

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ПАЙКИ И РЕАКЦИОННОГО СВЯЗЫВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Кулик В.И., Нилов А.С.

*Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ»
им. Д.Ф. Устинова, г. Санкт-Петербург*

Ключевые слова: пайка, реакционное связывание, неразъемное соединение деталей, керамоматричные композиты, углеродсодержащие материалы.

Аннотация. Проведен анализ применения методов пайки и реакционного связывания для получения высокотемпературного неразъемного соединения карбидокремниевых КМК с углеродсодержащими материалами. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и достаточно прочные соединения деталей из данных материалов.

THE USE OF SOLDERING AND REACTIVE BONDING METHODS TO OBTAIN PERMANENT JOININGS OF ARTICLES FROM HIGH-TEMPERATURE CARBON-CONTAINING MATERIALS

Kulik V.I., Nilov A.S.

Baltic State Technical University "VOENMEH", St. Petersburg

Keywords: soldering, reactive bonding, permanent joining of articles, ceramic-matrix composites, carbon-containing materials.

Abstract. The analysis of the application of soldering and reaction bonding methods for obtaining a high-temperature permanent joining of silicon carbide CMC with carbon-containing materials is carried out. It is shown that these technologies make it possible to create reliable and sufficiently strong joinings of articles from these materials.

Введение. Современные композиционные материалы (КМ) открывают широкие возможности создания изделий, предназначенных для самых различных отраслей промышленности. Для изделий с экстремальными условиями эксплуатации особую перспективу имеют волокнисто-армированные КМ на основе керамических матриц (керамоматричные композиты – КМК). Эти материалы характеризуются уникальным комплексом эксплуатационных свойств и способны функционировать в условиях воздействия механических и тепловых ударов, высоких температур, абразивосодержащих, агрессивных и радиационных сред [1]. Наиболее широкое практическое применение в настоящее время получили КМК с SiC-матрицей, армированной углеродными волокнами (КМК системы C_f/SiC) [2]. Технологии, используемые для получения КМК (впрочем, как и для КМ в

целом), позволяют создавать изделия достаточно сложной геометрической формы. Однако часто возникают ситуации, когда требуется дополнительно соединить уже отформованную деталь из КМК с другими элементами. Это может быть связано с необходимостью либо формирования более сложной инженерной конструкции, либо придания изделию специальных эксплуатационных свойств.

Для соединения с деталями из КМК используется широкий круг материалов: металлы (Ti-, Nb-, Ni-, Mo-сплавы, нержавеющая сталь и др.), монокристаллические керамики (SiC, Al₂O₃ и др.), углеродсодержащие материалы (графит, КМ с углеродной и керамической матрицами). Среди различных методов, применяемых для соединения этих материалов, выделяются методы пайки и реакционного связывания, способные обеспечивать надежное, прочное, высокотемпературное соединение. Качество пайки КМК с разными материалами, в том числе и ее принципиальная возможность, требует учета большого количества факторов: типы соединяемых материалов и их физико-механические, теплофизические, химические свойства; тип припоя; технологические условия пайки (температура, давление, время пайки, наличие вакуума или инертной среды); характеристики поверхности перед пайкой и другие условия.

Необходимо отметить, что свойства КМК помимо их состава и структуры армирования во многом определяются методом изготовления композита. В настоящее время для получения КМК с SiC-матрицей используются три основных технологических метода [3]. 1. Жидкофазные процессы, основанные на высокотемпературном пиролизе кремнийорганических связующих, которыми пропитывают пористый каркас, с выделением твердого остатка, обогащенного карбидом кремния (процессы PIP – Polymer Infiltration and Pyrolysis). 2. Метод жидкофазного силицирования, основанный на инфильтрации углеродсодержащей заготовки расплавом кремния с образованием карбидокремниевой матрицы (процессы LSI – Liquid Silicon Infiltration). 3. Газофазные методы, основанные на уплотнении пористых волокнистых каркасов в процессе фильтрации газообразных химических реагентов, их термического разложения и осаждения матричного материала на поверхности волокон (процесс CVI – Chemical Vapor Infiltration).

Целью данной работы является анализ практического опыта использования методов пайки и реакционного связывания для получения высокотемпературного соединения КМК типа C_f/SiC с углеродсодержащими материалами.

