

УДК 621.762.5

М.Л. Ваганова¹, О.Ю. Сорокин¹, И.В. Осин¹

СОЕДИНЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-306-317

Изучена возможность соединения карбидокремниевой керамики методом искрового плазменного спекания. Показано, что увеличение температуры процесса SPS/FAST и добавка порошков SiC и B в базовый состав композиции для соединения (C+Si) позволяет значительно улучшить однородность шва соединения и повысить термостойкость паяной конструкции. Установлено, что введение добавки бора в состав композиции для соединения позволяет свести к нулю содержание свободного кремния, что недостижимо при его отсутствии в составе композиции.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного направления 14.2. «Новые технологии получения сверхвысокотемпературных керамических композиционных материалов и покрытий» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: метод гибридного искрового плазменного спекания (SPS/FAST), соединение карбида кремния, термостойкость.

M.L. Vaganova, O.Yu. Sorokin, I.V. Osin

Joining of ceramic materials by the method of spark plasma sintering

The possibility of silicon-carbide ceramic joining by using the method of spark plasma sintering was studied. Temperature increase of SPS/FAST process and additive of SiC and B powders into base composition for C–Si joining allow significantly to improve homogeneity of joining and enhance its thermal shock resistance of brazed construction. It was established, that introduction of boron additive into the composition for joining allows to minimize content of free silicon in the braze, that is unobtainable with its absence as a part of composition

The work is executed within the implementation of the complex scientific direction 14.2. «Novel technologies for obtaining very high-temperature ceramic composites and coatings» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: spark plasma sintering (SPS/FAST), silicone carbide joining, thermal shock resistance.

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Керамические материалы на основе карбида кремния находят широкое применение благодаря высоким механическим свойствам, теплопроводности, термостойкости и стойкости к окислению, радиационному воздействию [2]. В настоящее время все большее количество изделий в авиации требуется изготавливать в виде сложнопрофильных конструкций [2–4]. Примеры некоторых изделий на основе SiC-керамики приведены на рис. 1 и 2.

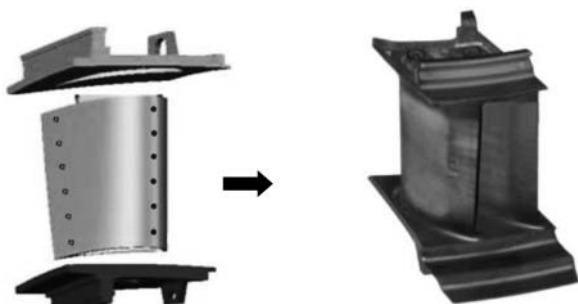


Рис. 1. Изготовление сопловой керамической лопатки путем соединения пера и верхней/нижней полок



Рис. 2. Камера сгорания из керамического композиционного материала

Одним из основных способов создания подобных конструкций, работающих в очень жестких условиях, является реакционное соединение более простых карбидокремниевых малоразмерных деталей, которые, в свою очередь, могут быть получены различными методами прессования, а также пропиткой кремнийсодержащими сплавами или кремнийорганическими соединениями пористой подложки на основе углеродного материала и/или карбида кремния и др. [5–12].

Анализ научно-технических литературных источников показал, что можно выделить, по крайней мере, четыре основных направления, позволяющих получить прочное соединение карбидокремниевых образцов с рабочей температурой $>1400^\circ\text{C}$ [13–18].

Применение кремнийсодержащих полимеров (керамообразующих полимеров – (прекурсоров) – поликарбосиланов, полисилазанов, полисилаксанов и др. Основное преимущество применения керамообразующих полимеров – возможность получения мелкодисперсного карбида кремния при температуре $850\text{--}1200^\circ\text{C}$, которая является относительно невысокой температурой карбидизации керамообразующих полимеров. Как правило, эта температура составляет порядка $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Получение SiC-композиов непосредственно в процессе соединения карбидокремниевых образцов (in-situ). Так, для соединения карбидокремниевых материалов в НАСА (США) применяется способ, известный как ARCJoinT. Технология соединения включает следующие технологические операции:

- нанесение на место соединения шликера на основе углеродного материала с последующей полимеризацией при температуре $110\text{--}120^\circ\text{C}$;
- приведение в контакт места соединения с расплавом кремния или сплавом на его основе для последующего образования карбида кремния в шве;
- проведение процесса силицирования при температуре, зависящей от химического состава композиции для соединения SiC-образцов, – порядка $1250\text{--}1410^\circ\text{C}$.

