одиннадцатая международная конференция УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ



Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12

Одиннадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12

ФОРМИРОВАНИЕ Si-C-N ИНТЕРФАЗНОГО ПОКРЫТИЯ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ

<u>Хасков М.А.</u>, Шестаков А.М., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Давыдова Е.А., Сульянова Е.А., Синяков С.Д., Валуева М.И., Зеленина И.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва

khaskov@mail.ru

Керамоматричные композиционные материалы (ККМ) находят широкое применение в различных конструкциях, используемых при высоких температурах и механических нагрузках. В качестве армирующего наполнителя в ККМ могут быть использованы различные волокнистые материалы, в том числе и углеродные волокна (УВ). Перед использованием в ККМ углеродных волокон, они должны быть покрыты так называемым интерфазным (интерфейсным) покрытием (ИП), в задачи которого входит помимо повышения защитных свойств, также создание необходимой адгезии на границе волокно/матрица. Одним из методов нанесения ИП на УВ является инфильтрация керамообразующим полимером с последующим пиролизом, который в отличие от газофазного осаждения ИП не требует использования токсичных хлоридов и дорогостоящего оборудования, а в отличие от золь-гель метода приводит к меньшему растрескиванию вследствие усадки в процессе формирования. Керамическое покрытие на основе карбида кремния обладает достаточно высокой термоокислительной устойчивостью, тогда как коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) карбида кремния в два раза выше КЛТР углеродного волокна [1] вдоль его направления, что может приводить к возникновению структурных напряжений и дефектов в процессе термоциклической эксплуатации конечного композита. Нитрид и карбонитрид кремния понижают разницу КЛТР с углеродным волокном, что позволяет предположить о перспективности использования Si_xC₇N_y и Si₃N₄ в составе ИП по сравнению с чистым SiC [2]. В работе рассматривается получение на углеродном волокне Si-C-N интерфазного покрытия из органических растворов поликарбосилана (ПКС), олиговинилсилазана (ОВСЗ) и Роливсана (производные метакрилатов) с последующим отверждением и пиролизом.

Методами термогравиметрии предварительно был оптимизирован режим удаление аппрета при термоокислительной обработке без потери физико-механических свойств исходного волокна [3]. Измерением краевого угла смачивания на границе пиролитический графит – раствор керамообразующей матрицы было показано, что используемые концентрации растворов не существенно влияют на смачиваемость углеродного волокна по сравнению с чистыми растворителями [4].

Методами ИК-спектроскопии и термического анализа исследованы реакции отверждения и пиролиза исходных керамообразующих связующих, результаты представлены на рис. 1.



Рис. 1. ИК-спектры составов на основе ПКС и ОВСЗ (слева); ПКС, ОВСЗ и Роливсана (справа), обработанные при различных температурах: 1 – исходный; 2 – обработка при 150 °C; 3 – обработка при 350 °C, (слева); и 1 – исходный; 2 – обработка при 240 °C; 3 – обработка при 350 °C; 4 – обработка при 490 °C (справа)

Показано, что в случае использования поликарбосилана (ПКС) и олиговинилсилазана (OBC3), реакция отверждения, как предположено, протекает за счёт взаимодействия «активного» водорода как ПКС, так и олиговинилсилазана, причём также уменьшается количество винильных групп олиговинилсилазана, что, возможно, говорит об их участии в процессе сшивки системы по реакции термически индуцированного гидросилилирования. В случае использования в качестве одного из компонентов циклизующихся ненасыщенных полиэфиров (Роливсанов) отверждение включает в себя несколько процессов: радикальную полимеризацию непредельных связей олиговинилсилазана, реакцию Михаэля нуклеофильных Роливсана И N-H групп олиговининлсилазана с электрофильными С=С связями в фрагментах метакриловой кислоты Роливсана, взаимодействие карбоксильных групп с «активным водородом» (Si-H группы) олиговинилсилазана и поликарбосилана с образованием Si-O фрагментов и гидросилилирование «латентных» непредельных С=С связей Роливсана, а также реакцию нуклеофильной атаки N-Н группы олиговинилсилазана по остаткам карбонильной группы.

