

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи

БАРДИН
Николай Григорьевич

**ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-
КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., проф. Макаров Н. А.

Москва 2020

Содержание

Введение	4
1. Обзор литературы	11
1.1. Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ)	11
1.1.1. Способы получения УУКМ.....	11
1.1.2. Свойства УУКМ и возможности их повышения.....	25
1.1.3. Стойкость УУКМ к окислению и способы ее повышения	27
1.2. Силицированные углерод-углеродные композиционные материалы	33
1.2.1. Способы получения силицированных УУКМ.....	33
1.2.2. Влияние различных факторов на процесс силицирования	35
1.2.3. Основные гипотезы механизма карбидообразования	45
1.2.4. Свойства и основные области применения силицированных УУКМ	49
1.3. Противоокислительные покрытия для углерод-углеродных композиционных материалов	51
1.3.1. Боридо-металлические покрытия.....	53
1.3.2. Стеклосилицидные покрытия	53
1.3.3. Покрытия из карбида кремния	55
1.3.4. Боридо-карбидные покрытия	57
1.4. Выводы из обзора литературы.....	60
2. Методическая часть	63
2.1. Определение средней плотности образцов подложек 4D-L-УУКМ.....	63
2.2. Определение открытой пористости образцов подложек 4D-L-УУКМ	63
2.3. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ	66
2.4. Количественный химический анализ фаз	67
2.5. Металлографический анализ образцов с покрытиями	68
2.6. Количественный фазовый анализ покрытий	69
2.7. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия для определения элементного состава	70
2.8. Определение вязкости шликерной суспензии	71

2.9. Определение гранулометрического состава порошков	73
2.10. Определение микротвердости покрытий	73
2.11. Исследование окислительной стойкости покрытий в среде диссоциированного воздуха	74
3. Экспериментальная часть	76
3.1. Исходные материалы	76
3.2. Получение подложек для нанесения покрытий.....	79
3.3. Нанесение покрытия SiC-Si на УУКМ парофазным методом.....	82
3.4. Нанесение покрытий SiC-Si и Me(Zr, Hf)B ₂ -SiC-Si шликерно-обжиговым методом.....	83
4. Обсуждение полученных результатов.	87
4.1. Исследование процесса получения покрытия SiC-Si на 4D-L-УУКМ парофазным силицированием.....	87
4.2. Исследование процесса получения покрытия SiC-Si на 4D-L-УУКМ шликерно-обжиговым методом.....	94
4.3. Исследование влияния добавок тугоплавких боридов на характеристики покрытия, полученного шликерно-обжиговым методом.....	107
4.4. Исследование окислительной стойкости образцов 4D-L-УУКМ с покрытиями SiC-Si и Me(Zr, Hf)B ₂ -SiC-Si, полученными различными методами	114
Выводы	131
Список использованных источников	133
Приложение А	145

Введение

Актуальность темы.

В связи с быстрыми темпами развития современной техники возникает необходимость в разработке новых видов многофункциональных конструкционных материалов. В последние десятилетия все большее распространение получают углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) благодаря комплексу уникальных физико-механических, теплофизических, радиационных и эрозионных свойств, что позволяет использовать их в авиа- и машиностроении, реакторостроении, металлургии и т.д.

Основным недостатком всех типов углеродных материалов, в том числе УУКМ, является низкая стойкость к окислению при температурах выше 500 °С, что делает их непригодными для применения в кислородсодержащей атмосфере при высокой температуре. Следовательно, такие материалы нуждаются в модификации с целью улучшения их работоспособности в окислительных средах.

Значительный вклад в разработку методов повышения стойкости к окислению углеродных материалов внесли А.С. Тарабанов, В.И. Костиков, Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, С.А. Колесников, Г.А. Кравецкий, А.В. Кузнецов, В.В. Конокотин, А.Н. Шуршаков, М.В. Сазонова, В.В. Родионова, В.И. Змий, Л.А. Ткаченко, Q. Fu, R. Kochendorfer, F.H. Gern, W. Krenkel и многие другие.

Одним из основных способов повышения окислительной стойкости УУКМ является объемное силицирование расплавом кремния, в результате которого полученный композиционный материал состоит из карбида кремния, углерода матрицы и волокон, а также непрореагировавшего кремния. Стойкость силицированных УУКМ к окислению в кислородсодержащей атмосфере во многом зависит от их фазового состава: высокое содержание остаточного углерода матрицы и волокон в композите со значительной площадью его выхода на поверхность изделия после механической обработки негативно сказывается на термохимической стойкости материала, существенно снижая срок его эксплуатации при температурах более 1400 °С. Таким образом, объемное

силицирование проблему низкой стойкости к окислению углеродных материалов полностью не решает.

Повышение стойкости к окислению в кислородсодержащей атмосфере углерод-углеродных материалов и силицированных УУКМ при температурах выше 1400 °С вполне возможно благодаря силицированию их поверхности, в результате чего на композите образуется плотный слой карбида кремния, который может выступать как в качестве самостоятельного покрытия для защиты УУКМ от окисления в воздушной атмосфере до температур 1600–1700 °С, так и в качестве промежуточного слоя между углерод-углеродной подложкой и более жаростойким покрытием. Перспективным вариантом такого покрытия с температурой эксплуатации более 1700 °С является покрытие $\text{MeB}_2\text{-SiC}$, где в качестве тугоплавкого борида используется HfB_2 или ZrB_2 . При работе таких покрытий в воздушной атмосфере на их поверхности образуется оксидная пленка, препятствующая дальнейшему проникновению кислорода в глубь материала. Стоит отметить, что широкое использование покрытий для защиты УУКМ от окисления может стать проблематичным вследствие дороговизны исходных материалов, а также сложности промышленного применения современных методов их получения, таких, как золь-гель технология или искровое плазменное спекание (SPS). Таким образом, актуальной является разработка жаростойкого покрытия для УУКМ технологичным способом, позволяющим применять его в промышленном масштабе. Покрытия на силицированных УУКМ значительно повысят перспективы применения этих материалов в качестве теплозащиты для космических аппаратов или огнеупорных элементов высокотемпературных печей.

Цель и задачи работы

Цель работы – создание жаростойкого покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов, способного служить в среде диссоциированного воздуха при температурах более 1400 °С.

Для достижения цели решали следующие **задачи**:

1. Исследование кинетики образования слоя карбида кремния при парофазном силицировании УУКМ для определения температуры силицирования и времени выдержки при получении бездефектного покрытия SiC-Si на углеродном материале методом осаждения кремния из паровой фазы.
2. Определение параметров, с помощью которых возможно регулировать толщину, микротвердость и фазовый состав покрытия SiC-Si для углеродного материала, полученного шликерно-обжиговым методом.
3. Определение влияния добавок тугоплавких боридов на характеристики покрытия SiC-Si для углеродного материала, полученного шликерно-обжиговым методом.
4. Исследование окислительной стойкости УУКМ с покрытиями из SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si в среде статичного и потоке диссоциированного воздуха.

Научная новизна

1. Установлены кинетические закономерности образования слоя карбида кремния на углеродном материале при парофазном силицировании. Показано, что энергия активации взаимодействия углеродного материала с парообразным Si составляет 85 кДж/моль, что на 10 % выше, чем при жидкофазном силицировании. Кинетические кривые роста слоя SiC при парофазном силицировании имеют два участка с переходом характера зависимостей из параболического в экспоненциальный. Резкое увеличение толщины покрытия SiC-Si после 20 мин выдержки по экспоненциальному закону при разных температурах осаждения паров Si связано с быстрой кристаллизацией зерен карбида кремния в пленке пересыщенного углеродом расплава Si и на границе раздела C/Si вследствие взаимодействия углерода и кремния.
2. Определены основные параметры, с помощью которых можно регулировать характеристики покрытия SiC-Si, нанесенного шликерно-обжиговым методом. Выявлено, что повышение вязкости шликерной суспензии приводит к увеличению толщины покрытия, возрастанию неравномерности по толщине,

дефектности и уменьшению микротвердости. Содержание карбида кремния в покрытии повышается с увеличением соотношения компонентов дисперсной фазы, снижением преобладающего размера частиц и степени трехмерной упорядоченности углеродного наполнителя, увеличением температуры синтеза SiC, а также времени выдержки.

3. Показано, что формирование промежуточного карбидного подслоя толщиной 40–50 мкм между подложкой УУКМ и основным покрытием увеличивает микротвердость покрытий $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ на 15 и 13 % соответственно по сравнению с покрытиями без подслоя.

4. Выявлено, что введение в исходную шликерную суспензию 50 мас. % добавок тугоплавких боридов ZrB_2 и HfB_2 положительно влияет на окислительную стойкость покрытия SiC-Si, полученного шликерно-обжиговым методом. Скорость окисления УУКМ с покрытием при этом снижается на три порядка, а энергия активации процесса окисления увеличивается в 2,5 раза для покрытия с боридом циркония и 3,2 раза для покрытия с боридом гафния.

5. Установлено, что основным механизмом защиты покрытия $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$, полученного шликерно-обжиговым методом, от окисления в среде диссоциированного воздуха является образование на его поверхности барьерного слоя из диоксида кремния при температурах до 1600 °С, из диоксида и ортосиликата гафния при более высоких температурах.

Практическая значимость работы

1. Методом парофазного силицирования на углеродном композите сформированы бездефектные покрытия SiC-Si с содержанием карбида кремния до 97 об. %. Определены технологические параметры осаждения парообразного кремния на УУКМ, позволяющие получить покрытия толщиной 2–20 мкм (температура силицирования 1700–1850 °С, время выдержки 3–20 мин) и покрытия толщиной 20–40 мкм (температура силицирования 1900–1950 °С, время выдержки 3–10 мин).

2. Шликерно-обжиговым методом синтезированы покрытия SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si для углеродных и углерод-карбидокремниевых материалов, а также отработаны параметры их нанесения. Выявлено, что для формирования слоя SiC-Si с содержанием карбида кремния ~ 95 об. %, толщиной около 50 мкм и микротвердостью до 18 ГПа необходимо нанесение на подложку одного слоя шликерной суспензии вязкостью ~ 250 мПа·с, составом дисперсной фазы 60 мас. % Si + 40 мас. % C. При этом более предпочтительно использование в качестве наполнителя углерода с низкой степенью совершенства кристаллической структуры и преобладающим размером частиц < 10 мкм. Установлены температурно-временные режимы для синтеза бездефектного карбидокремниевых слоя: температура силицирования 1850 °C, время выдержки ≤ 15 мин; температура силицирования 1950 °C, время выдержки ≤ 5 мин.

3. Проведены исследования окислительной стойкости углеродных материалов с покрытиями SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si в среде статичного и потоке диссоциированного воздуха на плазмотроне. Показано, что УУКМ с разработанными покрытиями имеют гораздо меньшую скорость окисления, чем высокоплотный углерод-углеродный композиционный материал со схемой армирования типа 4D-L (4D-L-УУКМ) и объемно-силицированный композит. При испытаниях на плазмотроне в одних и тех же условиях (максимальная температура – 1500 °C, время испытания – 600 с) материалы с покрытиями продемонстрировали гораздо меньший унос массы по сравнению с материалами без них. Полученные результаты позволяют рекомендовать покрытия SiC-Si, ZrB₂-SiC-Si и HfB₂-SiC-Si в качестве защитных от окисления для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов в среде диссоциированного воздуха при высоких температурах.

4. Результаты проведенных исследований использованы при выполнении договора между АО «НИИГрафит» и АО «Корпорация «МИТ» от 03.10.2016 № 223/5483-Д. Для дальнейших испытаний заказчику переданы опытные образцы из углерод-углеродного композиционного материала с покрытием из карбида

кремния толщиной около 10 мкм, нанесенного парофазным методом. (Приложение А).

5. Результаты работы нашли применение в учебном процессе при организации подготовки бакалавров по направлению подготовки 18.03.01 и магистров по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология в ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях:

1. XI Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Россия, Москва (Троицк), 2018 г.

2. XV Международная конференция огнеупорщиков и металлургов». Россия, Москва (НИТУ «МИСиС»), 2017 г.

3. Международная конференция молодых учёных, работающих в области углеродных материалов. Россия, Москва (Троицк), 2017 г.

4. III научно-технический семинар «Проблемы проектирования, производства и испытаний деталей и узлов авиационных двигателей из современных и перспективных композиционных и керамических материалов». Россия, Москва (ЦИАМ им. П.И. Баранова), 2017 г.

5. II научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». Россия, Москва (ФГУП «ВИАМ»), 2016 г.

6. XI Международная научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». Беларусь, Минск, 2016 г.

7. X Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Россия, Москва (Троицк), 2016 г.

Публикации

Результаты работы изложены в 8 публикациях в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, а также в тезисах 7 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения.

Материал диссертации изложен на 145 страницах машинописного текста, содержит 27 таблиц, 52 рисунка и 30 формул. Список литературы включает 122 источника.

1. Обзор литературы

1.1. Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ)

1.1.1. Способы получения УУКМ

Изготовление углерод-углеродных композиционных материалов представляет собой довольно сложный и длительный процесс, основными стадиями которого является получение армирующего каркаса из углеродных волокон и его последующее уплотнение материалом матрицы. Характеристики конечного УУКМ во-многом определяются схемой армирования, типом углеродного материала матрицы и наполнителя, а также способом уплотнения армирующего каркаса.

Существует несколько схем армирования УУКМ, представленных на рис. 1.1 [1], среди которых наибольшее распространение на практике получили схемы двух, трех, четырех и реже n -нитей. Количество направлений армирования определяет, в первую очередь, анизотропию свойств конечного материала. Повышение числа направлений приводит к снижению анизотропии свойств и коэффициента армирования [1].

Первые разработки углерод-углеродных материалов со схемой армирования 2D появились еще в 1960-е годы в США. Как указано в ряде работ [1–3] существенным недостатком УУКМ с такой схемой армирования являлись анизотропия свойств и низкая прочность на межслоевой сдвиг. Дальнейшие исследования направлены на разработку материалов, у которых вышеуказанные недостатки отсутствовали [4].

Внедрение ортогональной схемы армирования 3D позволило получить УУКМ, которые характеризуются высокой трансверсальной и сдвиговой прочностью, а также жесткостью в направлении армирования. Такие схемы формируются сплетением пучков прямолинейных волокон с углом разориентации 90° [1, 2]. Однако, как указывают авторы работы [2], материалы с такой схемой армирования обладают недостатком, заключающимся в возможном вытягивании

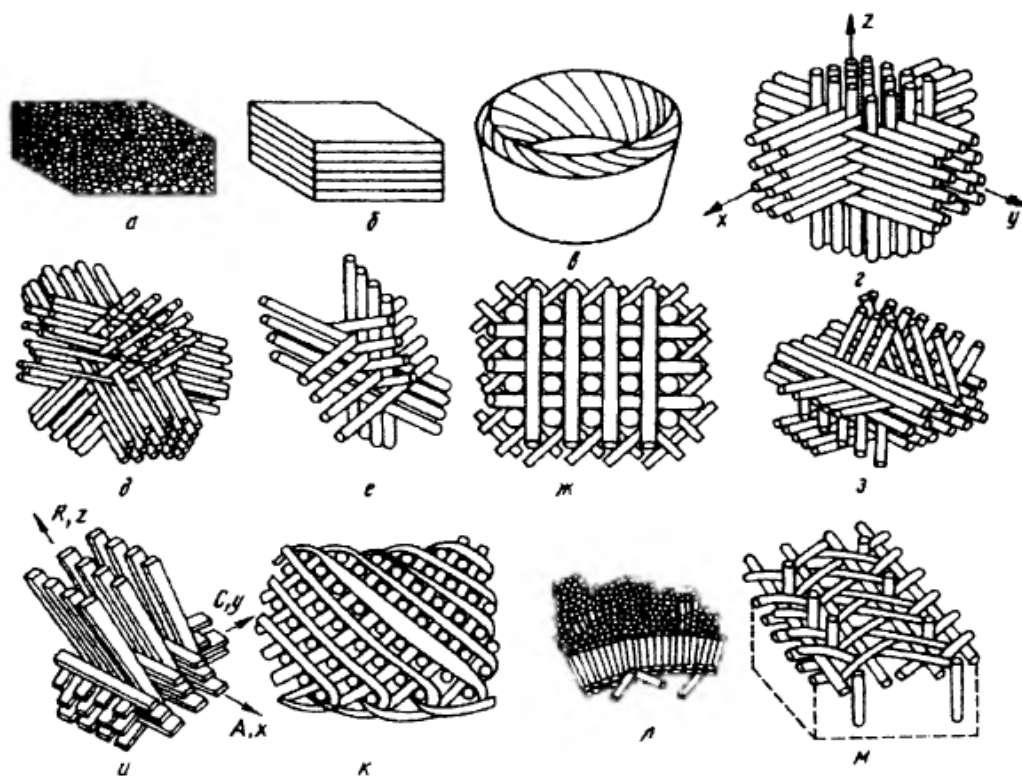


Рис. 1.1. Схемы армирования углерод-углеродных композиционных материалов: а – хаотичная, б – слоистая, в – розеточная, г – 3D, д – 4D-L, е – 4D, ж – 5D-L, з – 5D, и – аксиально-радиально-окружная, к – аксиально-спиральная, л – радиально-спиральная, м – аксиально-радиально-спиральная [1]

углеродных нитей вдоль направления z при эксплуатации готового изделия, несущих основную нагрузку и выходящих на поверхность параллельно направлению потока. Для устранения данного недостатка разработчики применяют схемы [2–7] 3D с углом разориентации от 10 до 35° , что позволило значительно снизить вероятность вытягивания нитей за счет уменьшения протяженности участков с выходом нитей на рабочую поверхность детали и их расположением под некоторым углом к данной поверхности.

Для получения углерод-углеродных композитов с более изотропными свойствами применяются многонаправленно-армирующие схемы (4D, 5D, 7D и т.д.) [1, 2, 4, 8]. Отличие таких схем от ортогональной 3D схемы армирования заключается в наличии дополнительных рядов волокон, располагающихся под углом 45° к оси x , как показано на рис. 1.2 на примере 4D схемы армирования.

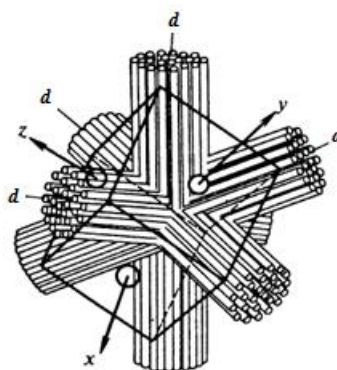


Рис. 1.2. 4D схема армирования и расположение системы координат (x, y, z ; d – направление армирования) [2]

Кроме того, как указывают авторы [2], введение дополнительных рядов волокон позволяет увеличить размер каналов в каркасе и улучшить условия формирования углеродной матрицы в УУКМ.

Изготовление УУКМ с вышеперечисленными схемами армирования основано на технологических способах намотки, выкладки, сшивки, механизированного и ручного плетения [1]. Анализ ряда литературных источников показывает, что одним из наиболее распространенных методов получения объемных схем армирования является использование предварительно полимеризованных углеродных нитей в виде стержней [1, 2, 9, 10]. Таким образом, в частности, изготавливают структуры с 4D схемой армирования с углеродным наполнителем в виде стержней, где каждый из них расположен под углом $70,5^\circ$ по отношению к другим стержням [1]. Объемное содержание волокон в таких структурах составляет 75 %.

Получение, в свою очередь, стержней рассмотрено в ряде работ, среди которых стоит отметить [1, 2, 11, 12]. Изготовление жестких стержней осуществляют, в основном, по двум методам: осаждение пироуглерода из газовой фазы и пултрузия. В случае последнего пучок углеродных волокон пропитывают термореактивными или термопластичными смолами. Схема установки для получения стержней из углеродных волокон, взятая из работы [13], изображена на рис. 1.3.

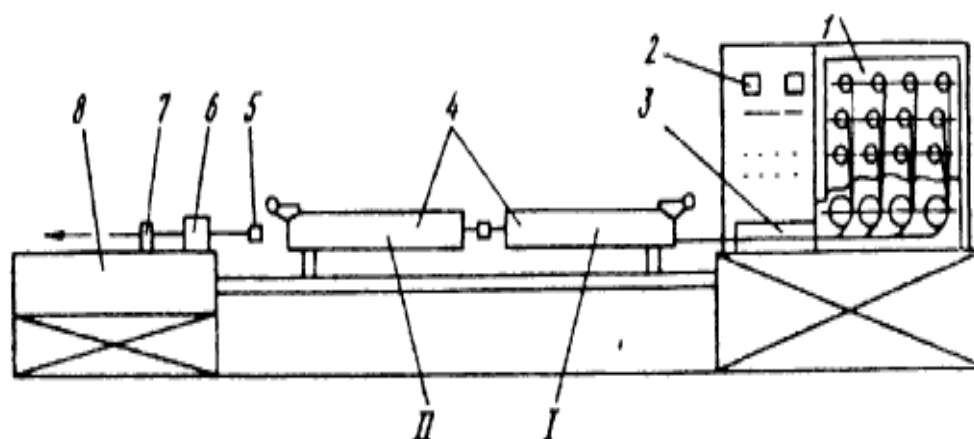


Рис. 1.3. Общая схема установки для получения стержней из углеродных нитей: I – сушильная камера, II – камера для термической обработки, 1 – шпулярник, 2 – пульт управления, 3 – ванна для пропитки, 4 – камеры для высушивания и термической обработки, 5 – фильеры, 6 – механизм протяжки, 7 – механизм резки, 8 – контейнер [13]

Катушки углеродных волокон, размещенных на шпулярнике, разматывают и смачивают связующим в пропиточной ванне. Далее пучки волокон протягивают через фильеру, где происходит отжимание излишков связующего, уплотнение и формирование стержня. В ряде работ указывается, что в качестве связующего применяют, как правило, 15–20 % водный раствор поливинилового спирта марки 16/1 [1, 13, 14]. После формирования стержни помещают в сушильную камеру, где они подвергаются термической обработке и дополнительному уплотнению при $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$. С целью полимеризации связующего дальнейшую термообработку стержней проводят при температурах 180–230 $^{\circ}\text{C}$. После полимеризации на выходе из камеры для термообработки проводят окончательное уплотнение стержней с помощью фильеры. Изготовленные таким способом стержни имеют шестиугольное или круглое сечение и диаметр 1,0–1,8 мм, что способствует достижению высокой плотности упаковки при получении каркасов из них.

Технология сборки каркасов из углеродных стержней может быть основана как на ручном труде, так и на механизированном, как в случае, например, со схемой армирования 4D-L, где углеродные стержни в каркасе располагаются в виде V-образной плоскости. Наиболее полно изготовление каркасов как ручным, так и

машинным способом, представлено в работах [1– 3, 13, 15]. Стоит отметить, что наличие большой номенклатуры и небольших тиражей изделий из УУКМ обуславливает целесообразность плетения каркасов из углеродных стержней вручную на специальных приспособлениях [1].

Кроме схемы армирования, на свойства УУКМ значительное влияние оказывают типы применяемых углеродных материалов для наполнителей и связующих, а также способ формирования матрицы.

В качестве наполнителей в УУКМ применяют карбонизованные и графитированные углеродные волокна, технология производства которых определяет содержание углерода и их свойства. Так, например, как указано в работе [2], в ходе карбонизации полиакрилонитрильных (ПАН) волокон при температуре менее 1500 °С в структуре волокна протекают различные изменения, которые сопровождаются потерей его массы. Содержание углерода при этом в волокне составляет около 90–95 %. Для увеличения количества углерода вплоть до 99 % проводят дальнейшую термообработку при температурах до 2800 °С. Получаемое при таких температурах графитированное волокно содержит как кристаллическую, так и аморфную составляющую, что во-многом определяет его высокую прочность и эластичность.

Для использования УУКМ при температурах более 1000 °С целесообразно применять графитированное волокно в качестве наполнителя, поскольку, как указывают авторы работы [2], при таких высоких температурах эксплуатации возможны дальнейшие структурные превращения в карбонизованных волокнах с соответствующим изменением свойств.

По физико-механическим показателям углеродные волокна классифицируют на высокопрочные (с пределом прочности при растяжении более 250 МПа), высокомодульные (с модулем упругости при растяжении более 300 ГПа) и низкомодульные (с модулем упругости при растяжении менее 100 ГПа). Как указывают в работе [2], при разработке углерод-углеродных композиционных материалов целесообразно применение высокопрочных и высокомодульных волокон.

Стоит отметить, что в отечественной промышленности при разработке УУКМ наиболее часто применяют волокна на основе полиакрилонитрила марок УКН, ВМН и ВПР-19, а также НИТ и КУЛОН ($E = 400\text{--}600$ ГПа, $\sigma_b = 2000$ МПа) [2, 16].

В качестве исходного сырья для изготовления углеродных волокон, применяемых в УУКМ, как правило, используют полиакрилонитрил, гидратцеллюлозу или вискозу.

Назначение углеродной матрицы в УУКМ заключается в объединении компонентов композиционного материала в единую целостную систему, передаче усилия на волокна при эксплуатации УУКМ, защите волокон от внешнего воздействия, а также их изоляции друг от друга, что предотвращает их взаимный сдвиг, особенно при сдвиговых и циклических нагрузках на композит [1, 2].

В конструкционных углерод-углеродных композиционных материалах в качестве матрицы используют пироуглерод, стеклоуглерод и углерод на основе пеков [2, 3, 17].

Основными характеристиками, которые учитывают при выборе исходных органических материалов для формирования углеродной матрицы в УУКМ, являются коксовый остаток и низкое давление паров при карбонизации [2]. Таким образом, в качестве органических материалов для получения матрицы в УУКМ применяют пеки и смолы с большим коксовым остатком.

Для газофазного осаждения пироуглерода в качестве исходного вещества чаще всего используют метан и ацетилен [18, 19, 20]. Это один из основных способов получения углеродной матрицы, сущность которого состоит в осаждении пироуглерода на нагретую поверхность углеродного волокна в процессе пиролиза газообразного углеводорода газом-разбавителем, коим обычно является водород или инертный газ, под действием высокой температуры [1, 21–24]. Газообразные продукты реакции при этом из реакционной камеры удаляются. Процесс формирования матрицы из пироуглерода осуществляют по механизму инфильтрации молекул углеводородов в пространство между углеродными волокнами (стержнями из углеродных волокон) и их разложением с образованием

пироуглеродной матрицы. Осаждение пироуглерода проводят в вакууме, в печах сопротивления или в индукционных печах под давлением и контролируют изменением температуры, давления и расхода газа в зоне реакции [1, 2]. Уплотнение каркаса из углеродных волокон пироуглеродом может осуществляться при постоянной температуре с пропусканием углеродсодержащего газа над поверхностью каркаса при малых давлениях газа. В другом способе формирования матрицы из пироуглерода пропускание углеродсодержащего газа осуществляют при большом градиенте давлений по толщине каркаса. Отличие второго способа от первого заключается в том, что осаждение пироуглерода на каркас из волокон осуществляется со значительно большей скоростью, однако, как указано в [2], в данном случае серьезной проблемой является образование разнотности по объему матрицы в УУКМ. В работах [1–3, 25–27] высказывается мнение, что наиболее эффективным способом является осаждение пироуглерода из газовой фазы при постоянном градиенте температур по толщине каркаса с пропусканием газообразного углеводорода с той его стороны, где температура меньше. При таких условиях исключено образование поверхностной корки пироуглерода, а углеводородный газ заполняет пространство в армирующем каркасе более равномерно с последующим формированием матрицы с равной плотностью по всему объему композита.

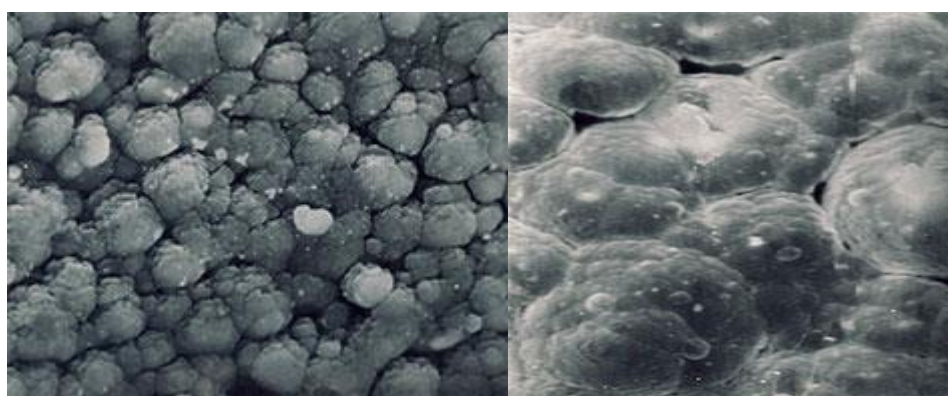
Процесс формирования матрицы из пироуглерода в УУКМ протекает в широком интервале температур: от 770 до 2500 °С [1–3]. Механизм формирования пироуглерода в значительной степени зависит от температурного режима, при котором происходит разложение углеводородов. Возможно формирование низкотемпературной (1250–1350 °С) и высокотемпературной (1480–2480 °С) модификаций пироуглерода в зависимости от температуры процесса его получения, которые отличаются кристаллической структурой [2, 28, 29]. Низкотемпературная модификация пироуглерода по структуре напоминает сажу, обладает плотностью до 2,1 г/см³ и невысокой степенью преимущественной ориентации, межслоевое расстояние при этом составляет 0,342 нм. При повышении температуры осаждения до 1700 °С структура пироуглерода становится

турбостратной с пониженной плотностью и повышенной изотропностью. Высокая температура получения пироуглерода ($> 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к появлению в нем устойчивых связей и переходу структуры в трехмерноупорядоченную (графитовую), полное формирование которой наблюдается при температурах до $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1], в связи с чем во многих случаях высокотемпературную модификацию пиролитического углерода называют пирографитом. Термообработка пироуглерода при температурах до $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается уменьшением межслоевого расстояния до $0,336\text{ нм}$ и ростом как высоты, так и диаметра областей когерентного рассеяния (ОКР) [30]. В [31] авторы исследовали изменения структуры пироуглерода в зависимости от температуры его осаждения, результаты которого показали, что при повышении температуры, во-первых, скорость осаждения пироуглерода увеличивается немонокотонно, во-вторых, кристаллическая структура пироуглерода непрерывно совершенствуется по мере роста температуры до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего наступает стабилизация роста.

В [32] с помощью методов просвечивающей и растровой электронной микроскопии, электронографии, элементного анализа и измерения плотности исследовали надмолекулярную структуру пирографита. Авторами установлено, что у пирографита присутствует многоуровневая надмолекулярная структура: изогнутые графитоподобные ленты со слабым трехмерным упорядочением, гранулярные структурные элементы из упакованных лент, промежуточное состояние, связанное с разбиением гранул на блоки и слои. Полученные результаты, как указывают авторы, отражают, вероятно, сложный многоступенчатый процесс образования структуры пироуглерода.

По микроструктуре пиролитический углерод разделяют на три вида [1, 30, 32, 33]: изотропный, состоящий из конусов роста (слоистая и гранулярная структура), а также переходный, содержащий области изотропного пироуглерода и слоистых формирований. С практической точки зрения наиболее интересен пироуглерод с конусообразной структурой, которая присуща как низкотемпературной модификации пироуглерода, так и высокотемпературной. Однако, следует отметить, что размеры конусов в пироуглероде уменьшаются при

повышении температуры поверхности для осаждения [30]. При увеличении температуры, как показано в работе [34], число зародышей, из которых растут конуса, повышается, что приводит к подавлению части конусов соседними. Внутри первичных конусов зарождаются и растут новые – вторичные. Таким образом формируется так называемая «столбчатая» структура пироуглерода. Конусообразная структура пироуглерода, которая образуется на разных стадиях роста, изображена на рис. 1.4(а, б) [35].



а)

б)

Рис. 1.4. Микроструктура пироуглерода, образующаяся на разных стадиях роста: а – ранняя стадия, б – поздняя стадия [35]

Анализ зависимости плотности пироуглерода от температуры поверхности для осаждения указывает на различие в данных, полученных рядом авторов [1, 36, 37] (рис. 1.5).

Установлено, что минимальная плотность пироуглерода наблюдается при температуре ~ 1700 °С. Такой характер изменения плотности в зависимости от температуры поверхности осаждения, по мнению авторов работы [1], обусловлен действием двух одновременно протекающих процессов, которые отличаются энергиями активации: осаждением из газовой фазы углеродных атомов и их миграцией по поверхности слоя.

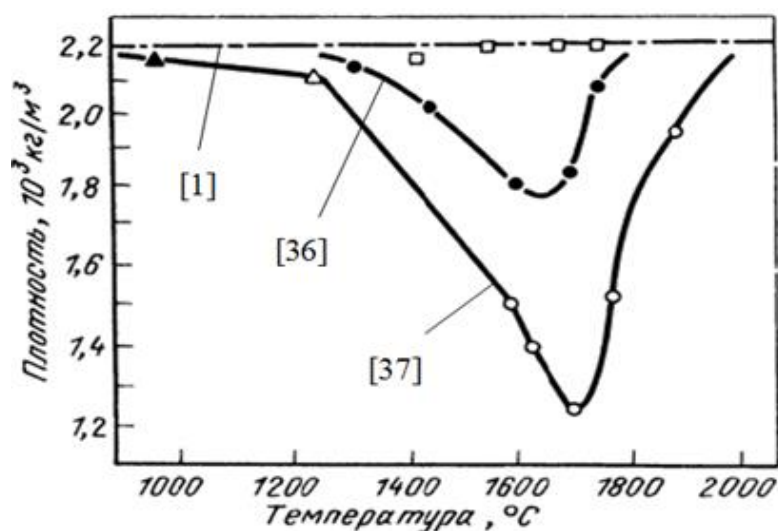


Рис. 1.5. Изменение плотности пироглерода в зависимости от температуры поверхности осаждения [1, 36, 37]

Повышение температуры до 1700–1800 °C увеличивает скорость осаждения, однако, атомы не успевают мигрировать по поверхности, отсюда формируется рыхлая структура и плотность понижается. При увеличении температуры скорость движения атомов повышается, становясь достаточной для их распределения в слое, что способствует росту плотности [38]. Дополнительная термообработка пиролитического углерода при температуре более 2500 °C увеличивает его плотность [1].

Другим способом формирования углеродной матрицы в УУКМ является жидкофазный способ, заключающийся в пропитке армирующего каркаса каменноугольным пеком, фенольной, полиамидной, поливинилсилоксановой, фурфуроловой или другой смолой с высоким содержанием углерода, с последующим процессом их карбонизации. Процесс карбонизации, осуществляемый в газостате при высоких давлениях и температуре, является наиболее технологически сложным этапом формирования матрицы жидкофазным способом. Для получения более плотного и термостабильного материала после карбонизации пека может быть проведен процесс графитации при температурах до 3000 °C. При этой температуре преодолеваются энергетические барьеры, которые препятствуют перемещению, присоединению и взаимной переориентации

многоядерных соединений с высокой степенью уплотнения, а также происходит удаление гетероатомов, химически связанных с углеродом или образующих соединения внедрения [39].

Технологический процесс получения углерод-углеродного композита жидкофазным способом можно разделить на несколько стадий:

1) подготовка исходных компонентов — наполнителя и связующего. Изготовление каркасного наполнителя осуществляют методами, описанными ранее; в случае необходимости каркас подвергают химической или термической обработке. Связующее разбавляют до необходимой вязкости или вводят в него дополнительные компоненты при использовании органических смол с высоким коксовым остатком; при применении пеков их подвергают термообработке для перевода в жидкокристаллическое состояние;

2) пропитка армирующего каркаса связующим. В случае применения органических смол пропитку производят в пропиточной машине или вакуумно-автоклавным способом. Пропитку расплавленными пеками осуществляют в газостате при высоких давлениях (более 100 МПа) или в автоклаве при низких давлениях (не более 3,03 МПа), температура при этом составляет 250–300 °С. Схематическое изображение газостата представлено на рис. 1.6 [13].

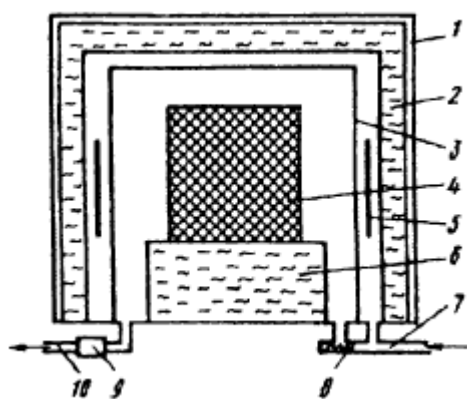


Рис.1.6. Схема газостата: 1 — корпус, 2 — теплоизоляция, 3 — реторта, 4 — контейнер с изделием, 5 — нагревательный элемент, 6 — опорная решетка, 7 — ввод Ar, 8 — обратный клапан, 9 — дифференциальный клапан, 10 — вывод газа [13]

Необходимо отметить, что использование высоких давлений при формировании углеродной матрицы в газостате способствует увеличению выхода углерода. Например, как указано в работе [1], в процессе пиролиза при атмосферном давлении нефтяной пек теряет до 50 % массы, при 7 МПа – 20 %, а при 70 МПа – около 15 %. К тому же, более обширное применение в последнее время сложных многонаправленных схем армирования сделало необходимым применение высоких давлений для более равномерного заполнения каркасов связующим и получения УУКМ с высокой плотностью;

3) карбонизация пропитанных или отвержденных заготовок при температурах ≤ 1200 °С, при которой осуществляется деструкция смоляной или пековой матрицы с ее переходом в твердый кокс. На данной стадии происходят выделение летучих продуктов пиролиза, образование закрытой пористости и усадка при температурах 600–850 °С. На этапе карбонизации возможно возникновение трещин, возникающих из-за термических напряжений в процессе охлаждения, и высокой пористости углеродной матрицы. Для устранения пористости и, соответственно, повышения плотности УУКМ цикл пропитка – карбонизация повторяют несколько раз. Следует отметить, что наиболее важным в процессе карбонизации является выбор оптимального температурно-временного режима его проведения. Он должен обеспечивать образование максимального количества коксового остатка, так как прочностные характеристики УУКМ во многом зависят от количества образовавшегося кокса.

Применение термореактивных смол, например, фенолформальдегидной смолы, объясняется их высокой пропитывающей способностью. Большинство смол имеют температуру пиролиза не более 250 °С, а в процессе карбонизации формируют стеклоуглерод, представляющий собой модель неупорядоченной формы углерода [1]. В [40] представлена модель, изображенная на рис. 1.7, согласно которой структура стеклоуглерода состоит из беспорядочно переплетенных углеродных лент, состоящих из микрокристаллитов, между которыми находятся поры. Межслоевое расстояние у стеклоуглерода превышает

0,344 нм, а размеры микрокристаллитов составляют 2–3 нм [3], что обуславливает его неграфитируемость при нагревании вплоть до 3000 °С.

