

# C/C 复合材料与 Invar 合金钎焊接头组织性能研究

潘苏燕<sup>1</sup>, 钟志宏<sup>1,2</sup>, 宋奎晶<sup>1</sup>, 梁水保<sup>1</sup>, 吴玉程<sup>1,2</sup>

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

(2. 合肥工业大学 高性能铜合金材料及成形加工教育部工程研究中心, 安徽 合肥 230009)

**摘要:** C/C 复合材料是一种重要的航空航天和核结构材料, 实现其与金属材料的连接可以克服其成本高和成形加工困难的问题。本研究采用 Cu-Sn-Ti 活性钎料钎焊 C/C 复合材料与 Invar 合金, 研究了钎焊温度和保温时间对接头组织、剪切强度和断裂行为的影响。结果表明, 在 C/C 复合材料一侧, Cu-Sn-Ti 与 C/C 形成 TiC 反应层并实现连接, 同时 Cu-Sn-Ti 会渗透进 C/C 复合材料中, 形成凹凸不平的钉扎界面并强化接头; 在 Invar 合金一侧, Cu-Sn-Ti 与其相互溶解扩散并发生反应, 形成良好界面结合; 钎焊接头组织结构为 Invar 合金/ $\text{Cu}_{(s,s)}+\text{Fe}_2\text{Ti}+\text{Ni}_3\text{Ti}+\text{Ti}_6\text{Sn}_5/\text{Fe}_2\text{Ti}+\text{CuTi}+\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{TiC}+\text{Cu}_{(s,s)}$ /C/C 复合材料。在钎焊温度为 930 °C 保温 10 min 时, 接头剪切强度最高, 为 61 MPa, 明显高于目前报道的 C/C 复合材料与金属的钎焊连接强度。

**关键词:** C/C 复合材料; Invar 合金; 钎焊; 微观组织; 剪切强度

中图法分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)08-2232-09

C/C 复合材料是以碳纤维及其编织物形成的复合材料<sup>[1]</sup>, 它充分结合了碳和石墨两者的特点, 并且相比之下有更高的导热系数、耐高温性以及更低的脆性、热膨胀系数<sup>[2-3]</sup>等, 目前已被广泛用作航天发动机喷管、刹车盘、热核反应堆<sup>[4-5]</sup>等。C/C 复合材料的成型加工复杂、成本高<sup>[6]</sup>, 因此常常将其与金属材料或自身进行连接作为部件应用<sup>[7]</sup>。Invar 合金具有较低的热膨胀系数和较高的熔点<sup>[8-9]</sup>, 与 C/C 复合材料连接时可以避免由于热膨胀系数差异引起的残余应力大导致的接头性能低下问题。因此, 实现 C/C 复合材料与 Invar 合金的可靠连接具有较大的应用价值。对于 C/C 复合材料和金属的连接, 已经进行了许多探索, 机械连接和胶接等传统方法会造成连接部位应力集中、高温开裂等问题, 目前常用的连接方法有扩散连接<sup>[10]</sup>、反应连接<sup>[11]</sup>和钎焊<sup>[12-13]</sup>等。其中活性钎焊法因成本较低、操作简单、对母材的影响小被广泛运用于复合材料与自身或金属的连接中。

目前, 活性钎焊获得的 C/C 复合材料和金属接头的力学性能通常较差, 很难满足实际应用的要求。Guo<sup>[14]</sup>等人用 Ag-Cr 钎料连接 C/C 复合材料和 DD3 高温合金, Ag-Cr 中的活性元素 Cr 与 C/C 复合材料在钎焊过程中反应形成了 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 层, 但过厚的 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>

层会在 C/C 界面处产生较大的残余应力, 易发生脆性断裂, 接头在室温下最大剪切强度仅为 27 MPa。Guo<sup>[15-17]</sup>等人使用 AgCuTi 实现了 C/C 复合材料自身或金属合金的连接。钎料中的活性元素 Ti 会偏聚到 C/C 复合材料一侧并发生反应, 在界面形成 TiC 反应层。Qi<sup>[18]</sup>等人在 AgCuTi 中添加锂霞石颗粒 (LAS) 和碳纳米管 (CNTs) 作为复合钎料, 可有效细化基体组织、缓解接头中的残余应力, 提高接头的剪切强度, 接头在室温下的最大剪切强度为 40.9 MPa。Ag 基钎料的熔点较低 (约为 800 °C), 而 Ti 基和 Ni 基钎料通常具有较好的熔点<sup>[19]</sup>, 可以充分发挥 C/C 复合材料耐高温性, 秦优琼<sup>[16]</sup>等人采用高温活性钎料 TiZrNiCu 连接复合材料和金属, 但是接头中易形成大量的脆性化合物, 损害接头的力学性能。

Cu 基钎料作为一种高温钎料, 具有成本低、钎焊工艺性能好等特点。本实验采用 Cu-Sn-Ti 钎料钎焊 C/C 复合材料与 Invar 合金。Cu 元素具有适中的熔点和较低的屈服强度, Sn 元素的添加还可以减小其表面张力和提高强度, 钎焊时可促进润湿并提高接头强度。然而, C/C 复合材料的电子配位结构高度稳定, 其与 Cu-Sn 钎料之间的相互作用非常弱,

收稿日期: 2023-08-29

基金项目: 安徽省自然科学基金 (2208085ME134); 国家重点研发计划 (2019YFE03100400)

作者简介: 潘苏燕, 女, 1998 年生, 硕士生, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, 电话: 0551-62901362, E-mail: 2021170297@mail.hfut.edu.cn

需在其中添加元素提高活性, 从而增强陶瓷材料和金属之间的结合强度。本实验研究了 C/C 复合材料 /Cu-Sn-Ti/Invar 合金接头的组织结构, 探讨钎焊温度和保温时间对接头微观组织和剪切强度的影响, 分析接头在剪切过程中的裂纹扩展路径及断裂方式, 基于这些数据, 提出接头形成机理及界面演化模型。

## 1 实验

C/C 复合材料由湖南德智新材料有限公司提供, Cu-19Sn-10Ti (质量分数, %) 钎料和 Invar 合金分别为商用膏状钎料和合金。图 1a 所示由网胎和无纬布交替堆叠而成的准三维 C/C 复合材料, 内部由碳纤维束编织形成, 相邻纤维束间留有孔隙。本研究的焊接面选择图中 C/C 复合材料的侧面。由于碳材料在高于 450 ℃会与氧发生作用, 通过化学气相沉积法 (CVD) 在纤维束表面形成 SiC 涂层能够提高在高温下的抗氧化性。本研究用于钎焊连接的 C/C 复合材料的微观组织如图 1b 所示, 可以观察到该面有两种不同的纤维束方向, 垂直纤维束和水平纤维束, 纤维束表面沉积约 1 μm 厚 SiC 层。

