

分类号: TB332
密 级: 公开

学校代码: 10363
学 号: 2210220115

电场辅助下高熵合金连接 C_f/SiC 复合材料接头
形成机理与力学性能研究

**Study on the Formation Mechanism and Mechanical
Properties of High-entropy Alloy Joined C_f/SiC
Composite Joints with Electric Field Assistance**

学生姓名: _____ 王荣沛

指导教师: _____ 王刚

专 业: _____ 材料与化工

研究方向: _____ 材料连接

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：**王荣沛**
日期：2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

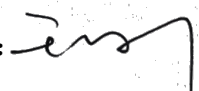
保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：**王荣沛**

日期：2024 年 5 月 29 日

指导教师签名：

日期：2024 年 5 月 29 日

电场辅助下高熵合金连接 C_f/SiC 复合材料接头 形成机理与力学性能研究

摘 要

C_f/SiC 复合材料具有良好的力学稳定性、低密度和抗氧化性，被广泛应用于航空航天领域。然而，由于 C_f/SiC 复合材料的固有脆性和复杂的制备工艺，制造大尺寸或复杂形状的构件则需要通过连接技术来实现。因此，开发一种快速、可靠的连接技术对于 C_f/SiC 复合材料的应用具有重要意义。放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 是一种快速、高效和脉冲电场辅助的连接技术。脉冲电场的存在有助于促进原子扩散，缩短连接时间。在连接过程中，合适的填料对接头的质量起着决定性的作用。 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 是一种典型的具有 FCC 和 B2 两相结构的共晶高熵合金，其中 B2 型结构能够减小金属填料与 C_f/SiC 复合材料之间的热膨胀系数 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 差异，被认为是连接陶瓷基复合材料的理想材料。因此，本文基于 SPS 连接技术，采用 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 共晶高熵合金作为填料，连接 C_f/SiC 复合材料。研究保温时间和 Ti 元素的添加对接头微观组织和力学性能的影响，揭示接头的形成机理。

采用 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 共晶高熵合金填料连接 C_f/SiC 复合材料时，接头界面的典型析出相主要包括高熵合金 FCC (High Entropy Alloy FCC, HEAF)、 Al_8Cr_5 、 $CrSi_2$ 和富 C 相。在 1450 °C 不同保温时间下，

接头的微观组织发生了极大变化。当保温时间较短时,元素扩散不充分,在 C_f/SiC 复合材料与扩散过渡层之间的界面上存在许多的 $Ni-Si$ 和 $Fe-Si$ 化合物。随着保温时间的延长,接头微观组织趋于均匀化, $Ni-Si$ 和 $Fe-Si$ 化合物逐渐消失。与此同时,扩散过渡层厚度不断增大。当保温时间为 10 min 时,接头中心的连续金属中间层完全转变为 FCC 结构。同时,在扩散过渡层与填料之间的界面上生成了金属间化合物 Al_4C_3 ,严重地影响了接头的力学性能。在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 7 min 条件下,接头的平均抗剪强度达到最大值 23.9 MPa,接头断裂发生在扩散过渡层中,属于典型的脆性断裂。

基于对材料表面改性和界面组织调控的思想,采用磁控溅射法在 C_f/SiC 复合材料表面镀 Ti 膜,在接头中原位生成了 Ti_3SiC_2 相。在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 4 min 时,接头的典型组织为 $C_f/SiC/NiSi+CrSi_2$ +富 C 相/ $Cr_{23}C_6+Ti_3SiC_2+Al_8Cr_5/B_2/Cr_{23}C_6+Ti_3SiC_2+Al_8Cr_5/NiSi+CrSi_2$ +富 C 相/ C_f/SiC 。随着保温时间的延长,界面反应层中 $Cr_{23}C_6$ 相含量增多,抑制了裂纹的扩展,提高了接头的力学性能。保温时间为 4 min 时,接头的抗剪强度最大,为 20.8 MPa。当保温时间延长至 7 min 时,界面反应层消失, Ti_3SiC_2 相分解生成 Ti_5Si_3 相,接头强度下降,裂纹沿着 Ti_5Si_3 相晶界扩展。

为了使 Ti 元素充分参与界面反应,生成 TiC 相,采用了 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的 Ti 箔与 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 填料组成 $Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti$ 复合中间层来连接 C_f/SiC 复合材料。接头中的主要相为 TiC、HEAF、 Al_8Cr_5 、 $CrSi_2$ 和富 C 相。随着保温时间的延长,扩散过渡层形成并逐渐增厚。

当保温时间延长到 10 min 时，在焊缝与扩散过渡层边界生成了 Al_4C_3 相。Ti 箔的加入改善了接头的微观组织，生成了 TiC 相，提高了接头的力学性能。在 1450 °C 保温 4 min 时，接头的抗剪强度达到最大值 50.1 MPa。脉冲电场的存在有利于元素扩散和微观组织均匀化，在提高接头力学性能的同时缩短了连接周期。

关键词： C_f/SiC 复合材料，放电等离子烧结，共晶高熵合金，Ti，抗剪强度

STUDY ON THE FORMATION MECHANISM AND
MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH-ENTROPY ALLOY
JOINED CF/SiC COMPOSITE JOINTS WITH ELECTRIC
FIELD ASSISTANCE

ABSTRACT

C_f/SiC composite has excellent mechanical stability, low density and oxidation resistance, and is widely used in aerospace field. However, due to the inherent brittleness and complex preparation process of C_f/SiC composite, the fabrication of large-sized or complex-shaped components often requires joining technology. Therefore, the development of a fast and reliable joining technique is important for the application of C_f/SiC composite. Spark plasma sintering (SPS) is a fast, efficient and pulsed electric field-assisted joining technique. The presence of pulsed electric field helps to promote atomic diffusion and shorten the joining time. In the joining process, a suitable filler plays a decisive role in the quality of the joint. AlCoCrFeNi_{2.1} is a typical eutectic high-entropy alloy with

two-phase structure of FCC and B2, where the B2 structure can decrease the CTE difference between the metal filler and the C_f/SiC composite, which is considered to be an ideal material for joining ceramic matrix composites. Thus, in this paper, AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy was used as filler to join C_f/SiC composite via SPS joining technique. The influence of holding time and the addition of Ti elements on the microstructure and mechanical properties of the joints was investigated, and the formation mechanism of the joint was revealed.

When joining C_f/SiC composites using AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy filler, the typical precipitated phases at the joint interface mainly included HEAF, Al₈Cr₅, CrSi₂ and C-rich phase. The microstructure of the joints had changed greatly under different holding times at 1450 °C. When the holding time was short, the element diffusion was insufficient and there were many Ni-Si and Fe-Si compounds on the interface between the C_f/SiC composite and the diffusion transition layer. As the holding time extended, the microstructure of the joint tended to be homogeneous, and the Ni-Si and Fe-Si compounds gradually disappeared. Meanwhile, the thickness of the diffusion transition layer was increasing. When the holding time was 10 min, the continuous metallic interlayer in the middle of the joint was completely transformed into FCC structure. At the same time, the intermetallic compound Al₄C₃ was formed at the interface between the diffusion transition layer and the filler, which

seriously affected the mechanical properties of the joint. Under the condition of 1450 °C for 7 min, the average shear strength of the joint reached the maximum value of 23.9 MPa, and the fracture of the joint took place in the diffusion transition layer, which was a typical brittle fracture.

Based on the idea of material surface modification and interface microstructure regulation, Ti film was coated on the surface of C_f/SiC composites by magnetron sputtering, and Ti₃SiC₂ phase was generated in situ in the joint. When joined at 1450 °C for 4 min, the typical microstructure of the joint was C_f/SiC/NiSi+CrSi₂+C-rich phase/Cr₂₃C₆+Ti₃SiC₂+Al₈Cr₅/B₂/Cr₂₃C₆+Ti₃SiC₂+Al₈Cr₅/NiSi+CrSi₂+C-rich phase/C_f/SiC. With the extension of holding time, the content of Cr₂₃C₆ phase in the interface reaction layer increased, which inhibited the crack extension and improved the mechanical properties of the joint. The maximum shear strength of the joint was 20.8 MPa at 4 min. When the holding time was extended to 7 min, the interface reaction layer disappeared, the Ti₃SiC₂ phase decomposed to form the Ti₅Si₃ phase, the joint strength decreased, and the cracks expanded along the grain boundaries of the Ti₅Si₃ phase.

In order to enable the Ti element to fully participate in the interfacial reaction and generate TiC phase, a 50 μm thick Ti foil and AlCoCrFeNi_{2.1} filler were used to form a Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti composite interlayer to

join the C_f/SiC composites. The main phases in the joint were TiC, HEAF, Al₈Cr₅, CrSi₂ and C-rich phase. As the holding time was extended, the diffusion transition layer was formed and gradually thickened. When the holding time was extended to 10 min, the Al₄C₃ phase was formed at the interface between the seam and the diffusion transition layer. The addition of Ti foil improved the microstructure of the joint, generated the TiC phase, and improved the mechanical properties of the joint. At 1450 °C for 4 min, the shear strength of the joint reached a maximum of 50.1 MPa. The existence of the pulsed electric field was beneficial to element diffusion and microstructure homogenization, which improved the mechanical properties of the joint while shortening the joining cycle.

Rongpei Wang (Materials and Chemical Industry)

Supervised by Gang Wang

KEY WORDS: C_f/SiC composite, Spark plasma sintering, Eutectic high-entropy alloy, Ti, Shear strength

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 课题背景及意义.....	1
1.2 C _f /SiC 复合材料的连接技术及研究现状.....	2
1.2.1 机械连接.....	2
1.2.2 钎焊连接.....	2
1.2.3 扩散连接.....	6
1.2.4 玻璃陶瓷连接.....	8
1.2.5 MAX 相连接.....	9
1.3 电场辅助连接的研究现状.....	10
1.4 高熵合金填料的研究现状.....	10
1.5 本课题主要研究内容.....	13
第 2 章 试验材料、设备及方法.....	15
2.1 试验材料.....	15
2.2 试验设备及工艺.....	16
2.2.1 电场辅助连接设备和工艺.....	16
2.2.2 磁控溅射镀膜设备和工艺.....	17
2.3 接头表征及性能测试.....	17
2.3.1 扫描电镜观察.....	18
2.3.2 XRD 分析.....	18
2.3.3 透射电镜分析.....	19
2.3.4 抗剪强度测试.....	20
第 3 章 AlCoCrFeNi _{2.1} 共晶高熵合金连接 C _f /SiC 复合材料接头组织及性能研究.....	22
3.1 引言.....	22
3.2 C _f /SiC/AlCoCrFeNi _{2.1} /C _f /SiC 接头的典型微观组织分析.....	22
3.3 保温时间对 C _f /SiC/AlCoCrFeNi _{2.1} /C _f /SiC 接头微观组织的影响.....	25
3.4 保温时间对 C _f /SiC/AlCoCrFeNi _{2.1} /C _f /SiC 接头力学性能的影响.....	25
3.5 接头形成机理分析.....	27

3.6 本章小结.....	29
第 4 章 AlCoCrFeNi _{2.1} 合金连接 PVD 镀 Ti 膜 C _f /SiC 复合材料接头组织及性能研究 ...	32
4.1 引言.....	32
4.2 C _f /SiC 复合材料表面磁控溅射 Ti 膜	32
4.3 AlCoCrFeNi _{2.1} 连接镀 Ti 膜 C _f /SiC 复合材料接头的典型微观组织.....	32
4.4 保温时间对 AlCoCrFeNi _{2.1} 连接镀 Ti 膜 C _f /SiC 复合材料接头组织的影响	36
4.5 保温时间对 AlCoCrFeNi _{2.1} 连接镀 Ti 膜 C _f /SiC 复合材料接头性能的影响	36
4.6 本章小结.....	40
第 5 章 Ti/AlCoCrFeNi _{2.1} /Ti 复合中间层连接 C _f /SiC 复合材料接头组织及性能研究	42
5.1 引言.....	42
5.2 C _f /SiC/Ti/AlCoCrFeNi _{2.1} /Ti/C _f /SiC 接头的典型微观组织分析.....	42
5.3 保温时间对 C _f /SiC/Ti/AlCoCrFeNi _{2.1} /Ti/C _f /SiC 接头组织的影响.....	44
5.4 保温时间对 C _f /SiC/Ti/AlCoCrFeNi _{2.1} /Ti/C _f /SiC 接头性能的影响.....	46
5.5 接头形成机理分析	48
5.6 本章小结.....	49
结论.....	52
参考文献.....	54
攻读硕士学位期间发表的学位论文目录.....	65
致 谢.....	66

第 1 章 绪论

1.1 课题背景及意义

随着航空航天工业的快速发展，高超声速飞行器、超燃冲压发动机、空间遥感相机等装备成为世界各国竞相研究的热点，其关键部件所需的轻质、耐高温、抗氧化和高强度等特点也对材料的综合性能提出了重重考验。传统的 SiC 陶瓷、C/C 复合材料以及难熔合金均难满足上述需求。因此，高性能结构材料的开发和先进制造技术的研究对于推动我国航空航天事业的发展具有至关重要的作用。

碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料（ C_f/SiC ）因其优异的高温力学性能、耐腐蚀性、高导热性、低密度和低热膨胀系数等优点而成为一种备受瞩目的高性能结构材料^[1-6]。这种材料充分结合了碳纤维和 SiC 陶瓷的优势，广泛应用于航空航天、军事、能源等领域^[7-9]。然而，由于复杂的制备工艺， C_f/SiC 复合材料通常被加工成尺寸有限的简单板状或管状^[10-12]，极大地限制了材料的应用。制造大尺寸或复杂形状的构件则需要通过连接技术来实现。为了实现可靠的连接，目前已开发出多种连接技术来连接 C_f/SiC 复合材料，例如真空钎焊连接^[13]、固态扩散连接^[14]、瞬时液相连接^[15]、聚合物转化陶瓷连接^[16]等。在连接过程中，合适的填料对接头的连接质量起着决定性的作用。



图 1-1 C_f/SiC 复合材料的应用：(a) X-38 头锥帽^[17]；(b) 远征 3 号 5000 N 发动机喷管^[18, 19]

高熵合金是一种新型的合金材料，因其颠覆性的设计理念，使其具备良好的高温结构稳定性、耐腐蚀性和优异的力学性能^[20-23]。因此，高熵合金被认为是连接高性能结构材料的理想材料。尽管高熵合金具有诸多优点，但如何使用高熵合金填料实现陶瓷基材料的牢固连接一直是制约其应用的关键难题。

电场辅助连接技术作为一种新型的连接手段，通过利用脉冲电场的作用，促进界面元素的扩散，从而实现材料的快速连接^[24-26]。相较于传统的连接技术，如钎焊、扩散焊，电场辅助连接技术能够避免连接时间长和连接材料高温热损伤等问题。近年来，以放电等离子烧结（Spark plasma sintering, SPS）为代表的电场辅助连接技术被成功应用于陶瓷及其复合材料的连接。这种方法不仅能降低能耗和成本，还有可能改善连接界面的微观组织，提高接头的连接质量。

本课题拟借助放电等离子烧结技术，采用 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金为填料，实现 C_f/SiC 复合材料的快速连接。研究保温时间暨电场作用时间对接头微观组织和力学性能的影响，揭示接头的形成机理。通过添加合适的中间层来实现界面组织调控，提高接头的力学性能。目前，国内外关于电场辅助连接技术的研究还处于起步阶段，特别是对高熵合金填料的研究更是鲜有报道。因此，开展电场辅助下高熵合金连接 C_f/SiC 复合材料的研究，不仅有利于高熵合金填料的开发，还能够为工程应用提供理论支撑和技术指导。

1.2 C_f/SiC 复合材料的连接技术及研究现状

1.2.1 机械连接

机械连接是指使用螺栓、铆钉等紧固件将两种被连接材料通过紧固力的作用连接在一起的方式^[27-30]。这种连接方式具有加工工艺简单、不受连接材料表面质量的限制、连接结构力学性能稳定、不容易受环境等因素的影响、方便拆装等优点。然而，机械连接也存在一些缺点，比如连接过程中必须在构件上打孔，这破坏了结构的完整性，可能会导致接头部位产生应力集中问题，从而影响连接结构的疲劳寿命^[31, 32]。机械连接一般将 C_f/SiC 复合材料和高温合金加工成螺栓、铆钉或其他紧固件与 C_f/SiC 复合材料构件连接在一起。

机械连接 C_f/SiC 具有一些独特的挑战和限制。在机械连接 C_f/SiC 时，首先需要考虑的是材料的高硬度和脆性。这就要求在连接过程中需要使用专门的夹具

和刀具，以确保连接部位的精确加工和稳定固定^[33, 34]。此外，由于 C_f/SiC 的高强度和高刚度，连接时还需要考虑如何有效地分散和传递载荷，以避免应力集中和断裂现象的发生。另一个存在的问题是 C_f/SiC 的热膨胀系数与其他材料可能存在较大差异。在温度变化时，这种差异可能导致连接部位产生热应力，进而影响连接的稳定性和可靠性，最终影响接头的强度。因此，在机械连接 C_f/SiC 时，需要选择热膨胀系数相匹配的材料，并合理设计连接结构，以减小热应力的影响。此外，由于 C_f/SiC 具有化学稳定性，使得传统的焊接方法难以直接应用于该材料的连接。因此，机械连接往往成为 C_f/SiC 连接的主要方式之一。然而，机械连接也可能导致一些潜在的缺陷，如微裂纹或孔洞等，这些缺陷可能会影响连接的强度和耐久性。

国内外学者为解决微裂纹或孔洞的缺陷问题进行了大量研究。日本原子能机构利用纳米粉体渗透和瞬态共晶相（Nanopowder infiltration and transient eutectic-phase）工艺开发出了 SiC/SiC 复合材料，制造出了长度为 200 mm，内、外径分别为 10 mm、12 mm 的具有高密度、韧性和可加工性 NITE 管接头^[35]。 SiC/SiC 复合管对热交换器装置进行螺纹连接的组装如图 1-2 所示。它可以在不影响复合材料完整性的情况下制造螺纹结构，使用螺纹管也证明了机械接头的良好适用性。

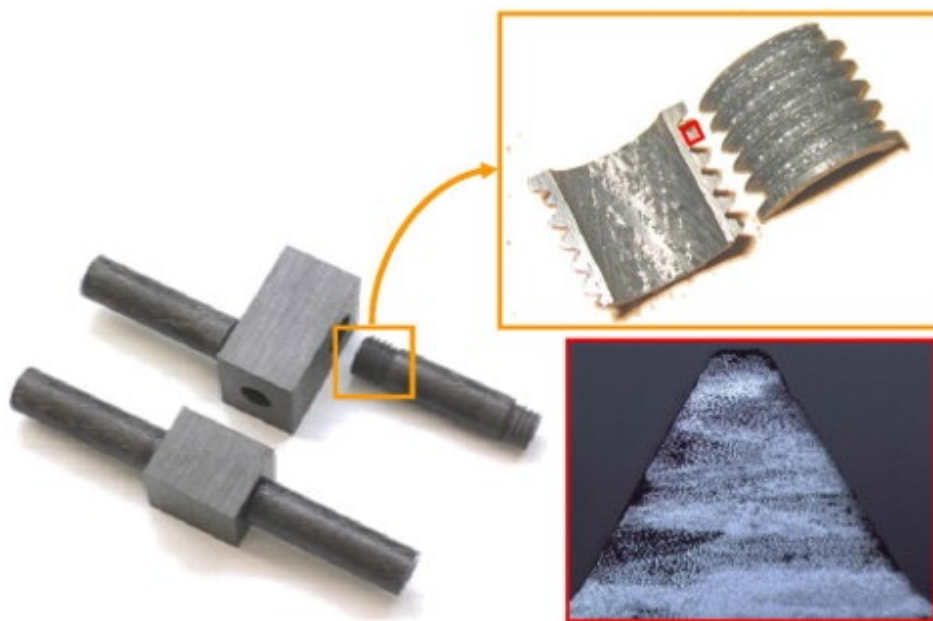


图 1-2 NITE- SiC/SiC 复合材料螺纹接头^[35]

1.2.2 钎焊连接

钎焊连接是指采用低于母材熔点的钎料，经加热融化后，利用液态钎料润湿母材，钎料中的活性元素与母材发生化学反应的连接方法^[36]。钎焊接头质量与表面粗糙度、钎料成分、表面润湿性及工艺参数有关，它的关键在于针对母材要选择合适的钎料体系。Zhao 等人^[37]采用低熔点添加剂 In 制备了低熔点 AgCuInTi 活性钎料，并对 C_f/SiC 复合材料和 Invar 合金进行了钎焊，分析了钎焊接头的微观组织和力学性能。试验结果表明 C_f/SiC 侧反应层由 TiC+Ti₅Si₃ 组成（图 1-3），在温度为 720 °C 时，一些 Ti 原子保留在填料的中间并与 Cu 和 In 反应形成 Cu₂InTi 相，接头的剪切强度约为 47 MPa。

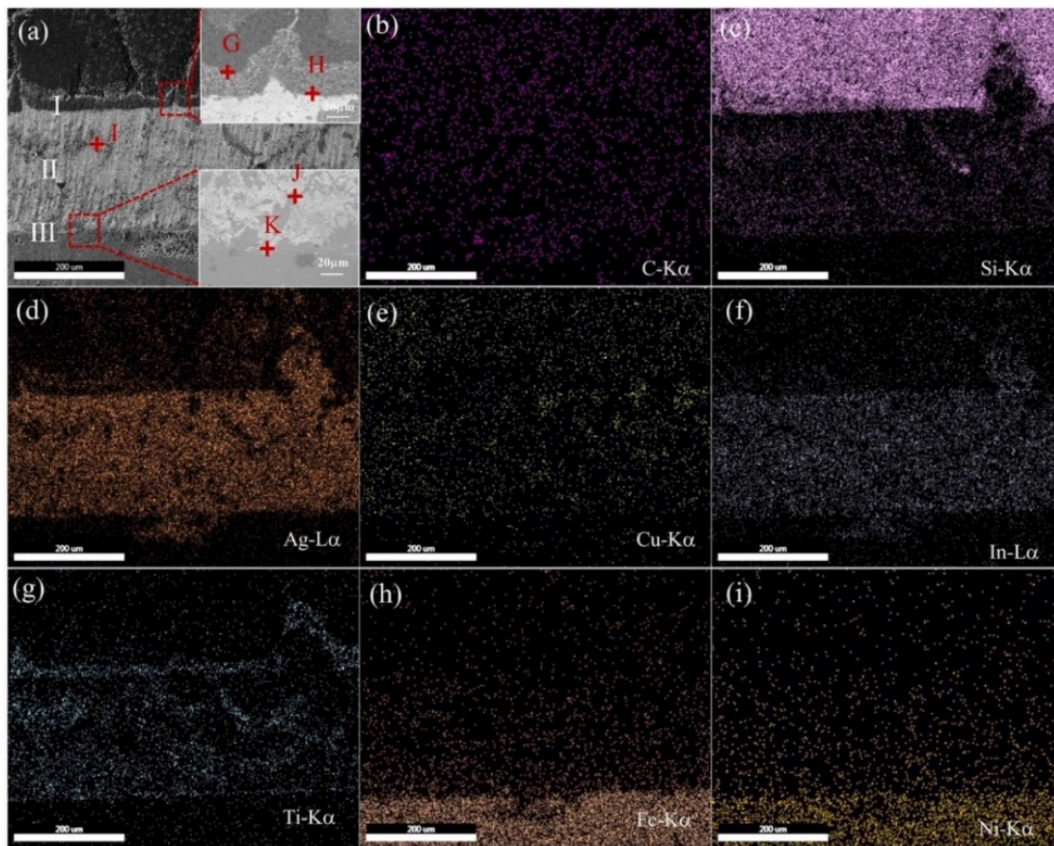


图 1-3 (a) C_f/SiC 复合材料/AgCuInTi/Invar 钎焊接头在 750 °C 保温 10 min 下获得的典型界面微观结构；(b-i) 接头的元素分布图^[37]

Ma 等人^[38]采用 Cu-10TiH₂ 钎料实现了 SiC 陶瓷与 304 不锈钢（SiC-304SS）的高质量钎焊连接。分析了钎焊温度对 SiC-304SS 界面组织和力学性能的影响。在焊接温度为 1030 °C，保温时间为 10 min 时，钎焊接头的典型界面组织为 304SS/σ 相/(Fe, Cr)Ti/Fe₂Ti/Cu(s, s)+Fe₂Ti+TiC/SiC 陶瓷。随着钎焊温度的升高，Fe 元素继续向钎缝中扩散，并与 Ti 元素发生反应。随后，σ 相的宽度和 Fe₂Ti

相的数量逐渐增加, Fe_2Ti 相变得连续。在 $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 钎焊时, 由于 Fe 和 Si 之间的反应, 在 SiC-304SS 接头中形成了缓冲层。缓冲层的主要成分为 FeSi_2 、TiC 相和碳颗粒。缓冲层有助于形成良好的热膨胀系数 (CTE) 梯度过渡, 释放残余应力, 以此提高接头的剪切强度。在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 钎焊 10 min 时, 室温下接头的最大剪切强度为 100 MPa。

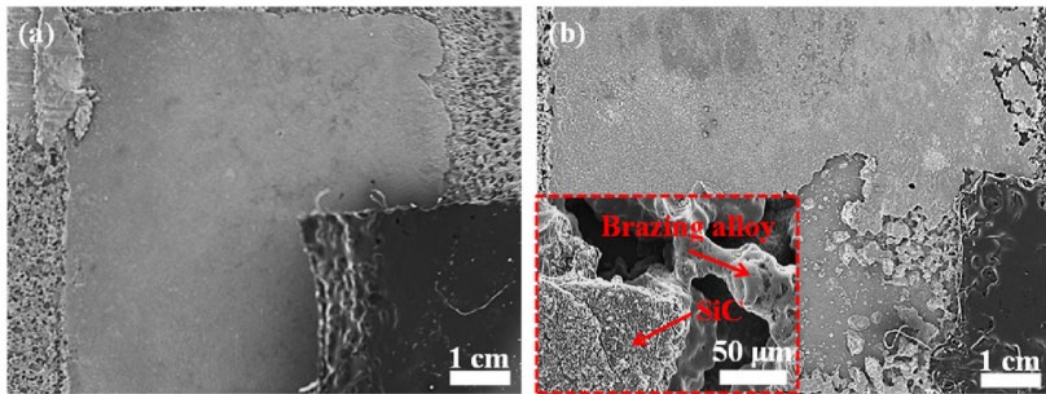


图 1-4 SiC-304SS 在不同温度(a) $1030\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1060\text{ }^\circ\text{C}$ (b) $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 钎焊 10 min 接头的断口显微组织^[38]

