(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107488043 A
(43)申请公布日 2017.12.19

(21)申请号 201610406767.3

(22)申请日 2016.06.12

(71)申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所
地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72)发明人 黄庆 周小兵 杨辉 李友兵 黄峰 都时禹

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327
代理人 单英

(51)Int.Cl.
C04B 37/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

多层复合膜、其制备方法以及作为碳化硅及其复合材料连接材料的应用

(57)摘要

本发明提供了一种由纳米钛层、纳米碳层以及钛硅碳层组成的多层复合膜。该多层复合模可作为碳化硅及其复合材料的连接层而应用。其优点是:利用高活性金属钛层与基体碳化硅之间的反应,打破基体碳化硅中的硅碳共价键,可形成较强的界面过渡层碳化钛;钛与碳反应放热有利于连接致密化,降低成本;耐高温耐腐蚀性能优良、且在高温下具有准塑性的三元层状陶瓷钛硅碳层可在高温缓解连接界面的崩塌式失效,并且可弥补碳化硅及其复合材料的表面缺陷,降低对碳化硅及其复合材料的表面加工精度要求,提高生产效率,降低生产成本。



CN 107488043 A

1.一种多层复合膜，其特征是：所述多层复合膜呈左右层叠结构，依次为第一复合叠层、钛硅碳层以及第二复合叠层；

所述第一复合叠层呈左右层叠结构，包括至少两层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层；

所述第二复合叠层呈左右层叠结构，包括至少两层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层。

2.如权利要求1所述的多层复合膜，其特征是：所述的第一复合叠层中，沿着层叠方向，单层纳米钛层的厚度为10nm～1000nm，单层纳米碳层的厚度为10nm～1000nm。

3.如权利要求1所述的多层复合膜，其特征是：所述的第二复合叠层中，沿着层叠方向，单层纳米钛层的厚度为10nm～1000nm，单层纳米碳层的厚度为10nm～1000nm。

4.如权利要求1所述的多层复合膜，其特征是：沿着层叠方向，所述的钛硅碳层的厚度为500nm～500μm。

5.如权利要求1所述的多层复合膜，其特征是：所述的钛硅碳层是钛硅碳材料，或者是以钛硅碳为基体的复合材料，包括碳化硅颗粒复合钛硅碳层、碳化硅晶须复合钛硅碳层、碳化硅纤维复合钛硅碳层、碳纤维复合钛硅碳层以及碳化钛复合钛硅碳层中的一种或者两种以上的混合。

6.如权利要求1至5中任一权利要求所述的多层复合膜的制备方法，其特征是：包括如下步骤：

在第一基体表面依次交替制备钛层与碳层，然后再制备一层钛层，最后去除第一基体，得到第一复合叠层；在第二基体表面依次交替制备钛层与碳层，然后再制备一层钛层，最后去除第二基体，得到第二复合叠层；沿着层叠方向，将钛硅碳层夹置于第一复合叠层与第二复合叠层之间；

或者，在第一基体表面依次交替制备钛层与碳层，然后再制备一层钛层，最后去除第一基体，得到第一复合叠层；在第一复合叠层表面制备钛硅碳层；在钛硅碳层表面依次交替制备钛层与碳层，然后再制备一层钛层，得到第二复合叠层；

作为优选，所述钛层、碳层、钛硅碳层的制备方法包括PVD法、CVD法、喷涂法、电镀法以及流延法。

7.如权利要求6所述的多层复合膜的制备方法，其特征是：所述第一基体是氯化钠，利用在水中溶解的方法去除第一基体；

作为优选，所述第二基体是氯化钠，利用在水中溶解的方法去除第二基体。

作为优选，钛硅碳层的制备方法包括流延法、PVD法或者CVD法。

8.如权利要求1至5中任一权利要求所述的多层复合膜作为碳化硅及其复合材料的连接材料。

9.利用权利要求1至5中任一权利要求所述的多层复合膜连接碳化硅及其复合材料的方法，其特征是：

将所述多层复合膜沿着层叠方向夹置在待连接碳化硅及其复合材料之间，通过外部热源加热连接的方式，该多层复合膜将待连接的碳化硅及其复合材料连接在一起；

或者，在一块待连接的碳化硅及其复合材料表面依次交替沉积钛层与碳层，再沉积一层钛层，形成第一复合叠层；在另一块待连接的碳化硅及其复合材料表面依次交替沉积钛层与碳层，再沉积一层钛层，形成第二复合叠层；沿着层叠方向，将钛硅碳层夹置于第一复合叠层与第二复合叠层之间，形成中间连接层；采用外部热源加热连接的方式，通过该多层