使用金刚石线切割设备将 C/C 复合材料和 Invar 合金加工成 10 mm×8 mm×4 mm 的块状, 对待焊表面进行磨抛处理, 将抛光后的试样置于丙酮溶液中超声清洗、烘干待用。由于 C/C 复合材料的多孔结构, 当温度达到钎料熔点以后, 钎料会在重力的作用下不断渗透进孔隙中。将待焊母材和钎料按照 C/C/Cu-Sn-Ti/Invar 顺序进行装配, 顶部放置钨块来施加压力, 以保持接头界面的紧密接触。钎焊工艺曲线如图 2a 所示。

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU8020) 对界面组织和断口形貌进行分析。采用能谱仪 (EDS) 表征钎焊接头的元素分布, 测定接头界面反应物成分, 对接头断口形貌以及接头反应产物的成分进行分析来判断裂纹扩展路径以及断裂方式。采用电子万能材料试验机 (日本岛津 AGS-X10KN) 测试接头的剪切强度, 加载速率设置为 0.2 mm/min, 剪切试样尺寸为 3 mm×3 mm×8 mm, 剪切模具如图 2b 所示。为保证试验结果准确性, 选择 3 个试样的钎焊接头进行剪切强度测试, 取其平均值, 并标定误差。通过固定靶 X 射线衍射仪 (XRD) 对接头断口产物进行物相分析。

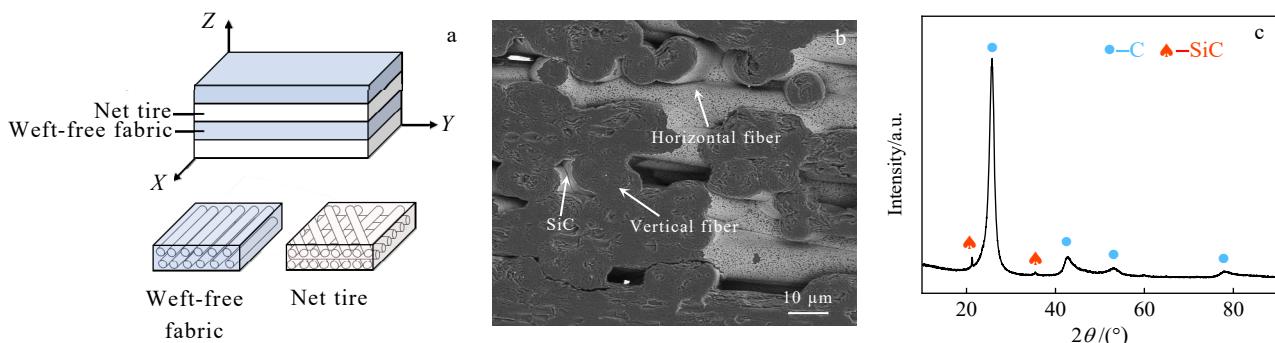


图 1 C/C 复合材料的排布结构、微观形貌以及 XRD 图谱

Fig.1 Layout structure (a), microstructure (b), and XRD pattern (c) of C/C composite

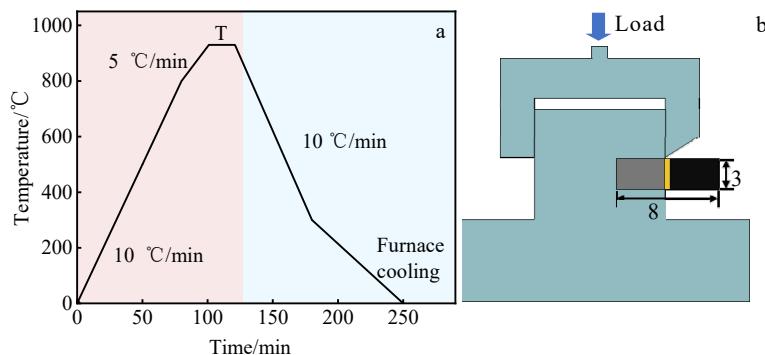


图 2 钎焊工艺曲线和剪切模具

Fig.2 Brazing process curve (a) and jig for shearing test (b)

## 2 结果与讨论

### 2.1 钎焊接头微观组织

图 3a 为钎焊温度 930 °C, 保温 10 min 的条件下获得的 Invar 合金/Cu-Sn-Ti/C/C 复合材料钎焊接头组织的低倍微观形貌。由图可知, 母材和钎料之间连接紧密, 连接界面清晰可见、组织良好, 无明显的裂纹、气孔和未焊合等缺陷。在 C/C 复合材料侧钎焊界面上观察到不同取向的碳纤维束, 由于 C/C 复合材料本身纤维束间带有孔隙, 钎焊的过程中熔融钎料通过毛细作用沿着这些间隙渗透到 C/C 复合材料中。对图 3a 中  $\alpha$  区微观组织进行高倍观察并按形态分为 3 个区域, 分别为与 Invar 合金相邻的链状 I 区, 焊缝中灰白块状相间分布的固溶区 II 区, 与 C/C 复合材料相邻的颗粒弥散分布的反应区 III 区, 高倍放大图像如图 3c、3d 所示。I 区中由于 Invar 强烈溶解和扩散, 促进了 Invar 合金中 Fe、Ni 原子和 Ti 之间的界面反应, 在浅灰色基底相 (A 相) 分布暗灰色链状相 (B 相) 和浅白色块状相 (C 相)。靠近 C/C 复合材料的 III 区在浅灰色基底相 (D 相) 上分布了大量弥散的黑色斑点相 (E 相) 和暗灰色的细小块状相 (F 相)。Cu-Sn-Ti 合金渗透进 C/C 复合材料孔隙中, 并在 C/C 复合材料附近形成了一层厚度约 1  $\mu\text{m}$  的反应层 (H 相), 反应层附近聚集少量白色块状相 (G 相)。

为了得出钎缝中各个反应形成相的成分, 表 1 列出了各个微区的原子分数, 图 4 为 C/C 复合材料侧连接区的各元素面扫描结果。钎焊接头中灰色基体 A 和 D 大部分是 Cu 元素, 推测为 Cu 基固溶体。