Song 等人^[39]采用石墨烯纳米片增强 AgCuTi 复合钎料钎焊 SiC 陶瓷与 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金。石墨烯纳米片与元素 Ti 一起阻止 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 中多种活性元素向 SiC 的强烈扩散, 从而避免了不利于接头性能的块状脆性化合物的形成。Ti 与石墨烯纳米片之间的原位反应生成弥散分布的 TiC 增强体, 不仅细化了接头组织, 而且缓解了 SiC/ $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 接头中存在的残余应力。 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ /液相线填料界面上的剧烈溶解和扩散导致在 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 基体附近形成层状富 Ti 层, 在 SiC 陶瓷附近形成了均匀连续的 TiC/Ti₂Ni 型化合物/Ag(Cu) 夹杂物反应层。细小的 TiC 颗粒和 Ti₂Ni 型化合物均匀分布在焊缝中, 增强了接头性能。

Wang 等人^[40]设计了一种由 Ti_5Si_3 颗粒增强的新型箔状(Cu)钎料, 用于 C_f/SiC 复合材料与 304 不锈钢的连接。结果表明, 在 Cu、Ti、Si 混合粉末电弧熔炼的过程中, Ti 和 Si 原子发生原位反应生成 Ti_5Si_3 增强体, 并通过 $\text{Ti} + \text{C}$ (碳纤维) $\rightarrow \text{TiC}$, $\text{Ti} + \text{SiC} \rightarrow \text{TiC} + \text{Si}$, $2\text{TiC} + \text{Si} + \text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2$, 生成了 Ti_3SiC_2 相, 从而使得接头反应层主要由 TiC、 Ti_5Si_3 和 Ti_3SiC_2 组成。以 Cu:Ti:Si=86.5:5:9.5(at.%) 为原料的箔复合填料不仅可以降低接头中的热应力, 还能与 C_f/SiC 复合材料发生适当的反应, 得到相应的接头剪切强度为 126.5 MPa。

Zhang 等人^[41]采用新型 $\text{Ti}_{45}\text{Co}_{45}\text{Nb}_{10}$ 钎料实现了 C_f/SiC 复合材料与 Nb-1Zr 合金的可靠钎焊。研究了钎焊温度（1270-1320 °C）和保温时间（5-30 min）对接头组织和力学性能的影响。结果表明，在 C_f/SiC 与填料界面处形成了连续的(Ti, Nb)C 反应层。在焊缝中观察到 TiCo 和 Nb(s, s)共晶组织，其中还分布着 CoNb_4Si 相。随着钎焊温度的升高或保温时间的延长，反应层变厚， CoNb_4Si 相增多。当钎焊温度为 1280 °C、保温时间为 10 min 时，接头的平均剪切强度达到 242 MPa。

1.2.3 扩散连接

扩散连接是指通过温度和压力的作用，使待焊接材料表面相互靠近，通过局部发生塑性变形或在连接界面产生瞬时液相，扩大接触面积，原子间相互扩散和渗透，从而实现可靠连接的一种连接方式^[42-45]。由于 C_f/SiC 复合材料脆性大，耐压性能差，不易在压力较大的条件下连接。因此，常采用 Ti、Mo、W 等中间层来进行扩散连接。

Wang 等人^[46]以 Ti/Ni/Ti 多层箔为中间层填料，通过借助部分瞬时液相扩散连接工艺，在真空条件下将 C/C 复合材料和 C_f/SiC 复合材料连接起来。与此同时，通过 X 射线衍射、扫描电镜、能谱分析等测试方法对连接接头的显微组织、剪切强度和形成机理进行研究。在接头部位除了残余的 Ni 箔与 Ni-Ti 层的界面处存在微孔外，其余界面均结合良好。室温下，接头的剪切强度为 44.7 ± 12.8 MPa。X 射线衍射结果表明，在断口上只观察到 C、 TiC_x 以及 Ni-Ti 金属间化合物的衍射峰，而没有发现 Si 的衍射峰。因此，可以推断断裂发生在邻近 C/C 复合材料侧的 TiC_x 层界面区域，并扩展到 C/C 复合材料中。

Wang 等人^[47]提出一种将 C_f/SiC 复合材料和金属连接起来的新式复合扩散钎焊方法，即将复合钎焊与瞬时液相连接相结合。将 TiZrCuNi 和 TiC_p 复合作为钎料，对 C_f/SiC 复合材料和 TC4 合金进行扩散钎焊连接。采用各种表征手段对接头的微观组织行为和机理进行了深入研究，发现 TiC 颗粒发生反应断裂现象。在连接过程中，Zr 原子在 TiC 颗粒周围聚集并与 TiC 颗粒反应，反应导致在 TiC_p 表面形成 $\text{Ti}(\text{Zr})\text{C}$ 化合物层。随着反应的进行， $\text{Ti}(\text{Zr})\text{C}$ 层从 TiC 上分裂成细颗粒，然后与残余 TiC 颗粒一起均匀地分布在连接层中。图 1-5 为不同连接温度和保温时间下，通过扩散钎焊连接的 (Ti-Zr-Cu-Ni) 和 16vol% TiC_p 复合填料的接头的背散射电子图像，其中用于复合填料的 TiC_p 的粒度为 600-800 目。

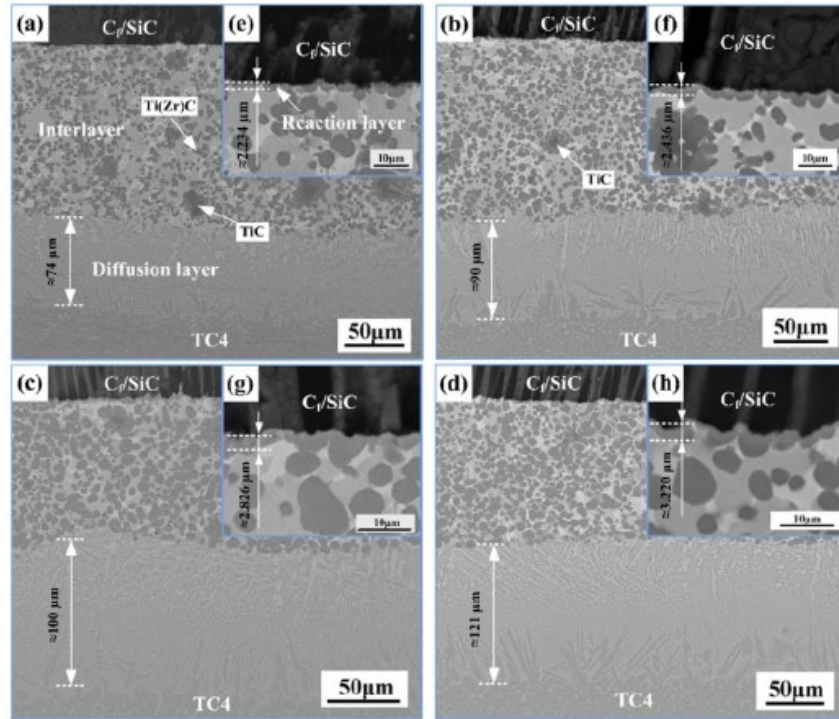


图 1-5 不同连接温度和保温时间下，TiZrCuNi 和 16vol%的 TiC_p 接头的微观结构：

(a) 910 °C，60 min；(b) 930 °C，60 min；(c) 930 °C，90 min；(d) 950 °C，120 min；

(e)、(f)、(g)、(h)分别是(a)、(b)、(c)和(d)中 C_f/SiC 界层的放大图像^[47]

Fan 等人^[48]将复合钎焊与瞬时液相连接 (Transient liquid phase bonding, TLP) 结合成复合扩散钎焊,并以 (Ti-Zr-Cu-Ni)和 16vol%TiC 为中间层钎料,在 930 °C、30-120 min 条件下对 C_f/SiC 复合材料与 Ti-6Al-4V 进行复合扩散钎焊。发现与 Ti-Zr-Cu-Ni 钎料钎焊的接头相比, (Ti-Zr-Cu-Ni) 和 16vol%TiC 钎料复合扩散钎焊的接头具有更高的抗剪强度,在 930 °C下保温 60 min 时达到最大值 214.9 MPa。此外,由于接头中成分的均匀化,接头的耐热性也得到了显著提高。在 930 °C下钎焊 120 min 后,接头的熔点提高到 1217 °C,比钎料合金的熔点高 300 °C左右。

Wang 等人^[49]以 Cu-15Ti 合金和碳作为粉末钎料,采用反应复合扩散钎焊方法实现了 C_f/SiC 复合材料与镀镍不锈钢的连接。发现连接层主要由 (Cu,Ni)_{ss} 基体, TiC 和残余的 C 颗粒组成。在 304 不锈钢表面上镀的镍具有抑制脆性 TiFe 化合物层形成的效果,并且镀镍中的 Ni 原子扩散到连接层中进一步提高接头耐热性。在 960 °C钎焊 100 min 时,接头的初熔温度为 1025 °C,比 Cu-15Ti 合金粉末的初熔温度高 130 °C左右。接头剪切强度 (177.8 MPa) 比 Cu-15Ti 活性钎料 (114.3 MPa) 提高了 55.6%。反应层的明场 TEM 图像和电子衍射图案如图 1-6 所示,可知灰色相为 TiC,浅色相为 Ti₅Si₃,深色相为 Ti₃SiC₂。

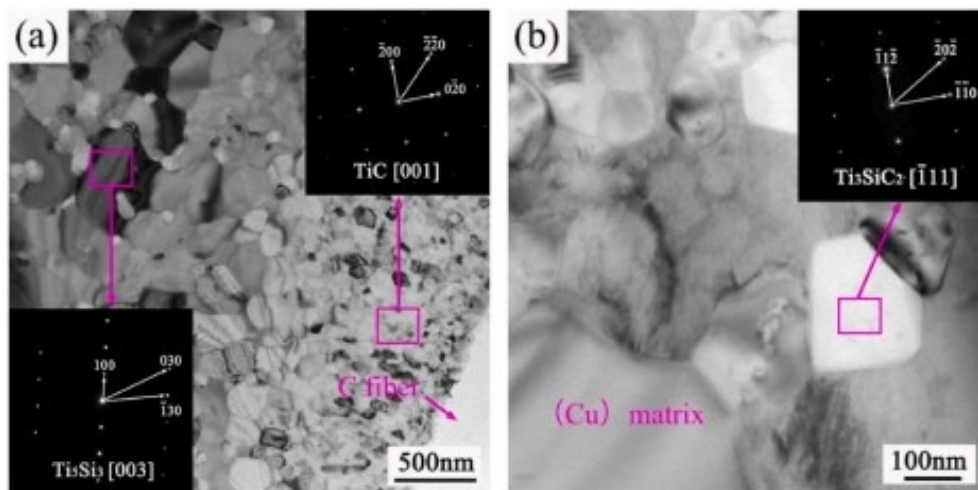


图 1-6 反应层的明场 TEM 图像和电子衍射图案：(a) TiC 和 Ti_5Si_3 (FIB 样品 1)；
(b) Ti_3SiC_2 (FIB 样品 2) [49]

1.2.4 玻璃陶瓷连接

玻璃陶瓷连接指的是使用特定的技术或工艺，将玻璃陶瓷材料与其他材料（如金属、塑料或另一种陶瓷）进行稳固结合的过程^[50-52]。这种连接旨在确保连接部位具有足够的强度、稳定性和耐久性，以满足实际应用的需求。玻璃陶瓷连接的方法多种多样，其中包括但不限于熔融连接、粘合连接、机械连接等。具体选择哪种连接方法取决于连接材料的性质、应用环境的条件以及所需的连接强度等因素。在玻璃陶瓷连接过程中，关键的因素包括连接面的处理、连接剂的选择、连接温度和压力的控制等。为了获得高质量的连接效果，研究者需要对这些因素进行精确控制和优化。

Fan 等人^[53]采用 Y-Al-Si-O 玻璃连接碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料 (SiC_f/SiC)。研究了 Y-Al-Si-O 玻璃的成分和不同工艺参数对 SiC_f/SiC 接头微观结构和性能的影响。研究结果显示，Y30 玻璃与 SiC_f/SiC 的润湿性良好，润湿角约为 9.84° 。图 1-7 为不同钎焊温度下 Y30 玻璃接头的微观结构，随着温度从 1300°C 升高到 1400°C ，Y30 玻璃钎焊接头的晶相逐渐减少，Y-Al-Si-O 玻璃相逐渐增加。在 1400°C 下用 Y30 玻璃钎焊的连接层只含有非晶相，接合层结构光滑无缺陷，有利于其气密性的增加。Y30 玻璃钎焊接头的剪切强度随着钎焊温度从 1300°C 升至 1400°C 而增加，在 1400°C 时剪切强度达到最大值。保温时间对 1400°C 时 Y30 玻璃钎焊接头剪切强度的影响基本不明显。

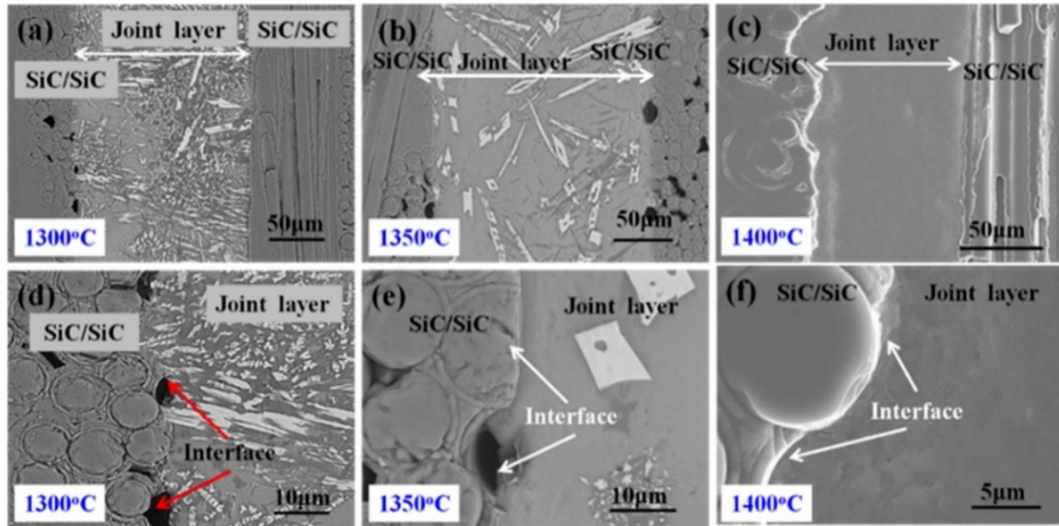


图 1-7 不同钎焊温度下 Y30 玻璃接头的微观结构: (a-c) 接头的背散射形貌;
(d-f) 连接界面的背散射形貌^[53]

1.2.5 MAX 相连接

MAX 相连接中的 MAX 相是一种由三元层状碳化物和氮化物按照通式 $M_{n+1}AX_n$ 组合而成的新型陶瓷材料^[54-56]。在这种组合中, M 代表过渡族元素, A 代表主族元素, X 是 C 或 N 元素。MAX 相兼具金属和陶瓷的性能, 具有出色的弹塑性、导电性、导热性、耐腐蚀性和较低的热膨胀系数。因此, MAX 相在金属材料 and 陶瓷材料连接接头方面有着广泛的应用。

Wu 等人^[57]采用真空无压钎焊技术实现了 SiC 陶瓷与 $TiSi_2$ 粉末的 MAX 连接。通过热力学和动力学分析, 详细阐述了 Ti_3SiC_2 的形成过程。在 1550 °C 保温 30 min 或 1600 °C 保温 15 min 时, 填料与 SiC 发生原位反应, 生成致密连续的 Ti_3SiC_2 (MAX) 相, 没有观察到其它相, 其中, Si 挥发是原位生成 Ti_3SiC_2 的关键。温度升高会缩短 MAX 相合成时间, 然而, 长时间的钎焊会导致接缝中心出现空隙。在 1550 °C 保温 30 min 时, 室温下的最大平均剪切强度为 127.15 MPa, 在 1600 °C 保温 15 min 时, 室温下的最大平均剪切强度为 118.15 MPa。

El Saeed MA 等人^[58]使用 Ti 箔和 Si 粉对碳化硅陶瓷进行无压连接, 生成 Ti_3SiC_2 相作为中间层。研究了 1450 °C-1550 °C 下接头的相组成和剪切强度, 其中接头截面的 SEM 图像如图 1-8 所示。结果表明, 在 1500 °C 下连接的 SiC 接头显示出 76.2 ± 19.5 MPa 的高剪切强度。TiC 相的存在对 Ti_3SiC_2 中间层微观结构的改善起到了重要作用, Ti_3SiC_2 中间层没有气孔, 致密性也得到了提高。

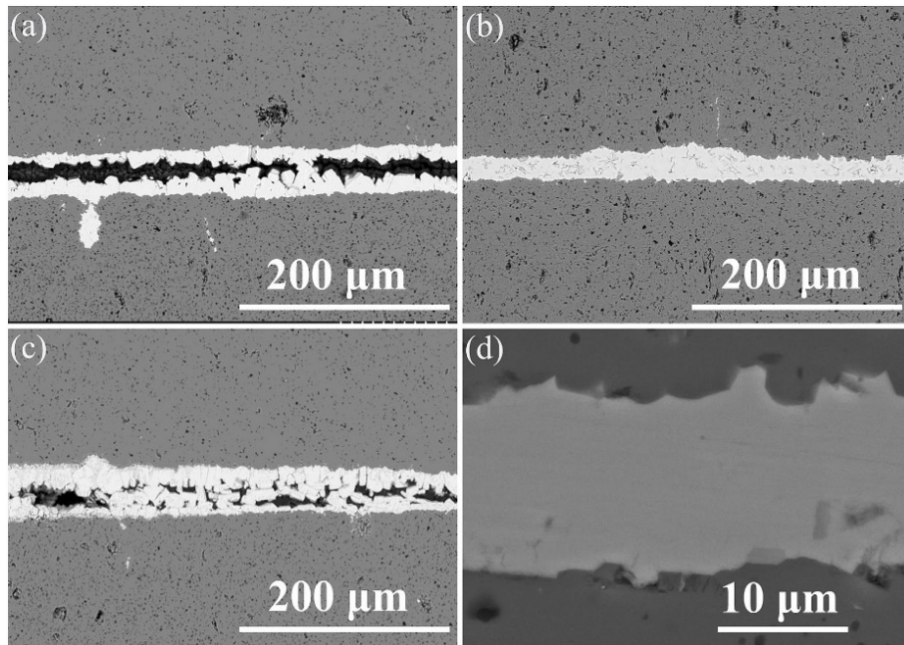


图 1-8 (a) 1450 °C、(b) 1500 °C和(c) 1550 °C下连接后的扫描电子显微图；
(d) 1500 °C下连接后中间层的高倍图像^[58]

1.3 电场辅助连接的研究现状

电场辅助连接技术是指在连接过程中，通过施加外部电场，加速物质传输和离子扩散，以实现多种材料连接的一项重要技术^[59-61]。其中，以放电等离子烧结技术为代表。SPS 是一种大电流、低电压和压力辅助的连接技术^[62-64]。其连接机制为在一定压力下，通入高能脉冲电流，通过电流产生的焦耳热来促进原子的扩散，并且电场本身对离子的自扩散也有促进作用，通过这两种方式的协同作用来实现材料的连接。与传统技术相比，SPS 因其具有能够在较低温度下快速实现材料的高效连接的优点被广泛应用于碳化硅陶瓷及其复合材料、氮化硅陶瓷的连接中^[65-67]。

Zhao 等人^[68]采用 SPS 技术，以 Ni-Ti-Nb 多层中间层为填料，成功地连接了带有 β -SiC 涂层的 C/SiC 复合材料，如图 1-9 所示。通过改变连接温度，发现在较低的连接温度下，接头中生成了 Ni-Si 化合物，石墨和(Ni, Ti, Nb)-Si-C 化合物。随着连接温度的升高，(Ni, Ti, Nb)-Si-C 化合物中的 Si 原子进一步扩散到 Nb 层形成 Nb-Si 化合物，扩散反应层出现分层现象，Nb-Si 化合物转变为 Ni+(Ti, Nb)C。当温度继续升高时，在反应层中出现了一些垂直的界面裂纹。该裂纹主要是由于 SPS 冷却过程中产生的热残余应力(TRS)造成的。在连接温度为 1400 °C、保温时

间 5 min 的条件下, C/SiC 接头获得最佳的剪切强度 (108 ± 5 MPa)。此时, 由于 SiC 的不均匀溶解行为, 形成了锯齿状的界面结构。这种界面结构大大提高了复合材料的界面结合强度, 导致裂纹沿着 C/SiC 复合材料内部扩展。

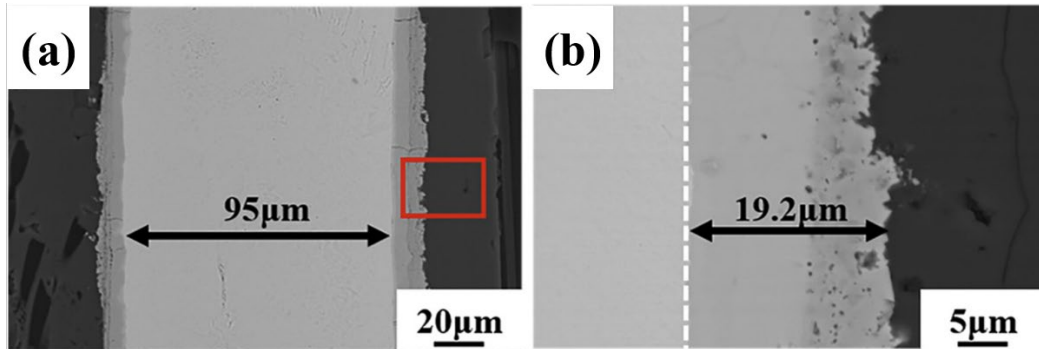


图 1-9 1400 °C 下, 连接 5 min 时接头的显微组织^[68]

Yang 等人^[69]先采用物理气相沉积法在 SiC 陶瓷表面制备不同厚度的 Ti 层, 再采用电场辅助烧结技术成功地连接了 SiC 陶瓷, 如图 1-10 所示。实验研究了 Ti-Si-C 三元体系的界面反应和相变过程。结果表明: 随着连接温度的升高, $1 \mu\text{m}$ Ti 层的相演化过程可确定为: $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti} + \text{TiC} \rightarrow \text{TiC} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{TiC} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_3\text{SiC}_2 \rightarrow \text{TiC} + \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 。在相同的连接工艺下, Ti 层的厚度决定了 Si 和 C 反应物在连接层中的浓度和分布, 并且在较短的连接过程中 (仅 5 min), Si 和 C 各自在 Ti 中间层中的扩散距离有显著差异。当中间层为 100 nm Ti 涂层时, 接头层中的 C 浓度迅速饱和, 有利于 TiC 相和 Ti_3SiC_2 相的形成。由于界面中生成连续致密的 TiC, 导致对接头力学性能有不利影响的硬脆相 Ti_5Si_3 的量大大减少。当 Ti 夹层足够厚时, Ti_5Si_3 相往往会与 TiC 相和 Ti_3SiC_2 相共存于中间层中。当 Ti 层厚度为 $1 \mu\text{m}$ 时, 在 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的得到的接头抗弯强度最大, 为 176.6 MPa 。

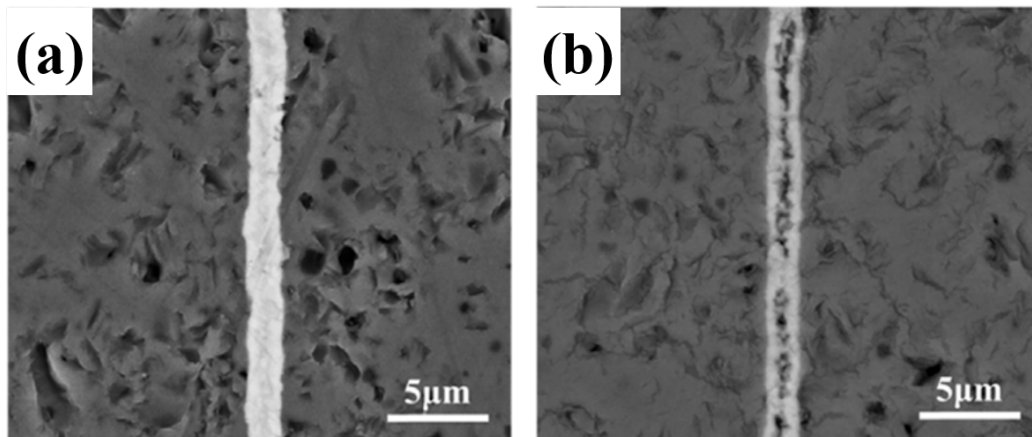


图 1-10 在 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下使用 $1 \mu\text{m}$ Ti 涂层连接形成的 SiC 接头的扫描电子显微图:

(a) 整个接头; (b) 腐蚀后的接头^[69]

1.4 高熵合金填料的研究现状

高熵合金是一种新型的多主元合金，通常含有多个主元元素。高熵合金自身的高熵效应、严重晶格畸变效应、迟滞扩散效应、鸡尾酒效应使其具有超出传统合金的超高温性能、高强韧性、优异的耐磨性以及高耐蚀性^[70-77]。因此，高熵合金被认为是连接高温结构材料的理想材料。

Zhao 等人^[78]采用 CoFeNiCrCu 高熵合金钎料对 SiC_f/SiC 和 GH536 进行了钎焊。通过扫描电镜、透射电镜和剪切强度测试等方法对接头的界面组织、钎焊机理和力学性能进行了研究。研究表明，钎焊初期界面反应以活性元素为主。由于填料的高熵混合效应，中间层的相结构没有发生变化。因此，在钎焊接头处可以观察到 CMC/Cr₂₃C₆/Ni₂Si/FeSi/MoNiSi/Cr₄Fe₄NiC₄/FCC/Ni(s,s)/GH536 的典型组织，如图 1-11 所示。可以看出钎料在母材和钎料之间的界面上提供了良好的润湿和冶金结合，并且没有观察到明显的缺陷(孔隙和裂纹)。同时由于 CoFeCrNiCu 钎料的高熵效应，焊缝中产生了无序固溶体，使得接头的力学性能得到了很大提高。