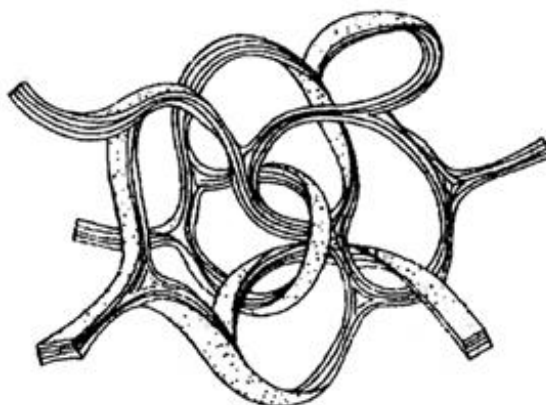


Рис. 1.7. Модель структуры стеклоуглерода [40]

Пеки, используемые для получения УУКМ, представляют собой смеси ароматических полуциклических углеводородов с низкой температурой размягчения ($< 107\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокой вязкостью расплава и высоким коксовым остатком (до 62 %). В отличие от термореактивных смол они являются термопластичными. Нагревание от температуры размягчения до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует изменениям в пеке, включающим в себя улетучивание низкомолекулярных соединений, полимеризацию, разрыв химических связей и перегруппировку молекулярных структур. В изотропном жидком пеке при температуре более $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ появляются шарики, диаметром $\leq 0,1\text{ мм}$, называемые мезофазой и имеющие высокоориентированную структуру со свойствами, напоминающими жидкие кристаллы. При дальнейшем нагреве шарики мезофазы срастаются, затвердевают и образуют большие упорядоченные области с размером кристаллитов более 10 нм. Слоистое строение молекулярной структуры данных областей способствует хорошей графитируемости пекового кокса до температур $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. В процессе графитации пекового кокса происходит увеличение его плотности и уменьшение межплоскостного расстояния.

В настоящее время исследователи считают [40], что в графитируемых углеродных материалах, в том числе и в пековом коксе, протекает процесс

гомогенной графитации, где различают три основных стадии формирования структур:

1) разрушение периферийной нерегулярной части гексагональных решеток, их взаимное «сшивание», способствующие росту размеров решеток (до 1700 °С);

2) повышение числа слоев в блоках, удаление атомов, находящихся между слоями, образование переходных форм углерода – турбостратной структуры (до 2200 °С);

3) процессы трехмерной кристаллизации, заключающиеся в уменьшении расстояния между гексагональными решетками и их ориентации относительно друг друга (до 3000 °С).

На практике УУКМ зачастую изготавливают с помощью комбинированных методов, например, пропиткой одновременно и пеком и смолой или пропиткой пеком с дополнительным уплотнением пироуглеродом, что положительно сказывается на свойствах готового изделия. Авторы работы [3] подчеркивают, что комбинирование методов уплотнения дает большое количество вариантов технологии получения углерод-углеродных композиционных материалов.

Известны несколько патентов, где разработчики применяют комбинированный способ изготовления УУКМ. Среди них стоит упомянуть о работе американских коллег [41], которые получили углерод-углеродный композит формированием на углеродной ткани углерод-фенольной матрицы. На первом этапе ткань пропитывали смолой и подвергали карбонизации, а затем полученный пористый УУКМ пропитывали термопластичной фенолформальдегидной смолой под давлением. При этом получался достаточно пластичный материал с низкой теплопроводностью и высокой прочностью при сдвиге.

Также отдельного внимания заслуживает российский патент [42], где углерод-углеродный композиционный материал получали пропиткой объемно-армированного каркаса из углеродных стержней, состоящих из высокомодульных волокон, пеком или смолой с последующей карбонизацией и высокотемпературной обработкой. Пропитку и карбонизацию проводили в аппарате высокого давления, где в качестве среды, передающей давление, использовали кварцевый песок.

Высокотемпературную обработку осуществляли в пять этапов: на первом – температура не более 2700 °С, на втором – не более 2100 °С, на третьем – не более 1700 °С, на четвертом – ≤ 1300 °С, на пятом – ≤ 800 °С. При этом авторы патента получили материал с высокой плотностью (1,95–2,01 г/см³) и увеличенным по сравнению с другими углерод-углеродными композитами значением коэффициента теплопроводности (130–140 Вт/м·К).

1.1.2. Свойства УУКМ и возможности их повышения

Кратко резюмируя предыдущий пункт, можно сделать вывод о том, что свойства УУКМ в значительной степени зависят от способа их получения и выбранных при этом исходных компонентов. Например, изменение схемы, а также степени армирования наполнителя по направлениям, позволяет регулировать прочностные и теплофизические свойства композита и дает возможность создавать материал с требуемой анизотропией свойств [1]. Варьирование размеров ячейки в каркасе, например, изменением толщины стержней или тканевых наполнителей, также оказывает влияние на степень заполнения каркаса матрицей углерода, что, соответственно, влияет на плотность и пористость конечного материала [1]. Кроме того, характеристики УУКМ во-многом зависят и от способа уплотнения армирующего каркаса.

Стоит также отметить, что на характеристики композитов можно влиять изменением режимов технологических операций, выполняемых при их изготовлении. К примеру, как указано в работе [1], при газофазном уплотнении армирующего каркаса углеродной матрицей свойства УУКМ могут регулироваться за счет режима насыщения. Уменьшение температуры пиролиза и скорости продвижения изотермического фронта пиролиза до их минимальных значений способствует получению большей и более равномерной плотности УУКМ.

Разработать более плотный углерод-углеродный композит также позволяет проведение при температурах до 3000 °С процесса графитации, положительный эффект которого состоит в дополнительной усадке материала при данных температурах [1, 2]. Проведение последующих циклов пропитка-карбонизация

способствует уплотнению с соответствующим ростом плотности и соответственно механических характеристик материала. Плюс ко всему, графитация в вакууме, инертной или восстановительной атмосферах позволяет преобразовать углерод матрицы в материал с более совершенной структурой, что, в свою очередь, позволит увеличить теплопроводность УУКМ и снизить его температурный коэффициент линейного расширения.

Широко известен метод повышения плотности УУКМ, называемый термомеханической обработкой, который основан на повышении пластических свойств углеродных материалов при комплексном воздействии на них давления и температуры. Заготовку УУКМ нагревают до температур, превышающих 2500 °С, и подвергают обработке под небольшим давлением. Плотность заготовки при этом увеличивается от 1,6–1,8 г/см³ до 1,9–2,0 г/см³.

В работе [43] изучали влияние на свойства углеволокнистых материалов галогенсодержащих соединений (ГСС). В качестве образцов авторы данной работы использовали УУКМ с 3D схемой армирования и матрицей осажденного из газовой фазы пироуглерода. В качестве материала армирующего наполнителя использовали углеродные нити на основе полиакрилонитрильных (ПАН) волокон. Анализ прочностных испытаний показал, что при воздействии ГСС на УУКМ наблюдается повышение прочности материала на 20–40 %.

Таким образом, изменение схемы армирования, использование различных режимов технологических операций и методов получения, а также типов углеродных матриц и армирующих наполнителей позволяет получать углерод-углеродные композиционные материалы с характеристиками, меняющимися в широком диапазоне в зависимости от области применения. Физико-механические характеристики некоторых отечественных и зарубежных УУКМ представлены в табл. 1.1.

Следует отметить, что у всех углерод-углеродных материалов имеется общий недостаток – низкая стойкость к окислению, ограничивающая их использование в кислородсодержащей атмосфере уже после 500 °С. Далее рассмотрим особенности окисления УУКМ, а также способы повышения их окислительной стойкости.

Таблица 1.1

Теплофизические и физико-механические характеристики УУКМ с различной схемой армирования [1] (н/о – данное значение не определяли)

Схема армирования	2D			3D			4D		
Наименование материала	КУП-ВМ	Граурис	КМ-ВМ	Десна-3	Десна Т-1	Aerolor-32	Десна-4	Sepcarb-1	Sepcarb-2
Средняя плотность, г/см ³	1,45	1,35	1,55	1,95	1,95	1,90–1,95	1,90	1,80–1,95	1,90–2,00
Предел прочности при растяжении, МПа	370	70	165	115	110	н/о	115	н/о	110–130
Предел прочности при сжатии, МПа	200	115	160	140	135	125	145	125	160
Предел прочности при изгибе, МПа	550	130	295	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Теплопроводность, Вт/(м·К)									
Параллельная	15	4,4	45	61	55,2	120–180	54	50–150	н/о
Перпендикулярная	3,2	4,7	25	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Диаметр стержней, мм	н/о	н/о	н/о	1,20	1,33	1,60	1,20; 1,33	0,70; 1,00; 1,80	н/о

1.1.3. Стойкость УУКМ к окислению и способы ее повышения

Как уже отмечалось выше, наличие у углерод-углеродных композиционных материалов уникальных физико-механических и теплофизических свойств позволяет их использовать во многих областях техники. Однако, широкое использование УУКМ в окислительных газовых средах при высокой температуре крайне ограничено в связи с их низкой жаростойкостью. Большинство углеродных материалов, за исключением, в некоторой степени, пироуглерода, начинают окисляться кислородом уже при 400 °С, а диоксидом углерода при 500 °С. В табл. 1.2 представлены данные по скорости окисления некоторых конструкционных графитов при температуре 1000 °С [44].

Изучению особенностей окисления конструкционных графитов и углеволокнистых композиционных материалов уделено достаточно много

внимания как за рубежом, так и в нашей стране [45–54]. Авторами указанных работ предложены механизмы и данные по кинетике окисления углеродных материалов.

Таблица 1.2

Скорости окисления некоторых марок конструкционных графитов [44]

Графит	Скорость окисления, г/см ² ·с·10 ²
МГ	2,0
ПРОГ-2400	3,0
В-1	2,5
Пироуглерод	7,0

В работе [45] авторы показали, что взаимодействие между углеродом и кислородом в основном происходит по двум реакциям:



В процессе взаимодействия кислород переносится на поверхность С/С композита, где происходит образование оксидов углерода по двум вышеуказанным реакциям, далее идет сублимация продуктов реакции, эрозия частиц углерода и, соответственно, унос массы материала. Авторы указывают, что диффузия кислорода в глубь композита происходит преимущественно по порам и микротрещинам в материале. В процессе реакции волокна и матрица окисляются одновременно, однако кинетика их окисления различная: скорость окисления матрицы композита выше скорости окисления углеволокон. Конкретных данных по кинетике окисления матрицы и волокон в данной работе авторы не приводят. Схематическое изображение абляции (унос массы вещества с поверхности твердого тела под воздействием газового потока) УУКМ показано на рис. 1.8.

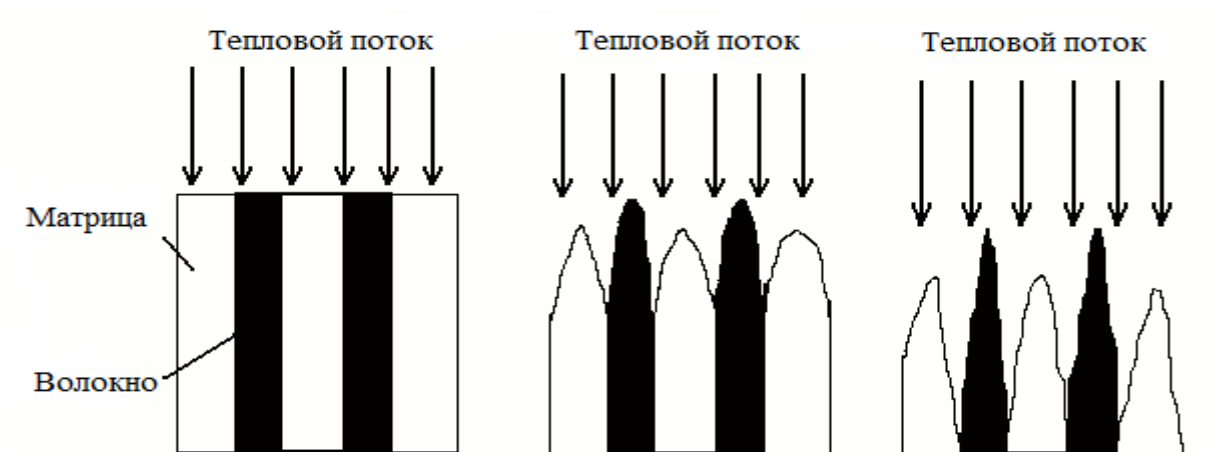


Рис. 1.8. Схематическое изображение абляции УУКМ [43]

В работе [47] авторами предложены три кинетических режима окисления углеродного материала, а также уравнение для расчета скорости реакции между кислородом и углеродом для каждого из режимов:

1) Режим 1 ($525\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 710\text{ }^{\circ}\text{C}$) – при низких температурах скорость массопереноса газа-окислителя является более высокой по сравнению со скоростью химической реакции, этот режим включает в себя хемосорбцию, химическую реакцию и десорбцию из внутренних поверхностей, окисление в данном режиме лимитируется скоростью химической реакции между кислородом и углеродом:

$$R_{\text{ox}} = 14754 \cdot 10^7 \exp\left[-2.6128 \frac{10000}{T}\right] \quad (1.3)$$

где R_{ox} – скорость окисления, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$,

T – температура окисления, К

2) Режим 2 ($710\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 1175\text{ }^{\circ}\text{C}$) – окисление происходит при более высоких температурах, чем в режиме 1, скорость реакции определяется диффузией кислорода внутри пор материала:

$$R_{\text{ox}} = 36,308 \exp\left[-1,3475 \frac{10000}{T}\right] \quad (1.4)$$

3) Режим 3 ($1175\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 1720\text{ }^{\circ}\text{C}$) – окисление происходит при такой высокой температуре, что углерод является чрезвычайно реакционноспособным и скорость реакции определяется скоростью массопереноса кислорода к поверхности УУКМ:

$$R_{ox} = 1,57 \cdot 10^2 \exp[-0,226 \frac{10000}{T}] \quad (1.5)$$

Похожие выводы сделаны и в работе [50], где изучено воздействие окислительной среды на УУКМ с 3D схемой армирования. В данном случае также предложено разделить процесс окисления углерод-углеродного материала на три основных стадии:

- 1) адсорбция кислорода на поверхности материала;
- 2) диффузия газа-окислителя через поры и микротрещины в структуре материала;
- 3) реакция между кислородом и углеродом с образованием продуктов окисления.

Обобщая результаты исследований в вышеуказанных работах и работах [52, 53], можно сделать выводы, что механизм взаимодействия углеродных материалов с кислородом при высоких температурах состоит из следующих процессов:

- 1) перенос молекул O_2 к поверхности материала;
- 2) адсорбция молекул кислорода на поверхности;
- 3) диффузия кислорода в глубь материала по порам и микротрещинам;
- 4) химическая реакция между адсорбированными молекулами O_2 и молекулами материала в поверхностном слое;
- 5) десорбция с поверхности продуктов реакции;
- 6) отвод продуктов реакции, сопровождающийся разрушением углеродного материала.

Анализ литературных источников в данном направлении [47, 49–51] показал, что активное окисление углеродных материалов начинается уже при ~ 500 °С, а дальнейшее повышение температуры способствует возрастанию скорости окисления по экспоненциальному закону. Исходя из этого, можно сделать выводы, что применение конструкционных углеродных материалов, в том числе и УУКМ, при температурах более 500 °С в окислительных средах не представляется возможным вследствие высокой скорости абляции данных материалов при таких условиях.

Тенденции последних лет в промышленности указывают на то, что, несмотря на низкую окислительную стойкость углеродных материалов, они являются привлекательными конструкционными материалами с точки зрения их физико-механических и теплофизических характеристик, химической стойкости в жидких агрессивных средах, а также малой плотности. В связи с этим, в последние десятилетия ведутся активные работы как за рубежом, так и в России по защите углеродных материалов, в том числе и УУКМ, от окисления.

Известен способ повышения окислительной стойкости углеродных материалов с помощью нанесения на них покрытия из пироуглерода [55, 56]. В [44] установлено, что пироуглерод имеет более высокую стойкость к окислению за счет повышенной плотности по сравнению с другими марками конструкционных графитов, препятствующей диффузии окислителя в глубь углеродного материала. В работах [55, 56] авторы предлагают наносить пироуглеродное покрытие шликерным методом в первом случае и при помощи газофазного осаждения пироуглерода на нагретую поверхность из смеси водорода и тетрахлорида углерода при температуре 950–1350 °С и атмосферном давлении во втором случае. Однако, стоит отметить, что рабочая температура и время эксплуатации такого покрытия сильно ограничена в связи с началом его окисления уже при температурах выше 500–600 °С.

Нанесение газофазных покрытий из карбида кремния, нитрида кремния или их смеси [57] также не позволяет в значительной степени повысить стойкость углеродного материала к окислению по ряду причин, основной из которых является растрескивание покрытия вследствие разности его теплофизических свойств с подложкой. Закономерности окисления материалов с покрытиями из карбида кремния в данном обзоре будут рассмотрены далее.

Анализ зарубежных и отечественных литературных источников, а также патентные исследования показывают, что одним из наиболее распространенных методов повышения стойкости УУКМ к окислению является объемная пропитка расплавом кремния (силицирование), в результате которой получается материал, состоящий из карбида кремния, остаточного кремния и диоксида кремния, а также

углерода (C/C-SiC). Наличие SiC в значительной степени повышает сопротивление композиционного материала высокотемпературной газовой коррозии и эрозии в кислородсодержащей среде вплоть до температур 1527–1627 °С [58]. По сравнению с другими карбидами SiC имеет высокую теплопроводность, низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), достаточно высокие физико-механические свойства, низкую плотность и наиболее высокую среди всех боридов, нитридов и карбидов жаростойкость.

Характеристики карбидов, применяемых в композитах, приведены в табл. 1.3 [59].

Таблица 1.3

Свойства карбидов [59]

Карбид	Плотность, г/см ³	Температура начала активного окисления, К	Коэффициент теплопро- водности, Вт/м·К	ТКЛР, 10 ⁶ ·К ⁻¹	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа
HfC	12,6	1170	6,28	6,8	352	—
ZrC	6,73	1370	11,60	7,0	348	82,4
TiC	4,93	1470	6,78	7,9	451	530
Cr ₃ C ₂	6,68	1570	19,2	11,7	379	31,4
TaC	14,3	920	22,0	7,1	285	99,0 (при 2273 К)
SiC (β)	3,21	1720	360	4,7	387	23,5

Стоит отметить, что карбид кремния имеет пониженную прочность при растяжении по сравнению с другими карбидами. Однако, есть основание предполагать, что наличие в силицированных УУКМ армирующих углеродных волокон позволит в значительной степени повысить данный показатель.

Получение материалов C/C-SiC может быть сопряжено с некоторыми трудностями, к которым относятся подбор оптимального способа и температурно-временного режима силицирования, а также пористой и кристаллической структуры углерода основы, регулируемых высокотемпературной обработкой, при которых можно получить материал с необходимым фазовым составом и характеристиками, соответствующими конкретной области применения.

Далее обсудим результаты, полученные различными исследователями и разработчиками, касаемо силицирования углерод-углеродных и других типов углеродсодержащих материалов, влияния на силицирование различных факторов, а также процессов, происходящих при этом.

1.2. Силицированные углерод-углеродные композиционные материалы

1.2.1. Способы получения силицированных УУКМ

Существует несколько способов получения композиционного материала C/C-SiC, армированного углеродными волокнами, определяющихся в основном составом и агрегатным состоянием кремниевого источника. К основным из них относятся: газофазный метод (метод химической инфильтрации из газовой фазы, сокращенно называемый CVI), пропитка жидким прекурсором с последующим пиролизом [60] (сокращенно PIP), «внутреннее силицирование» [61] и процесс жидкофазной пропитки углерод-углеродной основы расплавленным кремнием (LSI).

В случае применения газофазного метода (CVI) образование карбидокремниевого слоя на стенках пор углерод-углеродной заготовки происходит в результате пиролиза при температурах около 1000–1200 °C паров кремнийсодержащего прекурсора (как правило, метилтрихлорсилана CH_3SiCl_3), подаваемого в электровакуумную печь вместе с газом-носителем (аргон, азот, водород) [60–62]. Отсутствие деструкции углеродных волокон является несомненным преимуществом данного метода. Это обеспечивается тем, что углерод и кремний берутся из газовой фазы, поэтому углерод заготовки не принимает участия в образовании SiC [61]. Основным недостатком CVI процесса

является его длительность, так как требуется большое количество времени для получения высокоплотного композита C/C-SiC.

В PIP-методе источником карбида кремния для получения C/C-SiC-композита служит жидкий прекурсор, которым пропитывают углерод-углеродную заготовку. Наиболее распространенными прекурсорами являются высокомолекулярные полимеры, такие, как поликарбосилан, полиметилсилан, гексаметилдисилан, алоксикарбосилан и другие [60, 61]. С целью получения кремния из органического полимера заготовку после отверждения прекурсора подвергают термообработке, в процессе которой происходит пиролиз этого прекурсора. К плюсам метода можно причислить образование стехиометрического SiC без остаточного кремния. Минусами являются необходимость многократного (до 10 раз) повторения цикла процесса вследствие значительной потери массы прекурсора в процессе пиролиза [63]. Также стоит отметить, что используемые в данном методе прекурсоры не применяются в промышленных масштабах, что влечет за собой их высокую стоимость.

Способ «внутреннего силицирования» состоит из нескольких стадий: смешивание углеродных волокон с порошком кремния и связующим (чаще всего с фенолформальдегидной смолой), «горячее» прессование заготовок при температуре ≥ 190 °C, карбонизация заготовок при 900 °C для выделения коксового остатка, термическая обработка заготовок при температурах выше точки плавления кремния (≥ 1415 °C) с целью формирования SiC [61, 64]. Главным недостатком «внутреннего силицирования» является получение изделий с высокой пористостью, которая устраняется лишь с помощью других методов [61].

LSI-метод практически аналогичен тем способам, которые применяют в промышленных условиях для изготовления изделий из многих композиционных материалов, например, силицированного графита. Здесь заранее изготовленный пористый углерод-углеродный полуфабрикат пропитывают расплавленным кремнием в вакууме при температурах выше точки плавления кремния. Жидкий Si под действием капиллярных сил проникает в поры и трещины C/C-заготовки и взаимодействуют с углеродом до образования карбида [60]. Полученный таким

образом материал состоит из четырех структурных составляющих: карбид кремния, армирующие углеродные волокна, углерод матрицы и свободный кремний. Важным в данном методе является определение необходимой открытой пористости углерод-углеродной заготовки, так как во-многом от этого зависит степень взаимодействия углеродных волокон с кремнием. Как известно, сохранение углеродных волокон непрореагировавшими способствует снижению хрупкости и повышению термopрочности композита. На степень превращения углеродных волокон в SiC, кроме того, влияют природа, объемное содержание матрицы с волокнами и многие другие факторы [61].

Из четырех представленных выше способов получения C/C-SiC-композитов именно метод пропитки пористой углерод-углеродной заготовки расплавленным кремнием (LSI) представляется наиболее предпочтительным. Несомненным достоинством метода LSI, по сравнению с другими, является относительно малое время процесса, так как для получения высокоплотного композита достаточно провести всего один производственный цикл [61, 65–67]. Следовательно, данный метод изготовления требует гораздо меньших энерго- и материальных затрат. Также стоит отметить, что свойства C/C-SiC-композитов, полученных методом LSI, можно регулировать в широких пределах путем изменения свойств исходной углерод-углеродной заготовки и температурно-временных параметров процесса силицирования [66].

1.2.2. Влияние различных факторов на процесс силицирования

На процесс силицирования композиционных материалов C/C-SiC, армированных углеродным волокном, оказывает влияние множество факторов, среди которых: тип взаимодействующего углеродного материала, параметры процесса силицирования (температура и время), первоначальная высокотемпературная обработка, содержание примесей в исходных компонентах и т.д. Кроме того, существенное влияние на свойства конечного силицированного материала оказывает способ его получения, о чем уже говорилось в одном из предыдущих пунктов.

Изучение влияния типа углеродного материала на процесс взаимодействия с кремнием проводили в работах [65, 68]. Стоит отметить, что для силицирования применяется, как правило, два типа углеродных материалов – пироуглерод и стеклоуглерод.

Как показано в работе [65] (табл. 1.4), для стеклоуглеродной матрицы плотность композитов высокая с низкой пористостью.

Таблица 1.4

Влияние углеродной матрицы на плотность и открытую пористость композитов
C/C-SiC

Матрица	Пористые C/C заготовки		C/C-SiC композиты		$\Delta\rho$, %
	ρ_1 , г/см ³	ε_1 , %	ρ_2 , г/см ³	ε_2 , %	
Стеклоуглерод	1,38	24,0	2,25	1,0	63,4
Пироуглерод	1,34	19,5	2,04	3,9	52,2

Для пироуглеродной матрицы плотность ниже с незначительно большей пористостью. Главной причиной того, что плотность C/C-SiC композитов со стеклоуглеродной матрицей выше, является, как утверждают авторы, более легкая пропитка и равномерное распределение расплавленного кремния. Равномерное распределение способствует реакции жидкого Si со стеклоуглеродом и, в результате, SiC образуется и распределяется равномерно по всему композиту.

Для пироуглеродной матрицы расплавленный кремний может взаимодействовать только с внешним слоем пироуглерода, и, полученный слой SiC получается тонким и наследует морфологию пироуглерода.

В работе [68] обсуждалось влияние содержания пироуглерода в композите на количество SiC в конечном C/C-SiC. Выяснено, что повышение содержания пироуглерода от 16 до 56 мас. % способствует снижению количества карбида кремния в силицированном материале от 56 до 15 мас. %.

В монографии [2] представлены результаты исследования структуры некоторых углеродных материалов и их силицируемости. Практический интерес, вызванный в том числе тем, что еще в 90-е годы был прекращен выпуск нефтяного кокса КНПС, графитированный материал на основе которого использовался как основа для силицирования, представлял пековый кокс. Рентгенографические и микроскопические исследования показали, что пековый кокс по своей структуре схож с нефтяным, отличается хорошей графитируемостью и силицируемостью. Силицированные образцы из пекового кокса имели степень пропитки, равную 113 %, и содержали 58,5 мас. % карбида кремния.

Сажи, получаемые при относительно высоких температурах, имеют структуру, характеризующуюся большой неупорядоченностью, дефектностью и наличием замкнутой микропористости (до 18 %) [2]. Межслоевое расстояние у саж при этом составляет 0,356–0,371 нм (для сравнения, у нефтяного кокса – 0,344 нм). Такая структура делает сажу неграфитирующимся углеродным материалом до 2200 °С. Как отмечают авторы, образцы, изготовленные на основе сажи, отличаются мелкой пористостью, что должно поспособствовать их хорошей силицируемости. Результаты исследования показывают, что после силицирования сажи материал содержит 82 % SiC в виде вытянутых кристаллов.

Противоположные свойства имеет естественный графит, отличающийся высокосовершенной кристаллической структурой и низкой скоростью силицирования.

Согласно работам [69, 70] в силицированных деталях часто появляются дефекты, которые на рентгеновских снимках выглядят как участки «светлее основного фона» («УСОФ»). Такие дефекты приводят к возникновению на обработанных поверхностях деталей растрескиваний, вспучиваний, а также отслоений. Рентгенофазовый анализ этих участков указывает на наличие в них FeSi, Fe₃Si, FeSi₂, Fe₅Si₃ и Fe₃C. В работе [70] авторы предположили, что Fe₃C является ацетиленидом, так как при соприкосновении «УСОФ» с влагой воздуха появляется характерный запах ацетилена.

Для снижения концентрации Fe авторы работы предложили применять метод магнитной сепарации, позволяющий уменьшить концентрацию железа в наполнителе.

Авторы [69] выявили, что возможно также формирование дефектных пористых областей. Исследование показало, что в этих зонах происходит образование кристаллов углекислого кальция. Данный тип дефекта приводит к разрушению изделий при выдержке в нормальных условиях.

Добавление к кремнию хрома, железа и многих других переходных металлов в значительной степени повышает растворимость углерода в Si и увеличивает степень перекристаллизации SiC через расплав кремния [71]. Так, использование технического кремния разных марок с содержанием 3 мас. % Cr и 0,5–0,8 мас. % Fe соответственно, приводит к возрастанию содержания SiC в карбидокремниевом материале на 11,7 и 8 мас. % сравнительно с полупроводниковым кремнием.

В работе [72] авторами получены противоположные результаты. Согласно их экспериментальным данным, которые представлены на рис. 1.9, такие элементы, как B, P, Al и Ca приводят к повышению содержания углерода в кремниевом расплаве, в то время как Cr и Fe наоборот, приводят к ее снижению.

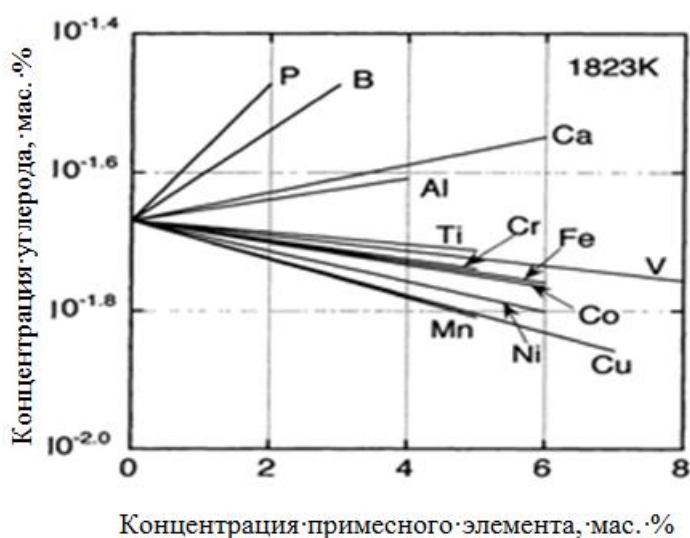


Рис. 1.9. Влияние примесных элементов на растворимость С в расплаве Si

Увеличение суммарного содержания примесей в графите и кремнии всего лишь на 3 % приводит, как показали авторы работы [73], к уменьшению температуры начала разложения карбида кремния на несколько сот градусов. К примеру, температура начала диссоциации карбида кремния с выделением Si_2C и SiC_2 понижается с 1927–2027 °C до 1627–1727 °C при 3 и 0,05 мас. % количества примесей в углеродной шихте и кремнии соответственно.

К недостаткам данной работы можно отнести неопределенность по влиянию определенных примесных элементов (например, Al, Fe, Mn, Ca и S) на процессы, происходящие при жидкофазной пропитке кремнием, а также их максимально допустимое содержание в сырьевых материалах.

Из вышесказанного можно заключить: для сырьевых материалов (кремний, углеродная шихта) необходим жесткий входной контроль состава примесей по каждому элементу (Al, Fe, Mn, Ca и S), а также магнитная сепарация для удаления железа.

С целью определения пригодности углеродного материала для пропитки расплавом кремния в случае нестабильности по структурным характеристикам и примесным элементам нужны экспресс-методы, которые позволят оценить взаимодействие углерода с Si. В работе [74] авторы предложили метод объемного взаимодействия, где пригодность материала для силицирования определяют по количеству трещин на поверхности образцов после термообработки, которые получены прессованием порошковой шихты из исследуемого углерода, кремния и пульвербакелита (смесь фенолформальдегидной смолы с уротропином). Данный метод позволяет провести оценку способности углеродного материала к силицированию без процессов прессования, карбонизации и механической обработки поверхности.

Влияние высокотемпературной обработки (ВТО) на содержание карбида кремния в силицированном материале изучалось в работах [65, 75]. После ВТО пористой C/C заготовки при температуре (2100–2300) °C SiC образуется больше (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Влияние ВТО на содержание карбида кремния

Состояние C/C заготовок	Фазовый состав, мас. %	
	β -SiC	Остаточный Si
Карбонизованные	33,8	23,1
После ВТО	59,8	25,1

Реакционная активность Si с углеродом во многом зависит от типа матрицы, пористости или удельной поверхности пор и температуры, а также времени пропитки. Однако, время и температура пропитки постоянны и в данных работах авторы их не учитывали. К тому же, расплавленный кремний будет взаимодействовать с углеродом при их непосредственном контакте, а дальнейшее взаимодействие контролируется диффузией Si и C через уже сформированный слой SiC. Таким образом, влияние углеродной матрицы ограничено и на активность реакции преобладающее влияние оказывает удельная поверхность пор.

Как указано в работах [65, 75], в высокотемпературнообработанной стеклоуглеродной матрице больше пор и микротрещин, чем у просто карбонизованной, как это показано в табл. 1.6, что и приводит к большей удельной поверхности пор и образованию большего количества карбидной фазы. Плюс ко всему, как выяснено в работе [65], термообработка при 2300 °C снижает прочность на изгиб, модуль упругости и ударную вязкость композитов, но, тем не менее, улучшает характер разрушения в сторону более пластического.

Таблица 1.6

Влияние ВТО на среднюю плотность и открытую пористость углерод-углеродной основы и C/C-SiC композита

Состояние C/C заготовок	Углерод-углеродная основа		C/C-SiC композит		Прирост средней плотности, %	Прирост открытой пористости, %
	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Открытая пористость, %		
Карбонизованные	1,49	18,1	1,97	7,2	32,2	60,2
После ВТО	1,36	26,4	2,38	1,5	75,0	94,3

Кроме вышеперечисленных работ, исследование влияния высокотемпературной обработки на силицирование также изучено в работах [2, 68]. Обожженный углеродный материал 2П-1000 графитировали при температурах от 1800 до 3000 °С.

У полученных образцов определяли степень графитации рентгеновским методом, а после их силицирования – степень пропитки Π и фазовый состав. Данные по степени пропитки и фазовому составу в зависимости от температуры ВТО представлены в табл. 1.7.

Образцы после обжига отличаются низкой степенью пропитки, что авторы объясняют высокой реакционной способностью углеродного материала. Увеличение температуры ВТО до 2300 °С значительно повышает силицируемость материала.

При повышении температуры до 3000 °С значение степени графитации углеродного материала увеличивается незначительно, как и, соответственно, степень пропитки и содержание SiC в силицированном материале. Исходя из данных наблюдений, авторы сделали выводы, что высокотемпературную обработку исходной основы для силицирования целесообразно проводить при температурах, не превышающих 2500 °С.

Таблица 1.7

Влияние ВТО на полноту силицирования углеродного материала [2]

Температура ВТО, °С	Степень графитации, отн. ед.	Степень пропитки Π , %	Фазовый состав, мас. %		
			SiC	C	Si
1300	0,00	15,0	15,15	79,76	1,64
1800	0,10	18,0	19,20	78,37	1,93
2000	0,79	25,0	23,09	73,15	1,25
2400	0,88	34,0	32,94	61,64	2,77
3000	0,91	35,0	33,20	61,87	3,89

Таким образом, высокотемпературная обработка основы для силицирования оказывает значительное влияние на степень пропитки, фазовый состав и, соответственно, характеристики силицированного материала. Для повышения степени пропитки и содержания карбида кремния после силицирования ВТО углерод-углеродной основы целесообразно проводить при температурах не выше 2500 °С, так как степень графитации при более высоких температурах на характеристики силицированного материала влияет незначительно.

Силицирование представляет собой довольно сложный процесс, который состоит из двух более простых стадий – пропитки расплавленным и парообразным кремнием всего объема графитовой заготовки и образования SiC [2]. Обе стадии связаны между собой и протекают одновременно. Существует оптимальное соотношение скорости пропитки и образования карбида кремния, которое определяется температурно-временными условиями процесса силицирования [2].

В работе [2] проведено исследование влияния температуры на степень силицирования, откуда следует, что интенсивность процесса силицирования повышается, начиная с температуры, примерно равной 1800 °С (рис. 1.10).

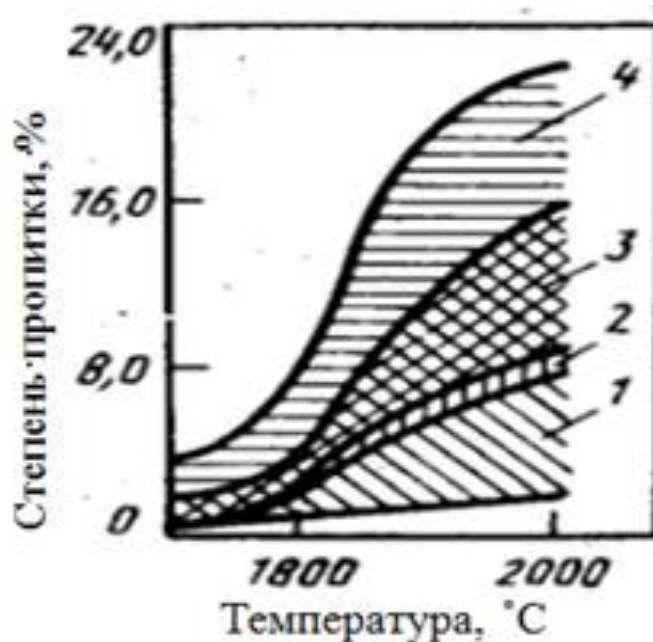


Рис. 1.10. Влияние температуры на степень пропитки материалов: 1 – СГ-М; 2 – АСГ-1; 3 – СГ-П; 4 – СГ-Т

Влияние времени выдержки при силицировании на содержание синтезированного карбида кремния и непрореагировавшего кремния при 1800–1850 °С на образцах из силицированного графита СГ-Т, полученного объемной пропиткой графита ПГ-50, показано на рис. 1.11. Характер полученных кривых говорит о том, что на первоначальной стадии процесс силицирования и образования SiC протекает с высокой скоростью, а далее, после заполнения пор расплавом Si (максимум на кривой 2) и формирования на их поверхности тонкой пленки из карбида кремния, концентрация остаточного Si в силицированном материале постепенно снижается, а содержание карбида кремния повышается. Уменьшение скорости процесса образования SiC можно объяснить замедлением диффузии С через карбидокремниевый слой. Таким образом, для снижения концентрации непрореагировавшего Si в силицированном материале выдержка при температурах 1800 – 1850 °С должна быть не более 30 мин.

При оптимальных условиях процесса за короткое время объем графитового материала насыщается кремнием, а затем за счет расхода на образование карбида кремния количество Si уменьшается.

