



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105014257 B

(45)授权公告日 2017.08.11

(21)申请号 201410177480.9

审查员 梁磊

(22)申请日 2014.04.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105014257 A

(43)申请公布日 2015.11.04

(73)专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

(72)发明人 董绍明 陈杰 阚艳梅 高乐

张翔宇

(74)专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所

(普通合伙) 31261

代理人 曹芳玲 郑优丽

(51)Int.Cl.

B23K 35/30(2006.01)

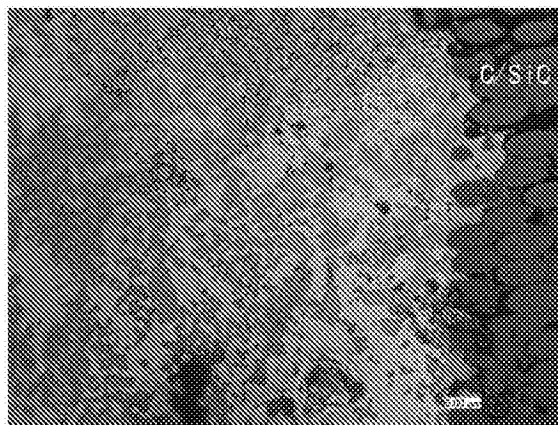
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种用于SiC基复合材料连接的钎料

(57)摘要

本发明涉及一种用于SiC基复合材料连接的钎料,所述钎料包含由Cu粉、Ti粉和/或TiH<sub>2</sub>粉、以及Al粉组成的钎料粉末,所述钎料粉末中,Al的重量百分含量为1~10wt%,Ti和/或TiH<sub>2</sub>的百分含量为4~18wt%,余量为Cu。



1. 一种用于SiC基复合材料连接的钎料,其特征在于,所述SiC基复合材料为C/SiC复合材料,所述钎料包含由Cu粉、Ti粉和/或TiH<sub>2</sub>粉、以及Al粉组成的钎料粉末,所述钎料粉末中,Al的重量百分含量为1~10wt%,Ti和/或TiH<sub>2</sub>的百分含量为4~18wt%,余量为Cu,所述钎料为膏状钎料,还含有粘结剂。

2. 根据权利要求1所述的钎料,其特征在于,粘结剂的质量为所述钎料粉末的45~80wt%。

3. 根据权利要求2所述的钎料,其特征在于,粘结剂的质量为所述钎料粉末的50~60wt%。

4. 根据权利要求1所述的钎料,其特征在于,所述粘结剂为浓度为1~8wt%的聚乙烯缩丁醛环己酮溶液。

5. 根据权利要求1所述的钎料,其特征在于,所述钎料粉末中,Al的重量百分含量为3~10wt%。

6. 根据权利要求5所述的钎料,其特征在于,所述钎料粉末中,Al的重量百分含量为4~7wt%,Ti和/或TiH<sub>2</sub>的百分含量为7~15wt%。

## 一种用于SiC基复合材料连接的钎料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于SiC基复合材料连接的钎料,具体涉及一种包含Cu、Ti和Al的用于SiC基复合材料焊接的钎料。

### 背景技术

[0002] SiC基复合材料,如C/SiC、SiC/SiC等,具有低密度、高强度、高模量、高热导、耐辐射、高温力学性能优异等特点,在航空航天、新能源及交通运输等高新技术领域具有广阔的应用前景。但在其实际生产和使用过程中,制备复杂形状的构件、修复受损的材料、进行封装以及与异质材料相结合等问题,都会涉及到SiC基复合材料的连接。目前SiC基复合材料的连接方式主要有机械连接、粘接、先驱体转化、反应成型、固相扩散、钎焊、在线液相渗透等,其中钎焊连接具有工艺简单、接头适用温度较高、密封性能好等优点,是一种非常具有实用价值和发展前景的连接方法。

