



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107673764 B

(45)授权公告日 2018.05.29

(21)申请号 201710888808.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.09.27

C09J 11/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 李旭

申请公布号 CN 107673764 A

(43)申请公布日 2018.02.09

(73)专利权人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市经济技术开发区东南湖大路3888号

(72)发明人 张舸 崔聪聪 张学军 董斌超
曹琪 包建勋

(74)专利代理机构 深圳市科进知识产权代理事务所(普通合伙) 44316

代理人 赵勍毅

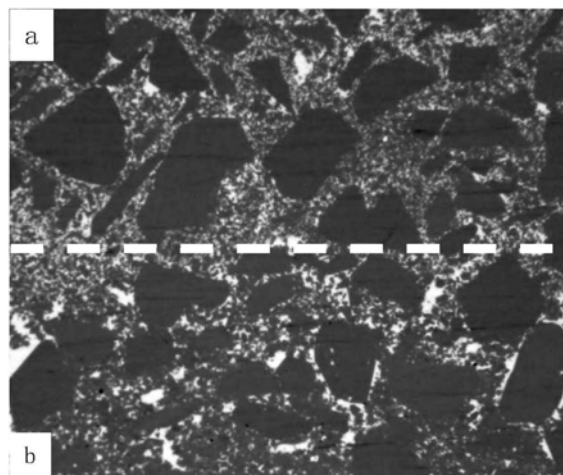
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种用于碳化硅素坯连接的粘结剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及碳化硅陶瓷领域技术领域,具体公开一种用于碳化硅素坯连接的粘结剂及其制备方法以及粘结方法。本发明的粘结剂中,以碳化硅素坯连接浆料的体积为100%,粘结剂的原料包括以下组分:碳化硅微粉15%~30%;炭黑1%~4%;热塑性树脂28%~32%;丙烯酰胺2%~5%;硅粉0%~10%;乙醇20%~40%;聚乙二醇200 4%~12%;邻苯二甲酸二丁酯4%~12%;六亚甲基四胺3%~10%;聚乙烯醇缩丁醛2%~8%。通过使用本发明的粘结剂,能够实现坯体的同质连接,而且可获得较高的粘接强度,对连接面没有特殊要求,可实现复杂形状坯体的连接,适用范围非常广泛。



1. 一种用于碳化硅素坯连接的粘结剂,其特征在于,以碳化硅素坯连接浆料的体积为100%,所述粘结剂的原料包括以下组分:

碳化硅微粉15%~30%;
炭黑1%~4%;
热塑性树脂28%~32%;
丙烯酰胺2%~5%;
硅粉0%~10%;
乙醇20%~40%;
聚乙二醇200 4%~12%;
邻苯二甲酸二丁酯4%~12%;
六亚甲基四胺3%~10%;
聚乙烯醇缩丁醛2%~8%;
以上组分比例总和为100%。

2. 如权利要求1所述的粘结剂,其特征在于,所述碳化硅微粉的颗粒尺寸与所述碳化硅素坯的颗粒尺寸在同一数量级。

3. 如权利要求1所述的粘结剂,其特征在于,所述炭黑的粒度范围为0.3~0.7 μm 。

4. 一种如权利要求1所述的粘结剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括步骤:

S1、将聚乙烯醇缩丁醛完全溶解于乙醇中;再依次加入热塑性树脂,丙烯酰胺,硅粉,乙醇,聚乙二醇200,邻苯二甲酸二丁酯,六亚甲基四胺,经高温处理的碳化硅与炭黑混合微粉,配制成浆料;

S2、加入碳化硅磨球,对所述浆料进行第一次球磨处理;

S3、再加入聚乙烯醇缩丁醛的乙醇溶液,进行第二次球磨处理,得到粘结剂。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述经高温处理的碳化硅与炭黑混合微粉由碳化硅微粉与炭黑混合后经1500 $^{\circ}\text{C}$ ~1650 $^{\circ}\text{C}$ 高温煅烧得到。

6. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述第一次球磨处理的球磨时间为2h~4h;所述第二次球磨处理的球磨时间为20h~24h。