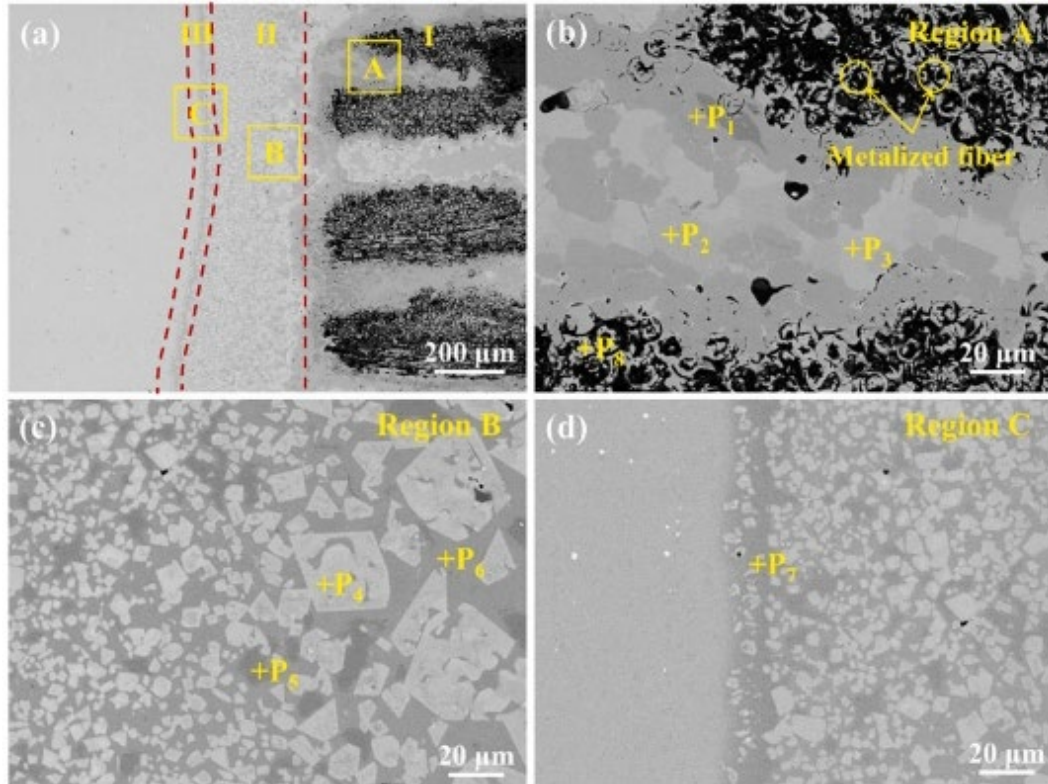


图 1-11 1160 °C 下，保温 60 min 的 SiC_f/SiC/GH536 钎焊接头的显微组织：(a) BSE 图像；

(b) A 区放大图像；(c) B 区放大图像；(d) C 区放大图像^[78]

Li 等人^[79]采用 NiPdPtAu-Cr 钎料, 在 Mo 中间层的辅助下, 实现了 C_f/SiC 复合材料与 GH783 高温合金的连接。在 1200 °C 钎焊 10 min 的条件下, 当 Mo 中间层厚度为 0.5 mm 时, 接头室温强度达到最大值 98.5 MPa, 在 800 °C 和 900 °C 钎焊时, 接头强度分别达到 123.8 MPa 和 133.0 MPa。高温下接头强度高的主要原因是在接头中形成了难熔的 Mo-Ni-Si 三元化合物。另一方面, 残余的 Mo 中间层作为硬质缓冲层, 可以有效地释放接头内部的残余热应力。厚度为 0.5 mm 的 Mo 中间层参与形成的 C_f/SiC-Mo-GH783 接头的显微组织如图 1-12 所示。

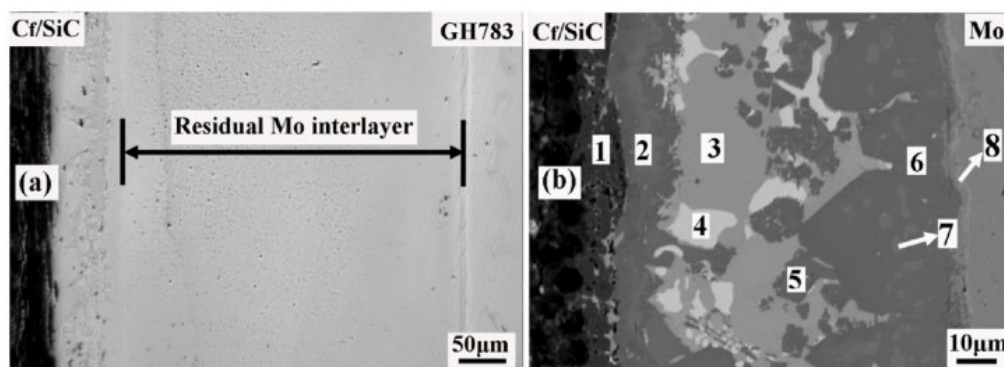


图 1-12 (a) C_f/SiC-Mo(0.5 mm)-GH783 接头的总体显微组织; (b) C_f/SiC 与 Mo 之间的界面的放大显微组织^[79]

Lin 等人^[80]采用 Nb_{0.74}CoCrFeNi₂ 共晶高熵合金钎料对 SiC 和 Mo 进行钎焊。研究了不同钎焊温度下接头的显微组织和力学性能, 发现随着温度的升高, 钎焊接头处形成层状组织, 共晶组织逐渐消失。由于热膨胀系数和相之间的晶格失配的差异, MoNi 相含量的增加可以提高接头强度。接头在 1300 °C 时的最大剪切强度为 62 MPa。实验发现脆性断裂主要发生在 Cr_{0.46}Mo_{0.4}Si_{0.14} 相中, 根据有限元分析结果, 这是由于 Cr_{0.46}Mo_{0.4}Si_{0.14} 相的存在会导致残余应力的集中, 从而导致接头断裂。图 1-13 显示了 SiC/Nb_{0.74}CoCrFeNi₂/Mo 接头在 1300 °C 下钎焊 15 min 后的显微组织, 可以看出在接头处有明显的层状组织生成。

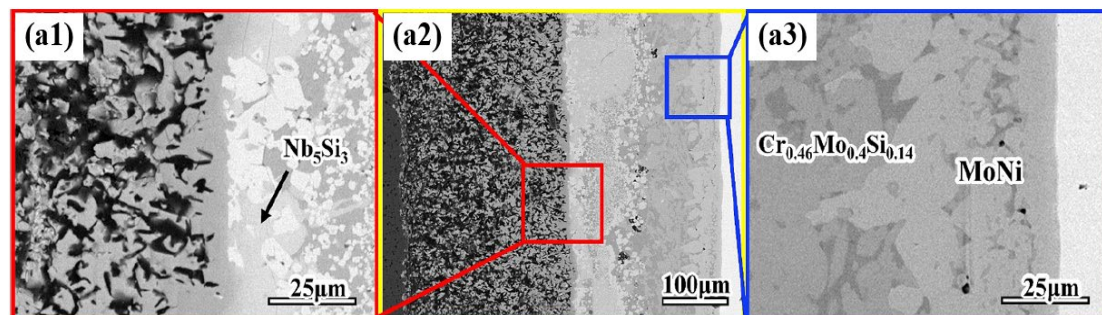


图 1-13 SiC/Nb_{0.74}CoCrFeNi₂/Mo 接头在 1300 °C 下钎焊 15 min 后的显微组织^[80]

1.5 本课题主要研究内容

针对 C_f/SiC 复合材料连接强度低、连接时间长等问题, 本文拟采用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金作为填料, 并借助放电等离子烧结技术来实现 C_f/SiC 复合材料的快速、牢固连接。研究保温时间和 Ti 元素的添加对接头微观组织和力学性能的影响, 揭示接头的形成机理, 主要研究内容如下:

(1) 采用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金填料连接 C_f/SiC 复合材料, 对接头典型微观组织进行分析。研究保温时间对接头微观组织演变和力学性能的影响, 揭示电场辅助下共晶高熵合金连接 C_f/SiC 复合材料接头的形成机理。

(2) 基于对材料表面改性和界面组织调控的思想, 采用磁控溅射法在 C_f/SiC 复合材料表面镀一层 Ti 膜, 继续使用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金填料连接镀 Ti 膜的 C_f/SiC 复合材料, 分析接头的典型微观组织, 研究不同保温时间对接头组织和性能的影响。

(3) 在上述研究的基础上, 为了提高接头强度, 在填料两侧添加 50 μm 厚度的 Ti 箔以组成 Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti 复合中间层来连接 C_f/SiC 复合材料。对接头典型微观组织进行表征, 研究不同保温时间下接头的微观组织和力学性能变化, 阐述接头的形成机理。

第 2 章 试验材料、设备及方法

2.1 试验材料

本文所用的 C_f/SiC 复合材料（其中 C_f 的体积分数为 10%）采用宁波晨鑫维克工业科技有限公司生产的真空双向热压炉热压烧结制备而成。使用上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产的超细碳化硅粉（纯度 99%，粒径 $0.5\sim0.7\ \mu m$ ）和短切碳纤维（T800，长度 2 mm）为原料，用湿式球磨法制备 C_f/SiC 复合材料浆料，然后将浆料倒入旋转蒸发器的蒸馏瓶内，水浴锅加热至 $65\ ^\circ C$ ，蒸馏 C_f/SiC 粉体内残留的无水乙醇，再将蒸馏瓶内的粉体倒入天然玛瑙研钵，手动研磨至 C_f/SiC 复合材料粉体粒径均匀。热压烧结制备 C_f/SiC 复合材料块体，体积为 $\Phi 30\ mm \times 5\ mm$ ，烧结温度为 $1850\ ^\circ C$ ，机械压力为 30 MPa，保温时间为 1 h。 C_f/SiC 复合材料的微观形貌如图 2-1a 所示，结合图 2-1c 的 XRD 结果可知， C_f/SiC 复合材料由 $\alpha-SiC$ 和 $\beta-SiC$ 两相组成。

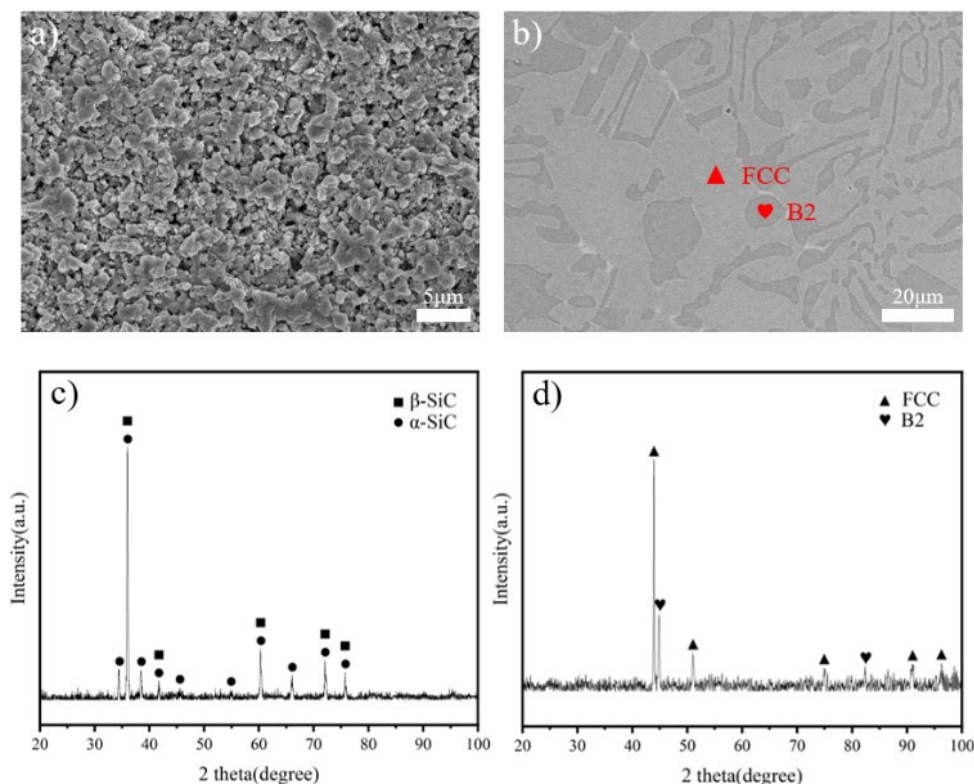


图 2-1 (a, c) C_f/SiC 的 SEM 和 XRD 表征；(b, d) $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 合金的 SEM 和 XRD 表征

试验所用的填料为 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金，由北京研邦新材料科技有限公司提供，纯度为 99.99%，其化学成分如表 2-1 所示。图 2-1b 显示了由白色区域和黑色区域组成的片状共晶微观组织。结合图 2-1d 的 XRD 结果，可以确定白色区域为富含 Fe、Co 和 Cr 元素的 FCC 相，黑色区域为富含 Al 和 Ni 元素的 B2 相。为了达到合适的填料厚度，先将 AlCoCrFeNi_{2.1} 合金切成 0.5 mm 厚度的箔片，然后用 400 目-2000 目的 SiC 砂纸依次打磨抛光至 200 μm。

表 2-1 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金中不同元素的含量(at.%)

元素	Al	Co	Cr	Fe	Ni
含量	16.39	16.39	16.39	16.39	34.44

2.2 试验设备及工艺

2.2.1 电场辅助连接设备和工艺

电场辅助连接设备采用上海晨华科技股份有限公司生产的 SPS-20T-10 型第四代放电等离子烧结炉，其外观如图 2-2 所示。该设备由炉体、真空系统、压力系统、测温系统、脉冲直流电源和控制系统组成。该设备最大施加压力可达 196 kN, 额定功率为 100 kW, 最高升温速率可达 950 °C/min, 最大烧结温度为 2300 °C, 极限真空度≤6.67×10⁻³ Pa。



图 2-2 放电等离子烧结炉

将清洗好风干后的 C_f/SiC 复合材料块体与 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 箔片装配成如图 2-3a 所示的三明治结构，装入高压石墨模具。然后，将石墨模具放入放电等离子烧结炉中。根据 Li 等人^[81]的研究， $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 共晶高熵合金熔点约为 $1361\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。然而，由于 SPS 升温速率较快、热电偶存在滞后性^[82]，往往会导致连接温度达不到设定值。因此，需要设定较高的连接温度以确保填料熔化。因此连接温度设为 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温时间为 2 min、4 min、7 min 和 10 min。图 2-3b 展示了详细的连接工艺过程。首先加热至程序起始温度 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下加热至 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，分别保温不同的保温时间，连接过程中始终保持 30 MPa 的机械压力。最后，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再以 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降温至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后，随炉冷却。

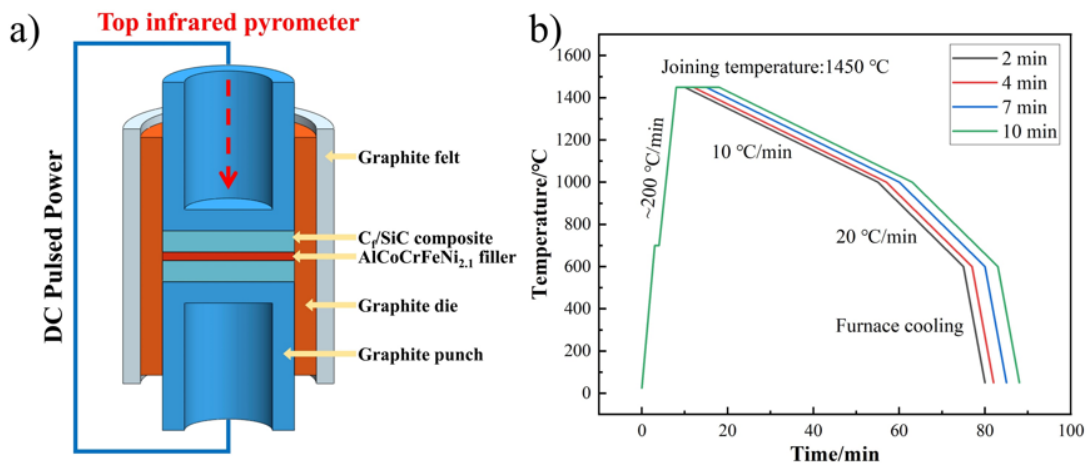


图 2-3 样品装配示意图和连接工艺

2.2.2 磁控溅射镀膜设备和工艺

复合材料表面金属化镀膜使用的设备是鹏城半导体技术（深圳）有限公司生产的多功能磁控溅射仪，实物图见图 2-4。该设备的极限真空度为 $6 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ ，设备包含 1 个直流磁控溅射靶和 1 个交流磁控溅射靶，可以在真空环境下溅射多层薄膜。本文采用了单层镀膜的方法在 C_f/SiC 材料表面沉积 Ti 膜。

在磁控溅射镀膜之前，将 $\Phi 30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 C_f/SiC 试样采用 2000 目的金刚石磨片打磨使表面平整，依次使用粒度为 2.5 和 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏以及 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石悬浮液进行抛光处理，直至待焊接面光亮如镜面。将抛光处理后的 C_f/SiC 试样放入装有无水乙醇的烧杯中超声清洗 15 min，然后取出用吹风机吹干，用高温胶粘贴在基片架上，然后关闭腔门抽真空至所需真空度，同时基片架加热

至 200 °C，待温度稳定后，通入 Ar 气至工作气压 2~5 Pa，最后通过交流射频靶对 C_f/SiC 复合材料表面镀 Ti 膜，溅射功率为 200 W，溅射时长为 2 h。



图 2-4 多功能磁控溅射仪

2.3 接头表征及性能测试

2.3.1 扫描电镜观察

扫描电子显微镜（Scanning electron microscope, SEM）是一种介于透射电子显微镜和光学显微镜之间的观察手段，利用聚焦的高能电子束扫描样品表面，通过电子与物质间的相互作用激发各种物理信息，进而对这些信息进行收集、放大和再成像，以达到对物质微观形貌进行表征的目的。本课题采用 SEM 仪器型号为日立 SU8010 冷场发射扫描电子显微镜，利用二次电子及背散射模式对 C_f/SiC 接头的组织形貌进行观察和分析，实物图如图 2-5 所示。并且在剪切试验后，通过 SEM 对接头断口形貌进行表征，以揭示接头的断裂机理和方式。本实验所选用的工作电压为 10 kV，样品与探头的工作距离约为 8 mm。能谱仪（Energy dispersive spectrometer, EDS）用于分析接头表面的元素分布情况。使用 EDS 对连接层进行相应的能谱分析，对接头进行面扫描可以显著观察到连接界面的元素扩散分布情况，点扫描可以直观地分析连接界面的物相组成。



图 2-5 扫描电子显微镜仪器图

2.3.2 XRD 分析

X 射线衍射 (X-ray diffractometer, XRD) 是研究晶体物质和某些非晶态物质微观结构的有效方法, 主要用于物相分析、晶体结构分析和材料织构分析。

本课题采用图 2-6 所示的 Rigaku D/MAX Rapid II 型 (Tokyo, Japan) 微区 XRD 对焊缝进行物相分析。采用的 XRD 设备参数如下: X 射线源是来自 Cu K α 辐射 ($\lambda=0.154056$ nm) 点光源, 工作功率为 5.4 kW。衍射光束直径为 100 μm , 2 θ 角扫描范围为 20°~80°, 扫描速度为 2°/min。检测完成后使用 jade6.5 软件对所得数据进行分析。

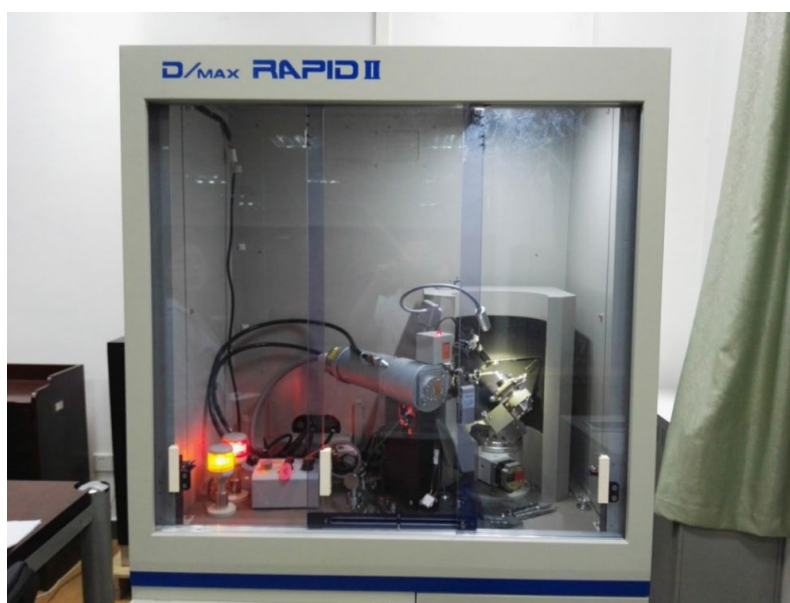


图 2-6 X 射线衍射仪

2.3.3 透射电镜分析

本课题中，透射电镜样品是由 Thermo Scientific Scios 2 DualBeam 型聚焦离子束系统（Focused ion beam, FIB）制备，该设备加速电压为 500 V-30 kV、束流强度为 1.5 pA-65 nA。制备完成的透射电镜样品再采用 FEI Tecnai F30 场发射透射电子显微镜（Transmission electron microscopy, TEM）进行观察，实物图如图 2-7 所示。

为了进一步研究接头的微观形貌和物相组成，采用透射电子显微镜结合选区电子衍射（Selected area electron diffraction, SAED）观察和标定接头界面中的特征反应产物。通过选取合适的区域进行标定以获得对应的物相的晶体结构信息。



图 2-7 场发射透射电子显微镜和聚焦离子束设备

2.3.4 抗剪强度测试

测试前用 STX-202A 型金刚石线切割机将样品切割成 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 的剪切试样。本课题采用 WDW-50 型微机控制电子万能试验机对接头进行室温剪切试验。将切割好的连接试样打磨、抛光处理后，置于事先准备好的剪切装置中，如图 2-8 所示，进行剪切试验。本实验中抗剪强度的值是在相同填料下连接的样品中取每次加载应力中的最大值进行计算，为保证实验数据的准确性，我们的最终结果是通过计算 3 次测量后的平均值获得的。

接头抗剪强度计算公式为

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (2-1)$$

式中 τ ——室温抗剪强度/MPa; F ——试样断裂时的最大载荷/N; S ——试样的横截面积/mm²

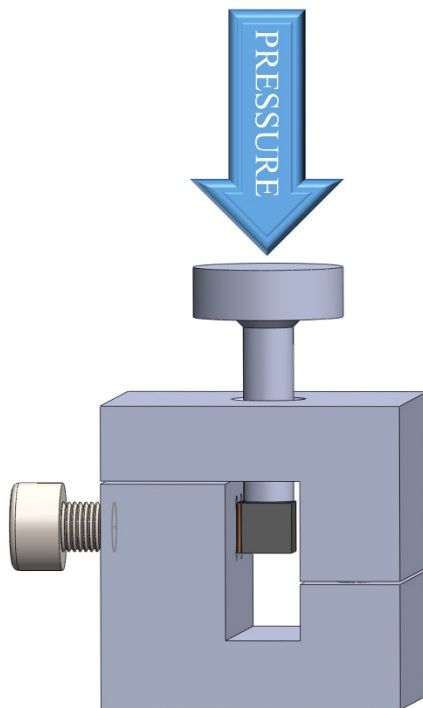


图 2-8 抗剪强度测试示意图

第3章 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金连接 C_f/SiC 复合材料接头组织及性能研究

3.1 引言

AlCoCrFeNi_{2.1} 合金作为一种典型的具有 FCC/B2 两相片层结构的共晶高熵合金，具有优异的高温性能及强韧性^[83-85]。其中，B2 型结构具有较低的热膨胀系数（CTE）和较高的杨氏模量（Young's modulus）^[86]，这将减小 C_f/SiC 复合材料与填料之间的 CTE 差异，从而提高连接的稳定性和可靠性。放电等离子烧结是一种低电压、直流脉冲电流激活和压力辅助的连接技术。脉冲电场的存在，有助于加速原子扩散和促进连接界面微观组织均匀化。因此，本章采用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金作为填料，借助放电等离子烧结技术来实现 C_f/SiC 复合材料的连接，对接头典型微观组织进行表征，研究保温时间对接头微观组织演变和力学性能的影响，揭示电场辅助下 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金连接 C_f/SiC 复合材料接头的形成机理。

3.2 C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC 接头的典型微观组织分析

图 3-1 展示了在 1450 °C 保温 10 min 时 C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC 接头的微观组织和 EDS 面扫描元素分布图。如图 3-1a 所示，使用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金填料成功实现了 C_f/SiC 复合材料的连接。接头厚度约为 150 μm，在 C_f/SiC 复合材料与填料界面存在明显的扩散过渡层。根据界面组织形态的差异，可以将接头初步划分为两个区域（I 区和 II 区）。I 区为接头中部的连续金属中间层，而 II 区则是 AlCoCrFeNi_{2.1} 填料与 C_f/SiC 复合材料之间元素扩散的过渡层。从图 3-1（b-h）可以看出，Co、Cr、Fe 等元素主要富集在 I 区，同时少量的 Al 元素富集在 I 区和 II 区的边界上。在 II 区中，Co、Fe、Ni、C 等元素均匀分布，且含有少量的 Si、Al 和 Cr。因此，II 区实际上是大量的富 C 相和金属相的混合物，这表明 C_f/SiC 复合材料在放电等离子烧结连接期间与共晶高熵合金填料发生剧烈反应。

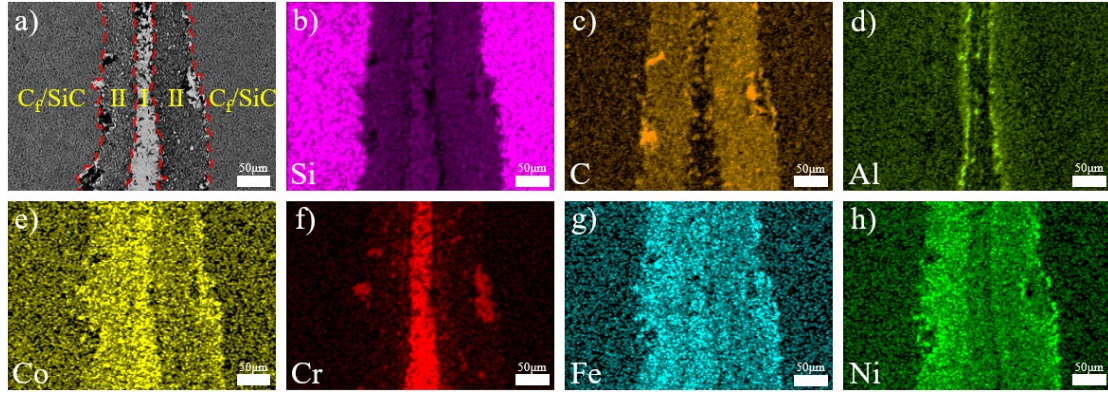


图 3-1 在 1450 °C保温 10 min 时 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头的 SEM 和 EDS 图：

