

陶瓷增强钛基复合材料焊接的研究进展

许文龙^{1,2}, 张相召¹, 杨露瑶¹, 刘桂武¹

(1. 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

(2. 兴化市精密铸锻造产业研究院, 江苏 兴化 225714)

摘 要: 陶瓷增强钛基复合材料(CTMCs)兼有高的比强度、比刚度及良好的耐磨性和抗高温氧化性, 对其进行有效焊接, 有助于加强其在航空航天、机械电子和医疗器械等领域的广泛应用。综述了 CTMCs 熔化焊、钎焊和固相扩散焊, 以及这 3 种焊接的国内外研究进展, 着重回顾了熔化焊焊缝增强体的分布特征、钎料/母材界面行为及扩散焊焊缝孔隙度与接头力学性能之间的关系。并结合具体的焊接工艺, 归纳了熔化焊电极移动速度、钎焊和固相扩散焊焊接温度以及保温时间对接头界面行为和力学性能的影响规律。最后, 认为需要加强 CTMCs 的异材连接、界面反应层形成的热力学和动力学, 以及界面微结构与接头服役性能(如强度和耐高温性)的关联性研究。

关键词: 陶瓷增强钛基复合材料; 熔化焊; 钎焊; 固相扩散焊; 界面行为; 力学性能

中图分类号: TG42; V229+.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)07-0696-09

Research Progress on Joining of Ceramic Reinforced Titanium Matrix Composites

XU Wenlong^{1,2}, ZHANG Xiangzhao¹, YANG Luyao¹, LIU Guiwu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. Research Institute of Precision Casting Forging Industry, Xinghua 225714, China)

Abstract: Ceramic reinforced titanium matrix composites (CTMCs) possess high specific strength and stiffness, good wear and high temperature oxidation resistances. The effective joining of CTMCs can contribute to their applications in the fields of aerospace, machinery, electronics, medical apparatus, and instruments, etc. In this paper, the research progresses on fusion welding, brazing and solid phase diffusion bonding of CTMCs are reviewed. The distribution characteristics of reinforcement in the fusion welding seam, the interfacial behavior of brazing filler/base material interface, the relationship between the void ratio at the diffusion-bonding interface and joints mechanical properties are emphatically concerned. Moreover, the influences of processing parameters (such as fusion welding electrode moving speed, joining temperature and holding time of brazing and diffusion bonding) on the interfacial behavior and joint mechanical properties are summarized by combining with the respective joining processes. Finally, we consider that the related investigations on joining of CTMCs, thermodynamics, and dynamics of formation of interfacial reaction layer, the relationship between interfacial microstructures and joint performances (strength and high temperature resistance) need to be strengthened.

Key words: ceramic-reinforced titanium matrix composites; fusion welding; brazing; diffusion bonding; interfacial behavior; mechanical properties

收稿日期: 2018-12-17 修回日期: 2019-01-18

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0310400); 江苏省双创团队项目([2015]26); 江苏省 333 人才工程(BRA2017387); 江苏省六大人才高峰创新人才团队项目(TD-XCL-004); 江苏省青蓝工程科技创新团队项目([2016]15)

第一作者: 许文龙, 男, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘桂武, 男, 1976 年生, 教授, 博士生导师,

Email: gwliu76@ujs.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201812010

1 前言

陶瓷增强钛基复合材料(CTMCs)因具有高的比强度、比刚度和良好的抗高温与耐腐蚀性能, 在航空航天、机械电子和医疗器械等领域拥有着广阔的应用前景, 从而引起了人们的广泛关注。经过数十年的研究, 已经初步解决了制备工艺与加工成型、增强体尺寸与分布以及组织演变与形变机制等科技难题^[1,2]。目前, 用于制备 CT-

MCs 的增强体主要包括 TiC [3-8]、 La_2O_3 [9, 10]、 TiB [11-16] 和 SiC [17, 18] 等陶瓷增强体, 其中采用最多的是 TiB 、 TiC 和 $\text{TiB}+\text{TiC}$ 。这些陶瓷增强体大部分是通过原位反应形成的。表 1 列出了部分 CTMCs 的增强体反应体系、体积分数及其制备方法和拉伸强度。从中可以看出不同的增强体含量、反应体系对母材 (base materials, BM) 增强效果的不同, 相对于基体材料 (如 Ti 和 Ti6Al4V) 的拉伸强度都有不同程度的提高 [18-26]。目前, 已经可以通过反应热压、放电等离子体烧结和熔铸等方法制备出性能优良的

CTMCs。在这 3 种方法中, 反应热压法的发展最为迅速。如在之前的研究中曾利用反应热压法成功制备出弯曲强度和抗疲劳性能较好的 $(\text{TiB}+\text{TiC})/\text{Ti6Al4V}$ 复合材料 [27]。上海交通大学吕维洁等 [28-31] 也利用反应热压法制备出了性能优异的 $(\text{TiB}+\text{TiC}+\text{Nd}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ 、 $(\text{TiB}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ 和 $(\text{TiB}+\text{TiC})/\text{TC4}$ 等多种 CTMCs。图 1 所示为 $(\text{TiB}+\text{TiC}+\text{Nd}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ 复合材料的显微照片, 其中 3 种增强体 TiB 、 TiC 、 Nd_2O_3 相间分布在母材中, 这种混杂增强钛基复合材料的方法颇具研究热度 [21]。

表 1 部分 CTMCs 的增强体反应体系、体积分数及其制备方法和拉伸强度

Table 1 Reinforcement reaction systems and volume fraction, preparation methods and tensile strength of some ceramic reinforced titanium matrix composites