复合膜将待连接的碳化硅及其复合材料连接在一起。

10.如权利要求9所述的利用多层复合膜连接碳化硅及其复合材料的方法，其特征是：

所述的碳化硅及其复合材料包括碳化硅陶瓷材料、碳纤维增强碳化硅复合材料、碳化硅纤维增强碳化硅复合材料、碳化硅晶须增强碳化硅复合材料、碳化硅增强钛硅碳复合材料、碳化硅晶须增强钛硅碳复合材料，以及碳化硅纤维增强钛硅碳复合材料中的一种或者两种以上的混合。

多层复合膜、其制备方法以及作为碳化硅及其复合材料连接材料的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及复合膜以及碳化硅陶瓷及其复合材料的连接技术领域，具体涉及一种多层复合膜、其制备方法以及作为碳化硅及其复合材料连接材料的应用。

背景技术

[0002] 碳化硅(Silicon carbide,SiC)具有高熔点、耐腐蚀、低中子吸收截面、低中子活性及良好的高温力学性能等优点，因此，碳化硅及其复合材料(包括碳化硅陶瓷，碳化硅陶瓷基复合材料，例如碳化硅纤维增强碳化硅复合材料，碳纤维增强碳化硅复合材料等)具有良好的应用价值，例如，被认为是下一代压水堆包壳管和热核聚变堆流道插件的候选材料之一。然而，碳化硅及其复合材料，由于加工成型困难，尤其是制造形状复杂的碳化硅陶瓷件非常困难。因此，在实际制造中通常需要连接技术来获得复杂形状或者大尺寸碳化硅及其复合材料器件，例如利用碳化硅及其复合材料制造核燃料包壳管以及端塞间的密封件等。因此，碳化硅及其复合材料的连接是一个十分关键的问题。

[0003] 碳化硅及其复合材料的连接技术中，连接层材料以及连接方法是关键。目前，根据所使用的连接焊剂的不同，可将碳化硅及其复合材料的连接技术分为陶瓷前驱体连接、Ti箔片连接、瞬时液相焊接、玻璃-陶瓷焊剂连接、金属钎焊、反应连接等。这些方法在常规应用领域起到了非常重要的作用，但是在核环境中，连接接口除了应具备足够的力学性能之外，还需要保证气密性，耐受中子辐照，耐受反应堆恶劣工况(高温高压水蒸气、铅铋、氟盐腐蚀等)等性能，因此对碳化硅及其复合材料的连接技术及连接材料提出了更高的要求。然而，现有技术中，如陶瓷前驱体连接过程中，其前驱体陶瓷化产生的Si-C或Si-O-C在辐照环境下并不稳定；Ti箔片或金属钎焊做为连接层时存在不耐腐蚀的问题；玻璃-陶瓷焊剂在高温时易软化而失效；瞬时液相焊接虽然成分与基体最接近，且接口力学性能良好，但是需要较大压力且连接所需的温度较高，无法应用于复杂形状及大尺寸样品。

[0004] 因此，研究用于连接碳化硅及其复合材料的连接材料是该领域的研究热点之一，对碳化硅及其复合材料的应用具有重要的意义。

发明内容

[0005] 本发明提供一种新型结构的多层复合膜。

[0006] 本发明提供的多层复合膜呈左右层叠结构，依次为第一复合叠层、钛硅碳层以及第二复合叠层；

[0007] 所述第一复合叠层呈左右层叠结构，包括至少两层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层；

[0008] 所述第二复合叠层呈左右层叠结构，包括至少两层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层。

[0009] 所述第一复合叠层中，作为优选，沿着层叠方向，各层厚度为纳米量级。进一步优

选，单层纳米钛层的厚度为10nm～1000nm；单层纳米碳层的厚度为10nm～1000nm。

[0010] 所述第二复合叠层中，作为优选，沿着层叠方向，各层厚度为纳米量级。进一步优选，单层纳米钛层的厚度为10nm～1000nm；单层纳米碳层的厚度为10nm～1000nm。

