表面金属热渗辅助钎焊C/SiC-Nb接头界面增强机制

霸金, 亓钧雷, 李航, 曹健, 冯吉才*

哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001

* 联系人, E-mail: fengjc@hit.edu.cn

2020-07-30 收稿, 2020-09-25 修回, 2020-10-27 接受, 2020-11-04 网络版发表

国家自然科学基金(U1537206, 51575135)和黑龙江省自然科学基金(YQ2019E023)资助

摘要 针对碳纤维增强碳化硅复合材料(C/SiC)与Nb金属钎焊接头存在残余应力高导致连接强度下降的难题, 借助反应扩散机制对C/SiC复合材料表面进行改性, 成功制备了纤维增强热渗区, 降低了钎焊接头的残余应力, 实现了界面结构强化, 获得了高质量钎焊连接接头. 本研究选用的热渗金属Ni-Cr-Si合金可在C/SiC复合材料表面充分润湿, 为扩散的快速充分进行奠定了基础; 之后探究了热渗工艺对热渗深度及界面结构的影响规律, 实现了任意深度热渗区的可控制备. 用AgCuTi钎料对热渗处理后的C/SiC复合材料与Nb进行了钎焊连接, 钎焊接头的典型界面结构可表示为: C/SiC/C_f+Ni₂Si+Cr₃Ni₂Si+Cr₂₃C₆/Ag(s,s)+(Cu,Ni)/Nb. 本研究从残余应力的调控与界面结构改善所引导的第二相强化等方面, 详细阐述了热渗工艺对接头的界面强化机制. 热渗区热膨胀系数介于复合材料与钎料之间, 形成属性梯度过渡, 有效缓解了接头高残余应力. 热渗区钎料的连接由Cu、Ni互扩散实现, 替代原位脆性化合物反应层; 碳纤维与弥散分布碳化物起到的第二相增强作用, 有效提高区域断裂强度, 裂纹断裂路径也随之延长, 接头强度获得进一步提升. 在热渗深度为77 μm时, 接头平均抗剪切强度可提升至115.2 MPa, 相比未热渗接头提高了36%.

关键词 复合材料, 钎焊, 热渗, 残余应力, 剪切强度

针对航空航天领域对飞行器轻量化设计的要求, 以及飞行器的苛刻工作条件, 陶瓷基复合材料尤其是碳纤维增强碳化硅复合材料(C/SiC), 因其高比强度、突出的高温力学性能、耐烧蚀以及高断裂韧性等优异性能, 成为热防护等关键结构的理想备选材料^[1,2]. 由于C/SiC复合材料存在脆性大、复杂结构加工难度高及成本较高等问题, 通常需要将其与难熔金属(如Nb)等进行连接以满足实际工业需求. 针对C/SiC陶瓷基复合材料与Nb金属两种物理化学性质差异极大的材料, 钎焊连接技术可以简便地实现高性价比与高质量的连接^[3]. C/SiC复合材料与Nb的钎焊涉及的核心关键科学问题, 即钎焊后接头残余应力过高导致接头强度下降.

由于陶瓷基复合材料与金属的属性差异巨大, 尤其是热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)的差异, 当接头开始冷却时, 金属收缩量大于复合材料收缩, 由于此时二者已经连接, 金属变形将受到限制, 进而产生高残余应力, 在复合材料与钎料的界面区域最为明显. 随着飞行器设计速度与尺寸的不不断提高, 对接头连接强度的要求也不断提高, 残余应力对承载能力削弱的问题更为突出, 如何有效缓解接头残余应力是提升连接强度的关键. 目前研究多集中于对钎料进行调节, 诸如添加低热膨胀系数颗粒增强相^[4-7]或中间层等^[8-10], 以减少复合材料与钎料的属性差异, 从而达到缓解残余应力的目的. 然而, 二者面临着添加量不足

引用格式: 霸金, 亓钧雷, 李航, 等. 表面金属热渗辅助钎焊C/SiC-Nb接头界面增强机制. 科学通报, 2021, 66: 118–127

Ba J, Qi J L, Li H, et al. Microstructure improvement of C/SiC-Nb brazing joints reinforced with heat penetration (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 118–127, doi: 10.1360/TB-2020-0952

与分散性差的问题,限制了其应力调控效果。

复合材料与金属接头的界面结构也进一步加剧了残余应力的威胁。复合材料与钎料的连接依靠钎料中活性元素与复合材料发生冶金反应,形成连续化合物反应层得以实现。由于脆性化合物层与金属变形能力相差巨大,在承受外载荷时将产生应力集中致使裂纹沿反应层连续开裂。由于残余应力在复合材料与钎料界面处产生极值,使得反应层承载能力进一步下降。以往的研究集中在对钎料属性进行调控,对应力有减弱作用,而对应力分布基本无调节作用。改变接头界面结构进而调控应力分布是提高接头强度的又一途径。已有研究通过高温或化学刻蚀等方式对纤维增强型复合材料进行表面改性,使得复合材料表面出现缝隙,钎料渗入其中形成纤维增强过渡区^[11-14]。其可有效解决上述问题:(1)以复合材料原有纤维作为增强相,有效提高添加量,满足均匀分布的要求。过渡区使得接头属性呈现梯度过渡特征,可充分缓解残余应力的产生。(2)以纤维增强过渡区取代化合物反应层,可实现界面结构的改善。纤维钉扎钎料的方式将有效改善接头的残余应力分布情况,防止在连接界面处产生应力集中,应力可沿纤维在钎料与复合材料中传递,增强结合强度,增加断裂韧性减弱脆断趋势。综上,复合材料表面改性形成纤维增强过渡区的方式,在有效缓解残余应力的同时,还可改善应力分布、增强界面结合强度。

