



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102143926 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 200980134950. 0

C04B 35/00(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 09. 03

B23K 35/30(2006. 01)

(30) 优先权数据

0855970 2008. 09. 05 FR

(56) 对比文件

US 5021107 A, 1991. 06. 04, 说明书全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 03. 07

审查员 李璐

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2009/051665 2009. 09. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/026341 FR 2010. 03. 11

(73) 专利权人 原子能与替代能源委员会

地址 法国巴黎

专利权人 国立格勒诺布尔综合理工学院

(72) 发明人 简-保罗·加朗代 丹尼斯·卡梅尔

贝亚特丽斯·德勒韦

尼古拉斯·于斯塔泽普罗斯

拉纳·伊斯雷尔

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理

有限公司 11291

代理人 李中奎 黄志华

(51) Int. Cl.

C04B 35/573(2006. 01)

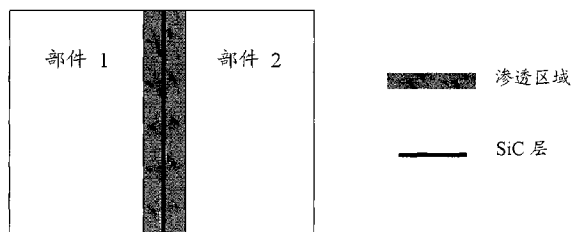
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

利用难熔钎焊组装碳部件的方法

(57) 摘要

本发明涉及利用基于碳化硅的钎焊接头组装碳部件的方法。本发明还涉及利用这种方法组装的部件。



1. 一种用于连接至少两个碳部件的方法, 该碳部件的颗粒尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$, 所述方法至少包括下述步骤:

a) 定位待连接的所述碳部件和厚度在 50 和 $800\ \mu\text{m}$ 之间的硅元件, 所述元件被插入到所述部件之间, 所述碳部件和所述元件形成组合件;

b) 在压力作用下使所述组合件保持结合, 并在惰性气氛中, 于在 1410°C 和 1600°C 之间的温度下加热所述组合件, 以熔化硅并在所述部件的界面处形成含有至少一个碳化硅桥的接头; 以及

c) 将在步骤 b) 之后获得的所述组合件置于不同于步骤 b) 的所述温度并且高于步骤 b) 的所述温度的在 1500°C 和 1750°C 之间的温度下, 以消耗所有熔化的硅, 并在所述碳部件的界面的整个表面上形成碳化硅接头。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 c) 之后获得的钎焊接头完全没有剩余的固体硅。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述碳部件的开孔孔隙率以体积百分比计为 $0\sim 40\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述碳材料的颗粒尺寸为 $1\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 在两个被连接的部件的界面形成的接头的厚度在 $10\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}$ 之间。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 在两个被连接的部件的界面形成的接头的厚度在 $20\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ 之间。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 步骤 b) 包括在惰性气氛中加热 10 分钟 ~ 1 小时。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 步骤 b) 是在 $1410^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$ 之间的温度下进行。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 步骤 b) 是在所述温度下进行 10 分钟 ~ 1 小时。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的方法, 其中, 步骤 c) 在所述温度下进行 $3\sim 8$ 小时。

11. 根据权利要求 1 ~ 10 中任一项所述的方法获得的连接的部件, 所述部件通过所述部件的界面的整个表面上的碳化硅接头连接。

利用难熔钎焊组装碳部件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及利用基于碳化硅的钎焊接头通过难熔钎焊 (refractory brazing) 连接碳部件的方法, 由此获得的复合部件在微电子领域和太阳能光伏领域尤其有用。

背景技术

[0002] 碳材料被广泛用于很多工业部门。但是, 复杂形状的部件通常不容易制作。为了克服这个困难, 通常优选制造具有简单结构的基本元件, 然后连接基本元件形成所希望的复杂结构。目前, 钎焊是一种普遍用于制造组合件的技术。

[0003] 石墨钎焊 (graphite brazing) 已经被很多作品所描述, 通常用于研究石墨与各种金属的连接情况 [1-2], 以及石墨与石墨的连接情况 [3]。但是, 目前可行的钎焊接头都包括金属元素, 所以不适于要求使用极纯硅的环境, 例如微电子环境和太阳能光伏环境。

