

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)».

**Научный руководитель**

**Резник Сергей Васильевич**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Ракетно-космические композитные конструкции» МГТУ им. Н.Э. Баумана

Официальные оппоненты:

**Бухаров Сергей Викторович**

– доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)», г. Москва, заведующий кафедрой

**Кулик Виктор Иванович**

- кандидат технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова

Ведущая организация:

**АО «ЦНИИСМ»,** предприятие Государственной корпорации «Роскосмос».

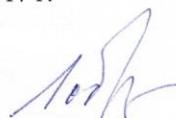
Защита состоится «14» марта 2018 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при Национальном исследовательском технологическом университете «Московский институт стали и сплавов» (НИТУ «МИСиС») по адресу: г. Москва, ул. Крымский вал, д.3 *к 212*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», учёному секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «    » \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

 Т.А. Лобова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** Для осуществления проектов перспективных конструкций аэрокосмической техники необходимо создание новых композиционных материалов, способных обеспечить надежную работу деталей и узлов из них при многократной и длительной эксплуатации в условиях высоких температур, агрессивных сред, эрозионных потоков.

К числу таких композиционных материалов относятся углерод-керамические композиционные материалы (УККМ), которые имеют высокую удельную прочность при повышенных температурах в сочетании с высокой эрозионной и окислительной стойкостью. Широко распространенной, изученной и отработанной годами технологией при получении УККМ является технология формирования керамической матрицы методом химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Infiltration – CVI). При изготовлении УККМ для особо теплонагруженных узлов аэрокосмической техники чаще всего применяются углеродные волокна, а наиболее распространенными считаются композиты класса  $C_f/SiC_m$ , так как углеродный каркас обладает высокими физико-механическими характеристиками (ФМХ), а карбидокремниевая матрица обеспечивает окислительную стойкость в достаточно широком интервале температур. Однако для материала, полученного таким методом, характерен градиент свойств, связанный с различной скоростью осаждения на поверхности и в объеме материала. Это означает невозможность насыщения толстостенных деталей. Кроме того, процесс осаждения из газовой фазы имеет низкие экономические показатели и требует продолжительного времени для формирования высокоплотного материала (600-900 часов непрерывной работы оборудования).

В настоящее время, в мире активно развивается метод формирования керамической матрицы с использованием нового сырьевого ресурса - предкерамического полимера - путем пропитки преформы (каркаса, пористого тела) и пиролиза (процесс ППП) (PIP – Polymer Infiltration and Pyrolysis).

Известно, что введение в систему Si-C азота и бора, приводит к образованию карбида бора, нитрида и боридов кремния, которые существенно повыша-

ют свойства керамической матрицы, в том числе и стойкость в окислительных средах. Исследования в области керамоматричных композиционных материалов (КМ), полученных с применением РИР способа, позволяющие существенно расширить диапазон керамических матриц по химическому составу и, соответственно, область применения КМ за счет снижения времени изготовления и стоимости, относятся к актуальным и приоритетным. Актуальность работы подтверждается ее выполнением в соответствии с тематическими планами по ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по 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.

#### **Цель диссертационной 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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiB<sub>4</sub>, SiB<sub>6</sub> 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-H 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 пропитки, полимеризации и пиролиза 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».

#### **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.

#### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: 1-st Munich Forum on Functional Materials. Novel Frontiers in Silicon Chemistry (Мюнхен, 2011), World Congress on Engineering and Technology (Shanghai, China, 2011), XIX Менделеевском съезде (Волгоград, 2011), 6 TH European Silicon Days (Lyon, France, 2012). IV, V и VI Международной конференции «Функциональные материалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012, 2014, 2016), 12-м Международном научном симпозиуме «Передовые технические системы и технологии» (ПТСТ-2016) (Севастополь, 2016), XXI Международ. научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 2016).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликованы 10 статей, из которых 3 в изданиях, входящих в список, рекомендованный ВАК, получены 2 патента.

### **Достоверность результатов**

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 программных комплексов Flow-Simulation, TERRA, и физическими экспериментами, выполненными в ИПМех РАН, ОАО «Композит».

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 85 наименований. Общий объем работы составляет 124 страницы, включает 58 рисунков, 21 таблицу и 3 приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования.

