
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**Всероссийская
научно-техническая конференция
«Современные достижения и тенденции развития
в области теплозащитных, керамических и
металлических композиционных материалов»**

Материалы конференции

29 ноября 2019 г.

Электронное издание

Москва

2019

УДК 546, 547, 544

**Формирование интерфазы и матричного материала
для получения композита класса $C_f/(Zr-Si-C)$
методом реактивной инфильтрации расплава**

Хасков М.А., к.х.н.; Шестаков А.М., к.х.н.; Синяков С.Д., Зеленина И.В.,
Сорокин О.Ю., к.т.н.; Гуляев А.И., к.т.н.; Давыдова Е.А., к.т.н.;
Валуева М.И., к.т.н.; Сульянова Е.А., к.ф.-м.н.

khaskov@mail.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

Аннотация:

Исследованы условия формирования интерфазы состава Si-C-N на углеродном волокне. Изучен процесс получения углеродной матрицы с оптимальной пористой структурой и реакционной способностью к процессам карбидообразования.

Ключевые слова:

керамоматричные композиционные материалы; интерфазное покрытие; микрофазовое разделение, индуцируемое полимеризацией; пиролиз; реактивная инфильтрация расплавом.

Введение

С развитием технологий требования к материалам все более ужесточаются [1]. Так, наиболее теплонагруженные компоненты перспективных летательных аппаратов, такие как, камера сгорания, сегменты турбины высокого давления, створки сопла с управляемым вектором тяги и др., должны сохранять высокие физико-механические свойства в условиях повышенных температур, воздействия продуктов сгорания топлива, переменных механических и тепловых нагрузок [2]. Возможными перспективными материалами для эксплуатации в указанных высокоагрессивных условиях являются керамоматричные композиционные материалы (ККМ) с высокотемпературной керамической матрицей и добавками тугоплавких соединений, например, на основе карбида кремния и карбида циркония ($ZrC-SiC$). Одним из перспективных методов получения данного класса ККМ с низкой пористостью является метод реактивной инфильтрации расплавом (РИР), где реагирующий карбидообразующий инфильтрат подается в пористую углеродную матрицу под действием внешнего давления или за счет капиллярных сил. В условиях пропитки сложнопрофильных изделий действие давления может происходить в основном за счет капиллярных сил, поэтому в углеродной матрице должна быть предварительно сформирована система открытых пор определенного размера, создающая, как необходимое для пропитки капиллярное давление, так и оптимальные параметры массопереноса. Более того, для получения возможности проведения карбидообразования при различном распределении пор и капиллярном давлении, необходимо создание углеродных матриц с различной реакционной способностью по отношению к карбидообразующему расплаву.

Стоит отметить, что в случае использования в качестве армирующего наполнителя углеродных волокон, они должны быть предварительно покрыты защитным интерфазным покрытием, как предотвращающим

взаимодействие углеродной структуры волокна с карбидообразующим инфильтратом на стадии РИР, так и обеспечивающим оптимальное взаимодействие на границе армирующий наполнитель / керамическая матрица в конечном ККМ.

Целью работы являлось исследование условий формирования интерфазного покрытия состава Si-C-N из керамообразующих полимеров на углеродном волокне, а также процессов получения углеродной матрицы с оптимальной пористой структурой и реакционной способностью к процессам карбидообразования.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали поликарбосилан ПКС-М, олиговинилсилазан «Полисил 04М», «Роливсан МВ-1», фенол, мета-крезол, пара-крезол, параформальдегид, этиленгликоль, пара-толуолсульфохлорид, эвтектическую смесь состава $ZrSi_9$. Керамообразующие композиции готовили при растворении соответствующих компонентов в толуоле. В состав каждой композиции входил поликарбосилан (обозначение состава ПКС). В название композиции, в состав которой входил олиговинилсилазан и Роливсан, добавлялась буква З и Р, соответственно. Отверждение и пиролиз керамообразующей композиции проводили по температурно-временной программе, рассчитанной на основе термокинетических исследований, в атмосфере аргона. В качестве термореактивной составляющей композиций для приготовления углеродного матричного материала использовали резольные смолы на основе чистой фенол-формальдегидной смолы и с частичным замещением фенола на мета-крезол (мК) или пара-крезол (пК). Для создания пористой структуры углеродной матрицы в качестве порообразователя использовали этиленгликоль, а в качестве катализатора поликонденсации пара-толуолсульфохлорид. Порообразующие композиции на основе чистой фенолформальдегидной смолы и с частичным замещением фенола на мета-крезол или пара-крезол обозначали как ФЭТ, мКЭТ и пКЭТ,

