

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КЛЕЕВ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ГЕРМЕТИЗАЦИИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, РАБОТАЮЩИХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

О.Н. Зайковская, Л.П. Лаврова, Г.В. Студеникин, В.В. Куранов

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Приведен обзор зарубежных и отечественных источников по составам и характеристикам клеев, используемых для герметизации керамических материалов, работающих при высоких температурах, а также сведения о технологии их изготовления и способах их использования.

Способ герметизации соединений керамических изделий клеями наиболее дешевый и простой. На данный способ указывают некоторые литературные источники [1—5]. Но применение клеев и герметиков с целью получения газонепроницаемых с высокой термостойкостью (до 1000 °С) соединений керамических материалов крайне ограничено. А именно эти условия являются условиями работы ТОТЭ.

При создании клеевых с высокой термостойкостью соединений керамики используются неорганические клеи или связующие, наибольшее распространение получили клеи на основе фосфатных связующих. Одной из особенностей фосфатных связующих, обусловившей их широкое применение, является способность образовывать достаточно прочные структуры при относительно невысоких температурах и сохранять прочностные характеристики при нагревании до высоких температур. Благодаря этим свойствам фосфатные материалы, получаемые по технологии изготовления изделий на основе органических высокополимеров, не уступают по термостойкости керамическим материалам. Наиболее широкое применение нашли клеи на основе алюмофосфатных и алюмохромфосфатных связующих. Прочность и стабильность свойств алюмофосфатное связующее приобретает после термообработки в интервале температур 500—600 °С. Алюмохромфосфатное связующее приобретает стабильность физико-механических свойств после термообработки при 200—400 °С [6].

Важной характеристикой при соединении керамики фосфатными клеями является КЛТР керамики и клея. Для регулирования КЛТР клея в него вводят различные наполнители: двуокись титана, кварц, ситаллы, диоксид циркония в сочетании с порошками никеля, титана, хрома, меди, железа. Порошки металлов в этом случае не являются инертными наполнителями, а образуют

аморфные кислые фосфаты. В зависимости от состава фосфатные клеи имеют КЛТР при 20—800 °С от $1,7 \cdot 10^{-6}$ до $\sim 4,2 \cdot 10^{-6}$ 1/°С [6, 8].

Очень важной характеристикой фосфатных связующих является пористость клевого шва или его газопроницаемость. По литературным публикациям пористость фосфатных связующих может быть различна [6]. Для снижения пористости применяют различные способы: послойное нанесение связующего, пропитка разными составами, введение активных наполнителей.

Положительные результаты получены при введении в состав фосфатных связующих некоторых стекол, например, боросиликатных, которые при отверждении входят в структуру связующего, создавая плотный клеевой шов. Окончательное отверждение фосфатного клея с такой добавкой производят под вакуумом с дополнительным прогревом в интервале температур 700—1000 °С, после чего клеевой шов обеспечивает герметичность при $13,3 \cdot 10^{-5}$ — $13,3 \cdot 10^{-7}$ Па [7].

Алюмофосфатное связующее, наполненное глиноземом, использовалось для вакуумплотного соединения трубок из корундовой керамики. Трубки склеивались на воздухе при 900 °С и давлении 5 МПа, после чего клеевой шов работал при остаточном давлении $13,3 \cdot 10^{-3}$ — $13,3 \cdot 10^{-4}$ Па [8].

На основе алюмоборфосфатного связующего разработан состав для высокотемпературной герметизации и склеивания [9]. С целью увеличения адгезионной прочности и снижения пористости состав включает, масс. %: глинозем α -модификации 21—40 и γ -модификации 9—14, гидроксид алюминия 1—3, каолин 8—12 и алюмофосфатное связующее 42—50. Максимальная температура применения 1700 °С, адгезионная прочность 6,3—6,8 МПа, газопроницаемость 0,6—0,65 см³/ч.

Для соединения керамики используются составы на основе жидкого стекла. Известно, что жидкие стекла являются сильными плавнями, снижающими огнеупорные свойства многих материалов [6]. Для уменьшения этого влияния в клеи на жидком стекле вводятся тонкомолотые огнеупорные добавки, такие, как магнетито- и алюмосодержащие огнеупоры.

