

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»
(МГТУ им. Н.Э.Баумана)

На правах рукописи



Тимофеев Павел Анатольевич

ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ
КАРБИДОВ, НИТРИДОВ И БОРИДОВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА
ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Специальность 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные
материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор Резник С.В.

Москва 2017

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Обзор литературы.....	11
1.1. Достоинства и недостатки различных высокотемпературных материалов.	11
1.2. Способы формирования стойких к окислению керамических матриц композиционных материалов.....	20
1.3. Формирование керамических матриц в порах углеродных преформ методом пиролиза полимерных прекурсоров.	25
1.4. Совмещение технологий создания керамических матриц КМ	28
1.5. Постановка задачи исследования на основе анализа литературных данных	31
2. Исходные материалы и методика эксперимента	33
2.1. Пористые углеродные преформы	33
2.2. Метод эталонной контактной порометрии	33
2.3. Методика определения поверхностного натяжения полимера методом отрыва кольца	35
2.4. Термогравиметрический анализ	35
2.5. Приготовление металлографических шлифов	36
2.6. Оптическая микроскопия	36
2.7. Сканирующая электронная микроскопия	36
2.8. Методики определения физико-механических свойств материалов	37
2.9. Методика определения стойкости материалов к высокотемпературной струе воздушной плазмы	37

2.10. Газодинамические испытания, имитирующие работу газотурбинного двигателя	37
3. Термодинамический анализ равновесного состояния системы Si-B-C-N-H	39
3.1. Методика проведения термодинамических расчетов.....	39
3.2. Термодинамический анализ вероятного взаимодействия компонентов в системе Si-B-C-N-H.....	42
Выводы к третьей главе	53
4. Экспериментальное определение технологических параметров процесса пропитка-полимеризация-пиролиз.....	55
4.1. Теоретическая оценка глубины проникновения прекурсора в поры армирующего каркаса	57
4.2 Теоретический прогноз изменения пористой структуры по циклам пропитки.....	60
4.3. Проектирование экспериментальной лабораторной установки для процессов создания керамической матрицы путем пиролиза полимерного прекурсора.....	65
4.4. Создание экспериментальной лабораторной установки для процессов формирования керамической матрицы путем пиролиза полимерного прекурсора.....	68
4.5. Определение диапазона технологических параметров проведения процесса «пропитка-полимеризация-пиролиз».....	71
4.6. Оценка требуемого количества циклов РІР и ее экспериментальная верификация.....	82
4.7. Изготовление образцов УККМ комбинированным жидкофазно-газофазным методом	94
Выводы к четвертой главе.....	96

5. Определение свойств УККМ, матрица которых сформирована методом пиролиза полимерных прекурсоров	97
5.1. Сравнительное исследование физико-механических характеристик материалов при нормальных условиях, полученных РІР и СVІ методами.....	97
5.2. Определение физико-механических характеристик УККМ после термоциклических испытаний	98
5.3. Определение стойкости УККМ при стендовых испытаниях, имитирующих работу изделия Т99М1-007 на предприятии ФГУП НПЦ Газотурбиностроения «Салют».....	100
5.4. Стойкость УККМ к окислению в потоке воздушной плазмы, имитирующих условия работы передней кромки крыла планирующего спускаемого аппарата.....	101
Выводы к пятой главе	109
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	111
Список использованной литературы.....	113
Приложение А.....	123
Приложение Б	124
Приложение В.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Для осуществления проектов перспективных конструкций аэрокосмической техники, необходимо создание новых композиционных материалов (КМ), способных надежно работать при многократном и длительном использовании в условиях высоких температур, агрессивных сред, эрозионных потоков.

К числу таких КМ относятся углерод-керамические композиционные материалы (УККМ) [1-5]. В конце прошлого века в различных странах были разработаны технологии получения керамических матриц различного состава (SiC , TaC , TiC , NbC и др.), армированные углеродными волокнами [3, 6]. Варьируя химическим составом керамической матрицы, УККМ могут обеспечить тактико-технические характеристики конструкции практически для любых условий эксплуатации в широком диапазоне температур для различных газовых сред. Широко распространенной, изученной и отработанной годами технологией получения УККМ является технология формирования керамической матрицы методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Infiltration – CVI). Данный метод позволяет формировать керамику наиболее высокого качества. Однако, способ характеризуется большой продолжительностью, низким коэффициентом использования сырья, соответственно, высокой стоимостью. Не менее распространенным методом формирования матрицы является пропитка заготовки расплавом, например, кремния. Такой подход является наиболее быстрым и экономически эффективным. Однако, в силу применения высоких температур и происходящих при этом реакционных взаимодействиях между волокнами преформы [7] и формируемой матрицей, прочностные свойства УККМ довольно сильно снижаются. При этом, не весь кремний расплава реагирует с углеродом преформы. В конечном материале присутствует не менее 5% свободного кремния [8, 9], что снижает и механические и теплофизические свойства УККМ.

Перечисленные недостатки известных технологий требуют разработок новых методов доставки матричного материала в поры армирующего каркаса. В настоящее время в мире интенсивно разрабатываются технологии формирования керамических матриц композитов, основанные на применении предкерамических полимеров. Метод получил название PIP – Polymer Infiltration and Pyrolysis, что можно перевести как пропитка полимером и пиролиз предкерамического полимера.

Метод производителен и не требует сложного оборудования. Многие ведущие лаборатории известных зарубежных исследовательских организаций активно работают в этом направлении, о чем свидетельствует рост публикаций по данному направлению. Наибольшие успехи в разработке предкерамических полимеров и PIP технологии сегодня имеются в Германии, Франции, Китае. Активно разрабатывается данный способ в США, Японии, Корее и Индии.

Наиболее изученным и широко применяемым УККМ является материал с матрицей карбида кремния. Добавление к молекулам кремния и углерода азота приводит к образованию Si_3N_4 или сложного соединения $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ [10]. А введение бора в систему Si-C-N [11] позволит создать уникальную, с точки зрения окислительной стойкости, керамическую матрицу с необходимым для тех или иных условий эксплуатации набором соединений. Более того, наличие борсодержащих соединений в матрице обеспечивает надежную эксплуатацию изделий в интервале температур от 1373 К до 1773 К, так как при этих температурах бор повышая вязкость оксидной пленки SiO_2 и не позволяя кислороду проникать сквозь нее внутрь материала, сохраняет тем самым углеродный армирующий каркас, а, соответственно, и высокие механические свойства композита. Таким образом, исследования в области разработки и внедрения керамоматричных КМ, полученных с применением PIP способа, позволяющие существенно расширить диапазон керамических матриц по химическому составу и, соответственно, их область применения за счет снижения времени изготовления и стоимости, относятся к актуальным и приоритетным.

Работы в области керамоматричных композиционных материалов входят в перечень первоочередных задач современного материаловедения для ракетно-космической и авиационной отраслей [12, 13]. Тема диссертации отвечала планам работ по реализации задач в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по приоритетному направлению «Транспортные и космические системы» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0099 Министерством образования и науки Российской Федерации. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0008.

С учетом вышесказанного сформулирована цель и частные задачи настоящей работы:

Цель работы: Создание технологии получения УККМ на основе карбидов, нитридов и боридов кремния методом пиролиза полимерных прекурсоров с кремниевыми, углеродными или азотными элементами для использования в изделиях аэрокосмической техники.

Задачи, решаемые в данной работе:

1. проведение термодинамического анализа взаимодействия компонентов в системе Si–B–C–N для определения условий нежелательного образования свободных кремния и углерода, которые негативно влияют на механические свойства и окислительную стойкость УККМ;
2. выбор состава кремнийорганического прекурсора - полисилазана, для синтеза SiC, Si₃N₄, SiB₄, SiB₆ в процессе формирования керамической матрицы;
3. разработка и изготовление экспериментальной лабораторной установки, позволяющей совмещать пропитку, отверждение и пиролиз полимера для формирования матрицы требуемого состава;
4. исследование закономерностей влияния технологических параметров (температура, давление) на кинетику формирования матрицы с минимальной пористостью;

5. исследование структуры, физико-механических свойств и стойкости к окислению при высоких температурах полученных композиционных материалов;

6. Разработка комплекта технической документации получения УККМ на основе системы Si-B-C-N для изделий аэрокосмической техники

Научная новизна:

1. На основе термодинамического анализа взаимодействия исходных компонентов системы Si-B-C-N-N определены условия существования областей с наименьшими концентрациями свободного углерода и кремния в матрице, которые негативно влияют на механические свойства и окислительную стойкость УККМ.

2. Установлено определяющее влияние давления в реакционной зоне на стадии отверждения полимера на плотность керамической матрицы, что обусловлено формированием пониженной молекулярной массы полимера в условиях вакуума.

Практическая значимость:

1. Разработаны технические требования к полимерным прекурсорам для формирования керамической матрицы карбидов, нитридов и боридов кремния, на основании которых совместно с АО «ГНИИХТЭОС» был синтезирован полисилазан, модифицированный бором (патент RU 2546664 оп. 10.04.2015.)

2. Разработана и изготовлена экспериментальная лабораторная установка для формирования керамической матрицы, позволяющая совместно осуществлять операции пропитку, полимеризацию и пиролиз полимера в рамках одного цикла PIP.

3. На основе выявленных закономерностей влияния технологических параметров процесса PIP на плотность и фазовый состав матрицы определены оптимальные условия формирования высокоплотного УККМ с минимальной пористостью при сокращении времени изготовления с 800 до 400 часов. Способ запатентован. (патент RU 2603330 оп. 27.11.2016).

4. На основании сравнительных лабораторных и стендовых испытаний, рекомендованы для использования в качестве внешней теплозащиты многоразовых спускаемых аппаратов, а также элементов сверхзвуковых газотурбинных двигателей композиционные материалы, полученные методом CVI+PIP, как обладающие высокими физико-механическими характеристиками и стойкостью к термоциклированию при температурах до 1500 К .

5. Разработан и принят в ОАО «Композит» технологический процесс № 932.01200.05380 «Технологический процесс изготовления УККМ с керамической матрицей SiBCN» (Приложение А)

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных, использованием современных методов исследования, включающих вычислительные эксперименты с применением программного комплекса Flow-Simulation, TERRA, и физическими экспериментами, выполненными в ИПМех РАН, ОАО «Композит».

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на: IV-VI Международных конференциях «Функциональные материалы и высокочистые вещества», г. Суздаль, 2012 г., 2014 г., 2016 г. 12 Международном научном симпозиуме «Передовые технические системы и технологии» (ПТСТ-2016), г. Севастополь, 2016 г., Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», г. Обнинск, 2016 г.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 6 статей, из которых 3 в изданиях, входящих в список, рекомендованный ВАК, получены 2 патента.

На защиту выносятся:

1. Установленные закономерности осаждения керамической матрицы в пористые углеродные заготовки.

2. Сочетание методов пропитки полимера с последующим пиролизом (PIP) и газофазного метода (CVI) при создании керамической матрицы УККМ.
3. Результаты испытаний УККМ в окислительных средах

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 85 наименований. Общий объем работы составляет 126 страниц, включает 59 рисунков, 21 таблицу и 3 приложения.

Первая глава носит обзорно-аналитический характер. В ней представлена информация о способах получения и характеристиках УККМ, областях их применения, выделены проблемы, препятствующие совершенствованию материалов и технологий.

Во второй главе приведены данные о исходных материалах и методах исследования, использованных в работе.

Третья глава посвящена термодинамическому анализу системы Si-B-C-N, прогнозированию получения возможных соединений данной системы при варьировании соотношения элементов и параметров (P, T) температурной обработки

Четвертая глава включает информацию о моделировании динамики процессов получения матричного материала. Представлена постановка и результаты моделирования температурных полей в термохимическом реакторе, на основе которых изготовлена экспериментальная лабораторная установка. Приводятся результаты теоретического прогноза изменения пористой структуры по мере насыщения образцов, описывается серия экспериментов по определению технологических параметров процесса насыщения УККМ керамической матрицей. Приведены результаты определения динамики изменения плотности и пористости матрицы.

В пятой главе приведены данные об испытаниях образцов полученного КМ, его физико-механические характеристики и показатели стойкости к окислительным высокотемпературным средам.

1. Обзор литературы

1.1. Достоинства и недостатки различных высокотемпературных материалов.

Совершенствование и создание новой техники, работающей в условиях высоких температур, агрессивных сред, эрозионных потоков, невозможно без создания новых материалов и технологий их производства. Ранее, до 70-80-х годов прошлого века основные усилия были направлены на создание бездефектных материалов с плотностью близкой к теоретической – графитов и высокотемпературной керамики. Однако эти материалы имеют низкую стойкость к термоударам и термоциклическим нагрузкам из-за невозможности предотвратить развитие трещин, которые зарождаются в материале в процессе эксплуатации.

До настоящего времени, основными материалами высокотемпературных узлов жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) являются жаропрочные сплавы. Продукты сгорания компонентов топлив (кислород-водород, кислород-керосин и т.п.) перспективных экологически чистых ЖРД имеют высокий окислительный потенциал и температуру, что ограничивает применение металлов таких конструкциях, особенно при наличии мест пайки и сварки. Существующий уровень рабочих температур уже недостаточен для перспективных конструкций камер сгорания ЖРД малой тяги (КС ЖРД МТ) (около 1800-2100 К), стоек и проставок газотурбинных реактивных двигателей (1500-1800 К) и пр. Лишь несколько классов материалов способны обеспечить работоспособность (сотни секунд) при температурах 2100 К и выше или длительную (сотни часов) при температурах около 1700 К.

Тугоплавкие металлы и их сплавы имеют высокую температуру плавления и подходят для создания некоторых элементов конструкций в ракетно-космической технике

Однако основными факторами, которые свели к минимуму применение тугоплавких металлов в конструкциях ракет и космических аппаратов, являются

их высокая плотность и стоимость. Даже в тех случаях, когда масса изделия не является критичной (например, когда речь идет о десятках или сотнях граммов), изделия из тугоплавких металлов должны подвергаться механической обработке, что снижает коэффициент использования материала (КИМ), а при окислении могут заметно изменяться как физико-механические, так и теплофизические свойства материала. Зачастую из-за сложной геометрии изделий и необходимости существенной механической обработки, величина КИМ составляет всего 5-10%. Несмотря на высокую стоимость, в некоторых зарубежных ЖРД в качестве материала КС и сопла используют сплавы на основе ниобия (двигатели TR-308, TR-312-100MN (Northrop Grumman, США), LEROS 1R, LEROS1C (American Pacific Corporation, США)), платины (двигатели S400 – 12, S400 – 15 (EADS Astrium, Европа)), иридия (двигатели R-4D, R-4D-15 (HiPAT) (Aerojet, США)) с защитными покрытиями. В тоже время важным фактором, ограничивающим развитие областей применения тугоплавких металлов, является высокий коэффициент температурного линейного расширения (КТЛР). Совместимость элементов конструкции является одной из важнейших задач при конструировании деталей и узлов, работающих при повышенных температурах, так как стыковка деталей с различными КТЛР может привести к образованию таких дефектов как зазоры, трещины, искривление геометрии тонкостенных деталей.

Ещё одним классом высокотемпературных материалов являются интерметаллиды. Интерметаллиды – химические соединения двух или более металлов. Например, соединение вольфрама с кремнием позволяет получить интерметаллид с температурой плавления порядка 3000-3300 К. Однако, жаропрочные интерметаллиды являются чрезвычайно хрупкими соединениями, не способными выдерживать температурные ударные нагрузки. Если проблемы с хрупкостью можно решить путем повышения пластичности [14-16], то низкий КИМ характерен и для этих материалов. Соответственно, присутствуют все те же проблемы стоимости и трудоемкости изготовления изделий, что и при изготовлении деталей из тугоплавких металлов.

Особое место занимает такой класс материалов, как композиционные. Композиционные материалы – многофазные анизотропные материалы регулярной структуры с четко выраженной границей раздела фаз [17]. Другими словами, композиционный материал образуют два компонента – наполнитель и матрица. Наполнителем могут являться жгуты, нити, волокна и результаты их текстильной переработки. По типу армирующего наполнителя КМ можно разделить на две большие группы – дискретно-армированные и армированные длинными волокнами.

КМ, армированные короткими волокнами, проще в изготовлении, а их свойства близки к изотропным. Изготовление КМ, армированных дискретными волокнами, заключается в приготовлении суспензии с замешанным рубленым (как правило, длина жгутов не превышает 10 мм) волокном, которая в дальнейшем претерпевает структурные превращения и становится матрицей КМ. Однако не смотря на простоту изготовления, такие КМ обладают более низкими механическими характеристиками, чем КМ, армированные длинными волокнами.

Исходным сырьем при производстве каркасов КМ с высокими физико-механическими свойствами является нить. Нити могут быть полимерные, углеродные, арамидные, кварцевые и пр. В данной работе рассматривались материалы, каркасы которых выполнены только на основе углеродных нитей. Промышленно выпускается широкий ассортимент углеродных волокон. При сборке преформы (каркаса для будущего композита) из нитей путем изменения плотности наполнения и углов укладки волокон, можно изменять свойства будущего КМ в широких диапазонах.

В случаях, когда необходимо изготавливать преформы простых форм в относительно короткие сроки, возможно применение *послойной выкладки* предварительно пропитанных смолой слоев ткани. После набора требуемой толщины, такой пакет в автоклавах при повышенном давлении и температуре переводится в состояние углепластика путем отверждения смолы-связующего. Некоторые эпоксидные и фенольные смолы при нагреве до высоких температур

(порядка 1273 К) дают довольно низкий коксовый остаток, высокую пористость преформ и при этом позволяют сохранять зафиксированную на этапе углепластика форму. При выкладке слоев имеется возможность влиять на будущие свойства композита путем варьирования углов укладки нитей основы и утка тканей, что позволяет усиливать конструкцию в выбранном (выбранных) направлениях. В некоторых случаях, когда требуется увеличить межслоевую прочность, собранный пакет дополнительно прошивают.

Ещё одним подходом к формированию углеродных заготовок является метод *контурного плетения*. Плетеные преформы представляют собой полуфабрикат в виде «мягкого рукава», ткани или многослойной оплетки на формообразующей оправке. Плетение позволяет изготавливать криволинейные поверхности сложных форм.

Плетеная структура характеризуется тем, что каждая из образовавших ее нитей расположена наклонно к оси изделия и переплетена с остальными нитями. Наклонное положение нити обусловлено характером сообщенных ей при формировании перемещений. Организуясь в структуру, каждый элемент нити участвует в двух видах движений:

1. постепенный отвод получаемого изделия из зоны формирования (либо перемещением этой зоны вдоль изделия);
 2. перемещение нитей оплетки, обеспечивающих их переплетение.
- Соотношение этих движений и определяет угол наклона нитей оплетки к оси изделия.

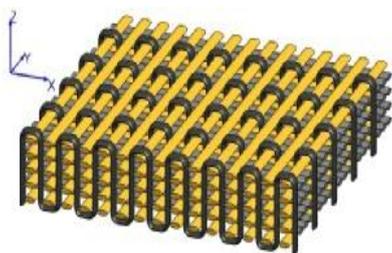
Помимо нитей оплетки плетеные изделия могут включать в себя нити основы, которые располагается вдоль оси изделия.

Использование плетеных преформ при производстве КМ делает возможным изготовление материалов разнообразных геометрических форм и размеров, и за одну операцию получать изделие с заданными параметрами (длина, ширина, толщина, объемное наполнение, угол армирования). Для этого способа изготовления КМ характерны сокращение цикла изготовления

сложнопрофильных деталей, снижение производственных расходов благодаря механизации процесса и уменьшению доли ручного труда, возможность применения в серийном производстве.

Таким образом, изменяя параметры плетения имеется возможность влияния на структуру заготовки - делать ее более или менее плотную, вводить осевую координату (для усиления свойств в продольном направлении), а также изменять углы укладки нитей в широком диапазоне, что напрямую влияет на механическую прочность конструкции. В зависимости от плотности укладки нитей и степени их натяжения, объемная доля волокна в будущем композите может варьироваться от 30 до 60%. Более плотная структура имеет более высокие механические свойства, однако обладает меньшей пористостью и введение связующего в поры такого каркаса в некоторых случаях оказывается затруднительным. Изготовление преформ таким методом также формирует заготовку «слой за слоем». При этом межслоевая прочность КМ, сформированных на основе плетеных каркасов, обеспечивается исключительно за счет матрицы. Для усиления межслоевых связей, в некоторых случаях вводят дополнительную стадию прошивки, которая позволяет получать КМ, дополнительно армированный перпендикулярно слоям.

Решение проблемы межслоевой прочности возможно путем применения *объемно-тканых заготовок* (рис. 1.1). Технология формирования объемно-тканых преформ позволяет создавать высокопрочные заготовки углепластиковых, углерод-углеродных и углерод-керамических материалов.



а



б

Рисунок 1.1 - преформы, получаемые по технологии ткачества, где а – схема

переплетения нитей, б – фотография возможной формы заготовки

Преформа представляет собой гибкий каркас (рисунок №), позволяющий, посредством собственных драпировочных свойств и заданной заранее геометрии, принимать различные пространственные формы. При формировании каркаса используются разные схемы укладки волокна, что, в свою очередь, сказывается на значении его объемной доли.

Данная технология открывает возможность минимизации механической обработки, позволяя изготавливать преформы, практически полностью повторяющие геометрию конечного изделия.

Данная технология имеет ограничения по варьированию углов укладки волокон и степени заполнения как при контурном плетении. Получаемые заготовки, в силу отсутствия понятия «слой», не склонны к расслоениям и прочим межслоевым дефектам, что делает их привлекательными для самолетостроения. [18, 19].

При всём многообразии технологий создания преформ, свойство КМ противостоять высоким температурам и окислительным потокам реализуется путем совместной работы матрицы и наполнителя.

Углеродные материалы устойчивы к окислению лишь до температур 750..850 К, поэтому защита углеродной преформы окислительностойкой матрицей – довольно сложная и важная задача.

КМ с керамическими матрицами находят все большее применение для работы при высоких температурах и агрессивных средах. Наиболее широко применяемым в мире УККМ является материал, армирующий каркас которого сформирован из углеродных волокон, а матрица состоит из карбида кремния. Применение такой матрицы обеспечивает работоспособность УККМ в интервале температур от 1700 до 2100 К [1, 20] в зависимости от метода ее получения и условий нагружения.

В настоящее время, например, для производства перспективных камер сгорания ЖРД МТ используются такие УККМ (C_f/SiC_m), с матрицей карбида

кремния. В то же время, для создания многих деталей перспективных газотурбинных двигателей рассматриваются КМ $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$, в которых из карбида кремния состоят и волокна и матрица [19, 21-25]. К сожалению, механические свойства волокон карбида кремния находятся на высоком уровне лишь до температур 1500 К [26]. Обусловлено это содержанием кислорода в керамических SiC волокнах (до 14 % масс.). Углеродные волокна без контакта с кислородом остаются работоспособными вплоть до 3300 К. В этой связи, работоспособность УККМ применительно к деталям и узлам газотурбинных двигателей с эксплуатационными температурами до 1700 К, работающими в условиях термоциклирования, может быть обеспечена высокоплотными УККМ, матрица которых, помимо карбида кремния, содержит азот и бор [20, 27]

Информация о применимости карбида кремния с добавками азота и бора разнится, так как по одним данным Si-B-C-N керамика стабильна до 2100-2500 К [27-29], а по другим – оптимальная температура эксплуатации такого соединения составляет 1500-1700 К [30, 31]. Материалы с покрытием, состоящим лишь из карбида кремния или нитрида бора не способны работать в диапазоне температур 1200-1600 К в окислительных средах. При этом введение азота в структуру карбида кремния снижает интервал работоспособности до 1600-1800 К [7]. В работе [32] стойкость композиции C/SiBCN в среде азота ограничивается температурой 1800 К. Большая часть упоминаний о рабочих температурах этого соединения сопровождается оговоркой об инертной среде. Применительно к окислительной стойкости, видимо, следует рассматривать диапазон 1400-1700 К [33].

Эксплуатационные температуры соединения Si-B-C-N зависят от соотношения компонентов. В таблице 1.1 [34] приведены максимальные температуры работы для различных соотношений компонентов соединения.

Таблица 1.1 –максимальные температуры работы для различных соотношений компонентов соединения в среде гелия.

Формула	Максимальная температура эксплуатации, К
$\text{Si}_{2.9}\text{B}_{1.0}\text{C}_{14.0}\text{N}_{2.9}$	2500
$\text{Si}_{5.3}\text{B}_{1.0}\text{C}_{19.0}\text{N}_{3.4}$	
$\text{Si}_{3.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{4.3}\text{N}_{2.0}$	~2300
$\text{Si}_{1.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{1.6}\text{N}_{2.4}$	~2050
$\text{Si}_{1.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{1.7}\text{N}_{2.3}$	~2000
$\text{Si}_{2.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{3.4}\text{N}_{2.3}$	~1900
$\text{Si}_{1.0}\text{B}_{1.0}\text{C}_{2.0}\text{N}_{2.8}$	>1700

В работе [34] представлены результаты термообработки керамики SiBCN в атмосфере аргона при 2000 К и в воздушной атмосфере при 1900 К. Каждый образец выдерживался при соответствующих температурах по 4 часа. Результаты такого опыта приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Сравнение результатов термообработки керамики SiBCN в окислительной и инертной атмосферах

№	Среда	Температура, К	Потеря массы, %
1	Аргон	2000	12
2	Воздух	1900	3

Проведенный анализ керамики показал потерю массы в 5% при выдержке 2 часа при температуре 2000 К в окислительной воздушной среде.

В [35] приводится диаграмма состояния Si-B-C в среде азота (рис.1.2) в зависимости от температуры и давления.

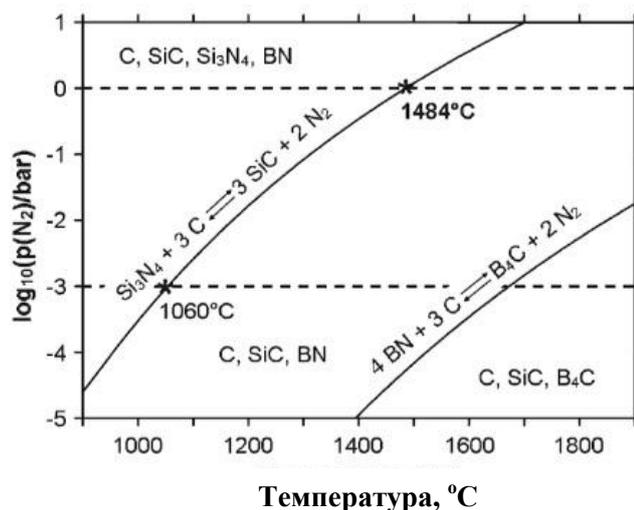


Рисунок 1.2 – Наличие твердых фаз в системе Si-B-C в среде азота.

Температура эксплуатации в высокой степени зависит от метода получения материала, условий теплового нагружения, энтальпии набегающего потока и прочих факторов.

Последние два десятилетия в США, Франции, Китае активно проводятся исследования по изучению работоспособности УККМ в окислительных средах при многоцикловых термомеханических нагрузках.

Согласованная работа КМ определяется способностью его компонентов воспринимать, перераспределять и взаимно выдерживать получаемую тепловую и механическую нагрузку. При тепловом нагружении КМ полученная тепловая энергия должна быть быстро рассеяна в объеме и передана от компонента к компоненту с минимальными сопутствующими термическими напряжениями на границе раздела. Приблизиться к этим требованиям позволяет высокая теплопроводность компонентов КМ и минимальная разница в коэффициентах линейных термических расширений (КЛТР) волокна и матрицы. К сожалению, даже незначительное различие в КЛТР приводит к образованию трещин и микродефектов матрицы или внешнего покрытия в процессе нагрева материала. Одно из преимуществ УККМ с матрицей на основе кремния состоит в эффекте самозалечивания [36, 37]. Благодаря данному эффекту длительная эксплуатация материала возможна благодаря появлению на поверхности материала оксидного покрытия – SiO_2 , которое заполняет микродефекты структуры и препятствует

атмосферному кислороду контактировать с армирующим углеродом, что позволяет сохранять физико-механические и теплофизические характеристики изделия на высоком уровне в широком диапазоне температур.

Ко всем перечисленным свойствам КМ стоит добавить, что имеется возможность, путем изменения схем армирования, доли наполнителя и полноты заполнения пор преформы, управлять конечными свойствами материала. В то же время, применение современных технологий формообразования позволяет увеличить коэффициент использования материала (КИМ) до 80-90%, минимизируя вклад механической обработки в технический процесс создания изделий.

К сожалению, несмотря на очевидные преимущества УККМ, их применение в авиационной и ракетной технике, металлургии и атомной промышленности ещё недостаточно велико. В основном, проблема заключается в высокой стоимости УККМ, обусловленная применением дорогостоящих сырья и технологий для получения высококачественных керамических матриц.

1.2. Способы формирования стойких к окислению керамических матриц композиционных материалов

Как было описано ранее, среди УККМ наиболее разработанными по технологии изготовления, исследованным характеристикам и применению являются материалы с карбидокремниевой матрицей или с комбинированной углерод-карбидокремниевой матрицей.

До недавнего времени детали и узлы из УККМ в РФ изготавливали по технологии, развитие которой привело в свое время к созданию УККМ марок Гравимол и Карбосил [38]. Этот материал состава C/(SiC-Si) применялся для изготовления кромок крыла и носка многоразового космического корабля «Буран». Такие композиты получали методом дождевания (пропиткой пористой углерод-углеродной заготовки расплавленным кремнием с последующим высокотемпературным отжигом при 2100 К, применение которого, в силу своей природы, приводит к высокой хрупкости материала, а также к значительному

(иногда более 10 % масс.) содержанию свободного кремния в композите, что резко ухудшает физико-механические свойства материала при высоких температурах.

Известны также различные модификации газо- и парофазного реакционно-диффузионного способа, когда газообразный монооксид кремния SiO или пары кремния при высокой (более 1900 К) температуре взаимодействуют с углеродной матрицей заготовки из углерод-углеродного композита [39]. Наряду с очевидными недостатками этой технологии вследствие ее высокотемпературности, она весьма чувствительна к условиям и атмосфере силицирования, что приводит к значительной нестабильности процесса и существенному разбросу свойств по объему крупногабаритных изделий. В тоже время известно, что парофазное силицирование плотных (до 1,5-1,6 г/см³) 2D-УУКМ-заготовок в АО «УНИИКМ» позволяет получать УККМ с частично карбидокремниевой матрицей, удовлетворительно работающий в условиях высокотемпературного воздушного потока [40, 41]. Процесс парофазного силицирования включает стадию взаимодействия УУКМ-заготовок с многокомпонентной кремнийсодержащей парогазовой средой при температурах 1950-2100 К. При определенных условиях это взаимодействие приводит к конденсации паров кремния на поверхности заготовки, капиллярному проникновению вглубь УУКМ с образованием в силицируемом изделии как реакционно-диффузионного карбида кремния, так и свободного остаточного кремния. Впервые такие работы были проведены в НИИГрафит [42].

Другой способ разрабатывает французская фирма SNECMA (группа SAFRAN) и ряд ее американских и японских партнеров и конкурентов (например, NASA Glenn Research Center, UbeIndustries Ltd.) – газофазный метод получения композитов с карбидокремниевой матрицей из хлорсодержащего кремнийорганического сырья (в основном из метилтрихлорсилана (МТС) CH₃SiCl₃) [43, 44]. Французские и американские разработки по созданию

крупногабаритных неохлаждаемых насадков указывают на широкое применение газофазных методов для создания матрицы УУКМ на основе SiC [1].

Создание многокомпонентной керамики, например, состоящей из элементов Si, B, C, N, газофазным методом крайне затруднительно и может быть сведено к сочетанию двух отдельно формируемых фаз – SiC + BN либо Si-C-N + BN. Газофазные подходы к созданию карбидокремниевой матрицы в России изучены и широко применяются, а получение нитрида бора из газовой фазы на данный момент отсутствует. Так, если в случае с карбидом кремния в качестве прекурсоров возможно использование как содержащих, так и не содержащих хлор или фтор соединений [45, 46], то в случае с нитридом бора, осаждение из газовой фазы ведется исключительно с применением агрессивных газов, таких как хлорид или фторид бора, аммиак [47, 48].