Методами термического анализа и термокинетических исследований были подобраны режимы отверждения и пиролиза композиций для протекания равномерного тепловыделения и потери массы. Результаты аппроксимации экспериментальных данных дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии для отверждения и пиролиза керамообразующей композиции на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана представлены на рис. 2.



Рис. 2. Данные ДСК (слева) и ТГ (справа) отверждения (справа) и пиролиза (слева) керамообразующей композиции на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана, снятые при различных скоростях нагревания и аппроксимированные кинетическими моделями. Скорости нагревания: 1 – 5 К/мин; 2 – 10 К/мин; 3 – 20 К/мин. Сплошная линия – кинетическая модель, точки – экспериментальные данные

Методом растровой электронной микроскопии показано, что при использовании высоких концентраций керамообразующего раствора на образцах начинает фиксироваться отдельные включения керамической матрицы в виде тяжей и перепонок между волокнами (рис. 3).



Рис. 3. Данные растровой электронной микроскопии интерфазного покрытия на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана, полученные при повышенных концентрациях керамообразующего полимера (слева) и в присутствие следовых количеств кислорода при пиролизе (справа)

Проведение отверждения и пиролиза в атмосфере, содержащей даже небольшие примеси кислорода, приводит к вспучиванию и отшелушиванию интерфазного покрытия за счёт как окисления углеродного волокна, так и, возможно, за счёт образования частиц диоксида кремния в покрытии (рис. 3). Более того, при отверждении и пиролизе исследованных керамообразующих связующих в атмосфере, содержащей примеси кислорода, получаемое интерфазное покрытие не содержит азота (данные энергодисперсионной спектроскопии), что может быть связано с его удалением из системы в виде летучих оксидов. На основании полученных результатов предположено, что для получения Si-C-N интерфазного покрытия процессы отверждения и пиролиза керамообразующих связующих необходимо проводить в одну стадию без замены атмосферы для предотвращения нежелательной сорбции кислорода на промежуточных продуктах (отверждённое связующее).

Режим равномерного отверждения и пиролиза также был выбран для предотвращения растрескивания керамического слоя, в том числе и вследствие выделения низкомолекулярных продуктов отверждения и пиролиза. Проведение процессов отверждения и пиролиза в одну стадию, использование режима для равномерного изменения степени превращения, а также использование оптимальных концентраций керамообразующих связующих позволило получить на углеродном волокне равномерное интерфазное покрытие (рис. 4).



Рис. 4. Данные растровой электронной микроскопии (слева) и данные СТА (справа) углеродного волокна с интерфазным покрытием на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана, полученные при оптимальных концентрациях керамообразующего полимера и оптимизированном температурно-временном режиме отверждения и пиролиза. Сплошная линия – данные ТГА; прерывистая линия – данные ДСК; 1 – исходное волокно; 2 – волокно с интерфазным покрытием

Данные синхронного термического анализа (термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, рис. 4) указывают на повышение термоокислительной устойчивости волокна с нанесённым интерфазным покрытием, на что указывает как повышение температуры начала потери массы и температуры максимума экзотермического пика окисления, так и уменьшение скорости потери массы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Praderea C., Sauderb C. Carbon. 2008. V. 46. P. 1874–1884.
- Bright V.M., Raj R., Dunn M.L. et al. Injectable ceramic microcast silicon carbonitride (SiCN) microelectromechanical system (MEMS) for extreme temperature environments with extension: micro-packages for nano-devices // Air Force Research Laboratory. 2004. Final Technical Report. AFRL-IF-RS-TR-2004-2. 134 p.
- 3. Валуева М.И., Зеленина И.В., Хасков М.А., Гуляев А.И. Труды ВИАМ. 2017. № 10. С. 09.

4. Хасков М.А., Шестаков А.М., Сорокин О.Ю. и др. Термоаналитические исследования формирования интерфазного покрытия на основе систем поликарбосилан-олигосилазан-Роливсан // Сб. тез. III Всероссийской научно-технической конференции «Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники». М.: ВИАМ. 2017. С. 1–13.