

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«КОМПОЗИТ»

На правах рукописи

КНЯЗЕВ КИРИЛЛ АНДРЕЕВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ
КАРБОНИТРИДОКРЕМНИЕВЫХ ВОЛОКОН**

Специальность 2.6.7 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Акционерном обществе «Композит»
(АО «Композит»)

Научный руководитель:

Тимофеев Анатолий Николаевич

доктор технических наук, заместитель
генерального директора по научной работе
АО «Композит»

Официальные оппоненты:

Куличихин Валерий Григорьевич

доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН

Бухаров Сергей Викторович

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(Национальный исследовательский университет)»

Ведущая организация:

АО «НПО Стеклопластик имени Н.Н. Трофимова»

Защита состоится «___» _____ 2025 года в _____ часов на заседании
Диссертационного совета 74.1.001.01 при ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» по адресу:
105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ
АО «ГНИИХТЭОС» по адресу: 105118, Москва, Шоссе Энтузиастов, 38:
<http://www.eos.su>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета 74.1.001.01,
кандидат химических наук

Кирилина Н.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Растущие требования к эксплуатационным характеристикам изделий энергетического машиностроения приводят к необходимости создания новых материалов, обладающих высокими механическими свойствами и работоспособных в условиях высоких температур и окислительных сред.

Особый интерес представляют металломатричные композиционные материалы (МКМ), состоящие из металлических матриц и неметаллических высокотемпературных керамических волокон. Изготовление из них различных деталей и узлов для высокоскоростных транспортных средств, корпусных элементов различных двигательных установок, термоядерных реакторов, позволит обеспечить современные требования, предъявляемые к условиям их эксплуатации.

Основная сложность разработки МКМ заключается в соблюдении баланса между механическими характеристиками и плотностью. Анализ изменения предела прочности от температуры титановых сплавов показал, что прочность при комнатной температуре чистого титана марки ВТ1-0 и легированного ВТ3-1 отличается более чем в два раза, но при 800 °С прочность практически одинакова для большинства титановых сплавов. В этой связи применение титановых сплавов ограничено температурой 0,5-0,6 от температуры их плавления.

Аналогичная ситуация обстоит с алюминиевыми сплавами, у которых температура эксплуатации не превышает 300 °С, за исключением спеченной алюминиевой пудры (САП). Однако у САП есть другой недостаток – это высокая хрупкость и низкое значение трещиностойкости, что ограничивает их применение. Таким образом, рабочая температура алюминиевых сплавов для применения в летательных аппаратах также ограничивается 0,5-0,6 от температуры плавления.

В этой связи повышение прочности алюминиевых и титановых сплавов, в том числе при повышенных рабочих температурах, является одним из наиболее актуальных и перспективных направлений на сегодняшний день.

Специалисты Великобритании (фирма TISICS) для повышения рабочих температур алюминиевых и титановых сплавов используют упрочнение

непрерывными волокнами карбида кремния. При введении в алюминиевую матрицу объемной доли волокон порядка 30-35 %, прочность на растяжение при 20 °С увеличивается до 1500 МПа, а при температуре 400 °С остается на уровне 1100 МПа.

Аналогично, при армировании титановых сплавов, в частности сплава Ti-6Al-4V (отечественный аналог ВТ6), волокнами карбида кремния объемной долей 30-35 % от объема сплава, при 20 °С прочность увеличивается до 1700 МПа, а при 800 °С находится на уровне 850 МПа. Таким образом, интервал рабочих температур алюминиевых и титановых сплавов, упрочненных SiC-волокнами, поднимается до 0,7-0,8 от температуры плавления. При этом стоит отметить, что повышение механических свойств композиционных материалов на основе алюминиевых и титановых сплавов, в том числе при температуре, напрямую зависит от жаропрочных свойств армирующих волокон.

В качестве альтернативы SiC-волокнам из-за их высокой стоимости рассматриваются другие керамические волокна, в том числе карбонитридокремниевые (SiCN). Эти волокна обладают высокими механическими свойствами, термостойкостью и достаточной для текстильной переработки гибкостью. Карбонитридокремниевые волокна, аналогично волокнам карбида кремния, проявляют стойкость к окислению до 1400 °С. Помимо этого, производство SiCN-волокон предполагает снижение затрат по сравнению с SiC-волокнами благодаря относительно недорогим прекурсорам, и щадящим режимам синтеза. Внедрение карбонитридокремниевых волокон в конструкции из металломатричных композиционных материалов позволит повысить температуру их эксплуатации на 20 % с уменьшением массы на 30-40 %.

В связи с ограничением импорта и отсутствием отечественных разработок в области создания SiCN-волокон с целью частичной замены широко используемых волокон SiC, возникла необходимость в разработке перспективных компонентов высокотермостойких композиционных материалов, работающих в окислительных средах под воздействием тепловых и механических нагрузок.

Таким образом, исследования в области разработки и внедрения отечественных керамических SiCN-волокон, а также металлических композиционных материалах на их основе относятся к актуальным и имеют огромный научный и практический интерес для развития энергетической отрасли отечественного машиностроения.