熔融态 Fe 与 Ti 反应热焓为  $-54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 这表明 Fe 与 Ti 有强烈的化合物形成倾向<sup>[20]</sup>。I 区链状深灰色块状 B 相和 III 区细小块状 F 相主要由 Fe 和 Ti 构成, 原子比接近 2:1, 可以推断出 B 相和 F 相均为  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 。II 区中的 C 相 Ni 元素的面分布与 Sn、Ti 元素一致, 根据原子比推断 C 相为  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  和  $\text{Ti}_6\text{Sn}_5$  混合相。III 区中弥散分布的黑色颗粒 E 相组成元素为 Cu 和 Ti, 原子比约为 1:1, 推断该颗粒为  $\text{CuTi}$  化合物。H 相主要含有 Ti 元素和 C 元素, 在图 4g 面分布中也可以观察到大部分 Ti 元素沿 C/C 复合材料/Cu-Sn-Ti 界面分布, 由于 Ti 和 C 之间的强亲和力<sup>[16]</sup>, 推测该反应层是  $\text{TiC}$ 。白色 G 相数量较少, 主要分布在反应层附近, 由 Cu 和 Sn 元素组成,  $\text{Cu:Sn}$  约为 3:1, 该处物相可能是  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 。这些反应形成的相在后续的 XRD 结果中也得到了证实。

### 2.2 钎焊温度对界面组织和强度的影响

温度是影响钎焊接头的重要钎焊参数, 因此在不同温度下进行了一系列钎焊实验。图 5 为钎焊温度在 890~950 °C 范围内钎焊接头 SEM 照片。

在 890 °C 时, 温度较低, 钎料流动性差, 熔渗进 C/C 复合材料的钎料较少, 导致焊缝较宽。同时 C 原子扩散速率慢, Ti 与 C/C 复合材料反应不充分, 形成的  $\text{TiC}$  反应层较薄且不连续。将钎焊温度提高至 910 °C, 在 C/C 复合材料界面观察到薄壳状的  $\text{TiC}$  反应层, 厚度约为 0.5  $\mu\text{m}$ 。同时由于原子扩散速率增加, Cu 和 Sn 元素在反应层附近偏聚, 出现了  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  化合物。随着温度继续升高, 可观察到焊缝固溶区 II 中  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Ti}$  和  $\text{Ti}_6\text{Sn}_5$  金属间化合物明显增大。同时, C/C 一侧的  $\text{TiC}$  反应层变得致密且

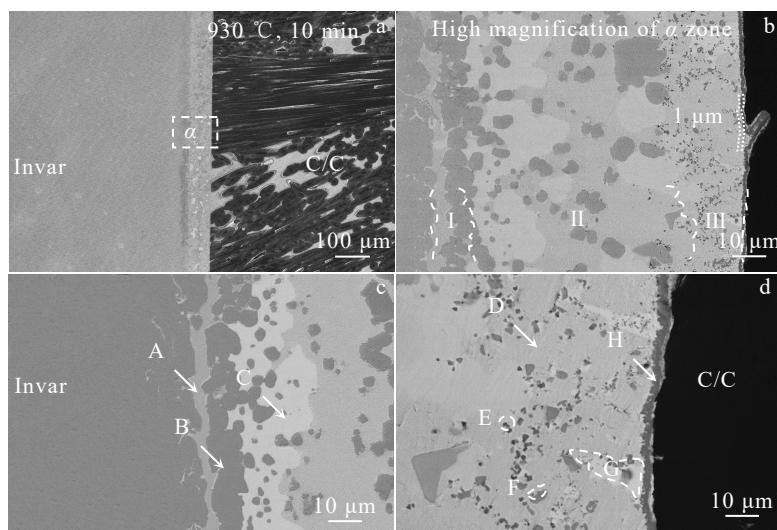


图 3 930 °C 保温 10 min 钎焊接头 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the joint at 930 °C for 10 min: (a) macroscopic image of the joint, (b)  $\alpha$  zone, (c) Invar/Cu-Sn-Ti, and (d) Cu-Sn-Ti/C/C

表 1 图 3c~3d 中 930 °C 保温 10 min 钎焊接头焊缝中心各区域化学成分

Table 1 Chemical composition in the center region of joint brazed at 930 °C for 10 min in Fig.3c-3d (at%)

Point	C	Ti	Fe	Ni	Cu	Sn	Possible phase
A	20.80	0.30	4.10	1.90	70.60	2.30	$\text{Cu}_{(\text{s},\text{s})}$
B	11.80	25.60	48.20	11.20	1.40	1.80	$\text{Fe}_2\text{Ti}$
C	-	30.90	9.70	32.70	2.30	24.40	$\text{Ni}_3\text{Ti} + \text{Ti}_6\text{Sn}_5$
D	20.80	-	1.00	1.30	71.40	5.50	$\text{Cu}_{(\text{s},\text{s})}$
E	13.16	28.11	15.74	3.06	33.39	6.54	$\text{CuTi}$
F	31.24	21.26	35.82	6.94	1.61	3.13	$\text{Fe}_2\text{Ti}$
G	39.90	0.73	0.55	2.52	40.98	15.32	$\text{Cu}_3\text{Sn}$
H	36.20	56.70	1.80	-	4.40	0.90	$\text{TiC}$