Кроме очевидной неэкологичности, особенностями МТС-технологии является ее относительная высокотемпературность (не менее 1250 К, но обычно выше 1473 К), многокомпонентность реакционной смеси, многофазность получаемого SiC-содержащего осадка (он обычно содержит свободные углерод и (или) кремний). В то же время уровень свойств композита C-SiC, полученного с использованием данной технологии, чрезвычайно высок (таблица 1.3). Отчасти это объясняется высоким качеством и уровнем свойств углеродного волокнистого наполнителя.

Таблица 1.3 – Свойства УККМ типа C-SiC структуры армирования 2D-композита на основе углеродного волокна и матрицы из карбида кремния [47]

Свойство	Единицы измерения	Температура, К		
		293	1273	1473
Объемное содержание волокон	%	45	45	45
Плотность	кг/м ³	2100	2100	2100
Пористость	%	10	10	10
Прочность при растяжении	МПа	350	350	330
Удлинение	%	0,9	0,9	-
Модуль Юнга	ГПа	90	100	100

Свойство	Единицы измерения	Температура, К		
		293	1273	1473
Прочность при изгибе	МПа	500	700	700
Прочность при сжатии параллельно волокнам перпендикулярно волокнам	МПа	580	600	700
		420	450	500
Температуропроводность: параллельно волокнам перпендикулярно волокнам	$10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	11	7	8
		5	2	2

Для преодоления технологического отставания в части создания УККМ с карбидокремниевой матрицей в России, начиная с конца 90-х годов прошлого века, последовательно разрабатываются научно-технические основы и технологическое обеспечение газофазного способа получения прочного композиционного материала с карбидокремниевой матрицей для термонагруженных изделий ракетно-космической техники [49-51]. Основная отличительная особенность способа заключается в том, что осаждение SiC в объем пористой заготовки происходит не из традиционной реакционной хлорсодержащей газовой смеси (CH_3SiCl_3 , H_2 , CH_4 или SiCl_4 , CH_4), а из однокомпонентной безхлорной газовой фазы, состоящей из монометилсилана (ММС) – CH_3SiH_3 , который при пиролизе разлагается на карбид кремния SiC и водород.

Данная технология, разработанная в ОАО «Композит» [52-56], имеет ряд преимуществ перед традиционной МТС-технологией, используемой фирмой SNECMA:

1. резкое - более, чем в 2 раза по сравнению с традиционной МТС-технологией - снижение энергоемкости длительных процессов насыщения ввиду низкой (не выше 1073 К) температуры процесса;
2. высокая экологичность, отсутствие вредных выбросов; снижение в связи с этим эксплуатационных издержек по сравнению с традиционной технологией,

требующей громоздких, экологически проблемных и дорогостоящих систем улавливания ядовитых хлорсодержащих газообразных выбросов;

3. возможность осваивать данную технологию на имеющихся в народном хозяйстве печах, в том числе крупногабаритных, изготовленных из обычной некоррозионностойкой стали;
4. отсутствие свободных углерода и кремния в карбидокремниевой матрице;
5. возможность использования стальной оснастки для организации насыщения;
6. возможность использования металлических переходных элементов крепления и соединения (законцовок) в насыщаемых изделиях;

ММС нетоксичен, устойчив на воздухе и в контакте с водой. В АО «ГНИИХТЭОС» организовано опытно-промышленное производство высококачественного ММС (не менее 99,2% CH_3SiH_3 при наличии реакционноспособных примесей не более 0,8%).

Создание матрицы таким методом имеет ограничение по толщине изделия. При насыщении толстостенных деталей наблюдается значительный градиент плотности по мере увеличения толщины. Так, оптимальные толщины для такого подхода лежат в диапазоне 2..8 мм. Не менее важным отрицательным фактором данной технологии CVI является ее стоимость и длительность технологического процесса. Стоимость продукции в данном случае складывается из существенного времени получения готовой продукции (более 600 часов), высокой стоимости сырья и низкого коэффициента его использования.

Газофазный способ формирования матрицы имеет большое количество преимуществ перед другими способами, однако такие параметры как время получения матрицы и ее стоимость, актуализируют проблему поиска альтернативных технологий формирования керамической матрицы КМ.

Одним из таких подходов является метод жидкофазной пропитки предкерамическим полимером с дальнейшим пиролизом (PIR или ППП), который активно изучается примерно с 2000 года. Ведущие исследователи работают в странах Германии, США, Франции, Японии и КНР. Значительный вклад в

развитие технологии внесли компании SOI Ceramics и Штутгартский университет имени Макса Планка. В России технологическими проблемами получения УККМ для ракетно-космической и авиационной техники занимаются такие предприятия как ОАО «Композит», ОАО «УНИИКМ», ОАО «ЦНИИСМ», ФГУП «НИИ Графит», ФГУП ВИАМ. Из них лишь ОАО «Композит» и ФГУП «ВИАМ» в сотрудничестве с АО «ГНИИХТЭОС» занимаются разработкой жидкофазной полимерной технологии пропитки [57]. Помимо стоимости и скорости получения готового изделия, преимущество данной технологии состоит еще и в том, что пропитка, основанная на капиллярном эффекте, позволяет заращивать поры размерами от 0,5 до 10 мкм. Также, на одном и том же оборудовании можно получать матричный материал различного состава, меняя лишь прекурсор. При этом получение керамики, включающей бор и азот, не требуют наличия агрессивных газов (хлора или фтора), как для газового осаждения. При этом наличие элементов матрицы обеспечивается их введением в структуру полимера на стадии его изготовления, что дает возможность получать матричную керамику сложного, многокомпонентного состава.

1.3. Формирование керамических матриц в порах углеродных преформ методом пиролиза полимерных прекурсоров.

Близким аналогом RIP технологии является получение матрицы углерод-углеродных КМ методом пропитки пеком с последующей карбонизацией. Введение керамической матрицы в преформу путем пиролиза полимера – многостадийный процесс, требующий многократных повторений операций пропитки и пиролиза. Для достижения 10% остаточной пористости RIP технологии необходимо от 6 до 13 циклов пропитки/пиролиза [57]. Такое количество циклов занимает порядка 200-250 часов работы.

Использование полимерных прекурсоров для получения керамической матрицы УККМ началось с середины 1970-х годов [58], формирование которой осуществляли путем термической изомеризации полидиметилсилана. Тогда же были описаны перспективы использования волокон и тканей из карбида кремния.

В зависимости от задач, применяют различные типа полимеров. Например, определённые силоксаны представляют большой интерес в качестве прекурсоров SiCO матриц [59, 60], а пергидридополисилазаны могут быть использованы для Si_3N_4 , $Si_xC_yN_z$ и $Si_xB_yC_zN_k$ матриц. Среди требований к прекурсoram для получения SiC матриц выделяют хорошую смачиваемость волокон, низкую вязкость для проникания в мелкие поры и высокий массовый выход керамики [61, 62]. Для того чтобы удерживать прекурсор в пределах пропитываемого изделия, а также выстроить правильную кристаллическую решетку матрицы во время пиролиза, производится предварительная сшивка полимера после процесса пропитки. В изделиях, где вопросы высокой теплопроводности и хорошей окислительной стойкости являются приоритетными, получаемая керамика должна быть предельно чистой, т.е. не включать в себя такие примеси, как C, Si или SiO_2 . Конечный полимерный продукт является маслообразной жидкостью, умеренно стабильной на воздухе и легко смешивающейся с углеводородными растворителями, способными понижать ее вязкость. Такой продукт твердеет при нагревании в инертной атмосфере в диапазоне температур 473-673 К, или же при 373 К при наличии катализаторов [60]. Затвердевшая масса в дальнейшем проходит стадию пиролиза при $T < 1273$ К в инертной атмосфере (например, азота или аргона) для получения аморфной керамики с массовым выходом до 90%. Пиролиз же при $T > 1673$ К в атмосфере азота позволяет получить кристаллическую структуру матричного материала [63, 64].

В качестве полимеров для формирования керамической матрицы композиционных материалов на основе соединений системы Si-B-C-N используются кремнийорганические полимеры – поликарбосиланы и полисилазаны. Использование поликарбосиланов и полисилазанов в технологии получения керамоматричных КМ позволяет получать керамику бинарного и более составов с равномерным на молекулярном уровне распределением элементов, с контролируемой структурой, и высоким качеством конечного материала.

Наиболее широко используются полимеры класса поликарбосиланов, содержащие в своей молекуле прообраз карбида кремния, формирующийся в керамику при пиролизе после удаления органической составляющей. Образующаяся керамика обладает равномерной наноразмерной (кристаллиты размером от 5 до 10 нм) высокопрочной структурой. Однако при температурах 1373 – 1573 К начинается рост кристаллитов, и при продолжительной работе изделие из такой керамики теряет прочность. Поэтому поликарбосилан в заготовках изделий длительного высокотемпературного применения требуется модифицировать.

В работе [65] исследовался процесс формирования карбидокремниевой матрицы с использованием поликарбосилана "ПКС-м-4" и полисилазана "ПС-11". Учитывая, что плотность углерод-карбидокремниевых КМ, получаемых химическим осаждением карбида кремния из газовой фазы на углеродный каркас составляет около 1800-1900 кг/м³, представляет интерес определение числа циклов «пропитка-пиролиз» для получения КМ с такой же плотностью методом пропитки полимерным прекурсором.

В работе представлены зависимости плотности углерод-керамического КМ с SiC матрицей, полученной методом PIP, от числа циклов пропитки. Показано, что применение поликарбосилана дает крайне низкую динамику набора плотности, а аппроксимация кривой приводит к плотности 1800 кг/м³ более чем за 20 циклов. С применением полисилазана можно достичь той же плотности всего за 8 циклов процесса PIP с одной промежуточной высокотемпературной обработкой.

Все рассмотренные методы формирования керамической матрицы КМ обладают преимуществами и недостатками. Совмещение нескольких технологий в процессе формирования матрицы дает возможность снизить влияние отрицательных факторов на конечный продукт с сохранением большинства его свойств.

1.4. Совмещение технологий создания керамических матриц КМ

Объединение CVI и LSI технологий способствует залечиванию из газовой фазы трещин матрицы, образующиеся при ее усадке в процессе остывания заготовки на этапе пропитки расплавом. Соединение методов PIP и CVI позволяет сократить время и стоимость конечного продукта благодаря скорости получения керамики методом PIP и сохранить основные физико-механические и теплофизические характеристики КМ благодаря методу CVI. Известны случаи сочетания сразу трех технологий. Так, например, в работе [26] матрица в КМ лопатки газотурбинного двигателя формировалась последовательно тремя методами: CVI, LSI, PIP. Жидкофазный PIP метод применялся для залечивания дефектов, образовавшихся в процессе термоусадки керамической матрицы, полученной методом LSI.

В работе [66] сообщалось о формировании матрицы материала $\text{SiC}_f/\text{SiC}_m$ комбинацией методов CVI и PIP. Жидкофазная технология применялась после газофазной, что обеспечивает высокую степень защищенности углеродных волокон керамикой, полученной из газовой фазы и объемное заполнение пор керамикой, полученной пиролизом полимера.

Существуют различные подходы к совмещению PIP и CVI технологий. Например, в работе [67] приведены данные о первичном насыщении из газовой фазы до плотности УККМ 1700 кг/м^3 с дальнейшим доуплотнением полимером до 1900 кг/м^3 . В работе [68] не указаны порядок и конкретные параметры переходов от одной технологии к другой. Говорится лишь, что образец при насыщении карбидом кремния углеродной преформы достиг плотности 1900 кг/м^3 за 280 часов газофазного осаждения и один цикл полимерной пропитки. В качестве прекурсоров использовались метилтрихлорсилан и поликарбосилан. Углеродный каркас представлял 3D структуру углеродных волокон с нанесенным на них пиролитическим методом слоем углерода.

В работе [69] описан способ получения УККМ также путем комбинирования жидкофазной и газофазной технологии. Указано, что химическое

осаждение из газовой фазы следует проводить как минимум после одного цикла пропитки-полимеризации и пиролиза полимера. Газ, в данном случае, должен использоваться для окончательного заполнения порового пространства и монолитизации матрицы.

В работе [70] приведены данные о сочетании подходов к изготовлению УККМ, причем повторение цикла PIP происходит 10 раз, а получаемое вследствие таких действий соединение углерода и кремния является очень чистым, практически стехиометрическим $C/Si = 1:02 \sim 1:04$, O_2 : 1-2 масс. %.

Обобщая приведенные данные, можно сделать вывод, что комбинирование жидкофазного и газофазного подхода к формированию матрицы должно происходить в последовательности PIP-CVI. Информации о сочетании в обратной последовательности в открытых источниках приводится крайне мало.

Судя по представленной информации, сочетание PIP и CVI довольно распространенная практика. О перспективности данного направления говорит множество патентов. Вместе с тем в части жидкофазной технологии остается много не изученных вопросов, касающихся, например, влияния технологических параметров на состав полученной керамики.

Возможность образования боридов, карбидов и нитридов кремния в процессе пиролиза полимера можно оценить с помощью термодинамического моделирования данного процесса. Существует ряд программных продуктов, позволяющих моделировать термодинамическое взаимодействие в системе элементов. Среди наиболее распространенных можно выделить как отечественные программы «ИВТАНТЕРМО», «TERRA», так и зарубежные «Termo-Calc», «CALPHAD», «FactSage», «MTDATA», «PANDAT», «MatCalc», «JMatPro». Большинство приведенных программ предназначены для оценки термодинамического состояния металлических систем. Например, у наиболее известной программы «Thermo-calc» лишь одна база данных может быть применима к неметаллическим соединениям - MOBSI1. База данных широко распространенной отечественной программы «TERRA» включает информацию о

множестве неметаллических. К сожалению, в базе данных программы нет информации о силицидах бора, обладающих комплексом уникальных свойств. Несмотря на то, что изучению взаимодействия кремния с бором посвящено достаточно большое число работ, нет единого мнения о фазах, которые образуются в системе Si-B. К настоящему времени в той или иной степени описаны соединения составов Si_2B , SiB_3 , SiB_4 , SiB_6 , SiB_n ($n=10-14$). Однако, по утверждению авторов работ [71, 72] в системе Si-B достоверным можно считать существование двух химических соединений - SiB_4 и SiB_6 , свойства которых представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4. Свойства боридов кремния

Свойство	SiB_4	SiB_6
Содержание Si, % (по массе)	39,36	30,20
Кристаллическая решетка, нм:	Гекс.	Ромб.
a.....	0,6330	1,43923
b.....	-	1,8267
c.....	1,2736	0,98852
Плотность рентг., кг/м ³	2412	2375
Температура плавления, К	1542	2137
Микротвердость, ГПа	20-25	27,2-29,6
Теплопроводность при 343 К, Вт/(м·К)	9,5	9,54
Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^{-6}$ в диапазоне от 293 до 1273К, К ⁻¹	5,8	5,1

В работе [73] расчетным путем были получены термодинамические свойства силицидов бора (табл. 1.5)

Таблица 1.5 – Расчетные термодинамические свойства силицидов бора

Соединение	$\Delta_f H_{298}^0$, Дж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль×К)	$C_p(T)$, Дж/(моль×К)	$H_{298}^0 - H_0^0$, Дж/моль
SiB ₄	-26990	49,08	$115,15 + 19,45 \cdot 10^{-3} \cdot T - 47,25 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	8665,02
SiB ₆	-32000	54,16	$161,21 + 27,23 \cdot 10^{-3} \cdot T - 66,15 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$	12214,32

Полученные значения термодинамических свойств SiB₄ и SiB₆ были введены в базу данных программного комплекса «TERRA», что позволяет проводить термодинамический анализ системы Si-B-C-N и выявлять образование возможных фаз в процессе пиролиза полимера и оценивать влияние технологических параметров на их состав и количество.

1.5 Постановка задачи исследования на основе анализа литературных данных

На основе анализа мирового опыта разработок и исследований в области получения высокотемпературных углерод-керамических композиционных материалов можно сделать следующие выводы:

1. стойкость к окислению при высоких температурах углерод-керамических композиционных материалов определяется типом матрицы, при этом в зависимости от ее состава, возможно изменение эксплуатационных температур в широком диапазоне (от 1373 К до 2073 К);

2. в настоящее время на ряду с традиционными газофазными и жидкофазными методами введения керамической матрицы в армирующие углеродные преформы, активно разрабатываются технологии формирования керамических матриц путем пропитки предкерамическим полимером с последующим пиролизом (PIP способ), который позволяет создавать многокомпонентные сложные системы требуемого состава за относительно короткое технологическое время (около 200-300 ч.);

3. применение комбинирования технологий PIP и CVI позволяет сократить время изготовления высокоплотных УККМ с высоким уровнем физико-механических и теплофизических свойств, не уступающим по уровню свойств композитам, полученным газофазным методом;

Однако сведения о закономерностях влияния условий осуществления процесса на конечные свойства УККМ в литературе отсутствуют. В этой связи в диссертационной работе ставятся следующие основные задачи:

- исследование влияния концентраций элементов системы Si-B-C-N и условий осуществления процесса пиролиза на количество и состав конденсированных фаз в матрице КМ;

- исследование влияния технологических параметров (давление, температура) на степень заполнения пор углеродных преформ керамической матрицей, формируемой методом пиролиза полимерного прекурсора;

- определение физико-механических характеристик и стойкости к окислению композиционных материалов с керамической матрицей, полученной методами PIP и PIP+CVI к термоциклическим и высокотемпературным нагрузкам.

2. Исходные материалы и методика эксперимента

2.1. Пористые углеродные преформы

Пористые углеродные преформы представляли собой плоские образцы со схемой армирования $0^{\circ}/90^{\circ}$. Технологическая последовательность изготовления преформ приведена на рис. 2.1. Заготовки изготавливались из углеродной ткани УТ900-240-ЭД (ТУ 1916-001-75969440-2007), производства ООО «Аргон». В качестве связующего выступал бакелитовый лак ЛБС-1 ГОСТ 901-78.

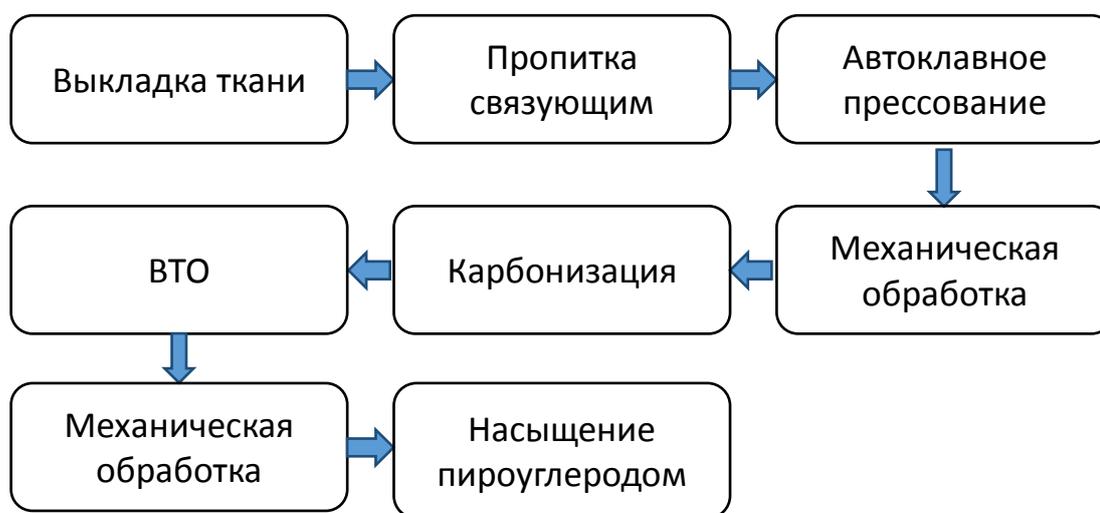


Рисунок 2.1 – технологическая последовательность изготовления углеродных заготовок

Автоклавное прессование велось при $T = 453$ К и давлении 0,4 МПа. Карбонизация проводилась при атмосферном давлении в углеродной засыпке при температуре 1273 К, высокотемпературная обработка – при 2073 К в вакууме ($p < 200$ Па). Насыщение пироуглеродом осуществлялось при $T = 1273$ К и пропан-бутановой смеси при давлении до 200 Па. Плотность полученных заготовок составляла 1200 кг/м^3 , открытая пористость – $30 \pm 2\%$.

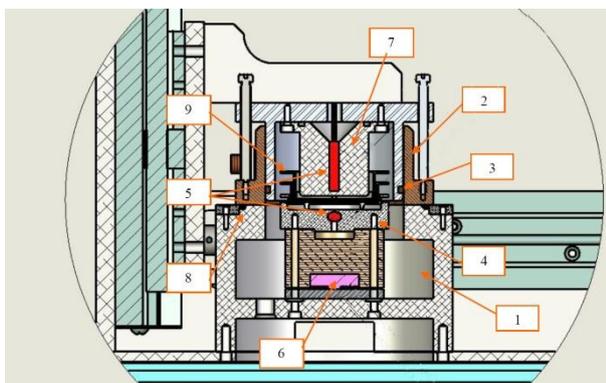
2.2. Метод эталонной контактной порометрии

Изучение пористого пространства образцов материалов является критически важным при разработке и отладке технологических режимов получения композиционных материалов. Полученные результаты позволяют прогнозировать скорость изготовления композиционных материалов, оптимально

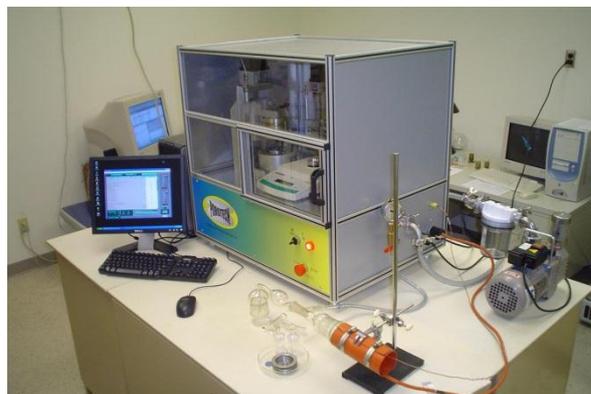
подбирать метод и корректировать режимы для дальнейшего осаждения матрицы в поровое пространство, а также изучать монолитность получаемого материала.

Эксперимент в методе эталонной порометрии (МЭП) сводится к измерению равновесной кривой относительного влагосодержания (отношение объема жидкости в порах к весу или к объему пористого тела) между эталоном и измеряемым образцом, т.е. равновесной зависимости относительного количества измерительной жидкости в исследуемом образце от ее количества в эталоне, для которого заранее известна порометрическая кривая. Из этой зависимости и тарировочной порометрической кривой для эталонов (кривой распределения объема пор по их радиусам) можно получить порометрическую кривую для исследуемого образца. Обработывая полученную основную кривую, можно получить обширную информацию о пористой структуре образца.

Для измерения пористости материала необходимо приготовить образец диаметром 23 мм и толщиной не более 4 мм. После этого эталоны и образец предварительно высушиваются, взвешиваются и пропитываются под вакуумом измерительной жидкостью. На рис. 2.2 (а) приведена станция сушки образца и эталонов, а на рис. 2.2 (б) – общий вид поромера «Porotech 3,2» (Канада)



а



б

Рисунок 2.2 – Поромер «Porotech 3,2», а – станция сушки исследуемого образца и эталонов, где 1- нижняя камера, 2 – крышка, 3 – кольцевое уплотнение, 4 – основание, 5 – нагреватель, 6 – терморара, 7 – цилиндр с нагревателем, 8 – вакуумное уплотнение, 9 – кассета с образцом и эталонами; б – внешний вид поромера

После удаления свободной жидкости пористые тела приводятся в контакт между собой. Далее из этого комплекта пористых тел путем испарения при сушке удаляется определенное количество измерительной жидкости. После установления капиллярного равновесия между пористыми телами, эталоны и образец отдельно взвешиваются. Из сравнения с сухими массами эталонов и образца определяется масса и объем жидкости в эталонах и исследуемом образце. Подобные операции проводятся до полного освобождения пор образца от жидкости. По проведенным таким образом измерениям определяется искомая кривая относительного влагосодержания исследуемого образца от влагосодержания эталона.

Описанный прибор и соответствующая методика позволяют определять интегральную и дифференциальную пористость материалов и их плотность. Диапазон измерения пор от 1 нм до 100 мкм.

2.3. Методика определения поверхностного натяжения полимера методом отрыва кольца

Поверхностное натяжение может быть определено по величине усилия, требуемого, чтобы оторвать кольцо из исследуемой жидкости. Применяют платиновое кольцо известной геометрии, которое медленно тянут вверх динамометром от поверхности жидкости. Когда сила упругости пружины превысит силу поверхностного натяжения – кольцо отрывается. Усилие F на динамометре в этот момент равно силе поверхностного натяжения, приложенной к внешнему и внутреннему контурам кольца. Если толщину кольца обозначить h , а его внешний диаметр D , то поверхностное натяжение $\sigma = \frac{F}{2\pi(D-h)}$.

2.4. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) – метод термического анализа, позволяющий фиксировать изменение массы образца, проходящее при физическом или химическом превращении, в зависимости от времени или температуры. ТГА используется для регистрирования изменения массы во время таких процессов, как разложение, окисление или изменение фазы (например,

испарение). Тигель, как правило, сделанный из металла (алюминий), помещают на высокоточные микровесы. Режим нагрева образца задается при помощи программы, которая позволяет задавать различные скорости нагрева и изотермическую выдержку, также возможно изменять газовую среду (инертная атмосфера, окислительная или восстановительная). Результатами измерений являются установленные значения изменения процента потери/прироста массы образцов относительно времени или температуры.

В данной работе исследования проводились на приборе SDTQ600 фирмы TA Instruments (США). Образцы нагревали со скоростью 5К/мин до 1273 К в среде высокочистого аргона (99,9998) и на воздухе.

2.5. Приготовление металлографических шлифов

Металлографические шлифы экспериментальных образцов для исследований методами оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) готовили с помощью эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя ПЭПА. В процессе шлифовки использовали шлифовальную бумагу для мокрого шлифования материалов HV 30-800 и алмазные порошки с дисперсностью 3 мкм, 5 мкм, 7 мкм.

2.6. Оптическая микроскопия

Исследование микроструктуры образцов методом оптической микроскопии проводили на металлографическом микроскопе отраженного света MET 1С фирмы Altami (Россия), оснащенного программным обеспечением Altami Studio. Прибор позволяет изучать микроструктуру с увеличением от х50 до х2000.

2.7. Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктуру образцов, а также их интегральный состав и состав отдельных составляющих изучался на сканирующем электронном микроскопе JSM-6610LV фирмы Jeol (Япония). Ускоряющее напряжение варьируется от 0,5 до 30 кВ. Исследование может проводиться при увеличениях от х5 до х300000

2.8. Методики определения физико-механических свойств материалов

Оценку прочности на растяжение проводили на плоских образцах в виде лопаток длиной 120 мм, шириной захватной части 30 мм, шириной узкой части («шейки» образца) – 10 мм. Испытания проводились по ОСТ 92-1459-77 «Пластмассы теплозащитного и конструкционного назначения. Методы испытания на растяжение». Прочность при изгибающих нагрузках определялась на плоских образцах в виде полос толщиной 3,5 мм габаритными размерами 70 x 15 мм по ОСТ 92-1462-77 «Пластмассы теплозащитного и конструкционного назначения. Метод испытания на изгиб». Испытания проводились при температуре $291 < T < 298$ К, атмосферном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. В обоих случаях применялась испытательная установка Zwick 1474.

2.9. Методика определения стойкости материалов к высокотемпературной струе воздушной плазмы

Испытания по определению стойкости материалов к высокотемпературным окислительным потокам проводились на высокочастотном индукционном плазмотроне ВГУ-4 ИПМех РАН, методика которых описана в работе [74]. Испытываемые образцы были изготовлены по утвержденному европейскому стандарту «ESA standard model» и представляли собой диск диаметром 35мм, встраиваемый в водоохлаждаемую державку диаметром 50 мм. Испытания проходили в вакууме при давлении 80 гПа, мощности потока 42 кВт с расходом газа 2,3 г/с в дозвуковом режиме. Температура определялась термовизором «Тандем VS-415U» прокалиброванного по модели абсолютно чёрного тела в диапазоне температур 973 – 2573 К. Стойкость образцов определялась по потере масс образцов после испытаний и изменению внешнего вида образцов

2.10. Газодинамические испытания, имитирующие работу газотурбинного двигателя

Испытания проводились по программе испытаний №05.62.3535-12 (имитирующих работу изделия Т99М1-007) и характеризовались чередованием форсажного (температура газа – 1473 К) и крейсерского

режимов (рабочая температура – 1273 К). Общая длительность испытаний составляет 15 ч. Для оценки работоспособности УККМ в условиях работы стендового газотурбинного двигателя в ФГУП «НПЦ газотурбостроения «Салют» были разработаны модельные образцы и схема их крепления к элементам стендового сопла с управляемым вектором тяги (рис.2.3).

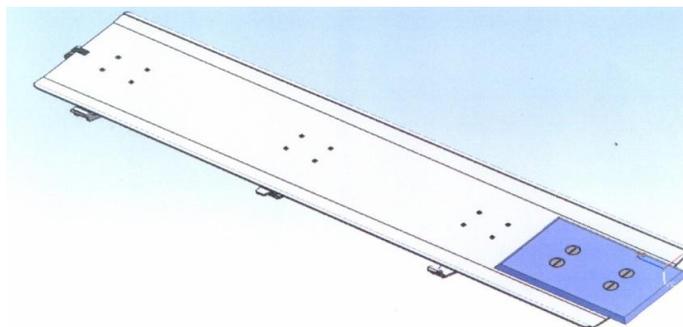


Рисунок 2.3 – эскиз крепления модельного образца из УККМ к проставке ГТД

Модельные образцы представляют плоские пластины толщиной до 5 мм, габаритами 70x120 мм, толщиной до 6 мм. Стойкость образцов к окислению при температуре до 1473 К определялась по потере масс образцов после испытаний и наличию внешних дефектов

3. Термодинамический анализ равновесного состояния системы Si-B-C-N-H

Основой любой технологии получения материала или оценки его стойкости в условиях эксплуатации являются сведения о равновесных составах систем химических веществ (элементов), участвующих в физико-химических превращениях в заданных условиях. Изучение таких процессов целесообразно начинать с термодинамического анализа систем, что позволит исключить принципиально неверные решения, обеспечить определение области допустимых значений параметров и сократит количество экспериментов при оптимизации технологических параметров. Термодинамический анализ равновесного состояния системы Si-B-C-N-H проведен с помощью программного комплекса «TERRA».

3.1. Методика проведения термодинамических расчетов.

Существующие методы термодинамического анализа позволяют проектировать технологический процесс и оптимизировать выход целевого продукта. На основании термодинамических расчетов можно получить: равновесный состав продуктов химической реакции при различных значениях параметров состояния (x -мольные доли компонентов; T - температура смеси, P - общее давление смеси). Сегодня термодинамическое моделирование химически реагирующих систем успешно применяется для:

- разработки новых высокотемпературных процессов;

- оптимизации химических процессов получения жаростойких материалов и материалов;

- анализа стабильности материалов в области высоких температур и в агрессивных средах;

- исследования химических процессов, протекающих в энергетических установках;

- оптимизации использования сырья и переработки отходов;

- разработки процессов, предотвращающих загрязнение окружающей среды.

Ключевым понятием термодинамики является термодинамическое равновесие. Термодинамическое равновесие - предельное состояние, к которому

стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий, т.е. в каждой точке системы устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие (происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции протекают до конца). Как показали многочисленные исследования, допущение о достижении равновесия в подавляющем большинстве случаев справедливо, если процессы протекают при достаточно высокой температуре (> 1000 К) или время для установления равновесия достаточно велико. Например, при расчете состава рабочего тела в реакторе проточного типа принимается допущение о том, что скорость химических реакций гораздо выше, чем скорость потока, т.е. за время пребывания реагирующей смеси в реакторе в ней устанавливается химическое равновесие. Подтверждением этому может служить проведенное сравнение реальных составов рабочего тела, определенных экспериментально, с равновесными концентрациями, полученными расчетным путем. Это сравнение подтверждает допустимость применения положений равновесной термодинамики для практического использования [75].

