

К. Т. Н. В. И. Кулик¹, К. Т. Н. А. С. Нилов¹ (✉), К. Т. Н. Е. А. Богачев²

¹ ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

² АО «Композит», г. Королев Московской обл., Россия

УДК 666.762.85:66.02:62-9

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НЕРАЗЪЕМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ, С АНАЛОГИЧНЫМИ И ДРУГИМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Проведен анализ использования методов пайки, реакционного и газофазного связывания и склеивания для получения высокотемпературных неразъемных соединений карбидокремниевых керамоматричных композиционных материалов (КМК) с аналогичными материалами, а также с углерод-углеродными материалами (УУКМ) и графитом. Рассмотрены основные проблемы при соединении КМК с углеродсодержащими материалами, связанные с плохой смачиваемостью КМК расплавами металлов, существенным различием ТКЛР КМК и припоев, с образованием в соединяющем слое веществ с высокой твердостью и хрупкостью. Проведен анализ практического опыта применения методов пайки, реакционного и газофазного связывания, склеивания для соединения КМК типа C_f/SiC с различными углеродсодержащими материалами. Рассмотрены наиболее типичные составы припоев и клеев, технологические режимы процессов соединения. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и прочные соединения деталей из КМК и различных типов углеродсодержащих материалов.

Ключевые слова: неразъемные соединения, пайка, диффузионное соединение, реакционное связывание, припой, теплостойкие клеи, керамоматричные композиты, карбидокремниевая матрица, углеродсодержащие материалы.

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 на-

стоящее время получили КМК с SiC -матрицей, армированной углеродными волокнами (УВ) (КМК системы C_f/SiC) [2]. Технологии, используемые для получения КМК (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 получения компонентов большого размера и сложной формы детали из КМК могут соединяться с разными металлами и сплавами [3–5], керамикой, углеродсодержащими материалами (графит, КМ с углеродной и керамической матрицами). Соединение КМК системы C_f/SiC с однотипными или различными углеродсодержащими материалами представляет практический интерес ввиду идентичных или близких значений их теплофизических характеристик,



А. С. Нилов
E-mail: alexey.s.nilov@gmail.com

что минимизирует температурные напряжения при высокотемпературной эксплуатации в такого рода соединениях. Среди различных методов, применяемых для соединения этих материалов, выделяются методы пайки, реакционного и газофазного связывания и склеивания, способные обеспечивать надежные, прочные, высокотемпературные соединения.

Качество соединения КМК с разными материалами, в том числе и его принципиальная возможность, требует учета большого количества факторов: типов соединяемых материалов и их физико-механических, теплофизических, химических свойств; типа связывающего материала; технологических условий соединения (температура, давление, время, наличие вакуума или инертной среды); характеристик поверхности перед соединением и других условий.

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 [6]:

- жидкофазные процессы, основанные на высокотемпературном пиролизе кремнийорганических связующих, которыми пропитывают пористый каркас, с выделением твердого остатка, обогащенного SiC (процессы PIP — Polymer Infiltration and Pyrolysis);

- метод жидкофазного силицирования, основанный на инфильтрации углеродсодержащей заготовки расплавом кремния с образованием карбидокремниевой матрицы (процессы LSI — Liquid Silicon Infiltration);

- 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).

Каждый из этих трех методов базируется на принципиально разных физико-химических процессах и приводит к получению КМК, различающихся как составом и структурой, так и свойствами. Получаемые по разным технологиям КМК имеют разный химический состав матрицы в поверхностных слоях: в процессах CVI образуется практически чистая карбидкремниевая матрица стехиометрического состава; в процессах PIP матрица, как правило, имеет нестехиометрический состав с преобладанием атомов C или Si; еще более сложный состав имеет матрица, получаемая в процессах LSI — она включает SiC и остаточные Si и C. Эти особенности химического состава КМК необходимо учитывать при оценке реакционной способности компонентов припоя.

Цель данной работы — анализ практического опыта использования методов пайки, реакци-

онного и газофазного связывания и склеивания для получения высокотемпературного соединения КМК типа C_f/SiC с углеродсодержащими материалами.

ПАЙКА КМК С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Соединяемые пайкой C_f/SiC и различные углеродсодержащие материалы, такие как графит, стекловидный углерод, 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, специализированно применяемые для пайки углеродсодержащих материалов. Тем не менее исследователи активно осуществляют поиск оригинальных припоев и условий пайки, оптимальных для конкретных композиций и условий их эксплуатации. Для создания такого рода соединений применяют диффузионную пайку, пайку активными и неактивными металлами, а также керамические припои. Припои могут быть изготовлены в виде паст, лент различной толщины и порошков.

На контактных поверхностях C_f/SiC присутствуют C, SiC, а также Si (для технологии LSI). По реакционной способности SiC с металлами припоя можно выделить две группы: металлы (Ni, Co, Fe и т. д.), которые реагируют только с Si, и активные металлы (Zr, Ti, Hf, Mn и др.), способные реагировать как с Si, так и с C [7]. Активные металлы хорошо смачивают C и SiC, активно реагируют с C, создавая различного вида карбиды, способствуя образованию прочного паяного соединения. Чем больше активного металла в припое, тем выше качество паяного соединения, но, с другой стороны, соединение становится более хрупким, увеличивается деградация углеродных волокон и в зоне пайки появляются остаточные напряжения. В качестве наполнителей к активным металлам используют Cu или Cu–Ag. Кроме того, дополнительно к наполнителям могут вводиться Ni, Be, Cr, V, In, Co, W.

Диффузионная пайка

Для соединения C_f/SiC с аналогичными и другими углеродсодержащими материалами может применяться высокотемпературная диффузионная пайка под давлением с использованием различного вида порошковых и/или фольговых припоев.

Для соединения C_f/SiC-композитов с высокой открытой пористостью в работе [8] использовался твердый порошковый припой Ti₃SiC₂. Прочность такого рода соединения определяется, во-первых, взаимной диффузией атомов соединяемых материалов с протеканием химических реакций связи с образованием карбидов

в межфазной зоне и, во-вторых, пластическим заполнением поровых каналов в соединяемых материалах припоем Ti_3SiC_2 , который при температурах выше $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ становится вязкопластичным и при остывании выполняет роль своего рода «гвоздя» в данном соединении (рис. 1).

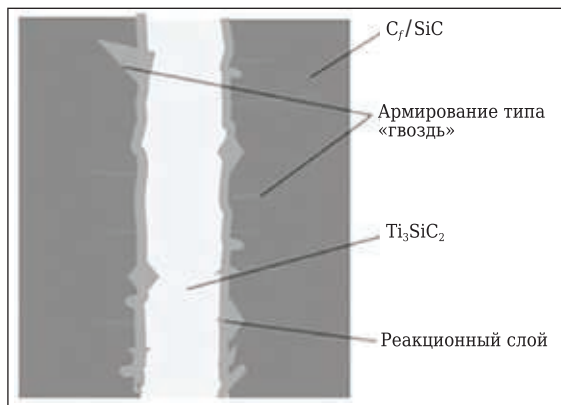


Рис. 1. Схематическая диаграмма зоны соединения деталей из КМК с Ti_3SiC_2 -припоем [4]

В работе [9] отмечается также, что при использовании Ti_3SiC_2 -припоя прочность соединения обуславливается, с одной стороны, наличием в межфазной зоне слоистых керамических частиц Ti_3SiC_2 , которые обладают пластичностью по своей природе и могут способствовать релаксации тепловых напряжений в соединениях, а с другой — химическими реакциями между Ti_3SiC_2 и базовыми материалами, которые приводят к хорошему межфазному сцеплению.