Целью работы является разработка технологических основ получения керамических SiCN-волокон, для новых конструкционных материалов.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Определение требований к исходному прекурсор.
2. Разработка и изготовление установки расплавного формования полимерных волокон.
3. Моделирование формообразования волокна из фильеры в процессе формования.
4. Изготовление образцов керамических SiCN-волокон.
5. Исследование влияния параметров процесса получения SiCN-волокон на их свойства.
6. Исследование структуры и физико-механических характеристик SiCN-волокон.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые на основе анализа результатов математического моделирования определены условия структурообразования волокна из расплава полисилазана, воспроизводимые в реальном эксперименте.
2. Впервые получены образцы высокопрочных керамических SiCN-волокон и определены зависимости влияния параметров процесса получения на их свойства.
3. Установлена математическая зависимость прочности керамических SiCN-волокон от основных параметров процесса их получения.
4. Впервые разработаны технологические основы производства SiCN-волокон.

Практическая значимость работы

1. Создана опытная установка расплавного формования полимерных волокон.
2. Разработан технологический процесс изготовления керамических SiCN-волокон (ТП № 932.02100.09525) в АО «Композит».
3. Разработаны технические условия на волокно SiCN марки «KB-1» (ТУ № 20.6013-815-56897835) в АО «Композит».
4. SiCN-волокна внедрены в производство новых материалов АО «Композит» (акт внедрения № 02421-24/14-2 от 01.02.2024 г).

Положения, выносимые на защиту

1. Режимы получения отечественных высокопрочных SiCN-волокон.
2. Зависимости прочности SiCN-волокон от параметров процесса их получения.
3. Зависимости элементного состава SiCN-волокон от параметров процесса их получения.
4. Результаты испытаний SiCN-волокон.

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, применением известных математических методов обработки результатов, значительным количеством экспериментальных данных, использованием современных методов исследования, согласованием результатов теоретических исследований с полученными экспериментальными данными, выполненными в АО «Композит».

Апробация работы и публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 11 научных работ: 4 статьи в изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК, 1 патент на изобретение и 6 тезисов докладов.

Основные положения диссертационной работы обсуждались на: Всероссийской научно-технической конференции «Современные достижения и тенденции развития в области теплозащитных, керамических и металлических

композиционных материалов» (ФГУП ВИАМ, 2019), IX и X ежегодных научных конференциях аспирантов МГОТУ «Инновационные аспекты социально-экономического развития региона» (Королев, 2019, 2020), 19-й международной конференции «Авиация и космонавтика» (Москва, 2020), VII международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2020).

Личный вклад автора

Автор лично участвовал в проведении исследований по входному контролю волокнообразующего полисилазана, разработке методики степени отверждения прекурсора и полимерного волокна, в разработке и изготовлении лабораторной и опытной установок расплавного формования полимерных волокон, в отработке режимов и изготовлении образцов полимерных волокон из расплава, в отработке режимов окислительного и электронного отверждения полимерных волокон, в отработке режимов высокотемпературной обработки и получении образцов керамических SiCN-волокон, в исследованиях полученных образцов SiCN-волокон, в выводе математической зависимости прочности SiCN-волокон от основных технологических параметров их получения, в разработке рекомендаций по диапазонам технологических режимов изготовления SiCN-волокон, в формулировке выводов диссертации, в написании публикаций по теме диссертации, в выступлениях на конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем работы составляет 135 страниц, включает 69 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 114 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведен литературный обзор, который содержит анализ мирового опыта получения керамических волокон. Рассмотрены существующие

типы керамических волокон, приведены их достоинства и недостатки. Отмечены преимущества неоксидных керамических волокон перед оксидными типами, заключающиеся в высоких физико-механических и тепловых характеристиках при высоких температурах. Из существующих способов получения неоксидных керамических волокон выделен и описан PDC-метод (Polymer derived ceramics), как способ, позволяющий производить волокна небольшого диаметра (10-20 мкм) для композиционных материалов сложной геометрии. Приведена сравнительная характеристика карбидокремниевых и карбонитридокремниевых волокон. Последние, наряду с карбидокремниевыми волокнами, обладают окислительной стойкостью при температурах до 1400 °С. Главным их преимуществом является сниженная стоимость изготовления относительно SiC-волокон, благодаря сниженной стоимости сырья и упрощению аппаратного оформления. Определен основной прекурсор для производства SiCN-волокон – кремнийорганический полимер класса силазанов. Установлен наиболее эффективный и доступный способ синтеза полисилазанов, основанный на аммонолизе органохлорсиланов и их смесей. Рассмотрены способы формования (экструзии) волокон. Рассмотрены различные способы «сшивки» полимерного волокна: электронная, окислительная в атмосфере воздуха, галогенов. Отмечены достоинства и недостатки методов. По результатам анализа литературы сформулированы выводы.

Во второй главе приведено описание исходных материалов и их характеристик, оборудования, применяемого для получения волокон и их исследований, а также методик, используемых в экспериментах.

Третья глава посвящена моделированию формообразования полисилазанового волокна из фильеры.

