

$\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面碳活化辅助钎料润湿机理

林景煌, 霸金, 亓钧雷, 冯吉才

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘要: 针对 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料钎焊中存在表面钎料润湿性差、难以获得有效接头的难题, 提出一种表面碳活化辅助钎料润湿的方法。利用 PECVD 方法低温原位在复合材料表面制备极薄的碳活化层, 以辅助活性钎料在其表面铺展润湿。研究表明采用该方法在 400 °C/15 min 条件下即可在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 表面制备出碳活化层, 且复合材料表面形貌无变化。润湿结果表明碳活化层的引入显著改善了 Ag-Cu-Ti 钎料在复合材料表面的润湿性, 860 °C/10 min 下润湿角从 131 °降至 27 °。碳活化层主要借助碳与活性元素良好的亲和力活化了复合材料表面状态, 进而促进活性钎料在其表面铺展润湿。

关键词: 石英纤维增强石英基复合材料; 碳活化层; 低温原位制备; 润湿性

中图分类号: TG 425 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2017)05-0083-04

0 序 言

二氧化硅纤维增强二氧化硅基体的陶瓷基复合材料($\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$), 是以二氧化硅为基体, 加入二维编织形貌的石英纤维为增强体的一种先进的复合材料^[1]。凭借其优异的抗热冲击、高承载性能、高韧性及高可靠性, $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料在航天领域有着巨大的应用前景^[2]。但是 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料加工成型性较差, 难以制成大尺寸或者复杂构件, 实际应用中常采用连接方法制成 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料-金属复合构件, 来实现其优势互补, 可在一定程度上克服困难。在众多连接方法中, 钎焊是一种应用于陶瓷、复合材料与金属的连接方法, 具有工艺简单、连接强度高、可产业化等特点^[3]。然而, 采用钎焊方法连接 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料-金属复合构件时, 由于复合材料表面活性钎料的润湿性极差, 难以实现复合构件的高质量连接甚至不能有效地连接^[4,5]。已有研究表明 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面活性钎料难润湿的主要原因是该复合材料表面存在大量的二氧化硅纤维, 纤维的表面张力很低, 难以被金属润湿, 同时纤维表面的惰性层也是制约钎料润湿性的另一个关键因素。因此, 如何改善 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面状态, 促进活性钎料在其表面铺展润湿, 是实现 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料-金属复合构件高质量连接的关键。

张俊杰等人^[5] 采用等离子体增强化学气相沉积

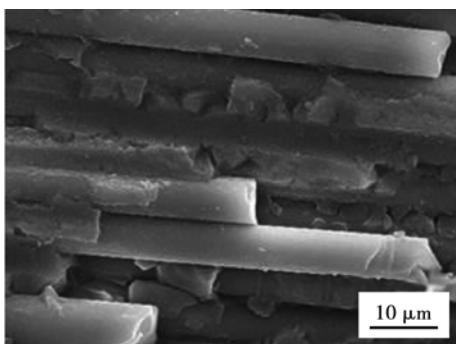
法(PECVD)在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面制备碳纳米管薄膜活化其表面状态, 从而促进液态 Ag-Cu-Ti 活性钎料在其表面的铺展润湿, 结果表明 Ag-Cu-Ti 活性钎料在表面生长碳纳米管后的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面的润湿角最低可达 43 °。但碳纳米管的制备需要在高温(700 °C 左右)下生长, 且引入金属催化剂, 工艺较为复杂且难以控制。赵磊等人^[4] 提出了环氧树脂辅助的钎焊方法, 通过在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 陶瓷表面涂覆含有活性元素的环氧树脂来改善钎料在其表面的润湿性。但该方法引入大量的 C 元素且不可控, 界面中易形成较厚的脆性碳化物层。

文中提供了一种低温、高效的复合材料表面碳活化层辅助润湿的方法。采用 PECVD 方法低温原位在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面制备极薄的一层碳活化层, 改善复合材料表面状态, 辅助活性钎料在其表面铺展润湿, 进而实现复合构件的高质量连接。

1 试验方法

试验采用的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料是由 2.5D 石英纤维布层状叠加, 再采用硅溶胶浸入, 在一定的温度下烧结而成。 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面形貌如图 1 所示。

采用金刚石内圆切割机将 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料加工成 5 mm × 5 mm × 5 mm 大小的试样, 然后采用 200 号、400 号、800 号、1200 号砂纸逐级打磨复合材料表面, 最后在丙酮溶液中超声清洗 15 min, 风化后等待后续试验用。

图1 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的表面形貌Fig. 1 Microstructure of $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ composite

PECVD方法低温原位在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面制备碳活化层的工艺按照以下步骤实现。