Композиты C/SiC были успешно спаяны при помощи присадочной фольги $Ti-Zr-Be$ [10]. Паяное соединение состояло из TiC , Ti_3SiC_2 , ZrC , Be_2C , $Be_{17}Ti_2$ и твердого раствора на основе Ti ($\beta-Ti$). Реакционные слои $TiC + Ti_3SiC_2/ZrC + Ti(Zr)-Si-C + Be_2C$ формировались вблизи стороны композита C/SiC , в то время как реакционный слой $\beta-Ti + Be_{17}Ti_2 + Ti(Zr)_3SiC_2$ с небольшим количеством ZrC , $TiSi_2$ и частиц Be_2C образовывались в центре стыка. С повышением температуры пайки или длительности выдержки количество соединения $\beta-Ti$ в промежуточном слое постепенно уменьшалось, в то время как толщина реакционного слоя постепенно увеличивалась. При температуре пайки $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении 5 МПа , длительности выдержки 15 мин может быть достигнут максимальный предел прочности при сдвиге паяного соединения ($136,63\text{ МПа}$ при комнатной температуре).

С использованием смешанного порошка $Ti-Si-C$ в качестве связующего материала композит C/SiC был соединен с композитом C/SiC путем диффузионного связывания горячим прессованием *in situ* способом [11]. Результат испытания на сдвиг показал, что соединение, полученное

при $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин , имеет максимальный предел прочности при сдвиге $(11,1 \pm 1,1)\text{ МПа}$, который обеспечивает как реакционные соединения TiC , Ti_3SiC_2 и SiC у поверхностей раздела, так и эффект «гвоздя» за счет заполнения припоем пористой структуры соединяемых элементов.

Один из новых и очень перспективных методов получения плотных и прочных соединений является искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering — SPS) — инновационная технология разогрева и спекания порошковых и фольговых материалов, позволяющая получать высокотемпературные, композиционные, наноструктурные, градиентные типы соединений [12]. Технология SPS основана на прохождении импульса постоянного тока непосредственно через соединяемые материалы и материал припоя, при этом генерируются очень высокие скорости нагрева и охлаждения. Данный метод позволяет достигнуть 100% уплотнения зоны соединения при более низких температурах и меньших временных затратах, чем при обычной горячей диффузионной пайке, что позволяет исключить деградацию компонентов КМК, а также делает SPS экономически выгодной технологией.

Композиты C/SiC с CVD-SiC-покрытием были соединены методом SPS с использованием Ti -фольги в качестве соединительного материала [13]. Температура пайки $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ при длительности пайки 3 мин . Предел прочности при сдвиге соединенных C/SiC составил $24,6\text{ МПа}$. При этом отмечено, что образование в межфазной зоне главным образом Ti_3SiC_2 обуславливало снижение прочности соединения.

Аналогичное соединение с помощью Ti -фольги методом SPS образцов C/SiC , покрытых CVD-SiC, проводилось в работе [14], при этом предел прочности при сдвиге составил $31,4\text{ МПа}$ при температуре соединения $1237\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует прочности межслойного сдвига композитов. Особенностью данной технологии соединения была чрезвычайно высокая скорость нагрева — $9600\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ в сочетании с очень коротким временем обработки (менее 10 с), что препятствует протеканию любой реакции между покрытием CVD-SiC и прослойкой Ti . Поэтому было сформировано чисто металлодиффузионное соединение на основе Ti без Ti_3SiC_2 , тормозящего процесс диффузии в межфазной зоне. Отмечается, что, в отличие от работы [13] было получено более прочное соединение при меньших температуре пайки и длительности нагрева.

Композиты $3D\ C/SiC$ с SiC -покрытием были успешно соединены с использованием технологии SPS с промежуточным слоем из порошков $Ti-Si-C$ [15]. Регулируя температуру соединения, промежуточный слой *in situ* переходил от соединений $Ti-Si-C$ к зернам Ti_3SiC_2 без разло-

жения. Из-за пластической деформации зерен Ti_3SiC_2 способность промежуточного слоя препятствовать распространению трещин увеличилась. Предел прочности при сдвиге данного соединения составил $(51 \pm 3,0)$ МПа.

Аналогичное соединение C_f/SiC -композитов с покрытием CVD-SiC и без покрытия были соединены с помощью уже предварительно спеченной фольги Ti_3SiC_2 методом SPS [16]. Для КМК с покрытием отмечаются диффузионное соединение и проникновение Ti_3SiC_2 в поверхностные трещины в покрытии CVD-SiC, что позволило связке лучше интегрироваться с материалом матрицы. Для КМК без покрытия наблюдалось сочетание твердофазной реакции и диффузионного связывания. Наличие хрупких карбидных связок обуславливает более низкий предел прочности при сдвиге (19,1 МПа) по сравнению с C_f/SiC с покрытием из CVD-SiC (31,1 МПа).

В работах [17–19] соединяли C_f/SiC -композиты с SiC-покрытием с разными типами комбинаций фольговых соединительных прослоек по технологии SPS.

Многослойные фольговые системы Mo–W–Mo использовали для создания диффузионной связи с поверхностями, покрытыми SiC [17]. Соответствующие межфазные реакции с образованием карбидов и силицидов привели к более высокой межфазной прочности сцепления для температур ниже 1600 °C (предел прочности соединения при сдвиге (83 ± 6) МПа). Однако при более высоких температурах (1800 °C) отмечается чрезмерный рост межфазных частиц с высокой анизотропией теплового расширения (например, Mo_5Si_3 и Mo_5Si_3C), в результате чего тепловое остаточное напряжение значительно увеличилось и было образовано большое количество межфазных дефектов, значительно снизивших прочность соединения.

При соединении C_f/SiC -композитов прослойкой из Ti–Nb–Ti при 1200 °C предел прочности образцов при сдвиге достигал (61 ± 6) МПа, как следствие диффузионных процессов на границах раздела [18]. Однако более высокая температура соединения (1600 °C) привела к значительно более низким значениям предела прочности при сдвиге, и это было связано с наблюдаемым истощением атомов Si и пустот Киркендала на границе соединения. Было замечено, что микропустоты, образованные в результате эффекта Киркендала, быстро растут с увеличением температуры соединения, что приводит к катастрофическому разрушению соединения.

Анализ соединения C_f/SiC -композитов многослойным Ni–Ti–Nb припоем выявил пилообразную межфазную структуру, образовавшуюся в результате неоднородного растворения SiC-покрытия в процессе соединения [19]. Эта структура существенно повысила прочность межфазного сцепления композитов, что обусло-

вило высокий предел прочности при сдвиге, составивший (108 ± 5) МПа.

Пайка активными металлическими припоями

Пайку C_f/SiC с аналогичными и другими типами углеродсодержащих материалов осуществляют различными типами активных припоев с разной организацией структуры. В таблице приведены наиболее часто применяемые активные припои для пайки углеродсодержащих материалов, к которым относятся и КМК, армированные углеродными волокнами [20].

В работе [21] для соединения стекловидного углерода с C_f/SiC были предложены типовые припои, рекомендованные для пайки углеродсодержащих материалов: CB6 ($Ag_{98,4}In_{1,6}$), Cusil-ABA, CB5 ($Ag_{64}Cu_{34,2}Ti_{1,8}$), Copper-ABA, CB4 ($Ag_{70,5}Cu_{26,5}Ti_3$), CB2 ($Ag_{96}Ti_4$). Пайку проводили в вакууме по технологическим режимам, рекомендованным для каждого типа припоя. Для структуры припоя были отмечены характерные зоны, состоящие из Si–SiC– $TiSi_2$, $TiSi_2$ –SiC– Ti_3SiC_2 , TiC_{1-x} –SiC– Ti_3SiC_2 или SiC– TiC_{1-x} – Ti_3SiC_2 . Полученные результаты показали, что, в принципе, все припои могут быть применены для данного типа пайки, но наилучшие показатели достигаются при использовании припоя Cusil-ABA. Отмечается, что содержание Ti в припое должно быть ниже 4 мас. %. В противном случае происходит сильное разрушение волокна с образованием карбидов Ti, что может снизить механические свойства соединения.

