



Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский
научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации
(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

**III Всероссийская
научно-техническая конференция
«Высокотемпературные керамические
композиционные материалы и защитные
покрытия»**

Материалы конференции

12 апреля 2018 г.

Электронное издание

Москва

2018

УДК 666.3/.7

ББК 35.41 + 30.36

В93

Редакционная коллегия:

А.А. Шавнев, к.т.н., начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита»; М.Л. Ваганова, к.х.н., начальник лаборатории «Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали»; А.С. Чайникова, к.т.н., начальник сектора лаборатории «Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали»; Ю.Е. Лебедева, к.т.н., заместитель начальника лаборатории «Керамические композиционные материалы, антиокислительные покрытия и жаростойкие эмали» по науке; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

В93 «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» : материалы III Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 12 апр. 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2018. – 216 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-25-8. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Представлены доклады, посвященные разработке высокотемпературных керамических композиционных материалов и защитных покрытий нового поколения для изделий авиационной и космической техники. Основные тематические направления конференции: – современные методы получения композиционных материалов, практический опыт применения разработок тугоплавких керамических матриц, неметаллических армирующих волокон и покрытий; – исследования зависимостей между механическими свойствами композиционных материалов и их микроструктурой; – физико-химическое взаимодействие между матрицей и армирующим наполнителем; – способы повышения рабочих характеристик керамических композиционных материалов и покрытий путем применения инновационных технологических подходов.

УДК 666.3/.7

ББК 35.41 + 30.36

ISBN 978-5-905217-25-8

© ФГУП «ВИАМ», 2018

УДК: 546.287

Формирование керамических покрытий на углеродных волокнах с использованием поликарбосилана, олиговинилсилазана и роливсана

Хасков М.А.¹; Шестаков А.М.¹; Сорокин О.Ю.¹;

Гуляев А.И.¹; Давыдова Е.А.¹; Сульянова Е.А.¹; Валуева М.И.¹;

Зеленина И.В.¹; Синяков С.Д.¹

khaskovma@viam.ru

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

Аннотация:

В работе изучены процессы формирования керамического (интерфазного) покрытия на углеродном волокне с использованием поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана. Технологические параметры процесса инфильтрации керамообразующей композицией контролировали методами измерения динамического краевого угла смачивания и вязкости. Методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии использовали для выбора оптимальных температурно-временных режимов удаления органического аппрета с исходного углеродного волокна и проведения химических превращений керамообразующей композиции. Одностадийный процесс отверждения и пиролиза в инертной атмосфере по предварительно рассчитанному температурно-временному режиму позволяет получать равномерные керамические (интерфазные) покрытия, увеличивающие

термоокислительную устойчивость углеродного волокна. Продуктами сгорания углеродного волокна с нанесённым керамическим покрытием являются полые SiO_2 структуры с нанометровой толщиной стенок.

Ключевые слова:

сверхвысокотемпературные керамоматричные композиционные материалы, интерфазное покрытие, керамическое покрытие, углеродные волокна, керамообразующие полимеры, кинетика химических превращений

Введение

С развитием промышленности и технологии, условия эксплуатации, и соответственно требования к материалам все более ужесточаются. Одним из классов конструкционных материалов, используемых в жёстких термоокислительных условиях, являются сверхвысокотемпературные керамоматричные композиционные материалы (СККМ), рабочая температура которых достигает и, в некоторых случаях, превышает 2000°C [1].

При формировании СККМ с армирующим наполнителем из углеродного волокна (УВ), УВ должно быть предварительно покрыто равномерным бездефектным, так называемым, интерфазным покрытием, задачей которого, помимо придания волокну защитных свойств, является создания компромисса между слишком высокой и слишком низкой адгезией матрицы с волокном [2, 3]. Высокая адгезия будет способствовать реализации СККМ физико-механических свойств, характерных для матрицы с её низкой трещиностойкостью и хрупкостью. Низкая адгезия не будет приводить к диссипации энергии разрушения на границах «матрица-интерфаза»/«интерфаза-волокно», что также не приведёт к повышению механических свойств по сравнению с неармированной керамической матрицей [2,3]. Слой интерфазы должен быть химически и структурно устойчивым в условиях эксплуатации изделия, не иметь трещин и пор,

причём коэффициенты линейного термического расширения (КЛТР) интерфазы должны быть как можно ближе к КЛТР волокна [2].