Математическая модель, описывающая формообразование расплава полимера, имеет следующий вид:

$$\pi \nu R^2 = Q, \quad (1)$$

$$\rho \nu \frac{d\nu}{dz} = -\sigma \frac{d}{dz} \left[\frac{1}{R(1+R_z^2)^{1/2}} \right] + \frac{3}{R^2} \frac{d}{dz} \left[\mu(T) R^2 \frac{d\nu}{dz} \right] + \rho g, \quad (2)$$

$$c_p \nu \frac{dT}{dz} = \frac{\alpha(T_{\text{air}}(z) - T)}{R} + \frac{k}{R^2} \frac{d}{dz} \left(R^2 \frac{dT}{dz} \right). \quad (3)$$

Модель состоит из трех уравнений: уравнение сохранения объемного расхода несжимаемого жидкого расплава полимера (1), уравнение изменения импульса расплава полимера, которое учитывает влияние поверхностного натяжения расплава, его вязкости и гравитации на величину скорости вертикального истечения (2) и уравнение теплопроводности для определения температуры расплава полимера на расстоянии z от выходного сечения канала фильеры (3). Здесь $\nu(z)$ – вертикальная скорость течения расплава, $R(z)$ – радиус поперечного сечения волокна, $T(z)$ – температура расплава, Q – заданный объемный расход расплава, $\rho = \rho_0$ – плотность расплава полимера, $\sigma = \sigma_0$ – поверхностное натяжение расплава полимера, $\mu(T)$ – зависимость динамической вязкости расплава от температуры расплава, c – удельная теплоемкость расплава, α – коэффициент теплопередачи расплав/воздух, k – коэффициент теплопроводности расплава, $T_{\text{air}}(z)$ – температура окружающего воздуха под фильерой (заданная функция координаты z). В предложенной модели в качестве условия для температуры на поверхности волокна использовано условие заданного теплового потока – первое слагаемое в уравнении (3) в правой части. Таким образом, динамическая вязкость расплава – известная функция координаты z . В расчетах принимается, что температуры расплава и окружающего воздуха на заданном расстоянии от фильеры совпадают, то есть коэффициент теплопередачи равен бесконечности.

Предложенная математическая модель активно используется для численного моделирования и анализа возможных режимов формообразования в технологических процессах получения волокон расплавов полимера.

Модель содержит пять параметров, оказывающих наибольшее влияние на результаты моделирования формования волокна из расплава полимера: $R(z) = \Phi(\sigma_0, T_{\text{out}}, L, n, [dR/dz]_{(z=0)})$. Остальные параметры, за исключением термических, определены экспериментально и являются известными материальными константами.

В результате проведенного анализа установлено, что интенсивность остывания расплава (понижение температуры расплава по высоте), оказывает заметное влияние на степень вытяжки расплава полимера под собственным весом. Чем больше расстояние от фильеры, на котором происходит понижение температуры расплава, тем интенсивнее утончение волокна.

На рисунке 1 представлены расчетные (полученные из модели) и экспериментальные диаметры и форма волокна из капилляра фильеры.

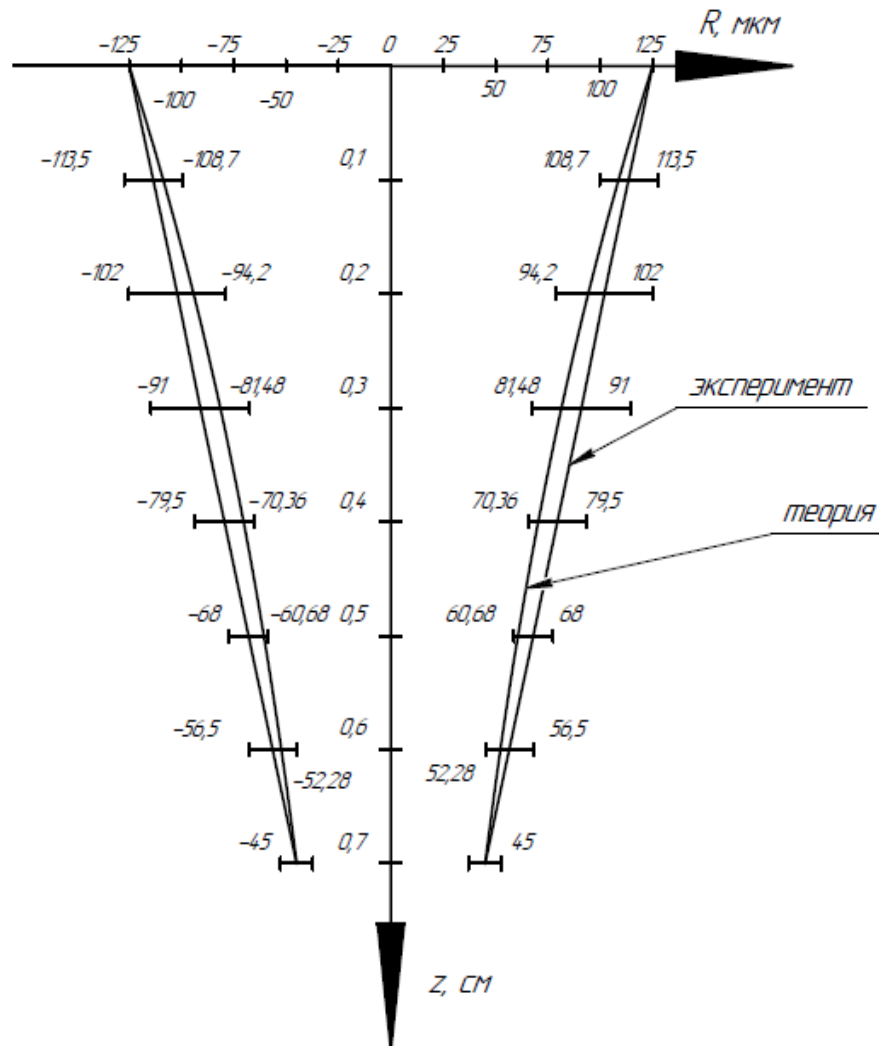


Рисунок 1 – Расчет диаметра поперечного сечения волокна вблизи выходного сечения капилляра: $T_{\text{out}} = 80^\circ\text{C}$, $L = 25$ см, $n = 1$ (линейное распределение температуры)

