

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ СКЛЕИВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

*Нилов А.С., Галинская О.О., Краснов В.И.*

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

**Ключевые слова:** склеивание, неразъемное соединение деталей, керамоматричные композиты, теплостойкие клеи, углеродсодержащие материалы.

**Аннотация.** Проведен анализ применения методов склеивания для получения высокотемпературного неразъемного соединения керамоматричных композиционных материалов с карбидокремниевой матрицей, армированной углеродными волокнами, с аналогичными и другого типа углеродсодержащими материалами. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и достаточно прочные соединения деталей из данных типов материалов.

## **THE USE OF ADHESION METHODS TO OBTAIN PERMANENT JOININGS OF ARTICLES FROM HIGHTEMPERATURE CARBON- CONTAINING MATERIALS**

*Nilov A.S., Galinskaja O.O., Krasnov V.I.*

*Baltic State Technical University "VOENMEH", St. Petersburg*

**Keywords:** adhesion, permanent joining of articles, ceramic-matrix composites, carbon-containing materials.

**Abstract.** The analysis of the application of adhesion methods for obtaining a high-temperature permanent joining of ceramic-matrix composite materials with a silicon carbide matrix reinforced with carbon fibers with similar and other types 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 types materials.

Современные высокотемпературные керамоматричные композиционные материалы (КМК) находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности – энергетике, авиационной, ракетно-космической, автомобильной и др. Главное их достоинство – это возможность эксплуатации в экстремальных условиях с высокими уровнями механических и тепловых нагрузок. Для них характерны: низкая плотность, высокая прочность, износостойкость, стойкость к механическим и тепловым ударным нагрузкам, термо- и коррозионной стойкость и др. [1]. Наиболее широкое применение в настоящее время получили КМК с SiC-матрицей, армированной углеродными волокнами (УВ) (КМК системы C<sub>f</sub>/SiC) [2]. Технологии, используемые для

получения КМК 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.

Важное место при создании высокотемпературных неразъемных соединений занимают различного рода теплостойкие клеевые композиции. Главными достоинствами таких соединений являются их высокая теплостойкость, возможность проводить соединение при низких температурах, что не приводит к термической деградации компонентов КМК при склеивании, возможность соединения крупногабаритных изделий сложной геометрии, простота оборудования и условий протекания процесса, возможность проведения ремонтных операций и др. И хотя прочностные характеристики клеевых соединений не слишком высокие, но для условия воздействия умеренных силовых нагрузок их применение является вполне оправданным. По своей природе высокотемпературные клеи подразделяются на клеи на органической и неорганической основах.

Среди клеев на органической основе предпочтение отдается композициям, которые в процессе термического воздействия разлагаются с образованием соединяющей твердой углеродной или керамической фазы.

При высокотемпературной эксплуатации соединений деталей из КМК с однотипными углеродсодержащими материалами применяются коксующиеся клеи на основе фенолформальдегидных или фурфурольных органических смол с различного типа модифицирующими добавками. Так в работе [3] для соединения  $C_f/SiC$ -композитов, полученных методом LSI применялась фенольная смола без добавок. После отверждения сдвиговая прочность данного клеевого соединения составила 11,4МПа.

Анализ литературных данных по склеиванию углеродсодержащих материалов показывает, что при применении полимерных карбонизирующихся клеев (на основе смол с высоким коксовым остатком и различного рода наполнителей) можно формировать клеевые композиции, по свойствам более близкие к соединяемым углеродсодержащим материалам, чем неорганические клеи. Кроме того, такие добавки способствуют повышению теплостойкости и прочности (особенно при высоких температурах), снижению пористости соединения, повышению технологичности их нанесения и др.

В патенте [4] для соединения  $C_f/SiC$ -композитов был предложен состав клея-компаунда на основе жидкого бакелита БЖ-3 и добавок в виде диспергированных УВ, порошков кремния, аморфного углерода и SiC. Введение в состав клея диспергированных УВ обеспечивает армирование клеевой массы и, тем самым, повышает ее физико-механические характеристики и химическое сродство к углеродным материалам, а карбида кремния – к углерод-карбидокремниевому материалу, в частности, что в свою

очередь приводит к повышению адгезии клея к соединяемым деталям и увеличивает прочность клеевого соединения. Кроме того использование в составе клея тугоплавкого компонента – SiC, помимо увеличения прочности клеевого соединения, обеспечивает повышенную термостойкость (температуру окислительной термодеструкции). Использование же в составе клея таких компонентов, как кремний и аморфный углерод (сажа, кокс) при высоких температурах эксплуатации приводит к увеличению содержания тугоплавкого компонента – вторичного SiC, что влечет за собой дополнительное увеличение прочности и термостойкости клеевого соединения. Предел прочности при равномерном отрыве такого соединения составил 3-4МПа, а термостойкость – до 2470<sup>0</sup>С.