Основными методами нанесения интерфазного покрытия являются газофазное осаждение, золь-гель технологии и использование полимерного прекурсора. Методы золь-гель технологий обычно используются для осаждения интерфазного покрытия на основе оксидов металлов, однако удаление большого количества растворителя в процессе нанесения приводит к образованию трещин в покрытии, вследствие большой усадки. Нанесение интерфазного покрытия методами газофазного осаждения требует использования дорогостоящего оборудования и токсичных прекурсоров, например, летучих галогенидов. Полимерные прекурсоры обычно используют для получения нитрид- и карбидсодержащих интерфазных покрытий, причем интерфазные покрытия желаемой толщины могут быть получены многократным повторением цикла: нанесение полимерного прекурсора – отверждение – пиролиз [2].

Поликарбосиланы (ПКС) привлекают на протяжении последних 40 лет повышенный интерес как прекурсоры для высокотемпературной керамики [4], обладающие уникальной комбинацией физико-химических свойств и позволяющие существенно улучшить эксплуатационные характеристики конечных изделий, что может быть использовано и для формирования интерфазного покрытия. Стоит отметить, что чистый поликарбосилан при отверждении в инертной атмосфере склонен к образованию летучих циклических соединений, что существенно понижает выход керамического остатка. Ранее было показано, что добавление в ПКС при отверждении соединений с неопределёнными углерод-углеродными связями [5,6] позволяет повысить выход керамического остатка на 20-30% по сравнению с чистым поликарбосиланом. В этой связи разработка составов интерфазного покрытия на основе ПКС с добавлением двойных С=С связей для увеличения выхода керамического продукта является важной и актуальной задачей.

Коэффициент термического расширения карбида кремния, который является одним из продуктов отверждения и высокотемпературного пиролиза поликарбосилана, выше, чем КЛТР углеродного волокна вдоль его направления. Температурное расширение как карбонитрида кремния, так и нитрида кремния, уменьшает разницу КЛТР защитной керамической матрицы и углеродного волокна, что позволяет использовать в составе интерфазного покрытия соединения азота для уменьшения возникновения напряжений и растрескиваний на границе волокно-интерфаза при термоциклировании СККМ. Таким образом, одними из перспективных материалов для применения в разработке керамических матриц на основе ПКС являются олиговинилсилазаны, содержащие как двойные С=C связи, так и азот, а также производные метакрилатов (Роливсаны), содержащих двойные С=C связи.

Для выбора температурно-временного режима формирования интерфазного покрытия в качестве критерия оптимизации может быть выбрано равномерное протекание реакций отверждения и пиролиза, т.е. постоянная скорость превращения керамообразующей полимерной матрицы в керамическую. Данный подход позволяет равномерно проводить такие процессы, сопровождающие отверждение и пиролиз, как выделение тепла и низкомолекулярных продуктов, что, возможно, позволит получать равномерное интерфазное покрытие после нескольких последовательных циклов отверждения и пиролиза. Режим равномерного изменения степени превращения может быть получен на основании термокинетических исследований [9, 10] отверждаемых и пиролизуемых матриц, которые могут быть использованы для описания кинетики различных химических процессов, даже без информации об их механизмах.

В работе комплексом физико-химических методов исследованы процессы формирования на углеродном волокне керамического

(интерфазного) покрытия, получаемого из керамообразующих композиций на основе поликарбосилана, олигосилазана и Роливсана.

Материалы и методы

В качестве исходных реагентов использовали поликарбосилан ПКС-М производства ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС, Роливсан марки МВ-1 и олиговинилсилазан ПОЛИСИЛ-04М.

Образцы керамообразующих композиций готовили путем растворения исходных компонентов в толуоле (гексане для составов содержащих ПОЛИСИЛ-04М) марки «ХЧ» при комнатной температуре с последующим удалением растворителя вакуумированием образцов до постоянной массы при остаточном давлении 1 мм рт.ст. при температуре 40°C.