(a) 接头整体形貌；(b-h) 相应的 EDS 元素分布图

图 3-2 为在 1450 °C保温 10 min 下连接的 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头的典型微观组织，其中图 3-2a 为接头的整体形貌。接头主要由 I 区厚约 30 μm 的连续金属中间层和 II 区厚约 60 μm 的扩散过渡层组成。由于高温高压连接环境下界面元素的相互扩散，在 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头中形成了两个对称的扩散过渡层。为了深入分析接头的物相组成，对接头界面进行了放大观察，如图 3-2b 所示。I 区主要由灰色相 A 组成。另外，根据图 3-1d 中 Al 元素的分布，可以发现在 I 区和 II 区之间的界面上形成了富 Al 相（B 相）。在 II 区中发现了三种混合相，分别标记为 C、D 和 E。为了确定接头的相组成，表 3-1 列出了图 3-2b 中 A-E 相的化学组成。灰色相 A 主要由来自共晶高熵合金填料中的 Co、Cr、Fe 和 Ni 元素组成，推测为高熵合金的 FCC 相（HEAF 相）。B 相的主要元素为 Al 和 C，推断为 Al_4C_3 相。根据 Al-C 二元相图，如图 3-3 所示， Al_4C_3 是 Al-C 体系中唯一稳定的化合物^[87, 88]。C 相来自于扩散过渡层，其中 Co、Cr、Fe、Ni 的摩尔比约为 1:1:1:1，推断 C 相为 HEAF 相。黑色相 D 的碳含量高达 94.79%，推断为富 C 相。岛状化合物 E 主要含有 Cr 和 Si 元素，比例约为 1:2，可能是 $CrSi_2$ 相。

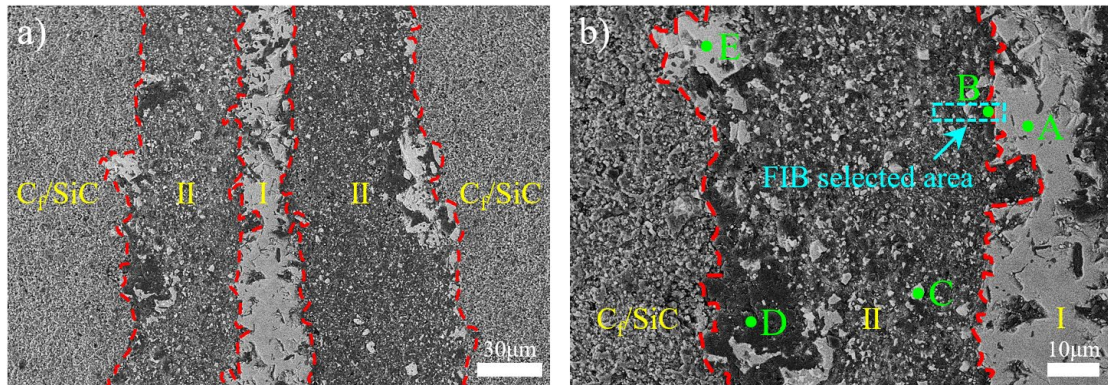


图 3-2 1450 °C保温 10 min 时 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头的典型微观组织及界面放大图

表 3-1 图 3-2b 中各点的 EDS 分析结果(at.%)

点	C	Si	Al	Co	Cr	Fe	Ni	可能的相
A	-	28.83	0.84	6.69	52.78	5.52	5.34	FCC(HEAF)
B	22.9	5.52	56.64	1.76	9.38	1.56	2.24	Al_4C_3
C	-	33.69	1.63	9.58	38.27	8.65	8.18	FCC(HEAF)
D	94.79	2.98	0.10	0.39	0.58	0.46	0.70	C
E	-	58.39	10.47	1.88	24.43	0.94	3.89	$CrSi_2$

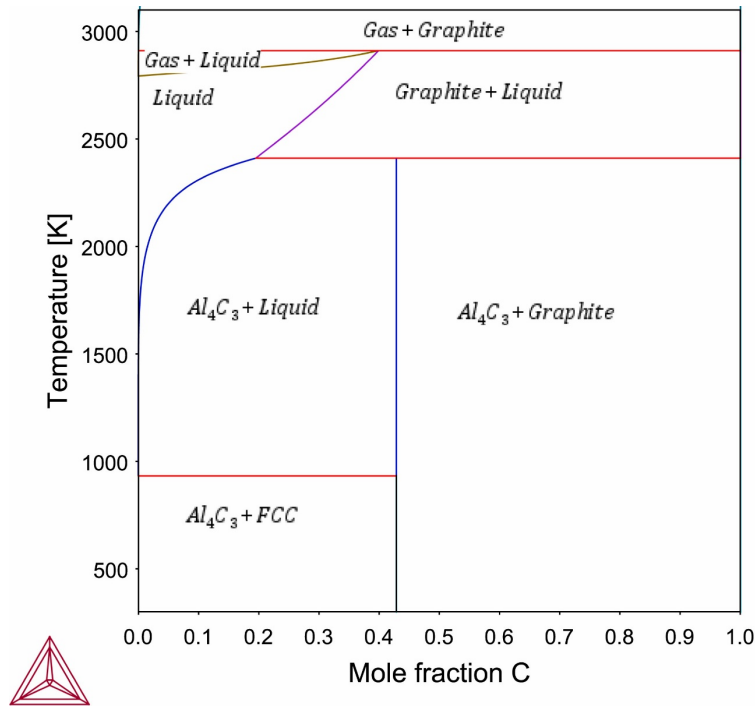


图 3-3 Al-C 二元相图^[87]

为了获得更详细的 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}$ 界面信息，并进一步确认接头中的相组成，选取了图 3-2b 所示区域进行 TEM 分析。图 3-4a 显示了微米尺度下 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}$ 界面的高角度环形暗场（HAADF）图像，其中主要相 α - δ 被清晰识别。相应的选区电子衍射（SAED）图谱如图 3-4（i-l）所示。其中，图 3-4i 和图 3-4j 中的斑点分别被确定为来自 HEAF 相 $[\bar{1}11]$ 和 Al_4C_3 相 $[120]$ 晶带轴的衍射结果。类似地，II区中的块状化合物（ γ 相）也被 SAED 图谱鉴定为 HEAF 相，如图 3-4k 所示。此外，图 3-4l 所示的非晶态 SAED 图案也证实了富 C 相的存在。图 3-4（b-h）分别显示了 Si、C、Al、Co、Cr、Fe 和 Ni 的元素分布。结果表明，由 HEAF 相组成的I区有效地实现了 C_f/SiC 复合材料的连接。根据上述分析，可以确定接头中的主要相为 HEAF、 Al_4C_3 、 $CrSi_2$ 和富 C 相。

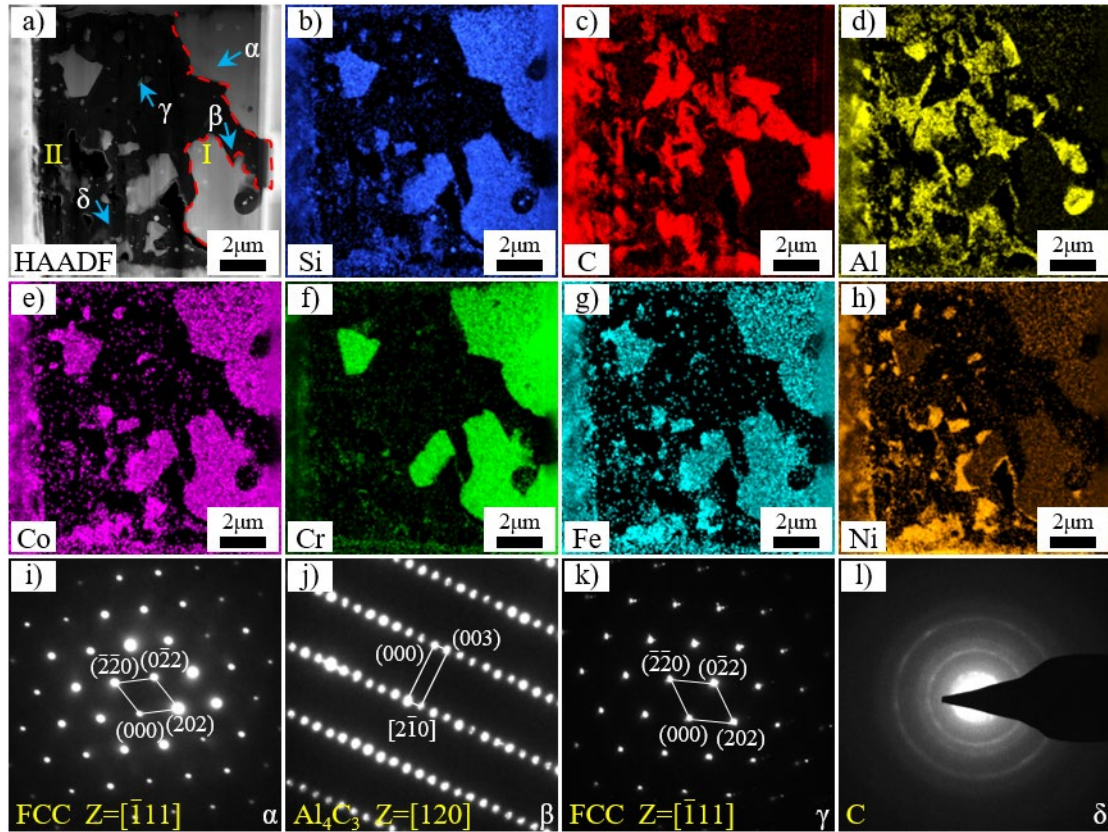


图 3-4 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接 C_f/SiC 接头的 TEM 结果: (a) 连接界面的 HAADF 图像;

(b-h) Si、C、Al、Co、Cr、Fe 和 Ni 的元素分布; (i-l) 相应的 SAED 图案

3.3 保温时间对 C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC 接头微观组织的影响

图 3-5 显示了在 1450 °C 不同保温时间下获得的 C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC 接头的微观组织。可以发现保温时间对接头微观组织影响极大。虽然在不同保温时间下获得的接头中都发现了两个明显的特征区域,但随着保温时间的延长,接头的物相组成和微观结构均发生了显著变化。如图 3-5a 所示,当保温时间为 2 min 时,接头中心的金属中间层由 FCC、Al₈Cr₅ 和 CrSi₂ 相组成,扩散过渡层厚度约为 20 μm。此外,在 C_f/SiC 复合材料与扩散过渡层之间的界面上存在许多的 Ni-Si 和 Fe-Si 化合物。这是由于保温时间过短,界面元素扩散不充分,导致熔融的共晶高熵合金填料润湿母材表面时,含量较多的 Ni 和 Fe 元素率先与 C_f/SiC 复合材料发生反应,生成 Ni-Si 和 Fe-Si 化合物。当保温时间增加到 4 min 时(图 3-5b),接头的微观组织趋于均匀化,扩散过渡层厚度增加至 35 μm。值得注意的是,随着保温时间的延长,II 区中出现了 CrSi₂ 相,而 C_f/SiC 复合材料边界上的 Ni-Si 和 Fe-Si 化合物数量则明显减少。这主要是因为相对较长的保温时间下,共晶

高熵合金填料中的 Cr 原子扩散到 C_f/SiC 母材中, 并与 Si 原子反应生成 $CrSi_2$ 相。此外, 由于高熵合金的高熵效应, 扩散进入扩散过渡层中的 Co、Fe 和 Ni 元素更倾向于形成固溶体, 而不是金属间化合物^[89]。当保温时间延长至 7 min 时, 接头金属中间层的物相组成仍保持不变, 扩散过渡层厚度进一步增加, 达到 40 μm 。同时, C_f/SiC 复合材料与扩散过渡层边界上的 Ni-Si 和 Fe-Si 化合物完全消失, 取而代之的是 Cr-Si 化合物, 如图 3-5c 所示。这表明, 在较长的保温时间下, 元素的扩散和反应更为充分, 活性元素 Cr 能够与 C_f/SiC 复合材料接触, 并在界面反应生成 $CrSi_2$ 相。此外, 由于高熵合金的迟滞扩散效应^[90], 少量的 FCC 相在扩散过渡层中析出。当保温时间为 10 min 时, 扩散过渡层厚度增加至 60 μm , 接头的微观组织也发生了明显变化, 如图 3-5d 所示。金属中间层完全转变为 FCC 结构, 这是由于保温时间较长, 共晶高熵合金填料中的 Al 原子完全渗透到扩散过渡层中。根据 Zhang 等人^[91]的研究, 随着共晶高熵合金中 Al 元素含量的减少, 共晶高熵合金会转变为单一的 FCC 结构。同时, 由于共晶高熵合金中元素的扩散速率 $Cr > Fe > Co > Ni > Al$ ^[92], Cr 和 Al 元素分别具有最快和最慢的扩散速率。因此, 在 II 区/I 区界面生成了金属间化合物 Al_4Cr_3 , 而 $CrSi_2$ 相则出现在 C_f/SiC /II 区界面。图 3-6 为在 1450 $^{\circ}C$ 不同保温时间下获得的 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头的微区 XRD 分析结果, 进一步证实了上述变化。

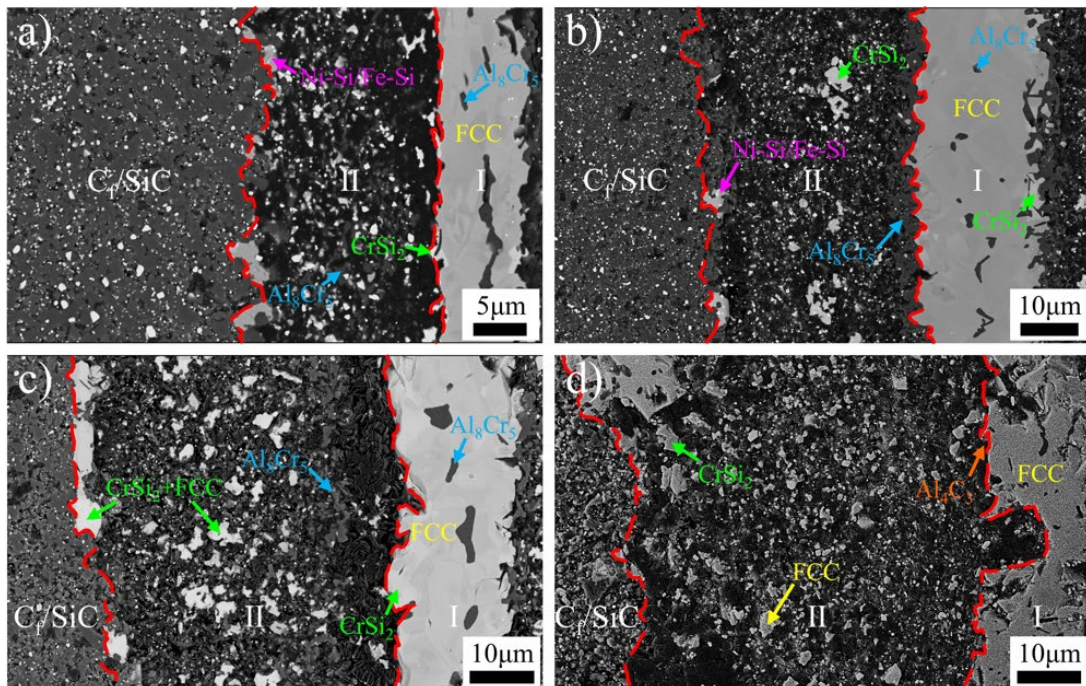
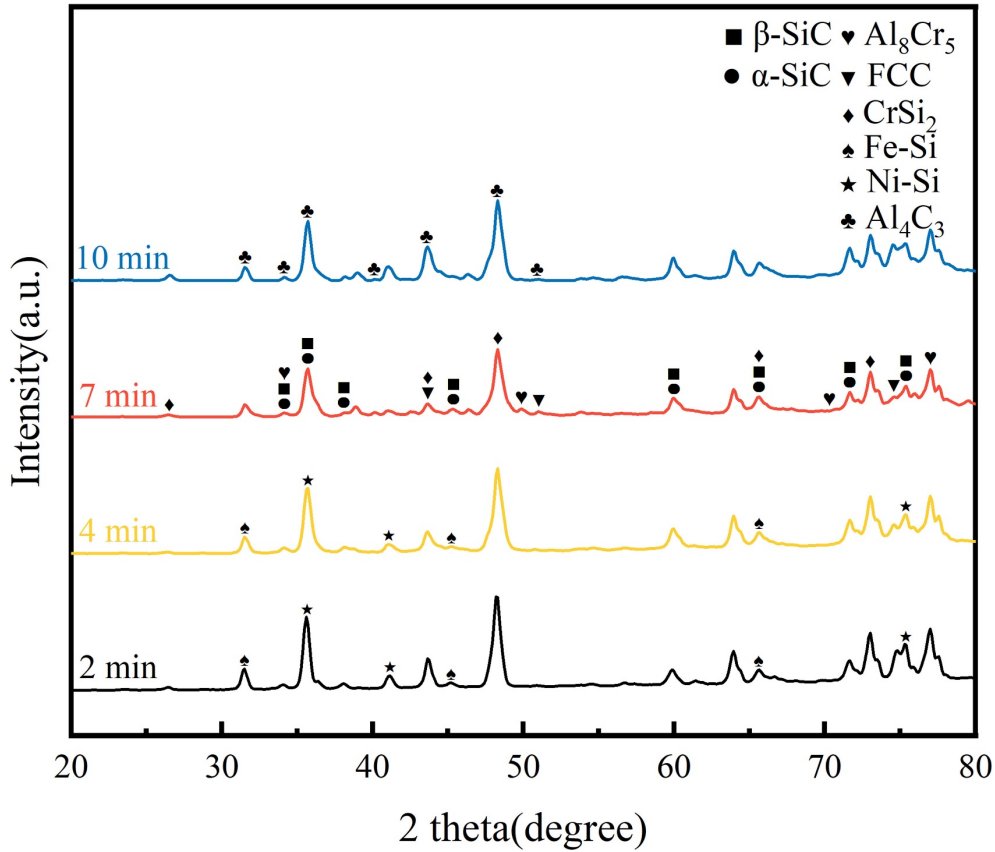


图 3-5 1450 $^{\circ}C$ 不同保温时间下 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头的微观组织:

(a) 2 min; (b) 4 min; (c) 7 min; (d) 10 min


 图 3-6 1450 °C 不同保温时间下获得的 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头的微区 XRD 图谱

3.4 保温时间对 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头力学性能的影响

图 3-7 所示为在 1450 °C 不同保温时间下 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头的抗剪强度。可以看出，随着保温时间的延长，接头的抗剪强度先增大后减小。当保温时间为 7 min 时，接头的平均抗剪强度达到最大值 23.9 MPa。这是因为当保温时间较短时，界面元素扩散不充分，在 C_f/SiC 复合材料与扩散过渡层之间的界面上生成了大量的 Ni-Si 和 Fe-Si 化合物。Zhao 等人^[93]研究表明，Ni-Si 和 Fe-Si 化合物都是脆性相，会对接头的力学性能产生不利影响。因此，当保温时间为 2 min 时，接头的抗剪强度较低，约为 15.7 MPa。随着保温时间的增加，反应不断进行，Ni-Si 和 Fe-Si 等脆性化合物逐渐减少。当保温时间达到 4 min 时，接头的抗剪强度提升至 21 MPa。当保温时间进一步延长至 7 min 时，接头金属中间层的物相组成保持不变，而 C_f/SiC 复合材料边界上的 Ni-Si 和 Fe-Si 化合物则完全消失。此外，研究表明，扩散过渡层的厚度对接头的力学性能具有重要影响^[94]。此时，扩散过渡层厚度约为 40 μm ，与 4 min 情况下相比，增加不大。因此，保

温时间为 7 min 时, 接头的抗剪强度达到最大值。当保温时间延长至 10 min 时, Al 元素和 C 元素在 II 区/Ⅰ区的界面上反应生成了 Al_4C_3 相。尽管有研究表明, Al_4C_3 相的形成有利于提高金属填料与 C_f/SiC 复合材料界面的润湿性^[95], 但 Al_4C_3 是一种脆性相, 会严重影响接头的力学性能。同时, 接头的扩散过渡层厚度增加至 60 μm , 其主要是由富 C 相和少量金属相组成的混合结构, 具有较大脆性。因此, 在保温时间为 10 min 时, 接头抗剪强度急剧下降, 仅为 9.9 MPa。

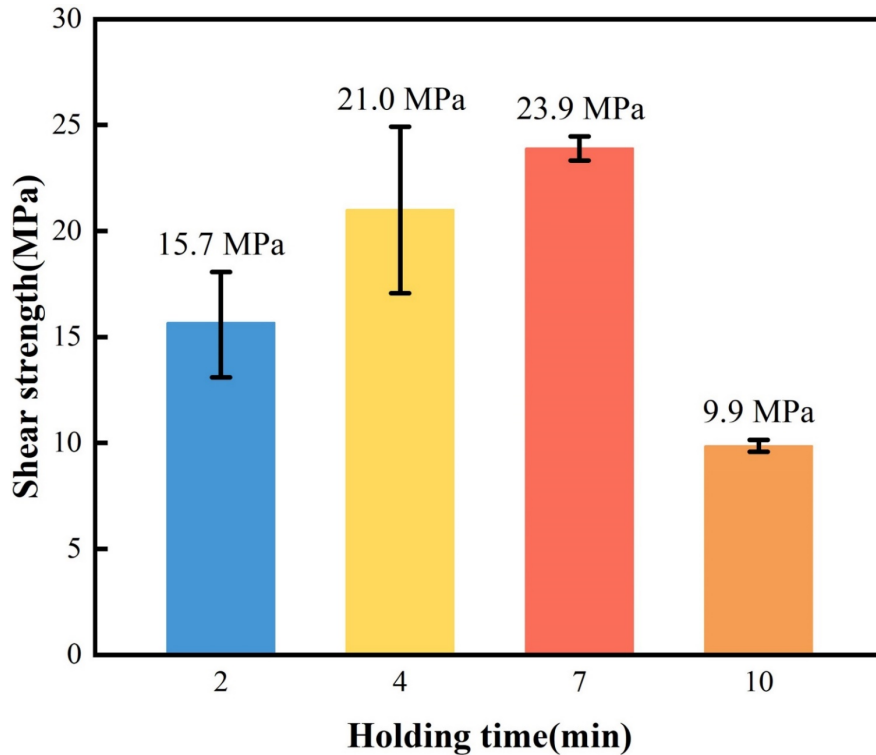


图 3-7 1450 °C 不同保温时间下 $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}/\text{C}_f/\text{SiC}$ 接头的抗剪强度

图 3-8 显示了在 1450 °C 不同保温时间下得到的 $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}/\text{C}_f/\text{SiC}$ 接头进行剪切测试后的断口形貌。其中, 图 3-8 (a-d) 为不同保温时间下接头断口的宏观形貌, 可以发现在断裂表面存在大量的金属相。为了确定接头的断裂位置, 对接头断口表面进行了 EDS 点扫分析, 结果如图 3-8 (e-h) 所示。当保温时间为 2 min 和 4 min 时, 可以观察到在接头断口表面存在大量的 Al_8Cr_5 和富 C 相, 如图 3-8 (e, f) 所示。同时, 断口表面还含有少量的 C_f/SiC 复合材料。这表明在保温时间较短时, 接头的断裂路径沿着 $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{II}$ 区界面方向。当保温时间为 7 min 时, 在断裂面上观察到了 FCC 相的存在, 表现出准解理特征, 如图 3-8g 所示。此时, 接头断裂位置发生在金属中间层上。保温时间为 10 min 时, 接头断口形貌呈现出典型的河流花样。结合接头的相组成, 可以确定 II 区 (扩散过渡

层)为接头最薄弱的区域。基于上述分析,不同保温时间下连接的 C_f/SiC 接头的断裂模式均为脆性断裂。

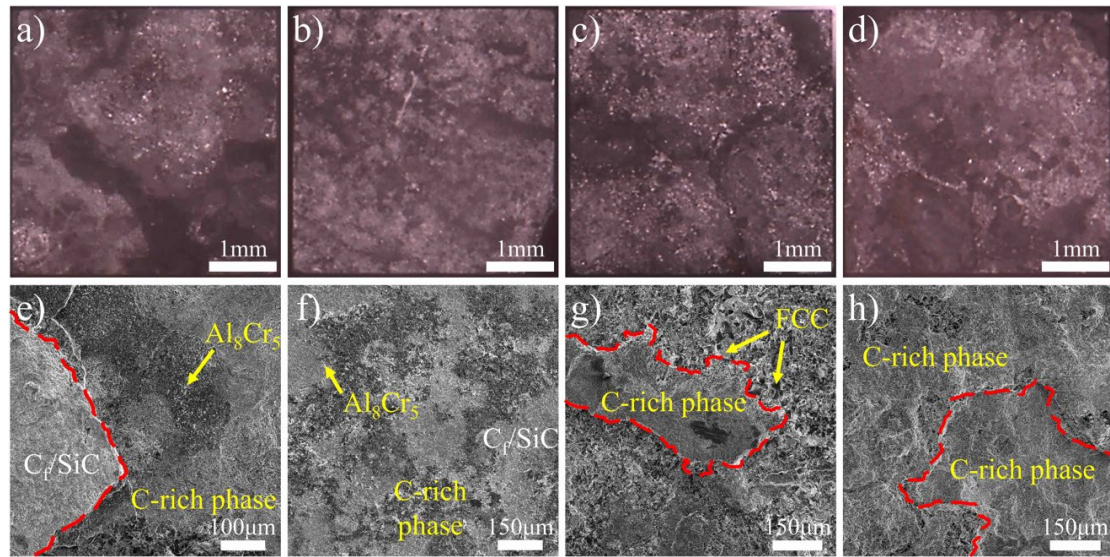


图 3-8 1450 °C 不同保温时间下 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头断口的宏观形貌及微观组织:

(a, e) 2 min; (b, f) 4 min; (c, g) 7 min; (d, h) 10 min

3.5 接头形成机理分析

根据上述实验结果,可以发现保温时间对 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头的组织演变具有重要影响。图 3-9 所示的机理图很好地展现了接头微观结构的演变过程。接头组织演变可以分为以下四个阶段:

(1) 填料熔化与扩散: 当温度加热到 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 填料熔点 (1361 °C) 时, 填料金属开始熔化, 进而润湿母材表面。同时, 在高温高压环境下, C_f/SiC 会分解为 Si 和 C 原子, 并向共晶高熵合金填料中扩散, 如图 3-9a 所示。

(2) Ni-Si、Fe-Si、 $CrSi_2$ 和 Al_8Cr_5 相的形成: 当温度上升至连接温度时, 填料完全熔化, 转变为液相。含量较多的 Ni 和 Fe 元素率先扩散到 C_f/SiC 复合材料中并与之发生反应, 通过 $2Ni + SiC \rightarrow Ni_2Si + C$ 和 $3Fe + SiC \rightarrow Fe_3Si + C$ 反应生成 Ni_2Si 、 Fe_3Si 和 C^[96, 97]。在 1450 °C 时, 生成 Ni_2Si 和 Fe_3Si 化合物所需的吉布斯自由能分别为 -47.25 kJ/mol 和 -29.54 kJ/mol。Ni 元素的扩散对共晶高熵合金填料的结构产生了影响, 富含 Al 和 Ni 元素的 B2 型结构受到破坏。而得益于高熵合金的混合熵效应, 富含 Co、Cr、Fe 元素的 FCC 相则在连接过程中保持了其稳定性, 停留在接头焊缝的中心区域, 如图 3-9b 所示。另一方面, 由于 Al 原

