



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111085796 A

(43)申请公布日 2020.05.01

(21)申请号 201911289761.2

(22)申请日 2019.12.13

(71)申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72)发明人 张贵锋 张誉 杨冠军 鲍建东

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 范巍

(51)Int.Cl.

B23K 35/22(2006.01)

B23K 35/30(2006.01)

B23K 35/40(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54)发明名称

用于碳纤维强化的陶瓷基复合材料的Fe基多元活性高温钎料

(57)摘要

本发明设计了一种用于碳纤维强化的陶瓷基复合材料的Fe基多元活性高温钎料。主要以低膨胀系数不锈钢作为母合金,不添加降熔元素,钎焊中以钎料中的Fe与碳纤维共晶反应方式获得液相,由此可快速润湿非金属的碳纤维,并有利于提高钎料的熔点、钎焊温度及接头服役温度,还有利于避免降熔元素形成的脆性金属间化合物;由于不锈钢母合金与添加的难熔元素Mo都具有热膨胀系数小、热强性高的优点,故所得钎缝具有热膨胀系数小、抗氧化腐蚀、热强性高的优点,这有利于降低热应力并提高接头的服役温度,改善接头的综合性能;该钎料具有价廉、钎焊温度高、润湿反应快、保温时间短、钎焊接头室温/高温强度高的优点。

1. 一种用于碳纤维强化的陶瓷基复合材料的Fe基多元活性高温钎料的设计方法,其特征在于,包括以下步骤:

①为降低钎缝的热膨胀系数、降低陶瓷基复合材料/钎缝界面的热应力并改善钎缝的耐蚀及高温性能,采用相比普通碳素钢及低合金钢,具有优良的抗腐蚀性与高温性能、热膨胀系数低,并且具有可促进石墨化的合金元素的不锈钢、Fe-Co合金或反常膨胀因瓦合金作为Fe基钎料基体的母合金,利用该钎料基体中的基元Fe与陶瓷基复合材料中的碳纤维( $C_f$ )的共晶反应(Fe- $C_f$ 共晶反应)快速润湿非金属的碳纤维增强相;

②并不向上述母合金中添加降熔元素,而是添加高熔点的Mo、W、Ni、Cr等能改善钎缝高温抗蚀性能与高温抗蠕变性能的元素中的一种或多种,并利用难熔Mo、W中的一种或两种在改善热强性的同时,降低钎缝热膨胀系数(CTE);同时,以此迫使钎料只能通过与Fe- $C_f$ 共晶反应熔化变成液相,既能保证快速润湿碳纤维,又能将Fe基钎料在钎焊过程中的反应熔化温度提高至Fe-C共晶温度1154°C,获得高温钎料;

③再向上述母合金中添加少量的强碳化物和/或强氮化物形成元素中可兼顾脱氧的活性元素Ti、V、Nb、Zr中的一种或多种,通过对所述低膨胀Fe基不锈钢进行活化处理,以改善钎料对陶瓷基复合材料母材基体表面以及金属母材表面的润湿性,由此获得Fe基多元活性高熔点高温钎料,循此原则性思路形成的Fe基活性高温钎料的基本合金系有:Fe-Cr-Ni-Mo-Ti、Fe-Cr-Ni-W-Ti、Fe-Cr-Ni-Mo-Zr、Fe-Cr-Ni-W-Zr、Fe-Cr-Ni-Mo-Nb、Fe-Cr-Ni-W-Nb、Fe-Cr-Ni-Mo-V、Fe-Cr-Ni-Mo-W-Ti或Fe-Cr-Ni-Mo-W-Zr。

2. 根据权利要求1所述的设计方法,其特征还在于:还包括以下步骤:

④在添加上述难熔金属、活性元素的同时,为进一步提高钎缝的抗高温蠕变性能,可加入难熔、稳定的第二相陶瓷粒子或石墨粒子,并利用上述活性元素保证Fe基钎料基体与所添加的陶瓷粒子或石墨粒子的润湿性,以避免钎缝内部本身因润湿性差而产生微间隙。

3. 根据权利要求1所述的设计方法,其特征还在于:所述Fe基钎料基体的母合金选自析出硬化马氏体不锈钢SUS 630、SUS 631、马氏体不锈钢SUS 431、反常膨胀因瓦合金4J36、双相不锈钢中的一种或多种。

4. 一种用于碳纤维强化的陶瓷基复合材料高温钎焊的Fe基多元活性钎料的设计方法,其特征还在于,包括以下步骤:

1)以低成本的Fe作为润湿碳纤维的主要活性元素(并非传统中单一的选强碳化物形成元素Ti作为活性元素),利用Fe- $C_f$ (Fe与碳纤维)共晶反应快速润湿碳纤维;无Fe、Ni、Cr、Mo的降熔元素,以提高钎料的熔点、迫使钎料只能通过与碳纤维的共晶反应熔化变成液相,将接头的钎焊温度与重熔温度提高至Fe- $C_f$ 共晶反应温度1154°C,又避免降熔元素形成的脆性金属间化合物;

2)添加Cr,使钎缝具有一定耐氧化、防锈、沉淀强化(利用Cr-C化合物)能力;

3)添加Mo,既能降低膨胀系数,又能提高钎缝的高温性能,还能改善钎缝金属的耐蚀性;

4)添加Ni,既改善钎缝塑性,又使Mo可固溶于Fe-Ni合金中,降低钎料合金的熔炼温度;

5)添加含量<10wt.%的少量Ti、Nb、V或Zr作为润湿陶瓷基体的活性元素,一方面用于润湿SiC基体,另一方面用于消耗Fe- $C_f$ 共晶反应后进入钎缝内的过量碳元素,由此形成用于碳纤维强化的陶瓷基复合材料的钎料合金系Fe-Cr-Ni-Mo-Ti。

5. 根据权利要求4所述的设计方法,其特征在于:还包括以下步骤:所述Cr随抗腐蚀、抗氧化要求提高可增加添加量;Ni随Mo含量的增加同步增加,以保证难熔Mo的顺利熔炼。

6. 一种Fe基多元活性钎料,其特征在于:该Fe基多元活性钎料的成分为:

$$(100-y) \% [x \% C_I - (100-x) \% C_{II}] - y \% C_{III}$$

其中, $C_I$ 为Fe基Fe-Co-Ni可伐(Kovar)母合金、Fe-Ni因瓦(Invar)母合金或低热膨胀系数( $\leq 12 \times 10^{-6}/K$ ) Fe基Fe-Ni-Cr不锈钢母合金, $C_{II}$ 为Mo、W中的一种或两种, $C_{III}$ 为Ti、Nb、Zr中的一种或多种, $x=50\sim 99$ , $y \leq 10$ 。

7. 根据权利要求6所述一种Fe基多元活性钎料,其特征在于:所述Fe基多元活性钎料的熔点在Fe-C共晶反应温度以上。

8. 根据权利要求6所述一种Fe基多元活性钎料,其特征在于:所述Fe基Fe-Ni-Cr母合金选自不锈钢或不锈殷钢中的一种或多种。

9. 根据权利要求8所述一种Fe基多元活性钎料,其特征在于:所述不锈钢选自热膨胀系数(CTE)比3XX系奥氏体不锈钢低、且合金元素可促进石墨化的析出硬化马氏体不锈钢SUS 630、SUS 631、马氏体不锈钢SUS 431、双相不锈钢中的一种或多种。

10. 一种如权利要求6所述的Fe基多元活性钎料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

在惰性气保护下将Fe基Fe-Ni-Cr母合金、Fe基Fe-Co母合金或Fe-Ni-Co可伐合金在坩埚中熔化之后,再向坩埚中加入高熔点的Mo和/或W并通过溶解的方式变为液相,最后向坩埚中加入Ti,通过熔炼保温使坩埚中的混合物成分均匀化,然后通过冷却得到钎料铸锭。

## 用于碳纤维强化的陶瓷基复合材料的Fe基多元活性高温钎料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及CMC高温钎料,具体涉及一种用于C<sub>f</sub>/SiC等碳纤维(C<sub>f</sub>)强化的陶瓷基复合材料的Fe基多元活性高温钎料。

### 背景技术

[0002] 在陶瓷基体中植入连续纤维增强相获得的连续纤维增强的陶瓷基复合材料(CMC: ceramic matrix composite),结合了碳纤维的优点(比强度极高、比模量极大、优异的高温力学性能和热性能)与SiC陶瓷的优点(硬度大、耐腐蚀能力强、耐氧化的能力强),已成为一种较为稳妥、实用的改善陶瓷强韧性的方法。在陶瓷基复合材料承载断裂过程中,可通过使陶瓷基体中的裂纹偏转、极强纤维断裂和纤维拔出等机理平衡外力或吸收能量,既大幅改善了陶瓷的强韧性,又保留了陶瓷基体耐高温、耐腐蚀的优点(参考文献1)。由于连续纤维增强陶瓷基复合材料具有耐高温、耐腐蚀、比强度高的优点,故可以作为航空航天器制造中的高温轻质结构材料。目前研究较多的三种连续纤维增强陶瓷基复合材料为C<sub>f</sub>/C、C<sub>f</sub>/SiC与SiC<sub>f</sub>/SiC。连续碳纤维(C<sub>f</sub>)强化的SiC基复合材料(C<sub>f</sub>/SiC)制备成本在三者中居中,抗冲刷性及抗氧化热稳定性好,可以满足1650℃以下长寿命、2000℃以下有限寿命、2800℃以下瞬时寿命的使用,是理想的高速飞行器推力室材料,在航空航天等领域有重要的应用前景(参考文献2)。随着C<sub>f</sub>/SiC的制备技术由化学气相渗透(CVI:Chemical Vapor Deposition)向聚碳硅烷先驱体渗透(PIP:polycarbosilane infiltration processes)的发展(参考文献3),其制备成本将降低,应用将逐渐增加。

