

高熵合金钎焊 C/C-GH4169 接头的微观组织及力学性能

姜伟¹, 于康^{2,3}, 李心怡¹, 代吉祥^{1,4}, 沙建军^{1,4}

(1. 大连理工大学 力学与航空航天学院, 辽宁 大连 116024)

(2. 上海空间推进研究所, 上海 201112)

(3. 上海空间发动机工程技术研究中心, 上海 201112)

(4. 辽宁省空天飞行器前沿技术重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用 $Nb_{0.74}CoCrFeNi_2$ 高熵粉末钎料对C/C复合材料与GH4169进行钎焊连接, 研究了钎焊温度和保温时间对接头微观组织和抗剪切强度的影响, 揭示了钎焊接头的形成机制。结果表明, 钎焊接头典型结构为: $Cr_{23}C_6+(Cr,Ni)_{23}C_6/(Cr,Ni)_3C_2+NbC/fcc+Ni(s,s)_2+NbNi_3$ 。随着反应的进行, 复合材料侧界面上Cr元素逐渐被消耗, 形成了独特的梯度界面结构, 有利于缓解接头残余应力。随着钎焊温度升高或保温时间延长, 焊缝内部缺陷逐渐消失, 但脆性界面反应层厚度急剧增加, 导致接头抗剪切强度呈现先升高后降低的趋势。当钎焊温度为1260 °C, 保温时间为25 min时, 钎接头室温抗剪切强度最高为139.6 MPa, 1000 °C高温抗剪切强度依然高达89.7 MPa。高抗剪切强度源于钎料向C/C复合材料侧扩散渗入, 形成了较强的界面反应结合。

关键词: C/C复合材料; 高温合金; 活性钎焊; 高熵合金; 异种接头

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)02-0429-08

碳/碳(C/C)复合材料是一种兼具功能性和结构性的新型热结构材料,它具有轻质高强、良好抗热震和抗烧蚀等诸多性能优点,被广泛应用于发动机燃烧室、尾喷管以及热防护系统等部位^[1-3]。由于C/C复合材料的制备工艺复杂、生产周期长,材料本身硬度高、脆性大,很难通过机械加工的方式制备出大尺寸、形状复杂的构件,这在一定程度上限制了C/C复合材料的应用^[4-5]。镍基高温合金强度高、塑性好且易切削加工成型,是目前在发动机热端部件应用较为广泛的一种高温合金^[6],但其在高于1000 °C的高温环境中结构强度降级严重。因此,实现C/C复合材料与镍基高温合金的可靠连接,是最大程度发挥材料各自性能,获得大型复杂结构的关键,具有重要的工程应用价值。

在众多连接技术中,活性钎焊以其工艺简单、连接强度高,对连接形式没有限制等优点成为复合材料与金属连接的首选方法^[7]。但C/C复合材料与高温合金的活性钎焊连接主要存在两方面问题:首先,两者的热膨胀系数差异大,降温过程中会在接头中形成较大的残余应力^[8-10];其次,钎料和基体之间发生剧烈的原子扩散反应,在界面区以及焊缝内部形成脆性金属间化合物,影响接头的力学性能。要解决这些问题,选择合适的活性钎料至关重要。目前,已有多种活性钎料被用于C/C复合材

料的钎焊连接,如Ag基^[11-12]、Ni基^[13]、Ti基^[14]等钎料。但是受限于元素的结构和物理性能,这些传统合金钎料的高温强度和可设计性均较低,焊接结构的综合性能很难有显著提升,因此需要设计一种新的钎料来实现C/C复合材料与高温合金的可靠连接。

高熵合金作为高温钎料具有一定的优势和应用潜力。其特有的高熵效应使合金中原子和化学成分随机分布,促进简单的单相固溶体形成,增强了对变形和断裂的抵御能力^[15];同时高熵合金的晶格畸变效应能通过调整晶格结构来调控力学性能^[16],"鸡尾酒"效应能方便对焊接区组织结构进行调控,改善钎料的适用性和可设计性^[17]。此外迟滞扩散和晶格畸变效应还为高熵合金提供了优异的高温稳定性^[18]。另外,部分高熵合金还具有高韧性、低熔点和较窄的固-液相范围,这些特性为高熵合金作为活性钎料提供了可能^[19-20]。最新研究已将高熵合金作为活性钎料用于异种材料之间的连接^[21]。常用的高熵钎料主要包括: fcc 单相结构的高熵合金,如CoCrFeMnNi,其用于异种材料连接的研究较少。以fcc相为主,含有第二相析出(Cu(s,s)和Laves相等)的双相高熵合金,这一类高熵钎料种类较多,研究最为广泛。Zhang等人^[22]以FeCoNiCrCu和Ti箔作为焊接材料成功连接ZrB₂-SiC-C陶瓷和GH99高温合金,在高熵效应的

收稿日期:2024-09-27

基金项目:上海空间推进研究所基金项目(20221025)

作者简介:姜伟,男,1999年生,硕士,大连理工大学力学与航空航天学院,辽宁大连116024,电话:0411-84709004, E-mail: 3148345561@qq.com

作用下,焊缝内部活性 Ti 和 Cr 元素均匀分布形成高熵相,并显著提高了接头强度;Zhao 等人^[23]设计了 $(\text{CoFeNiCrMn})_{100-x}\text{Nb}_x$ 钎料连接 SiC_f/SiC 和 GH536 高温合金,弥散分布的 Nb(s,s) 和 fcc 相联合作用,使钎焊接头室温抗剪切强度达到 89.7 MPa, 780 °C 下抗剪切强度达到 49.7 MPa;还有一类是共晶高熵合金,其高温性能更加优异。Xu 等人^[24]以 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金作为活性钎料,连接 C/C 复合材料自身,获得抗剪切强度为 21.9 MPa 的连接结构。这些研究成果表明,高熵合金作为活性钎料的中间层钎料,在异种材料高性能连接方面展现了巨大的应用潜力。