В других работах [5, 6] соединения C<sub>F</sub>/SiC-композиатов, полученными по комбинированной технологии LSI, склеивались боромодифицированной фенольной смолой с добавлением порошковых добавок В<sub>4</sub>С размером 3-5мкм и SiO<sub>2</sub> размером 10-30нм, что способствовало уплотнению промежуточного слоя, сцеплению на границах раздела и термостойкости соединений. Клеевое соединение отверждалось и далее карбонизировалось в электровакуумной печи при температуре 1200<sup>0</sup>С в течение 30 минут. При этих температурах в клеевой интерфазе происходили химические изменения, и она в итоге представляла собой сложные соединения на основе В<sub>4</sub>С, SiO<sub>2</sub>, стекловидного графита, аморфного В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и боросиликатного стекла. При повышении температуры карбонизации до 1400<sup>0</sup>С в клеевой зоне протекают другие химические реакции с образованием фазы SiC, что повышает термостойкость клеевого соединения, но при этом снижается (почти в два раза) его сдвиговая прочность. Данная клеевая композиция была также успешно использована при соединении образцов из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) и C<sub>F</sub>/SiC [7]. Максимальная остаточная прочность соединений составила 91,9% после термообработки при 1200<sup>0</sup>С в течение 30 мин в вакууме, что свидетельствует о хорошей термостойкости соединений.

В работе [8] представлены высокотемпературные клеи ФТК-ВК-6, ФТК-СВК на основе феноло-формальдегидной смолы с высоким выходом коксового остатка (~52%), отвердителя и карбидообразующими наполнителями. Эти клеи могут применяться для соединения керамоматричных и углеродных материалов при высоких температурах (до 1200-1500<sup>0</sup>С) в окислительной атмосфере. При этом обеспечивается прочность на сдвиг в пределах 4-4,4МПа. Однако следует отметить, что клеи ФТК-ВК-6, ФТК-СВК отверждаются при температурах 110-120<sup>0</sup>С, что ограничивает их применение в крупногабаритных конструкциях. Поэтому для этих случаев желательно применять клеи холодного отверждения, которые отверждаются при комнатной температуре, но при этом обеспечивают высокотемпературное соединение для температур не менее 1000-1200<sup>0</sup>С. К таким клеям относятся клеи ЖТК-14 и ЖТК-14-1, отверждаемые при температуре 20<sup>0</sup>С и с прочностью на сдвиг при комнатной температуре на уровне не менее 5,0МПа, и при 1200<sup>0</sup>С – не менее 2,0МПа [9].

В работе [10] предложена клеевая композиция холодного отверждения на основе фурфурольного раствора титанкремнийсодержащей фенолформальдегидной смолы новолачного типа СФ-294. В качестве карбидообразующих наполнителей композиция содержит мелкодисперсные порошки аморфного бора и кристаллического кремния с размером частиц не более 63 мкм и отверждается без нагрева в присутствии кислотного катализатора. Соединения углеродсодержащих материалов, выполненные с использованием такого клея, способны эксплуатироваться при температурах до 1400<sup>0</sup>С на воздухе и до 1800<sup>0</sup>С в защитной среде.

Компанией ООО НПК «СТЭП» разработан высокотемпературный трехкомпонентный клей СТЭП-ТК2 на основе эпоксидного связующего с модифицирующими термостойкими порошковыми добавками, «работающий» при температуре до 1000<sup>0</sup>С (окислительная среда) и до 2000<sup>0</sup>С (инертная среда), и предназначенный в том числе и для соединения КМК [11]. Прочность при сдвиге составляет не менее 11 МПа при 20<sup>0</sup>С.