C/SiC复合材料具有耐腐蚀与耐烧蚀的特性,目前鲜有对C/SiC复合材料通过高温与腐蚀处理等方式实现微米级表面改性的研究。在SiC与金属体系的扩散反应中^[15-18],Ni元素可实现向SiC内部的快速扩散,不会反应消耗碳纤维,满足制备纤维增强过渡区的条件。反应产物主要为Ni₂Si,其热膨胀系数为 $16.5 \times 10^{-1} \text{ K}^{-1}$,受低膨胀碳纤维调控,将实现属性由复合材料到钎料的梯度过渡,降低残余应力;并且过渡区含有的合金成分与钎料的溶解度较高,避免其与钎料之间化合物反应层的形成,最终形成以纤维增强区替代反应层的界面结构,利用碳纤维的第二相强化作用进一步对接头进行强化。采用纯镍所需扩散温度较高、时间较长,并且Ni元素与C元素的不亲和,将削弱纤维等碳材料与热渗产物的结合。根据Ni基合金的制备与应用研究^[19-21],将采用以Cr为活性元素的Ni-Cr-Si合金体系作为热渗合金,在不引入额外元素的条件下,充分降低熔点,加快扩散进程,Cr元素与碳材料的反应将强化区域结合力,形成弥散分布的碳化物相,进一步发挥第二相增强效

果,与碳纤维配合可大幅提高过渡区断裂强度并阻碍裂纹扩散,充分提高接头强度。

本研究利用AgCuTi钎料对Nb与热渗处理的C/SiC复合材料实现高质量连接。首先对热渗合金成分进行研究,获得熔点较低并可与C/SiC充分润湿的Ni-Cr-Si合金成分,分析热渗后界面结构与成分,确定热渗产物与界面结构对接头强化的影响。热渗深度直接影响了属性过渡的程度以及纤维等增强相的效果,研究热渗工艺对热渗深度的影响规律,实现对热渗深度的精准控制,最后分析热渗深度对接头残余应力缓解与接头强化机制,确定最优热渗参数。

1 实验

(i) C/SiC复合材料热渗实验。本研究选用具有三维编织体的C/SiC复合材料,其中碳纤维含量为40vol%~45vol%(体积百分比),孔隙率在10vol%~15vol%之间。将复合材料切割成边长为5 mm的正方体,并对待热渗表面进行打磨抛光,避免表面缺陷对热渗界面结构造成影响。热渗合金采用(Ni10Si)_xCr(wt%,重量百分比)混合粉末,Ni、Si比例保持不变,研究不同Cr含量的合金在复合材料表面的润湿铺展情况,以确定最佳合金比例。首先将合金粉末与少量黏结剂混合,如图1(a)所示,并确保涂覆在复合材料表面的合金质量均为12 mg (0.48 mg/mm²);若少于此含量,扩散反应进行不充分;而含量过高,则多余的Ni元素不参与扩散过程,堆积于C/SiC表面反而对后续打磨过程造成困难。将试样置于

图1 (网络版彩色)实验流程示意图。(a) C/SiC热渗示意图;(b) C/SiC热渗后打磨工艺;(c) 钎焊试样装配图;(d) 热过程曲线图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of manufacturing process. (a) Heat penetration of C/SiC composites; (b) grinding of penetrating surface; (c) assembly of brazing joints; (d) the curves of heating process

真空炉中进行退火,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升至预设温度,并保持所需时间,热加工曲线如图1(d)中虚线所示.冷却后将热渗表面用砂纸打磨至2000#,直至可隐约观察到纤维束,即完成了C/SiC的热渗工艺.

(ii) 钎焊过程及性能表征.选用4 mm厚的金属Nb,按 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的尺寸进行切割.选用 $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚的Ag26.7Cu4.5Ti(wt%)钎料箔片.在钎焊工艺前,对待焊金属板与钎料表面进行机械打磨与化学清洗,去除表面油污与杂质.剪切与金相试样的装配为典型的三明治结构,如图1(c)所示.在试样上放置石墨压块,以保证各个待焊面紧密接触.将装配好的试样放置在真空炉中,保证炉内气压低于 $3\times 10^{-3}\text{ Pa}$.以往研究是在钎焊温度 880°C 保温10 min的条件下进行,利用AgCuTi钎料对C/SiC与Nb进行钎焊可获得最大剪切强度^[5].本研究仍以此参数对接头进行钎焊,具体加热过程如图1所示.

钎焊接头的界面结构由扫描电子显微镜(Nanolab 600I)进行表征观察,并采用X射线衍射分析(XRD, JDX-3530M)对热渗区反应成分进行确定.用万能电子试验机(Instron Model 1186)研究热渗深度对接头强化机制的影响,每组参数取5个试样,获取剪切强度的平均值.钎焊接头的残余应力及接头断裂路径通过有限元模拟软件Abaqus进行模拟.