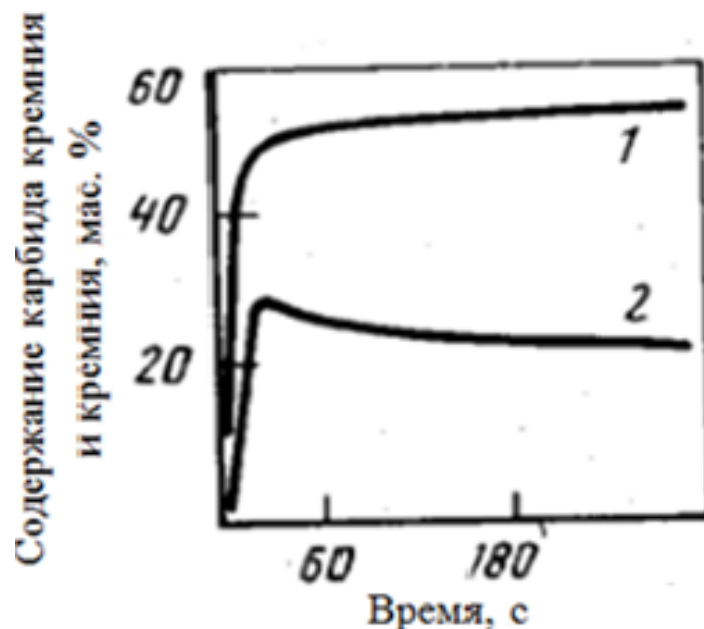


Рис. 1.11. Изменение содержания карбида кремния (кривая 1) и кремния (кривая 2) в силицированном графите марки СГ-Т в зависимости от времени при (1800–1850) °С

Увеличение температуры до 2000 °С повышает скорость образования карбида кремния. На рис. 1.12 представлена закономерность возрастания количества SiC силицированных графитах марок СГ-П, СГ-Т, СГ-Н, СГ-М при температуре 2000 °С и времени выдержки до 50 часов.

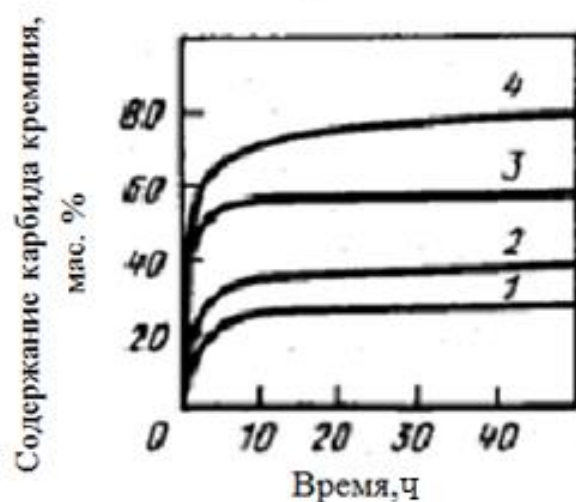


Рис. 1.12. Изменение содержания карбидной фазы в составе силицированного графита различных марок: 1 – СГ-Н; 2 – СГ-М; 3 – СГ-П; 4 – СГ-Т

Длительные выдержки практически не влияют на повышение концентрации карбидной фазы в составе силицированного графита.

Исследователи в работе [65] (табл. 1.8) выяснили, что при температуре 1650 °С пропитка исходной заготовки кремнием протекает более полно, чем при температуре 1550 °С.

Таблица 1.8

Влияние температуры на плотность и открытую пористость C/C-SiC композитов

Температура, °С	Пористые C/C заготовки		C/C-SiC композиты	
	ρ_1 , г/см ³	ε_1 , %	ρ_2 , г/см ³	ε_2 , %
1550	1,47	16,9	1,67	12,3
1650	1,47	16,9	1,98	3,4

Данное обстоятельство обусловлено тем, что полнота пропитки является функцией температуры, которая оказывает значительное влияние на параметры, ответственные за кинетику процесса: вязкость, поверхностное натяжение и угол смачивания.

1.2.3. Основные гипотезы механизма карбидообразования

Изучение межфазного взаимодействия между углеродом и кремнием привело к некоторым разногласиям у разных специалистов относительно интерпретации механизма карбидообразования. Зарубежные авторы предлагают, как правило, два механизма: диффузионный, когда лимитирующей стадией является диффузия кремния и углерода через первоначально сформированный слой SiC, и механизм растворения-осаждения.

В работе [67] авторы получали композиционный материал C/C-SiC комбинацией методов CVI («chemical vapor infiltration»), осаждением пироуглерода на ткань из волокон на основе полиакрилонитрила, и так называемым методом LSI («liquid silicon infiltration»), пропиткой жидким кремнием. Исследование на сканирующем электронном микроскопе показало, что существуют две области карбида кремния: одна состоит из крупных зерен микро- β -SiC с размерами в диапазоне между 5 и 20 мкм на границе раздела SiC/Si. Образование данной области, как указывают авторы, происходит обычно внутри пор углеродной заготовки, армированной углеродными волокнами, вблизи волокон и между слоями C/C. Другая область состоит из мелких зерен карбида кремния с размерами от 100 до 800 нм на границе раздела пироуглерод/углеродное волокно. Исходя из этих наблюдений авторы предлагают механизм реакции взаимодействия при силицировании пористой углерод-углеродной заготовки: после первоначального взаимодействия углерода с расплавом Si образуется непрерывный слой SiC на границе раздела фаз пироуглерод/кремний. Дальнейшее образование карбида лимитируется диффузией через уже сформированный слой SiC атомов углерода и/или атомов кремния.

Исследователи в [76, 77] придерживаются похожей гипотезы, предлагая механизм образования SiC, который состоит из двух стадий. На первом этапе возникает непрерывный поликристаллический слой карбида кремния вследствие гетерогенного образования зародышей SiC. Лимитирующей стадией для роста более крупных кристаллов карбида является диффузия атомов Si и C через уже сформированный поликристаллический слой. Формирование двумерного карбидокремниевого слоя происходит посредством гетерогенного зародышеобразования и роста кристаллов после насыщения адсорбционного слоя на поверхности раздела жидкость/твердое тело кластерами Si-C, которые, согласно результатам работы [77], образуются вследствие постоянного растворения углерода в расплаве Si. Формирование карбидного слоя на первой стадии происходит с высокой скоростью, а рост на второй стадии, как и в гипотезе авторов [67], осуществляется посредством диффузии через этот слой кремния и углерода. В работе [76] специалисты приводят параболическое уравнение роста SiC с зависимостью толщины слоя от коэффициентов диффузии углерода и кремния.

К числу основных недостатков данных гипотез можно отнести невозможность объяснения, во-первых, быстрого роста SiC в первоначальный период взаимодействия, во-вторых, образования второго подслоя SiC или отдельных крупных зерен с размерами от 5 до 20 мкм в расплаве кремния.

В [78] предлагают другой механизм роста слоя карбида кремния. На первом этапе происходит экзотермическая реакция растворения в жидком кремнии углерода с выделением тепла ($\Delta H_{2473}^0 = -250$ кДж/моль), на втором – кристаллизация SiC β -модификации из пересыщенного раствора C в кремнии ($\Delta H_{2473}^0 = -120$ кДж/моль). Растворение углерода и осаждение карбида кремния происходит в местах локального разогрева вследствие протекания реакции с выделением тепла. Диффузия углерода в области жидкости с меньшей температурой, где и происходит кристаллизация SiC, происходит вследствие возникающего температурного градиента в расплаве кремния.

Авторы работы [79] предлагают механизм карбидообразования из нескольких стадий, схематичная модель которого приведена на рис. 1.13. В

результате силицирования образцов кремнием в жидком состоянии и в его парах выявлены следующие стадии образования карбида кремния:

- 1) образование зародышей при $t < 1410^\circ\text{C}$ (точка плавления кремния): перед началом жидкофазной пропитки парообразный Si проникают в глубь заготовки, где на поверхности углеродного материала происходит гетерогенное образование зародышей карбида кремния нанометрового размера;
- 2) начальная стадия при $t > 1410^\circ\text{C}$, $\tau = \tau_0$:
- 3) диффузия жидкого Si через образованный слой зерен SiC наноразмера с последующим их осаждением на углеродной поверхности;
- 4) растворение углерода и зерен SiC наноразмера в расплаве кремния с ростом более крупных кристаллов карбида в расплаве Si;
- 5) промежуточная фаза при $t > 1410^\circ\text{C}$, $\tau > \tau_0$:
- 6) диффузия кремния через образованный слой карбида кремния с образованием зерен SiC нанометрового размера (прежней границе углерода на рисунке соответствует черная линия);

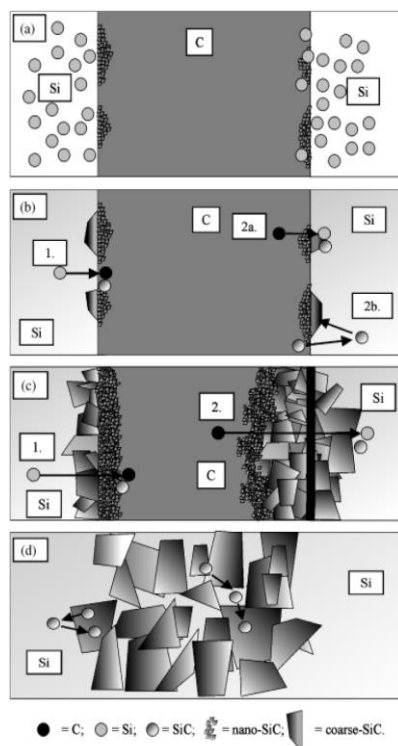


Рис. 1.13. Схематическое изображение механизма образования карбида кремния при взаимодействии углеродного материала с кремнием [79]

7) диффузия атомов углерода через карбидокремниевый слой, растворение кластеров C и SiC в жидком кремнии, перекристаллизация SiC на крупных зернах карбида кремния;

8) конечная стадия при $t > 1410\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau \gg \tau_0$: растворение оставшихся зерен карбида кремния наноразмера с последующей рекристаллизацией на SiC зернах крупного размера.

Отдельного обсуждения заслуживают результаты работы [80], в которой авторы исследовали композит C/C-SiC, полученный силицированием углерод-углеродной основы вышеупомянутым методом LSI. Здесь, как и в [67], исследователи обнаружили, что во время силицирования карбид кремния развивается в двух морфологиях: нанокристаллический слой на границе раздела C/SiC и зона крупных зерен во внутренних частях областей SiC.

Обе области состоят из карбида кремния β -модификации, однако, нанокристаллическая область, как утверждают специалисты, характеризуется зернами с высокой плотностью дефектов упаковки. Из данных наблюдений предложены механизмы, регулирующие процесс карбидообразования. После первоначальной реакции, в которой паровой кремний контактирует с поверхностью углерода, Si должен диффундировать через недавно сформированные нанокристаллы SiC, формируя новые зерна карбида на границе раздела C/SiC. Локальный разогрев не может превышать температуру перехода $\beta \rightarrow \alpha$, но из-за неравновесных условий реакции развивающиеся β -зерна содержат большое количество дефектов упаковки. Высокая свободная энергия из-за дефектов упаковки и поверхностей раздела делают нанокристаллическую область, как отмечают авторы, неустойчивой формой. Сокращение данных дефектов является движущей силой формирования крупнозернистого SiC. Эта зона развивается не плотным слоем, а участками, разделенными друг от друга остаточным кремнием. Таким образом, этот слой возникает посредством растворения и осаждения.

1.2.4. Свойства и основные области применения силицированных УУКМ

Керамические композиционные материалы, особенно волокнистая керамика C/C-SiC, представляет собой новый класс материалов, которые могут быть введены в настоящее время на рынок. Благодаря очень хорошей износостойкости, температурной стабильности и термостойкости, низкому удельному весу и очень низкому ТКЛР волокнистая керамика является интересным материалом, альтернативным обычным конструкционным материалам во многих случаях [66, 81, 82].

В то время как первые разработки C/C-SiC материалов были сосредоточены на аэрокосмической и военной отраслях, сегодняшнее использование этих материалов расширено, чтобы охватить также совершенно разные области легковесных конструкций, таких, как высокопроизводительные тормозные диски, тормозные колодки [83, 84], кожухи и структурные элементы для оптических систем [85], керамические инструменты для обработки металлов, зарядные устройства для термообработки, калибровочные пластины или легкая броня для баллистической защиты [66, 86].

В связи с недавним началом промышленного применения процесса LSI разработчикам и инженерам не хватает практического опыта при изготовлении этого нового конструкционного материала. Правила проектирования, которые использованы для других композиционных материалов, металлов или керамики без армирования, доступны только в ограниченном объеме и по сей день. Однако это может измениться в будущем, если удастся в полной мере использовать производственные мощности, построенные к настоящему времени, и получить широкие базовые знания, а также прикладной опыт.

До сих пор не накоплено достаточной эмпирической информации, касающейся производства деталей из C/C-SiC в больших количествах. В результате величина получаемых деталей довольно мала и обременена высокими удельными расходами на сумму более 250 EUR/кг. Рост производственных мощностей между несколькими производителями и сокращение затрат на отдельные этапы

производства являются теми мерами, которые применяются уже сейчас, и которые позволят значительно снизить материальные затраты в будущем [81].

Стоит отметить, что многие авторы [66, 75, 82, 86] считают перспективным применение данного композиционного материала при высоких температурах, например, для теплозащиты летательных аппаратов при гиперзвуковой скорости, в силу своих неоспоримых преимуществ, описанных выше. Однако, низкая стойкость к окислению углерода делает очень ограниченным эксплуатационный период C/C-SiC материала при температурах выше ~ 500 °C.

Есть несколько публикаций, посвященных исследованию стойкости к окислению материалов C/C-SiC. В статье [87] исследован характер окисления углерод-карбидокремниевых материалов при температурах от 1000 до 1400 °C. С помощью метода термогравиметрии выяснена потеря массы образцов. Авторы установили следующие закономерности: изначально кривые окисления материала имеют параболический характер, а дальнейшая потеря массы осуществляется по логарифмическому закону. Максимальная потеря массы образцами при максимальной температуре за 7 ч составила 0,3 мг/см². Отмечено, что окисление материала по параболическому закону протекало, по-видимому, вследствие окисления углерода и остаточного кремния, в то время как изменение характера окисления на логарифмический авторы объяснили кристаллизацией оксида на поверхности материала, имеющего низкую каталитичность. При этом рост оксида продолжался в течение всего периода испытаний до максимальной температуры, что подтверждено данными, полученными с помощью термогравиметрии и сканирующей электронной микроскопии. В статье [88] авторами получены похожие результаты: кривые окисления на начальной стадии носят параболический характер, а дальнейшее его изменение обусловлено образованием стекловидной фазы кремнезема. Кроме того, исследователи установили, что примеси (Fe, K, Na) оказывают отрицательное влияние на окислительную стойкость из-за снижения вязкости кремнезема. В работе [89] с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа, проведенного после испытаний на окисление материала C/C-SiC, авторы также

обнаружили образовавшийся слой SiO_2 на поверхности, являющийся барьером для проникновения кислорода в глубь углерод-карбидокремниевое материала. Также авторами установлено, что повышение содержания SiC в матрице оказывает положительное влияние на стойкость композита к окислению.

Из вышесказанного можно сделать выводы, что основным аспектом защиты углерод-карбидокремниевое материала от окисления может быть образование на поверхности сплошного слоя диоксида кремния, а лимитирующим фактором окисления является диффузия кислорода через этот слой. Важно отметить, что испарение кремнезема в присутствии восстановителя, в данном случае углерода, будет интенсивно протекать уже при температурах до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, нынешние разработки C/C-SiC могут быть сосредоточены только в тех областях применения, которые имеют требование устойчивости к высокой температуре в рабочем диапазоне в течение короткого времени, или на продукции, которая использует другие выгодные характеристики керамических материалов C/C-SiC . Его использование в качестве, например, теплозащиты летательных аппаратов многократного использования или стационарных газовых турбин с временем эксплуатации несколько десятков тысяч часов, следовательно, на сегодняшний день невозможно.

Другим методом защиты углерод-углеродных композитов от окисления является нанесение на их поверхность жаростойких покрытий, наиболее оптимальным вариантом которых, по мнению большинства исследователей и инженеров [90–94], являются покрытия из ультравысокотемпературной керамики, особенно композиции карбида кремния и боридов циркония и гафния, благодаря множеству уникальных характеристик.

1.3. Противоокислительные покрытия для углерод-углеродных композиционных материалов

В последние десятилетия все более актуальной является задача повышения температуры и времени эксплуатации силицированных УУКМ в кислородсодержащих средах. Данные, представленные в пункте 1.3 настоящей

работы, показывают, что активное окисление карбида кремния начинается при температурах выше 1200 °С. Плюс к этому, нужно учитывать, что окисление углеродной составляющей композиционного материала C/C-SiC при таких температурах будет иметь катастрофический характер (см. пункт 1.1.3). Таким образом, по мнению большинства исследователей, наиболее оптимальным решением в данной ситуации будет нанесение жаропрочного покрытия на углерод-карбидокремниевый материал, которое значительно увеличит стойкость композита к окислению.

Необходимо отметить, что материал покрытия должен обладать целым комплексом необходимых характеристик, которые будут обеспечивать его работоспособность в агрессивных кислородсодержащих средах. К требованиям, которым должен соответствовать материал покрытия, наиболее четко описанным в работах [95, 96], следует отнести:

- высокие термо– и теплостойкость;
- максимальная стойкость к окислению;
- способность к образованию защитных пленок с низкой каталитичностью;
- трещиностойкость;
- близкие величины температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) покрытия и подложки;
- отсутствие структурных переходов при эксплуатации;
- значительная адгезия к материалу подложки;
- регулирование процесса переноса тепла при высоких температурах применения за счет изменения теплопроводности материала.

В работе [97] авторы представили основные классы жаростойких покрытий с температурами их эксплуатации, которые используются для нанесения на углерод-углеродные и углерод-карбидокремниевые материалы:

- 1) боридо-металлические (≤ 1200 °С);
- 2) стеклосилицидные на основе дисилицида молибдена и боросиликатного стекла (≤ 1500 °С);
- 3) типа SiC–SiC (≤ 1700 °С);

4) боридокарбидные (≥ 1700 °C).

1.3.1. Боридо-металлические покрытия

Боридо-металлическими считают покрытия, в состав которых, не считая боридов тугоплавких металлов, входит элемент, образующий при окислении боридов оксидное покрытие типа шпинели [97]. В работе [98] проводили испытания покрытий из боридов гафния, циркония, молибдена и титана на графитовой подложке в муфельной печи со свободным доступом воздуха при температурах 700 °C и 1200 °C и времени от 20 до 40 часов. Рентгенофазовый анализ показал, что образование покрытия практически полностью происходит при температурах 700–1200 °C, а на поверхности покрытия формируется стекловидная оксидная пленка. Из анализа результатов испытаний на окислительную стойкость покрытий, где основным показателем считался унос массы образцов в единицу времени, авторы сделали вывод, что верхним температурным пределом эксплуатации данных покрытий является температура ~ 1200 °C. Данный вывод сделан с учетом того, что критическим уровнем потери массы конструкционного графита, после которого начинается резкое падение его прочности, является 3–5 %. Также авторы выяснили, что покрытие на основе TiB_2 может работать в окислительной атмосфере более длительное время, чем покрытия из боридов гафния, циркония и молибдена (≤ 5 часов), за счет образования на поверхности пленки с более высокой термопрочностью.

1.3.2. Стеклосилицидные покрытия

Разработке стеклосилицидных покрытий в нашей стране уделено довольно много внимания. Основными достоинствами данного покрытия являются способность к залечиванию образующихся во время эксплуатации дефектов, а также высокая стойкость к тепловому удару из-за наличия стекловидной составляющей, которая находится в высокопластичном состоянии. Плюс ко всему наличие находящегося в пластичном состоянии стекла обеспечивает релаксацию

термических напряжений в покрытии, которые возникают в процессе его эксплуатации [97].

Авторы патента [99] получили покрытие, в состав которого входит дисилицид молибдена как жаростойкий армирующий наполнитель и боросиликатное стекло, используемое в качестве высокотемпературного связующего. Боросиликатное стекло состоит из диоксида кремния, легированного оксидами алюминия и бора. Подобный состав, как отмечают авторы, позволяет формировать газоплотное остеклованное покрытие посредством диффузии при высокой температуре. Плюс ко всему, B_2O_3 и Al_2O_3 делают покрытие более стабильным по свойствам, так как снижают способность диоксида кремния к кристаллизации. Результаты испытаний покрытия, нанесенного на графитовую подложку, на воздухе и в сверхзвуковом потоке диссоциированного воздуха показали, что оно может быть использовано до $\sim 1500^\circ C$ в течение 1000 ч. Важным при разработке данного покрытия, как отмечают авторы, является выбор оптимального количественного соотношения между армирующим наполнителем из дисилицида молибдена и диоксидом кремния.

В работе [100], где получено стеклосилицидное покрытие с составом, идентичным предыдущему, авторы дают обоснование выбора количественного соотношения, при этом отмечая, что оптимальным количеством дисилицида молибдена в данной композиции является 50 масс. %. Большее содержание, по-видимому, затрудняет остекловывание покрытия, ухудшая при этом его герметичность.

Авторами работы [101] разработано покрытие схожего состава, которое наносилось на углерод-карбидокремниевый материал «Гравимол», который использовался в качестве материала для активной защиты орбитального корабля «Буран». Гетерогенное покрытие М-46 состояло из стекла № 238 с содержанием SiO_2 около 80 % и частиц $MoSi_2$. Высоковязкое стекло устойчиво к кристаллизации в широком интервале температур, а также хорошо смачивает ряд неметаллических материалов. Авторами разработана технология одноразового обжига покрытия, а также безобжиговая технология ремонта случайных дефектов покрытия, что

обеспечивало высокую окислительную стойкость материала «Гравимол» при температурах до 1650 °С.

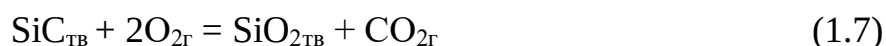
Известен патент [102], в котором авторы изготовили стеклосилицидное покрытие шликерным методом. В данной работе порошок силикатного стекла (B_2O_3 – 15,0–17,0 мас. %; Al_2O_3 – 1,2–2,0 мас. %; SiO_2 – остальное) смешивали с оксидом, бескислородным соединением тугоплавкого металла и связкой. Полученный шликер наносили на силицированный углеродный материал, после чего формировали дополнительный шликерный слой из силикатного стекла и связующего с последующей термообработкой в вакууме при 950–1200 °С. Далее покрытие подвергали термообработке в кислородсодержащей или инертной атмосфере при температурах 1200–1450 °С. Полученное таким образом покрытие, как утверждают авторы, снижает каталитичность поверхности за счет образования на покрытии пленки силикатного стекла и обеспечивает увеличение температуры эксплуатации изделия. Кроме того, нанесение дополнительного шликерного слоя из силикатного стекла и его термообработка в вакууме способствует формированию газонепроницаемой пленки расплава стекла на поверхности изделия, которая предотвращает проникновение газов в поры подложки.

1.3.3. Покрывтия из карбида кремния

Другим способом защиты углерод-карбидокремниевых материалов, армированных углеродным волокном, является нанесение покрытия из карбида кремния или поверхностное силицирование.

Для лучшего понимания того, насколько карбидные покрытия могут быть пригодны для защиты углерод-карбидокремниевых материалов нужно обратиться к исследованиям механизма окисления карбида кремния в атмосфере кислорода. Авторы работы [96] указывают, что для SiC при воздействии повышенных температур в кислородсодержащей атмосфере характерно пассивное и активное окисление. Главным аспектом защиты материала с карбидокремниевым покрытием, что подтверждено исследованиями многих других авторов, будет являться возникновение на поверхности тонкого, плотно прилегающего слоя

диоксида кремния, обладающего низкой каталитичностью. При этом наиболее вероятно протекание следующих реакций:



Кинетика роста диоксидной пленки по значению толщины (x) или величине прироста массы имеет линейно-параболическую зависимость:

$$\frac{K_p}{x^2} + \frac{K_L}{x} = (t + \tau) \quad (1.8)$$

где K_p – параболическая константа скорости;

K_L – линейная константа скорости;

t – температура нагревания;

τ – время при начальном значении толщины.

Авторы подчеркивают, что существует два окислительных режима: при температуре менее 1400 °С O_2 через пленку проникает как молекула, тогда как диффузия атомов происходит при более высоких температурах. Энергии активации процессов 120 кДж/моль и 200–300 кДж/моль соответственно. Так же, как и в [88], авторы данной работы отмечают, что примеси играют отрицательную роль и значительно повышают скорость окисления карбида посредством взаимодействия с поверхностной пленкой SiO_2 до образования силикатов с пониженной вязкостью. Таким образом, наличие сплошной пленки диоксида кремния, а также отсутствие пористости обеспечивает пригодность покрытий из карбида кремния при высоких температурах до ~ 1600 °С вплоть до начала активного испарения SiO_2 .

В работах [97, 103, 104] отмечается, что применение покрытий из SiC может быть ограничено в связи с образованием трещин вследствие разности теплофизических свойств материалов подложки и покрытия, которые усугубляют диффузию окислителя к внутренней поверхности защищаемого материала и существенно снизить скорость окисления при этом не удастся. Авторы работы [105] выяснили, что в случае применения данного покрытия на углеродном материале интенсивное окисление начинает происходить уже при температуре около 900 °С из-за его растрескивания.

Вполне возможно, что одним из путей решения проблемы растрескивания покрытий из карбида кремния является уменьшение его толщины до уровня, при котором внутренние напряжения будут сведены к минимуму. Авторы работы [103] предлагают решить проблему созданием покрытия, состоящего из чередующихся тонких слоев SiC и C. Другим возможным приемом является армирование карбидокремниевого покрытия волокнами из SiC [106].

Авторам патента [107] удалось в значительной степени увеличить работоспособность покрытия из SiC путем создания структуры типа «сэндвич», где слой SiC армирован волокнами из карбида кремния и углеродными структурами. В составе такого покрытия при содержании карбида 25–45 % остается 55–75 % углеродного волокна. Испытания данного материала на сопротивление тепловому удару показали, что образцы не разрушались после 50 циклов термоудара в следующих условиях: нагревание до 1000 °C и охлаждение в воде в течение нескольких секунд. После выдержки образцов в течение 10 ч на воздухе в диапазоне температур 1000–1500 °C потеря массы материала составила 0,3 %. Для сравнения, материалы «Гравимол» и «Карбосил» при тех же условиях без защитного покрытия потеряли около 45 % массы.

1.3.4. Бори́до-карбидные покрытия

В настоящее время интенсивно развивается направление по созданию покрытий на основе ультравысокотемпературной керамики (УВТК) на углерод-углеродные и углерод-карбидокремниевые материалы для их защиты от окисления при сверхвысоких температурах. По мнению многих исследователей данный класс материалов в наибольшей степени удовлетворяет тем требованиям, которым должны отвечать материалы покрытий.

Анализ ряда зарубежных и отечественных литературных источников [58, 90, 91, 108–117] показывает, что наиболее перспективными материалами для таких покрытий являются УВТК на основе диборидов гафния, циркония и титана. Авторы работы [91] считают, что системы ZrB_2 -SiC, ZrB_2 -SiC-TaSi₂ и HfB₂-SiC-TaSi₂ вполне можно использовать при температурах более 2000 °C в окислительной

атмосфере. По их мнению, диффузия кислорода в глубь материала затруднена за счет образования оксидной пленки SiO_2 и наличия диборида циркония или гафния.

При получении покрытий таких составов важным моментом является подбор оптимального соотношения борида и второй составляющей УВТК, при котором будет образовываться сплошная оксидная пленка на поверхности, обладающая низкой каталитичностью, что значительно снизит температуру на поверхности детали при эксплуатации. Под каталитичностью подразумевают способность к разогреву поверхности за счет теплового эффекта рекомбинации в молекулы атомов кислорода и азота. В работе [90] авторы на примере материала состава $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ с варьированием содержания SiC от 10 до 30 % с шагом 5 % установили, что оптимальным содержанием SiC, при котором температура на поверхности минимальна, является 30 %. Такой состав обеспечивает образование сплошного слоя на поверхности, состоящего из оксидов кремния, циркония и бора. Испытания на окислительную стойкость в данной работе проводили в аэродинамической трубе в условиях дозвукового высокоэнтальпийного диссоциированного воздушного потока при температуре $> 2000^\circ\text{C}$. Образцы с содержанием SiC 10 мас. % показали наименьшую стойкость к окислению, их анализ на рентгеновском дифрактометре и электронном микроскопе после испытаний показал, что поверхность состоит из диоксида циркония, имеющего столбчатую структуру. высокая структура имеет значительное количество пустот и трещин, образовавшихся, в том числе, при охлаждении, что способствует проникновению кислорода в глубь материала. Плюс ко всему, деградации поверхностного оксидного слоя во время окисления, как отмечают авторы, может способствовать образование газовых фаз высокого давления, например, B_2O_3 , CO и SiO. Анализ поверхности образцов с содержанием SiC 30 % показал наличие связного и плотного покрытия из кварцевого стекла с включениями кристаллов циркония различных размеров, которое ограничивает диффузию кислорода, тем самым повышая устойчивость материала к окислению.

В работах [108, 112–115] получали борида-карбидные покрытия с добавлением MoSi_2 , который также способствует образованию при температурах 1100–1200 $^\circ\text{C}$ кремнезема. Введение дополнительно дисилицида молибдена, ко

всему прочему, обусловлено тем, что он способствует увеличению прочности и жаростойкости покрытия, так как из всех бескислородных тугоплавких соединений MoSi_2 имеет самую высокую жаростойкость в кислородсодержащей атмосфере до 1700°C . Необходимо отметить, что значительное содержание дисилицида молибдена в покрытии может привести к его растрескиванию при изменении температуры вследствие большой разности температурных коэффициентов линейного расширения между ним и фазами углерода и карбида кремния [114].

Авторы в работе [58] предлагают в качестве модифицирующих добавок вводить в покрытие дополнительно элементы В и У, которые будут увеличивать скорость образования поверхностного слоя аморфного диоксида кремния. Опробование добавления данных элементов реализовано в покрытии МАИ Д5, разработанным авторами статьи [58], особенностью которого было наличие в покрытии легкоплавкой эвтектики состава $\text{Si} + (\text{Ti}, \text{Mo})\text{Si}_2 + \text{TiSi}_2$ с каркасом из тугоплавкой фазы состава $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{Si}_2, \text{TiSi}_2$ (рис. 1.14).

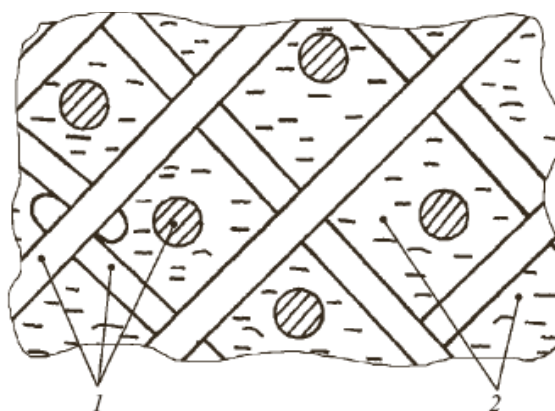


Рис. 1.14. Схема модели покрытия МАИ Д5: 1 – каркас из тугоплавких фаз $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{Si}_2, \text{TiSi}_2$, 2 – легкоплавкая эвтектика $\text{Si} + (\text{Ti}, \text{Mo})\text{Si}_2 + \text{TiSi}_2$ [58]

Испытания на окислительную стойкость данного покрытия показали его работоспособность до температур 2100 K с кратковременным забросом до 2227°C .

Стоит упомянуть статьи [109, 111], где разработчики в сочетании с боридами циркония и гафния используют добавки оксидов и боридов лантаноидов (Ln_2O_3 и Ln_2B_3). Данное модифицирование боридов обусловлено, по-видимому,

образованием в УВТК тугоплавких цирконатов редкоземельных элементов [111]. Материалы составов $ZrB_2-Ln_2O_3$ и $HfB_2-Ln_2O_3$, синтезированные методами золь-гель технологии [111] и искрового плазменного спекания [109], продемонстрировали наилучшую стойкость к окислению при испытаниях под воздействием газового потока ацетиленовой горелки при высоких температурах: в работе [109] потери массы образцами при 2100 °C не обнаружено, а в работе [111] образцы выдержали без разрушения температуру 2700 °C в течение 60 секунд с минимальным окислением в течение 140 секунд.

К основным методам получения покрытий с вышеуказанными составами можно отнести химическое осаждение из газовой (паровой) фазы, так называемый метод CVD [95, 101], реакционное осаждение из газовой фазы (RCVD) [95, 102], искровое плазменное спекание (spark plasma sintering) [109, 118], и золь-гель технологии нанесения из растворов [95, 119].

Стоит также упомянуть патент [120], в котором покрытие из HfB_2-SiC получали шликерным методом. Суть метода состояла в нанесении на углеродный материал кистью или распылителем шликерной композиции, содержащей порошки диборида гафния с углеродом в связующем, в качестве которого авторы применили 5 %-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. После сушки шликера образцы подвергали обработке парами кремния при 1850 °C в течение 1–3 ч. Таким образом получается покрытие состава $HfB_2-SiC-Si$. Взаимодействие покрытия с кислородом приводит, как утверждают авторы, к образованию сложных боросиликатных гафний-содержащих стекол, повышающих стойкость углеродного материала к окислению при высоких температурах.

1.4. Выводы из обзора литературы

Результаты исследований различных авторов, представленные в данном обзоре литературы, позволяют сделать следующие выводы:

1) использование углерод-углеродных композитов во многих областях применения является перспективным вследствие наличия у этих материалов уникальных физико-механических и теплофизических характеристик.

Совершенствование схем армирования и методов получения, а также использование различных типов углеродных матриц и армирующих волокон позволяет изменять свойства УУКМ в широком диапазоне в зависимости от условий эксплуатации. Тем не менее, данные по изучению стойкости к окислению углерод-углеродных композитов (пункт 1.1.3) доказывают невозможность их применения при высоких температурах в кислородсодержащих средах вследствие начала активного окисления материала уже при 500 °С. Нанесение на УУКМ покрытия из менее газопроницаемого пироуглерода в существенной степени проблему не решает;

2) одним из наиболее перспективных способов повышения окислительной стойкости УУКМ является их объемная пропитка расплавом кремния, в результате которой получается композит, состоящий из карбида кремния, углерода волокон и матрицы, а также непрореагировавшего кремния. Такой набор фаз в одном материале делает его легким, износостойким, термопрочным, стойким к окислению на воздухе при температурах выше 1000 °С, что позволяет его использовать во многих областях применения: фрикционных, оптических системах, в качестве баллистической защиты транспортных средств и воздушных судов, режущего и шлифовального инструмента и теплозащиты космических кораблей;

3) существует несколько способов силицирования углеродных и углерод-углеродных заготовок, среди которых наиболее перспективным является метод LSI (liquid silicon infiltration), являющийся, в принципе, аналогом метода «дождевания», используемого, например, для изготовления силицированного графита. К достоинствам LSI следует отнести относительно малое время процесса, что способствует снижению энерго- и материальных затрат, а также возможность регулирования характеристик получаемого материала в широких пределах за счет изменения свойств исходной углерод-углеродной заготовки и температурно-временных параметров процесса силицирования;

4) силицирование углеродных материалов – комплекс сложных физико-химических процессов, основными из которых можно считать смачивание углеродного материала расплавом Si, растекание кремния по поверхности пор,

капиллярная пропитка, реакция взаимодействия углерода с расплавом кремния, а также образование и рост слоя SiC. Основными параметрами, оказывающими влияние на процесс силицирования и свойства получаемого материала, являются кристаллическая структура, регулируемая изменением температуры графитации, а также температурно-временной режим силицирования. Таким образом, исследование влияния вышеперечисленных факторов на особенности силицирования УУКМ расплавом кремния является ключевым аспектом для получения силицированных углерод-углеродных композиционных материалов;

5) для повышения стойкости силицированных УУКМ к окислению при температурах выше 1500 °С в кислородсодержащей атмосфере с целью использования данного материала, например, в качестве теплозащиты космического аппарата, необходимо нанесение на него противоокислительных покрытий, среди которых наиболее жаростойкими являются покрытия на основе композиций из тугоплавких боридов и карбидов. Важным при этом является выбор оптимального состава покрытия, способствующего образованию в условиях эксплуатации оксидных пленок с низкой каталитичностью, а также разработка простого способа нанесения покрытия, позволяющего начать его применение в производстве.

2. Методическая часть

2.1. Определение средней плотности образцов подложек 4D-L-УУКМ

На рис. 2.1 представлено приспособление для гидростатического взвешивания.

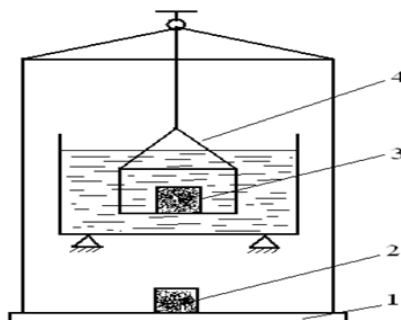


Рис. 2.1. Схематическое изображение приспособления для гидростатического взвешивания: 1 – чаша весов; 2 – образец, взвешиваемый на воздухе; 3 – образец, взвешиваемый в жидкости; 4 – корзина

Измерение плотности силицированного углерод-углеродного материала методом гидростатического взвешивания проводили следующим образом:

- 1) образцы взвешивали на весах на воздухе;
- 2) образцы взвешивали в воде;
- 3) среднюю плотность рассчитывали по формуле:

$$d_k = \frac{m_{\text{возд}}}{m_{\text{возд}} - m_{\text{вода}}} d_{\text{вода}}, \quad (2.1)$$

где d_k – средняя плотность образца, г/см³;

$m_{\text{возд}}$ – масса образца на воздухе, г;

$m_{\text{вода}}$ – масса образца в воде, г;

$d_{\text{вода}}$ – плотность воды (0,9972 г/см³).

2.2. Определение открытой пористости образцов подложек 4D-L-УУКМ

Определение открытой пористости подложек из углерод-углеродного композиционного материала проводили по методике, которая основана на

определении количества изооктана, проникшего в поры предварительно вакуумированного образца.

В данной работе для определения открытой пористости использовали образцы кубической формы с близкими размерами. Основными требованиями, предъявляемыми к образцам, были отсутствие внешних дефектов в виде сколов, трещин, глубоких царапин, раковин и т.д.

Подготовку образцов осуществляли следующим образом:

1) обрабатывали поверхность образцов ацетоном для обезжиривания и вскрытия механически закрытых пор;

2) высушивали образцы при температуре 100 °С в сушильном шкафу до достижения постоянного веса;

3) помещали образцы в бюксы с притертой пробкой (предварительно взвешенные) и взвешивали на аналитических весах;

4) производили остывание образцов в бюксах с притертыми крышками в эксикаторе под регенерированным силикагелем.

Образцы считались подготовленными для измерений, если разность между двумя последовательными взвешиваниями не превышала 0,001 г.

Схема установки для определения открытой пористости представлена на рис. 2.2.

