

陶瓷先驱体聚硅氮烷连接 C_f/SiC 工艺及连接性能

刘洪丽, 田春英, 吴明忠

(佳木斯大学 材料科学与工程学院, 佳木斯 154007)

摘要: 采用陶瓷先驱体转化法连接 C_f/SiC 复合材料。针对 C_f/SiC 复合材料的不同连接界面特性, 采用不同的连接配方和工艺。结果表明: 对于第一类以 SiC 相为主的连接界面, 采用单一的聚硅氮烷即可实现 C_f/SiC 复合材料的连接, 当连接温度为 $1\ 300\ ^\circ C$, 经两次浸渍/裂解增强处理的连接件接头抗剪强度达最大值 $29.6\ MPa$; 连接层厚度为 $2\sim 3\ \mu m$, 其结构较为均匀致密, 由无定型 $SiCN$ 陶瓷组成; 对于第二类以 C 纤维端面为主的连接界面, 采用聚硅氮烷并加入活性填料纳米 Al 粉来实现其连接; 当连接温度为 $1\ 150\ ^\circ C$, 经两次浸渍/裂解增强处理的连接件抗剪强度达最大值 $22.5\ MPa$; 连接层厚度约为 $30\ \mu m$, 连接层中含有 SiC 、 Si_3N_4 和 AlN 等相。

关键词: C_f/SiC 复合材料; 聚硅氮烷; 连接; 界面特性

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

Technique of joining of C_f/SiC composite via preceramic silicone polysilazane and joining properties

LIU Hong-li, TIAN Chun-ying, WU Ming-zhong

(School of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi, 154007, China)

Abstract: Joining of carbon fiber reinforced SiC composite(C_f/SiC) to itself was realized via preceramic silicone polysilazane(PSZ) with aluminium nanopowders as joining materials. The different joining technology was used for the different joining interfaces of C_f/SiC . The results show that C_f/SiC was joined by using single polysilazane for the first kind of joining interface mainly containing SiC . The maximum shearing strength of the joints is $29.6\ MPa$. This value is obtained at the joining temperature of $1\ 300\ ^\circ C$ and after the reinforcement for 2 times. The joining material transforms into an amorphous $SiCN$ ceramic interlayer with thickness of $2\sim 3\ \mu m$. C_f/SiC can be joined by using polysilazane with aluminium nanopowders as joining material for the second kind of joining interface mainly containing C fiber. The maximum shearing strength of the joints is $22.5\ MPa$. This value is obtained at the joining temperature of $1\ 150\ ^\circ C$ and after reinforcement for 2 times. The thickness of joining interface is about $30\ \mu m$, and the joining interface includes SiC , Si_3N_4 , AlN and Al_4C_3 crystallites.

Key words: C_f/SiC composites; polysilazane; joining; interface property

碳纤维增强碳化硅(C_f/SiC)复合材料具有高比强、高比模、耐高温、抗腐蚀、抗氧化、低密度等特点, 在航空航天、军工及核能等领域都有着广阔的应用前景^[1-2]。但由于陶瓷及陶瓷基复合材料制备体积大而形状复杂零件比较困难, 因此通常需要连接技术来制取

这些零部件。近年来对陶瓷及其复合材料的连接技术已有部分研究, 主要以固相扩散和高温钎焊等方法^[3-7]为主, 连接材料一般为金属材料, 这些方法要求工艺温度高, 设备成本大, 且连接层与被连母材间残余热应力较大。以陶瓷先驱体为连接剂, 通过高温裂解连

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究资助项目(11511382); 黑龙江省普通高校毕业生学术骨干支持计划资助项目(1151G049); 黑龙江省自然科学基金资助项目(E2007-23)。