Известен способ получения непроницаемого соединения деталей из оксидной и неоксидной керамики, при котором на поверхности соединяемых материалов наносится слой пасты из щелочного растворимого стекла и порошка, состоящего из одного или более стеклокристаллического вещества. После соединения деталей проводится многоступенчатая термообработка при температурах до 300 °С. Такие соединения способны выдерживать нагрев до 800 °С [10].

С целью повышения прочности и обеспечения вакуумплотности и водостойкости при соединении оксидциркониевой керамики со стеклом разработан состав, содержащий ZrO₂ и ZnO при следующем соотношении компонентов, масс. %: SiO₂ 28—30; Na₂SiF₆ 0,5—3,0; ZrO₂ 48—50; ZnO 4,7; раствор Na₂SiO₃ 12—19. Данный состав обладает вакуумплотностью до давления 2,8—5,1 · 10⁻² МПа [11].

При способе высокотермостойкого соединения керамических деталей составом на основе Al₂O₃, SiO₂ и силиката натрия смесь наносится на соединяемые поверхности, сушится при комнатной температуре 1—2 ч, и затем место

соединения медленно и равномерно нагревается пламенем кислородной горелки до 1800—1900 °С. Термостойкость соединения ~1550 °С, герметичность $3 \cdot 10^5$ Па [12].

С целью получения плотного, высокотемпературного соединения керамики используются керамические клеи, полученные на основе различных оксидов, борной кислоты, стекол и др.

Запатентован состав керамического клея для склеивания и герметизации керамики с металлом [12]. Адгезив представляет собой смесь Al_2O_3 35—40 %, CaO 35—50 %, Y_2O_3 5—15 %, SrO 3—10 %, ZrO_2 1—5 % в связующем, например, в поливиниловом спирте. Склеивание проводят при температуре ~1400 °С [13].

Фирмой "Aremco Prod. Inc." разработан высокотемпературный керамический герметик "Ceramacast-575" на основе Al_2O_3 , имеющий стабильные характеристики до 1650 °С [14].

Выдан патент на способ соединения керамики при низких давлениях и температуре керамической массой из смеси октилата лантана, октилата кальция, ацетилацетона хрома и керамического порошка (системы $La-Ca-Cu-O$) в толуоле [15].

Для склеивания деталей из диоксида циркония предлагается высокотемпературная замазка [16]. Замазка состоит из талька 60—80 вес. % и оксида бария 20—40 вес. % в спирто-канифольной смеси. Соединение деталей происходит при 1150—1250 °С в течение 15—50 минут. Изделия, склеенные этой замазкой, могут длительно работать при 900—950 °С без нарушения герметичности.

Наряду с неорганическими клеями в качестве высокотемпературных клеев, могут применяться органосиликатные материалы (ОСМ) — продукты химического взаимодействия полиорганосилоксана с активированными силикатами и оксидами. Они образуются в результате механохимического воздействия на суспензию измельченных силикатных и оксидных компонентов в толуольном растворе полиорганосилоксана, в процессе которого идет дальнейшее измельчение силикатов и прививка полимерных молекул на их поверхность. После указанной обработки суспензия может использоваться для получения покрытий, клеевых соединений, а также перерабатываться в пасты или порошки путем частичного или полного удаления растворителя [17].

Отверждение ОСМ осуществляется при температурах от минус 40 до плюс 120 °С под влиянием введенного сшивающего агента или путем термообработки при 270—300 °С за счет конденсационных реакций с участием функциональных групп полимера и активных центров на поверхности силиката.

Состав и особенности структуры ОСМ обеспечивают покрытиям, герметикам и клеям на их основе ряд ценных физико-химических и механических свойств при температурах до 1000 °С, что дает возможность использования их в различных областях техники.