[0003] 按照“适材适所”原则,C<sub>f</sub>/SiC陶瓷基复合材料因基体致密化过程耗时长,制备成本较高,仅用于关键部位,而其余部位仍采用传统轻金属、耐热合金较为经济,因此,C<sub>f</sub>/SiC陶瓷基复合材料与轻金属、Ni基耐热合金的焊接不可避免。对于一些大型或异型高温结构件的制造,则需将C<sub>f</sub>/SiC陶瓷基复合材料与其自身焊接起来。

[0004] 迄今为止,C<sub>f</sub>/SiC陶瓷基复合材料与轻金属(以TC4为主)、Ni基耐热合金(耐高温性能优于Ti合金)的异种组合连接的文献报道最多,C<sub>f</sub>/SiC陶瓷基复合材料自身之间焊接的报道相对较少。由于陶瓷相、碳纤维增强相均具有难变形、难扩散的特性,加之C<sub>f</sub>/SiC有约15%的空隙,因此,无论C<sub>f</sub>/SiC自身之间,还是C<sub>f</sub>/SiC陶瓷基复合材料与轻金属或Ni基耐热合金之间的焊接方法主要采用钎焊。与陶瓷钎焊类似,C<sub>f</sub>/SiC陶瓷基复合材料的钎焊性存在如下三方面的问题:润湿性差;热应力;耐热性差(参考文献1)。

[0005] 已报道过的钎料主要有Ag基活性钎料(如Ag-Cu-Ti)、Ti基钎料(如Ti-15Cu-15Ni)、Ni基钎料(如BNi-2,BNi-3)、贵金属基钎料(Pd基或Au基)、陶瓷颗粒或低膨胀难熔金属颗粒强化的Ag基或Ti基复合钎料等(参考文献1、4-7)。在改善界面润湿性方面,Ag基、Cu基、Ti基三种钎料都是利用Ti作为活性元素,通过活性元素Ti与碳纤维、陶瓷基体的反应实现润湿的。在已报道过的C<sub>f</sub>/SiC的钎焊文献中,主要为采用传统Ag-Cu-Ti钎料对C<sub>f</sub>/SiC与钛合金TC4异种材料组合的钎焊。2010年~2011年,Xiong JH(熊进辉)与蔡创报道了采用Ag基钎料94(Ag-28Cu)-6Ti在(890~950)℃×(1~35)min条件下真空钎焊C<sub>f</sub>/SiC与TC4(参考

文献8、9),其在900℃×5min条件下所得接头的抗剪强度最大(室温与500℃高温的抗剪强度分别为102MPa和52MPa);显微组织观察发现在C<sub>f</sub>/SiC一侧形成的反应层为C<sub>f</sub>/SiC/TiC+Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>/Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>+Ti<sub>2</sub>Cu;在TC4一侧形成的反应层为Ti<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>/TiCu/Ti<sub>2</sub>Cu/(Ti<sub>2</sub>Cu+Ti)/TC4。

[0006] 关于Ti-Cu钎料,2006年,熊江涛采用Cu/Ti组合式共晶钎料对C<sub>f</sub>/SiC和Nb基合金钎焊,所得接头的剪切强度为34MPa(参考文献10)。2011年,王兴对2DC<sub>f</sub>/SiC与GH783组合,选择在航空航天领域广泛应用的镍基合金通过向Cu-Ti合金焊料中添加低热膨胀系数硬质颗粒Mo(Mo的热膨胀系数为 $5.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )来解决焊料与母材之间的残余应力大,连接强度低等问题(参考文献2)。随着Mo含量的增加,接头的连接强度不断增加;当Mo含量为15%(体积分数)时,接头连接强度达到最大(141MPa);当Mo含量大于15%时,接头的连接强度开始下降。Mo的加入,缓解了接头的残余应力、抑制了Ti对C/SiC的过度侵蚀,从而有效提高接头的连接强度。2017年,北京科技大学Dongyu Fan(参考文献11)采用由Ti基钎料(57Ti-13Zr-21Cu-9Ni,wt%,粒径500μm)与16vol.%TiC粉末(粒径300μm)组成的复合材料式钎料,在930℃×(30~120)min条件下,对(C<sub>f</sub>/SiC)/TC4组合,提出过渡液相扩散焊方法,通过使Cu、Ni充分扩散均匀化,以提高接头的高温性能;当保温时间延长至90min,接头在800℃的抗剪强度高达137.4MPa;当保温时间延长120min,接头重熔温度升高至1217℃,高于钎料熔点300℃。

[0007] 关于Ni基钎料,通常认为Ni基钎料是利用其中的Cr作为活性元素实现润湿的(参考文献12、13)。但申请者实验表明,Ni基钎料对碳纤维的反应与溶解能力弱,但对C<sub>f</sub>/SiC中的基体相溶解能力过强,溶解深度可达100μm;在较深的溶解范围内进行结晶时,液相转变为Ni<sub>2</sub>Si+NiSi共晶组织,由此导致以下两方面的问题:(1)复合材料的基体由SiC蜕变为Ni-Si化合物;(2)其中高熔点的Ni<sub>2</sub>Si会优先在C<sub>f</sub>的外表面形成,损坏了原有C<sub>f</sub>/SiC界面的结合。早期(1996年)日本日立制作所的研究人员岡村久宣等在采用含Cr的Ni基钎料(Ni-Cr基钎料:39Ni-33Cr-24Pd-4Si,BNi-7,BNi-2等)真空钎焊C/C与Cu热沉时,在C/C界面形成Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>化合物,其高硬度导致热应力较高,接头抗剪强度只有5MPa左右(参考文献13)。J.R.McDERMID认为BNi-5钎料(Ni-19Cr-10Si)、SiC粉末+BNi-5复合钎料均不适于反应烧结SiC/Inconel600的钎焊,原因是由于Ni与SiC中的自由Si反应、在1200℃液态Ni与反应烧结SiC的接触会引起SiC迅速分解,生成低熔点的Ni-Si硅化物(low-melting Ni silicides)以及Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>出现在陶瓷/金属界面上,损害母材,降低了接头高温性能(参考文献14)。可见,对采用反应熔渗Si法制备的C<sub>f</sub>/SiC(含有自由Si),一方面Ni与Si反应损害SiC基体;另一方面Cr与C反应使界面硬化,加剧了热应力的危害。陈波等也证明了采用Ag-27.4Cu-4.4Ti钎料在880℃×10min条件下真空钎焊C<sub>f</sub>/SiC自身接头的三点弯曲强度(159.5MPa)远高于采用Ni基钎料所得接头的强度(参考文献15)。

[0008] 关于贵金属基钎料,基于其具有熔点高、塑性好的优点,熊华平相继研发了多种用于C<sub>f</sub>/SiC与金属钎焊的贵金属合金系钎料,如Pb-Co-V(参考文献16)、Cu-Pd-V(参考文献17)、Cu-Au-Pd-V(参考文献18)、AuNi(Cu)-Cr(参考文献19)、NiPdPtAu-Cr(参考文献20)。合金元素钯(Pd)具有较高的熔点(1555℃),与Ni同族,与Ag无限互溶,有利于提高Ag基钎料的熔点与耐热温度;与Cu在高温下全互溶,有利于改善高温段钎缝的塑性与热应力。其中AuNi(Cu)-Cr钎料所得C<sub>f</sub>/SiC接头的室温三点弯曲强度达到154.5MPa,但600℃高温下弯曲强度迅速降低至75.2MPa(参考文献19)。当采用NiPdPtAu-Cr钎料与Mo中间层时,不仅室温三点

弯曲强度由51.7MPa提高到133.2MPa,900℃的三点弯曲强度提高至149.5MPa(参考文献20)。

[0009] 在钎料设计改进方面,由于Ag-Cu-Ti活性钎料的润湿性、塑性均较好,有利于确保C<sub>f</sub>/SiC活性金属钎焊接头的室温强度。因此,钎料改进设计思路的重点转向如何降低热应力与如何提高接头的高温性能。目前的钎料设计的主要改进思路是钎料的复合化(参考文献4-7),即向Ag-Cu-Ti中添加陶瓷粉末、石墨粉末、低膨胀难熔金属粉末,得到“复合钎料”,其主要目的是通过钎料的复合化,降低钎缝的热膨胀系数与热应力,同时所添加的粉末对钎缝而言可起到强化相的作用,有利于提高接头的室温与高温性能。

[0010] 复合钎料已经实验验证是一种能够非常有效的抑制热应力的新型钎料。1999年,英国焊接研究所(TWI)的W.B.Hanson报道了通过最多添加至30vol.%SiC颗粒于市售Ag-Cu-Ti活性钎料来提高钎料强度并抑制钎料的热膨胀系数(参考文献21)。瑞士的G.Blugan于2007年提出向Ag-27.25Cu-12.5In-1.25Ti(wt.%)活性钎料中添加易润湿的SiC陶瓷颗粒(30vol.%),并以三明治形式加入焊缝,同时提高了Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/工具钢接头的室温与高温强度(参考文献22)。美国的M.C.Halbiga(NASA Glenn Research Center)为控制钎料的CTE并强化接头强度,采用SiC颗粒强化的Ag-Cu-Ti钎料真空钎焊SiC,经理论计算认为导入45vol.%SiC使钎缝的CTE减小接近45~60%(参考文献23)。

[0011] 北京科技大学黄继华课题组在C<sub>f</sub>/SiC复合钎料研发方面进行了持续研究,后期通过钎料复合化改进效果突出的有以下报道:2009年,北京科技大学熊进辉对C<sub>f</sub>/SiC复合材料与TC4钛合金组合,采用由Ag基钎料粉末(67.7Ag-26.4Cu-6Ti,wt.%;320目)与50Vol.%低CTE的钨粉(7000目)组成的复合钎料(AgCuTi-50vol%W)真空钎焊TC4/(C<sub>f</sub>/SiC),在900℃×30min下接头室温抗剪强度为168MPa,高于无钨粉的抗剪强度(102MPa);500℃时剪切强度为128MPa,高于不加W时500℃的剪切强度最高值(参考文献24)。其后,2012年与2014年,北京科技大学的崔冰先后对C<sub>f</sub>/SiC复合材料与TC4钛合金组合,采用由粒度约为200目的Ti基钎料(57Ti-13Zr-21Cu-9Ni,wt.%)与平均粒度约为2.6μm的钨粉组成的混合粉末作为复合钎料,在930℃×20min条件下进行真空钎焊,当增强相钨粉含量为15vol.%时,所得接头抗剪强度最高,室温为166MPa(参考文献25);800℃高温下为96MPa(参考文献26)。