收稿日期: 2007-07-30; **修订日期:** 2007-10-31

通讯作者: 刘洪丽, 教授, 博士; E-mail: lhl@mse.buaa.edu.cn

接陶瓷及陶瓷基复合材料是一种新型连接工艺, 与其它方法相比, 连接温度相对较低, 保温时间较短, 适用范围广, 操作方便, 具有广阔的发展前景^[8-13]。

在实际生产应用中, C_f/SiC 复合材料的连接界面主要有两类: 第一类是界面沉有一定厚度的 SiC 涂层, 界面较平滑, 孔隙相对较少; 第二类界面为其增强相 C 纤维的垂直端面, 即使经过严格的抛光也有一些深谷等状的缺陷, 连接界面存在多相物质, 且孔隙较多。因此采用先驱体转化法连接 C_f/SiC 复合材料, 必须根据其连接界面的具体情况而采用不同的配方和工艺。本文作者采用含乙烯基聚硅氮烷(PSZ)为主要连接剂, 分别对 C_f/SiC 复合材料的两类典型连接界面进行连接。

1 实验

1.1 实验材料

3D-C_f/SiC 复合材料采用化学气相浸渍法(CVI)制得, 由西北工业大学提供。尺寸均加工为 10 mm×10 mm×10 mm。连接界面经金刚石磨盘抛光, 把试样放入酒精中用超声波清洗 20 min。

PSZ 由甲基乙烯基二氯硅烷和甲基三氯硅烷共氨解制得, 摩尔质量为 2 500~3 000 g/mol, 外观为无色粘稠液体, 由中国科学院化学所提供。纳米 Al 粉, 平均粒度均为 20 nm, 购于深圳市尊业纳米材料有限公司。

1.2 实验方法

将连接材料均匀地涂抹到 C_f/SiC 复合材料的连接界面上, 叠加后放入氮气炉(锦州航星真空公司生产的 ZRY-55 型多功能炉)中, 于低温交联固化, 再以 5 °C/min 的速率升温至连接温度, 保温后以同样的速率缓慢冷却。连接完成后再将连接试样进行 2 次浸渍/裂解增强处理, 以强化接头。处理方法如下: 将连接试样的焊缝部位用 PSZ 溶液浸渍后, 放入氮气炉中, 采用与连接实验同样的升降温速率和裂解温度及时间进行再次高温处理。

1.3 分析测试

在 MTS-800 万能材料试验机上测定连接件的剪切强度。利用 X 射线衍射仪(XRD)测定连接材料裂解产物的物相, 通过扫描电镜(SEM)对连接界面区域进行显微结构分析。

2 结果与讨论

2.1 C_f/SiC 第一类界面的连接

C_f/SiC 复合材料第一类连接界面形貌如图 1 所示。该界面为均匀的 SiC 相, 孔隙率相对较低。针对这类连接界面的特性, 采用纯 PSZ 为连接材料连接 C_f/SiC 复合材料。

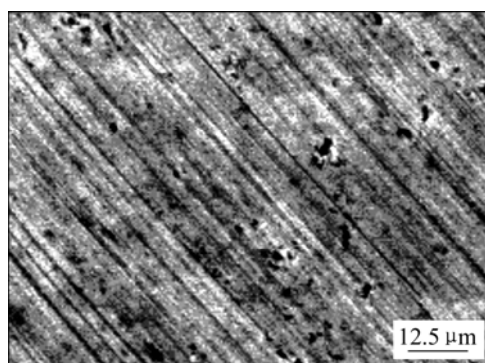


图 1 C_f/SiC 陶瓷基复合材料的微观形貌

Fig.1 SEM micrograph of C_f/SiC composites

图 2 所示为采用 PSZ 连接具有第一类界面特征的 C_f/SiC 试样的剪切强度与连接温度的关系曲线。由图可知, 在 1 100~1 400 °C 温度范围内, 剪切强度随着温度的升高, 先增大后减小, 当连接温度为 1 300 °C 时, 剪切强度达最大值 29.6 MPa; 而随着温度的继续升高, 剪切强度不断下降。