Composite	Reaction system	Reinforcement content/vol%	Preparation method	Tensile strength/MPa	Ref.
$(\text{TiB}+\text{TiC})/\text{Ti}$	$\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}-\text{C}$	$\text{TiC}: 5, \text{TiB}: 5$	Reaction hot pressing	1189	[19]
$(\text{TiB}+\text{TiC})/\text{Ti}$	$\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}$	$\text{TiC}: 2.81, \text{TiB}: 10.93$	Spark plasma sintering	1146	[20]
$(\text{TiB}+\text{TiC})/\text{Ti}$	$\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}$	$\text{TiC}: 2.76, \text{TiB}: 10.8$	Spark plasma sintering	1147	[21]
$(\text{TiB}+\text{TiC})/\text{Ti6Al4V}$	$\text{Ti}-\text{B}_4\text{C}$	$\text{TiC}: 1.89, \text{TiB}: 7.59$	Spark plasma sintering	1232	[22]
$\text{TiB}/\text{Ti6Al4V}$	$\text{Ti}-\text{TiB}_2$	$\text{TiB}: 5$	Reaction hot pressing	1057	[23]
$\text{TiB}/\text{Ti6Al4V}$	$\text{Ti}-\text{TiB}_2$	$\text{TiB}: 8.5$	Reaction hot pressing	1288	[23]
$\text{TiC}/\text{Ti6Al4V}$	$\text{Ti}-\text{C}$	$\text{TiC}: 15$	Powder metallurgy	1010	[24]
$\text{TiC}/\text{Ti6Al4V}$	$\text{Ti}-\text{C}$	$\text{TiC}: 10$	Powder metallurgy	1017	[24]
$\text{SiC}/\text{Ti6Al4V}$	SiC	$\text{SiC}: 30$	Reaction hot pressing	1361	[18]
$(\text{TiB}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{Ti834}$	$\text{Ti}-\text{LaB}_6$	$\text{TiB}: 1.26, \text{La}_2\text{O}_3: 0.58$	Casting and hot-forging	1240	[25]
$(\text{TiB}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{Ti834}$	$\text{Ti}-\text{LaB}_6$	$\text{TiB}: 2, \text{La}_2\text{O}_3: 0.63$	Casting and hot-forging	1193	[26]

为满足工业生产对 CTMCs 结构件的要求, 利用合适的焊接方法得到高质量的接头, 具有重要的现实意义。当前已经开发了熔化焊、钎焊和固相扩散焊等方法对 CTMCs 进行焊接, 但 CTMCs 兼有金属和陶瓷的双重特性, 焊接过程中焊缝区域会出现不同步的膨胀或收缩现象, 使得焊后接头质量难以控制。针对这一问题, Lin 等 [32] 采用向钎料中添加 TiB_2 颗粒的复合钎料法, 利用热源在焊缝中发生原位反应产生大量 TiB 增强相, 这种金属和陶瓷的反应性润湿降低了接头处的残余热应力, 使接头强度提高近 56%。而当用熔化焊焊接 CTMCs 时, 熔池温度高达 2200 $^{\circ}\text{C}$, 足以使增强体熔化并重新排布, 从而焊缝中同样也存在增强相, 研究发现在合理的焊接参数下接头强度可达到基体的 92% [33]。如毛建伟等 [34] 通过优化焊接参数, 在不添加焊丝并在惰性气体保护的条件下, 用钨电极氩弧焊 (GTAW) 成功对焊了 2 mm 厚的 $(\text{TiB}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ 复合材料薄板。

本文基于已报导的焊接方法, 回顾了熔化焊、钎焊和固相扩散焊 3 种连接技术在 CTMCs 连接中的研究进

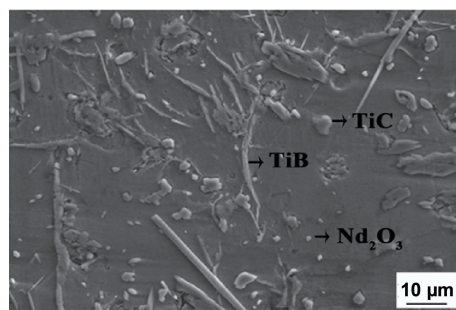


图 1 $(\text{TiB}+\text{TiC}+\text{Nd}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ 复合材料的显微组织照片 [21]

Fig. 1 Microstructure of $(\text{TiB}+\text{TiC}+\text{Nd}_2\text{O}_3)/\text{Ti}$ composite [21]

展, 并对焊后界面行为及接头力学性能进行分析阐述。最后, 总结了 CTMCs 连接研究中存在的问题和今后可能的研究方向。

2 陶瓷增强钛基复合材料的焊接

CTMCs 的焊接在很大程度上依赖于钛基体的连接, 但因增强体和基体之间物理、化学性质的巨大差异, 使

焊接冶金过程变得复杂,并容易产生一些焊接缺陷,如热输入过多会破坏增强体的形态、增强体偏聚或非金属增强体间直接连接等都会影响焊后质量^[35-37]。可以通过改进焊接方法或参数的方式,来获取较高质量的接头。目前,已经通过熔化焊、钎焊和固相扩散焊等手段成功连接了 CTMCs。

2.1 熔化焊

根据输入热源的不同,熔化焊包含了电阻焊、激光焊、氩弧焊等焊接方法,已经广泛用于金属材料 and 金属基复合材料的连接^[38-42]。但由于材料科学的高速发展,传统熔化焊方法已经难以满足一些新材料的连接要求。因此,在新的时代背景下,需要改进一系列焊接方法以

满足工业生产要求,其中 GTAW 对 CTMCs 展现出了优异的焊接能力。

GTAW 具有热输入精确和失真低的特点,广泛用于焊接不锈钢、有色金属材料及金属基陶瓷复合材料^[43]。它通过电弧电极放热,在工件的结合处释放大热量,以达到瞬间高温熔化的条件,从而实现材料间的有效连接。图 2 是用 GTAW 焊接钛基复合材料的焊接工艺示意图,在不添加中间层的情况下将钨电极伸在两对接钛基复合材料板之间,通入适当的电流实施焊接。为减少被焊材料表面的氧化,钨电极一般要用惰性气体或还原气体(如氩气、氮气或氢气)保护。