Установление фазового равновесия в любой системе – реальный необратимый процесс. Для него характерно возрастание энтропии, и, следовательно, расчет равновесия изолированных многокомпонентных термодинамических систем может быть сведен к задаче определения состояния, характеризуемого максимумом энтропии. Поэтому для составления искомой системы уравнений необходимо найти аналитическую связь между величиной энтропии единицы массы рабочего тела и термодинамическими параметрами, определяющими ее состав, свойства и условия существования [76].

В общем случае газообразная система состоит из нейтральных и электрически заряженных (ионизированных) компонентов газовой фазы и отдельных конденсированных фаз. Считается, что для газовой фазы в целом и для каждого ее компонента в отдельности справедливо уравнение состояния

идеального газа. Конденсированные фазы считаются однокомпонентными и несмешивающимися.

Содержание в системе компонентов газовой фазы ($i = 1, 2, \dots, k$) и отдельных конденсированных фаз ($l = 1, 2, \dots, L$) выражается в молях на единицу массы n_i и n_l . Энтропия такой системы окажется равной

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p)} \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l \cdot n_l = \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 \cdot n_l,$$

где $S_i^{(p)}$ – энтропия i -го компонента газовой фазы при том парциальном давлении $p_i = R_0 T n_i / v$, которое он будет иметь в равновесном состоянии; S_l – энтропия конденсированной фазы l , зависящая только от температуры; v – удельный объем всей системы; S_i^0 – стандартная энтропия i -го компонента газовой фазы при температуре T и давлении, равном 1 физ.атм.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов и фаз, при которых величина S достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искоемых неизвестных налагаются следующие дополнительные связи, отражающие условия существования системы:

1) При всех возможных химических превращениях, происходящих в связи с установлением равновесия, величина полной внутренней энергии должна оставаться неизменной, ибо система по условиям является изолированной. Соответственно

$$-U + \sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i = 0,$$

где $U_i = \int_{T_0}^T C_{vi} dT + \Delta_f H_f^0(T_0)$ – полная внутренняя энергия i -го компонента, которая включает в себя «тепловую» и «химическую» составляющие и отсчитывается от температуры T_0 .

2) Условие материальной изолированности системы от окружающей среды выражается с помощью уравнений баланса массы химических элементов

$$b_j = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i, \quad j = 1, 2, \dots, m,$$

где b_j - число молей j -го химического элемента в единице элемента в единице массы; a_{ji} - стехиометрические коэффициенты, т.е. количество атомов j -го химического элемента в i -ом веществе

3) Условие электронейтральности системы в целом (в присутствии положительно и отрицательно заряженных частиц) требует выполнения равенства

$$\sum_{i=1}^k a_{ei} n_i = 0.$$

4) Уравнение состояния, отражающее связи между параметрами состояния системы и ее составом. Считается, что в рассматриваемом интервале параметров справедливо уравнение состояния идеального газа

$$pv = R_0 T \sum_{i=1}^k n_i.$$

Таким образом, с математической точки зрения, отыскание максимума величины энтропии сводится к решению задачи на условный экстремум.

3.2. Термодинамический анализ вероятного взаимодействия компонентов в системе Si-B-C-N-H

При анализе равновесных составов в системе Si-B-C-N-H учитывалась возможность образования конденсированных фаз Si, C, B, SiC, Si₃N₄, B₄C, BN, SiB₄, SiB₆. В таблице 3.1 представлены соединения данной системы, каждое из которых обладает уникальными свойствами.

На первом этапе был проведен расчет равновесных составов системы Si-C-N-H, образованной базовым полисилазаном, основной структурный фрагмент которого может быть представлен на рисунке 3.1.

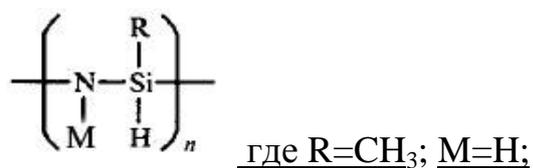


Рисунок 3.1 – Структурный элемент полисилазана

Таблица 3.1 – Свойства соединений системы Si-B-C-N [77-79]

Свойство \ материал	SiC	Si ₃ N ₄	SiC _x N _y	SiB ₄	SiB ₆	BN
Плотность, кг/м ³	3200	3190	2350-3000	2412	2375	2180
Температура плавления (разложения), К	3103	2173	-	1542	2137	2973
Коэффициент термического расширения α, град. ⁻¹ (293-1193 К), ·10 ⁻⁶	(4,2-5,1)	(3,1–3,6)	3,0	5,8	5,1	9,2
Модуль упругости E, ГПа	405	314	~150	-	-	~720
Коэффициент теплопроводности λ, Вт/(м·град.)	150 (293 К) 20,0 (1573 К)	65 (293 К) 20,0 (1573 К)	-	-	9,54	30
Предел прочности на изгиб σ, МПа	418	700	~850	-	-	~700
Критерий Кинджери (FOM) σ/(E×α), град.	200	650	~1900	-	-	~1050

Выбор полисилазана, как базового полимерного прекурсора, как было отмечено в ранее, обусловлен возможностью его модификации бором, что должно позволить сформировать керамическую матрицу, включающую, в том числе, бориды кремния, обладающие высокой окислительной стойкостью.

На рисунке 3.2 представлен равновесный состав, который может образоваться при пиролизе полисилазана. При $P = 0,1$ МПа в широком температурном интервале в равновесном составе одновременно присутствуют три конденсированные фазы SiC , Si_3N_4 , C . При температуре выше 1600 К среди конденсированных фаз термодинамической стабильностью обладает лишь карбид кремния

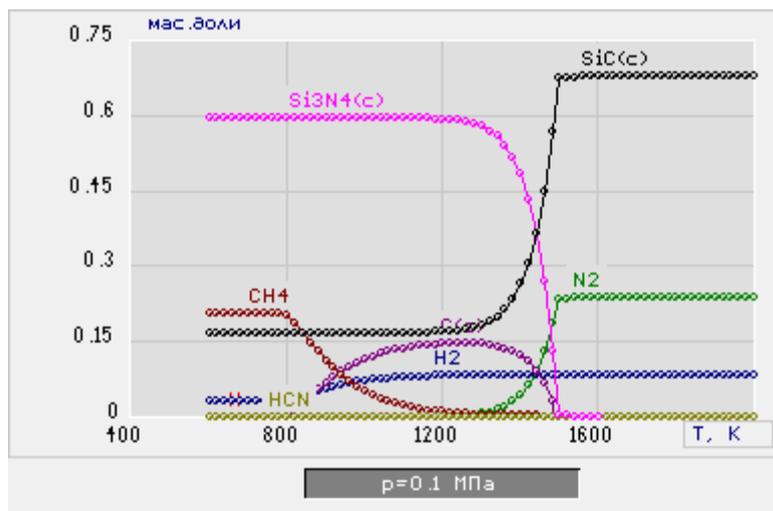


Рисунок 3.2 – Равновесный состав системы Si-C-N-H, образованной полисилазаном ($\text{Si}:\text{C}:\text{N}:\text{H}=1:1:1:5$)

При разработке предкерамических полимеров, в том числе и на базе полисилазанов, которые могут создать систему Si-B-C-N-H, целесообразно оценить влияние соотношения элементов $\text{Si}:\text{B}:\text{C}:\text{N}:\text{H}$ на состав конденсированных фаз.

Введение в систему Si-C-N-H бора, приводит к образованию нитрида бора и, соответственно, уменьшению содержания нитрида кремния, а также к уменьшению в составе равновесного состава свободного углерода. Равновесный состав конденсированных фаз в температурном интервале 600-2400 К при давлении 0,1 МПа и соотношении $\text{Si}:\text{B}:\text{C}:\text{N}:\text{H}=1:1:1:1:5$ представлен на рисунке 3.3.

Показано, что проведение пиролиза полисилазана в водородной среде позволяет увеличить содержание карбида бора и приводит к появлению борида кремния, обладающего высокой окислительной стойкостью, а также свободного кремния (рис. 3.4). Это, по-видимому, связано со снижением термодинамической стабильности нитрида бора ($\text{BN}_{(c)}$) в среде водорода, что приводит к увеличению содержания в газовой фазе азота N_2 .

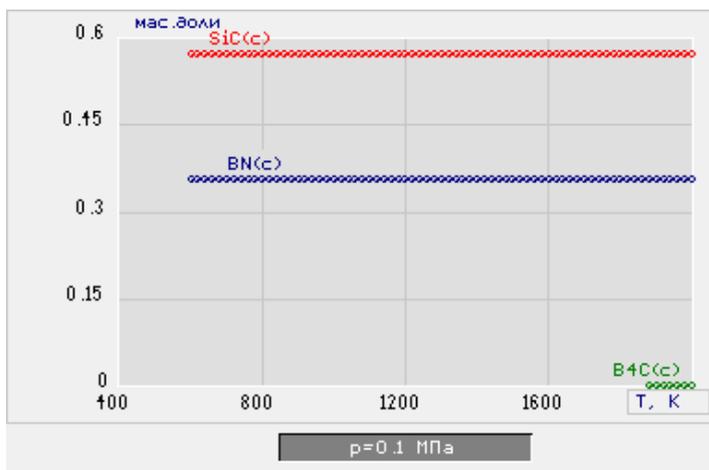


Рисунок 3.3 – Равновесный состав системы Si-B-C-N-H, при соотношении $\text{Si:B:C:N:H}=1:1:1:1:5$

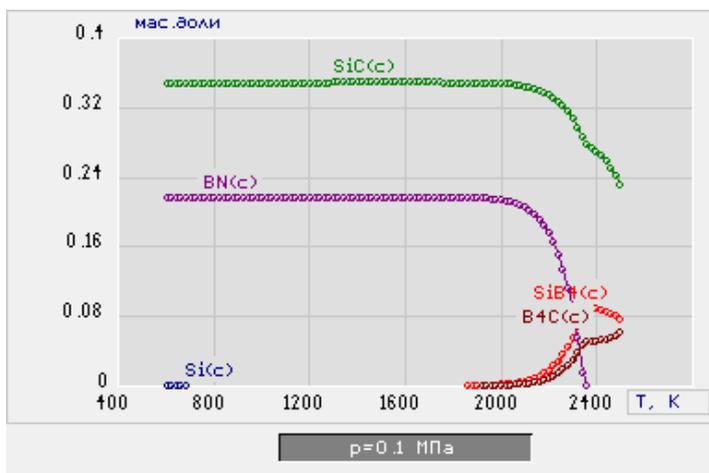


Рисунок 3.4 – Равновесный состав системы Si-B-C-N-H, при соотношении $\text{Si:B:C:N:H}=1:1:1:1:50$

Увеличение содержания бора в системе Si-B-C-N-H повышает содержание в равновесном составе борсодержащих твердых фаз ($\text{BN}_{(c)}$, $\text{SiB}_{4(c)}$, $\text{B}_4\text{C}_{(c)}$) и

уменьшает количество карбида кремния (рис. 3.5). При этом отсутствуют свободный углерод и кремний.

Проведение пиролиза полисилазана в среде азота способствует увеличению термодинамической стабильности нитрида бора, при этом в широкой области температур осадок состоит из двух фаз ($\text{BN}_{(c)}$ и $\text{SiC}_{(c)}$) и только при повышении температуры более 2000 К образуются карбид бора и борид кремния (рис. 3.6).

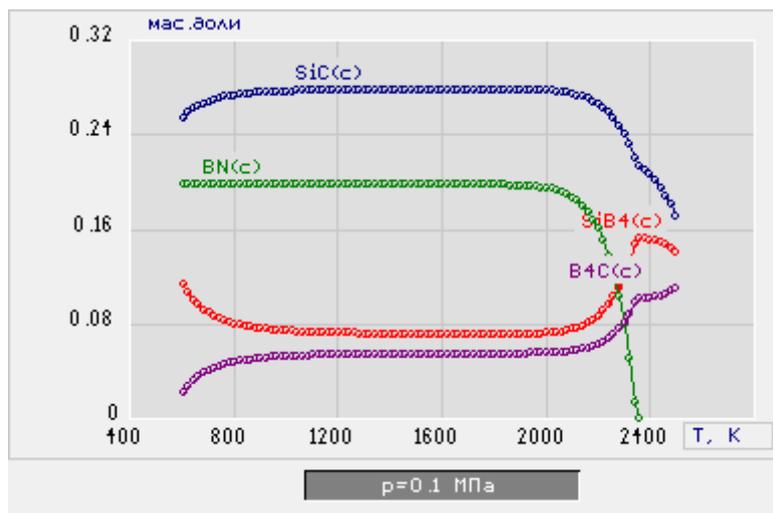


Рисунок 3.5 – Равновесный состав системы Si-B:C-N-H, при соотношении $\text{Si:B:C:N:H}=1:2:1:1:50$

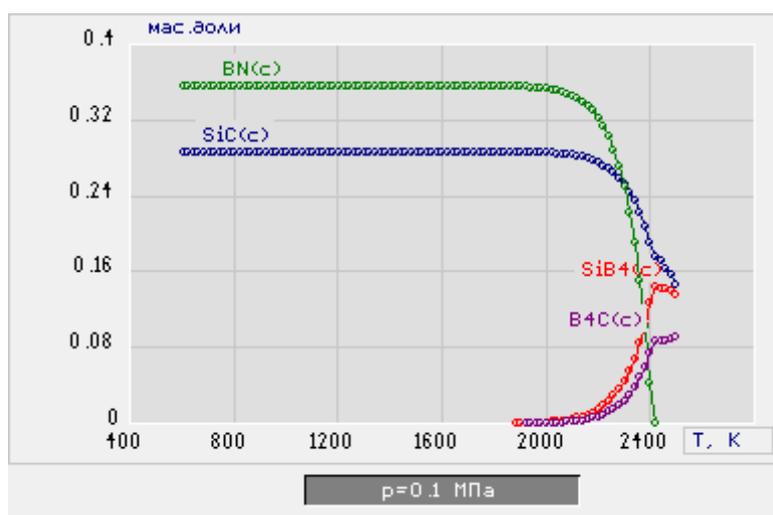
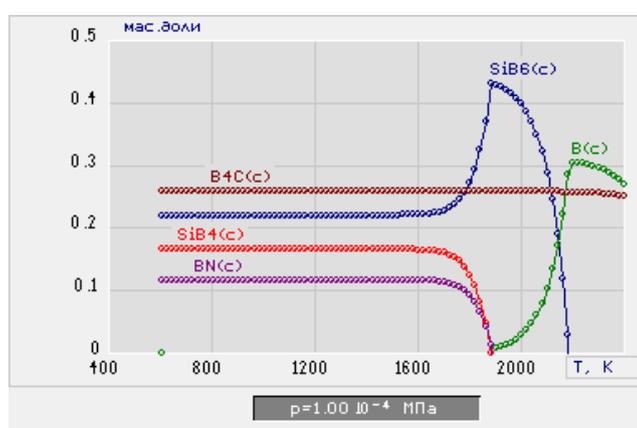
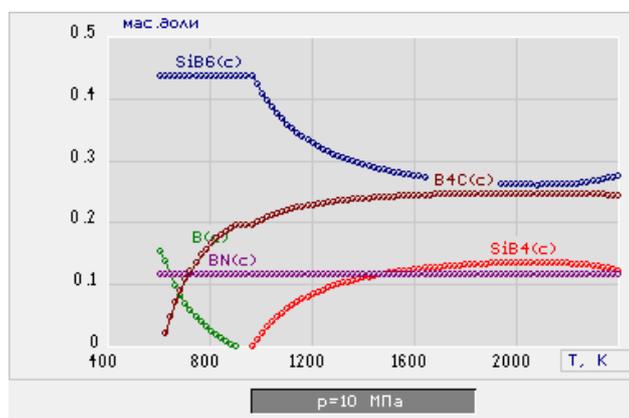


Рисунок 3.6 – Равновесный состав системы Si-B-C-N-H, при соотношении
 $\text{Si}:\text{B}:\text{C}:\text{N}:\text{H}=1:2:1:2:50$

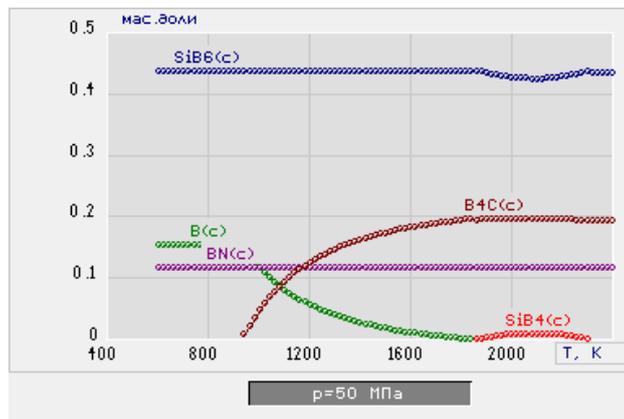
На рисунке 3.7 представлены результаты расчета влияния давления в температурном интервале 600-2400 К на содержание в равновесном составе системы Si-B-C-N-H твердофазных соединений. Показано, что при соотношении $\text{Si}:\text{B}:\text{C}:\text{N}:\text{H}=1:10:1:1:50$ повышение давления способствует увеличению содержания гексаборида кремния.



а



б



в

Рисунок 3.7 – Равновесный состав системы Si-B-C-N-H, при соотношении Si:B:C:N:H=1:10:1:1:50 при давлении а – 0,001 МПа, б – 10 МПа, в – 50 МПа

При этом в зависимости от температуры обработки и, соответственно, последующей эксплуатации можно подобрать состав матрицы определенного содержания твердых фаз, которые наилучшим образом обеспечивают те или иные эксплуатационные требования.

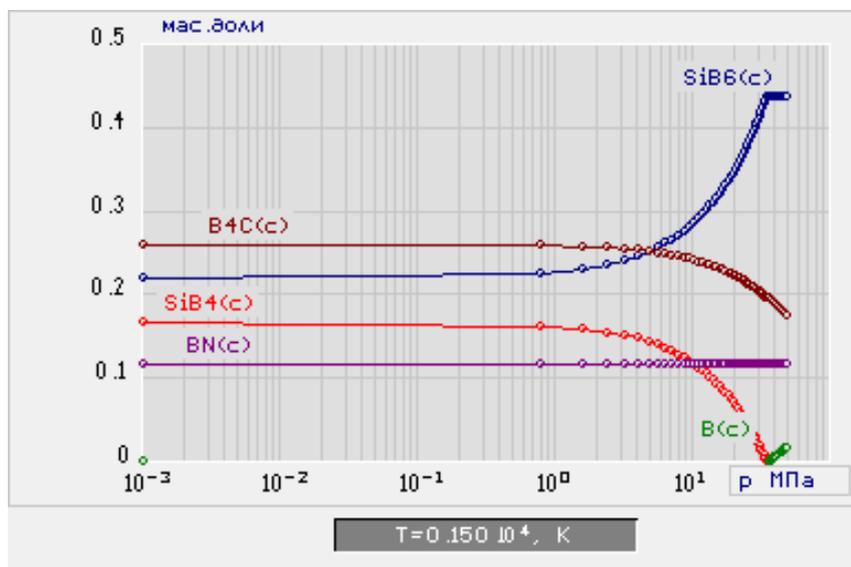


Рисунок 3.8 – Зависимость содержания конденсированных фаз в системе Si-B-C-N-H при температуре 1500 К и соотношении Si:B:C:N:H=1:10:1:1:50 в интервале давления 0,001-50 МПа

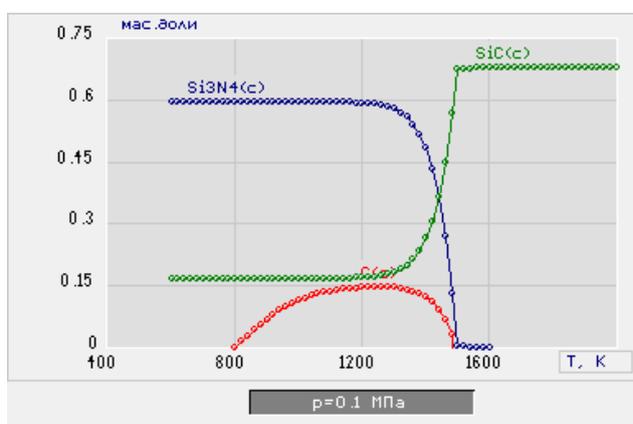
Подтверждение вышесказанного представлено на рисунке 3.8, демонстрирующем изменение содержания конденсированных фаз в зависимости от давления при температуре 1500 К. Высокое содержание бора в системы Si-B-C-N-H для широкого интервала температур и давлений обеспечивает отсутствие свободных углерода и кремния.

В качестве первого шага по разработке предкерамического полимера, пиролиз которого позволил бы получать соединения системы Si-B-C-N, в АО «ГНИИХТЭОС» был синтезирован полисилазан, модифицированным бором. Элементный состав экспериментальных образцов олигомера, модифицированного бором представлен в таблице 3.2.

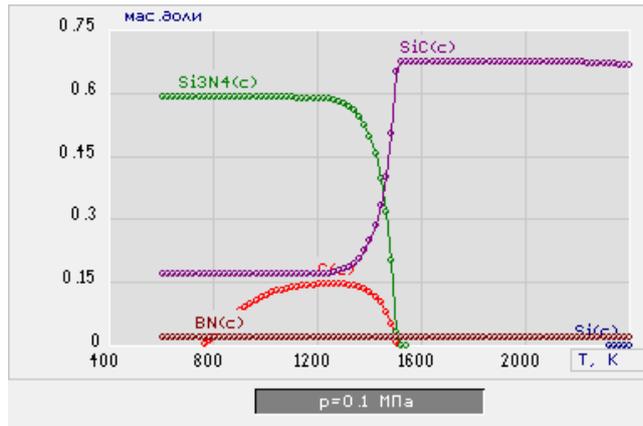
Результаты расчета равновесного состава, представленных на рисунке 3.9 подтверждают, что модифицирование полисилазана бором приводит к образованию нитрида бора.

Таблица 3.2 – Элементный состав экспериментальных образцов полисилазана, модифицированного бором

Название образца	Состав, % масс.				
	Si	C	N	B	H
Полисилазан, модифицированный бором	47.3	20.3	24.5	0.8	7.1



а

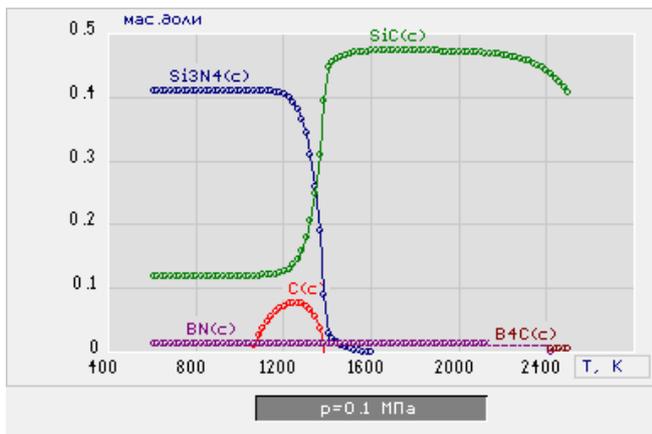


б

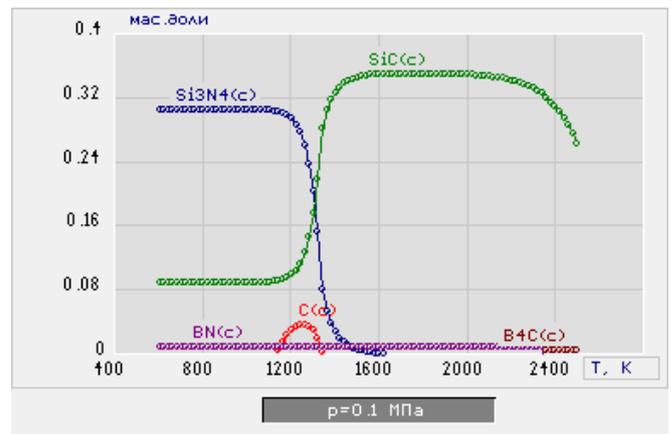
Рисунок 3.9 – Равновесный состав конденсированных фаз в системе, образованной полисилазаном (а) – без бора, и модифицированным бором (б)

Расчеты подтверждают сделанные ранее предположения, что введение в полисилазан такого количества бора не позволяет получать керамическую матрицу, содержащую весь набор твердых фаз, которые могут образовываться в системе. В тоже время, наблюдается наличие конденсированного углерода. Анализ газовой фазы равновесного состава при различных параметрах, показывает что источником свободного углерода являются газообразные углеводороды, которые в реальных условиях в процессе пиролиза полимера могут отводиться из зоны реакции, что позволит исключить свободный углерод в составе керамической матрицы.

Как было показано ранее, проведение процесса в водородной среде позволяет снизить содержание свободного конденсированного углерода и полностью исключить содержание свободного кремния в конденсированном состоянии. Проведение таких расчетов применительно к составу полисилазана, модифицированного бором, подтверждает это (рисунок 3.10)



а) Si:B:C:N:H=1:0,05:1:1:50



б) Si:B:C:N:H=1:0,05:1:1:100

Рисунок 3.10 – Равновесный состав конденсированных фаз после пиролиза полисилазана, модифицированного бором, в водородной среде

Увеличение давления во время процесса пиролиза приводит к снижению термодинамической стабильности карбида кремния и к повышению в равновесном составе нитрида кремния (рис. 3.11). Также показано, что варьируя давлением можно минимизировать содержание свободного конденсированного углерода.

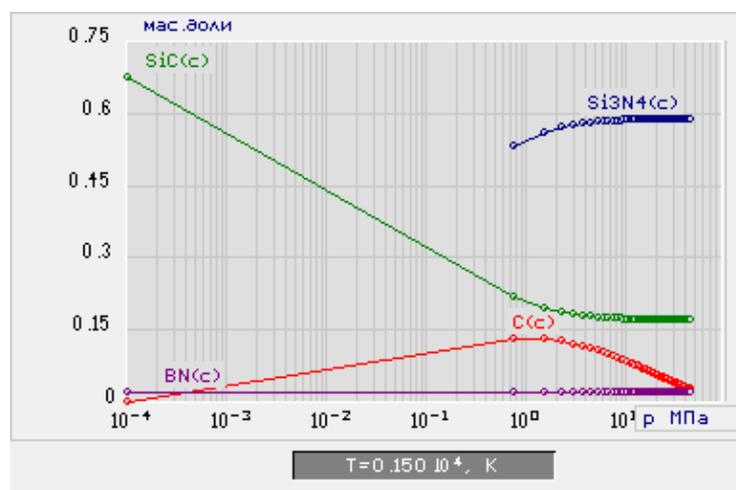


Рисунок 3.11 - Равновесный состав системы Si-B-C-N-H, образованной полисилазаном, модифицированным бором, при 1500 К

Изменяя температуру процесса пиролиза при постоянном давлении в 50 МПа, можно регулировать содержание тугоплавких соединений в керамической

матрице, при этом во всем изученном интервале будет присутствовать нитрид бора, хотя и в небольших количествах (рис. 3.12).

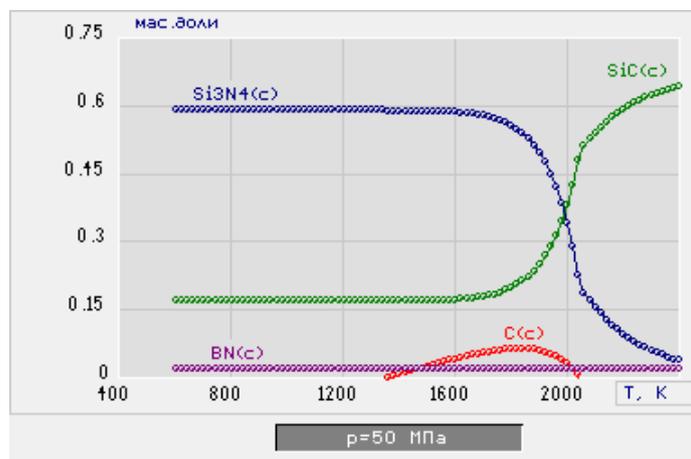


Рисунок 3.12 - Равновесный состав системы Si-B-C-N-H, образованной полисилазаном, модифицированным бором, при 50 МПа

Таким образом, в результате термодинамического анализа системы Si-B-C-N-H с помощью программного комплекса ТЕРРА, определено влияние температуры, давления, соотношения элементов на выход конденсированных фаз SiC, Si₃N₄, BN, B₄C, SiB₄, SiB₆, C, Si. Выявлены диапазоны технологических параметров и соотношение элементов в исходном полимере для образования керамики с минимальным содержанием конденсированного углерода и кремния. Показано, что разработанный в АО «ГНИИХТЭОС» полисилазан, модифицированный бором, позволяет формировать керамику с боросодержащими соединениями. Выявленные в ходе анализа термодинамических расчетов, закономерности позволяют сократить число экспериментов по оптимизации технологических параметров (температура, давление).

Выводы к третьей главе

1. Проведен термодинамический анализ равновесного состава системы Si-C-N-H в интервале температур 600-2400 К, давлений 10^{-4} - 10^2 МПа и соотношении Si:C:N:H=1:1:1:5, соответствующего содержанию элементов в полисилазане. Показана возможность одновременного наличия в керамической матрице после пиролиза полисилазана трех конденсированных фазы SiC, Si₃N₄, C, при этом увеличение температуры повышает термодинамическую стабильность карбида кремния.

2. Проведен термодинамический анализ равновесного состава системы Si-B-C-N-H в интервале температур 600-2400 К, давлений 10^{-4} - 10^2 МПа и различных соотношениях Si:B:C:N:H. Введение в систему Si-C-N-H бора, приводит к образованию нитрида бора и, соответственно, уменьшению содержания нитрида кремния. Показано влияние температуры и давления на состав конденсированных фаз.

3. Определено влияние азота на равновесный состав системы Si-B-C-N-H. Показано, что проведение пиролиза полисилазана в среде азота способствует увеличению термодинамической стабильности нитрида бора, при этом в широкой области температур осадок состоит из двух фаз (BN_(c) и SiC_(c)), дальнейшее повышение температуры приводит к образованию B₄C_(c) и SiB_{4(c)}.

4. Определено влияние водорода на равновесный состав системы Si-B-C-N-H. Показано, что проведение пиролиза полисилазана в водородной среде повышает термодинамическую стабильность B₄C_(c) и SiB_{4(c)}, и снижает термодинамической стабильности (BN_(c)).

5. Определено влияние бора на равновесный состав системы Si-B-C-N-H. Показано, что увеличение содержания бора в системе Si-B-C-N-H повышает содержание в равновесном составе борсодержащих твердых фаз и уменьшает количество карбида кремния.

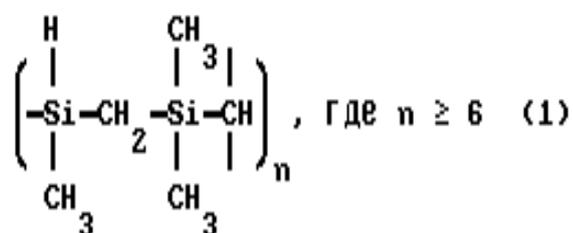
6. Определены условия существования областей с наименьшими концентрациями свободного углерода и кремния в матрице, которые негативно влияют на механические свойства и окислительную стойкость УККМ.

4. Экспериментальное определение технологических параметров процесса пропитка-полимеризация-пиролиз

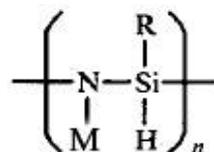
Для формирования матриц композиционных материалов из соединений системы Si-B-C-N использовался полисилазан, как базовый полимерный прекурсор, а также полисилазан, модифицированный бором. В качестве полимера, для первичной проработки возможности формирования керамических матриц методом пиролиза прекурсора, был применен поликарбосилан. Указанные кремнийсодержащие полимерные прекурсоры разработаны и представлены ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС.

