

C/C复合材料与 LAS陶瓷连接的显微结构与性能

林晓秋^a, 李克智^a, 李贺军^a, 兰逢涛^a, 朱冬梅^b

(西北工业大学 ^a超高温结构复合材料重点实验室 碳/碳复合材料工程技术研究中心;

^b凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 采用 $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (YAST)玻璃作为中间层, 对 $SiC-MoSi_2$ 表面改性的 C/C复合材料与 $Li_2CO_3-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS)陶瓷进行热压连接, 所施压力为 20MPa, 保温时间为 30min, 连接温度分别为 1150℃, 1200℃, 1250℃, 1300℃。利用 SEM, EDS和 BEI(背散射电子像)对 $SiC-MoSi_2$ 涂层, 连接界面的形貌和断口进行了分析, 研究结果表明, $SiC-MoSi_2$ 涂层与基体结合紧密, Si C元素在界面处呈梯度状分布, 形成厚度约为 15μm的过渡层。YAST玻璃与基体润湿良好, 接头的剪切强度可达 26.21MPa。

关键词: C/C复合材料; LAS陶瓷; 玻璃; 连接

中图分类号: TB332

文献标识码: A

C/C复合材料具有高的比强度、比模量、耐烧蚀、耐腐蚀、良好的韧性、低的线膨胀系数以及高温下优良的强度保持率、耐蠕变和抗热震等一系列优异性能, 也是目前惰性气氛下最理想的高温结构材料, 在航空、航天和军工等尖端领域具有广阔的应用前景^[1~4]。然而, 要在现有的以陶瓷为基础的制造领域中, 推广 C/C复合材料的应用, 实现其金属在机械、物理性能等方面的优势互补, 则必须实现 C/C复合材料与陶瓷的可靠连接。但是, 两者在膨胀系数上的差异以及 C/C复合材料的一定孔隙率使连接面临较大困难, 因此, 选择先进可靠的连接技术显得尤为重要。

目前, 国内外针对 C/C复合材料与陶瓷的连接尚未有详细的报道, 相关连接的报道主要集中在 C/C复合材料自身及其与 Cu、Ti等金属的连接, 连接方法有活性金属钎焊^[5]、固相扩散连接^[6]、玻璃连接^[7]等。活性金属钎焊的接头具有较高的室温强度, 但接头高温强度难以保证。固相扩散连接虽可获得较高的接头强度, 但是, 高温、较长的连接时间以及相对复杂的设备限制了该技术的大规模应用。玻璃材料则以热膨胀系数可调的突出优点而成为一种有效的连接方法, 已应用于 C/C复合材料自身以及陶瓷的连接, 但由于大多数玻璃或玻璃陶瓷材料很难润湿碳材料表面^[8], 因而难以发挥其在连接方面的优势。

为实现 C/C复合材料与 LAS陶瓷的可靠连接, 提高 LAS陶瓷的承载和减轻材料的密度, 本文提出了在 C/C复合材料表面进行改性的概念和方法, 即采用包埋法在复合材料表面制备出 $SiC-MoSi_2$ 涂层, 从而将异种材料的连接转化为陶瓷与陶瓷材料的连接。结合玻璃材料在连接工艺中的有利因素, 采用 $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ (YAST)玻璃连接 C/C复合材料与 LAS陶瓷, 探索了不同连接工艺对连接界面形貌和性能的影响, 为制备高强度、低密度的多功能航空复合构件奠定基础。

1 实验部分

1.1 原材料

C/C复合材料是从某型号飞机刹车盘上切取的材料, 密度为 1.65g/cm³。LAS陶瓷基体由 Li_2CO_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 粉体熔融制得。YAST玻璃的组成为: 15% ~ 23% Y_2O_3 , 20% ~ 30% Al_2O_3 , 22% ~ 30% SiO_2 , 20% ~ 28% TiO_2 。玻璃配合料混合均匀后, 置于刚玉坩埚内, 于高温下熔融、淬冷。LAS陶瓷与 YAST玻璃配合料所用原料均为分析纯。

1.2 试样的制备

C/C复合材料试样表面改性涂层的制备方

法参考文献 [9] 进行, 采用 SiC 、 MoSi_2 等混合粉末作为渗料, 将 C/C 复合材料试样埋入渗料中, 在氩气保护下 2300°C 左右进行高温包埋处理, 生成含 SiC 、 MoSi_2 等组元的复相结构涂层。将 YAST 玻璃粉碎、过筛, 按一定的比例溶于无水乙醇溶液形成料浆, 涂刷于经过表面改性的 C/C 复合材料上, 干燥后按 (C/C)/YAST/LAS 的顺序放入石墨模具中, 在热压炉中进行连接。连接实验所用参数如表 1 所示。连接实验的升温速率为 $13\sim 15^\circ\text{C}/\text{min}$ 保温结束后在热压炉中自然冷却。