Были приготовлены композиции на основе ПКС-М, Полисил-04М и Роливсан МВ-1 с различными массовыми соотношениями компонентов. Наличие компонентов в составе обозначали аббревиатурой ПКС (поликарбосилан), З (олиговинилсилазан) и Р (Роливсан), например, композиции ПКСЗР имеет в своём составе поликарбосилан, олиговинилсилазан и Роливсан, тогда как состав ЗР – олиговинилсилазан и Роливсан.

Растворы прекурсоров наносились на углеродную ткань с предварительно удалённым аппретом методом пропитки и сушились до постоянной массы.

Термоаналитические исследования реакций проводили на приборе синхронного термического анализа СТА Netzsch 449 F3 Jupiter при скоростях нагревания 5 К/мин, 10 К/мин и 20 К/мин в динамической атмосфере аргона (70 мл/мин). Кинетические расчёты проводили с использованием специализированного программного пакета Netzsch Thermokinetics.

ИК-спектроскопию образцов проводили на спектрометре Bruker Tensor 27 в диапазоне волновых чисел от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Для

этого навеску анализируемого вещества (~1–2 мг) тщательно перемешивали с отожжённым КВг (~200 мг) в шаровой мельнице и прессовали в таблетки.

Измерение краевого угла смачивания на границе «воздух-исследуемый раствор прекурсора интерфазного покрытия-пиролитический графит» проводили с использованием в качестве подложки пиролитического полированного графита производства ЗАО НПП МЕДИНЖ (г. Пенза).

Для исследования структуры интерфазного покрытия и определения элементного состава структурных составляющих были изготовлены поперечные шлифы жгутов углеродных волокон с покрытием. На исследуемую поверхность шлифов наносили токопроводящий слой (слой платины толщиной 10–15 нм) на установке для ионного напыления JFC-1600. Определение локального элементного состава образцов проводили в соответствии с ГОСТ 22309-2015 методом качественного микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (Carl Zeiss, Великобритания), оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max» (Oxford Instruments, Великобритания) с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер $Z=4$) до U ($Z=92$). Локальность анализа – 1 мкм². Глубина анализа – 1 мкм. Получение микрофотографий проводили в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 25 кВ и увеличениях от $\times 1000$ до $\times 10000$. Контраст изображения структуры в отражённых электронах определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок.

Для оценки качества нанесения интерфазного покрытия провели исследование морфологии поверхности обработанного углеродного волокна на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка от 600 до 800 пА. Были получены

изображения поверхности углеродных волокон в режиме вторичных электронов при увеличениях $\times 5000$ и $\times 15000$.

Результаты

На начальном этапе были измерены краевые углы смачивания приготовленных 10-масс.% растворов прекурсоров керамического (интерфазного) покрытия различного состава и в двух растворителях толуоле и гексане на пиролитическом графите, который имитировал поверхностные свойства матрицы-наполнителя (углеродного волокна). Полученные результаты представлены на рис.1.

Как видно из рис.1 краевые углы смачивания растворов уменьшаются, что связано с испарением растворителя, причём значения углов меньше 20° , что, возможно, говорит о хорошем смачивании углеродного волокна исследуемыми растворами прекурсоров интерфазного покрытия.