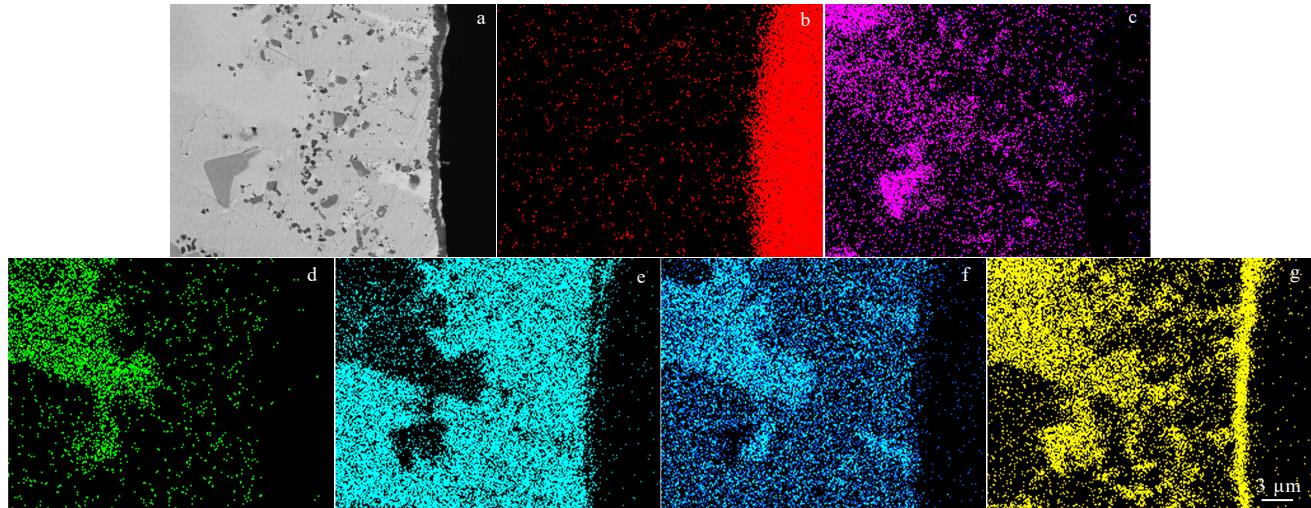


图 4 930 °C 保温 10 min 钎焊接头的元素面分布

Fig.4 Element distribution of the joint brazed at 930 °C for 10 min: (a) SEM image; (b) C, (c) Fe, (d) Ni, (e) Cu, (f) Sn, and (g) Ti

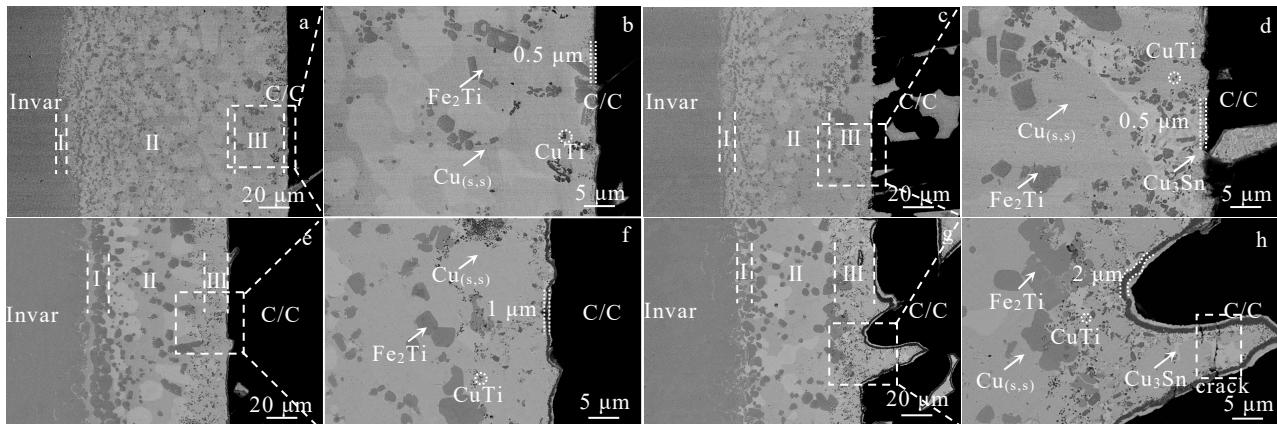


图 5 不同钎焊温度下接头界面微观组织

Fig.5 Microstructures of Invar alloy/Cu-Sn-Ti/C/C composite joints brazed at different temperatures: (a-b) 890 °C, (c-d) 910 °C, (e-f) 930 °C, and (g-h) 950 °C

连续, 厚度达到 1~2 μm。当温度达到 950 °C 时, TiC 层厚度继续增加, 由于残余应力的作用在脆性相中出现了微裂纹。

图 6 为不同钎焊温度下获得的钎焊接头的室温剪切强度。由图可见, 随着钎焊温度的升高, 接头

剪切强度呈现先升高后降低的规律。890 °C 时获得了较低的剪切强度 16 MPa, 这是由于钎焊温度仅高于 Cu-Sn-Ti 钎料的液相线温度 10 °C, 钎料流动性差, Ti 原子活动能力弱, 钎料与 C/C 复合材料反应不充分, 生成反应层较薄且不连续, 导致接头力学

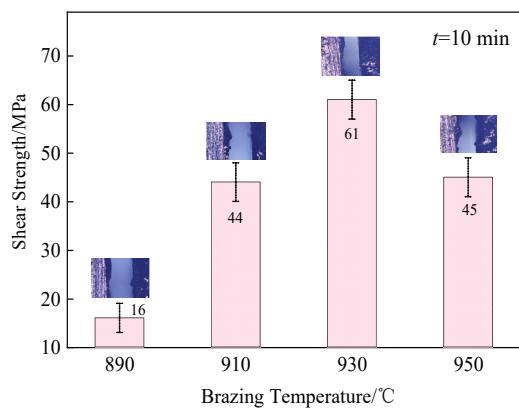


图 6 钎焊温度对接头室温剪切强度的影响

Fig.6 Effect of brazing temperature on room temperature shear strength of joints

性能较差。当升高钎焊温度时, 剪切强度升高, 930 °C 钎焊接头的剪切强度达到了最高值, 为 61 MPa。产生这种现象的主要原因是: (1) 随着温度的升高, Ti 原子扩散加剧, 更多的 Ti 原子参与 C/C 复合材料的反应。因此, TiC 层进一步加厚, 生成致密且连续的反应层, 接头承受外界载荷的能力提高<sup>[18]</sup>。同时, 钎料熔渗进入 C/C 复合材料中形成嵌合, 不仅可以增强 C/C 复合材料, 还可以减少钎焊接头残余应力<sup>[14]</sup>, 使得接头强度升高。(2) 温度越高, 合金内部空位浓度提高, 原子振动能越大, Invar 合金中的 Fe 和 Ni 原子借助能量起伏不断向钎料中扩散, 与 Ti 原子反应生成的金属间化合物均匀分布在富韧性的 Cu 基固溶体上, 不仅起到固溶强化的效果, 还有因第二相的存在引起的强化, 使接头强度升高。

随着温度继续升高至 950 °C 时, 接头剪切强

度开始下降, 这是由于高温下的过度反应所致。高温下剧烈的界面反应导致 TiC 层过厚, 导致脆性增加<sup>[17]</sup>, 热应力作用下萌生裂纹(图 5h), 削弱了接头强度。Invar 一侧 Fe 和 Ni 原子向 C/C 复合材料侧扩散加剧, 生成更多的脆性金属间化合物。同时, 块状金属间化合物出现粗化的倾向, 导致整个焊缝脆性增大, 焊缝内部富韧性的 Cu 基固溶体减少, 使得热应力无法得到释放<sup>[10]</sup>。此外, 分散的 CuTi、Fe<sub>2</sub>Ti 和 Cu<sub>3</sub>Sn 颗粒在高温下逐渐聚集在 TiC 附近, 会产生较大的残余应力<sup>[18]</sup>, 冷却过程中出现了微裂纹, 损害了接头的性能。因此, 接头剪切强度下降至 45 MPa。

