

文章编号: 1004-0609(2005)11-1710-07

铝硅合金钎焊 C_f/Al 复合材料的界面反应及连接机理^①

冯吉才, 何 鹏, 刘玉章, 张九海

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 在 500~570 ℃ 的温度范围内, 采用 Al-Si-Cu、Al-Si-Cu-Zn 钎料, 对碳纤维增强铝基复合材料(碳体积分数为 50%)进行了高频感应钎焊。结果表明, 钎料中的 Si 和 Cu 向母材扩散, 复合材料中的碳纤维与渗入的液态钎料及基体 Al 发生界面反应, 生成了 Al₄C₃、SiC 和 CuAl₂ 脆性化合物。连接接头具有较好的力学性能, 使用 Al-28Cu-6Si 和 Al-4Cu-10Si 钎料, 在无压、无钎剂状态下, 钎焊接头的抗剪强度分别为 63 和 75 MPa, 剪切断裂发生在钎料层与母材界面上。

关键词: C_f/Al 复合材料; 高频感应钎焊; Al 基钎料

中图分类号: TG 44

文献标识码: A

Interfacial reaction and joining mechanism of brazing C_f/Al composite with Al-Si filler

FENG Jī cai, HE Peng, LIU Yū-zhang, ZHANG Jiū-hai

(National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Using Al-Si-Cu and Al-Si-Cu-Zn filler alloy, in the temperature range of 500~570 ℃, the brazing technology of the carbon fibre reinforced aluminium matrix composite was investigated. The results show that component elements Si and Cu diffuse into the base metal. The infiltrated filler alloy, the aluminium base and the carbon fibre react to produce many interfacial phases like Al₄C₃, SiC and CuAl₂. The bond between the filler and the aluminium base is perfect. Using the Al-28Cu-6Si and Al-4Cu-10Si filler alloy, when brazed without pressure and flux, the shear strengths of the brazing joint are 65 and 75 MPa, respectively. The shear fracture occurs at the interface between brazing alloy and base metal.

Key words: carbon fibre reinforced aluminium matrix composite; high frequency induction brazing; aluminium base filler alloy

碳纤维增强铝基复合材料是金属基复合材料中研究较多、应用较广的一种复合材料。由于它具有密度小, 比强度、比刚度高, 导电、导热性好, 高温强度及高温下尺寸稳定性好等特点, 在许多领域特别是航天航空领域得到了广泛的应用^[1, 2]。由于增强相和铝基体的物理、化学性能差别较大, 铝基复合材料的焊接性较差, 采用熔化焊接时易产生气孔

和偏析, 再加上高温下金属和增强相之间的剧烈反应, 难以获得可以使用的接头, 限制了复合材料的应用范围。特别是当增强相的含量超过 30% 以后, 更难进行焊接。因此, 复合材料的连接成为国内外焊接领域研究的热点课题之一^[3~5]。

钎焊和液相扩散焊是实现复合材料连接的有效方法, 但目前主要用于 SiC 颗粒和 SiC 晶须增强的

① 基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50325517)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 冯吉才(1958-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 何 鹏, 副教授, 博士; 电话: 0451-86418146; E-mail: hepeng@hit.edu.cn

铝基复合材料的连接^[5-14]。关于纤维增强铝基复合材料的研究,主要集中在硼纤维增强复合材料(B_f/Al)和碳纤维增强复合材料(C_f/Al)的制备技术上^[1, 2],在连接方面只对 B_f/Al 复合材料的连接进行过初步探索^[6],关于 C_f/Al 复合材料连接方面的研究报道较少。

本文作者采用 Al-Si-Cu 和 Al-Si-Cu-Zn 钎料对 C_f/Al 复合材料的高频感应钎焊进行了探索性实验,分析了不同钎料及钎焊工艺下的接头组织,确定了界面反应相的种类和界面结构,并对接头强度进行了测试。

1 实验

1.1 实验材料

实验用母材为 C_f/Al 复合材料,碳纤维直径为 4 μm,碳纤维体积分数为 50%。复合材料金相组织如图 1 所示。

实验采用 3 种铝硅合金钎料,其成分及熔化温度范围见表 1。

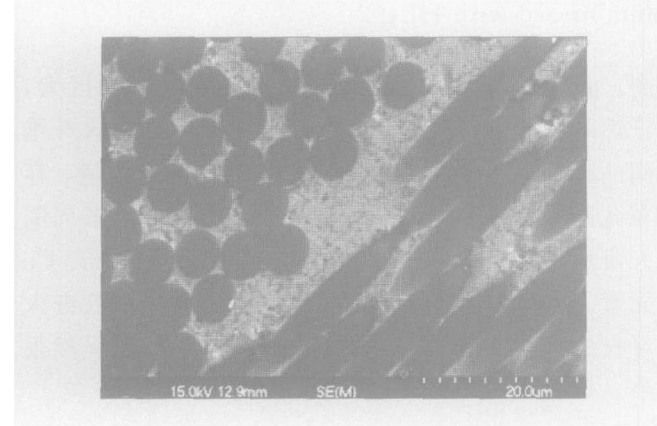


图 1 碳纤维增强铝基复合材料组织

Fig. 1 Optical microstructure of C_f/Al composites

表 1 钎料成分及熔化温度

Filler	Mass fraction/ %	Melting point/ °C
HL401	Al-6Si-28Cu	525 ~ 535
HL402	Al-10Si-4Cu	521 ~ 585
HL403	Al-10Si-4Cu-10Zn	516 ~ 560