Очевидным преимуществом данного метода является схожесть значений температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) соединяемого материала и образованного *in-situ* карбида кремния в шве.

Применение стекол на основе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ с добавками CaO , SrO , La_2O_3 , MgO , Y_2O_3 и др. Основными преимуществами данного соединения являются:

- возможность получения газонепроницаемого соединения;
- стабильность теплофизических и прочностных свойств при температурах $>1000^\circ\text{C}$;
- возможность проведения процесса соединения в окислительной среде (на воздухе), что позволяет избежать применения дорогостоящего оборудования.

Относительно новым способом соединения керамических деталей является метод, предусматривающий применение в области соединения нескольких фаз, среди которых одна является легкоплавкой, а другая(ие) – тугоплавкой (Liquid Transient Phase brazing). В процессе соединения происходит взаимодействие легкоплавкого расплава с тугоплавкой фазой с образованием новых соединений.

Наиболее простым с точки зрения технологического исполнения является второй способ, так как в самом простом случае, т. е. при применении чистого расплава кремния, не предполагается проведения дополнительных экспериментов по изучению процессов смачивания (угол смачивания составляет <90 град), а также проведения дополнительных плавков и др.

Материалы и методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для получения пастообразной композиции для соединения образцов из SiC-керамики использовали:

- кремний кристаллический марки Кр00 (ГОСТ 2169);
- карбид кремния – порошок зернистостью М5, марка 64 С (ГОСТ 26327);
- углерод технический (сажа) марки К-354 (ГОСТ 7885);
- спирт изопропиловый (ТУ 6-09-402);
- клей карбоксиметилцеллюлозный марки 75В (ТУ2231-034-075-079–08).

Для изучения процесса соединения SiC-материалов использовали образцы самосвязанного карбида кремния с размерами 5×8×80 мм, технология получения которого подробно изложена в работе [8]. С помощью алмазного диска образцы разрезали на две половины, а затем изготавливали нахлесточное соединение.

Для получения порошка композиции для нахлесточного соединения первоначальное измельчение кускового кремния проводили на щековой дробилке ВВ 100 (фирма Retsch, Германия), измельчение порошка кремния до более мелкой фракции – в изопропиловом спирте в течение 1 ч в планетарной мельнице РМ 400 (фирма Retsch, Германия) с мелющими шарами из WC. Скорость вращения размольных стаканов составляла 300 об/мин. Для получения фракции -40 мкм просев порошка кремния проводили на вибрационном грохоте АС200 (фирма Retsch, Германия).

Совместное смешивание порошков карбида кремния, кремния и технического углерода осуществляли в шаровой мельнице с фарфоровыми шарами в течение – не менее 2 ч.

Для получения пастообразной композиции для соединения SiC-образцов в полученную шихту добавляли раствор карбоксиметилцеллюлозного клея в массовом соотношении 1:1, тщательно размешивали вручную до получения однородной массы, которую затем тонким слоем с помощью шпателя носили на поверхность SiC-образцов.

Процесс соединения карбидокремниевых образцов проводили на установке гибридного искрового плазменного спекания – модель Н-НР D25-SD (фирма FCT, Германия). Более подробную информацию об установке данного типа и режимах ее работы можно найти в работе [19].

Соединение карбидокремниевых образцов проводили в режиме одновременного индукционного нагрева и искрового плазменного спекания (SPS/FAST) при минимальном усилии прессования в среде азота или вакууме.