[0012] 作为减小热应力的途径,除了报道较多的复合钎料外,李海刚于2017年提出焊前在C<sub>f</sub>/SiC表面激光烧蚀锥形小孔(称为激光毛化工艺)后,再用膏状Ag-Cu-Ti钎料真空钎焊C<sub>f</sub>/SiC复合材料与TC4,接头抗剪强度可由63MPa提高至84MPa(参考文献27)。

[0013] 可见,对于C<sub>f</sub>/SiC复合材料与TC4钛合金组合,利用Ag-Cu-Ti活性钎料与Ti基钎料都能润湿两种母材,但还须再添加难熔金属粉末(如W粉末、Mo粉末)或陶瓷粉末(如TiC),以便既能降低钎缝热膨胀系数与界面热应力,又能强化钎缝,同时提高接头室温剪切强度(可高达160MPa)与高温强度。而且,统观上述文献中有关复合钎料的实验参数及组织观察表明,对于(C<sub>f</sub>/SiC)/TC4组合接头,无论Ag-Cu-Ti钎料还是Ti基钎料Ti-Zr-Cu-Ni,所用焊接规范相近(~900℃×1h);两种钎料与两侧母材的润湿反应产物也十分类似。在C<sub>f</sub>/SiC母材一侧,形成Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>和少量TiC(作为中间反应产物易被消耗,因而最终剩余量较少),其中SiC基体/Ti的反应比碳纤维/Ti要优先(SiC基体对钎料活性元素Ti的活度比碳纤维大);在TC4一侧形成厚达约40μm的(Ti+Ti<sub>2</sub>Cu)反应层,应是由β-Ti在790℃发生共析反应形成的(Ti<sub>2</sub>Cu+α-Ti)共析组织;Cu要比Ni扩散明显,多余的Ni被排斥到残余液相中(参考文献

25)。

[0014] 现有Ag基钎料以Ti为活性元素而润湿性好、塑性好,故对各种Cf/SiC与金属的组合适用性好,但熔点在800℃以下,不能满足高温服役的要求。Ti基钎料(典型合金系Ti-Zr-Ni-Cu;一般Ni-Cu含量在30%以下)中的基元Ti本身就是活性元素,但缺点在于:①因Ti易与其他金属母材形成金属间化合物(IMC),导致应用面单一,只能用于CMC/TC4的钎焊,不能用于CMC与其他金属母材的钎焊(如Ni基)。②与Ag基钎料类似,Ti基钎料的钎料熔点都在900℃以下(参考文献28),耐热性差(600℃以下)。

[0015] 总之,现有Ag基活性钎料与Ti基活性钎料存在的如下问题:(1)熔点与耐热性方面:熔点较低(约在780~950℃),导致Cf/SiC陶瓷基复合材料钎焊接头耐热温度与重熔温度低;(2)润湿性方面:活性元素都为强碳化物形成元素Ti,虽然界面反应温度低,但反应产物(如TiC,Ti<sub>3</sub>CSi<sub>2</sub>等)沿界面连续分布,加剧了热应力的危害;(3)钎缝方面:钎缝中无碳(C)、或SiC类低热膨胀系数相(除非额外添加加低热膨胀系数相)导致热膨胀失配度大、冷却中热应力大。

[0016] 参考文献:

[0017] [1]熊华平,毛唯,陈波,李晓红.陶瓷及陶瓷基复合材料高温钎料的研究现状与进展.焊接,2008,(11):19-24.

[0018] [2]王兴,成来飞,范尚武,等.Cu-Ti+Mo连接2D C/SiC复合材料与GH783的接头微结构与性能[J].稀有金属材料与工程,2012,41(9):1544-1548.

[0019] [3]K.Jian,Z.H.Chen,Q.S.Ma,H.F.Hu,W.W.Zheng,Effects of polycarbosilane infiltration processes on the microstructure and mechanical properties of 3D-Cf/SiC composite.Ceram.Int.2007,33:905-909.

[0020] [4]熊华平,毛建英,陈冰清,王群,吴世彪,李晓红.航空航天轻质高温结构材料的焊接技术研究进展.材料工程,2013,(10):1-12.

[0021] [5]牛红伟,赵宇,刘多,宋晓国,赵洪运.碳纤维增强复合材料与金属钎焊研究.长春工业大学报,2016,37(5):442-448.

[0022] [6]郑博瀚,邓娟利,李娜,袁战伟,范尚武.陶瓷基复合材料焊接技术研究现状.陶瓷学报,2017,38(6):799-805.

[0023] [7]柯晴青,成来飞,童巧英,张青.连续纤维增韧陶瓷基复合材料的连接方法.材料工程,2015,(11):52-63.

[0024] [8]Jin Hui Xiong, Ji Hua Huang, Hua Zhang, Xing Ke Zhao. Brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 using AgCuTi active brazing alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(45): 1096-1101.

[0025] [9]蔡创,熊进辉,黄继华,陈树海.Cf/SiC复合材料与钛合金Ag-Cu-Ti活性钎焊.焊接学报,2011,32(4):49-51.

[0026] [10]Xiong JT, Li JL, Zhang FS, Huang WD. Joining of 3D C/SiC composite to niobium alloy. Scripta Mater, 2006, 55: 151-154.

[0027] [11]Dongyu Fan, Changlin Li, Jihua Huang, Jian Yang, Bing Cui, Wanli Wang. A novel composite-diffusion brazing process based on transient liquid phase bonding of a Cf/SiC composite to Ti-6Al-4V. Ceramics International, 2017,

43:13009-13012.

[0028] [12]池庄司敏孝.炭素複合材と金属のろう付.溶接学会誌,2014,83(3):23-27.

[0029] [13]岡村久宣,梶浦宗次,秋場真人.炭素纖維/炭素複合材と銅合金との接合.溶接学会論文集,1996,14(1):39-46.

[0030] [14]J.R.Mcdermid,M.D.Pugh,R.A.L.Drew.The interaction of reaction-bonded siliconcarbide and Inconel 600with a nickel-based brazing alloy.Metallurgical Transactions A,1989,20A:1803-1810.

[0031] [15]陈波,熊华平,程耀永,毛唯,叶雷,李晓红.采用Ag-Cu-Ti钎料钎焊Cf/SiC接头的组织和强度.材料工程,2010,(10):27-31.

[0032] [16]H.P.Xiong,B.Chen,W.Mao and X.H.Li.Joining of Cf/SiC composite with Pb-Co-V brazing filler.Welding in the World,2012,56(1-2):76-80.

[0033] [17]H.P.Xiong,B.Chen,Y.Pan,W.Mao,Y.Y.Cheng.Interfacial reactions and joining characteristics of a Cu-Pd-V system filler alloy with Cf/SiC composite.Ceramics International,2014,40:7857-7863.

[0034] [18]H.P.Xiong,B.Chen,Y.Pan,H.S.Zhao,L.Ye.Joining of Cf/SiC composite with a Cu-Au-Pd-V brazing filler and interfacial reactions.Journal of the European Ceramic Society,2014,34:1481-1486.

[0035] [19]B.Chen,H.P.Xiong,X.Wu,Y.Y.Cheng,W.Mao.Joining of Cf/SiC composite with AuNi(Cu)-Cr brazing fillers and interfacial reactions.Weld.World,2016,60:813-819.

[0036] [20]Wen-Wen Li,Bo Chen,Hua-Ping Xiong,Wen-Jiang Zou,Hai-Shui Ren.Reactive brazing Cf/SiC to itself and to Mo using the NiPdPtAu-Cr filler alloy.Journal of the European Ceramic Society,2017,37:3849-3859.

[0037] [21]W.B.Hanson.Joining of ceramics using a ceramic-modified braze alloy.Materials Technology,1999,14(2):53-56.

[0038] [22]G.Blugan,J.Kuebler,V.Bissig,J.Janczak-Rusch.Brazing of silicon nitride ceramic composite to steel using SiC particle reinforced active brazing alloy.Ceramics International,2007,33:1033-1039.

[0039] [23]M.C.Halbig,B.P.Coddington,R.Asthana,M.Singh.Characterization of silicon carbide joints fabricated using SiC particulate-reinforced Ag-Cu-Ti alloys.Ceramics International,2013,39(4):4151-4162.

[0040] [24]熊进辉,黄继华,薛行雁,张华,赵兴科,林国标.Cf/SiC复合材料与Ti合金的Ag-Cu-Ti-W复合钎焊[J].航空材料学报,2009,29(6):48-52.

[0041] [25]崔冰,黄继华,蔡创,陈树海.Cf/SiC复合材料与钛合金(Ti-Zr-Cu-Ni)+W复合钎焊分析.焊接学报,2013,34(7):55-58.

[0042] [26]B.Cui,J.Huang,C.Cai,S.Chen,X.Zhao.Microstructures and mechanical properties of Cf/SiC composite and TC4 alloy joints brazed with(Ti-Zr-Cu-Ni)+W composite filler materials.Composites Science and Technology,2014,97:19-26.

[0043] [27]李海刚,毕建勋,马武军,邱金莲,李栋.激光毛化对Cf/SiC与TC4钎焊接头组

织及性能的影响.宇航材料工艺,2017,(1):42-46.

[0044] [28]Kotaro Matsu,Yasuyuki Miyazawa,Yoshitake Nishi and Tadashi Ariga.Brazing and Interfacial Reaction of Commercially Pure Titanium with Ti-Zr-Based Filler Metals.Materials Transactions,2007,48(5):1055-1059.

