧固件等^[1-3].

目前, C/C 复合材料的连接以螺栓等机械连接和胶粘为主, 这样的连接方式在实际应用中有很大的局限性. 炭的熔点很高, 不可能利用熔化焊接方法对 C/C 复合材料进行焊接, 钎焊方法很适宜焊接 C/C 复合材料^[4]. 本文采用 Ti-Cu 合金钎料真空钎焊 C/C 复合材料, 并对接头微观组织和形成机理进行了研究.

1 试验部分

1.1 试验材料

母材 C/C 复合材料, 采用化学气相渗透(CVI)工艺对聚丙烯腈碳纤维预制品增密制备而成. 先用砂纸打磨 C/C 复合材料表面, 再放入乙醇溶液中进行超声波清洗. 铺展试验用的 C/C 复合材料坯体需加工成 40 mm×40 mm×5 mm 的片状, 钎焊试验

用的坯体需加工成 20 mm×20 mm×20 mm 小立方块状.

钎料原材料是由铜块和钛块熔融制备成的不同配比的 Ti-Cu 合金, 做铺展试验用的 Ti-Cu 合金钎料需加工成直径 10 mm 钮扣状; 真空钎焊用 Ti-Cu 合金钎料是采用真空熔炼惰性气体雾化的方法制备成粉状, 然后用有机粘结剂调制成药状.

1.2 试验方法及仪器

铺展试验是先将钮扣状的 Ti-Cu 合金钎料放置在片状 C/C 复合材料坯体上, 再放置到真空钎焊炉中升温至 1200 ℃保温 5 min, 然后根据 Ti-Cu 合金钎料铺展情况比较不同 Ti 含量的钎料在 C/C 复合材料表面的润湿性.

真空钎焊试验是先将最佳配比的 Ti-Cu 合金钎料膏体放置在块状 C/C 复合材料坯上, 再放置到真空钎焊炉中升温到 1200 ℃保温 10 min, 然后随炉冷却, 最后对试样进行 X 射线衍射分析、金相分析及扫描电镜和能谱分析.

用 QCJ-2000 型求积仪测量 Ti-Cu 合金钎料的铺展面积, 用日本理学公司生产的 RIGAKU-3014 x-ray 型衍射仪对试样进行物相分析, 用 POLY-VAR-MET 型金相显微镜(CM)观察真空钎焊接头

收稿日期:2008-05-15

作者简介:易振华(1977—), 男, 湖南怀化人, 硕士.

组织的结构,用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察钎焊试样接头微观结构和界面两侧的元素分布。

2 结果和讨论

2.1 润湿性

通过铺展试验考查了不同配比的 Ti-Cu 合金钎料在 C/C 复合材料坯体上的润湿性,结果列于表 1。

由表 1 可以看出,当没有添加 Ti 元素时,Cu 与 C/C 复合材料没有润湿性;随着钎料中 Ti 元素含量的增加,合金钎料的润湿性得到改善,铺展面积增大;当 Ti 质量分数为 12%~16% 时,Ti-Cu 合金钎料对 C/C 复合材料的润湿性最好;继续增加 Ti 元素的含量,合金钎料的润湿性反而变差,铺展面积变小。

表 1 不同配比的 Ti-Cu 合金钎料的铺展面积

Table 1 The spreading area of Ti-Cu alloy solders with different composition

Ti 含量 w/%	铺展面积 /mm ²	Ti 含量 w/%	铺展面积 /mm ²
0	收缩成球状	14	436
4	90	16	411
8	210	18	363
10	263	20	211
12	399	30	91

2.2 钎焊接头的组织成分及分布

在 Ti 质量分数为 14% 条件下,用 Cu-Ti 合金钎料对 C/C 复合材料进行了真空钎焊。图 1 为 Ti-Cu 合金钎料钎焊 C/C 复合材料后的 X 射线衍射图。从图 1 可见,在钎焊接头中除了 C 元素外还有 Cu 和 Ti,而 Ti 主要以 TiC 的形式存在,Ti 的作用主要是改善 Cu 与 C/C 复合材料之间的润湿性。