2 结果与讨论

2.1 热渗合金润湿性及界面成分分析

热渗合金与C/SiC复合材料的良好润湿是扩散可以充分快速进行的关键.在SiC的扩散体系研究中^[17,22,23],通常采用纯镍在超高温与长时间的条件下进行固相扩散过程,所需加热条件较高,速度慢.通过向Ni中添加Si元素可以降低熔点,液相扩散将大大提升扩散速度.值得注意的是,Ni元素与C元素无法反应与结合,C/SiC复合材料中存在大量碳纤维,Ni元素势必无法有效润湿铺展,并且Ni与SiC的冶金反应遵从^[15]:

生成的 Ni_2Si 相与过渡区中的碳相结合力弱,这将严重削弱过渡区强度,进而影响接头强度.因此,引入与碳材料反应的活性元素是保证润湿与结合强度的关键.Cr元素与Ni具有良好的溶解度,形成的金属间化合物较少,可采用Cr促进合金在复合材料表面的润湿以及内部的反应.在热渗工艺不变的情况下,活性元素的

含量直接影响了与复合材料的反应程度,进而影响润湿情况.图2展示了不同Cr含量的合金在复合材料表面的润湿情况.在 1130°C 下热渗合金可完全熔化,在此温度下保温10 min,合金的润湿角随着Cr含量的增大而减小,这是由于Cr元素与碳纤维的反应促进了合金的铺展.当Cr含量高于15wt%时,润湿角降低至 20° 以下,并且减小趋势放缓.过高的Cr含量将导致更剧烈的反应与过多的脆性化合物形成,本研究选择15wt% Cr含量的合金足以满足润湿需求.

确定热渗反应成分有助于分析热渗对钎焊接头的强化机制,对热渗处理后的试样层层打磨进行XRD分析测试,选取3个典型位置(图3).较深的渗入深度可保证XRD测试的准确性,此时所选用的热渗参数为 $1130^{\circ}\text{C}/20\text{ min}$.图3(a)展示了热渗后的C/SiC复合材料截面,其中的黑色长条状相为碳纤维,其结构被完好保存并均匀地分布在热渗区之中.图3(a)的插图显示了纤维间的相分布,不同于表层的镍基合金,热渗区中有大量黑色的纳米相弥散分布在合金之中,应为典型的Ni-Si+C相.而与纯Ni-SiC扩散体系不同的是,纯Ni体系热渗区中的C相以扩散方向为法向呈现分层分布^[17,18].图3(a)中很少出现分层偏析,只在碳纤维表层存在一层纯相区.一种原因可能是碳纤维阻碍了此处C颗粒的析出;另一种原因在于Cr元素扩散进入与C相反应,从而重新分布C相浓度,碳纤维表层的灰色相也是与Cr反应的产物.图3(b)为最接近C/SiC本体的位置,可明显测出C与SiC的峰位.除 Ni_2Si 相外,还有 Cr_{23}C_6 相的形成,说明Cr元素在反应驱动力下可随Ni的扩散直达最深层与

图2 Cr元素含量对热渗合金润湿性的影响. (a) 7wt%; (b) 11wt%; (c) 15wt%; (d) 19wt%

Figure 2 Effect of Cr content on the wettability of penetrating alloy with C/SiC composites. (a) 7wt%; (b) 11wt%; (c) 15wt%; (d) 19wt%

图3 热渗区界面结构与各区域XRD图谱。(a) C/SiC复合材料热渗截面, 插图热渗区放大图像; (b)~(d) 图(a)中标记位置的XRD图谱
Figure 3 Microstructure of penetration zone with its XRD patterns. (a) Cross section of penetration zone, the inset is magnified image; (b)~(d) XRD patterns of marked position in (a)

C产生反应。图3(c)为热渗区中部, 主要生成物为Ni₂Si+Cr₂₃C₆。与此同时, 由于Cr含量的增加, 其与Si、Ni反应形成Cr₃Ni₂Si相; SiC相由于反应而彻底消失, 而C相(如碳纤维与纳米碳)为非晶峰, 峰值不明显, 即使碳纤维含量高达40vol%依旧难以检测到其峰位, 因此不能说明纳米碳完全反应为碳化铬相。但是, 此处Cr与C、Si的

反应说明Cr的存在加强了Ni、Si与C的结合, 在保证各相结合强度的同时, 可起到第二相强化的作用^[24]。图3(d)显示热渗后复合材料外层金属层的成分主要为Si系化合物。这是由于热渗合金中Si含量低于复合材料内部, 因此不向内扩散; 反而在扩散初期, 复合材料内部Si元素受浓度梯度影响有溶解于热渗合金的趋势。当金属Ni原子最终渗入复合材料后, 表层基本为化合物, 难以检测到金属成分。此时, 表层的大量化合物在后续钎焊试验中直接与钎料接触连接, 形成新的脆化区, 因此必须将其打磨去除保证接头质量。C/SiC热渗后界面结构可表示为C/SiC/C_f+Ni₂Si+Cr₃Ni₂Si+Cr₂₃C₆。