发明内容

[0004] 本发明的目的正是提供一种满足这一纯度要求的新型钎焊技术。

[0005] 特别是, 本发明提供一种用于钎焊碳部件的技术, 所述碳部件在所形成的钎焊接头的纯度方面特别有利。

[0006] 更特别的是, 本发明提供一种用于碳部件的基于使用硅作为钎焊材料的钎焊技术。

[0007] 本发明特别提供一种除了碳和硅外无需其他元素的连接方法, 因此尤其适合形成专用于微电子领域和太阳能光伏领域的部件。

[0008] 特别是, 本发明利用了当液体硅与碳材料接触时, 通过反应在其界面形成一层碳化硅 [4] 这一发现。这种反应可以持续进行, 直至形成厚度通常介于 $10\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 之间的层, 所述层的生长受到碳在其厚度中的扩散的限制。已知硅在碳基质中的渗透深度主要取决于所述基质的孔隙率及两种材料接触的温度。对于例如为挤压成形石墨的材料, 深度通常可达到厘米级, 但对于细粒石墨而言, 深度为不到一毫米。关于玻璃碳, 未观察到显著渗透, 碳化硅层仅形成于界面。

[0009] 本发明进一步的目的是提供一种钎焊技术, 可准确控制液体硅在待连接的碳部件中的渗透。

[0010] 更准确而言, 本发明涉及一种用于连接至少两个具有低于 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸的碳部件的方法, 该方法至少包括下述步骤:

[0011] a) 定位安置待连接的碳部件和硅元件, 所述硅元件特别的为硅条的形式, 所述元件被插入到所述部件之间; 和

[0012] b) 使结合的组合件保持在压力作用下, 并且在惰性气氛中在高于 1410°C 的温度下进行加热以熔化硅, 并在所述部件的界面形成含有至少一个碳化硅桥的接头。

[0013] 在优选实施方式中, 在步骤 b) 之后得到的组合件可以通过后续的步骤 c) 被置于温度高于步骤 b) 的温度下, 以消耗所有熔融硅, 从而在所述碳部件的界面的整个表面上形

成碳化硅接头。

[0014] 因此,本发明方法包括仅实施步骤 a)、b) 的第一实施方式以及至少实施三个步骤 a)、b) 和 c) 的第二实施方式。

[0015] 因此,根据钎焊的通常条件(特别是关于热循环和/或应力行为的规范),本发明能够有利的采用第一实施方式,其中组合件的机械强度是通过孤立的 SiC 桥获得的,或者采用第二实施方式,其中延长的高温退火使硅完全转变为 SiC。

[0016] 在步骤 b) 之后得到的接头中较佳的含有多个碳化硅桥,所述多个碳化硅桥可以不连续地分布在界面的表面上。

[0017] 在步骤 c) 之后获得的碳化硅接头较佳的为连续的。

[0018] 根据第一实施方式,利用本发明方法在两个碳部件之间制备的钎焊接头由含有至少一个也称为 SiC 接头的碳化硅桥的复合区域构成。

[0019] 在本发明的上下文中,复合区域是指,由至少两相(石墨和碳化硅)构成的结构,并且还可能含有(未反应的)硅。

[0020] 在本发明的上下文中,SiC 接头是指,在待连接的两部件之间的物理途径。这样的接头可以较佳的具有例如为至少为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的直径和 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的长度。这样的接头如图 2 所示。

[0021] 在这一可替代方案中,并不是全部初始的硅都被消耗掉。剩余的硅通常基本上分布在钎焊接头的两端,如果需要,可以利用通常已知的技术将其从两端除去。

[0022] 根据在本发明方法中包括强制执行步骤 c) 的第二实施方式,钎焊接头由在两个部件的界面上的包含碳化硅接头的复合区域所构成,该复合区域在所述界面的整个长度上延伸。在所述第二实施方式中钎焊接头较佳的包括少于 5% 的剩余固体硅,并且,更特别的,无剩余固体硅。在待连接的碳部件具有开孔多孔结构的情况下,存在于钎焊接头中的 SiC 接头在侧面上被复合区域所包围。在接头和复合区域,所有熔化的硅都被转变成 SiC,石墨的孔隙中没有剩余任何未反应的硅。

[0023] 有利的,使用硅作为钎焊材料能够制作复杂形状的部件,该碳部件一方面纯度令人满意,所以适合最苛刻的环境。

[0024] 根据上述第二实施方式形成的钎焊接头由于完全没有硅,所以被证明适合在高于硅熔点的温度下使用,甚至高达 2000°C 。

[0025] 硅元件

[0026] 作为起始材料,除了待连接的碳部件外,本方法还至少使用一个硅元件。

[0027] 从上文可以看出,当所述硅元件被加热至高于硅熔点的温度时,所述硅元件被转变为熔化的硅。通过与相邻的碳表面相互作用,熔化的硅在待连接的两个部件之间形成一个或多个 SiC 桥,或者甚至在所述界面的整个长度上形成 SiC 接头,并且,如果碳材料为多孔材料,则在两个部件的界面上形成复合区域。