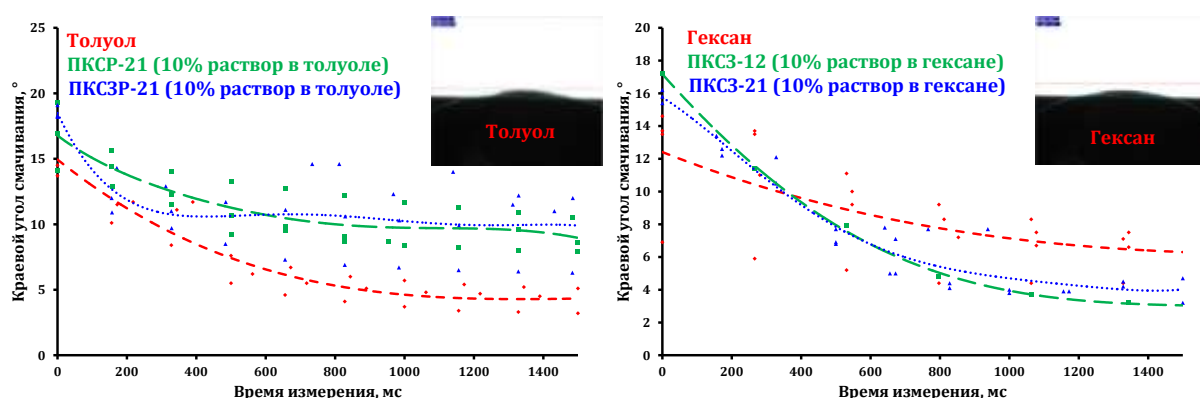


Рис.1 – Динамика изменения краевого угла смачивания на границе «исследуемой раствор-пиролитический графит-воздух»

Далее были изучены термические и термокаталитические свойства исследуемых прекурсоров керамического (интерфазного) покрытия. Кривые ДСК и ТГ типичной керамообразующей композиции на основе ПКС и Роливсана, снятые при различных скоростях нагревания представлены на рис.2-а.

Данные ИК-спектроскопии использовали для исследования механизмов отверждения керамообразующих композиций. Предполагается, что в интервале температур от 100 до 250°C протекают реакции полимеризации двойных С-С связей Роливсана. В области температур от 250 до 350°C, как предполагается, протекают реакции гидросилилирования оставшихся двойных связей в Роливсанах и двойных винильных связей в олигосилазанах, а также восстановление карбоксильной группы фрагментов метакриловой кислоты Роливсана «активным» водородом Si-H поликарбосилана. В области температур от 350 до 500°C «активный» водород поликарбосилана Si-H и олигосилазана N-H взаимодействуют с продуктами низкотемпературного (<350°C) отверждения.

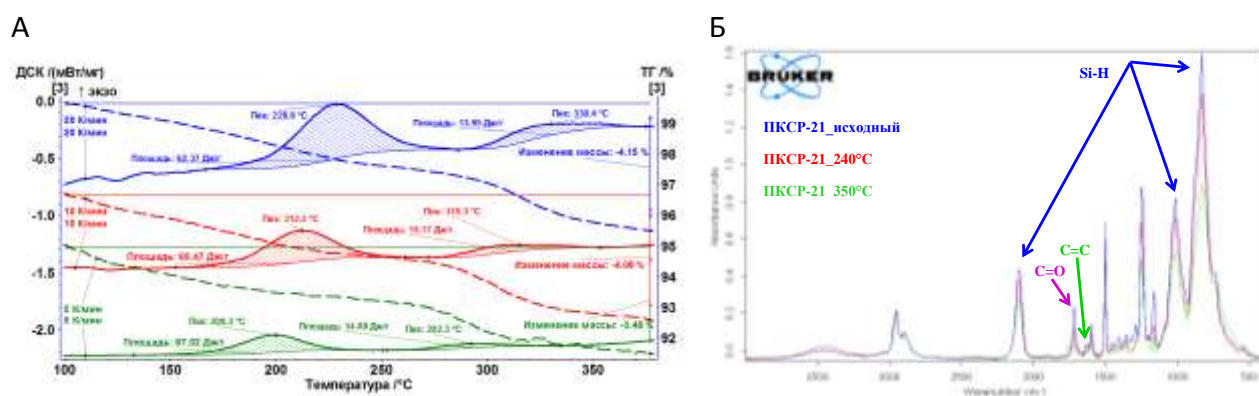


Рис.2 – Кривые ТГ и ДСК для образцов ПКСП-1, снятые при различных скоростях (А) и ИК-спектры (Б) образцов ПКСП-1, обработанных при различных температурах (указаны на графике)

Данные термического анализа использовали для кинетических расчётов [11]. Примеры кинетических расчётов для составов ПКСЗ-1 и ПКСЗР-1 представлены на рис. 3.