После проведения процесса соединения образцы разрезали на три части согласно схеме, приведенной на рис. 3, две из которых (1 и 3 части) испытывали на термостойкость, а поперечное сечение части 2 (центральной) в области шва анализировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi SU8000 (Япония).

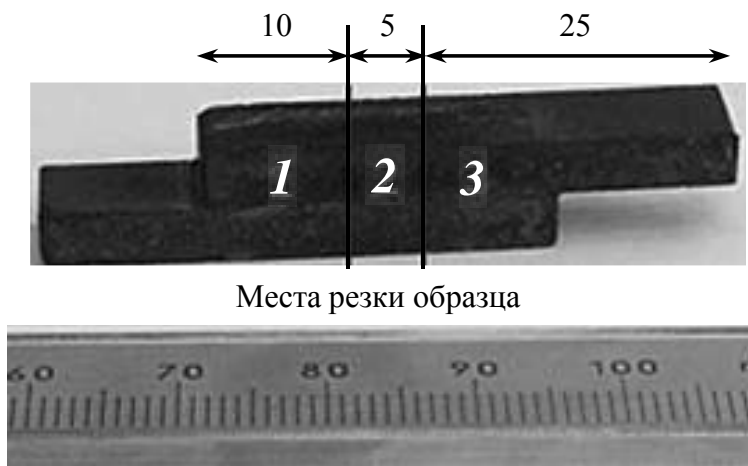


Рис. 3. Внешний вид нахлесточного соединения карбидокремниевых образцов

Термическую стойкость паяных образцов оценивали следующим образом: нагрев до температуры 1400°С проводили в камерной высокотемпературной печи Nabertherm НТ 16/18 (Германия) с нагревателями из дисилицида молибдена в течение 1 ч с последующим резким опусканием в воду комнатной температуры. Количественно термическую стойкость определяли по числу теплосмен до образования первой трещины на поверхности образцов и в области шва, которую фиксировали визуально, а также с помощью оптического микроскопа Olympus 53621 (Япония). Далее термоциклирование продолжали до наступления полного разрушения указанных образцов.

Результаты и обсуждение

Известно, что для получения прочного соединения необходимо соблюдение нескольких условий, среди которых основными являются:

– близость значений ТКЛР соединяемых материалов и материала образующегося шва;

– хорошее смачивание композицией для соединения материала-подложки, т. е. значение краевого угла смачивания должно быть < 90 град.

В случае применения образцов кремнийсодержащей композиции для соединения, расплав кремния должен хорошо растекаться по SiC-подложке и вступать во взаимодействие с техническим углеродом (сажей) с образованием новой фазы – карбида кремния. Однако наличие углеродного материала и кремния в составе шихты композиции для соединения, взятых в стехиометрическом соотношении, не обеспечивает 100%-ного карбидообразования, и в составе шва всегда присутствует некоторое количество свободного кремния, являющегося хрупкой и низкотемпературной фазой, которая, в свою очередь, значительно снижает прочностные характеристики карбидокремниевых материалов при температуре $> 1000^{\circ}\text{C}$ [20, 21].

Варьирование технологическими параметрами, такими как температура и продолжительность выдержки, позволяет снизить содержание свободного кремния лишь до некоторого предела. Добавка бора в состав композиции для соединения, по-видимому, способствует повышению скорости науглероживания расплава кремния и интенсифицирует процесс карбидообразования. Так, в работе [22] при получении борсилицированного графита установлено, что скорость науглероживания расплава Si–B увеличивается с ростом концентрации аморфного бора, температуры нагрева и продолжительности выдержки.

Согласно данным РСА и РФА, приведенным на рис. 4, на дифрактограмме присутствуют отражения карбида кремния модификаций β -SiC, α -SiC (политипы карбида кремния – 15R, 6H), углерода, кремния и незначительного количества карбида бора. Увеличение температуры соединения с 1500 до 1800°C приводит к исчезновению интенсивности отражения кремния, увеличению содержания количества карбида кремния и карбида бора (рис. 4).