[0028] 在第一种可替代方案中,根据本发明的实施方式不包括步骤 c),也就是说,并非所有的熔化的硅都被消耗掉。在第二种可替代方案中,所有的熔化的硅被完全消耗掉。

[0029] 较佳的,这种硅元件的尺寸,特别是其面积被调整为待连接的两个碳部件的表面的面积。

[0030] 优选地,所述硅元件为硅板或硅条。其厚度可以在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 和 $800\text{ }\mu\text{m}$ 之间,尤其优选在 $300\text{ }\mu\text{m}$ 和 $500\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

[0031] 以硅元件表示的硅的数量必须根据所希望的钎焊接头的类型、待连接的碳部件的类型进行调整,尤其是根据碳部件各自的孔隙率程度和为进行步骤 b) 或甚至步骤 c) (如果考虑进行步骤 c)) 而选择的温度进行调整。

[0032] 实际上,依待连接的两个碳部件的孔隙率而定,步骤 b) 中进行的反应也可以导致在所述部件的界面的两侧的熔融碳的深度渗透,从而形成复合区域,其厚度大于利用无开孔的碳部件(例如玻璃碳)而获得的厚度。

[0033] 本领域技术人员通过常识能够根据所希望的钎焊接头的类型而调整硅数量。

[0034] 例如,硅条的厚度可以调整为在 $300\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 的范围,使得在步骤 b) 的熔化状态下,于 $0.2 \sim 3\text{bar}$ 的压力下,熔化的硅在待连接的两个部件的界面形成具有 $10\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 、尤其是 $20\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 的厚度的液态接头(liquid joint),该接头具有分布在 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 范围内的微粒尺寸,并具有 $0 \sim 40\%$ 的开孔孔隙率。

[0035] 碳部件

[0036] 更特别的是,在本发明的上下文中,基于碳材料的层指的是基本上由碳原子组成的材料。

[0037] 更准确而言,在本发明的上下文中,碳材料是一种相对于其总重量的碳原子的重量含量高于 95% 、特别是高于 99% 的材料。

[0038] 更特别地,所述材料为石墨。

[0039] 本发明方法对于具有 $1 \sim 10\ \mu\text{m}$ 、优选 $1 \sim 5\ \mu\text{m}$ 的微粒尺寸的碳材料最有利。

[0040] 该方法也适用于例如玻璃碳的材料。在这种情况下,复合区域的厚度实际上为零,并且所有的过程仅发生在两个部件之间的界面处。

[0041] 碳材料的孔隙率以体积计可以介于 0% (玻璃碳的情况下) $\sim 40\%$ 的范围。

[0042] 该孔隙率可以通过压汞法来表征。

[0043] 如果待连接的表面具有平面(planeity)和/或粗糙的缺陷,这些缺陷必须小于期望的接头厚度。否则,必须研磨表面。

[0044] 如上所述,依所选石墨的级别而定,可以形成接头和可选的形成复合区域,该复合区域根据熔融硅向孔隙中的渗透率(渗透 $0 \sim 1\text{mm}$)而具有可变尺寸。

[0045] 本方法适合具有宽尺寸范围的部件的钎焊,部件的尺寸级别通常介于 $1\text{mm} \sim 1\text{m}$ 的范围。

[0046] 本发明还涉及通过上述方法连接的部件。

[0047] 通过阅读下面描述的用于说明而非限定的内容,并参照附图,本发明的其他特征和优点将变得更清楚,应当注意,由于清晰的原因,在附图中,具有可见结构的材料的各层不是按比例表示的,某些部件的尺寸被大幅度扩大了。

附图说明

[0048] 图 1 是待连接的两个部件的示意图,两个部件之间插有硅条。

[0049] 图 2 是已经经过步骤 b) 的加热条件的图 1 中的组合件的示意图。

[0050] 图 3 是已经经过步骤 c) 的条件的图 2 中的组合件的示意图。

具体实施方式

[0051] 步骤 b)

[0052] 在步骤 b) 中,可以在被控制的惰性气体环境中,于 1410℃(硅的熔点)~1600℃ 的温度范围内,优选于 1450℃~1550℃ 的温度范围内对待钎焊的碳部件和硅部件进行加热。