2.2 热渗工艺对热渗深度及界面结构的影响

本节研究了热渗工艺对热渗深度的影响规律, 实现了对热渗深度的精确控制, 并分析了热渗深度对接头强度的影响。所有钎焊试验均在最优工艺880°C/10 min下进行。有研究分析了NiCrAl合金与SiC的扩散过程, 在900°C/220 h条件下的扩散深度约80 μm^[23], 故可忽略此钎焊参数下的Ni-Si扩散反应。

初始C/SiC与热渗后的典型接头界面结构如图4所示。如图4(a), (b)所示, 未处理的C/SiC钎焊接头主要由三部分组成: (1) 活性Ti元素与复合材料反应所形成的1 μm厚的TiC+Ti₅Si₃灰色反应层(图4(b))。 (2) 白色Ag(s, s)与灰色Cu(s, s)组成焊缝(图4(a)), 未与C/SiC反应的Ti

图4 热渗前后典型的C/SiC-Nb接头界面结构。(a) 对照组接头界面结构; (b) 对照组C/SiC侧界面结构; (c) 金属侧界面结构; (d) 热渗接头界面结构; (e) 热渗C/SiC侧结构; (f) 图(e)虚线位置的线扫描图谱
Figure 4 Microstructure of C/SiC-Nb joints with or without penetration. (a) Microstructure of origin joints; (b) morphology of origin C/SiC side; (c) morphology of Nb side; (d) microstructure of penetrated joints; (e) morphology of penetrated C/SiC; (f) line scanning of dotted line in (e)

元素多聚集于Cu(s,s)中。(3) 钎料与Nb板材形成的互扩散连接(图4(c)). 针对此界面结构已有大量研究^[25,26], 此处不再赘述. 热渗后C/SiC表面的反应层由热渗层取代, 相当于由热渗层连接复合材料与钎料. 由图4(d)所示, 焊缝中圆形Cu(s,s)消失, 由波浪状Ni-Cu相取代, 说明热渗层中未反应的Ni元素根据浓度梯度向焊缝中扩散. 能谱结果表明主要元素含量为Ni 42.84at%(原子百分比)、Cu 37.51at%、Ti 14.13at%, 余量为其他元素. 对图4(e)所示界面的虚线处进行线扫描分析, 界面主要由Cu、Ni元素的相互扩散形成, 活性Ti元素虽有一定程度扩散, 但含量太少可忽略不计. 因此, 热渗后的界面结构可总结为C/SiC/C_f+Ni₂Si+Cr₃Ni₂Si+Cr₂₃C₆/Ag(s,s)+(Cu,Ni)/Nb. 热渗对界面结构的改善在于将原本连续脆性的TiC+Ti₅Si₃反应层转变为互扩散界面, 以纤维增强热渗区调节复合材料与金属材料的属性差异, 减少残余应力的产生. 相比于初始的化合物反应层, 碳纤维与弥散相对热渗区的增强将大幅提高断裂强度与断裂韧性, 当承受外载荷时, 热渗区与钎料的变形量差距缩小, 应力集中现象可得到缓解.

Ni元素向C/SiC中的扩散过程将主要受热渗温度与保温时间的影响. 热渗温度决定了反应程度以及扩散系数的大小, 而时间决定了扩散的进展情况. 针对Ni与SiC的扩散体系可以建立抛物线定则^[27]:

$$x^2 = Kt, \quad (2)$$

$$\log K = 0.4343(-Q/RT) + A, \quad (3)$$

其中, x 为扩散深度, K 为扩散速率系数, t 为扩散时间. K 与温度有关, 0.4343为自然对数与普通对数的转换系数, Q 为活化能, R 为理想气体常数, T 为扩散温度, A 为常数. 根据文献^[21]测量的 Q 值为184~212 kJ/mol, 具体数值与SiC的合成工艺有关系, 在此可将 Q 值认定为常数. 因此, 当 T 升高时, K 值越大. 如图5(a)~(d)所示, 相同保温时间下, 热渗温度越高, 热渗深度越深. 如图6(a)所示, 最初, 随温度升高, 热渗深度增长迅速且均匀; 当热渗温度为1170°C时, 增加较为缓慢. 一是由于扩散前端远离扩散源造成的扩散系数下降, 二是由于Cr元素与C剧烈反应形成化合物, 进一步阻碍Ni的扩散. 当保持热渗温度为1130°C时, 热渗深度随时间延长均匀增加(图6(b)), 增长斜率逐渐放缓, 符合抛物线定律. 如图5(c), (d), (h)所示, 当扩散深度达到120 μm左右, 热渗层中的Ni₂Si与析出的C分离加剧, 出现纯灰色或波浪状的纯Ni₂Si区, 因其自身极大的热膨胀系数($19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)加热过程中体积变化极大, 形成裂纹和纤维断裂等现象. 这些裂纹源在接头承载时将不断开裂, 这也是图6(c)所示剪切强度在热渗深度超过120 μm后急剧下降的原因.

2.3 热渗接头界面强化机制分析

由上述实验结果可以发现, 接头强度的提高主要来自于残余应力的降低与界面结构改善引起的第二相强化机制, 下面对各方面进行详细分析.