ОСМ хорошо противостоят действию высоких температур, в зависимости от состава композиции они работоспособны при температуре от минус 196 до плюс 1000 °С. После отверждения ОСМ могут эксплуатироваться при температурах, значительно превышающих температуру начала термодеструкции полимерного

компонента. Длительное нагревание при 600—700 °С приводит к практически полному удалению органических групп, однако материал не разрушается, ввиду образования керамической структуры. Твердый продукт термораспада элементоорганического полимера представляет собой оксиды соответствующих элементов, которые и участвуют в твердофазных реакциях, характерных для данной системы [17].

Одним из направлений улучшения физико-технических свойств ОСМ является введение в систему "полимер — силикат — оксид" тонкодисперсных стекловидных добавок. В области температуры размягчения стекло уменьшает пористость материала, возникающую при термоокислительной деструкции полиорганосилоксана, за счет взаимодействия с оксидами и гидроксильными группами силикатов. Возможность химического взаимодействия продукта термораспада с размягченным стеклом обусловлена и "активностью" самого стекла, которое при тепловой обработке претерпевает различные фазовые изменения.

Так, введение в состав ОСМ до 30 % тонкодисперсных добавок малощелочных боросиликатных или бесщелочных свинцово-цинко-боратных стекол за счет снижения содержания силикатных компонентов обеспечивает повышение термостойкости материалов на 200—500 °С, вакуумплотное склеивание металла, керамики и стекла в различных сочетаниях [17]. Например, композиция ОС-52-07 предназначена для термостойкой герметизации изделий и в качестве высокотемпературного клея для склеивания металлов, керамики, кобальта. Прочность вакуумплотного клеевого соединения "керамика — керамика" после термообработки при температуре 700 °С в течение 1 часа равна 6,7 МПа, КЛТР — $(4,0—6,0) \cdot 10^{-6} 1/°C$. Данная композиция была применена для защиты термодвар, работающих при 1200—1500 °С [4].

ССЫЛКИ

1. Adhesivos Inorganicos Con Amplia Gama de Apfitud Tecnica // Tecn. Ceram. — 1992, 204. — С. 444—445.
2. Такасио Харуо. Склеивание и соединение керамики. — Яп. РЖ Химия, 1993, 6.
3. Кисита Хирофуми, Хаяси Юдзуру. Соединение керамики. — Яп. РЖ Химия, 1989, 6.
4. Харитонов Н.П., Кротиков В.А., Островский В.В. Органосиликатные композиции. — Л.: Наука, 1980. — 92 с.
5. Петрова А.П. Термостойкие клеи. — М.: Химия, 1977. — 200 с.
6. Сычев М.М. Неорганические клеи. — Л.: Химия, 1986. — 152 с.
7. Сычев М.М., Медведева И.Н., Богоявленская Г.А. Неорганические клеи и их свойства // Новые клеи, технология склеивания и области применения. — М.: МДНТП. — 1989. — С. 45—50.
8. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. — М.: Химия, 1976. — 200 с.
9. А.с. 1662982 СССР, МКИ С 04 В 28/34.

10. Пат. 294932 ГДР, МКИ С 04 В 37/00. Способ получения непроницаемого соединения деталей из оксидной и неоксидной керамики. — Оpubл. в Б.И. 17.10.91.
11. А.с. 1384564 СССР, МКИ С 04 В 37/04.
12. Пат. 210678 ГДР, МКИ С 04 В 35/66, С04 В 39/12. Способ высокотермостойкого соединения керамических деталей. — Оpubл. в Б.И. 20.06.84.
13. Заявка 483769 Япония МКИ С04 В 37/00, С04 В 37/02. Состав керамического клея для склеивания керамики с металлами. — Оpubл. в Б.И. 17.03.92.
14. High Temperature Potting // World Ceram. and Refract. — 1992. — 3, 3. — Р. 26.
15. Пат. 3228877 Япония МКИ С04 В 37/00. Метод соединения керамики. — Оpubл. в Б.И. 9.10.91.
16. А.с. 768145 СССР, МКИ С04 В 37/00, С09 К 3/00.
17. Харитонов Н.П., Шентенкова И.А. Термостойкие органосиликатные герметизирующие материалы. — Л.: Наука, 1977. — 184 с.

Работа финансирована Сандийскими национальными лабораториями, США, контракт АQ-3351.