表 1 C/C 复合材料与 LAS 陶瓷试样连接条件

试样组	连接温度 / $^\circ\text{C}$	连接压力 /MPa	保温时间 /min	气氛
1	1150	20	30	真空
2	1200	20	30	真空
3	1250	20	30	真空
4	1300	20	30	真空

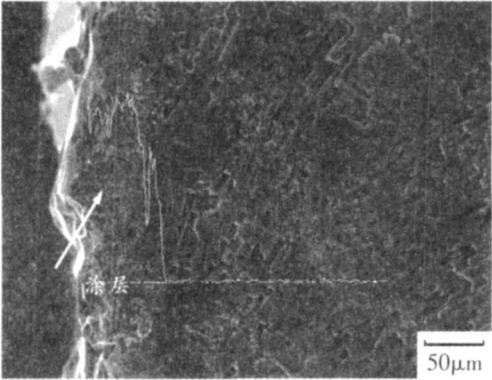


图 1 SiC-MoSi_2 涂层的截面形貌及元素线扫描图谱

扫描分析结果。从图中可以看出, 涂层致密, 无明显孔洞与裂纹存在。由于包埋的粉料在高温下具有较高的流动性以及 C/C 复合材料各向异性的特点, Si 能够沿 C/C 复合材料层间界面及缺陷处进入基体内部, 并在渗入的过程中与具有较高活性的 C 发生反应生成 $\text{SiC}^{[10]}$ 。同时, C/C 复合材料基体表层孔隙和微观裂纹的存在导致涂层渗入基体的深度参差不齐, 使涂层与基体间存在一定程度的机械结合。从能谱分析可以看出, 涂层中各元素的分布并不均匀, 在涂层与基体的界面处, Si 元素浓度分布呈线性递增, C 元素浓度分布线性递减, Si 元素与 C 元素浓度逐渐变化, 引起涂层界面处材料微观结构、力学性能和热学性能的梯度变化, 从而在界面处形成一层厚度为 $15\mu\text{m}$ 的梯度过渡层。该过渡层的形成

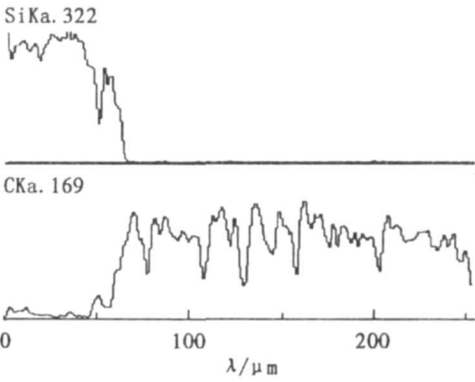
1.3 性能测试

用 Instron 万能试验机测定连接接头的室温剪切强度, 试样尺寸约为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 6\text{ mm}$ (C/C 复合材料与 LAS 玻璃陶瓷的厚度均为 3 mm), 加载速度为 $0.5\text{ mm}/\text{min}$ 。用 JSM-6460 扫描电子显微镜、EDS 对表面改性的 SiC-MoSi_2 涂层和连接界面的组织形貌以及元素分布进行分析。

