

## 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

任晓斌, 李贺军, 卢锦花, 郭领军, 王 杰, 宋忻睿

(西北工业大学 陕西省炭/炭复合材料工程技术研究中心, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 采用不同厚度的  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (MAS) 玻璃作为中间层, 对表面改性炭/炭 (C/C) 复合材料与  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LAS) 玻璃陶瓷进行热压连接, 重点研究了中间层厚度对接头强度的影响, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 对连接界面及剪切断口的微观组织和形貌进行了分析. 结果表明: 没有添加中间层时, 接头强度仅为 10MPa; 采用 MAS 玻璃作为中间层时, 接头室温剪切强度随着中间层厚度的增加先增大后减小, 当中间层厚度为 80 $\mu\text{m}$  时, 获得的接头剪切强度最大, 为 26.61MPa.

**关 键 词:** C/C 复合材料; 中间层厚度; LAS 玻璃陶瓷; 剪切强度  
**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

### Influence of Interlayer's Thickness on Strength of Joints between LAS Glass-ceramic and Carbon/Carbon Composites

REN Xiao-Bin, LI He-Jun, LU Jin-Hua, GUO Ling-Jun, WANG Jie, SONG Xin-Rui

(C/C Composites Technology Research Center, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Surface modified carbon/carbon (C/C) composites were joined to  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LAS) glass ceramic by hot pressing bonding using  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (MAS) glass with different thicknesses as the joining material. The effect of interlayer thickness on the joint strength was discussed. Microstructures and morphologies of the as-received joints and fractured surfaces were characterized by scanning electron microscope. The results indicated that the LAS glass was directly joined to the surface modified C/C composites at 1200 $^{\circ}\text{C}$ , and the room-temperature shear strength of the joints was only 10MPa, due to its poor wettability with base material. When the MAS glass was applied as interlayer, the joint shear strength increased at first and then decreased with the increase of the interlayer thickness. The maximum value of the shear strength reached 26.61MPa when interlayer thickness was 80 $\mu\text{m}$ .

**Key words:** carbon/carbon composites; interlayer thickness; LAS glass ceramic; shear strength

炭/炭 (C/C) 复合材料具有重量轻、模量高、热膨胀系数低、耐热冲击等一系列优异性能<sup>[1-2]</sup>, 是一种兼具功能与结构特性的新型耐高温材料, 已广泛应用于航空、航天等领域.  $\text{Li}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (LAS) 玻璃陶瓷具有低膨胀、耐高温、抗热震等优异的高温性能而应用于高温电光源玻璃、高温观察窗及现代航

空技术等领域<sup>[3]</sup>. 但由于 LAS 玻璃陶瓷固有的本身脆性, 在外加载荷作用下极易发生断裂. 将其与 C/C 复合材料连接起来则可以融合二者的结构与功能优势, 提高连接件整体的承载能力, 降低构件的密度, 从而可作为高温功能结构复合材料应用于航空航天领域.

收稿日期: 2010-10-07; 收到修改稿日期: 2010-11-21

基金项目: 国家自然科学基金 (90716024); “111” 计划 (B08040)

National Natural Science Foundation of China (90716024); “111” plan (B08040)

作者简介: 任晓斌 (1985-), 男, 硕士研究生. E-mail: renxiaobin@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者: 李贺军, 教授. E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn

C/C 复合材料和陶瓷是两类性质不同的材料,两者之间存在着物理及化学相容性的差异,特别是化学键相差较大.目前国内外有许多关于陶瓷或C/C复合材料连接的报道,主要连接工艺有扩散焊、活性金属钎焊、陶瓷前驱体连接、玻璃氧化物连接等<sup>[4-10]</sup>.为了实现C/C复合材料与陶瓷的有效连接,选择合适的中间层至关重要.采用活性金属作为中间层钎焊虽可以获得高强度的室温接头,但接头高温强度难以保证.而采用陶瓷前驱体作为中间层连接,在热处理过程中中间层材料收缩严重,也无法获得高强度的接头.玻璃陶瓷的热膨胀系数可以在很大范围内进行调节,通过控制玻璃陶瓷的各结晶相的含量,其热膨胀系数可以调整到和普通玻璃或陶瓷或某种金属或合金的热膨胀系数近似相仿,同时玻璃陶瓷、具有热稳定性、抗热震性等一系列优点<sup>[11-13]</sup>.但到目前为止,国内外相关报道主要研究了连接温度、保温时间,连接压力对连接接头强度的影响,对中间层厚度对连接接头剪切强度的影响方面的研究还相对较少.本工作首先对C/C复合材料表面进行改性,然后采用MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(MAS)玻璃陶瓷作为中间层连接C/C复合材料与LAS玻璃陶瓷,并重点探讨了中间层厚度对接头连接强度的影响.

## 1 实验

### 1.1 材料的制备

实验采用的C/C复合材料为西北工业大学C/C复合材料研究所制备的2D炭毡C/C复合材料,连接前将C/C复合材料切割成20mm×20mm×3mm的试样.LAS玻璃粉是由Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>按一定比例球磨混合后放入刚玉坩埚内,在1550℃下熔制2h,经水淬后获得透明玻璃,对其球磨细化得到LAS粉末.MAS玻璃粉的制备过程与LAS粉末的制备工艺相同,其基础玻璃的成分为9.5wt%~25.5wt% MgO, 17.5wt%~34.5wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 49wt%~68wt% SiO<sub>2</sub>.LAS与MAS玻璃配合料所用原料均为分析纯.

C/C复合材料试样的表面SiC涂层采用包埋法制备,以Si、C、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合粉料作为包埋粉料,在2100℃下进行高温浸渗处理,在C/C复合材料基体表面上制备一层SiC涂层,工艺参数详见参考文献[14].

将先前制备的MAS微粉过筛( $\phi 48\mu\text{m}$ ),按一定比例溶于无水乙醇中形成浆料,然后涂刷于带有SiC涂层的C/C复合材料表面,干燥后按照C/C(SiC)/MAS/LAS的顺序放入石墨模具中,在真空热压炉中进行连接.连接工艺为:连接温度1200℃,连接

压力20MPa,保温时间15min<sup>[13]</sup>,保温结束后,试样随炉冷却.中间层厚度通过称取不同质量的MAS粉料控制.

### 1.2 性能与界面微观结构的表征

连接接头的室温剪切强度在CMT5304微机控制电子万能试验机上进行测试,试样尺寸为10mm×5mm×6mm,剪切速率为0.5mm/min.用扫描电子显微镜(SEM Model JSM-6460)和能谱仪(EDS)对连接界面以及断面的微观组织和元素分布进行分析.

## 2 结果与分析

### 2.1 SiC涂层的微观形貌

大部分玻璃和碳基体表面不能润湿,并且在高温下与碳基体发生反应形成一些气体产物<sup>[15]</sup>,因此本实验首先采用包埋法在C/C复合材料表面制备一层SiC涂层,以有效连接C/C复合材料与LAS玻璃陶瓷.图1(a)为包埋法制备的SiC涂层表面微观形貌照片,从图中可以看出涂层比较致密,但在涂层表面存在少量的微裂纹,这主要是由于SiC涂层的热膨胀系数与C/C复合材料基体热膨胀系数不相匹配,从制备温度降至室温的过程中,涂层一侧由于热膨胀系数大而承受拉应力,C/C复合材料基体受到压应力,在残余热应力的作用下,导致涂层表面产生微裂纹.