Поликарбосилан (ПКС), характеризующийся высокой реакционной способностью функциональных групп при пиролизе образует наиболее близкий к стехиометрическому составу карбид кремния, что позволяет создавать на его основе карбидокремниевые материалы, а также использовать при формировании карбидокремниевой матрицы УККМ. Полисилазан (ПСЗ) — это полимер, в котором каждый атом кремния связан с двумя отдельными атомами азота, а каждый атом азота — с двумя атомами кремния. Пиролиз полисилазана по данным термодинамических расчетов, результаты которых представлены в третьей главе, должен приводить к получению карбида и нитрида кремния.

На рисунке 4.1 представлены структурные элементы ПКС и ПСЗ.



а)



где $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{M}=\text{H}$;

б)

Рисунок 4.1 – Структурный элемент: а) – поликарбосилана;

б) -полисилазана

Выбор полисилазана определен тем, что он может быть модифицирован бором, что позволит использовать его для формирования матрицы из соединений системы Si-B-C-N.

Выбор поликарбосилана, как пробного прекурсора, определен был из его бóльшей изученности при формировании керамической матрицы на основе карбида кремния [80-84]

Для определения температурных интервалов, при которых происходят существенные структурные изменения полимерного прекурсора в процесс их отверждения и пиролиза, был проведен ТГА. Термический анализ поликарбосилана проведенный в инертной атмосфере при нагреве до 1373 К (скорость нагрева 500 град/час), показал, что процесс пиролиза практически заканчивается при температуре 1323 К. Потеря массы полимера составила 42% (рис. 4.2)

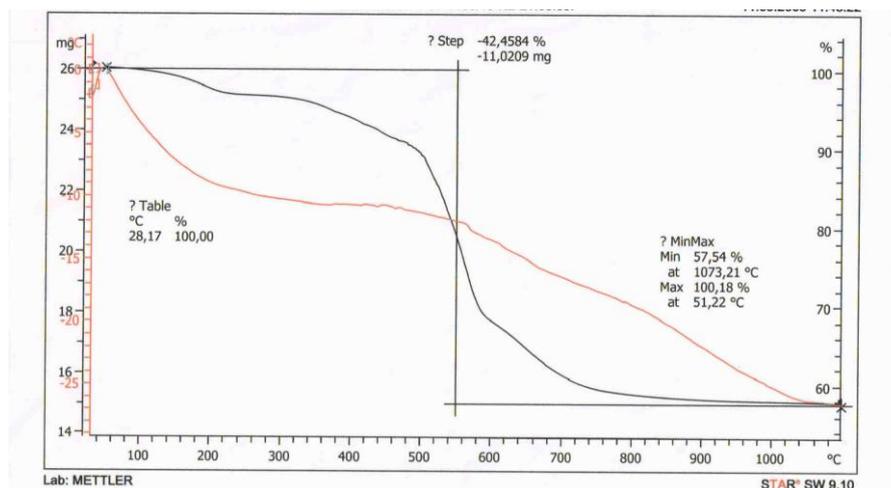


Рисунок 4.2 –ТГА поликарбосилана

Проведенный термогравиметрический анализ полисилазана показал, что процессы полимеризации заканчиваются до 573 К, а основная потеря массы приходится именно на этот интервал и составляет около 25%. Термический анализ проводили на воздухе и среде аргона со скоростью нагрева 300 град/час (рис. 4.3).

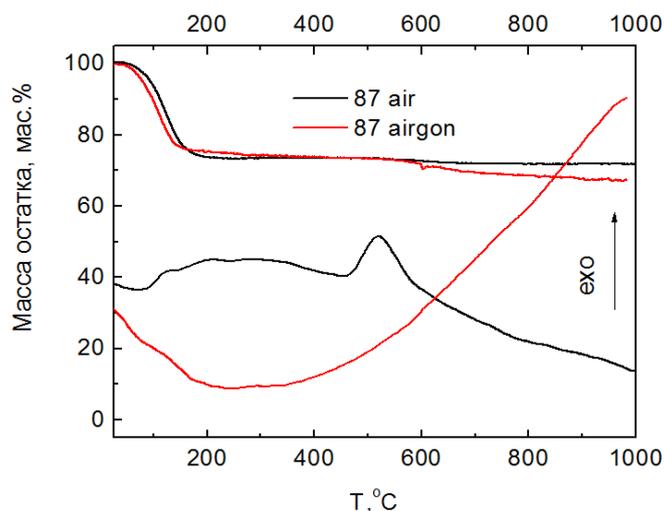


Рисунок 4.3 - Термогравиметрические кривые полисилазана, модифицированного бором на воздухе и в аргоне.

4.1. Теоретическая оценка глубины проникновения прекурсора в поры армирующего каркаса

Одним из важнейших факторов, влияющих на глубину пропитки прекурсора в пористое тело является смачиваемость, как поверхностное явление, возникающее на границе соприкосновения жидкого прекурсора и поверхности углерод-углеродной преформы. Смачиваемость проявляется в частичном или полном растекании жидкости по твёрдой поверхности, пропитывании пористых тел и порошков. Смачиваемость твёрдых веществ характеризуется углом смачиваемости θ или $\cos\theta$, значения которых получают при рассмотрении равновесного состояния сил поверхностного натяжения для капель жидкости (ж) на твёрдой поверхности (т) в газовой среде (г):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}$$

где $\sigma_{тг}$ - поверхностное натяжение на границе раздела фаз твёрдое тело - газ; $\sigma_{тж}$ - поверхностное натяжение на границе раздела фаз твёрдое тело - жидкость; $\sigma_{жг}$ - поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость - газ. Смачиваемость твёрдой поверхности жидкостью увеличивается по мере уменьшения угла θ .

Для определения угла смачиваемости на очищенную и обезжиренную поверхность графитовой пластины, как аналога поверхности углеродной преформы, наносилась капля полимера (60% раствор в толуоле полисилазана, модифицированного бором. Увеличение сухого остатка в полимере приводит к резкому возрастанию его вязкости, а увеличение количества растворителя несмотря на снижение вязкости, снижает и массовый выход керамики из прекурсора, поэтому работа велась с 60% раствором полисилазана в толуоле). Затем перпендикулярно поверхности пластины производилась фотосъемка капли и на компьютере в программе Компас-3Д определялся краевой угол θ смачивания, который составил 20° (рис. 3.6).



Рисунок 4.4 - Краевой угол смачивания графитовой подложки 60% раствором в толуоле полисилазана, модифицированным бором.

Полученная величина угла смачивания соответствует случаю самопроизвольной (без приложения давления) пропитки ($\theta < 90^\circ$), происходящей под воздействием капиллярного давления. Капиллярное давление обуславливает подъем смачивающей жидкости в капиллярной трубке (в данном случае – поре) на высоту l . По формуле Жюрена, принимая, что плотность жидкости много больше плотности пара, для цилиндрической поры радиусом r , высота определяется из выражения:

$$l = 2\sigma_{жг} \cos\theta / r g \gamma_{ж},$$

где g – ускорение свободного падения; $\gamma_{ж}$ – плотность прекурсора

Плотность 60 % раствора полисилазана, модифицированного бором составляет 1070 кг/м^3 , а поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-

газ, полученное методом отрыва кольца, составило $38 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Таким образом, максимальная глубина проникновения прекурсора в капилляры радиусом 4 мкм составляет 1,7 м, в капилляры радиусом 30 мкм – 0,23 м, а в крупные капилляры с радиусом 50 мкм – 0,14 м.

На рисунке 4.5 представлена теоретическая зависимость высоты самопроизвольного подъёма 60% раствора полисилазана в толуоле от размера пор углеродной преформы.

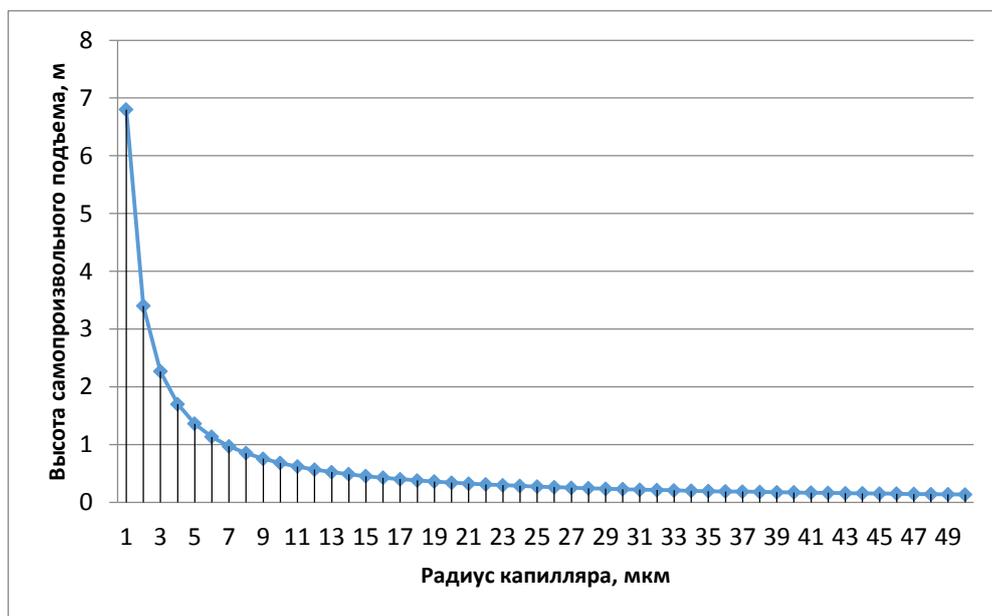


Рисунок 4.5 - Зависимость глубины проникновения 60 % раствора полисилазана, модифицированного бором от размера пор

Таким образом, расчеты показали, что параметры разработанного полимера позволяют обеспечить самопроизвольную пропитку пористых углеродных преформ, в том числе заполнять межфиламентное пространство. При этом толщина изделий практически не ограничена (в зависимости от радиуса пор, инфильтрация может достигать глубины в метр). Однако данное утверждение верно для идеальных прямолинейных пор. В реальной же углеродной преформе таких пор нет. Более того, при карбонизации полимера будут образоваться поры диаметром менее одного мкм, пропитать которые без приложения давления будет

невозможно. Опыт пропитки углеродных преформ каменноугольным и нефтяным пеком показывает, что в таких случаях необходимо давление до $10-15 \times 10^5$ МПа.

4.2 Теоретический прогноз изменения пористой структуры по циклам пропитки

Для оценки скорости формирования керамической матрицы в углеродной преформе, количества циклов «пропитка–отверждение–пиролиз» были проведены соответствующие расчеты на примере поликарбосилана. При этом предполагается, что при пиролизе образуется твердая фаза – карбид кремния с плотностью 3200 кг/м^3 .

Для оценки влияния концентрации и массового выхода керамики на количество циклов пропитки проведены соответствующие расчеты. Плотность, используемых в данной работе предкерамических полимеров в отвержденном состоянии, составляет $\sim 1200 \text{ кг/м}^3$. Максимальный массовый выход жидкофазной матрицы рассчитывается по формуле:

$$\Phi_1 = (p_1/p_2) \cdot K \cdot 100\%, \quad (2.11)$$

где K – массовый выход керамического остатка;

p_1 – плотность отвержденного полимера;

p_2 – плотность керамического остатка.

Исходя из реального графика термогравиметрического анализа, получается, что массовый выход поликарбосилана составляет 58% масс. (рис.3.2). Объем (V) полимера массой $m=0,1 \text{ кг}$ при плотности $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$ составляют:

$$V = m/\rho = 100/1,2 = 83 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, \quad (12)$$

После термообработки $0,1 \text{ кг}$ полимера перейдут в $0,058 \text{ кг}$ керамики плотностью $p_1 = 3200 \text{ кг/м}^3$ объемом V_1 :

$$V_1 = m_1/p_1 = 0,058/3200 = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3, \quad (13)$$

Таким образом, объемный выход составит $K = V / V_1 = 18 / 83 = 21\%$. Т.е. из $0,1 \text{ кг}$ предкерамического полимера, имеющего объем $\approx 83 \times 10^{-6} \text{ м}^3$ после термообработки может быть получено $0,058 \text{ кг}$ керамики объемом $18 \times 10^{-6} \text{ м}^3$.

Расчетно-аналитические оценки роста плотности УККМ, в зависимости от объемного выхода керамики из предкерамического прекурсора были построены на следующих допущениях:

- 1) Пористый объем после каждого цикла РПР заполняется на величину K , где $K=58\%$ – массовый выход керамического остатка из поликарбосилана.
- 2) Плотность отвержденного полимера 1200 кг/м^3 .
- 3) Отверждение и пиролиз предкерамического полимера происходит без образования закрытой пористости;
- 4) Вся открытая пористость КМ равнодоступна для заполнения предкерамическим полимером в процессе пропитки.

При массовом выходе керамического остатка 58% , объем поры будет уменьшаться на 21% за каждый цикл. При этом зарастать пора может бесконечно долго, что проиллюстрировано на рис.4.6.

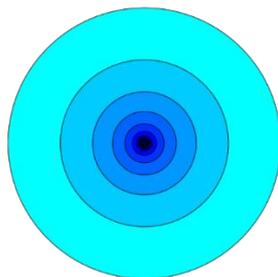


Рисунок 4.6 - Схема уменьшения объема поры по мере заполнения керамикой

Действительно, 21% берется каждый раз от разного объема реагента в поре, и, соответственно, чем меньше становится пора, тем меньший привес после пропитки будет демонстрировать образец. Изменение остаточной пористости и зарастания поры приведено в таблице 4.1.

Предположим, имеется плоский образец из УУКМ с размерами $7 \times 3 \times 0,35 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ и плотностью $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$. Его объем равен $7,35 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, а масса – $m = 8,82 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$

Пористость Π такого материала составляет 35% . Соответственно, объем свободного пространства для заполнения керамикой будет равен

$$V_{\text{пор}} = 7,35 \cdot 0,35 = 2,57 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3. \quad (14)$$

Таблица 4.1 Изменение порового пространства

Номер пропитки	Остаточная пористость	Уменьшение остаточной пористости
0	1,00	
1	0,79	0,21
2	0,62	0,17
3	0,49	0,13
4	0,39	0,10
5	0,31	0,08
6	0,24	0,06
7	0,19	0,05
8	0,15	0,04
9	0,12	0,03
10	0,09	0,03
11	0,07	0,02
12	0,06	0,02
13	0,05	0,01

Умножая этот объем на максимальное заполнение поры 21%, получаем прирост керамики в каркасе

$$V_{\text{кер}} = 2,57 \cdot 0,21 = 0,54 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \quad (15)$$

Привес соответственно составит

$$m_{\text{кер}} = V_{\text{кер}} \cdot \rho_{\text{кер}} = 0,54 \cdot 3,2 = 1,73 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \quad (16)$$

Общий привес образца будет равен

$$m_{\text{обр}} = 10,55 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \quad (17)$$

Плотность такого образца будет равна (при условии, что геометрические размеры остались неизменными)

$$\rho_{\text{обр}} = m_{\text{обр}} / V = 1440 \text{ кг/м}^3 \quad (18)$$

Итак, плотность образца после первой пропитки должна составить 1440 кг/м³.

Исходя из этого, можно рассчитать заполнение поры за одну пропитку:

плотность образца после 1 режима составила $\rho_3 = 1400 \text{ кг/м}^3$, тогда увеличение плотности будет составлять

$$\Delta\rho = \rho_3 - \rho = (1,4 - 1,2) \cdot 10^{-3} = 0,2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \quad (21)$$

а изменение массы

$$\Delta m = \Delta\rho \cdot V = 1,48 \times 10^{-3} \text{ кг}, \quad (22)$$

Объем, который заняла керамика массой 1,48 г в образце составляет

$$V_{\text{кер1}} = \Delta m / \rho_{\text{кер}} = 1,48 / 3,2 = 0,46 \times 10^{-6} \text{ м}^3, \quad (23)$$

а объемный процент заполняемости поры составит

$$K = (V_{\text{кер1}} / V_{\text{пор}}) \cdot 100 = (0,46 / 2,57) \cdot 100 = 18\%, \quad (24)$$

тогда массовый переход из полимера в керамику

$$K_1 = (V_{\text{пол}} \cdot K \cdot \rho_{\text{кер}}) / m_{\text{пол}} = (83 \cdot 0,18 \cdot 3,2) / 100 = 47,8\% \quad (25)$$

При расчетной плотности 1400 кг/м^3 привес каркасов составляет 16,6 %.

В соответствии с представленной расчетной методикой, получаем прогноз роста плотности образца УККМ в зависимости от числа циклов пропитки (табл. 4.2, рис. 4.7, 4.8).

Таблица 4.2 Теоретический набор плотности образцами

Номер операции	Плотность до пропитки $\cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	Прирост плотности за цикл пропитки $\cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$	Конечная плотность, $\cdot 10^3, \text{ кг/м}^3$
1	1,2	0,21	1,41
2	1,41	0,13	1,54
3	1,54	0,08	1,62
4	1,62	0,05	1,67
5	1,67	0,04	1,71
6	1,71	0,04	1,75
7	1,75	0,02	1,77
8	1,77	0,02	1,79
9	1,79	0,01	1,8
10	1,8	0,01	1,81

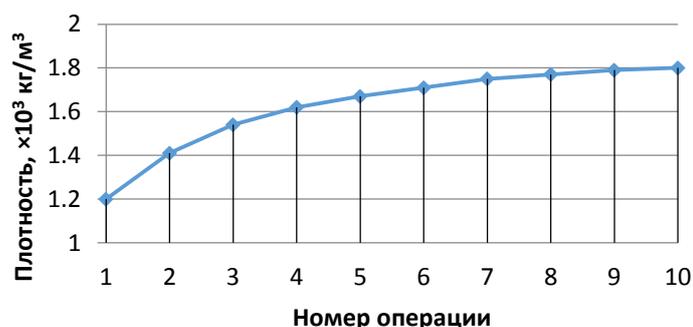


Рисунок 4.7 – Увеличение плотности образца УККМ.

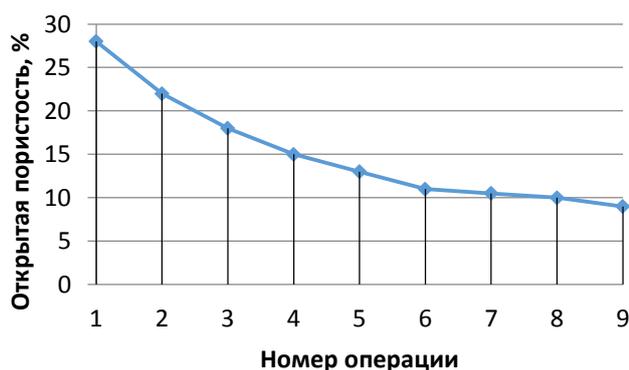


Рисунок - 4.8 Уменьшение открытой пористости УККМ

Таким образом, теоретические расчеты показали возможность получения высокоплотного УККМ, матрица которого сформирована методом РІР из поликарбосилана, за 8-10 циклов. Учитывая, что выход конденсированной фазы у полисилазана, в том числе модифицированного бором при пиролизе составляет 78%, что почти в 1,3 раза выше чем у поликарбосилана, можно сделать предположение о достижении плотности 1800 кг/м^3 при исходной плотности преформы 1200 кг/м^3 за 6-8 циклов «пропитка-пиролиз». Вместе с тем надо учитывать, что при расчетах рассматривался чистый полимер, а при отработке процесса будет использоваться 60% раствор полимера, что приведет к увеличению количества циклов.

Для проведения экспериментальных работ по формированию керамической матрицы КМ необходимо спроектировать и изготовить экспериментальную лабораторную установку для процесса РІР.

Основываясь на результатах термодинамических расчетов равновесного состава системы Si-B-C-N-H (глава 2), данных термогравиметрического анализа и, учитывая размеры образцов для физико-механических и теплофизических испытаний, размеры модельных изделий для газодинамических испытаний были сформулированы основные требования к экспериментальной лабораторной установке:

- рабочая температура в реакторе до 1373 К;
- диапазон рабочих давлений от 10^2 до $15 \cdot 10^5$ Па;
- диаметр рабочей зоны 50 мм;
- изотермическая зона по высоте реактора 250 мм;
- проведение циклов РІР процесса (пропитка-отверждение-пиролиз) без разбора химического реактора.

4.3. Проектирование экспериментальной лабораторной установки для процессов создания керамической матрицы путем пиролиза полимерного прекурсора

Чтобы обеспечить расчетные технологические параметры, такие как температура и давление, возможно применение специальных программ для моделирования тепломассопереноса в термохимическом реакторе проектируемого оборудования. Для математического моделирования процесса теплообмена в реакторе задаются исходные данные формы и геометрические размеры элементов печи (высота ректора, толщина теплоизоляции, элементы активного охлаждения); материалы футеровки и корпусных элементов; ТФХ материалов печи и их излучательная способность в диапазоне рабочих температур; циклограмма нагрева печи.

Конструкция термохимического реактора должна включать систему нагрева электрическим сопротивлением, теплоизоляцию, корпус.

Жидкофазный РІР процесс при использовании полисилазана и поликарбосилана, как показал термогравитометрический анализ, должен происходить при максимальных температурах не более 1373 К и при

непрерывном удалении образующихся газов. В качестве основных материалов для изготовления теплового узла установки предложено использовать: сталь 12X18H10T, медь и алюмосиликатную теплоизоляцию.

Исходные данные по характеристикам вышеперечисленных материалов представлены в таблице 4.3.

Процесс получения керамической матрицы в углерод-углеродной преформе включает несколько операций: вакуумирование реактора, заливка реагента внутрь реактора; повышение давления для пропитки полимером пористой преформы; нагрев рабочей зоны по заданной циклограмме; отвод газообразных продуктов реакции из реакционного объема через обратный клапан. При этом процесс может проводиться как последовательность указанных операций, и одновременно. Например, повышение температуры может происходить с повышением давления в реакторе. Известно, что теплофизические характеристики и излучательная способность материалов реактора и преформы меняются с изменением температуры. Перечисленные факторы, а также многообразие особенностей физико-химических процессов, происходящих в реакторе существенно, а иногда и необоснованно, усложняют математическое моделирование процесса формирования матрицы композиционного материала из полимерного прекурсора.

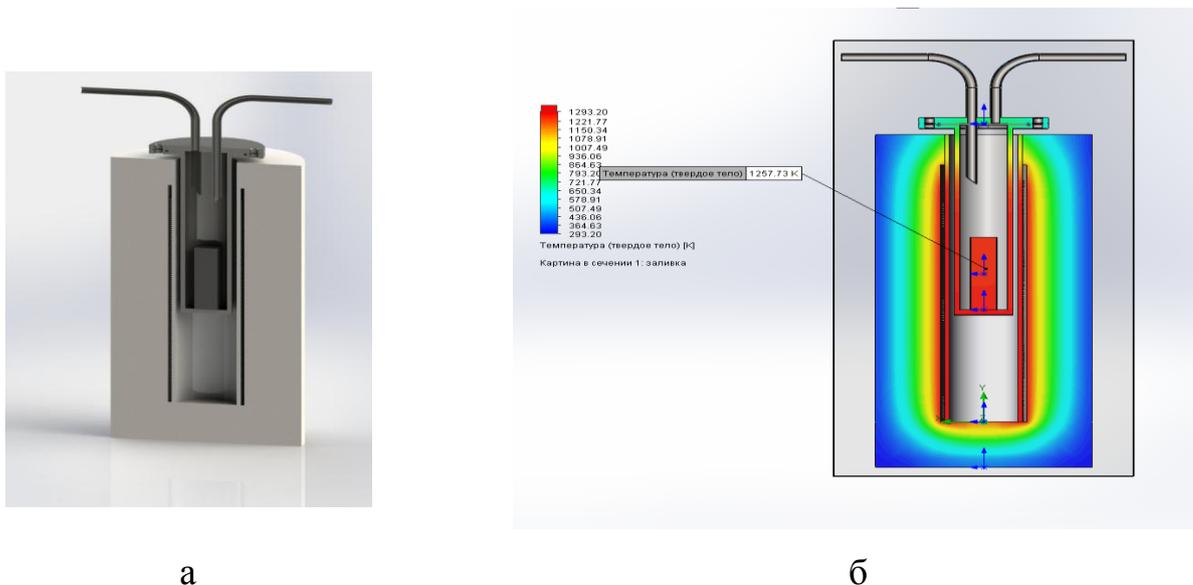
Таблица 4.3 - Свойства материалов теплового узла установки

Материал	λ , Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость c_p , Дж/(кг·К)	ρ , кг/м ³	Степень черноты ε	Применение
Алюмо-силикатная теплоизоляция	293 К – 0,08 1273К – 0,2	293 К – 750 1273 К – 1220	400	0,95	Теплоизоляция
Сталь 12X18H10T	293 К – 15 573 К – 19 1073 К – 26	293 К – 460 573 К – 517 1073 К – 596	7920	0,6	Корпус, фланцы, конструкционные элементы
Медь	273 К – 400 1073 К – 410	385–395	8890	0,67	Токовводы
УУКМ	293 К – 1073 К	200	1200	0,8	Пористое тело

Поэтому, в данной работе моделирование (рис.4.9 а) теплообмена в установке жидкофазного получения керамической матрицы, где учитываются все виды теплообмена – излучением, теплопроводностью, конвекцией проводилось с учетом следующих допущений:

- не учитывается химическое взаимодействие на реакционных поверхностях и процессы массопереноса в реакционном объеме установки;
- теплофизические и оптические характеристики детали, элементов реакционной камеры и теплового узла установки принимаются постоянными;
- поверхности зон, участвующие в теплообмене излучением, считаются серыми (излучательная способность не зависит от длины волны), диффузно излучающими, отражающими и диффузно поглощающими;
- твердые тела являются непрозрачными;
- газ считается абсолютно прозрачным, т.е. рассеянием и поглощением излучения в газе пренебрегается;
- оптические свойства не зависят от температуры.

Реализация математической модели процесса теплообмена в термохимическом реакторе осуществлялась с использованием метода конечных элементов в программном комплексе Solid Works Simulation 2016. В результате расчетов было установлено (рис. 4.9 б), что возможно создание условий, при которых внешний контур оборудования не будет горячим (судя по расчетам – не более 25 °С), а размер изотермической зоны позволит размещать в реакторе образцы высотой до 200 мм.



а

б

Рисунок 4.9 – Моделирование теплообмена в проектируемой лабораторной автоклавной установке, а – геометрическая модель, б - расчетное распределение температур в термохимическом реакторе при стационарном режиме теплообмена

Таким образом, с помощью математического моделирования (рис. 4.9) для обеспечения изотермической зоны реактора с диаметром рабочей зоны 50 мм и длиной 250 мм были определены:

- высота реактора должна быть не менее 600 мм,
- толщина теплоизоляции должна быть не менее 200 мм, что было учтено при проектировании оборудования;

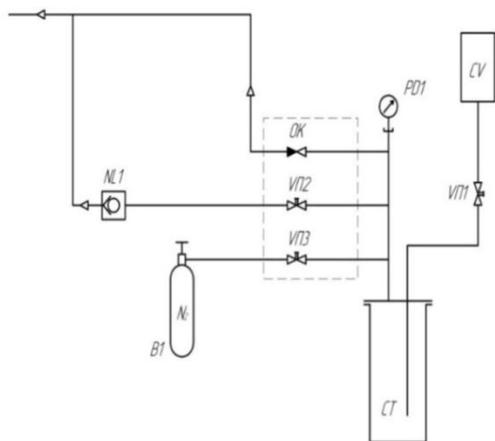
4.4. Создание экспериментальной лабораторной установки для процессов формирования керамической матрицы путем пиролиза полимерного прекурсора

На основе проведенных тепловых расчетов была спроектирована газовакуумная схема (рисунок 4.10 а) и изготовлена экспериментальная лабораторная установка, способная обеспечить необходимый размер изотермической зоны, сделать оборудование безопасным и удобным в эксплуатации. Экспериментальная лабораторная установка (рис.4.10 б), включает

в себя химический реактор, вакуум-компрессионную систему, систему измерения и автоматического управления параметрами технологического процесса.

Размеры реактора позволяют проводить пропитку преформ, размерами до 250x35x35 мм (либо диаметром 50 высотой (длиной) 250 мм в случае цилиндрических изделий), с наименьшими затратами жидкого предкерамического полимера. Контейнер закрывается фланцем, из которого выходят 2 канала – трубка слева служит для поступления в закрытую изолированную систему полимера, второй канал предназначен для откачки начальной атмосферы, нагнетания давления в зону реакции, а также для удаления излишков газа в процессах кипения растворителя и пиролиза полимера. С контейнером фланец соединяется через прокладку из резины специального состава и стягивается болтами.

Для очищения пор заготовок перед процессом проводится очистка от кислорода путем трехкратного повторения цикла «откачка воздуха/подача инертного газа». В качестве инертного газа использовался аргон или гелий. Откачка воздуха производится при помощи вакуумного насоса 2НВР-5ДМ. Вакуумный насос 2НВР-5ДМ представляет собой пластинчато-роторный насос и предназначен для откачки из герметичных сосудов воздуха, инертных и агрессивных газов. Производительность насоса 20 м³/ч, предельное значение давления – 0.67Па. По мере нагрева системы в ходе полимеризации и пиролиза выделяются газы, повышая избыточное давление во всех магистралях установки. Решение этой проблемы заключается в стравливании избыточных газов через обратный предохранительный вентиль.



а)



б)

Рис. 4.10 - Экспериментальная лабораторная установка: а) газовакуумная схема установки, где CV – емкость с полимером; VP1, VP2, VP3 – газовые краны; D1 – цифровой датчик давления; CT – термохимический реактор; B1 – баллон с инертным газом; NL1 – насос вакуумный; ОК – обратный клапан; б) – внешний вид печи с химическим реактором

Для поддержания необходимых скоростей нагрева, температурных выдержек и контроля за остыванием системы, система управления нагревом на языке CodeSys программировался логический контроллер ПЛК110-220.60.P-M. При создании управляющей программы предполагалось, что количество шагов алгоритма не будет превышать 20. На основном экране монитора (рис. 4.11) отображаются 10 шагов заданного процесса, текущие показания температуры, давления и выводимая на нагреватель мощность в процентах. Также из главного меню можно обеспечить включение или выключение вакуумного насоса.

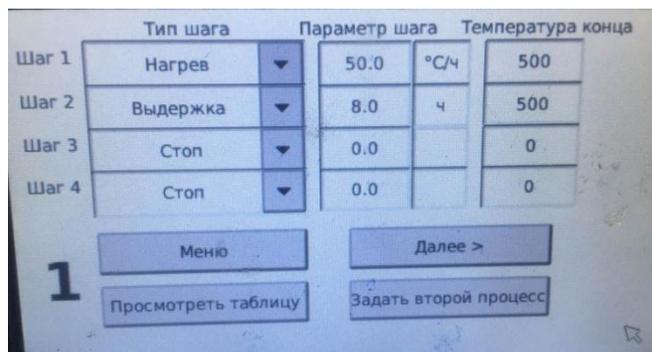
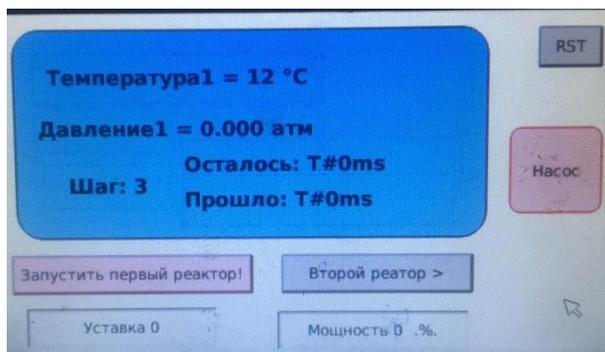


Рисунок 4.11 - Система управления и контроля технологических параметров

Для измерения давления использовался датчик давления ДМ5002 (ОАО «Манотомь», г. Томь) с рабочим диапазоном 10^2 до $15 \cdot 10^5$ Па.