Измерение открытой пористости образцов проводили в следующем порядке:

1) доведенные до постоянного веса образцы (1) помещали в эксикатор (2);

2) с помощью кранов (3) и (4) подключали систему к вакуум-насосу и ртутному вакууметру (5) соответственно;

3) вакуум-насос отключали при достижении вакуума 1-2 мм рт.ст. (установка считалась герметичной, если увеличение давления в системе в течение 15 мин не превышало 1 мм рт.ст.);

4) при условии герметичности установки проводили вакуумирование образцов в течение 2 ч;

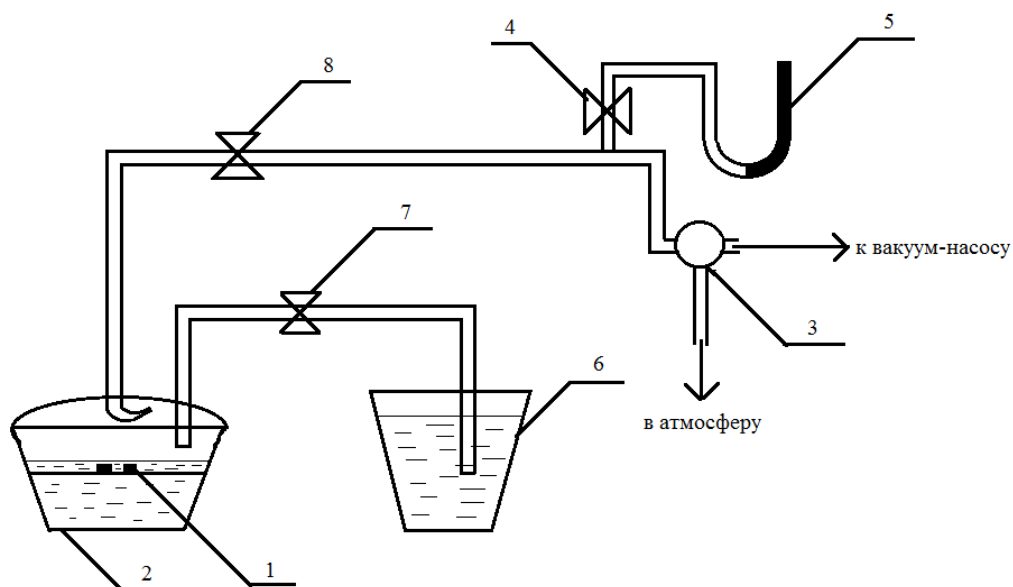


Рис. 2.2. Схема установки для определения открытой пористости методом влагопоглощения: 1 – образец, 2 – эксикатор, 3 – трехходовой кран, 4 – кран вакуумметра, 5 – вакуумметр ртутный, 6 – сосуд с изооктаном, 7 – кран для подачи изооктана, 8 – кран эксикатора

5) после отключения вакуум-насоса производили заполнение эксикатора с образцами изооктаном (6) с помощью крана (7);

6) после заполнения эксикатора в него подавали воздух и выдерживали в течение 3 часов;

7) образцы извлекали из эксикатора, протирали фильтровальной бумагой и помещали в бюкс с притертой крышкой;

8) производили взвешивание образцов в закрытых бюксах на аналитических весах;

9) после определения массы образца с изооктаном рассчитывали объем открытой пористости по формуле:

$$\Pi = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где Π – открытая пористость, %;

m_1 – исходная масса образца, г;

m_2 – масса образца с изооктаном, г.

2.3. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов УУКМ и подложек с покрытиями проводили на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-4» со сцинтилляционным счетчиком, где автоматически осуществлялась запись интенсивности рефлексов отражения. Съемку проводили на монохроматизированном Си-излучении. Дифрактограммы регистрировали в дискретном режиме с отметкой углового интервала через $0,1^\circ$. Точность по шкале «ГУР» отсчета углов составляла $\pm 0,005^\circ$.

Для проведения рентгенофазового анализа поверхности материала брали образцы в форме параллелепипеда с размерами граней 10 мм.

В качестве образцов углеродного наполнителя для шликерной суспензии использовали порошки с размерами частиц менее 50 мкм. Порошок образца смешивали со слабопоглощающей и слаборассеивающей связкой; эту смесь помещали в стандартные кюветы. Поверхность образца выравнивали на плоском стекле, на которое наносили слой сухого исследуемого порошка.

Дифрактограммы регистрировали с отметкой углового интервала через $0,02^\circ$ в дискретном режиме. По шкале универсального рентгеновского гониометра точность отсчета углов составляла $\pm 0,005^\circ$.

Определение структурных параметров, характеризующих степень совершенства кристаллической структуры углеродного наполнителя (межплоскостного расстояния d_{002} и степени графитации), проводили по методу, основанному на явлении дифракции рентгеновских лучей при их взаимодействии с кристаллами. Пики (рефлексы) на дифрактограмме соответствуют максимуму интерференции лучей, отраженных от системы плоскостей (рис. 2.3).

Положение рефлексов на шкале 2θ связано с межплоскостным расстоянием уравнением Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.3)$$

где d – межплоскостное расстояние,

θ – угол падения луча,

n – порядок дифракционного максимума,

λ – длина волны.

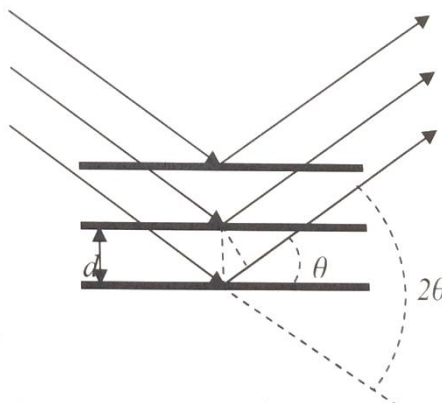


Рис. 2.3. Дифракция в кристалле

Лучи от рентгеновской трубки отражаются от образца и попадают в детектор, регистрирующий зависимость интенсивности сигнала от угла падения. По угловому положению 2θ определяют межплоскостное расстояние d_{002} и степень графитации γ .

Анализ дифрактограммы производится автоматически в специальной программе полного профильного анализа. Для вычитания приборного вклада в уширение пика используется метод фундаментальных параметров. Инструментальная функция рассчитывается исходя из значений параметров, выбранных для компонентов прибора.

Погрешность методики не превышает:

- для межплоскостного расстояния – 0,05 %;
- для степени графитации – 3,8 %.

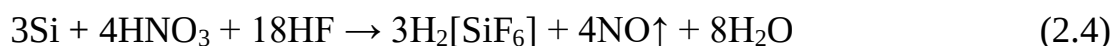
2.4. Количественный химический анализ фаз

Количественный химический анализ фаз углерод-карбидокремниевых материалов осуществляли следующим образом:

- 1) образец измельчали до размера частиц менее 100 мкм;
- 2) готовили навеску около 1 грамма и поместили в алундовый тигель;

3) тигель с навеской подвергали термообработке при 900 °С в течение 2,5–3 ч для превращения свободного углерода по реакции $C + O_2 \rightarrow CO_2\uparrow$. Количество углерода определяли по убыли массы;

4) остаток в тигле подвергали действию кислот HF, HNO₃, H₂SO₄, взятых в стехиометрическом соотношении. Тем самым определяли количество Si и SiO₂ по реакциям:



Образующийся SiF₄ улетучивается. H₂SO₄ вводили для того, чтобы предупредить гидролиз фтористого кремния и связать выделяющуюся при этой реакции воду, которая может разлагать фтористый кремний по реакции:



с образованием нелетучих соединений. Остаток отфильтровывали, сушили и по убыли массы определяли содержание SiO₂ и Si;

5) в остатке получали карбид кремния SiC.

2.5. Металлографический анализ образцов с покрытиями

Для исследования микроструктуры образцов из 4D-углерод-углеродного композита после нанесения покрытия использовали инвертированный металлографический микроскоп Axio Observer A1m (Carl Zeiss).

Для металлографического анализа использовали шлифы, приготовленные по следующей методике:

1) проводили резку образцов до максимального габаритного размера не более 40 мм на отрезном станке Accutom-100 (Struers);

2) осуществляли заливку полученных образцов эпоксидной смолой: для твердых силицированных образцов заливку смолой марки Durofast проводили на прессе для горячей запрессовки CitoPress-10 (Struers), а для получения шлифов подложек углерод-углеродного композита использовали заливку на вакуумном импрегнаторе CitoVac (Struers). В данном случае применяли эпоксидную смолу с

отвердителем марок Eprofix, которая хорошо проникает в мелкие поры основы и дает хороший контраст при просмотре шлифа через микроскоп;

3) исследуемую поверхность полученных шлифов подвергали полировке на шлифовальном станке TegraPol-31 по специально заданной программе.

Исследование толщины сформированных покрытий проводили в компьютерной программе обработкой снимков, полученных на металлографическом микроскопе. Изучению подвергали не менее 10 фотографии каждого образца, на которых строили по двадцать прямых (рис. 2.4). Таким образом, за толщину слоя покрытия принимали среднее арифметическое двухсот измерений.

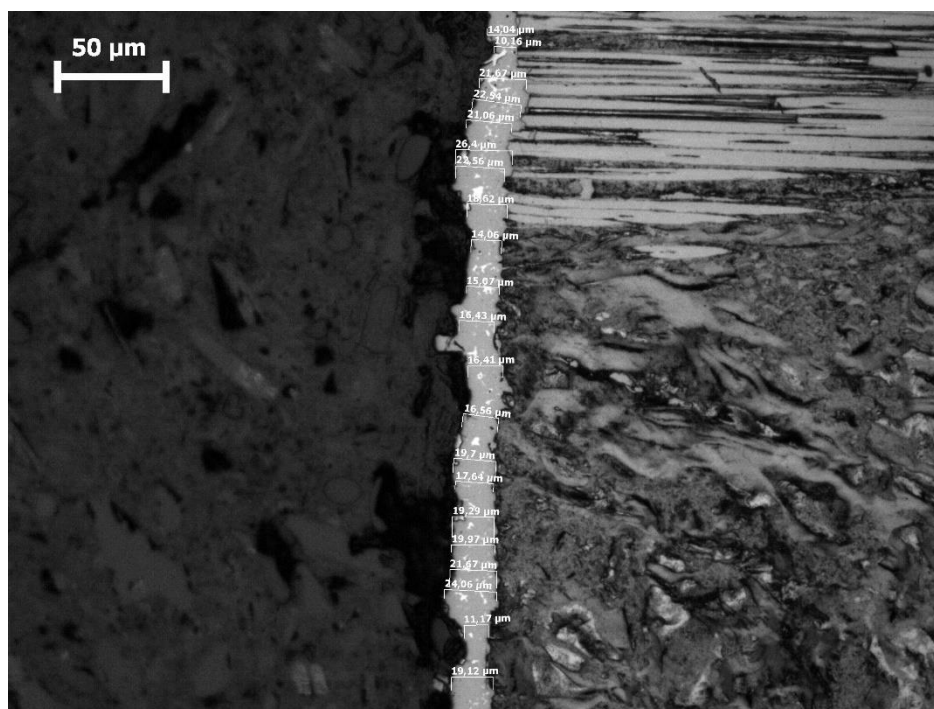


Рис. 2.4. Фотография микроструктуры образца с проведенными прямыми для измерения толщины слоя карбида кремния

2.6. Количественный фазовый анализ покрытий

Определение объемного содержания фаз в покрытиях SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si проводили при помощи точечного метода А.А. Глаголева. Сущность способа состоит в наложении сетки на снимок металлографического шлифа

покрытия и подсчета количества точек, попадающих на сечение исследуемой фазы. Объемное содержание фазы рассчитывали по формуле:

$$V_{\alpha} = \frac{m_i}{n} \cdot 100 \%, \quad (2.8)$$

где V_{α} – содержание фазы в покрытии, об. %;

m_i – количество точек, попадающих на сечение фазы, шт.;

n – общее количество точек, шт.

Для повышения точности определения фазового состава увеличение на оптическом микроскопе выбирали $500\times$, количество точек, используемых для расчета содержания фазы одного покрытия – 500.

Расчет статистической погрешности, таким образом, производили по формуле:

$$\varepsilon = 0,67 \sqrt{\frac{V_{\alpha}(100-V_{\alpha})}{n}}, \quad (2.9)$$

где ε – статистическая погрешность, об. %;

V_{α} – содержание фазы в покрытии, об. %;

n – общее количество точек, шт.

2.7. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия для определения элементного состава

Данный метод спектроскопии представляет собой аналитическое определение элементного состава твёрдого вещества, основывающийся на оценке энергии эмиссии её рентгеновского спектра. Метод является разновидностью рентгеноспектрального анализа.

Суть метода состоит в том, что при помощи рентгеновских лучей в рентгеновских флуоресцентных анализаторах или электронного пучка в электронных микроскопах атомы исследуемого вещества возбуждаются и испускают рентгеновское излучение, характерное для каждого химического элемента.

По результатам исследования энергетического спектра такого излучения можно сделать выводы о количественном и качественном составе образца.

В данной работе энергодисперсионный анализ для определения элементного состава покрытия после его нанесения или испытания проводили на электронном микроскопе Phenom ProX с EDX-приставкой.

2.8. Определение вязкости шликерной суспензии

Определение вязкости шликерной суспензии при высоких концентрациях полианионной целлюлозы в водном растворе (от 0,9 до 1,5 мас. %) производили на ротационном вискозиметре Брукфильда серии dv-II+pro (рис. 2.5), принцип работы которого состоит в измерении закручивания калиброванной пружины при вращении шпинделя с определенной скоростью в испытуемой жидкости. Шпиндель приводится в движение мотором через калиброванную пружину, по закручиванию которой определяется трение жидкости о шпиндель при помощи датчика угла вращения. Точность измерения вязкости таким прибором составляет ± 1 % верхнего предела диапазона измерения.



Рис. 2.5. Ротационный вискозиметр Брукфильда серии dv-II+pro

Вязкость шликерной суспензии при содержании ПАЦ-В до 0,9 мас. % определяли с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2, схематическое изображение которого представлено на рис. 2.6.

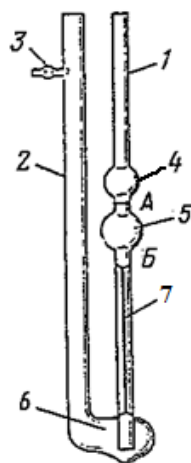


Рис. 2.6. Схематическое изображение капиллярного вискозиметра ВПЖ-2:
1, 2 – колена вискозиметра, 3 – отводная трубка, 4, 5 – расширения, 6 – резервуар,
7 – капилляр; А, Б – метки

Принцип определения вязкости на вискозиметре подобного типа основан на измерении времени истечения определенного объема жидкости от метки А до метки Б. В прибор, закрепленный с помощью зажима штатива в жидкостном термостате, через колено 2 в резервуар 6 наливали 10 мл водного раствора полианионной целлюлозы. В термостате устанавливали температуру $20 \pm 0,2$ °С, при которой прибор выдерживали в течение 15 мин. Затем на отводную трубку 3 надевали резиновую трубку с грушей, с помощью которой, предварительно зажав пальцем колено 2, испытуемую жидкость продавливали в расширение 4. При открытом колене 2 давали раствору стекать в расширение 5, измеряя при этом время истечения жидкости от метки А до метки Б.

Определив среднее значение времени истечения из 10 измерений, проводили расчет кинематической вязкости раствора ПАЦ-В по формуле:

$$\nu = C\tau \frac{g}{980.7}, \quad (2.10)$$

где ν – кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$,

C – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$ (в нашем случае 0,3 для диаметра капилляра 1.31 мм),

τ – время истечения жидкости, с,

g – ускорение силы тяжести в месте измерения вязкости, $\text{м}/\text{с}^2$,

Пределы допускаемой относительной погрешности вискозиметра типа ВПЖ-2 составляют $\pm 0,35$ %.

После определения плотности растворов ПАЦ с концентрациями 0,35 и 0,7 мас. % с помощью ареометра динамическую вязкость раствора ПАЦ-В рассчитывали по формуле:

$$\eta = \nu \cdot \rho, \quad (2.11)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с,

ρ – плотность, кг/м³

2.9. Определение гранулометрического состава порошков

Для получения данных о распределении частиц порошков, вводимых в шликерную суспензию, по размерам использовали дифрактометр Analysette 22 MicroTec Plus Fritsch, работа которого основана на методе лазерной дифракции.

Данный метод основан на зависимости угла прямого и обратного рассеяния света на твёрдых частицах, взвешенных в воде, от их размеров. Сквозь кварцевую кювету (призму Фурье) с циркулирующей взвесью исследуемого образца и воды проходит лазерный луч с $\lambda = 532$ нм, затем с $\lambda = 940$ нм, а интенсивность рассеянного частицами света регистрируется на фоточувствительном детекторе, имеющем 108 каналов. Расчеты ведутся по теории Фраунгофера.

Диапазон измерений данного прибора составляет 0,08–2000 мкм.

Пределы допустимой относительной погрешности измерений:

– для $D_{10} = \pm 15$ %;

– для $D_{50} = \pm 10$ %;

– для $D_{90} = \pm 15$ %.

(D_{xx} – размер, определяющий границу, ниже которой находится 10, 50 или 90 % частиц).

2.10. Определение микротвердости покрытий

Исследование микротвердости покрытий на углеродном и углерод-карбидокремниевом материалах осуществляли на приборе ПМТ-3М по

ГОСТ 9450-76 вдавливанием в поверхностный слой алмазного индентора Виккерса в виде пирамиды с четырьмя гранями и квадратным основанием по методу восстановленного отпечатка. Микротвердость при этом рассчитывали по формуле:

$$HV = 1.854 \frac{F}{d^2}, \quad (2.12)$$

где HV – микротвердость, ГПа;

F – нагрузка, приложенная к алмазному наконечнику, Н;

d – среднее арифметическое длин диагоналей отпечатка, м.

В качестве образцов для исследования использовали шлифы УУКМ с покрытием с шероховатостью менее 0,32 мкм.

Погрешность определения микротвердости данным методом не превышала 2 %.

2.11. Исследование окислительной стойкости покрытий в среде диссоциированного воздуха

Исследование окислительной стойкости образцов с разработанными покрытиями в атмосфере статичного воздуха проводили в печи с хромит-лантановыми нагревателями. Осуществляли нагрев печи до заданной температуры, затем с помощью специального приспособления помещали испытуемый образец в камеру. После введения образца в печь начинали отсчет времени испытания. До и после окончания исследования образец взвешивали на аналитических лабораторных весах, определяя впоследствии убыль массы. Скорость окисления рассчитывали, зная данные о площади поверхности испытуемого образца.

Испытания на окислительную стойкость 4D-L-УУКМ в потоке диссоциированного воздуха производили в ИПМех РАН им. А.Ю. Ишлинского на 100-киловатном высокочастотном плазмотроне ВГУ-4 по методике № 2015-ИПМех-2. Образцы цилиндрической формы длиной 50,4 мм со сферическим притуплением диаметром 20 мм устанавливали в охлаждаемую медную модель с помощью ваты на основе нитевидных кристаллов карбида кремния.

В начале испытания проводили ступенчатый нагрев, а с третьей минуты использовали режим постоянной мощности 30 кВт. Продолжительность испытания

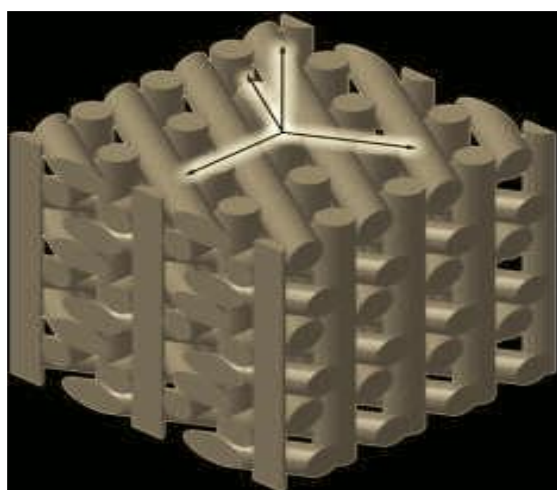
при этом составляла 600 с при 1200 и 1500 °С, 1200 и 2700 с при 1500 °С, 800 с при 2000 °С и давлении 0,1 атм. Расстояние от выходного сечения разрядного канала до поверхности образца составляло 100 мм, диаметр сопла – 50 мм.

Измерение температуры на поверхности образца проводили пирометром «Mikron M-770S», для регистрации распределения температуры по поверхности образца применяли термовизор «Тандем VS-415U». Измерение массы и линейных размеров образцов до и после испытаний производили при помощи весов ВЛТ-1500П и штангенциркуля соответственно.

3. Экспериментальная часть

3.1. Исходные материалы

В качестве углеродных подложек для нанесения покрытия использовали УУКМ плотностью более $1,90 \text{ г/см}^3$ со схемой 4D-L и шагом армирования $3,70 \text{ мм}$, который представляет собой композиционный материал с наполнителем в виде стержней толщиной $1,12\text{-}1,13 \text{ мм}$ из углеродных нитей марок УКН-5000 или ВМН-4, связанных между собой коксом поливинилового спирта, и матрицей из пекового кокса, полученного пропиткой средне- и высокотемпературным каменноугольным пеком стержневого каркаса с последующей карбонизацией в автоклаве. Схематическое изображение структуры каркаса из углеродных стержней со схемой армирования 4D-L и микроструктуры композита, полученной с помощью обзорной камеры СЭМ, представлены на рис. 3.1(а, б).



а



б

Рис. 3.1. Изображение композита со схемой армирования 4D-L: а – структура каркаса 4D-L [121], б – микроструктура УУКМ высокой плотности

Выбор подложек УУКМ с такой схемой армирования обоснован их востребованностью во многих областях техники благодаря значительно более высокому пределу прочности на межслоевой сдвиг и низкому уровню анизотропии свойств по сравнению с УУКМ со схемой 2D, а также меньшей вероятности

вытягивания углеродного наполнителя вдоль направления Z во время эксплуатации по сравнению 3D-УУКМ.

Основные характеристики подложек 4D-L-УУКМ, определенные с использованием методик, перечисленных в главе 2, представлены в табл. 3.1. Полученные результаты показали, что подложки представляют из себя углерод-углеродный материал с нулевой степенью трехмерной упорядоченности, на что указывают значения степени графитации и межплоскостного расстояния, высокой средней плотностью более $1,90 \text{ г/см}^3$ и низким процентом открытой пористости.

Таблица 3.1

Характеристики подложек 4D-L-УУКМ для нанесения покрытий

Открытая пористость, %	3,10
Средняя плотность, г/см^3	$> 1,90$
Степень графитации, отн. ед.	0,00
Межплоскостное расстояние углерода, нм	0,3443

В качестве образцов для исследования окислительной стойкости также опробованы силицированные 4D-L-УУКМ, получаемые объемной пропиткой расплавом кремния пористой углерод-углеродной основы со средней плотностью $1,55\text{--}1,60 \text{ г/см}^3$ методом «дождевания».

Для парофазного силицирования и в качестве исходного компонента в шликерной суспензии использовали технический кремний марки Кр00 (ТУ 1711-012-5072130-2013), характеризующийся низким содержанием примесных элементов (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Примесный состав используемого кремния марки Кр00

Элемент	Si	Fe	Al	Ca
Содержание, мас. %	99,51	0,39	0,05	0,03

С целью изготовления шликерной суспензии для нанесения на поверхность углерод-углеродного композита выбраны следующие компоненты. В качестве дисперсионной среды применяли водный раствор высоковязкой полианионной целлюлозы ($[C_6H_7O_2(OH)_2OCH_2COONa]_n$) марки ПАЦ-В (ТУ 2231-033-97457497-2010). Данный полимер нетоксичен и характеризуется высокой растворимостью в воде (около 98 %), высокой степенью замещения (не менее 90) и степенью полимеризации (до 2000), что позволяет получать суспензии высокой вязкости с добавлением малого количества ПАЦ-В. Коксовый остаток от полианионной целлюлозы составляет 25,2 мас. %. Дисперсной фазой шликерной суспензии служили: порошок кремния марки Кр00, порошки графита, пекового кокса и кокса фенолформальдегидной смолы (ФФС) марки СФП-012А2 (ТУ 2257-074-05015227-2002) с подобранным в ходе исследования гранулометрическим составом. Характеристики углеродных материалов, использующихся в исходном шликере для карбидообразования представлены в табл. 3.3.

Выбранные углеродные материалы имеют разную температуру обработки, обладая, вследствие этого, различной степенью упорядоченности кристаллической структуры. Содержание примесей находится в пределах, при которых их влияние не оказывает воздействия на процесс силицирования.

В качестве добавок в шликерную суспензию с целью повышения окислительной стойкости покрытия SiC-Si применяли порошки тугоплавких боридов HfB_2 (ТУ 6-09-03-418-76) и ZrB_2 (ТУ 6-09-03-46-75) с разными размерами частиц и низким содержанием примесей. Характеристики порошков боридов представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.3

Характеристики углеродных материалов, использующихся в шликерной суспензии для образования SiC

Тип углеродного материала	Температура предварительной термообработки, °C	Степень графитации, отн. ед.	Межплоскостное расстояние, нм	Содержание примесей, мас. %		
				Fe	S	остальные
Графит	2900	0,44	0,338	0,01	0,01	< 0,02
Пековый кокс	1600	0,00	0,346	0,05	0,04	< 0,01
Кокс ФФС	900	0,00	0,386	< 0,01	< 0,01	< 0,01

Таблица 3.4

Характеристики тугоплавких боридов, использующихся в шликерной суспензии для повышения окислительной стойкости покрытия

Борид	Температура плавления, °C	Тип кристаллической решетки.	Размер частиц исходных порошков, мкм	Содержание элементов, мас. %		
				Hf/Zr	B	C
HfB ₂	3250	гексагональный	≤ 40	88,0	10,5	< 0,2
ZrB ₂	3040	гексагональный	≤ 40	80,0	19,0	< 0,1

3.2. Получение подложек для нанесения покрытий

Технологическая схема изготовления образцов подложек для нанесения покрытий включала в себя следующие стадии:

1) получение стержней из углеродных нитей марок УКН-5000 или ВМН-4 методом пултрузии по схеме, идентичной той, что описана в главе 1.1.1 настоящей работы. На рис. 3.2(а, б) и 3.3(а, б) представлены снимки получаемых на данной стадии углеродных стержней, сделанные с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопа соответственно;

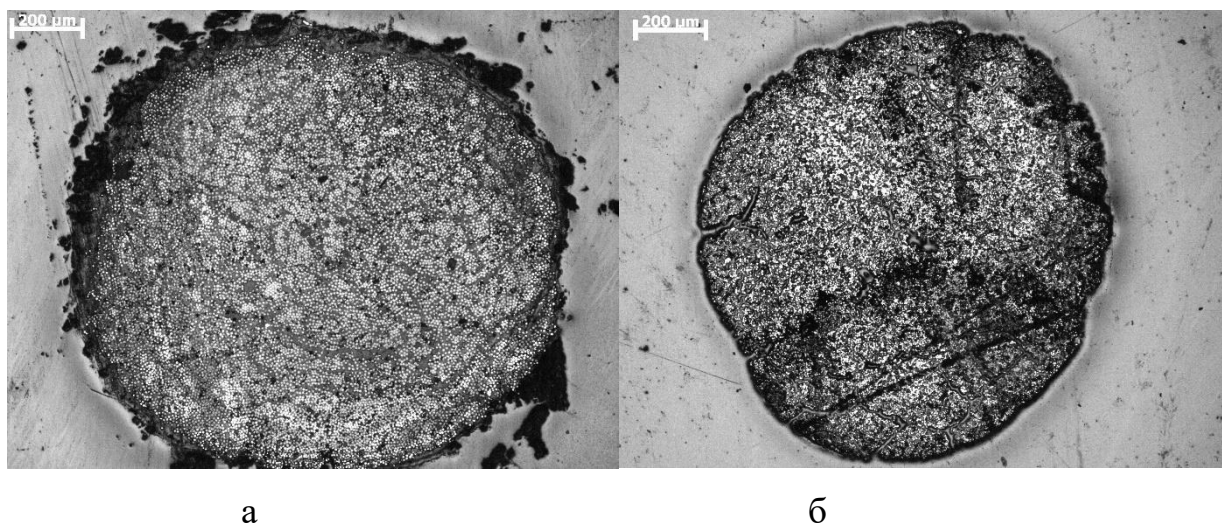


Рис. 3.2. Снимки поперечного сечения углеродных стержней (увеличение $50\times$): а – из УКН-5000 (три сложения), б – из ВМН-4 (три сложения)

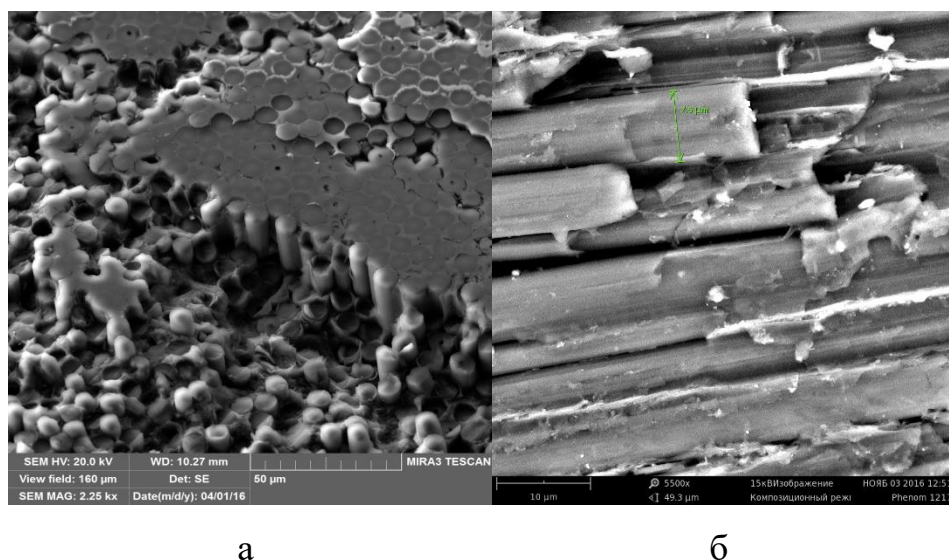


Рис. 3.3. Снимок поверхности излома стержня из углеродных нитей УКН-500: а – в поперечном направлении, б – в продольном направлении

2) изготовление каркасов с 4D-L схемой армирования ручным способом (рис. 3.4);

3) пропитка каркасов расплавом каменноугольного пека, которая проводится с целью заполнения пространства между стержнями и волокнами пеком для последующего формирования углеродной матрицы из пекового кокса. Проникновение среднетемпературного пека при малых давлениях происходит, главным образом, за счет его высокой смачивающей способности, в то время как

для внедрения в каркас высокотемпературного пека, имеющего более высокий коксовый остаток после карбонизации, необходимо прикладывать большое внешнее давление;



Рис. 3.4. Каркас из углеродных стержней со схемой армирования 4D-L в процессе сборки

4) карбонизация каркасов, пропитанных среднетемпературным каменноугольным пеком, в инертной атмосфере, создаваемой из образующейся окиси углерода. Процесс проводили в печи с электрическим нагревом при температурах более 800 °С и атмосферном давлении. В данных условиях в атмосферу выделяется более 55 % массы среднетемпературного пека в форме газообразных продуктов. При этом обеспечивается связность нитей и минимальная пористость в объеме углеродных стержней;

5) изостатическая карбонизация каркасов, пропитанных высокотемпературным каменноугольным пеком, целью которой является образование твердой углеродной матрицы из пекового кокса в пространстве между углеродными стержнями и нитями. Для повышения плотности углерод-углеродных заготовок вплоть до 1,95 г/см³ пропитку и карбонизацию под давлением с последующей высокотемпературной обработкой проводили несколько раз;

6) высокотемпературная обработка карбонизованных каркасов с целью обеспечения высокой плотности и кристалличности углеродной матрицы из пекового кокса (до 2,1 г/см³), а также стабилизации физико-механических и

теплофизических свойств УУКМ. Процесс проводили в электровакуумной печи при температурах до 2200 °С после каждой операции ПКД, что обеспечивало более высокий доступ для проникновения каменноугольного пека при последующих ПКД за счет увеличения диаметра пор;

7) механическая обработка полученных углерод-углеродных заготовок для изготовления образцов нужной формы и размеров для последующего нанесения покрытий или силицирования;

8) с целью получения образцов для сравнительного исследования стойкости к окислению осуществляли пропитку образцов из четырехмерно-армированного УУКМ плотностью до 1,6 г/см³ расплавом кремния методом жидкофазного «дождевания» в электровакуумной печи, заключающимся в орошении поверхности углеродного материала расплавом кремния через пористое дно тигля, установленного над образцами;

9) механическая обработка образцов силицированного УУКМ, необходимая для снятия наплывов кремния и придания образцам нужных размеров и формы.

3.3. Нанесение покрытия SiC-Si на УУКМ парофазным методом

Парофазное силицирование 4D-L-УУКМ с целью образования на его поверхности плотного слоя SiC-Si осуществляли по методике, которая состояла в обработке парами кремния поверхности углерод-углеродного композита (рис. 3.5).

Для этого образцы, расположенные на диске-сепараторе, помещали в реактор, представляющий собой тигель из силицированного графита высокой плотности, на дно которого предварительно ставили силицированные тигли из мелкозернистого графита с кремнием внутри, раздробленным до размеров менее 10 мм. Реактор сверху накрывали крышкой с отверстием, что обеспечивало высокую концентрацию кремния в паровой фазе и максимальную степень взаимодействия парообразного Si с подложкой. С целью определения оптимального температурно-временного режима для образования плотного бездефектного слоя SiC процесс осуществляли при температурах от 1750 до 1950 °С и времени выдержки от 2 до 40 мин.

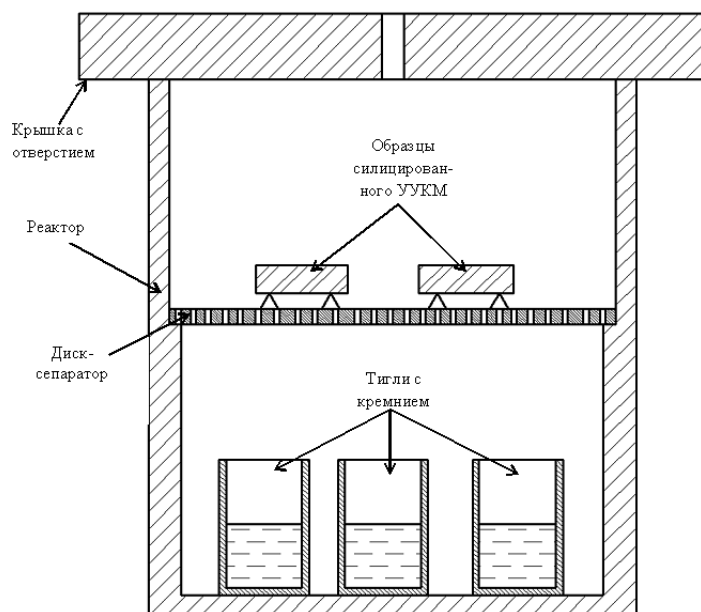


Рис. 3.5. Схематическое изображение оснастки для парофазного силицирования УУКМ

3.4. Нанесение покрытий SiC-Si и $\text{Me}(\text{Zr, Hf})\text{B}_2\text{-SiC-Si}$ шликерно-обжиговым методом

В первую очередь отработано нанесение на четырехмерно-армированный углерод-углеродный композит покрытия SiC-Si . Для этого на первом этапе получали шликерную суспензию необходимой вязкости, регулируемой содержанием связующего в водном растворе и количеством дисперсной фазы ($\text{Si} + \text{C}$). В качестве связующего в шликерной суспензии, как указано выше, выбрали водный раствор высоковязкой полианионной целлюлозы марки ПАЦ-В, полученный перемешиванием частиц ПАЦ-В в воде механической лабораторной мешалкой в течение времени ≥ 50 мин при температуре 40°C для полного растворения частиц полимера, в который добавляли порошковую шихту (дисперсная фаза) при различном массовом соотношении компонентов, состоявшую из кремния Kr00 и углеродного наполнителя разного типа (графит, пековый кокс и кокс фенолформальдегидной смолы) с размерами частиц, варьирующимися от 0 до 30 мкм. Дробление и рассев порошков дисперсной фазы производили на вибромельнице Fritsch Pulverisette и вибрационном грохоте Fritsch

Analysette 3 соответственно. Диаграммы распределения частиц углеродного наполнителя, используемого в исследовании, по размерам, которые получены на лазерном дифрактометре, представлены на рис. 3.6.