Повышение температуры проведения процесса соединения карбидокремниевых материалов может приводить к заметной деградации материала, обусловленной испарением свободного кремния с поверхности образцов и формированием развитой системы пор, поэтому данное обстоятельство требует дополнительного исследования.

Целью данной работы являлось изучение технологических режимов соединения карбидокремниевой керамики и выбор состава композиции

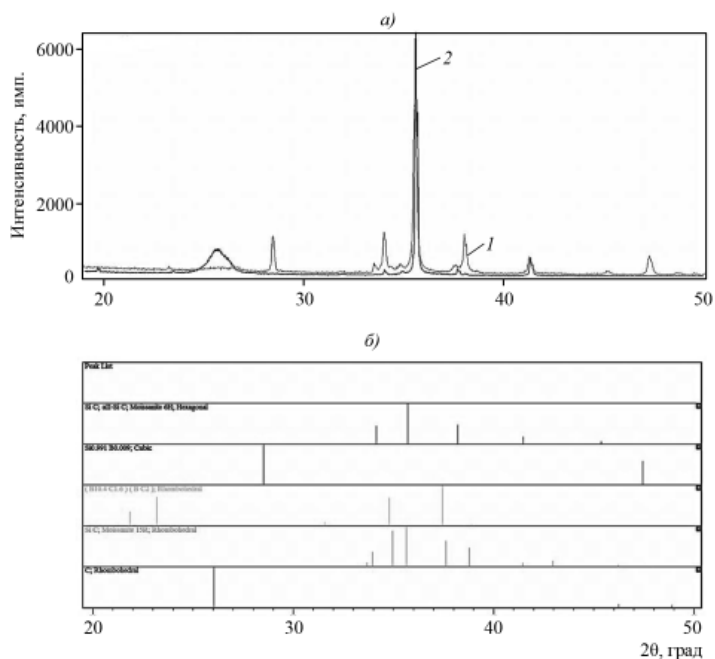


Рис. 4. Рентгеновские дифракционные спектры (а) и штрих-диаграмма (б) шва соединения, полученного при температуре 1500 (1) и 1800°С (2)

для соединения, который позволяет обеспечить получение равномерного и беспористого шва с минимальным содержанием свободного кремния.

Применение композиции для соединения, содержащей Si и C в соотношении 70:30, не позволяет получить беспористый шов (рис. 5). Основной объем пор находится в центральной его части, при этом средняя толщина шва составляет ~25 мкм.

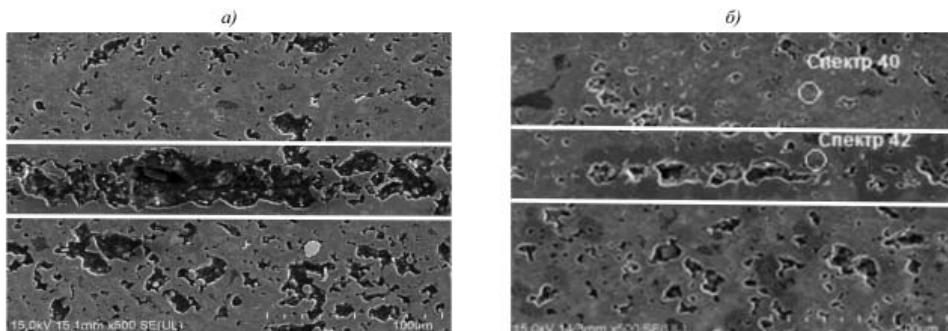


Рис. 5. Микроструктура шва, полученного с применением композиции для соединений на основе Si+C (а) и Si+C+SiC (б)

Для получения более плотного шва предложено вводить в качестве инертного наполнителя порошок карбида кремния со средним размером зерна 5 мкм. Для определения оптимального количества порошка карбида кремния в составе композиции для соединения, не содержащего добавки бора, проведено исследование влияния его количества на химический состав материала шва. Полученные результаты приведены на рис. 6.

