

碳/碳复合材料连接工艺的研究进展

席琛 李贺军 张秀莲

(西北工业大学碳/碳复合材料工程技术中心, 西安 710072)

文 摘 对近年来用粘接以及用石墨、硼、硼化物、碳化物、金属、金属间化合物和玻璃等作中间层连接碳/碳复合材料的新方法进行了概述;介绍了碳/碳复合材料与铝、铜的粘接及钎焊连接工艺。

关键词 碳/碳复合材料, 连接工艺, 铝, 铜

A Review on Joining of Carbon/Carbon Composites

Xi Chen Li Hejun Zhang Xiulian

(C/C Composites Technology Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract New methods for joining of carbon/carbon composites are reviewed, including adhesive joining and those with use of graphite, boron, borides, carbides, metal, intermetallic compounds and glasses as intermediate layers. The adhesive and brazing joining processes between carbon/carbon composites and aluminum or copper are also introduced.

Key words Carbon/carbon composite, Joining, Aluminum, Copper

1 引言

由于碳/碳复合材料具有低密度和在高温下的高强度, 可被用于耐高温的空间结构材料^[1]。如航天飞机的鼻锥和机翼前缘, 航空涡轮发动机的部件及飞机和一级方程式赛车的刹车盘等。另外, 由于其优异的热力学性能, 如特别低的中子激活、低的原子系数及很高的熔点和升华温度 ($> 3\ 500^{\circ}\text{C}$) 而特别适合于核聚变反应堆中的应用^[2]。

碳/碳复合材料连接工艺的研究随大量复杂形状部件的出现而越来越受到人们的重视。复杂的碳/碳复合材料部件的设计需要快速、安全、简易及价格低廉的连接方法。由于碳/碳复合材料不能焊接, 目前连接它们的方法之一是用耐熔金属或碳/碳复合材料本身制成的螺栓进行固定, 但接头强度很难令人满意, 这主要是由于这种接头的抗剪和抗压强度较差, 特别是在螺栓或铆钉孔周围载荷集中的地方, 因此近年来人们一直在为找到更好的连接方法

进行研究。

2 碳/碳复合材料之间的连接

2.1 用粘接的方法

石国庆等^[3]采用 B757—200 飞机碳盘材料, 机加后用有机胶粘剂粘合, 经过固化、碳化和渗碳处理后制得试样。试样的抗剪强度为 10.9 MPa、抗压强度为 109.7 MPa, 高于碳/碳刹车盘的抗剪 (4.2 MPa) 和抗压 (82.8 MPa) 强度。试样经过抗热冲击实验后, 仍然具有较高的强度保留率, 并具有与原有刹车盘相同的刹车性能。

2.2 用形成硼化物和碳化物中间层固态扩散法

Dadras 等^[4]报道了用形成硼化物和碳化物中间层固态扩散法连接碳/碳复合材料。中间层物质分别采用单相的硼化物 (TiB 或 ZrB_2)、碳化物和硼化物的低共熔混合物 ($\text{ZrB}_2 + \text{ZrC}$ 或 $\text{TiB}_2 + \text{B}_4\text{C}$) 及由 B_4C 、Ti、Si 或 Ti、Si、B 经化学反应原位生成的混合物 $\text{TiB}_2 + \text{SiC} + \text{B}_4\text{C}$ 。其中, 经固态反应烧结成 B_4C

收稿日期: 2002-08-21; 修回日期: 2002-10-31

席琛, 1962 年出生, 博士, 主要从事碳/碳复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

— 19 —

+ Ti + Si 组成中间层的双缺口试样的抗剪强度远大于其它中间层的接头。由摩尔比 2:1:1 的 Ti、Si 和 B₄C 粉末在 2 000℃ 连接碳/碳复合材料,其接头中间层生成的反应产物为 TiC、TiB₂ 和 SiC。接头的抗剪强度随测试温度的升高而增大,可以从室温时的 8.99 MPa 达到 2 000℃ 时的 14.51 MPa。抗剪强度的测定按 ASTM—D—3846—79 方法进行。

2.3 用形成石墨中间层的方法

Dadras 等^[5]报道的这种连接方法是用镁、锰和铝作为中间层,这些金属先和碳/碳复合材料反应形成金属碳化物,然后在高温下经过碳化物的分解和金属的蒸发形成石墨中间层。实验的最高连接温度为 2 200℃,但用镁和铝作中间层的实验未获成功。用锰作中间层接头的双缺口抗剪强度很低,在测试温度为 1 200℃ 和 1 400℃ 时,只有 0.15 MPa 和 1.61 MPa。这种接头的中间层在大多数情况下组成是单一的石墨,和碳/碳复合材料的组成相一致,但其强度并不令人满意,主要原因是由于接头中石墨片晶的强度不足造成的。