При удалении от фильеры происходит монотонное утончение расплава по высоте. В реальном эксперименте наблюдается повторяемость формы поперечного сечения, рассчитанной из модели. Это свидетельствует о том, что модель

достаточно точно воспроизводит наблюдаемые на практике сценарии формирования волокна из фильеры.

Четвертая глава посвящена разработке и изготовлению опытной установки формирования полимерных полисилазановых волокон, исследованию зависимостей параметров процесса получения SiCN-волокон.

На рисунке 2 представлена схема лабораторной установки формирования, на которой проводились предварительные работы по экструзии волокон. В качестве устройства плавления и подачи прядильного расплава использовался механизм плунжерного типа. Применение устройства такого типа позволяет осуществлять давление на расплав и его течение по направлению к насосу.

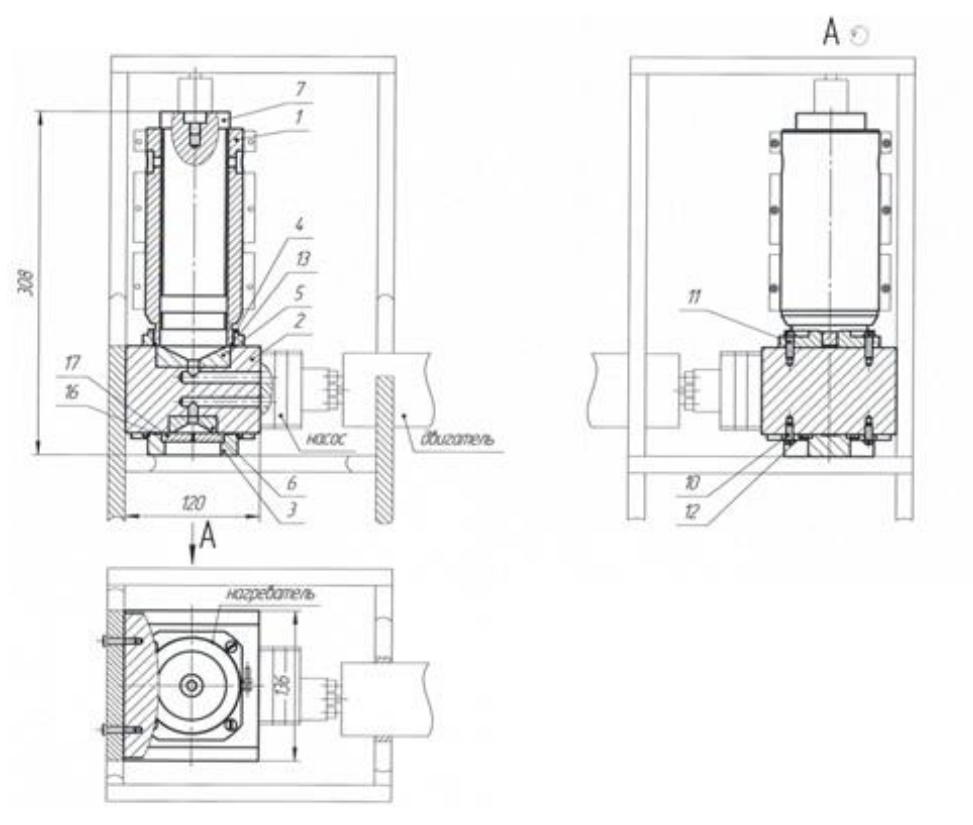


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки расплавного формования полимерных волокон поршневого типа

Основными элементами установки являются загрузочный бункер (поз. 1), шестеренчатый насос, интегрированный в металлический корпус с поточными каналами для движения расплава (поз. 2), фильерного блока (поз.16) и фильеры (поз.17).

Применение устройства плунжерного/поршневого типа осложнено рядом недостатков. К таким можно отнести: невозможность полной дегазации установки, отсутствие перемешивания прядильного расплава, трудность нагнетания повышенного давления для стабильного истечения из фильеры. Перечисленные недостатки приводили к осложнению процесса стабильного формирования волокна. В связи с этим установка была модернизирована: плунжерный узел заменен на экструдер, пересмотрена конструкция узла дозировки расплава для масштабирования производства. Принципиальная схема опытной установки формирования представлена на рисунке 3.