### 2.3 保温时间对钎焊接头界面组织和强度的影响

通过上述实验结果可以发现, 当使用 Cu-Sn-Ti 钎料钎焊 C/C 复合材料和 Invar 合金时, 钎料与两侧母材发生反应, 形成了牢固连接。在 930 °C 时, 达到了最高剪切强度。为了更好地优化钎焊工艺, 需要进一步研究不同保温时间对钎焊接头微观组织和剪切强度的影响。

图 7 为钎焊温度 930 °C, 保温时间 5~20 min 范围内获得的钎焊接头界面组织形貌。从图中可以看出, 保温时间对钎焊接头微观组织的影响与钎焊温度类似, 焊缝的宽度随着保温时间的延长而减小。当保温时间为 5 min 时, 由于 Cu-Sn-Ti 钎料与 C/C 复合材料反应不充分, 此时, C/C 复合材料侧生成的 TiC 反应层厚度非常薄。并且由于钎料流动性差, 熔渗进 C/C 复合材料内部的钎料较少, 焊缝厚度较宽, 焊缝中心的块状 Fe<sub>2</sub>Ti、Ni<sub>3</sub>Ti+Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 数量较多, 如图 7a 所示, 焊缝主要由 Invar 合金中的 Fe、Ni 原子向钎料中溶解扩散的固溶区 II 构成。当保温时间延长至 10 min 时, 由于 Cu-Sn-Ti 与 C/C 复合材料

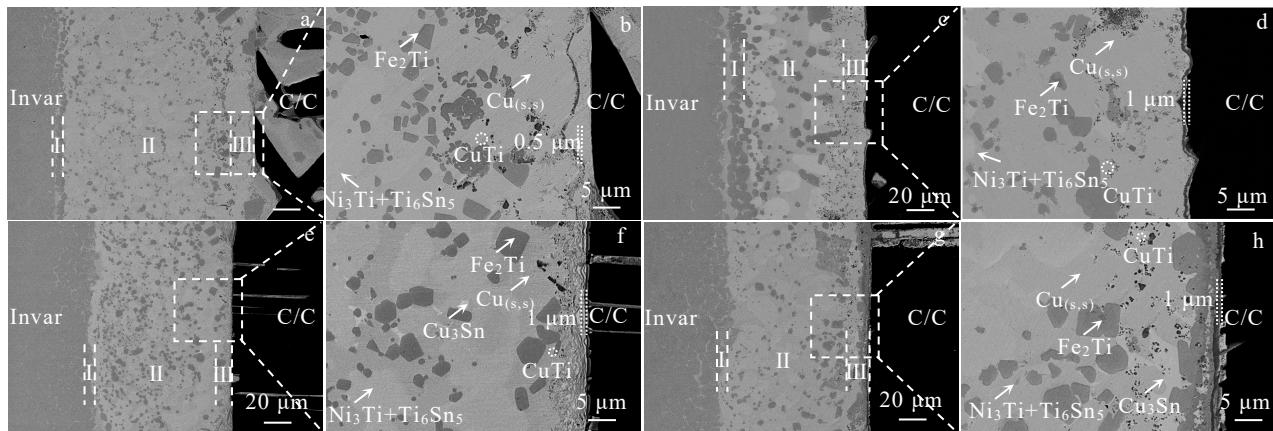


图 7 保温时间对 930 °C 钎焊接头微观组织的影响

Fig.7 Effect of holding time on the microstructure of joints brazed at 930 °C: (a-b) 5 min, (c-d) 10 min, (e-f) 15 min, and (g-h) 20 min

反应更加充分,生成了均匀、连续的 TiC 反应层,厚度约为 1  $\mu\text{m}$ 。此时熔渗进 C/C 复合材料的钎料增加,导致焊缝厚度变窄。当保温时间增加到 15 min 时,从图 8f 中可以观察到反应层附近出现了条状组织 CuTi。随着保温时间继续增加至 20 min,此时原子活动剧烈,Cu-Sn-Ti 与两侧母材反应非常充分并消耗了钎料中大部分的 Ti,原本分布在固溶区 II 中的块状  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  金属间化合物扩散至颗粒弥散分布的连接区 III,并偏聚在 TiC 反应层上。

为更加清楚地分析接头处各元素的分布及可能形成的反应产物,对钎焊温度为 930  $^{\circ}\text{C}$ ,保温时间为 15 min 条件下获得的钎焊接头进行元素线扫描分析。扫描结果如图 8 所示。可以观察到在 C/C 复合材料与钎料的结合处 Ti 元素和 C 元素的峰值较高,其他元素基本没有波动,表明钎料中的活性元素 Ti 会偏聚到 C/C 复合材料一侧并与 C 发生反应,在界面形成 TiC 反应层。此外,可以根据元素分布,推测 TiC 反应层附近的颗粒状和条状组织均是 CuTi 化合物,灰色 CuTi 与浅白色  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  交替分布 TiC 反应层附近。图 9 所示为钎焊温度 930  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 20 min 条件下获得的钎焊接头元素面扫描分析。根据面扫描中各元素的聚集倾向,可以观察到 Invar 合金中的 Fe、Ni 元素在化学为梯度的驱动力下扩散至焊缝中,并与活性元素 Ti 发生反应,生成白色块状  $\text{Ni}_3\text{Ti}+\text{Ti}_6\text{Sn}_5$  及灰色  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  金属间化合物,从图 9c 可以观察到大块  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  组织聚集分布在 TiC 反应层上。

图 10 为钎焊温度 930  $^{\circ}\text{C}$ ,不同保温时间下获得的钎焊接头的室温剪切强度。由图可见,随着保温时间的延长,接头剪切强度先升高后降低。当保温时间为 10 min,接头的室温最大剪切强度为 61 MPa。

由图 7 可知,当保温时间为 5 min 时,钎料与 C/C 复合材料反应时间较短,生成的反应层较薄(0.5  $\mu\text{m}$ ),接头强度最低。当保温时间延长至 10 min 时,Cu-Sn-Ti 钎料与 C/C 复合材料的反应充分,焊缝内物相分布较均匀,在钎焊接头中提供有利的应力梯度及强化效果,接头强度最高(61 MPa)。保温时间延长至 15 min 时,界面反应剧烈,C/C 复合材料侧反应层厚度增加,并在反应层附近生成了条状 CuTi 组织。这种组织的出现,使焊缝的力学性能呈现方向性,特别是横向的塑性和韧性明显降低,应力无法得到释放,导致接头强度有所下降。保温时间达到 20 min 后,由于钎料与 Invar 合金之间的