[0003] 欲对SiC基复合材料实现经济、有效的钎焊连接,从而推广SiC基复合材料在各领域的广泛应用,需要开发一种钎焊性能优异的钎料。但是现有的用于SiC基复合材料连接的常用钎料,有的采用大量贵金属,如Cu<sub>31</sub>Si<sub>11</sub>-ABA (Ag-35.25Cu-1.75Ti, wt%), 导致钎料成本很高;有的采用高温金属基体,如钛基、镍基高温钎料,不仅钎焊所需温度高,对母材损伤大,而且接头脆性大。为了充分发挥SiC基复合材料优异的高温力学性能并且减小其在钎焊过程中的损伤,迫切需要一种成本及钎焊实施温度较低、而接头高温强度较好的钎料,以适用于大规模工程应用并降低生产成本。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在克服现有SiC基复合材料焊接用钎料的缺陷,本发明提供了一种包含Cu、Ti和Al的用于SiC基复合材料焊接的钎料。

[0005] 本发明提供了一种用于SiC基复合材料焊接的钎料,所述钎料包含由Cu粉、Ti粉和/或TiH<sub>2</sub>粉、以及Al粉组成的钎料粉末,所述钎料粉末中,Al的重量百分含量为1~10wt% (优选3-10wt%), Ti和/或TiH<sub>2</sub>的百分含量为4~18wt%, 余量为Cu。

[0006] 本钎料采用Cu基体,具有导热性、耐腐蚀性好,对母材损伤较小等优点。该钎料不会像Ti基钎料那样基体做为活性组分,在较高温度下长时间服役时与母材发生过量的反应,生成脆性物质而对接头产生持续损伤;本钎料中Al元素一方面可以降低钎焊实施温度从而减小能耗和对母材的损伤,另一方面可以提高钎料的流动性及抗氧化性能,并促进SiC基复合材料与钎料之间的元素相互扩散;本钎料中Ti元素主要有两方面作用。首先,通过与SiC基复合材料形成化学键合,提高钎料对母材的润湿性从而增大连接强度。其次,Ti元素可以与钎料中Al元素以及从母材扩散到钎料中的Si、C等元素发生反应,原位形成碳化钛、硅铝和硅钛化合物等粒子或晶须耐高温增强相,从而提高钎焊接头的连接强度尤其是高温强度。

[0007] 较佳地,所述钎料可为粉末状钎料或膏状钎料。

[0008] 较佳地,配制好的钎料粉末中不加入任何其他成分,可以直接使用。

[0009] 较佳地,所述钎料为膏状钎料,所述钎料还可以含有粘结剂,粘结剂的质量为所述钎料粉末的45~80wt%,粘结剂的质量优选为所述钎料粉末的50~60wt%。

[0010] 较佳地,所述粘结剂可为浓度为1~8wt%的聚乙烯缩丁醛环己酮溶液。所述粘结剂优选浓度为2~5wt%的聚乙烯缩丁醛环己酮溶液。

[0011] 较佳地,所述钎料粉末中,Al的重量百分含量可为1~10wt%,优选3~10wt%,尤其优选4~7wt%,Ti和/或TiH<sub>2</sub>的百分含量可为4~18wt%,优选7~15wt%。

[0012] 本发明的有益效果:

[0013] 本发明的目的是提供一种用于SiC基复合材料经济、可靠连接的钎料,成本较低,耐腐蚀、抗氧化性能较好,流动性及对母材润湿性好,对母材损伤较小,钎焊实施温度较低,通过本发明焊接的SiC基复合材料,室温至高温800℃连接强度较高,接头的密封性能较好等。

### 附图说明

[0014] 图1为用本发明的示例钎料连接三维针刺C/SiC复合材料得到钎焊接头的光学显微镜照片;

[0015] 图2为用本发明的示例钎料连接三维针刺C/SiC复合材料得到钎焊接头焊缝区的XRD图谱;

[0016] 图3为测试试样剪切强度的装置;

[0017] 图4为本发明的示例钎料连接三维针刺C/SiC复合材料得到钎焊接头的剪切强度测试结果;

[0018] 图5为本发明的示例钎料连接三维编织C/SiC复合材料与金属钕得到钎焊接头的剪切强度测试结果。

### 具体实施方式

[0019] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明,应理解,附图及下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0020] 本发明公开了一种用于SiC基复合材料连接的钎料,其特征在于:组成为4wt%~18wt%Ti(或TiH<sub>2</sub>),3wt%~10wt%Al,其余为Cu。钎料状态可以为成粉末状或膏状。其优点是成本较低,耐腐蚀、抗氧化性能较好,流动性及对母材润湿性好,可在较低温度下实施连接,室温至高温800℃连接强度较高,钎焊接头密封性能好。