[0011] 作为优选，沿着层叠方向，所述钛硅碳层的厚度为500nm～500μm。

[0012] 所述的钛硅碳层以钛硅碳为材料，或者是以钛硅碳为基体的复合材料，包括但不限于碳化硅颗粒复合钛硅碳层、碳化硅晶须复合钛硅碳层、碳化硅纤维复合钛硅碳层、碳纤维复合钛硅碳层，以及碳化钛复合钛硅碳层等。

[0013] 本发明还提供了一种制备上述多层复合膜的方法，包括如下步骤：

[0014] 在第一基体表面依次交替制备钛层与碳层，然后再制备一层钛层，最后去除第一基体，得到第一复合叠层；所述的制备方法不限，包括物理气相沉积(PVD)法、化学气相沉积(CVD)法、流延法、喷涂法以及电镀法等；作为优选，所述第一基体是氯化钠，利用在水中溶解的方法去除第一基体。

[0015] 在第二基体表面依次交替制备钛层与碳层，然后再制备一层钛层，最后去除第二基体，得到第二复合叠层；所述的制备方法不限，包括物理气相沉积(PVD)法、化学气相沉积(CVD)法、流延法、喷涂法以及电镀法等；作为优选，所述第二基体是氯化钠，利用在水中溶解的方法去除第二基体。

[0016] 沿着层叠方向，将钛硅碳层夹置于第一复合叠层与第二复合叠层之间。所述钛硅碳层的制备方法不限，作为优选，包括PVD法、CVD法、喷涂法、电镀法以及流延法。

[0017] 本发明还提供了另一种制备上述多层复合膜的方法，包括如下步骤：

[0018] 采用PVD法，在第一基体表面依次交替沉积钛层与碳层，然后再沉积一层钛层，最后去除第一基体，得到第一复合叠层；

[0019] 在第一复合叠层表面制备钛硅碳层；该钛硅碳层的制备方法不限，包括PVD法、CVD法、喷涂法、电镀法以及流延法等。

[0020] 采用PVD法，在钛硅碳层表面依次交替沉积钛层与碳层，然后再沉积一层钛层，得到第二复合叠层。本发明提供的多层复合膜可用于碳化硅及其复合材料的连接，即本发明提供的多层复合膜可作为碳化硅及其复合材料的连接材料。

[0021] 本发明提供的多层复合膜作为连接材料连接碳化硅及其复合材料时，连接方法为：

[0022] 将该多层复合膜沿着层叠方向夹置在待连接碳化硅及其复合材料之间，通过外部热源加热连接的方法(即，使连接界面达到一定温度(即连接温度))，通过该多层复合膜将待连接的碳化硅及其复合材料连接在一起。

[0023] 或者，在一块待连接的碳化硅及其复合材料表面依次交替沉积钛层与碳层，再沉积一层钛层，形成第一复合叠层；在另一块待连接的碳化硅及其复合材料表面依次交替沉积钛层与碳层，再沉积一层钛层，形成第二复合叠层；沿着层叠方向，将钛硅碳层夹置于第一复合叠层与第二复合叠层之间，形成中间连接层；采用外部热源加热连接的方式，通过该多层复合膜将待连接的碳化硅及其复合材料连接在一起。

[0024] 上述连接方法具有如下优点：

[0025] (1)首先，金属钛层与碳化硅及其复合材料直接相连，金属钛层具有高活性，与基体碳化硅之间发生反应打破碳化硅基体中的硅碳共价键，形成较强的界面过渡层碳化钛，

而碳化钛的热膨胀系数为$7.4\times10^{-6}K^{-1}$，介于碳化硅($4.4\times10^{-6}K^{-1}$)与钛硅碳($9.1\times10^{-6}K^{-1}$)之间，可有效缓解热失配造成的应力；

[0026] (2)其次，在金属钛层另一侧设计碳层，一方面利用钛与碳的反应放热特性，可在局部实现瞬态高温，有利于连接层的致密化，从而获得高强度连接界面，并且由于钛层与碳层反应放热，即中间连接层自身释放一部分热量，从而降低了外部的能量供给，节约了成本，降低了工业化生产难度；另一方面可吸收碳化硅基体或者钛硅碳层中的游离硅，避免连接层中游离硅的残余；