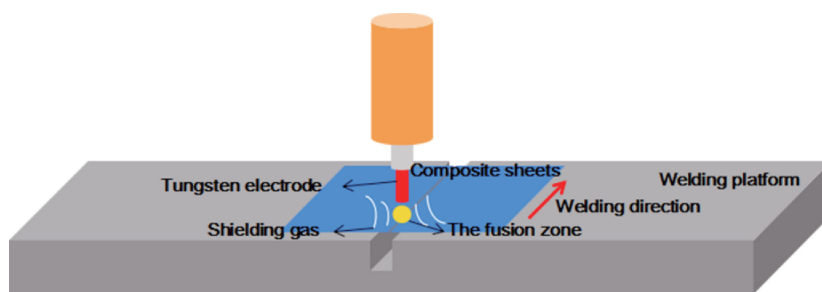


图 2 GTAW 焊接工艺示意图^[44]

Fig. 2 Schematic illustration of GTAW process^[44]

2.1.1 界面行为

当用 GTAW 焊接 CTMCs 时,焊接热源的温度高达 4800 °C,足以将焊缝中的增强体熔化并使其重新排布,同时伴随有剧烈的界面反应发生^[34]。由于这种焊接热循环的存在,导致熔池到基体金属存在温度梯度,进而使得焊缝组织出现分层排布,此时焊缝中金属相和陶瓷颗粒之间的互相连接构成了焊接接头的界面行为。图 3 显示了当焊接电流在 90~110 A 之间时,焊缝形成 4 个界面层:依次为熔化区(FZ)、热影响区(HAZ)(包括 1 区和 2 区)和母材^[45]。表 2 列出了焊接参数与焊缝宽度和焊透深度之间的关系。对各界面层而言,焊接电流和电极移动速度这两个参数的变化,势必导致界面层厚度的变化。当其他参数不变时,随着焊接电流的增大,焊缝宽度和焊透深度越大;而当电极移动速度增大时,焊缝宽度和焊透深度越小。焊缝中 HAZ 区分为 HAZ 1 和 HAZ 2 两部分,HAZ 1 紧挨温度较高的 FZ 区,加上它本身的传热性差,处于 β 转变以上温度时间较长, β 相晶粒长大成为粗晶粒。而距离 FZ 区较远的 HAZ 2 区,受焊接热循环的影响较小,其相组成和基体相似。在降温过程中,GTAW 几乎没有保温过程,致使熔池冷却很快,部分 β 相没有充分的时间转变为 α 相,而形成了过固溶 α 相,称之为 α' 马氏体相^[25]。Tamirisakandala 等^[46]认为 HAZ 1 区

的 β 晶粒边界是 TiB 的形核位点,TiB 沿着 β 相边界长大,由于 β 相是柱状晶结构,因此焊缝中的 TiB_w 呈网状分布。如图 3c 所示,处于 HAZ 1 区的 TiB_w 晶粒,沿着焊接热循环的方向长大成柱状晶粒,其长径比达到了 12:15;而 HAZ 2 区靠近焊接热源部分的 TiB_w 变成液相,过固溶的 B 原子向 HAZ 2 外区扩散,与游离的 Ti 元素结合形成 TiB,连接到原有的 TiB_w 晶须上,使 TiB_w 的长径比增大至 7:9,仍然比基体(4:5)大^[25]。因而,GTAW 焊接 CTMCs 的界面行为是焊接电流和电极移动速度这两个参数共同作用的结果。

表 2 焊接参数对 (TiB_w+La₂O₃)/Ti 复合材料焊缝尺寸的影响^[25]

Table 2 Influence of welding parameters on welding seam sizes of (TiB_w+La₂O₃)/Ti composite^[25]

Welding current /A	Welding speed /(cm·min ⁻¹)	Welding width /mm	Welding penetration /mm
60	15	2.97	1.66
60	27	1.90	1.09
80	27	3.42	1.45
90	27	3.51	1.67
110	35	3.60	1.85

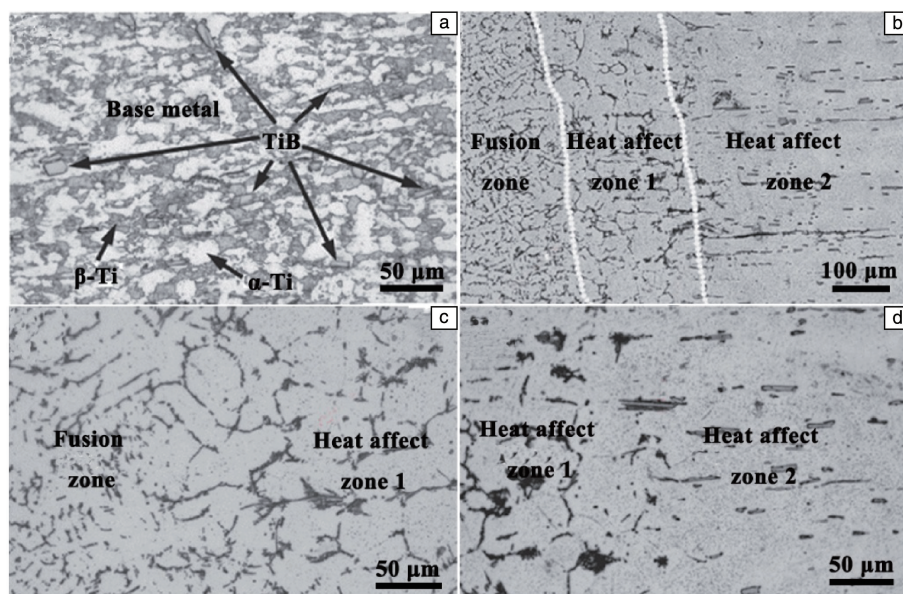


图3 (TiB_w+La₂O₃)/Ti 复合材料 GTAW 焊接接头剖面的光学显微组织照片：(a)母材，(b)焊缝，(c)熔池/热影响区1界面，(d)热影响1区/2区界面^[45]

Fig. 3 Metallographs of (TiB_w+La₂O₃)/Ti composite joint obtained by GTAW: (a) base material (BM), (b) joint cross section, (c) fusion zone (FZ)/ heat affect zone (HAZ) 1 interface, (d) HAZ 1/HAZ 2 interface^[45]