由于钎焊缝极小和C/SiC复合材料自身的脆性, 难以使用熔焊接头的破坏性试验对应力进行测量; 同

图5 不同热渗工艺下的C/SiC-Nb钎接头界面结构. (a) 1110°C/10 min; (b) 1130°C/10 min; (c) 1150°C/10 min; (d) 1170°C/10 min; (e) 1130°C/5 min; (f) 1130°C/10 min; (g) 1130°C/15 min; (h) 1130°C/20 min

Figure 5 Effect of penetrating parameter on microstructure of C/SiC-Nb joints. (a) 1110°C/10 min; (b) 1130°C/10 min; (c) 1150°C/10 min; (d) 1170°C/10 min; (e) 1130°C/5 min; (f) 1130°C/10 min; (g) 1130°C/15 min; (h) 1130°C/20 min

图 6 热渗深度受工艺参数影响规律及对剪切强度作用. (a) 深度-温度曲线; (b) 深度-时间曲线; (c) 剪切强度-深度曲线
Figure 6 Effect of penetration parameter on depth and improvement of shear strength with various depth. (a) Curve of temperature-depth; (b) curve of time-depth; (c) curve of shear strength-depth

时, 由于复合材料的复相导致所测量的XRD与拉曼峰位偏移呈现随机性, 难以实现对本实验结构的测量. 对异种接头的应力分布采用有限元模拟可较为简便地进行分析^[27-29]. 降温过程产生残余应力, AgCuTi钎料液相线在780~800°C, 故令工件由780°C以5°C/min降温至室温. 对金属板底面设置约束以模拟接触地面, 对中心点进行全约束, 选取交于中心点短直线设置1,2方向(平行于焊缝方向)的全约束, 即可实现接触地面. 所需材料属性参数如表1所示. 对照组接头的残余应力分布如图7(a)所示. 冷却过程中, 钎料因其极大的热膨胀系数将产生剧烈收缩, 由于复合材料热膨胀系数低可视为体积不变. 受复合材料尺寸限制, 钎料的横向收缩受限, 从而产生高残余应力, 纵向钎料收缩仅受到横向收缩所带来的体积限制, 对于未发生大塑性变形的焊缝来说其影响可忽略不计, 可认为纵向呈自由收缩状态. 由图7(a)可知钎, 钎料处于高应力状态, 应力传递至与之

相连的复合材料内部, 在界面产生高应力区. 界面高应力状态将在接头承载时严重削弱其断裂强度, 致使界面在未达断裂极限时即发生开裂, 其宏观表现为接头强度的降低. 热渗区对应力的调控核心在于缓解了复合材料与接头的属性差异, 使其有足够空间去缓冲应力. 为细化分析结构, 将热渗区分为有碳纤维增强热渗区以及单纯由SiC基体形成的热渗组元构成区(以下简称热渗区). Ni_2Si 自身热膨胀系数(CTE)为 $19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 其对应生成等摩尔分数的碳. 根据混合理论, 热渗区热膨胀系数约 $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而纤维增强区要考虑40vol%的纤维含量, 其热膨胀系数为 $6.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 其数值刚好介于C/SiC与钎料间($\text{CTE}_{\text{C/SiC}} = 3.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\text{CTE}_{\text{AgCuTi}} = 16.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). 当钎料发生横向收缩时, 热渗区也将发生小幅收缩, 抵消一部分应力的产生(图7(b)). 钎料层的应力分布如图7(c)所示, 由于边界的限制以及硬化效果, 应力在边界处取值更大, 热渗区的出现

表 1 模拟所需材料属性

Table 1 Properties of materials utilized in finite element analysis

材料	温度(°C)	屈服强度(MPa)	密度(g/cm ³)	泊松比	弹性模量(GPa)	热膨胀系数(10^{-6} K^{-1})	文献
C/SiC	20~1000	248	2	0.32	70	4.6	[30]
	20	207	8.5	0.33	122	12	
	600	48			119	11	
Nb	800	39			95	8.5	[14]
	20	230	9.76	0.363	100	16.7	
	200	170			90	17.2	
AgCuTi	400	98			80	17.8	[14]
	600	25			67	19.4	
	800	20			58	20.5	
Ni_2Si	20~870	112	7.2	0.368	160.88	16.5	[31]

图7 (网络版彩色)钎焊接头残余应力分布及断裂路径形貌分析。(a) 对照组残余应力分布; (b) 不同热渗深度对应应力分布影响; (c) 热渗前后钎缝应力分布; (d) 热渗前后断裂路径模拟; (e) 对照组断口形貌; (f) 热渗后断口形貌

Figure 7 (Color online) Distribution of residual stress and fracture analysis in joints. (a) Residual stress of origin joints; (b) residual stress of joints with various penetration depth; (c) stress distribution of brazing seam; (d) effect of penetration on fracture path; (e) fracture morphology of origin joints; (f) fracture morphology of penetrated joints

使得边界应力集中得以缓解, 应力分布更加均匀, 由于纤维增强区的膨胀较低, 其对应接触的钎料区缓解效力有限. 热渗深度对应力的影响如图7(b)所示, 由于纤维增强区强度高、热稳定性好, 在冷却过程中将承担主要应力, 复合材料内部也得以缓解. 值得注意的是, 对照组接头复合材料高应力区的厚度约70 μm , 热渗深度为75 μm 时, 纤维区虽产生应力峰值, 但其他区域的缓解仍能保证其应力调控效果. 当热渗深度达到100 μm 时, 相当于高应力区高于原本厚度, 而其他位置的应力分布基本不变, 故过深的渗入深度反而对应力缓解不利, 并且热渗前端大量析出脆性相, 导致裂纹萌生, 是剪切强度随热渗深度增加而降低的原因.