[0027] (3)此外，在连接层中间，设置耐高温耐腐蚀性能优良，且在高温下具有准塑性的三元层状陶瓷钛硅碳层，通过A位硅原子的滑移等释放一定的能量，可在高温缓解连接界面因瞬间断裂而引起的崩塌式失效；并且，钛硅碳层可弥补碳化硅陶瓷材料的表面缺陷，大大降低在规模化生产应用中对碳化硅陶瓷及其复合材料表面加工精度的要求，可提高生产效率，降低生产成本，有利于规模化生产。

[0028] 所述的碳化硅及其复合材料包括但不限于纯碳化硅陶瓷材料，碳纤维增强碳化硅复合材料、碳化硅纤维增强碳化硅复合材料、碳化硅晶须增强碳化硅复合材料、碳化硅增强钛硅碳复合材料、碳化硅晶须增强钛硅碳复合材料，以及碳化硅纤维增强钛硅碳复合材料等。

[0029] 所述的外部热源加热连接的方式不限，包括无压加热连接与热压连接。所述加热方式不限，包括电场辅助加热，微波场辅助加热等。

附图说明

[0030] 图1是本发明实施例1中多层复合膜的结构示意图；

[0031] 图2是本发明实施例1中以多层复合膜作为连接材料连接两块待连接的碳化硅陶瓷材料的示意图；

[0032] 图3是本发明实施例1中连接处理后的碳化硅陶瓷材料的样品实物图；

[0033] 图4是本发明实施例1中连接处理后的碳化硅陶瓷材料界面背散射扫描电镜照片；

[0034] 图5是本发明实施例2中多层复合膜的结构示意图。

具体实施方式

[0035] 下面结合附图实施例对本发明作进一步详细描述，需要指出的是，以下所述实施例旨在便于对本发明的理解，而对其不起任何限定作用。

[0036] 实施例1：

[0037] 本实施例中，多层复合膜结构如图1所示，呈左右层叠结构，依次为第一复合叠层、钛硅碳层以及第二复合叠层。第一复合叠层呈左右层叠结构，包括2层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层。第二复合叠层呈左右层叠结构，包括2层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层。

[0038] 沿着层叠方向，第一复合叠层中单层纳米钛层的厚度均为100nm，单层纳米碳层的厚度均为100nm。

[0039] 沿着层叠方向，第二复合叠层中单层纳米钛层的厚度均为100nm，单层纳米碳层的厚度均为100nm。

[0040] 沿着层叠方向，钛硅碳层的厚度为40μm。

[0041] 上述多层复合膜可用于碳化硅陶瓷材料的连接。如图2所示，将该多层复合膜作为两块待连接的碳化硅陶瓷材料的连接材料，该碳化硅陶瓷材料的直径为20mm，高为20mm，连接方法为：

[0042] (1)将两块碳化硅陶瓷表面用6微米金刚石抛光液粗略抛光，去除表面较大的缺陷及杂质；

[0043] (2)用PVD的方法在一块碳化硅陶瓷表面依次镀上100nmTi/100nmC/100nmTi；用PVD的方法在另一块碳化硅陶瓷表面依次镀上100nmTi/100nmC/100nmTi；

[0044] (3)将两块镀好100nmTi/100nmC/100nmTi的碳化硅陶瓷中间夹置一层40μm的钛硅碳流延膜，然后装在石墨模具中，将装好样品的石墨模具放置在放电等离子烧结炉中，通过上压头测温。通电流，以100℃/min的升温速率升至1300℃，保温5min，升温过程中对连接样品施加30Mpa的压力，然后以100℃/min的速率降温至室温即可。

[0045] 将上述连接处理后的碳化硅陶瓷材料如图3所示。用扫描电子显微镜观察经上述处理后的碳化硅陶瓷材料的中间连接层的界面微观形貌，背散射扫描电镜照片如图4所示，显示该连接界面无明显平行于界面的裂纹，连接层致密，强度较高，界面有碳化钛过渡层生成。

[0046] 实施例2：

[0047] 本实施例中，多层复合膜结构如图5所示，呈左右层叠结构，依次为第一复合叠层、钛硅碳层以及第二复合叠层。第一复合叠层呈左右层叠结构，包括3层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层。第二复合叠层呈左右层叠结构，包括3层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层。