图1(b)为包埋法改性后的C/C复合材料截面扫描电镜照片,从图中可以看出,涂层与C/C复合材料基体界面无裂纹及缺陷的存在, Si元素通过C/C

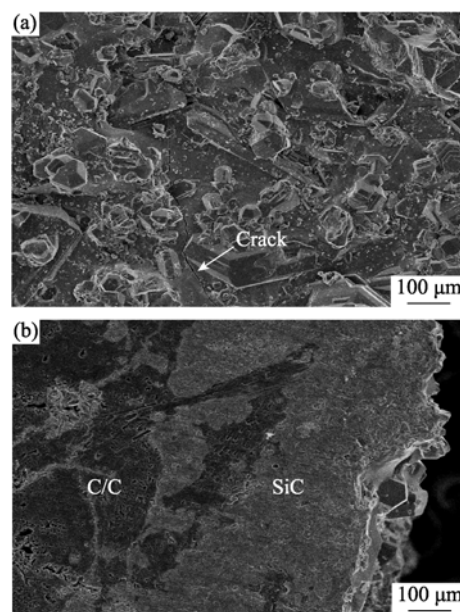


图1 SiC涂层的表面(a)以及截面(b)SEM照片  
Fig. 1 SEM images of surface (a) and cross-section (b) of SiC coating

复合材料表面孔隙渗透到基体内部并与碳基体反应生成 SiC, 从而形成“钉扎”效应, 提高了涂层与基体之间的结合强度。

## 2.2 连接接头的剪切强度

图 2 为试样接头室温剪切强度随中间层厚度的变化曲线, 从图中可以清楚地看到, 没有中间层时, 接头剪切强度为 10MPa; 当中间层的厚度为 40~80 $\mu\text{m}$  时, 接头剪切强度随着中间层厚度的增加而提高, 从 15MPa 增加到 26.61MPa; 然而当中间层厚度为 80~250 $\mu\text{m}$  时, 接头剪切强度随着中间层厚度的增加而降低。

## 2.3 连接接头截面形貌分析

图 3 为不同厚度中间层连接接头的横截面扫描照片, 图 3(a)为无中间层的连接接头截面形貌, 可以看出连接界面结合良好, 界面处没有明显的裂纹和气孔, 说明在热压温度下, SiC/LAS 界面比较稳定; 但在较高温度下, 两者会发生化学反应并伴随

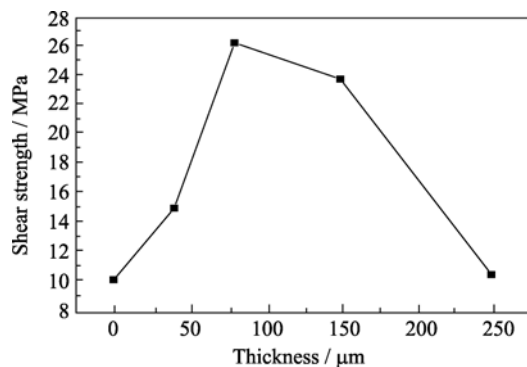


图 2 中间层厚度与试样接头剪切强度的关系

Fig. 2 Shearing strength of the joints as a function of the interlayer thickness

有大量气体生成<sup>[16]</sup>。当中间层厚度小于 80 $\mu\text{m}$  时, 中间层中气孔、缺陷较少, 比较致密, 界面处没有纵向或横向的裂纹, 如图 3(b)和(c)所示。而当中间层厚度大于 80 $\mu\text{m}$  时, 中间层含有的孔洞、缺陷明显增多, 如图 3(d)和(e)所示。气孔的产生主要是由于当温度超过玻璃的转变温度时, MAS 玻璃会发生脱气现象, 这些气体主要为  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和 Ar 气, 而当 MAS 玻璃大量析出  $\mu$ -堇青石和印度石时, 这种现象会更为明显<sup>[17]</sup>。也就是说, MAS 玻璃在结晶过程中将伴随着挥发性气体的产生。但在压力作用下 MAS 与 LAS 玻璃都会发生塑性变形, 当中间层厚度较薄时, 一定量的塑性变形可以保证连接面的可靠物理接触, 促进界面气孔闭合, 减少中间层缺陷, 提高焊接性。而当中间层较厚时, 在压力不变的情况下, 产生的塑性变形无法有效排除气孔, 从而导致 MAS 玻璃陶瓷含有较多的孔洞。图 3(b)~(e)中线扫描结果显示, 在 LAS/MAS 界面处, Si、O、Al 元素均呈梯度状分布, 这是由于 LAS 玻璃与 MAS 玻璃中氧化物所占比例不同, 在浓度梯度差的作用下, 各元素相互扩散的结果。所形成的梯度过渡层可有效缓解两种玻璃陶瓷之间因热膨胀不匹配引起的热应力, 使得连接界面结合强度大大提高; 而在浓度梯度和化学活性梯度下 MAS 玻璃中的 Al 元素同时向 MAS/SiC 界面迁移富集。此外, 通过肉眼还可以观察到中间层 MAS 玻璃陶瓷的颜色呈黑色, 这主要是因为连接温度下 SiC 溶解进 MAS 玻璃熔体中后, 碳原子扩散的结果<sup>[18]</sup>。