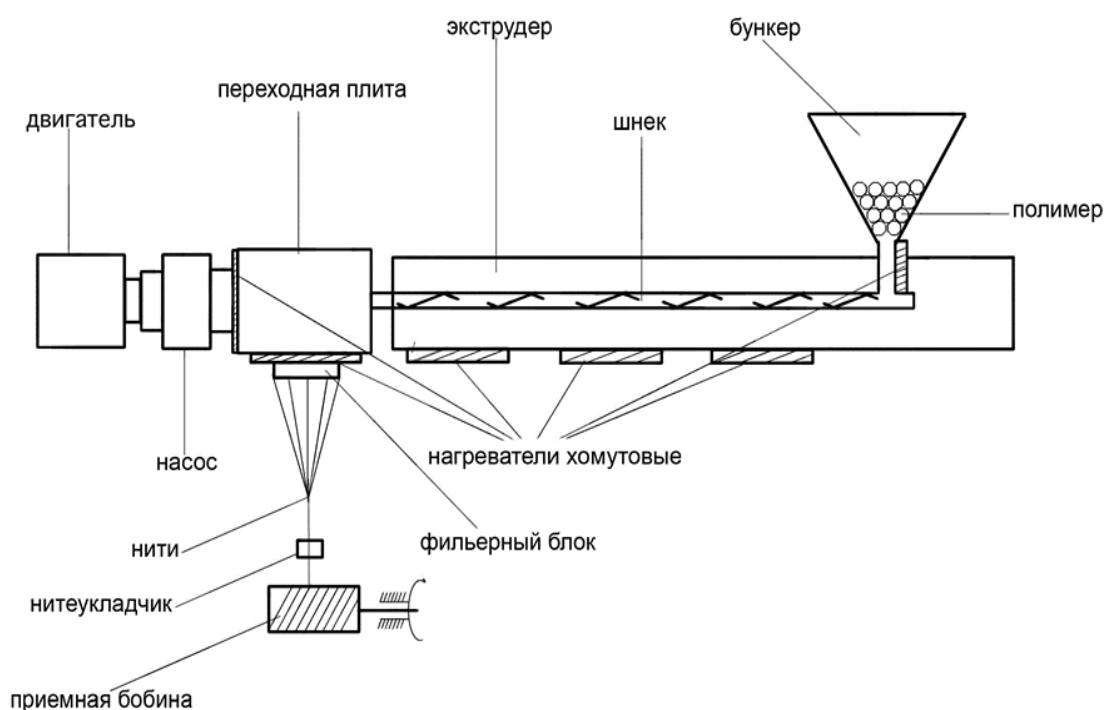


Рисунок 3 – Принципиальная схема опытной установки формирования полимерных волокон

Применение экструдера повысило производительность производства нити, а также улучшило характеристики формирования, что положительно сказалось на свойствах волокна.

Для оценки характера течения расплава и градиента температур выполнен расчет (моделирование) профилей температуры и давления в «пустом» фильерном блоке и при течении модельного полимера (рисунок 4). Для численного решения уравнений использовался метод конечных элементов (FEM) в программном

комплексе SolidWorks Flow Simulation. Расчет осуществлялся в 3D постановке, температура нагревателей была задана константой.

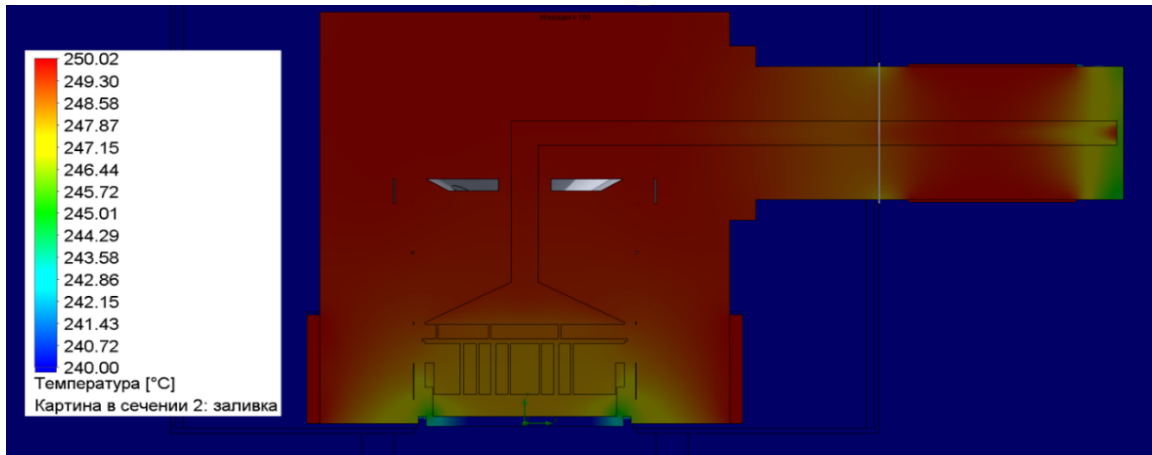


Рисунок 4 – Температурный профиль в фильерном блоке с расплавом полимера

Гидродинамическая модель выявила образование вихревого потока в области г-образного перехода (рисунок 5), что может приводить к образованию некоторой застойной зоны и неравномерному полю скоростей входного канала. Однако данное явления не оказывает значительного влияния на характер течения в целом и минимизируется в области капилляров фильеры.