[0048] 沿着层叠方向，第一复合叠层中单层纳米钛层的厚度均为50nm，单层纳米碳层的厚度均为50nm。

[0049] 沿着层叠方向，第二复合叠层中单层纳米钛层的厚度均为50nm，单层纳米碳层的厚度均为50nm。

[0050] 沿着层叠方向，钛硅碳层的厚度为40μm。

[0051] 上述多层复合膜可用于碳化硅陶瓷材料的连接。如图2所示，将该多层复合膜作为两块待连接的碳化硅陶瓷材料的连接材料，该碳化硅陶瓷材料的直径为20mm，高为20mm，连接方法为：

[0052] (1)将两块碳化硅陶瓷表面用6微米金刚石抛光液粗略抛光，去除表面较大的缺陷及杂质；

[0053] (2)用PVD的方法在一块碳化硅陶瓷表面依次镀上50nmTi/50nmC/50nmTi/50nmC/50nmTi；用PVD的方法在另一块碳化硅陶瓷表面依次镀上50nmTi/50nmC/50nmTi/50nmC/50nmTi；

[0054] (3)将两块镀好50nmTi/50nmC/50nmTi/50nmC/50nmTi的碳化硅陶瓷中间夹置一层40μm的钛硅碳流延膜，然后装在石墨模具中，将装好样品的石墨模具放置在放电等离子烧结炉中，通过上压头测温。通电流，以100℃/min的升温速率升至1300℃，保温5min，升温过程中对连接样品施加30Mpa的压力，然后以100℃/min的速率降温至室温即可。

[0055] 将上述连接处理后的碳化硅陶瓷材料，用扫描电子显微镜观察中间连接层的界面微观形貌，背散射扫描电镜照片类似如图4所示，显示该连接界面无明显平行于界面的裂纹，连接层致密，强度较高，界面有碳化钛过渡层生成。

[0056] 实施例3：

[0057] 本实施例中，多层复合膜结构，呈左右层叠结构，依次为第一复合叠层、钛硅碳层以及第二复合叠层。第一复合叠层呈左右层叠结构，包括3层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层。第二复合叠层呈左右层叠结构，包括3层钛层，并且相邻的钛层之间为碳层。

[0058] 沿着层叠方向，第一复合叠层中单层纳米钛层的厚度均为50nm，单层纳米碳层的厚度均为50nm。

[0059] 沿着层叠方向，第二复合叠层中单层纳米钛层的厚度均为50nm，单层纳米碳层的厚度均为50nm。

[0060] 沿着层叠方向，钛硅碳层的厚度为30μm。

[0061] 上述多层复合膜可用于碳化硅纤维增强碳化硅复合材料的连接。将该多层复合膜作为两块待连接的碳化硅纤维增强碳化硅复合材料的连接材料，该碳化硅纤维增强碳化硅复合材料的直径为20mm，高为20mm，连接方法为：

[0062] (1)将两块碳化硅纤维增强碳化硅复合材料表面用6微米金刚石抛光液粗略抛光，去除表面较大的缺陷及杂质；

[0063] (2)用PVD的方法在一块碳化硅纤维增强碳化硅复合材料表面依次镀上50nmTi/50nmC/50nmTi/50nmC/50nmTi；用PVD的方法在另一块碳化硅纤维增强碳化硅复合材料表面依次镀上50nmTi/50nmC/50nmTi/50nmC/50nmTi；

[0064] (3)将两块镀好50nmTi/50nmC/50nmTi/50nmC/50nmTi碳化硅纤维增强碳化硅复合材料中间夹置一层40μm的钛硅碳流延膜，然后装在石墨模具中，将装好样品的石墨模具放置在放电等离子烧结炉中，通过上压头测温。通电流，以100℃/min的升温速率升至1400℃，保温5min，升温过程中对连接样品施加30Mpa的压力，然后以100℃/min的速率降温至室温即可。

[0065] 将上述连接处理后的碳化硅纤维增强碳化硅复合材料，用扫描电子显微镜观察中间连接层的界面微观形貌，背散射扫描电镜照片类似如图4所示，显示该连接界面无明显平行于界面的裂纹，连接层致密，强度较高，界面有碳化钛过渡层生成。

[0066] 以上所述的实施例对本发明的技术方案进行了详细说明，应理解的是以上所述仅为本发明的具体实施例，并不用于限制本发明，凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充或类似方式替代等，均应包含在本发明的保护范围之内。