[0021] 本发明提供一种用于SiC基复合材料连接的钎料,包含Cu,Ti和Al三种组分,且用于SiC基复合材料的连接。

[0022] 本发明钎料为一种铜基钎料(Cu-Ti-Al),组成为4wt%~18wt%Ti或TiH<sub>2</sub>,3wt%~10wt%Al,其余为Cu;优选以下参数,所述Cu,Ti和Al三种组分,具体含量为:5wt%~15wt%Ti,2wt%~7wt%Al,其余量为Cu。

[0023] 所述的三种组分的纯度均高于99.0%。

[0024] 所述的Ti组分,其来源为金属Ti或TiH<sub>2</sub>。

[0025] 所述的钎料状态为粉末状或膏状钎料。将钎料按设计组成称量并混合均匀以后,

得到粉末状钎料,或再将钎料粉末与粘结剂混合得到膏状钎料。该钎料可在900℃~1060℃、真空(真空度好于 $1.0 \times 10^{-2}$ Pa)或还原性或惰性气氛条件下对SiC基复合材料进行连接。

[0026] 所述的SiC基复合材料包括C/SiC复合材料,SiC/SiC复合材料,颗粒增强SiC基复合材料,晶须增强SiC基复合材料。

[0027] 所述的SiC基复合材料的连接为其自身或与金属材料的连接。

[0028] 所述的膏状钎料通过向钎料中添加45%~80%重量的粘结剂混合得到,该粘结剂为浓度1wt%~8wt%的PVB环己酮溶液。

[0029] Cu基钎料具有流动性、导热性好,耐腐蚀,对SiC基复合材料损伤小,价格相对便宜等优点,发展前景较好。若能通过调节Cu基钎料中的组分来降低钎焊实施温度而提高接头的高温强度,将具有非常重要的现实意义。将钎料对三维针刺C/SiC复合材料自身以及三维编织C/SiC复合材料与钎合金(C-103)和金属钎的连接进行了研究。用本发明的示例钎料连接三维针刺C/SiC复合材料得到钎焊接头的显微结构如图1所示,由图可见,焊接区的显微结构均匀致密,无明显缺陷。焊缝区的成分如图2的XRD图谱所示,可以发现焊缝区除金属外,还存在原位反应生成的TiC和SiC陶瓷相。

[0030] 本钎料采用Cu基体,具有导热性、耐腐蚀性好,对母材损伤较小等优点。该钎料不会像Ti基钎料那样基体做为活性组分,在较高温度下长时间服役时与母材发生过量的反应,生成脆性物质而对接头产生持续损伤;本钎料中Al元素一方面可以降低钎焊实施温度从而减小能耗和对母材的损伤,另一方面可以提高钎料的流动性及抗氧化性能,并促进SiC基复合材料与钎料之间的元素相互扩散;本钎料中Ti元素主要有两方面作用。首先,通过与SiC基复合材料形成化学键合,提高钎料对母材的润湿性从而增大连接强度。其次,Ti元素可以与钎料中Al元素以及从母材扩散到钎料中的Si、C等元素发生反应,原位形成碳化钛、硅铝和硅钛化合物等粒子或晶须耐高温增强相,从而提高钎焊接头的连接强度尤其是高温强度;钎料中添加的Ti元素可以通过界面反应和焊缝金属内的原位反应而消耗,而且原位形成的增强相熔点高、化学稳定性好,并且不会和钎料基体Cu发生不良反应,因此使用该钎料连接的接头在较高温度下长时间服役时不会发生明显的性能退变。

[0031] 图1为用本发明的示例钎料连接三维针刺C/SiC复合材料得到钎焊接头的光学显微镜照片;

[0032] 图2为用本发明的示例钎料连接三维针刺C/SiC复合材料得到钎接头焊缝区的XRD图谱;

[0033] 图3为测试试样剪切强度的装置;

[0034] 图4为本发明的示例钎料连接三维针刺C/SiC复合材料得到钎焊接头的剪切强度测试结果;