2.4 用硼作中间层

连接碳/碳复合材料的另一种可行的方法是用硼作为连接中间层。文献[6]报道了分别用无定形硼、晶体硼及 B + C 作为中间层连接 3D 碳/碳复合材料的工艺。将无定形硼、晶体硼或 B + C(质量比 80:20)的 75 μm ~ 125 μm 的粉末制成乙醇浆,涂于 25.4 mm × 12.7 mm × 6.3 mm 的 3D 碳/碳复合材料表面,在最高温度 1 995℃ 下分别施以 7.38 MPa、7.38 MPa、3.10 MPa 的压力进行连接,所得接头的抗剪强度分别可达 19.22 MPa (1 663℃)、21.57 MPa (1 660℃)、6.94 MPa (1 575℃)(括号中的数据为测试温度)。

2.5 用金属和金属间化合物作中间层

2.5.1 用硅作中间层

Milena Salvo 等^[7]用 750 μm 厚的硅片作填充材料,所用试样为 3D 碳/碳复合材料(5 mm × 10 mm × 3.1 mm)。在 1 420℃、氩气保护处理 90 min,采用 ASTM—D—2733—70 标准测得接头在室温下的平均抗剪强度为 22 MPa。

2.5.2 用铝作中间层

文献[7]报道了将 750 μm 厚的铝片置于两块 3D 碳/碳复合材料(5 mm × 10 mm × 3.1 mm)中间呈

三明治夹心结构,然后在氩气保护下 1 000℃ 处理 45 min,所得接头的抗剪强度为 10 MPa,但这种接头不宜在高温下使用。

2.5.3 用钛作中间层

文献[7]报道了用钛作中间层连接碳/碳复合材料的方法,将 200 μm 厚的钛片和粒度为 75 μm 的钛粉置于两块 3D 碳/碳复合材料(5 mm × 10 mm × 3.1 mm)中间。在 1 420℃、氩气保护下分别无压处理 90 min 和 45 min。在钛粉作中间层的情况下,未经磨光的碳/碳复合材料试样得到了最好的结果。在钛片作中间层的情况下,经磨光和未经磨光的原始碳/碳复合材料试样与钛之间只有部分的结合。通过对接头的 EDS 和 XRD 分析表明,在该条件下连接的反应不限于界面,已扩展到整个连接层。由于连接层已形成 TiC,因此可预期获得好的高温性能。但在无压条件下进行扩散连接是难以获得无缺陷连接层的,因为无压连接工艺不能使碳/碳复合材料与钛粉充分接触形成连续的界面。使用钛片作中间层时,由于其变形使得与碳/碳复合材料只能在局部接触,所以无压的影响更为明显。另外,连接温度低于钛的熔点也使钛只能与碳/碳复合材料以固态形式接触,影响界面的连续性。因此,现有实验结果说明用钛做中间层无压固态扩散连接碳/碳复合材料是无法实现的。可以预计使用热压技术改善钛与碳/碳复合材料的界面接触并有利于 TiC 生成,可能是可行的连接方法。

2.5.4 用 Mg₂Si 作中间层

用 Mg₂Si 作中间层的方法^[7]是在高于 Mg₂Si 的熔点(1 085℃)的 1 200℃ 和 1 420℃,氩气保护下,接头分别处理 120 min 和 45 min。这两种条件下所得接头的连接层中都有一些孔洞,但在 1 420℃、45 min 连接条件下所得接头的孔洞较少,其抗剪强度为 5 MPa。抗剪强度不高的原因是由于在连接温度下镁的蒸发引起的多孔连接层造成的。

2.5.5 用 TiSi₂ 作中间层

Dadras 等^[6]将 3D 碳/碳复合材料沿三个矩形方向切割成 25.4 mm × 12.7 mm × 6.3 mm 的小块,每块均含有 x 和 y 方向的碳纤维。然后将粒度为 1 μm ~ 5 μm、纯度为 99.4% 的 TiSi₂ 粉末,置于碳/碳复合材料试样间加压(0.69 MPa)升温。当连接温度为 1 490℃ 时,所得接头的性能最佳,在 1 160℃ 时的

宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

最大抗剪强度的平均值可达 (34.4 ± 9.6) MPa。

2.6 用玻璃作中间层

2.6.1 用 SB 玻璃作中间层^[7]

SB 玻璃由熔融的硅及硼酸在 1 600℃ 制得, 然后用 SB 玻璃粉与碳/碳复合材料在 1 020℃ 制得夹心结构。实验结果表明, SB 玻璃不能将两块碳/碳复合材料连接起来, 只能与底部的碳/碳复合材料相结合, 将处理温度增加到 1 200℃ 也未获成功, 这可能与界面反应生成气体产物有关。

2.6.2 用 ZBM 玻璃作中间层^[8]

ZBM 玻璃由熔融的氧化锌、硼酸、镁、硅、铝及碳酸钠在 1 200℃ 制得。在 1 200℃、45 min 条件下连接碳/碳复合材料时, 由于其润湿性不好, 形成不连续的连接层, 但结合面较好。这种成分类似于镁-铝-硼酸盐玻璃的活性玻璃, 能与碳/碳复合材料形成一个好的界面, 如果进一步优化工艺, 有可能获得令人满意的结果。

2.6.3 用 SABB 玻璃作中间层^[8]

由于 SB 玻璃及 ZBM 玻璃不能很好的浸润碳/碳复合材料。C. Isola 等研究将碳/碳复合材料表面进行改性, 即在惰性气氛中, 在高于硅熔点的温度(1 550℃)下, 将硅溶胶涂于碳/碳复合材料表面, 形成 β -SiC, 然后将这种表面改性的碳/碳复合材料(10 mm × 12 mm × 2 mm)在惰性气氛中与 SABB 玻璃[70.4% SiO₂ - 2.1% Al₂O₃ - 17.5% B₂O₃ - 10.0% BaO](质量分数)在高于玻璃软化点(1 300℃)的温度下处理 60 min, 所得接头在室温下的抗剪强度可达 30 MPa。这种连接方式形成的接头, 实际上是 β -SiC/SABB/ β -SiC, 从而避免了 SB 玻璃及 ZBM 玻璃不能浸润碳/碳复合材料的缺点。

3 碳/碳复合材料与金属的连接

3.1 与铝的连接

碳/碳复合材料的连接工艺往往采用钎焊^[7]和扩散连接的方法^[4-6], 这些方法制得的接头在高温下可以达到较高的连接强度, 但这些技术往往也需要很高的处理温度。当碳/碳复合材料与铝这两种线膨胀系数差别很大的材料相连接时, 为减小在冷却过程中产生热应力, 需要在较低温度下进行。当材料的使用温度不是很高时, 可以采用粘接的方法。S. Subramanian 等^[9]选择高温环氧粘合剂, 在室温下固化 24 h, 成功地将 3D 碳/碳复合材料和 2024-T3 宇航材料工艺 2003 年 第 2 期

铝连接起来。这种接头可以在 250℃ 以下使用, 其双缺口抗剪强度室温下为 15.31 MPa, 250℃ 时为 3.25 MPa。

3.2 与铜的连接

在国际热核实验反应堆(ITER)的转向靶中, 有一个部件是三层结构的冷却管(图 1)^[10]。该冷却管具有高强度和高热导性, 它由 0.5% (质量分数) 氧化铝分散增强的铜(DS-Cu)外层包覆一层 1 mm ~ 1.5 mm 厚的无氧铜(OF-Cu), 然后利用 OF-Cu 优良的可钎焊性与最外层的碳/碳复合材料防护体进行连接。Y. Cotoh 等^[10]用 Cu - 28% Ag - 2% Ti(质量分数)的金属箔在 850℃、真空度低于 1.3×10^{-2} Pa 的条件下钎焊 10 min, 其接头的抗剪强度在 1.5 mm ~ 5 mm 插层厚度范围内, 均在 22 MPa 左右。

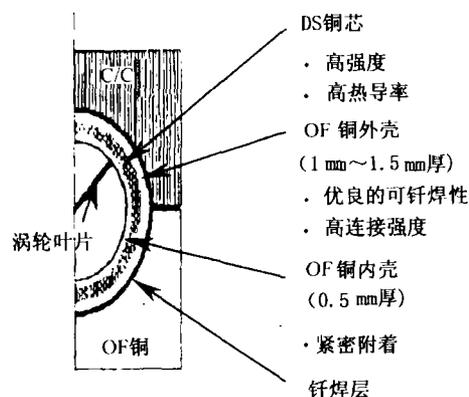


图 1 ITER 冷却管示意图

Fig.1 Sketch map of ITER cooling element

4 结束语

碳/碳复合材料连接工艺的研究历史还很短, 许多连接方法还很不成熟, 但随着对碳/碳复合材料连接工艺研究的进一步深入, 一定会有更为快速、简单、方便、安全的连接方法出现, 碳/碳复合材料也会因此而得到越来越广泛的应用。