**В первой главе** дан обзор современного состояния проблемы создания многокомпонентных керамических матриц КМ. На основании анализа зарубежного и отечественного опыта приведена классификация методов изготовления КМ с керамическими матрицами, в том числе с матрицами из соединений системы Si-B-C-N (Si-C, Si-C-N, Si-B). Выявлено, что при создании сложных многокомпонентных соединений, известные способы формирования матрицы требуют применения либо неэкологичных процессов (связанных с применением фтора или хлора в случае химического осаждения из газовой фазы (CVI метод)), либо не обеспечивают содержание соединений в матрице (жидкофазная пропитка расплавами (LSI метод)). Более того, применение CVI метода ограничено толщиной насыщаемых заготовок. Так, поры деталей и заготовок с толщиной более 6-8 мм газофазный метод заращивает неравномерно, образуя гра-

диент плотности и, соответственно, свойств по толщине образца. Также показано, что применение метода LSI при создании керамических матриц КМ снижает физико-механические характеристики материалов.

В результате критического анализа литературы показана перспективность направления создания углерод-керамических композиционных материалов методом жидкофазной пропитки предкерамическим полимером с его последующим пиролизом (PIP), сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** приведено описание исходных материалов и их характеристик, применяемое при исследованиях оборудование, а также методики, используемые в экспериментах.

**Третья глава** посвящена термодинамическому анализу соединений в системе Si-B-C-N с помощью программного комплекса TERRA. 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. На основе изучения влияния температуры, давления, соотношения элементов Si:B:C:N:H на равновесный состав, в системе Si-B-C-N-H определены диапазоны параметров процесса получения керамической матрицы (температура, давление, соотношение элементов), исключающие образование свободного кремния, углерода.

На первом этапе был проведен расчет равновесных составов системы Si-C-N-H, образованной базовым полимером – полисилазаном, основной структурный фрагмент которого представлен на рисунке 1.

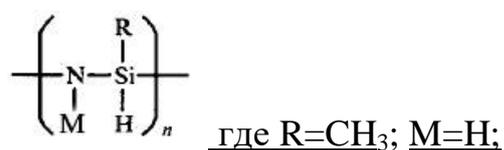


Рисунок 1 – Структурный элемент полисилазана

На рисунке 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 конденсиро-

ванные фазы SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, C. При температуре выше 1600 К среди конденсированных фаз термодинамической стабильностью обладает лишь карбид кремния.

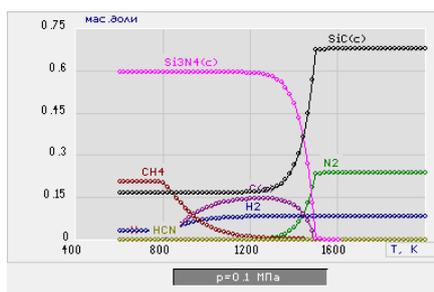


Рисунок 2 – Равновесный состав системы Si-C-N-H, образованной полисилазаном (Si:C:N:H=1:1:1:5)

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 от 600 до 2400 К при давлении 0,1 МПа и соотношении Si:B:C:N:H=1:1:1:1:5 представлен на рисунке 3.

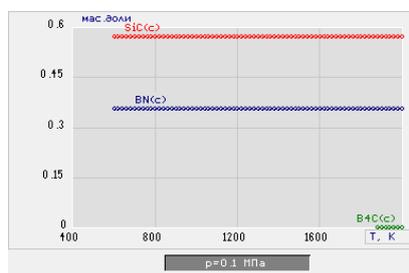


Рисунок 3 – Равновесный состав системы Si-B-C-N-H, при соотношении Si:B:C:N:H=1:1:1:1:5

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.

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 полимера, модифицированного бором, представлен в таблице 1.

Результаты термодинамического расчета равновесного состава, представленные на рисунке 4, подтверждают, что модифицирование полисилазана бором приводит к образованию нитрида бора.

Таблица 1– 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

Расчеты показывают, что введение в полисилазан такого количества бора не позволяет получать керамическую матрицу, содержащую весь набор твердых фаз, которые могут образовываться в системе.

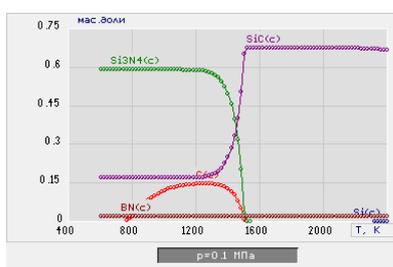


Рисунок 4 – Равновесный состав конденсированных фаз в системе, образованной полисилазаном, модифицированным бором

Проведение процесса в водородной среде позволяет снизить содержание свободного конденсированного углерода и полностью исключить содержание свободного кремния в конденсированном состоянии. Термодинамические расчеты для системы Si-B-C-N-H применительно к составу полисилазана, модифицированного бором, подтверждают это (рис. 5).