子的扩散速率相对较慢，被包含在共晶高熵合金液相填料当中，然后与 Cr 原子反应生成 Al_8Cr_5 相。与此同时，扩散进入共晶高熵合金填料中的 Si 原子与活性元素 Cr 接触，通过 $\text{Cr} + 2\text{Si} \rightarrow \text{CrSi}_2$ 反应在焊缝边缘生成了 CrSi_2 相^[98]。

(3) FCC 相的析出和 Ni-Si、Fe-Si 化合物的消失：随着扩散的进行，Cr 原子逐渐扩散到扩散过渡层中，并与 Ni 原子和 Fe 原子相遇。在高熵效应的作用下，这些元素相互融合，形成固溶体，最终在冷却阶段析出。此外，剩余的 Cr 原子还会与 Ni-Si、Fe-Si 化合物分解释放出的 Si 原子发生反应，在扩散过渡层中生成 CrSi_2 相，如图 3-9c 所示。

(4) 扩散过渡层的生长和 Al_4C_3 相的形成：随着保温时间的延长，反应不断进行，富含 C 元素的扩散过渡层逐渐增厚。同时，在较长的保温时间下，Al 原子得以充分扩散。然而，由于富 C 层的阻挡，Al 原子被限制在液相填料与扩散过渡层之间极窄的界面上，与 C 原子反应生成了 Al_4C_3 相。由于 Al 原子完全扩散到扩散过渡层中，接头中心只剩下了富含 Co、Cr、Fe 元素的 FCC 相。在降温阶段，剩余的液相填料冷却凝固成 FCC 结构的金属中间层，如图 3-9d 所示。

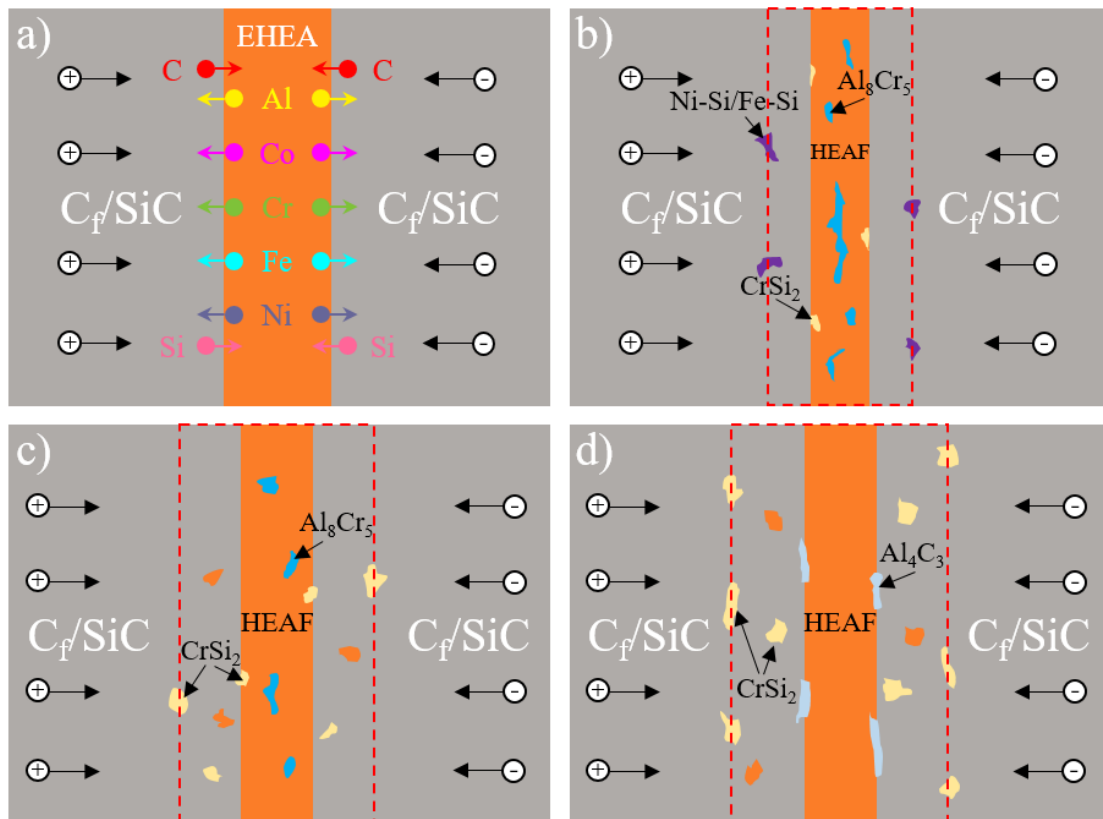


图 3-9 $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}/\text{C}_f/\text{SiC}$ 接头组织演变示意图

3.6 本章小结

本章采用 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金填料在电场辅助环境下连接了 C_f/SiC 复合材料, 研究了不同保温时间对接头微观组织和抗剪强度的影响, 分析总结了接头组织演变过程, 得到以下结论:

(1) 借助放电等离子烧结技术, 采用 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金填料成功实现了 C_f/SiC 复合材料的连接。在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 下, 接头的典型结构为 $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{CrSi}_2+\text{HEAF}+\text{Al}_4\text{C}_3+\text{富 C 相}/\text{HEAF}/\text{CrSi}_2+\text{HEAF}+\text{Al}_4\text{C}_3+\text{富 C 相}/\text{C}_f/\text{SiC}$ 。

(2) 保温时间对 $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}/\text{C}_f/\text{SiC}$ 接头微观组织有着显著影响。当保温时间较短时, 元素扩散不充分, 在 C_f/SiC 复合材料边界存在许多的 Ni-Si 和 Fe-Si 化合物。随着保温时间的延长, 接头微观组织趋于均匀化, Ni-Si 和 Fe-Si 化合物逐渐消失。与此同时, 扩散过渡层厚度不断增大。

(3) 接头抗剪强度随保温时间的延长先增大后减小。在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 7 min 条件下, 接头的平均抗剪强度达到最大值 23.9 MPa 。保温时间对接头断裂位置影响不大, 大多发生在扩散过渡层中, 属于典型的脆性断裂。

第 4 章 AlCoCrFeNi_{2.1} 合金连接 PVD 镀 Ti 膜 C_f/SiC 复合材料接头组织及性能研究

4.1 引言

由于陶瓷材料的化学惰性,使得金属填料很难润湿母材表面,并且陶瓷与金属填料之间还存在 CTE 差异大的问题,导致连接界面容易产生残余应力,影响接头的力学性能^[99-101]。为了解决陶瓷材料表面难以润湿的问题,通常会在填料中添加活性元素或对陶瓷表面进行预金属化处理。在第三章的研究中发现,使用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金填料连接 C_f/SiC 复合材料时,Ni 元素和 Fe 元素会与 C_f/SiC 复合材料发生剧烈反应,在 C_f/SiC 复合材料界面上生成大量的 Ni-Si 和 Fe-Si 脆性化合物,导致接头的强度较低。据报道,添加 Ti 元素有助于抑制高熵合金填料的分解和扩散^[102]。同时,活性元素 Ti 与 C_f/SiC 反应可能生成 TiC 相,有利于缓解接头中的残余应力,提高接头的力学性能^[103]。因此,本章采用磁控溅射的方法在 C_f/SiC 复合材料表面镀上一层 Ti 膜,使用 AlCoCrFeNi_{2.1} 填料进行连接,对接头的典型微观组织进行分析,研究保温时间对接头组织和性能的影响。

4.2 C_f/SiC 复合材料表面磁控溅射 Ti 膜

在正式镀膜之前,我们对镀膜工艺进行了探究。如图 4-1a 所示为在溅射功率 200 W 和溅射时长 2 h 的工艺参数下得到的硅片上沉积 Ti 膜的图像,测量可知,Ti 膜厚度约为 1 μm。随后,对待连接的 C_f/SiC 复合材料表面进行抛光处理,然后在无水乙醇中超声清洗 15 min 并快速烘干,最终将 C_f/SiC 复合材料放置于多功能磁控溅射仪的基片托架上。基片加热至 200 °C,同时系统抽真空,待真空度小于 8×10^{-4} Pa 时,通入高纯 Ar 气,通过流量计控制工作气压,使其稳定在 2~5 Pa 后,即可开始溅射。图 4-1b 为在 C_f/SiC 复合材料表面溅射 Ti 膜后的 SEM 照片,可以看出在上述工艺参数下沉积的 Ti 膜致密、均匀。

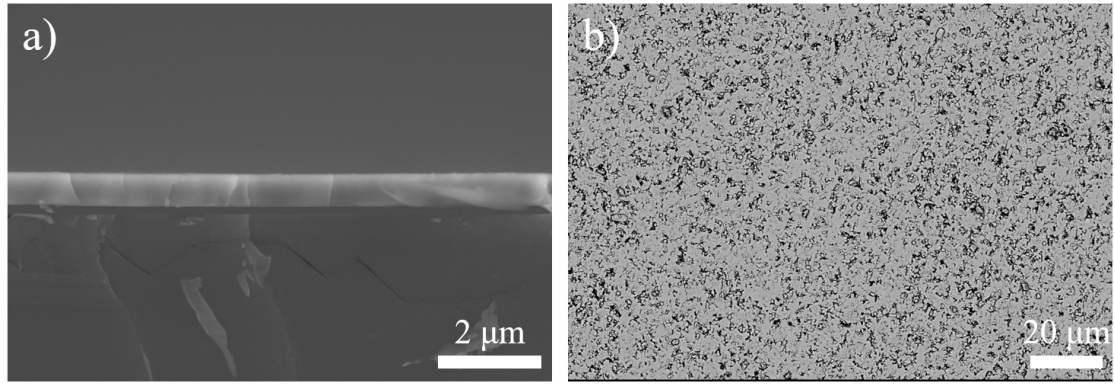


图 4-1 (a) 硅片上沉积 Ti 膜的截面形貌；(b) Ti 膜沉积后 C_f/SiC 复合材料表面的 SEM 照片

4.3 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 复合材料接头的典型微观组织

图 4-2 所示为在 1450 °C 保温 4 min 条件下，采用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金填料连接表面镀有 Ti 膜的 C_f/SiC 接头的微观组织及其面扫图谱。从图 4-2a 可以看出，接头由三个区域组成：位于中心的焊缝区（I 区）、界面反应层（II 区）和与 C_f/SiC 复合材料相邻的扩散过渡层（III 区）。值得注意的是，扩散过渡层的厚度约为 8 μm，与未镀 Ti 膜的 C_f/SiC 接头相比，厚度明显减小。这表明 Ti 膜的存在有效地限制了共晶高熵合金填料的分解和扩散。图 4-2（b-i）显示了溅射 Ti 膜后 $C_f/SiC/AlCoCrFeNi_{2.1}/C_f/SiC$ 接头中各元素的分布情况。可以看出，I 区主要由 Al、Co、Fe 和 Ni 元素组成，形成了稳定的合金结构。II 区则为 Ti 元素的富集区，如图 4-2i 所示，该区域可能是填料与 C_f/SiC 复合材料在 Ti 膜界面反应形成的反应层。C 元素主要集中在扩散过渡层中。此外，少量的活性元素 Cr 和 Ni 扩散至 C_f/SiC 复合材料中，如图 4-2（f，h）所示。

图 4-3 展示了在 1450 °C 保温 4 min 下，AlCoCrFeNi_{2.1} 填料连接镀 Ti 膜的 C_f/SiC 接头的典型微观组织。可以看出，经 Ti 膜沉积后的 C_f/SiC 复合材料与共晶高熵合金填料实现了良好的结合。接头整体厚度约为 30 μm，焊缝平整，无孔洞和微裂纹等缺陷，如图 4-3a 所示。图 4-3b 是接头界面的放大图像，从中可以观察到焊缝宽度约为 10 μm，主要由灰色相 A 组成。II 区宽度约为 2 μm，其中存在三个明显的反应相，分别为浅灰色相 B、白色相 C 和深灰色相 D。III 区平均宽度约为 8 μm，主要由黑色相 E、白色块状化合物 F 和灰色块状化合物 G 组成。

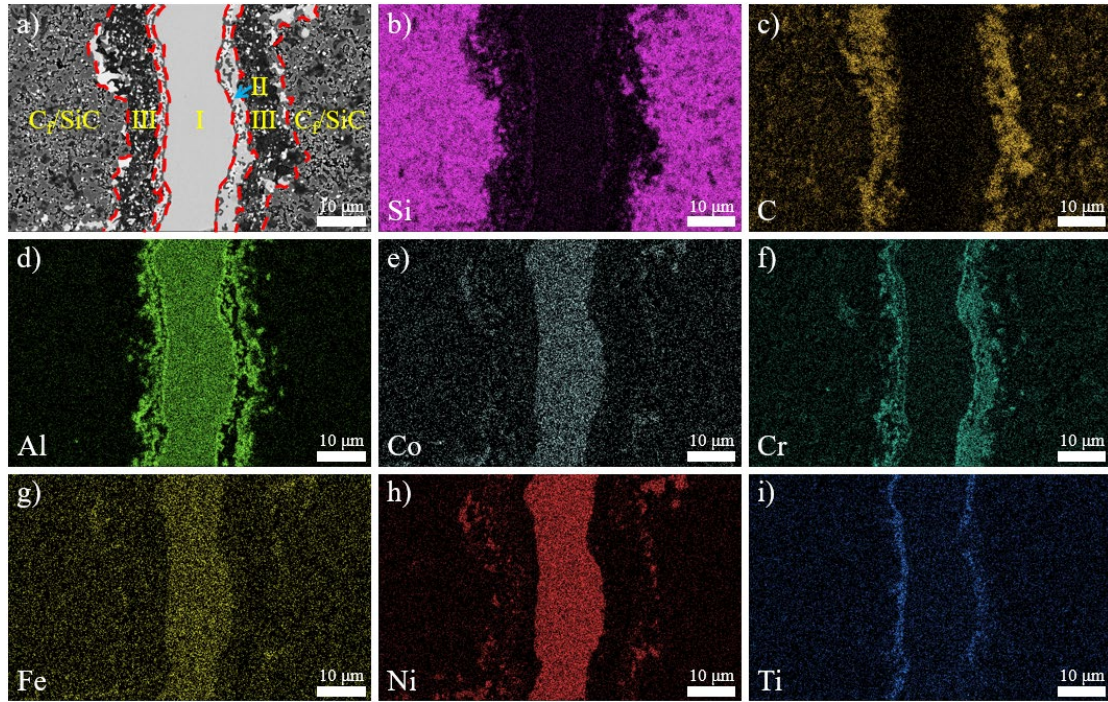


图 4-2 1450 °C保温 4 min 下 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 接头的 SEM 和 EDS 图:

(a) 接头微观组织; (b-i) 各元素面扫图

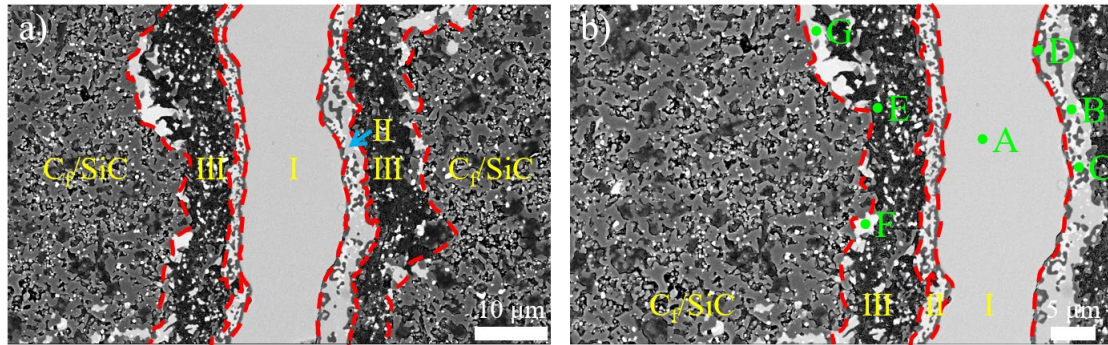


图 4-3 1450 °C保温 4 min 下 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 接头的典型微观组织:

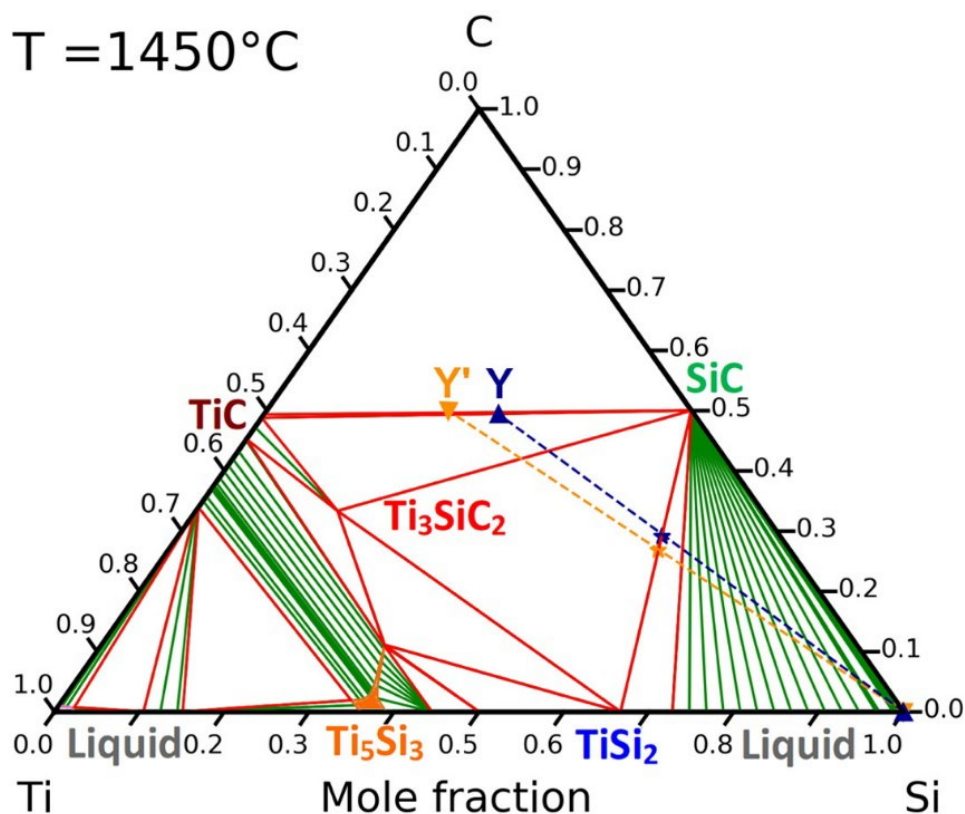
(a) 接头整体形貌; (b) 局部放大图

为了探究接头的物相组成,对图 4-3b 中所示各相进行了 EDS 点扫分析,其分析结果整理在表 4-1 中。根据表 4-1 可知,灰色相 A 的化学组成为 14.88% C、3.68% Si、0.25% Ti、33.59% Al、6.34% Co、0.68% Cr、6.12% Fe 和 34.46% Ni。Al 和 Ni 元素的富集表明 A 相应是 B2 相,与文献中报道的一致^[104]。相较于第三章的研究结果,本实验中焊缝的组成发生了显著变化,主要由 B2 相组成,而非高熵合金的 FCC 相。这是由于 Ti 膜的阻碍,虽然活性较高的 Cr 元素能够扩散到 C_f/SiC 复合材料中,但富含 Al 和 Ni 元素的 B2 相则停留在了焊缝的中心区域。浅灰色相 B 主要由 Cr 和 C 元素组成。根据 Cr 与 SiC 的反应,可能形成 CrSi、

Cr_3Si 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 和 $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$ 六种化合物，其中生成 Cr_{23}C_6 所需的吉布斯自由能最低^[105]。因此，推测浅灰色相 B 为 Cr_{23}C_6 相。白色相 C 主要含有 Ti、Si、C 三种元素，根据 1450 °C 下 Ti-Si-C 的三元相图（图 4-4），可以推断 C 相为 Ti_3SiC_2 相。深灰色相 D 的主要元素为 Al 和 Cr，其摩尔比约为 8:5，因此 D 相为 Al_8Cr_5 相。黑色相 E 含有 92.16% 的 C，推断为富 C 相。块状化合物 F 中 Cr 和 Si 之间的原子百分比约为 1:2，推测为 CrSi_2 相。G 相主要由 Ni 和 Si 元素组成，推测为 NiSi 化合物。

表 4-1 图 4-3b 中各相的 EDS 分析结果(at.%)

点	C	Si	Ti	Al	Co	Cr	Fe	Ni	可能的相
A	14.88	3.68	0.25	33.59	6.34	0.68	6.12	34.46	B2
B	36.29	3.62	4.70	0.94	0.93	52.53	-	0.99	Cr_{23}C_6
C	44.83	16.63	25.81	3.06	0.92	4.93	2.80	1.02	Ti_3SiC_2
D	22.52	0.67	-	46.06	0.27	28.06	1.35	1.07	Al_8Cr_5
E	92.16	2.51	0.15	1.39	0.76	0.49	1.24	1.3	C
F	34.39	27.18	0.28	0.49	9.42	15.19	3.08	9.97	CrSi_2
G	17.07	21.89	0.27	2.69	6.45	3.53	7.57	40.53	NiSi

图 4-4 1450 °C 下 Ti-Si-C 三元相图^[106]

为了进一步确认接头中相的类型，对接头进行了微区 XRD 分析，结果如图 4-5 所示。结合上述分析和 XRD 图谱，可以确认在 1450 °C保温 4 min 条件下采用 AlCoCrFeNi_{2.1} 填料连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 接头中的主要相为 B2、Cr₂₃C₆、Ti₃SiC₂、Al₈Cr₅、CrSi₂、NiSi 和富 C 相。

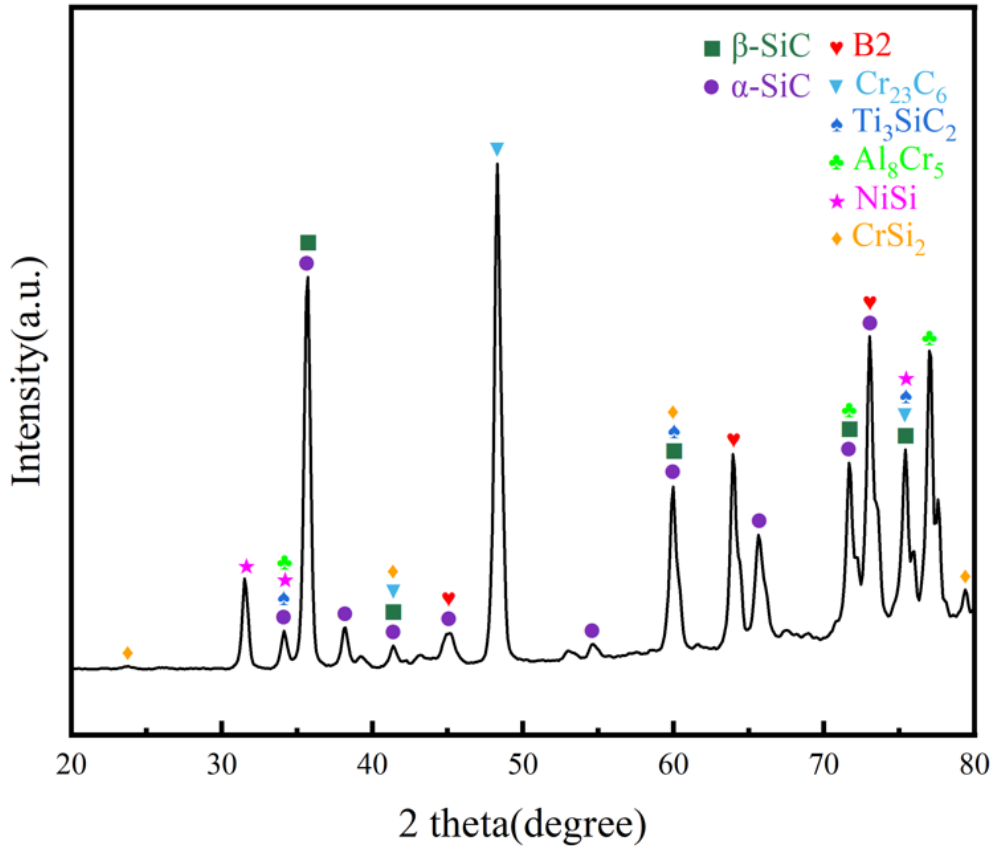


图 4-5 1450 °C下保温 4 min 时 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 接头的微区 XRD 图

4.4 保温时间对 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 复合材料接头组织的影响

图 4-6 为采用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金填料，在 1450 °C不同保温时间下连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 复合材料接头的微观组织照片。可以看出，保温时间对接头界面组织有着显著影响。当保温时间为 2 min 时，接头的物相组成与 4 min 情况下相似。接头焊缝由 B2 相组成，与焊缝相邻的界面反应层主要包含 Cr₂₃C₆、Ti₃SiC₂ 和 Al₈Cr₅ 相。此外，在 C_f/SiC 复合材料界面上还观察到了 CrSi₂ 和 NiSi 相的存在，如图 4-6a 所示。这是由于 Cr 和 Ni 元素具有较大活性，能够穿过 Ti 膜，与 C_f/SiC 复合材料发生反应，生成 CrSi₂ 和 NiSi 化合物。此时，扩散过渡层

厚度约为 8 μm 。当保温时间延长到 4 min 时,越来越多的 Cr 元素向 C_f/SiC 复合材料方向扩散。然而,由于 Ti 膜的阻碍作用,Cr 元素的扩散受到了一定程度的限制,导致其富集在 Ti 膜与液相填料之间极窄的界面上。同时,这些富集的 Cr 元素会与 C_f/SiC 复合材料分解释放出的 C 原子反应,生成大量的 Cr₂₃C₆ 相,进而导致界面反应层厚度增加。由于界面反应层的存在,扩散进入扩散过渡层中的金属元素含量减少,因此扩散过渡层的厚度变化并不明显,如图 4-6b 所示。