接头强度提升的第二个原因是界面结构改善所引起的第二相强化. 一方面来自于碳纤维对热渗区整体的宏观增强, 另一方面来自于弥散在 Ni_2Si 基体中的碳化物对基体的第二相强化. 碳纤维尺寸较大, 可利用模拟研究其对接头断裂行为的影响, 分析强化效果. 对于断裂路径的模拟, 在右侧做解析平面作为压头, 匀速挤压试件, 对复合材料左侧与金属地面施加位移约束, 模拟试件与剪切夹具的接触. 断裂路径可由模拟剪切过程进行分析(图7(d)). 当剪切过程开始, 复合材料与金属发生相对移动, 钎料将产生弹性、塑性变形, 而化合物相几乎无此过程, 二者由金属键与化学键形成的脆弱界面承

受高载荷, 最终致使界面的反应层萌生裂纹开裂; 裂纹尖端会产生严重的应力集中, 脆性反应层难以通过变形等缓解该趋势, 最终导致反应层沿直线开裂. 而当复合材料经过热渗后, 裂纹在热渗基体中扩展至纤维, 相界将阻碍裂纹扩散, 裂纹将发生偏转或迫使纤维发生断裂, 呈现凹凸不平的断裂路径. 断口形貌较好地符合了模拟分析, 图7(e)所示的断口形貌也呈现平直特征; 凹坑由纤维与反应层断裂形成; 图7(f)所示的断口不再平整, 并存在大量的纤维断裂. 断裂路径的延长以及纤维等对裂纹扩展的阻碍, 使所需断裂能大幅增加, 远超过化合物反应层的平直开裂所需断裂能. 弥散在 Ni_2Si 基体的纳米碳化物将提高晶界面积, 阻碍位错运动, 提高断裂强度; 同时, 在一定程度上降低基体脆性倾向, 提高断裂韧性^[32,33]. 纳米相将进一步分散裂纹扩散, 当裂纹扩展至碳纤维附近, 裂纹的偏转将防止纤维直接断裂, 形成纳米-微米联合增强^[34], 极大增加断裂面积, 表明需要更高的断裂能大幅提升接头强度. 在残余应力强度及界面改善引导的第二相强化的贡献下, 接头强度在热渗深度为77 μm 时达到115.2 MPa, 提高了近36%.

3 结论

采用Ni-Cr-Si合金成功实现了对C/SiC复合材料可调控深度的热渗工艺, 缓解了C/SiC复合材料与合金的

属性差异,并降低了C/SiC复合材料侧的残余应力,获得了高质量的复合钎焊接头,主要结论如下。

(1) Ni-Cr-Si合金在C/SiC复合材料的润湿角随Cr含量增加而变小,在15wt% Cr含量下即可降低至 18.1° ,并可实现1130℃条件下Ni与Cr元素向复合材料的渗入。

(2) 热渗合金中的Ni、Cr元素将深入复合材料中形成 Ni_2Si 及其Cr-C相,并在碳纤维增强下增强热渗区韧性,热渗区与钎料依靠Ni、Cu的互相扩散实现连接,替代原本的化合物反应层。接头界面结构可表示为 $\text{C-SiC/C}_f+\text{Ni}_2\text{Si}+\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{Si}+\text{Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Ag(s,s)}+(\text{Cu,Ni})/\text{Nb}$ 。

(3) 热渗区热膨胀系数介于复合材料与钎料之间,

形成属性的梯度过渡,缓解残余应力的产生;承担主要残余应力载荷,调控C/SiC复合材料内部高应力的连续分布。但过厚的热渗区将导致其中的碳纤维增强区残余应力反超原有值,反而限制了增强效果。

(4) 热渗区取代初始化合物反应层,碳纤维与弥散相的第二相强化作用,显著提高断裂强度与韧性,阻碍裂纹扩展,增大断裂路径,断裂位置由反应层转移至热渗区,由化合物的平直开裂转变为随机断裂路径以及纤维断裂。热渗参数为1130℃/10 min的条件下获得的热渗深度为77 μm ,接头剪切强度达到峰值115.2 MPa,比对照组强度85.5 MPa提高了36%。