连接试样尺寸及接头形式如图 2 所示。连接前首先用 360# 砂纸将 C_f/Al 复合材料的连接表面磨平,然后用丙酮擦洗干净,所用块状或棒状钎料亦用丙酮擦洗干净。

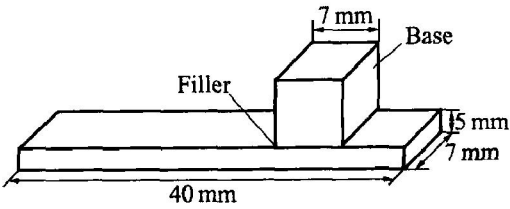


图 2 钎焊剪切接头形式

Fig. 2 Sketch map of brazed joint

钎焊连接后的试件,用机械加工的办法去掉边缘部分的钎料并加工成抗剪强度测试试样,然后在 INSTRON-5500 电子万能实验机上测定常温钎焊接头的抗剪强度,剪切时的加载速度为 0.5 mm/min,接头抗剪强度以 5 个试样的平均值评定。剪切断口微观形貌和连接界面区域微观组织采用扫描电子显微镜(S-570)观察。

1.2 钎焊实验方法

钎焊实验设备采用改装过的高频感应加热设备,钎焊加热及保温温度用热电偶测量并同时通过 PID 控制器进行负反馈控制,设备的控温精度为 ±10 °C。由于高频加热热惯性较大,温度不易控制,因此钎焊实验时采用石墨间接加热。

钎焊实验时,对所有钎料均不采用任何钎剂,而是用刮擦涂敷的方法,先在被连接表面涂上钎料,然后再在同一温度下进行焊接。

2 结果与分析

2.1 界面反应及组织分析

HL402 钎焊接头金相组织见图 3。由图中可以看出:钎缝与母材基体颜色一致,无论是母材的 Al 富集区还是 C 纤维富集区,钎料与母材均具有良好的结合,而且钎缝中没有氧化物等杂质,只在钎料与母材界面处有少量弥散分布的细碎的 C 纤维(图 3(d))。母材中 C 纤维附近有许多白亮的组织 A 和与 A 相邻的颜色稍暗的组织 B(图 3(d)),而且在距焊缝较远的 C 纤维周围附近仍然存在着这种白亮的组织(图 3(b)),但焊缝中并不存在这两种组织(图 3(a))。能谱分析(见表 2)表明这些白亮的组织 A 含有 Al、Si、Cu 三种元素,各元素的质量分数分别为 29.14% Al, 44.26% Si 和 26.60% Cu,与钎料(Al-10Si-4Cu)和母材的原始成分均有很大差别。Si、Cu 两种元素的含量大大增加,但组织中 Si、Cu 元素的质量比(1.66:1)比钎料中的元素质