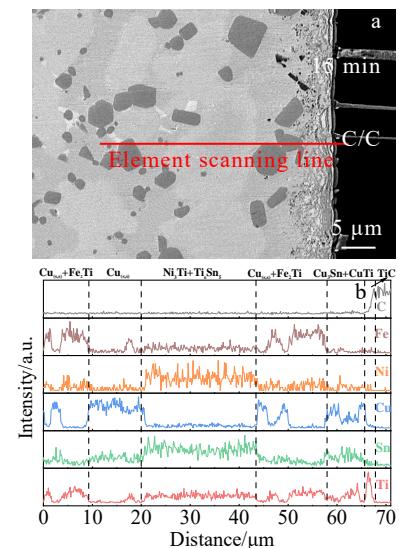


图 8 930  $^{\circ}\text{C}$ 钎焊保温 15 min 钎焊接头界面 SEM 照片和 EDS 元素线扫描

Fig.8 SEM image (a) and EDS line-scanning (b) of joints brazed at 930  $^{\circ}\text{C}$  for 15 min

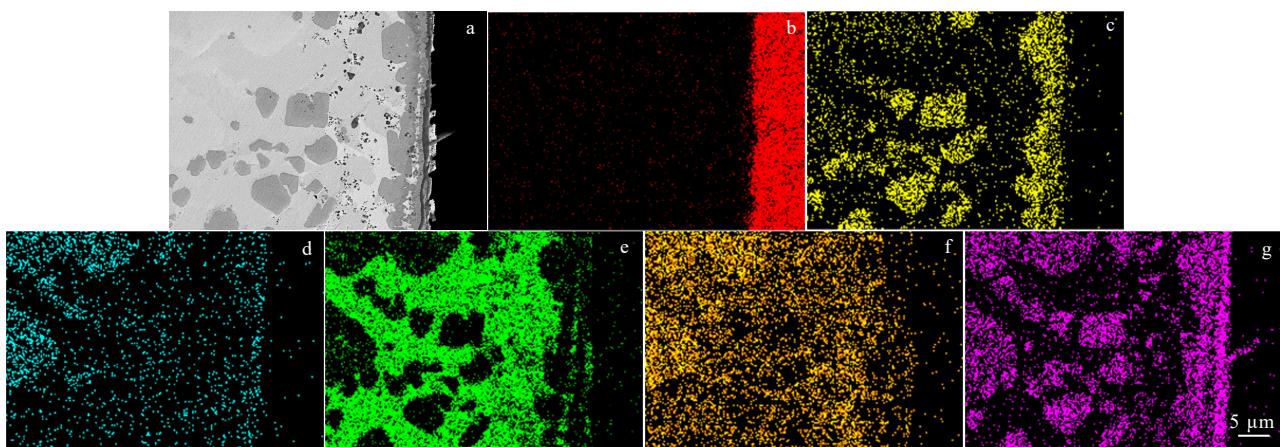


图 9 930  $^{\circ}\text{C}$ 保温 20 min 钎焊接头的元素面分布

Fig.9 Element distribution of the joint brazed at 930  $^{\circ}\text{C}$  for 20 min: (a) SEM image; (b) C, (c) Fe, (d) Ni, (e) Cu, (f) Sn, and (g) Ti

强烈扩散和溶解, 反应生成的  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  脆性金属间化合物分布在  $\text{TiC}$  反应层上, 增加了焊缝接头的脆性, 从而降低接头强度, 在  $\text{C/C}$  复合材料侧发生了脆性断裂。

## 2.4 接头形成机理及演化示意图

基于上述结果, 分析了接头的连接机理(图 11)。首先,  $\text{Cu-Sn-Ti}$  钎料在  $\text{C/C}$  复合材料和 Invar 合金之间形成固态物理接触<sup>[14]</sup>。随着温度升高,  $\text{Cu-Sn-Ti}$  钎料熔化,  $\text{Ti}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Ni}$  元素开始扩散, 活性  $\text{Ti}$  元素在化学位梯度的驱动力下向

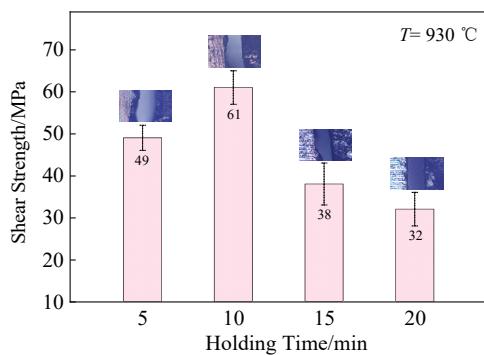


图 10 保温时间对接头室温剪切强度的影响

Fig.10 Effect of holding time on the room temperature shear strength of joints

两侧母材扩散,  $\text{TiC}$  在  $\text{C/C}$  复合材料侧形成。块状  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  和弥散的  $\text{CuTi}$  颗粒由于原子的偏聚分布在连接区。Invar 一侧的  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$  原子扩散到  $\text{Cu-Sn-Ti}$  钎料中与  $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$  原子形成  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  和  $\text{Ni}_3\text{Ti}+\text{Ti}_6\text{Sn}_5$  相。少量  $\text{Fe}$  原子还会扩散至  $\text{C/C}$  复合材料附近生成细小的块状  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ 。最终形成 Invar 合金/ $\text{Cu}_{(s,s)}$ + $\text{Fe}_2\text{Ti}+\text{Ni}_3\text{Ti}+\text{Ti}_6\text{Sn}_5/\text{Fe}_2\text{Ti}+\text{CuTi}+\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{TiC}+\text{Cu}_{(s,s)}$ / $\text{C/C}$  复合材料的钎焊接头组织结构。

## 2.5 接头的断口分析

图 12 为 930 ℃保温 10 min 钎焊接头 Invar 合金一侧的剪切断口形貌及 XRD 图谱。从图 12a 断口表面可以明显观察到两种不同的断裂界面, 即纤维束平行的  $\alpha$  区、垂直的  $\beta$  区, 这是由  $\text{C/C}$  复合材料有两种不同的纤维束取向导致的。图 12b 的 XRD 图谱结果与表 1 中相组成的推测基本吻合。为了确定接头的具体断裂位置, 对 Invar 断裂界面区域进行局部放大。根据图 12c, 在  $\alpha$  区界面发现了平行的碳纤维, 这种类型的接头断裂路径如图 12d 所示, 表明钎焊接头在  $\text{C/C}$  复合材料内部的纤维束中开裂(断裂路径 I), 接头发生脆性断裂。这是由  $\text{C/C}$  复合材料本身的结构所决定的, 其无纬布层纤维束结合强度低<sup>[21]</sup>。从图 12e 中  $\beta$  区 Invar 表面的断裂形态来看, 在基体上观察到许多碳纤维拔出, 根据 XRD 图谱