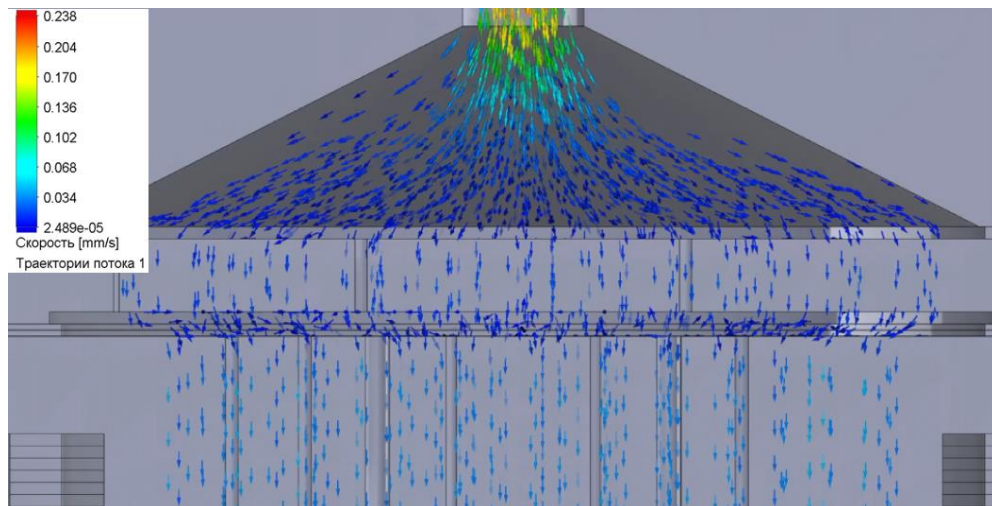


Рисунок 5 – Характер течения расплава полимера в фильерном блоке

Определение зависимости диаметра волокна от фильерной вытяжки проводили исходя из формулы:

$$d = \sqrt{\frac{4Q}{\pi \cdot n \cdot L}} \quad (4)$$

где Q – расход расплава, поступающий из фильеры, см³/мин;

n – количество отверстий в фильере;

d – диаметр волокна, мкм;

L – длина намотанной за минуту нити ($\pi \cdot d_{\text{шп.}} \cdot N_{\text{об/мин}}$), см.

Изменять диаметр волокна возможно, регулируя параметры фильерной вытяжки. Регулируемыми параметрами при расчете являлись расход расплава [Q] и скорость приемной шпули [N]. Остальные параметры являлись фиксируемыми:

- число отверстий в фильере [n] = 150;
- диаметр приемной шпули $d_{\text{шп.}} = 16$ см.

На рисунке 6 представлены теоретическая и экспериментальная зависимости диаметра полимерных и керамических волокон от скорости вытяжки нити.