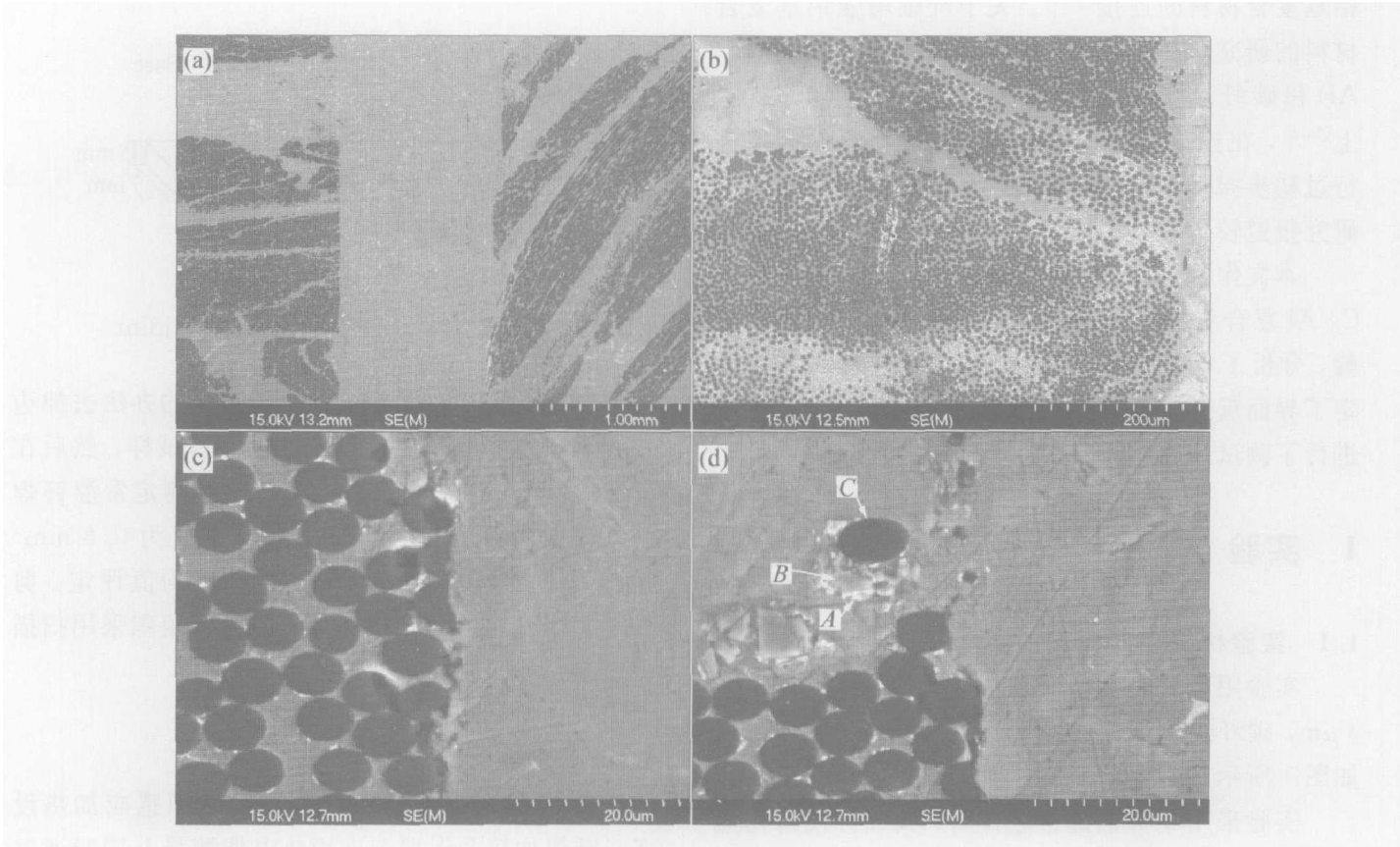


图 3 HL402 钎焊接头组织

Fig. 3 Microstructures of joints brazed with HL402

量比(2.5:1)小很多。A 附近的颜色稍暗的组织 B 的成分为 31.20% C, 3.59% Cu, 6.78% Al, 58.42% Si(质量分数), 主要含有 C、Si 两种元素, Si 元素的质量分数超过 50%, Cu 元素的质量分数比钎料中含量略低。总的来说, 相邻的 A 和 B 两种组织富集了大量的 Si 元素和 Cu 元素。在距焊缝较远的母材中, 仍然存在着这些组织(图 3(b)), 说明钎焊后母材中 Si、Cu 两种元素的含量很大。仅靠钎料涂敷和钎焊过程中 Si、Cu 向母材的扩散, 显然含量不够。由于白亮组织倾向于在母材 C 纤维的周围析出, 说明 Si、Cu 的富集和 C 纤维有很大的关系。实验中对此时母材的界面(图 3(d)中 C)进行能谱分析(结果见表 2)发现, 主要由 Al 和 C 元素组成, 两种元素的摩尔分数为 C 58.92%, Al 41.08%, 其中表 2 中 Cu 的出现, 说明 C/Al 复合材料基体和纤维界面的主要结合是因形成 Al_4C_3 而产生的化学结合。但界面处的 Al_4C_3 不是形成均匀的化合物层, 只是在一些特别的位置, 例如沉积在碳纤维表面的焦渣、无定型碳或其他表面缺陷处优先形核, 长大的 Al_4C_3 呈杆状。 Al_4C_3 与铝基体的界面有非共格和共格、半共格界面两种, 界面强度很高; 而与碳纤维间不存在任何的位向关系, 两者之间的界面是微观尺度上高低不平的粗糙界面, 结合强度不

高。由于基体 A1 和 C 纤维热膨胀系数差别巨大, 钎焊时会产生很大的热应力, 导致 Al_4C_3 与碳纤维间的界面形成毛细管; 加之材料本身不很致密, 存在孔洞等缺陷, 液态钎料在毛细作用下在纤维周围大量渗入母材, 使母材纤维周围出现大量 Si、Cu 元素。当然有一部分 Si、Cu 元素是通过扩散进入母材的, 但与毛细作用相比扩散的元素总量显然很小。

表 2 能谱分析结果

Table 2 Results of energy spectrum analysis (mole fraction, %)

Position	Al	Si	Cu	C
A	35.13	51.26	13.62	—
B	50.4	41.72	1.13	52.10
C	41.08	—	—	58.92