К программируемому логическому контроллеру подключена хромель-копелевая термопара, измеряющая температуру в реакционной зоне.

Проведенные пробные пуски созданной экспериментальной лабораторной установки подтвердили правильность разработанной газовакуумной схемы и возможность установки обеспечивать термическую обработку в диапазоне температур от 293 К до 1373 К при давлении от 10^2 до $15 \cdot 10^5$ Па и проводить весь цикл РПР процесса (пропитка-отверждение-пиролиз) без разбора химического реактора.

4.5. Определение диапазона технологических параметров проведения процесса «пропитка-полимеризация-пиролиз»

Степень заполнения полисилазаном пор армирующего каркаса зависит от технологических параметров стадий пропитки и отверждения. Определяющими параметрами являются скорости нагрева, температуры выдержки и давление в реакционной зоне.

Во время экспериментов фиксировалась сначала температурно-временная зависимость и варьировалось давление, а затем при постоянном давлении определялась температурная зависимость. На графике ТГА по мере увеличения температуры от 323 до 473 К видно, что снижение массы происходит равномерно на всем этом диапазоне. Поэтому первичная температурно-временная зависимость выбиралась с целью осуществления нагрева в данном диапазоне равномерно медленно, делая паузы каждые 20-50 градусов. При температуре 540 К ещё не происходит пиролиз полимера, поэтому полученные материалы можно назвать полимерными композиционными материалами (ПКМ). На рисунке 4.12 приведена циклограмма для первой серии экспериментов, а в таблице 4.4 – варианты изменения давления.

Судя по рисунку 4.3, полимеризация образцов должна происходить в температурном интервале 450-540 К. Однако при проведении эксперимента

выяснилось, что при температуре термообработки меньше 540 К, полимер переходит в твердое состояние лишь при довольно длительной температурной выдержке (более 5 часов). Вероятно, дело в том, что при получении ТГ зависимости проба полимера составляет лишь 5 мл и такое количество полимера быстро полимеризуется. В этой связи все опыты с получением УККМ было решено проводить при температуре стадии полимеризации $T=540$ К, что позволило снизить время выдержки при температуре 540 К до одного часа.

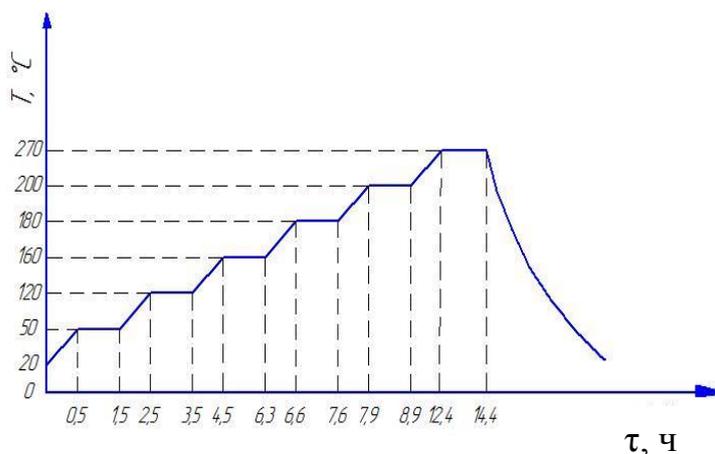
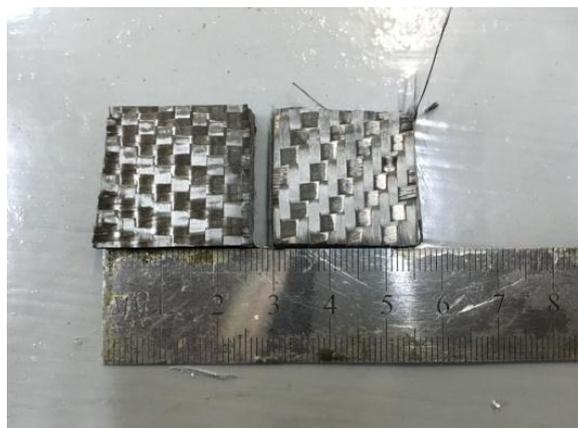


Рисунок 4.12 – Экспериментальная циклограмма

Таблица 4.4. Варианты приложения давления в реакторе в ходе экспериментального подбора технологических параметров пропитки пористых преформ полисилазаном.

№	Температура, К	Давление, p , кПа
1	293-540 по циклограмме (рис. 3.4)	Разряжение, 20 кПа
2		Разряжение, 50 кПа
3		Проток инертного газа, 100 кПа
4		Избыточное давление, 200 кПа
5		Избыточное давление, 400 кПа
6		Избыточное давление, 600 кПа

Образцы пористого УУКМ (рис.4.13 а) помещались в реактор, после чего путем вакуумирования из них удалялась влага и абсорбировавшиеся газы.



а



б

Рисунок 4.13 – Внешний вид образцов: а – до пропитки; б – после пропитки

После окончания дегазации, образцы пропитывались предкерамическим полимером при комнатной температуре и давлении 20 кПа. После завершения пропитки в реакторе устанавливалось требуемое давление и начинался нагрев. Образцы после отверждения представлены на рисунке 4.13 б. Объем применяемого полимера много больше объема пор, которые необходимо заполнить. В этой связи в реакционной зоне находится полимер «вне» пористых тел. После нагрева, такой побочный продукт представляет собой твердую полимерную (а после термообработки при $T > 873$ К – керамическую) пену.

После пропитки преформ и отверждения полисилазана, определялись открытая пористость и плотность получившихся полимерных композиционных материалов (ПКМ) (таблица 4.5).

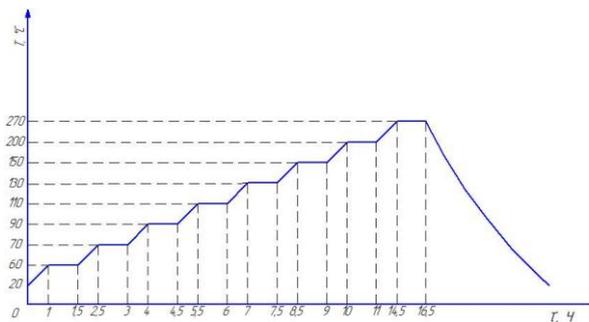
Таблица 4.5 –Характеристики образцов до и после полимеризации

Эксперимент	Давление, p , кПа	Открытая пористость Π , %	плотность «до» ρ_0 кг/м ³	плотность «после» $\rho_{ПКМ}$, кг/м ³	$\Delta \rho$, %
1	20 кПа	13,7±2,0	1220±20	1310±16	7,3±0,6
2	50 кПа	8,9±1,7	1200±20	1360±14	13,3±1,2
3	100 кПа	4,2±0,7	1170±20	1450±16	23,5±1,1
4	200 кПа	3,2±0,3	1120±20	1420±22	26,7±0,9
5	400 кПа	4,8±0,5	1210±20	1430±15	18,2±0,8
6	600 кПа	4,5±0,5	1200±20	1450±22	20,8±0,8

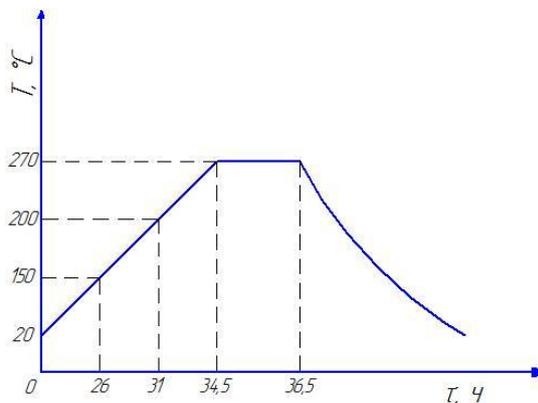
Среди прочих, выделяются результаты экспериментов №4, 5 и 6. В эксперименте №5 получены ПКМ с высокой открытой пористостью и низкой плотностью. При этом удельный прирост плотности оказался на самом низком уровне. Образцы, полученные в эксперименте №6, достигли наибольшей плотности при наименьшей пористости, но удельный привес находится на среднем уровне. Максимальный привес, наименьшую пористостью, а значит лучшие показатели пропитывающей способности, показали образцы, полученные при давлении 200 кПа (эксперимент №4). Объяснить данный эффект можно следующим образом. В структуре полимера находятся легколетучие вещества – растворители, которые при относительно низких температурах (323-373 К) испаряются. Пониженное давление ускоряет из зоны реакции отвод газов, которые «забирают» с собой в том числе и молекулы, участвующие в процессе полимеризации. Таким образом, в отвержденной структуре остается меньше полимера. В тоже время, большое избыточное давление в процессе полимеризации затрудняет отведение газов, выделяющихся в процессе отверждения, что приводит к их накоплению в материале и повышает пористость, а, соответственно, снижается плотность таких материалов. В этой связи, для

определения параметров температурной обработки принято решение фиксирования давления в реакторе на уровне 200 кПа.

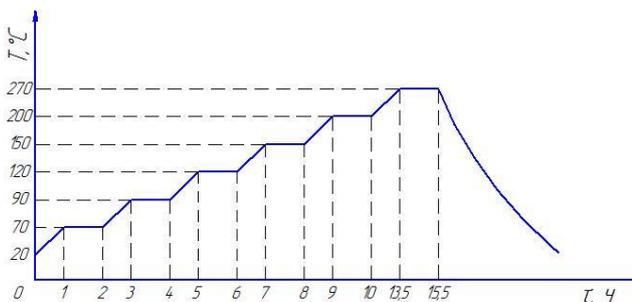
Предложенные варианты циклограмм приведены на рис.4.15.



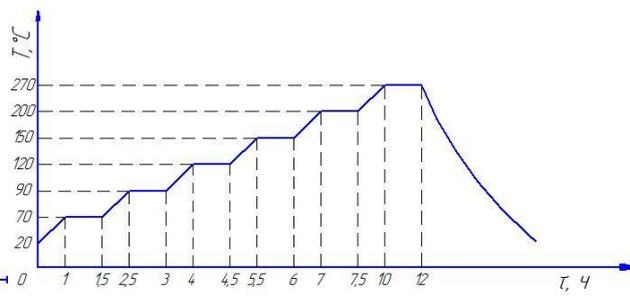
а



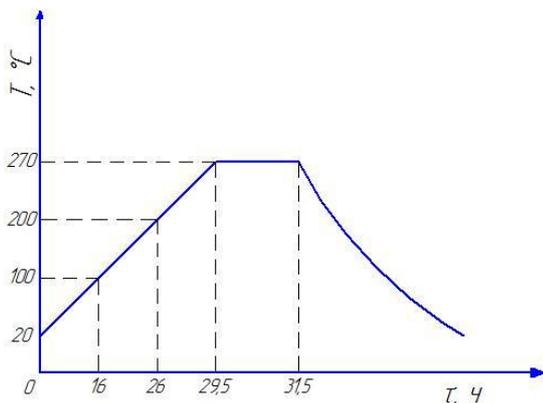
б



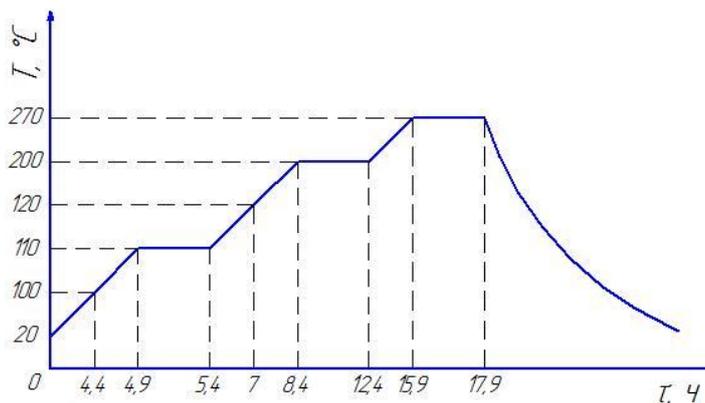
в



г



е



ж

Рисунок 4.15 – Варианты температурно-временных режимов получения ПКМ: а – первый; б – второй; в – третий; г – четвертый; е – пятый; ж - шестой

По результатам серии экспериментов установлено, что скорость нагрева, количество и продолжительность температурных выдержек оказывают существенное влияние на заполнение пор армирующего каркаса.

Результаты, полученные во второй серии экспериментов, представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Сравнительная характеристика образцов до и после полимеризации

Эксперимент	Открытая пористость, %	Начальная плотность, кг/м ³	Конечная плотность, кг/м ³	$\Delta \rho$, %
1	3,24±0,11	1090±18	1430±24	31,2±22
2	3,37±0,11	1100±18	1440±30	30,6±24
3	3,29±0,08	1090±22	1410±26	29,4±24
4	3,29±0,16	1140±21	1410±24	23,7±22
5	3,70±0,21	1130±18	1410±26	24,4±23
6	5,95±0,16	1080±21	1380±22	27,6±22

По результатам экспериментов наилучшие показатели по привесу были достигнуты на циклограмме №1. Худший результат – по циклограмме №4. В этой связи наилучшими параметрами из представленных при изготовлении ПКМ на основе полисилазанов являются: давление 200 кПа, температурный режим №1.

Важным параметром при получении керамической матрицы с помощью полисилазанов является пиролиз полимера, позволяющий получить керамику. В работе проводился пиролиз образцов ПКМ при температуре до 1073 К. при различных давлениях в процессе пиролиза. Результаты приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Влияние давления в реакционной зоне на стадии пиролиза полимера

Среда	T, К	p, МПа	$\Delta\rho$, %
Азот	573-1073	0,2	3,4±0,08
Азот	573-1073	0,4	4,3±0,1
Азот	573-1073	0,6	2,2±0,09
Азот	573-1073	0,8	3,1±0,12

Выявлено, что давление в реакционной зоне $p=0,6$ МПа приводит к минимальной потере массы КМ в процессе пиролиза, поскольку позволяет избежать преждевременного разрыва низкотемпературных связей в полимере.

Пиролиз образцов полученных в ходе экспериментов по определению параметров пропитки проводился при давлении 0,6 МПа и конечной температуре 1073 К. Результаты пиролиза приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8 - Сравнительная оценка образцов до и после процесса температурной обработки

Номер образца	Начальная плотность, кг/м ³	Конечная плотность, кг/м ³	$\Delta \rho$, %
1-1	1460	1400	4,3±0,1
1-2	1430	1400	2,2±0,09
1-3	1460	1410	3,4±0,08
1-4	1430	1390	3,1±0,12
1-5	1430	1370	4,1±0,12
1-6	1460	1410	3,6±0,09
2-1	1430	1360	5,1±0,22
2-2	1440	1330	7,8±0,20
2-3	1410	1270	10,1±0,49
2-4	1410	1330	5,7±0,36
2-5	1410	1300	7,5±0,29
2-6	1400	1300	7,1±0,20

Несмотря на то, что пиролиз проводился при одинаковых параметрах, потеря массы и изменение открытой пористости сильно разнятся у всех образцов. В зависимости от режимов получения полимерной матрицы, перевод в керамическую фазу может сопровождаться снижением плотности материала от 2,2 % до 10,1 %. В абсолютных величинах этот диапазон находится в интервале от 30 кг/м³ до 140 кг/м³.

Таким образом, более эффективно, с точки зрения скорости получения УККМ, применять следующие технологические параметры: на стадии полимеризации давление 200 кПа, температурная циклограмма №1, на стадии пиролиза давление 600 кПа, температура пиролиза – 1073 К.

Для оценки глубины пропитки и распределения полимерной матрицы был проведен микроструктурный анализ на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6610LV. На рис. 4.16 приведена микроструктура образца «№1-1» при 50-кратном увеличении, плотность исследуемого материала - 1380кг/м^3 .

Микроструктурный анализ свидетельствует о равномерности пропитки наполнителя связующим, дальнейшие пропитки приводят к заполнению трещин в керамике и ее монолитности, что подтвердило правильность выводов, сделанных в ранее.

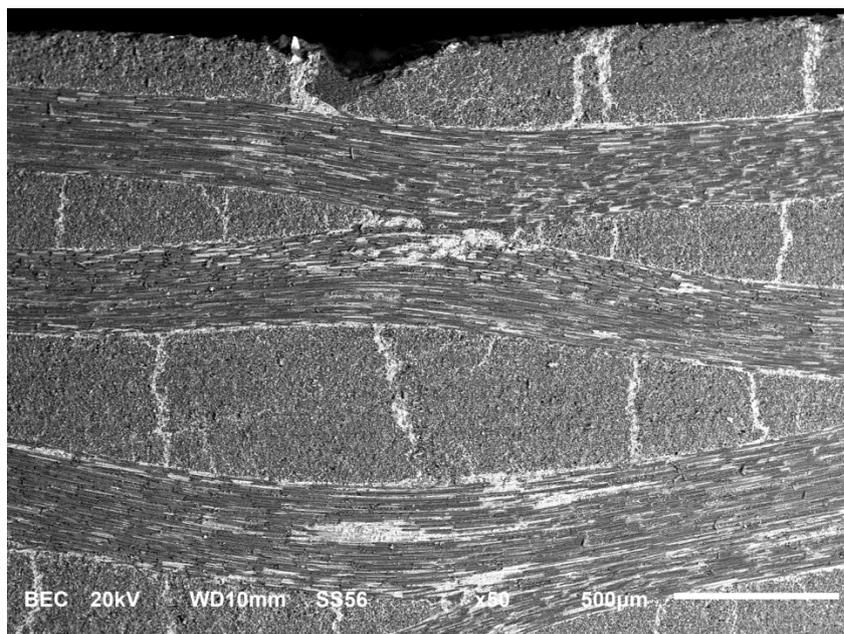


Рисунок 4.16 – Микроструктура образца УККМ при 50 кратном увеличении

Структура материала (рис. 4.17), полученного после цикла пропитка-полимеризация-пиролиз, свидетельствует о большом количестве разрозненных несвязанных керамических включениях, однако при дальнейшем уплотнении данный эффект пропадает (рис.4.18)

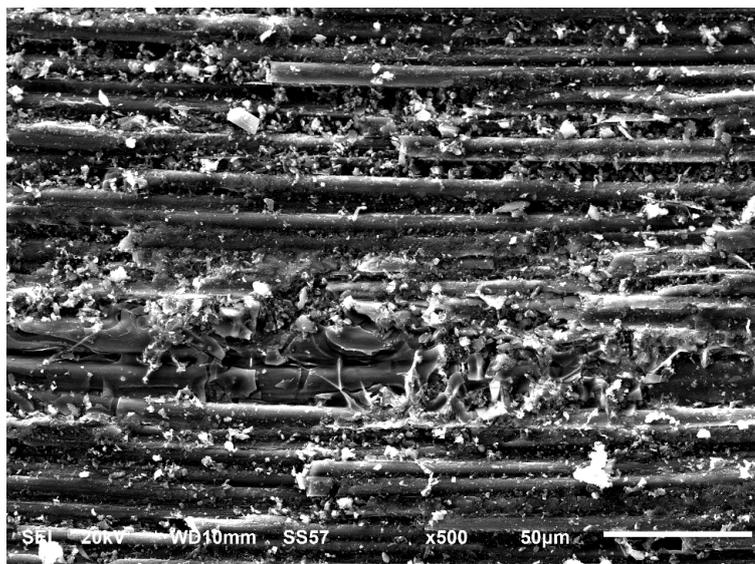


Рисунок 4.17 – Микроструктура образца при 500-кратном увеличении

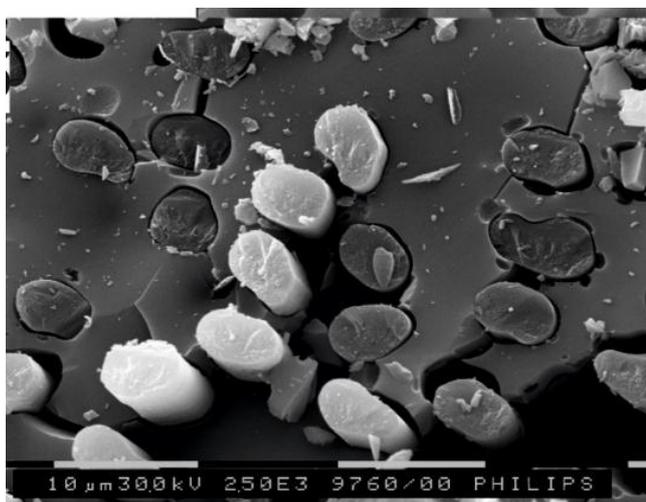


Рисунок 4.18 – Микроструктура высокоплотного УККМ при 1500-кратном увеличении

Структура самой керамики приведена на рис. 4.19. Видно, что по поверхности довольно равномерно распределены включения, содержащие повышенное содержание бора. По-видимому, бор является центром кристаллизации и активного роста керамики в его области.

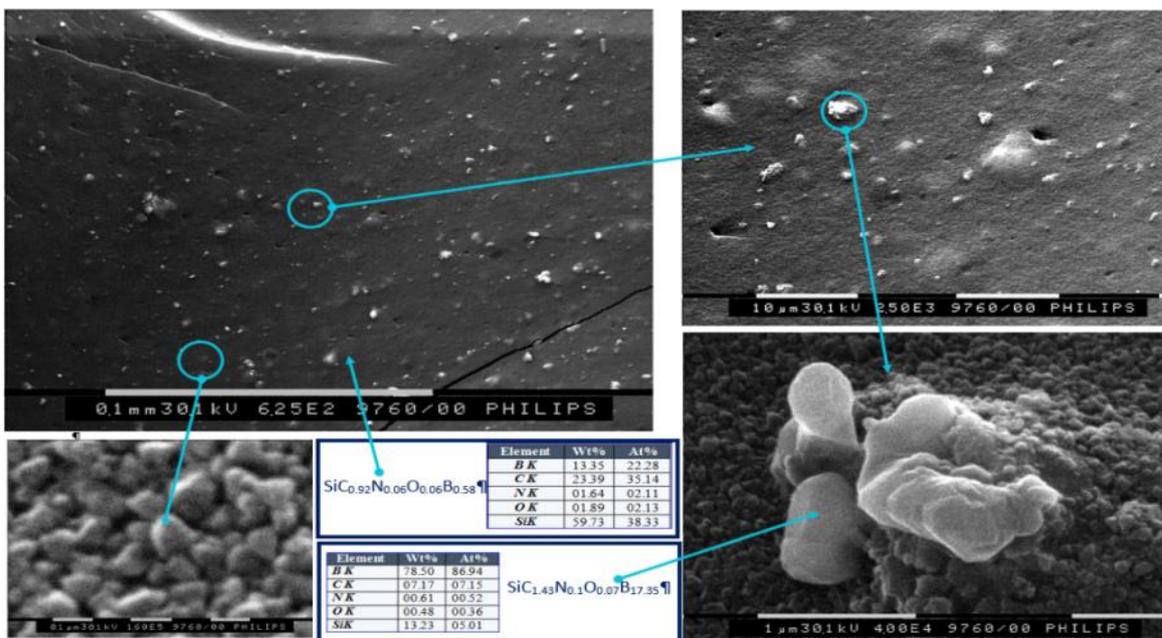
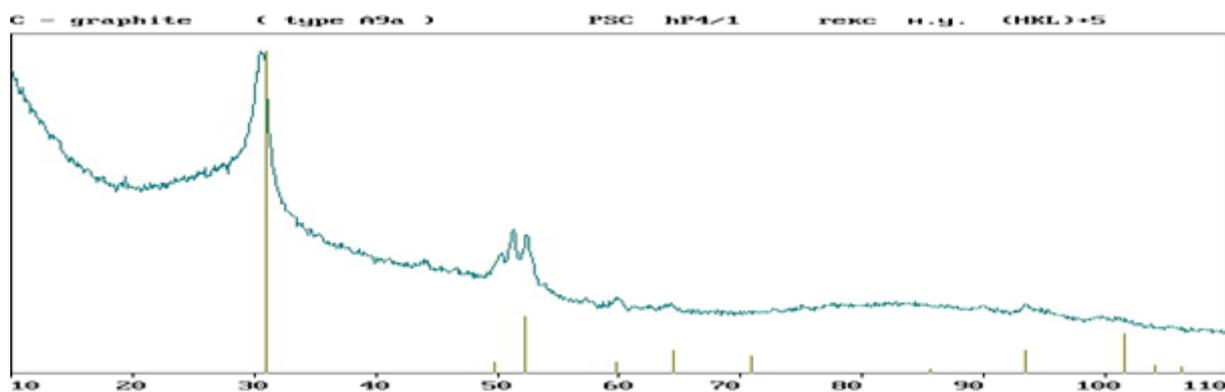


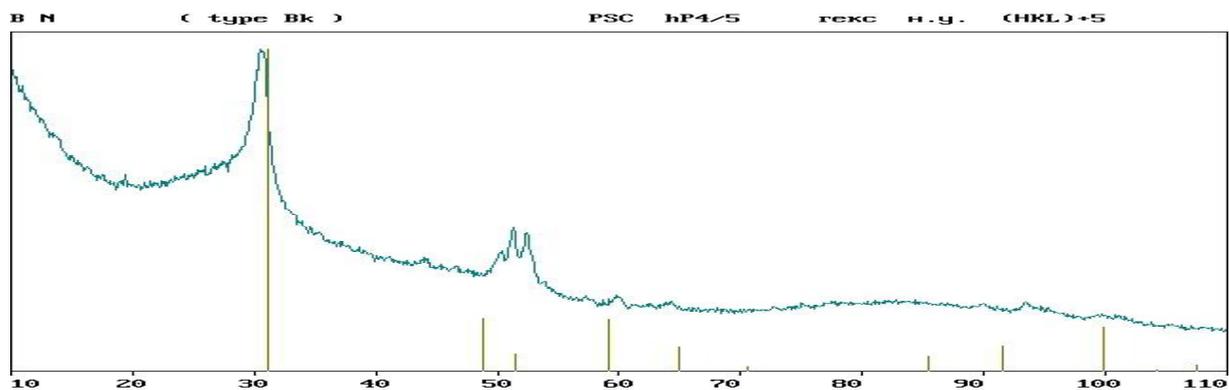
Рисунок 4.19 – Микроструктура керамики SiBCN

Приведенные на фотографии микроструктуры были сделаны из середины образцов толщиной 4 мм, что показывает возможность предкерамического полимера пропитывать углеродные заготовки такой толщины.

На основе проведенного рентгено-фазового анализа на поверхности образцов были обнаружены графит (рис. 4.20 а), гексагональный нитрид бора (4.21 б) и не был обнаружен карбид и нитрид кремния.



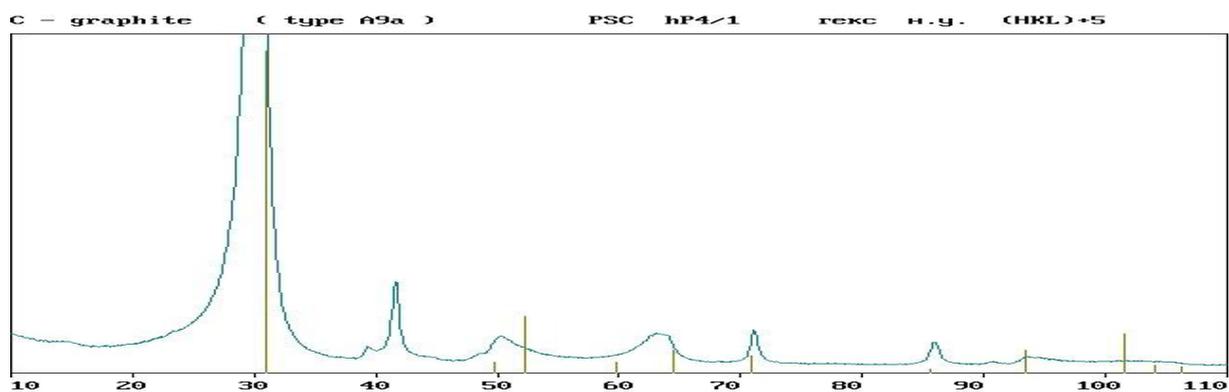
а



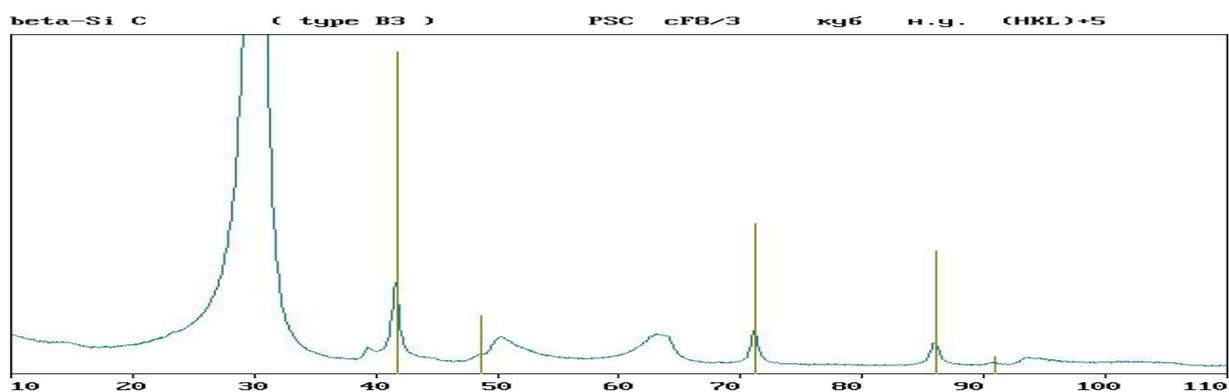
б

Рисунок 4.20 – рентгенограмма образца керамики с поверхности УККМ, а) – линии углерода; б) – линии нитрида бора.

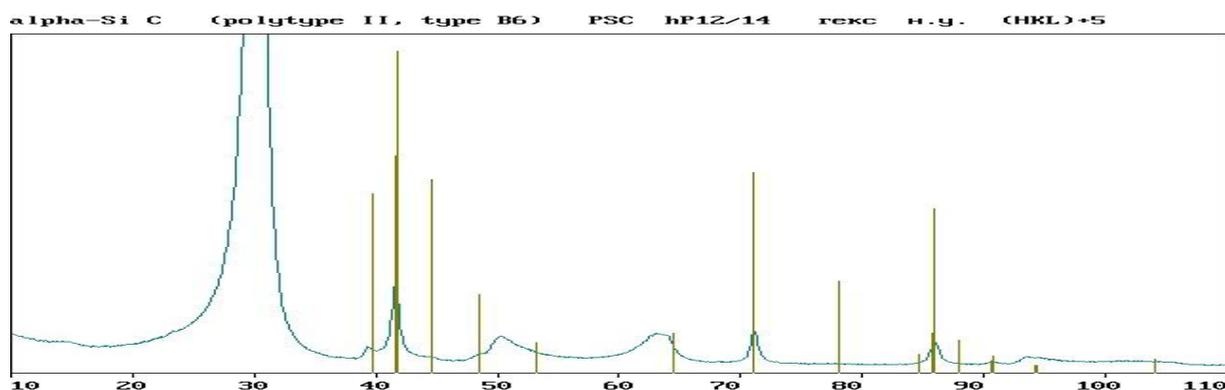
При этом в объеме образца обнаружены графит (или гексагональный нитрид бора) (рис. 4.21 а) и альфа (рис. 4.21 б) и бетта (рис. 4.21 в) карбид кремния.



а



б



В

Рисунок 4.21 - рентгенограмма образца керамики из объема УККМ, а) – линии углерода; б) – линии альфа карбида кремния, в) – линии бетта карбида кремния.

4.6. Оценка требуемого количества циклов РІР и ее экспериментальная верификация

Полученные [65] зависимости набора плотности образцами УККМ показывают необходимость повторения циклов «пропитка-полимеризация-пиролиз» от 7 до 12 раз. При этом, после однократного или двукратного цикла необходимо проводить температурную обработку при $T > 1573$ К, с целью окончательного разложения конденсированного полимера.