当保温时间增加到 7 min 时,接头的微观结构和物相组成发生了明显变化,界面反应层(Ⅱ区)消失,与之伴随的是 B2 相的分解和 Ti₅Si₃ 相的形成,如图 4-6c 所示。根据 Du 等人^[107]的研究,在 Ti/SiC 的反应体系中,可能存在 Ti₃SiC₂、Ti₅Si₃ 和 TiC 三种反应相。在 1450 °C 下,生成 Ti₃SiC₂、Ti₅Si₃ 和 TiC 相所需的吉布斯自由能分别为 -443.04 kJ/mol、-165.37 kJ/mol 和 -155.21 kJ/mol^[108]。由于生成 Ti₃SiC₂ 所需的吉布斯自由能最低,因此当加热过程中 C_f/SiC 分解并与 Ti 膜发生反应时,首先会生成 Ti₃SiC₂ 相。图 4-6(a, b) 所示结果很好地印证了这一观点。根据文献^[109-111]可知,Ti₃SiC₂ 中 Ti 原子与 C 原子之间的距离(0.2093 nm 和 0.2203 nm)远小于 Ti 原子与 Si 原子之间的距离(0.267 nm),因此 Ti-Si 键的结合强度相对较弱。随着保温时间的延长,Ti-Si 键热稳定性降低,最终发生断裂,导致 Ti₃SiC₂ 相分解。通过 $3\text{Ti}_3\text{SiC}_2 + 2\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3 + 6\text{TiC}$ 反应可知,Ti₃SiC₂ 的分解产物包括 Ti₅Si₃ 和 TiC 相。然而,由于生成 TiC 相的吉布斯自由能较高,且接头中 Ti 元素含量有限,因此在焊缝中并未检测到 TiC 相的存在。此外,随着界面反应层的消失,液相填料在脉冲电场的促进作用下持续向 C_f/SiC 复合材料中扩散,扩散过渡层厚度明显增加。而 Al 原子由于扩散速率较慢,被包含在液相填料当中,与 Cr 原子反应生成了 Al₈Cr₅ 相。最终,Al₈Cr₅、Ti₅Si₃ 和 Cr₂₃C₆ 相共同组成了接头的焊缝区域。当保温时间到达 10 min 时,接头焊缝仍由 Al₈Cr₅、Ti₅Si₃ 和 Cr₂₃C₆ 相组成。随着扩散的进行,C_f/SiC 复合材料边界上的 Cr-Si 化合物增多,扩散过渡层厚度增加至 25 μm ,如图 4-6d 所示。

图 4-7 为采用 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金填料,在 1450 °C 不同保温时间下连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 复合材料接头的微区 XRD 结果。随着保温时间的延长,Ti₃SiC₂ 的衍射峰强度降低,同时出现了 Ti₅Si₃ 相的衍射峰,表明 Ti₃SiC₂ 相随着反应的进行,分解生成了 Ti₅Si₃ 相。

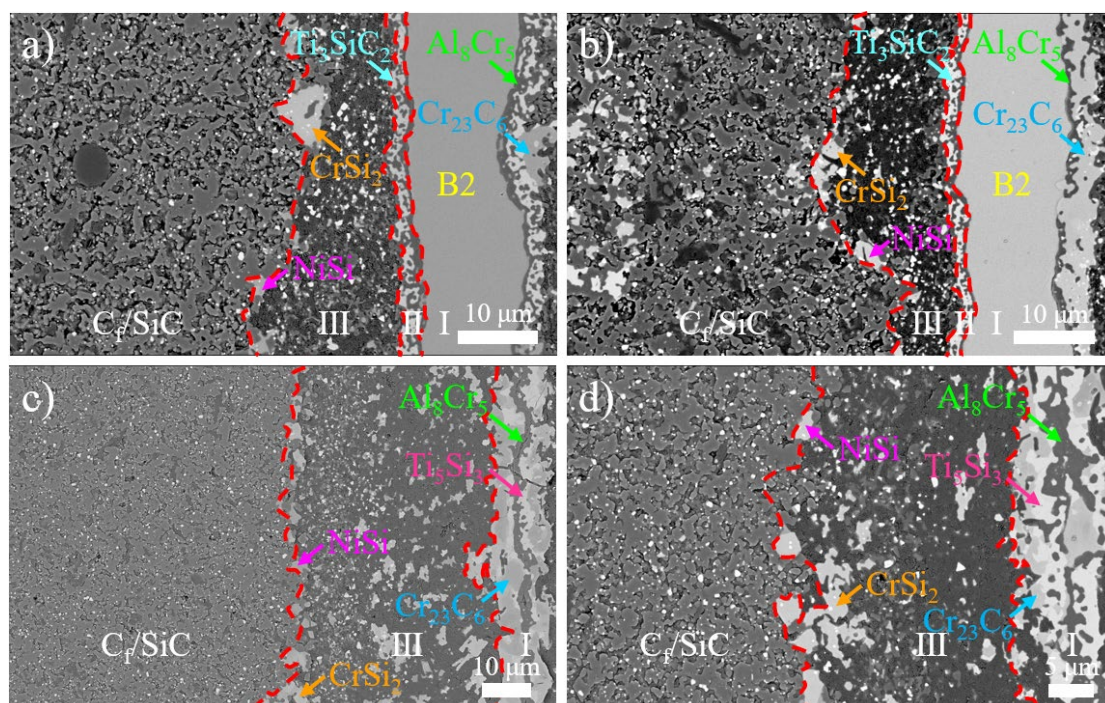


图 4-6 1450 °C 不同保温时间下 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C₇/SiC 接头的微观组织:

(a) 2 min; (b) 4 min; (c) 7 min; (d) 10 min

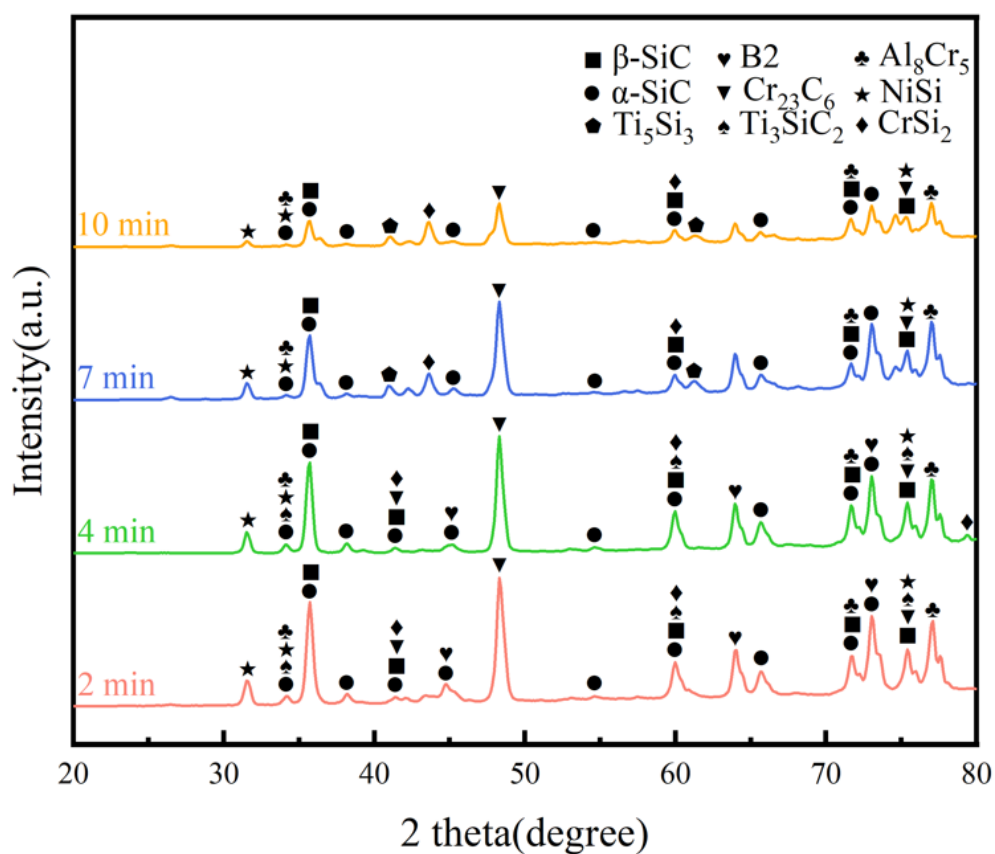


图 4-7 不同保温时间下 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C₇/SiC 接头的微区 XRD 图谱

4.5 保温时间对 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 复合材料接头性能的影响

图 4-8 显示了不同保温时间下 AlCoCrFeNi_{2.1} 填料连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 复合材料接头的抗剪强度，接头强度随保温时间的延长，先上升后下降。在 1450 °C 下保温 4 min 时，接头的抗剪强度达到最大值 20.8 MPa。与未在 C_f/SiC 复合材料表面镀 Ti 膜的接头相比，接头强度有所下降。这是因为溅射的 Ti 膜厚度较薄，无法有效地阻碍 Ni 元素的扩散，在 C_f/SiC 复合材料界面上仍存在 NiSi 化合物。同时，由于 Ti 含量较少，Ti 元素与 C_f/SiC 反应不充分，生成了 Ti₃SiC₂ 相。研究表明，Ti₃SiC₂ 相具有优异的高温力学性能，但在室温下其强度相对较低^[112]。因此，保温时间为 2 min 时，接头的抗剪强度仅为 13.1 MPa。当保温时间延长到 4 min 时，接头的抗剪强度提升至 20.8 MPa。这是由于随着反应的进行，接头中 Cr₂₃C₆ 相的含量增多。根据 Wang 等人^[113]的研究，Cr₂₃C₆ 相的增多有利于抑制裂纹的扩展，从而提高接头的力学性能。当保温时间进一步延长到 7 min 时，界面反应层消失，这使得金属元素得以充分地扩散到扩散过渡层中。随着时间的延长，扩散过渡层不断增厚，导致接头中脆性相含量增多，接头力学性能下降。当保温时间为 10 min 时，接头的抗剪强度只有 10.9 MPa。

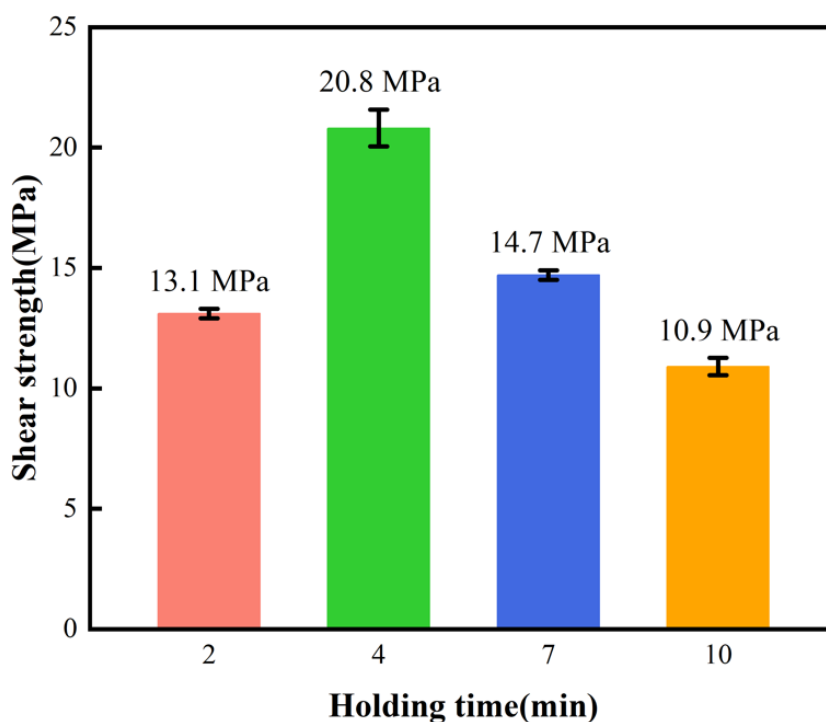


图 4-8 不同保温时间下 AlCoCrFeNi_{2.1} 连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 接头的抗剪强度

图 4-9 展示了不同保温时间下 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 填料连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 接头的断口形貌，其中图 4-9 (a-d) 为不同保温时间下接头断口的宏观形貌。观察发现，在接头断口表面存在大量的金属相。为了了解接头的失效机制，对接头断口表面进行了细致的微观组织分析，结果如图 4-9 (e-h) 所示。根据图 4-9 (e-h) 所示结果，可以将接头断裂方式分为两类。当保温时间较短时 (2 min 和 4 min)，在接头断口表面检测到了大量的 Al_8Cr_5 相和少量的 B2、 Cr_{23}C_6 相。结合接头的微观结构，可以确定接头断裂发生在界面反应层中。这是因为在较短的保温时间下，Ti 元素与 C_f/SiC 反应不充分，在界面反应层中生成了 Ti_3SiC_2 相。由于室温下 Ti_3SiC_2 强度较弱，因此当接头受到外力作用时，断裂发生在扩散过渡层中。当保温时间较长时 (7 min 和 10 min)，接头断口形貌如图 4-9 (g, h) 所示，可以看出接头断口表面含有大量的富 C 相和微量的 Al_8Cr_5 、 Ti_5Si_3 和 Cr_{23}C_6 相。结合图 4-6 (c, d) 所示的接头微观结构，可以推断接头断裂主要发生在扩散过渡层中，部分裂纹向焊缝中心扩展。这是因为随着保温时间的延长，扩散过渡层厚度不断增加，其中富 C 相含量增多，导致接头失效发生在扩散过渡层中。同时，焊缝中脆性化合物 Ti_5Si_3 的存在进一步降低了焊缝的结合强度，使得裂纹更容易沿着这些脆性相扩展。

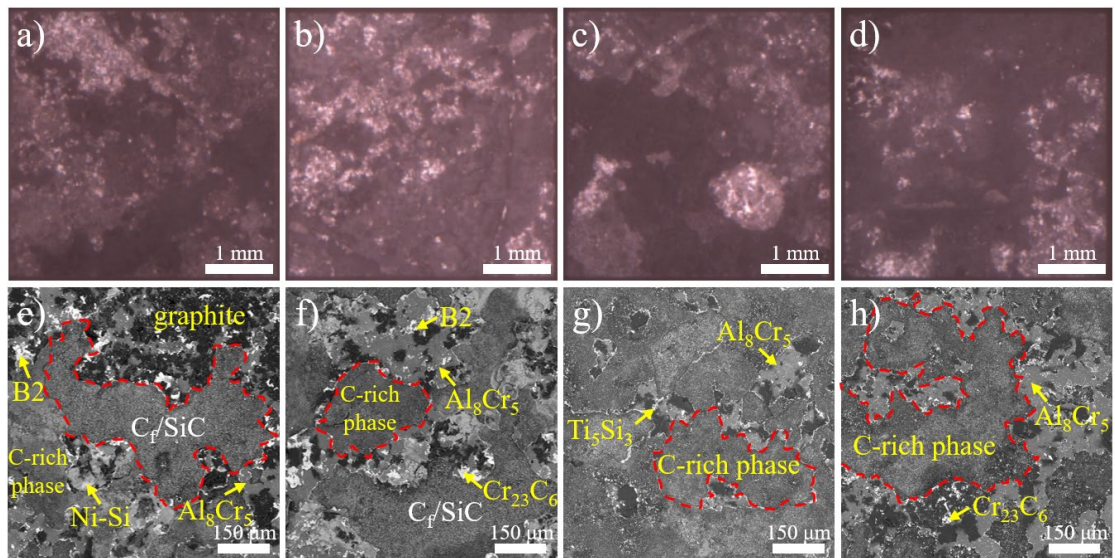


图 4-9 不同保温时间下 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 连接镀 Ti 膜 C_f/SiC 接头断口的宏观形貌及微观组织：

(a, e) 2 min; (b, f) 4 min; (c, g) 7 min; (d, h) 10 min

4.6 本章小结

本章采用磁控溅射的方法在 C_f/SiC 复合材料表面沉积 Ti 膜，使用 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 共晶高熵合金填料连接表面镀有 Ti 膜的 C_f/SiC 复合材料，研究了不同保温时间下接头的微观组织和力学性能，得到以下结论：

(1) 采用 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 共晶高熵合金填料实现了镀 Ti 膜 C_f/SiC 复合材料的连接。在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 4 min 时，接头的典型组织为 $C_f/SiC/NiSi+CrSi_2$ +富 C 相/ $Cr_{23}C_6+Ti_3SiC_2+Al_8Cr_5/B_2/Cr_{23}C_6+Ti_3SiC_2+Al_8Cr_5/NiSi+CrSi_2$ +富 C 相/ C_f/SiC 。

(2) 随着保温时间的延长，界面反应层中 $Cr_{23}C_6$ 相含量增多，界面反应层厚度随之增加。当保温时间延长到 7 min 时，界面反应层消失， Ti_3SiC_2 相分解生成 Ti_5Si_3 相。同时，失去了界面反应层的阻碍作用，液相填料中的金属元素持续向 C_f/SiC 复合材料中扩散，导致 B2 相分解，扩散过渡层厚度逐渐增大。

(3) 接头抗剪强度随保温时间的延长，先上升后下降。在 $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 4 min 时，接头的抗剪强度达到最大值 20.8 MPa。接头断裂发生在界面反应层中。

第 5 章 Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti 复合中间层连接 C_f/SiC 复合材料接头组织及性能研究

5.1 引言

通过第四章的研究发现,在 AlCoCrFeNi_{2.1} 填料连接表面镀有 Ti 膜的 C_f/SiC 接头中, Ti 元素参与了界面反应,生成了 Ti₃SiC₂ 和 Ti₅Si₃ 相。然而,在接头中并没有发现期望生成的 TiC 相的存在。这可能是因为接头中 Ti 元素含量较少,导致反应未能充分进行。因此,本章中采用 50 μm 厚度的 Ti 箔,与 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金填料组成 Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti 复合中间层,以期实现 C_f/SiC 复合材料的牢固连接。通过扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、透射电镜 (TEM) 及 X 射线衍射仪 (XRD) 等设备分析了接头界面的微观组织,研究保温时间对接头微观组织和力学性能的影响,揭示脉冲电场下 C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC 接头的形成机理。

5.2 C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC 接头的典型微观组织分析

图 5-1 为在 1450 °C 下保温 10 min 获得的 C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC 接头的微观组织和相应的元素分布图。同样的是,明显的扩散过渡层出现在 C_f/SiC 复合材料与填料之间的界面上,如图 5-1a 所示。因此,接头的界面结构由以下两个特征区域组成:处于接头中心的焊缝为 I 区,与 C_f/SiC 复合材料相邻的扩散过渡层为 II 区。图 5-1 (b-i) 展示了接头的元素分布。Si 元素主要分布在 C_f/SiC 复合材料中,而 C 元素则富集在 II 区。根据图 5-1 (d-h) 所示,来自共晶高熵合金填料中的 Co、Fe、Ni 元素在 II 区均匀分布,少量的 Al 元素富集在 I 区和 II 区的边界上。同时,在 C_f/SiC/II 区界面上存在大量的富 Cr 化合物。图 5-1i 显示了 Ti 元素在接头中的分布。可以发现,在 I 区中存在一个 Ti 富集区。

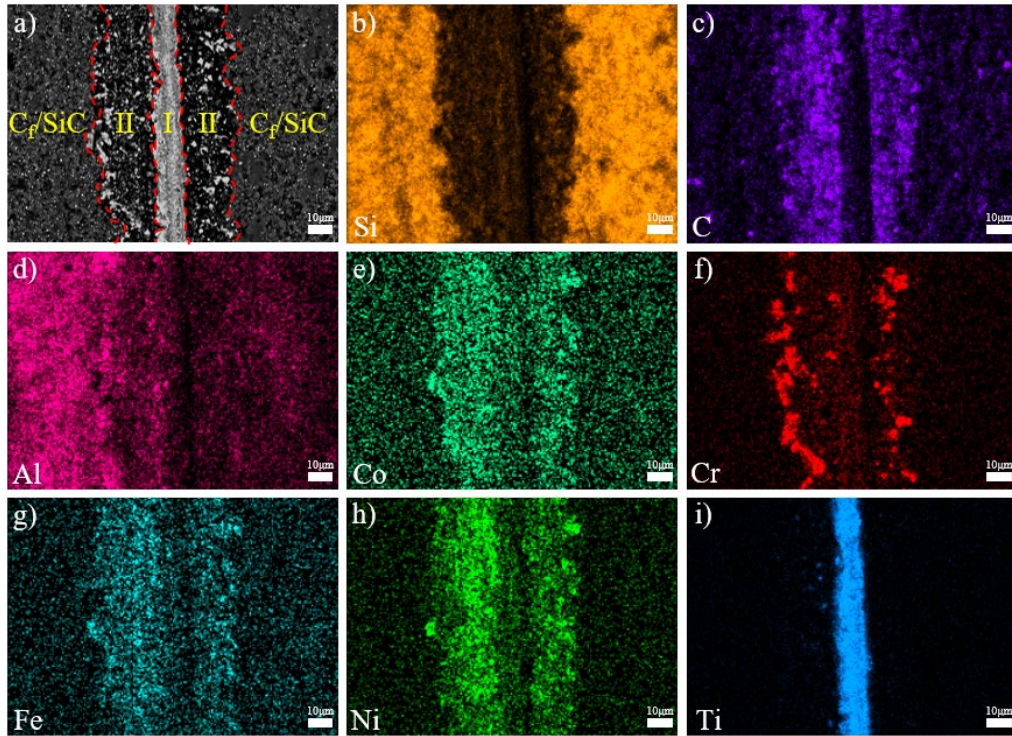


图 5-1 在 1450 °C保温 10 min 时 C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC 接头的 SEM 和 EDS 图:

(a) 接头界面形貌; (b-i) 相应的元素分布图

图 5-2 显示了在 1450 °C保温 10 min 下 C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC 接头的详细微观结构。从图 5-2a 可以看出，复合中间层在母材与填料界面展现出优异的润湿性和冶金结合特性。C_f/SiC 复合材料连接紧密，焊缝成型良好，未发现明显缺陷，接头厚度约为 50 μm。图 5-2b 为 I 区和 II 区的放大图像。可以看出，I 区主要由深灰色相 A、灰色相 B 以及边界上少量的白色相 C 组成。根据图 5-1d 中 Al 元素在 I 区和 II 区边界上的富集，可以发现存在浅灰色相 D。在 II 区中，分布着大量细小的灰色相 E、块状化合物 F 和黑色相 G。此外，由于图 5-1f 中 Cr 元素在 C_f/SiC/II 区界面上的富集，还发现了岛状化合物 H。表 5-1 列出了图 5-2b 中标记为 A-H 相的元素组成。

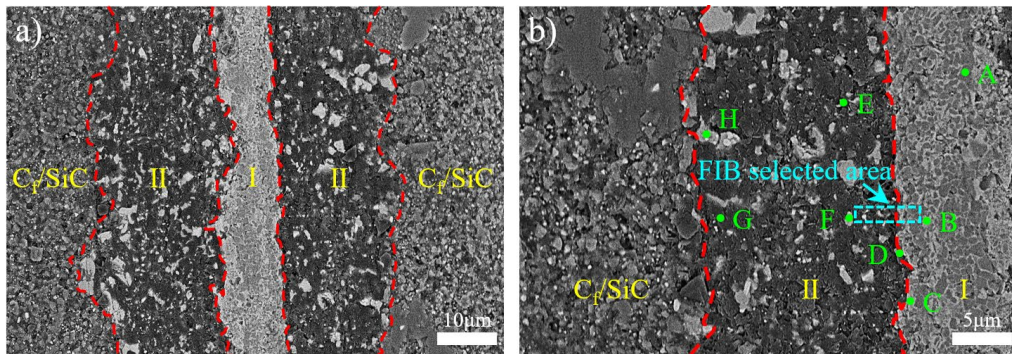


图 5-2 1450 °C保温 10 min 下 C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC 接头的详细微观结构

表 5-1 图 5-2b 中各相的 EDS 分析结果(at.%)

点	C	Si	Ti	Al	Co	Cr	Fe	Ni	可能的相
A	41.35	4.29	48.42	1.18	1.53	0.83	0.62	1.78	TiC
B	-	33.42	1.04	13.39	10.92	3.13	8.45	29.65	FCC(HEAF)
C	22.54	19.63	22.19	3.69	6.13	7.27	4.72	13.83	TiC+HEAF+CrSi ₂
D	14.02	52.86	0.58	14.88	3.22	9.70	1.74	3.00	Al ₄ C ₃
E	-	30.71	0.95	12.28	11.59	4.68	10.03	29.76	FCC(HEAF)
F	-	65.57	-	0.16	5.27	25.87	2.64	0.49	CrSi ₂
G	95.40	1.50	-	0.40	0.60	0.12	0.51	1.47	C
H	-	60.32	1.59	3.03	4.91	26.98	2.31	0.86	CrSi ₂

为了揭示接头的微观结构和相组成,对图 5-2b 所示区域进行了 TEM 和 EDS 分析。图 5-3 展示了连接界面的 TEM 图像和相应的 EDS 元素分布图。从表 5-1 和图 5-3 (j-q) 的 EDS 结果可以看出,深灰色相 A 主要由 Ti 和 C 元素组成,原子比约为 1:1,推测为 TiC 相。Li 等人^[114]通过对 SiC 和 Ta-5W 进行扩散连接的研究发现,在 SiC 和 Ta-5W 之间插入 Ti 箔时,Ti 箔能够降低扩散连接的温度。SiC 在界面分解成自由的 Si 和 C 原子。由于 C 原子具有比 Si 原子更快的扩散速率,C 原子会优先扩散到 Ti 中间层中。因此,根据 $Ti + C \rightarrow TiC$ 的反应,可以确定 A 相为 TiC。灰色相 B 中 Co、Cr、Fe 和 Ni 的摩尔比约为 1:1:1:1,推测为 HEAF 相。白色相 C 中各元素含量相近,可能是一种混合物。在 II 区/I 区界面上,Al 元素出现了明显富集,形成了金属间化合物 Al₄C₃ (浅灰色相 D)。细小的灰色相 E 的化学组成与灰色相 B 相似,因此推测细小的灰色相 E 为 HEAF 相。块状化合物 F 和岛状化合物 H 中的主要元素是 Cr 和 Si,其原子比约为 1:2。因此,F 相和 H 相都被推测为 CrSi₂ 相。黑色相 G 是富 C 相,C 元素的含量达到 95.4%。图 5-3a 显示了使用 Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti 复合中间层连接 C₆₀/SiC 接头界面的 HAADF 图像,其中可以识别出 C 相和 E-G 相。图 5-3b 是图 5-3a 所示区域的 TEM 明场图像,可以清楚地看到 I 区中的主要相 TiC、HEAF 和 Al₄C₃。相应的 SAED 图谱分别如图 5-3 (c-i) 所示。图 5-3c 所示的 SAED 图案表明 A 相是 TiC。从图 5-3d 中 FCC 相的 SAED 图案可以看出,除了 FCC 相的衍射斑点外,还出现了衍射强度较弱的额外斑点。这些斑点来自于面心立方有序相 L1₂ 相的超点阵斑点^[104, 115, 116]。Al₄C₃ 是一种具有菱面体结构的单晶,具有强烈的 SAED 周期性图案,如图 5-3e 所示。图 5-3f 展现出多晶的 SAED 图案,证实了 C 相是 TiC+HEAF+CrSi₂