### 发明内容

[0045] 针对碳纤维强化的陶瓷基复合材料母材,本发明的目的在于突破现有Ag基(如Ag-Cu-Ti)、Ti基(如Ti-Ni-Cu)钎料熔点低、钎缝耐热性差(熔点约在780~950℃)的首要技术难题,兼顾解决对碳纤维润湿缓慢、保温时间过长(如Ni基钎料须长时间保温实现等温凝固来提高接头重熔温度)的次要问题,设计一种不含降熔元素、以价廉的Fe为基体元素兼活性元素(利用Fe-C<sub>f</sub>共晶反应实现润湿碳纤维,故Fe为润湿碳纤维增强相的活性元素)的Fe基多元活性高温钎料(基本合金系为五元Fe-Cr-Ni-Mo-Ti、Fe-Cr-Ni-W-Ti等或六元Fe-Cr-Ni-Mo-W-Ti等)。

[0046] 为达到上述设计目的,本发明采用了以下技术方案:

[0047] 一种Fe基多元活性高温钎料,为提高钎缝的耐蚀性、熔点与热强性(由此决定Cr为本发明提出的Fe基钎料中首要的、必须的合金元素),并降低钎缝的热膨胀系数(以降低“陶瓷基复合材料/钎缝”界面的热应力),本发明提出采用热膨胀系数低的不锈钢(指热膨胀系数比普通碳素钢、低合金钢以及3XXX系奥氏体不锈钢均低)作为主要的Fe基母合金(作为首要、必须的合金元素Cr与Ni的主要来源,赋予钎料抗腐蚀性与一定的热强性);添加熔元素Mo、W以提高钎缝的热强性并降低钎缝的热膨胀系数(例如30%以下);再添加10%以下的活性元素Ti主要用于改善对陶瓷基体的润湿性,最后形成的Fe基多元活性高温钎料的合金系为Fe-Cr-Ni-Mo(-W)-Ti;其中两种活性元素Ni(964℃以上,Ni对SiC而言,也是一种活性元素;但存在反应产物容易过量又过脆的问题)、Ti含量都维持在低水平(Ti含量不超过10%;Ni含量不超过20~30%)。该钎料的热强性、低膨胀性、高熔点三项特性都是通过低膨胀不锈钢基元(主要组元,低膨胀系数Fe基不锈钢可部分或全部用低膨胀Fe基不锈钢——4J36(37Fe-32Co-11Cr)或可伐合金——Fe-29Ni-17Co代替)与添加的难熔金属Mo或W(次要组元)双方共同保证和加强的。按上述思路,通过比较热膨胀系数,弃用热膨胀系数大的Fe基合金(如普通碳素钢CTE=24×10<sup>-6</sup>/K、常用奥氏体不锈钢SUS304、SUS321的CTE=17×10<sup>-6</sup>/K),优选热膨胀系数小的Fe基合金(例如,如析出硬化型低碳马氏体不锈钢SUS 630,其CTE=10.8×10<sup>-6</sup>/K;马氏体不锈钢SUS 431的CTE=10.4×10<sup>-6</sup>/K)。

[0048] 由于本发明将Cr视作首要的、必须的合金元素(以保证钎缝的耐蚀性与热强性),所以本发明提出的Fe基多元活性高温钎料也可称为Fe-Cr基多元活性高温钎料。而Ni并非必加元素,只作为候选的少量添加元素,加Ni一方面有利于改善钎料与钎缝的塑性,另一方面Ni主要是伴随Mo而加入的,以使难熔的Mo能顺利通过向Ni中溶解的方式达到熔化Mo的目的(Ni的熔点比Fe低,为1455℃,低于熔炼温度1500℃;且Ni-Mo在1317℃有共晶反应;Ni对Mo的室温固溶度高达20wt.%,故在熔炼温度下对Mo的溶解能力强)。

[0049] 按本发明思路创立的基本型Fe基Fe-Cr-Ni-Mo-Ti五元活性高温钎料(前三种元素主要来源于不锈钢母合金;后两种元素是向不锈钢母合金中添加进去的;也可按上述范围少量添加Ni与W),主要优势体现在四方面:(1)熔点与高温性能方面:Fe基钎料的真实熔点

超过Fe-C<sub>f</sub>共晶反应温度(1154℃),比Ag基钎料与Ti基钎料的熔点范围(780~950℃)至少高出374~200℃,因此即使在上述Ag基、Ti基彻底失去承载能力的780~950℃,仍能使钎缝具有奥氏体的性能,这是本发明的根本性、压倒性优势。(2)在对碳纤维增强相的润湿方面,利用Fe-C共晶反应润湿碳纤维,保证钎料与碳纤维界面的致密性,具有反应快速、容易实现、成本低廉、无须长时间保温等优点。(3)由于本发明Fe基五元(Fe-Cr-Ni-Mo-Ti)高温钎料的钎焊温度高,热应力的问题将随之更为突出。为此优先选用热膨胀系数低的不锈钢作为Fe基钎料的主组元;并辅之以难熔金属(W、Mo)进一步降低钎料的热膨胀系数,同时提高钎料的耐高温性能。(4)在制备成本与使用效率方面,不含贵金属Ag(仅含5~10%以下的稀有金属Ti),主要利用资源丰富并价廉的Fe作基元;利用Fe-C<sub>f</sub>共晶反应润湿碳纤维迅速,且生成的碳化物脆性相不易形成连续的层状或连续的网状分布,加之其热膨胀系数小,则所生成的碳化物脆性相对接头室温性能的危害可被减轻,并且有利于提高钎缝的“红硬性”,故无须长时间保温,钎焊保温时间可缩短至3~5min,生产效率大幅提高,避免了像Ni基高温钎料那样须长时间保温进行等温凝固的耗时工艺。

[0050] 对上述Fe基多元活性钎料设计思路及优点的进一步说明:

[0051] (1)在降低“CMC/钎缝”界面热应力方面,一是主要的母合金采用了热膨胀系数低的不锈钢(例如,如析出硬化型低碳马氏体不锈钢SUS 630,其CTE=10.8×10<sup>-6</sup>/K;马氏体SUS431的CTE=10.4×10<sup>-6</sup>/K);二是加难熔金属Mo,进一步降低钎缝金属的热膨胀系数。

[0052] (2)在保证对陶瓷基复合材料(CMC)的界面润湿性方面,一是对碳纤维增强相的润湿主要利用Fe-C<sub>f</sub>共晶反应实现对碳纤维的润湿;二是对陶瓷基体的润湿主要靠添加的强碳/氮化物形成元素Ti,Nb,Zr等。此外,这些强碳/氮化物形成元还能素兼顾脱氧元素,有利于润湿金属母材与氧化物型陶瓷基体。

[0053] (3)在改善钎缝高温性能方面,基于上述利用Fe-C<sub>f</sub>共晶反应润湿碳纤维的思路,提出了活性低膨胀Fe基多元(Fe-Cr-Ni-Mo-Ti)钎料设计方案,弃用Ag-Cu-Ti活性钎料(熔点过低)、Cu基活性钎料(熔点过低)、Ti基钎料(950℃熔点低、略脆、界面IMC厚)及传统商用Ni基钎料BNi-x(钎料本身脆硬;CMC液相渗入区随其渗入也变脆硬);同时,进一步添加Mo、W提高钎缝的热强性。考虑到Mo比W熔点低,更容易与Fe基体合金化,因此带来Mo分布均匀性好的优点,以优先添加Mo为优选。

[0054] 上述Fe基多元活性钎料的制备方法,包括以下步骤:

[0055] ①熔炼钎料的备料与合金元素范围:

[0056] 备料种类为三种:(1)母合金块:例如,SUS 630(0Cr17Ni4Cu4Nb)、SUS631(17Cr-7Ni-1Al),作为Fe、Cr、Ni的供给源,主要用于润湿碳纤维与抗氧化性;(2)800目Mo粉:Mo为低膨胀难熔金属,主要用于提高钎焊接头高温强度并降低钎缝热膨胀系数;(3)Ti块:传统活性元素,主要用于润湿陶瓷基体,而非碳纤维;同时可作为金属母材的还原去膜活性元素。

[0057] 预备组合(SUS 630+Mo)母合金采取向SUS 630中添加Mo的方法来确定,其成分确定步骤为,先确定Mo的含量x%=1~35wt.%;剩余为SUS 630含量(100-x)%,即SUS 630的对应含量99~65wt.%。

[0058] 在Fe基多元活性钎料中,Ti与上述预备组合(SUS 630+Mo)母合金的相对含量为:Ti的含量取0.5~10wt.%;剩余为上述预备组合(SUS 630+Mo)母合金。

[0059] ②熔炼:

[0060] 钎料炼制时所使用的原材料为:(1)母合金为析出硬化型(沉淀硬化型)低碳马氏体不锈钢SUS 630块材(17Cr-4Ni-4Cu-0.3Nb;C<0.05%,Cu、Ni可促进石墨化);(2)800目的Mo粉;(3)纯Ti金属块。

[0061] 熔炼过程为:在Ar保护下,先将SUS 630投入坩埚中熔炼,加热至1500℃,首先确保SUS 630全部熔化,之后加入金属Mo粉。借助Mo粉与Fe液大面积接触后,向Fe中的溶解来降低Mo的熔化温度(由Fe-Mo相图得知,当Mo的含量在35%以下时Fe-Mo合金的熔点低于Fe的熔点),使难熔金属Mo(Mo的熔点为2623℃)变为液相,有利于其均匀分布。活性元素Ti的加入须在SUS 630和Mo熔炼后才可投入,否则活性元素Ti极易被氧化,无法将活性元素Ti添加到钎料系中(即最后投入Ti,以尽量减少活泼Ti的初期表面氧化与后期烧损)。熔炼过程采用B型双铂铑(铂铑30-铂铑6)热电偶进行测温。经成分均匀化后的铸锭,用电火花切割成薄片,再经手工预磨减薄至0.1~0.3mm(越薄越好)即可作为钎料使用。