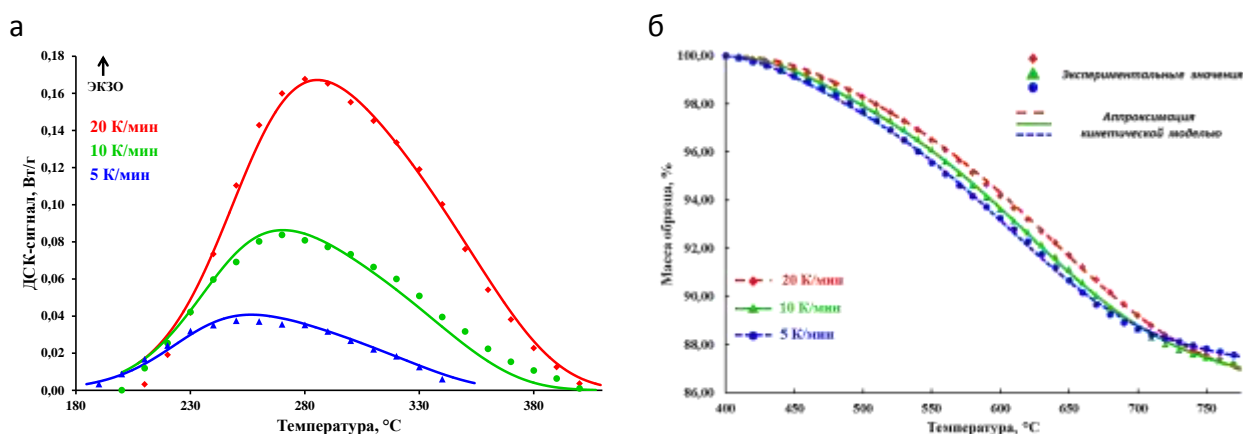


Рис.3 – Кривые ДСК (а) и ТГ (б) отверждения (а) и пиролиза (б) для образцов ПКСЗ-1 (а) и ПКСЗР-21 (б), аппроксимированные кинетической моделью двух параллельных реакций

На основании рассчитанных кинетических моделей были подобраны режимы отверждения и пиролиза, где в качестве параметров оптимизации были использованы равномерное тепловыделение и равномерная потеря массы.

Перед нанесением интерфазного покрытия с углеродного волокна методом термоокислительной деструкции удалялся аппрет. Предложенный способ удаления аппрета не только не приводит к ухудшению физико-механических свойств исходного волокна [12], но и вызывает активацию поверхности, о чём свидетельствует увеличение сорбционного объема и величины удельной поверхности наполнителя.

Были подобраны условия инфильтрации керамообразующими композициями углеродных волокон. Было показано, что при использовании концентрации керамообразующих композиций выше 3 мас.% на волокнах образуются тяжи, что приводит к слипанию волокон и неравномерному распределению керамического слоя на волокнах (рис.4а). В случае попадания при отверждении и пиролизе в инертную атмосферу кислорода воздуха наблюдается отшелушивание покрытия (рис.4б) [13].