Рисунок 5 – Равновесный состав конденсированных фаз после пиролиза полисилазана, модифицированного бором, в водородной среде при соотношениях элементов а) - Si:B:C:N:H=1:0,05:1:1:50, б) - Si:B:C:N:H=1:0,05:1:1:100

Изменяя температуру процесса пиролиза при постоянном давлении  $p=50$  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. 6).

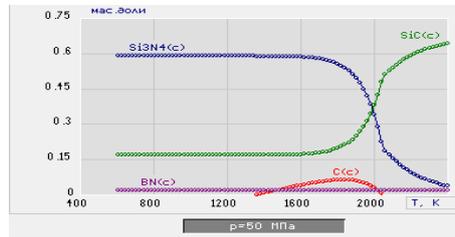


Рисунок 6 - Равновесный состав системы Si-B-C-N-H, образованной полисилазаном, модифицированным бором, при 50 МПа

Таким образом, определены условия существования областей с наименьшими концентрациями свободного углерода и кремния в матрице, которые негативно влияют на механические свойства и окислительную стойкость УККМ

В четвертой главе представлены результаты определения параметров проведения процесса РИР, зависимости влияния температуры на стадии полимеризации и пиролиза, проектирование и разработка лабораторной экспериментальной установки для осуществления процесса РИР.

На первом этапе проводилась оценка возможности самопроизвольной пропитки полимером-полисилазаном пористых углеродных заготовок. Для этого в работе определялся краевой угол смачивания полисилазаном беспористой графитовой подложки, как аналога углеродной преформы. Поверхностное натяжение полимерного прекурсора определялось методом отрыва кольца и по формуле Жюрена ( $l = 2\sigma_{жг} \cos\theta / rg\gamma_{ж}$ , где  $l$  – высота столба,  $\sigma_{жг}$  – поверхностное натяжение,  $\theta$  – краевой угол,  $r$  – радиус капилляра,  $g$  – ускорение свободного падения,  $\gamma_{ж}$  – плотность жидкости) рассчитывалась высота самопроизвольного поднятия столба полимера в капиллярах заготовки. На рисунке 7 приведена зависимость высоты  $l$  (глубины проникновения в преформу) от радиуса капилляра (радиуса поры).

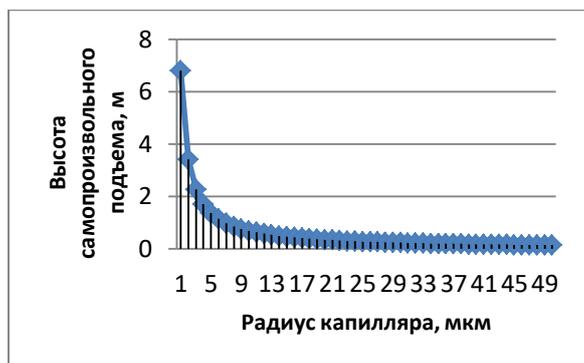


Рисунок 7 - Зависимость глубины проникновения 60 % раствора полисилазана, модифицированного бором от размера пор

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 несколько метров). Однако данное утверждение верно для идеальных прямолинейных пор. В реальной же углеродной преформе таких пор нет. Более того, при карбонизации полимера будут образовываться поры переменного сечения диаметром менее одного мкм, пропитать которые без приложения внешнего давления будет весьма затруднительно.

Для проведения экспериментальных работ по формированию керамической матрицы КМ была спроектирована и изготовлена экспериментальная лабораторная установка.

Чтобы обеспечить технологические параметры (согласно литературному обзору, температура пиролиза достигает 1273 К, давление – 0,8 МПа), применены специальные программы для моделирования теплопереноса в термохимическом реакторе проектируемого оборудования.

Реализация математической модели процесса теплообмена осуществлялась с использованием метода конечных элементов в программном комплексе Solid Works Simulation 2016. В результате расчетов было установлено (рис. 8), что возможно создание условий, при которых внешний контур оборудования не

будет горячим (судя по расчетам – не более 300 К), а размер изотермической зоны позволит размещать в реакторе образцы высотой до 200 мм.