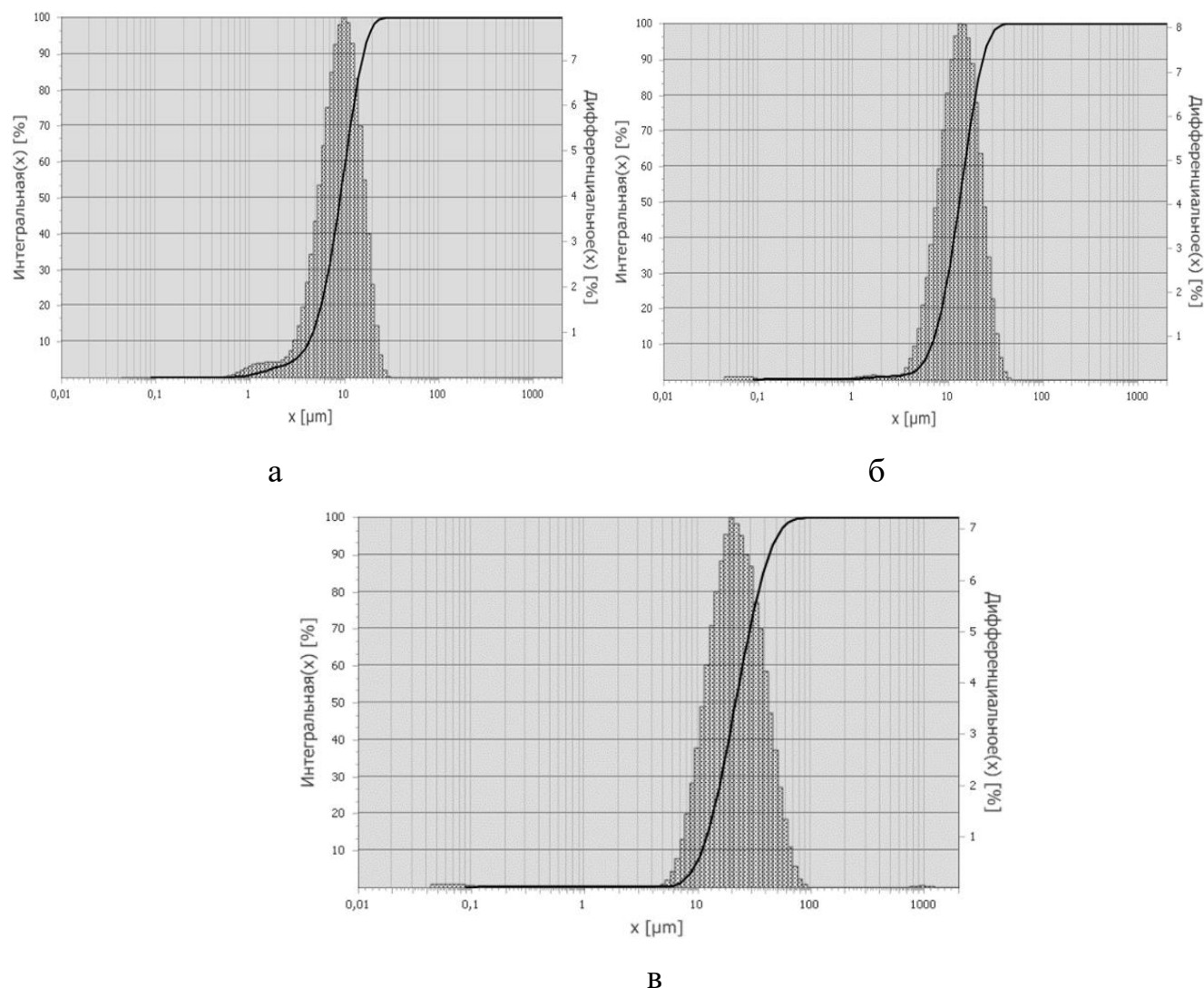


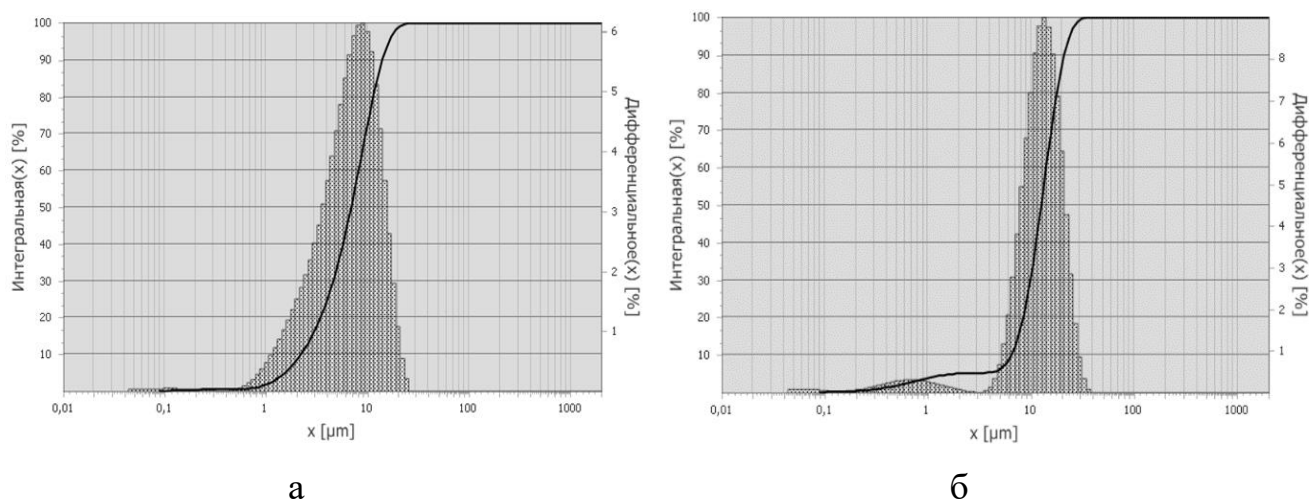
Рис. 3.6. Диаграммы распределения частиц углеродного наполнителя по размерам: а – преобладающий размер < 10 мкм, б – преобладающий размер 10–20 мкм, преобладающий размер 20–30 мкм

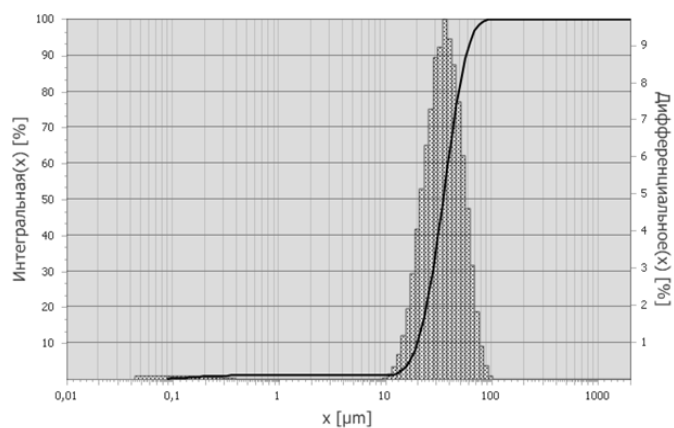
Шликерную суспензию перемешивали с помощью лабораторной механической стеклянной мешалки в течение ≥ 20 мин, затем кистью наносили несколько слоев шликера (от 1 до 5) на образцы подложки. После каждого нанесения осуществляли сушку в сушильном шкафу при температуре ≤ 80 °С в течение 20 мин во избежание растрескивания шликерного слоя. Далее в

электровакуумной печи проводили термообработку образцов со шликерным покрытием при температурах от 1750 до 1950 °С с шагом 50 °С и временах выдержки 5, 15 и 25 мин.

Принципиальное отличие данного покрытия от того, которое разработано для двухмерно-армированного C/C-SiC авторами работы [97], состояло в том, что они применяли порошок карбида кремния, связывающийся за счет использования паровой фазы Si и свободного углерода по технологии, аналогичной получению самосвязанного SiC. В нашем же случае в покрытии, разрабатываемом для четырехмерно-армированного C/C-SiC, для получения карбида кремния применен прямой синтез из элементов, как и при изготовлении силицированного графита.

С целью исследования влияния добавок тугоплавких боридов на окислительную стойкость покрытия SiC-Si, полученного шликерно-обжиговым методом, в шликерную суспензию добавляли порошки боридов циркония и гафния, содержание которых в дисперсной фазе изменялось от 20 до 80 мас. % с шагом 20 мас. %. Диаграммы распределения частиц по размерам порошков боридов, используемых в исследовании, показаны на рис. 3.7.





В

Рис. 3.7. Диаграммы распределения частиц боридов по размерам: а – преобладающий размер < 10 мкм, б – преобладающий размер 10–20 мкм, преобладающий размер > 20 мкм; x – размер частиц

Размол, рассев порошков ZrB_2 и HfB_2 , а также их смешивание в шликере осуществляли по аналогичной методике, как и для покрытия SiC-Si.

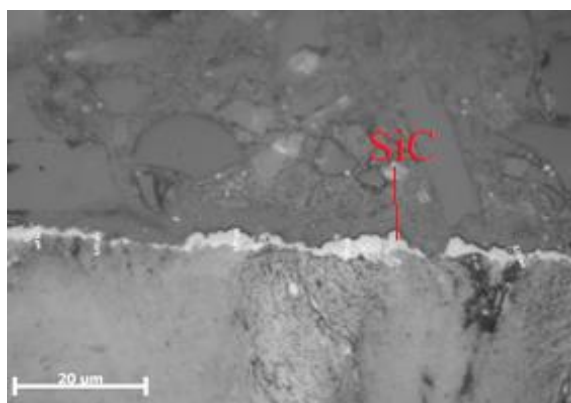
4. Обсуждение полученных результатов.

В данной главе представлены результаты экспериментов по получению покрытий на углеродном материале SiC-Si силицированием из паровой фазы, SiC-Si и MeB₂-SiC-Si по шликерно-обжиговой технологии, и, кроме того, результаты определения окислительной стойкости и сравнение данного показателя для покрытий, полученных различными методами. Также предлагается объяснение тех явлений, которые происходят при формировании перечисленных покрытий на УУКМ.

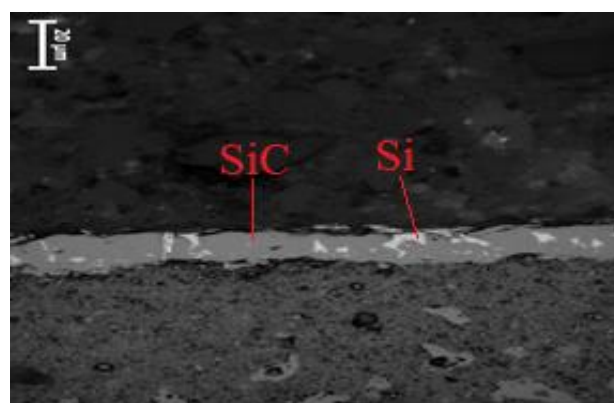
4.1. Исследование процесса получения покрытия SiC-Si на 4D-L-УУКМ парофазным силицированием

На первом этапе научно-квалификационной работы проведено исследование основных закономерностей процесса поверхностного силицирования осаждением кремния из паровой фазы с целью получения бездефектного карбидокремниевого покрытия на углерод-углеродном композите, способного повысить окислительную стойкость УУКМ в кислородсодержащей среде при температурах выше 1400 °С.

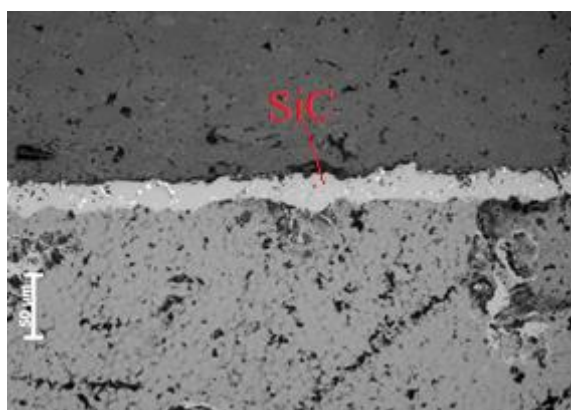
Типичные снимки, сделанные с помощью оптического инвертированного микроскопа, микроструктуры покрытий, которые получены при разных температурно-временных режимах, представлены на рис. 4.1(а-г). С помощью металлографического и рентгенофазового анализа (рис. 4.2) выявлено, что покрытия состоят из кубического SiC (на снимках – серого цвета) и остаточного кремния (на снимках – белого цвета), содержание которого уменьшается в среднем от 8 до 3 об. % при повышении температуры и времени выдержки от 1700 °С, 3 мин до 1850 °С, 20 мин. Показано, что температуры > 1850 °С и времена выдержки > 20 мин значительного влияния на фазовый состав покрытия не оказывают.



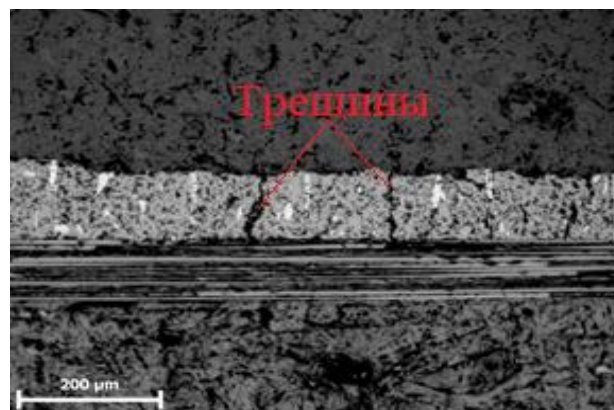
а



б



в



г

Рис. 4.1. Снимки микроструктуры покрытий SiC, полученных при разном температурно-временном режиме: а – 1700 °С, 5 мин; б – 1800 °С, 25 мин; в – 1850 °С, 25 мин; г – 1950 °С, 20 мин; увеличение: а – 100^x, б – 200^x, в – 500^x, г – 100^x

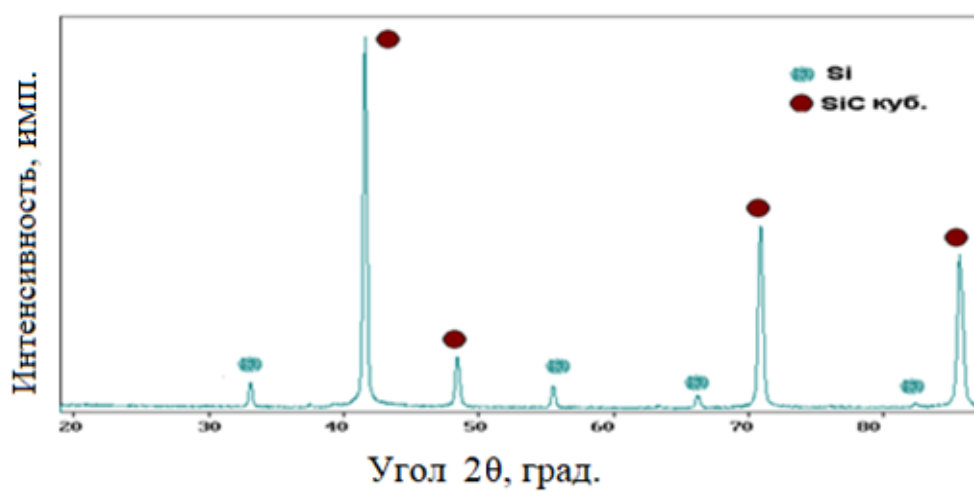


Рис. 4.2. Рентгенограмма поверхности образца УУКМ с покрытием, полученным при температуре 1850 °С и времени выдержки 20 мин

После нанесения покрытия парофазным методом при разных температурах и временах выдержки построены кинетические кривые роста слоя SiC, которые показали: с повышением температуры происходит увеличение толщины карбидного слоя (рис. 4.3(а, б)), особенно заметное, начиная с температуры 1900 °С, что обусловлено, по-видимому, как увеличением интенсивности протекания процесса взаимодействия кремния с поверхностью углеродного материала, так и возрастанием скорости испарения Si (с $4 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) при 1700 °С до $13,6 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) при 1950 °С).

Кинетические кривые роста слоя карбида кремния при разных температурах осаждения Si из пара характеризуются наличием двух участков в отличие от тех же зависимостей, полученных при жидкофазном силицировании графита. Первый из них (3–20 мин) представляет собой квадратичную параболу, а второй (> 20 мин) описывается экспоненциальной функцией с высокой величиной достоверности аппроксимации ($\geq 0,99$). При температурах 1900 и 1950 °С (рис. 4.3б) интенсивный рост карбидокремниевого слоя начинается уже при малых временах выдержки.

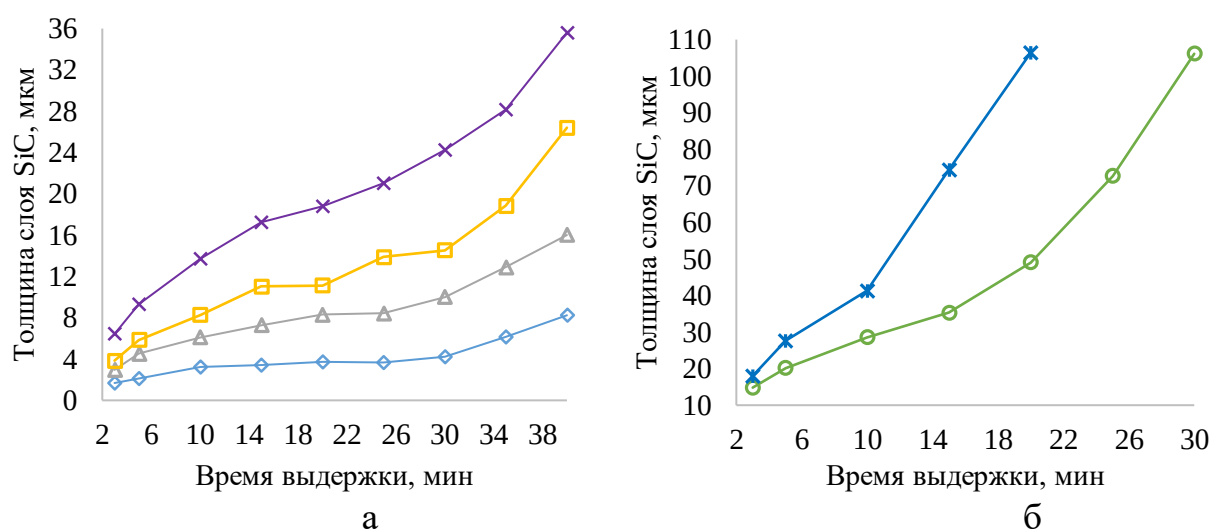


Рис. 4.3. Зависимость толщины слоя карбида кремния от времени выдержки при разных температурах поверхностного силицирования: а: $\diamond$ – 1700 °С, $\triangle$ – 1750 °С, $\square$ – 1800 °С, $\times$ – 1850 °С; б: $\circ$ – 1900 °С, $\times$ – 1950 °С

На участках с высокой скоростью роста формирование SiC на поверхности УУКМ сопровождается образованием значительного количества дефектов в виде крупных кристаллов карбида (размером порядка 20–40 мкм) (рис. 4.4(а, б)), пор и трещин в покрытии, что также отчетливо видно на рис. 4.1г.

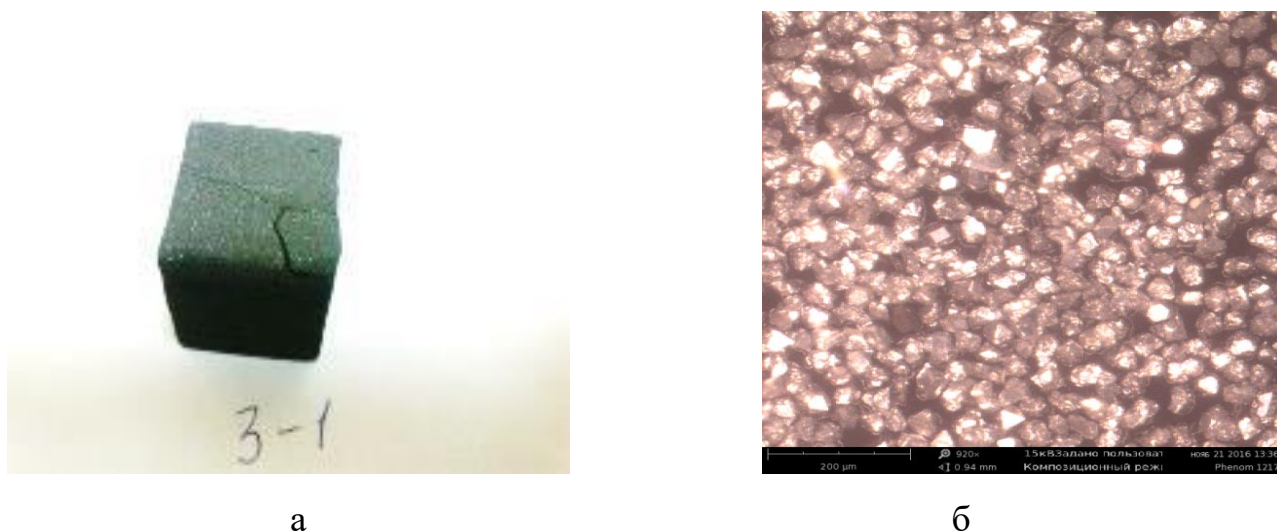


Рис. 4.4. Снимки поверхности покрытия SiC, полученного при 1950 °С:
а – фотография образца с покрытием, б – микроструктура поверхности
покрытия

Причины вышеописанных явлений обусловлены, предположительно, особенностями механизма образования карбида кремния при парофазном силицировании. На первоначальном этапе в момент контакта поверхности углеродного материала с кремнием, осажденным из пара, образуется слой карбида с размерами кристаллов 200–800 нм (рис. 4.5а (на оптическом микроскопе) и 4.5(б, в) (на СЭМ)) путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в образовавшуюся из паровой фазы пленки расплава кремния микрогруппировок углерода, на которых и происходит нуклеация SiC. Дополнительным доказательством выдвинутого предположения являются результаты исследования элементного состава фазы остаточного кремния в покрытии, полученном при малой температуре и времени выдержки (1750 °С, 10 мин), с помощью энергодисперсионного анализа на EDX-приставке СЭМ.

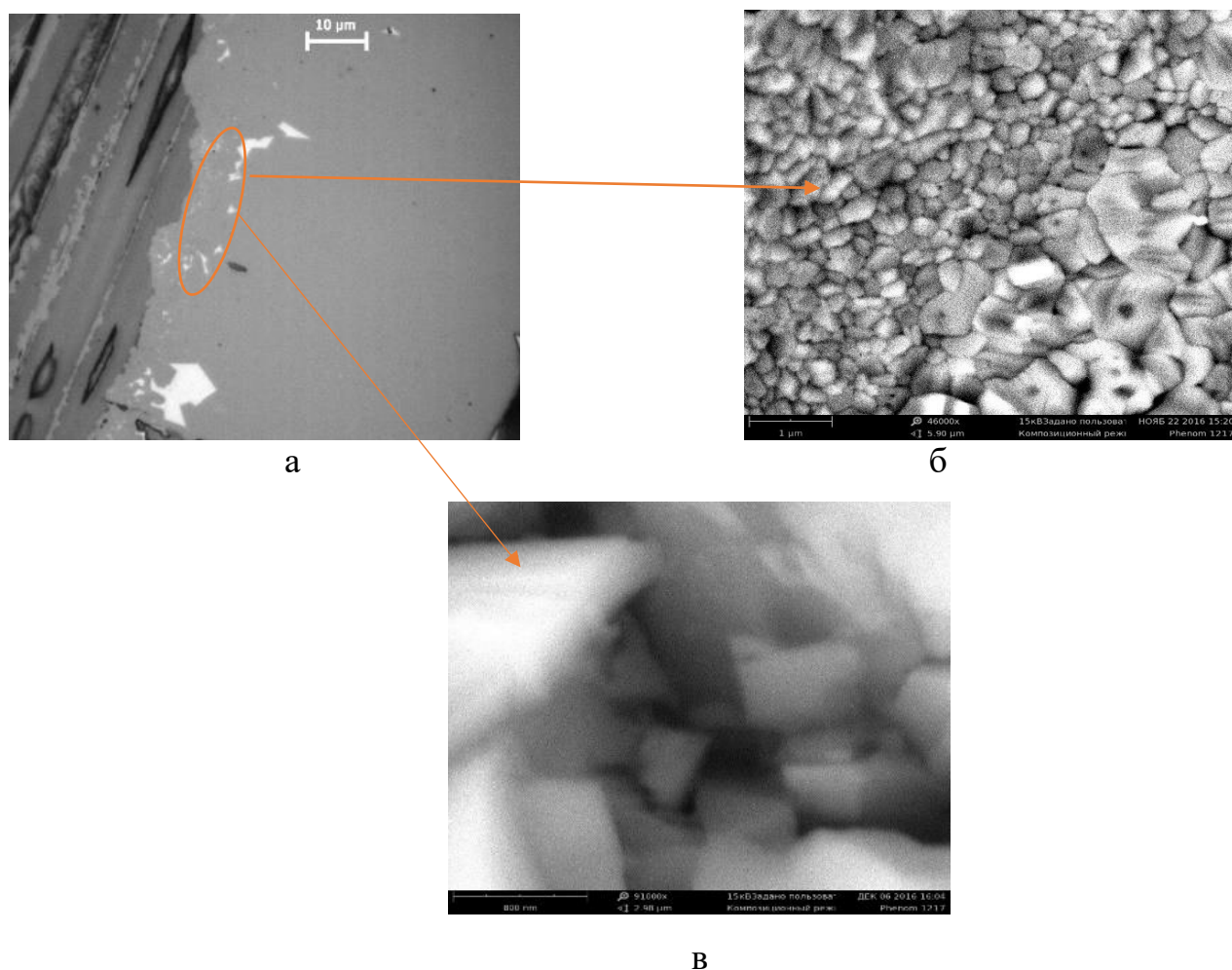


Рис. 4.5. Снимки образца УУКМ с покрытием SiC на границе раздела C/SiC:
а – на оптическом микроскопе, б – на сканирующем электронном
микроскопе при увеличении 46000^x, в – на сканирующем электронном
микроскопе при увеличении 91000^x

Обнаружено, что в расплаве содержится достаточно большое количество углерода – 39,4 ат. %, перешедшего посредством диффузии из подложки (рис. 4.6, табл. 4.1).

Образование и рост более крупных кристаллов карбида (размером порядка 1–15 мкм) в течение непродолжительного времени выдержки (до 20 мин) вызваны, по-видимому, диффузией атомов углерода через слой нано-SiC и кремний между этими кристаллами, что подтверждается наличием на кривых рис. 4.3а первого параболического участка.

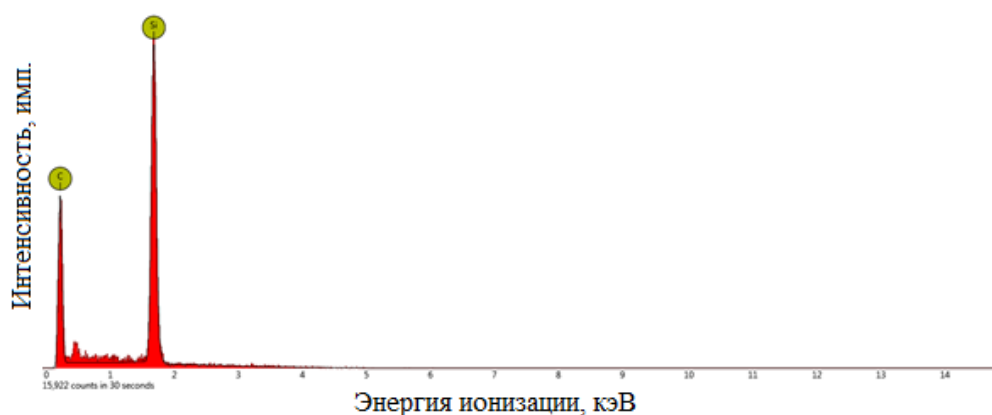


Рис. 4.6. EDX-спектр остаточного кремния в покрытии SiC-Si

Таблица 4.1

Элементный состав остаточного кремния в покрытии SiC-Si

Элемент	Концентрация элемента, ат. %	Ошибка определения, %
Si	60,6	1,7
C	39,4	2,4

Дальнейший экспоненциальный рост монослоя SiC с разрушением карбидокремниевого каркаса, особенно заметный при высоких температурах силицирования, происходит вследствие быстрой кристаллизации SiC как в пленке пересыщенного углеродом расплава Si на микрогруппировках, так и на границе раздела C/Si вследствие продолжающегося взаимодействия углерода и кремния. При этом в пересыщенном расплаве Si образуется карбид нестехиометрического состава, как показал анализ элементного состава с помощью EDX-приставки, результаты которого представлены на рис. 4.7 и в табл. 4.2. Одновременно с этими эффектами происходит рекристаллизация образовавшегося SiC. Значительное тепловыделение, сопутствующее протеканию вышеперечисленных процессов, и столкновение нескольких фронтов кристаллизации приводят, по-видимому, к появлению трещин в покрытии.

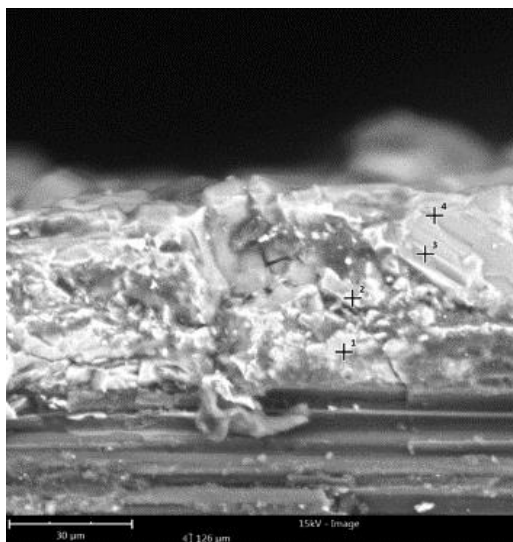


Рис. 4.7. Покрытие SiC, полученное при температуре 1950 °С, времени выдержки 20 мин

Таблица 4.2

Массовые концентрации углерода и кремния в покрытии SiC в точках, отмеченных на рис. 4.7

Элемент	Концентрация в точках, мас. %			
	1	2	3	4
Si	69,7	61,6	57,3	59,9
C	30,3	38,4	42,7	40,1

Рассчитана энергия активации процесса образования карбидной фазы при силицировании углеродного материала осаждением кремния из паровой фазы. Полученное значение составило 85 кДж/моль вместо 77 кДж/моль при жидкофазном силицировании.

На основании представленных результатов исследований закономерностей, выявленных при формировании покрытия SiC на УУКМ парофазным силицированием, сделаны следующие выводы: для получения бездефектного покрытия состава 97 об. % SiC + 3 об. % Si толщиной от 2 до 20 мкм процесс осаждения кремния из паровой фазы необходимо проводить в температурном интервале 1700–1850 °С в течение 3–20 мин, для получения покрытия толщиной от 20 до 40 мкм – в интервале 1900–1950 °С в течение 3–10 мин. Применение более длительных выдержек нецелесообразно вследствие значительного дефектообразования в покрытии. Выбор вышеперечисленных технологических

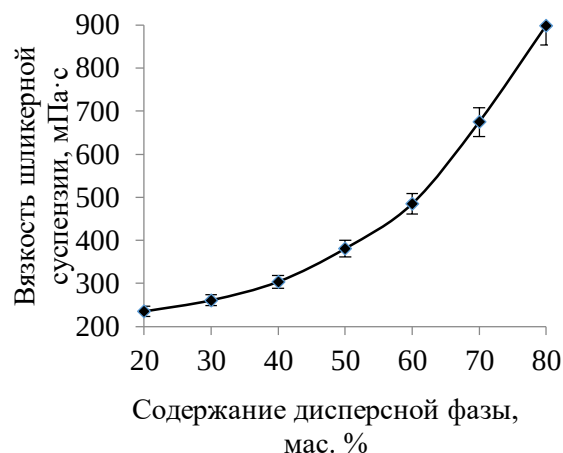
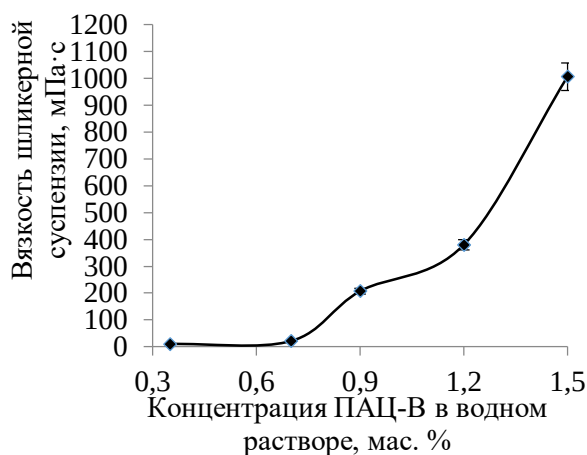
параметров обоснован процессами, происходящими во время формирования карбидной фазы при парофазном силицировании поверхности УУКМ.

4.2. Исследование процесса получения покрытия SiC-Si на 4D-L-УУКМ шликерно-обжиговым методом.

На втором этапе научно-квалификационной работы проведено исследование закономерностей при формировании покрытия SiC-Si на УУКМ шликерно-обжиговым методом с целью определения основных параметров, влияющих на толщину, фазовый состав данного покрытия и, соответственно, его работоспособность в среде диссоциированного воздуха. Использование шликерно-обжиговой технологии обосновано возможностью получения с его помощью покрытий на крупногабаритных изделиях, в отличие от метода парофазного силицирования, в том числе с применением различных добавок, вводимых в исходную шликерную суспензию.

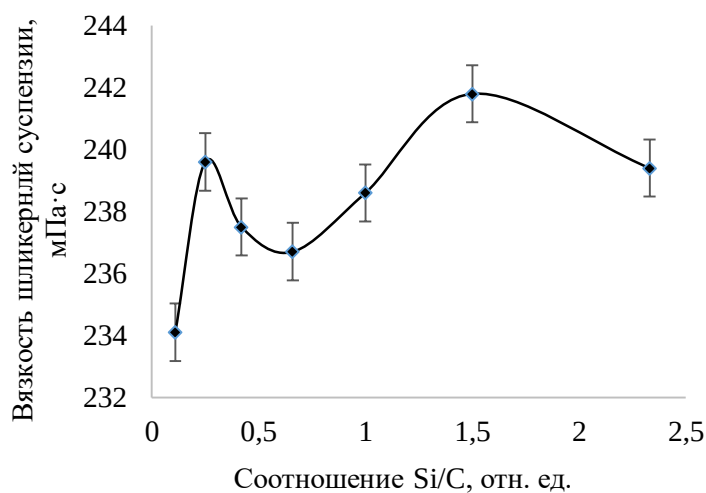
Одним из важных аспектов получения покрытия шликерно-обжиговым методом является приготовление шликерной суспензии оптимальной вязкости для ее равномерного распределения по поверхности подложки кистью или распылителем. На рис. 4.8 представлены графики зависимости динамической вязкости шликерной суспензии от концентрации ПАЦ-В в водном растворе (рис. 4.8а), содержания дисперсной фазы (Si+C) в шликерной суспензии (рис. 4.8б) и массового соотношения компонентов дисперсной фазы Si:C (рис. 4.8в).

Полученные зависимости свидетельствуют о значительном влиянии содержания полианионной целлюлозы в водном растворе на вязкость шликерной суспензии: изменение концентрации ПАЦ-В в интервале 0,35–1,5 мас. % повышает вязкость шликера от 10 до 1006,7 мПа·с. Необходимо при этом отметить, что, начиная с концентрации 0,9 мас. % увеличение вязкости становится более резким, что свидетельствует, вероятно, о превалировании при данном содержании ПАЦ-В в коллоидной системе реопексационных свойств жидкости, приводящем к резкому повышению динамической вязкости.



а

б



в

Рис. 4.8. Зависимость вязкости шликерной суспензии от: а –концентрации ПАЦ-В в водном растворе, б – содержания дисперсной фазы при 0,9 мас. % ПАЦ-В, в – соотношения компонентов дисперсной фазы при 0,9 мас. % ПАЦ-В

Увеличение содержания дисперсной фазы, в качестве которой конкретно в данном случае выступала смесь порошков кремния и пекового кокса в массовом соотношении 1:1 и размерами частиц менее 20 мкм, также повышает вязкость шликерной суспензии до значений 900 мПа·с при концентрации дисперсной фазы 80 мас. %. По-видимому, добавление в раствор полимера ПАЦ-В тонкодисперсной порошковой смеси приводит к появлению дилатантного эффекта, при котором плотно расположенные частицы перемешиваются в жидкости, заполняющей пространство между ними, а при увеличении количества этих частиц и движении данной системы жидкость не успевает заполнить свободное пространство между

ними, что ведет к возникновению трения между частицами и повышению вязкости шликерной суспензии.

Изменения же соотношения компонентов (Si и пекового кокса) в шликере весомого влияния на динамическую вязкость, значения которой колеблются в интервале 234–242 мПа·с, не оказывает, что дает возможность регулирования массового соотношения Si и C в широком диапазоне для дальнейшего исследования влияния этого соотношения на фазовый состав покрытия SiC-Si. Таким образом, получено несколько составов шликерной суспензии с динамической вязкостью от 10 до практически 1010 мПа·с, которая регулировалась изменением концентрации связующего (ПАЦ-В) в водном растворе и содержания дисперсной фазы в шликерной суспензии.

В табл. 4.3 представлены результаты исследования влияния вязкости шликерной суспензии и количества наносимых кистью слоев на толщину, дефектность и микротвердость покрытия SiC-Si. Эксперименты проводились при температуре обработки в электровакуумной печи 1850 °С, времени выдержки при данной температуре 20 мин, массовое соотношение компонентов дисперсной фазы составляло 3/2.

Исходя из данных табл. 4.3 сделаны следующие выводы: для формирования на поверхности 4D-L-УУКМ бездефектного покрытия SiC-Si толщиной не менее 50 мкм микротвердостью до 18 ГПа необходимо нанесение шликерной суспензии вязкостью около 250 мПа·с, которая достигается при концентрации ПАЦ-В в водном растворе ~ 0,9 мас. % и содержании дисперсной фазы до 30 мас. %. При использовании шликера меньшей вязкости микротвердость покрытий снижается, они формируются тонкими (менее 20 мкм) с наличием дефектов в виде трещин, как показано в табл. 4.3, и образованием капель с высокой концентрацией кремния (рис. 4.9) с сопутствующим неравномерным распределением компонентов в объеме покрытия.

Таблица 4.3

Влияние вязкости и количества наносимых кистью слоев шликерной суспензии на толщину, дефектность и микротвердость разрабатываемого покрытия

Вязкость шликерной суспензии, мПа·с	10,5			256,7			485,0			1010,0		
Количество наносимых слоев, шт	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5
Средняя толщина покрытия, мкм	5,1	12,6	18,9	50,8	100,7	143,6	156,3	231,5	297,8	337,1	511,3	683,9
Микротвердость, ГПа	14,2	16,6	17,0	18,1	15,1	14,5	14,8	14,1	13,6	13,8	12,9	12,8
Количество трещин на единицу длины покрытия, шт/1000 мкм	2	1	1	0	2	2	2	3	3	3	4	6

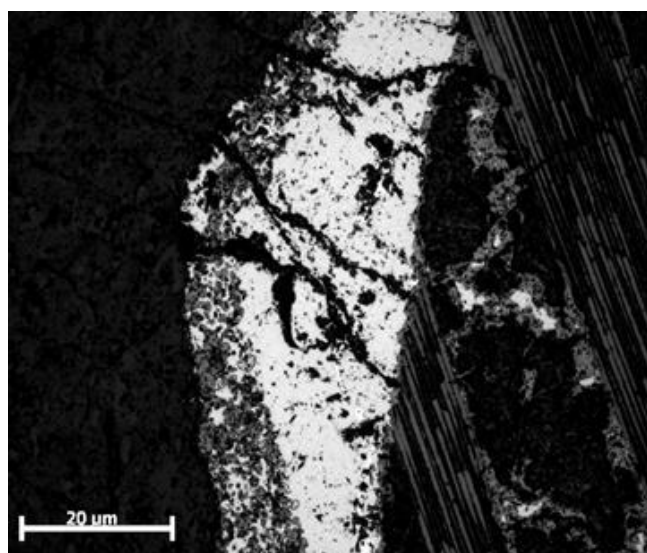


Рис. 4.9. Капля кремния на поверхности УУКМ

Применение шликерной суспензии вязкостью около 480 мПа·с и более затрудняет процесс формирования бездефектного равномерного покрытия с высокой микротвердостью на углеродном материале, что подтверждается результатами исследований по влиянию вязкости шликера на коэффициент

вариации толщины получаемого после термообработки слоя SiC-Si (рис. 4.10). Представленная зависимость указывает на то, что суспензия вязкостью, значительно превышающей 250 мПа·с, способствует образованию слоя на УУКМ неравномерной толщины, отличающейся от среднего значения более, чем на 15 %. При этом дальнейшее увеличение вязкости шликера ведет к повышению как неравномерности слоя SiC-Si по толщине, так и количества образующихся дефектов в виде трещин.