Опираясь на данные ТГА (рис. 4.3), можно утверждать, что массовый выход керамической фазы из прекурсора составляет 75%. Плотность полимера – 1200 кг/м^3 , а плотность керамики - 3000 кг/м^3 . Поскольку, судя по ТГА, общая масса отвержденного полимера меняется не значительно (около 5%), объем полимера при переходе в керамику, снизится приблизительно в 2,5 раза. Получается, что в единичной, полностью заполненной исходным раствором поре объемом V происходят следующие превращения:

- Исходная усадка раствора при полимеризации ($V_1 = 0,75 \cdot V$);
- Усадка при переходе в керамическую фазу ($V_2 = V_1 / 2,5 = 0,3 \cdot V$)

За одну стадию РІР каждая отдельная пора не может быть заполнена более, чем на треть при условии столь низкой плотности исходного полимера.

Для оценки полноты заполнения преформы прекурсором исходная преформа (пористый УУКМ) пропитывалась и отверждалась при $T=540$ К по выбранной ранее циклограмме. После 540 К система охлаждалась и разбиралась.

На этапе отверждения полимера из раствора удаляются легколетучие растворители, которые составляют до 20% масс. смеси. Микроструктура полученного «углепластика» приведена на рисунке 4.22.

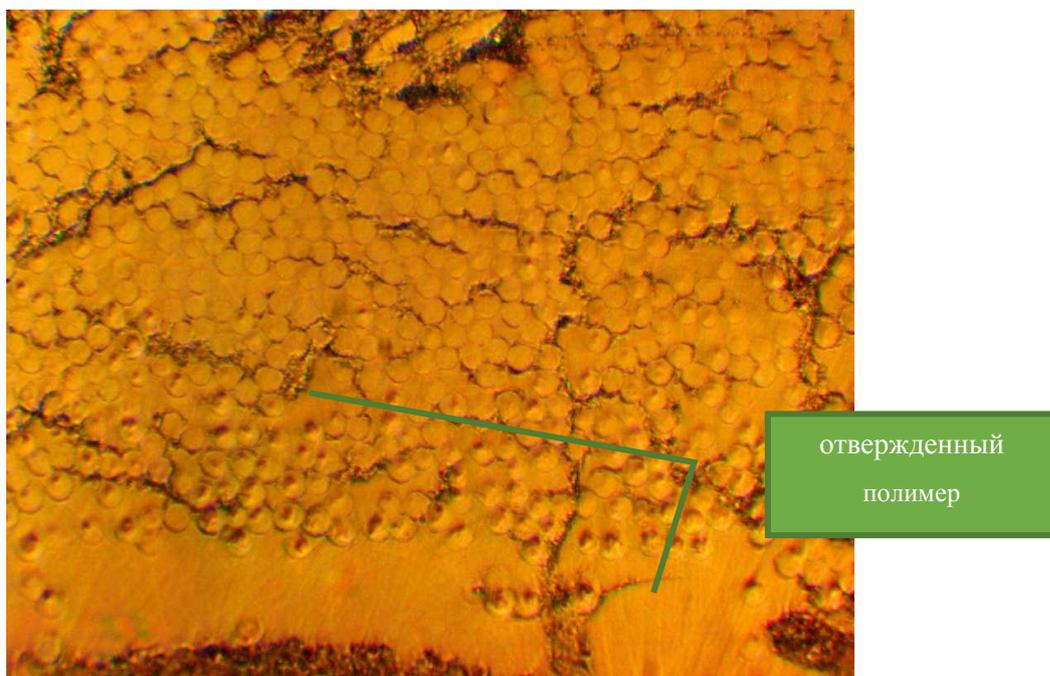


Рисунок 4.22 - микроструктура образца углепластика, матрица которого сформирована из полисилазана.

Информация о распределении пор в объеме образца, их размерах и количестве позволит сделать выводы о механизме насыщения пористого тела. Такие сведения можно получить с помощью исследования пористости методом эталонной контактной порометрии.

Порометрические зависимости полученного «углепластика» приведены на рис. 4.23, 4.24.

Крупные каналы образца (снизу) покрыты монолитным слоем отвержденного полимера, межфиламентные поры в большей части также заполнены, однако имеются и редкие продолговатые пустоты. Вероятно, данные незаполненные области образуются при усадке матрицы в процессе отверждения полимера. При этом заметны и несквозные межфиламентные поры. Исходя из

результатов порометрии (рис.4.23), поры с характерным размером 1-4 мкм занимают 10% всего объема незаполненных пор материала.

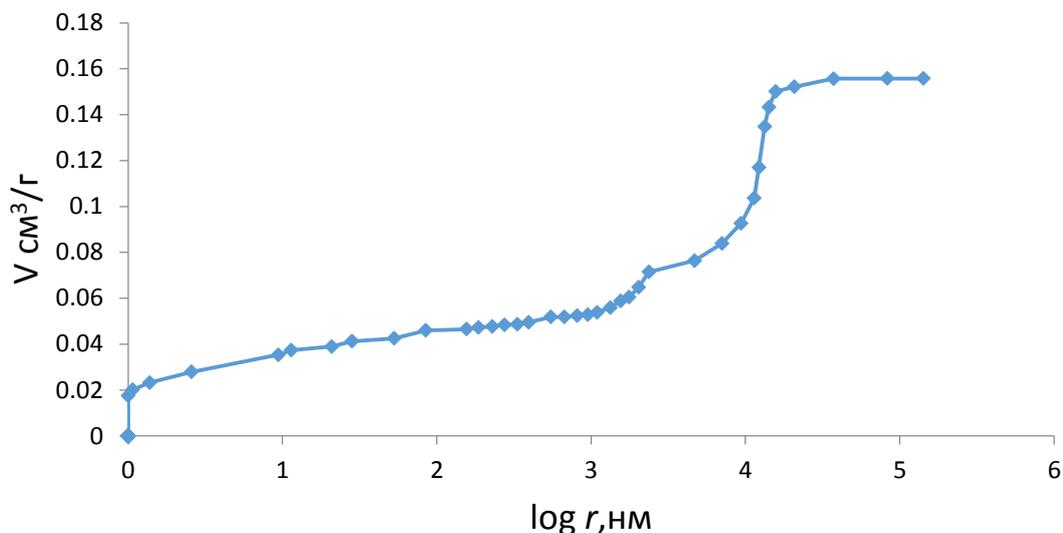


Рисунок 4.23 - дифференциальное распределение радиусов пор в образце ПКМ

Дифференциальное распределение пор (рис. 4.24) показывает, что полисилазан в качестве прекурсора не решает проблему заполнения межслоевых пор. При этом расчетные данные предполагают практически полную заполняемость таких пор полимером во время пропитки. По всей видимости, удаление летучих в процессе полимеризации, приводит к открытию крупных каналов. Видно, что максимальное количество пор сосредоточено в диапазоне от 7 до 15 мкм, на данный интервал приходится около 45% всего объема пор.

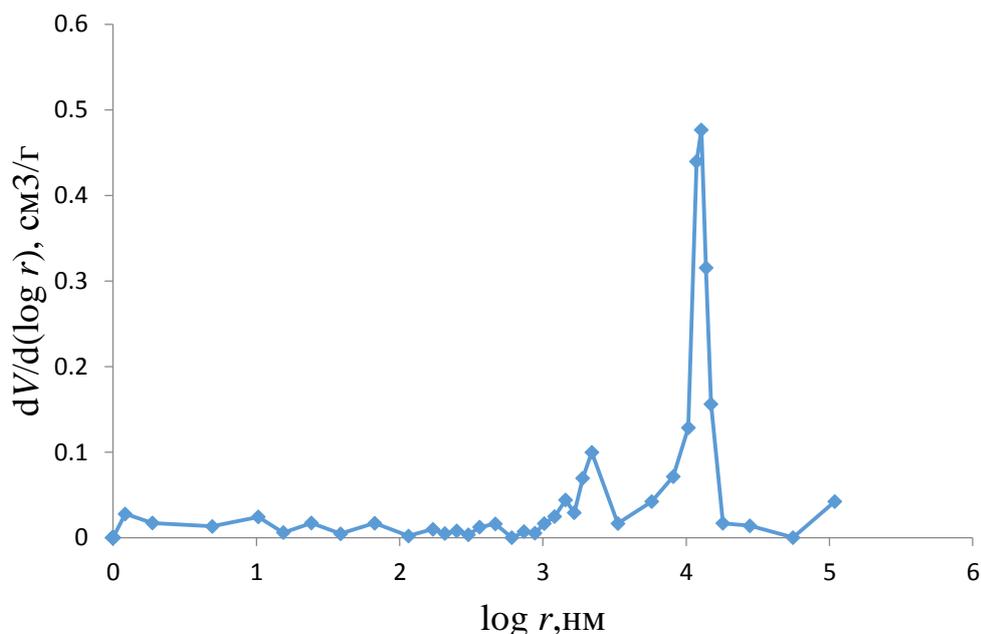


Рисунок 4.24 - интегральное распределение пор в образце ПКМ

Для увеличения процента заполнения поры выявим насколько эффективна повторная пропитка образца без промежуточной стадии пиролиза.

При введении стадии допропитки образца без стадии пиролиза расчеты выглядят так:

- $V_{1-1} = 0,75 \cdot V + (0,25 \cdot V) \cdot 0,75 = 0,938 \cdot V$,
- $V_2 = 0,938 \cdot V / 2,5 = 0,37V$.

Таким образом введение стадии допропитки позволяет повысить заполняемости поры на 7 процентов. При этом дальнейшая допропитка – нецелесообразна, поскольку привес составит лишь 1,6%. Оценки скорости получения УККМ с остаточной пористостью менее 3% при пористости преформы 30% и плотности 1200 кг/м^3 , плотности керамики 3000 кг/м^3 для случая «пропитка-полимеризация-пиролиз», случая «пропитка-полимеризация-пропитка-полимеризация-пиролиз» и варианта их комбинации, когда один раз пропитка повторяется, а затем – нет приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 - сравнение вариантов применения традиционных режимов насыщения методом РР и варианта с допропиткой заготовки перед пиролизом.

№№	1	2	3	4	5	6	7
Пропитка-полимеризация пиролиз							
Плотность, кг/м ³	1200	1477	1662	1787	1871	1927	1964
П, %	30	20	13	9	6	4	2
Пропитка-полимеризация-пропитка-полимеризация-пиролиз							
Плотность, кг/м ³	1200	1544	1748	1867	1938	1980	2005
П, %	30	18	10	6	4	2	1
Совмещенный режим							
Плотность, кг/м ³	1200	1544	1707	1817	1890	1940	1973
П, %	30	18	12	8	5	4	2

Как видно из таблицы 3.6, теоретически, поставленную цель можно быстрее достичь в варианте с допропиткой.

Для оценки необходимости введения стадии предварительной пропитки образцов был проведен эксперимент, в котором преформа пропитывалась дважды перед тем как пройти температурную обработку при 1073 К.

На рисунке 4.25 показано интегральное распределение пор исходного образца, после одной и после двух пропиток с последующим отверждением.

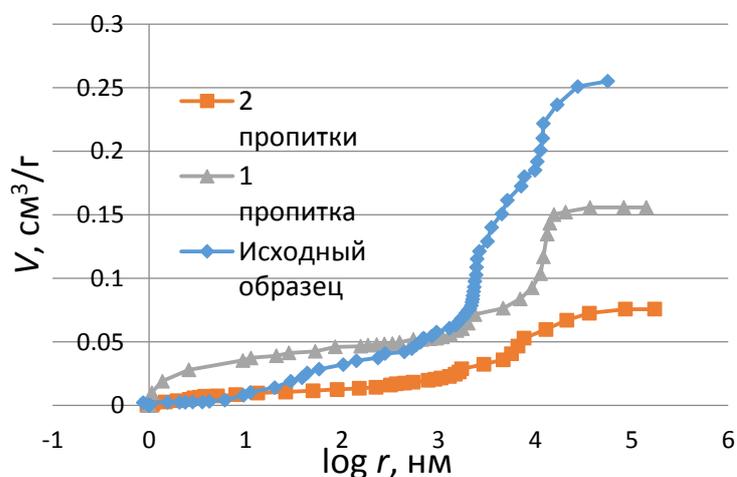


Рисунок 4.25 - интегральное распределение радиусов пор в различных образцах

В исходном состоянии пористость материала составляла 29,6 об.%. В случае одной пропитки объемная пористость снизилась до 21,1 об.%, а при двух пропитках, эта величина стала равна 14,2 об.%, тем самым удалось заполнить дополнительно около 30% пор посредством допропитки образца.

Не сложно показать, если при отверждении полимер теряет 25% массы (рис. 4.3), то первая пропитка снижает пористость с 29,6 % до 22,2%, а допропитка – с 22,2 до 16,65. Последовательность заполнения можно показать на примере дифференциального распределения пор исследуемого образца. (рис.4.26).

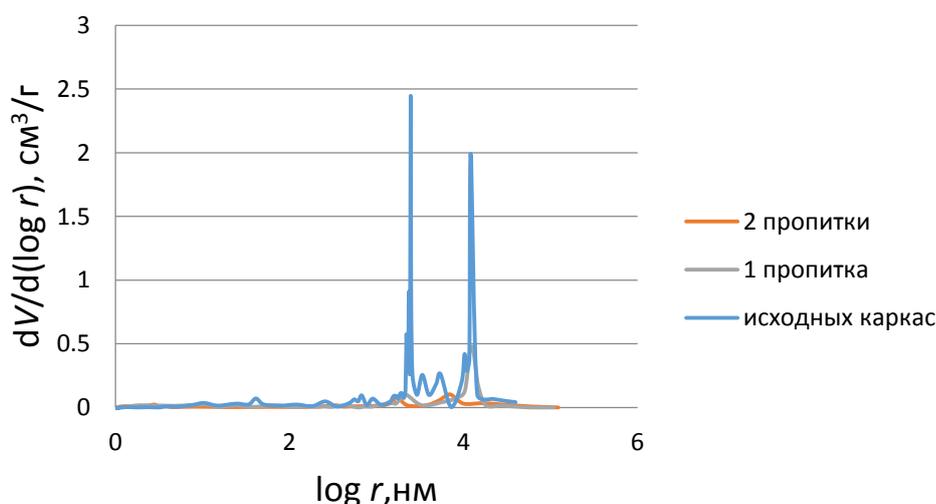


Рисунок 4.26 - дифференциальное распределение радиусов пор в различных образцах УККМ

Первый процесс позволил заполнить поры с характерным размером 2..4 мкм и сократить количество пор размером 10..15 мкм. Повторная же пропитка дозаполнила поры с радиусом 10..15 мкм и частично раздробила их на более мелкие – 3-5 мкм.

Результаты эксперимента с допропиткой образца показывают, что не все поры заполнены полимером после его отверждения, к тому же в таблице 4.9 каждый шаг означает прошедшую стадию пиролиза. Поэтому непосредственно пропиток, т.е. расхода сырья и времени, выходит существенно больше в случае с допропиткой. Значит, такой подход не выгоден ни с точки зрения экономии сырья, ни с точки зрения ускорения производства.

По результатам эксперимента сделаны следующие выводы:

- в процессе отверждения полимера, в матрице остаются поры, которые в ходе пиролиза так и останутся незаполненными;
- при двукратной пропитке без пиролиза полисилазан способен полностью заполнять поры УУКМ любого размера – от наноразмерных до микронных, однако экономическая и временная эффективность такого подхода не обоснована;

Ранее было показано, что высокоплотный УККМ можно получить путем многократных (7-10) повторений циклов РІР. Для определения требуемого количества таких повторений, изготавливались образцы с помощью двух прекурсоров (поликарбосилана – прекурсора керамики SiC и полисилазана, модифицированного бором – прекурсора керамики SiBCN) по определенным для каждого полимера режимам. Планировалось изготовить образцы УККМ с плотностью не менее 1800 кг/м^3 и остаточной пористостью не более 5%.

На рис. 4.26 представлены зависимости плотности углерод - керамического КМ с SiC - матрицей, полученной методом РІР по циклограммам, определенным индивидуально для полисилазана (60% раствор в толуоле) и поликарбосилана (50% раствор в толуоле) (рис. 4.27), от числа циклов пропитки. При пропитке полисилазаном давление на стадии полимеризации составляло 200 кПа, на стадии пиролиза – 600 кПа. При пропитке поликарбосиланом – 300 кПа на стадии полимеризации и 600 кПа на стадии пиролиза. Циклограмма работы с поликарбосиланом определялась исходя из литературных данных [59, 60, 85] и на основании термогравиметрического анализа (рис.4.2)

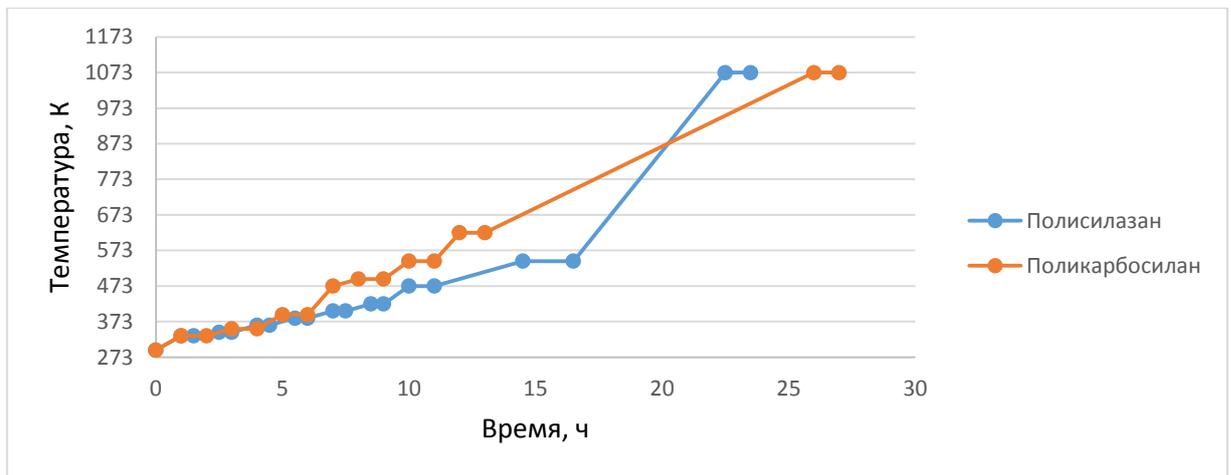


Рисунок 4.27 – Циклограммы процесса РІР при использовании полисилазана и поликарбосилана.

Показано, что применение поликарбосилана дает крайне низкую динамику набора плотности, а аппроксимация кривой приводит к плотности 1800 кг/м³ более чем за 20 циклов. Применение полисилазана, модифицированного бором, позволяет достичь той же плотности всего за 8 циклов процесса РІР с одной промежуточной высокотемпературной обработкой (рис.4.28).

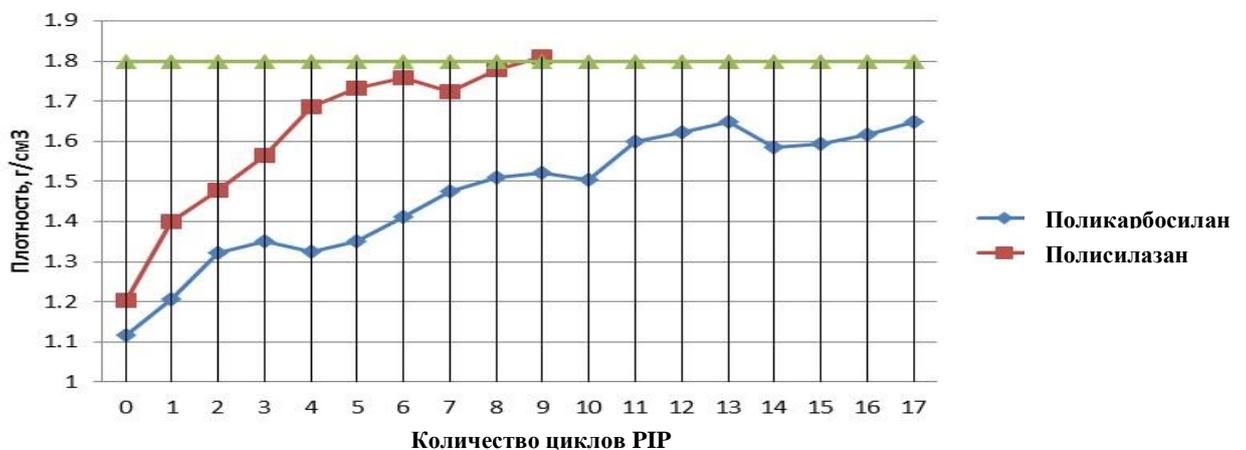
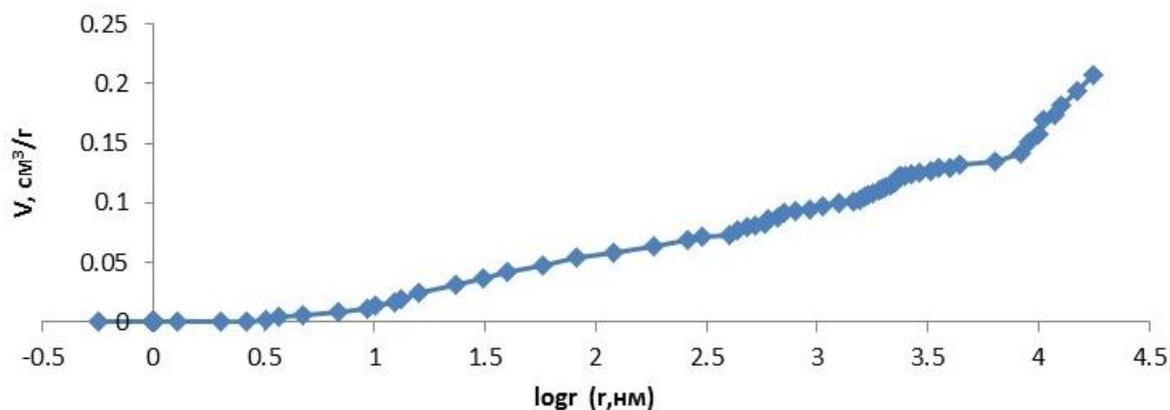


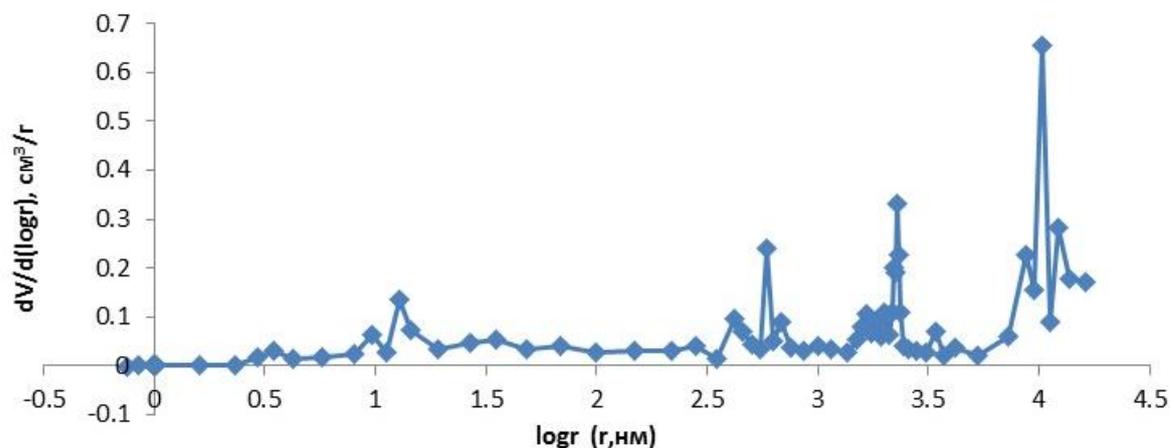
Рисунок 4.28 – Зависимость плотности УККМ, полученных методом РІР при использовании поликарбосилана и полисилазана, модифицированного бором, от числа циклов пропитки

После каждого цикла РІР проводилось порометрическое исследование изменения порового пространства УККМ. Поскольку получение КМ с применением полисилазана, модифицированного бором, оказалось более

перспективным, то в работе приведены результаты исследования порового пространства образца, матрица в котором формировалась из данного полисилазана. На рисунке 4.29 представлены интегральное и дифференциальное распределение объема пор в зависимости от радиуса пор исходного углеродного каркаса. Образец представляет собой диск диаметром 23 мм, толщиной 3,5 мм.



а



б

Рисунок 4.29 - Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределение объема пор

По мере насыщения, после каждого цикла РІР, проводилось измерение пористости образца-свидетеля. Отмечено, что в процессе пропитки и пиролиза существенно уменьшается открытая пористость, что ведет к снижению прибавки в плотности следующего цикла РІР. В таблице 4.10 приведены значения открытой

пористости и плотности получаемого КМ в зависимости от количества проведенных процессов РІР. После 4-го цикла была сделана высокотемпературная термообработка при 1823 К, позволившая повысить открытую пористость.

Таблица 4.10 – Увеличение плотности и снижение открытой пористости при изготовлении образца материала методом РІР

№ пропитки	Пористость П, %	Плотность, кг/м ³
0	27	1200
1	12	1400
2	10	1480
3	8.8	1540
4	6.4	1550
4-ВТО	24.8	1370
5	10.2	1630
6	6.7	1670
7	2.1	1705

По мере увеличения содержания керамики, снижается ОП такого КМ. На рис. 4.30 приведены интегральные распределения пористости в УККМ по мере его уплотнения.

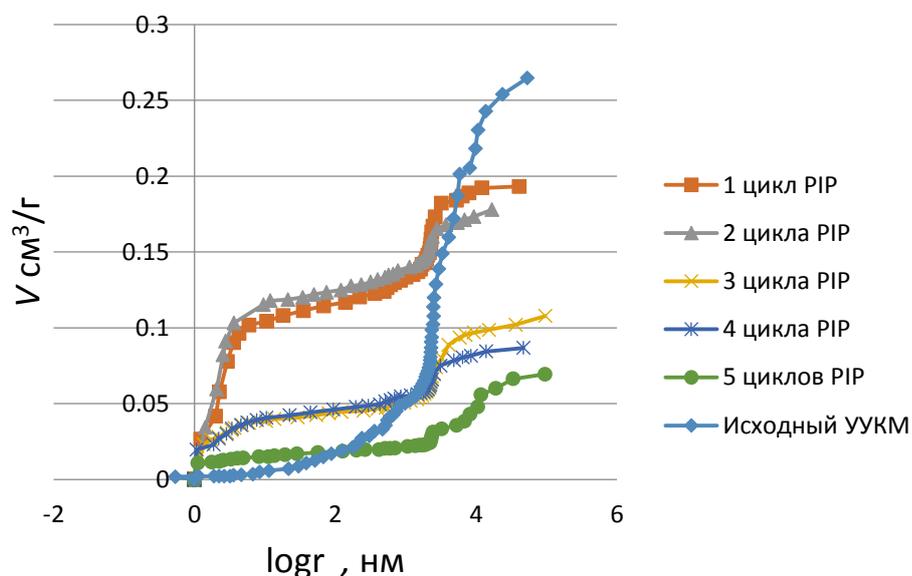


Рисунок 4.30 – Интегральное распределение пор в зависимости от их радиуса для материалов, прошедших разное количество циклов РІР

На рисунке 4.30 видна существенная разница между распределением пор после 1 и 2 цикла и 3-5 циклов. Изучение дифференциального распределения пор (рис.4.31) в данных образцах довольно наглядно иллюстрирует причину такого изменения. Поры в диапазоне 1..10 нм практически полностью заросли после двух первых циклов РІР. После третьего цикла РІР на их долю стало приходиться лишь 20% общей пористости против почти 70% в материале после одного цикла РІР.

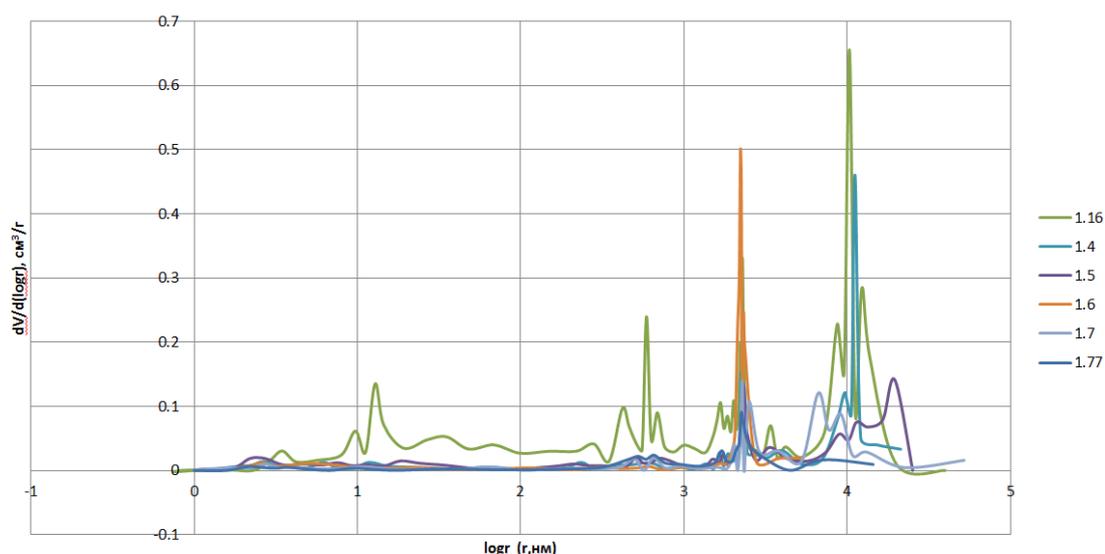


Рисунок 4.31 – Дифференциальное распределение пор в образце УККМ по мере его уплотнения

После первого цикла РІР фиксируется смещение пиков дифференциального распределения влево, что свидетельствует о замещении крупных пор более мелкими, что было отмечено ещё на стадии изучения этапа «пропитка-отверждение». После 5 циклов РІР плотность материала составляла 1770 кг/м^3 , а ОП – 7 объемных процентов. Снижение ОП по сравнению с исходным УУКМ составило 28% – с 35 до 7%.

Для определения подходящей для формирования керамики сложного состава температуры термообработки, была проведена серия экспериментов, показавшая, что при температурах более $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается значительная потеря массы целевого продукта (табл. 4.11).

Таблица 4.11 Влияние температуры термообработки на изменение массы керамики из модифицированного и немодифицированного бором полисилазана

№ п/п	Наимен. Реагента	Состав матричного материала	Масс. выход керамического остатка, %*	Потеря массы после высокотемпературной обработки в течение 30 минут
1	Без бора	Si-C-N	67,3	30% (1773К) 50% (1873К)
	С бором	Si-B-C-N	89,0	8% (1773К) 9,5% (1873К)

Изменение соотношения элементов в структуре по мере увеличения температуры термообработки представлено в таблице 4.12

Таблица 4.12. Влияние температуры термообработки на элементный состав керамики из модифицированного и немодифицированного бором полисилазана

Название образца	Элементный состав керамики, ат. %					
	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Состав</i> ^а
Температура получения керамики- 1123 К						
Без бора	-	53.0	23.6	8.3	15.0	SiC_{3.5}N_{1.6}O_{0.6}
С бором	20.3	40.3	16.6	4.1	18.7	SiB_{1.1}C_{2.2}N_{0.9}O_{0.2}
Температура термообработки- 1623 К						
Без бора	-	24.7	18.9	8.9	47.6	SiC_{0.5}N_{0.4}O_{0.2}
С бором	39.5	6.6	20.0	2.2	31.7	SiB_{1.2}C_{0.2}N_{0.6}O_{0.1}
Температура термообработки – 1773 К						
Без бора	-	45.0	15.9	4.5	34.6	SiC_{1.3}N_{0.5}O_{0.1}
С бором	48.2	13.8	21.5	-	16.6	SiB_{2.9}C_{0.8}N_{1.3}
Температура термообработки – 1823 К						
Без бора	-	50.4	-	-	49.6	SiC
С бором	51.7	25.0	3.8	-	19.6	SiB_{2.6}C_{1.3}N_{0.2}

а - коэффициенты определены как отношение концентраций элемент/кремний;

б - имеются фазы с повышенным содержанием бора (B=60.3; C=12.6; N=19.6; Si=7.6 (атомные %));

с - керамика содержит кристаллы кремния.