参考文献

- 1 Wu X, Su R, Meng X, et al. Effects of random chopped short carbon fibers on microstructure and mechanical properties of joints for C_f/SiC composites by reaction bonding process. *J Adhes Sci Technol*, 2019, 33: 1261–1274
- 2 Chen P, Xiao P, Li Z, et al. Oxidation properties of tri-layer ytterbium-disilicate/mullite/silicon-carbide environment barrier coatings for C_f/SiC composites. *Surf Coat Technol*, 2020, 402: 126329
- 3 Sun Y, Zhang J, Yuan M, et al. *In-situ* stabilized β -Ti in Ti-base alloys to enhance $\text{C}_f/\text{SiC-Nb}$ heterogenous joint. *J Alloys Compd*, 2019, 773: 217–226
- 4 Wang W, Fan D, Huang J, et al. Microstructural mechanism and mechanical properties of Cf/SiC composite/TC4 alloy joints composite-diffusion brazed with $\text{TiZrCuNi} + \text{TiCp}$ composite filler. *Mater Sci Eng-A*, 2018, 728: 1–9
- 5 Ba J, Zheng X H, Ning R, et al. C/SiC composite-Ti6Al4V joints brazed with negative thermal expansion $\text{ZrP}_2\text{WO}_{12}$ nanoparticle reinforced AgCu alloy. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39: 755–761
- 6 Yang Z, Zhang L X, Tian X, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of TiAl and C/SiC joint brazed with TiH_2 -Ni-B brazing powder. *Mater Charact*, 2013, 79: 52–59
- 7 Jin C, Wang Y, Yang Z, et al. C/C composite surface modified by electrophoretic depositing SiC nanowires and its brazing to Nb. *Ceram Int*, 2020, 46: 204–211
- 8 Wang Z, Wang G, Li M, et al. Three-dimensional graphene-reinforced Cu foam interlayer for brazing C/C composites and Nb. *Carbon*, 2017, 118: 723–730
- 9 Hao Z, Wang D, Yang Z, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti_2AlNb alloy and C/C composite joints brazed with Ag-Cu-Zn and Ag-Cu-Zn/Cu/Ag-Cu-Ti filler metals. *Arch Civ Mech Eng*, 2019, 19: 1083–1094
- 10 Sun Z, Zhang L X, Chang Q, et al. Active brazed Invar- $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ joint using a low-expansion composite interlayer. *J Mater Proc Technol*, 2018, 255: 8–16
- 11 He Z, Li C, Qi J, et al. Pre-infiltration and brazing behaviors of Cf/C composites with high temperature Ti Si eutectic alloy. *Carbon*, 2018, 140: 57–67
- 12 He Z, Sun L, Li C, et al. Wetting and brazing of Cf/C composites with Si-Zr eutectic alloys: The formation of nano- and coarse-SiC reaction layers. *Carbon*, 2020, 167: 92–103
- 13 Yang Z W, Wang C L, Han Y, et al. Design of reinforced interfacial structure in brazed joints of C/C composites and Nb by pre-oxidation surface treatment combined with *in situ* growth of CNTs. *Carbon*, 2019, 143: 494–506
- 14 Ma Q, Li Z R, Yang L S, et al. The relation between residual stress, interfacial structure and the joint property in the $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ -Nb joints. *Sci Rep*, 2017, 7: 1–11
- 15 Sharma A, Lim D U, Jung J P. Microstructure and brazeability of SiC nanoparticles reinforced Al-9Si-20Cu produced by induction melting. *Mater Sci Technol*, 2016, 32: 1–7
- 16 Sundberg G, Paul P, Sung C, et al. Identification and characterization of diffusion barriers for Cu/SiC systems. *J Mater Sci*, 2005, 40: 5115–5119
- 17 Kurimoto E, Harima H, Toda T, et al. Raman study on the Ni/SiC interface reaction. *J Appl Phys*, 2002, 91: 10215–10217
- 18 Gülpen J H, Kodentsov A A, Van Loo F J J. The growth of silicides in Ni-Si and Ni-SiC diffusion couples. *Mater Sci Forum*, 2009, 155-156: 561–564
- 19 Yang J H, Zhang L X, Sun Z, et al. Wetting and reaction of BN- SiO_2 ceramic by molten Ti-40Ni-20Nb (at%) filler alloy. *Appl Surf Sci*, 2020, 499:

143912

- 20 Li W, Chen B, Xiong Y, et al. Joining of C/SiBCN composite with two Ni-based brazing fillers and interfacial reactions. *J Mater Sci Technol*, 2017, 33: 487–491
- 21 Duan D, Li C, Sun L, et al. Microstructure and performance of brazed diamonds with Ni-Cr+multilayer graphene composite alloy. *J Alloys Compd*, 2020, 816: 152630
- 22 Rado C, Kalogeropoulou S, Eustathopoulos N. Wetting and bonding of Ni-Si alloys on silicon carbide. *Acta Mater*, 1999, 47: 461–473
- 23 Jackson M R, Mehan R L, Davis A M, et al. Solid state SiC/Ni alloy reaction. *Metall Mater Trans A-Phys Metall Mater Sci*, 1983, 14: 355–364
- 24 Cai L X, Wang C M, Wang H M. Laser cladding for wear-resistant Cr-alloyed Ni₂S-NiSi intermetallic composite coatings. *Mater Lett*, 2003, 57: 2914–2918
- 25 Cui B, Huang J H, Xiong J H, et al. Reaction-composite brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 alloy using Ag-Cu-Ti-(Ti+C) mixed powder. *Mater Sci Eng-A*, 2013, 562: 203–210
- 26 Yang Z, He P, Zhang L, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of the joint of TiAl alloys and C/SiC composites vacuum brazed with Ag-Cu filler metal. *Mater Charact*, 2011, 62: 825–832
- 27 Pettit F S, Randklev E H, Felten E J. Formation of NiAl₂O₄ by solid state reaction. *J Am Ceram Soc*, 1966, 49: 199–203
- 28 Wang T, Ivas T, Lee W, et al. Relief of the residual stresses in Si₃N₄/invar joints by multi-layered braze structure—Experiments and simulation. *Ceram Int*, 2016, 42: 7080–7087
- 29 Xiong J H, Huang J H, Zhang H, et al. Brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 using Ag-Cu-Ti active brazing alloy. *Mater Sci Eng-A*, 2010, 527: 1096–1101
- 30 Mei H, Cheng L, Zhang L, et al. Behavior of two-dimensional C/SiC composites subjected to thermal cycling in controlled environments. *Carbon*, 2006, 44: 121–127
- 31 Fujimura T, Tanaka S. *In-situ* high temperature X-ray diffraction study of Ni/SiC interface reactions. *J Mater Sci*, 1999, 34: 235–239
- 32 Mei H, Wang H, Ding H, et al. Strength and toughness improvement in a C/SiC composite reinforced with slurry-prone SiC whiskers. *Ceram Int*, 2014, 40: 14099–14104
- 33 Kannan R, Rangaraj L. Properties of C/SiC-ZrB₂-Ta_xC_y composite produced by reactive hot pressing and polymer impregnation pyrolysis (RHP/PIP). *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39: 2257–2265
- 34 Si X, Cao J, Song X, et al. Evolution behavior of Al₂O₃ nanoparticles reinforcements during reactive air brazing and its role in improving the joint strength. *Mater Des*, 2017, 132: 96–104