7. 一种使用如权利要求1所述的粘结剂进行碳化硅素坯连接的粘结方法,其特征在于,所述粘结方法包括步骤:

S11、将碳化硅素坯的待连接面用乙醇清洗后晾干;在清洗后的待连接面的表面上涂刷树脂溶液;

S12、将所述粘结剂涂敷在经树脂溶液涂刷后的碳化硅素坯表面上;

S13、将两块碳化硅素坯待连接面对接,轻轻滑动后压紧;之后在140 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下进行固化。

8. 如权利要求7所述的粘结方法,其特征在于,所述粘结方法还包括步骤S14、对进行固化后坯体的进行机械加工,然后将机械加工后的坯体与硅一起在1430 $^{\circ}\text{C}$ ~1600 $^{\circ}\text{C}$ 进行反应烧结。

9. 如权利要求7所述的粘结方法,其特征在于,在清洗后的待连接面的表面上涂刷的树脂溶液为热塑性树脂与乙醇的混合溶液。

10. 如权利要求9所述的粘结方法,其特征在于,热塑性树脂与乙醇的混合溶液中,以混

合溶液的体积比为100%，所述热塑性树脂的体积比为10%~20%。

一种用于碳化硅素坯连接的粘结剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳化硅陶瓷技术领域,特别涉及一种用于碳化硅素坯连接的粘结剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 空间反射镜高分辨率的要求使得碳化硅反射镜的口径需求不断增大,而大尺寸反射镜的制备难度与制造成本也相对较高,所以将大尺寸镜坯分解成小尺寸的若干部分,再通过连接的方法组成一个整体成为大尺寸镜坯的一个制备思路。通过制备组分可调节的粘结剂,在素坯阶段进行连接,最后共同反应烧结,可实现反应烧结碳化硅的同质连接。可解决钎焊等连接工艺存在热应力问题。

[0003] 专利CN 104387036 B公开了一种利用水溶性顺丁烯类凝胶体系将陶瓷凝胶直径进行连接的方法。将特定凝胶体系的陶瓷坯体的连接面经表面平整度处理后直接对接,利用陶瓷凝胶陈化过程中的化学活性,通过有机分子的键合作用来促进相互连接。由于是两个连接面的直接连接,不存在中间层,从而保证了连接处显微结构的均匀性,保障了连接体的性能的一致性。但此方法仅限于特定凝胶体系的连接,对除此之外的凝胶体系借鉴意义不大。另外先连接后干燥的制备思路在大尺寸素坯制备过程中容易引入较大的干燥应力,造成坯体破坏。

[0004] 专利CN 104496512 B公开了一种碳化硅陶瓷在线反应连接的粘结剂及其制备方法。其胶粘剂选自聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇或羧甲基纤维素,胶粘剂重量百分含量为1-2%。但并未对被连接素坯的表面状态作出要求,所制备粘结剂的素坯连接强度效果也并不理想。

发明内容

[0005] 本发明旨在克服现有技术的缺陷,提供一种新型的用于碳化硅素坯连接的粘结剂及其制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 一方面,本发明提供一种用于碳化硅素坯连接的粘结剂,以碳化硅素坯连接浆料的体积为100%,所述粘结剂的原料包括以下组分:碳化硅微粉15%~30%;炭黑1%~4%;热塑性树脂28%~32%;丙烯酰胺2%~5%;硅粉0%~10%;乙醇20%~40%;聚乙二醇200 4%~12%;邻苯二甲酸二丁酯4%~12%;六亚甲基四胺3%~10%;聚乙烯醇缩丁醛2%~8%,以上组分比例总和为100%。

[0008] 一些实施例中,所述碳化硅微粉的颗粒尺寸与所述碳化硅素坯的颗粒尺寸在同一数量级。

[0009] 一些实施例中,所述炭黑的粒度范围为0.3~0.7 μm 。

[0010] 另一方面,本发明提供一种上述粘结剂的制备方法,所述制备方法包括步骤:

[0011] S1、将聚乙烯醇缩丁醛完全溶解于乙醇中;再依次加入热塑性树脂,丙烯酰胺,硅

粉,乙醇,聚乙二醇200,邻苯二甲酸二丁酯,六亚甲基四胺,经高温处理的碳化硅与炭黑混合微粉,配制成浆料;

[0012] S2、加入碳化硅磨球,对所述浆料进行第一次球磨处理;

[0013] S3、再加入聚乙烯醇缩丁醛的乙醇溶液,进行第二次球磨处理,得到粘结剂。

[0014] 一些实施例中,所述经高温处理的碳化硅与炭黑混合微粉由碳化硅微粉与炭黑混合后经1500℃~1650℃高温煅烧得到。

[0015] 一些实施例中,所述第一次球磨处理的球磨时间为2h~4h;所述第二次球磨处理的球磨时间为20h~24h。

[0016] 再另一方面,本发明还提供一种使用上述的粘结剂进行碳化硅素胚连接的方法,所述方法包括步骤:

[0017] S11、将碳化硅素坯的待连接面用乙醇清洗后晾干;在清洗后的待连接面的表面上涂刷树脂溶液;

[0018] S12、将所述粘结剂涂敷在待连接的碳化硅素坯表面上;

[0019] S13、将两块碳化硅素坯待连接面对接,轻轻滑动后压紧;之后在140℃~200℃温度条件下进行固化。

[0020] 一些实施例中,所述粘结方法还包括步骤S14、对进行固化后坯体的进行机械加工,然后将机械加工后的坯体与硅一起在1430℃~1600℃进行反应烧结。

[0021] 一些实施例中,在清洗后的待连接面的表面上涂刷的树脂溶液为热塑性树脂与乙醇的混合溶液。

[0022] 一些实施例中,热塑性树脂与乙醇的混合溶液中,以混合溶液的体积比为100%,所述热塑性树脂的体积比为10%~20%。

[0023] 本发明的有益效果在于:通过对粘结剂组分中的炭黑,硅粉,树脂比例的特定选择,控制最终反应烧结后坯体碳化硅的含量,实现坯体的同质连接,而且可获得较高的粘接强度。经实测,采用本发明的粘结剂进行碳化硅素胚之间的连接,可保证固化后的强度达到30MPa以上,经1400℃处理后强度仍大于17MPa,最终实现同质连接的连接强度大于300MPa。另外,在使用粘结剂进行碳化硅素胚连接的粘结方法中,通过在待连接面涂刷树脂溶液,首先保证了连接强度,其次在一定程度上阻止了粘结剂被坯体过分吸收,避免造成成分梯度。而且,在反应烧结前一步进行连接,即降低了前期的制备难度与制备风险,又可以保证坯体的粘接精度与变形控制。采用本发明的粘结剂进行粘结,对连接面没有特殊要求,可实现复杂形状坯体的连接,适用范围非常广泛。

附图说明

[0024] 图1为本发明一种实施例提供的粘结剂的显微结构图。

[0025] 附图说明:a.基体b.连结层。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及具体实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,而不构成对本发明的限制。

[0027] 本发明提供一种用于碳化硅素坯连接的粘结剂,以碳化硅素坯连接浆料的体积为100%,粘结剂的原料包括以下组分:碳化硅微粉15%~30%;炭黑1%~4%;热塑性树脂28%~32%;丙烯酰胺2%~5%;硅粉0%~10%;乙醇20%~40%;聚乙二醇200 4%~12%;邻苯二甲酸二丁酯4%~12%;六亚甲基四胺3%~10%;聚乙烯醇缩丁醛2%~8%,以上组分比例总和为100%。

[0028] 其中,碳化硅微粉的颗粒尺寸与碳化硅素坯的颗粒尺寸在同一数量级。炭黑的粒度范围为0.3~0.7 μm ,进一步优选的,炭黑的粒度为0.5 μm ,既有利于炭黑在粘结剂中充分分散,又可以在后期反应烧结过程中有利于炭黑与硅反应完全。