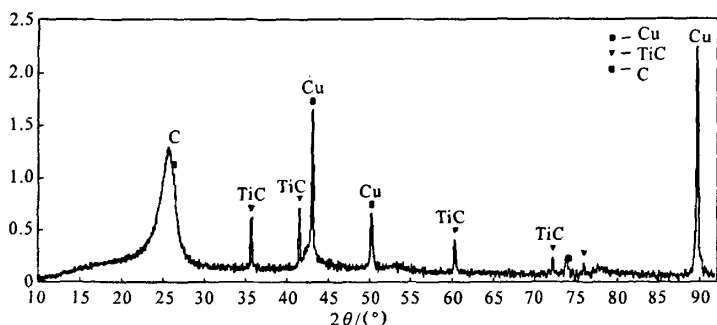


图 1 C/C 复合材料钎焊接头的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD spectrum of C/C composites brazing joint

图 2 和图 3 分别为 C/C 复合材料与钎料层界面处的金相组织和 SEM 形貌照片。从图 2 和图 3 可以看出,在钎料层与 C/C 复合材料的界面处,钎料合金向 C/C 复合材料的孔洞和空隙渗透,形成界面结合,界面处无空隙,结合紧密。

图 4 为 Ti-Cu 合金钎料渗入 C/C 复合材料后在碳纤维周围的 SEM 形貌和能谱分析图。从图 4 可以看出,碳纤维和钎料层之间无间隙,结合紧密。从图 4(a)能谱分析中可以看出,Ti 富集在碳纤维周围;从图 4(b)能谱分析中可以看出,远离碳纤维处 Ti 含量大大减少。

图 5 为 C/C 复合材料钎焊接头处炭基体周围

的线扫描图。从图 5 可以看出,在炭基体和钎料合金层的界面处,Ti 元素明显增加。这说明在钎料合金向 C/C 复合材料渗透的过程中,Ti 富集在钎料层与 C/C 复合材料的界面处,形成 TiC。

2.3 机理分析

由于纯铜对 C/C 复合材料没有润湿性,无法渗入到 C/C 复合材料内,在铜中添加 Ti 元素所制备的 Ti-Cu 合金钎料,能很好地润湿 C/C 复合材料基体,并渗入到 C/C 复合材料的孔洞和空隙中,形成牢固的界面结合。因此,采取表面化学方法改变体系的界面张力和液面曲率可以改变毛细压差,以利于 Ti-Cu 合金的流动。

在许多领域中都发现,在界面上有传质作用发生时,界面张力会下降^[5].在铜基体中添加 Ti 元素

后,由于化学和物理吸附的作用,Ti 元素向界面处富集并形成 TiC,在该过程中界面张力下降.因此,

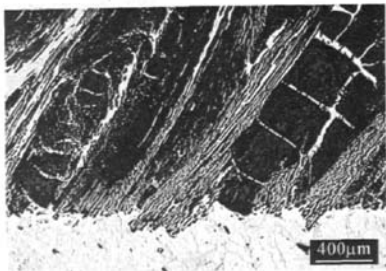


图 2 C/C 复合材料与钎料层界面处金相组织

Fig.2 Metallographic structure of the interface between C/C composite and filler metal layer