Результаты представленных данных позволяют заключить: для формирования шликерно-обжиговым методом равномерного бездефектного покрытия для 4D-L-УУКМ толщиной около 50 мкм и микротвердостью до 18 ГПа необходимо нанесение одного слоя шликерной суспензии вязкостью ~ 250 мПа·с на углеродный материал, что достигается введением в водный раствор связующего ПАЦ-В в количестве 0,9 мас. % и добавлением в суспензию 30 мас. % дисперсной фазы.

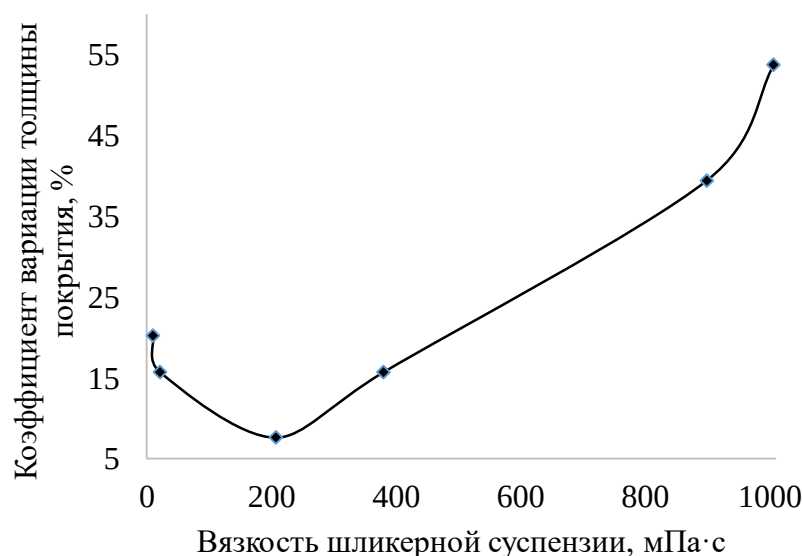


Рис. 4.10. Зависимость коэффициента вариации толщины покрытия от вязкости исходной шликерной суспензии

Кроме толщины, механических свойств, равномерности и дефектности покрытия определяющее влияние на его работоспособность в воздушной среде при высоких температурах оказывает прежде всего фазовый состав. В данной работе стремились получить карбидокремниевое покрытие с максимальным содержанием

SiC, обладающим более высокой жаростойкостью по сравнению с углеродом, кремнием и другими карбидами. Тем не менее, небольшое содержание Si также должно присутствовать для быстрого образования на поверхности покрытия пленки диоксида кремния, обеспечивающего защиту материала от проникновения кислорода.

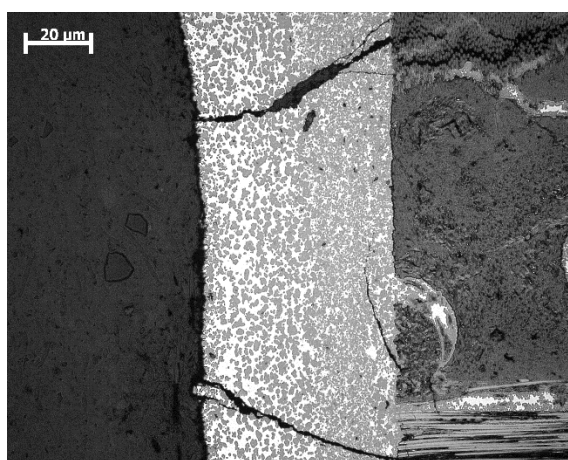
Определено, что одним из наиболее значимых факторов, влияющих на фазовый состав покрытия, является соотношение компонентов дисперсной фазы в шликерной суспензии. Экспериментальные данные по влиянию отношения Si:C на содержание основных фаз в разрабатываемом слое SiC-Si на УУКМ показаны в табл. 4.4. Выявлено, что повышенное содержание углеродного наполнителя в виде пекового кокса (70–80 мас. %) в шликере приводит к разрушению покрытия в процессе его формирования при термообработке в электровакуумной печи, причиной чему является, по-видимому, недостаток кремния для синтеза SiC. Достаточной концентрацией Si в суспензии для формирования карбидной фазы, как показано в табл. 4.4, является 40 мас. %, однако, в результате термообработки получившееся покрытие обладает повышенным содержанием непрореагировавшего кремния в количестве 54,1 об. % и наличием трещин вследствие этого, как показано на рис. 4.11а.

Таблица 4.4

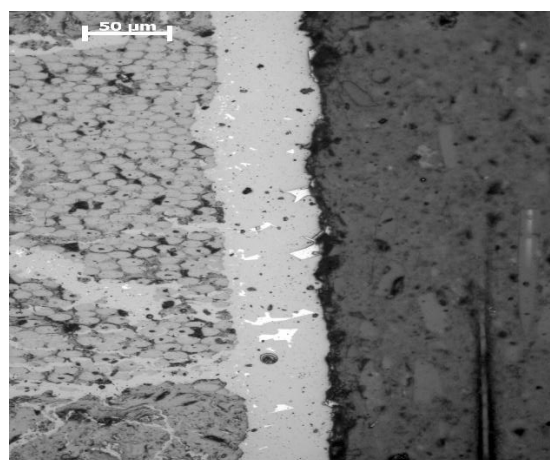
Влияние массового соотношения компонентов дисперсной фазы в шликерной суспензии на содержание основных фаз в покрытии

Массовое соотношение компонентов дисперсной фазы в шликерной суспензии Si:C		1/4	3/7	2/3	1/1	3/2	7/3	4/1
Содержание основных фаз в покрытии, об. %	SiC	<i>Разрушение покрытия</i>	<i>Разрушение покрытия</i>	45,9	71,3	93,2	82,1	34,2
	Si			54,1	28,7	6,8	17,9	65,8
	C			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

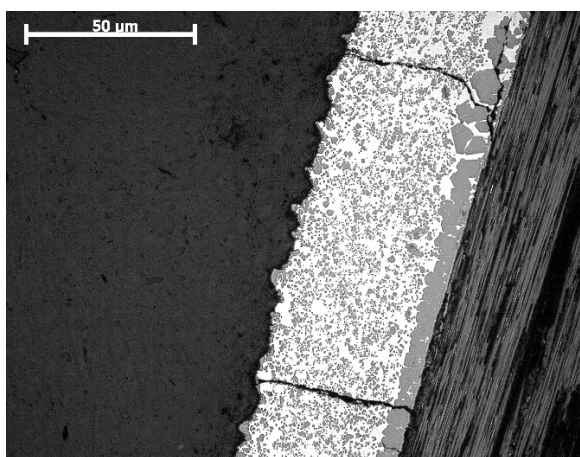
С точки зрения фазового состава наиболее подходящим вариантом массового соотношения Si:C является $3/2$, при котором содержание карбида кремния является максимальным и составляет 93,2 об. %, а покрытие сохраняет свою целостность (рис. 4.11б). Увеличение концентрации порошка кремния в дисперсной фазе более 60 мас. % приводит к снижению содержания SiC. Покрытия с таким составом дисперсной фазы имеют избыточную концентрацию кремния (рис. 4.11в), что, ввиду уменьшения объема Si при нагревании, приводит к образованию трещин в слое SiC-Si.



а



б



в

Рис. 4.11. Снимки микроструктуры покрытия, полученного при разных массовых соотношениях Si:C в дисперсной фазе: а – $2/3$, б – $3/2$, в – $4/1$

Как показано в обзоре литературы, на фазовый состав любого углерод-карбидокремниевое материала влияет тип углеродного наполнителя, который в зависимости от своей надкристаллитной структуры обладает различной реакционной способностью по отношению к кремнию [122]. В данной работе проведено исследование влияния различных углеродных материалов на фазовый состав формируемого покрытия для УУКМ: графитового наполнителя с высокой степенью трехмерного упорядочения, пекового кокса с нулевой степенью графитации и кокса фенолформальдегидной смолы (ФФС) с неупорядоченной сферолито-ленточной структурой, как и у стеклоуглерода. Основным критерием выбора того или иного типа углерода было образование в покрытии максимального количества карбидной фазы. Результаты проведенных экспериментов представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Влияние типа углеродного наполнителя в дисперсной фазе шликерной суспензии на содержание основных фаз в покрытии

Тип углеродного наполнителя в дисперсной фазе шликерной суспензии		Графит	Пековый кокс	Кокс фенолформальдегидной смолы
Содержание основных фаз в покрытии, об. %	SiC	91,2	93,8	95,6
	Si	8,8	6,2	4,4
	C	0,0	0,0	0,0

Показано, что при одних и тех же температурно-временных условиях формирования покрытия применение кокса фенолформальдегидной смолы способствует образованию наибольшего количества SiC, равного 95,6 об. %. При использовании углеродного наполнителя с температурой обработки 2900 °C и наличием высокой доли упорядоченной графитовой структуры содержание карбида кремния получилось наименьшим и составило 91,2 об. %. Для выяснения причин разной реакционной способности выбранных углеродных наполнителей с

помощью EDX-приставки сканирующего электронного микроскопа проведены исследования элементного состава расплава кремния в покрытии, полученном при одинаковых температурно-временных условиях (1750 °C, 5 мин), при которых содержание остаточного Si в слое SiC-Si еще достаточно велико. Таким методом исследована степень науглероживания расплава Si за одно и то же время проведения процесса, оказывающая значительное влияние на скорость реакции синтеза карбида кремния. Усредненные по 25 точкам данные представлены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Элементный состав расплава кремния при одних и тех же температурно-временных условиях формирования покрытия

Элемент	Концентрация элемента при использовании разных типов углеродного наполнителя, мас. %		
	Графит	Пековый кокс	Кокс ФФС
C	31,6	35,0	38,1
Si	68,4	65,0	61,9

Полученные значения концентраций выявили более высокую скорость науглероживания расплава кремния при использовании кокса ФФС в качестве углеродного наполнителя в шликере. Вероятно, в таком случае пересыщение Si углеродом происходит также быстрее, что приводит, в конечном итоге, к образованию большего количества карбидной фазы за один и тот же промежуток времени при одинаковой температуре. Предположительно, повышенная науглероживаемость расплава Si в данном случае связана с большим содержанием дефектов и напряженных C-C связей в надкристаллитной структуре неупорядоченного углерода, приводящими к более интенсивному переходу атомов C в расплав кремния.

При исследовании влияния гранулометрического состава компонентов дисперсной фазы на содержание фаз в покрытии выяснено следующее: наиболее подходящим размером частиц кремния для добавления в шликерную суспензию

является интервал 0–20 мкм с преобладающим размером более 10 мкм, при котором карбид кремния в слое SiC-Si имеет наибольшее содержание, тогда как более высокий размер частиц, хотя и незначительно, но все же способствует пониженному содержанию карбидной фазы за счет, возможно, более длительного расплавления частиц Si. Применение порошка кремния с преобладающим размером частиц менее 10 мкм также нецелесообразно ввиду активного окисления до SiO₂ на воздухе при комнатной температуре верхних слоев кремниевой шихты, используемой для дисперсной фазы в шликере.

Для использования в качестве углеродного наполнителя наиболее подходящим оказался порошок кокса ФФС с преобладающим размером частиц менее 10 мкм, так как его использование обеспечивает наиболее высокое содержание карбида (94,8 об. %) в покрытии (табл. 4.7) из-за повышения удельной поверхности частиц.

Таблица 4.7

Влияние гранулометрического состава углеродного наполнителя на содержание основных фаз в покрытии

Гранулометрический состав углеродного наполнителя, мкм		0–10	0–20	0–30	0–40
Содержание основных фаз в покрытии, об. %	SiC	95,1	89,2	73,8	51,2
	Si	4,9	10,8	21,4	36,9
	C	0,0	0,0	4,8	11,9

Применение порошков дисперсностью более 20 мкм приводит к появлению в покрытии остаточного непрореагировавшего при данных температурно-временных условиях углерода, как показано в табл. 4.7 и рис. 4.12, что, очевидно, негативно скажется на жаростойкости разрабатываемого покрытия.

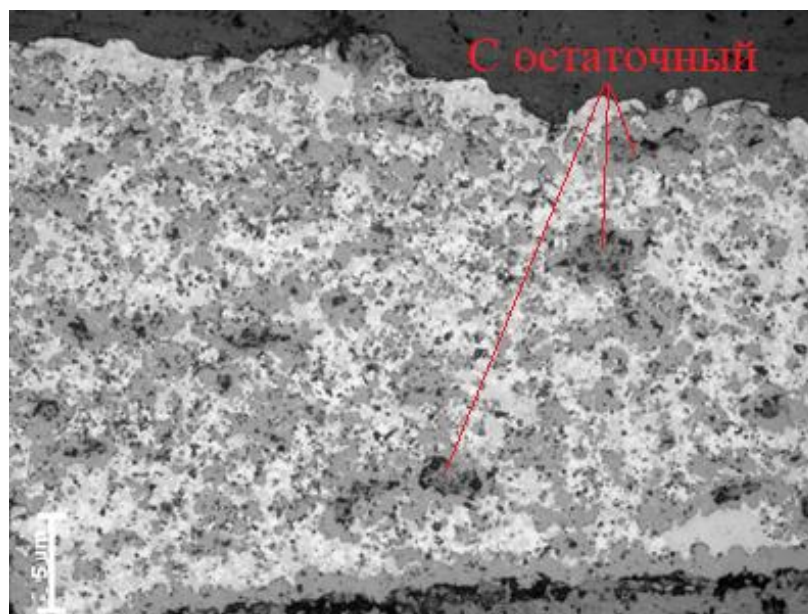


Рис. 4.12. Снимки микроструктуры покрытия с появившимися непрореагировавшими частицами углерода размером 3–4 мкм при использовании порошка с преобладающим размером 30–40 мкм

Исследование влияния температурно-временного режима термообработки образцов в электровакуумной печи на фазовый состав покрытия, результаты которого представлены в табл. 4.8, показало, что увеличение температуры и времени выдержки значительно влияет на содержание в слое SiC-Si карбида кремния: количество SiC при повышении температуры от 1750 до 1950 °С при одинаковом времени выдержки возрастает примерно на 10 об. %.

Изучение микроструктуры покрытий (рис. 4.13(а–в)), полученных при разных режимах, позволило дать обоснование выбора оптимальных температурно-временных интервалов обработки образцов в электровакуумной печи.

Для того, чтобы на поверхности 4D-L-УУКМ сформировать бездефектное покрытие с максимальным содержанием карбида кремния (до 95 об. %) целесообразно проводить термообработку при 1850 °С с выдержкой в течение времени не более 15 мин или при более высоких температурах до 1950 °С с выдержкой до 5 мин.

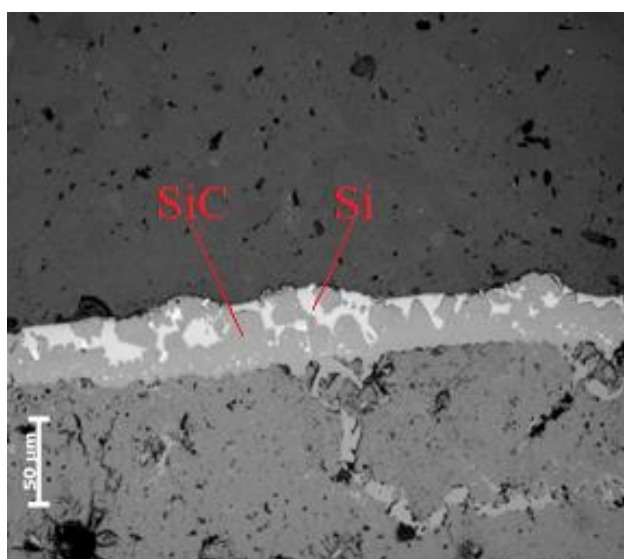
Более низкие температуры термообработки не позволяют получить слой SiC-Si с максимальным содержанием SiC (рис. 4.13а), количество которого в таком

случае менее 90 об. % (табл. 4.8), а более длительные выдержки способствуют появлению в покрытиях в процессе их формирования дефектов в виде пор и трещин, как и при парофазном силицировании УУКМ, что обусловлено рекристаллизацией карбида кремния и, вследствие этого, разрушением каркаса SiC из-за сильного локального разогрева, сопутствующего данному процессу.

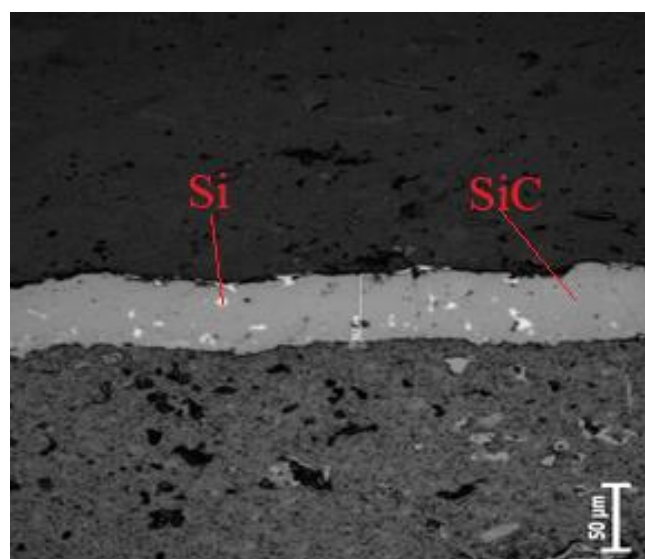
Таблица 4.8

Влияние температуры термообработки и времени выдержки образцов в электровакуумной печи на содержание основных фаз в покрытии

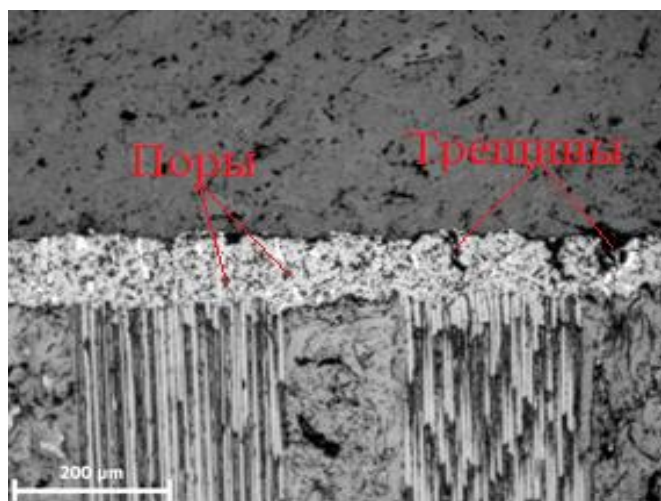
Температура термообработки, °C		1750			1850			1950		
Время выдержки, мин		5	15	25	5	15	25	5	15	25
Содержание основных фаз в покрытии, об. %	SiC	78,8	82,7	86,3	89,9	95,0	95,0	94,1	95,9	98,1
	Si	21,2	17,3	13,7	10,1	5,0	5,0	9,9	6,1	4,9
	C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0



а



б



в

Рис. 4.13. Снимки микроструктуры покрытий SiC-Si, полученных при разном температурно-временном режиме: а – 1750 °С, 15 мин;
б – 1850 °С, 15 мин; в – 1950 °С, 15 мин

В результате исследований, направленных на разработку покрытия SiC-Si для четырехмерно-армированного углерод-углеродного композита шликерно-обжиговым методом, сделаны следующие выводы: с целью получения бездефектного покрытия толщиной порядка 50 мкм, микротвердостью до 18 ГПа и максимальным содержанием карбидной фазы около 95 об. % необходимо изготовление шликерной суспензии вязкостью ~ 250 мПа·с, которая достигается при концентрации связующего из полианионной целлюлозы 0,9 мас. % и содержании дисперсной фазы в шликере около 30 мас. %. Количество наносимых слоев суспензии при этом должно быть не более 1. Оптимальным массовым соотношением компонентов дисперсной фазы является 3/2 (60 мас. % Si + 40 мас. % C), где в качестве углеродного наполнителя более предпочтителен углерод с неупорядоченной структурой с преобладающим размером частиц менее 10 мкм. Термообработку в электровакуумной печи для синтеза карбида кремния необходимо проводить при 1850 °С с выдержкой не более 15 мин или при более высоких температурах до 1950 °С с выдержкой ≤ 5 мин.

На толщину и целостность формируемого покрытия определяющее влияние оказывают вязкость шликерной суспензии и количество наносимых кистью слоев. На фазовый состав покрытия влияют соотношение компонентов дисперсной фазы

шликерной суспензии, тип и гранулометрический состав углеродного наполнителя, а также температурно-временные условия синтеза карбида кремния.

4.3. Исследование влияния добавок тугоплавких боридов на характеристики покрытия, полученного шликерно-обжиговым методом.

Как уже было сказано ранее, перспективным вариантом повышения жаростойкости покрытия из карбида кремния является применение добавок из тугоплавких соединений, образующих на поверхности материала во время эксплуатации в воздушной атмосфере оксидные пленки с низкой каталитичностью. В настоящей работе в качестве таких добавок использовали бориды циркония и гафния. В данной главе приведены результаты исследования по влиянию содержания и гранулометрического состава добавок ZrB_2 и HfB_2 на изменение вязкости шликерной суспензии, а также фазовый состав, микротвердость и целостность покрытия $Me(Zr, Hf)B_2-SiC-Si$, с целью подбора оптимальной концентрации боридов в исходном шликере для получения бездефектного слоя с повышенной окислительной стойкостью.

В предыдущей главе определено, что вязкость шликерной суспензии оказывает значительное влияние на дефектность, механические свойства, толщину и равномерность распределения покрытия на поверхности углеродного материала. При этом выбрано значение вязкости, необходимое для обеспечения оптимума перечисленных параметров, которое составило порядка 200 мПа·с при 0,9 мас. % ПАЦ-В и содержании дисперсной фазы (60 мас. % кремния и 40 мас. % пекового кокса) до 30 мас. %. Выявлено, что введение в шликер порошков тяжелых боридов в количестве даже до 10 мас. % заметно увеличивает вязкость суспензии до значений, превышающих выбранное, что, в свою очередь, значительно затрудняет формирование покрытия на УУКМ равномерной толщины. Таким образом, в качестве исходной была взята шликерная суспензия, наносимая на углеродный материал в один слой, с содержанием дисперсной фазы 30 мас. % (60 мас. % Si +

40 мас. % С), в которой концентрация порошков ZrB_2 и HfB_2 с размерами частиц менее 10 мкм варьировалась от 20 до 80 мас. %.

В табл. 4.9 показаны результаты исследований по определению влияния концентрации боридов в дисперсной фазе на вязкость шликерной суспензии, а также толщину, фазовый состав, дефектность и микротвердость формируемого на углеродном материале покрытия.

Таблица 4.9

Влияние концентрации боридов в дисперсной фазе на вязкость шликерной суспензии, толщину, дефектность, микротвердость и фазовый состав покрытия

Концентрация боридов в дисперсной фазе, мас. %		ZrB_2				HfB_2			
		20	40	60	80	20	40	60	80
Вязкость шликерной суспензии, мПа·с		271	278	293	325	276	284	294	337
Толщина покрытия, мкм		75,8	86,3	69,7	83,9	89,0	77,9	93,6	81,4
Микротвердость, ГПа		11,2	11,3	9,3	7,9	10,6	9,8	9,4	6,9
Содержание основных фаз в покрытии, об. %	ZrB_2/HfB_2	18,6	35,1	58,2	69,2	15,9	37,7	52,7	74,3
	SiC	73,6	57,6	38,0	28,1	75,8	54,9	44,0	23,8
	Si	7,8	7,3	3,8	2,7	8,3	7,4	3,3	1,9
Количество трещин на единицу длины, шт/1000 мкм		0	2	5	14	0	7	6	18

Представленные данные свидетельствуют о повышении вязкости шликера при увеличении содержания боридов в дисперсной фазе, причем для HfB_2 чуть в большей мере, что связано, по-видимому, повышенной плотностью боридов по сравнению с остальными компонентами дисперсной фазы.

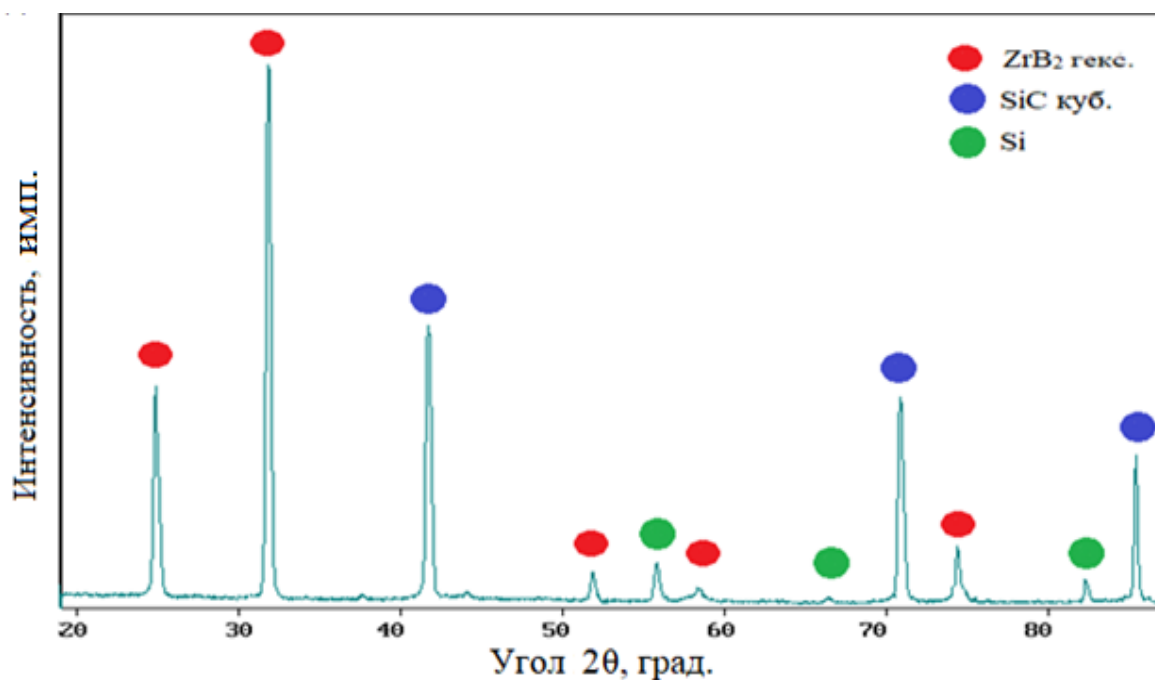
Исходя из ранее полученных результатов исследований по влиянию вязкости шликерной суспензии на равномерность толщины покрытия можно сделать вывод, что введение в состав дисперсной фазы боридов в количестве более 60 мас. % нецелесообразно ввиду выхода значения вязкости шликера за пределы

оптимальных значений. Правильность сделанного вывода подтверждается данными в таблице по количеству дефектов в виде трещин и пор, а также микротвердости покрытия, которые показали, что при содержании боридов более 60 мас. % резко увеличивается дефектность покрытия, а значения микротвердости падают.

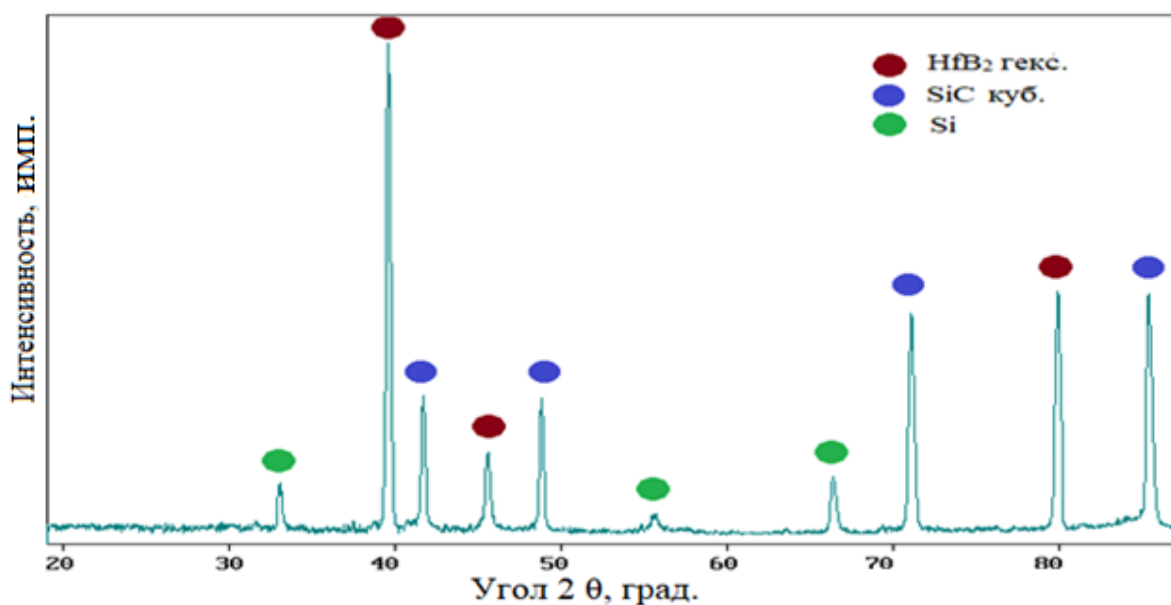
Причины данных наблюдений связаны, вероятно, тем, что при высокой концентрации боридов начинает сказываться значительная разница их температурных коэффициентов линейного расширения с таковыми для подложки и других компонентов дисперсной фазы. Повышение содержания боридов приводит к увеличению средней толщины покрытия, причиной чего является возрастание вязкости шликерной суспензии, влияние которой определено в предыдущей главе настоящей работы.

Показано, в том числе с помощью рентгенофазового анализа (рис. 4.14(а, б)), что сформированное покрытие после термической обработки состоит из боридов (ZrB_2 или HfB_2 соответственно), карбида кремния и остаточного непрореагировавшего кремния, концентрации которых меняются в зависимости от соотношения компонентов в дисперсной фазе шликерной суспензии. При этом концентрация боридов в покрытии после термообработки несколько ниже по сравнению с их исходной концентрацией в дисперсной фазе шликера, что объясняется частичным проникновением компонентов при плавлении кремния в имеющуюся небольшую пористость подложки из 4D-L-УУКМ. Других фаз, свидетельствующих о взаимодействии боридов с остальными компонентами шликерной суспензии, не обнаружено.

В дальнейшем для снижения влияния ТКЛР боридов на дефектность и микротвердость покрытия опробовано применение в качестве промежуточного подслоя SiC-Si. Для этого перед нанесением шликерной суспензии с боридами на поверхности образцов углерод-углеродного композита формировались слои карбида кремния различной толщины, варьировавшейся от 3 до 80 мкм.



а



б

Рис. 4.14. Рентгенограммы образцов с покрытиями, полученными при температуре обработки 1850 °С, времени выдержки 20 мин: а – покрытие ZrB_2 -SiC-Si, б – покрытие HfB_2 -SiC-Si

Выявлено, что при содержании боридов в шликерной суспензии более 60 мас. % предварительное нанесение карбидного слоя положительного эффекта не оказывает: при малых толщинах (3–10 мкм) уровень значений микротвердости не изменяется, а при больших увеличивается количество трещин и пор вследствие слишком большой общей толщины покрытия, превышающей 100 мкм. Учитывая

обнаруженный факт, для исследования влияния толщины промежуточного слоя SiC-Si на микротвердость и целостность покрытия выбрана исходная шликерная суспензия с еще достаточно большим содержанием в ней боридов (50 мас. %) и вязкостью, близкой к подобранному оптимальному значению.

Зависимости микротвердости покрытия с диборидами циркония и гафния от толщины промежуточного карбидокремниевого слоя, представленные на рис. 4.15, показали, что наиболее высокой микротвердостью до 13 ГПа обладали образцы, на которые наносился подслой толщиной $\sim 40\text{--}50$ мкм. Карбидный промежуточный слой толщиной до 20 мкм заметного влияния на механические характеристики покрытия не оказывает.

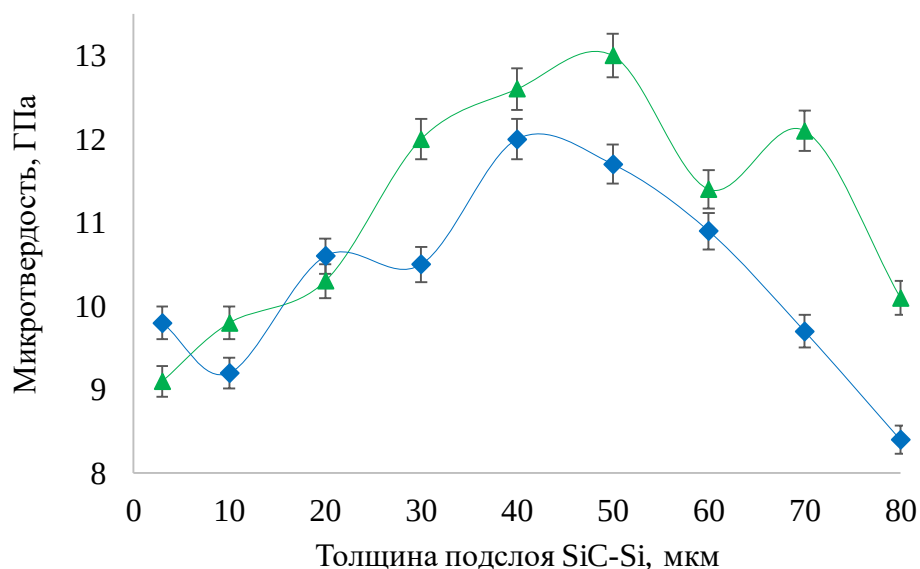


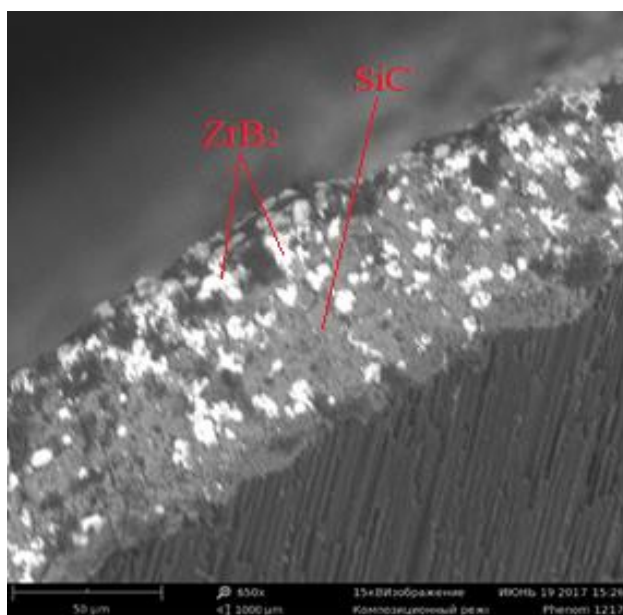
Рис. 4.15. Влияние толщины промежуточного подслоя на микротвердость покрытий: ▲ – ZrB₂-SiC-Si, ◆ – HfB₂-SiC-Si

При значениях более 50 мкм происходит снижение уровня микротвердости одновременно с увеличением количества дефектов в виде трещин, причиной чего является охрупчивание подслоя из-за его напряженного состояния ввиду рекристаллизации карбида кремния, так как нанесение слоя такой толщины парофазным методом возможно только при повышенных температурах более 1900 °С, что, как уже известно, может негативно повлиять на целостность

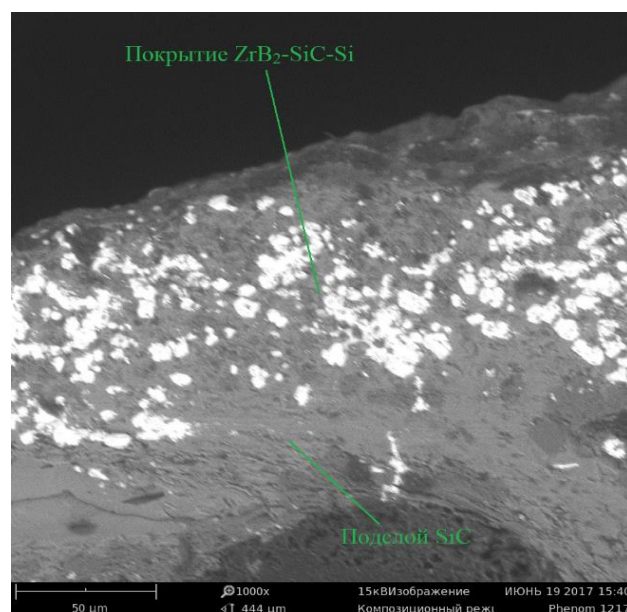
покрытия посредством влияния значительного теплового эффекта процесса рекристаллизации.

Из результатов проведенного исследования видно, что для повышения механических свойств покрытия с добавками тугоплавких боридов и снижения дефектности необходимо предварительно наносить на УУКМ промежуточный слой SiC-Si толщиной 40–50 мкм. Формирование подслоя также положительно сказывается на сохранении концентрации боридов в основном покрытии, введенных в шликерную суспензию, так как при этом практически исчезает открытая пористость материала. Полученные таким образом покрытия с боридами имеют фазовый состав 45–50 об. % Me(Zr, Hf)B₂ + 45–47 об. % SiC + 3–5 об. % Si.

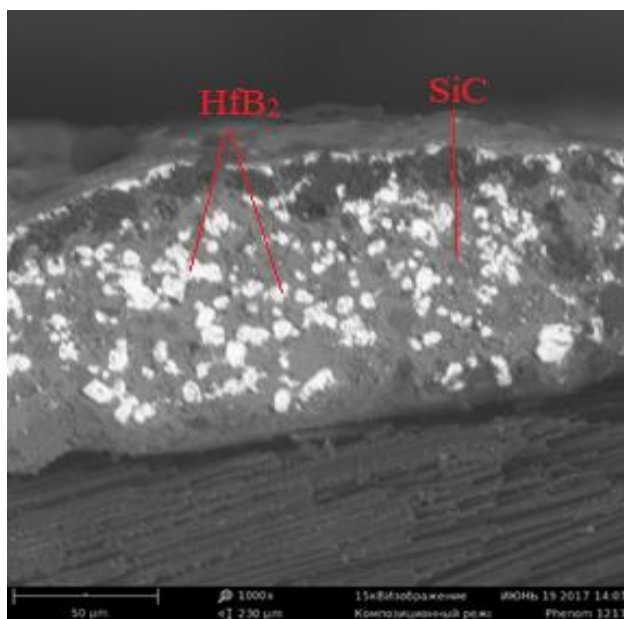
Исследования микроструктуры полученных на углеродном (рис. 4.16(а, в)) и углерод-карбидокремниевом (с нанесенным предварительно промежуточным слоем SiC-Si на рис. 4.16(б, г)) материале покрытий с помощью сканирующей электронной микроскопии показали, что они состоят из практически сплошного слоя карбида кремния с распределенными в нем изометричными частицами боридов. Сформированный подслоя толщиной около 40–50 мкм также отчетливо виден на рис. 4.16б и 4.16г.