2.1.2 接头力学性能

熔池热循环使焊缝中出现结构重排现象，熔池中增强相由单向排布变为三维排布，接头的各向同性效应增强。表3列出了部分研究者在不同焊接参数下得到的接头拉伸强度结果^[25, 44, 45]。可以发现：①在其他参数不变时，当焊接速度增加时，接头拉伸强度反而随之降低，这是由于过快的焊接速度容易使焊接区域出现快速冷却现象，导致接头微裂纹大量出现，从而使接头力学性能下降；②当钨电极移动速度过慢时，钨电极对熔池有过多的热输入，导致增强体在接头处的连续分布被阻断，也会使接头抗拉强度下降；③钨电极移动速度过快，会导致焊缝未焊透，使两对接钛基复合材料间存在脆性连接，同样使接头拉伸强度下降；④当采用合适的焊接参数进行实验时，断裂位置由HAZ区向母材区转移，说明接头拉伸强度几乎可以达到基体的水平。但增强体的熔断破坏了母材微结构，如果能够在一定焊接参数下获得增强体不被破坏的接头，则CTMCs熔化焊接头强度或可得到大幅度提高。

2.2 钎焊连接

钎焊是利用母材和钎料的熔点差异，在两块母材间放置一块厚约100 μm的金属(或玻璃)薄片或粉末，加热到钎料熔点以上使之熔化，保温一定时间使钎料和母材之间发生界面反应和元素扩散，从而达到一定程度冶金结合的工艺方法。经过数十年的发展，钎焊已经渗透到机械、电子和汽车等领域，其工艺也日益成熟。但当

表3 焊接参数对两种CTMCs接头强度与断裂的影响^[25, 44, 45]

Table 3 Influence of welding parameters on tensile strength and fracture of two CTMCs joints^[25, 44, 45]

Base material	Welding current /A	Welding speed /(cm·min ⁻¹)	Tensile strength /MPa	Failure zone
(TiB _w)/Ti6Al4V	0	0	1057	—
	90	15	1005	HAZ
	90	12	1017	HAZ
	100	21	1022	HAZ
	110	21	1037	BM
(TiB+La ₂ O ₃)/Ti834	0	0	1240	—
	80	27	1050	BM
	90	27	1141	BM
	110	35	1133	BM
	110	30	1150	BM

Note: The w denotes whisker.

连接陶瓷与金属时，由于陶瓷与金属热物理性能的差异，使焊后接头存在较大的残余热应力，影响界面结合强度。表4列出了部分Ti基体材料、陶瓷增强体和钎料的室温热膨胀系数和弹性模量，能够看出它们之间的显著差异。复合钎料法一定程度上能有效解决这一问题。所谓复合钎料法，就是向钎料中添加热膨胀系数低的陶瓷纤维或颗粒，来调节中间层的热膨胀系数，使中间层的热物理性能与基体大致匹配。根据添加方式的不同，复合钎料法一般分为直接添加法和原位自生成法，当前可用的陶瓷纤维或颗粒包括C纤维^[46, 47]、Si₃N₄颗粒^[48]、Mo颗

粒^[49]、TiB 短纤维^[50-52]、TiC 颗粒^[53]和 SiC 纤维^[54]等。但直接添加法难以控制增强体在焊缝中的分布,还可能产生增强体的偏聚和界面润湿性问题。而具有良好尺寸和化学相容性的原位自生法展现出了极大的优势^[55]。这种方法类似于钛基复合材料制备中的反应热压法,即在焊缝中生成原位自生陶瓷相,并延伸长大,能够起到很好的钎焊增强作用。

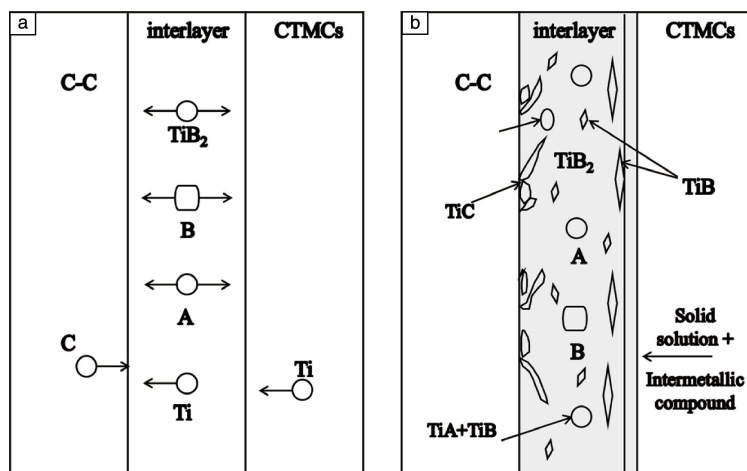
表 4 部分 Ti 基体材料、增强体陶瓷和钎料的热膨胀系数和弹性模量^[56-60]

Table 4 Thermal expansion coefficients and Young's modulus values of partial Ti base materials, ceramic reinforcements and brazing alloy^[56-60]

Materials	Thermal expansion coefficient / $(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	Young's modulus /GPa
Ti	8.5	110
Ti6Al4V	8.8	114
C-C	0.5	180
TiB	8.6	550
TiC	7.4	460
SiC	4.3	420
Si ₃ N ₄	3.2	320
Cu-Ni	15.5	163

2.2.1 界面行为

在适宜的钎焊温度下钎焊 CTMCs 时,保温时的界面行为一般可分为两个阶段。第一阶段:由于温度较高原子扩散加快,基体与钎料原子在焊缝发生界面反应,中间层相开始大量形成;第二阶段:中间层相长大、聚集,界面层开始形成其初始形态,同时高熔点相开始结晶,形成钎焊的接头结构^[61-64]。Lin 等^[65, 66]用 Cu-Ni+TiB₂复合钎料钎焊 TiB_w/Ti6Al4V 与 C-C 复合材料,并仔细分析了保温阶段的界面行为,其结果如图 4 所示。可以看到:图 4a 中 Ti 原子从钛基复合材料一侧向中间层扩散,同时中间层的 A/B 原子利用原子浓度差向母材扩散,这种浓度差为原子的持续扩散提供动力,另外液态钎料局部微区内存在密度及温度的不均匀现象,引起元素间的流动,这同样加速了原子扩散的进行;图 4b 表示界面层的形成过程,处于扩散中的金属原子彼此碰撞并发生反应,形成金属间化合物,同时金属间化合物聚集长大,形成界面层。而在 C-C 复合材料一侧,部分扩散到此的 Ti 原子与 C 原子反应生成 TiC 相,同时钎料层的 TiB₂与 Ti 原子反应生成大量弥散的 TiB 相, TiC 和 TiB 的存在大大削弱了母材间的残余应力^[65, 66]。



Note: A/B are metal elements, such as Cu and Ni.