[0062] 上述Fe基多元活性钎料的使用方法(钎焊方法),包括以下步骤:

[0063] 预置上述Fe-Cr-Ni-Mo-Ti系Fe基多元活性钎料薄片于C<sub>f</sub>/SiC母材一侧,另一侧母材可以为不锈钢、耐热钢或C<sub>f</sub>/SiC、C<sub>f</sub>/C等碳纤维增强陶瓷基复合材料,加压0.1~10MPa,Ar保护即可(对钎焊真空度无苛刻要求);钎料的熔化利用钎料中的Fe基体与C<sub>f</sub>/SiC中的碳纤维发生共晶反应的方式,即钎焊温度在Fe-C<sub>f</sub>共晶反应温度1154℃以上;短时保温(1~10min);随炉缓冷,即可完成钎焊工序。

[0064] 本发明的有益效果体现在:

[0065] 本发明根据所提出的以Fe为活性元素的高温钎料设计思路,给出了一种用于碳纤维(C<sub>f</sub>)强化的陶瓷基复合材料的低成本、低膨胀、耐高温Fe基多元(Fe-Cr-Ni-Mo-Ti系)活性钎料。本发明提出的这一面向C<sub>f</sub>/SiC等碳纤维强化的陶瓷基复合材料的Fe基多元活性钎料的特点包括无降熔元素,这样既有利于提高钎料的熔点、钎焊温度及接头服役温度,又有利于避免降熔元素形成的脆性金属间化合物。该系钎料具有钎焊温度高、保温时间短、润湿反应快、热膨胀系数低等优点,可以提高诸如C<sub>f</sub>/SiC钎焊接头的重熔温度与服役温度(热应力小、室温强度高、高温强度高)。

[0066] 本发明提出的五元Fe基钎料实际上是一种不锈钢钎料,其表面氧化膜对润湿性的不利影响可通过以下途径消除:加热过程中氧化膜自身的胀裂;Fe-C<sub>f</sub>共晶反应后氧化膜随液相受压流动而被驱散;共晶反应后所得液相碳原子对氧化膜有还原作用。

[0067] 进一步的,选用SUS 630作中间合金(SUS 630+Mo)的优点在于:(1)SUS 630除了兼具不锈钢的共有优点(如室温及高温的耐蚀性均好),更为关键的是SUS 630的热膨胀系数为 $10.8 \times 10^{-6}/K$ ,远低于常用奥氏体不锈钢SUS 304的热膨胀系数( $17.3 \times 10^{-6}/K$ );(2)含有少量强碳化物形成元素Nb,有利于润湿C<sub>f</sub>;另外,虽然其中有熔点较低的Cu,但含量较少,且不会以单质Cu的形式存在(析出物为Cu-Ni),不会导致熔点低于单质Cu的熔点;而且Cu与Ni一样,都是促进石墨化元素,有利于减轻钎缝基体的淬硬性。(3)SUS 630能一次性能提供Fe、Cr、Ni元素,且保持了以Fe为基、含Cr较多(达到不锈钢12%以上的要求)的配比,减少了备料的种类;同时具有不锈钢的耐蚀、强度高、塑性较好、能承受较高温服役条件等较好的综合性能。

[0068] 此外,本发明给出的Fe基钎料在应用方面,“Fe-C<sub>f</sub>共晶反应润湿碳纤维”的钎焊方

法比传统“利用活性元素反应生成碳化物相润湿碳纤维”的钎焊方法(传统含Ti活性钎料主要利用 $Ti+C \rightarrow TiC$ 和 $Ti+SiC \rightarrow Ti_3SiC_2$ 两种反应在 $C_f$ 表面形成TiC、 $Ti_3SiC_2$ 两种反应产物实现对碳纤维的润湿)有如下优点:

[0069] (1) 在润湿性方面,利用“Fe- $C_f$ 共晶反应”润湿陶瓷基复合材料中的碳纤维增强相工艺高效且容易:一方面共晶反应形成的共晶液相流动性好,有利于快速实现界面自清洁、润湿与致密化,焊接率高;在碳纤维表面不形成任何新相(界面相一般都较脆);且因共晶液相缓慢凝固后无脆性相,故无需长时间保温来实现等温凝固。此外,利用Cr、Ti、Nb润湿SiC基体。另一方面,无需真空条件,简易惰性气体保护下(无需真空环境)亦能快速加热、快速润湿,省时又省设备投资。

[0070] (2) 在降低钎缝热应力方面有两大优势:一是该系钎料本身以热膨胀系数较低的可锻SUS630为基体( $\sim 80\%$ );二是在Fe- $C_f$ 共晶反应之后,大量被溶解的C进入液相钎料中,使液相变为高碳含量的液相,这些含量较高的碳将在钎缝中以石墨相(当碳的含量需达到2.11wt.%以上)或各类“原位形成的碳化物”,如各类共晶碳化物与析出碳化物(当碳的含量在铸钢范围或高碳高合金工具钢范围0.7~2wt.%)出现,而无论“石墨相”还是“碳化物相”都具有很低的热膨胀系数;上述双重因素有利于降低钎缝的热膨胀系数,从而有利于减轻热应力的危害。Fe- $C_f$ 共晶反应所形成的液相在冷却中,当Fe- $C_f$ 共晶反应所形成的液相中含有石墨化促进元素C、Si、Ni较多(关键是C本身的浓度)且冷速缓慢时,则钎缝的热应力低、石墨化充分。石墨化过程进行充分的钎缝组织中,不但钎缝基体内脆性相少(传统Cu-Ti共晶、Ni-Ti共晶凝固后都将产生含Ti金属间化合物),而且由过共晶液相结晶出的一次石墨相 $G_I$ 、共晶转变( $L_c \rightarrow \gamma_{Fe} + G_{共晶}$ )形成的共晶石墨( $G_{共晶}$ )均可认为是一种“原位形成”的第二相,不但与缓冷的钎缝基体界面天然性致密,而且因膨胀物性与碳纤维相似,其值极低(约 $2 \times 10^{-6}/K$ ),非常有利于降低钎缝热膨胀系数与热应力。

[0071] (3) 在陶瓷基复合材料CMC的近缝区,利用共晶反应形成的液相产物对近缝区的原始孔隙(指CMC制备态残留的孔隙)具有填充效果,这样在CMC/钎料界面形成“互嵌式犬牙交错界面”:钎料间隔周期性地伸入原碳纤维被溶解掉的部分,既增大了焊接面积,又通过分段化降低了钎料层呈平面分布时整体性收缩产生的大收缩应力,即自然形成“低应力互嵌式界面”。

[0072] (4) 在接头耐热性改善方面,钎料的重熔温度可提高幅度高达 $200^\circ C$ 以上( $212^\circ C \sim 374^\circ C$ ):钎料熔化温度在Fe- $C_f$ 共晶反应温度 $1154^\circ C$ 之上,远远高于传统Ag基活性钎料固相线(Ag-Cu共晶为 $780^\circ C$ )、Cu基活性钎料固相线(Cu-Ti共晶温度为 $885^\circ C$ )、Ni基活性钎料固相线(Ni-Ti共晶温度为 $942^\circ C$ ),有利于提高接头高温性能。

## 附图说明

[0073] 图1为(85SUS 630-15Mo)-2Ti钎料块(熔炼条件 $1500^\circ C \times 30min$ )显微组织的二次电子(SE)照片与XRD图谱(证明Mo已被在低于其熔点的温度下顺利熔化并分布均匀);其中:(a)低倍(100 $\times$ )显微组织概貌;(b)钎料X射线衍射图谱。

[0074] 图2为(90SUS 630-10Mo)-2Ti钎料块(熔炼条件 $1500^\circ C \times 30min$ )显微组织的背散射照片与XRD图谱;其中:(a)背散射照片;(b)X射线衍射图谱。

[0075] 图3为(95SUS 630-5Mo)-2Ti钎料块(熔炼条件 $1500^\circ C \times 30min$ )显微组织的背散射

照片与XRD图谱;其中:(a)背散射照片;(b)X射线衍射图谱。

[0076] 图4为实测的钎料之一(SUS 630-15Mo)的熔化曲线(测得熔点为1478.3℃,远高于Fe-C共晶温度1154℃)。

[0077] 图5采用不同SUS 630-Mo-Ti系列钎料钎焊CMC/不锈钢母材组合所得(C<sub>f</sub>/SiC)/SUS 630钎焊接头抗剪强度(钎焊条件:Ar保护;1300℃×5min×3MPa)。

[0078] 图6为C<sub>f</sub>/SiC复合材料/(85SUS 630-15Mo)-2Ti/SUS 630钎焊接头低倍组织、界面反应与致密性微观组织(钎焊规范:1300℃×5min×3MPa):(a)C<sub>f</sub>/SiC复合材料/(85SUS 630-15Mo)-2Ti/SUS 630钎焊接头宏观连拍背散射(BSE)照片(100×);(b)a中挤出钎料珠A区显微组织(500×);(c)b中虚线框内莱氏体与共晶碳化物M<sub>6</sub>C放大组织;(d)a中B区(纤维溶解区)放大背散射照片;(e)d中界面致密性校验二次电子(SE)照片(并无白色高亮边缘);(f)焊后Ti的面分布结果(偏聚于界面,对改善两侧界面润湿性起到有益作用)。