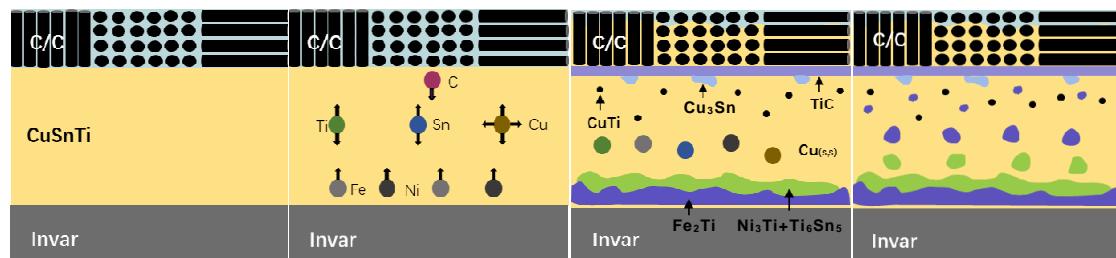


图 11 Invar 合金/Cu-Sn-Ti/C/C 复合材料钎焊接头组织演变示意图

Fig.11 Schematic of microstructure evolution of Invar alloy/Cu-Sn-Ti/C/C composite brazed joints

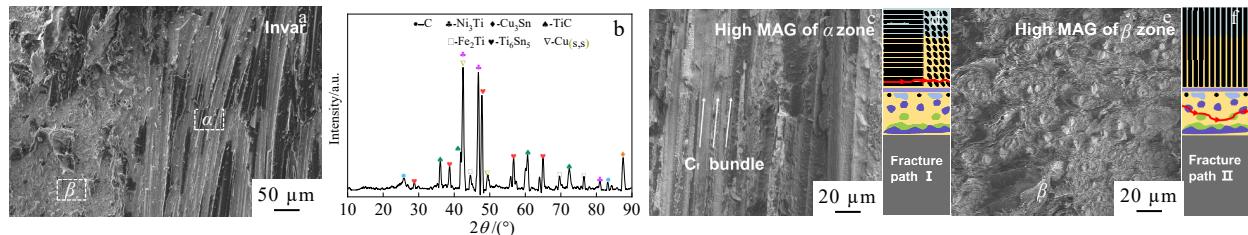


图 12 930 ℃保温 10 min 钎焊接头: Invar 合金断口表面 SEM 照片; XRD 图谱;  $\alpha$  区高倍图像;  $\alpha$  区断裂路径 I;  $\beta$  区高倍图像;  $\beta$  区断裂路径 II

Fig.12 Joint brazed at 930 °C for 10 min: (a) SEM image of Invar alloy fracture surface, (b) XRD pattern of Invar alloy fracture surface, (c) high-magnification image of  $\alpha$  zone, (d) fracture path I, (e) high-magnification image of  $\beta$  zone, and (f) fracture path II

分析,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  和  $\text{Ti}_6\text{Sn}_5$  是 Invar 基体侧断裂表面上的主要反应相。可以推测出主要是在钎缝中的脆性金属间化合物上发生了断裂, 这种类型接头的断裂路径如图 12f 所示, 表明接头在焊缝中发生开裂(断裂路径II)。Invar 合金/Cu-Sn-Ti/C/C 复合材料接头是由 C/C 复合材料和焊缝组成的混合断裂方式, 该混合断裂主要发生在焊缝内部, 部分发生在平行于焊缝的碳纤维处。

## 2.6 剪切强度比较

使用 Cu-Sn-Ti 钎料钎焊 C/C 复合材料和 Invar 合金接头的室温剪切强度随钎焊温度和保温时间的升高呈现先增加后降低的趋势, 当钎焊温度为 930 °C, 保温时间为 10 min 时, 接头剪切强度达到最高值 61 MPa。表 2 列出了 C/C 复合材料自身或其他金属钎焊连接的结果。Guo<sup>[15-17]</sup> 等人采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊连接 C/C 复合材料自身及金属, 界面结合良好, 随着钎焊温度的增加, TiC 层逐渐由不连续转变为连续, 且 TiC 层厚度不断增加。在 850 °C 时, 可获得最大室温剪切强 40.9 MPa。Qi<sup>[18]</sup> 等人以锂霞石颗粒 (LAS) 作为增强相, 可有效缓解接头中的残余应力, 但当 LAS 添加量过大时, 会消耗 AgCuTi 钎料中的 Ti, 钎缝区域出现孔洞,

接头强度仅为 20 MPa。张书美<sup>[19]</sup>等人采用 Ti/Ni 复合中间层接触反应钎焊连接 C/C 复合材料和 GH3044, 接头中生成粗大的块状金属间化合物, 并且 C/C 复合材料与中间层界面及 GH3044 由于 CTE 差别较大, 冷却过程中出现大尺寸裂纹, 其剪切强度仅有 9.78 MPa。秦优琼<sup>[16]</sup>采用 TiZrNiCu 钎料钎焊连接 C/C 复合材料和 TC4 钛合金, 此时焊缝中大量 Ti 聚集在 C/C 复合材料侧, 即使在最佳工艺参数下, 其剪切强度不到 5 MPa, 断裂主要发生在 C/C 复合材料与钎料界面 TiC 处。当钎焊温度较高时, 接头的抗剪强度几乎为零, 有些试样从炉中取出时就已发生开裂。

从上面的比较可以看出, 采用 Cu-Sn-Ti 钎料钎焊 C/C 复合材料与 Invar 合金获得了较高的接头强度 61 MPa。与目前广泛使用的 Ag-Cu-Ti 钎料相比, Cu-Sn-Ti 钎料的成本较低, 并且提高了 C/C 复合材料的焊后使用温度。另一方面, 高熔点 Ti 基和 Ni 基钎料钎焊的接头中由于有大量的脆性化合物形成, 接头强度较低(5~10 MPa)。因此, 采用 Cu-Sn-Ti 钎料来连接 C/C 复合材料和 Invar 合金, 在提高 C/C 复合材料焊后使用温度的同时获得了较好的力学性能, 具有较高的应用价值。

