

二维 C/SiC 复合材料连接的显微结构与性能

Microstructure and Properties of Joints of 2D C/SiC Composites

童巧英, 成来飞, 张立同

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

TONG Qiao-ying, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong

(State Key Laboratory of Solidification Processing,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 采用 Ni 基连接剂作为中间层在 1300℃、真空条件下对二维编织 C/SiC 复合材料用液相渗透法进行了加压连接, 所施压力为 20 MPa, 连接保温时间分别为 15、30、45、60 min。用扫描电镜 SEM 及能谱分析了连接情况, 结果表明所采用 Ni 基连接剂与 C/SiC 复合材料有较好的润湿性, Ni 基连接剂熔融后可进入复合材料的孔隙。接头三点弯曲强度可达 60 MPa。

关键词: C/SiC; 液相渗透; 连接; 润湿性

中图分类号: TQ 174.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 11-0014-03

Abstract: Liquid infiltration joining of carbon fiber reinforced silicon carbide (C/SiC) composites was carried out with Ni-base adhesive as the interlayer at the temperature of 1300℃ with various holding time in vacuum. The pressure applied in all the experiments was 20 MPa. Result shows that the Ni-base adhesive employed have favorable wettability with C/SiC composites through scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS). Ni-base adhesive can infiltrate into the pores of the composites. The maximum three-point bending strength of joints shows the value of 60 MPa.

Key words: C/SiC; liquid infiltration; joining; wettability

C/SiC 复合材料是一种耐高温、低密度陶瓷基热结构复合材料, 可以满足 1650℃ 以下长寿命、2000℃ 以下有限寿命、2800℃ 以下瞬时寿命的使用要求, 不仅在高推重比航空发动机、卫星姿控发动机、超高速冲压发动机、空天往返防热系统、巡航导弹发动机、液体和固体火箭发动机等武器装备领域具有广阔的推广应用前景, 在涡轮燃气电站和核能反应堆等民用领域的市场潜力更大。而要使 C/SiC 复合材料的应用得到推广, 复合材料之间的可靠连接变得非常重要, 接头的机械性能及其高温强度也成为急待解决的技术关键。

根据文献报导, 连接陶瓷基复合材料的方法有: 微波连接、过渡液相连接、反应成形法连接、原位或自蔓延高温合成方法连接、无压固相反应连接以及金属或玻璃钎料进行的钎焊^[1]。其中利用一层或几层纯金属或合金作为中间层进行连接是研究得相当多的方法。从 1954 年美国学者 H Bender 等发现 Ag-Cu-Ti 钎料能润湿陶瓷^[2], 此后经过二十多年的发展, Ag-Cu-Ti 钎料成为发展比较成熟的钎焊金属与陶瓷和复

合材料的活性钎料。但是 Ag-Cu-Ti 钎料熔点不高, 焊后接头的使用温度不超过 500℃^[3], 这就大大制约了复合材料抗高温性能的发挥。

本研究提出一种新型的连接方式: 液相渗透连接。它利用二维编织 C/SiC 复合材料间存在的许多孔隙, 用 Ni 基连接剂作为中间层对二维编织 C/SiC 复合材料进行了加压连接, 高温及所施加的压力使 Ni 基连接剂熔渗进复合材料孔隙中形成树枝状结构, 极大的增加了中间层与复合材料的接触面积, 得到强连接。此连接方法需要 Ni 基连接剂熔融, 因而需在高温下进行, 又由于连接剂中含有活性元素极易被氧化, 须注意连接过程的防氧化问题, 因此上述连接在高真空下进行。