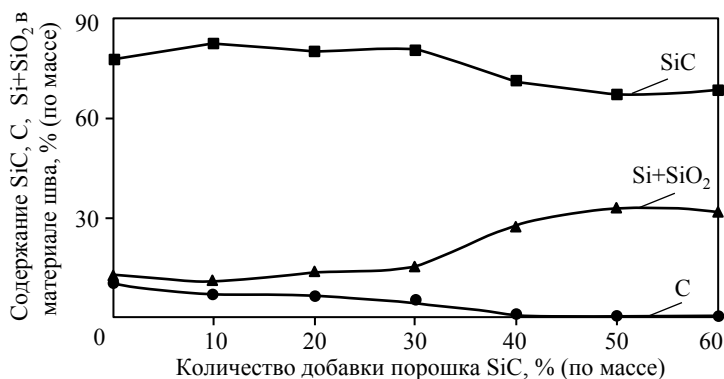


Рис. 6. Влияние добавки порошка SiC (5 мкм) в состав композиции для соединения на химический состав материала шва

Увеличение содержания порошка первичного карбида кремния до 30% (по массе) позволяет снизить содержание углерода с 10 до 4,3% (по массе) и оставить практически на прежнем уровне суммарное количество оксида кремния и свободного кремния (12,7–15,5% (по массе)). Дальнейшее увеличение доли первичного SiC приводит к резкому увеличению суммарного содержания соединения (Si+SiO₂).

Добавка мелкозернистого порошка карбида кремния со средним размером зерна 5 мкм в состав композиции для соединения в количестве до 30% (по массе) позволяет значительно улучшить микроструктуру полученного шва.

Проведенный электронно-энергодисперсионный микроанализ спектров 40 и 42 (рис. 5 и 7) подтверждает схожесть элементных составов карбидокремниевых материала и материала шва – по углероду 32,2 и 29,9% (по массе), по кремнию – 67,2 и 68,8% (по массе) соответственно.

Граница раздела карбидокремниевых материала и шва еле различима, что также косвенным образом подтверждает близость их фазовых составов. При этом толщина шва остается практически одинаковой.

Результаты экспериментов по определению термостойкости карбидокремниевых соединений в зависимости состава композиции приведены в таблице.

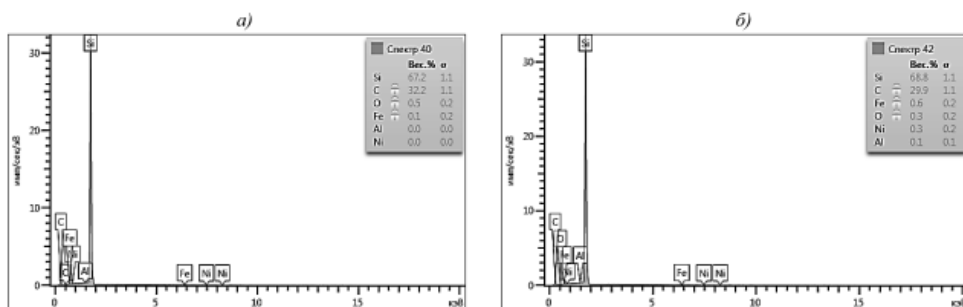


Рис. 7. Результаты электронно-энергодисперсионного микроанализа элементного состава карбидокремниевых материала (а) и материала шва (б)

Результаты термоциклирования паяных SiC-образцов

Условный номер образца	Состав композиции для соединения	Термостойкость – количество циклов до появления трещины (разрушения)
1	Si+C	2–3
2	Si+C+SiC	3–4
3	Si+C+SiC	5–7
4	Si+C+SiC+B	7–9

Термоциклирование для образца 3 отличается от такового для образца 2 более высокой температурой проведения процесса соединения с применением установки искрового плазменного спекания.

Увеличение температуры проведения процесса соединения, добавка порошка карбида кремния в состав композиции для соединения, а также добавка бора, как это следует из данных таблицы, приводит к увеличению термостойкости практически в 2 и более раза, что обусловлено более высоким содержанием карбида кремния в составе образовавшегося шва и его более плотной структурой.