Другим типом термостойких органических клеев являются композиции на основе кремнийсодержащих полимеров, таких как поликарбосиланы, полисилазаны, полисилаксаны и др. Основное преимущество применения керамообразующих полимеров – возможность получения мелкодисперсного карбида кремния при температуре 850-1200<sup>0</sup>С, которая является относительно невысокой температурой карбидизации керамообразующих полимеров.

Исследование соединения C<sub>f</sub>/SiC-композитов с SiC-покрытием и без него прекерамическим силиконовым полисилазаном (PSZ) с нанопорошками алюминия в качестве соединительных материалов проводилось в работе [12]. При соединении C<sub>f</sub>/SiC с SiC-покрытием после карбидизации при температуре 1300<sup>0</sup>С и двукратном цикле «пропитка-отверждение-пиролиз» максимальная прочность соединений на сдвиг составила 29,6 МПа. Соединительный материал в прослойке состоит в основном из аморфной керамики SiCN толщиной 2-3 мкм. При соединении C<sub>f</sub>/SiC без покрытия после карбидизации при температуре 1150<sup>0</sup>С и аналогичной пропитке максимальная прочность соединений на сдвиг – 22,5 МПа. Толщина соединяемой поверхности составляет около 30 мкм, включает в себя кристаллиты SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN и Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. При соединении C<sub>f</sub>/SiC-композитов полисилазаном без добавок с трехкратным циклом пропитки в работе [13] была достигнута прочность на сдвиг 27,78 МПа при температуре карбидизации 1250<sup>0</sup>С.

Многостадийная схема отвержения соединения C<sub>f</sub>/SiC-композитов поликарбосиланом с добавкой наноразмерного порошка SiC (50 нм) приведена в работе [14]. Соединение получали по следующей технологии: получение суспензии (поликарбосилан/дивинилбензол)/порошок SiC (соотношение 3:1), нанесение на соединяемую поверхность, отверждение при 180<sup>0</sup>С, пиролиз при 1200<sup>0</sup>С, повторная пропитка поликарбосиланом, отверждение и пиролиз (всего проводилось 6 циклов инфильтрации и пиролиза). Прочность на изгиб соединяемых компонентов оставалась стабильной до 1200<sup>0</sup>С (50,8 МПа), но снижалась до 30,5 МПа при 1500<sup>0</sup>С, в то время как предел прочности при

растяжении оставался довольно стабильным (20,5МПа) до 1500<sup>0</sup>С и снизился до 8,4МПа при 1800<sup>0</sup>С.

Клеевое соединение C<sub>f</sub>/SiC-композигов на базе двух типов связующих (фенольной смолы с порошком Zr и поликарбосилана) было предложено в работе [15]. При этом отмечается, что чисто клеевое соединение обеспечивает только физическую связь, поэтому для упрочнения соединения и обеспечения дополнительно химической связи в клеевой слой вводился порошок Zr (1,25мкм), который реагировал с УВ и коксом фенольной смолы с образованием ZrC. На соединяемые поверхности образцов из C<sub>f</sub>/SiC наносилась клеевая композиция из фенольной смолы с порошком Zr, образцы соединялись, далее проводились отверждение и пиролиз соединения, и в заключение несколько циклов инфильтрации и пиролиза зоны соединения поликарбосиланом. Прочность на сдвиг соединения составила 9,17МПа.

Наиболее термостойкими из всех известных клеящих систем являются неорганические клеи, так как термостойкость некоторых из них достигает 3000<sup>0</sup>С. К неорганическим высокотемпературным клеям относятся фосфатные, силикатные и керамические (клеи-фритты). Фосфатные клеи (цементы) получают на основе фосфорной кислоты или различных фосфатных связующих [16]. Наиболее подходящими цементами для склеивания углеродсодержащих керамических материалов являются некоторые алюмо-, силицидо- и цирконий-фосфатные цементы, которые обладают достаточно высокой термостойкостью. Поскольку эти клеи являются хрупкими, то необходимо, чтобы коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) склеиваемого КМК и клея были близки между собой. КЛТР фосфатных клеев можно регулировать, используя в качестве наполнителей диоксид циркония в сочетании с металлическими порошками.