C/Al 复合材料基体和纤维发生的界面反应为

$$3C(s) + 4Al(l) = Al_4C_3(s) \quad (1)$$

根据热力学公式^[15], 该反应的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta G = -265\,000 + 95.06T$, 在 $T = 298\text{ K}$ (即室温) 时, $\Delta G = -236\,672\text{ J/mol} < 0$ 。显然只要有液态铝存在反应(1)便可以自发进行。

钎焊时, 碳纤维周围渗入了大量的液态钎料,

由于液态 A1 中 C 的固溶度是固态 A1 中 C 的 10 倍, 因此界面反应剧烈发生。生成了大量 Al_4C_3 , Al_4C_3 的产生使纤维周围的液态钎料中 Al 的含量下降, Si、Cu 元素的相对含量升高。这些因素都有利于液态的钎料和 Al_4C_3 接触面上的可逆反应的进行, 生成 SiC, 即



反应(2)的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta G^\ominus = 458\,50 - 72.08T$, $\Delta G^\ominus = 0$ 时, $T = 636\text{ K}$ 。即可逆反应(2)发生的临界温度约为 $363\text{ }^\circ\text{C}$ 。另外, C、Si 的同时存在也为如下反应准备了条件:



反应(3)的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta G^\ominus = -73\,050 + 7.66T$, 在 $T = 298\text{ K}$ (即室温) 时, $\Delta G^\ominus = -70\,767\text{ J/mol} < 0$, 表明在热力学上该反应是可以自发进行的。

采用 HL402 钎料钎焊时的温度接近 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 在高温钎焊时反应(1)、(2)、(3)随着液态钎料的渗入不断进行, 使纤维周围区域 Al 的含量下降, 产生了大量的 Al_4C_3 和 SiC。反应剩余的 Si 在形成过共晶的时候以单质的形式析出(即含大量 Si 的 A 区域); 渗入的大量液态钎料中的 Cu 除了固溶以外, 在钎焊冷却到 $548\text{ }^\circ\text{C}$ 时和 A1 发生共晶反应, 以 CuAl_2 的形式析出; 过量的 Cu 还可能与 A1 以 AlCu 的形式析出。

2.2 接头强度及断口分析

钎焊接头剪切强度及断裂部位列于表 3, 用 HL401 和 HL402 钎料焊接的接头抗剪强度比较接近, 2 种钎料都含用元素 Cu 和 Si, 只是 HL402 的 Cu 含量降低为 24%, 可见 Cu 含量的影响并不大。与此相反, 含有 10% Zn 的 HL403 钎料钎焊的接头, 抗剪强度下降了 50%。

表 3 钎焊接头抗剪实验结果

Table 3 Shear test results of brazed joints		
Filler	Shear strength/MPa	Fracture position
HL401	63.04	Filler+ base
HL402	75.18	Filler+ base
HL403	35.60	Filler

图 4 所示为 HL402 钎料的钎焊接头剪切断口形貌。图 4(a) 所示为断口宏观形貌, 图 4(b) 所示为图 4(a) 中 b 区域的放大照片, 图 4(c) 所示为图 4(a) 中 c 区域的放大照片, 图 4(d) 所示为图 4(c) 中 d 区域的放大照片, 图 4(e) 所示为图 4(a) 中 e 区域

的放大照片, 图 4(f) 所示为图 4(e) 中 f 区域的放大照片。从图 4(a) 可以看出, 母材和钎缝两部位都发生了断裂。图 4(b) 所示为纤维方向垂直焊缝的母材断口, 这部分断口面积占整个断口的比例很小, 断裂时纤维之间的 A1 基体有少量塑性变形(图中 A 所指), 图 4(b) 中 B 是钎缝, 钎缝中的钎料几乎没有任何变形就断开, 呈现脆性。图 4(c) 所示为纤维方向平行焊缝的母材断口, 该处 C 纤维有被拔出来的痕迹, 即出现了纤维与基体的脱粘; 图 4(d) 中显示 C 纤维间的 A1 基体也没有大的塑性变形。这些都是由于界面反应过于剧烈, 生成的杆状 Al_4C_3 表面积太大, 使铝和碳纤维的界面结合力过大, 造成材料的强韧性严重下降。图 4(e)、(f) 所示为钎缝中的断口, 断口形貌表明, 钎料合金产生了一定的变形, 但整体属于脆性断裂, 这是由于承载时钎缝合金的变形受到了高强度母材的约束。