Следует отметить, что в некоторых случаях характер разрушения паяного соединения карбидокремниевых образцов изменялся при добавлении порошков SiC и B в состав композиции для соединения (рис. 8).

Частота случаев, в которых отслоение образцов происходило точно по шву, уменьшалось, а число случаев, в которых отслоение образцов происходило с образованием лунки и выпуклой поверхности, наоборот, увеличивалось. Данное обстоятельство может косвенным образом указывать на схожие значения прочностных характеристик паемого материала и материала шва, полученного в процессе соединения SiC-образцов. Поэтому целью дальнейших исследований станет проведение испытаний по определению предела прочности при сдвиге паяных соединений.



Рис. 8. Внешний вид образцов после проведения экспериментов по термоциклированию: *а* – отслоение точно по шву; *б* – отслоение с образованием лунки

Заключения

Изучена возможность соединения карбидокремниевых материалов методом искрового плазменного спекания.

Показано, что увеличение температуры соединения SiC-образцов и добавка порошков SiC и В в базовый состав композиции для соединения (С+Si) позволяет значительно улучшить однородность шва соединения и повысить термостойкость паяной конструкции.

Установлено, что введение добавки бора в состав композиции для соединения позволяет свести к нулю содержание свободного кремния, что недостижимо при его отсутствии в составе композиции для соединения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГУП «ВИАМ» Е.В. Филоновой, Ф.Н. Карачевцеву, П.Н. Медведеву за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований и электронной микроскопии, а также за участие в обсуждении полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.С., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.10.2016). DOI: 10.18577/23076046-2014-0-6-8-8.
3. David P., Audubert F., Chaumat V. et al. SiC/SiC composites for GFR fuel claddings // CLEFS CEA. 2010. No. 59. P. 26–30.
4. Компания General Electric: офиц. сайт. URL: <http://www.ge.com> (дата обращения: 01.10.2016).
5. Lacombe A., Spriet P., Allaria A., Bouillon E., Habarou G. Ceramic matrix composites to make breakthroughs in aircraft engine performance // 50th Conference «Structures, Structural Dynamics, and Materials» (May 4–7, 2009). USA, California, Palm Springs, 2009. P. 1–11. DOI: 10.2514/6.2009-2675.
6. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
7. Рыльников В.С. Вопросы по пайке, решенные в процессе изготовления изделия «Буран» // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 33–34.
8. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
9. Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 359–368.
10. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения // Крылья Родины. 2012. №3–4. С. 34–38.
11. Katoh Y., Snead L.L., Cheng T. et al. Relation-tolerant joining technologies for silicon carbide ceramics and composites // J. Nuc. Mat. 2014. No. 448. P. 497–511.
12. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
13. Singh M. Microstructure and mechanical properties of reaction-formed joints in reaction-bonded silicon carbide ceramics // J. Mater. Sci. 1998. P. 5781–5787.

14. Рыльников В.С., Афанасьев-Ходыкин А.Н., Красиков М.И. Исследование ремонтной технологии исправления дефектов паяных соединений топливных коллекторов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №12. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения: 13.10.2016).
15. Zheng J. Green state joining of silicon carbide using polymer precursors: Ph.D. Dissertation. Iowa State University, 2000. 128 p.
16. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
17. Advances in brazing: science, technology and applications / ed. by D.P. Sekulić. 2003. 619 p.
18. Рыльников В.С., Лукин В.И. Припой, применяемые для пайки материалов авиационного назначения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 13.10.2016).
19. Гращенко Д.В., Сорокин О.Ю., Лебедева Ю.Е., Ваганова М.Л. Особенности спекания тугоплавкой керамики на основе HfB_2 методом искрового плазменного спекания // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 3. С. 162–169.
20. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977. 208 с.
21. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St. Perspective high-temperature ceramic composite materials // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. No. 5. P. 986–991.
22. Шуршаков А.Н., Дергунова В.С., Меерсон Г.А., Сизов Б.А. Исследование влияния добавок бора на науглероживание кремния // Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия, 1971. Вып. 6. С. 124–131.