共晶高熵合金 $\text{Nb}_{0.74}\text{CoCrFeNi}_2$ 具有 fcc 和 Laves 双相结构,具有较高的强度和优异的塑性^[25]。此外, Nb 和 Cr 元素均与碳相有很好的反应性,可以提高钎料在 C/C 复合材料表面的润湿性。这些特性为其作为活性钎料进行 C/C 复合材料与金属的连接提供了可能。Hu 等人^[26]利用该高熵钎料实现了 C/C 复合材料与 Nb 金属的连接,但由于 C/C 侧形成脆性 Nb(s,s) 层且该脆性层随温度升高而增厚,接头抗剪切强度仅为 32.3 MPa,断裂主要发生在界面处,呈现脆性断裂模式。

本实验采用干磨与湿法球磨混合工艺制备了 $\text{Nb}_{0.74}\text{CoCrFeNi}_2$ 高熵合金粉末,并将其作为活性钎料,进行 C/C 复合材料与 GH4169 异种材料的钎焊连接,分析 C/C-GH4169 连接接头的典型微观组织结构,系统研究钎焊工艺参数对接头力学性能的影响,探明 $\text{Nb}_{0.74}\text{CoCrFeNi}_2$ 高熵粉末钎焊连接 C/C 复合材料和高合金异种材料的相关连接机制。

1 实验

实验用高温合金母材型号为 GH4169(上海隆进特殊钢集团有限公司提供,具体化学成分见表 1),熔点约为 1340 °C,是 Fe-Ni-Cr 基沉淀硬化型变形高温合金,为奥氏体结构。C/C 复合材料母材为实验室制备,采用 T300 碳纤维布(0°/90°编织)进行二维铺层,以酚醛树脂为碳源,采用树脂传递模塑工艺制备碳纤维增强树脂基复合材料,经过 1000 °C 热解获得 C/C 多孔材料,再采用酚醛树脂反复浸渍热解 6 次以上,最终制备的 C/C 复合材料的密度达到 1.6 g/cm³,孔隙率约为 8%。

$\text{Nb}_{0.74}\text{CoCrFeNi}_2$ 高熵合金是通过干法与湿法球磨混合工艺来制备的,具体流程为:根据 $\text{Nb}_{0.74}\text{CoCrFeNi}_2$ 高熵合金的成分要求,按照对应的摩尔比,在感量为 0.1 mg 的电子天平上(上海民桥精密科学仪器有限公司,FA2104N)依

次称取相应质量的各金属粉末进行混合,为使混合后的金属粉末快速合金化,首先使用行星式球磨机(南京南大仪器有限公司, XGB2)进行干磨,球磨罐以及磨球的材质均为不锈钢,球料比为 10:1,转速为 350 r/min。为保证金属粉末在球磨过程中不被氧化,球磨开始前,对球磨罐抽真空并冲入高纯度氩气作为保护气体。分别在球磨 12、24、36 和 48 h 后,采用 XRD 分析金属粉末是否完全合金化。球磨 36 h 后发现混合粉末已实现合金化,之后在球磨罐中加入适量无水乙醇,在相同转速与气氛条件下湿磨 10 h,使冷焊在磨球和罐体上的合金脱落并使粉末充分细化。粉体球磨完成后,将球磨罐置于真空干燥箱中以 30 °C 恒温真空干燥 12 h 后取出,获得粒径约为 5 μm 的高熵粉末。

实验流程如图 1 所示,将两种母材切割为 10 mm×10 mm×3 mm 和 4 mm×4.5 mm×4 mm 的方块试样,待焊面使用 SiC 砂纸逐级打磨至 1500# 去除划痕,并将试样放入无水乙醇中超声波清洗 10 min 去除表面污渍,取出后干燥。将高熵钎料粉末与适量无水乙醇超声波振荡混合成膏状,均匀涂覆在高温合金待焊面上,厚度约为 200 μm,按图装配放入特制的石墨模具中,随后放入真空感应加热炉中(P2-20i,上海皓越电路技术有限公司)进行钎焊连接。钎焊加热曲线为:首先以 15 °C/min 的速率升温至 1150 °C 并保温 10 min,确保连接件各部分受热均匀,之后以 10 °C/min 的速率升温至目标温度 T 并保温一定时间 t ,为减小连接件在冷却过程中的热残余应力,以 5 °C/min 的速率降温至 600 °C,最后随炉冷却至室温。整个钎焊过程真空度均小于 4×10^{-3} Pa,并在连接件顶端施加 0.5 MPa 的压力以保证焊接过程中母材与钎料的紧密接触。

使用万能力学试验机(WDW-100)对焊接接头的抗剪切强度进行评估。采用场发射扫描电镜(JSM-7900F plus)对焊接接头及力学性能测试后的断口微观形貌进行观察,采用能谱分析仪(EDS)对物相组成进行分析,通过 X 射线衍射(D8 ADVANCE)对钎焊接头及断口区域进行物相鉴定分析。

2 结果与分析

2.1 C/C-GH4169 接头典型微观组织

图 2 为钎焊温度 1260 °C,保温时间 25 min 条件下, C/C-GH4169 钎焊接头的微观组织形貌,可以发现接头连接较好,未发现明显缺陷,且整体焊接区域呈现梯度结构,根据组织形貌特征可以将接头分为 3 个部分:复合材

表 1 GH4169 化学成分

Table 1 Chemical composition of GH4169 (wt%)

C	Cr	Ni	Mg	Mo	Nb	B	S	Mn	Si	P	Cu	Ti	Al	W	Co	Fe
≤0.08	17.0–21.0	50–55	≤0.01	2.8–3.30	4.75–5.5	≤0.006	≤0.015	≤0.35	≤0.35	≤0.015	≤0.30	0.65–1.15	0.2–0.8	-	≤1.0	Bal.