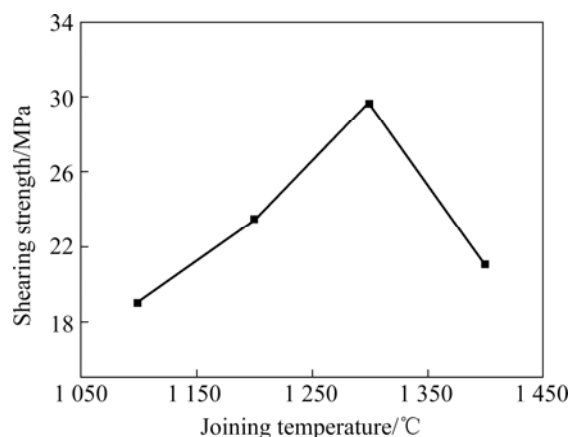


图 2 接头剪切强度与连接温度的关系

Fig.2 Relationship between shearing strength and joining temperatures for joints

李彦武等^[14]研究表明: 可知, 当连接温度为 1

300 °C 时, PSZ 的裂解产物中自由碳含量已很少, 而且裂解产物尚未发生晶化, 呈均匀的无定形陶瓷连续体, 此时连接层的自身强度及其与基体的结合强度均较高, 因而此时的连接效果最好。

图 3 所示为采用 PSZ 连接 C_f/SiC 的第一类界面所获连接试样界面区域的 SEM 照片(连接温度 1 300 °C)。从图可以看出, 连接层位于 C_f/SiC 复合材料与 SiC 表面层之间, 其结构较为致密, 其厚度为 2~3 μm , 显示连接层与母材的界面结合良好。

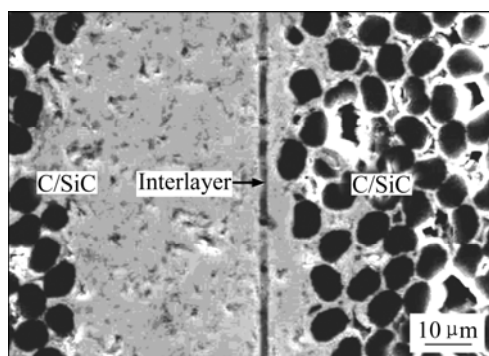


图 3 连接试样界面区域的 SEM 照片

Fig.3 SEM micrograph of joining interfaces of sample

2.2 C_f/SiC 第二类界面的连接

C_f/SiC 复合材料的第二类连接界面形貌如图 4 所示。由图可知, 这类复合材料的界面主要为 C 纤维的端面, 且存在一些孔洞等缺陷。对于这类界面采用纯的 PSZ 不能实现 C_f/SiC 的连接, 因而实验采用在 PSZ 中添加填料的方法来实现其连接。

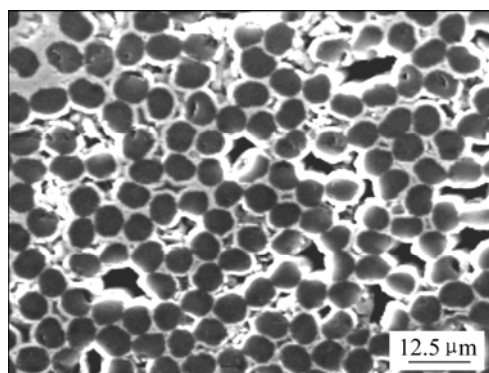


图 4 C_f/SiC 陶瓷基复合材料的微观形貌

Fig.4 SEM micrographs of C_f/SiC composites

图 5 所示为采用 PSZ 及纳米 Al 粉为连接材料连接 C_f/SiC 第二类界面所获试样的剪切强度与连接温度的关系。由图可知, 在 1 100~1 400 °C 范围内, 剪切

强度随着温度的升高, 先增大后减小, 当连接温度为 1 150 °C 时, 剪切强度达最大值 22.5 MPa; 而后随着温度的继续升高, 剪切强度不断下降。

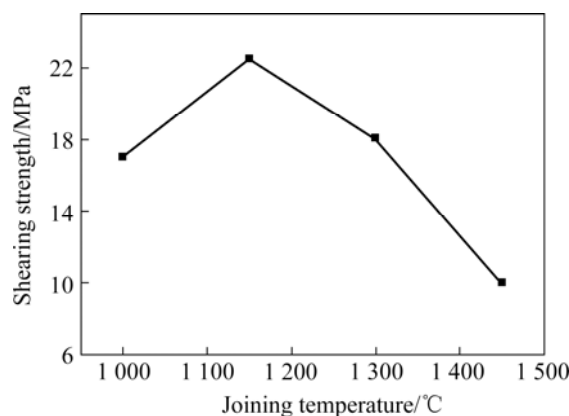
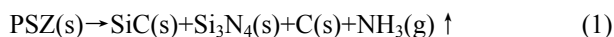