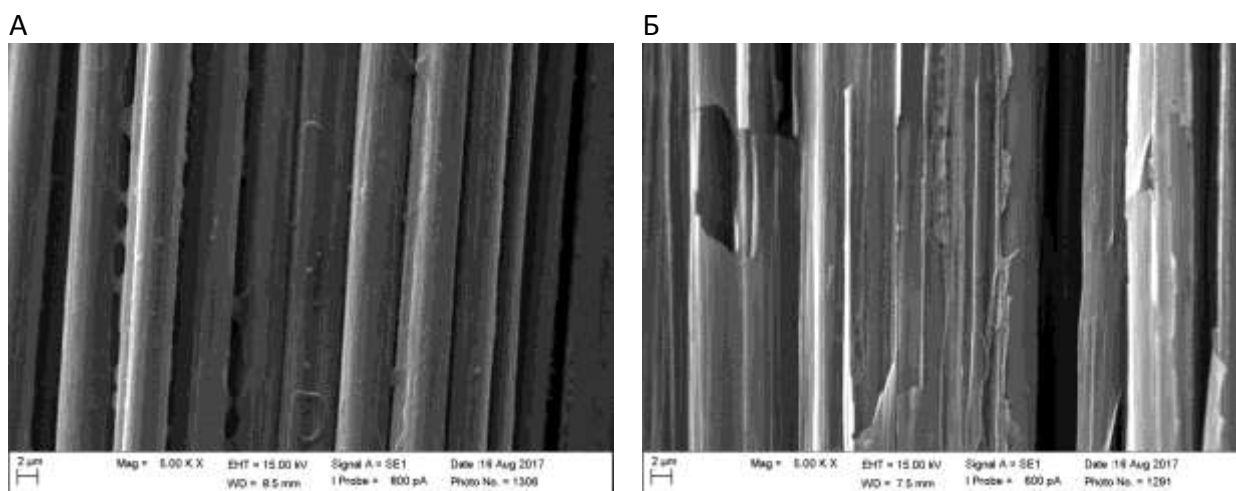


Рис. 4 – Микрофотографии керамического покрытия при использовании концентрации керамообразующей композиции выше 3 мас. % (А) и в присутствии следовых количеств кислорода при отверждении и пиролизе (Б)

При использовании концентрации ниже 3 мас.%, отверждении и пиролизе в инертной атмосфере без следовых количеств кислорода по температурно-временному режиму, подобранному на основании термокинетических исследований, из различных исследуемых керамообразующих композиций было получено равномерное керамическое (интерфазное) покрытие (Рис. 5) [13].

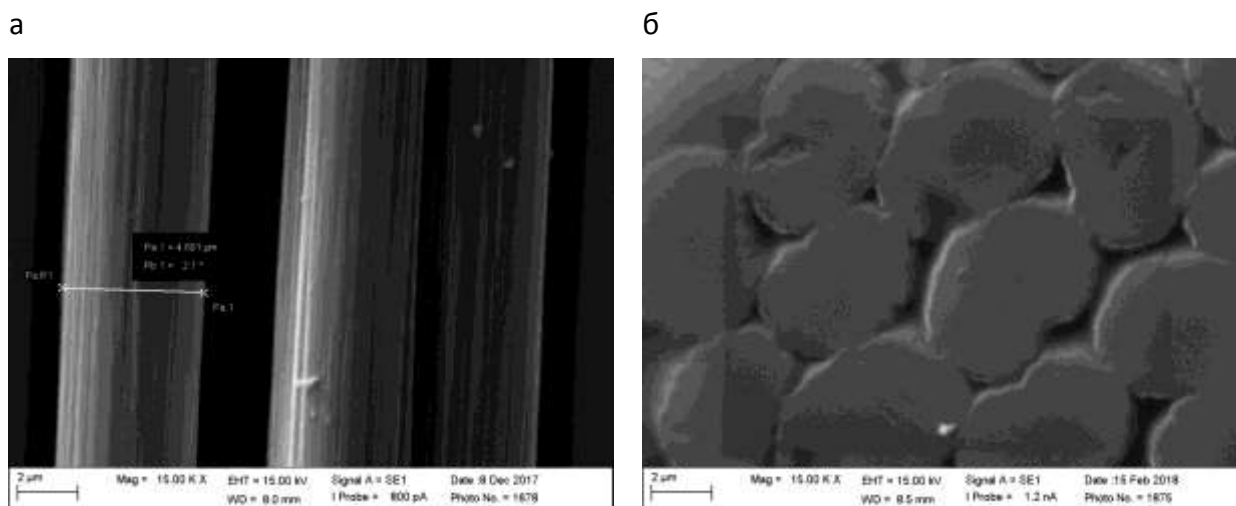


Рис. 5 – Микрофотографии керамического (интерфазного) покрытия ПКСЗ-1 при использовании концентрации керамообразующей композиции ниже 3 мас. % и при отверждении и пиролизе в отсутствие следовых количеств кислорода по рассчитанному температурно-временному режиму

Получаемое керамическое (интерфазное) покрытие приводит к повышению термоокислительной устойчивости исходного углеродного

волокон, как в изотермических (Рис.6а), так и в квазидинамических (Рис.6б) условиях.