图 5 所示为 HL401 钎焊接头的剪切断口形貌。由图可以看出, 钎料与复合材料的基体 A1 的结合很好, 断裂发生在钎料层和母材的界面以及部分母材上。由图 5(a) 可知, 钎料层的断裂形式属于解理断裂; 图 5(b) 显示母材断口主要集中在 C 纤维较多的区域, 无论是方向平行还是垂直焊缝的纤维都发生破碎(图 5(b) 中 A), 而且 C 纤维的断裂面都比较光滑(图 5(c) 中 B, 图 5(d) 中 C), 表明 C 纤维虽然很脆, 但承载时确实起到了强化的作用。因此断裂时母材也基本没有产生变形, 由于 A1 在产生较大变形量的情况下才会断裂, 因此母材断口没有出现在 A1 较多的区域。图 5(c) 所示为纤维方向平行焊缝的母材断口, 该处裸露的纤维空隙中有少量的 A1 基体, 这些基体 A1 在抗剪实验时有一些变形, 但未出现韧窝, 不属于塑性变形。图 5(d) 所示为纤维方向垂直焊缝的母材断口, 从图中可以看出, C 纤维间的基体 A1 只在很靠近断面部分产生较大的变形, 显然断面以下较深部分的基体 A1 的变形受到了高强度 C 纤维的严格约束, 靠近断面的基体 A1 也因为 C 纤维的约束而不能达到屈服极限就断裂, 使得断口从形貌来看属于脆性断裂。图 5(d) 中 D 所指示的是垂直焊缝方向的碳纤维和基体 A1 之间存在间隙, 基体铝合金存在变形, 但基体与纤维的界面依然结合良好, 不存在剧烈的界面反应。图 5(d) 中 D 所指的间隙是因断裂时断面附近的纤维和基体 A1 的变形量不一致产生的。图 5(b)、(c) 和 (d) 中显示母材的基体也出现了和 HL402 钎焊接头相类似的白亮相, 但相同面积上的白亮相含量要比 HL402 接头中的少。原因

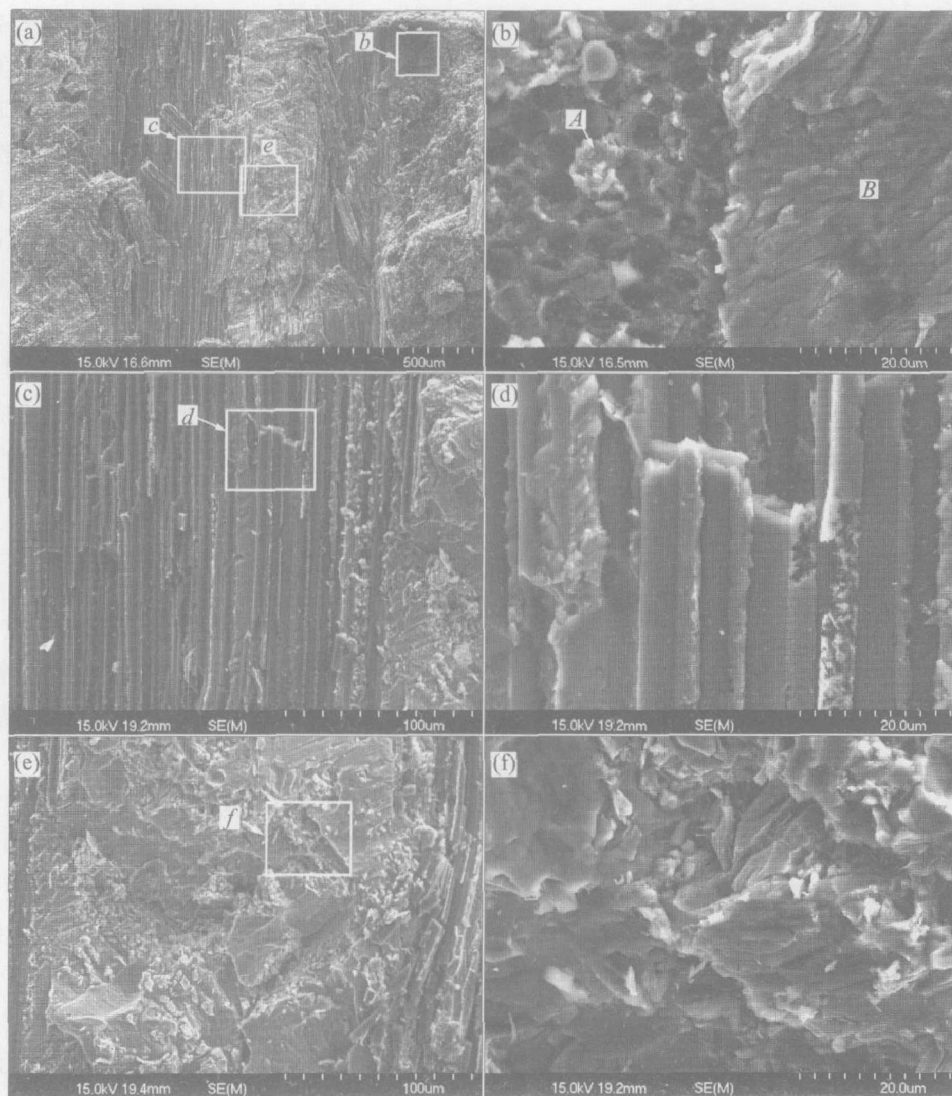


图 4 HL402 钎料的钎焊接头剪切断口形貌

Fig. 4 Shear fractographs of joints brazed with HL402

- (a) —Fractograph of joint; (b) —Magnified image of zone *b* in Fig. 4(a);
 (c) —Magnified image of zone *c*; (d) —Magnified image of zone *d*;
 (e) —Magnified image of zone *e*; (f) —Magnified image of zone *f*