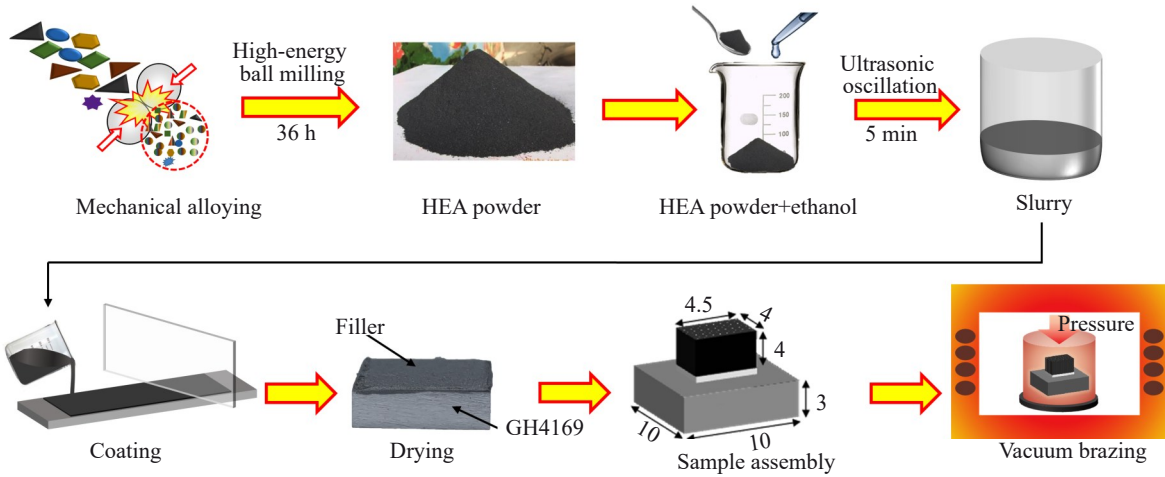


图1 实验流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental process

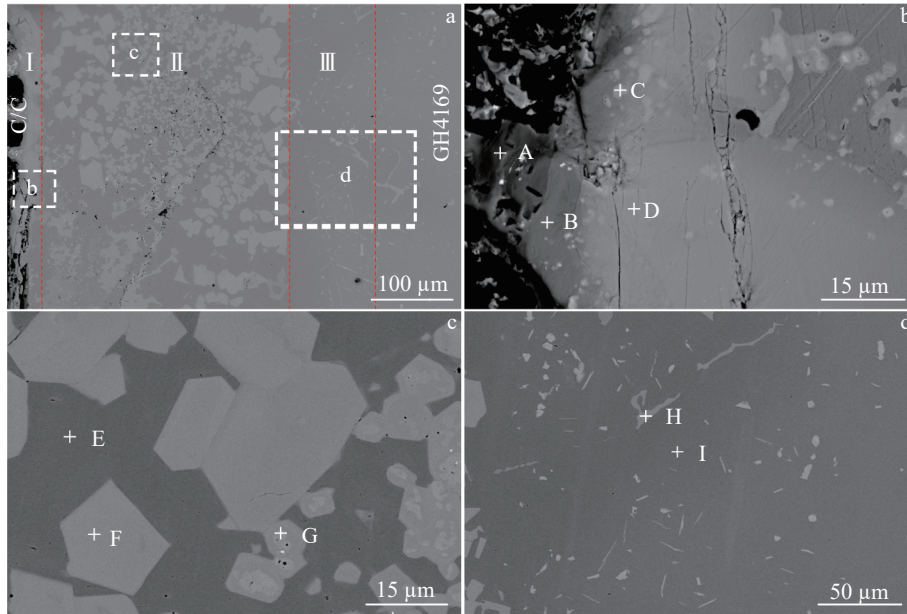


图2 C/C 复合材料-GH4169 钎焊接头界面及不同区域放大组织

Fig.2 BSE images of C/C composite-GH4169 joint (a) and magnification of C/C base metal (zone I) (b), weld interlayer (zone II) (c) and GH4169 superalloy (zone III) (d)

料侧界面反应区(区域I)、焊缝中间层(区域II)以及合金一侧的扩散影响区(区域III),表2列出了焊接区不同典型位置的EDS分析结果。图2b为C/C母材侧的放大图像,其中黑色相为C/C,深灰色物相A中主要含有Cr元素和C元素,推测该物相为Cr-C化合物。Cr与C形成的常见化合物有3种,分别为 $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 ,其中 $Cr_{23}C_6$ 相形成需要的吉布斯自由能最低,且此物相中Cr原子比例高。在钎焊的初始阶段,Cr元素在界面处的聚集有足够的浓度和温度条件去生成 $Cr_{23}C_6$,因此推测该物相为 $Cr_{23}C_6$ ^[23]。包覆在物相A周围的是形成连续层状的浅灰色B物相,物相B中的Cr元素含量相较于物相A大幅下降,但是其中的Ni元素含量明显升高,总体上

(Ni,Cr):C的比例与物相A中接近。根据Ni-C二元相图,这两种元素不会形成碳化物,而Ni原子与Cr原子可以无限固溶,在反应过程中可能存在Cr原子浓度不足出现Ni原子替代的现象,因此该物相应为 $(Cr,Ni)_{23}C_6$ 。物相C中主要富集的金属元素为Nb,推测该物相为NbC。在物相B外层,是灰白色物相D,其中Cr元素与Ni元素的含量与物相B相比进一步降低但仍然保持1:1的相对比例,C原子分数升高,随着反应的进行,界面中Cr元素含量逐渐降低,推测形成另一种(Cr,Ni)-C相。从这些物相组成发现, $Nb_{0.74}CoCrFeNi_2$ 高熵合金溶解后直接渗入C/C复合材料的孔隙结构中,与C材料发生化学反应生成较强的界面反应层,这些界面反应增强了整个接头的结合强度。