1 实验过程

1.1 试样制备

采用日本 Toray 公司生产的 T-300TM 碳纤维。纤维预制体由二维编织方法制备成圆筒状, 内外径分别

为 $\phi 6$ 和 $\phi 2.5$ 。采用 CVI 工艺来沉积热解碳和 SiC 基体。采用 C_3H_8 在 700~900 热解生成热解碳并沉积在碳纤维表面。采用三氯甲基硅烷 (MTS, CH_3SiCl_3) 来沉积 SiC 基体。沉积温度为 1000 。 H_2 与 MTS 的流量之比为 10, 沉积压力为 5kPa。采用氩气为稀释气体以减慢沉积的化学反应速度。制备好 C/SiC 复合材料后用金刚石切割把 C/SiC 圆筒切成尺寸为 ($\phi 6 \sim \phi 2.5$) \times 15mm 的圆环状试样。

1.2 连接试验

把所用 Ni 基连接剂置于两个二维 C/SiC 复合材料圆环之间, 如图 1 所示。在 1300 、真空条件下对复合材料进行加压连接。连接实验各参数如表 1 所示。连接实验的升温速率为 1h 内升温到 1300 , 在该温度下保温不同的连接时间, 再在热压炉中自然冷却。用金刚石切割把每个连接后的圆环沿母线切割成 22 个小试样, 再对小试样进行三点弯曲强度测试。弯曲强度在万能实验机 (Istron-1195) 上测量, 跨距为 20mm, 加载速率为 $0.5mm \cdot min^{-1}$, 计算强度时其横截面由梯形公式近似计算。由 JEOL JSM-840A 扫描电镜 (SEM) 对接头的微结构进行观察, 并利用 OXFORD INCA 能谱议对连接接头作元素分析。

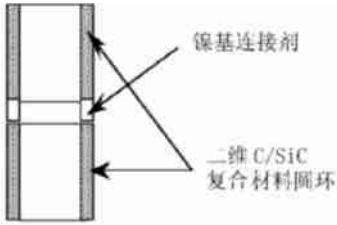


图 1 实验试样放置图
Fig. 1 Schematic diagram of specimens before being joined

表 1 二维 C/SiC 复合材料试样连接条件
Table 1 Joining conditions of 2D C/ SiC composite

试样组	连接温度/	连接压力/MPa	气氛	连接时间/min
1	1300	20	真空	15
2	1300	20	真空	30
3	1300	20	真空	45
4	1300	20	真空	60

2 结果与讨论

2.1 试样的力学性能

在不同保温时间下连接试样的三点弯曲强度如图 2 所示。从曲线中可以看出, 随着保温时间的增加, 连接试样的弯曲强度也随之上升。其中, 保温时间为

30min 试样的弯曲强度与保温时间为 15min 试样的弯曲强度相比没有太大的提高。当保温时间为 45min 时, 连接试样的抗弯强度提高幅度较大。到保温时间为 60min 时, 接头的抗弯强度上升趋势又较为平缓。
2.2 试样的显微结构

图 3 中 a, b, c, d 分别为保温时间 15, 30, 45, 60min 条件下连接的界面形貌。其中白色区域为所用中间层 Ni 基连接剂, 灰色区域为复合材料。

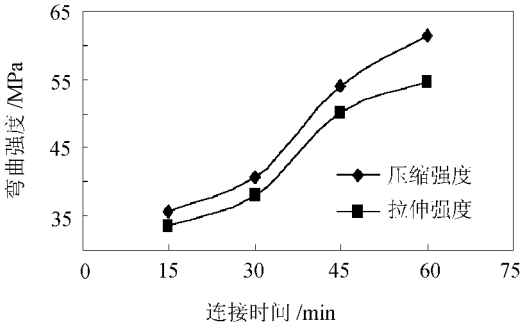


图 2 二维 C/SiC 复合材料连接强度随保温时间的变化规律
Fig. 2 Relation between flexural strength of composites and temperature

从图中可以看出, 经 Ni 基连接剂连接后的 C/SiC 复合材料之间的中间层厚度都约为 100 μm , 可知保温时间对复合材料连接中间层的厚度影响不明显。从图中还可看出, 中间层 Ni 基连接剂与 C/SiC 复合材料界面无明显剥离现象, 其边沿随复合材料的边沿变化而变化, 表明所采用 Ni 基连接剂与 C/SiC 复合材料的润湿性较好。