表 2 C/C 复合材料与金属钎焊接头剪切强度

Table 2 Shear strength of brazed C/C composite-metals joints

Joint	Brazing filler metal	(Brazing temperature/°C)/(holding time/min)	Shear strength/MPa	Reference
C/C-T10	Ag-26.77Cu-4.4Ti	860/15	26	[15]
C/C-TC4	Ag-26.4Cu-4.6Ti	910/10	25	[16]
C/C-TC4	TiZrNiCu	900/5	5	[16]
C/C-TC17	Ag-26.77Cu-4.4Ti	860/15	24	[17]
C/C-Nb	Ag-68.8Cu-4.5Ti+LAS	810/10	40.9	[18]
C/C-GH3044	Ni/Ti	1030/30	9.78	[19]
C/C-Invar	Cu-19Sn-10Ti	930/10	61	This research

## 3 结 论

1) Cu-Sn-Ti 钎料在 C/C 复合材料上表现出优异的润湿性, 可渗透进 C/C 复合材料的孔隙中, 不仅可以增强 C/C 复合材料的强度, 还会在钎焊界面产生钉扎, 形成可靠连接, 钎焊接头界面典型微观组织结构为 Invar 合金/ $\text{Cu}_{(s,s)}+\text{Fe}_2\text{Ti}+\text{Ni}_3\text{Ti}+\text{Ti}_6\text{Sn}_5/\text{Fe}_2\text{Ti}+\text{CuTi}+\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{TiC}+\text{Cu}_{(s,s)}/\text{C/C}$  复合材料。

2) 随着钎焊温度和保温时间的增加, 界面反应层增厚, 钎焊接头剪切强度先升高后降低。剪切过程中断裂主要发生在焊缝内部, 部分发生在平行于焊缝的碳纤维处。当钎焊温度为 930 °C, 保温时间为 10 min, 接头剪切强度最高, 为 61 MPa。

## 参考文献 References

- [1] Zhang Dawei, Zhang Qi, Fan Xiaoguan et al. Rare Metal Materials and Engineering[J], 2019, 48(1): 6181
- [2] Feng Shanglei, Yang Yingguo, Wang Jiamin et al. Composites Part B Engineering[J], 2020, 199: 108274
- [3] Wang Hui(王辉), Wang Huanning(王焕宁), Zhu Shizhen(朱时珍) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 159
- [4] Hao Jianjie, Li Jiayan, Shi Wei et al. Journal of the European Ceramic Society[J], 2020, 41(2): 1107
- [5] Pan Yunxing, Cheng Shengli, Dong Hang et al. Corrosion Science[J], 2019, 154: 1
- [6] Feng Yang, Wang Jie, Wang Chao et al. Vacuum[J],

- 2020, 181: 109752
- [7] Long Weimin, Li Shengnan, Shen Yuanxun *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(8): 2683
- [8] Jiao Genghao, Fang Xuewei, Chen Xiaoming *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2023, 317: 117994
- [9] Wang Wanli, Hou Zhihang, Ye Zheng *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 25: 1824
- [10] Xiong Jiangtao, Li Jinglong, Zhang Fusheng *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2006, 55(2): 151
- [11] Salvo M, Ferraris M, Lemoine P *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1996, 233–237(2): 949
- [12] Casalegno Valentina, Valentina Valenza, Fabrizio Balagna *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(4): 4159
- [13] Zhu Qianying, Li Shenhua, Hu Kangjia *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(21): 30247
- [14] Guo Xiaojun, Si Xiaoqing, Zhao Shuhui *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(11): 15090
- [15] Guo Wei, Li Kui, Zhang Hongqiang *et al.* *Ceramics International*[J], 2022, 48(4): 5260
- [16] Qin Youqiong(秦优琼). *Study on Microstructure and Mechanical Properties of C/C Composite and TC4 Brazed Joint(C/C 复合材料与 TC4 钛焊接头组织及性能研究)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007
- [17] Cao Xiuji, Zhu Ying, Guo Wei *et al.* *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*[J], 2017, 275(1): 012040
- [18] Qi Junlei, Ba Jin, Li Hang *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 172: 109102
- [19] Zhang Shumei(张书美), Li Kezhi(李克智), Wang Jie(王杰) *et al.* *Journal of Solid Rocket Technology(固体火箭技术)*[J], 2012, 35(3): 414
- [20] Xin Chenglai, Li Ning, Yan Jiazheng *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(4): 1031
- [21] Li Diansen, Yao Qianqian, Jiang Nan *et al.* *New Carbon Materials*[J], 2016, 31(4): 437

## Microstructure and Mechanical Properties of C/C Composite/Invar Alloy Joints Brazed with Cu-Sn-Ti Alloy

Pan Suyan<sup>1</sup>, Zhong Zhihong<sup>1,2</sup>, Song Kuijing<sup>1</sup>, Liang Shuibao<sup>1</sup>, Wu Yucheng<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Engineering Research Center of High Performance Copper Alloy Materials and Processing, Ministry of Education, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** C/C composites are the important structure materials for aerospace and nuclear applications. Realizing the joining of C/C composite to metal materials can overcome the drawbacks of high cost and hard-to-forming of C/C composite. In this experiment, C/C composite and Invar alloy were brazed with active Cu-Sn-Ti filler alloy. The effects of brazing temperature and holding time on the microstructure, shear strength and fracture behavior of the brazed joints were investigated. The results show that on the side of C/C composite, Cu-Sn-Ti filler reacts with C/C composite to form a TiC reaction layer. In addition, Cu-Sn-Ti filler penetrates into the C/C composite, which form a zigzag interface that strengthens the joint. On the side of Invar alloy, Invar alloy dissolves into Cu-Sn-Ti to form a good interface metallurgical bonding. The interfacial microstructure of brazed joint is determined to be Invar alloy/Cu<sub>(s,s)</sub>+Fe<sub>2</sub>Ti+Ni<sub>3</sub>Ti+Ti<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/Fe<sub>2</sub>Ti+CuTi+Cu<sub>3</sub>Sn/TiC+Cu<sub>(s,s)</sub>/C/C composite. The maximum shear strength of the joint of 61 MPa is obtained at the brazing temperature of 930 °C and the holding for 10 min, which is significantly higher than the strength reported in previous studies.

**Key words:** C/C composite; Invar alloy; brazing; microstructure; shear strength

Corresponding author: Zhong Zhihong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, E-mail: zhong@hfut.edu.cn