В работе [22] вакуумную пайку односторонних КМК (C_f/SiC , полученных методом CVI) осуществляли припоями Ag–35,5Cu–1,8Ti и Ag–27,4Cu–4,4Ti при 880 °C в течение 10 мин с образованием соединяющей TiC-фазы на поверхности SiC. Предел прочности при трехточечном изгибе при комнатной температуре для данных типов соединений составил 132,5 и 159,5 МПа соответственно.

Кроме типовых марок припоев могут применяться и другие оригинальные порошковые пая-

Припои для пайки углеродсодержащих материалов

Припой	Состав припоя, мас. %	Температура пайки, °C
Copper-ABA®	Cu–3Si–2Al–2,25Ti	1025–1050
Nioro® – ABA™	Au–15,5Ni–1,75V–0,75Mo	970–1020
Ticuni®	Ti–15Cu–15Ni	960–1100
Ticuni-60®	Ti–15Cu–25Ni	920–980
Silver-ABA®	Ag–5Cu–1Al–1,25Ti	920–950
Ticutil®	Ag–26,7Cu–4,5Ti	920–960
Cusil-ABA®	Ag–35,2Cu–1,75Ti	830–850
Cusin-1-ABA®	Ag–34,2Cu–1Sn–1,75Ti	810–860
Incusil®-ABA™	Ag–27,2Cu–12,5In–1,25Ti	720–750
BrazeTec®-CB1	Ag–19,5Cu–5In–3Ti	850–950
BrazeTec®-CB4	Ag–26,5Cu–3Ti	850–950
BrazeTec®-CB10	Ag–25,2Cu–10Ti	850–950
TiBraze® 375	Ti–37,5Zr–15Cu–10Ni	850–900
Hi-Temp 095	Cu–9,5Ni–38Mn	950–1090

ющие смеси. В работе [23] в качестве активного материала для пайки однотипных КМК (C_f/SiC) использовали Pd и V. Пайку осуществляли порошковым припоем 60Pd–40Co с добавлением 2–10 об. % ванадия от объема (Pd, V). На первом этапе прессованием формировали паяющий слой из выбранных порошков. Далее этот припой использовали для пайки КМК в вакууме при 1350 °C в течение 20 мин.

В качестве порошкового припоя может быть использована композиция Cu–Au–Pd–V [24]. Пайку проводили в вакууме при 1170 °C. При этом предел прочности соединения при трехточечном изгибе составил 135 МПа. Как в первом, так и во втором случае главным реакционно-связывающим элементом является V, образующий карбиды при контакте с C.

Наполнитель Ni–Pd–Pt–Au–Cr (фольга) был предложен для соединения C_f/SiC -композиций [25]. В условиях пайки при 1200 °C в течение 10 мин предел прочности соединения при изгибе композиции C_f/SiC – C_f/SiC составил всего 51,7 МПа при комнатной температуре. Однако при использовании дополнительного слоя Mo (0,2 мм) значение этого параметра для соединения C_f/SiC –(Ni–Pd–Pt–Au–Cr)–Mo–(Ni–Pd–Pt–Au–Cr)– C_f/SiC заметно увеличилось до 133,2 МПа (при комнатной температуре) и 149,5 МПа (при 900 °C). На границе раздела между C_f/SiC и Mo

молибден участвует в межфазных реакциях с образованием реакционных слоев Cr_3C_2/Mo_2C на поверхности C_f/SiC . Улучшение предела прочности соединения следует в основном отнести к образованию MoNiSi (рис. 2).

3D-композиты C_f/SiC паяли в вакууме с активным наполнителем Cu–Ti–Al при 950–1040 °C в течение 10–30 мин [26]. На границе раздела образовывался реакционный слой, заполненный мелкими зернами карбида титана и силицида титана. Частицы карбида титана и силицида титана и нитевидные кристаллы также образовывались in situ в паяном шве. Предел прочности при сдвиге соединения, спаянного при 970 °C в течение 15 мин, составил 85, 33 и 18 МПа при комнатной температуре, 600 и 800 °C соответственно.

Для соединения C_f/SiC – C_f/SiC были исследованы несколько типов припоев системы AuNi(Cu)–Cr [27]. Присадочные сплавы были изготовлены в виде фольги толщиной 0,1 мм методом быстрого затвердевания. Смачиваемость припоев AuNi(Cu)–Cr улучшалась с увеличением содержания Cr. Было обнаружено, что Cr участвует в межфазных реакциях и между композитом и припоями образуется тонкий реакционный слой Cr_3C_2 . Никель значительно диффундировал в матрицу C_f/SiC и прореагировал с SiC, после чего образовалось соединение Ni_2Si . Соединения C_f/SiC , паянные Au–Ni20–Cr10 (мас. %) и Au70–Ni10–Cu10–Cr10 (мас. %), демонстрируют средние значения предела прочности при трехточечном изгибе 154,5 и 171,6 МПа при комнатной температуре соответственно. Однако для 2 типов соединений наблюдается заметная разница в этом показателе при 600 °C, т. е. в первом случае она составляет 75,2 МПа, а во втором уменьшилась до 28,6 МПа. Медь в сплавах системы AuNi–Cr может увеличивать предел прочности соединений C_f/SiC при комнатной температуре, но при повышенной температуре она оказывает негативное воздействие. Когда температура испытания достигает 700 °C, предел прочности при изгибе этих двух типов соединений снижается до 17,7 и 9,8 МПа соответственно.

Пайка неактивными металлическими припоями

Еще одним из способов соединения КМК с керамической матрицей является пайка неактивными или слабоактивными по отношению к компонентам КМК металлическими припоями. К такого рода материалам относятся Cu, Fe, Ni, Mn и т. д., а в первую очередь

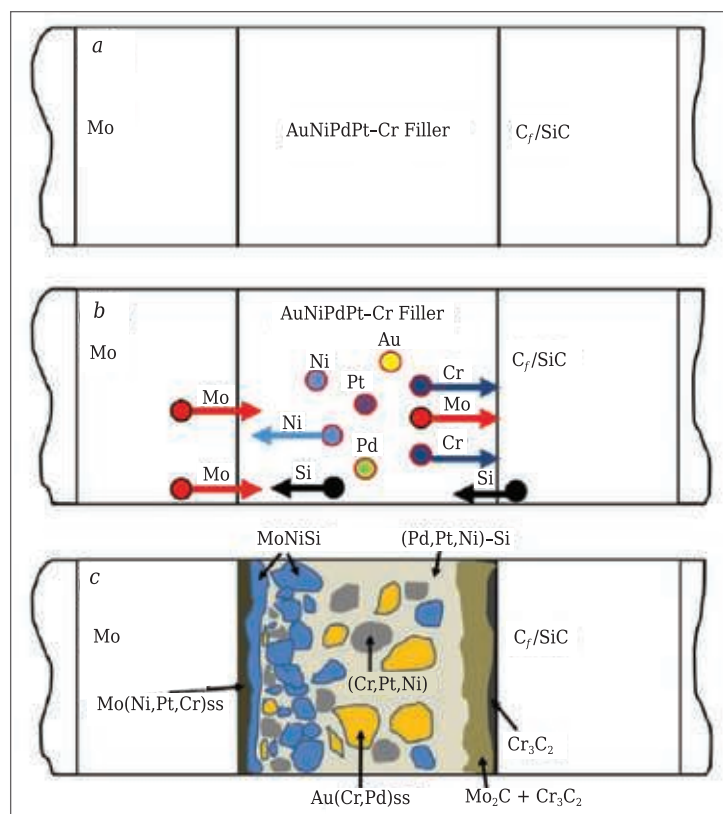


Рис. 2. Модель эволюции интерфазной зоны: а — физический контакт между композитом C_f/SiC и прослойкой Mo; б — атомная диффузия; в — межфазные реакции и образование соединения [25]

Ni, который очень хорошо смачивает и C, и SiC, образуя достаточно прочные адгезионные связи с компонентами КМК, но при этом с ними практически химически не реагирует.