图 4 CTMCs/A-B+TiB₂/C-C 钎焊接头界面行为示意图: (a) 原子扩散, (b) 反应相的形成及凝固^[65, 66]

Fig. 4 Schematic illustration of interfacial behavior of CTMCs/A-B + TiB₂/C-C joint: (a) atomic diffusion, (b)

formation and solidification of thereaction phases^[65, 66]

2.2.2 接头力学性能

当用复合钎料钎焊金属与陶瓷时,由于钎料中陶瓷颗粒与金属元素的反应结合,使接头的剪切强度明显增强。图 5 是分别采用 Cu-Ni 钎料和 Cu-Ni+TiB₂复合钎料,在不同温度下钎焊 TiB_w/Ti6Al4V 复合材料与 C-C 复合材料的接头剪切强度。可以明显发现,在相同的钎焊温度下使用 Cu-Ni+TiB₂复合钎料能得到质量更好的接头。其原因在于

两方面:① 当用 Cu-Ni 合金钎焊时, Cu-Ni 合金的热膨胀系数($15.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)远远大于 C-C 复合材料的热膨胀系数($0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),热膨胀系数的差异导致 Cu-Ni/C-C 界面积累有大量的残余应力,而用 Cu-Ni+TiB₂复合钎料,焊缝中原位自生法生成的 TiB 热膨胀系数处于两者之间,能够很好地减弱接头残余应力;② TiB 的形成阻碍周围晶粒的生长,使焊缝中晶粒呈等轴或柱状,这样的晶粒分布增强

了材料在变形时的位错钉扎作用。一般认为,增强相的出现能有一定的增强效果,但增强相在降低热膨胀系数的同时,也使焊缝的屈服强度升高,残余热应力得不到释放,因此其增强效果也受到后者的制约^[55]。

在钎焊工艺中,钎焊温度和保温时间也是两个重要的因素。Lin 等^[32]研究了钎焊温度对 TiB_w/Ti6Al4V 与 C-C 复合材料钎焊接头剪切强度的影响,结果如图 5 所示。即两种钎焊接头的剪切强度均随钎焊温度从 1173 增加至 1253 K 呈现先增加后减小的趋势,这是因为温度直接影响着焊缝中含 Ti 金属间化合物的形状、含量和分布的变化,以及一些新相(如 Ti(s, s)+Ti₂(Cu, Ni))的产生^[32]。钎焊温度过高导致晶粒生长过快,界面有粗大的金属间化合物相产生;而钎焊温度过低又会使中间层原子扩散不充分,阻碍母材与钎料界面反应的进行,导致母材与钎料层冶金结合不致密;两者都会使接头剪切强度降低。同样,当在一定钎焊温度下钎焊 CTMCs 时,保温时间也会对接头力学性能产生严重影响。图 6 表明接头剪

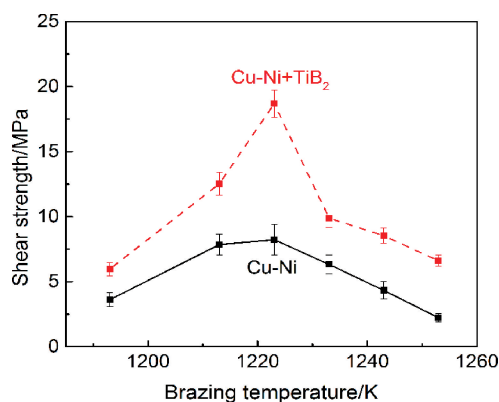


图5 采用两种钎料的 TiB_w/Ti6Al4V 和 C-C 接头在不同钎焊温度下的剪切强度^[32]

Fig. 5 Shear strength of TiB_w/Ti6Al4V and C-C joints with two solders at different brazing temperatures^[32]

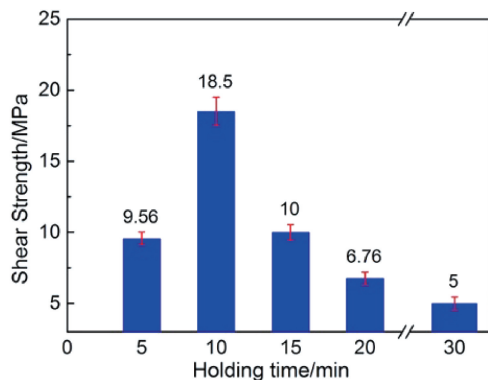


图6 不同保温时间下 TiB_w/Ti6Al4V/Cu-Ni+TiB₂/C-C 接头的剪切强度^[32]

Fig. 6 Shear strength of TiB_w/Ti6Al4V/Cu-Ni+TiB₂/C-C joint at different holding time^[32]