表2 图2中各点EDS分析结果
Table 2 EDS analysis results of spots in Fig.2 (at%)

Spot	C	Cr	Fe	Co	Ni	Nb	Possible phase
A	46.63	51.21	1.73	-	0.44	-	Cr ₂₃ C ₆
B	43.32	24.10	9.60	3.11	20.42	-	(Cr,Ni) ₂₃ C ₆
C	78.98	2.13	0.56	0.03	1.88	16.42	NbC
D	55.02	15.62	4.53	4.40	17.28	2.80	(Cr,Ni) ₃ C ₂
E	35.91	16.11	16.54	5.71	30.35	-	fcc
F	59.26	1.64	1.47	1.29	30.55	5.80	Ni(s,s)
G	56.15	2.20	1.63	1.75	31.74	6.54	NbNi ₃
H	37.39	15.05	13.98	0.32	32.27	-	fcc
I	69.29	0.41	0.51	-	1.22	20.64	NbC

图2c为焊接中间层放大图像,其中深灰色物相E为焊料的主体物相,从EDS分析结果可知,物相E中Cr、Fe、Ni的原子分数分别为16.11%、16.54%和30.35%,接近1:1:2,这3种元素的比例与原始高熵钎料中的比例几乎相同,应该为高熵fcc相。浅灰色的块状物相F弥散分布在基体E中,白色物相G为E中的析出相,这两种物相中主要包含Ni和Nb两种金属元素,而物相G中Nb的比例更高,根据Nb-Ni二元相图^[27],在该Nb原子比例下,冷却过程中fcc相Ni(s,s)会发生向NbNi₃的转变,由此可以判断F相为Ni(s,s),物相G为NbNi₃。

图2d为高温合金侧互扩散影响区域。该区域主要有两种物相,其中物相H为主体相,其主要元素的比例与GH4169高温合金相近,与高温合金相比,该相各原子分数减少,可能是在连接过程中,焊缝中元素发生化学反应消耗的同时,该区域元素在浓度梯度的作用下扩散进焊缝中,使焊缝中元素比例相对稳定。析出相I的成分比例与界面相中的物相D几乎相同,说明为同一种成分,都是NbC化合物。

为进一步确认接头中的反应产物,使用砂纸从合金一侧逐层打磨,使不同的连接区域暴露出来,利用XRD衍射分析进行暴露连接层的物相鉴定,结果如图3所示。

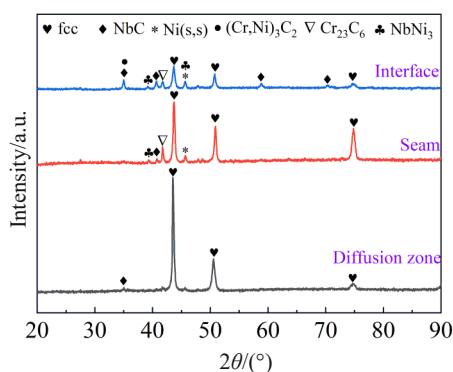


图3 钎焊接头不同区域XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of different regions of brazed joints

通过与EDS能谱结果对比,可以确定焊缝中出现了Cr₂₃C₆、(Cr,Ni)₃C₂、NbC、高熵fcc、Ni基固溶体、NbNi₃等物相。综上所述,采用Nb_{0.74}CoCrFeNi₂高熵粉末钎料连接C/C-GH4169接头的微观组织为:Cr₂₃C₆+(Cr,Ni)₂₃C₆/(Cr,Ni)₃C₂+NbC/fcc+Ni(s,s)+NbNi₃,形成了Cr元素逐渐变化的Cr₂₃C₆-(Cr,Ni)₂₃C₆-(Cr,Ni)₃C₂梯度分布结构形式。

2.2 钎焊工艺参数对接头组织形貌的影响

图4为在不同钎焊温度下保温15 min时钎焊接头的微观组织形貌。当钎焊温度为1240 °C时,钎料中各金属元素扩散程度低,大的块状Ni(s,s)相只在合金一侧析出。在该连接温度下,Nb_{0.74}CoCrFeNi₂钎料的流动性能较差,焊缝内平行于焊缝的方向出现了一条明显的裂缝(图4a),C/C侧没有发现明显的金属间化合物Cr₂₃C₆相(图4d)。随着钎焊温度升高至1260 °C,钎料流动性改善,焊缝内部的大裂缝逐渐消失,但同时能发现较多的孔洞(图4b),这些孔洞是由于保温时间太短,液相金属无法充分填充导致。C/C侧界面处可以看出钎料开始渗入,和C基体发生反应生成Cr₂₃C₆相,同时也在焊区内发现了轻微裂纹(图4e)。当焊接温度继续升高至1280 °C,高温合金与钎料互扩散加剧,高温合金基体溶解严重。块状Ni(s,s)相向焊缝中心长大并逐渐形成更加均匀的网状结构(图4c)。C/C复合材料侧的界面处,活性元素Cr、Nb等与C/C母材的反应程度不断增强,反应层厚度增加,Cr₂₃C₆相逐渐长大形成连续层,NbC含量增多并连成片状(图4f)。