Для высокопористых КМК, получаемых методами CVI и PIP, может быть использована технология связывания однотипных деталей из C_f/SiC с помощью промежуточных соединений неактивных припоев, проникающих в пористую структуру КМК и заполняющих их. После застывания этот интерслой, например на основе Ni, надежно обеспечивает адгезионную и своего рода механическую связь между соединяемыми деталями. Данная технология также предполагает возможность введения в соединяющий слой и химически активных элементов, таких как Ti или Cr [28].

Для соединения монолитной SiC-керамики и/или C_f/SiC -композита применяются различные типы припоев, неактивных по отношению к SiC, таких как 64 ат. % Si – 34 ат. % Ni (температура эксплуатации до 880 °C) [29]; 57,5 ат. % Si – 32,5 ат. % Ni – 10 ат. % Al (температура эксплуатации до 880 °C) [30]; Si и один или несколько металлов из ряда: Cr, Re, V, Ru, Ir, Ro, Pd, Co, Pt, Ce, Zr для получения высокотемпературных припоев [31]; Si – 16(18)Cr с температурой пайки 1300 °C и пределом прочности при сдвиге 80 МПа [32] и др.

При пайке пористых КМК C_f/SiC , и в частности с использованием припоев на основе Si, возникают определенные проблемы. Во-первых, припой может переводить открытые поры в закрытые и создавать дефектные зоны (рис. 3), во-вторых, из-за неопределенности с заполнением пор трудно регулировать толщину паяного слоя, в-третьих, в порах остается достаточно большое количество непрореагировавшего Si, который может негативно сказаться на прочностных характеристиках изделия в процессе его высокотемпературной эксплуатации.

Решение данной проблемы было предложено в патенте [33], в котором на первом этапе паяемые поверхности C_f/SiC -композита (в том числе и поверхности пор) обрабатываются расплавом Si или кремнийсодержащего сплава, после остывания проводится механическая обработка и далее полученные поверхности покрываются слоем SiC, наносимым, например, методом CVD, для защиты УВ и капсулирования Si в порах. Теперь паяемые поверхности состоят из чистого SiC и для их соединения могут применяться неактивные по отношению к SiC припои.

По очень близкой технологии, названной авторами RM-wrap (RM — тугоплавкие металлы Mo, Ta, Nb и др. в матрице из Si), осуществлялась пайка элементов из C_f/SiC -композитов [34]. Высокотемпературный и коррозионно-стойкий соединительный интерслой $MoSi_2/Si$ с низким ТКЛР ($3,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) образовывался in situ по реак-

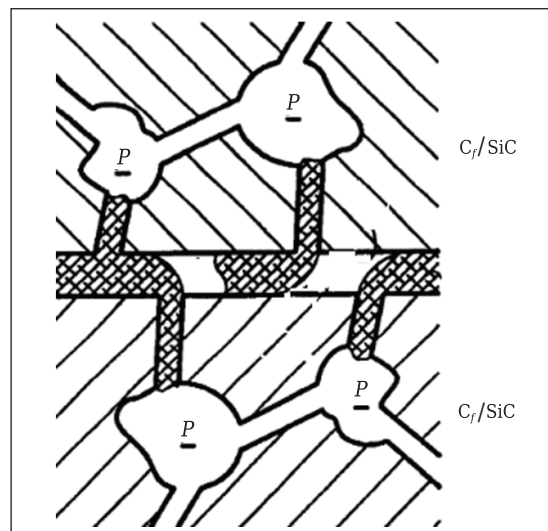


Рис. 3. Схема заполнения поровых каналов P припоём [33]

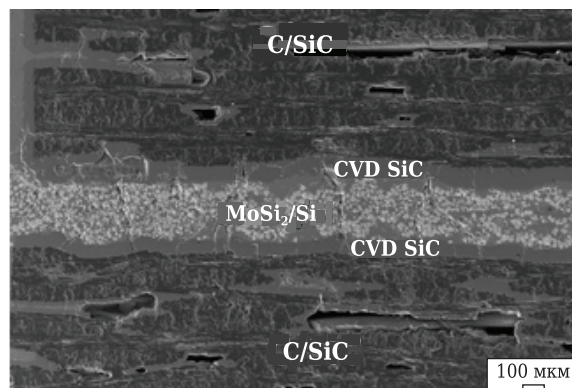


Рис. 4. Mo-wrap соединение деталей из C_f/SiC [34]

ции Si и Mo при 1450 °C в потоке Ar. Для закрытия пор и защиты УВ от расплава Si паяемые поверхности покрывали защитным SiC-покрытием методом CVD (рис. 4).

Пайка керамическими припоями

Соединение C_f/SiC -композитов стеклокерамикой имеет ряд весьма существенных достоинств, таких как герметичность, возможность самозалечивания микротрещин вязким потоком остаточной стекловидной фазы при средневисоких температурах, настраиваемый коэффициент теплового расширения, стабильность теплофизических и прочностных свойств при температурах >1000 °C, возможность избежать использования контактного давления при пайке и проведения процесса соединения в окислительной среде (на воздухе), что позволяет избежать применения дорогостоящего оборудования.

В работе [35] элементы из C_f/SiC соединяли стеклокерамическим материалом на основе боросиликатного стекла ($70,4 SiO_2 - 2,1 Al_2O_3 - 17,5 B_2O_3 - 10 BaO$) и Yb_2O_3

без давления. Порошки из стеклянной матрицы и Yb_2O_3 смешивали с этанолом и шликерным методом размещали между пластинами из КМК, далее спекали при 1200°C в течение 1 ч. В результате спекания в стеклокерамическом слое образовывался высокотемпературный $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в окружении стеклофазы с ТКЛР, равным $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что очень близко к ТКЛР КМК. Полученная система на основе $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ демонстрирует свойство самовосстановления при $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$, что очень важно для залечивания микротрещин в соединении при повторном высокотемпературном нагреве после охлаждения. Стеклокерамическое соединение демонстрирует очень высокую адгезию к КМК, образуя прочное соединение с пределом прочности при сдвиге $\sim 35 \text{ МПа}$.

Однако следует с осторожностью относиться к возможности непосредственного контакта УВ в КМК и связи на основе оксидных соединений. Это связано с тем, что при высокотемпературном использовании такого рода соединений относительно низкую устойчивость обнаруживают оксиды, особенно более легких металлов, вступающие при высоких температурах во взаимодействие с углеродом. При этом наблюдается восстановление оксидов углеродом с образованием карбидов, например у SiO_2 при 1200°C [36]. Поэтому при использовании оксидных связей желательно применение на C_f/SiC высокотемпературных химически инертных защитных покрытий, например SiC .

В работе [37] в качестве стеклокерамического соединения предложена градиентная структура на основе систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) и $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) с получением на поверхности C_f/C -композита с SiC -покрытием (CVD-метод, MTS-прекурсор) $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LMAS) граничного слоя, имеющего хорошую адгезию к SiC -покрытию и эффективно улучшающего распределение термических напряжений из-за разности ТКЛР между переходным слоем SiC и стеклокерамикой LAS и, как след-

ствие, повышающего прочность соединения. Комбинированный керамический соединяющий слой был получен двухэтапным методом: сначала спеканием слоистой структуры и далее горячим прессованием в вакууме при 1300°C в течение 30 мин (рис. 5).

Предел прочности при сдвиге данного соединения составляет $\sim 20 \text{ МПа}$, что на 30,7 % выше, чем у однослойной LAS-системы. Следует отметить, что предел прочности соединения при сдвиге для высокопористых композитов выше на 63,6 %, чем у малопористых, что объясняется упрочнением соединяющего слоя за счет заполнения поровой структуры соединяемых материалов стеклокерамикой, эффект типа «гвоздя».