### 具体实施方式

[0079] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

[0080] (一)Fe基多元活性钎料设计

[0081] 上述Fe基多元活性钎料的合金系设计特征在于:(1)以低成本的Fe作为润湿碳纤维的活性元素(并非传统强碳化物形成元素Ti),利用Fe-C<sub>f</sub>(Fe与碳纤维)共晶反应快速润湿碳纤维;而传统Ag基含Ti活性钎料、Cu基含Ti活性钎料主要利用Ti+C→TiC和Ti+SiC→Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>两种反应在碳纤维(C<sub>f</sub>)表面形成的TiC、Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>两种固相反应产物实现对碳纤维的润湿,Fe以不锈钢为母合金方式加入钎料合金系。(2)无针对Fe、Ni、Cr、Mo的降熔元素(或极少量Si:控制Si含量使钎料熔点保持在Fe-C<sub>f</sub>共晶温度1154℃以上)这样既有利于提高钎料的熔点、迫使钎料只能通过与碳纤维的共晶反应熔化变成液相,将接头的钎焊温度与重熔温度提高至Fe-C<sub>f</sub>共晶温度1154℃(远高于Ag-Cu-Ti与Ti-Zr-Cu-Ni的熔点及重熔温度),又避免了像Ni基高温钎料那样因添加降熔元素而需要长时间保温进行等温凝固,有利于大幅缩短保温时间,显著提高生产效率。(3)添加Cr(同样以不锈钢为母合金方式加入的)使钎缝具有一定耐氧化、防锈、沉淀强化(利用Cr-C化合物)能力。(4)添加Mo既能降低膨胀系数,又能提高钎缝的高温性能,还能改善钎缝金属的耐蚀性,合金系中的Mo可部分或完全用W代替,以进一步提高高温性能。(5)添加Ni(及少量Si)能促进钎缝石墨化,同样以不锈钢为母合金方式加入的),有利于降低钎缝基体的硬脆性;Ni与高熔点Mo能发生共晶反应,有利于降低Mo的熔炼温度,从而有利于使Mo溶解于Fe-Cr-Ni合金液中。(6)添加Ti,一方面用于润湿SiC基体,另一方面用于消耗Fe-C<sub>f</sub>共晶反应后进入钎缝内的过量碳元素。(7)采用本发明所述钎料并基于Fe-C<sub>f</sub>共晶反应的钎焊工艺具有钎焊温度高、保温时间短、润湿反应快、钎缝热应力小,及接头室温强度高、高温强度高优点。

[0082] (二)Fe基多元活性钎料熔炼实验

[0083] 1、备料

[0084] 备料种类为三种:SUS630母合金块(0Cr17Ni4Cu4Nb;Fe、Cr、Ni的供给源,0是指碳含量)、800目Mo粉(低膨胀难熔金属)、Ti块(传统活性元素,主要润湿SiC基体而非碳纤维),由此决定了钎料的合金系,即SUS630(0Cr17Ni4Cu4Nb)-Mo-Ti。

[0085] 实际熔炼并测试了四种Fe基Fe-Cr-Ni-Mo-Ti五元钎料。其中,将Ti的含量固定在

2wt%，通过向SUS630母合金中添加不同质量分数的Mo粉(改变SUS630与Mo的相对含量)，熔炼的四种钎料分别记为：(1) (95SUS630-5Mo)-2Ti (wt.%)；其中：2Ti表示Ti的总含量为2wt.%；95与5表示在由SUS630与Mo组成的新母合金中SUS630与Mo两者的占比，即向SUS630中添加5wt.%的Mo，而由SUS630与Mo组成的新母合金占比为98wt.% (1-2wt.%Ti=98wt.%)。所以95SUS630表示在剩余的由SUS630与Mo组成的占98wt.% (1-2wt.%Ti=98wt.%)钎料中，SUS630母合金占比95wt.%；5Mo表示在剩余的由SUS630与Mo组成的占98wt.% (1-2wt.%Ti=98wt.%)钎料中，Mo占比5wt.%；以下类同；(2) (90SUS 630-10Mo)-2Ti (wt.%)；(3) (85SUS 630-15Mo)-2Ti (wt.%)；(4) (80SUS 630-20Mo)-2Ti (wt.%)

## [0086] 2、熔炼

[0087] 四种钎料的熔炼过程与参数相同，简述如下。采用感应电源加热；流动Ar气保护；因SUS630熔化温度高，故熔炼过程采用B型双铂铑(铂铑30-铂铑6)热电偶进行测温。实验室熔炼为便于观察原材料的熔化行为，采用透明的玻璃坩埚，每次熔化总重量取30g。先用锉刀及砂纸去除不锈钢与Ti块表面氧化膜，并将之放入超声波清洗器中通过无水乙醇进行清洗。在Ar保护下，先将SUS 630投入坩埚中熔炼，加热至1500℃，首先确保SUS 630全部熔化，之后加入金属Mo粉。借助Mo粉向Fe中的溶解降低Mo的熔化温度(由Fe-Mo相图得知，当Mo的含量在35%以下时Fe-Mo合金的熔点低于Fe的熔点)，使难熔金属Mo(Mo的熔点为2623℃)变为液相，有利于其均匀分布。观察Mo粉溶解后，最后加入Ti块，熔炼保温时间30min，之后自然冷却至室温。活性元素Ti须在除其以外的其余各种金属(包括不锈钢母合金SUS630、难熔金属Mo)熔化之后才投入，否则活性元素Ti极易被氧化，无法准确地将活性元素Ti添加到钎料系中。

## [0088] (三) 实验结果

[0089] (1) 钎料显微组织照片与X射线衍射(XRD)物相分析：

[0090] (85SUS 630-15Mo)-2Ti钎料显微组织照片与X射线衍射(XRD)物相分析结果(图1)：组织分布均匀，在Fe含量高达80at.%的Fe基固溶体基体内 $\alpha$ Fe(Cr,Mo)，分布有块状或针状析出物Laves相—— $\lambda$ -(Fe,Cr)<sub>2</sub>Mo金属间化合物(由Fe-Mo二元相图可知，在700℃时Mo在Fe中固溶度仅有5at.%；块体析出物中实测Mo的含量达15~17at.%；条状析出物中实测Mo的含量达9~16at.%；落在( $\alpha$ Fe)+ $\lambda$ 两相区)；XRD衍射分析，未探测到单质Mo存在，说明所添加的Mo粉在低于其熔点( $T_m=2623^\circ\text{C}$ )的熔炼温度( $T_{\text{smelt}}=1500^\circ\text{C}$ )下也被顺利溶解；同时，因钎料熔炼中未单独添加C，且SUS630不锈钢为超低碳含量(0Cr17Ni4Cu4Nb)，所以XRD也未探测到明显的碳化物。可见，由于难熔的Mo已被顺利溶解，一部分以金属间化合物(Laves相(Fe,Cr)<sub>2</sub>Mo)形式存在；一部分固溶于Fe-Cr合金基体中；钎料组织分布均匀，所以该钎料的熔炼是成功的。

[0091] 随着Mo含量的降低，钎料(90SUS 630-10Mo)-2Ti(图2)与钎料(95SUS 630-5Mo)-2Ti(图3)中的 $\lambda$ -(Fe,Cr)<sub>2</sub>Mo金属间化合物相减少，XRD中不易探测到，但组织分布仍保持均匀。

[0092] (2) 钎料熔点测试结果：

[0093] 根据实测的钎料之一(85SUS 630-15Mo)-2Ti的熔化曲线(图4)，测得熔点为1478.3℃，远高于Fe-C共晶温度1154℃。由Fe-Mo相图可知，在40wt.%Mo添加量以下，Mo的加入将使Fe的熔点有轻微降低(由1538℃降低至1449℃)，所以，实验测试结果与相图吻合。

良好。

[0094] (四) 钎焊 $C_f/SiC$ 复合材料/SUS 630异种材料组合的抗剪强度

[0095] (1) 焊接实验

[0096] 焊接实验所用母材为 $C_f/SiC$ 陶瓷基复合材料( $5 \times 5 \times 5\text{mm}$ )与SUS630不锈钢( $15 \times 15 \times 2\text{mm}$ ); (SUS630+Mo+Ti)系Fe基五元(Fe-Cr-Ni-Mo-Ti)活性高温钎料薄片厚度为0.3mm; ( $C_f/SiC$ )/(SUS630+Mo+Ti)钎料/SUS630钎焊的温度:1300℃;保温时间:3~5min;压力:3MPa。

[0097] 采用本发明熔炼的不同种类钎料对( $C_f/SiC$ )/SUS630母材组合进行高温钎焊所得接头的抗剪强度对比如图5所示。该系钎料的(例如以上熔炼的四种中的任意一种)的钎焊接头抗剪强度都可达到80MPa以上,证明了本发明提出的(SUS630+Mo+Ti)系Fe基五元(Fe-Cr-Ni-Mo-Ti)活性高温钎料是一种价廉Fe基CMC用高温钎料,其合金系设计原则性思路具有正确性。其中,当采用(85SUS 630-15Mo)-2Ti钎料时,所得钎焊接头的抗剪强度最高,平均值高达126.1MPa。

[0098] (2) 钎焊接头组织

[0099] 鉴于(85SUS 630-15Mo)-2Ti钎料所得钎焊接头的抗剪强度最高,在此主要介绍该钎焊接头的组织,以证明本发明提出的CMC用高温钎料设计思路的优越性与实用性。