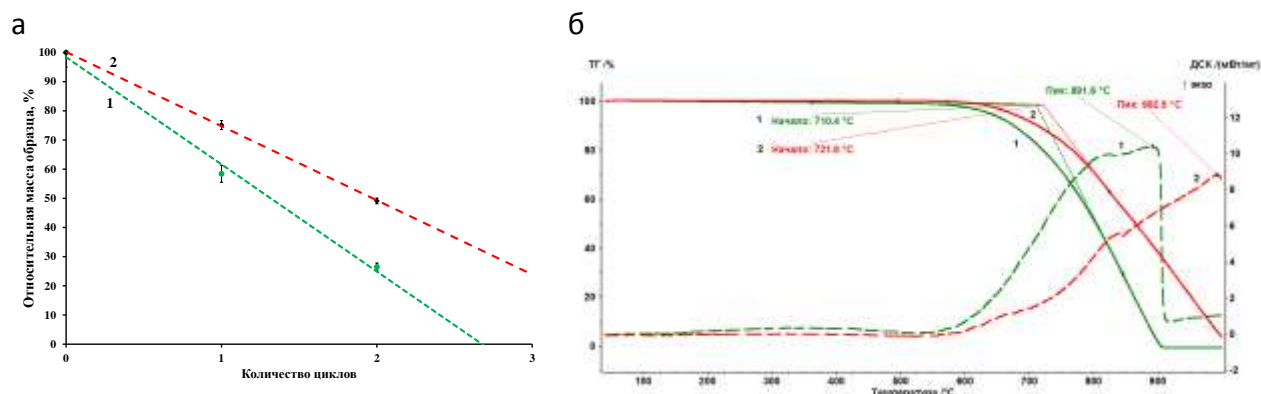


Рис.6 – Изменение массы углеродных волокон исходного (1) и с керамическим покрытием (2) в изотермических (а) и квазидинамических (б) условиях

Продуктами сгорания углеродных волокон с керамическим покрытием являются полые структуры (Рис.7а), которые, согласно ИК-спектроскопии (Рис.7б), состоят из оксида кремния SiO_2 .

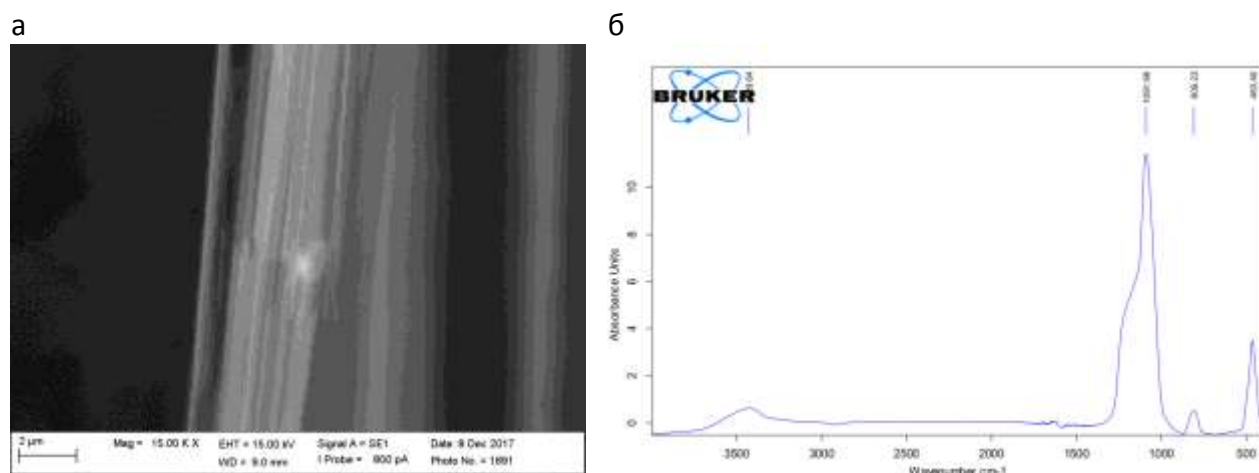


Рис. 7 – Микрофотографии продуктов сгорания углеродных волокон с керамическим (интерфазным) покрытием (а) и их ИК-спектр (б)

Выводы

В работе изучены процессы формирования керамического покрытия на углеродном волокне с использованием поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана. Проведены измерения динамического краевого угла смачивания на поверхности «растворы керамообразующих композиций - пиролитический графит – воздух». Показано, что исследуемые растворы хорошо смачивают углеродные волокна в степени, необходимой