Для КМК SiC_f/SiC , что очень близко по природе к КМК C_f/SiC с SiC -покрытием, применяли соединение на основе стеклокерамики системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [38]. Предел прочности при сдвиге данного соединения, предназначенного для обеспечения работоспособности конструкции в условиях высокой температуры и радиации, составил $\sim 50 \text{ МПа}$. Для аналогичного соединения со стеклокерамической связкой системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, сформированной при температуре пайки 1500°C , и имеющей ТКЛР $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, — 28 МПа [39]. В работе [40] данный припой успешно был применен и для соединения деталей из КМК C_f/SiC без покрытия.

РЕАКЦИОННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ

Другим прочным и надежным методом соединения изделий из C_f/SiC (или их полуфабрикатов УУКМ) является метод реакционного связывания, основанный на образовании карбидкремниевой связки через преобразование углеродсодержащей прослойки между деталями из УУКМ в связку на основе SiC с пропиткой ее и самого полуфабриката расплавом Si (технология по методу LSI) [41, 42] (рис. 6).

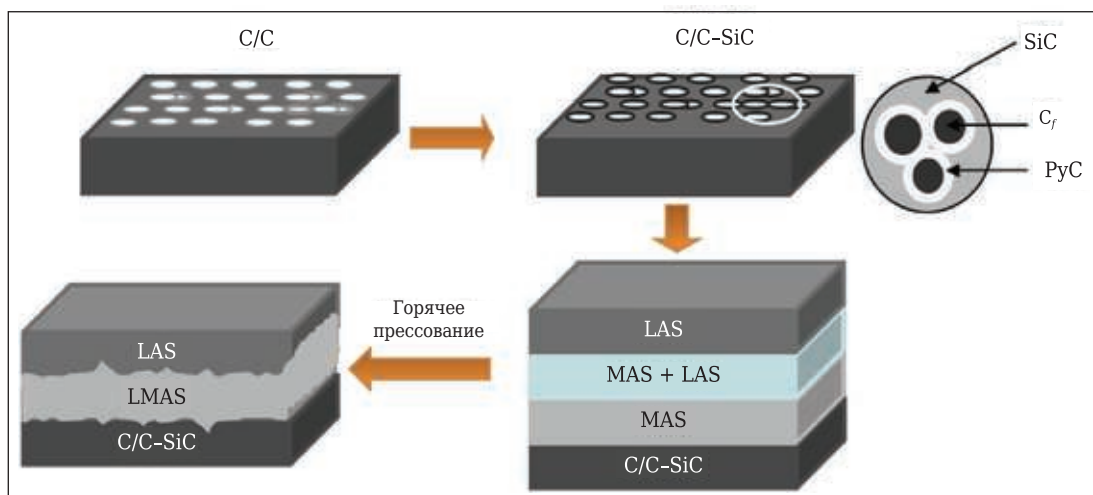


Рис. 5. Получение градиентного стеклокерамического соединения [37]

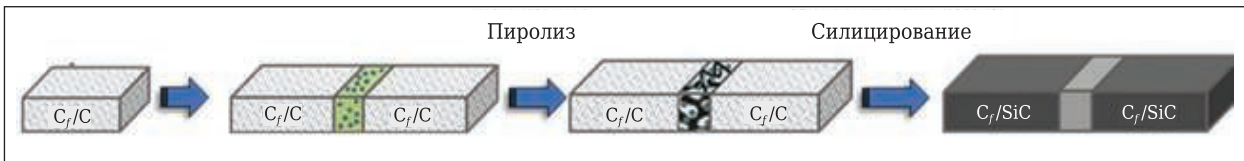


Рис. 6. Технологический процесс получения реакционной связки, совмещенного с получением конечного КМК [41]

Так, в работе [41] для получения монолитного вентилируемого тормозного диска, состоящего из двух частей C_f/SiC -композита, использовали метод реакционного связывания. Две углерод-углеродные заготовки, полученные после карбонизации углепластиковых полуфабрикатов, склеивали пастой, состоящей из порошка углерода и фенольной смолы. Склеенное изделие подвергали пропитке расплавом Si (технология LSI), при этом образовывался как конечный КМК, так и соединяющий карбидокремниевый слой, реакционно-связанный с материалом соединяемых частей тормозного диска.

Реакционное связывание уже готовых деталей из C_f/SiC возможно также через проведение химической реакции внутреннего силицирования в соединяющей прослойке при высоких температурах при взаимодействии расплава порошкообразного Si с углеродом, образовавшимся после пиролиза полимерных смол, а также порошковыми углеродными добавками, углеродными волокнами и остаточным C в C_f/SiC . Такая технология получила название ARCJoinT (affordable robust ceramic joining technology) [43]. Помимо порошков C и Si в состав пасты могут вводиться порошки SiC и аморфного бора [44]. Введение в состав предлагаемой композиции порошка аморфного бора в количестве 5–15 мас. % позволяет повысить скорость образования и выход фазы SiC при нагреве до 1500 °C в вакууме соединяемого изделия. Кроме того, бор образует твердые включения в карбидной фазе, что может увеличивать прочность соединения керамического материала. Стойкость соединения к термоциклированию возрастает по сравнению с соединениями, полученными с применением композиций, не содержащих бор. Предел прочности полученного соединения при сдвиге составил 21 МПа.

СОЕДИНЕНИЕ C_f/SiC -КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Альтернативный вариант твердо- и жидкофазным методам получения паяных соединений предложен в работах [45, 46]. В них рассмотрена возможность получения соединения между

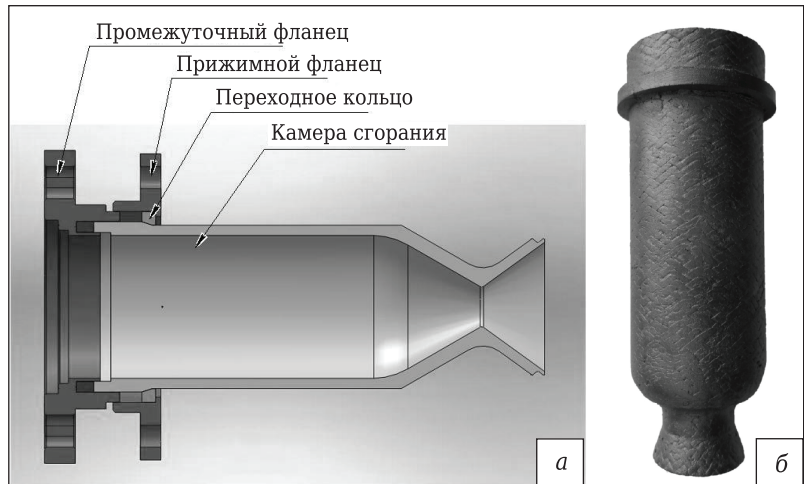


Рис. 7. Модельная КС с переходным кольцом из C_f/SiC : а — сборочный чертеж; б — внешний вид с переходным кольцом [46]

C_f/SiC с аналогичным и другими типами материалов путем химического газофазного осаждения SiC из метилсилана CH_3SiH_3 [47] в тонкий зазор между переходным кольцом и цилиндрической поверхностью КМК (рис. 7). Цилиндрическая оболочка камеры сгорания (КС) двигателя малой тяги, соединяемая с переходным кольцом, была получена методом CVI путем осаждения в объем пористой углеволокнистой заготовки SiC из газовой фазы метилсилана до плотности 1,7 г/см³, содержание SiC составило 30 % (см. рис. 7, б). Переходное кольцо сделано из аналогично КС материала.

Молекулы газообразного метилсилана проникают в область контакта соединяемых деталей, в которой происходит формирование узла стыка соединения за счет постепенного заполнения зазора высокопрочным керамическим осадком и образования соединяющего слоя. При этом метилсилан диффундирует и в поверхностные поры композитной КС и кольца, в которых в результате реакции термической диссоциации происходит осаждение SiC на поверхности пор, дополнительно уплотняя их. Таким образом, прочность данного соединения обеспечивается за счет механизма диффузионно-механического сцепления керамического осадка с КМК КС и кольца.