(1) 将 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料放入PECVD装置中,抽真空至5 Pa以下,升温至沉积所需温度(300~500 °C),通入 CH_4 和Ar气体,调节Ar和 CH_4 的气体流量比为70:90(cm^3/min)、沉积压强为300 Pa、射频功率为200 W,沉积一段时间(2~30 min)。

(2) 沉积结束后,关闭射频电源和加热电源,以Ar为保护气体冷却至室温,得到经过沉积碳活化层后的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料。

采用扫描电子显微镜(SEM)、拉曼光谱分析仪(Raman)、X射线光电子能谱分析(XPS),表征沉积碳活化层前后的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料。

润湿性试验所使用的钎料箔片为100 μm 商用Ag-21Cu-4.5Ti(质量分数,%)钎料箔片。将钎料箔片用200号、400号、800号砂纸逐级打磨后,最后在丙酮溶液中超声清洗5 min。将打磨清洗后的0.2 g的钎料箔片置于复合材料表面上。采用德国OCA20接触角测量仪,以20 °C/s的速度升温至860 °C,保温10 min,保温后炉冷。不同沉积时间的复合材料需要做3~5个润湿试验,以保证结果的稳定性。润湿过程中,采用接触角测量仪对润湿角进行测量。

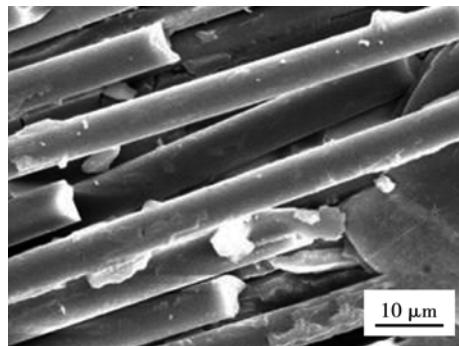
2 试验结果与讨论

2.1 沉积温度的影响

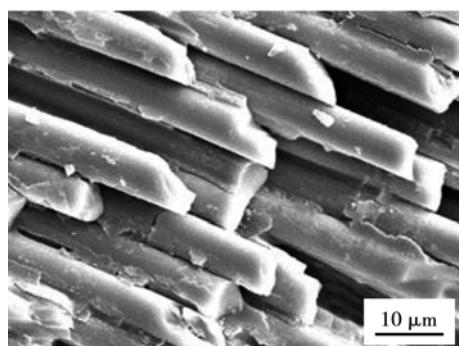
沉积温度决定了气体裂解,表面活化的情况,影响活化层的质量,沉积时间影响生成的碳含量。文中系统地研究了二者对于 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料制备碳活化层的影响。

为了避免高温热循环对 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料自身性能的影响,故选择较低的沉积温度进行研究。图2为不同温度下(300~500 °C)沉积碳活化层后的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的SEM形貌。对比图1和

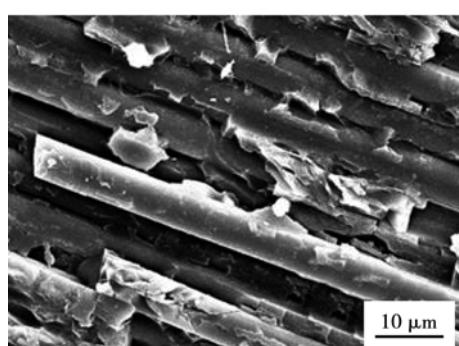
图2,可以发现沉积碳活化层后,复合材料的整体形貌未发生明显的变化。



(a) 300 °C



(b) 400 °C



(c) 500 °C

图2 不同沉积温度下的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的SEM形貌Fig. 2 SEM images of $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ composite prepared at different deposition temperatures

图3为不同温度下(300~500 °C)沉积碳活化层后的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的拉曼光谱。由图3可见,在1351 cm^{-1} 和1584 cm^{-1} 拉曼频移处出现了较为明显的两个波峰,分别对应石墨的D,G的拉曼特征峰位置^[6]。根据Tan等人^[7]的研究,可知沉积碳活化层是典型的类石墨型特征非晶碳膜,同时可以明显看出,沉积温度在400 °C和500 °C时,D,G峰较为明显。这主要是由于沉积温度较高时, CH_4 分解效率会随之提高。而300 °C情况下,可能由于温