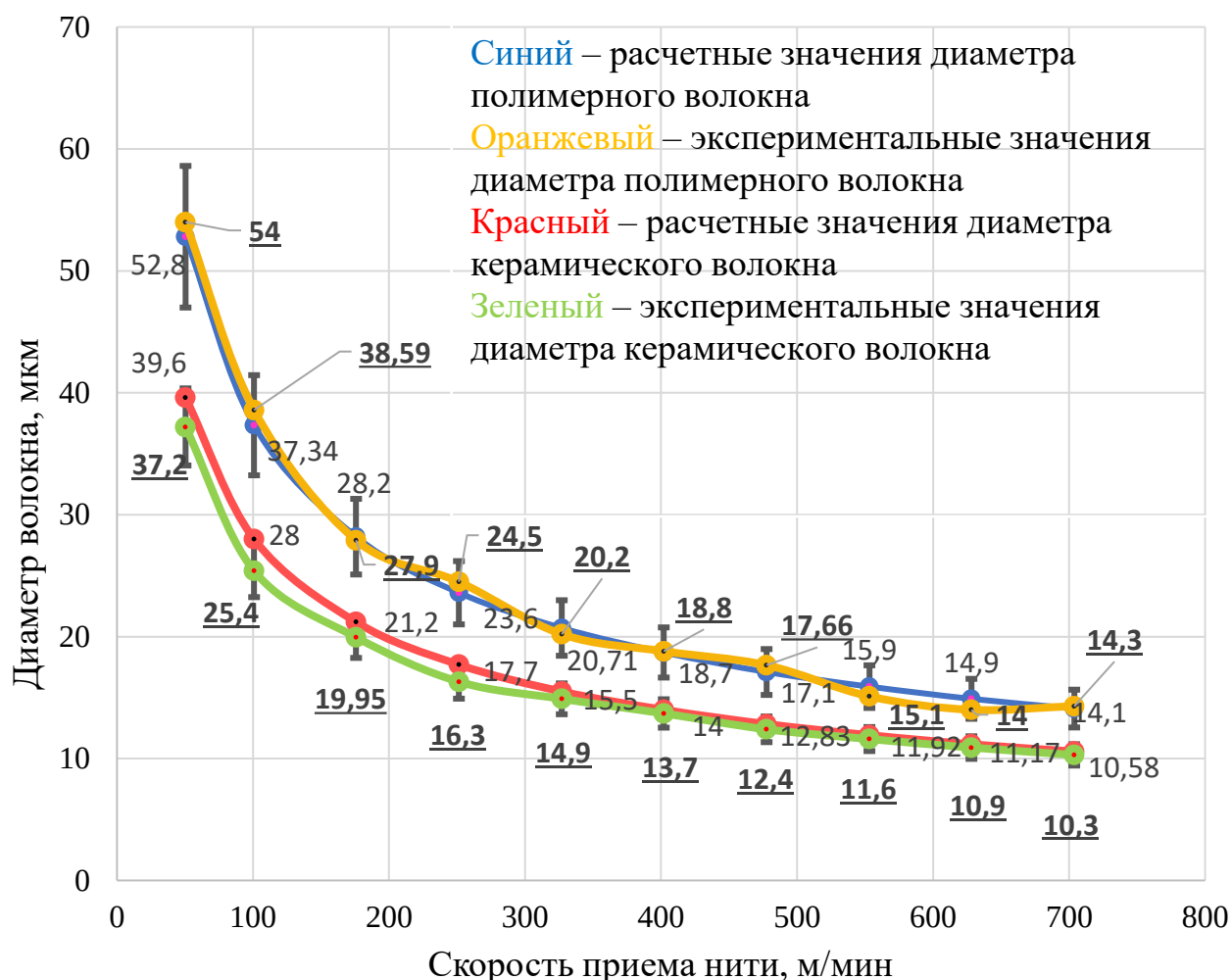
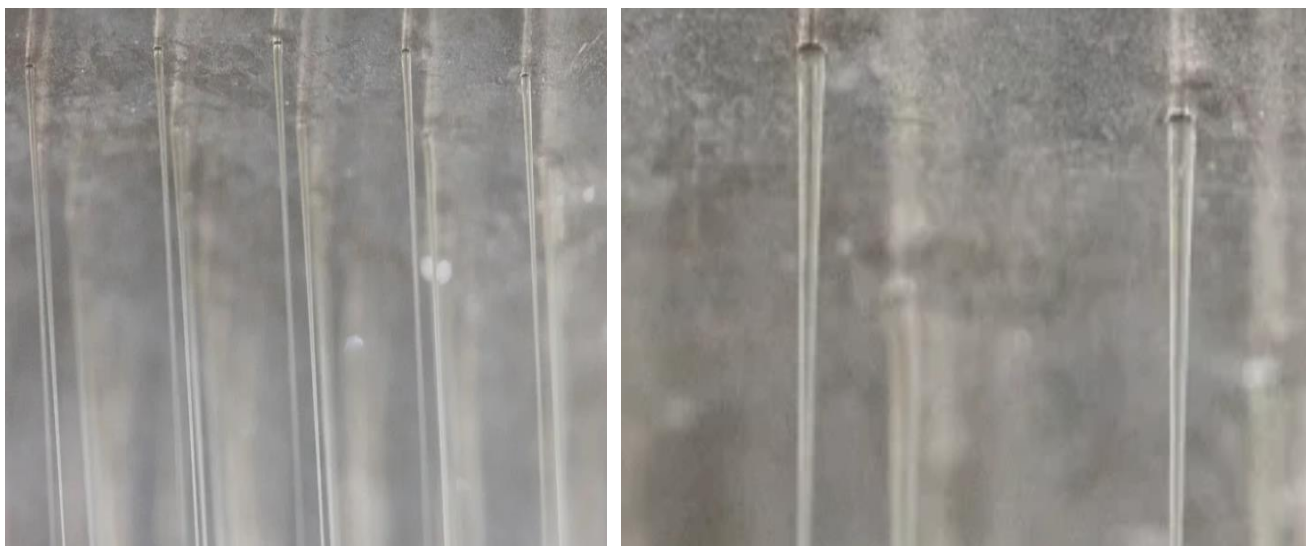


Рисунок 6 – Теоретическая и экспериментальная зависимости диаметра полимерных и керамических SiCN-волокон от скорости вытяжки

Расчетные данные подтверждаются экспериментальными: при формировании со скоростью 650 об/мин средний диаметр выборки SiCN-волокон составил 15,5 мкм, тогда как теоретический расчет диаметра при заданной усадке в 25 % составил 14,9 мкм.

Для исследования реального истечения расплава была выполнена съемка фильеры в процессе формирования (рисунок 7).



а

б

Рисунок 7 – Съемка истечения расплава полисилазана из фильеры в процессе формирования

На представленных фотографиях наблюдается ламинарное истечение расплава полимера. При удалении вниз от фильеры происходит монотонное утончение волокна расплава по высоте. Это свидетельствует о том, что вблизи фильеры течение расплава полимера происходит в оптимальном диапазоне значений параметров. В расплаве отсутствуют пузыри воздуха и прочие дефекты: твердые включения, вздутия, изломы. Наблюдаемое в эксперименте истечение расплава с монотонным безобрывным уменьшением диаметра волокна воспроизводится в расчетах на основе применяемой модели (рисунок 1).

На рисунке 8 представлена зависимость времени формирования моноволокна от температуры расплава полисилазана.