相的混合物。图 5-3g 和图 5-3h 中的斑点分别被确定为来自 HEAF 相 $[011]$ 和 CrSi_2 相 $[01\bar{1}1]$ 晶带轴的衍射结果。此外，TEM 分析还清楚地证实了具有多晶结构的富 C 区域（黑色相 G）的存在，如图 5-3i 的 SAED 图案所示。根据上述分析， $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{Ti}/\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}/\text{Ti}/\text{C}_f/\text{SiC}$ 接头中的主要相为 TiC 、HEAF、 Al_4C_3 、 CrSi_2 和富 C 相。

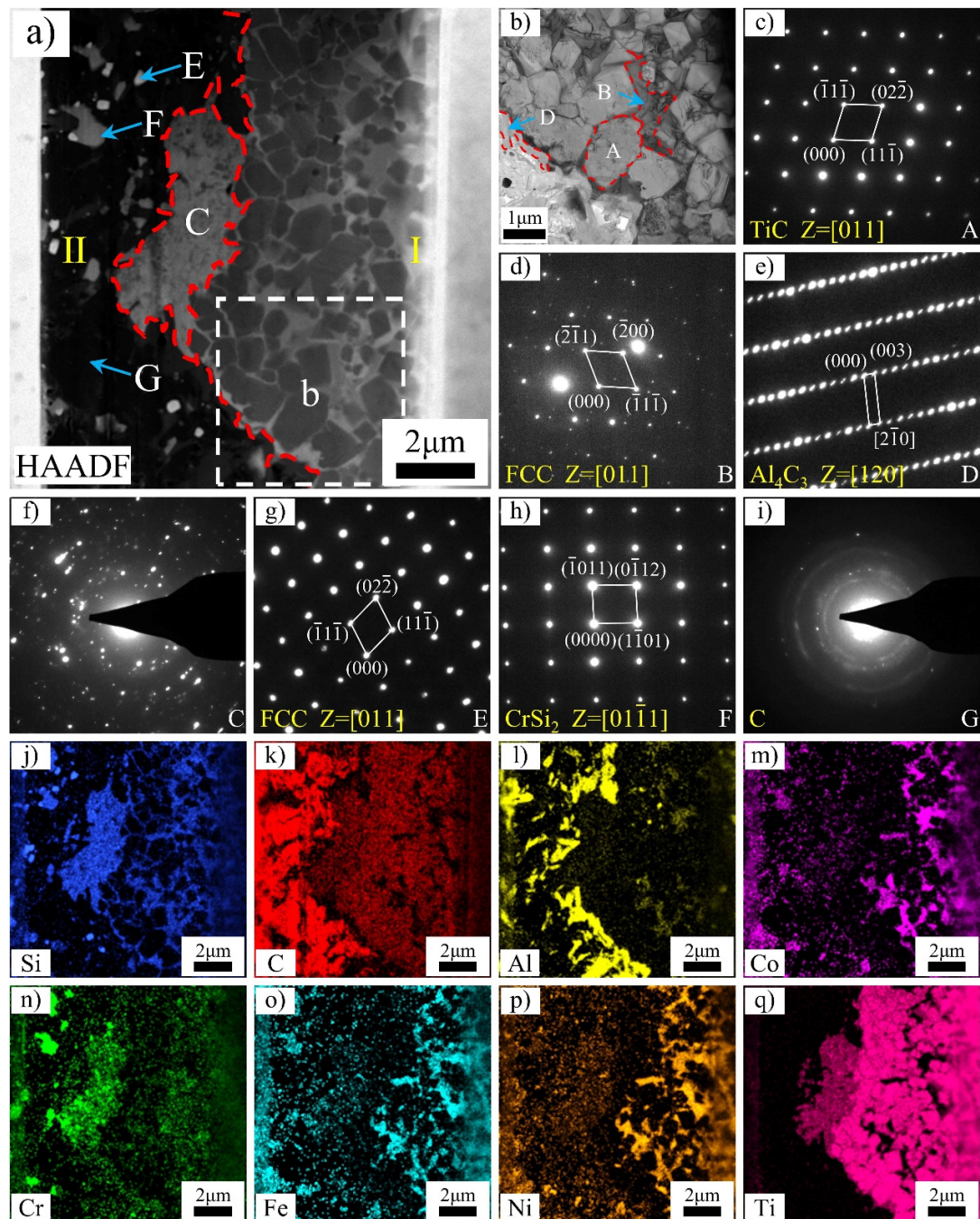


图 5-3 $\text{Ti}/\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}/\text{Ti}$ 复合中间层连接 C_f/SiC 接头的 TEM 结果: (a) 连接界面的 HAADF 图像; (b) I 区放大区域的明场像; (c-e) 图 5-3b 中各相的相应 SAED 图案; (f-i) 图 5-3a 中各相的相应 SAED 图案; (j-q) Si、C、Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Ti 的元素分布

5.3 保温时间对 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头组织的影响

图 5-4 显示的是在 1450 °C 不同保温时间下 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头的微观形貌, 可见随着保温时间的延长, 扩散过渡层形成并逐渐增厚。当保温时间为 2 min 时, 由图 5-4a 所示, 在接头中并未发现扩散过渡层的存在, 接头焊缝由 Al_8Cr_5 、TiC、FCC 和 $CrSi_2$ 相组成。这是因为保温时间较短, 复合中间层熔化形成的液相填料相互溶解, 来不及向 C_f/SiC 复合材料中扩散。因此, 此时接头焊缝宽度较宽, 约为 20 μm 。随着保温时间延长至 4 min 时, 液相填料中的元素充分扩散。Ti 原子进一步扩散到 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 中间层中, 并与 C_f/SiC 分解扩散进入液相填料中的 C 原子反应, 生成致密的 TiC 层, 如图 5-4b 所示。此外, 在脉冲电场的促进作用下, 液相填料逐步向 C_f/SiC 复合材料中扩散, 形成了扩散过渡层, 厚度约为 13 μm 。含量较多的 Ni 元素率先扩散到 C_f/SiC 复合材料中并与之反应, 在 C_f/SiC 复合材料边界上生成 Ni-Si 化合物。当保温时间增加到 7 min 时, 焊缝的物相组成保持不变, 但其微观结构发生了显著变化。在此过程中, 金属元素持续向 C_f/SiC 复合材料中扩散, 扩散过渡层厚度增加至 18 μm 。然而, 由于焊缝中生成的 TiC 相结构稳定, 不易分解, 因此很难有 Ti 原子扩散到扩散过渡层中。随着扩散的进行, TiC 相在脉冲电场的影响下, 在焊缝两侧发生偏析现象, 如图 5-4c 所示。当保温时间为 10 min 时, Al_8Cr_5 相在接头焊缝中消失, 随之生成的是在 II 区/I 区界面上的 Al_4C_3 相。这是因为在较长的保温时间下, 元素充分扩散, 液相填料中的 Al 原子与扩散过渡层中的富 C 相接触, 反应生成 Al_4C_3 相。同时, 液相填料中的 Co、Fe、Cr 原子开始向扩散过渡层中扩散, 最终在冷却阶段凝固析出为 FCC 相。而由于 FCC 相扩散到扩散过渡层中, 液相填料中的 FCC 相含量减少, TiC 晶粒在液相填料中紧密接触, 如图 5-4d 所示。图 5-5 为在 1450 °C 不同保温时间下获得的 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头的微区 XRD 结果, 进一步证实了上述变化。

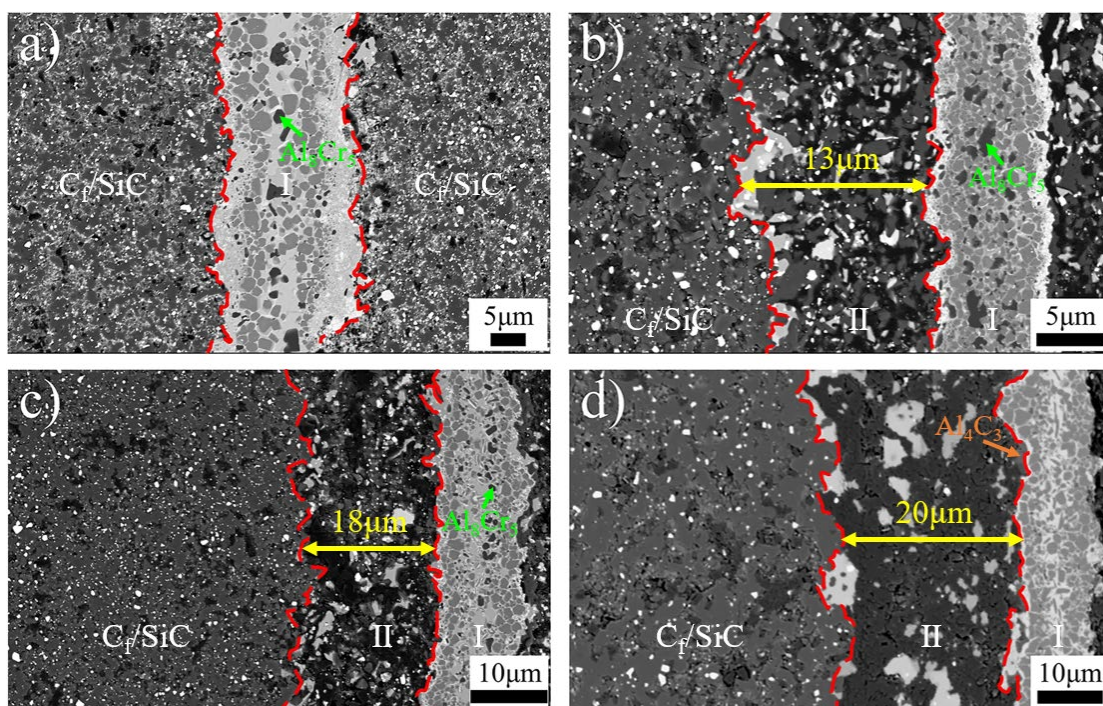


图 5-4 1450 °C 不同保温时间下 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头的微观组织:

(a) 2 min; (b) 4 min; (c) 7 min; (d) 10 min

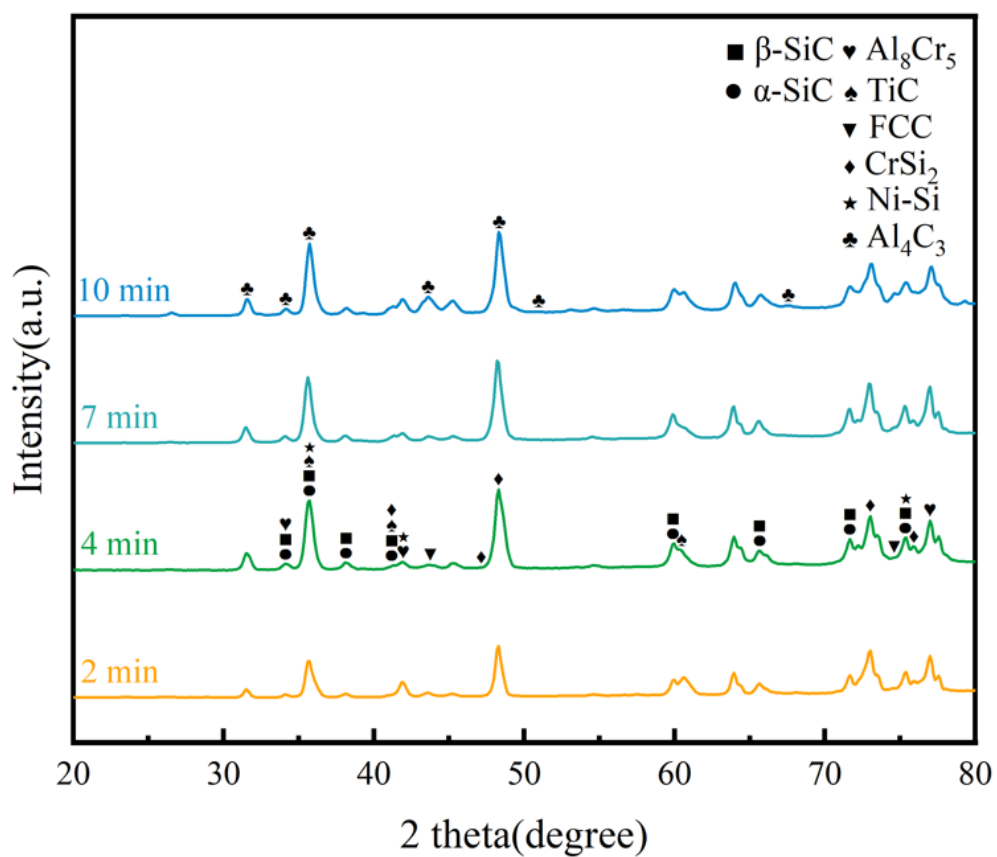


图 5-5 不同保温时间下获得的 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头的微区 XRD 图谱

5.4 保温时间对 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头性能的影响

图 5-6 显示了在 1450 °C 不同保温时间下 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头的抗剪强度。可以发现,在不同保温时间下,接头的抗剪强度相比于未添加 Ti 元素和镀 Ti 膜的接头都有了明显的提升。这是因为充足的 Ti 元素参与了界面反应,生成了 TiC 相。据报道, TiC 相的生成有利于缓解接头中的热应力,从而提高接头的力学性能^[117]。当保温时间为 2 min 时,接头抗剪强度相对较低,约为 24.3 MPa。这是因为保温时间较短,元素扩散不充分,熔融的液相填料停留在焊缝的中心区域,未形成扩散过渡层,导致接头厚度较窄,结合较弱。当保温时间为 4 min 时,接头界面反应适中,形成了致密的由 TiC、 Al_8Cr_5 和 FCC 相组成的焊缝。此时接头的抗剪强度最大,达到 50.1 MPa。当保温时间为 7 min 时, TiC 相在焊缝两侧偏析,而高熵合金 FCC 相则停留在焊缝的中心区域。此时,接头强度下降,约为 29.6 MPa。随着保温时间进一步延长到 10 min 时, Al 原子扩散进入扩散过渡层,与 C 原子反应,在 II 区/I 区边界生成 Al_4C_3 相,导致接头力学性能下降,抗剪强度约为 21.1 MPa。

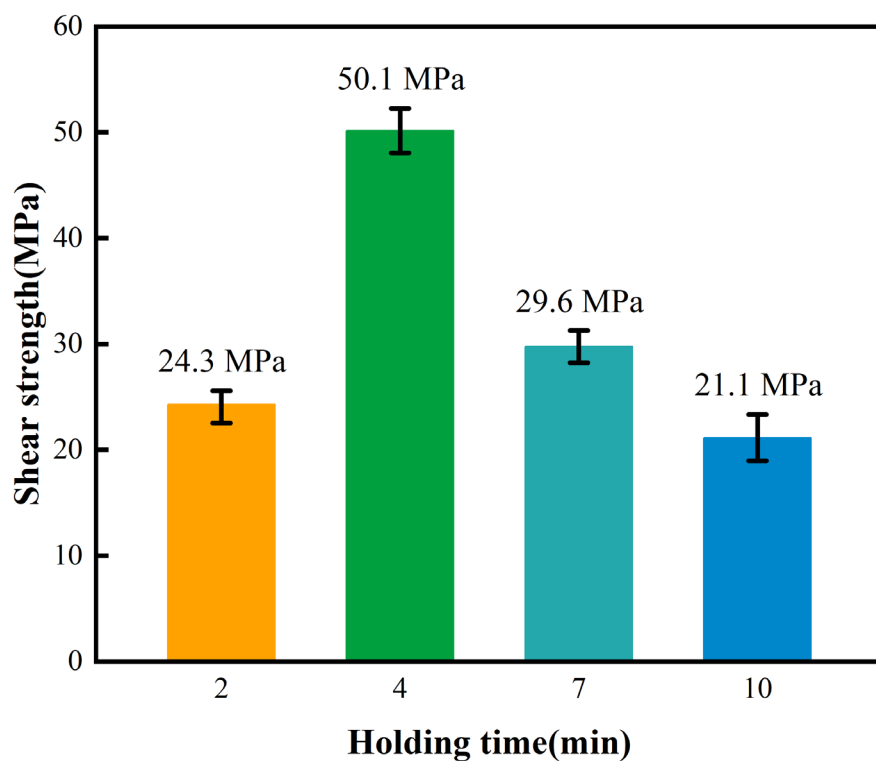


图 5-6 1450 °C 不同保温时间下 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头的抗剪强度

图 5-7 为在 1450 °C 不同保温时间下连接的 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头的断口形貌。可以发现，在断口表面存在大量的金属相，如图 5-7 (a-d) 所示。为了进一步确定接头的失效位置和断裂模式，对断口表面进行了 EDS 分析，结果如图 5-7 (e-h) 所示。从图 5-7e 中可以清晰看到焊缝的存在。同时，由于保温时间 2 min 下，接头中未形成扩散过渡层，接头厚度较窄，结合较弱，可以确定接头失效发生在焊缝与 C_f/SiC 复合材料界面。当保温时间为 4 min 时，在断口表面发现了 Al_8Cr_5 相，如图 5-7f 所示。结合接头的相组成，可以断定接头断裂发生在焊缝中。由于焊缝中 Al_8Cr_5 和 TiC 相的增强作用，此时接头的力学性能最好。当保温时间为 7 min 时，接头断口表面由少部分的填料和大量的富 C 相组成，如图 5-7g 所示。这表明，接头从焊缝开始断裂，裂纹在扩散过渡层中扩展。当保温时间为 10 min 时，断口表面由富 C 相和 C_f/SiC 母材组成。在较长的保温时间下，元素充分扩散，扩散过渡层厚度增大。同时，扩散过渡层是由少量金属相和富 C 相组成的混合区域，具有较大脆性。此外，在 II 区/I 区界面还生成了金属间化合物 Al_4C_3 ，导致接头失效发生在扩散过渡层中。

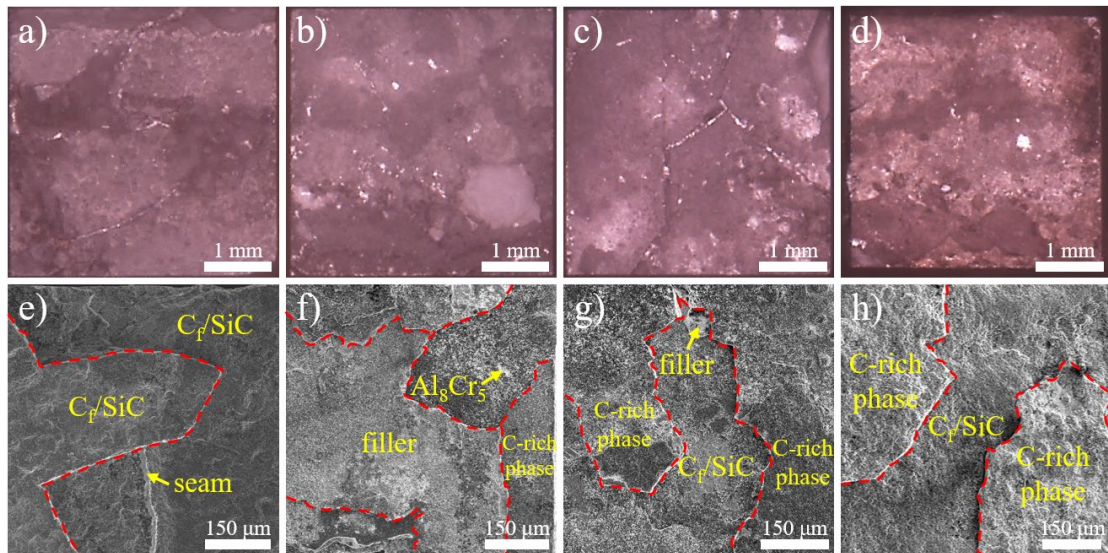


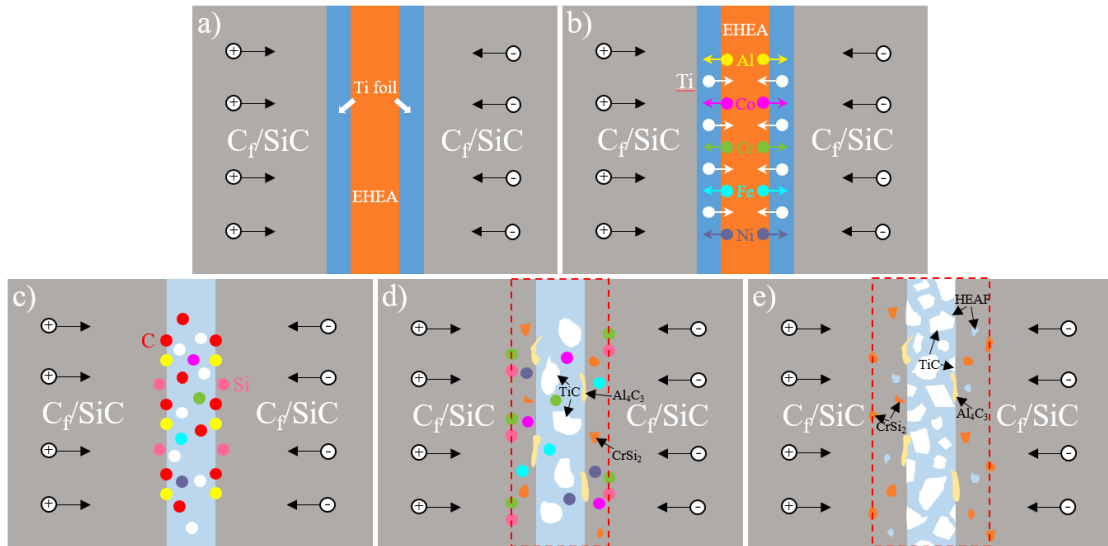
图 5-7 不同保温时间下 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头断口的宏观形貌及微观组织：

(a, e) 2 min; (b, f) 4 min; (c, g) 7 min; (d, h) 10 min

5.5 接头形成机理分析

为了更好地理解 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头的形成机理，建立了一个物理模型，如图 5-8 所示。接头的形成过程可以分为以下四个阶段。第一阶

段, 在低于 1361 °C 的加热过程中, Cf/SiC 复合材料与塑性变形的复合填料紧密接触, 如图 5-8a 所示。当电流流经接头时, 电阻热效应明显, 升温迅速。在第二阶段, 当温度达到 1361 °C 时, 熔融的 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 填料润湿 Ti 箔表面。在浓度梯度的作用下, 各元素从高浓度处向低浓度处扩散和渗透。其中, Al、Co、Cr、Fe 和 Ni 元素向 Ti 箔方向扩散, 而 Ti 元素则向 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 填料中扩散, 如图 5-8b 所示。同时, 脉冲电场加速了原子的扩散速率。当温度达到连接温度时, 复合填料完全熔化, 形成液相填料。一方面, 在轴向压力和浓度梯度的双重作用下, Ti 元素持续向液相填料中扩散, 为之后 Ti 元素在焊缝中心的富集奠定了基础。另一方面, 脉冲电场为原子扩散提供了能量来源。Ti 原子越过能垒, 离开初始位置后形成新的空位, 从而促进了原子间的相互扩散。由于 Ti 原子具有较大的原子半径, Co、Cr、Fe 和 Ni 等小尺寸金属原子得以通过间隙扩散到 Cf/SiC 复合材料中。此外, 由于较高活性的 C 原子与 Al 原子接触并可能发生反应, 在界面上形成金属间化合物 Al_4C_3 润湿 Cf/SiC 复合材料表面, 如图 5-8c 所示。在第三阶段, 随着保温时间的延长, Al、Co、Cr、Fe 和 Ni 元素在脉冲电场的作用下充分扩散, 形成了扩散过渡层。同时, Cf/SiC 复合材料中的 Si 和 C 原子扩散到液相填料中, 并与金属元素发生反应。由于 C 原子半径较小, 在液相填料中均匀分布, 促进了 C 与 Ti 之间的反应, 形成了 TiC 相。在液相填料与 Cf/SiC 复合材料接触界面, Al 元素浓度较高, 因此该区域易与 C 原子发生反应, 形成不连续的 Al_4C_3 相。此外, 随着 Co、Cr、Fe 和 Ni 元素扩散距离的增加, 金属元素含量逐渐减少, 在扩散过渡层区域偏向于生成富 C 相。根据现有报道^[92], 在 Al-Co-Cr-Fe-Ni 体系中, Fe 和 Cr 元素所需的扩散激活能最小, 其次是 Co 和 Ni。在相同条件下, Cr 原子的扩散距离相对较远。在 Si-Cr 化学键的作用下, Cf/SiC 复合材料与扩散过渡层之间的界面上形成了岛状化合物 CrSi_2 ^[118], 如图 5-8d 所示。在最后阶段, 随着反应的进行, TiC 相的含量逐渐增加。随着元素的不断扩散, 扩散过渡层增厚。由于 Al 元素参与了界面反应, 共晶高熵合金填料原有的共晶结构被破坏。在冷却过程中, 剩余的液相填料凝固成固溶体, 与 TiC 相一起组成了焊缝的主体部分。随着温度的进一步降低, 由于高熵合金的迟滞扩散效应^[119, 120], 扩散过渡层中有少量的 HEAF 相和 CrSi_2 相析出, 如图 5-8e 所示。


 图 5-8 $C_f/SiC/Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti/C_f/SiC$ 接头组织演变示意图

5.6 本章小结

本章在 C_f/SiC 复合材料与 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 填料之间，插入了一片 $50\ \mu m$ 厚度的 Ti 箔，组成 $Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti$ 复合中间层，然后将该复合中间层应用于 C_f/SiC 复合材料的连接。研究了不同保温时间对接头微观组织和抗剪强度的影响，建立了接头微观结构演变的物理模型，得到以下结论：

(1) 采用 $Ti/AlCoCrFeNi_{2.1}/Ti$ 复合中间层在不同保温时间下实现了 C_f/SiC 复合材料的牢固连接。在 $1450\ ^\circ C$ 保温 $10\ min$ 下，接头的典型组织为 $C_f/SiC/CrSi_2+HEAF+Al_4C_3+富C相/TiC+HEAF/CrSi_2+HEAF+Al_4C_3+富C相/C_f/SiC$ 。

(2) 保温时间对接头微观组织影响显著。随着保温时间的延长，扩散过渡层形成并逐渐增厚。当保温时间延长到 $10\ min$ 时，在焊缝与扩散过渡层边界生成了 Al_4C_3 相。

(3) Ti 箔的加入改善了接头的微观组织，生成了 TiC 相，提高了接头的力学性能。在 $1450\ ^\circ C$ 保温 $4\ min$ 时，接头的抗剪强度达到最大值 $50.1\ MPa$ 。

(4) 脉冲电场的存在有利于元素扩散和微观组织均匀化，在缩短连接周期的同时提高了接头的力学性能。

结论

本文采用 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金作为填料，在电场辅助环境下连接 C_f/SiC 复合材料。为了提升连接效果，基于对母材表面改性和界面组织调控的方法，分别在 C_f/SiC 复合材料表面溅射 Ti 膜和在填料中添加 Ti 箔组成 $\text{Ti}/\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}/\text{Ti}$ 复合中间层以期实现 C_f/SiC 复合材料的牢固连接。使用 SEM、EDS、TEM 和 XRD 对接头界面的微观组织进行表征分析，研究了保温时间和 Ti 元素的添加对接头微观组织和力学性能的影响，揭示了电场辅助下共晶高熵合金连接 C_f/SiC 复合材料接头的形成机理，得到以下结论：