就渗入复合材料 Ni 基连接剂量来说, 在保温时间为 15min 时 (图 3a), Ni 基连接剂渗入量最少, 只有当复合材料连接表面的孔隙较大时, Ni 基连接剂才能渗入孔隙较长深度; 当连接表面孔隙较小时, 就只有少量 Ni 基连接剂渗入其中。随着保温时间的增加, 渗入复合材料的 Ni 基连接剂量也越来越多。在保温时间为 60min 时 (图 3d), 即使复合材料表面孔隙很小, Ni 基连接剂也能渗入复合材料较深的深度。

由此可知, C/SiC 复合材料连接接头的强度与复合材料连接时的保温时间有直接关系。随着保温时间的增长, Ni 基连接剂渗入复合材料内部越多, 复合材料连接接头的强度就越高。这是由于当 Ni 基连接剂渗入复合材料内部越多时, Ni 基连接剂与复合材料的接触面积越大, 它与复合材料间形成的树根状结构就越明显, 其咬合力就越强。

但是并不是 Ni 基连接剂渗入越多, 复合材料连接强度就越高。Ni 基连接剂的不断渗入又对连接产生

了另一个影响。由于 Ni 基连接剂与 C/SiC 复合材料的热膨胀系数不匹配, 在由连接温度冷却到室温时会在接头区域产生较大的残余应力。由于 Ni 基连接剂的热膨胀系数要比 C/SiC 复合材料的热膨胀系数高, 冷却后 Ni 基连接剂内部残留有拉应力, 在复合材料内部残留有压应力。因而当复合材料连接区域孔隙尺寸较小时, 渗入其中的 Ni 基连接剂就可能发生断开现象, 如图 4 所示。渗入复合材料的 Ni 基连接剂断开

后, 就使得断开的部分 Ni 基连接剂在复合材料内部形成一个独立的体系, 这部分 Ni 基连接剂增加了残余应力, 降低了复合材料连接接头的性能。因此虽然保温时间为 60min 的连接试样渗入的 Ni 基连接剂量较多, 但渗入的 Ni 基连接剂在复合材料内部断开的现象也比保温时间为 45min 的试样的多, 因此保温时间为 60min 的试样弯曲强度与保温时间为 45min 的试样强度相比, 其强度上升趋势比较平缓。