соответственно. Формирование пористой структуры проводили при различных температурах стадии микрофазового разделения с последующим доотверждением при 180°C в атмосфере воздуха и пиролизом в атмосфере аргона по температурно-временному режиму, рассчитанному на основании термокинетических исследований. Для получения ККМ предварительно изготавливались углепластики на основе обработанных волокон и порообразующих композиций, которые затем пиролизовали по температурно-временному режиму, рассчитанному для порообразующих композиций, с получением углерод-углеродных заготовок. Для изготовления ККМ углерод-углеродную заготовку пропитывали методом «дождевания» расплавом эвтектической смеси $ZrSi_9$.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере азота (150 мл/мин) или аргона (150 мл/мин). Дифференциальную сканирующую калориметрию при температурах выше 600°C и в тиглях высокого давления, а также термогравиметрию проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере аргона (150 мл/мин) или синтетического воздуха (150 мл/мин). Время гелеобразования определяли с использованием гель-таймера GelNorm (Gel Instruments, Швейцария). Термомеханический анализ проводили на приборе TMA 402 F1 Hyperion (Netzsch, Германия) в динамической атмосфере азота (150 мл/мин). Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Carl Zeiss, Великобритания).

Результаты

Для формирования интерфазного покрытия на углеродном волокне был выбран метод нанесения композиции, включающей в состав керамообразующие полимеры на основе поликарбосилана с последующим отверждением и пиролизом. Для увеличения выхода керамического остатка при отверждении поликарбосилана была исследована возможность

частичной замены поликарбосилана Роливсаном – органическим соединением с высоким коксовым остатком и повышенным содержанием двойных связей для реакции силилирования поликарбосиланом [3]. Для уменьшения разницы коэффициентов термического расширения углеродного волокна и керамической матрицы в состав интерфазы вводился азот за счет частичной замены поликарбосилана олиговинилсилазаном [4]. Показано, что замена поликарбосилана олиговинилсилазаном или Роливсаном приводит к частичному изменению механизма отверждения керамообразующей композиции, при этом, не сильно влияя на смачиваемость углеродного волокна. Исследования краевого угла смачивания и реологических свойств керамообразующих композиций, а также оптимизация условий их отверждения и пиролиза позволили получить равномерное интерфазное покрытие состава Si-C-N, увеличивающее термоокислительную устойчивость волокна [5].

Для оценки влияния интерфазы, нанесенной на углеродное волокно, как на прочность самого волокна, так и на свойства углепластика на его основе были изготовлены и исследованы образцы на основе эпоксидного связующего ЭДТ-69НМ и углеродной ткани ВТКУ-2.200 с интерфазным покрытием различного состава. Свойства полученных углепластиков представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства углепластиков

Состав интерфазы	Содержание Роливсана ¹ , мас. %	Содержание связующего, мас. %	Сохранение прочности при статическом изгибе ² , %	Сохранение модуля упругости при статическом изгибе ² , %
ПКСЗ	0	40,0	88	93
ПКСЗР	15	41,4	85	88
ПКСР	30	40,1	75	86

¹В керамообразующей композиции, ²За 100% приняты свойства углепластика на основе ткани без неорганической интерфазы и органического аппрета

Как видно из полученных значений, при одинаковом содержании связующего прочность при изгибе и модуль упругости углепластиков уменьшаются с увеличением содержания Роливсана. Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с высоким содержанием кислорода в Роливсане, представляющем собой циклизующиеся ненасыщенные полиэферы. Кислородсодержащие продукты разложения Роливсана могут окислять углеродные волокна, приводя к уменьшению их прочности.