## 2.4 连接接头断面形貌分析

图 4 为不同中间层厚度试样剪切断面形貌。图

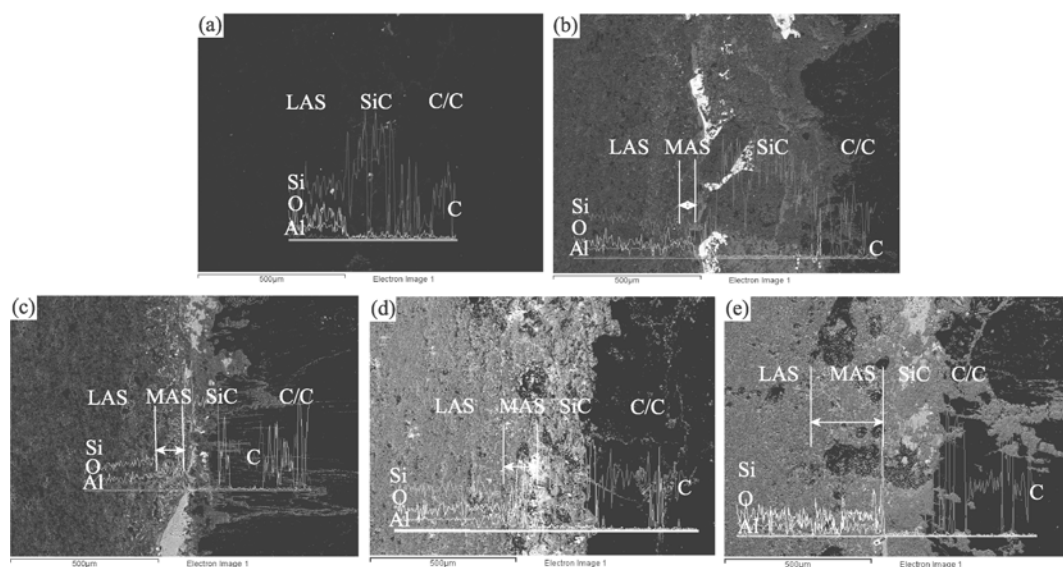


图 3 不同厚度中间层连接接头的横截面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the cross-section of the joints with different interlayer thicknesses  
(a) 0 $\mu\text{m}$ ; (b) 40 $\mu\text{m}$ ; (c) 80 $\mu\text{m}$ ; (d) 150 $\mu\text{m}$ ; (e) 250 $\mu\text{m}$