[0053] 可以将这一热处理进行 10 分钟至 1 小时,优选进行 20~40 分钟。

[0054] 可以根据是否进行后续的步骤 c) 来优化具体的加热温度和加热时间。

[0055] 因此,在本发明方法不进行步骤 c) 的情况下,温度可以较佳的被调整到介于 1450℃~1550℃ 的范围内并持续 10 分钟,或者甚至持续 20~40 分钟。

[0056] 另一方面,在本发明方法有必要包括步骤 c) 的情况下,步骤 b) 中进行的热处理的温度可以在 1410℃~1500℃ 的范围内变化,特别是在 1430℃~1500℃ 的范围内变化,并持续 10 分钟至 1 小时,或者甚至持续 10 分钟~40 分钟。

[0057] 关于被采用的压力,优选调整压力使得位于待连接的两部件之间的熔融硅的液流厚度等于所希望的待形成的碳化硅接头的厚度。

[0058] 这一压力也可以导致在界面两端并在接头外部形成液态 Si 突出部分(见图 2)。

[0059] 在步骤 b) 中平行发生以下几个过程:

[0060] 在待连接的部件的粗糙度即部件之间的距离最小的位置通过反应形成碳化硅桥;以及

[0061] 在部件具有多孔石墨结构的情况下,熔融硅渗透,直至界面处的孔被反应和碳化硅的形成所关闭,并由此中断了渗透区的供给。在这一渗透过程结束时获得最大渗透深度(见图 2),并且未反应的硅存在于孔隙中,这一区域是复合区域。

[0062] 综上所述,在步骤 b) 之后,界面上局部形成 SiC 桥,在两个部件的碳基质中获得最大渗透深度,并且在压力的作用下,于界面末端的部件的侧壁上形成液态突出部分。

[0063] 为了控制过剩的液体体积以及防止硅浸湿石墨部件外部,可以如钎焊过程中通常所做的那样,在接头的两侧设置膨胀外壳。

[0064] 步骤 c)

[0065] 步骤 c) 可以在步骤 b) 后进行,其类似于第二退火,该第二退火被设计来通过 SiC 桥的增加和/或已形成的桥的增厚来在界面处形成接头。

[0066] 这一第二退火可以在 1500℃~1750℃、优选 1600℃~1700℃ 的温度范围内获得。

[0067] 存在于侧面突出部分中的硅接下来利用毛细作用被输送至未反应区域。同时,观察到渗透区域的复合结构成型。如图 3 所示,当接头形成并且所有硅被耗尽时,步骤 c) 结束。

[0068] 第二退火的退火时间可以介于在 3~8 小时的范围之内,优选 3~6 小时。

[0069] 为了确保在步骤 b) 后使在部件侧壁上的形成突出部分的硅(其中如果有膨胀外壳,形成突出部分的硅被回收至膨胀外壳中)完全返回到接头的仍未反应区域,可以在待钎焊的部件中蚀刻表面通道以传输硅。

[0070] 由于这些通道本身因 $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ 反应可能被堵塞,所以,优选这些通道的直径略微大于接头的厚度。在这些通道为被机械加工过的材料的情况下,通道的表面粗糙度可以满足输送硅的要求。

[0071] 现在通过下面的实施例说明本发明,显然该实施例用于说明,而非限制本发明。

[0072] 起始材料:

[0073] 待连接的部件为 Carbone Lorraine 2020 石墨部件,具有以体积计为 15% 的孔隙率,并且微粒尺寸为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0074] 硅板为 $10\times 10\text{cm}^2$,其厚度为 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0075] 实施例 1:

[0076] 利用 2.5bar 的压力使其间插有硅条的两个碳部件保持结合。将组合件在惰性气体氛围(氩气)中加热至 1500°C ,保持 30 分钟。停止加热后,将组合件以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至 900°C ,然后自然冷却至环境温度。

[0077] 由此获得的钎焊接头由含有碳化硅桥的复合区域构成。

[0078] 实施例 2:

[0079] 利用 2.5bar 的压力使其间插有硅条的两个碳部件保持结合。将组合件在惰性气体氛围(氩气)中加热至 1460°C ,保持 10 分钟,然后加热至 1600°C ,保持 5 小时。停止加热后,接下来将组合件以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至 900°C ,然后自然冷却至环境温度。

[0080] 与实施例 1 中获得的钎焊接头相反,这个钎焊接头无硅。渗透区域的深度为 $400\sim 600$ 微米,并且所形成的 SiC 接头的厚度为 $10\sim 20$ 微米。

[0081] 引用的文献

[0082] [1]L. Yinquan, Z. Zhengde, D. Chaoquan and S. Yusheng, Materials Characterization 44(2000)425