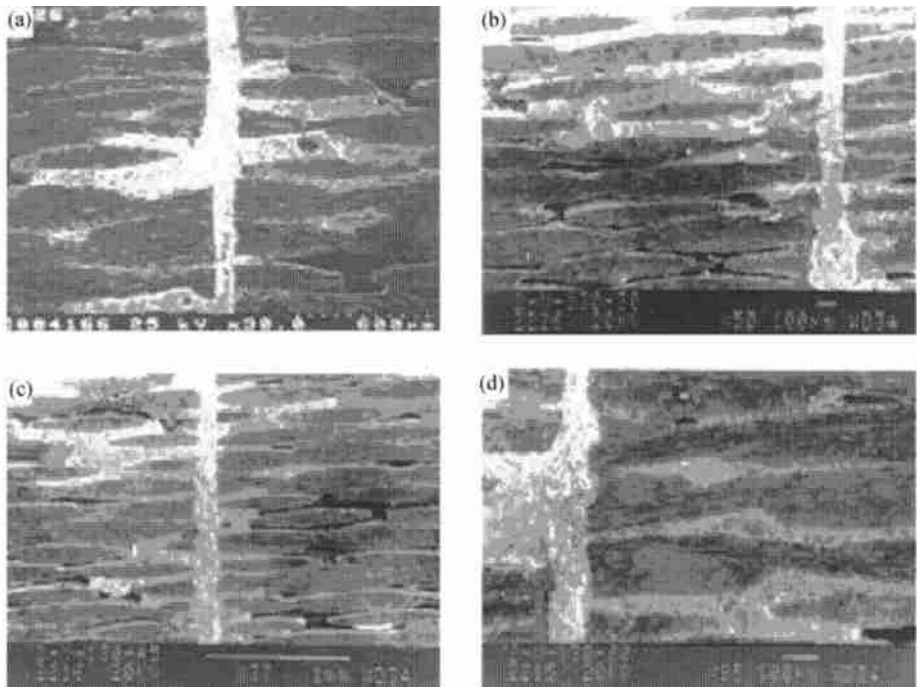


图 3 二维 C/SiC 复合材料在不同保温时间下连接接头的 SEM 形貌
(a) 15min; (b) 30min; (c) 45min; (d) 60min

Fig. 3 SEM morphology of joint of 2D C/SiC composite with various holding time
(a) 15min; (b) 30min; (c) 45min; (d) 60min

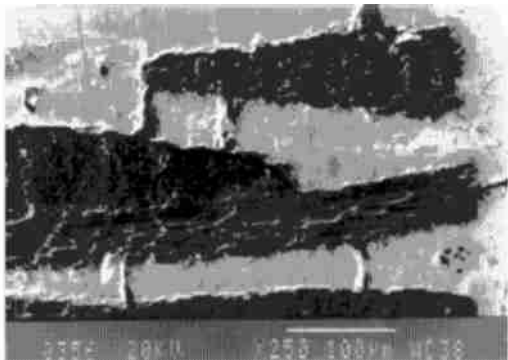


图 4 Ni 基连接剂在 C/SiC 复合材料内断开后形成的裂纹

Fig. 4 SEM morphology of joint of 2D C/SiC composite

对复合材料的性能影响也越大, 因而进行复合材料连接的保温时间也不易于太长, 同时考虑到保温时间从 30min 到 45min 过程中, C/SiC 复合材料接头的强度上升趋势较为明显, 认为保温时间 45min 为最佳保温时间。

3 结论

本工作利用中间层 Ni 基连接剂对二维 C/SiC 复合材料进行了连接, 研究了在不同连接保温时间下 Ni 基连接剂渗入复合材料的情况, 并研究了接头弯曲强度随保温时间的变化规律, 得出以下结论:

(1) 利用 Ni 基连接剂来进行二维编织 C/SiC 复合材料的连接是合理的。采用的 Ni 基连接剂熔点较
(下转第 21 页)

又由于 C/SiC 复合材料在高温下保温时间越长

材料中形成规则排列的组织。考虑到磁各向异性在材料,尤其有机物^[6]中普遍存在,而且磁各向异性还可以通过多种方式感生获得,例如形状磁各向异性,由磁场、光、应力和相变、生长感生出的磁各向异性等^[17],利用磁场在材料中获得规则排列组织的技术具有十分广阔的应用前景。

4 结论

(1) 磁场中 Bi-Mn 合金中 MnBi 相由于具有磁各向异性,在磁场中磁化过程中受到磁力矩的作用,倾向于发生旋转取向,以 c 轴平行磁场方向排列。MnBi 晶体取向的驱动力主要是晶体在磁场中所受磁力矩,阻力主要是晶体间碰撞阻力。当合金中 MnBi 相旋转取向的驱动力明显大于阻力时, MnBi 相定向排列组织能够迅速形成。

(2) Bi-Mn 合金中 MnBi 相形成定向排列组织的临界恒温温度随外磁场强度的增大而降低;在 275 恒温时,6% Mn 合金形成定向排列组织的临界磁感应强度是 3% Mn 合金的 40 倍。在临界条件以上,合金中 MnBi 相定向排列因子随恒温温度的升高和磁场磁感应强度的增强而增大。