В работе [8] для склеивания углеродсодержащей керамики предложены высокотемпературные клеи КМ-41 и КМ-41М, разработанные в ОАО «Композит», работоспособные до 1200<sup>0</sup>С на воздухе, в нейтральной среде и вакууме. Клеи КМ-41 и КМ-41М изготавливают на основе хромалюмофосфатного связующего путем введения в него мелкодисперсных наполнителей. При добавлении в такое связующее диоксида циркония достигается огнеупорность на уровне 1500-2000<sup>0</sup>С, но такие клеи уже при 600<sup>0</sup>С дают значительную усадку.

Несмотря на высокие температуры эксплуатации для неорганических клеев характерен ряд существенных недостатков [8]: 1) прочность клеевых соединений на их основе, как правило, значительно ниже прочности других клеевых соединений; 2) неорганические клеи хуже совместимы с углеродсодержащими материалами, чем клеи на основе полимерных органических карбонизирующихся и карбидизирующихся связующих; 3) при высоких температурах они могут взаимодействовать с углеродными компонентами материалов с образованием более легкоплавких продуктов, что приводит к снижению температуры работоспособности клеевых соединений.

Кроме того, склеивание материалов с различающимися КЛТР по отношению друг к другу или клеевому слою является очень существенной проблемой, которая на текущий момент полностью не решена.

**Заключение.** Проведен анализ использования методов склеивания для получения высокотемпературного соединения КМК с углеродсодержащими материалами типа графиты, УУКМ и КМК. Рассмотрены наиболее типичные типы высокотемпературных клеев и технологические режимы процессов склеивания. Показано, что эти технологии позволяют создавать достаточно надежные и прочные соединения деталей из КМК и углеродсодержащих материалов.

#### Список литературы

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. Srivastava V.K. Adhesive bonded single lap and over-lap joints of C/C, C/C-SiC composites and titanium alloy / V.K. Srivastava, S. Singh // Journal of Mechanical Engineering Research. – 2011. – Vol. 3(5). – P. 162-167.
4. Патент №2473582 РФ. Клей-компаунд / Е.К. Сыздыков, А.В. Жаворонков, А.И. Логинов и др. – Оpubл. 27.01.2013, Бюл. № 3.
5. 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.
6. Chen X. Joining of C/C-SiC using boron-modified phenolic resin with SiO<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C additives / X. Chen, S. Li, Zh. Chen // Materials at High Temperatures. – 2011. – Vol. 28. – Iss. 1. – P. 28-32.
7. Li S. The effect of high temperature heat-treatment on the strength of C/C to C/C-SiC joints / S. Li, X. Chen, Zh. Chen // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 3042-3049.
8. Гладких С.Н. Термо- и жаростойкие клеи для соединения углеродных и керамических материалов / С.Н. Гладких, М.Г. Мокрушин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – №3. – С. 6-12.
9. Гладких С.Н. Новые клеи разработки ОАО «КОМПОЗИТ» для изделий ракетно-космической техники / С.Н. Гладких, А.Э. Дворецкий, А.И. Вялов // Адгезионные материалы: труды научно-технической конференции. – М.: ВИАМ, 2016. – 13 с.
10. Сосунов С.А. Термостойкие соединения углеродных материалов фенолофурфуролоформальдегидными клеями / С.А. Сосунов, Г.В. Комаров, С.В. Бухаров, Г.А. Кравецкий // Пластические массы. – 2003. – №9. – С. 40-41.
11. Клей СТЭП-ТК2 [Электронный ресурс]. –Режим доступа: <https://npkstep.ru/wp-content/uploads/2016/07/STEP-TK2-NEW.pdf>.
12. Liu H.-L. Technique of joining of C<sub>f</sub>/SiC composite via preceramic silicone polysilazane and joining properties / H.-L. Liu, C.-Y. Tian, M.-Z. Wu // Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2008. – No. 18(2) – P. 278-281.
13. Liu H. Joining of C<sub>f</sub>/SiC ceramic matrix composite using SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preceramic polymer / H. Liu, S. Li, Z. Chen // Materials Science Forum. – 2005. – Vol.475. – P. 1267-1270.
14. Lu Y.W. Online-joining of C/SiC-C/SiC via precursor infiltration and pyrolysis process / Y.W. Lu, Y.D. Zhang, H.F. Hu, Ch. R. Zhang // Key Engineering Materials. – 2008. – Vol. 368-372. – P. 1044-1046.
15. Zhang Y.D. Online-joining of C/SiC-C/SiC via slurry reaction and precursor infiltration and pyrolysis process with C/SiC pins / Y.D. Zhang, H.F. Hu, Ch.R. Zhang, G.D. Li // Key Engineering Materials. – 2012. – Vol. 531-532. – P. 135-140.
16. Петрова А.П. Термостойкие клеи. – М.: Химия, 1977. – 152 с.