2 结果与讨论

2.1 C/C 复合材料的表面改性

图 1 为采用包埋法制备的 SiC-MoSi_2 涂层与 C/C 复合材料基体界面的 SEM 形貌与元素线



在一定程度能有效缓解涂层与基体热膨胀系数不匹配的问题, 减小冷却过程中界面处产生的热应力和涂层产生裂纹的可能性, 从而有助于提高涂层与基体结合强度。

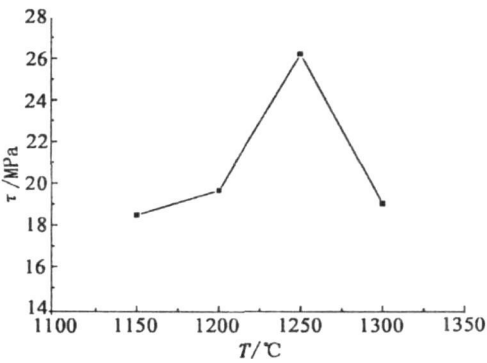


图 2 连接温度对 C-C/LAS 接头剪切性能的影响

2.2 连接工艺对接头力学性能的影响

图 2 是以 YAST 玻璃为中间层,不同连接温度下得到的 C—C / LAS 接头的剪切强度。从图中可以看出,当连接温度为 1150℃ 时, C—C / LAS 接头的剪切强度仅为 18.49 MPa。当连接温度达到 1200℃ 时,强度虽然有所增加,但是增加缓慢。当连接温度为 1250℃ 时,接头的剪切强度快速增加,并达到最大值 26.21MPa。继续增加温度,接头的剪切强度反而下降。

2.3 接头的微观形貌

图 3 中 a)、b)、c)、d)分别为连接温度

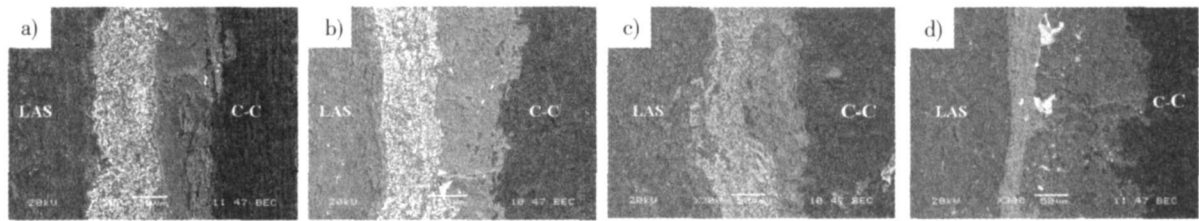


图 3 YAST 玻璃连接 C / C 复合材料与 LAS 玻璃陶瓷接头界面的背散射形貌

由此可知, C / C 复合材料与 LAS 陶瓷连接接头的强度与连接温度有直接关系。随着连接温度的升高, YAST 玻璃中间层向 LAS 陶瓷内部渗透越多,与 LAS 陶瓷间形成的接触面积越大,形成的树根状结构就越明显,接头的强度就越高。但是,并不是中间层向 LAS 陶瓷渗入越多,接头的强度就越高,较高的连接温度会造成液态玻璃从接头处流失,使接头中残留的玻璃量减小,与表面改性涂层的润湿性变差,导致结合强度下降^[11]。

2.4 接头的断口形貌

剪切试验将试样分成两部分:一部分为 LAS

1150℃, 1200℃, 1250℃, 1300℃ 条件下连接的界面形貌。从图中可以看出,中间层 YAST 玻璃与表面改性的 SiC—MoSi₂ 涂层界面无明显剥离现象,其边沿随涂层的边沿变化而变化。从图中还可以看出,经 YAST 玻璃连接后的 C / C 复合材料与 LAS 陶瓷之间的中间层从 100μm 减小到 20μm。这是因为,随着温度升高, YAST 玻璃中玻璃液的粘度减小,流动性增加,在外加压力的作用下,熔融的玻璃液向 LAS 陶瓷渗透的深度加大,中间层的厚度因而减小。

陶瓷,其表面覆盖着部分 SiC—MoSi₂ 涂层,另一部分为 C / C 复合材料,其表面个别区域粘连有 SiC—MoSi₂ 涂层和 LAS 陶瓷。连接温度为 1200℃ 和 1250℃ 的接头剪切后, C / C 复合材料一侧的断面形貌如图 4 所示。在图 4a) 中可见,连接温度较低时,在 C / C 复合材料表面粘连的涂层上面没有发现有 LAS 陶瓷的存在,表明玻璃中间层与涂层的润湿性较差。从图 4b) 可以观察到 C / C 复合材料表面有部分灰色相残留,该灰色相是 SiC—MoSi₂ 涂层与 C / C 复合材料界面区域的“钉扎”结构断裂形成,此断口对应的强度最高。