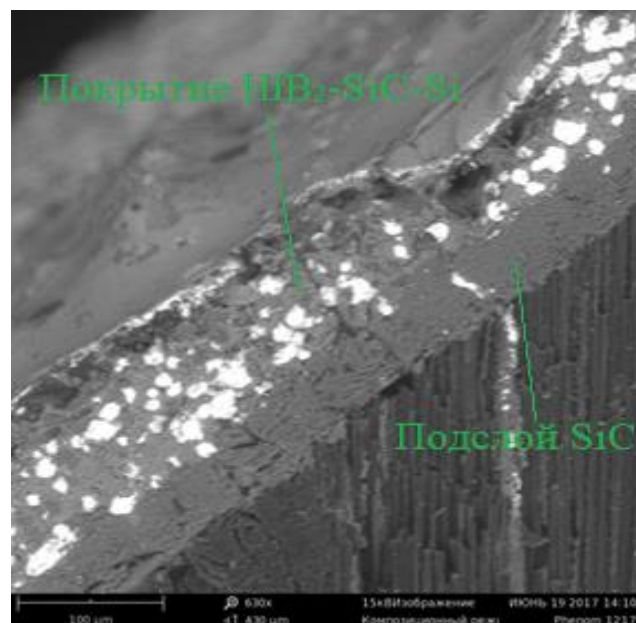
а



б



В



Г

Рис. 4.16. Снимки микроструктуры покрытия с предварительно нанесенным подслоем и без него: а – ZrB_2 -SiC-Si без подслоя SiC, б – ZrB_2 -SiC-Si с подслоем SiC толщиной 40–50 мкм, в – HfB_2 -SiC-Si без подслоя SiC, г – HfB_2 -SiC-Si с подслоем SiC толщиной 40–50 мкм

Необходимо упомянуть, что увеличение размера частиц боридов, вводимых в шликерную суспензию до размеров, превышающих 10 мкм, приводит к повышению общей толщины покрытия и негативно сказывается на его целостности вследствие, вероятно, возрастающего влияния разницы в температурных коэффициентах линейного расширения между боридами и другими фазовыми составляющими слоя.

На основании проведенных в данной главе исследований можно заключить: для формирования на 4D-L-УУКМ шликерно-обжиговым методом покрытий ZrB_2 -SiC-Si и HfB_2 -SiC-Si с содержанием в них боридов порядка 45–50 об. % и микротвердостью до 13 ГПа необходимо применение шликерной суспензии вязкостью около 280 мПа·с содержанием в ней дисперсной фазы состава 50 мас. % $Me(Zr, Hf)B_2$ + 30 мас. % Si + 20 мас. % C. Наиболее предпочтительно использование в дисперсной фазе порошка борида с преобладающим размером частиц менее 10 мкм, при котором достигается более высокое качество покрытия.

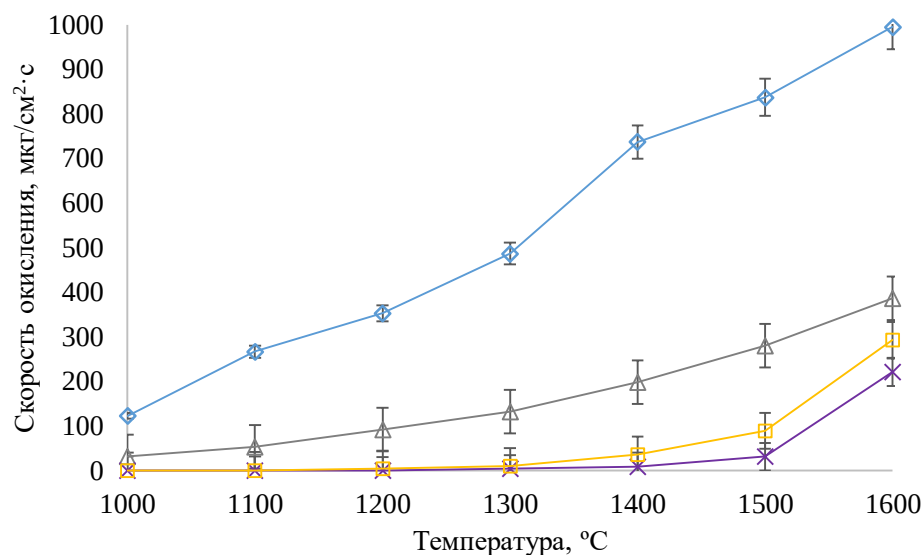
Предварительное нанесение промежуточного карбидного слоя оказывает положительное влияние на механические свойства и дефектность разрабатываемых покрытий. Для достижения наилучших результатов толщина подслоя SiC-Si при этом должна составлять порядка 40–50 мкм.

Для определения работоспособности 4D-L-УУКМ с разработанными покрытиями SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si в воздушной атмосфере при высоких температурах проведены испытания данных материалов на окислительную стойкость в среде статичного и потоке диссоциированного воздуха.

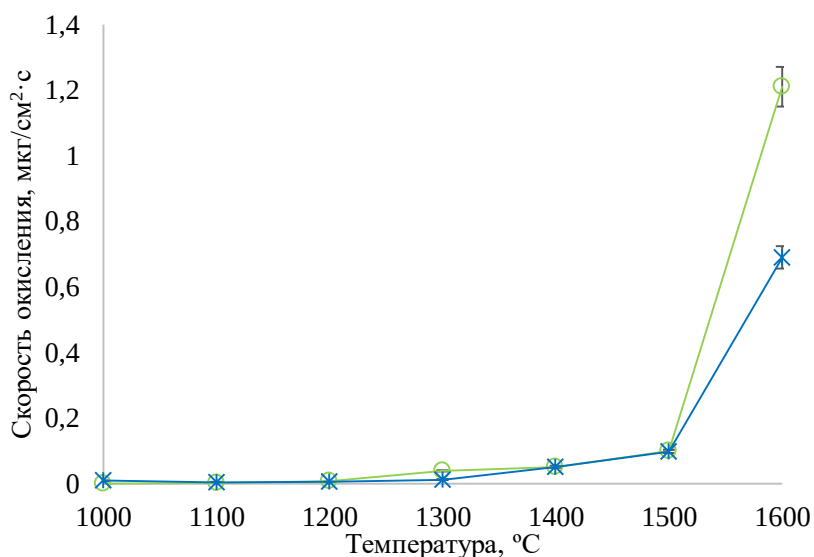
4.4. Исследование окислительной стойкости образцов 4D-L-УУКМ с покрытиями SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si, полученными различными методами

Предварительные испытания 4D-L-УУКМ с разработанными покрытиями на окислительную стойкость проводили в лабораторной печи с хромит-лантановыми нагревателями при атмосферном давлении в среде статичного воздуха при температурах от 1000 до 1600 °С и времени выдержки от 0 до 140 мин. Основной контролируемой величиной при этом была убыль массы образца, исходя из которой рассчитывали скорость и энергию активации процесса окисления материала с покрытием. В качестве исследуемых материалов выбраны 4D-L-УУКМ с парофазным покрытием SiC-Si толщиной около 20 мкм, 4D-L-УУКМ со шликерно-обжиговыми покрытиями SiC-Si (толщина – 50 мкм), ZrB₂-SiC-Si и HfB₂-SiC-Si толщиной чуть более 100 мкм с промежуточным карбидным подслоем. Результаты экспериментов по изменению скорости окисления в зависимости от температуры в воздушной атмосфере и сравнение данных с идентичными показателями для несилицированного плотного 4D-УУКМ и объемно-силицированного углерод-углеродного композита представлены на рис. 4.17(а, б).

Кривые зависимостей на рис. 4.17а показали значительно более низкую скорость окисления при всех температурах для УУКМ с разработанными покрытиями типа SiC-Si сравнительно с высокоплотным и объемно-силицированным 4D-L-УУКМ.



а



б

Рис. 4.17. Влияние температуры на скорость окисления образцов УУКМ с покрытиями и без них: а: $\diamond$ – 4D-L-УУКМ без покрытия, $\triangle$ – объемно-силицированный 4D-L-УУКМ, $\square$ – 4D-L-УУКМ с парофазным покрытием SiC-Si, $\times$ – 4D-L-УУКМ со шликерно-обжиговым покрытием SiC-Si; б: $\circ$ – 4D-L-УУКМ с покрытием $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$, $\ast$ – 4D-L-УУКМ с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$

При малых температурах испытаний (до 1400 °C) скорость окисления материалов с нанесенными карбидокремниевыми слоями меньше на три и два порядка соответственно. Начиная с 1500 °C скорость окисления композитов с

покрытиями заметно увеличивается, что может свидетельствовать о начале активного испарения пленки SiO_2 при данных температурах, особенно в присутствии восстановителя, в нашем случае углерода, по реакции:



Скорость окисления образцов с парофазным покрытием при этом чуть ниже, чем у УУКМ со шликерно-обжиговым покрытием, что, вероятно, связано с меньшей толщиной слоев SiC-Si , полученных осаждением на подложку парообразного кремния.

Зависимости на рис. 4.17б имеют характер, схожий с таковым для карбидокремниевых покрытий, и при высоких температурах описываются экспоненциальной функцией с высокой достоверностью аппроксимации. Однако, важно отметить, что скорости окисления покрытий с боридами значительно меньше и отличаются на три порядка, что говорит о положительном влиянии добавок ZrB_2 и HfB_2 на стойкость шликерно-обжиговых покрытий к окислению.

Вычисленные значения энергий активации процесса окисления для УУКМ с покрытиями и без них показаны в табл. 4.10.

Таблица 4.10

Значения энергии активаций процесса окисления для УУКМ с различными покрытиями и без них

Материал	Энергия активации, кДж/моль
4D-L-УУКМ без покрытия	69
Объемно-силицированный 4D-L-УУКМ	82
4D-L-УУКМ с парофазным покрытием SiC-Si	191
4D-L-УУКМ со шликерно-обжиговым покрытием SiC-Si	196
4D-L-УУКМ с покрытием $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$	215
4D-L-УУКМ с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$	220

Расчеты выявили, что энергии активации для углеродных материалов с покрытиями SiC-Si и SiC-Si с добавками 50 мас. % боридов значительно выше, в среднем в 2,5 и 3,2 раза соответственно, чем для немодифицированного 4D-L-УУКМ и композита с объемной пропиткой жидким кремнием. Полученные результаты свидетельствуют о замедлении процесса окисления в воздушной атмосфере углеродных материалов с покрытиями, особенно при добавлении в исходный шликер порошков тугоплавких боридов циркония и гафния.

После исследований в среде статичного воздуха проведены испытания материалов, показавших наилучшую стойкость к окислению, в потоке диссоциированного воздуха на плазмотроне. Таким образом, для данных испытаний выбраны следующие образцы: 4D-L-УУКМ со шликерно-обжиговым покрытием SiC-Si толщиной ~ 50 мкм, 4D-L-УУКМ с покрытием HfB₂-SiC-Si толщиной порядка 100–120 мкм с карбидокремниевым подслоем толщиной 40–50 мкм. Для сравнения также испытаны образцы высокоплотного четырехмерно-армированного композита без силицирования и с объемной пропиткой расплавом кремния. Результаты испытаний представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11

Результаты испытаний образцов с покрытиями и без них на окислительную стойкость в потоке диссоциированного воздуха

Материал	4D-L-УУКМ	Объемно-силицированный 4D-L-УУКМ		4D-L-УУКМ со шликерно-обжиговым покрытием SiC-Si		4D-L-УУКМ с покрытием HfB ₂ -SiC-Si	
Максимальная температура, °С	1500	1200	1500	1500	1500	1500	2000
Время испытания, с	600	600	1200	600	1200	2700	800
Убыль массы, %	29,2	2,2	16,9	0,8	2,8	+0,03	0,00
Изменение линейных размеров, %	10,8	0,1	0,0	0,0	+0,4	0,00	+0,01

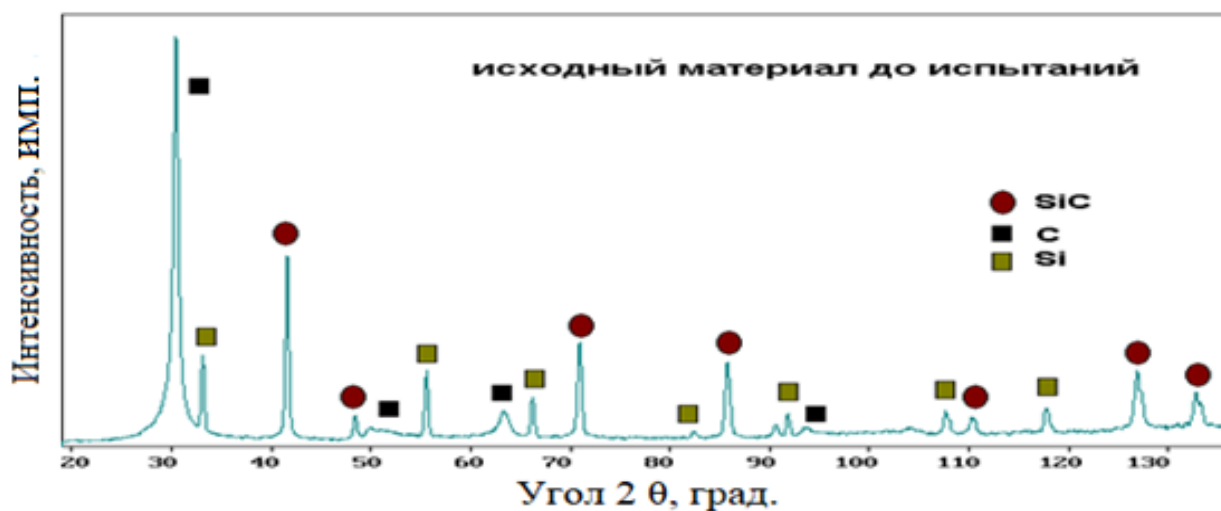
При одних и тех же условиях испытаний (максимальная температура – 1500 °С, время испытания – 600 с) образцы с покрытиями показали гораздо меньший унос массы по сравнению с образцами без покрытий. Изменения линейных размеров при этом не обнаружено, что свидетельствует лишь о внутреннем подкислении материала с карбидокремниевым покрытием, так как небольшой унос массы, увеличившийся после повышения времени испытания (от 0,8 до 2,8 %), у него все же был.

Материал с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ при максимальной температуре 1500 и 2000 °С практически не претерпел изменений, лишь увеличение массы в первом случае и прирост линейного размера во втором, причиной чего является образование на поверхности материала во время испытания белого налета, напоминающего оксидную фазу.

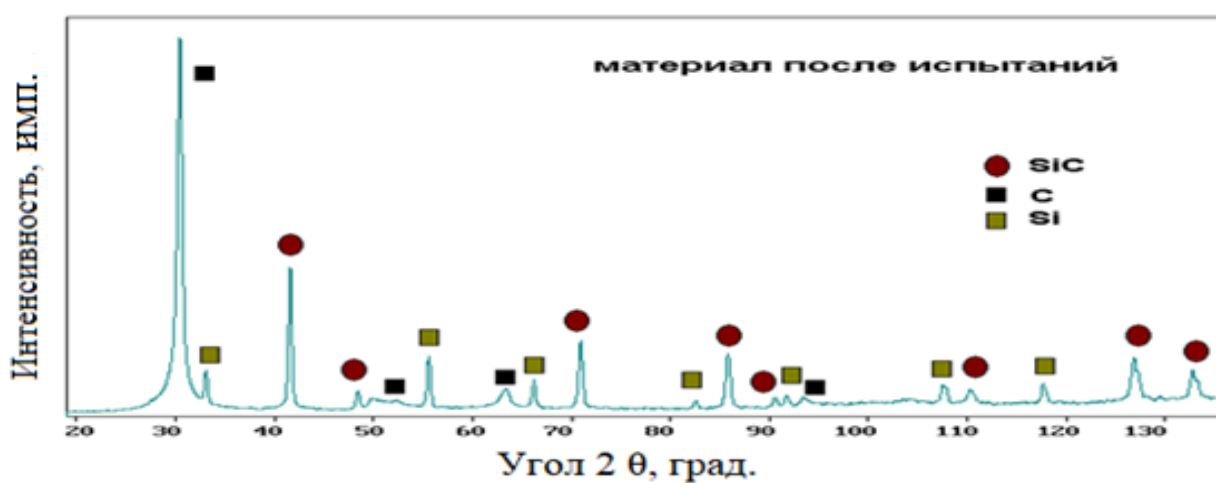
Проведенные исследования кинетики окисления образцов в среде статичного воздуха и испытания в потоке диссоциированного воздуха показали оправданность применения покрытий SiC-Si и $\text{Me(Zr, Hf)B}_2\text{-SiC-Si}$ для защиты углеродных материалов от окисления ввиду более низкой скорости окисления образцов с нанесенными покрытиями и значительного повышения энергий активации.

После испытаний образцов с покрытиями в потоке диссоциированного воздуха проведены рентгенофазовый анализ, а также изучение микроструктуры их поверхности при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Рентгенограмма 4D-L-УККМ с покрытием SiC-Si толщиной ~ 50 мкм до испытаний показана на рис. 4.18а, после испытаний при максимальной температуре 1500 °С в течение 20 мин – на рис. 4.18б.



а



б

Рис. 4.18. Рентгенограммы 4D-L-УККМ с покрытием SiC-Si:

а – до испытаний, б – после испытаний

Силицированный материал в обоих случаях состоит из кубического карбида кремния, углерода и кремния. Рентгенограммы 4D-L-УККМ до и после испытаний с дополнительным наложением приведены на рис. 4.19.

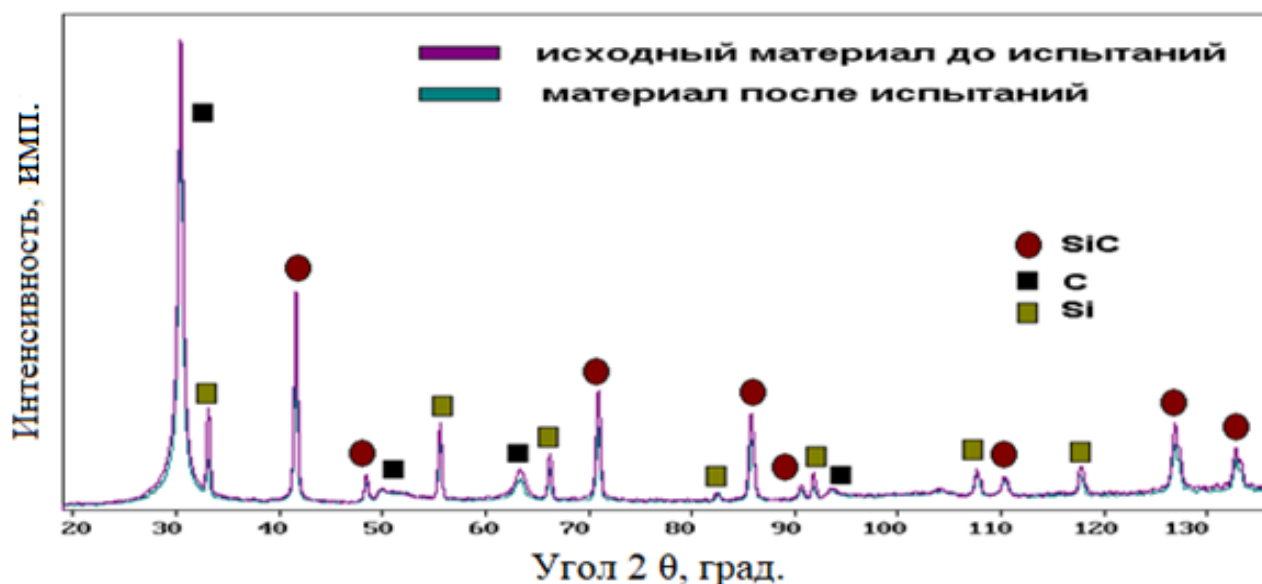


Рис. 4.19. Рентгенограммы 4D-L-YUKM с покрытием SiC-Si до и после испытаний

Наблюдается отсутствие структурных изменений SiC, C и Si после испытаний в окислительной среде высокотемпературного воздуха, о чем свидетельствует почти полное совпадение рентгенограмм на рис. 4.19.

Значения межплоскостных расстояний SiC, C и Si после испытаний, представленные в табл. 4.12, остаются практически неизменными. Данный параметр для плоскости (111) фазы карбида кремния составил 0,2520 и 0,2521 нм, что по данным банка фаз картотеки JCHDS соответствует эталонным значениям (0,2520 нм).

Таким образом, за время испытания 20 мин при температуре 1500 °C структурных изменений материала не произошло. Следует отметить, что рентгеноструктурный анализ не показал наличия фазы SiO₂ из-за недостаточной чувствительности.

Дополнительно проведенный химический анализ фаз гравиметрическим методом (табл. 4.13) показал, что в результате частичного окисления имеет место незначительное уменьшение содержания карбида кремния (на 0,4 мас. %), при этом суммарное содержание кремния и диоксида кремния увеличилось на 1,08 мас. %.

Таблица 4.12

Структурные характеристики силицированного УУКМ до и после
испытаний

Материал	Межплоскостное расстояние углерода, d_{002} , нм	Межплоскостное расстояние кремния, d_{111} , нм	Межплоскостное расстояние карбида кремния, d_{111} , нм
4D-УККМ до испытаний	0,3422	0,3141	0,2521
4D-УККМ после испытаний	0,3420	0,3145	0,2520

Таблица 4.13

Результаты анализа фазового состава УУКМ с покрытием SiC-Si до и после
испытаний

Материал	Содержание углерода, мас. %	Содержание кремния и диоксида кремния, мас. %	Содержание карбида кремния, мас. %
4D-УККМ до испытаний	74,13	5,12	20,75
4D-УККМ после испытаний	74,64	6,21	19,15

Исследования на сканирующем электронном микроскопе силицированного материала после испытания показали наличие на его поверхности пленки (рис. 4.20), а энергодисперсионный анализ данной пленки в двух точках (рис. 4.21, 4.22 и табл. 4.14, 4.15) выявил присутствие в ней, кроме кремния и углерода, высокого содержания кислорода, что косвенно свидетельствует об образовании на поверхности силицированного УУКМ во время испытаний слоя диоксида кремния, способствующего дальнейшей защите материала от окисления. При этом, кроме прямого синтеза SiO_2 из элементов, возможно протекание следующих реакций:



Рис. 4.20. Снимок микроструктуры пленки диоксида кремния, образованной на УУКМ в процессе испытания на окислительную стойкость: 1, 2 – точки, в которых исследован элементный состав пленки SiO_2

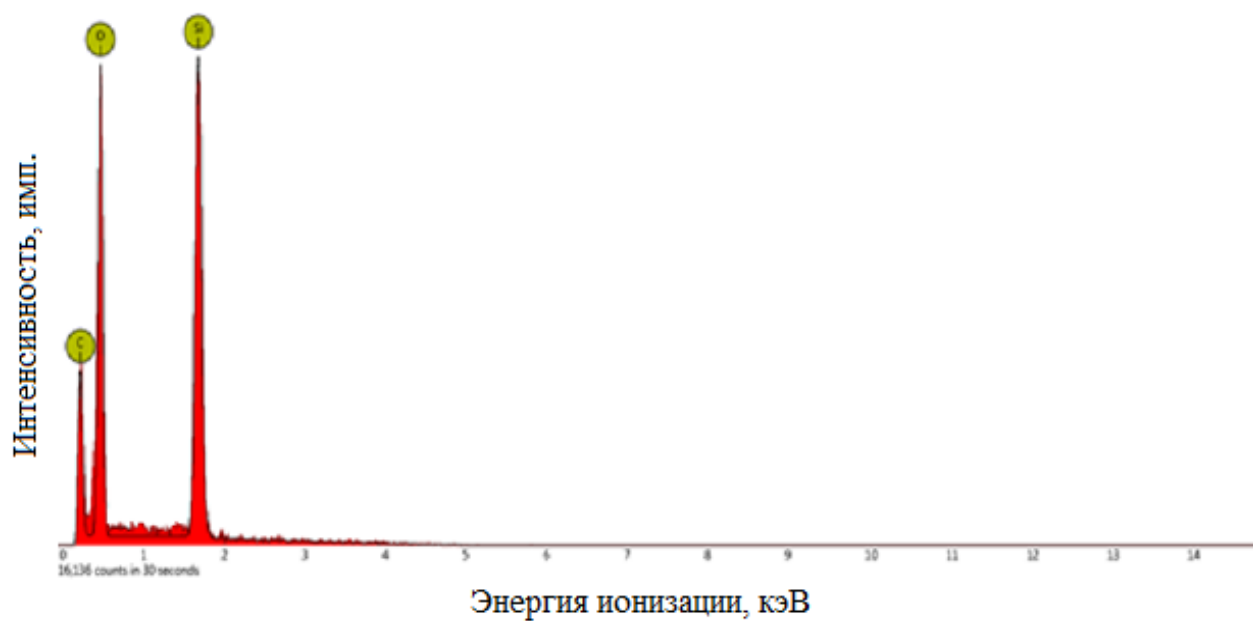


Рис. 4.21. EDX-спектр пленки диоксида кремния в точке 1

Таблица 4.14

Концентрация элементов в пленке диоксида кремния в точке 1

Элемент	Концентрация элемента, ат. %	Ошибка определения, %
Si	33,0	1,5
O	61,2	1,7
C	5,8	3,0

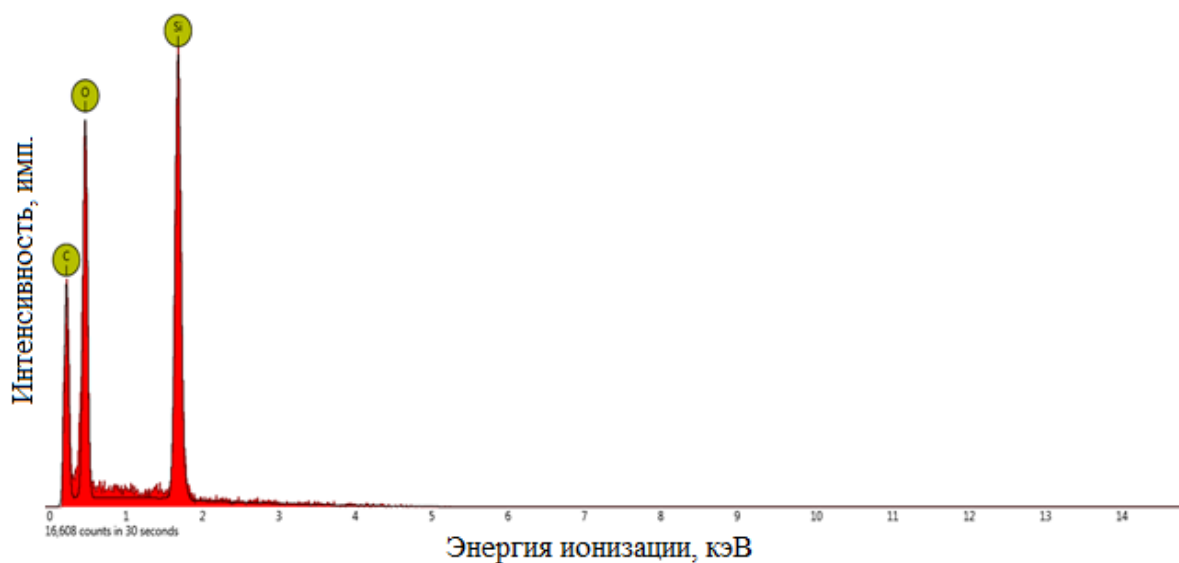


Рис. 4.22. EDX-спектр пленки диоксида кремния в точке 2

Таблица 4.15

Концентрация элементов в пленке диоксида кремния в точке 1

Элемент	Концентрация элемента, ат. %	Ошибка определения, %
Si	34,5	1,5
O	56,8	1,8
C	8,7	2,5

Данные анализа микроструктуры поверхности материала с покрытием HfB_2 - SiC-Si после испытаний представлены на рис. 4.23 и 4.24 соответственно. Показано, что нанесенный слой с добавками гафния после испытания в потоке

диссоциированного воздуха сохранил свою целостность (рис. 4.23), а на поверхности покрытия обнаружен белый налет с блеском, микроструктура которого напоминает стекловидную фазу (рис. 4.24).

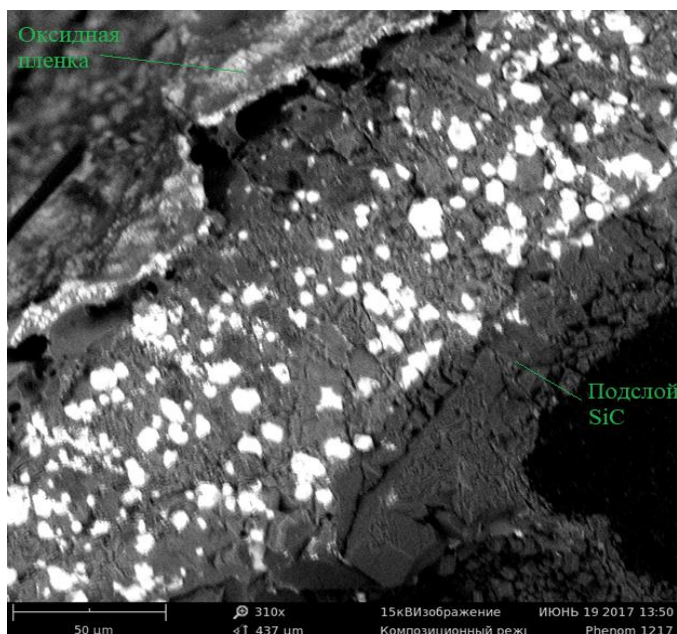


Рис. 4.23. Снимок микроструктуры покрытия $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ после испытания в потоке диссоциированного воздуха

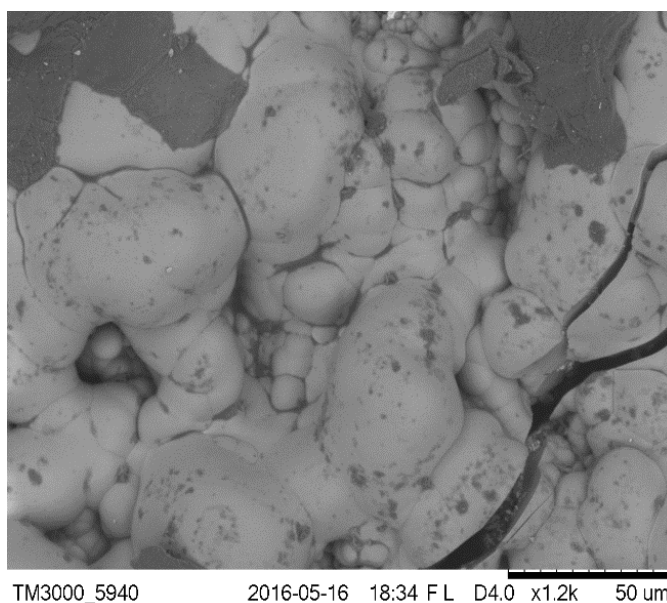
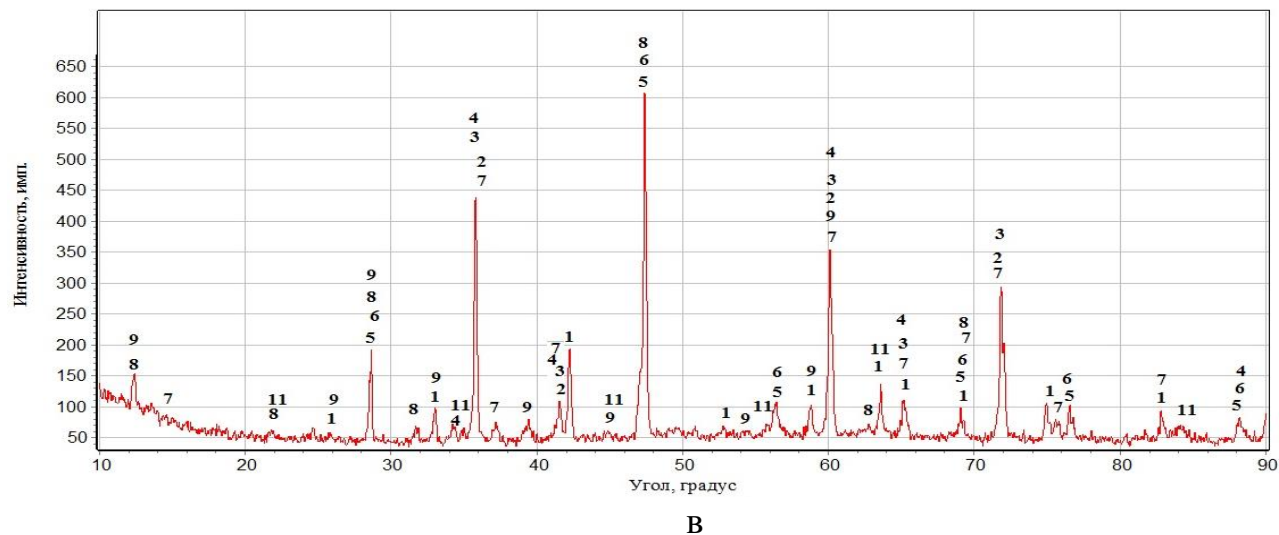
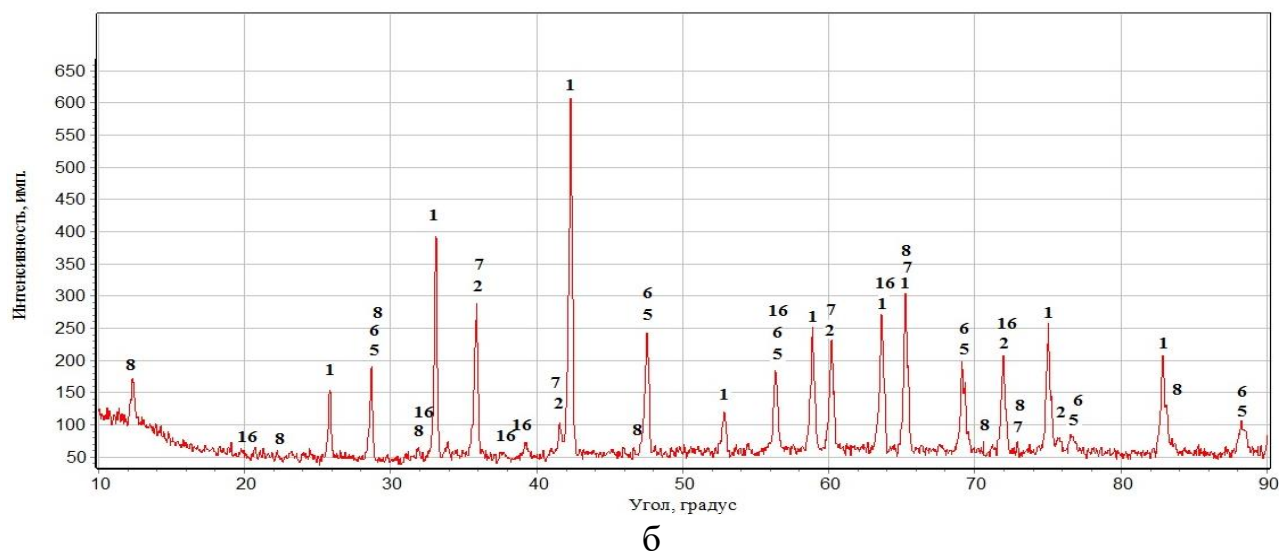
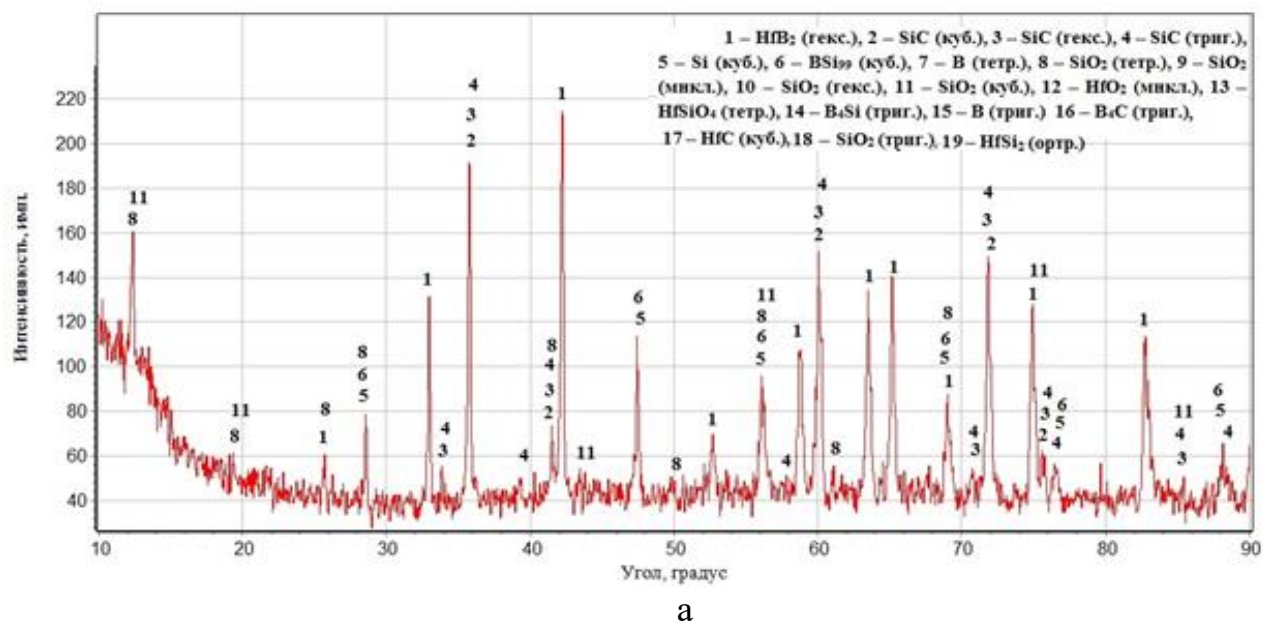
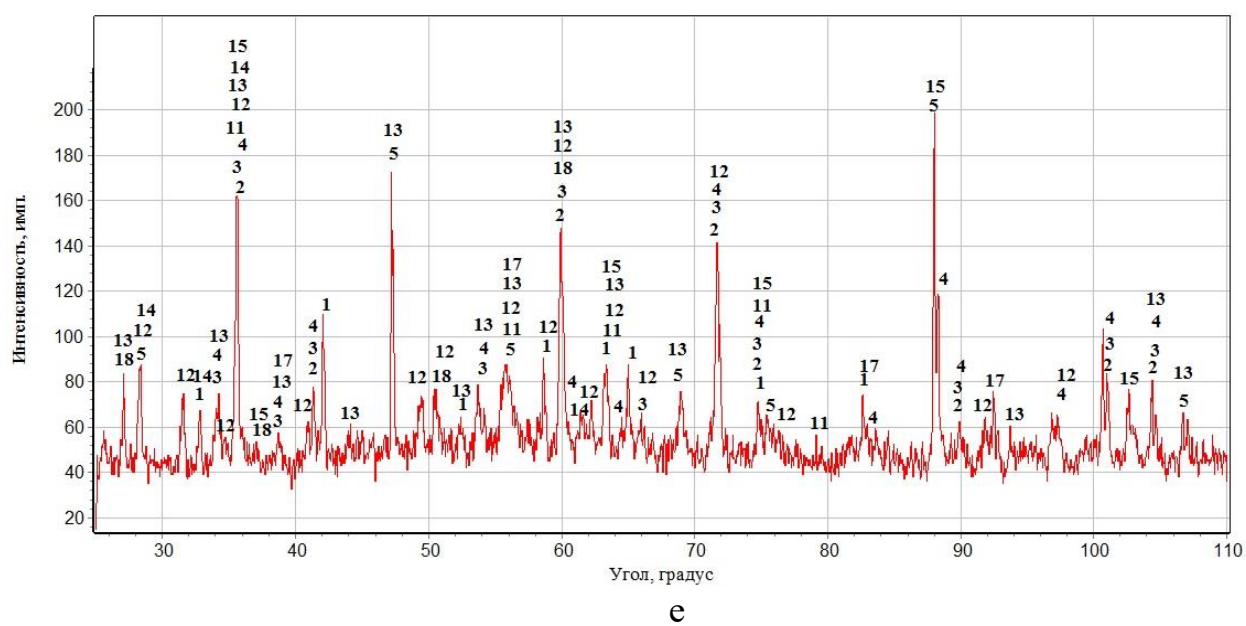
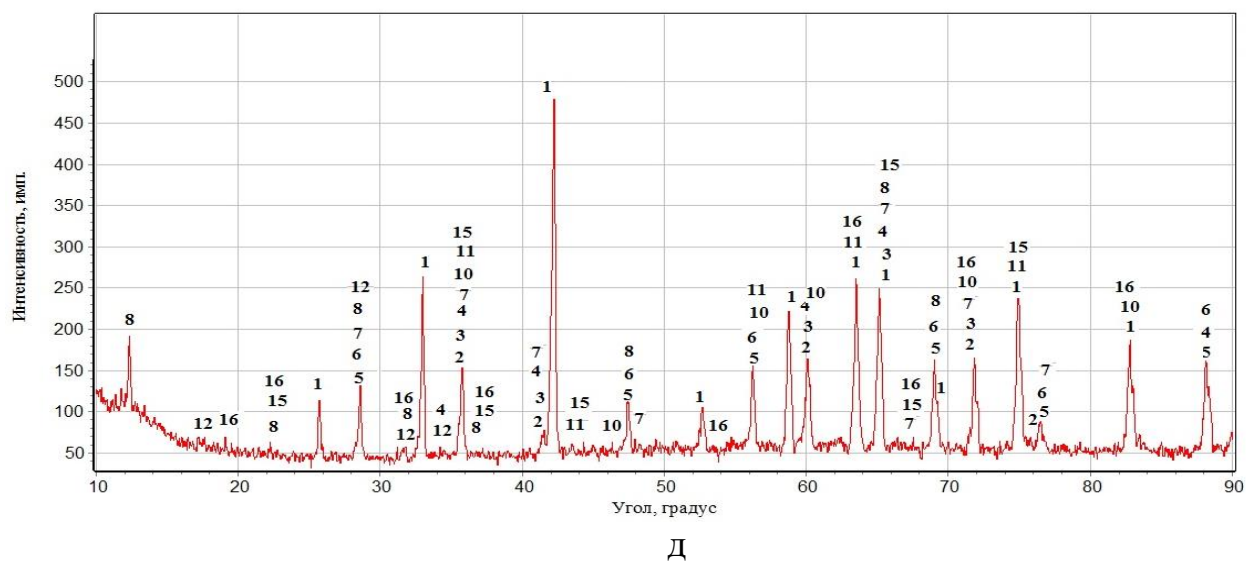
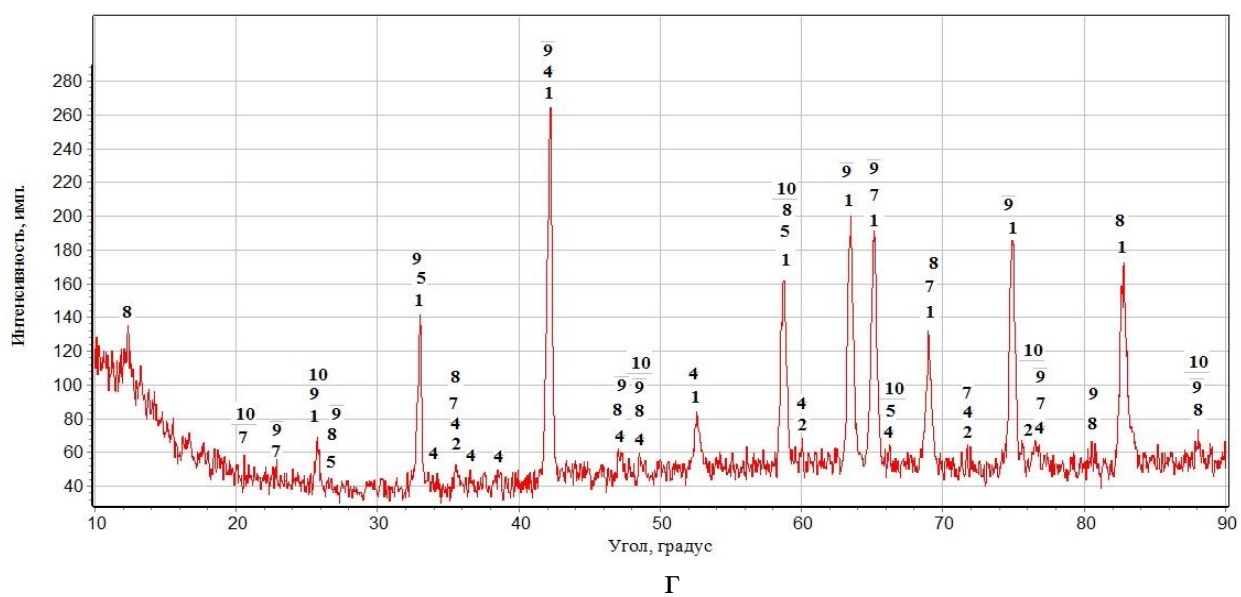