是除了 HL401 本身 Al、Si 的含量均比 HL402 小以外, 更主要的是 HL401 钎焊温度可以比 HL402 低得多, 所以在钎料涂敷和钎焊加热过程中, 引起的母材界面反应量自然较少。

HL401 是一种三元共晶钎料, 本身的脆性较大, 但是钎焊 C/Al 复合材料时, Si 和 Cu 两种合金元素向母材大量渗入和扩散, 钎料偏离了共晶成分, 断口所显示出来的塑性不比亚共晶钎料 HL402 差; 而且由于钎焊温度比 HL402 低很多, 界面反应对母材性能的影响比 HL402 小得多, 断口没有出现纤维与基体的脱粘。钎焊接头的抗剪强度达到 65.01 MPa, 是一种很有研究和使用价值的钎焊 C/Al 复合材料的钎料。

HL403 钎焊接头剪切断口形貌见图 6。断裂发生在钎缝中, 断口脆性明显。图 6(a) 和 (b) 显示, 断口有大量方向垂直于焊缝的 C 纤维露出来, 这些 C 纤维之间的合金(包括基体 Al 和钎缝金属)产生了塑性变形。基体 Al 和钎缝合金的结合良好, 但图 6(c) 中显示 C 纤维表面均不存在铝合金, 说明钎料不润湿 C 纤维。图 6(d) 显示纤维方向不平行钎缝的母材 C 纤维被剪断, 被剪断的纤维小段有的还留在断口处(图 6(d) 中 A), 说明抗剪实验时是这类纤维承受了较大的载荷。图 6(d) 中的母材基体也存在变形, 但由于纤维承受了主要载荷, 而且这部分铝合金的变形又受到 C 纤维的约束, 所以从形貌看基体的断裂仍然属于脆性断裂。