[0029] 另一方面,本发明提供一种上述粘结剂的制备方法,制备方法包括步骤:S1、将聚乙烯醇缩丁醛完全溶解于乙醇中;再依次加入热塑性树脂,丙烯酰胺,硅粉,乙醇,聚乙二醇200,邻苯二甲酸二丁酯,六亚甲基四胺,经高温处理的碳化硅与炭黑混合微粉,配制成浆料;S2、加入碳化硅磨球,对浆料进行第一次球磨处理;S3、再加入聚乙烯醇缩丁醛的乙醇溶液,进行第二次球磨处理,得到粘结剂。

[0030] 其中,碳化硅素坯为可进行反应烧结的多孔状态素坯,可以是压制成型,凝胶注模成型或其他方法成型的坯件。

[0031] 其中,经高温处理的碳化硅与炭黑混合微粉由碳化硅微粉与炭黑混合后经1500~1650摄氏度高温煅烧得到,能够有效去除碳化硅微粉表面的二氧化硅层。第一次球磨处理的球磨时间为2~4h,使除聚乙烯醇缩丁醛的原料混合均匀;第二次球磨处理的球磨时间为20~24h,得到具有一定流动性的粘结剂浆料。通过两次球磨处理结合的工艺,能够使最终获得的粘结剂在成分上更为均匀。

[0032] 将碳化硅微粉、炭黑、热塑性树脂、丙烯酰胺、硅粉、乙醇、聚乙二醇200(PEG 200)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、六亚甲基四胺、聚乙烯醇缩丁醛按相应比例及加入方法配制成浆料。然后进行球磨,从而得到粘结剂。将待连接坯体进行表面处理,把浆料涂敷在待连接表面进行连接。再经过固化,烧结处理,得到同质连接的碳化硅坯体。

[0033] 本发明中粘结剂的制备方法为最佳的制得均匀粘结剂的方法,一定程度上调整加入顺序及球混过程也可实现粘结剂的制备及连接。本发明通过调节粘结剂组分中的炭黑,硅粉,树脂的比例可以控制最终反应烧结后坯体碳化硅的含量,因此可实现坯体的同质连接;在待连接面涂刷树脂溶液,首先保证了连接强度,其次在一定程度上阻止了粘结剂被坯体过分吸收,避免造成成分梯度;对连接面没有特殊要求,可实现复杂形状坯体的连接。

[0034] 再另一方面,本发明还提供一种使用上述的粘结剂进行碳化硅素坯连接的方法,方法包括步骤:S11、将碳化硅素坯的待连接面用乙醇清洗后晾干;在清洗后的待连接面的表面上涂刷树脂溶液;S12、将粘结剂涂敷在待连接的碳化硅素坯表面上;S13、将两块碳化硅素坯待连接面对接,轻轻滑动后压紧;之后在140 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下进行固化。

[0035] 其中,表面涂刷的树脂溶液为热塑性树脂与乙醇的混合溶液,热塑性树脂包括热塑性丙烯酸树脂,热塑性乙酸乙烯树脂或热塑性酚醛树脂中的至少一种。热塑性树脂与乙醇的混合溶液中,以混合溶液的体积比为100%,热塑性树脂的体积占比为10%~20%,通过在待连接面涂刷树脂溶液,首先保证了连接强度,其次在一定程度上阻止了粘结剂被坯体过分吸收,避免造成成分梯度。

[0036] 然后将连接后的坯体与一定比例的硅或硅合金一起在1430 $^{\circ}\text{C}$ ~1600 $^{\circ}\text{C}$ 进行反应

烧结,实现连接坯体的致密化,完成连接。在需要的时候,粘结方法还包括步骤S14、对进行固化后坯体的进行机械加工。

[0037] 以上粘结方法中,可将粘结剂涂敷在其中一个碳化硅素坯的待连接面上,也可以涂敷在两个碳化硅素坯的待连接面上,都能达到良好的连接效果。

[0038] 以下通过具体实施例予以详细说明。

[0039] 实施例1

[0040] 1) 待连接素坯的处理

[0041] a. 准备两块待连接的碳化硅素坯,将待连接面加工成平面。

[0042] b. 将待连接面使用乙醇清洗后晾干,之后涂刷热塑性酚醛树脂的乙醇溶液,晾干。

[0043] 2) 制备粘结剂

[0044] a. 按以下体积配比准备原料:

[0045] 与素坯颗粒级配相同的碳化硅微粉18%;粒度0.5 μm 的炭黑2%;热塑性树脂30%;丙烯酰胺2%;硅粉1%;乙醇30%;聚乙二醇200 (PEG 200) 5%;邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 5%;六亚甲基四胺4%;聚乙烯醇缩丁醛3%;以上比例为体积比,百分含量的总和为100%。

[0046] b. 将碳化硅微粉与炭黑混合后经1600摄氏度高温煅烧处理;

[0047] c. 将聚乙烯醇缩丁醛完全溶解于10%的乙醇中备用。

[0048] d. 依次加入热塑性树脂,丙烯酰胺,硅粉,乙醇,聚乙二醇200,邻苯二甲酸二丁酯,六亚甲基四胺,经高温处理的碳化硅与炭黑混合微粉,配制成浆料。

[0049] e. 加入碳化硅磨球,球磨处理3h。

[0050] f. 加入配制的聚乙烯醇缩丁醛的乙醇溶液,继续球混20h。得到粘结剂。

[0051] 3) 将粘结剂涂刷在两个待连接表面上,将两个待连接面对接,轻轻滑动后压紧。将连接好的坯体置于160 $^{\circ}\text{C}$ 环境中固化4h。也可在固化过程中对连接坯体施加压力。得到连接好的素坯。

[0052] 4) 将连接好的素坯放入真空反应烧结炉中,与硅共同烧结,烧结工艺为1550 $^{\circ}\text{C}$ 保温处理1h。得到连接好的碳化硅坯体。

[0053] 得到连接好的碳化硅坯体显微结构图如图1中所示,如图可以看出基体a与连接层b的界限基本分辨不出,连接效果良好,在连接处取样进行三点弯曲测试,测得连接后的平均抗弯强度为310MPa。

[0054] 实施例2

[0055] 与实施例1基本相同,所不同的是:

[0056] 步骤1) 待连接面处理中,a. 将两块待连接的碳化硅素坯加工成可咬合的锯齿状。

[0057] 步骤2) 制备粘结剂中,

[0058] a. 按以下配比准备原料:

[0059] 与素坯颗粒级配相同的碳化硅微粉15%;粒度0.5 μm 的炭黑1%;热塑性树脂28%;丙烯酰胺4%;硅粉0%;乙醇20%;聚乙二醇200 (PEG 200) 12%;邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 12%;六亚甲基四胺3%;聚乙烯醇缩丁醛5%;以上比例为体积比,百分含量的总和为100%。

[0060] b. 加入碳化硅磨球,球磨处理4h。

[0061] c. 加入配制的聚乙烯醇缩丁醛的乙醇溶液,继续球磨处理22h。得到粘结剂。

[0062] 步骤3) 将连接好的坯体置于200℃环境中固化2h。

[0063] 步骤4) 烧结工艺为1600℃保温处理0.5h。

[0064] 得到连接好的碳化硅坯体, 在连接处取样进行三点弯曲测试, 测得连接后的平均抗弯强度为336MPa。

[0065] 实施例3

[0066] 与实施例1基本相同, 所不同的是:

[0067] 步骤2) 制备粘结剂中,

[0068] a. 按以下配比准备原料:

[0069] 与素坯颗粒级配相同的碳化硅微粉15%; 粒度0.5 μ m的炭黑4%; 热塑性树脂30%; 丙烯酰胺2%; 硅粉10%; 乙醇23%; 聚乙二醇200 (PEG200) 5%; 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 5%; 六亚甲基四胺4%; 聚乙烯醇缩丁醛2%; 以上比例为体积比, 百分含量的总和为100%。