СКЛЕИВАНИЕ КМК С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Важное место при создании высокотемпературных неразъемных соединений занимают

разного 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, 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 фенолоформальдегидных или фульфурольных органических смол с различного типа модифицирующими добавками. В работе [48] для соединения C_f/SiC -композитов, полученных методом LSI, применяли фенольную смолу без добавок. После отверждения предел прочности при сдвиге данного клеевого соединения составил 11,4 МПа.

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 [49] для соединения C_f/SiC -композитов был предложен состав клея-компаунда на основе жидкого бакелита БЖ-3 и добавок в виде диспергированных УВ, порошков Si, 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 SiC — к углерод-карбидкремниевому материалу, в частности, это, 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 увеличе-

ния прочности клеевого соединения, обеспечивает повышенную термостойкость (температуру окислительной термодеструкции). Использование же в составе клея таких компонентов, как SiC 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 3–4 МПа, а теплостойкость — до 2470 °C.

В других работах [50, 51] соединение C_f/SiC -композитов, полученных по комбинированной технологии LSI, склеивали боромодифицированной фенольной смолой с добавлением порошковых добавок B_4C размером 3–5 мкм и SiO_2 размером 10–30 нм, что способствовало уплотнению промежуточного слоя, сцеплению на границах раздела и термостойкости соединений. Клеевое соединение отверждали и далее карбонизировали в электровакуумной печи при 1200 °C в течение 30 мин. При этих температурах в клеевой интерфазе происходили химические изменения, и она в итоге представляла собой сложные соединения на основе B_4C , SiO_2 , стекловидного графита, аморфного B_2O_3 и боросиликатного стекла. При росте температуры карбонизации до 1400 °C в клеевой зоне протекают другие химические реакции с образованием фазы SiC, что способствует повышению термостойкости клеевого соединения, но при этом снижается (почти в 2 раза) его предел прочности при сдвиге.

Данная клеевая композиция была также успешно использована при соединении образцов из C_f/C и C_f/SiC [52]. Максимальная остаточная прочность соединений составила 91,9 % после термообработки при 1200 °C в течение 30 мин в вакууме, что свидетельствует о хорошей термостойкости соединений.

В работе [53] представлены высокотемпературные клеи ФТК-ВК-6, ФТК-СВК на основе фенолоформальдегидной смолы с высоким выходом коксового остатка (~52 %), отвердителя с карбидообразующими наполнителями. Эти клеи могут применяться для соединения керамоматричных и углеродных материалов при высоких температурах (до 1200–1500 °C) в окислительной атмосфере. При этом предел прочности при сдвиге составляет 4,0–4,4 МПа. Однако следует отметить, что клеи ФТК-ВК-6, ФТК-СВК отверждаются при 110–120 °C, что ограничивает их применение в крупногабаритных конструкциях.

Поэтому для этих случаев применяют клеи холодного отверждения, которые отверждаются при комнатной температуре, но при этом обеспечивают высокотемпературное соединение для интервала температур 1000–1200 °C. В ра-

ботах [54] для склеивания керамоматричных и углеродных материалов предложены высокотемпературные клеи холодного отверждения ЖТК-14 и ЖТК-14-1, отверждаемые при 20 °С, с пределом прочности при сдвиге при комнатной температуре не менее 5,0 МПа, при 1200 °С — не менее 2,0 МПа.

В работе [55] предложена клеевая композиция холодного отверждения на основе фурфурольного раствора титанкремнийсодержащей фенолоформальдегидной 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 °С на воздухе и до 1800 °С в защитной среде.

Компанией НПК «СТЭП» разработан высокотемпературный трехкомпонентный клей СТЭП-ТК2 на основе эпоксидного связующего с модифицирующими теплостойкими порошковыми добавками, работающий при температуре до 1000 °С (окислительная среда) и до 2000 °С (инертная среда) и предназначенный в том числе и для соединения КМ с керамической матрицей [56]. При воздействии 400–600 °С в клее происходит необратимый структурный переход с образованием прочного углеродного остатка, при дальнейшем нагреве до 1000 °С происходит формирование керамической термостойкой фазы, выполняющей функцию клея. Клей СТЭП-ТК2 не хрупкий и обладает стойкостью к вибрационным нагрузкам и температурным перепадам, хорошо подходит для соединения разнородных материалов с различными значениями ТКЛР. Предел прочности при сдвиге составляет не менее 11 МПа при 20 °С.

Другим типом теплостойких органических клеев являются композиции на основе кремнийсодержащих полимеров, таких как поликарбосиланы, полисилазаны, полисилоксаны и др. Основное преимущество применения керамообразующих полимеров — возможность получения мелкодисперсного SiC при 850–1200 °С. Эта температура является относительно невысокой для карбидизации керамообразующих полимеров.

Исследование соединения C_f/SiC-композитов с SiC-покрытием и без него прекерамическим силиконовым полисилазаном (PSZ) с нанопорошками алюминия в качестве соединительных материалов проводили в работе [57]. При соединении C_f/SiC с SiC-покрытием после карбидизации при 1300 °С и двукратном цикле пропитка – отверждение – пиролиз максимальный предел прочности при сдвиге соединений составил

29,6 МПа. Соединительный материал в прослойке состоит в основном из аморфной керамики SiCN толщиной 2–3 мкм. При соединении C_f/SiC без покрытия после карбидизации при 1150 °С и аналогичной пропитке максимальный предел прочности соединений при сдвиге 22,5 МПа. Толщина соединяемой поверхности составляет около 30 мкм, включает кристаллиты SiC, Si₃N₄, AlN и Al₄C₃. При соединении C_f/SiC-композитов полисилазаном без добавок с трехкратным циклом пропитки в работе [58] был достигнут предел прочности при сдвиге 27,78 МПа при температуре карбидизации 1250 °С.

Многостадийная схема отверждения соединения C_f/SiC-композитов поликарбосиланом с добавкой наноразмерного порошка SiC (50 нм) приведена в работе [59]. Соединение получали по следующей технологии: получение суспензии (поликарбосилан/дивинилбензол)/порошок SiC (соотношение 3:1), нанесение на соединяемую поверхность, отверждение при 180 °С, пиролиз при 1200 °С, повторная пропитка поликарбосиланом, отверждение и пиролиз (всего проводилось 6 циклов инфильтрации и пиролиза). Предел прочности при изгибе соединяемых компонентов оставался стабильным до 1200 °С (50,8 МПа), но снижался до 30,5 МПа при 1500 °С, в то время как предел прочности при растяжении оставался довольно стабильным (20,5 МПа) до 1500 °С и снижался до 8,4 МПа при 1800 °С.

Клеевое соединение C_f/SiC-композитов на базе двух типов связующих было предложено в работе [60]. При этом отмечается, что чисто клеевое соединение обеспечивает только физическую связь, поэтому для упрочнения соединения и обеспечения дополнительно химической связи в клеевой слой вводили порошок Zr (1,25 мкм), который реагировал с УВ и коксом фенольной смолы с образованием ZrC. Кроме того, в работе рассмотрена возможность повышения сдвиговой прочности за счет комбинированного клеємеханического соединения. В ней проводили исследования влияния установки в отверстия стержневых элементов из углепластика, полученных по технологии PIP, перпендикулярно плоскости склеивания образцов из C_f/SiC, соединяемых двумя типами клеев — фенольной смолой с порошком Zr и поликарбосиланом. На соединяемые поверхности из уже окончательно полученных образцов из C_f/SiC по методу PIP наносили клеевую композицию из фенольной смолы с порошком Zr, образцы соединяли, в ранее подготовленные отверстия вводили штыри из углепластика, далее проводили отверждение и пиролиз соединения и в заключение несколько циклов инфильтрации и пиролиза зоны соединения поликарбосиланом. Предел прочности при сдвиге соединения C_f/SiC–C_f/SiC улучшен от 9,17 МПа без штифтов до 20,06 МПа с одним штифтом (диаметр штифта 2 мм).