图5为1260 °C的钎焊温度下保温不同时间的接头微观形貌。当保温时间较短时(≤15 min),钎料流动不充分,界面反应程度较低,反应层较薄,焊缝内部也出现明显的裂纹和孔洞;随着保温时间的延长,反应不断充分,界面层中Cr₂₃C₆反应相逐渐增多,接头内部的裂纹和孔洞等宏观缺陷明显减少;当保温时间达到35 min时,复合材料侧Cr₂₃C₆相长大形成连续层,厚度接近10 μm,高温合金母材向钎料中溶解过度,并且由于保温时间过长导致部分钎料流失,焊缝整体厚度分布不均匀且明显减薄。

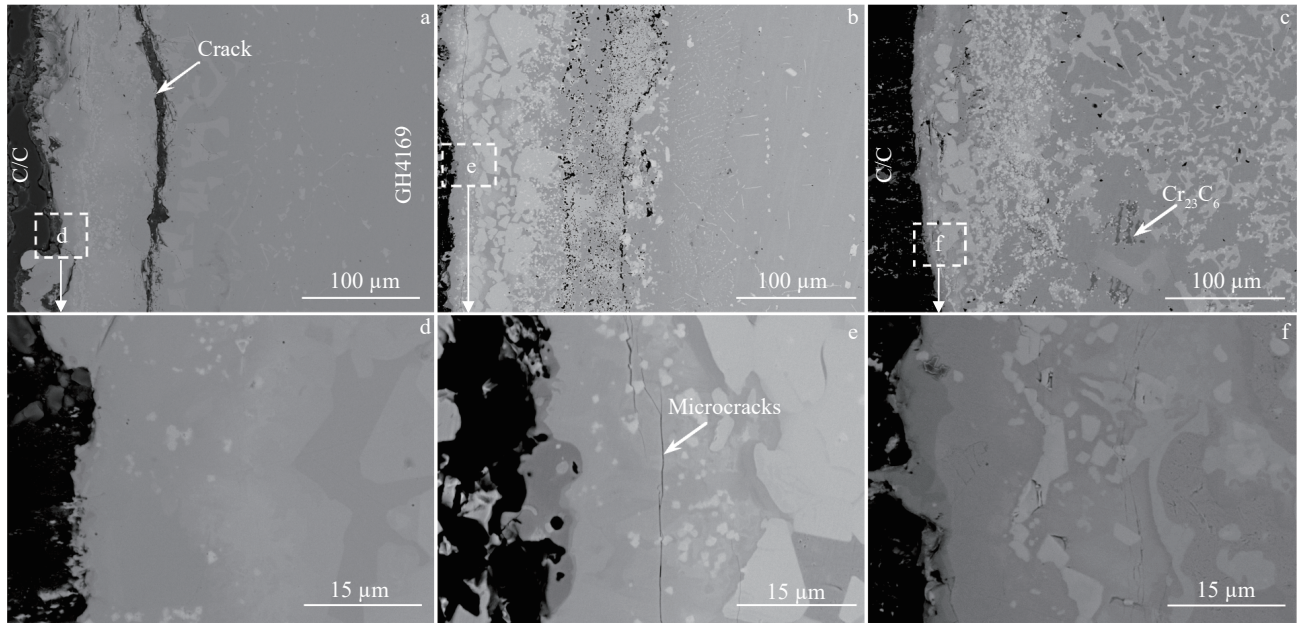


图4 不同钎焊温度下保温 15 min 时接头背散射照片

Fig.4 BSE images of joint held for 15 min at different brazing temperatures: (a, d) 1240 °C, (b, e) 1260 °C, and (c, f) 1280 °C

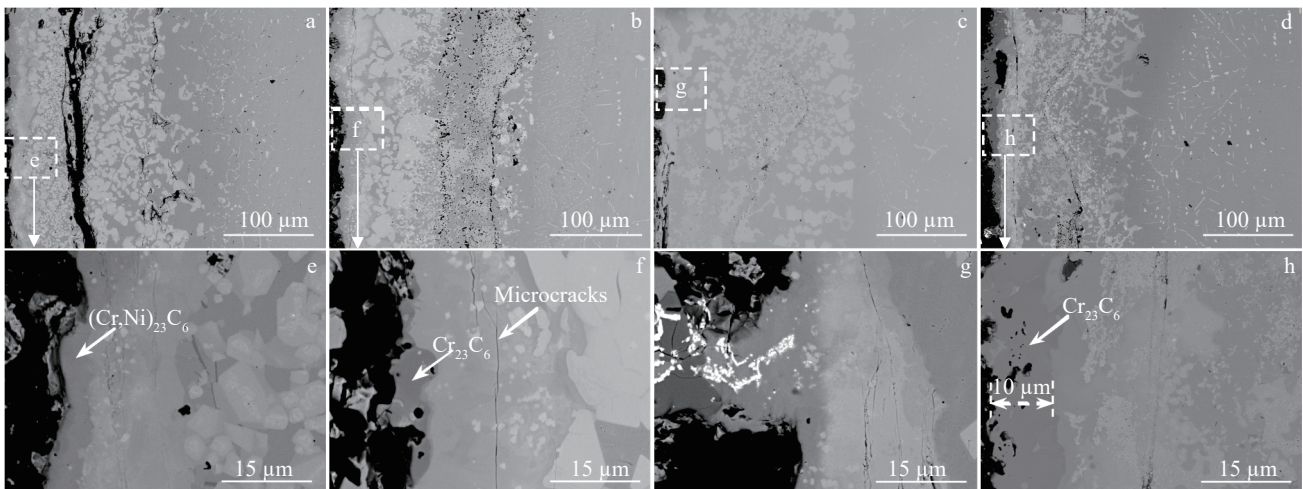


图5 1260 °C 不同保温时间下的接头背散射照片

Fig.5 BSE images of joint under different holding time: (a, e) 5 min; (b, f) 15 min; (c, g) 25 min; (d, h) 35 min