Немодифицированный бором полисилазан позволяет получать практически стехиометрический карбид кремния при термообработке при 1823 К, что дает возможность его применения взамен широко используемому поликарбосилану. К сожалению, не модифицированный бором полисилазан при температурной обработке демонстрирует высокую потерю массы, однако введение в структуру бора кардинально меняет его поведение при повышенных температурах (потеря массы при 1823 К – менее 10%), что, возможно, является следствием образования тугоплавких соединений сложного состава $Si_xC_yN_zB_k$, SiB_x и BN .

4.7. Изготовление образцов УККМ комбинированным жидкофазно-газофазным методом

Комбинирование PIP и CVI метода формирования матрицы способно повысить качество получаемой керамики, по сравнению с матрицей, полученной методом PIP, и ускорить технологический процесс, в сравнении с CVI методом. Наглядно продемонстрировать результат такого совмещения можно на примере заполнения единичной поры (рис. 4.32).

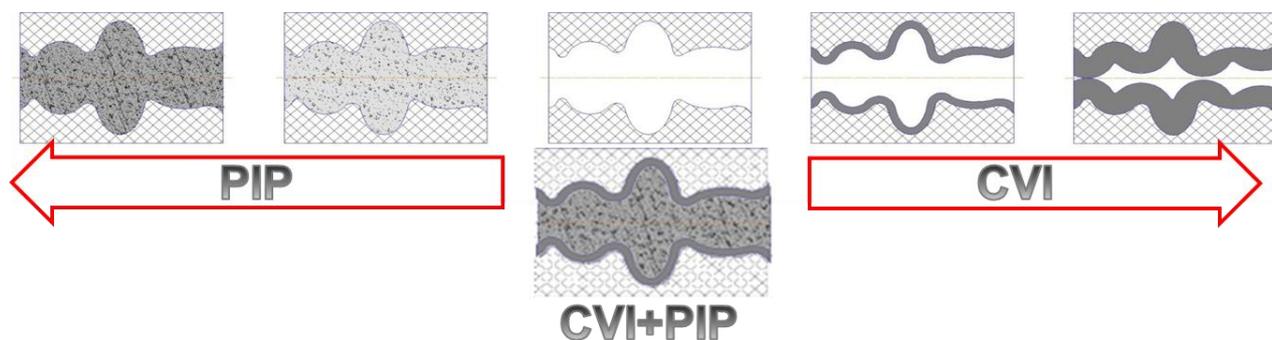


Рисунок 4.32 – Заполнение единичной поры различными методами

Насыщение из газовой фазы позволяет формировать керамическое покрытие на поверхности всех пор, а метод PIP – заполнить объем порового пространства. При создании УККМ, способ представлял последовательное уплотнение углеродных заготовок из газовой фазы (до плотности 1400 кг/м³), жидкофазное уплотнение (до плотности 1800 кг/м³) и нанесение карбидокремниевого покрытия (толщиной 50 мкм).

Была изготовлена серия образцов по комбинированной технологий (CVI+PIP+CVD). В каждой партии имелись образцы УККМ для определения

прочности при изгибающих и растягивающих нагрузках при нормальных условиях и в условиях термоциклирования (рис. 4.33). Термоциклические испытания необходимы для выявления стойкости УККМ к действию периодических тепловых нагрузок, уточнения требований к КМ, работающих в таких условиях и формирования подходов к выбору предпочтительной технологической схемы получения УККМ.

На первой стадии экспериментальные образцы уплотнялись по газофазной технологии.

Вторая стадия уплотнения экспериментальных образцов проводилась методом РІР. Было выполнено 4 цикла РІР. Объем и концентрация заливаемых предкерамических реагентов рассчитывались индивидуально для каждой садки с учетом остаточной пористости образцов. После первых трех циклов проведена высокотемпературная обработка для кристаллизации керамической фазы – 2073 К.

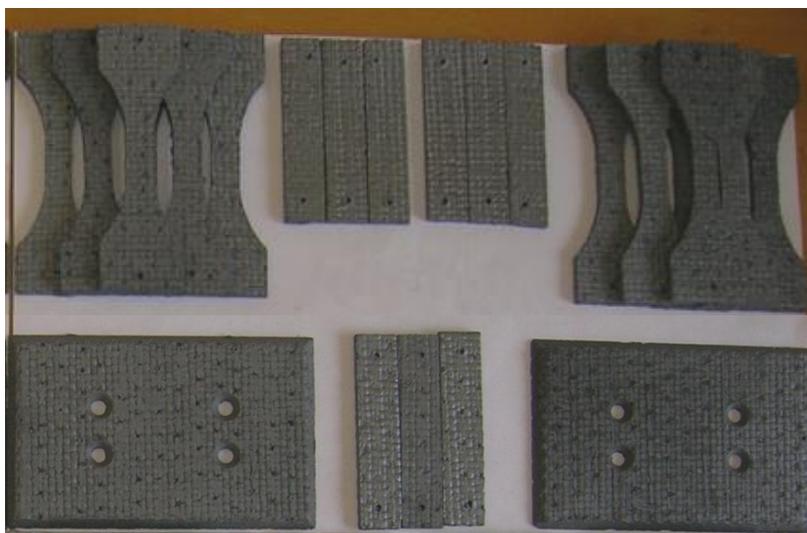


Рисунок 4.33 – Экспериментальные образцы

Последней стадией изготовления материалов стало формирование пиролитического карбидокремниевого покрытия 50 ± 10 мкм на внешней поверхности для закрытия приповерхностной пористости. Результаты испытаний изготовленных образцов на окислительную стойкость и определение их физико-механических характеристик приведены в главе 4.

Выводы к четвертой главе.

1. На основе результатов термодинамических расчетов равновесного состава системы Si-B-C-N-H, данных термогравиметрического анализа и, учитывая размеры образцов для физико-механических и теплофизических испытаний, размеры модельных изделий для газодинамических испытаний сформулированы основные требования к экспериментальной лабораторной установке.

2. На основе проведенных тепловых расчетов спроектирована газовакуумная схема и изготовлена экспериментальная лабораторная установка, обеспечивающая необходимый размер изотермической зоны, безопасность и удобство в эксплуатации.

3. Проведены серии экспериментов по поиску технологических режимов процесса RIP. Обосновано давление в 600 кПа на стадии пропитки и пиролиза полимерного прекурсора.

4. Показано, что создание высокоплотного и низкопористого УККМ требует от 7 до 12 последовательных повторений стадий «пропитка-отверждение-пиролиз». Экспериментально установлено, что один цикл занимает около 20 ч технологического времени, что существенно меньше чем применение газофазного осаждения (от 600 до 800 часов).

5. Апробирована комбинированная технология изготовления УККМ, позволившая снизить время производства материала до 300 ч.

6. Изготовлены экспериментальная партия образцов для исследования физико-механических свойств УККМ, а также для испытаний в потоках окислительных сред.

5. Определение свойств УККМ, матрица которых сформирована методом пиролиза полимерных прекурсоров

5.1. Сравнительное исследование физико-механических характеристик материалов при нормальных условиях, полученных PIP и CVI методами

Для определения физико-механических характеристик по определенным в главе 4 условиям изготавливались образцы в виде лопаток (для определения прочности на растяжение) и полосок (для определения изгибной прочности). После насыщения керамической матрицей, плотность материала с матрицей, полученной из газовой фазы, составляла 1770 ± 20 кг/м³ (открытая пористость - составляла 8 %) материала с матрицей, полученной методом пиролиза полимера - 1780 ± 20 кг/м³ (открытая пористость - 5%). Результаты физико-механических испытаний приведены в таблице 5.1 и приложении Б.

Таблица 5.1 - Физико-механические характеристики материала C/SiC, полученного методами PIP и CVI.

Характеристика Материал	Предел прочности на растяжение σ_p , МПа	Предел прочности на изгиб $\sigma_{и}$, МПа
C/SiC _{CVI} *	131±12	132±8
C/SiBCN _{PIP}	110±16	170±13
C/(SiC _{CVI} +SiBCN _{PIP})	110±17	170±22

* - Данные взяты из паспорта на материал КМК-МС (П932-0240-55-2010) производства ОАО «Композит».

Известно, что матрица оказывает определяющее влияние на свойства КМ при сложном нагружении (изгиб), когда нагрузки вызывают сложное напряженное состояние в материале. Более высокие свойства материала при изгибе можно объяснить тем, что матрица, сформированная CVI методом, образует закрытую пористость и хуже перераспределяет возникающую нагрузку и, соответственно, предел прочности при изгибе оказывается ниже. Результаты таблицы 5.1 показывают, что свойства материалов, полученных методами PIP и

CVI+PIP находятся на одинаковом уровне, что не выявляет явных преимуществ метода CVI+PIP.

Сравнение полученных физико-механических характеристик материалов, полученных разными методами, показывает, что применение жидкофазного подхода к формированию матрицы позволяет создавать материал со свойствами, близкими к серийно выпускаемым материалам.

5.2. Определение физико-механических характеристик УККМ после термоциклических испытаний

Для подтверждения работоспособности материалов с керамической матрицей, сформированной методом пиролиза полимера, были проведены испытания разработанных образцов УККМ при термоциклическом нагружении и оценка их влияния на физико-механические характеристики. Испытания проводили циклически в интервале температур 293-1323 К в воздушной среде путем нагрева блоком галогеновых ламп; цикл испытаний состоял из нагрева со скоростью 50 град/с, выдержки при конечной температуре 20 с и самопроизвольного остывания до температуры 373 К. Плотность тепловых потоков составляла $4,8 \cdot 10^5$ Вт/м², что имитирует воздействие тепловых нагрузок, возникающих при работе газотурбинных двигателей в окислительной среде.

Циклограмма испытаний приведена на рис.5.1

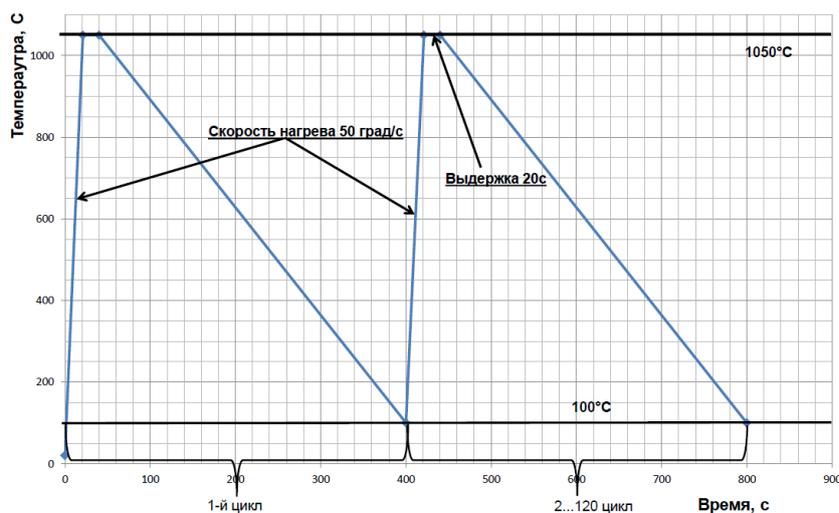


Рисунок 5.1 – Циклограмма термоциклических лабораторных испытаний

Образцы УККМ после термоциклических испытаний сохранили первоначальный внешний вид и размеры (рис. 5.2), при этом убыль массы была незначительной: после 20 циклов – от 2 до 5%, после 120 циклов – от 8 до 16 %. (таблица 5.2). Как видно из таблицы 5.2, прочностные характеристики меняются незначительно (на 10-12%).

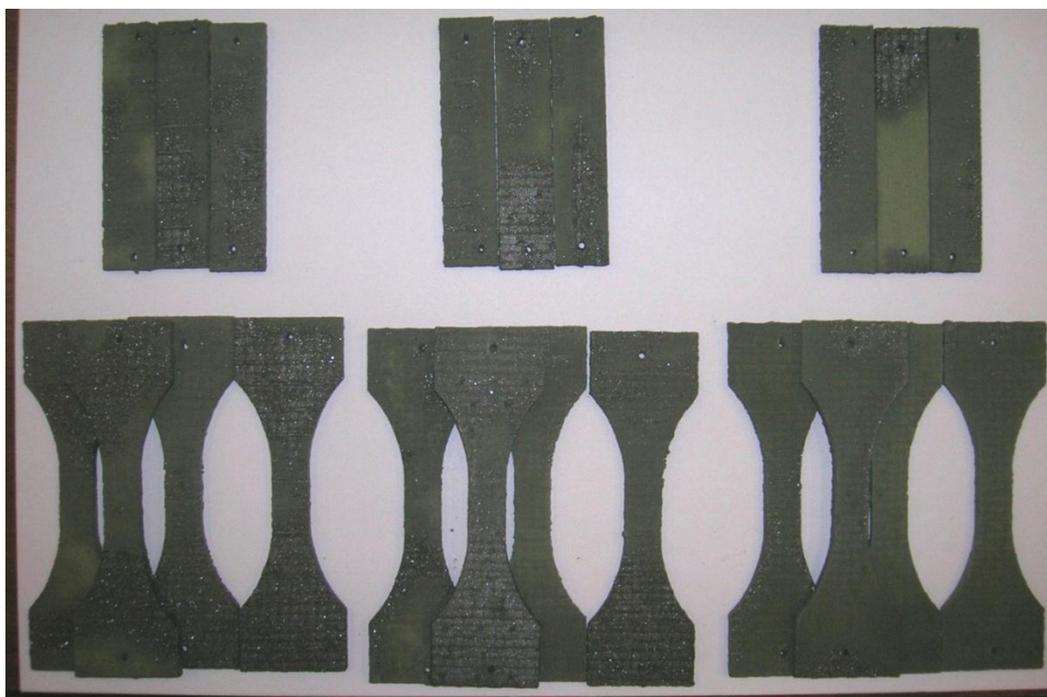


Рисунок 5.2 – Внешний вид образцов после термоциклических испытаний

Таблица 5.2 – Изменения массы и ФМХ экспериментальных образцов после термоциклических испытаний

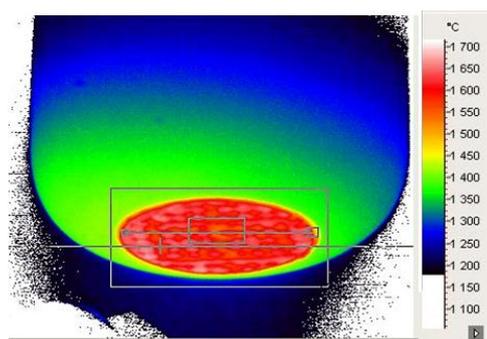
Характеристика	
Среднее изменение массы после 20 ТЦ, %	-2...-5
Предел прочности при растяжении после 20 ТЦ, МПа	110±17
Предел прочности на изгиб после 20 ТЦ, МПа	170±22
Среднее изменение массы после 120 ТЦ, %	-12±4
Предел прочности при растяжении после 120 ТЦ, МПа	97±12
Предел прочности на изгиб после 120 ТЦ, МПа	150±20

5.4. Стойкость УККМ к окислению в потоке воздушной плазмы, имитирующей условия работы передней кромки крыла планирующего спускаемого аппарата

Как показано ранее, окислительная стойкость УККМ в большой степени зависит от вида матрицы и способа ее получения. Для определения окислительной стойкости материала, предназначенного для защиты передней кромки крыла планирующего спускаемого аппарата от окисления, были изготовлены образцы УККМ по трем технологиям: PIP, CVI и их комбинацией (CVI+PIP). Испытания проводились на плазмотроне ВГУ4 (рис. 5.4) в ИПМ им. Ю.А. Ишлинского РАН при давлении 44 Па, плотности теплового потока $1.5 \cdot 10^7$ Вт/м², продолжительность испытаний – 1200 с. Оценку окислительной стойкости проводили по убыли массы образца после испытаний. Использование УККМ для корпусных деталей многоразовых космических аппаратов не должно превышать 5%. По результатам испытаний установлено, что образцы, полученные методом PIP по этому параметру не подходят (потеря массы составила более 12%). Материалы, полученные методом CVI и CVI+PIP пригодны для применения для изготовления из них кромок крыльев многоразовых спускаемых аппаратов (потеря массы 2 и 4 % соответственно).



а



б

Рисунок 5.4 – испытание образца на плазмотроне ВГУ4, а) – обтекание образца потоком плазмы, б) – распределение температуры на поверхности образца во время испытаний

Испытания образца состава C/SiBCN_{PIP} с матрицей сформированной методом PIP

Зависимости от времени максимальной температуры поверхности и средней температуры в окрестности критической точки образца показаны на рис. 5.5.

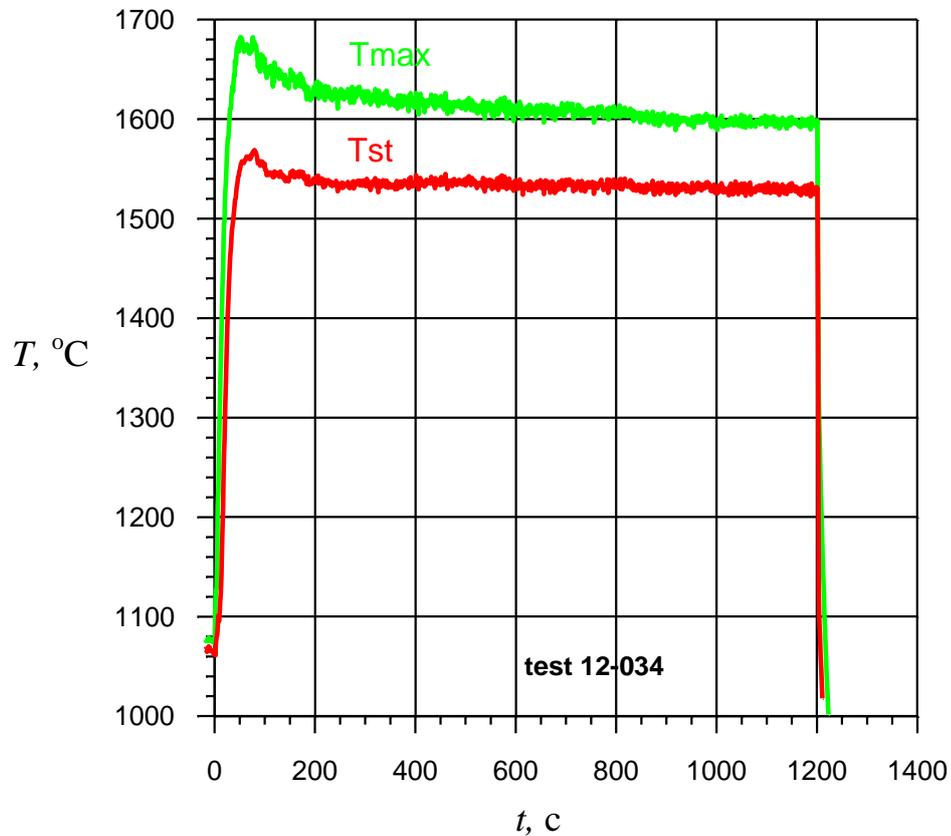
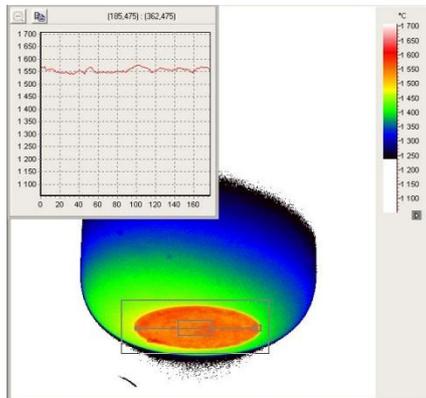


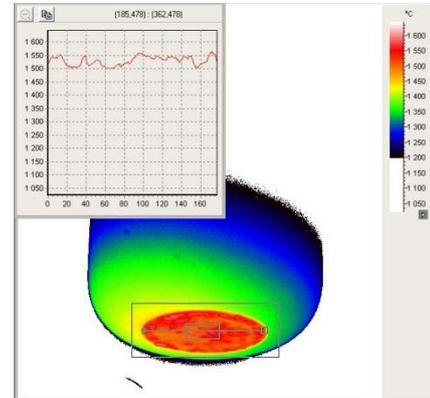
Рисунок 5.5 – Зависимости от времени средней температуры в окрестности критической точки и максимальной температуры по поверхности образца

На графиках видно, что вначале испытаний за первые 10-15 секунд образец прогревается до температуры на 30-40 К выше, чем температура на всем оставшемся участке испытаний. Вероятно, это вызвано не высокой теплопроводностью УККМ и, соответственно, запаздыванием излучения полученной энергии тыльной стороной образца. Термоизображения образца, полученные на 97-й (а), 902-й (б) и 1200-й (последней) секундах, а также на первой секунде остывания показаны на рисунке 5.6. В начале испытаний (97-я секунда) распределение температуры по поверхности образца было достаточно равномерным, но в процессе испытаний поле температур становилось менее однородным. Термоизображения, полученные на последней секунде испытания и

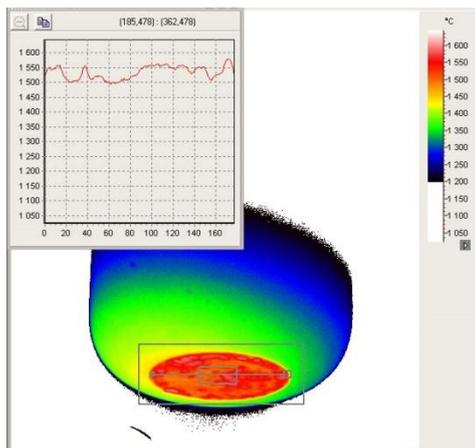
на первой секунде остывания, свидетельствуют об отсутствии каверн под покрытием, так как при остывании тонкий слой покрытия над каверной остывает гораздо быстрее остальной поверхности получающей тепло из объема материала за счёт теплопроводности.



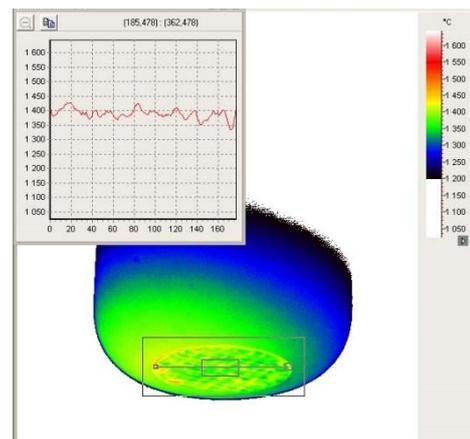
а



б



в



г

Рисунок 5.6 – Фотографии экрана тепловизора при испытании образца №7-11/0242 на 97-й (а), 902-й (б) и 1200-й, последней, (в) секундах, а также на первой секунде остывания (г)

Образцы выдержали полную программу испытаний. Видимых разрушений, изменения геометрии и сквозных прогаров не наблюдается, что говорит о применимости использования такого УККМ при температурах до 1773 К в окислительных средах. Однако, использование такого материала для многоразовых космических аппаратов, вероятно, невозможно, поскольку потеря

массы после испытаний составила 12,5 %. Вероятно, отсутствие внешнего газоплотного покрытия позволило кислороду проникать в структуру материала и вступать в реакцию с незащищенными керамической матрицей участками углеродных волокон.

Образец состава $C/(SiC_{CVI}+SiBCN_{PIP}+SiC_{CVD})$ с матрицей сформированной методом (CVI+PIP+CVD)

Зависимости от времени максимальной температуры поверхности и средней температуры в окрестности критической точки образца в эксперименте показаны на рисунке 5.7.

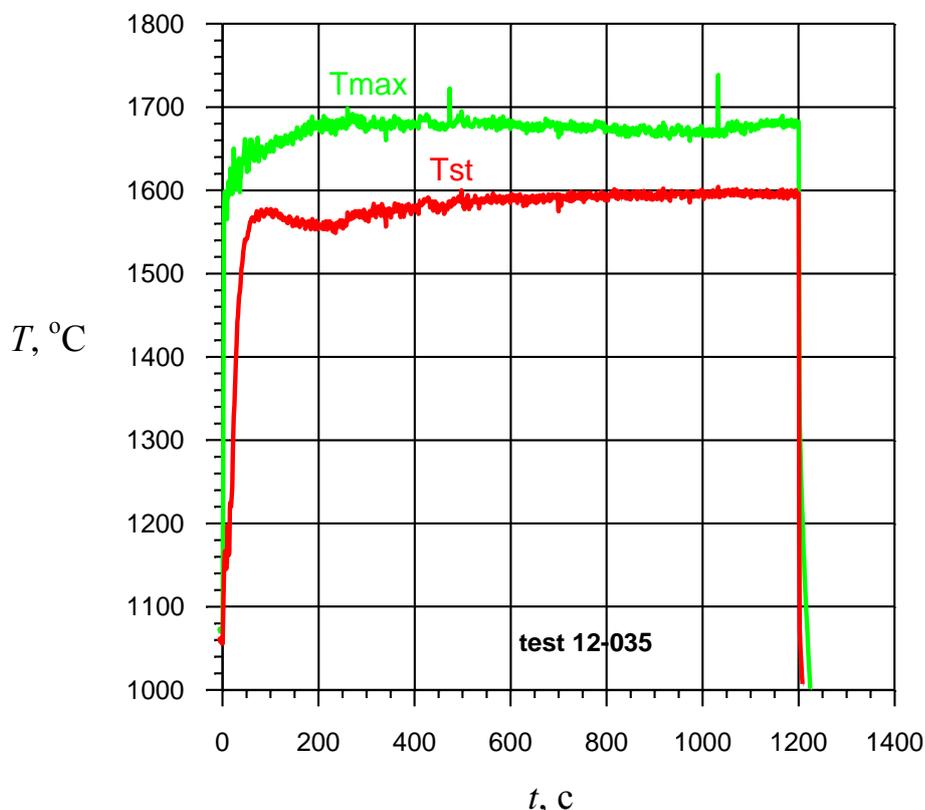


Рисунок 5.7 – Зависимости от времени средней температуры в окрестности критической точки и максимальной температуры по поверхности образца

В начале эксперимента температура образца также поднялась выше «средней», затем снизилась на 20-30 К, а после 300 с плавно выросла до 1850 К за 300 с и оставшуюся часть опыта оставалась неизменной. Первые 600 секунд

окислительную стойкость обеспечивало тонкое газофазное покрытие, после уноса которого защиту от окисления взяла на себя матрица.

В начале эксперимента распределение температуры по поверхности образца было достаточно равномерным, в процессе нагрева ярких точек на поверхности не наблюдалось, как это можно видеть из термоизображения, показанного на рисунке 5.8, полученного на 97-й и 1200-й секундах испытания.

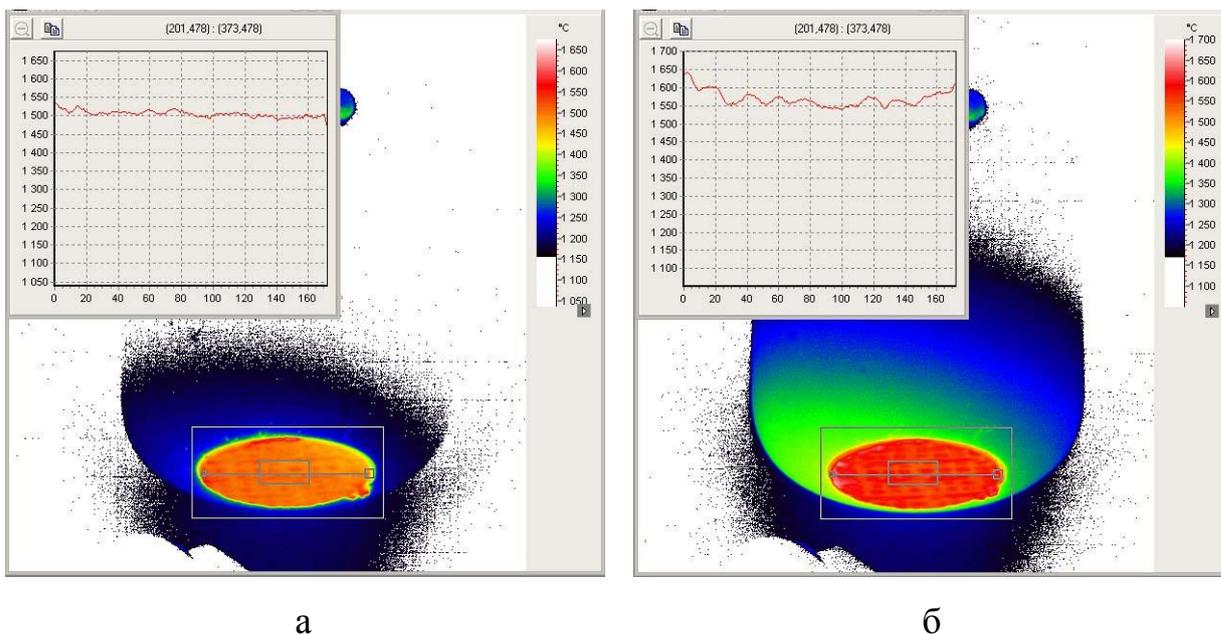
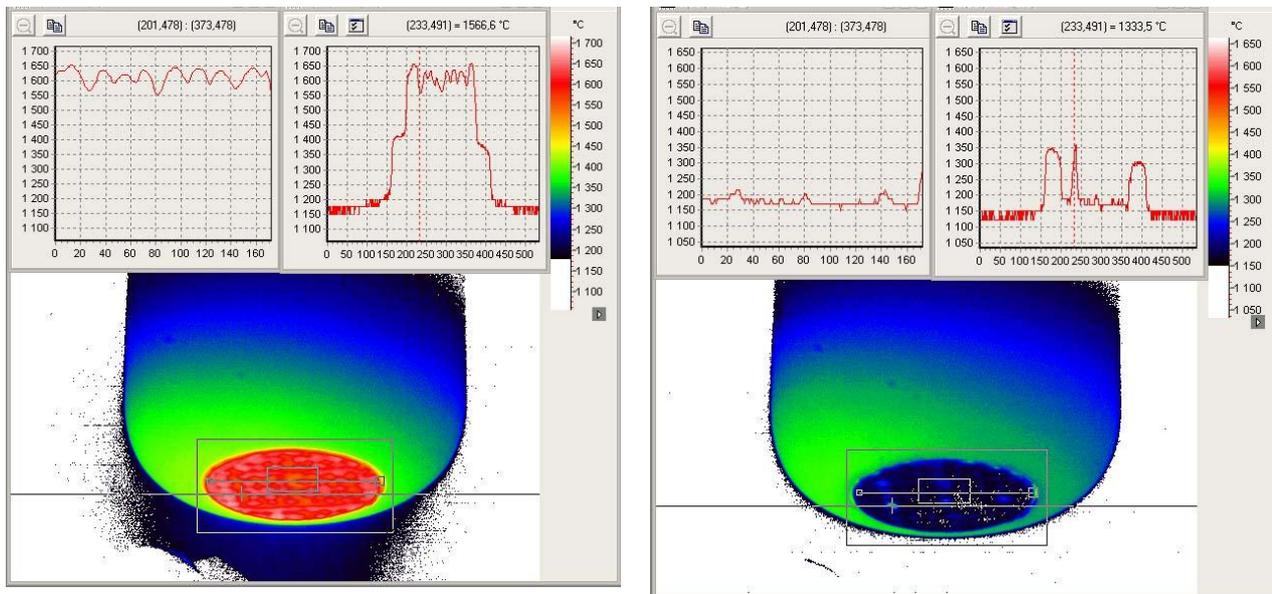


Рисунок 5.8 – Изображения снятые тепловизором а)на 97-й и б) 1200-й (последней) секундах испытаний

Термоизображения, полученные на последней секунде испытания и на второй секунде его остывания (рис.5.9), свидетельствуют об отсутствии каверн под покрытием, так как при остывании тонкий слой покрытия над каверной остывает гораздо быстрее остальной поверхности получающей тепло из объёма материала за счёт теплопроводности.