Стоит отметить, что, несмотря на негативное влияние Роливсана на свойства волокна и углепластика на его основе, защитные свойства интерфазы при реактивной инфильтрации карбидообразующим составом сохраняются. Так, на рис. 1 представлены фотографии образцов ККМ, полученных при обработке углерод-углеродных заготовок, полученных на основе порообразующей композиции мКФЭТ и волокон с интерфазным покрытием с добавлением Роливсана (Образец 1) и без интерфазного покрытия (Образец 2).

Как видно из рис.1, после нагрева углерод-углеродных заготовок с нанесенным на лицевую сторону эвтектическим составом, на тыльной стороне карбидная фаза фиксируется только в случае защищенного интерфазой волокна. При отсутствии интерфазы карбидообразующий состав расходуется также и на взаимодействия с армирующим волокном, и, как следствие, может не доходить до тыльной стороны образца.

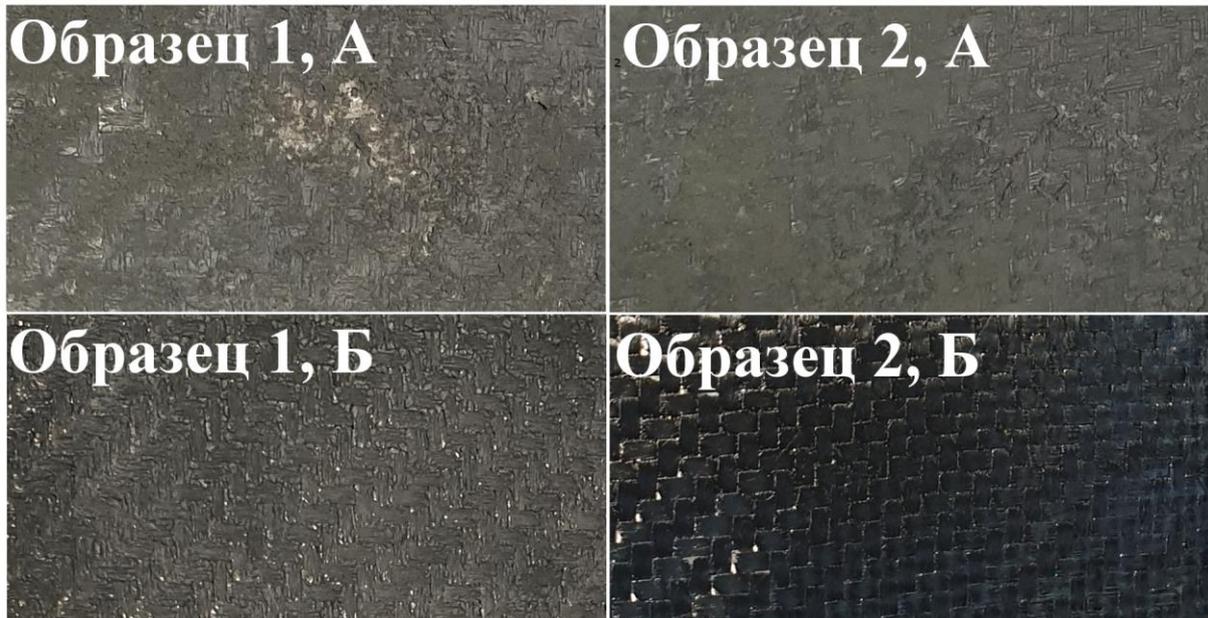


Рис. 1 – Фотографии ККМ, полученных на основе порообразующей композиции мКЭТ и волокон с интерфазой состава ПКСЗР (Образец 1) и без интерфазы (Образец 2).
А – лицевая сторона, Б – тыльная сторона

Для формирования пористой структуры, обеспечивающей необходимое капиллярное давление для реактивной инфильтрации расплавом, в качестве порообразующего агента использовали этиленгликоль и явление микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией (МРИП) термореактивного компонента порообразующей композиции. Показано, что с увеличением температуры МРИП происходит уменьшение размера макропор, образуемых вследствие удаления этиленгликоля при доотверждении и пиролизе [6]. Стоит отметить, что с увеличением температуры увеличивается скорость отверждения термореактивной составляющей, что приводит к увеличению скорости изменения энтальпии смешения, сопровождающееся разделением фаз. Распределение пор, полученное с использованием метода термoporометрии [6], представлено в таблице 2.