图 5 接头剪切强度与连接温度的关系

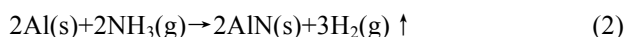
Fig.5 Relationship between shearing strength and joining temperatures for joints

PSZ 中纳米 Al 粉的加入实现 C_f/SiC 的连接, 这一方面是由于 PSZ 为液态物质, 其粘度较小, 纳米 Al 粉的加入在一定程度上提高连接材料的粘度, 避免连接材料在连接过程中的大量流失; 另一方面是由于在连接过程中纳米 Al 粉与 PSZ 裂解产生的自由 C 及小分子气体如 NH_3 等发生反应, 生成 AlN 和 Al_4C_3 等产物, 促进 PSZ 的裂解, 降低连接温度; 同时减少 PSZ 在裂解过程中的质量损失和体积收缩, 增加连接层的致密度, 从而实现 C_f/SiC 的连接。另外, 由于在高温下液态 Al 对复合材料的基体相 SiC 和增强相 C 纤维界面均有较好的润湿性^[15], 从而促进连接层与界面间的结合。

单一先驱体 PSZ 裂解反应可以表示为



纳米 Al 粉与 PSZ 的裂解产物发生下列反应:



经热力学计算, 当温度为 700 °C 时, 反应(1)、(2)和(3)的 $\Delta G < 0$ 。这说明, 这 3 个反应在连接过程中是可以进行的。

图 6 所示为 PSZ 与纳米 Al 粉混合物经 1 150 °C 处理后反应产物的 XRD 谱。由图中可知, 该产物中含有 Si_3N_4 , SiC, AlN , Al_4C_3 以及残余 Al 等相。