4(a)为 C/C(SiC)/LAS 接头的剪切断口形貌,从图中可以看出,在 SiC 涂层一侧上面附着少量的 LAS 玻璃陶瓷(图 4(a)EDS 分析)且涂层的表面存在非穿透性的微裂纹. 这些现象说明,在上述工艺条件下,断口发生在 LAS 玻璃陶瓷与 SiC 涂层的界面处,其断裂模式如图 5(a)所示. 由于在热压温度下, LAS(软化点为  $992^{\circ}\text{C}$ )玻璃仅仅软化而并没有产生液相,其在 SiC 涂层表面几乎没有润湿性,在外加压力条件下才使 LAS 玻璃在基体上铺展,可知此界面为机械结合,界面结合相对较弱. 另外, SiC 涂层表面存在一定数量的微裂纹,在外加载荷的剪切作用下,会在裂纹处产生应力集中,进一步削弱 SiC/LAS 界面的结合强度,接头剪切强度仅为 10MPa. 当中间层厚度为  $40\mu\text{m}$  时(如图 4(b)),可以看到断面上大部分为 MAS 玻璃陶瓷(图 4(b)EDS 分析),还有少部分的 SiC 晶粒,可知断裂面发生在 MAS/SiC 界面,其断裂模式如图 5(b)所示,这是因为虽然 MAS(软化点为  $800^{\circ}\text{C}$ )在连接温度下有液相产生,但中间层含量较少,在连接过程中产生的液相较少使得与母材之间的润湿性变差,在界面处会产生一些微观缺陷,从而削弱了 MAS/SiC 界面接头的结合强度. 当中间层厚度增大到  $80\mu\text{m}$  时(如图 4(c)),可以看出断口平齐,在 SiC 涂层一侧断面上附着有大量的 MAS 玻璃陶瓷,同时也可以观察到断裂面上有极少量裸露在外的 SiC 晶粒,可知试样断口发生于 MAS 玻璃中间层内(图 4(c)EDS 分析),其断裂模式如图 5(b)所示,该现象说明 SiC/MAS 与 LAS/MAS 的界面结合强度大于 MAS 玻璃陶瓷的层间剪切强度,这是因为在  $1200^{\circ}\text{C}$  时,中间层 MAS 厚度

适中,产生的液相相对较多,使其与 SiC 涂层具有更好的润湿性,在保温过程中,由于液相的存在,加快了界面元素之间的扩散动力,从而提高了 SiC/MAS 界面结合强度. 另外, MAS 与 LAS 同属氧化物陶瓷,物理化学相容性良好. 在上述工艺条件下,粉料颗粒之间能够紧密接触,两相界面元素扩散充分,有利于形成高强度扩散接头. 当中间层厚度由  $80\mu\text{m}$  增加到  $150\mu\text{m}$  时(如图 4(d)),可以看到 C/C 一侧断面上 MAS 玻璃陶瓷的粘附量较大(图 4(d)EDS 分析),并没有 SiC 颗粒裸露在外,可知试样的断裂面仍发生在 MAS 玻璃中间层内,其断裂模式如图 5(c)所示. 连接接头的平均剪切强度为 24.67MPa, 相对中间层厚度为  $80\mu\text{m}$  的试样连接强度有所减低,主要是由于中间层厚度的进一步增大,所含的缺陷更多,冷却过程中产生的界面应力也越大. 当中间层厚度进一步增大到  $250\mu\text{m}$  (如图 4(e)),可以看到断口含有较多的缺陷和孔洞,孔洞的直径约为  $100\sim 150\mu\text{m}$ , 结合图 3(e)与图 4(e)EDS 分析可知断裂面发生在 MAS 玻璃陶瓷中间,其断裂模式如图 5(c)所示. 这些气孔是 MAS 玻璃在析晶过程中产生的. 当试样从热压温度冷却至室温的过程中,大量气孔的存在,必然导致应力集中,从而大大削弱接头的连接强度,接头的室温平均剪切强度仅为 10.84MPa.

由上述分析可知,在中间层厚度最佳条件下,中间层本身的强度是限制连接构件剪切强度的主要因素,为了进一步提高接头的结合强度,可以通过热处理控制中间层的晶化程度或在玻璃中添加短纤维以增强中间层的强度.