## 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. Srivastava V.K. Adhesive bonded single lap and over-lap joints of C/C, C/C-SiC composites and titanium alloy / V.K. Srivastava, S. Singh // Journal of Mechanical Engineering Research. – 2011. – Vol. 3(5). – P. 162-167.
4. Patent 2473582 RU. Glue-compound / E.K. Syzdykov, A.V. Zhavoronkov, A.I. Loginov et al. – Publ. 27.01.2013, Bul. No. 3.
5. 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.
6. Chen X. Joining of C/C-SiC using boron-modified phenolic resin with SiO<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C additives / X. Chen, S. Li, Zh. Chen // Materials at High Temperatures. – 2011. – Vol. 28. – Iss. 1. – P. 28-32.
7. Li S. The effect of high temperature heat-treatment on the strength of C/C to C/C-SiC joints / S. Li, X. Chen, Zh. Chen // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 3042-3049.
8. Gladkikh S.N. Thermo- and heat-resistant adhesives for the connection of carbon and ceramic materials / S.N. Gladkikh, M.G. Mokrushin // Adhesives. Sealants. Technologies. – 2010. – No.3. – P. 6-12.
9. Gladkikh S.N. New adhesives developed by JSC "KOMPOZIT" for products of rocket and space technology / S.N. Gladkikh, A.E. Dvoretzky, A.I. Vyalov // Adhesive materials: proceedings of a scientific and technical conference. – M.: VIAM, 2016. – 13 p.
10. Sosunov S.A. Heat-resistant compounds of carbon materials with phenol-furfural-formaldehyde adhesives / S.A. Sosunov, G.V. Komarov, S.V. Bukharov, G.A. Kravetsky // Plastics. – 2003. – №9. – P. 40-41.
11. Glue STEP-TK2 [Electronic resource] <https://npkstep.ru/wp-content/uploads/2016/07/STEP-TK2-NEW.pdf>
12. Liu H.-L. Technique of joining of C<sub>f</sub>/SiC composite via preceramic silicone polysilazane and joining properties / H.-L. Liu, C.-Y. Tian, M.-Z. Wu // Chinese Journal of Nonferrous Metals. – 2008. – No. 18(2) – P. 278-281.
13. Liu H. Joining of C<sub>f</sub>/SiC ceramic matrix composite using SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preceramic polymer / H. Liu, S. Li, Z. Chen // Materials Science Forum. – 2005. – Vol.475. – P. 1267-1270.
14. Lu Y.W. Online-joining of C/SiC-C/SiC via precursor infiltration and pyrolysis process / Y.W. Lu, Y.D. Zhang, H.F. Hu, Ch. R. Zhang // Key Engineering Materials. – 2008. – Vol. 368-372. – P. 1044-1046.
15. Zhang Y.D. Online-joining of C/SiC-C/SiC via slurry reaction and precursor infiltration and pyrolysis process with C/SiC pins / Y.D. Zhang, H.F. Hu, Ch.R. Zhang, G.D. Li // Key Engineering Materials. – 2012. – Vol. 531-532. – P. 135-140.
16. Petrova, A.P. Heat resistant adhesives. – M.: Chemistry, 1977. – 152 p.

### *Сведения об авторах:*

### *Information about authors:*

<b>Нилов Алексей Сергеевич</b> – кандидат технических наук, доцент, alexey.s.nilov@gmail.com	<b>Nilov Aleksey Sergeevich</b> – candidate of technical sciences, associate professor, alexey.s.nilov@gmail.com
<b>Галинская Ольга Олеговна</b> - кандидат технических наук, доцент	<b>Galinskaja Olga Olegovna</b> – candidate of technical sciences, associate professor
<b>Краснов Валерий Иванович</b> - кандидат технических наук, доцент	<b>Krasnov Valery Ivanovich</b> – candidate of technical sciences, associate professor
Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, Санкт-Петербург, Россия	Baltic State Technical University “VOENMEH”, Saint Petersburg, Russia

Получена 22.09.2021