参考文献

- 1 Savage G. Carbon-carbon composites. London: Chapman & Hall, 1992: 1 ~ 10
- 2 任家烈, 吴爱萍. 先进材料的连接. 北京: 机械工业出版社, 2000: 237 ~ 257
- 3 石国庆等. 飞机炭刹车盘粘结修复技术研究. 新型炭材料, 2000; 15(4): 62 ~ 64

(下转第 25 页)

涉及到很多工艺参数,如结构的合理性、变形要求的严格与否等,这些模糊参数经模糊化作为神经网络的输入矢量;此外,神经网络算法中的步长和其它参数也可用模糊的方法来定义。

(3)基于遗传算法的材料设计神经网络系统。神经网络的结构主要靠经验和试凑的方法来确定,而连接权值通过一定的学习算法来得到,尤其BP算法容易陷入局部极值点。由于遗传算法可用于优化计算,因而也可用于神经网络的设计,它可以避免局部极值问题,还可以提高网络的收敛速度,因此该方法也具有很大的潜力。

参考文献

- 1 Air Force Research Laboratory. Neural network accelerate materials design. *Advanced Materials & Processes*, 2000; 157(1): 45
- 2 Anonymous. High-speed materials design. *Science*, 1997; 277(7): 474 ~ 475
- 3 张立明. 人工神经网络模型及其应用. 上海: 复旦大学出版社, 1993: 32 ~ 46
- 4 Cichocki A, Unbehauen R. *Neural networks for optimization and signal processing*. England: John Wiley & Sons Ltd., 1993: 163 ~ 191
- 5 何振亚. 神经智能. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1997: 108 ~ 110
- 6 刘贵立, 张国英, 曾梅光. 用人工神经网络模型研究微量元素对钢力学性能的影响. *钢铁研究*. 2000; (1): 48 ~ 50
- 7 张国英, 刘贵立, 曾梅光. 人工神经网络在材料设计中的应用. *材料科学与工艺*, 1999; 7(3): 93 ~ 96
- 8 Li M, Liu X, Wu S et al. Approach to constitutive relationships of a Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo alloy by artificial neural networks. *Materials Science and Technology*, 1998; 14(2): 136 ~ 138
- 9 陈宏星, 陈小琳, 石银明. 运用神经网络识别复合材料板刚度. *复合材料学报*, 2000; 17(1): 108 ~ 110
- 10 吕允文, 李恒德. 新材料开发与材料设计. *材料导报*, 1993; (3): 1 ~ 4
- 11 Taylor K K, Darsey J A. Prediction of the electronic properties of polymers using artificial neural networks. *Polymer Preprints*, 2000; 41(1): 331 ~ 332

(编辑 任涛)

(上接第 21 页)

- 4 Dadras P et al. Solid-state diffusion bonding of carbon-carbon composites with borides and carbides. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993; 76(5): 1 274 ~ 1 280
- 5 Dadras P et al. Joining of carbon-carbon composites by graphite formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994; 77(6): 1 419 ~ 1 424
- 6 Dadras P et al. Joining of carbon-carbon composites using boron and titanium disilicide interlayers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997; 80(1): 125 ~ 132
- 7 Milena Salvo et al. Joining of carbon-carbon composites for thermonuclear fusion applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997; 80(1): 206 ~ 212
- 8 Isola C et al. Joining of surface modified carbon-carbon composites using a barium-aluminum-boro-silicate glass. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1998; 18: 1 017 ~ 1 024
- 9 Subramanian S et al. Fabrication, testing and analysis of carbon-carbon/aluminum bonded with high thermal conductivity. *AIAA-98-1996*: 2 423 ~ 2 433
- 10 Gotoh Y et al. Development and material testing of OF-Cu/DS-Cu/OF-Cu triplex tube and trial fabrication of a vertical target mock-up for ITER divertor. *J. Nucl. Mater.*, 1998; (258 ~ 263): 271 ~ 274

(编辑 李洪泉)