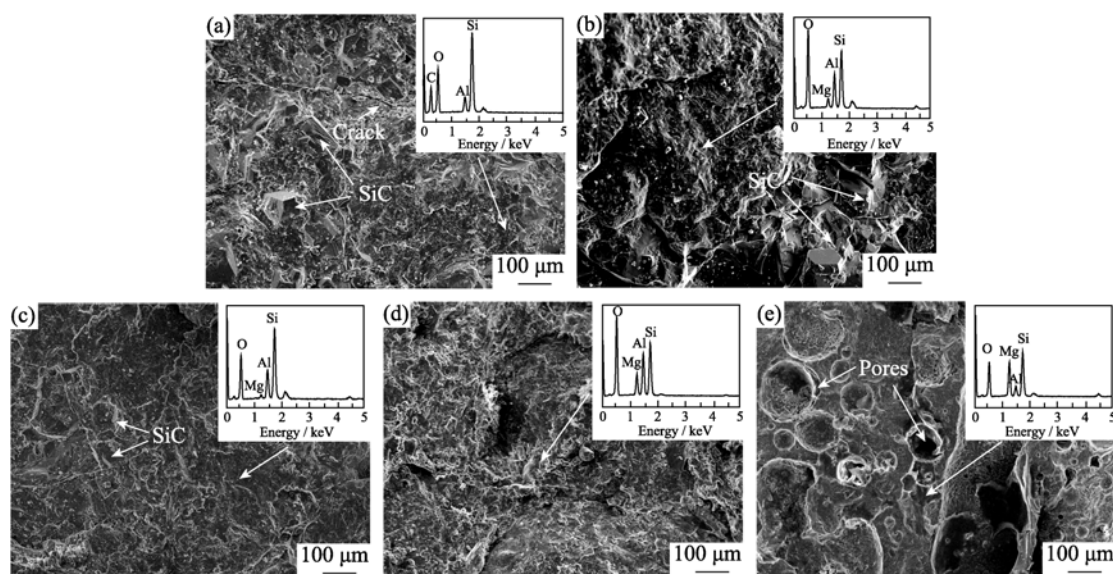


图 4 不同中间层厚度连接接头剪切断口 SEM 形貌

Fig. 4 Fracture morphologies of the joints with different interlayer thicknesses  
(a)  $0\mu\text{m}$ , (b)  $40\mu\text{m}$ , (c)  $80\mu\text{m}$ , (d)  $150\mu\text{m}$ , (e)  $250\mu\text{m}$

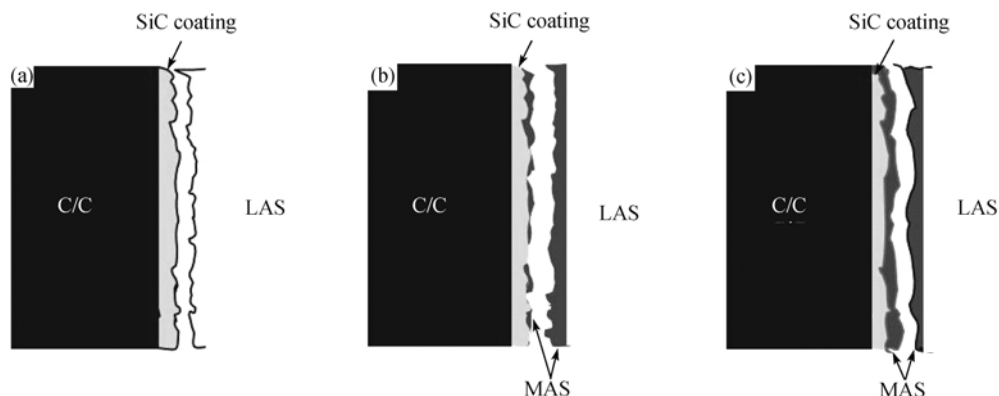


图 5 连接接头的断裂模式

Fig. 5 Schematic diagram of fracture of joints

### 3 结论

1) LAS 玻璃陶瓷直接与表面改性的 C/C 复合材料连接时, 在连接温度下, LAS 玻璃在表面改性的 C/C 复合材料表面不润湿, 两者连接强度较低, 仅为 10MPa。