图 7 所示为采用 PSZ 及纳米 Al 粉连接 C_f/SiC 第二类界面所获连接件界面区域的 SEM 照片。由图可

知,连接层厚度约为30 μm ,结构较为均匀;连接层

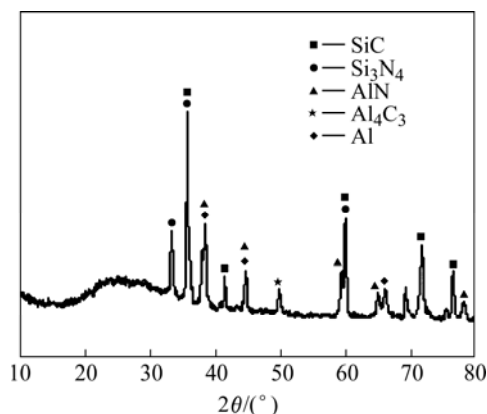


图6 PSZ与Al粉混合物经1500 °C处理后反应产物的XRD谱

Fig.6 XRD pattern of mixture of PSZ+Al powders pyrolyzed at 1500 °C

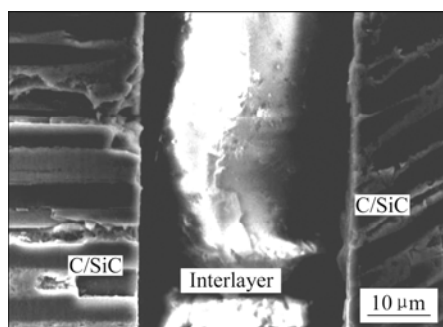


图7 连接试样界面区域的SEM照片

Fig.7 SEM micrograph of joining interface of sample

与母材间界面结合较好。

REFERENCES

- [1] FAN Shang-wu, XU Yong-dong, ZHANG Li-tong, CHENG Lai-fei, LOU Jian-jun. Tensile properties of 3D needled C/SiC friction materials produced by chemical vapor infiltration and reactive melt infiltration[J]. New Carbon Materials, 2007, 22(2): 187-92.
- [2] LIU Yong-sheng, CHENG Lai-fei, ZHANG Li-tong, WU Shou-jun, LI Duo, XU Yong-dong. Oxidation protection of multilayer CVD SiC/B/SiC coatings for 3D C/SiC composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 466: 172-177.
- [3] LI Shu-jie, ZHANG Jian-jun, LIANG Xiao-bo, DUAN Hui-ping. Joining of carbon fiber reinforced SiC (C/SiC) to Ni-based superalloy with multiple layers interlayer[J]. Journal of Modern Physics B, 2003, 17(8): 1777-1781.
- [4] XIONG Jiang-tao, LI Jing-long, ZHANG Fu-sheng, HUANG Wei-dong. Joining of 3D C/SiC composites to niobium alloy[J]. Scripta Materialia, 2006, 55: 151-154.
- [5] LIN Guo-biao, HUANG Ji-hua, ZHANG Hong. Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites to Ti-alloy brazed by Ag-Cu-Ti short carbon fibers[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189: 256-261.
- [6] 林国标, 黄继华, 张建纲, 刘慧渊, 毛建英, 李海刚. Ag-Cu-Ti-(Ti+C)反应-复合钎焊 SiC 陶瓷和 Ti 合金的接头组织[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1326-1331.
LIN Guo-biao, HUANG Ji-hua, ZHANG Jian-gang, LIU Hui-yuan, MAO Jian-ying, LI Hai-gang. Microstructure of reactive composite brazing joints of SiC ceramics and Ti alloy by using Ag-Cu-Ti-(Ti+C) as bonding material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1326-1331.
- [7] 蒋志国, 邹家生. Ti-Zr-Ni-Cu 非晶钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷的连接强度[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(11): 1955-1959.
JIANG Zhi-guo, ZOU Jia-sheng. Joint strength of Si₃N₄ brazed with Ti-Zr-Ni-Cu amorphous brazing alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(11): 1955-1959.
- [8] COLOMBO P, SGLAVO V. Joining of reaction-bonded silicon carbide using a preceramic polymer[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 2405-2412.
- [9] WEI Q, PIPPEL E, WOLTERSDORF J, SCHEFFLER M. Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si-O-C ceramics[J]. Material Chemistry and Physics, 2002, 73: 1281-1289.
- [10] COLOMBO P, RICCARDI B B, DONATO B A, SCARINCI G. Joining of SiC/SiC_f ceramic matrix composites for fusion reactor blanket applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 278: 127-135.
- [11] LIU Hong-li, LI Shu-jie, CHEN Zhi-jun. Joining of C/SiC ceramic matrix composite using SiC-Si₃N₄ preceramic polymer[J]. Materials Science Forum, 2005, 475/479: 1267-1270.
- [12] 所俊, 陈朝辉, 郑文伟, 韩卫敏. 先驱体硅树脂高温连接 C/SiC 复合材料—惰性及活性填料对连接性能的影响[J]. 复合材料学报, 2005, 22(4): 35-39.
SUO Jun, CHEN Zhao-hui, ZHENG Wen-wei, HAN Wei-min. Pyro-joining of C/SiC composites via preceramic silicone resin—influence of inert and active fillers on joining properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(4): 35-39.
- [13] HENAGER C H Jr, SHIN Y, BLUM Y, GIANNUZZI L A, KEMPSHALL B W, SCHWARZ S M. Coatings and joining for SiC and SiC-composites for nuclear energy systems[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 367/370: 1139-1143.
- [14] 李彦武, 胡海峰, 陈朝辉. 含乙烯基聚硅氮烷的裂解过程分析[J]. 有机硅材料, 2002, 16(2): 14-17.
LI Yan-wu, HU Hai-feng, CHEN Zhao-hui. Analysis of pyrolytic process of vinyl-containing polysilazane[J]. Silicone Material, 2002, 16(2): 14-17.
- [15] RABIN B H. A review of silicon carbide/metal interactions with relevance to silicon carbide joining[M]. EG&G Idaho, Inc. Idaho Falls, 1991, ID 83415.

(编辑 龙怀中)