[0083] [2]US 6,877,651,

[0084] [3]US 3,946,932,

[0085] [4]A. Favre, H. Fuzellier and J. Suptil, Ceramics International 29(2003)235

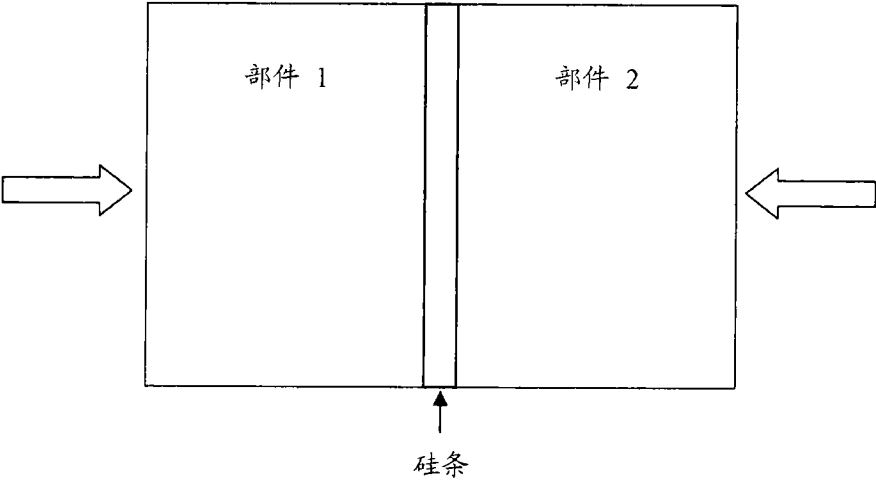


图 1

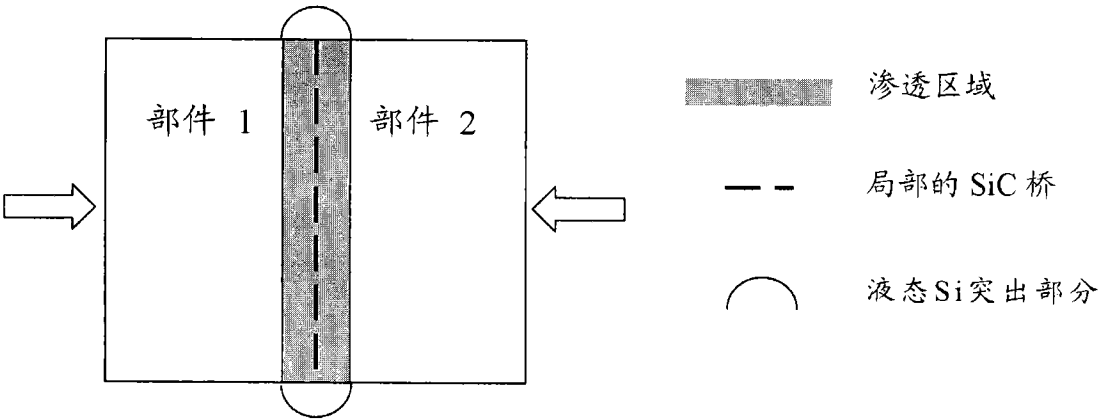


图 2

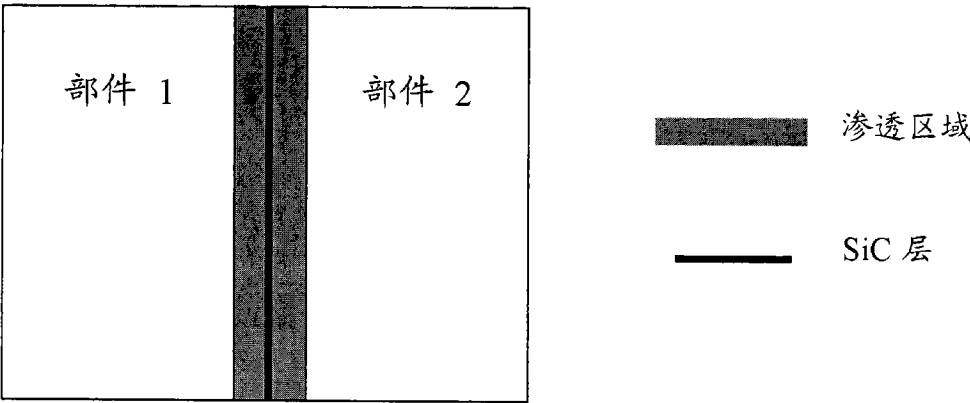


图 3