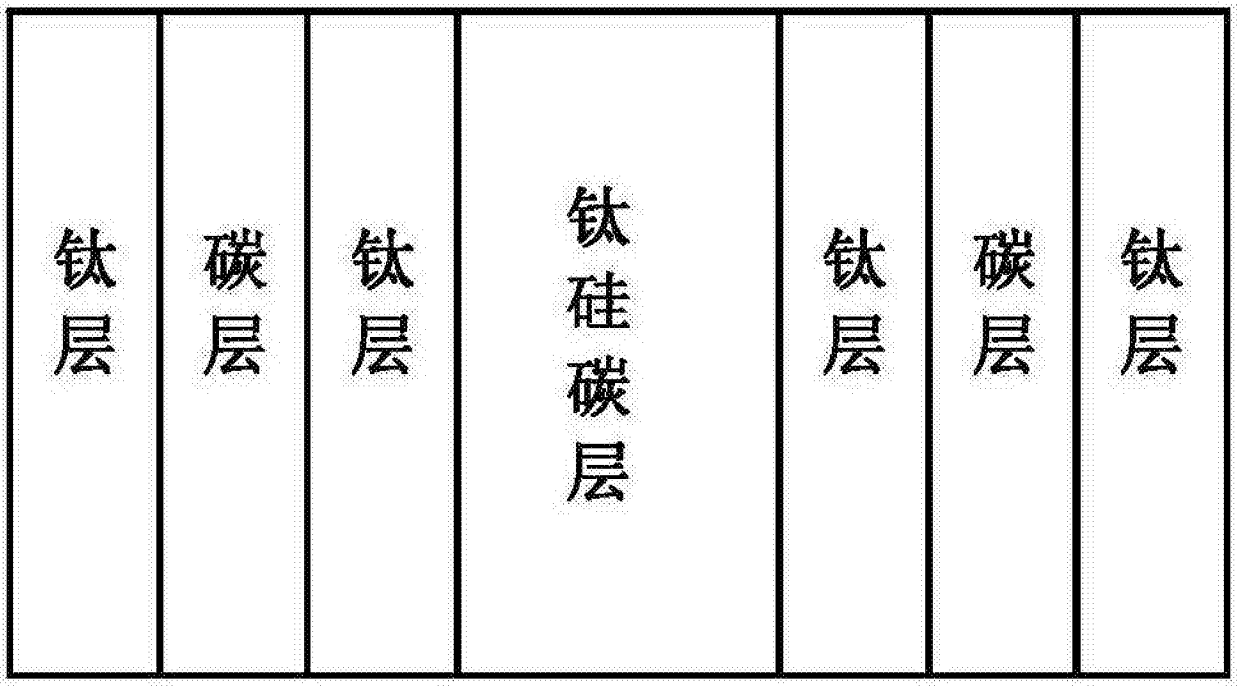


图1

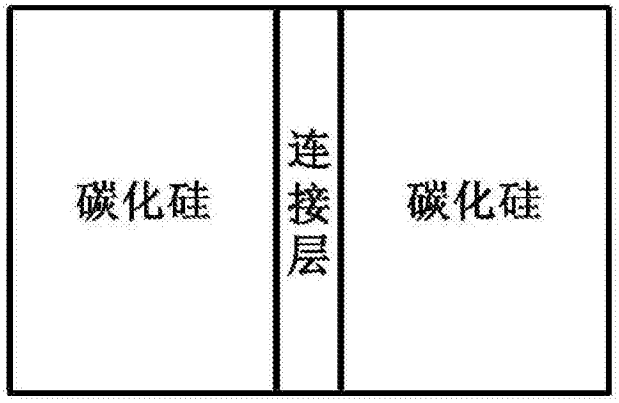


图2

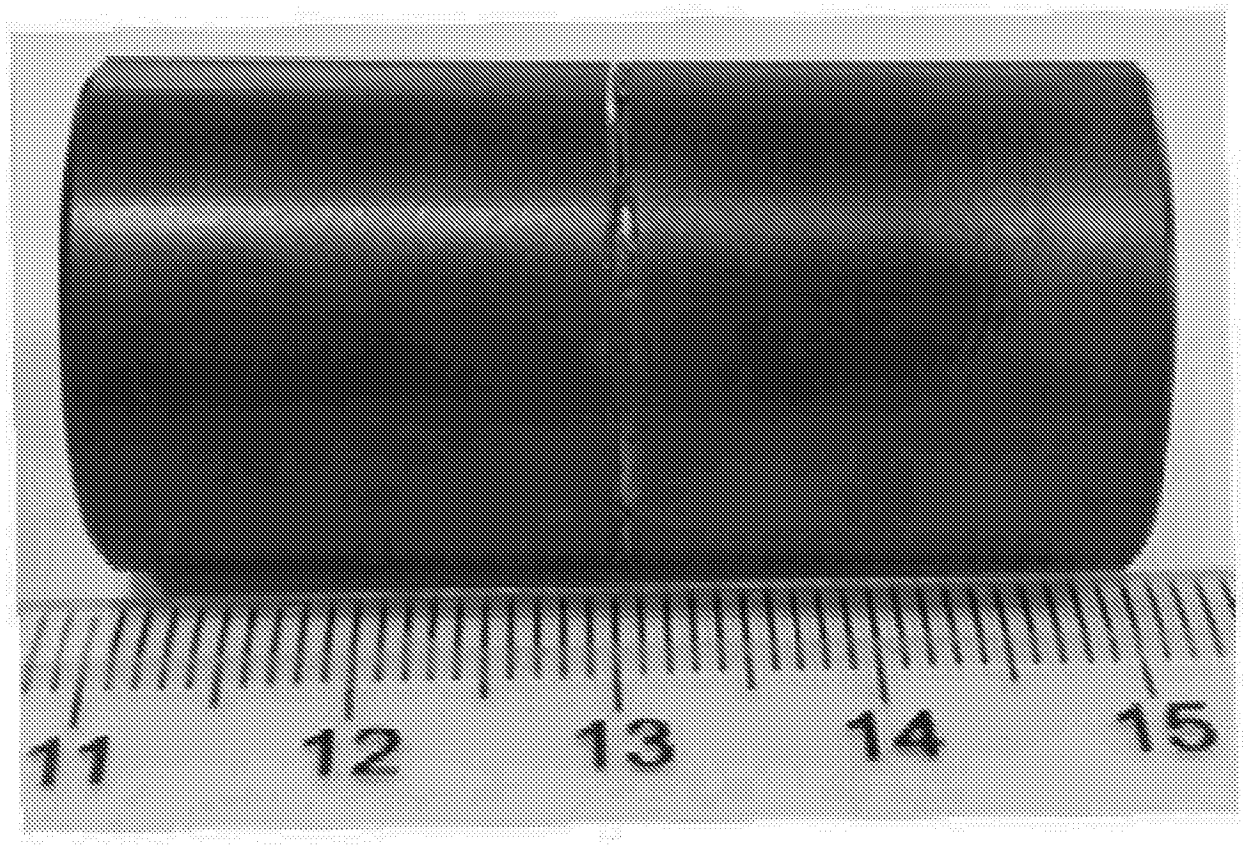