(1) 采用 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金填料成功实现了 C_f/SiC 复合材料的连接，接头界面连接良好，无气孔和微裂纹等明显缺陷。接头界面的典型析出相为 HEAF、 Al_8Cr_5 、 CrSi_2 和富 C 相。保温时间对接头微观组织影响极大。当保温时间较短时，元素扩散不充分，在 C_f/SiC 复合材料与扩散过渡层之间的界面上存在大量的 Ni-Si 和 Fe-Si 脆性化合物。随着保温时间的延长，Ni-Si 和 Fe-Si 化合物逐渐消失。在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 7 min 下，接头的抗剪强度达到最大值 23.9 MPa。随着保温时间的进一步延长，Al 原子得以充分扩散，在扩散过渡层与填料边界生成了金属间化合物 Al_4C_3 。 Al_4C_3 会严重影响接头的力学性能。

(2) 采用磁控溅射的方法在 C_f/SiC 复合材料表面镀 Ti 膜，使用 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金填料连接表面镀有 Ti 膜的 C_f/SiC 复合材料。在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 min 下，接头的典型组织为 $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{NiSi}+\text{CrSi}_2+\text{富 C 相}/\text{Cr}_{23}\text{C}_6+\text{Ti}_3\text{SiC}_2+\text{Al}_8\text{Cr}_5/\text{B}_2/\text{Cr}_{23}\text{C}_6+\text{Ti}_3\text{SiC}_2+\text{Al}_8\text{Cr}_5/\text{NiSi}+\text{CrSi}_2+\text{富 C 相}/\text{C}_f/\text{SiC}$ 。Ti 元素参与界面反应原位生成 Ti_3SiC_2 相。由于 Ti 膜的阻碍作用，活性元素 Cr 的扩散受到了一定程度的限制，在界面反应层中生成大量的 Cr_{23}C_6 相。随着保温时间的延长， Cr_{23}C_6 相含量增多，界面反应层厚度随之增加。当保温时间延长到 7 min 时，界面反应层消失， Ti_3SiC_2 相分解生成 Ti_5Si_3 相。当保温时间为 4 min 时，接头的抗剪强度最大，为 20.8 MPa。

(3) 采用 $\text{Ti}/\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}/\text{Ti}$ 复合中间层连接 C_f/SiC 复合材料时，在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 下，接头的典型组织为 $\text{C}_f/\text{SiC}/\text{CrSi}_2+\text{HEAF}+\text{Al}_4\text{C}_3+\text{富 C 相}/\text{TiC}+\text{HEAF}/\text{CrSi}_2+\text{HEAF}+\text{Al}_4\text{C}_3+\text{富 C 相}/\text{C}_f/\text{SiC}$ 。随着保温时间的延长，扩散过渡层形成并逐

渐增厚。Ti 箔的加入使 Ti 元素与 C/SiC 充分反应，生成了致密的 TiC 层。相较于未添加 Ti 元素和镀 Ti 膜连接的接头，该接头的力学性能提升明显。在 1450 °C 保温 4 min 时，接头的抗剪强度达到最大值 50.1 MPa。

参考文献

- [1] Stalin M, Rajaguru K, Rangaraj L. Processing of C_f/SiC composites by hot pressing using polymer binders followed by polymer impregnation and pyrolysis [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(2): 290-297.
- [2] Wu X S, Su R H, Meng X W, etc. Effects of random chopped short carbon fibers on microstructure and mechanical properties of joints for C_f/SiC composites by reaction bonding process [J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2019, 33(12): 1261-1274.
- [3] Li G D, Zhang C R, Hu H F, etc. Preparation and mechanical properties of C/SiC nuts and bolts [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 547: 1-5.
- [4] Yang B, Zhou X G, Yu J S. The properties of C_f/SiC composites prepared from different precursors [J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4207-4213.
- [5] RizvanBasha M, Udayakumar A, Stalin M, etc. Vapour phase synthesis and characterisation of C_f/SiC composites with self-healing Si-B-C monolayer coating [J]. Ceramics International, 2020, 46(15): 23785-23796.
- [6] Jian K, Chen Z H, Ma Q S, etc. Effects of pyrolysis processes on the microstructures and mechanical properties of C_f/SiC composites using polycarbosilane [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 390(1-2): 154-158.
- [7] Zhang C Q, Zhang L T, Zeng Q F, etc. Simulated three-dimensional transient temperature field during aircraft braking for C/SiC composite brake disc [J]. Materials & Design, 2011, 32(5): 2590-2595.
- [8] Schmidt S, Beyer S, Knabe H, etc. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications [J]. Acta Astronautica, 2004, 55(3-9): 409-420.
- [9] Harussani M M, Sapuan S M, Nadeem G, etc. Recent applications of carbon-based composites in defence industry: A review [J]. Defence Technology, 2022, 18(8): 1281-1300.

- [10]Zahabi S, Sharifi E M, Dehnavi M R, etc. Investigation of density, phase, fracture toughness, thermal conductivity, and friction coefficient of C_f/SiC composite produced by the spark plasma sintering method [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(19): 27553-27564.
- [11]Fitriani P, Sharma A S, Septiadi A, etc. Fabrication of tubular SiC_f/SiC using different preform architectures by electrophoretic deposition and hot pressing [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(10): 7618-7626.
- [12]Sharma A S, Fitriani P, Yoon D H. Fabrication of SiC_f/SiC and integrated assemblies for nuclear reactor applications [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18): 17211-17215.
- [13]Li W W, Chen B, Xiong H P, etc. Brazing SiC matrix composites using Co-Ni-Nb-V alloy [J]. *Welding in the World*, 2017, 61: 839-846.
- [14]Jung Y I, Kim S H, Kim H G, etc. Microstructures of diffusion bonded SiC ceramics using Ti and Mo interlayers [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 441(1-3): 510-513.
- [15]Lippmann W, Knorr J, Wolf R, etc. Laser joining of silicon carbide—a new technology for ultra-high temperature resistant joints [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2004, 231(2): 151-161.
- [16]Khalifa H E, Koyanagi T, Jacobsen G M, etc. Radiation stable, hybrid, chemical vapor infiltration/preceramic polymer joining of silicon carbide components [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 487: 91-95.
- [17]An Q L, Chen J, Ming W W, etc. Machining of SiC ceramic matrix composites: A review [J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2021, 34(4): 540-567.
- [18]刘昌国, 邱金莲, 陈明亮. 液体火箭发动机复合材料喷管延伸段研究进展 [J]. *火箭推进*, 2019, 45 (04): 1-8.
- [19]关洪达, 张涛, 何新波. C/SiC 陶瓷基复合材料研究与应用现状 [J]. *材料导报*, 2023, 37 (16): 70-79.
- [20]Yeh J W, Chen S K, Lin S J, etc. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.

- [21]Zou Y, Ma H, Spolenak R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7748.
- [22]Laurent-Brocq M, Akhatova A, Perrière L, etc. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2015, 88: 355-365.
- [23]Otto F, Dlouhý A, Somsen C, etc. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(15): 5743-5755.
- [24]林盼盼, 林金城, 于迪, 等. 放电等离子体烧结技术在材料连接领域的应用现状 [J]. *焊接学报*, 2022, 43(11): 15-21+163-164.
- [25]Byeon S C, Hong K S. Electric field assisted bonding of ceramics [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 287(2), 159-170.
- [26]Rizzo S, Grasso S, Salvo M, etc. Joining of C/SiC composites by spark plasma sintering technique [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(4): 903-913.
- [27]郝秉磊, 殷小玮, 刘小瀛, 等. C/SiC 陶瓷基复合材料螺栓连接件的振动响应特性及防松性能 [J]. *复合材料学报*, 2014, 31(03): 653-660.
- [28]Böhrk H, Beyermann U. Secure tightening of a CMC fastener for the heat shield of re-entry vehicles [J]. *Composite Structures*, 2010, 92(1): 107-112.
- [29]马雪寒, 王守财, 陈旭, 等. 陶瓷基复合材料紧固件制造技术及其连接性能研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(06): 3075-3089.
- [30]王杰, 李克智, 郭领军, 等. 炭布叠层穿刺 C/C 复合材料螺栓连接件微观组织和力学性能 [J]. *固体火箭技术*, 2012, 35(02): 248-252.
- [31]Dano M L, Gendron G, Picard A. Stress and failure analysis of mechanically fastened joints in composite laminates [J]. *Composite Structures*, 2000, 50(3): 287-296.
- [32]唐玉玲. 碳纤维复合材料连接结构的失效强度及主要影响因素分析 [D]. 哈尔滨工业大学, 2015.
- [33]贾振元, 付饶, 王福吉. 碳纤维复合材料构件加工技术进展 [J]. *机械工程学报*, 2023, 59(19): 348-374.

- [34]袁芳, 徐亮, 赵国龙, 等. 纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料加工技术研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(02): 92-108.
- [35]Nozawa T, Hinoki T, Hasegawa A, etc. Recent advances and issues in development of silicon carbide composites for fusion applications [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386: 622-627.
- [36]Fernie J A, Drew R A L, Knowles K M. Joining of engineering ceramics [J]. International Materials Reviews, 2009, 54(5): 283-331.
- [37]Zhao T, Mo D F, Shi X M, etc. Microstructure and mechanical properties of the joint between C_f/SiC composite and Invar alloy brazed with AgCuInTi filler [J]. Materials Today Communications, 2022, 32: 104113.
- [38]Ma Q, Chen Y W, Chen S J, etc. Microstructural and mechanical characterizations of SiC-304SS joints brazed with Cu-10TiH₂ filler [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 3076-3083.
- [39]Song X G, Sun J, Wang Z H, etc. Brazing of SiC ceramic to Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy by graphene nanoplates reinforced AgCuTi composite fillers [J]. Ceramics International, 2023, 49(11): 19216-19226.
- [40]Wang Y L, Zhang K K, Yin D Q. Composite brazing of high thermal mismatched C_f/SiC and 304 stainless steel with foil (Cu)+ Ti₅Si₃ alloy as filler [J]. Materials Letters, 2023, 351: 135015.
- [41]Zhang Q, Sun L B, Liu Q Y, etc. Effect of brazing parameters on microstructure and mechanical properties of C_f/SiC and Nb-1Zr joints brazed with Ti-Co-Nb filler alloy [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(3): 931-937.
- [42]李家科, 刘磊, 仵亚婷, 等. SiC 陶瓷及其复合材料连接的研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2007, (11): 10-12.
- [43]徐晓卫, 李宁, 刘自豪, 等. 碳化硅陶瓷连接技术研究现状 [J]. 电焊机, 2022, 52(08): 10-19.
- [44]Wang W L, Huang J H, Wang Y L, etc. A novel process with the characteristics of low-temperature bonding and high-temperature resisting for joining C_f/SiC composite to GH3044 alloy [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(16): 5468-5472.

- [45]Zhu W Q, Yu W Y, Wu B L, etc. Microstructure evolution and mechanical properties of Cu-Ni-Ti transient liquid phase bonding for SiC-GH3536 joints [J]. Materials Today Communications, 2024, 39: 108575.
- [46]Wang J, Yang G Z, Zhang F Q, etc. The preparation and mechanical properties of carbon/carbon (C/C) composite and carbon fiber reinforced silicon carbide (C_f/SiC) composite joint by partial transient liquid phase (PTLP) diffusion bonding process [J]. Vacuum, 2018, 158: 113-116.
- [47]Wang W L, Fan D Y, Huang J H, etc. Microstructural mechanism and mechanical properties of C_f/SiC composite/TC4 alloy joints composite-diffusion brazed with TiZrCuNi+TiC_p composite filler [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 728: 1-9.
- [48]Fan D Y, Li C L, Huang J H, etc. A novel composite-diffusion brazing process based on transient liquid phase bonding of a C_f/SiC composite to Ti-6Al-4V [J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 13009-13012.
- [49]Wang Y L, Wang W L, Ye Z, etc. Reactive composite-diffusing brazing of C_f/SiC composite and stainless steel with (Cu-15Ti)+C filler material [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 788: 139582.
- [50]赵凤玲, 刘骁, 朱彬. CaO-Al₂O₃ 玻璃陶瓷连接 C/C 复合材料的力学性能 [J]. 江苏理工学院学报, 2021, 27(06): 9-15.
- [51]任晓斌, 李贺军, 卢锦花, 等. 中间层厚度对 LAS 玻璃陶瓷与 C/C 复合材料连接强度的影响 [J]. 无机材料学报, 2011, 26(08): 847-851.
- [52]林晓秋, 李克智, 李贺军, 等. 表面改性 C/C 复合材料与 LAS 玻璃陶瓷的连接 [J]. 航空学报, 2009, 30(02): 380-384.
- [53]Fan S W, Liu J L, Ma X, etc. Microstructure and properties of SiC_f/SiC joint brazed by Y-Al-Si-O glass [J]. Ceramics International, 2018, 44(7): 8656-8663.
- [54]Ma H B, Xue J X, Zhai J H, etc. Pressureless joining of silicon carbide using Ti₃SiC₂ MAX phase at 1500°C [J]. Ceramics International, 2020, 46(9): 14269-14272.
- [55]Zhou X B, Han Y H, Shen X F, etc. Fast joining SiC ceramics with Ti₃SiC₂ tape film by electric field-assisted sintering technology [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 466: 322-327.

- [56]Tatarko P, Chlup Z, Mahajan A, etc. High temperature properties of the monolithic CVD β -SiC materials joined with a pre-sintered MAX phase Ti_3SiC_2 interlayer via solid-state diffusion bonding [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 37(4): 1205-1216.
- [57]Wu J, Yan J Z, Peng H B, etc. Reaction mechanism and mechanical properties of SiC joint brazed by in-situ formation of Ti_3SiC_2 [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(6): 3777-3783.
- [58]El Saeed M A, Deorsola F A, Rashad R M. Optimization of the Ti_3SiC_2 MAX phase synthesis [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 35: 127-131.
- [59]刘岩, 张珂颖, 李天宇, 等. 陶瓷材料电场辅助连接技术研究现状及发展趋势 [J]. 无机材料学报, 2023, 38(02): 113-124.
- [60]赵幸. C/SiC 复合材料电场辅助连接工艺及机理研究 [D]. 西北工业大学, 2020.
- [61]中科院宁波材料所电场辅助连接技术研究获进展 [J]. 军民两用技术与产品, 2016, (07): 29.
- [62]白玲, 葛昌纯, 沈卫平. 放电等离子烧结技术 [J]. 粉末冶金技术, 2007, (03): 217-223.
- [63]Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization [J]. Ceramics, 2021, 4: 160-198.
- [64]Guillon O, Gonzalez-Julian J, Dargatz B, etc. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments [J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(7): 830-849.
- [65]Grasso S, Tatarko P, Rizzo S, etc. Joining of β -SiC by spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(7): 1681-1686.
- [66]Zhao X, Duan L Y, Wang Y G. Fast interdiffusion and Kirkendall effects of SiC-coated C/SiC composites joined by a Ti-Nb-Ti interlayer via spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(5): 1757-1765.

- [67]Jian Y J, Zhu L L, Tan X H, etc. Joining silicon nitride ceramics with $\text{ZrSi}_2\text{-SiC}$ composite filler by spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(1): 154-160.
- [68]Zhao X, Duan L Y, Liu W, etc. Shear strength enhancement of SiC-coated 3D C/SiC composite joints with a Ni-Ti-Nb multi-interlayer by interfacial microstructure tailoring [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(16): 5473-5478.
- [69]Yang H, Zhou X B, Shi W, etc. Thickness-dependent phase evolution and bonding strength of SiC ceramics joints with active Ti interlayer [J]. Journal of the European Ceramic Society. 2017, 37(4): 1233-1241.
- [70]许桐, 陈庆军, 郑作栋, 等. 高熵合金成分设计与性能研究进展 [J]. 材料研究与应用, 2023, 17(06): 1039-1050.
- [71]Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [72]Gao M C, Yeh J W, Liaw P K, etc. High-entropy alloys: fundamentals and applications [M]. Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- [73]Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, etc. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. Progress in Materials Science, 2014, 61:1-93.
- [74]Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, etc. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(9): 4062-4074.
- [75]Chen J, Niu P Y, Liu Y Z, etc. Effect of Zr content on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy [J]. Materials & Design, 2016, 94: 39-44.
- [76]Chuang M H, Tsai M H, Wang W R, etc. Microstructure and wear behavior of $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2011, 59(16): 6308-6317.
- [77]Kumar N, Fusco M, Komarasamy M, etc. Understanding effect of 3.5 wt.% NaCl on the corrosion of $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 495: 154-163.

- [78]Zhao S, Chen H Y, Nai X, etc. Microstructure and mechanical properties of SiC_f/SiC composites/GH536 superalloy joints brazed with CoFeNiCrCu high-entropy alloy filler [J]. *Materials Characterization*, 2022, 194: 112419.
- [79]Li W W, Chen B, Xiong H P, etc. Joining of C_f/SiC composite to GH783 superalloy with NiPdPtAu-Cr filler alloy and a Mo interlayer [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(9): 2099-2106.
- [80]Lin D Y, Hu J X, Song X G, etc. Vacuum brazing SiC to Mo using Nb_{0.74}CoCrFeNi₂ eutectic high-entropy alloy filler [J]. *Materials Characterization*, 2023, 204: 113199.
- [81]Li P, Wang S, Xia Y Q, etc. Diffusion bonding of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy to TiAl alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 45: 59-69.
- [82]Radajewski M, Decker S, Krüger L. Direct temperature measurement via thermocouples within an SPS/FAST graphite tool [J]. *Measurement*, 2019, 147: 106863.
- [83]Lu Y P, Dong Y, Jiang H, etc. Promising properties and future trend of eutectic high entropy alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 187: 202-209.
- [84]Asoushe M H, Hanzaki A Z, Abedi H R, etc. Thermal stability, microstructure and texture evolution of thermomechanical processed AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 799: 140012.
- [85]Lu Y P, Dong Y, Guo S, etc. A promising New Class of High-Temperature Alloys: Eutectic High-Entropy Alloys [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 6200.
- [86]Xu H T, Shi L, Lu C Y, etc. A novel joining of C_f/C composites using AlCoCrFeNi_{2.1} high-entropy brazing filler alloys [J]. *Materials Characterization*, 2021, 179: 111368.
- [87]He Z T, Kaplan B, Mao H H, etc. The third generation Calphad description of Al–C including revisions of pure Al and C [J]. *Calphad*, 2021, 72: 102250.
- [88]Deffrennes G, Gardiola B, Allam M, etc. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Al–C system [J]. *Calphad*, 2019, 66: 101648.

- [89]Liu Y H, Wang G, Zhao Y, etc. Joining of SiC using CoFeCrNiCuTi high entropy alloy filler by electric current field assisted sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(5): 1995-2003.
- [90]Tsai K Y, Tsai M H, Yeh J W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2013, 61(13): 4887-4897.
- [91]Zhang X, Liu L, Yao K D, etc. The evolution of eutectic microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi_{2.1}$ high-entropy alloys [J]. Journal of Materials Research, 2022, 37(12): 2082-2092.
- [92]Dąbrowa J, Zajusz M, Kucza W, etc. Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 783: 193-207.
- [93]Zhao S, Chen H Y, Nai X, etc. Effect of Ti content on microstructure and mechanical properties of SiC_f/SiC composites/GH536 superalloy joints brazed with CoFeCrNiCuTi high entropy filler [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 85: 132-140.
- [94]Li H X, Zhong Z H, Zhang H B, etc. Microstructure characteristic and its influence on the strength of SiC ceramic joints diffusion bonded by spark plasma sintering [J]. Ceramics International, 2018, 44(4): 3937-3946.
- [95]An Q, Cong X S, Shen P, etc. Roles of alloying elements in wetting of SiC by Al [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 1212-1220.
- [96]Lim C S, Nickel H, Naoumidis A, etc. Interfacial reaction and adhesion between SiC and thin sputtered nickel films [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(24): 6567-6572.
- [97]汤文明, 郑治祥, 丁厚福, 等. SiC/Fe 界面固相反应模型 [J]. 无机材料学报, 2003(04): 885-891.
- [98]Chen Z B, Hu S P, Song X G, etc. Brazing of SiC ceramics pretreated by chromium coating using inactive AgCu filler metal [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020, 17(6): 2591-2597.
- [99]郑博瀚, 邓娟利, 李娜, 等. 陶瓷基复合材料焊接技术研究现状 [J]. 陶瓷学报, 2017, 38(06): 799-805.

- [100] 李冰. 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的活性钎焊研究 [D]. 山东大学, 2019.
- [101] 李华鑫. 碳化硅结构陶瓷的连接工艺、微观组织及性能研究 [D]. 合肥工业大学, 2019.
- [102] Yang Y L, Wang G, He R J, etc. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC/Nb joints brazed with CoFeNiCrCuTi_x high-entropy alloy filler [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(7): 2992-3003.
- [103] Yu T, Kwon H J, Shi L K, etc. Joining of Ti-coated monolithic SiC using a SiCw/Ti₃SiC₂ filler by electric field-assisted sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(3): 1834-1840.
- [104] Gao X Z, Lu Y P, Zhang B, etc. Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2017, 141: 59-66.
- [105] Liu G W, Muolo M L, Valenza F, etc. Survey on wetting of SiC by molten metals [J]. Ceramics International, 2010, 36(4): 1177-1188.
- [106] Roger J, Salles M. Kinetics of liquid metal infiltration in TiC-SiC or SiC porous compacts [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 860: 158453.
- [107] Du Y, Schuster J C, Seifert H J, etc. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Titanium–Silicon–Carbon System [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 83(1): 197-203.
- [108] 贺艳明. Ag-Cu-Ti 基复合钎料钎焊氮化硅陶瓷的连接工艺和机理研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2012.
- [109] Zhou Y C, Sun Z M, Wang X H, etc. Ab initio geometry optimization and ground state properties of layered ternary carbides Ti₃MC₂ (M = Al, Si and Ge) [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001, 13(44): 10001.
- [110] Zhou Y C, Sun Z M. Electronic structure and bonding properties in layered ternary carbide Ti₃SiC₂ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000, 12(28): L457.
- [111] Myhra S, Summers J W B, Kisi E H. Ti₃SiC₂—A layered ceramic exhibiting ultra-low friction [J]. Materials Letters, 1999, 39(1): 6-11.

- [112] El-Raghy T, Barsoum M W, Zavaliangos A, et al. Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 : II, Effect of Grain Size and Deformation Temperature [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 82(10): 2855-2860.
- [113] Wang G, Liu Y H, Wang M, etc. Brazing of Ti-coated SiC using a CoFeCrNiCu high entropy alloy filler via electric field-assisted sintering [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23: 5142-5151.
- [114] Li H X, Wang Z Q, Zhong Z H, etc. Tailoring the interfacial microstructure and mechanical strength of SiC ceramic joints using joining temperature and interlayer thickness [J]. Materials Characterization, 2018, 142: 470-477.
- [115] Wani I S, Bhattacharjee T, Sheikh S, etc. Tailoring nanostructures and mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy using thermo-mechanical processing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 675: 99-109.
- [116] Wani I S, Bhattacharjee T, Sheikh S, etc. Ultrafine-Grained AlCoCrFeNi_{2.1} Eutectic High-Entropy Alloy [J]. Materials Research Letters, 2016, 4(3): 174-179.
- [117] Zhou X B, Liu Z, Li Y F, etc. SiC ceramics joined with an in-situ reaction gradient layer of TiC/ Ti_3SiC_2 and interface stress distribution simulations [J]. Ceramics International, 2018, 44(13): 15785-15794.
- [118] Li H X, Wang Z Q, Zhong Z H, etc. Micro-alloying effects of yttrium on the microstructure and strength of silicon carbide joint brazed with chromium-silicon eutectic alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 738: 354-362.
- [119] Yeh J W. Recent progress in high-entropy alloys [J]. European Journal of Control, 2006, 31(6): 633-648.
- [120] Tsai M H, Yeh J W. High-Entropy Alloys: A Critical Review [J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.

攻读硕士学位期间发表的学位论文目录

1. Wang R P, Wang G, Ran S L, etc. Microstructure and mechanical properties of C_f/SiC composite joints joined using AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy filler via spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(5): 1853-1863.
2. Wang R P, Wang G, Ran S L, etc. Joining of C_f/SiC composites using AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy filler by spark plasma sintering [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2024, 14781: 1-9.

致 谢

时光荏苒，岁月如梭。转眼间，三年的硕士生涯即将画上句号。回首过往，那些漫漫长夜里的奋斗与坚持、不期而遇的友情与邂逅以及种种生活的磨砺与体验，都已成为我人生中弥足珍贵的记忆。在此，我要向所有陪伴我走过这段路程的人表达我最真挚的谢意。

首先，我要感谢我的导师王刚教授。王刚老师的严谨治学、勤奋工作的精神一直是我学习的榜样。在研究生三年期间，王刚老师无论是从学术论文的指导，还是日常生活的方方面面，都给予我很多关心和帮助。从论文选题到实验方案，从数据收集到论文修改，每一步都离不开王刚老师的耐心指导和宝贵建议。王刚老师的言传身教，让我更加深刻地理解了学术研究的真谛，也让我更加坚定了继续深造、追求人生价值的决心。

其次，我要感谢我的家人。他们一直是我坚实的后盾，给予我无尽的关爱和支持。在我遇到困难时，他们总是第一时间站在我身边，鼓励我、帮助我。他们的爱让我感受到了温暖和力量，也让我更加珍惜与家人相处的时光。

同时，我还要感谢班级的各位同学以及课题组朱冬冬老师、赵禹老师、李建生老师、杨云龙师兄、陈志鹏师兄、刘一贺师兄、罗镇远师兄、王晓震师兄、张帅师兄、金玉亮师兄、韩澳师弟、戴必胜师弟、程嘉玲师妹、李源师弟对我的帮助和鼓励。感谢蒋建、丁慕晗、万杰、晏江飞等研究生同门，有幸能与你们相遇在我的研究生求学时光中。

此外，本论文受到了国家自然科学基金面上项目电场辅助下 CoFeCrNiCuTi 高熵合金钎焊金属/陶瓷连接机理研究（52171148）的资助，对此表示感谢！

最后，我要感谢学校提供的丰富资源和良好的学术氛围。学校图书馆的丰富藏书和便捷的电子资源为我的论文撰写提供了极大的便利。学院组织的各项学术讲座也让我有机会接触到前沿的学术动态和研究成果，拓宽了我的学术视野。

回顾这段旅程，我深感自己的成长和进步离不开每一个人的支持和帮助。在未来的日子里，我将继续努力、不断追求进步，以更加优异的成绩回报所有关心和支持我的人，谢谢你们！