[0035] 图5为本发明的示例钎料连接三维编织C/SiC复合材料与金属钎得到钎焊接头的剪切强度测试结果。

[0036] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明,应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容做出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的温度、时间等也仅是合适范围中的一个示例,即、本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0037] 实施方式一

[0038] 本实施方式为粉末状钎料制备,包括以下步骤:

[0039] (1) 按组成4wt%~18wt%Ti或TiH<sub>2</sub>,2wt%~10wt%Al,其余为Cu,称量三种组分的粉末,其纯度均高于99.0%;

[0040] (2) 将称量的粉末放入到盛有丙酮的容器中超声处理,使粉末混合均匀,然后在60℃~80℃下干燥,得到钎料粉末。

[0041] 实施方式二

[0042] 本实施方式为粉末状钎料制备,包括以下步骤:

[0043] (1) 按组成4wt%~18wt%Ti或TiH<sub>2</sub>,2wt%~10wt%Al,其余为Cu,称量三种组分的粉末,其纯度均高于99.0%;

[0044] (2) 将粉末直接放入玛瑙研钵中充分研磨,混合均匀,得到钎料粉末。

[0045] 实施方式三

[0046] 本实施方式为膏状钎料制备,包括以下步骤:

[0047] (1) 将聚乙烯醇缩丁醛(PVB)溶于环己酮,使浓度为1wt%~8wt%,得到一种均一的油状液体,作为粘结剂;

[0048] (2) 将粘结剂与实施方式一或二中所得的钎料粉末混合均匀,得到钎料膏,其中粘结剂添加量为钎料重量的45%~80%。

[0049] 钎料实用效果

[0050] 目前已使用该钎料对三维针刺C/SiC复合材料自身以及三维编织C/SiC复合材料与铌合金(C-103)和金属铌的连接进行了研究。钎焊过程中真空度为 $6 \times 10^{-3}$ Pa,升降温速率均为10℃/min,钎焊接头性能如下。

[0051] (一) 三维针刺C/SiC复合材料自身的连接

[0052] (1) 将三维针刺C/SiC复合材料(纤维体积分数27%~28%,体积密度1.88g/cm<sup>3</sup>,开口气孔率15.0vol%)用金刚石切割机切成块状,用400目砂纸将其表面打磨平整,分别在酒精和丙酮中超声清洗,然后干燥;采用Cu-10TiH<sub>2</sub>-5Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料涂覆在处理后的C/SiC复合材料表面,涂覆的钎料膏的厚度为1mm,制成C/SiC-钎料膏-C/SiC的三明治结构的预连接件,放入干燥箱中进行干燥后至真空钎焊炉中,钎焊温度970℃,保温15min。采用压缩剪切方法测试试样的剪切强度,压头加载速率为0.5mm/min,测试装置如图3所示。所得接头在室温、600℃和800℃的剪切强度分别为107MPa、49MPa和22Mpa,测试结果如图4所示。采用尺寸20mm×20mm×5mm的C/SiC板焊封直径为10mm的孔,经4MP液压测试,接头处无明显液体外渗现象,接头密封性能良好。钎焊接头在真空800℃处理6小时后,强度没有出现降低现象;

[0053] (2) 采用Cu-10Ti-5Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度970℃,保温15min。所得接头室温剪切强度为65MPa;

[0054] (3) 采用Cu-16TiH<sub>2</sub>-5Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度950℃,保温10min。所得接头室温剪切强度为73MPa;

[0055] (4) 采用Cu-10TiH<sub>2</sub>-3Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度990℃,保温10min。所得接头室温剪切强度为110MPa;

[0056] (5) 采用Cu-10TiH<sub>2</sub>-2Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度1050

℃,保温30min。所得接头室温剪切强度为58MPa;

[0057] (6) 采用Cu-8TiH<sub>2</sub>-2Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度1060℃,保温10min。所得接头室温剪切强度为38MPa;

[0058] (7) 采用Cu-5TiH<sub>2</sub>-5Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度1050℃,保温30min。所得接头室温剪切强度为17MPa;

[0059] (8) 采用Cu-5TiH<sub>2</sub>-2Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度1060℃,保温10min。所得接头室温剪切强度为45MPa;

[0060] (9) 采用Cu-4TiH<sub>2</sub>-1Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度1060℃,保温10min。所得接头室温剪切强度为25MPa。