для дальнейшего получения равномерного керамического покрытия. На основании данных ИК-спектроскопии предположено, что в интервале температур от 100 до 250°C протекают реакции полимеризации двойных С=C связей Роливсана. В области температур от 250 до 350°C, как предположено, протекают реакции гидросилилирования оставшихся двойных связей в Роливсанае и двойных винильных связей в олигосилазане, а также восстановление карбоксильной группы фрагментов метакриловой кислоты Роливсана «активным» водородом Si-H поликарбосилана. В области температур от 350 до 500°C «активный» водород поликарбосилана Si-H и олигосилазана N-H взаимодействуют с продуктами низкотемпературного (<350°C) отверждения. Показано, что при использовании концентраций керамообразующих композиций выше 3 мас.% на волокнах образуются тяжёлые и неравномерное распределение конечной керамики. Присутствие кислорода приводит к отшелушиванию керамического (интерфазного) покрытия в процессе отверждения и пиролиза. Одностадийный процесс отверждения и пиролиза в инертной атмосфере по предварительно рассчитанному температурно-временному режиму позволяет получать равномерные керамические покрытия, увеличивающие термоокислительную устойчивость углеродного волокна. Продуктами сгорания углеродного волокна с нанесённым керамическим покрытием являются полые SiO₂ структуры с нанометровой толщиной стенок.

Благодарности

Авторы выражают благодарности Сибилевой С.Ю. за предоставление оборудования для измерения динамического краевого угла смачивания, а также Головиной Е.Ю. и Прокоповой Л.А. за определение бромного числа исследуемых прекурсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 17-03-01163.

Литература

1. Wuchina E., Opila E., Opeka M., Fahrenholtz W., Talmy I. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // *Electrochemical Society Interface*, 2007, v.16, №4, p.30–36.
2. Department of defense handbook composite materials handbook. Volume 5. Ceramic matrix composites. 2002. 246 p.
3. Бакланова Н.И. Интерфейсные покрытия на армирующих углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей // Докторская диссертация. 2010. Новосибирск. Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН. 380 с.
4. Colombow P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // *Journal of American Ceramic Society*. 2010. V.93. №7. P.1805–1837.
5. Shestakov A.M., Shvets N.I., Khaskov M.A., Ponomarenko S.A., Minakov V.T. Compounds based on polycarbosilane and bismaleimide as precursors of ceramic-matrix composites // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, V.88, № 9, pp 1481–1488.
6. Shestakov A.M., Minakov V.T., Shvets N.I., Ponomarenko S.A., Khaskov M.A., Mekhanik E.A. Preceramic polymeric compounds based on polycarbosilane and diallylbisphenol A // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, V.87, № 11, p. 1665–1673.
7. Bright V.M., Raj R., Dunn M.L., Daily J.W. 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.
8. Praderea C., Sauderb C. Transverse and longitudinal coefficient of thermal expansion of carbon fibers at high temperatures (300–2500 K) // *Carbon*, 2008, v.46, p.1874–1884.

9. Khaskov M.A. The using of thermal analysis methods for the construction of isothermal transformation diagrams of thermosets //Polymer Science, Series B. 2017. V. 59, № 1. P. 51–61

10. Хасков М.А. Построение диаграмм изотермического превращения терморезактивных матриц на основании различных кинетических моделей //Клеи. Герметики. Технологии, 2017, № 5, С. 20–27

11. Хасков М.А., Шестаков А.М., Синяков С.Д., Сорокин О.Ю. Термокинетические исследования в системе поликарбосилан-олигосилазан-Роливсан //Журнал прикладной химии. 2018. Принята к печати.

12. Валужева М.И., Зеленина И.В., Хасков М.А., Гуляев А.И. Подготовка углеродного волокна к нанесению интерфазного покрытия для композиционных материалов с керамической матрицей //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2017. №10. Ст. 09. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения 09.11.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-10-9-9.

13. Хасков М.А., Зеленина И.В., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И. Керамическое интерфазное покрытие на углеродных волокнах на основе поликарбосилана и олиговинилсилазана //Физика и Химия Стекла. 2018. Принята к печати.