1. Пайка КМК. Соединяемые пайкой C_f/SiC и различные углеродсодержащие материалы, такие как графит, стекловидный углерод, углерод-углеродные КМ (УУКМ) и аналогичный КМК, очень близки друг другу по природе веществ, лежащих в основе этих материалов. Поэтому для них могут быть предложены типовые материалы припоев и технологии их пайки. В работе [4] для соединения стекловидного углерода с C_f/SiC были предложены типовые припои, рекомендованные для пайки углеродсодержащих

материалов: СВ6 (Ag98,4In1Ti0,6), Cusil-ABA (Ag63Cu35,25Ti1,75), СВ5 (Ag64Cu34,2Ti1,8), Copper-ABA (Cu92,75Si3Al2Ti2,25), СВ4 (Ag70,5Cu26,5Ti3), СВ2 (Ag96Ti4). Пайка проводилась в вакууме по технологическим режимам, рекомендованным для каждого типа припоя. Для структур припоя отмечены характерные зоны, состоящие из Si-SiC-TiSi₂, TiSi₂-SiC-Ti₃SiC₂, TiC_{1-x}-SiC-Ti₃SiC₂ или SiC-TiC_{1-x}-Ti₃SiC₂. Показано, что в принципе все припои могут быть применены для данного типа пайки, но наилучшие показатели были получены для припоя Cusil-ABA. Отмечается, что содержание Ti в припое должно быть ниже 4 мас.%. Иначе происходит разрушение волокна в КМК с образованием карбидов Ti, что снижает прочность соединения.

В работе [5] вакуумная пайка однотипных КМК (C_f/SiC, полученных методом CVI) осуществлялась припоями Ag-35,5Cu-1,8Ti и Ag-27,4Cu-4,4Ti при температуре 880⁰С в течение 10 минут с образованием соединяющей TiC фазы на поверхности SiC. Прочность при трехточечном изгибе при комнатной температуре для данного типа соединений составила 132,5 МПа и 159,5 МПа соответственно.

Кроме типовых марок припоев могут применяться и оригинальные паяющие смеси. Так в работе [6] в качестве активного материала для пайки однотипных КМК использовались Pd и V. Пайка осуществлялась порошковым припоем 60 Pd-40Co с добавлением 2-10 об.% ванадия от объема (Pd, V). На первом этапе прессованием формировался паяющий слой из выбранных порошков. Далее этот припой использовался для пайки КМК в вакууме при температуре 1350⁰С в течение 20 минут.

В качестве порошкового припоя может быть использована композиция Cu-Au-Pd-V [7]. Пайка проводилась в вакууме при температуре 1170⁰С. При этом прочность соединения при трехточечном изгибе составила 135 МПа. Как в первом, так и во втором случае главным реакционно-связывающим элементом является ванадий, образующий карбиды при контакте с углеродом.

Для высокопористых КМК, получаемых методами CVI и PIP, может быть использована технология связывания однотипных деталей из C_f/SiC с помощью промежуточных соединений, проникающих в пористую структуру КМК и заполняющие их. После застывания этот интерслой надежно обеспечивает своего рода механическую связь между соединяемыми деталями. Данная технология предполагает возможность введения в соединяющий слой и химически активных элементов, таких как Ti или Cr [8].

Для соединения C_f/SiC с высокой открытой пористостью с аналогичными и другими углеродсодержащими материалами может применяться высокотемпературная диффузионная пайка под давлением с использованием порошка припоя Ti₃SiC₂. Прочность такого соединения определяется, во-первых, взаимной диффузией атомов соединяемых материалов с протеканием химических реакций связи с образованием карбидов в межфазной зоне, во-вторых, пластического заполнения поровых каналов в соединяемых материалах припоем Ti₃SiC₂, который при температурах выше 1300⁰С становится вязкопластичным, и при остывании выполняет роль своего рода «гвоздя» в данном соединении [9].

2. Реакционное связывание. Другим прочным и надежным методом соединения изделий из КМК является метод реакционного связывания, основанный на образовании SiC связки либо через использование кремнийсодержащего полимера (технология по методу PIP) с различного рода добавками [10], либо через преобразование углеродсодержащей прослойки между деталями из УУКМ в связку на основе SiC за счет пропитки ее и самого полуфабриката расплавом кремния (технология по методу LSI) [11, 12].

Так в работе [11] для получения монолитного вентилируемого тормозного диска, состоящего из двух частей C_f/SiC-композита использовался метод реакционного связывания. Две заготовки из УУКМ, полученные после карбонизации углепластиковых полуфабрикатов, склеивались пастой, состоящей из порошка углерода и фенольной смолы. Склеенное изделие пропитывалось расплавом Si (процесс LSI) с образованием как конечного КМК элементов тормозного диска, так и реакционно-связанного с ними SiC-слоя.

Реакционное связывание уже готовых деталей из КМК возможно и через проведение реакции внутреннего силицирования в соединяющей прослойке при взаимодействии расплава порошкообразного кремния с углеграфитовыми компонентами в прослойке и в C_f/SiC соединяемых деталей. Помимо порошков углерода и Si в состав пасты могут вводиться порошки SiC и аморфного бора [13]. Введение в состав композиции порошка аморфного бора в количестве 5-15 масс.% позволяет повысить скорость образования и выход SiC при нагреве в вакууме изделия до 1500⁰С. Кроме того, бор образует твердые включения в карбидной фазе, что может увеличить прочность соединения керамического материала. Стойкость соединения к термоциклированию возрастает по сравнению с соединениями, полученными с применением композиций, не содержащих бор. Прочность полученного соединения на сдвиг составила 21 МПа.