参考文献

[1] D E Farrel, B S Chandrasekhar, M R DeGuire et al. Physical Review B, 1987, 36 (7): 4025.
 [2] 佐佐健介,川森拓,浅井滋生.日本金属学会志,1997,61 (12): 1283.
 [3] A E Mikelson, Y K Karklin. J Crystal Growth, 1981, 52: 524.
 [4] A Katsuki, R Tokunaga, S I Watanabe. Chem Lett, 1996: 607.
 [5] A Holloway, R W McCallum, S R Arrasmith. J Mater Res, 1993, 8 (4): 727.
 [6] X Guo, Z Altounian, J O S Olsen. J Appl Phys, 1991, 69 (8): 6067.
 [7] M N Shetty, D K Rawat, K N Rai. J Mater Sci, 1987, 22: 1908
 [8] E M Savitsky, R S Torchinova, S A Turanov. J Cryst Growth, 1981, 52: 519.
 [9] H Yasuda, I Ohnaka, K Shimamura et al. The 3rd Int Symp on EPM. Asai S, Nagoya. Japan: ISIJ, 2000, 647.
 [10] H Morikawa, K Sassa, S Asai. Mater Trans JIM, 1998, 39 (8): 814.
 [11] 王晖,任忠鸣,邓康,徐匡迪.中国有色金属学报,2002,12 (3): 556.
 [12] 王晖,任忠鸣,邓康,徐匡迪.金属学报,2002,38 (1): 41.
 [13] W G Moffatt. The Handbook of Binary Phase Diagrams [M]. USA: Genium, 1984.
 [14] B W Roberts. Physicaal Review, 1956, 104 (3): 607.
 [15] 宛德福,罗世华.磁性物理[M].北京:电子工业出版社,1987: 8.
 [16] F Herlach. Strong and ultrastrong magnetic fields and their ap-

plications [M]. Berlin: Spring-Verlag, 1985.

[17] 宛德福.磁性理论及其应用[M].武汉:华中理工大学出版社,1996.

基金项目: 国家自然科学基金(项目编号 59871026);上海市曙光计划 98SG37 资助项目

收稿日期: 2002-02-08; 修订日期: 2002-09-08

作者简介: 王晖(1972-),男,在读博士研究生,主要从事电磁材料制备和强磁场材料制备的研究.联系地址:上海市延长路 149 号上海大学 275 信箱(200072)。

(上接第 16 页)

高,使得用此种方法连接后构件有望在高温(1000)以上使用。Ni 基连接剂与 C/SiC 复合材料的润湿性较好,连接界面良好,部分熔融 Ni 基连接剂可以渗入到复合材料内部。

(2) 渗入复合材料内部的 Ni 基连接剂对复合材料连接产生了两个方面的影响。一是渗入 C/SiC 复合材料的 Ni 基连接剂量有效增加了中间层 Ni 基连接剂与复合材料间的接触面积,这一方面加强了连接;二是渗入复合材料 Ni 基连接剂越多,由于热膨胀系数的不匹配,复合材料内部的 Ni 基连接剂会发生断开现象,这对复合材料连接性能是不利的。

(3) 考虑到保温时间对复合材料连接的影响,同时考虑到高温高压下保温太长时间对复合材料性能损伤较大,认为 45min 是最佳保温时间。

参考文献

[1] 任加烈,吴爱萍.先进材料的连接[M].北京:机械工业出版社,2000.
 [2] 刘联宝.陶瓷-金属封接技术指南[M].北京:国防工业出版社,1990.
 [3] 陆善平,郭义,陈亮山.活性元素Ti在Ni基钎焊合金/Si₃N₄界面上的动态行为研究[J].试验与研究,1998,3: 3.
 [4] M Nakamura, M Mabuchi, N Saito, Y Yamada, M Nakanish, K Shimojima and I Shigematsu. Key Engineering Materials, 1999, 164—165: 435.
 [5] M Nakamura, I Shigematsu. J Mat Sci, 1996, 31: 6099.
 [6] J D Cawley. Am Ceram Soc Bull, 1989, 68: 1619.
 [7] 尹洪峰.LPCVI-C/SiC 复合材料结构与性能的研究[D].博士学位论文,2000.5.

基金项目: 自然科学基金资助项目(50272053)

收稿日期: 2002-05-17; 修订日期: 2002-09-10

作者简介: 童巧英(1979-),女,博士生,从事专业: 复合材料,联系地址: 西安西北工业大学凝固技术国家重点实验室(710072)。