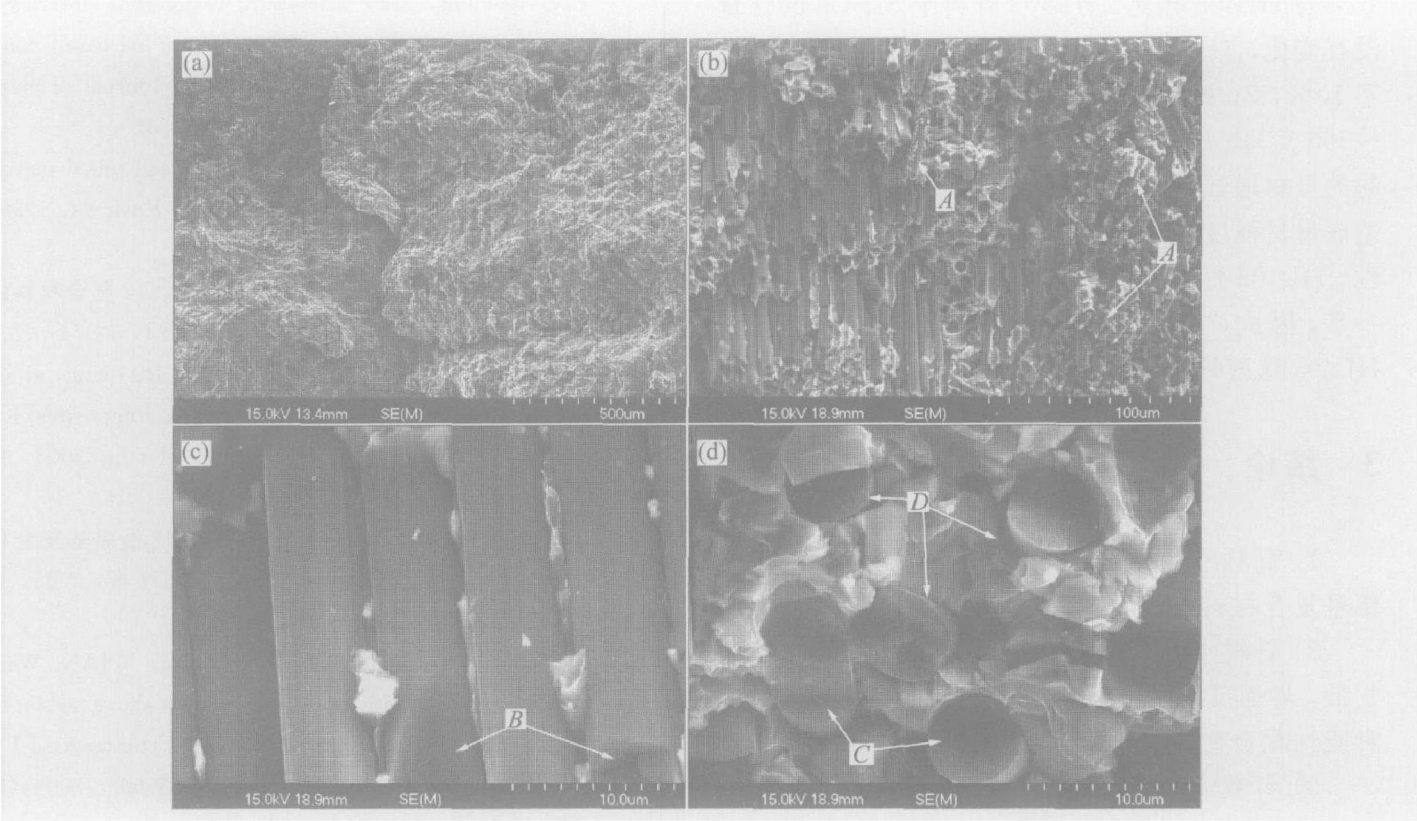


图 5 HL401 钎焊接头的剪切断口形貌

Fig. 5 Shear fractographs of joints brazed with HL401 at different magnification

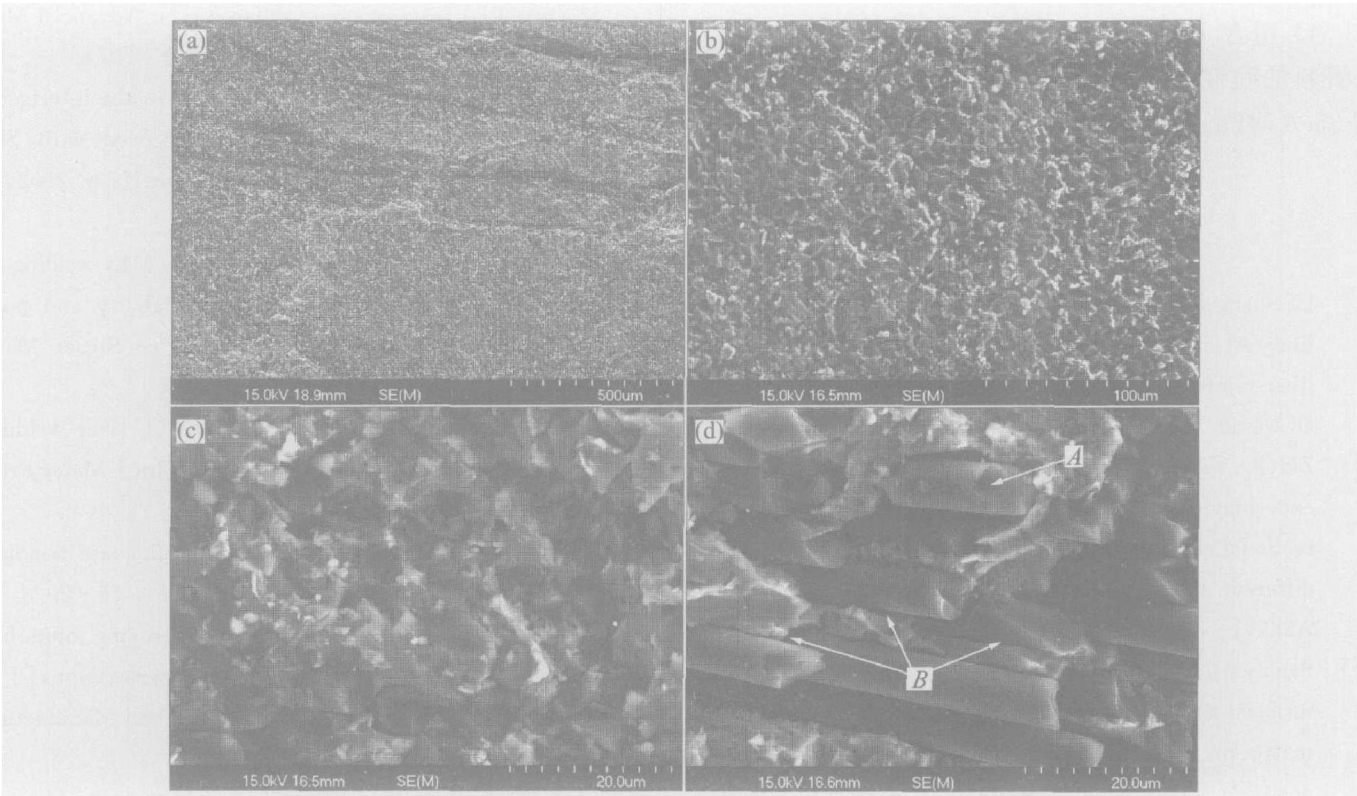


图 6 HL403 钎焊接头剪切断口形貌

Fig. 6 Shear fractographs of joints brazed with HL403 at different magnification

此外, 图 6(b)、(c) 和 (d) 中的断口处均出现白亮组织, 图 6(d) 显示母材的纤维与基体的界面出现脱粘的迹象, 说明母材的 C 纤维与基体 Al 发生了较为剧烈的界面反应。纤维与基体界面处生成了大量 Al_4C_3 、 SiC 、 CuAl_2 等脆性化合物, 使材料的强韧性下降。