В работе [14] для соединения деталей из КМК (получены по технологии LSI), они склеивались боромодифицированной фенольной смолой с добавлением порошков В₄С (3-5 мкм) и SiO₂ (10-30 нм). Клеевое соединение отверждалось и далее карбонизировалось в электровакуумной печи при температуре 1200⁰С в течение 30 минут. При этих температурах в клеевой интерфазе образовывались сложные соединения на основе В₄С, SiO₂, стекловидного графита, аморфного В₂О₃ и боросиликатного стекла. При повышении температуры до 1400⁰С в клеевой зоне протекают реакции с образованием SiC, что повышает термостойкость соединения, но при этом снижается (почти в два раза) его сдвиговая прочность.

Заключение. Проведен анализ использования методов пайки и реакционного связывания для получения высокотемпературного соединения КМК с углеродсодержащими материалами типа графиты, УУКМ и КМК. Рассмотрены наиболее типичные составы припоев и технологические режимы процессов пайки и реакционного связывания. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и прочные соединения деталей из КМК и углеродсодержащих материалов.

Список литературы / References

1. Handbook of ceramic composites / Edited by Narottam P. Bansal. – Kluwer Academic Publishers, 2005. – 554 p.
2. Garshin A.P. Analysis of the status and prospects for the commercial use of fiber-reinforced silicon-carbide ceramics / A.P. Garshin, V.I. Kulik, A.S. Nilov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2012. – Vol. 53. – №1. – P. 62-70.
3. Garshin A.P. Contemporary technology for preparing fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix (review) / A.P. Garshin, V.I. Kulik, S.A. Matveev, A.S. Nilov // Refractories and Industrial Ceramics. – 2017. – Vol. 58. – №2. – P. 148-161.
4. Todt A. Joining of glassy carbon with a C/C-SiC composite by brazing for an Innovative high temperature sensor / A. Todt, K. Roder, D. Nestler, B. Wielage // Ceramic Transactions, 2014. – Vol.248. – P. 661-667.
5. Chen B. Microstructure and strength of C_f/SiC joints with Ag-Cu-Ti brazing fillers / B. Chen, H.P. Cheng, W. Mao et al. // Journal of materials engineering. – 2010. – Vol. 329. – P.27-31.
6. Xiong H.P. Joining of C_f/SiC composite with Pd-Co-V brazing filler / H.P. Xiong, B. Chen, W. Mao, X.-H. Li // Welding in the world. – 2012. – Vol. 56. – Iss.1-2. – P. 76-80.
7. Xiong H.-P. Joining of C_f/SiC composite with a Cu–Au–Pd–V brazing filler and interfacial reactions / H.-P. Xiong, B. Chen, Y. Pan, H.-Sh. Zhao // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Vol.34. – Iss.6. – P. 1481-1486.
8. Tong Q. Liquid infiltration joining of 2D C/SiC / Q. Tong, L. Cheng // Composite Science and Engineering of Composite Materials. – 2006. – Vol.13. – P. 31-36.
9. Fan X.M. Oxidation behavior of C/SiC-Ti₃SiC₂ at 800–1300⁰C in air / X.M. Fan, X.W. Yin, Y.Z. Ma et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2016. – Vol. 36. – P. 2427-2433.
10. Patent №9132619 US. High durability joints between ceramic articles, and methods of making and using same / Khalifa H.E., Deck C.P., Back C.A. – Publ. 2015.09.15.
11. Krenkel W. Carbon fiber reinforced CMC for high-performance structures // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2004. – Vol. 1, № 2. – P. 188-200.
12. Wu X. Joining of the C_f/SiC composites by a one-step Si infiltration reaction bonding / X. Wu, B. Pei, Y. Zhu, Zh. Huang // Materials Characterization. – 2019. – Vol.155. - Article ID 109799.
13. Патент №2604530 РФ. Композиция для соединения керамических композиционных материалов на основе карбида кремния / Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенко, С.С. Солнцев и др. – Оpubл. 10.12.2016, Бюл. № 34.
13. Patent №2604530 RU. Composition for joining ceramic composite materials based on silicon carbide / E.N. Kablov, D.V. Grashchenkov, S.S. Solntsev et al. – Publ. 2016.12.10, Bul. № 34.
14. Chen X. The effect of high-treatment on the strength of C/C-SiC joints / X. Chen, S. Li, Z. Chen, N. Wen // Journal of material science. – 2011. – Vol.46. – P. 707-714.

Сведения об авторах:

Information about authors:

Кулик Виктор Иванович – кандидат технических наук, доцент, victor.i.kulik@gmail.com	Kulik Viktor Ivanovich – candidate of technical sciences, associate professor; victor.i.kulik@gmail.com
Нилов Алексей Сергеевич – кандидат технических наук, доцент, alexey.s.nilov@gmail.com	Nilov Aleksey Sergeevich – candidate of technical sciences, associate professor; alexey.s.nilov@gmail.com
Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ», Санкт-Петербург, Россия	Baltic State Technical University “VOENMEH”, Saint Petersburg, Russia

Получена 16.01.2021