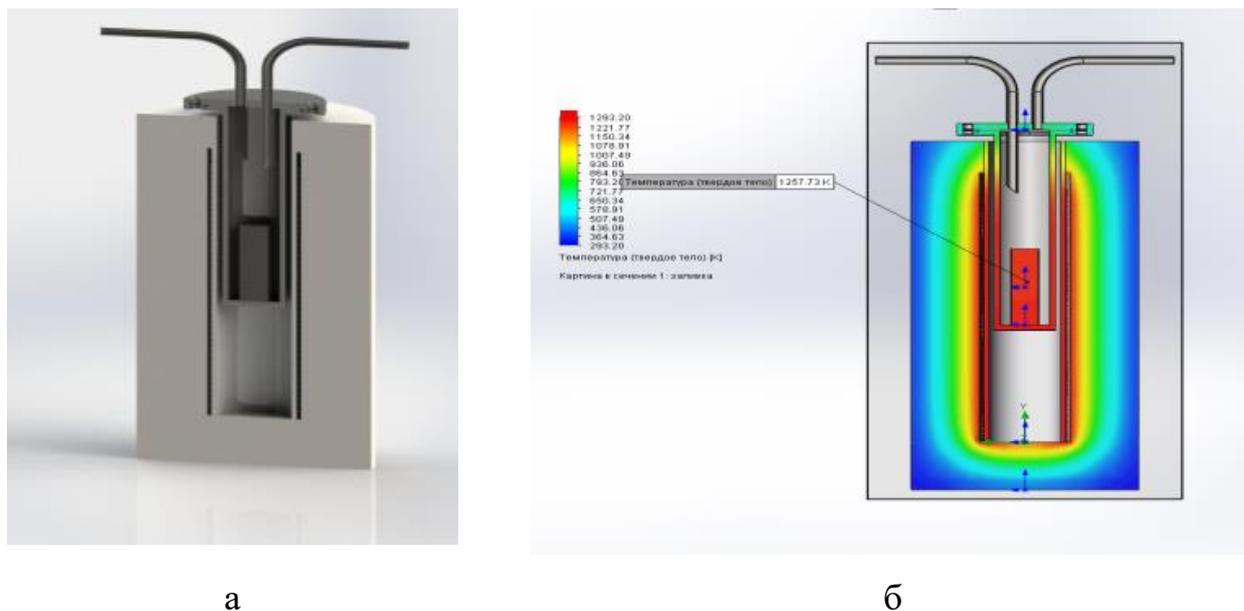
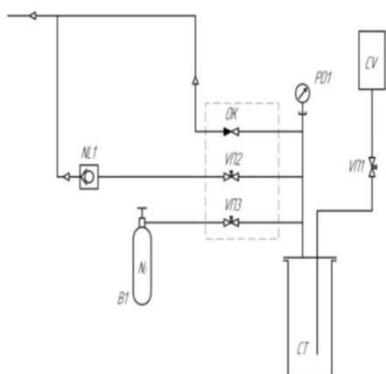


Рисунок 8 – Моделирование теплообмена в проектируемой лабораторной автоклавной установке, а – геометрическая модель, б - расчетное распределение температур в реакторе при стационарном режиме теплообмена

Таким образом, с помощью математического моделирования 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.

На основе проведенных тепловых расчетов была спроектирована газовакуумная схема (рис. 9 а) и изготовлена экспериментальная лабораторная установка, способная обеспечить необходимый размер изотермической зоны, сделать оборудование безопасным и удобным в эксплуатации. Экспериментальная лабораторная установка (рис. 9 б), включает в себя химический реактор, вакуум-компрессионную систему, систему измерения и автоматического управления параметрами технологического процесса.



а)



б)

Рисунок 9 - Экспериментальная лабораторная установка: а) газовакуумная схема установки, где CV – емкость с полимером; VP1, VP2, VP3 – газовые краны; PD1 – цифровой датчик давления; CT – термохимический реактор; B1 – баллон с инертным газом; NL1 – насос вакуумный; ОК – обратный клапан; б) – внешний вид печи с химическим реактором

Степень заполнения полисилазаном пор армирующего каркаса зависит от технологических параметров стадий пропитки и отверждения. Определяющими параметрами являются скорости нагрева, температура выдержки и давление в реакционной зоне. Во время экспериментов по определению технологических параметров процесса, фиксировалась сначала температурно-временная зависимость и варьировалось давление, а затем при постоянном давлении определялась температурная зависимость. При этом с целью максимального заполнения армирующей преформы, режимы определялись отдельно для стадий полимеризации и пиролиза. Результаты определения давления на стадии полимеризации приведены в таблице 2.