度过低,CH₄分解较为困难,难以在复合材料表面沉积碳活化层。鉴于优选较低温度作为沉积温度,避免高温热循环对母材的影响,故选择400℃作为沉积温度。

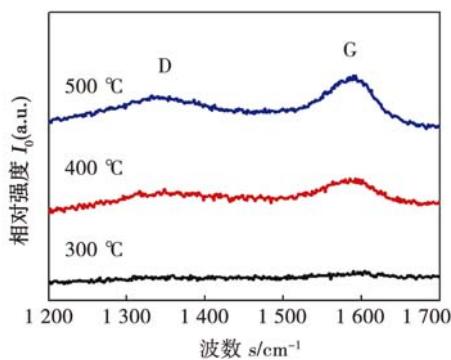


图3 不同沉积温度下的SiO_{2f}/SiO₂复合材料的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of SiO_{2f}/SiO₂ composite prepared at different deposition temperatures

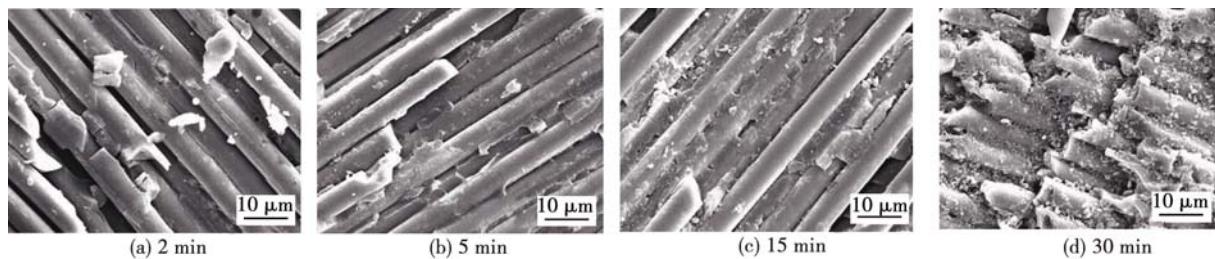


图4 不同沉积时间下SiO_{2f}/SiO₂复合材料的SEM形貌
Fig. 4 SEM image of SiO_{2f}/SiO₂ composite prepared at different deposition time

显著增加,且D峰和G峰变得更为明显。从图4的SEM形貌中也可以看出,随着沉积时间的增加,复合材料表面从原先的光洁,先变成细小的颗粒状,再到最后的均匀铺展的颗粒状。可以推测细小的颗粒可能为碳颗粒。上述结果说明,可以通过调控沉积时间,进而控制复合材料表面沉积碳的含量。

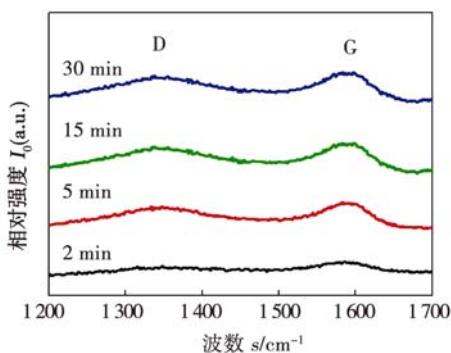


图5 不同沉积时间下SiO_{2f}/SiO₂复合材料的拉曼光谱
Fig. 5 Raman spectra of SiO_{2f}/SiO₂ composite prepared at different deposition time

2.2 沉积时间的影响

为了提高沉积工艺的效率,文中系统研究了沉积时间(2~30 min)对SiO_{2f}/SiO₂复合材料表面制备的碳活化层的影响。图4为不同沉积时间下沉积碳活化层后的复合材料SEM形貌。对比图1和图4,可以发现不同沉积时间下,SiO_{2f}/SiO₂复合材料整体形貌未发生明显的变化。随着沉积时间增加至30 min,可以观察到SiO_{2f}/SiO₂复合材料表面会有细小的颗粒物出现,且分布均匀,在纤维的表面以及空隙处均有一定分布。

图5为不同沉积时间下的SiO_{2f}/SiO₂复合材料的拉曼光谱。结合拉曼光谱,可以发现在2~30 min时间内在复合材料表面都有类石墨型特征的非晶碳膜的存在。可以明显看出,在沉积时间为2 min的情况下,D峰和G峰较为微弱,说明沉积时间较短,CH₄分解的量过少,进而表面只有少量的碳沉积。随着沉积时间的增加,复合材料表面沉积的非晶碳

采用XPS对沉积前后样品的C元素进行分析。图6为不同沉积时间下碳的XPS能谱图。从图6中可以发现,沉积5 min时有一个很强的C1s特征峰(284 eV),而在原始样品(沉积0 min)未观察到C1s特征峰。表明采用PECVD沉积后的复合材料表面中存在碳,原始样品中不存在碳。