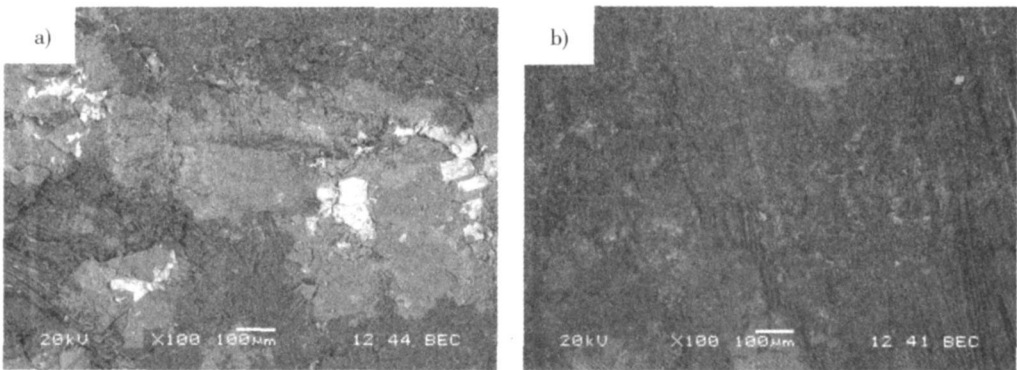


图 4 接头剪切后 C / C 复合材料一侧的背散射形貌

3 结 论

(1) 采用包埋法制备的 $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ 改性涂层与 C/C 复合材料结合紧密, 较好地解决了 YAST 玻璃难以润湿 C/C 复合材料的问题。

(2) 考虑到连接温度对 C/C 复合材料与 LAS 陶瓷连接的影响, 认为 1250°C 是最佳的连接温度。

(3) YAST 玻璃渗入基体对连接产生两个方面的影响。一是渗入 LAS 陶瓷的玻璃液的量有利于增加中间层与陶瓷的接触面积, 从而提高中间层与陶瓷的结合强度; 另一方面, 渗入陶瓷基体的玻璃越多, 中间层的玻璃相减小, 导致与 C/C 复合材料表面改性涂层结合变差, 这对材料的连接性能是不利的。

参考文献:

- [1] 李贺军. 炭/炭复合材料 [J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79~80.
- [2] Savage G. Carbon-Carbon Composites [M]. Chapman and Hall Press 1992. 321.
- [3] Huang Min, Li Ke-zhi, Li He-jun, et al. A Cr-Al-Si oxidation resistant coating for carbon/carbon composites by slurry dipping [J]. Carbon, 2007, 45(5): 1124~1126.
- [4] 李蕴欣, 张绍雄, 周瑞发. 碳/碳复合材料 [J]. 材

料科学与工程, 1996, 14(2): 6~14.

- [5] 马文利, 毛唯, 李晓红, 等. 采用银基活性钎料钎焊碳/碳复合材料 [J]. 材料工程, 2002, (1): 9~11.
- [6] Dadras P, Mehrotra G M. Solid-state diffusion bonding of carbon-carbon composites with borides and carbides [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1993, 76(5): 1274~1280.
- [7] Salvo M, Lemoine P, Ferraris M, et al. Joining of carbon-carbon composites for the mononuclear fusion applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(1): 206~212.
- [8] Isola C, Salvo M, Ferraris M, et al. Joining of surface modified carbon/carbon composites using a Barium-Aluminum-Borosilicate glass [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18(8): 1017~1024.
- [9] Li He-jun, Xue Hui, Wang Yong-jie, et al. A $\text{MoSi}_2-\text{SiC}-\text{Si}$ oxidation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9444~9447.
- [10] 曾燮熔, 李贺军, 杨峥, 等. 表面硅化对 C/C 复合材料组织结构的影响 [J]. 金属热处理学报, 2000, 21(2): 64~67.
- [11] 解荣军, 黄莉萍, 陈源, 等. 氮化硅陶瓷连接工艺及结合强度研究 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(5): 635~640.

Microstructure and Properties of Joints of Carbon/Carbon Composites and LAS Glass-Ceramic

LI N Xiao-qiu^a, LI Ke-zhi^a, LI He-jun^a, LAN Feng-tao^a, ZHU Dong-mei^b

(a Carbon-Carbon Composites Technology Research Center; b Key Laboratory of The microstructure Composite Materials North-western Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Carbon-carbon (C/C) composites modified with the $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ coating were joined to $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) ceramic with $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ (YAST) glass as intermediate layer under joining pressure of 20MPa and holding 30min at various temperature. The effect of joining temperature, holding time and joining pressure on the shear strength was studied. The microstructure of the interface were analyzed by SEM, BEI and EDS. Result shows that Si and C elements were gradient distributed in the interface and a interlayer about $15\mu\text{m}$ formed which helps the adherence of $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ coating to C/C composite. The YAST glass has favorable wettability with C/C composites and LAS ceramic and maximum shear strength of joints reaches 26.21MPa.

Keywords: Carbon-carbon composites; LAS ceramic; Glass Joining

(编辑:董 明)