а

б

Рисунок 5.9 – Распределение температуры на а) последней секунде испытаний и б) на первой секунде остывания

Потеря массы образцов после испытаний составила 4%. Судя по изменению температуры в ходе испытаний, большая часть потери массы связана непосредственно с уносом внешнего карбидокремниевого покрытия, которое было окончательно разрушено к 600 с испытаний. Комбинация жидкофазной и газофазной технологии при создании матрицы позволяет применять данные УККМ в многоразовых космических аппаратах с предельной рабочей температурой до 1873 К длительностью более 1200 с.

Образец состава C/SiC, матрица которого сформирована методом (CVI+CVD).

Зависимости от времени максимальной температуры поверхности и средней температуры в окрестности критической точки во время испытания представлены на рисунке 5.10. Разность между указанными выше температурами составляет 20 К, что свидетельствует о высокой однородности распределения температуры по поверхности

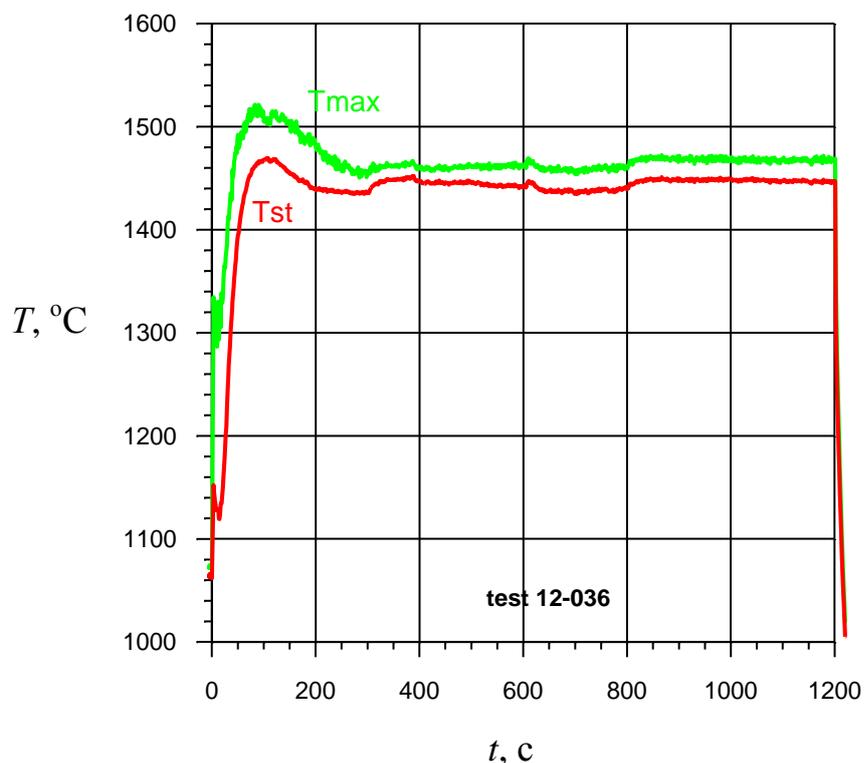


Рисунок 5.10 – Зависимости от времени средней температуры в окрестности критической точки и максимальной температуры по поверхности

Термоизображения, полученные во время испытания, показаны на рисунке 5.11.

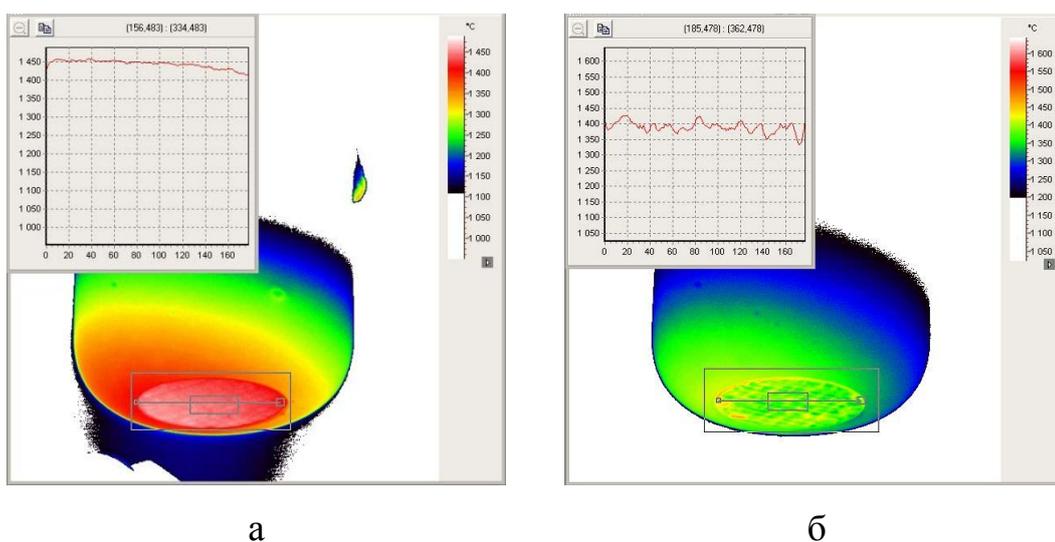


Рисунок 5.11 – Термоизображения на (а) 1200-й секунде испытаний и (б) на первой секунде остывания

Потеря массы, в данном случае, составила 1,5 %, что является лучшим показателем среди испытанных образцов.

Полученные в ходе тепловых испытаний результаты свидетельствуют о высоком качестве формируемой керамики в качестве матрицы КМ. Результаты показывают применимость полученных УККМ методами (CVI+PIP+CVD) и (CVI+CVD) в качестве теплозащиты корпусных деталей спускаемых аппаратов.

Выводы к пятой главе

1. Физико-механические характеристики углерод-керамических композиционных материалов, матрица которых сформирована полисилазаном, модифицированным бором, находятся на высоком уровне. Прочность при растяжении при растяжении (110 МПа) практически не уступает прочности материала, с матрицей полученной из газовой фазы (130 МПа), а прочность при изгибающих нагрузках, которые в полной мере раскрывают вклад матрицы в прочность композита, оказывается выше (170 МПа) аналогичной для газофазной матрицы (130 МПа).

2. На УККМ с матрицей SiBCN, сформированной методом пиролиза предкерамического полимера-полисилазана, модифицированного бором, термоциклические нагрузки в окислительных средах при температурах до 1573 К не оказывают критического разрушающего воздействия даже после 120 термоциклов. После проведения термоциклических испытаний не выявлено изменения геометрических размеров и локальных выкрашиваний, сколов, каверн на поверхности испытываемых образцов. Потеря массы после 20 термоциклов составляет 5%, после 120 термоциклов – 12%. Физико-механические характеристики, при этом, снижаются – после 20 термоциклов на 5%, после 120 циклов – на 20 %, при этих условиях аналогичный материал с матрицей карбида кремния не работоспособен.

3. На основании результатов испытаний УККМ, полученных методом PIP, CVI, PIP+CVI, моделирующих условия эксплуатации передней кромки крыла многоразового космического корабля, установлено, что несмотря на неизменность геометрических форм, отсутствие сквозных прогаров, материалы, полученные методом PIP, демонстрируют высокую потерю массы (12%), что не позволяет рекомендовать их для использования в качестве внешней теплозащиты многоразовых космических кораблей. Материалы, матрица которых сформирована комбинированным способом (CVI+PIP) с последующим нанесением внешнего покрытия, обладают высокими физико-химическими

свойствами по сравнению с PIP и CVI материалами и подтвердили высокую стойкость к окислению при различных видах испытаний, в том числе имитирующих реальные условия эксплуатации.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведен термодинамический анализ системы Si–B–C–N–H при различных соотношениях Si:B:C:N:H для интервала температур 600-2400 К и давлений 10^{-4} - 10^2 МПа. Установлены условия существования областей с наименьшими концентрациями свободного углерода и кремния в матрице, которые негативно влияют на механические свойства и окислительную стойкость УККМ.

2. Разработана и изготовлена экспериментальная лабораторная установка для формирования керамической матрицы, позволяющая совмещать пропитку, отверждение и пиролиз полимера для формирования матрицы требуемого состава. Диапазон рабочих температур – от 293 до 1173 К, давление – от 10 до $8 \cdot 10^5$ Па

3. Установлено влияние технологических параметров процесса PIP на плотность и фазовый состав матрицы. Показано, что параметры (давление 0,2 МПа на стадии пропитки и отверждения, 0,6 МПа на стадии пиролиза, температура отверждения – 543 К, окончания пиролиза – 1073 К) позволяют формировать высокоплотный композиционный материал с минимальной пористостью (не более 2,5 %), при этом время изготовления материала сокращается с 800 до 400 часов.

4. Показано, что применение в качестве прекурсора керамики полисилазана, модифицированного бором, позволяет получать материал с высокими физико-механическими характеристиками, превосходящими ранее разработанные материалы типа C_f/SiC_m , матрица которых формируется методом CVI по прочности на изгиб и стойкости к термоциклическим нагрузкам при температурах до 1500 К.

5. На основании сравнительных лабораторных и стендовых испытаний УККМ, полученных CVI, PIP и CVI+PIP, на окислительную стойкость, проведенных в ИПМех им. А.Ю. Ишлинского, ГНПЦ Газотурбиностроения «Салют» установлено что материалы, матрица которых сформирована комбинированным способом (CVI+PIP) с последующим нанесением внешнего

покрытия, обладают высокими физико-химическими свойствами по сравнению с PIP и CVI материалами и могут быть рекомендованы для использования их в качестве внешней теплозащиты многоразовых спускаемых аппаратов, а также элементов сверхзвуковых газотурбинных двигателей.

Список использованной литературы

1. Lacombe A., Bonet C. Ceramic matrix composites, key materials for future space plane technologies // Proceed. 2-nd Int. Aerospace Planes Conf. (Orlando, FL, October 29-31, 1990). P. 48–62.
2. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003
3. Тимофеев А.Н. Высокотемпературные керамоматричные композиционные материалы // Перспективные материалы. 2008. Март, №2. С. 9–15.
4. Christin F. A global approach to fiber nD architectures and self-sealing matrices – from research to production // Proceed. 5-th Int. Conf. on High-Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC 5 (Seattle, WA, 2004). P. 477–483.
5. Rivers H.K., Glass D.E. Advances in hot structure development // NASA technical report server. – 2006. [Электронный ресурс]. URL: http://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20060020757_2006063508.pdf (дата обращения: 10.06.2017).
6. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 560 с.
7. Долгодворов А.В. Влияние структуры углерод-углеродного материала на механические свойства // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. 2014. № 37. С. 187-201.
8. Kopeliovich D. Fabrication of Ceramic Matrix Composites by Liquid Silicon Infiltration // SubsTech. – 2008. [Электронный ресурс]. URL: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=fabrication_of_ceramic_matrix_composites_by_liquid_silicon_infiltration_lsi (дата обращения: 27.07.2017)
9. Породзинский И.А. Высокоплотные карбидкремниевые материалы с регулируемым фазовым составом: Дисс. канд. тех. наук. – Москва: НИИГрафит, 2015. 146 с. (рег. Номер ИКД 415102270006)
10. Тимофеев И.А. Разработка технологических основ формирования окислительностойкой матрицы композиционного материала методом

- химического осаждения из газовой фазы Si–C–N–H: Дисс. канд. техн. наук. – Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. 173 с. (рег. Номер ИКД 04201061401)
11. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sheveiko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V. Investigation of the Si-B-C-N Thin coatings deposited using magnetron sputtering of SiBC targets // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2015. N. 4. С. 55–62.
 12. Миронов Р.Д. Применение композиционных материалов в авиации // Развитие технических наук в современном мире / Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. Воронеж, 2014. С. 17–19.
 13. Разработка ЖРД малой тяги с камерой сгорания из углерод-керамического композиционного материала / А.Г. Воробьев, И.Н. Боровик, И.С. Казеннов и др. // Вестник МАИ. 2010. Т. 17. N. 3. С. 135–143.
 14. Фазовый анализ поверхностных слоев никеля, имплантированного алюминием / Э.В. Козлов, Ю.П. Шаркеев, С.В. Фортуна и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. N. 7. С. 29–33.
 15. Структурно-фазовое состояние поверхностных слоев Ti, модифицированных при высокоинтенсивной имплантации ионов Al / И.А. Курзина, Э.В. Козлов, И.А. Божко и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2005. Т. 69. N. 7. С. 1002–1006.
 16. Фазовый анализ поверхностных слоев никеля / Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, А.Д. Братчиков и др. // Физическая мезомеханика. 2005. N. 8. С. 91–94.
 17. Буланов, И.М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учебник для вузов / И.М. Буланов, В.В. Воробей. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. – 513 с.
 18. Chris Red. Composites in commercial aircraft engines, 2014-2023 // Composites world. – 2015. [Электронный ресурс] URL: <http://www.compositesworld.com/articles/composites-in-commercial-aircraft-engines-2014-2023> (дата обращения: 27.07.2017)

19. Ruth Mallors. A review by the Materials & Structures National Technical Committee // Engines and Powerplants. – 2011. [Электронный ресурс] URL: <https://connect.innovateuk.org/documents/3004126/3710451/Engines%20and%20Propulsion%20Materials%20%26%20Structures%20Review%20V1.0.0.pdf> (дата обращения: 27.07.2017)
20. Zavada L., Richardson G., Spriet P. Ceramic matrix composites for aerospace turbine engine exhaust // Proceed. 5-th Int. Conf. on High-Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC 5. 2005. P. 491–498.
21. Granta Design. Aerospace and Automotive Turbine Blades // Granta Teaching Resources. – 2015. [Электронный ресурс] URL: https://www.fsb.unizg.hr/usb_frontend/files/1464002037-0-aerospace_and_automotive_turbine_blades.pdf (дата обращения: 27.07.2017)
22. Njuguna J. Lightweight Composite Structures in Transport // Design, Manufacturing, Analysis and Performance. – 2016. 453 p.
23. Gas turbine engine components // [Электронный ресурс] URL: <http://www.specmaterials.com/gasturbineenginecomponents.htm> (дата обращения: 27.07.2017)
24. Development of CMC Turbine Parts for Aero Engines / Takeshi N., Takashi O., Kuniyuki I., Kin-ichi S., Masato I. // IHI Engineering Review. 2014. Vol 47. N 1. P. 29-32.
25. Nitin P. Advanced structural ceramics in aerospace propulsion // Nature materials. 2016. Vol. 15. P.804-809.
26. New technology used in gas turbine blade materials / Carlos E. M. // Scientia et Technica Año XIII. 2007. Vol. 36. P. 297-301.
27. Peng J. Thermochemistry and constitution of precursor-derived Si-(B-)C-N ceramics, PhD diss., Shtuttgart. 2002. 148 p.
28. Тимофеев И.А., Осинкина В.А., Коломийцев И.А. Жидкофазные методы получения высокотемпературных, окислительностойких керамоматричных

композиционных материалов с матрицами Si-C-N и Si-B-C-N // Электронный журнал. Молодежный научно-технический вестник, 2013. N. 1.

29. Hauser, R.; Nahar-Borchard, S.; Riedel, R.; Ikuhara, Y.H.; Iwamoto, Y. Polymer-derived SiBCN ceramic and their potential application for high temperature membranes. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2006. N 114. P. 524–528.

30. Novel silicon-boron-carbon-nitrogen materials thermally stable up to 2200°C / Zhi-Chang Wang, F. Aldinger, R. Riedel // Journal of the American Ceramic Society. 2001. Vol. 84. Issue 10. P. 2179–2183.

31. Thermal expansion behavior of precursor-derived amorphous Si-C-N and Si-B-C-N ceramics / J. Peng, H. Seifert, F. Aldinger // Journal Material Science Technology. 2002. Vol. 18. N. 2. P. 139–142.

32. Ramakrishnan P. A., Wang Y. T., Balzar D., Linan An, Haluschka C., Riede R., Hermann A. M. Silicoboron-carbonitride ceramics: A class of high-temperature, dopable electronic materials. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/balzar/div853/balzar/APL01.pdf> (дата обращения: 10.06.2017).

33. Preparation method for SiBCN ceramic material / Yu Z., Zhenlin S., Dechang J. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.google.by/patents/CN101525234A?cl=en> (дата обращения: 10.06.2017).

34. Advanced Ceramic Materials and Packaging Technologies for Realizing Sensors Operable up to 1800 Celsius in Advanced Energy Generation System / L. Yiping, J. Fish, L. Frediani, M. Usrey. [Электронный ресурс]. URL: http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Events/2016/crosscutting-ree/track-b-041916/Presentantion_20160419_1300B_SC0008269_SPORIAN.pdf (дата обращения: 10.06.2017).

35. Colombo P. Polymer Derived Ceramics: From Nano-Structure to Applications. 2009. 489 p.

36. Построение системы теплозащиты из углеродных композиционных материалов с покрытиями для теплонапряженных конструкций двигателей летательных аппаратов./ Сорокин В.А., Копылов А.В., Тихомиров М.А. и др.

- [Электронный ресурс]. URL:
http://www.mai.ru/upload/iblock/7ac/sorokin_kopylov_tikhomirov_stirin_loginov_fedorov_valuy_rus.pdf (дата обращения: 10.06.2017).
37. Лебедева Ю. Е., Попович Н. В., Орлова Л. А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов [Электронный ресурс] // Труды ВИАМ: электронный научный журнал. 2013 N. 2. URL: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=7 (дата обращения: 27.06.2017).
38. Элементы (типы) теплозащиты "Бурана" [Электронный ресурс] URL: <http://buran.ru/htm/tersaf4.htm> (дата обращения 01.09.2017).
39. Zhou Q., Dong S., Zhang X., Ding Y., Jiang D. Fabrication of C_f/SiC Composites by Vapor Silicon Infiltration. - J. Am. Ceram. Soc.- 2006.-V.89.-N.7.-p.p. 2338–2340.
40. Исследование процесса силицирования жидкофазным методом с использованием в качестве силицирующего агента нитрида кремния / В.М. Бушуев, М.В. Бушуев, В.М. Блинов и др. // Перспективные материалы. - 2010. - № 9. - С. 53-57
41. Нитрид кремния как прекурсор карбида кремния при силицировании углерод-углеродных композиционных материалов / Тимофеев А.Н., Богачев Е.А., Михайловский К.В. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2012. №1. С.11-16.
42. Тарабанов А.С. Силицированный графит / Тарабанов А.С., Костиков В.И. - М: Металлургия. 1977. 208 с.
43. Very high crystalline quality of thick 4H-SiC epilayers grown from methyltrichlorosilane (MTS) H. Pedersen, S. Leone, A. Henry, V. Darakchieva, P. Carlsson, A. Gällström, E. Janzén *physica status solidi (RRL)* 2, 188 (2008)
44. AHMED, Y.M.Z.. Influence of the pH on the morphology of sol–gel-derived nanostructured SiC. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92. pp. 2009 P. 2724–2730
45. Narottam P. *Handbook of ceramic composites*. 2005. 554 P.

46. Oxidation resistant C-SiC composite / Russian patent № 2130509 [Электронный ресурс] URL:
<http://www.kompozit-mv.ru/index.php/en/research-and-production-directions1/nonmetallic-materials/112-oxidation-resistant-c-sic-composite> (дата обращения: 27.06.2017).
47. Boron nitride [Электронный ресурс] URL:
http://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Boron_nitride.html#Preparation_of_hexagonal_BN (дата обращения: 27.06.2017).
48. Kim Y.G., Dowben P.A., Spencer J.T., Ramseyer G.O. Chemical vapor deposition of boron and boron nitride from decaborane [Электронный ресурс] <http://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1133&context=physicsdowben> (дата обращения: 27.06.2017).
49. А.В.Лахин, Е.А.Богачев, А.Н.Тимофеев. Синтез наноструктурированного карбида кремния, основанный на химическом газофазном осаждении из метилсилана. – Перспективные материалы, специальный выпуск №6, часть 2, декабрь 2008, с.345-350.
50. Камеры сгорания и газопроводы из композита C-SiC с металлокерамическим переходом / А.В.Лахин, Е.А.Богачев, А.Н.Тимофеев и др. // Перспективные материалы, специальный выпуск №6, ч.2. 2008. С.64-68.
51. Steen M. Anomalous stress-strain behavior of CFCCs: an extreme form of scatter. - Adv. Composite Mater. 1999. Vol.8. No.1. P.127-134.
52. Патент РФ 98102107/02, 26.01.1998. Тимофеев А.Н., Богачев Е.А., Габов А.В., Абызов А.М., Смирнов Е.П., Персин М.И. Способ получения композиционного материала // Патент России №2130509. 1999.
53. Timofeev A., Bogachev E., Lahin A. Composites with silicon carbide matrix obtained from monomethylsilane by CVI method // Proceed. 5-th Int. Conf. On High-Temperature Ceramic Matrix Composites, НТСМС 5. Seattle (WA), 2004. P. 87-92.

54. Газофазное осаждение карбида кремния из метилсилана при относительно низких температурах и давлениях / Лахин А.В., Богачев Е.А., Манухин А.В. и др // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2006. №1 с. 55-58
55. Покрытия из карбида кремния на модельных сопловых насадках из углерод-углеродного композиционного материала / Лахин А.В., Манухин А.В., Тимофеев А.Н. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2002. № 2. С.8-14
56. Тимофеев А.Н., Лахин А.В., Манухин А.В. Кинетические особенности процесса газофазного осаждения из метилсилана на пористую подложку // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2006. № 1. с. 67-70
57. Тимофеев П.А., Коломийцев И.А. Современные способы получения керамоматричных композиционных материалов для аэрокосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012, с. 50-52.
58. Lee See-Hoon Processing of carbon fiber reinforced composites with particulate-filled precursor-derived Si-C-N matrix phases, PhD diss., Shtuttgart. 2004. 89 p.
59. Interrante L.V., Whitmarsh C.W., Sherwood W. Fabrication of SiC matrix composites using a liquid polycarbosilane as the matrix source // Mater. Res. international conference on high temperature ceramic matrix composites, Santa Barbara, CA (United States), 1-25 Aug 1995 Vol. 365. P. 139–146.
60. Whitmarsh C.K., Interrante L.V. Synthesis and structure of a highly branched polycarbosilane derived from (chloromethyl) trichlorosilane // Organometallics. 1991. Vol. 10. P. 1336–1344.
61. Sutto D., Erny T., Greil P., Goedeke H., Haug T. Fiber reinforced CMC with polymer/filler derived matrix // Ceram. Trans. 1995. Vol. 51. P. 211–215.
62. Yajima S. Silicon carbide fibres: Handbook of Composites. Vol. 1 Strong Fibre. Watt W.W. and Perov B.V., eds. North-Holland. Amsterdam, 1985. P. 201–237.
63. Yajima S., Omori M., Hayashi J. / Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength // Chem. Lett. 1976. P. 931-934.
64. Boron-modified polysilazane as a novel single-source precursor for SiBCN ceramic fibers: synthesis, melt-spinning, curing and ceramic conversion / S. Bernard,

M. Weinmann, P. Gerstel, P. Miele and F. Aldinger // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 289–299.

65. Тимофеев П.А., Резник С.В., Тимофеев И.А. Исследование возможности получения углерод-керамических композиционных материалов методом жидкофазной пропитки углеродного каркаса полимерными прекурсорами // Конструкции из композиционных материалов. 2015. N. 1. С. 26–29.

66. Grady J.E. CMC Research at NASA Glenn in 2015: Recent Progress and Plans. 2015. [Электронный ресурс] URL: <https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20150014240.pdf> (дата обращения 02.09.2017).

67. Zou Wu, Yang Lianshen, Song Maili. The microstructure controlling of carbon fiber in C/SiC composites // Proceed. 24th Biennial Conference, (Charleston, SC, 1999). P. 252-253.

68. Udayakumar A., Rizvan Basha M., Stalin M., Bhanu Prasad V. Mechanical properties of 3d non interlaced Cf/SiC composites prepared through hybrid process (CVI+PIP). – 2014. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.waset.org/Publication/mechanical-properties-of-3d-noninterlaced-cf-sic-composites-prepared-through-hybrid-process-cvi-pip-/9999514>. (дата обращения: 10.06.2017).

69. Kmetz M.A., Newton K.C. Hybred polymer CVI composites. – 2011. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.google.com.gh/patents/US20110071014> (дата обращения: 10.06.2017).

70. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of stoichiometric SiC/SiC composites / Nozawa T., Ozawa K., Katoh Y.//. Materials Transactions. 2004. Vol. 45. N. 2. P.307-310.

71. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.

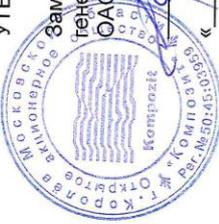
72. Косолапова Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. 224 с.

73. Тимофеев П.А., Тимофеев А.Н. Термодинамическая оценка возможности осаждения боридов кремния из их галогенидов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. №1. С. 58-63.
74. Моделирование условий входа спускаемого аппарата Eхomars в атмосферу марса на индукционном плазмотроне ВГУ-4 / А.Н. Гордеев, А.Ф. Колесников, С.А. Васильевский // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2013. Т.14. вып. 2. <http://chemphys.edu.ru/media/published/07.pdf>
75. Синяев Г.В., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1982.- 264 с.
76. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. изд. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
77. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургиздат, 1963. 397 с.
78. Mechanical properties of SiB₆ addition of carbon sintered body / S. Tanaka, N. Fukushima, J. Matsushita, T. Akatsu, K. Niihara, E. Yasuda // Proceedings of the SPIE. 2001. Vol. 4234. P. 346–354.
79. Tremblay R., Angers R. Mechanical characterization of dense silicon tetraboride (SiB₄) // Ceramics International. 1992. Vol. 18. P. 113–117.
80. Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology. First Edition. / Edited by Narottam P. // Bansal and Jacques Lamon. – Wiley. 2015. - 694 p.
81. S. Fan, C. Yang, L. He. Progress of ceramic matrix composites brake materials for aircraft application // Rev. Adv. Mater. Sci. 2016. No. 44. P. 313-325.
82. N. Takeshi, O. Takashi, I. Kuniyuki. Development of CMC Turbine Parts for Aero Engines // IHI Engineering Review. 2014. Vol . 47. No. 1. P. 29-32.
83. S. Tülbez. Processing and characterization of carbon fiber reinforced silicon carbide (C/C-SiC) matrix composites. In partial fulfillment of the requirements for the // Middle East Technical University. 2015. 121 P.
84. A. Udayakumar, M. Rizvan Basha, V.V Bhanu Prasad. Mechanical Properties of 3D Noninterlaced Cf/SiC Composites Prepared through Hybrid Process (CVI+PIP) //

International Scholarly and Scientific Research & Innovation. 2014/ Vol.8. No 9. P. 1021-1028.

85. T. Namazu, T. Ishikawa, Y. Hasegawa. Influence of polymer infiltration and pyrolysis process on mechanical strength of polycarbosilane-derived silicon carbide ceramics // J Mater Sci. 2011. No 46. P. 3046–3051.

Приложение А

ГОСТ 3.1105-2011		Формы 2	
Дубл.		01200.05380	49
В зам.			1
Подл.			
ОАО «Композит»		932. 01200.05380	
Заготовки УККМ марки «С/SiBCN»			
<p>УТВЕРЖДАЮ</p>  <p>Заместитель генерального директора ОАО «Композит» А. Э. Дворецкий « 18 » <u>Июль</u> 2017 г.</p>			
<p>ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС</p> <p>ИЗГОТОВЛЕНИЯ УККМ С КЕРАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ СИСТЕМЫ SiBCN</p> <p>(КОМПЛЕКТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ)</p>			
Начальник отделения 0240	Начальник отдела – главный метролог	Начальник БНИОС-8	Главный контролер качества – начальник отдела
 Е. А. Богачев « 16 » <u>Июль</u> 2017 г.	 А. В. Шакин « 10 » <u>07</u> 2017 г.	 Е. Ю. Гаврючин « 11 » <u>Июль</u> 2017 г.	 А. Ю. Лысцев « 11 » <u>Июль</u> 2017 г.
ТЛ		0242.028.00-17.doc	v.1.0
			1

Приложение Б

П-2-17-96 от 13.04.2017 г.

Лист 1
Всего листов 2



ОАО «КОМПОЗИТ»
ИНСТИТУТ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ – 0200
ЛАБОРАТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ – 02222

ПРОТОКОЛ П- 2-17-96 от « 13 » апреля 2017 г.
Ф И З И К О - М Е Х А Н И Ч Е С К И Х И С П Ы Т А Н И Й

Объект испытаний: Материал УККМ:

- образцы-полосы на изгиб, 5 шт.
- образцы-лопатки на растяжение, 5 шт.

Заказчик испытаний: Тимофеев П.А. (отд.0242)

Основание:

Служебная записка № 07/414-04-2017-0242 от 11.04.2017 г; в рамках работ ОКР «Целкат-1»

Начало испытаний: 13.04.17 г.

Конец испытаний: 13.04.17 г.

Нормативная документация на методы испытания: ОСТ 92-1462-77 «Пластмассы теплозащитного и конструкционного назначения. Метод испытания на изгиб»

ОСТ 92-1459-77 «Пластмассы теплозащитного и конструкционного назначения. Методы испытания на растяжение»

Испытательное

Установка Zwick 1474.

оборудование:

Средства измерения:

Штангенциркуль ШЦ-I-250-0,05.

Термометр ртутный ГОСТ 2823-73.

Результаты испытаний:

Предел прочности при сжатии при нормальной температуре $\sigma_{изг}$ приведен в таблице 1

Предел прочности при растяжении при нормальной температуре σ_p приведен в таблице 2.

Таблица 1 – Результаты определения $\sigma_{изг}$

№ образца	$\sigma_{изг}$, МПа
1	166
2	188
3	165
4	160
5	170
Сред. знач. ± ДИ	170 ± 13

Таблица 2 – Результаты определения σ_p

№ образца	σ_p , МПа
1	90,6
2	120
3	105
4	117
5	119
Сред. знач. \pm ДИ	110 \pm 16

Доверительный интервал результатов измерений указан для вероятности 95%

Испытатель


К.В. Шаньгин

Начальник сектора 022221

/ Начальник отдела 0222


А.Н. Миронихин
В.П. Вагин

Приложение В



«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ОАО «Композит»

А. Г. Береснев А. Г. Береснев

«20» июня 2017г.

М.П.

Акт о проведении испытаний

Образцов углерод-керамического композиционного материала с матрицей
SiBCN

от 20.06.2017г. № 81

Настоящий акт составлен о том, что ОАО «Композит» совместно с ФГУП НИЦ газотурбостроения «Салют» провели испытания образцов УККМ с матрицей системы SiBCN, изготовленных в рамках диссертационной работы Тимофеева П.А., на стойкость к высокотемпературному окислительному потоку в составе работы сверхзвукового газотурбинного двигателя в соответствии с программой испытаний образцов №05.62.3535-12 в составе изделия Т99М1-007.

Испытания состояли в выявлении стойкости УККМ к условиям работы двигателя при чередовании штатного и форсажного режимов работы. При штатном режиме температура рабочих газов достигает 1300 К, при форсажном – 1500 К. Один цикл испытаний состоял из выхода на режим (1 мин. 30 сек), штатной работы (11 мин.) и форсажного режима (5 мин.). Количество запусков – 50. По результатам испытаний определялись потеря массы образцов и целостность их внешнего вида.

Результаты испытаний представлены таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики УККМ после испытаний

№ п.п.	Наименование показателей	Материалы-аналоги (УККМ с матрицей SiC _{CVI})	УККМ с матрицей (SiC _{CVI} + SiBCN _{PIP})
1	Внешний вид	Множественные прогары, выкрашивания,	Целостность внешнего вида не нарушена
2	Потеря массы, %	42±12	4±2

В результате проведенных испытаний установлено, что УККМ с матрицей SiC_{CVI}+SiBCN_{PIP} превосходит известные материалы-аналоги и рекомендован для применения в составе перспективных газотурбинных двигателей нового поколения.

Начальник отделения 0240

Богачев Е.А.

Инженер-технолог 1 кат. отдела 0242

Волкова В.А.