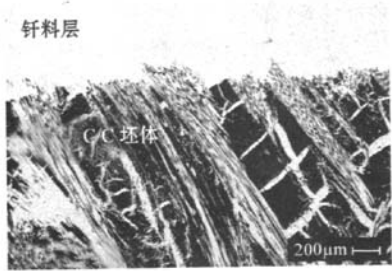


图 3 C/C 复合材料与钎料层界面处 SEM 形貌

Fig.3 SEM image of the interface between C/C composite and filler metal layer

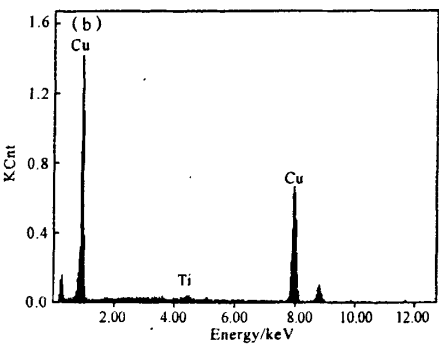
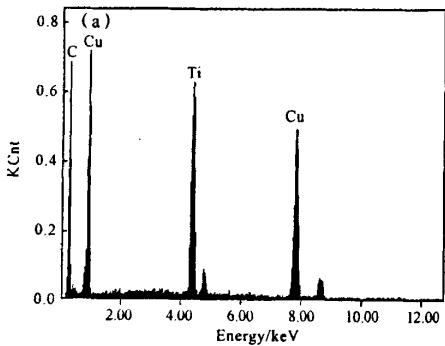


图 4 碳纤维周围不同点的能谱图

(a)靠近碳纤维;(b)远离碳纤维

Fig.4 EDX spectrum of different area around the carbon fibers

(a)next to the carbon fibers; (b) apart from the carbon fibers

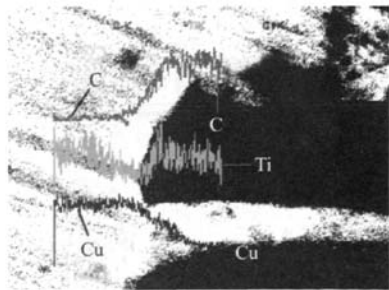


图 5 接头处炭基体周围的线扫描分析

Fig.5 Line scan analysis across the brazing joint and carbon matrix

添加了 Ti 元素的铜基合金钎料对 C/C 复合材料的润湿性得到改善,合金钎料通过毛细管力的作用渗入到 C/C 复合材料的空隙和孔洞内,形成较强的界面结合.

随着 Ti 元素含量的增加,传质速度加快,界面张力随之下降,合金钎料润湿性变好;但 Ti 元素含量过高,Ti 元素与 C 元素易发生剧烈反应,生成大量 TiC,反而阻塞孔洞,从而限制了合金钎料向 C/C 复合材料内部流动,阻碍了 Ti 元素向界面的富集,因此合金钎料的润湿性和渗透性变差.

3 结 论

(1)随着 Ti-Cu 合金中 Ti 元素含量的增加,合金钎料的铺展面积增大,润湿性变好;Ti 元素质量分数为 12%~16%时,Ti-Cu 合金钎料对 C/C 复合材料的润湿性最好;Ti 元素含量过高,润湿性反而变差。

(2)钎焊后 Ti 元素向钎料层与 C/C 复合材料的界面处富集并形成 TiC;Ti-Cu 合金钎焊 C/C 复合材料的机理是由于传质作用使界面张力下降,从而改善了合金钎料的润湿性。

参考文献:

- [1] FITZER E. The future of carbon-carbon composite[J]. Carbon,1987,25(2):163.
- [2] SAVAGE G. Carbon-carbon composites[M]. London: Chapman& Hall,1993.
- [3] HUANG J F, ZENG X R, LI H J. Influence of the preparation temperature on the phase, microstructure and anti-oxidation property of a SiC coating for C/C composites [J]. Carbon,2004,42(8-9):1517-1521.
- [4] 钟志宏,周张健,宋书香,等. 掺杂石墨与铜钎焊的显微组织[J]. 稀有金属材料与工程,2006,35(2):117-120.
- [5] 张启运,庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京:机械工业出版社,1998:4.

Experimental research on Ti-Cu brazing filler for C/C composites

YI Zhen-hua, YANG Kai-zhen, XIANG Jie, LIU Feng-mei, ZHAO Si-yong
(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: By using the spreading test method, the effect of Ti additives on the wettability of Ti-Cu alloys was studied. The alloy with 12%~16% titanium exhibited good wettability on the surface of C/C composite green body. Vacuum brazing of C/C composite using Ti-Cu solder alloys was carried out. The microstructure of the welded joint was studied. A diffusion layer formed between the filler metal layer and C/C composite, in which TiC phase was found due to the diffusion of Ti. The mechanism of the improvement of wettability was also analyzed.

Key words: Ti-Cu alloy; C/C composite; wettability; vacuum brazing