[0070] b. 加入碳化硅磨球, 球磨处理4h。

[0071] c. 加入配制的聚乙烯醇缩丁醛的乙醇溶液, 继续球磨处理20h。得到粘结剂。

[0072] 得到连接好的碳化硅坯体, 在连接处取样进行三点弯曲测试, 测得连接后的平均抗弯强度为325MPa。

[0073] 实施例4

[0074] 与实施例1基本相同, 所不同的是:

[0075] 步骤2) 制备粘结剂中,

[0076] a. 按以下配比准备原料:

[0077] 与素坯颗粒级配相同的碳化硅微粉30%; 粒度0.5 μ m的炭黑1%; 热塑性树脂28%; 丙烯酰胺2%; 硅粉0%; 乙醇20%; 聚乙二醇200 (PEG 200) 4%; 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 4%; 六亚甲基四胺3%; 聚乙烯醇缩丁醛8%; 以上比例为体积比, 百分含量的总和为100%。

[0078] b. 加入碳化硅磨球, 球磨处理2h。

[0079] c. 加入配制的聚乙烯醇缩丁醛的乙醇溶液, 继续球磨处理24h。得到粘结剂。

[0080] 得到连接好的碳化硅坯体, 在连接处取样进行三点弯曲测试, 测得连接后的平均抗弯强度为304MPa。

[0081] 实施例5

[0082] 与实施例1基本相同, 所不同的是:

[0083] 步骤2) 制备粘结剂中,

[0084] a. 按以下配比准备原料:

[0085] 与素坯颗粒级配相同的碳化硅微粉15%; 粒度0.5 μ m的炭黑2%; 热塑性树脂28%; 丙烯酰胺2%; 硅粉0%; 乙醇40%; 聚乙二醇200 (PEG 200) 4%; 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 4%; 六亚甲基四胺3%; 聚乙烯醇缩丁醛2%; 以上比例为体积比, 百分含量的总和为100%。

[0086] b. 加入碳化硅磨球, 球磨处理2h。

[0087] c. 加入配制的聚乙烯醇缩丁醛的乙醇溶液, 继续球磨处理24h。得到粘结剂。

[0088] 得到连接好的碳化硅坯体, 在连接处取样进行三点弯曲测试, 测得连接后的平均抗弯强度为361MPa。

[0089] 以上所述本发明的具体实施方式, 并不构成对本发明保护范围的限定。任何根据本发明的技术构思所作出的各种其他相应的改变与变形, 均应包含在本发明权利要求的保

护范围内。

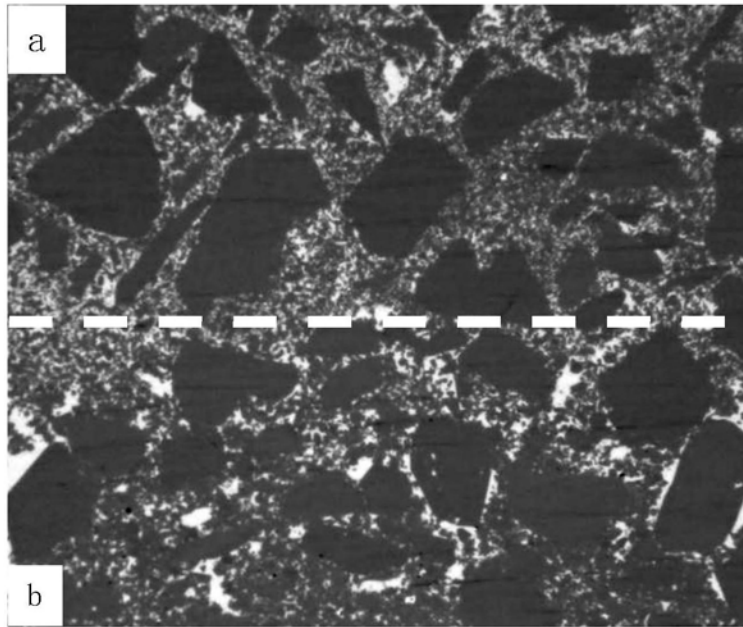


图1