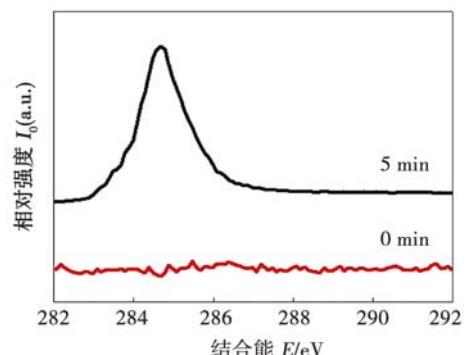


图6 不同沉积时间下C1s的XPS能谱图
Fig. 6 XPS spectra of C1s of SiO_{2f}/SiO₂ composite prepared at different deposition time

2.3 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合陶瓷的润湿性

采用原始(沉积 0 min)、沉积 5, 10, 30 min 的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料进行润湿性试验, 所用活性钎料为 Ag-Cu-Ti 钎料, 试验温度为 860 °C, 保温时间为 10 min. 图 7 为 Ag-Cu-Ti 钎料在不同沉积时间的复合材料的润湿角. 由图 7 可知, Ag-Cu-Ti 钎料在原始的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面润湿性较差, 润湿角为 131°, 呈不润湿状态, 和文献报道类似^[4,5]. $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料沉积碳活化层 5 min 后, 润湿角显著下降至 45°. 随着沉积时间增加至 15 min, 润湿角进一步下降到 27°. 当沉积时间进一步增加至 30 min, 润湿角基本无明显变化, 仍为 27°左右. 采用 PECVD 方法在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料沉积 C 活化层, 可以活化复合材料表面状态, 改善活性钎料在其表面的润湿性. 其主要原因在于, 碳活化层中碳元素与钎料中活性元素具有良好的亲和力, 活化了复合材料表面状态, 进而促进活性钎料在其表面铺展润湿, 同时, 极少的碳引入减少了接头界面处脆性碳化物层的形成, 有利于提高钎焊接头的质量, 以实现 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料-金属复合构件的高质量连接.

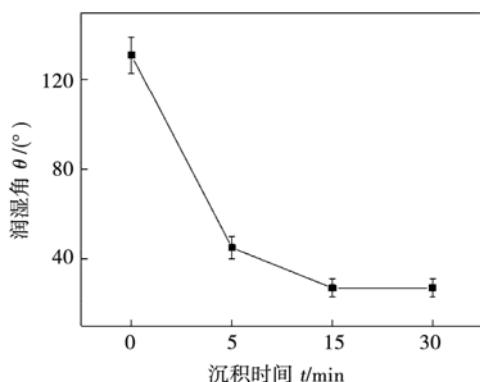


图 7 Ag-Cu-Ti 钎料在不同沉积时间的 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的润湿角

Fig. 7 Wetting angles of Ag-Cu-Ti brazing alloy on $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ composite prepared at different deposition time

3 结 论

(1) 采用 PECVD 方法可低温原位在 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面制备极薄的碳活化层, 且不影响复合材料表面形貌, 所制备碳活化层主要是类石墨型特征的非晶碳膜. 该方法简单高效、易操作, 可工业化生产.

(2) 在 860 °C/10 min 条件下, 润湿结果表明 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料表面碳活化层沉积 15 min 即可实现表面 Ag-Cu-Ti 活性钎料的润湿角由 131°显著下降至 27°. 该方法可以明显活化复合材料表面, 促进液态钎料在其表面的润湿铺展, 可实现 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料-金属复合构件的高质量连接.

参考文献:

- [1] Wu S B, Xiong H P, Chen B, et al. Joining of $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ composite to Al_2O_3 ceramic using AgCu-Ti brazing filler metal [J]. Welding in the World, 2017, 61(1): 181–186.
- [2] 赵磊, 张丽霞, 田晓羽, 等. 石英纤维复合材料与因瓦合金的活性胶辅助钎焊连接[J]. 焊接学报, 2010, 31(6): 49–52. Zhao Lei, Zhang Lixia, Tian Xiaoyu, et al. Active cement added brazing of quartz fibers reinforced silica composites to Invar alloy [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(6): 49–52.
- [3] Chen B, Xiong H P, Mao W, et al. Brazing of $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ and $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2/\text{stainless steel}$ joints [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(1): 35–40.
- [4] 赵磊. $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料与 Invar 合金的钎焊接头界面结构及形成机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [5] 张俊杰. $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 表面生长碳纳米管及与 TC4 钎焊工艺及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [6] Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(4): 235–246.
- [7] Tan P H, Han W P, Zhao W J, et al. The shear mode of multilayer graphene [J]. Nature Materials, 2012, 11(4): 294–300.

作者简介: 林景煌, 男, 1991 年出生, 博士研究生. 主要从事新材料及异种材料的研究. 发表论文 10 余篇. Email: linjinghuang4@163.com

通讯作者: 亓钧雷, 男, 博士, 副教授. Email: jlqi@hit.edu.cn