Наиболее термостойкими из всех известных клеящих систем являются неорганические клеи; термостойкость некоторых из них достигает 3000 °С. К неорганическим высокотемпературным клеям относятся фосфатные, силикатные и керамические (клеи-фритты). Фосфатные клеи (цементы) получают на основе ортофосфорной кислоты или различных фосфатных связующих [61]. Наиболее подходящими цементами для склеивания углеродсодержащих керамических материалов являются некоторые алюмо-, силицидо- и цирконийфосфатные цементы, которые обладают достаточно высокой термостойкостью. Поскольку эти клеи являются хрупкими, то необходимо, чтобы ТКЛР склеиваемого КМК и клея были близки между собой. ТКЛР фосфатных клеев можно регулировать, используя в качестве наполнителей диоксид циркония в сочетании с металлическими порошками.

В работе [53] для склеивания углеродсодержащей керамики предложены высокотемпературные клеи КМ-41 и КМ-41М, разработанные в ОАО «Композит», работоспособные до 1200 °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 °С, но такие клеи уже при 600 °С дают значительную усадку.

Несмотря на высокие температуры эксплуатации для неорганических клеев характерен ряд существенных недостатков [53]:

- прочность клеевых соединений на их основе, как правило, значительно ниже прочности других клеевых соединений;
- неорганические клеи хуже совместимы с углеродсодержащими материалами, чем клеи на основе полимерных органических карбонизирующихся и карбидизирующихся связующих;
- при высоких температурах они могут взаимодействовать с углеродными компонентами материалов с образованием более легко-

плавких продуктов, что приводит к снижению температуры работоспособности клеевых соединений.

Кроме того, склеивание материалов, имеющих существенную разницу в ТКЛР по отношению друг к другу или клеевому слою, является существенной проблемой, которая на текущий момент полностью не решена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ использования методов пайки, реакционного и газофазного связывания и склеивания для получения высокотемпературных неразъемных соединений карбид-кремниевых КМК с углеродсодержащими материалами. Показано, что качество получаемых соединений требует учета большого количества факторов: физико-механических, теплофизических, химических свойств соединяемых материалов; типа припоя и клея; технологических режимов пайки и склеивания; характеристик поверхности перед соединением. Рассмотрены основные проблемы при соединении КМК с углеродсодержащими материалами, связанные с плохой смачиваемостью КМК расплавами металлов и клеевыми составами, существенным различием ТКЛР КМК, клеев и припоев, с образованием в соединяющем слое веществ с высокой твердостью и хрупкостью. Проведен анализ практического опыта применения методов пайки, реакционного и газофазного связывания и склеивания для соединения КМК типа C/SiC , полученных по технологиям CVI, PIP и LSI, с аналогичными или другими углеродсодержащими материалами. Показана перспективность нового газофазного метода получения соединений, альтернативного традиционным твердо- и жидкофазным методам. Рассмотрены наиболее типичные составы припоев и клеев, технологические режимы процессов пайки и склеивания. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и прочные высокотемпературные соединения деталей из КМК и различных углеродсодержащих материалов.

Библиографический список

1. Handbook of ceramic composites ; ed. by P. Narottam. — Bansal : Boston, Dordrecht, London : 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 // *Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 62–70.
- Гаршин, А. П.** Анализ современного состояния и перспектив коммерческого применения волокнисто-армированной карбидкремниевой керамики / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов // *Новые огнеупоры.* — 2012. — № 2. — С. 43–52.
3. **Mergia, K.** Joining of C/C and C/SiC composites to metals / K. Mergia // *Nanocomposites with unique*

properties and applications in medicine and industry ; ed. by Dr. John Cuppoletti. InTech, 2011. — P. 239–266.

4. **Zhang, K.** Joining of C/SiC ceramic matrix composites : a review / K. Zhang, L. Zhang, R. He // *Advances in Materials Science and Engineering.* — 2018. — Vol. 2018. — Article ID 6176054.

5. **Kulik, V. I.** Soldering methods for preparing permanent joints of ceramic composite materials with metals (Review article) / V. I. Kulik, A. S. Nilov, E. A. Bogachev, N. V. Larionov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 62, № 2. — P. 216–225.

Кулик, В. И. Методы пайки для получения неразъемных соединений керамических композиционных материалов с металлами (Обзорная статья) /

- В. И. Кулик, А.С. Нилов, Е. А. Богачев, Н. В. Ларионов // Новые огнеупоры. — 2021. — № 4. — С. 42–52.
6. **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 // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 148–161.
- Гаршин, А. П.** Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Матвеев, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 20–35.
7. **Morozumi, S.** Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals / S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi // *Journal of Materials Science.* — 1985. — Vol. 20, № 11. — P. 3976–3982.
8. **Fan, X. M.** Oxidation behavior of C/SiC-Ti₃SiC₂ at 800–1300 °C in air / X. M. Fan, X. W. Yin, Y. Z. Ma [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36. — P. 2427–2433.
9. **Dong, H. Y.** Joining of SiC ceramic-based materials with ternary carbide Ti₃SiC₂ / H. Y. Dong, S. J. Li, Y. Y. Teng, W. Ma // *Materials Science and Engineering: B.* — 2011. — Vol. 176, № 1. — P. 60–64.
10. **Fan, D.** Correlation between microstructure and mechanical properties of active brazed C_f/SiC composite joints using Ti–Zr–Be / D. Fan, J. Huang, X. Sun [et al.] // *Materials Science and Engineering: A.* — 2016. — Vol. 667. — P. 332–339.
11. **Wang, J.** Effects of bonding temperature on the microstructures and mechanical properties of the C/C–C_f/SiC composite joint prepared by in situ hot-press diffusion bonding using Ti–Si–C compound as interlayer / J. Wang, Y. Xiong, H. Li [et al.] // *Materials Research Express.* — 2019. — Vol. 6, № 11. — Article № 115620.
12. **Tokita, M.** Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications / M. Tokita // *Handbook of Advanced Ceramics.* — 2013. — Ch. 11.2.3. — P. 1149–1177.
13. **Rizzo, S.** Joining of C/SiC composites by spark plasma sintering technique / S. Rizzo, S. Grasso, M. Salvo [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34, № 4. — P. 903–913.
14. **Tatarko, P.** Flash joining of CVD-SiC coated C_f/SiC composites with a Ti interlayer / P. Tatarko, S. Grasso, T. G. Saunders [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2017. — Vol. 37. — P. 3841–3848.
15. **Zhao, X.** Improved shear strength of SiC-coated 3D C/SiC composite joints with a tailored Ti–Si–C interlayer / X. Zhao, L. Duan, Y. Wang // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2018. — Vol. 39, № 4. — P. 788–797.
16. **Tatarko, P.** Joining of CVD-SiC coated and uncoated fibre reinforced ceramic matrix composites with pre-sintered Ti₃SiC₂ MAX phase using Spark Plasma Sintering / P. Tatarko, V. Casalegno, C. Hu [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36. — P. 3957–3967.
17. **Zhao, X.** Fast-diffusion joining of SiC-coated three-dimensional C/SiC composites with a Mo–W–Mo interlayer by spark plasma sintering / X. Zhao, L. Duan, W. Liu, Y. Wang // *Ceram. Int.* — 2019. — Vol. 45, № 17. — Part B. — P. 23111–23118.
18. **Zhao, X.** Fast interdiffusion and Kirkendall effects of SiC-coated C/SiC composites joined by a Ti–Nb–Ti interlayer via spark plasma sintering / X. Zhao, L. Duan, Y. Wang // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2019. — Vol. 39, № 5. — P. 1757–1765.
19. **Zhao, X.** Shear strength enhancement of SiC-coated 3D C/SiC composite joints with a Ni–Ti–Nb multi-interlayer by interfacial microstructure tailoring / X. Zhao, L. Duan, W. Liu, Y. Wang // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2019. — Vol. 39, № 16. — P. 5473–5478.
20. **Fernie, J. A.** Joining of engineering ceramics / J. A. Fernie, R. A. L. Drew, K. M. Knowles // *International Materials Reviews.* — 2009. — Vol. 54, № 5. — P. 283–331.
21. **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.
22. **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.
23. **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, № 1/2. — P. 76–80.
24. **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 // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34, № 6. — P. 1481–1486.
25. **Li, W.-W.** Reactive brazing C_f/SiC to itself and to Mo using the NiPdPtAu–Cr filler alloy / W.-W. Li, B. Chen, H.-P. Xiong, W.-J. Zou // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2017. — Vol. 37, № 13. — P. 3849–3859.
26. **Chen, J.** In situ-strengthened C/SiC joint brazed with Cu-based active filler and its performance / J. Chen, S. Dong, X. Zhang // *International Journal of Applied Ceramic Technology.* — 2015. — Vol. 12, № s3. — P. E197–E207.
27. **Chen, B.** Joining of C_f/SiC composite with AuNi(Cu)–Cr brazing fillers and interfacial reactions / B. Chen, H.-P. Xiong, X. Wu, Y.-Y. Cheng // *Welding in the World.* — 2016. — Vol. 60, № 4. — P. 813–819.
28. **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.
29. **Patent WO 2011/113760 A1.** Method of joining parts made of SiC-based materials by non-reactive brazing with addition of a reinforcement, brazing compositions and joint and assembly that are obtained by such a method / V. Chaumat, J. Henne. Опыбл. 22.09.2011.
30. **Patent US 8678269-B2.** Method for assembling, joining parts made of SiC-based materials by non-reactive brazing, brazing compositions, and joint and assembly obtained by said method / V. Chaumat, J.-F. Henne, Miloud-Ali N. Опыбл. 25.03.2014.
31. **Patent US 7318547 B2.** Method for assembling parts made of materials based on SiC by non-reactive refractory brazing, brazing compositions, and joint and assembly obtained by said method / A. Gasse. Опыбл. 15.01.2008.
32. **Riccardi, B.** Joining of SiC based ceramics and composites with Si-16Ti and Si-18Cr eutectic alloys / B. Riccardi, C. A. Nannetti, J. Woltersdorf [et al.] // *International Journal of Materials and Product Technology.* — 2004. — Vol. 20. — P. 440–451.
33. **Patent US 2006/0006212.** Method of brazing composite materials parts sealed with a silicon-based composition / J. Thebault, C. Bouquet. Опыбл. 12.01.2006.