[0100] 采用本发明提出的(85SUS630-15Mo)-2Ti钎料,在Ar保护与1300℃ $\times$ 5min $\times$ 3MPa条件下钎焊陶瓷基复合材料( $C_f/SiC$ )与不锈钢(SUS630)异种母材组合所得接头的低倍背散射组织照片如图6(a)所示,可以看到钎缝组织与挤出的钎料珠组织类似。在接头两侧可看到被挤出的液态钎料珠,说明Fe- $C_f$ 之间的共晶反应得以顺利实现,为润湿C纤维与钎缝的液化创造了条件。左侧被挤出钎料珠凝固后的组织见图6(b)和图6(c)。Fe- $C_f$ 共晶反应所得液相成分具有高C、高Cr、高Mo特征,十分类似于高速工具钢(high speed steel:HSS钢;用于切削刀具与轧辊)及早期的高铬莱氏体钢(High Chromium Ledeburite Steel;碳含量相比高速钢更高;用于冷作模具)所具有的Fe-C-X(X=Cr+Mo)的高碳高合金成分特征(同样具有较高的碳和大量碳化物形成元素Cr、Mo)。钎料珠结晶态组织主要由初生奥氏体(先共晶奥氏体:pro-eutectic austenite)与一些位于晶界的网状共晶莱氏体组成,莱氏体形态具有主脊骨(central platelet)明显的鱼骨状(a fishbone morphology),符合 $M_6C$ 型共晶碳化物(eutectic carbide)的典型形态。放大至2000倍后(图6(c))可观察到初生奥氏体晶粒中心区优先发生了分解,有环形与短棒型碳化物析出(呈白色),而晶粒外周并未观察到分解析出物与基体的变化,应为马氏体与残余奥氏体(Fe-12Cr-10C-3Mo-2Si, at.%)的混合物。初生奥氏体的这种不均匀的转变应是不均匀的元素分布引起的,即晶粒外周因靠近共晶碳化物因而合金元素(如C、Mo、Cr)含量较高,增大了奥氏体晶粒外周的稳定性、 $M_s$ 点降低,导致残余奥氏体出现。初生奥氏体晶粒中心部分的分解产物(austenite decomposition products)的出现与周边残余奥氏体的保留有利于改善塑性。莱氏体中的白色相为“共晶碳化物”相,尺寸约10 $\mu\text{m}$ 长,由其典型的“鱼骨状形态”与“高水平的Fe含量”可推定属于 $M_6C$ 型碳化物——(Fe, Cr, Mo) $_6C$ 。 $M_6C$ 型碳化物具有复杂的fcc晶格结构和高达1500Hv的硬度。但尚未在凝固的液相中观察到一次石墨相与共晶石墨相,这与钎缝中碳的含量尚不足以进行石墨化过程有关。

[0101] 可见,与具有大量网状共晶碳化物(eutectic carbide)的高铬莱氏体钢组织相

比,钎料珠的组织也与高速钢的铸态显微组织(the as cast microstructure)非常形似,主要由奥氏体的分解产物、残余奥氏体与含有碳化物的共晶体组成。本发明钎缝液相的成分特征与高速钢极为相似,无论液相中还是初生奥氏体中都含有充分的碳化物形成元素,消耗或夺取了Fe-C<sub>f</sub>共晶反应被溶解后的碳,使基体中的自由碳或过饱和碳含量减少,降低了基体向高碳马氏体转变而发生脆硬化的倾向性。

[0102] 图6(a)中B区—纤维溶解区放大照片(背散射/BSE照片)如图6(d)所示,原始纤维区的衬度由黑色变为浅灰色,表明Fe元素含量增大,说明在很短的保温条件下(例如,5min),Fe-C<sub>f</sub>共晶反应迅速且显著,已深入CMC内部约达200 $\mu$ m,保证了对碳纤维的增强相的润湿;并使碳纤维变为Fe-C<sub>f</sub>共晶合金纤维。同时,纤维束内的SiC基体在成分上也变为以Fe为主要元素。在可能的两种SiC基体的转变机理——溶解与扩散反应中,由于纤维溶解后重新形成的Fe-C凝固组织与新的束内基体轮廓分明,SiC基体的转变主要机制应是在液态Cr、Ti等中等或强碳化物形成元素的帮助下,液态Fe元素向SiC基体内发生了显著扩散,这应是SiC被Fe-C共晶液相润湿并发生转变的主要机制。

[0103] 图6(e)为图6(d)同样区域(即图6a中的B区)的二次电子(SE)照片,用于判别界面、钎缝与CMC母材溶解区界面的致密性。结果并未出现衬度白亮的区域或界面(除了CMC母材中局部焊前固有的小孔隙),表明CMC溶解区前沿(CMC溶解区/扩散影响区——界面1)、钎缝/CMC(界面2)、钎缝/SUS630界面(界面3)各界面致密,也无明显微裂纹(如结晶裂纹或脆性裂纹)。用能谱分析对元素分布的测试结果证明了焊后Ti的分布发生了变化,在钎缝的两侧界面出现了较为明显的偏聚(包括不锈钢母材一侧),作为活性元素对改善两侧母材表面润湿性起到了有益作用(见图6(f))。各类界面润湿机制可归纳总结如下:(1)对CMC母材的C纤维的润湿,主要靠Fe-C<sub>f</sub>共晶反应;(2)对CMC母材的SiC基体的润湿,主要靠Ti、Cr辅助的Fe向SiC的扩散;(3)对不锈钢(SUS)母材的润湿,主要靠液相中的强脱氧元素Ti与C(同时还是降熔元素,具有使SUS表层轻度溶解的作用)对Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>氧化膜的还原及其后期C、Ti的在SUS表面的沉积,尤其是强脱氧元素Ti的偏聚较为明显,在SUS表面最终形成以TiC为主的多元碳化物层。考虑到Ti的脱氧能力优于C(尤其在中低温范围)且Ti的沉积明显,可认为Ti是SUS侧实现润湿的首要元素。Ti在SUS表面偏聚的机制可能有两种:(1)Ti与Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的反应使Ti偏聚(不管是否能完全还原Cr);(2)SUS表面的被还原出的Cr吸引C,C又吸引Ti。但该富TiC层的厚度不宜过厚(可通过原始Ti含量、钎料片厚度、压力综合控制),以免钎缝/SUS界面脆化。

[0104] 总之,本发明以低膨胀不锈钢为主要母合金,并通过添加难熔合金元素Mo,形成的合金系为Fe-Cr-Ni-Mo-Ti的Fe基多元活性高温钎料,具有以下特点:

[0105] 一、不添加降熔元素,则钎焊中只能以Fe-C<sub>f</sub>(Fe与碳纤维)共晶反应方式获得液相,由此可快速润湿非金属的碳纤维,并有利于提高钎料的熔点、钎焊温度及接头服役温度,还有利于避免降熔元素形成的脆性金属间化合物;

[0106] 二、由于不锈钢母合金与添加的难熔元素Mo都具有热膨胀系数小、热强性高的优点,故所得钎缝具有热膨胀系数小、抗氧化腐蚀、热强性高的优点,这有利于降低热应力并提高接头的服役温度,改善接头的综合性能;