2.3 钎焊工艺参数对接头力学性能的影响

图6为不同钎焊工艺参数下C/C-GH4169接头室温抗剪切强度。随着钎焊温度的升高或保温时间的延长,钎焊接头的抗剪切强度均呈现先升高后降低的趋势,在温度为1260 °C,保温时间为25 min的连接条件下,C/C-GH4169接头抗剪切强度最高达到139.6 MPa。当连接温度较低或保温时间较短时,液态钎料流动性差,焊缝内部存在明显裂纹或孔洞,导致其抗剪切强度较低;升高连接温度或延长保温时间,焊区内缺陷逐渐减小,界面结构呈现Cr元素逐渐变化的梯度分布模式,这种梯度分布的结构有助于缓解接头中的残余应力,提高连接强度。另

外,由于高温合金母材有轻微的溶解,连接完成后接头处存在钎角,也有利于提高接头的连接性能;当连接温度过高或保温时间过长时,界面反应剧烈,复合材料侧反应层厚度急剧增加,保温时间达到35 min时,较厚的连续脆性Cr₂₃C₆反应层出现,焊缝内部存在的裂纹以及孔洞缺陷严重危害接头的力学性能,导致连接性能下降。

不同保温时间下接头的断口形貌如图7所示。当保温时间为5 min时,由于焊缝中存在裂纹导致接头在钎缝中断裂,其抗剪切强度仅为12.1 MPa;随着保温时间增加到15 min,断面上出现明显的纤维束撕裂,且在断口处检测到(Cr,Ni)₃C₂相,由于热膨胀系数不匹配的问题,接

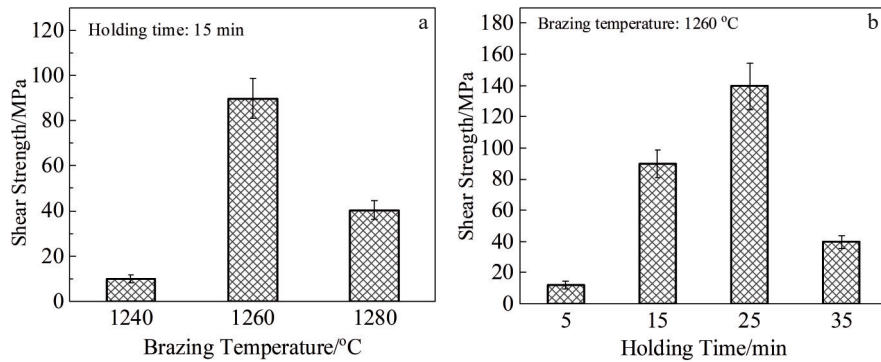


图6 不同钎焊参数下接头的室温抗剪切强度

Fig.6 Room temperature shear strength of joints with different brazing temperatures (a) and holding time (b)

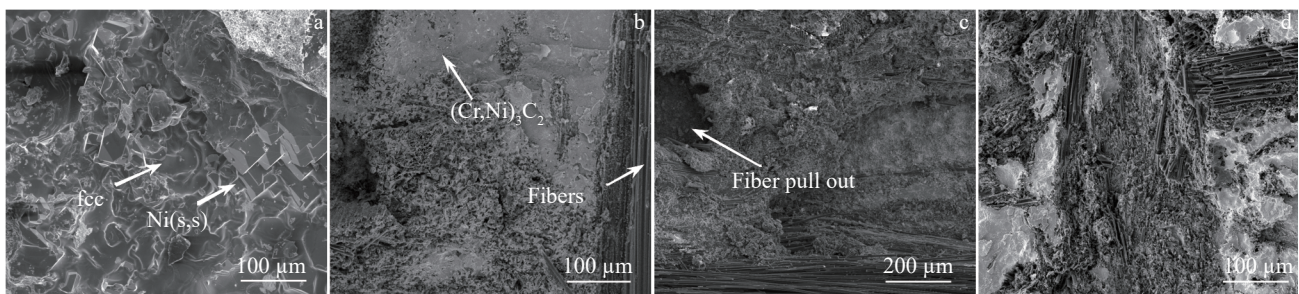


图7 不同保温时间下接头断面形貌

Fig.7 Fracture morphologies of joints under different holding time: (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 25 min, and (d) 35 min

头以及复合材料内存在残余应力,接头的断裂由界面薄弱点延伸到复合材料母材内,抗剪切强度增大到 89.8 MPa;保温时间延长到 25 min 时,除了纤维束的撕裂以外,还有纤维束的拔出,此时界面结合强度高,裂纹向复合材料母材扩展,伴随着纤维束的撕裂以及拔出,接头展现出高达 139.6 MPa 的抗剪切强度;当保温时间达到 35 min,断裂面比较平整,呈脆性断裂的趋势,由于保温时间过长,钎焊过程中钎料将纤维束周围的 C 基体完全反应消耗,生成反应物将纤维束包裹腐蚀,纤维束丝强度下降,导致裂纹在纤维束内快速扩展,抗剪切强度降低。

C/C 复合材料因其优异的高温性能常被用于各种热端部件,因此有必要对 C/C 复合材料与 GH4169 的接头进行高温性能表征。图 8 为钎焊接头(1260 °C, 25 min)在 1000 °C 下的抗剪切强度。由图中可知,和室温抗剪切强度相比,1000 °C 时接头的抗剪切强度降低至 89.7 MPa,但强度保留率依然高达 64.3%,这表明采用 Nb_{0.74}CoCrFeNi₂ 高熵粉末进行 C/C-GH4169 异种材料的连接,具有优异的高温力学性能,这主要是由于高温下接头中的残余热应力得到释放,焊缝中的某些缺陷愈合提高了界面结合强度。