Summary for “表面金属热渗辅助钎焊C/SiC-Nb接头界面增强机制”

Microstructure improvement of C/SiC-Nb brazing joints reinforced with heat penetration

Jin Ba, Junlei Qi, Hang Li, Jian Cao & Jicai Feng*

State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

* Corresponding author, E-mail: fengjc@hit.edu.cn

Brazing C/SiC composites and Nb is always trouble with high residual stress owing to high property mismatch, especially in terms of the coefficient of thermal expansion. It weakens the joining strength and reduces the joining quality due to welding defects. The traditional method tends to modify the brazing alloy to overcome the problem of property mismatch by introducing reinforcement or interlayer. However, the application of these methods was limited by the low addition and poor distribution, thus inhibiting the development of brazing composites and alloy, as well as the use of composites. An increase in aircraft speed and size requires the composite-alloy joint to exhibit higher joining strength. To achieve this, heat penetration was employed to modify the composite surface of brazing C/SiC and Nb with the AgCuTi brazing alloy. It aims to provide a new idea for the design of the composite-alloy joint. In this study, the microstructure, residual stress distribution, and reinforced mechanism of the joints were investigated in detail. Ni-Cr-Si alloy was introduced to penetrate due to the good reactive diffusion of Ni with SiC. The $\text{Ni}_2\text{Si}+\text{C}$ phase was *in situ* synthesized by replacing the SiC matrix and constructing the penetration zone using carbon fibers. The high strength and elasticity of the carbon fiber dispersed in the penetration zone increase the mechanical properties and decrease the brittleness. Moreover, the wettability of Ni-Cr-Si alloy on C/SiC composites improved as the Cr content increased. The ideal content of penetrating alloy was confirmed as Ni10Si15Cr (wt%). To reduce the brittleness of the composite-alloy joint, such content needs to be removed, so that bonding between alloys can be achieved. The typical microstructure of penetrated joints was $\text{C/SiC/C}_f+\text{Ni}_2\text{Si}+\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{Si}+\text{Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Ag(s,s)}+(\text{Cu,Ni})/\text{Nb}$. The Cr elements were slightly diffused into the penetrating zone, thus reinforcing the bonding between carbon phases and Ni-Si compounds. The reaction layer of the compounds on C/SiC composites was replaced with the fiber reinforced penetration zone. The depth of this zone directly influenced the joining strength. To investigate in detail the penetration parameters, the penetration depth was optionally and homogeneously controlled. Accurate regulation of the penetration depth is beneficial for various application conditions. In addition, the reinforcing mechanism of penetration focused on the reduction of residual stress and enhancement of the C/SiC-alloy interface. In the penetration zone, the coefficient of thermal expansion gradually changed from C/SiC to AgCuTi alloy, which reduced the residual stress. The stress concentration of the C/SiC interface in the original joint was also eliminated. The fiber bundles supported the residual stress to prevent the appearance of cracks. Consequently, the residual stress in the brazing seam was reduced. The carbon fibers and dispersed phase enhanced the fracture strength and toughness of the penetrating zone. Fracture occurred in the penetration zone rather than in the reaction layer, with breaking and pulling out of fibers. A longer fracture path requires more energy for crack propagation. All these improvements contributed to the joining quality. The average shear strength increased from 85.5 to 115.2 MPa, with a penetrating depth of 77 μm . The penetration treatment of C/SiC composites provides a new method of brazing composites to alloy. Such method is suitable for different brazing alloys and various brazing requirements. Moreover, it enables the surface modification of composites. Thus, it is important to pay attention to the crucial effect of fiber reinforcement on composites. This research aimed to efficiently expand the application of composites and dissimilar joints.

composites, braze, heat penetration, residual stress, shear strength

doi: [10.1360/TB-2020-0952](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0952)