[0107] 三、在实现碳纤维强化的陶瓷基复合材料与同种或异种母材的钎焊时,钎焊过程中具有对真空度无苛刻要求、钎焊温度高、保温时间短、润湿反应快等优点。

[0108] 因此,本发明可快速、低成本地获得室温/高温强度高的钎焊接头。

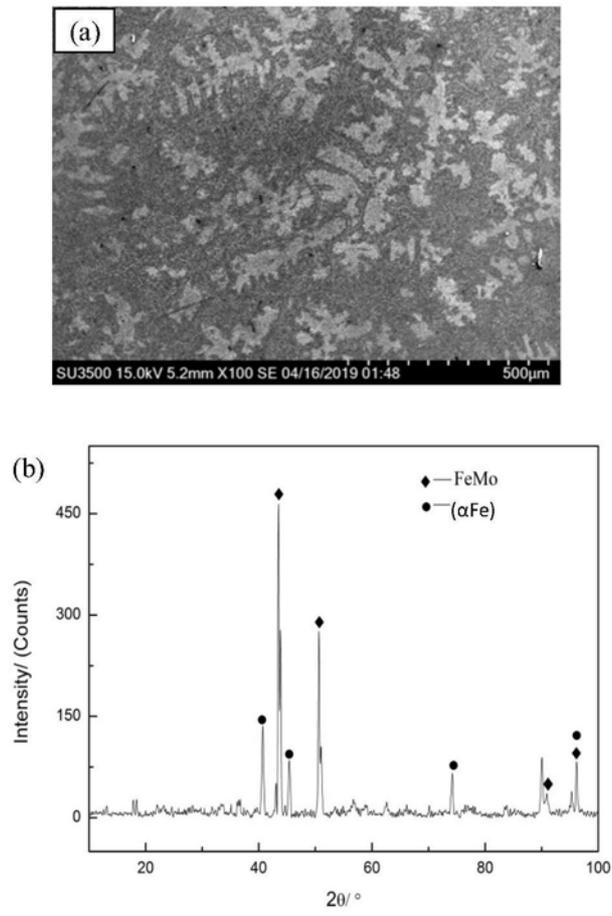


图1

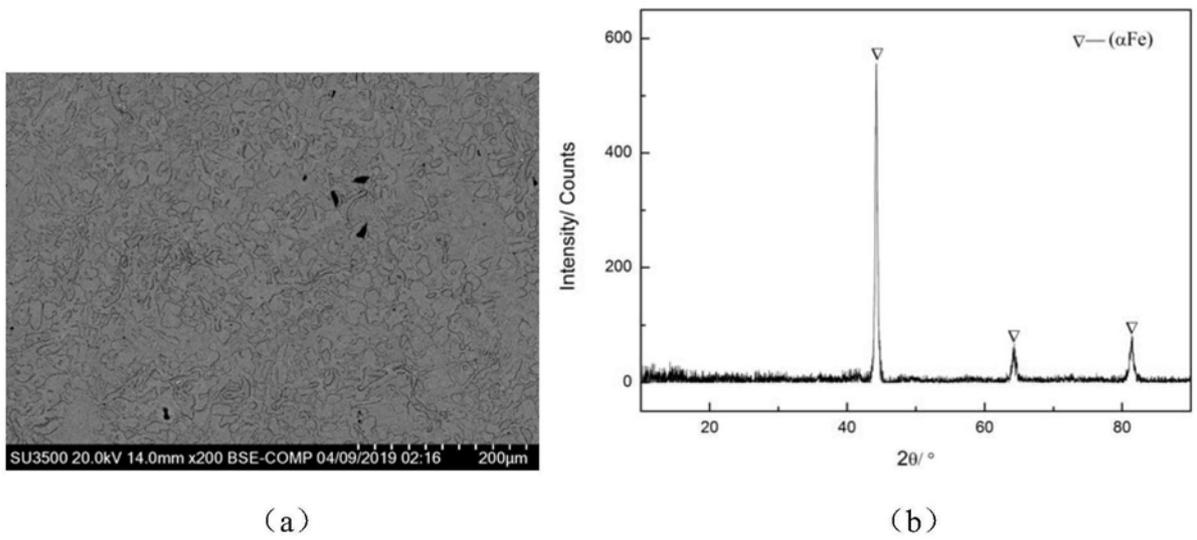


图2

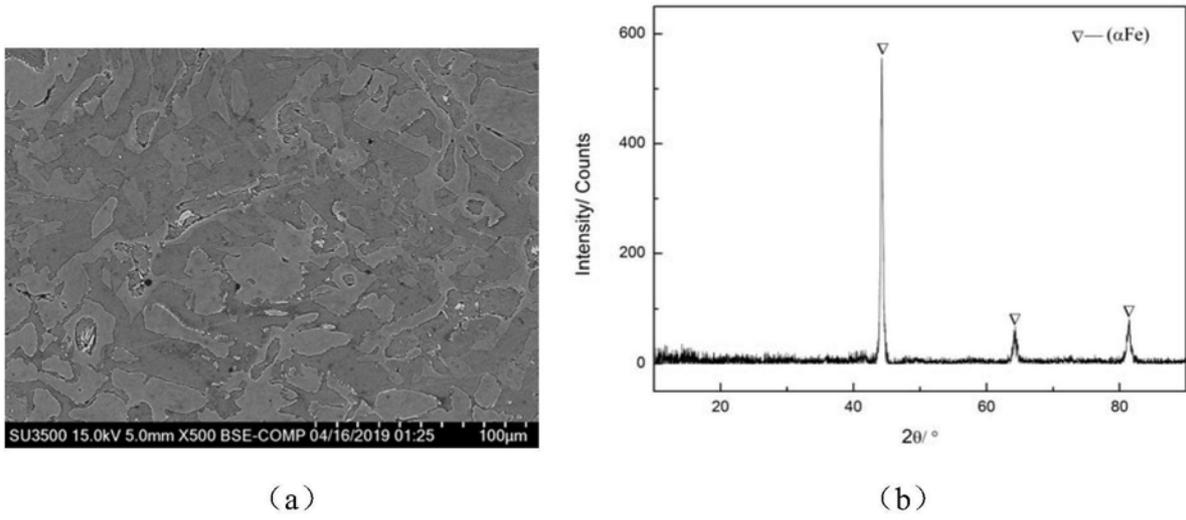


图3

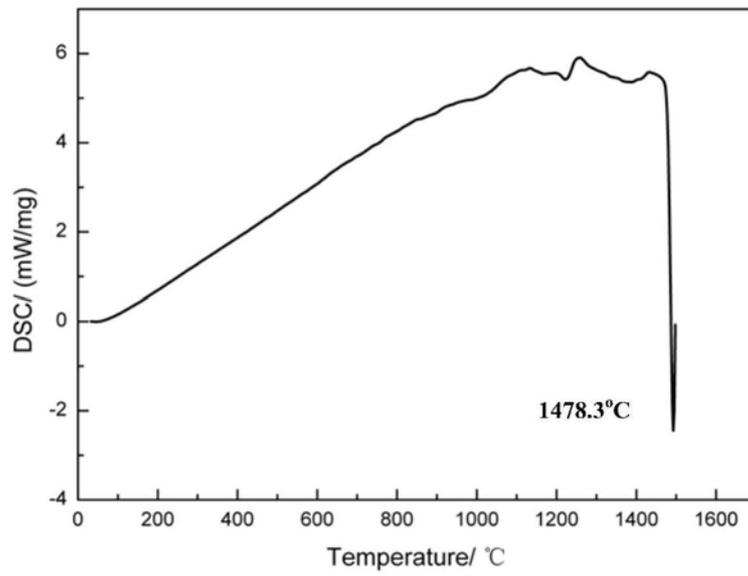


图4

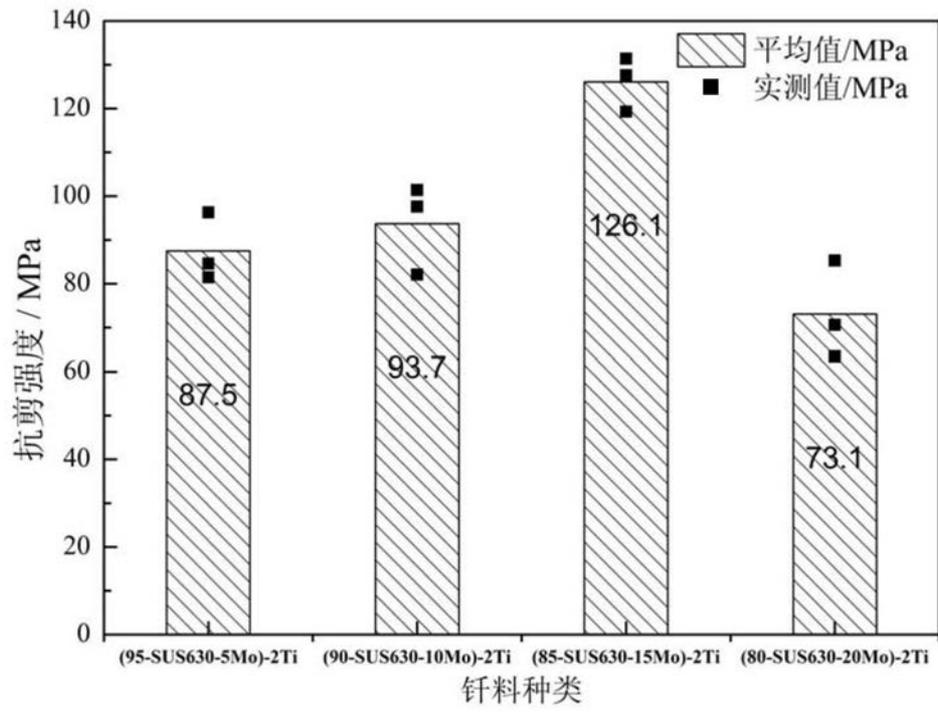
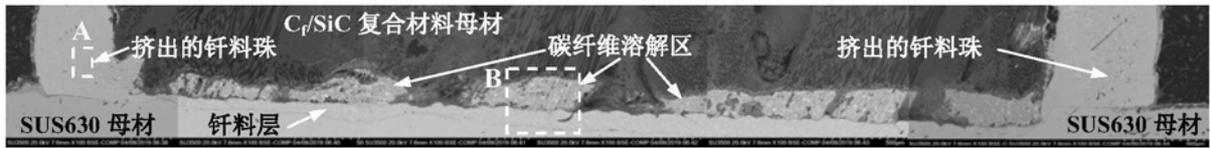
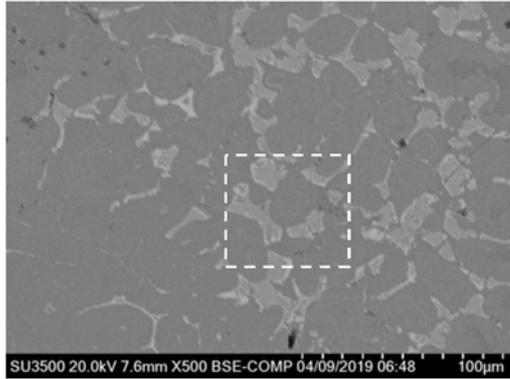


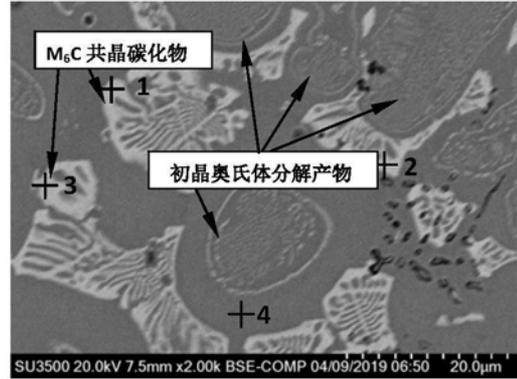
图5



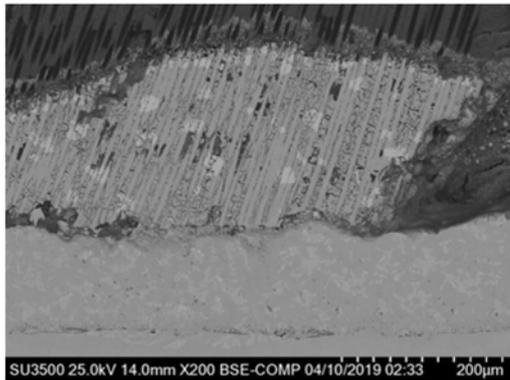
(a)



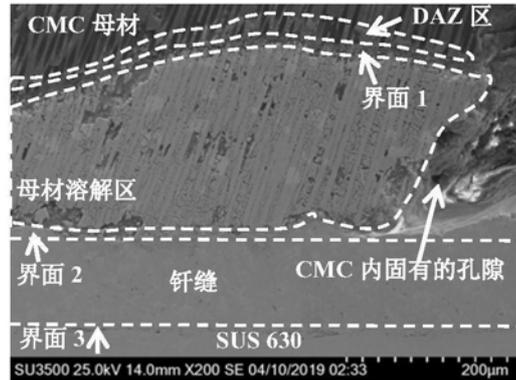
(b)



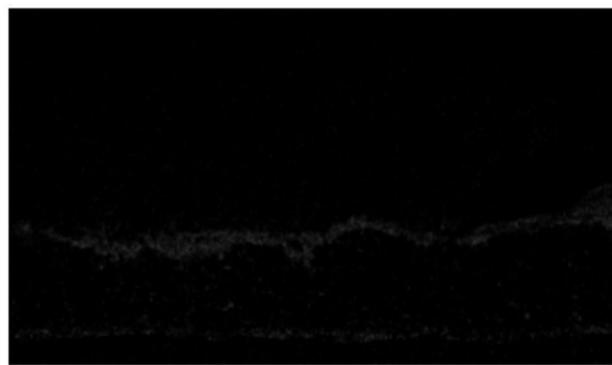
(c)



(d)



(e)



(f)

图6