2.4 钎焊接头组织演化机制

整个钎焊接头形成过程可以分为升温、钎料熔化、保温和冷却 4 个阶段,演化示意图如图 9 所示。

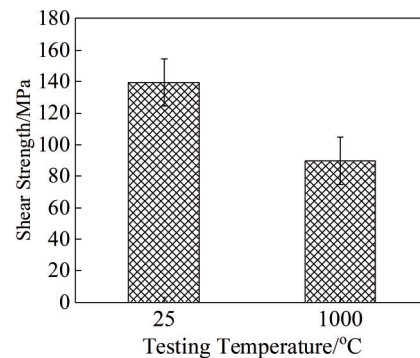


图8 不同测试温度下接头的抗剪切强度

Fig.8 Shear strength of joints at different test temperatures

升温阶段:随着真空炉内温度的升高,钎料与两侧母材在外部压力的作用下紧密接触,由于没有到达钎料的熔点,此时基本没有元素扩散和界面反应发生(图 9a)。

钎料熔化阶段:当温度达到高熵钎料熔点后,钎料粉末开始熔化形成液相。钎料中的 Cr、Ni 和 Nb 等活性元素向 C/C 界面处扩散(图 9b),达到反应的临界浓度后,界面反应开始发生,吉布斯自由能最低的 Cr₂₃C₆ 相率先形成(图 9c)。与此同时,由于钎料中间层元素浓度与高温合金存在差异,在浓度梯度的作用下开始发生元素互扩散,高温合金开始部分溶解。

保温阶段:随着界面反应的进行,界面处 Cr 原子不

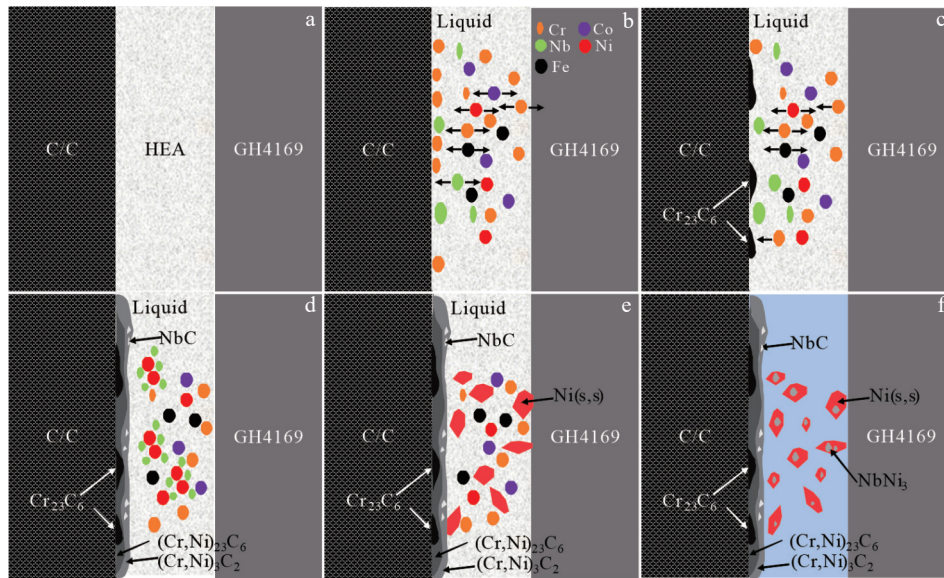


图9 C/C-GH4169钎接头组织演化示意图

Fig.9 Schematic diagram of microstructure evolution of C/C-GH4169 brazed joints: (a) heating stage; (b-c) melting stage; (d-e) holding stage; (f) cooling stage

断被消耗,由于迟滞扩散效应,焊缝内的Cr元素不能及时补充,导致界面处Cr元素浓度逐渐降低,反应层中开始出现 $(Cr,Ni)_{23}C_6$ 和 $(Cr,Ni)_3C_2$ 并出现分层,界面反应层随着保温时间延长逐渐变厚,并且NbC也开始生成(图9d)。高温合金侧元素互扩散加剧,高温合金加速溶解。焊缝内部,虽然Nb元素与其他金属元素混合焓均小于0,但是在高熵效应的作用下并不能形成稳定的化合物,由于迟滞扩散效应,未能及时向界面处扩散的Nb原子会在与其混合焓最低的Ni原子附近聚集,使得部分区域内Ni元素的浓度升高,Ni(s,s)相开始形核析出(图9e)。

冷却阶段:随着温度的降低,界面反应逐渐完成,剩余液态钎料形成稳定的fcc相。当温度降低到一定值时,Ni(s,s)中析出 $NbNi_3$,焊缝成型(图9f)。

3 结论

1) 采用 $Nb_{0.74}CoCrFeNi_2$ 粉末钎料成功实现了C/C复合材料与GH4169的异种材料钎焊连接,接头整体连接良好,典型结构为: $Cr_{23}C_6+(Cr,Ni)_{23}C_6/(Cr,Ni)_3C_2+NbC/fcc+Ni(s,s)+NbNi_3$ 。

2) 通过改变钎焊工艺参数,发现焊缝对于温度的变化相较于保温时间更为敏感。连接温度低、保温时间短,钎料流动性差,界面反应不充分,焊缝中出现明显的裂纹缺陷;连接温度高、保温时间长,界面反应剧烈导致脆性反应层厚度急剧增加,接头中残余应力增大。接头抗剪切强度随着钎焊温度的升高、保温时间的延长均下升高后降低。钎接头在 $1260\text{ }^\circ\text{C}$,保温25 min的连接条件下室温抗剪切强度高达 139.6 MPa , $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温抗剪切强