Таблица 2 – определение давления в реакционной зоне на стадии полимеризации полисилазана, модифицированного бором.

Эксперимент	Давление, $p$ , кПа	плотность «до» $\rho_0$ кг/м <sup>3</sup>	плотность «после» $\rho_1$ , кг/м <sup>3</sup>	$\Delta \rho$ , %
1	20 кПа	1220±20	1310±16	7,3±0,6
2	50 кПа	1200±20	1360±14	13,3±1,2
3	100 кПа	1170±20	1450±16	23,5±1,1
4	200 кПа	1120±20	1420±22	26,7±0,9
5	400 кПа	1210±20	1430±15	18,2±0,8
6	600 кПа	1200±20	1450±22	20,8±0,8

Среди прочих, выделяются результаты экспериментов № 4, 5 и 6. В эксперименте №5 получены КМ 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 пористость, 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 отвод газов из зоны реакции, которые «забирают» с собой в том числе и молекулы, участвующие в процессе полимеризации. Таким образом, в отвержденной структуре остается меньше полимера. Большое избыточное давление в процессе полимеризации, напротив, затрудняет отведение газов, выделяющихся в процессе отверждения, что приводит к их накоплению в материале и повышает пористость, а, соответственно, снижается плотность таких КМ.

Варьирование температурно-временных зависимостей на стадии полимеризации полисилазана, модифицированного бором, привело к получению циклограммы, приведенной на рисунке 10.



Рисунок 10 – циклограмма стадии полимеризации при использовании полисилазана, модифицированного бором

Использование данной циклограммы, в совокупности с определенным ранее давлением, позволило получить после одной стадии пропитка-

полимеризация материал с плотностью  $\rho = 1430 \pm 30 \text{ кг/м}^3$  и открытой пористостью  $3,24 \pm 0,11\%$ .

Пиролиз полимера, судя по данным ТГА (рис. 11), возможно проводить до температуры 1073К, поскольку в диапазоне 1073-1273 К существенных изменений в его структуре не наблюдается, в то время как проектирование оборудования, работоспособного при повышенном давлении и высокой температуре, является трудоемкой и дорогой научно-инженерной задачей.

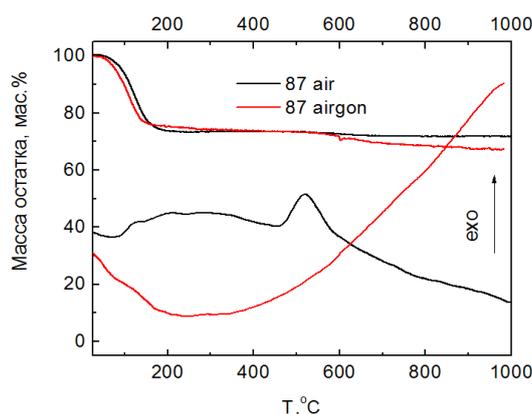


Рисунок 11 - Термогравиметрические кривые полисилазана, модифицированного бором на воздухе и в аргоне.

В этой связи представляла интерес зависимость плотности УККМ от давления в реакционной зоне на стадии пиролиза полимера (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние давления в реакционной зоне на стадии пиролиза полимера

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

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. Таким образом, более эффективно, с точки зрения скорости получения УККМ, применять следующие технологические параметры: на стадии полимеризации давление  $p = 200$  кПа, температурная циклограмма №1 (рис.10), на стадии пиролиза давление 600 кПа, температура пиролиза – 1073 К.

Для оценки глубины пропитки и распределения матрицы был проведен микроструктурный анализ на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6610LV. На рисунке 12 приведена микроструктура образца УККМ при 50-кратном увеличении, плотность исследуемого материала -  $1380\text{кг/м}^3$ .

Микроструктурный анализ свидетельствует о равномерности пропитки наполнителя связующим, дальнейшие пропитки приводят к заполнению трещин в керамики и насыщению порового пространства, что подтвердило правильность выводов, сделанных в ранее.