[0061] (二) 三维编织C/SiC复合材料与铌合金(C-103)的连接

[0062] 采用Cu-10TiH<sub>2</sub>-5Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度960℃,保温15min。所得接头在750℃剪切强度为39MPa。

[0063] (三) 三维编织C/SiC复合材料与金属铌的连接

[0064] 采用Cu-10Ti-5Al钎料粉末与粘结剂形成的钎料膏作为钎料,钎焊温度980℃,保温15min。所得接头室温剪切强度为73MPa,测试结果如图5所示,断裂发生在复合材料内部而不是复合材料与金属铌的连接处,因此接头的实际强度会更高。由于测试过程中复合材料发生断裂,而接头处没有断裂,说明接头的实际剪切强度大于这个测量值。

[0065] 通过本发明焊接的SiC基复合材料,室温至高温800℃连接强度较高,接头的密封性能较好。

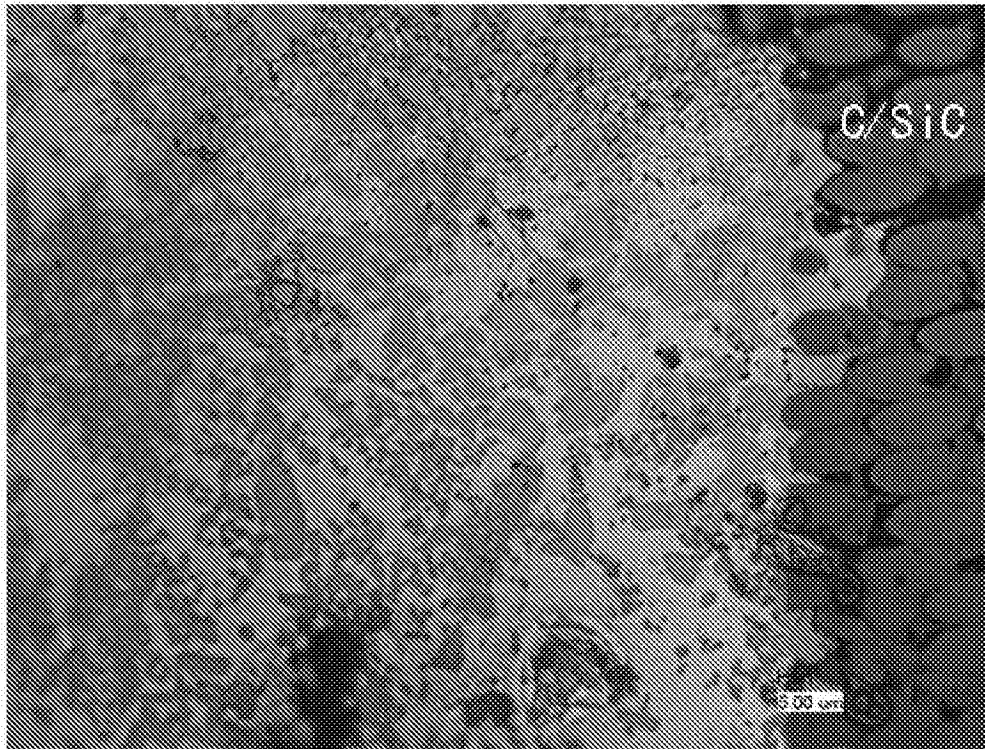


图1

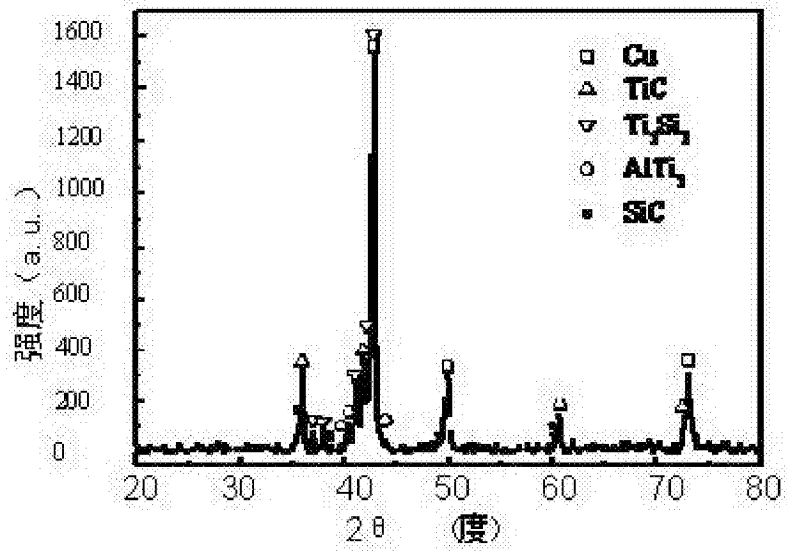


图2

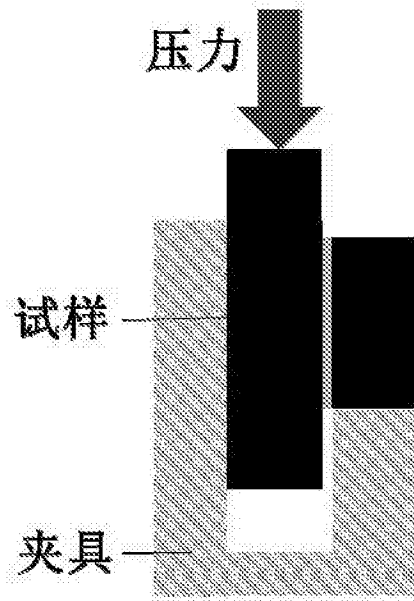


图3

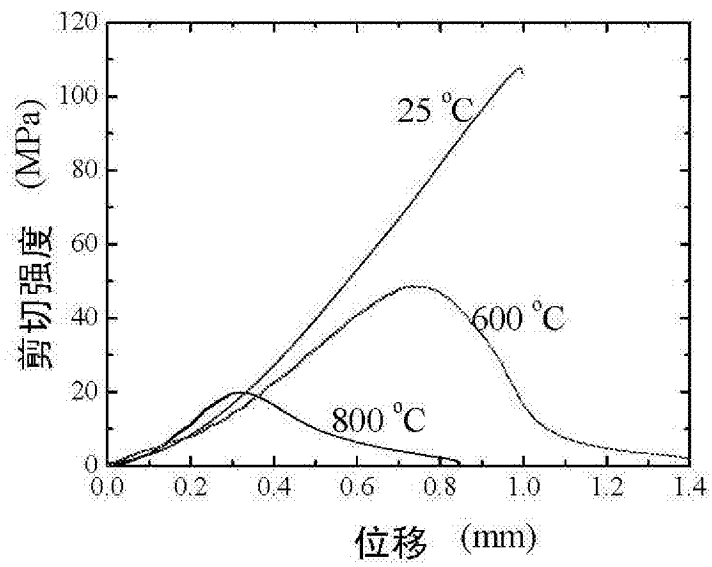


图4

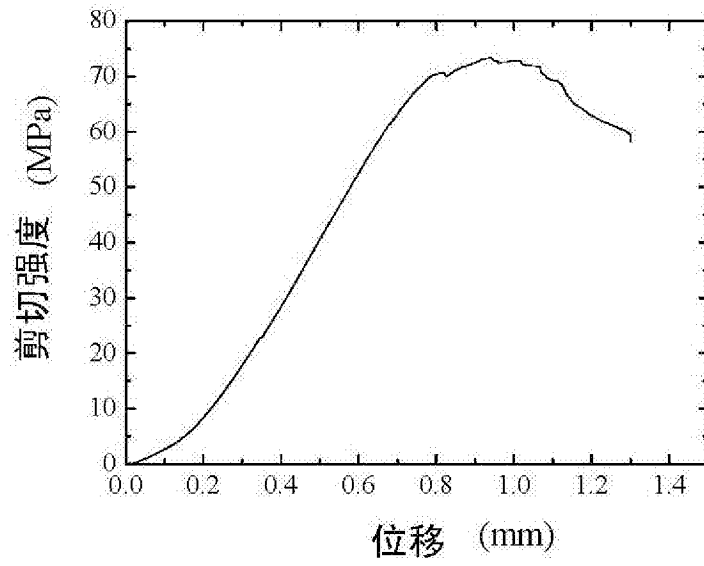


图5