34. **Gianchandani, P. K.** Pressure-less joining of C/SiC and SiC/SiC by a MoSi₂/Si composite / P. K. Gianchandani, V. Casalegno, F. Smeacetto, M. Ferraris // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2017. — Vol. 14, № 3. — P. 305–312.
35. **Smeacetto, F.** Ytterbium disilicate-based glass-ceramic as joining material for ceramic matrix composites / F. Smeacetto, F. D'Isanto, V. Casalegno [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41. — P. 1099–1106.
36. **Bacos, M. P.** Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos // Journal de Physique IV. — 1993. — Vol. 3. — P. 1895–1903.
37. **Fu, Q.** A multi-interlayer LMAS joint of C/C–SiC composites and LAS glass ceramics / Q. Fu, F. Zhao, H. Li [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. — 2015. — Vol. 31. — P. 467–472.
38. **Ferraris, M.** Joining of machined SiC/SiC composites for thermonuclear fusion reactors / M. Ferraris, M. Salvo, V. Casalegno [et al.] // Journal of Nuclear Materials. — 2008. — Vol. 375. — P. 410–415.
39. **Katoh, Y.** Microstructure and mechanical properties of low-activation glass-ceramic joining and coating for SiC/SiC composites / Y. Katoh, M. Kotani, A. Kohyama [et al.] // Journal of Nuclear Materials. — 2000. — Vol. 283. — P. 1262–1266.
40. **Salvo, M.** Advanced manufacturing routes for metal/composite components for aerospace / M. Salvo // ECCM16 – 16TH European conference on composite materials, Seville, Spain, 22–26 June 2014. — Conference Paper, 2014. — 6 p.
41. **Krenkel, W.** Carbon fiber reinforced CMC for high-performance structures / W. Krenkel // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2004. — Vol. 1, № 2. — P. 188–200.
42. **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.
43. **Singh, M.** Affordable, robust ceramic joining technology (ARCJoinT) for high temperature applications. In Proceedings of Joining of Advanced and Specialty Materials / M. Singh // ASM International, Materials Park, OH, 1998. — P. 1–5.
44. **Пат. 2604530 Российская Федерация.** Композиция для соединения керамических композиционных материалов на основе карбида кремния / Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Солнцев С. С., Ваганнова М. Л., Сорокин О. Ю. — № 2015145235/03 ; заявл. 21.10.15 ; опубл. 10.12.16, Бюл. № 34.
45. **Пат. 2415822 Российская Федерация.** Способ неразъемного соединения деталей / Богачев Е. А., Лахин А. В., Тимофеев А. Н., Удинцев П. Г., Чунаев В. Ю. — № 2008140680/03 ; заявл. 15.10.08 ; опубл. 10.04.2011, Бюл. № 10.
46. **Разина, А. С.** Выбор состава металлореактора для камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги / А. С. Разина, Н. П. Асташева // Информационно-технологический вестник. — 2018. — № 2 (16). — С. 149–155.
47. **Bogachev, E. A.** MMS Technology: first results and prospects / E. A. Bogachev, A. V. Lahin, A. N. Timofeev // Ceramic Transactions. — 2014. — Vol. 248. — P. 243–253.
48. **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.
49. **Пат. 2473582 Российская Федерация.** Клей-композит / Сыздыков Е. К., Жаворонков А. В., Логинов А. И., Никитин В. В., Удинцев П. Г., Чунаев В. Ю., Воробьев А. С., Руденко Д. А. — № 2011145927/05 ; заявл. 11.11.11 ; опубл.: 27.01.2013, Бюл. № 3.
50. **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.
51. **Chen, X.** Joining of C/C–SiC using boron-modified phenolic resin with SiO₂ and B₄C additives / X. Chen, S. Li, Zh. Chen // Materials at High Temperatures. — 2011. — Vol. 28, № 1. — P. 28–32.
52. **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, № 11. — P. 3042–3049.
53. **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.
54. **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. — Москва, ВИАМ, 27 апреля 2016 года, 2016. — 13 с.
55. **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.
56. Клей СТЭП-ТК2 [Электронный ресурс] <https://npkstep.ru/wp-content/uploads/2016/07/STEP-TK2-NEW.pdf>. Дата обращения. 20.12.2020.
57. **Liu, H.-L.** Technique of joining of C_f/SiC composite via preceramic silicone polysilazane and joining properties / H.-L. Liu, C.-Y. Tian, M.-Z. Wu // Chinese Journal of Nonferrous Metals. — 2008. — Vol. 18, № 2. — P. 278–281.
58. **Liu, H.** Joining of C_f/SiC ceramic matrix composite using SiC–Si₃N₄ preceramic polymer / H. Liu, S. Li, Z. Chen // Materials Science Forum. — 2005. — Vol. 475. — P. 1267–1270.
59. **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.
60. **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.
61. **Петрова, А. П.** Термостойкие клеи / А. П. Петрова. — М. : Химия, 1977. — 152 с. ■

Получено 15.09.21
© [В. И. Кулик], А. С. Нилов,
Е. А. Богачев, 2022 г.