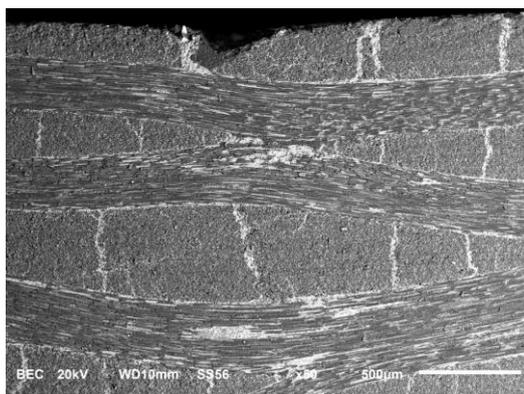


Рисунок 12 – Микроструктура образца УККМ при 50 кратном увеличении

Структура материала (рис. 13), полученного после цикла пропитка-полимеризация-пиролиз, свидетельствует о большом количестве разрозненных несвязанных керамических включений, однако при дальнейшем уплотнении данный эффект пропадает (рис. 14)

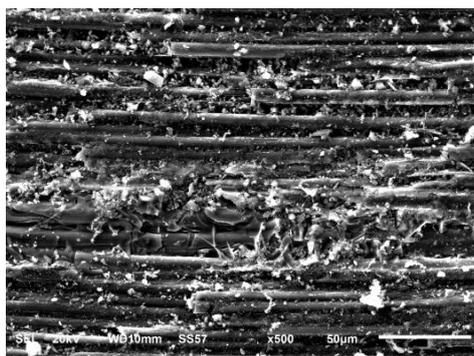


Рисунок 13 – Микроструктура образца при 500-кратном увеличении

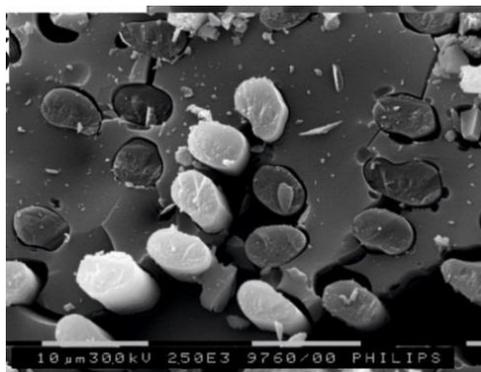


Рисунок 14 – Микроструктура высокоплотного УККМ при 1500-кратном увеличении

Приведенные снимки микроструктуры были сделаны из середины образцов толщиной 4 мм, что показывает возможность предкерамического полимера равномерно насыщать углеродные заготовки такой толщины. Однако, монолитность и высокая плотность УККМ достигается лишь спустя 8-12 циклов PIP, при этом мелкие поры заполняются керамикой на последних стадиях насыщения. В этой связи, интерес представляло совмещение известного газофазного CVI метода и разрабатываемого PIP.

Наглядно продемонстрировать результат такого совмещения можно на примере заполнения единичной поры (рис. 15).

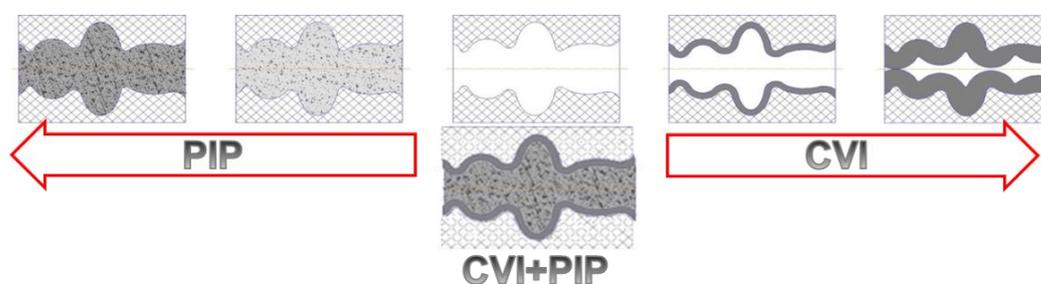


Рисунок 15 – Заполнение единичной поры различными методами

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  $1400 \text{ кг/м}^3$ ), жидкофазное уплотнение (до плотности  $1800 \text{ кг/м}^3$ ) 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. 16). Термоциклические испытания необходимы для выявления стойкости УККМ к действию периодических тепловых нагрузок.