Рис. 4.24. Снимок микроструктуры поверхностного слоя покрытия $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ после испытания на окислительную стойкость

Рентгенофазовый анализ поверхности покрытия с налетом после испытаний при разных температурах представлен на рис. 4.25(а–з).

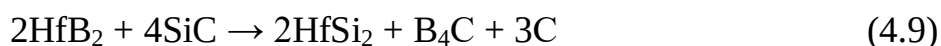
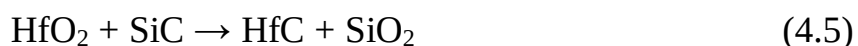




Si (кубический) до 1800 °С. При некоторых температурах также обнаружены тригональная и гексагональная модификации карбида кремния. Кроме вышеперечисленных фазовых составляющих покрытия и образовавшихся в ходе испытания оксидов, при разных температурах поверхности обнаружены BSi₉₉ (кубический), B₄Si (тригональный), B₄C (тригональный), HfC (кубический) и HfSi₂ (орторомбический).

Касаемо оксидных фаз, то при всех температурах поверхности покрытия, как показано на рис. 4.25(а–з), произошло образование диоксида кремния различных модификаций, от тригональной и кубической при более низких температурах до гексагональной, тетрагональной и моноклинной при более высоких температурах поверхности.

Начиная с температур 1700 °С обнаружена моноклинная модификация диоксида гафния HfO₂, обладающий высокой температурой испарения. При температурах 1800–2000 °С отчетливо видны пики тетрагонального ортосиликата гафния HfSiO₄ на рентгенограммах рис. 4.25(е–з). Соответственно, кроме (4.2), (4.3) и прямого синтеза из элементов в течение испытания покрытия на воздухе возможно протекание таких реакций:



Результаты исследования на окислительную стойкость и рентгенофазового анализа дают основание полагать, что основным механизмом защиты покрытия HfB₂-SiC-Si от окисления в высокотемпературной воздушной атмосфере является образование на его поверхности пленки, состоящей из стеклофазы и оксидов. При более низких температурах (до 1500–1600 °С) барьерным слоем от проникновения кислорода является диоксид кремния. При более высоких температурах SiO₂

начинает испаряться, а дальнейшую защиту материала (после 1600 °С) обеспечивают образующиеся диоксид гафния и ортосиликат гафния.

Исследования окислительной стойкости образцов продемонстрировали перспективность применения покрытий SiC-Si и Me(Zr, Hf)B₂-SiC-Si, нанесенных парофазным и шликерно-обжиговым методами, в качестве жаростойких для углеродных и углерод-карбидокремниевых материалов. Данный вывод сделан на основании следующих результатов, полученных в работе: парофазное и шликерно-обжиговое покрытие из карбида кремния с включениями кремния значительно замедляет процесс окисления образцов УУКМ, что подтверждено результатами исследования скорости и энергии активации окисления материала в среде статичного высокотемпературного воздуха в интервале температур 1000–1600 °С с временем выдержки до 140 мин. Скорость окисления материалов с разработанными покрытиями SiC-Si при максимальных температурах испытания отличаются на порядок от объемно-силицированного УУКМ и 4D-L-УУКМ. Полученные результаты подкреплены испытаниями материалов в потоке диссоциированного воздуха на плазматроне: убыль массы образца УУКМ с покрытием SiC-Si при одних и тех же условиях испытаний была меньше в 6 раз по сравнению с объемно-силицированным 4D-L-УУКМ и в 36,5 раз по сравнению с высокоплотным углерод-углеродным композитом. С помощью рентгенофазового и энергодисперсионного анализа показано, что материал с покрытием в течение испытаний не претерпел структурных изменений, а основным механизмом его защиты от окисления является образование на поверхности пленки диоксида кремния, препятствующего проникновению кислорода в глубь материала.

Введение в исходную шликерную суспензию добавок тугоплавких боридов циркония и гафния значительно повышает стойкость УУКМ к окислению в воздухе при высоких температурах: скорость потери массы материала с покрытиями ZrB₂-SiC-Si и HfB₂-SiC-Si при температуре 1600 °С ниже на 3 порядка, а энергия активации окисления выше более чем в 2,5 и 3,2 раза, чем у несилицированного УУКМ и объемно-силцированного углеродного композита соответственно. Разницы в окислительной стойкости материалов с вышеуказанными типами

покрытий практически нет. Перспективность применения покрытий для защиты УУКМ доказана также испытаниями на плазмотроне в потоке диссоциированного воздуха: при максимальных температуре и времени испытания 2000 °С и 800 с соответственно убыли массы образца с нанесенным слоем $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ не наблюдалось, а линейные размеры образцов немного увеличились за счет образования оксидной пленки на поверхности. При этом покрытие, как показало исследование микроструктуры на СЭМ, сохранило свою целостность и состав. С помощью рентгенофазового анализа поверхности образца после испытания показано, что повышение стойкости к окислению УУКМ с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ обусловлено формированием на материале оксидной пленки, основными составляющими которой являются диоксиды кремния и гафния, а также ортосиликат гафния, защищающие подложку от дальнейшей абляции.

Выводы

1. Установлены кинетические закономерности формирования покрытия SiC-Si на УУКМ методом парофазного силицирования. Энергия активации процесса взаимодействия парообразного кремния с углеродным материалом выше, чем при жидкофазном силицировании, и составляет 85 кДж/моль. Показано, что кинетические кривые роста слоя SiC при этом имеют два участка с переходом характера зависимостей из параболического в экспоненциальный.

2. На основании результатов исследования процесса взаимодействия парообразного кремния с углеродным материалом предложены технологические параметры нанесения покрытия SiC-Si на УУКМ парофазным методом. Для получения сплошного бездефектного слоя SiC-Si с содержанием карбидной фазы до 97 об. % и толщиной 2–20 мкм осаждение кремния из паровой фазы на поверхность углеродного материала необходимо проводить при температурах 1700–1850 °С в течение 3–20 мин, для получения слоя толщиной 20–40 мкм – при 1900–1950 °С в течение 3–10 мин. Применение более длительных выдержек нецелесообразно вследствие значительного дефектообразования в покрытии.

3. Установлено, что повышение вязкости шликерной суспензии приводит к увеличению толщины покрытия, возрастанию неравномерности по толщине и дефектности, а также уменьшению микротвердости. Содержание карбида кремния в покрытии повышается с увеличением массового соотношения компонентов дисперсной фазы (Si:C), снижением преобладающего размера частиц и степени трехмерной упорядоченности углеродного наполнителя, увеличением температуры и времени выдержки при силицировании.

4. Показано, что для получения бездефектного покрытия SiC –Si на 4D-L-УУКМ шликерно-обжиговым методом толщиной порядка 50 мкм, микротвердостью до 18 ГПа и максимальным содержанием карбидной фазы 95 об. % необходимо изготовление шликерной суспензии вязкостью ~ 250 мПа·с, которая достигается при концентрации связующего из полианионной целлюлозы 0,9 мас. % и содержании дисперсной фазы в шликере около 30 мас. %. Количество

наносимых слоев суспензии при этом должно быть не более 1. Необходимым массовым соотношением компонентов дисперсной фазы является 3/2 (60 мас. % Si + 40 мас. % C), где в качестве наполнителя предпочтителен углерод с неупорядоченной структурой и преобладающим размером частиц менее 10 мкм. Термообработку в электровакуумной печи для синтеза карбида кремния необходимо проводить при 1850 °C с выдержкой не более 15 мин или при более высоких температурах до 1950 °C с выдержкой ≤ 5 мин.

5. Для получения на 4D-L-УУКМ шликерно-обжиговым методом покрытий $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ с содержанием в них боридов порядка 45–50 об. % и микротвердостью до 13 ГПа необходимо применение шликерной суспензии вязкостью около 280 мПа·с и содержанием в ней дисперсной фазы состава 50 мас. % $\text{Me}(\text{Zr, Hf})\text{B}_2$ + 30 мас. % Si + 20 мас. %.

6. Выявлено, что для достижения максимальной микротвердости покрытий $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ до 13 ГПа необходимо предварительное нанесение на поверхность УУКМ промежуточного подслоя SiC-Si толщиной 40–50 мкм.

7. Процесс окисления УУКМ с разработанными покрытиями имеет гораздо меньшую скорость и более высокую энергию активации, чем процесс окисления высокоплотного 4D-L-УУКМ и объемно-силицированного композита. Подложка с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ при максимальных температурах 1500 °C за 2700 с и 2000 °C за 800 с не претерпела изменений. Полученные результаты позволяют рекомендовать покрытия SiC-Si, $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Si}$ и $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$ в качестве защитных от окисления для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов в среде диссоциированного воздуха при высоких температурах.

8. Установлен механизм защиты УУКМ с покрытием $\text{HfB}_2\text{-SiC-Si}$, полученным шликерно-обжиговым методом, от окисления в среде диссоциированного воздуха. Методом рентгенофазового анализа поверхности УУКМ с покрытием после испытаний обнаружено, что пассивация процесса окисления материала обусловлена образованием на его поверхности барьерного слоя: диоксида кремния при температурах до 1600 °C, диоксида и ортосиликата гафния при более высоких температурах.

Список использованных источников

1. Шурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь, 2009. 342 с.
2. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.: Инжиниринг, 2003. 560 с.
3. Углерод-углеродные композиционные материалы / Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов. М.: Металлургия, 1994. 128 с.
4. Особенности постановки и решения задач оптимизации структуры и состава пространственно-армированных углерод-углеродных и углекерамических композитных конструкций ракетной техники / А.А. Смердов, С.В. Тащилов, К.А. Пономарев и др. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2012. С. 137–147
5. Оптимизация элементов конструкций из композиционных материалов / Н.В. Баничук, В.В. Кобелев, Р.Б. Рикардс. М.: Машиностроение, 1988. 224 с.
6. Chou T-W. Microstructural design of fiber composites. – Cambridge: Cambridge University Press, 1992. 569 p.
7. Ashbee K.H.G. Fundamental principles of fiber reinforced composites. – Lancaster (USA): Technomic Publishing Co., Inc., 1993. 424 p.
8. Жигун И.Г. Свойства пространственно-армированных композитов // Композиционные материалы: Справочник / Под ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1990. С. 267–301
9. Поиск путей реализации прочности углеродных волокон в углерод-углеродных композиционных материалах / В.Ю. Прохоров, А.Ю. Дьяконов, О.Я. Костогорова // Труды международного симпозиума «Надежность и качество». 2006. Т. 6. С. 3–5
10. Предпосылки для полного цикла производства углерод-углеродных композиционных материалов на Украине / А.В. Гайдачук, А.В. Чесноков, И.В. Гурин и др. // Авиационно-космическая техника и технология. 2013. № 2. С. 4–13

11. Чесноков А.В. Повышение производительности установки вертикальных стержней армирующих каркасов УУКМ / Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов // Сборник научных трудов Нац. аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ». 2009. № 4 (60). С. 19–27
12. Чесноков А.В. Анализ напряженного состояния стержня в подающем узле установки автоматизированной сборки армирующих каркасов / Авиационно-космическая техника и технология. 2008. № 4 (51). С. 9–14
13. Буланов И.М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учебн. для вузов / И.М. Буланов, В.В. Воробей. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. 516 с.
14. Пат. 2533135 РФ. Способ получения углерод-углеродного композиционного материала / В.Г. Дегтярь, В.Ф. Максимов, Ю.П. Панов и др. / Бюл. 2013. № 1. С. 6
15. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций / Ю.В. Соколкин, А.М. Вотинов, А.А. Ташкинов и др. М.: Наука, Физматлит, 1996. 239 с.
16. Структурно-механические свойства высокопрочных углеродных волокон / В.Б. Литвинов, Л.П. Кобец, М.С. Токсанбаев и др. // Композиты и наноструктуры. 2011. № 3. С. 36–51
17. Мелешко А.И, Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: САЙНС-ПРЕСС, 2007. 192 с.
18. Солдатов А.П., Паренаго О.П. Модификация неорганических мембран нанокристаллитами углерода // Рос. хим. журнал. 2006. № 1. С. 60–63.
19. А.с. 1694475 СССР. Способ осаждения пироуглерода из газовой фазы / Б.А. Гланц, Ю.В. Звягин и др. / Бюл. 1991. № 44. С. 19
20. Родионова И.А. Пористая структура и проницаемость неорганических мембран: Автореферат дис. канд. хим. наук. М.: РАН им. А.В. Топчиева, 2004. 24 с.

21. Кулик В.И., Кулик А.В. Концепция описания эволюции пористых сред в многостадийных процессах их уплотнения углеграфитовыми и керамическими материалами // Международный симпозиум «Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка». 2011. № 1. С. 173–181

22. Исследование особенностей термоградиентного газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред с использованием сжиженных углеводородных газов / И.В. Гурин, В.В. Гуйда, О.Г. Капленко и др. // Вопросы атомной науки и техники. 2004. № 3. С. 152–155

23. Fizer E. Manocha L.M. Carbon reinforcements and carbon/carbon composites. Berlin: Springer, 2008. 342 p.

24. Долгодворов А.В., Докучаев А.Г. Исследование закономерностей влияния физико-химических характеристик углерод-углеродного материала на его механические свойства // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. 2015. № 40. С. 135–148

25. Закономерности пироуплотнения тканепрошивных углеродных каркасов в термоградиентном режиме для изготовления герметичных конструкций / В.М. Бушуев, Р.К. Мусин, И.Л. Синани // Научно-технический вестник Поволжья. 2012. № 1. С. 125–131

26. Гурин В.А., Зеленский В.Ф. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов // Вопросы атомной науки и техники: сб. науч. трудов. 1999. № 4 (76). С. 13–31

27. Углерод-углеродные материалы для ортопедии и травматологии / И.Л. Синани, А.Г. Щурик, Ю.К. Осоргин и др. // Российский журнал биомеханики. 2012. № 2 (56). С. 74–82

28. Пластики конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. М.: Химия, 1974. 304 с.

29. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 136 с.

30. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. 320 с.

31. Структура пироуглерода в процессе его образования / Ю.Н. Лебедев, Ю.С. Шмакова, В.Н. Сушин // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы. 1982. № 5. с. 792–794
32. Надмолекулярное строение пирографита / А.А. Сокол, П.Г. Черемской, В.М. Шулаев и др. М.: ЦНИИАтоминформ, ХФТИ АН УССР, 1988. 14 с.
33. Скачков В.А. Формирование триботехнических характеристик пирографита различной структуры // Проблемы трибологии. 2012. № 2. С. 120–123.
34. Влияние термической обработки на структуру и прочность углеситаллов / Д.К. Хакимова, Г.М. Волков, В.Н. Барабанов и др. // Конструкционные материалы на основе графита: сборник науч. трудов. 1974. № 8. С. 66–70.
35. Нанесение пироуглеродных покрытий разложением углеводородов под действием плазмы вакуумно-дугового разряда / В.Г. Кузнецов, В.П. Пониматкин, А.В. Прокофьев // Вакуумная техника и технология. 2010. № 4. С. 255–258.
36. Исследование процесса пиролиза фурфуро-феноло-формальдегидного связующего / А.С. Фиалков, В.Д. Чеканова, В.С. Самойлов и др. // Химия твердого топлива. 1971. № 3. С. 112–118.
37. Углерод и его взаимодействие с металлами / В.Б. Федоров, М.Х. Шоршоров, Д.К. Хакимова. М.: Metallurgy, 1978. 208 с.
38. Искусственный графит / В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костиков и др. М.: Metallurgy, 1986. 272 с.
39. Композиционные материалы в технике / Д.М. Карпинос, Л.И. Тучинский, А.Б. Сапожникова и др. Киев: Техника, 1985. С. 134–141.
40. Комарова Т.В. Получение углеродных материалов. М.: Учеб. Пособие/РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. 95 с.
41. Пат. 4193828 США. Method of forming carbon composites / P.R. Moores, J.E. Shoffner / Бюл. 1980. № 3. С. 4
42. Пат. 2534878 РФ. Способ получения углеродного материала многонаправленного армирующего каркаса из углеродного волокна / С.А. Колесников, М.Ю. Бамборин / Бюл. 2014. № 34. С. 1

43. Щурик А.Г. О возможности повышения реализуемой прочности наполнителей в УУКМ / Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: тез. докл. I международной конференции. 2002. С. 214.
44. Соседов В.П. Свойства углеродных материалов на основе углерода. Справочник. М.: Металлургия, 1975. 335 с.
45. Na Liu, Qingsheng Yang. Micromechanical modeling and numerical simulation of ablation of 3D C/C composites / 13th International Conference on Fracture. 2013. P. 1–8
46. Gelbard F. Graphite oxidation modeling for application in MELCOR / Sandia report. 2009. P. 3–43.
47. Oxygen reactivity of a carbon fiber composite / T.D. Marshall, R.J. Pawelko, R.A. Anderl and e. a. // 22nd Symposium on Fusion Technology. 2002. № 22. P. 3–12.
48. Bacos M.P. Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / Journal de physique IV Colloque C7. 1993. № 3. P. 1895–1903.
49. Badenhorst H. Microstructure of natural graphite flakes revealed by oxidation: limitations of XRD and Raman techniques for crystallinity estimates / Carbon. 2014. № 66. P. 674–690.
50. Palaninathan R. Behavior of carbon-carbon composite under intense heating / International Journal of Aerospace Engineering. 2010. № 2010. p. 7.
51. Исследование процессов окисления углерода в высокотемпературной печи / В.М. Гремячкин, В.А. Дудкин, В.Б. Рухин // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. № 7. С. 1–6.
52. Бояринцев В.И., Золкин П.И. Эрозионный износ углеграфитовых материалов / Сб. трудов: «Конструкционные материалы на основе графита». 1971. С. 89–95.
53. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в газовой кинетике. М.: Наука, 1987. С. 502.
54. Rohini Devi G., Kama Rao K. Carbon-carbon composites / Defence Science Journal. 1993. № 4. P. 369–383.

55. Синани И.Л., Бушуев В.М. Разработка шликерной композиции для изготовления герметичных конструкций на основе УУКМ / Вестник ПНИПУ. 2012. № 2. С. 22–28.
56. Пат. 2149215 РФ. Способ получения слоев пироуглерода / А.В. Елютин, Л.С. Иванов, М.В. Воробьева и др. / Бюл. 2000. № 1. С. 5
57. Перспективы разработки новых наукоемких технологий по герметизации изделий на основе УУКМ / И.Л. Синани, В.М. Бушуев, С.Е. Бутузов и др. // Вестник ПНИПУ. 2012. № 4. С. 91–93.
58. Астапов А.Н., Терентьева В.С. Высокотемпературные микрокомпозиционные тонкослойные покрытия с микро-, субмикро- и наноразмерной структурой оксидных слоев / «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2010. № 7. С. 24–32.
59. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1963. 398 с.
60. Influence of the porosity of C/C on the characterization of C/C-SiC composite prepared by reactive melt infiltration method / J. Wang, Z. Jin, M. Lin and etc. // Material science forum. 2009. № 620–622. P. 371–374.
61. Получение и свойства фрикционных углерод-керамических материалов класса C/SiC / Е.И. Крамаренко, В.В. Кулаков, А.М. Кенигфест и др. // Известия самарского научного центра Российской академии наук. 2011. № 4–3. С. 759–764.
62. Fundamental issues of applications of C/SiC composites for re-entry vehicles / Y. Zhang, L. Zhang, L. Cheng and etc. // Ceramic processing research. 2009. V. 10. № 3. P. 248–256.
63. High-Frequency Fatigue Behavior of Woven-Fiber-Fabric-Reinforced Polymer-Derived Ceramic-Matrix Composites / N. Chawla, Y. K. Tur, J. W. Holmes and etc. // American ceramic Society. 1998. № 81 [5]. P. 1221–1230
64. Processing of porous C/SiC via «inner siliconization» / J. Mentz, M. Muller, H.P. Buchkremer and etc. // Carbon conference USA. 2001
65. Influence factors of C/C-SiC dual matrix composites prepared by reactive melt infiltration / J. Si-Zhou, X. Xiang, C. Zhao-Ke and etc. // Materials and Design. 2009. № 30. P. 3738–3742

66. Krenkel W. Applications of fibre reinforced C/C-SiC ceramics // Cfi/Ber. DKG. 2003. № 8. P. 31–37
67. The morphology and mechanism of formation of SiC in C/C-SiC composites fabricated by liquid silicon infiltration / X. Peng, L. Zhuan, Z. Zi-bing and etc. // Ceramic processing research. 2010. V. 11. № 3. P. 335–340
68. Qilong S., Peng X. Effect of pyrolytic carbon content on microstructure and tribological properties of C/C-SiC brake composites fabricated by isothermal chemical vapor infiltration / Solid state sciences. 2012. № 14. P. 26–34
69. Кошелев Ю.И. Влияние примесей на качество силицированных графитов типа СГП / Ю.И. Кошелев, В.И. Костиков, Е.М. Татиевская и др. // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1991. № 25. С. 90–94.
70. Оценка возможности применения углеродного наполнителя для изготовления силицированных изделий / И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, О.Ю. Сорокин и др. // Новые огнеупоры. 2011. №12. С. 32–37.
71. Тюменцев В.А. Фазообразование в процессе старения кремнеуглеродного композиционного материала / В.А. Тюменцев, Ш.Ш. Ягафаров, А.А. Фотиев и др. // Журнал неорганической химии. 1991. №7. С. 1874–1876.
72. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Metallurgy, 1977. 216 с.
73. Effect of alloying elements on carbon solubility in liquid silicon equilibrated with silicon carbide / K. Yanaba, Y. Matsumura, T. Narushima and etc. // Mater. Trans. JIM. 1998. V. 38. № 8. С. 819–823.
74. Фазовые и структурные превращения в углеродных материалах, содержащих кремний / Е.С. Шмакова, Ю.Н. Лебедев, Ю.И. Михин, П.И. Золкин и др. // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy, 1976. С. 38–46.
75. Effect of graphitization on microstructure and tribological properties of C/SiC composites prepared by reactive melt infiltration / G. Jiang, J. Yang, Y. Xu and etc. // Composites Science and Technology. 2008. № 68. P. 2468–2473

76. Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure / J.C. Margiotta, D. Zhang, D.C. Nagle, C.E. Feeser and etc. // J. Mater. Res. 2008. V. 23. №5. P. 1237–1248.
77. Li J.G. Reactive wetting in the liquid – silicon/ solid carbon system / J. Am. Ceram. Soc. 1997. №4. P. 873–880.
78. Ness J.N., Page T.F. Microstructural evolution in reaction – bonded silicon carbide / J. Mater. Sci. 1986. № 21. P. 1377–1397.
79. Zolfrank C., Sieber H. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous Si/SiC ceramics / J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 1. P. 51–58.
80. The morphology of silicon carbide in C/C-SiC composites / J. Shulte-Fischedick, A. Zern, J. Mayer and etc. // J. of materials science and engineering. 2002. № 332. P. 146–152
81. Heidenreich B. Carbon fibre reinforced SiC materials based on melt infiltration / B. Heidenreich // 2005. – 6 p. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://elib.dlr.de/52517/1/Paper_Heidenreich_C_fibre_reinforced_SiC_mat_based_on_MI_HTCMC6.pdf. – Дата обращения: 17.12.2014
82. Krenkel W., Berndt F. C/C-SiC composites for space applications and advanced friction systems // Materials science and engineering. 2005. № 1 –2. P. 177–181
83. Wang Y., Houzheng W. Microstructure of friction surface developed on carbon fibre reinforced carbon–silicon carbide (C_f/C–SiC) // Journal of the European Ceramic Society. 2012. № 12. P. 3509–3519.
84. Krupka R., Kienzle A. Fiber reinforced ceramic composite for brake discs / In Proceeding of the Eighteenth Annual Brake Colloquium and Engineering Display. 2000. № P-358. P. 67–69.
85. Use of Ceramic Matrix Composites in High Precision Laser Communication Optics / A. Schoppach, T. Petasch, B. Heidenreich and etc. // European Conference on Spacecraft Structures, Materials and Mechanical Testing. 2001. P. 141
86. Krenkel W. Carbon fiber reinforced CMC for high-performance structures / J. Applied ceramic technology. 2004. № 1 [2]. P. 188–200.

87. Linus U.J.T., Singh M. High-temperature oxidation behavior of reaction-formed silicon carbide ceramics / J. Mater. Res. 1995. V. 10. № 12. P. 3232–3240.
88. Singhal S.C. Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide / J. of materials science. 1976. № 11. P. 1246–1253.
89. Oxidation behavior of C/C-SiC gradient matrix composites / J. Deng, W. Liu, H. Du and etc. // J. Mater. Sci. Technol. 2001. V. 17. № 5. P. 543–546.
90. Effect of SiC Content on the Ablation and Oxidation Behavior of ZrB₂-Based Ultra High Temperature Ceramic Composites / P. Hu, K. Gui, Y. Yang and etc. // Materials. 2013. № 6. P. 1730–1744.
91. Justin J.F., Jankowiak A. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability / High temperature materials. 2011. № 3. P. 1–11
92. Borchardt G. Protection Of Carbon/Carbon Composites against oxidation / Kovine, zlitine, tehnologije. 1994. № 4. P. 613–617.
93. Anti-oxidation properties of ZrB₂ modified silicon-based multilayer coating for carbon/carbon composites at high temperatures / H. Li , X. Yao, Y. Zhang and etc. // Transactions of nonferrous metals society of China. 2013. Vol. 23. № 7. P. 2094–2099
94. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka and etc. // The Electrochemical Society Interface. 2007. P. 30–36
95. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов / Л.А. Ткаченко, А.Ю. Шаулов, А.А. Берлин и др. // Неорганические материалы. 2012. № 3. С. 261–271
96. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC / Ю.Е. Лебедева, Н.В. Попович, Л.А. Орлова и др. // Труды ВИАМ. 2013. № 2. С. 1–11
97. Повышение огнеупорности углеродных композиционных материалов применением жаростойких керамических покрытий / Г.А. Кравецкий, В.В. Родионова, С.А. Колесников и др. // Новые огнеупоры. 2008. № 3. С. 56–70
98. Жаростойкое противокислительное защитное покрытие на углерод-углеродных, углерод-карбидокремниевых материалах для конструкций

авиационной, ракетно-космической техники / Г.А. Кравецкий, В.И. Костиков, В.В. Родионова и др. // Труды конференции: «материалы и технология производства авиационно-космических систем». 1995. № 5. С. 249–254

99. Пат. 2084425 РФ. Способ получения изделий из углерод-карбидокремниевых композиционных материалов и углерод-карбидокремниевый композиционный материал / В.И. Костиков, А.В. Демин, С.А. Колесников и др. // Бюл. 1997. № 2. С. 3

100. Стеклосилицидные покрытия / Г.А. Кравецкий, А.Г. Амбарцумян, В.В. Родионова и др. // Химический журнал Армении. 2003. № 4. С. 34–40

101. Ефименко Л.П., Сазонова М.В. Высокотемпературные стеклокристаллические покрытия для защиты углеродных материалов в экстремальных условиях эксплуатации // Сборник тезисов докладов: Девятая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 2014. С. 159–162

102. Пат. 2101266 РФ. Способ получения стеклосилицидных покрытий / А.В. Кузнецов, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин и др. // Бюл. 1998. № 1. С. 6

103. Suppression of through-the-thickness cracks in SiC coating on C/C composites / H. Hiroshi, A. Takaya, H. Taku and etc. // Composites interfaces. 2001. № 5–6. P. 425–442

104. Oxidation behavior from room temperature to 1500 °C of 3D-C/SiC composites with different coatings / L. Cheng, Y. Xu, L. Zhang and and etc. // J. Amer. Ceram. Soc. 2002. № 4. P. 989–991

105. Parcer P.A., Ochoa O.O. Oxidation assessment of highly inhibited SiC coated carbon-carbon laminates using electrical resistance measurements // J. Compos. Mater. 2000. V. 34. № 6. P. 444–459

106. High temperature oxidation of boride covered C/C composite / J. Matsushita, A. Kitajima, T. Akatsu and and etc. // J. Japan Soc. Power metallurgy. 2004. Vol. 51. № 2. P. 113–117

107. Пат. 2034813 РФ. Композиционный материал / А.В. Емяшев, В.И. Костиков, С.А. Колесников и др. / Бюл. 1995. № 1. С. 4

108. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники / О.Н. Григорьев, Г.А. Фролов, Ю.И. Евдокименко и др. // Авиационно-космическая техника и технология. 2012. № 8 (5). С. 119–128
109. Термохимическая стойкость керамики на основе боридов циркония и гафния / Е.Н. Прямилова, В.З. Пойлов, Ю.Б. Лямин и др. // Вестник ПНИПУ. 2014. № 4. С.55–67
110. Talapatra A. Characterization of an ultra-high temperature ceramic composite (UHTCC) by ultrasonic testing // ULTRAGARSAS. 2011. V. 66. № 2. P. 1–3
111. UHTC composites for hypersonic applications / A. Paul, D.D. Jayaseelan, S. Venugopal and etc. // American Ceramic Society Bulletin. 2012. Vol. 91. № 1. P. 22–29
112. Preparation and oxidation property of ZrB_2 - $MoSi_2$ /SiC coating on carbon/carbon composites / W. Zhang, Y. Zeng, L. Gbolagah and etc. // Transactions of nonferrous metals society of China. 2011. Vol. 21. № 7. P. 1538–1544
113. Жаростойкие комплексные покрытия на углеродных материалах / В.И. Змий, С.Г. Руденький, В.В. Кунченко и др. // ВАНТ. 2014. № 2 (90). С. 158–161
114. Multilayer Oxidation Protective Coating for C/C Composites From Room Temperature to 1500 °C / Q. Fu, H. Li, Y. Wang and etc. // Surface and coating technologies. 2010. № 204 (11). P. 1831–1835
115. C/SiC/ $MoSi_2$ -SiC-Si multilayer coating for oxidation protection of carbon/carbon composites / Y. Zhang, H. Li, Z. Hu and etc. // Transactions of nonferrous metals society of China. 2013. Vol. 23. № 7. P. 2118–2122
116. Anti-oxidation properties of ZrB_2 modified silicon-based multilayer coating for carbon/carbon composites at high temperatures / H. Li, X. Yao, Y. Zhang and etc. // Transactions of nonferrous metals society of China. 2013. Vol. 23. № 7. P. 2094–2099
117. Fabrication of protective tantalum carbide coatings on carbon fibers using a molten salt method / Z.J. Dong, X.K. Li, G.M. Yan and etc. // Appl. Surf. Sci. 2008. № 254. P. 5936–5940

118. Микроструктура и прочность углеродных волокон, поверхностно модифицированных карбидом титана / Н.И. Бакланова, Т.М. Зима, А.Т. Титов и др. // Неорганические материалы. 2008. № 44. С. 162–170

119. The synthesis of SiC and TiC protective coatings for carbon fibers by the reactive replica process // R. Gadiou, S. Serverin, P. Gibot and etc. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. № 28. P. 2265–2274

120. Пат. 2082694 РФ. Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой / В.В. Родионова, Г.А. Кравецкий, Н.М. Шестакова и др. // Бюл. 1997. № 1. С. 5

121. Проблемы прочности соединения деталей элементами из композиционных материалов / А.А. Бакулин, М.Н. Захаров, Е.В. Квитка и др. // Наука и образование. МГТУ им. Н.Э Баумана. Электронный журнал. 2016. № 03. С. 1–11

122. Костиков В.И., Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н. Влияние вида углеродных материалов на характер взаимодействия с жидким кремнием // Сб. «Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов». М.: Металлургия, 1988. С. 64–72

Приложение А

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор АО «НИИГрафит»


Е.П. Маянов
__2019 г.



АКТ

реализации результатов научно-исследовательской работы

Настоящий акт составлен о том, что результаты работы Бардина Н.Г. «Защита от окисления углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов» использованы при выполнении договора между АО «НИИГрафит» и АО «Корпорация «МИТ» № 223/5483-Д от 03.10.16 г.

Опытные образцы из углерод-углеродного композиционного материала с покрытием из карбида кремния толщиной около 10 мкм, нанесенного парофазным методом, переданы заказчику для дальнейших испытаний.

Исполнительный директор



Г.В. Гандюрин