2) 中间层 MAS 玻璃厚度对 C/C 复合材料与 LAS 玻璃陶瓷的连接接头强度具有决定性作用, 当中间层 MAS 玻璃厚度小于  $80\mu\text{m}$  时, 随着中间层厚度的增大, 中间层与母材的润湿性较好, 界面各元素扩散充分, 接头剪切强度随着中间层厚度的增大而增强, 接头剪切强度的最大值为 26.61MPa。

3) 当中间层 MAS 玻璃厚度大于  $80\mu\text{m}$  时, 随着中间层厚度的增大, 中间层中所含的缺陷越多, 内应力也越大, 使得接头剪切强度随着中间层厚度的增大而降低。

### 参考文献:

- [1] Huang J F, Li H J, Zeng X R, *et al.* A new SiC/yttrium silicate/glass multi-layer oxidation protective coating for carbon/carbon composites. *Carbon*, 2004, **42**(11): 2356–2359.
- [2] 李贺军. 炭/炭复合材料. 新型炭材料, 2001, **16**(2): 79–80.
- [3] 殷海荣, 吕承珍, 李 阳, 等. 零膨胀锂铝硅透明微晶玻璃的研究与应用现状. 硅酸盐通报, 2008, **27**(3): 537–541.
- [4] Sugar J D, McKeown J T, Akashi T, *et al.* Transient-liquid-phase and liquid-film-assisted joining of ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(4/5): 363–372.
- [5] Guedes A, Pinto A, Veirab M, *et al.* The effect of brazing temperature on the titanium/glass-ceramic bonding. *J. Mater. Process. Tech.*, 1999 (**92/93**): 102–106.
- [6] Koyama M, Hatta H, Fukuda H. Effect of temperature and layer thickness on these strengths of carbon bonding for carbon/carbon composites. *Carbon*, 2005, **43**(1): 171–177.
- [7] Lin Y J, Tu S H. Joining of mullite ceramics with yttrium aluminosilicate glass interlayers. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(3): 1311–1315.
- [8] Weldon L M, Hampshire S, Pomeroy M J. Joining of ceramics using oxide and oxynitride glasses in the Y-sialon system. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**(15/16): 1941–1947.
- [9] 熊江涛, 李京龙, 张赋升, 等(XIONG Jiang-Tao, *et al.*). 二维碳/碳化硅复合材料与铝合金的连接. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(6): 1391–1396.
- [10] 刘 岩, 黄政仁, 刘学建, 等(LIU Yan, *et al.*). 采用 Ag-Cu-In-Ti 焊料连接碳化硅陶瓷. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(4): 817–820.
- [11] Xie R J, Huang L P, Chen Yuan, *et al.* Bonding silicon nitride using  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  adhesive. *Ceram. Int.*, 1999, **25**(6): 535–538.
- [12] Lemoine P, Ferraris M, Salvo M, *et al.* Vitreous joining process of SiC/SiC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**(11): 1231–1236.
- [13] 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. 航空学报, 2009, **30**(2): 380–384.
- [14] 焦更生, 李贺军, 李克智, 等(JIAO Geng-Sheng, *et al.*). 包埋法制备 C/C 复合材料碳化硅涂层缺陷的形成机制及控制. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 2007, **35**(6): 721–724.
- [15] Salvo M, Lemoine P, Fert-aris M, *et al.* Joining of carbon-carbon composites for thermonuclear fusion applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(1): 206–212.
- [16] Pan Y, Baptista J L. Low-temperature sintering of silicon carbide with  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts as sintering aids. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**(11): 1221–1230.
- [17] Heide K, Hartmann E, Stelzner T, *et al.* Degassing of a cordierite glass melt during nucleation and crystallization. *Thermochim. Acta*, 1996, **280-281**: 243–250.
- [18] Yurkov A L, Polyak B I. Contact phenomena and interactions in the system  $\text{SiC-SiO}_2\text{-R}_x\text{O}_y$  in condensed matter. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**(10): 2729–2733.