Совокупный размер пор пиролизованных композиций ФЭТ

Температура МРИП, °С	Совокупный объем пор для радиуса пор, см ³ /г		
	<10 нм	<50 нм	<250 нм
50	0,000	0,006	0,024
60	0,072	0,118	0,320
70	0,118	0,181	0,414

Как видно из таблицы 2, с увеличением температуры МРИП совокупный объем пор в диапазоне от 10 до 250 нм увеличивается. Стоит отметить, что по результатам оценки, основанной на уравнении Юнга-Лапласа (с учетом краевого угла смачивания и поверхностного натяжения для системы углерод - жидкий кремний [7]), капиллярное давление для жидкого кремния в пористой углеродной матрице с порами от 5 нм до 250 нм варьируется от $2,3 \cdot 10^8$ до $4,7 \cdot 10^6$ Па.

Реакционную способность полученной углеродной матрицы по отношению к карбидообразующему расплаву исследовали методом ДСК в области температур плавления эвтектической смеси $ZrSi_9$. Полученные результаты представлены на рис. 2 и таблице 3.

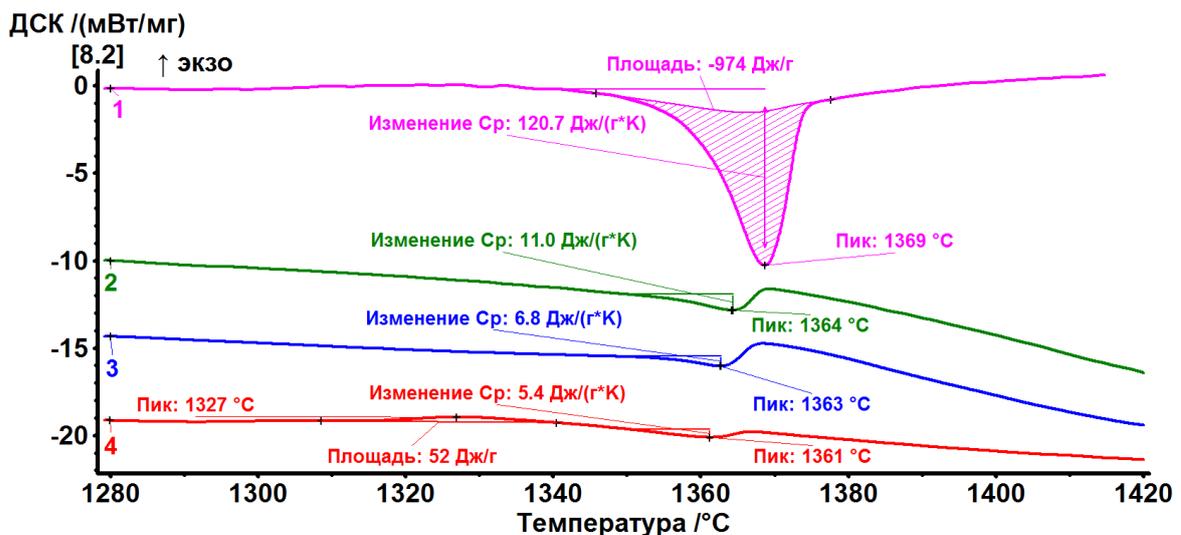


Рис. 2 – ДСК кривые образцов: 1 – $ZrSi_9$ и смесей $ZrSi_9$ с пиролизатами на основе ФЭТ, с температурой МРИП: 2 – 50°C, 3 – 60°C, 4 – 70°C

Таблица 3

Характеристики эндотермического эффекта $ZrSi_9$ и смесей пиролизованных композиций ФЭТ и $ZrSi_9$

Исследуемый состав	Температура МРИП, °С	Максимум пика, °С	ΔC_p^1 , Дж/(г*К)
$ZrSi_9$	-	1369	120,7
Пиролизованные композиции ФЭТ и $ZrSi_9$	50	1364	14,9
	60	1363	9,2
	70	1361	7,3