与 HL402 相比, HL403 钎料中 Si、Cu 的含量没有变化, 只增加了 10% 的 Zn 且 Al 的含量降低了 10%, Zn 的加入使钎料 HL403 的熔化温度(516 ~ 560 °C)比 HL402(521 ~ 585 °C)低, 但钎焊时引起的母材增强纤维和基体的界面反应仍然很剧烈, 造成母材强度的下降; 而且焊缝也显示出较大的脆性。HL403 钎焊接头的抗剪强度还不到 HL402 的一半。因此, 在高频感应钎焊 C/Al 复合材料时 HL403 这种钎料不具有多大优势。

3 结论

1) 高频感应加热的方法可以实现碳纤维增强铝基复合材料的钎焊。

2) 钎料中的 Si、Cu 和 Zn 元素向复合材料中扩散, 界面反应明显, 生成了 Al_4C_3 、SiC、 $CuAl_2$ 3 种脆性化合物。

3) 钎料 HL401 和 HL402 在无压、不使用钎剂钎焊时的剪切强度分别为 63.04 和 75.18 MPa, Cu 和 Si 元素的含量变化对接头抗剪强度影响不大。

4) 用含 Zn 钎料 HL403 钎焊复合材料时, 由于钎料的脆性较大, 致使钎焊接头的抗剪强度下降到 35.6 MPa。

REFERENCES

- [1] LI Sheng-han, CHAO Chun-guang. Effects of carbon fiber/Al interface on mechanical properties of carbon fiber reinforced aluminum-matrix composites[J]. *Metal Mater Trans A*, 2004, A35(7): 2153 ~ 2160.
- [2] ZHOU Yuan-xin, YANG Wang, XIA Yuan-ming. An experimental study on the tensile behavior of a unidirectional carbon fiber reinforced aluminum composite at different strain rates[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, A362(1 ~ 2): 112 ~ 175.
- [3] Sanjay T, Dhindaw K, Kumar B. The influence of interfacial characteristics between SiC_p and Mg/Al metal matrix on wear, coefficient of friction and microhardness[J]. *Wear*, 2001, 247(2): 191 ~ 201.
- [4] Li X Y, Tandon K N. Effect of ion implantation on the dry sliding wear behavior of SiC reinforced Al-Si composite[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 90(1 ~ 2): 136 ~ 142.
- [5] 刘黎明, 高振坤. SiC_w/Al 铝基复合材料粉末夹层瞬间液相扩散焊接工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(6): 849 ~ 853.
- LIU Li-ming, Gao Zhen-kun. Pulverous interlayer transient liquid phase bonding craft of Al-based composite SiC_w/6061Al[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(6): 849 ~ 853.
- [6] Ellis M B D. Joining of aluminum based metal matrix composites[J]. *International Material Reviews*, 1996, 42(2): 41 ~ 58.
- [7] 邹家生, 陈 铮, 许如强, 等. SiC_p/LY12 复合材料的真空钎焊[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 1: 74 ~ 78.
ZHOU Jia-sheng, CHEN Zheng, XU Ru-qiang, et al. Vacuum brazing of SiC_p/LY12 matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 1: 74 ~ 78.
- [8] 张广安, 罗守靖, 田文彤. 短碳纤维增强铝基复合材料的挤压浸渗工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(6): 849 ~ 853.
ZHANG Guang-an, LUO Shou-jing, TIAN Wen-tong. Squeezing infiltration process for short carbon fiber reinforced aluminum alloy matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(6): 849 ~ 853.
- [9] Niu J T, Zhang D K, Ji G J. Study on laser welding of aluminium matrix composites[A]. *PRICM 4: Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing[C]*. 2001. 2971 ~ 2974.
- [10] Liu L M, Zhu M L, Xu D S. Study of the interfacial reaction of SiC-Al in 6061Al reinforced with SiC whisker at laser beam[J]. *Compos Interface*, 2002, 9(2): 135 ~ 142.
- [11] De Gomez Salazar J M, Barrena M I. MIG welding of aluminium matrix composites: weldability and post welding heat treatments[J]. *Hi Per Struct Mat*, 2002, 4: 567 ~ 574.
- [12] Bonollo F, Tiziani A, Penasa M. CO₂ laser welding of aluminium matrix composites[J]. *Int J Mater Prod Tec*, 2002, 17(3 ~ 4): 291 ~ 302.
- [13] Jochem S. New developments in composite bonding[J]. *Reinforced Plastics*, 2001, 45(2): 16 ~ 20.
- [14] Melograna J D, Grenestedt J L. Improving joints between composites and steel using perforations[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(9): 1253 ~ 1261.
- [15] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 177 ~ 230.
LINAG Ying-jiao, CHE Yin-chang. *Inorganic Thermodynamics Handbook* [M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993. 177 ~ 230.

(编辑 龙怀中)