切强度随保温时间的延长呈现先增加后降低的趋势,这也与钎焊过程中的界面行为密切相关。

2.3 固相扩散焊

固相扩散焊是在焊接温度低于中间层和母材熔点时,通过附加一定的压力和保温时间,使母材与中间层或母材与母材之间通过界面原子扩散或同时发生界面反应,达到冶金结合的一种材料连接方法^[42]。一般随着保温时间的延长,扩散焊连接机制由 4 个阶段组成:第一阶段,在高温和压力的驱使下母材发生塑性变形,母材表面的氧化膜或保护层因为塑性变形而被涨破,此阶段处于物理接触状态;第二阶段,随着保温时间增加,母材原子的活动能力逐渐增强,大范围的原子热扩散同时进行,是焊缝相形成的准备阶段;第三阶段,热扩散的原子彼此碰撞、接触,热力学相变在此刻发生,形成了焊缝的最初结构,这是界面冶金结合的基础;第四阶段,中间层相向母材扩散,并在与母材接触的边缘发生晶粒的形成长大,紧接着界面冶金结合正式形成^[67-72]。由于 CTMCs 比合金硬度高,在一定压力下焊接 CTMCs 和金属时,金属母材会首先产生较大变形量,造成焊后失真,因此大都选用陶瓷或本身作为 CTMCs 的对焊材料。一般情况下,固相扩散焊 CTMCs 时存在 3 种不同类型的微观连接形式,即基体(M)-基体(M)、增强体(R)-基体(M)和增强体(R)-增强体(R),它们的连接强度依次为 M-M>R-M>R-R,因此为得到质量更好的接头应避免 R-R 连接的出现^[73]。图 7 给出了无中间层和添加中间层的接头微观界面结合示意图,在添加中间层后 R-R 连接基本消失,而无中间层的连接界面存在有大量陶瓷增强体间的直接连接,这样会阻碍接头的蠕变和塑性变形。当接头开始变形时,应力首先在 R-R 连接处聚集,产生裂纹并延伸,最终导致材料断裂。而在选择中间层材料时,考虑到母材与中间层热物理性能的一致性,一般选用与基体热膨胀系数相近的金属作为中间层。例如连接陶瓷增强 Ti6Al4V 基复合材料时,一般选用 Ti 或 Ti 合金作为中间层^[74]。

Yao 等^[75]将固相扩散焊的保温过程分为延迟阶段和扩散连接阶段,他们认为这两者与扩散层深度之间存在一定的函数关系,如式(1)所示,其中 n 可通过实验数据的线性回归分析求出,为一个定值。也就是说扩散层厚度和时间之间是抛物线关系,这是标准的扩散层增长模型,这种抛物线式的界面生长行为归因于晶格扩散的限制。但扩散层随保温时间增厚的同时,也受到扩散焊温度或中间层厚度的制约。

$$\Delta X = K(t - t_0)^n \quad (1)$$

式中, ΔX , K , t , t_0 和 n 分别表示扩散层厚度、速率常数、保温时间、延迟时间和动力学参数。

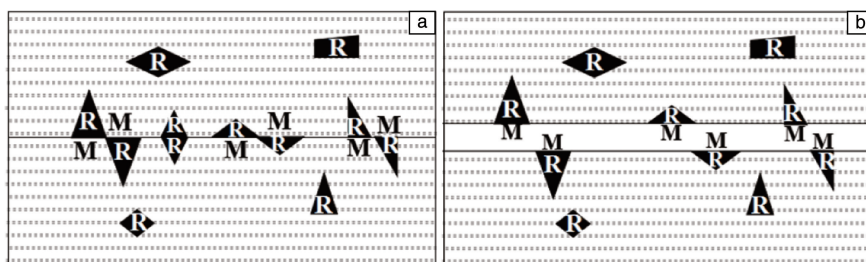


图 7 两种扩散焊接头界面结合示意图: (a) 无中间层, (b) 有中间层^[34]

Fig. 7 Schematic of interfacial bonding of CTMC joints by two diffusion bonding processes: (a) without interlayer, (b) with interlayer^[34]

固相扩散焊 CTMCs 时, 保温时间无疑是影响界面微观演变的最主要因素。Hirose 等^[71]研究了保温时间对固相扩散连接 SiC_f/Ti6Al4V 接头力学性能的影响。如图 8 所示, 在一定的连接温度下, 保温时间与接头剪切强度服从一定的规律, 即随着保温时间延长, 剪切强度逐渐增加。但由于固相扩散焊有自身的缺陷, 焊缝往往存在空隙位点, 式(2)可以用来分析计算不同保温时间下的界面孔隙度, 发现不同保温时间下界面空隙度的大小及数量也服从一定的规律^[71]。一般认为空隙位点越多, 裂纹发生的起点越多, 接头越容易发生断裂, 这也恰好解释了保温时间与抗拉强度的关系。

$$q = r/L \quad (2)$$

式中, q , r 和 L 分别表示孔隙度、空隙的长度和空隙所在的界面层的宽度。

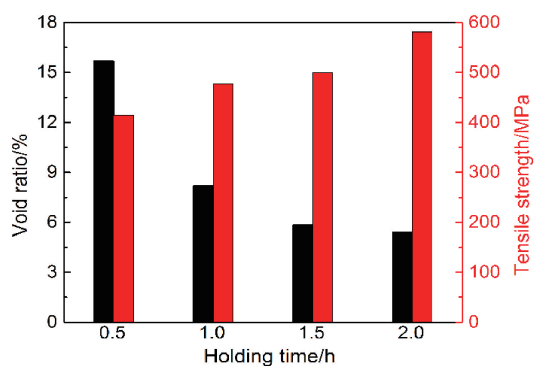


图 8 保温时间对 SiC_f/Ti6Al4V/SiC_f/Ti6Al4V 接头界面孔隙度与拉伸强度的影响^[71]

Fig. 8 Influence of holding time on void ratio at the interface and tensile strength of SiC_f/Ti6Al4V/SiC_f/Ti6Al4V joint^[71]

总之, 对 CTMCs 而言, 固相扩散焊可以有效避免金属熔化对陶瓷增强体的侵蚀损伤作用以及熔池反应使增强体分布不均匀的问题^[34]。但采用固相扩散焊焊接 CTMCs 时, 必须严格控制焊接压力、连接温度和保温时间等工艺参数。特别是当焊接纤维增强钛基复合材料时, 焊接压力过大会导致增强体在焊接过程中断裂, 造成焊后失效。