11
12
13
14
15

图3

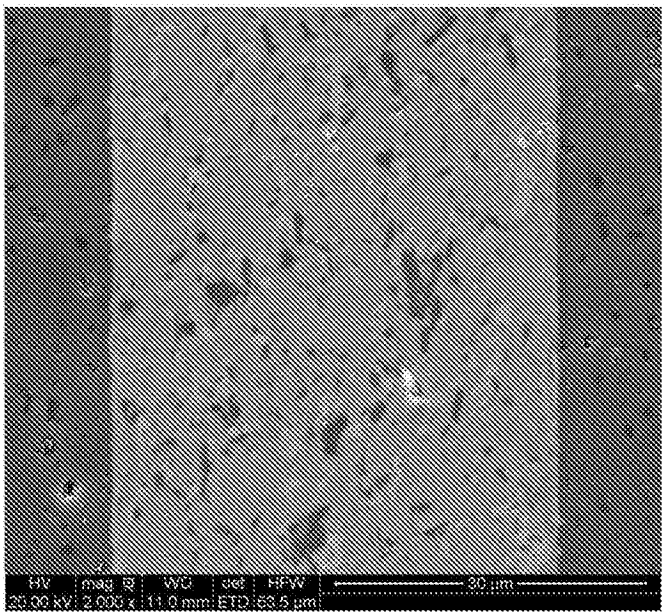

HV
mag
WD
det
HFW
30 µm
20.00 kV
2,000 x
11.0 mm
ETD
69.5 µm

图4



图5