¹Увеличение теплоемкости за счет плавления эвтектической смеси, приведенное к массе $ZrSi_9$ в смеси (74 мас.%)

Как видно из рис. 2 на кривых ДСК смесей $ZrSi_9$ и пиролизатов порообразующих композиций с различными временами МРИП фиксируются суперпозиции как минимум двух эффектов – эндотермического эффекта плавления эвтектического состава и экзотермического эффекта реакции карбидообразования. Вследствие суперпозиции экзотермического и эндотермического эффекта рассчитать величины эффектов представляется затруднительным, поэтому для сравнения использовались температуры пика плавления и увеличение теплоемкости (ΔC_p) образца вследствие плавления кристаллической фазы $ZrSi_9$. Как видно из таблицы 3, увеличение температуры МРИП пиролизатов приводит к уменьшению температуры пика плавления и уменьшению значения ΔC_p . Более того, при температуре МРИП равной 70°С на кривой ДСК перед плавлением $ZrSi_9$ отчетливо фиксируется экзотермический эффект, вероятно, связанный с тепловыделением при карбидообразовании. Наблюдаемые закономерности указывают на то, что реакционная способность пиролизатов с повышением температуры МРИП увеличивается. Наблюдаемые явления могут быть связаны с повышением реакционной способности как за счет увеличения капиллярного давления, так за счет увеличения степени дефектности углеродной матрицы с увеличением

температуры МРИП. Стоит отметить, что продуктами пиролиза порообразующих композиций является рентгеноаморфный материал с включениями кристаллической фазы графита, причем температура МРИП несущественно влияет на размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения [8].

Выводы

В работе изучены условия формирования интерфазного покрытия и матричного материала для получения керамоматричного композита класса $C_f/(Zr-Si-C)$. Комплексными методами изучены условия формирования интерфазного покрытия на углеродном волокне с использованием керамообразующих композиций на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана. Показано, что, несмотря на обеспечение защитных свойств, при реактивной инфильтрации карбидообразующим составом, интерфазное покрытие, полученное с добавками Роливсана, приводит к ухудшению физико-механических свойств армирующего наполнителя, что, как предположено, связано с наличием кислорода в его составе. С использованием метода микрофазового разделения, индуцируемого полимеризацией, в системе резольная смола / этиленгликоль / пара-толуолсульфохлорид исследована возможность получения углеродных матриц с различной пористостью и характеристиками массопереноса, а также с различной реакционной способностью к процессам карбидообразования.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.

Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
2. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevast'yanov V.G. Glass and ceramics based high-temperature composite materials for use in aviation technology //Glass and Ceramics, 2012. Vol.69. No.3-4. P.109–112.
3. Khaskov M.A., Sul'yanova E.A., Valueva M.I., Davydova E.A. Production of an Interphase Coating of Polycarbosilane and Rolivsan Ceramic-Forming Compounds on Carbon Fiber //Fibre Chemistry, 2019, V.51, №2, p.92–96
4. Khaskov M.A., Zelenina I.V., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I. Ceramic Interfacial Coating on Carbon Fibers Based on Polycarbosilane and Oligovinylsilazane //Glass Physics and Chemistry, 2018, V.44, №6, p.601–606.
5. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I., Davydova E.A., Sulyanova E.A., Sinyakov S.D., Valueva M.I., Zelenina I.V. The formation of Si-C-N interfacial coating on carbon fibers //Materials Today: Proceedings, 2018, V.5, №12 (3), P.26046–26051.
6. Khaskov M.A., Gulyaev A.I., Sinyakov S.D., Ponomarenko S.A. The using of thermal analysis methods for study of pore formation in the system resol phenol-formaldehyde resin – Ethylene glycol –p-toluenesulfonyl chloride // Materials Chemistry and Physics.2019. V.233. P.236–241.
7. Nelson E.S., Colella P. Parametric Study of Reactive Melt Infiltration //NASA Technical report, 2000, v.209802, p.1-10
8. Хасков М.А., Сульянова Е.А., Гуляев А.И., Зеленина И.В. Влияние условий стадии микрофазового разделения в системе резольная смола/этиленгликоль на свойства пиролизатов //Неорганические материалы, 2020, №4, Принята к печати.