3 结 语

目前大部分研究是针对 CTMCs 的自身连接, 除个别是 CTMCs 与 C/C 复合材料的钎焊外, 鲜见异种材料之间的连接。焊接方法和焊接参数对接头剪切/拉伸强度的影响非常大, 3 种焊接方法都能在适宜的焊接参数下得到质量较佳的接头。GTAW 的焊接电流和电极移动速度是最主要的焊接参数, 但焊缝中增强体的熔断是一个不容忽视问题。钎焊和固相扩散焊的温度和保温时间是很重要的因素, 它们变化时接头的力学性能会急剧变化。复合钎料法是钎焊 CTMCs 具有发展潜力的焊接方法, 它的应用基本解决了钎焊接头残余应力过大的问题, 但增强相在降低热膨胀系数的同时, 也使焊缝的屈服强度升高, 这是今后应注意的问题。

CTMCs 的焊接界面由大量陶瓷相和金属相组成, 它们的交互连接和相互作用组成了焊缝的界面行为。GTAW 的焊接热循环决定着焊缝的结构组成, 在它的影响下焊缝分层明显, 这也是不同热循环下接头断裂位置不同的原因。界面反应层形成的动力学(厚度随时间变化关系)和热力学(与温度、能量有关的)作为钎焊和固相扩散焊的两个关键点, 很大程度上控制着其界面行为和接头性能。另外, 界面行为中产生的粗晶也必然会导致接头力学性能的下降, 对此也应加以控制。

GTAW 对母材损伤大、钎焊接头不耐高温和异种材料连接残余热应力大的问题, 制约着熔化焊和钎焊焊接 CTMCs 的发展前景。而扩散焊需要很大的连接压力、对连接设备的要求高、不能连接大部件和形状复杂零件的弊端也日益突出。因此, 加强瞬间液相连接(TLP)、复合钎料法和异种材料连接(CTMCs 与超高温陶瓷、炭/陶复合材料等之间的连接)可以作为未来研究的重点。同时, 也需要找到缓解接头残余热应力的更多措施, 如通过焊接部件的结构和中间层(复合钎料和梯度叠层)的设计来达到目的。此外, 还应该加强建立界面微结构(如界面反应/扩散层厚度、界面陶瓷相分布和晶粒尺寸等)与

接头服役性能(强度、耐高温性)之间的关联性研究,并通过结合 SEM、TEM 和 XPS 等界面微区分析方法来研究界面微结构的演变。

参考文献 References

- [1] 周义刚, 杨延清. 金属学报[J], 2002, 38: 461-465.
ZHOU Y G, YANG Y Q. Acta Metallurgica Sinica[J], 2002, 38: 461-465.
- [2] 蔺春发, 韩雨蕾, 袁丁, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(3): 219-225.
LIN C F, HAN Y Q, YUAN D, *et al.* Materials China[J], 2017, 36(3): 219-225.
- [3] MA Z, MISHR R, TJONG S. Acta Materialia[J], 2002, 50(17): 4293-4302.
- [4] WANG X, MA X, LI X, *et al.* Materials & Design[J], 2012, 36: 41-46.
- [5] KIM Y, CHUNG H, KANG S. Materials Science and Engineering A[J], 2002, 333(1-2): 343-350.
- [6] SILVA A, SANTOS J, STROHAECKER T. Composites Science and Technology[J], 2005, 65(11-12): 1749-1755.
- [7] QI J, SUI Y, CHANG Y, *et al.* Materials Characterization[J], 2016, 118: 263-269.
- [8] MA F, SHI Z, LIU P, *et al.* Materials Characterization[J], 2016, 120: 304-310.
- [9] LI J, WANG L, QIN J, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2010, 527(21-22): 5811-5817.
- [10] LI J, WANG L, QIN J, *et al.* Materials Characterization[J], 2012, 66: 93-98.
- [11] CHANDRAN K, PANDA K, SAHAY S. Journal of Metals[J], 2004, 56(5): 42-48.
- [12] KOBAYASHI M, FUNAMI K, SUZUKI S, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 1998, 243(1-2): 279-284.
- [13] FENG H, ZHOU Y, JIA D, *et al.* Crystal Growth & Design[J], 2006, 6(7): 1626-1630.
- [14] ATTAR H, BÖNISCH M, CALIN M, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2014, 29(17): 1941-1950.
- [15] WANG B, HUANG L, HU H, *et al.* Materials Characterization[J], 2015, 103: 140-149.
- [16] LU C, HUANG L, GENG L, *et al.* Materials Characterization[J], 2015, 104: 139-148.
- [17] 张荻, 张国定, 李志强. 中国材料进展[J], 2010, 29(4): 1-7.
ZHANG D, ZHANG G D, LI Z Q. Materials China[J], 2010, 29(4): 1-7.
- [18] LOU J, YANG Y, SUN Q, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2011, 529: 88-93.
- [19] NI D, GENG L, ZHANG J, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2008, 478(1-2): 291-296.
- [20] LI S, KONDOH K, IMAI H, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2015, 628: 75-83.
- [21] LI S, KONDOH K, IMAI H, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 95: 127-132.
- [22] HU Z, CHENG X, LI S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2017, 726: 240-253.
- [23] HUANG L, GENG L, PENG H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2011, 64(9): 844-847.
- [24] WEI Z, CAO L, WANG H, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2011, 27(8): 1321-1327.
- [25] MAO J, HAN Y, LU W, *et al.* Materials Science Forum[J], 2016, 849: 436-442.
- [26] ZHANG Z, QIN J, ZHANG Z, *et al.* Materials Letters[J], 2010, 64(3): 361-363.
- [27] YI M, ZHANG X, LIU G, *et al.* Materials Characterization[J], 2018, 140: 281-289.
- [28] YANG Z, LV W, QIN J, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2006, 425(1-2): 185-191.
- [29] LU J, QIN J, LV W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 469: 116-122.
- [30] XIAO L, LV W, QIN J, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2009, 499(1-2): 500-506.
- [31] LU J, QIN J, LV W, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2009, 500(1-2): 1-7.
- [32] LIN T, YANG M, HE P, *et al.* Materials & Design[J], 2011, 32(8/9): 4553-4558.
- [33] MAO J, HAN Y, LU W, *et al.* Materials Science Forum[J], 2016, 849: 436-442.
- [34] 毛建伟. 原位钛基复合材料的焊接工艺与机理研究[D], 上海: 上海交通大学, 2014.
MAO J W. Research on the Welding and Mechanism of In Situ Reinforced Titanium Matrix Composites[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [35] AMSC N, CMPS A. Composite Materials Handbook[M]. Florida: CRC Press, 2002.
- [36] CHEMVSHOV G, PANICHENKO S, CHEMYSHOVA T. Welding Internationala[J], 2003, 17(6): 487-492.
- [37] 苏宇, 李文亚, 王新宇, 等. 中国材料进展[J], 2017, 36(11): 852-859.
SU Y, LI W Y, WANG X Y, *et al.* Materials China[J], 2017, 36(11): 852-859.
- [38] FUKUMOTO S, HIROSE A, KOBAYASHI K. Materials Science and Technology[J], 1993, 9(3): 264-272.
- [39] HIROSE A, MATSUHIRO Y, KOTOH M, *et al.* Journal of Materials Science[J], 1993, 28(2): 349-355.
- [40] MAO J, LU W, WANG L, *et al.* Science and Technology of Welding and Joining[J], 2014, 19(2): 142-149.
- [41] COX A, BASELACK W, ZORKO A. Welding Journal[J], 1993, 72(10): 479s-491s.
- [42] 龙琼, 路坊海, 张玉兰, 等. 轻金属[J], 2018, 2: 47-53.
LONG Q, LU F H, ZHANG Y L, *et al.* Light Metals[J], 2018, 2:

- 47-53.
- [43] 董芸松. $\text{TiB}_w/\text{TC4}$ 复合材料的钎焊工艺与组织性能研究[D], 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- DONG Y S. Microstructure and Mechanical Properties and Brazing Process of $\text{TiB}_w/\text{TC4}$ Composite Joint[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [44] HUANG L, DUAN T, AN Q, *et al.* Science and Technology of Welding and Joining[J], 2018, 23(5): 357-364.
- [45] MAO J, WANG L, LU W, *et al.* Materials Transactions[J], 2013, 54(12): 2245-2251.
- [46] TAMIRISAKANDALA S, BHAT R, MIRACLE D, *et al.* Scripta Materialia[J], 2005, 53(2): 217-222.
- [47] LIN G, HUANG J, ZHANG H. Journal of Materials Processing Technology[J], 2007, 189(1-3): 256-261.
- [48] SONG X, CAO J, WANG Y, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2011, 528(15): 5135-5140.
- [49] WANG X, CHENG L, FAN S, *et al.* Materials & Design[J], 2012, 36: 499-504.
- [50] YANG W, LIN T, HE P, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2013, 96(12): 3712-3719.
- [51] YANG M, LIN T, HE P. Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 512(1): 282-289.
- [52] HE P, YANG M, LIN T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509(29): L289-L292.
- [53] CUI B, HUANG J, XIONG J, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2013, 562: 203-210.
- [54] FERNIE J, DREW R, KNOWLES K. International Materials Reviews[J], 2009, 54(5): 283-331.
- [55] 刘虹志, 彭家根, 肖坤祥. 材料导报[J], 2018, 31(5): 53-57.
- LIU H Z, PENG J G, XIAO K X. Materials Review[J], 2018, 31(5): 53-57.
- [56] ARNOLD S, ARYA V, MELIS M. Journal of Composite Materials[J], 1992, 26(9): 1287-1309.
- [57] ZHANG R, YAN Y, SHEN W. Journal of Inorganic Materials[J], 2010, 25(8): 840-844.
- [58] GOGOTSI Y. Journal of Materials Science[J], 1994, 29(10): 2541-2556.
- [59] SHEN T, KOCH C, TSUI T, *et al.* Journal of Materials Research[J], 1995, 10(11): 2892-2896.
- [60] CHENEVIER B, CHAIX-PLUCHERY O, GERGAUD P, *et al.* Journal of Applied Physics[J], 2003, 94(11): 7083-7090.
- [61] 陈波, 熊华平, 毛唯, 等. 材料工程[J], 2008, 9(2008): 64-66.
- CHEN B, XIONG H P, MAO W, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2008, 9(2008): 64-66.
- [62] HOFFMAN E, BIRD R, DICUSI D. Welding Journal[J], 1994, 73(8): 185s-191s.
- [63] 陈波, 熊华平, 毛唯, 等. 材料工程[J], 2009(3): 17-22.
- CHEN B, XIONG H P, MAO W, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2009(3): 17-22.
- [64] LIN G, HUANG H. Powder Metallurgy[J], 2006, 49(4): 345-348.
- [65] HE P, YANG M, LIN T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2011, 509(29): L289-L292.
- [66] CUI B, HUANG J, CAI C, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2014, 97: 19-26.
- [67] YAO W, WU A, ZOU G. Materials Science and Engineering A[J], 2008, 480(1-2): 456-463.
- [68] FUKUMOTO S, KASAHARA A, HIROSE A, *et al.* Materials Science and Technology[J], 1994, 10(9): 807-812.
- [69] KENEVISI M, KHOIE S. Materials Letters[J], 2012, 76: 144-146.
- [70] SILVAL A, SANTOS J, STROHAECKER T, *et al.* Science and Technology of Welding and Joining[J], 2005, 10(4): 413-417.
- [71] HIROSE A, KOTOH M, FUKUMOTO S, *et al.* Materials Science and Technology[J], 1992, 8(9): 811-816.
- [72] FUKUMOTO S, HIROSE A, KOBAYASHI K. Materials Science and Technology[J], 1993, 9(6): 520-527.
- [73] 陈茂爱, 陈俊华, 高进强. 复合材料的焊接[M], 北京: 化学工业出版社, 2005.
- CHEN M A, CHEN J H, GAO J Q. The Welding of Composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [74] FUKUMOTO S, HIROSE A, KOBAYASHI K. Composites Engineering[J], 1995, 5(8): 1081-1089.
- [75] YAO W, WU A, ZOU G, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2008, 480(1-2): 456-463.

(编辑 张雨明)