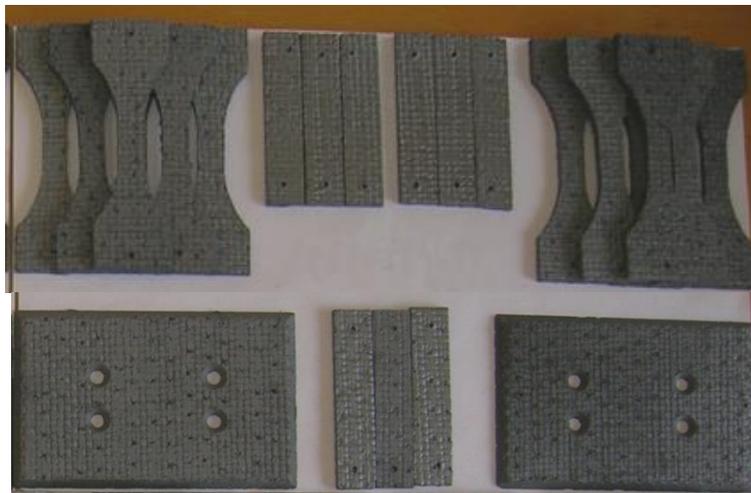


Рисунок 16 – Экспериментальные образцы

Результаты испытаний изготовленных образцов на окислительную стойкость и определение их физико-механических характеристик приведены в **пятой главе**.

Для определения ФМХ проводились испытания по ОСТ №92-1460-77, ОСТ №92-1459-77. Результаты физико-механических испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Физико-механические характеристики материала  $C_f/SiC_m$ , полученного методами PIP и CVI.

Характеристика	Предел прочности на растяжение $\sigma_p$ , МПа	Предел прочности на изгиб $\sigma_{и}$ , МПа
Материал		
$C/SiC_{CVI}^*$	131±12	132±8
$C/SiBCN_{PIP}$	110±16	170±13
$C/(SiC_{CVI}+SiBCN_{PIP}+SiC_{CVD})$	110±17	170±22

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

В качестве армирующего наполнителя применялась ткань УТ900-240-ЭД (ТУ 1916-001-75969440-2007), производства ООО «Аргон», которая пропиты-

валась эпоксидной смолой. Полученный углепластик проходил стадию карбонизации и высокотемпературной обработки. Затем преформа насыщалась углеродом пиролитическим методом. Полученные заготовки представляли собой пластины плотностью  $1200 \pm 200$  кг/м<sup>3</sup> и открытой пористостью  $25 \pm 3\%$ . После насыщения керамической матрицей, плотность C/SiC<sub>CVI</sub> материала составляла  $1770 \pm 20$  кг/м<sup>3</sup>, материала C/SiC<sub>PIP</sub> -  $1780 \pm 20$  кг/м<sup>3</sup>. Объемная открытая пористость в первом случае составляла 8 %, во втором – 5%. Комбинация технологий привела к созданию материала с плотностью  $1780 \pm 20$  кг/м<sup>3</sup>, пористостью – 3%.

Сравнение полученных физико-механических характеристик материалов, полученных разными методами, показывает, что применение жидкофазного PIP и комбинированного (PIP+CVI) методов формирования матрицы позволяет создавать материал с высоким уровнем физико-механических свойств.

Также были изготовлены образцы УККМ для газодинамических испытаний трех типов: 1) УККМ, матрица которых сформирована методом PIP; 2) УККМ, матрица которых получена комбинацией CVI+PIP+CVD; 3) УККМ с матрицей полученной методом CVI. Испытываемая модель представляла собой диск диаметром 39 мм, толщиной 3,5 мм.

Огневые испытания проводились в ФГБУ «Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского» РАН, на плазматроне ВГУ-4 (рис. 17). Испытания имитировали условия работы кромки крыла многоразового аэрокосмического аппарата. Продолжительность работы – 1200 с.

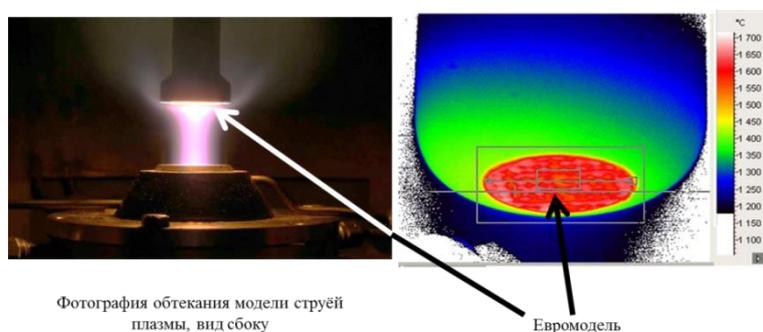


Рисунок 17 – Испытания образца C/(SiC<sub>CVI</sub>+SiBCN<sub>PIP</sub>+SiC<sub>CVD</sub>)

Образцы УККМ успешно выдержали программу испытаний. Внешние геометрические размеры остались без изменений. Потеря массы составила от 1,25 до 12,69%. Максимальная температура достигала 1800 К.