度高达 89.7 MPa 。

3) 界面连接机理为:温度上升至钎料熔点后,钎料熔化,液态钎料中的活性元素Cr、Nb与母材发生反应,形成连续的反应层。随着反应的进行,活性元素被消耗,钎料与高温合金元素互扩散加剧,高温合金溶解,同时焊缝中剩余的Nb元素向Ni元素聚集促进Ni(s,s)相析出。冷却过程中,焊缝形成稳定高熵fcc相,同时Ni(s,s)中析出 $NbNi_3$ 相。

参考文献 References

- [1] Zeng Qinghua(曾清华), Chen Xuanwu(陈炫午), Zeng Qi(曾琦) et al. *Journal of Aerospace Power*(航空动力学报)[J], 2024, 39(9): 20220629-1
- [2] Du Kun(杜昆), Chen Qihao(陈麒好), Meng Xianlong(孟宪龙) et al. *Journal of Propulsion Technology*(推进技术)[J], 2022, 43(2): 113
- [3] Wang Na(王娜), Li Haiqing(李海庆), Xu Fangtao(徐方涛) et al. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2019, 49(3): 1
- [4] Long Weimin(龙伟民), Li Shengnan(李胜男), Shen Yuanxun(沈元勋) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2683
- [5] Fu Wei(付伟), Fan Zhenxing(范振兴), Song Xiaoguo(宋晓国) et al. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2022, 43(4): 257
- [6] Guo Lingjun(郭领军), Guo Chen(郭琛), Li Hejun(李贺军) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 111
- [7] Wang Xingxing(王星星), Wu Gang(吴港), He Peng(何鹏) et

- al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2689
- [8] Yuan Haisen(袁海森), Li Hong(李宏), Wang Yuyang(王钰洋). *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2020, 12(6): 9
- [9] Li Peixin, Yan Yaotian, Ba Jin *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2023, 85: 935
- [10] Galli M, Botsis J, Janczak-Rusch J *et al. Journal of Advanced Engineering Materials*[J], 2006, 8(3): 197
- [11] Liu Duo, Song Yanyu, Zhou Yinghao *et al. Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2018, 31(7): 1602
- [12] Wang Zeyu, Li Manni, Ba Jin *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(4): 1059
- [13] Ba Jin, Ji Xu, Wang Bin *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 67: 52
- [14] He Zongjing, Xu Huining, Yuan Jie *et al. Materials Characterization*[J], 2024, 207: 113525
- [15] Gao Xuefeng, Chen Ruirun, Liu Tong *et al. Journal of Materials Science*[J], 2022, 57(12): 6573
- [16] Zhao Shijun. *Physical Review Materials*[J], 2021, 5(10): 11
- [17] Li Peixin, Zhang Jingkan, Yang Taili *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2024, 110: 303
- [18] Zhang Yong, Zuo Tingting, Tang Zhi *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
- [19] Li Hong(李红), Han Yi(韩祎), Cao Jian(曹健) *et al. Journal of Materials Engineering*[J], 2021, 49(8): 1
- [20] Hu Shengpeng, Lei Yu, Sun Jie *et al. Journal of Advanced Manufacturing Science and Technology*[J], 2022, 2(2): 2022008
- [21] Khan F, Rajendran S H, Jung J P. *Metals and Materials International*[J], 2023, 30: 1145
- [22] Zhang L X, Shi J M, Li H W *et al. Materials & Design*[J], 2016, 97: 230
- [23] Zhao Shuai, Nai Xin, Chen Haiyan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2024, 891: 145914
- [24] Xu Haitai, Shi Lei, Lu Chuanyang *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 179: 111368
- [25] Lu Yiping, Jiang Hui, Guo Sheng *et al. Intermetallics*[J], 2017, 91: 124
- [26] Hu Jixu, Lin Danyang, Li Xingyi *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 854: 143895
- [27] Kajikawa K, Oikawa K, Takahashi F *et al. Materials Transactions*[J], 2010, 51(4): 781

Microstructure and Mechanical Properties of C/C-GH4169 Joint Brazed with High Entropy Alloy

Jiang Wei¹, Yu Kang^{2,3}, Li Xinyi¹, Dai Jixiang^{1,4}, Sha Jianjun^{1,4}

(1. School of Mechanics and Aerospace Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Shanghai Institute of Space Propulsion, Shanghai 201112, China)

(3. Shanghai Space Engine Engineering Technology Research Center, Shanghai 201112, China)

(4. Liaoning Province Key Laboratory of Aerospace Vehicle Frontier Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Nb_{0.74}CoCrFeNi₂ high-entropy powder brazing was used to braze C/C composites and GH4169. The effects of brazing temperature and holding time on the microstructure and shear strength of the joints were investigated to reveal the formation mechanism of the joints. Results show that the typical structure of joint is Cr₂₃C₆+(Cr,Ni)₂₃C₆/(Cr,Ni)₃C₂+NbC/fcc+Ni(s,s)+NbNi₃. With the reaction progressing on the side interface of the composite, the Cr element is gradually consumed, forming a unique gradient interfacial structure, which is conducive to relieve the residual stresses of the joint. With the increase in brazing temperature or the prolongation of holding time, the internal defects of the joints gradually disappear, but the thickness of the brittle interfacial reaction layer increases sharply, and thus the joint shear strength shows a tendency of first increasing and then decreasing. When the brazing temperature is 1260 °C and the holding time is 25 min, the shear strength of the brazed joint is up to 139.6 MPa, and the shear strength at high temperature of 1000 °C is still as high as 89.7 MPa. The high shear strength originates from the diffusion and infiltration of filler into the composite material side, which forms a strong interfacial reaction bond.

Key words: C/C composites; high-temperature alloys; reactive brazing; high-entropy alloys; dissimilar joints

Corresponding author: Dai Jixiang, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanics and Aerospace Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China, Tel: 0086-411-84709004, E-mail: jxdai@dlut.edu.cn