Полученные в ходе огневых испытаний результаты свидетельствуют о высоком качестве формируемой керамической матрицы УККМ. В таблице 5 представлены результаты испытаний образцов в сравнении с «эталонными» результатами образцов, матрица которых сформирована газозащитным методом.

Таблица 5 – Результаты испытаний образцов УККМ

Технология получения	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Фактическая температура во время испытаний, К	Изменение массы после испытаний $\Delta m$ , %
PIP	1810	1800	12,69
CVI+PIP+CVD	1810	1796	3,99
CVI+CVD	1810	1731	1,25

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 и высокой стойкостью к окислению при различных видах испытаний, в том числе имитирующих реальные условия эксплуатации.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

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  $8 \times 10^5$  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.

#### **ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ:**

1. Тимофеев П.А., Резник С.В., Тимофеев И.А. Исследование возможности получения углерод-керамических композиционных материалов методом жид-

- кофазной пропитки углеродного каркаса полимерными прекурсорами // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 1 (137). С. 26-29.
2. SiCN-nanowhiskers self-reinforcing CMC quasi-3D structure forming by PIP / I. Timofeev, P. Timofeev, K. Mikhailovski, O. Ryzhova, S. Zhukova // Ceramic Transactions. 2014. Т. 248. С. 203-208.
3. Тимофеев П.А., Коломийцев И.А. Современные способы получения керамоматричных композиционных материалов для аэрокосмической техники // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 7. С. 50-52.
4. Модификаторы углерод-углеродных композитов / М.Х. Блохина, Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В., Сидоров Д.В., Тимофеев И.А., Тимофеев П.А. // Композиты и наноструктуры. 2012. № 4 (16). С. 41-52.
5. Novel boron-modified oligosilazanes / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev, E.L. Gurkova // Proceed. 1-st Munich Forum on Functional Materials. Novel Frontiers in Silicon Chemistry 2011, A 77. (April 14-15, 2011). 6 p.
6. Исследование термической стабильности бор-нитридокремниевой керамики / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, С.В. Жукова, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев, О.В. Алексеенко. Матер. XIX Менделеевского съезда (25-30 сентября 2011 г., Волгоград). С. 543.
7. Thermal stability study of oligoboronsilazanes and boron nitride silicon-containing ceramics on their basis / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev // Proceed. 2011 World Congress on Engineering and Technology (Oct. 28-Nov.2, 2011, Shanghai, China). Vol. 3. P. 285-288.
8. Предкерамические олигоборсилазаны для получения борнитридокремниевой нанокерамики / О.Г. Рыжова, С.В. Жукова, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.И. Драчев, И.А. Тимофеев, П.А. Тимофеев // Наноматериалы и нанотехнологии. 2012. № 2. С. 37-46.

9. 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.
10. Structural peculiarities of oligoboronsilazanes and nanoceramics on their basis. / O.G. Ryzhova, S.V. Zhukova, P.A. Storozhenko, A.N. Polivanov, M.G. Kuznetsova, A.I. Drachev, I.A. Timofeev, P.A. Timofeev, E.L. Gurkova // 6<sup>th</sup> European Silicon Days (September 5-7, 2012, Lyon, France). P. 172.
11. RU 2546664 по заявке на патент РФ № 2013158911/04 от 30.12.2013 г.- Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Жукова С.В., Поливанов А.Н., Гуркова Э.Л., Тимофеев И.А., Тимофеев П.А. Способ получения олигоборсилазанов, опубликовано 10.04.2015.
12. RU 2603330 по заявке на патент РФ № 2015108788 от 13.03.2015 г. - Богачев Е.А., Тимофеев И.А., Сафонова Е.С., Жукова С.В., Тимофеев П.А., Рыжова О.Г., Соколов С.В. - Способ получения многофункциональных керамоматричных композиционных материалов (варианты). Опубликовано 27.11.2016.