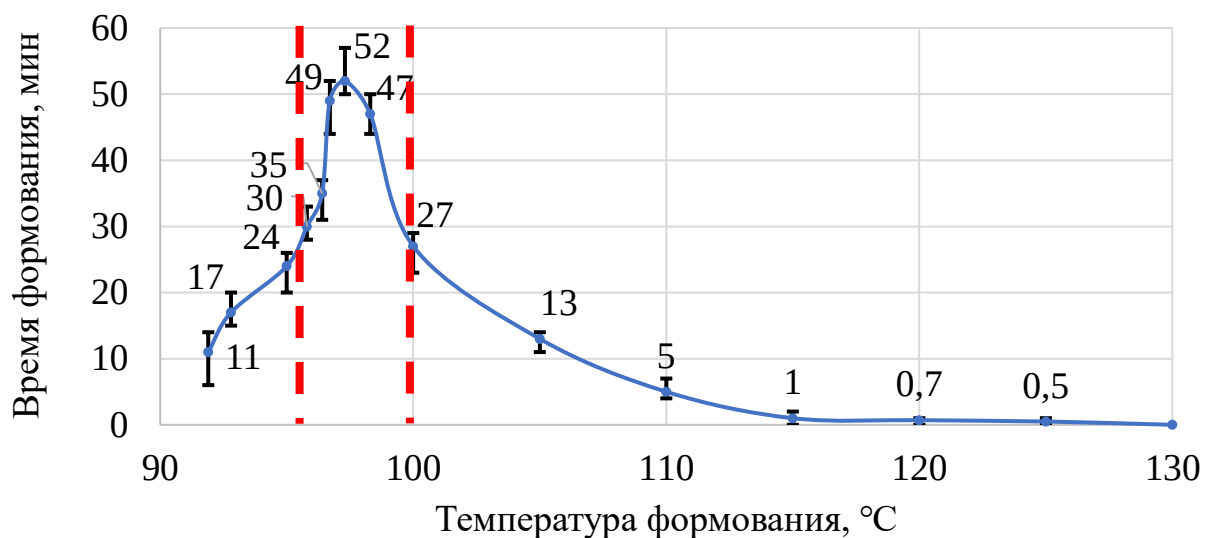


Рисунок 8 – Зависимость времени формирования моноволокна от температуры расплава полисилазана

Температурный интервал стабильного формирования (безобрывно более 25 минут) для исследуемого образца полисилазана составляет 95–100 °C. Изменение температуры с шагом всего в несколько градусов значительно влияет на вязкоупругие свойства расплава, а выход за пределы температурного интервала повышает обрывность. Как следствие, подбор температурного интервала является определяющим фактором получения стабильной непрерывной нити.

В результате отработки режимов изготовлены образцы полимерных полисилазановых волокон (рисунок 9).



Рисунок 9 – Свежеформованные полимерные полисилазановые волокна

Свежесформованные полимерные волокна представляют собой хрупкий материал, который плавится при нагревании. Для придания неплавкости и повышения прочностных характеристик нити возникает необходимость проведения пространственной сшивки.

Особенностью олигосилазанов является наличие NH_2 -групп, которые чрезвычайно активны и на воздухе, за счет содержащейся в нем влаги, вступают в реакции гидролиза с разрывом связи Si-N и удалением азота из молекул олигомера в виде NH_3 . Кремний при этом компенсирует разрыв связи, образуя связи Si-OH . При последующем нагревании происходит дегидратация с образованием поперечных связей Si-O-Si . Данный метод сшивки является самым простым с технологической и экономической составляющей, однако несет в себе значительный недостаток – наличие кислорода в составе волокна, который снижает температуру эксплуатации SiCN -волокон.

Для окисления определен диапазон температур от 120°C до 200°C . В интервале температур от 120 до 150°C происходит наиболее активное окисление. После 200°C процесс окисления завершается. При анализе степени сшивки отвержденных волокон было установлено, что нити, термостабилизированные при температуре 200°C имели наиболее высокий процент сшивки (95 %).

Другим способом отверждения, используемым в данной работе, является сшивка электронным лучом. Электронно-лучевая обработка позволяет получить SiCN -волокна с минимальным количеством кислорода. При воздействии электронного пучка происходит разрыв связей Si-H , C-H при Si-CH_3 и Si-R , с выделением газообразных низших углеводородов RH и образованием $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$. Реакция идет по механизму радикального замещения с дальнейшей рекомбинацией радикалов и образованию новых Si-C связей. По другому направлению происходит разрыв Si-R и N-H связей с выделением RH и образованию новых Si-N комбинаций. Далее образовавшиеся фрагменты молекул с новыми связями по обоим направлениям взаимодействуют друг с другом, преимущественно за счет разрыва связей Si-R (в основном Si-CH_3) с одной стороны и N-H с другой. Это приводит к

образованию новых поперечных Si-N связей и пространственной сшивке молекул полисилазана.

С помощью электронно-лучевого облучения время сшивки сокращается более чем на 50 % относительно сшивки на воздухе. Процесс проводится ступенчато, с периодами охлаждения без подачи электронного пучка для предотвращения экзотермических эффектов и плавления еще не полностью сшитого волокна. В результате проведенных работ определена доза облучения для сшивки полисилазанового волокна, которая составила не менее 1 МГр.

Для перевода сшитой полимерной нити в керамическую, необходимой технологической операцией является высокотемпературная обработка волокна в среде инертного газа или вакуума.

Для определения зависимости физико-механических характеристик (прочность, диаметр) и химического состава волокна от технологических параметров высокотемпературной обработки и выявления зависимости прочности волокна была проведена серия экспериментальных работ. В первой серии экспериментов определялась конечная температура ВТО. Волокна после высокотемпературных обработок оценивались визуально, а также проводились испытания их прочности на растяжение. В результате проведенных испытаний установили, что лучшими результатами обладают волокна, температура ВТО которых составляла 1200 °С.

Вторая серия экспериментов направлена на исследование скорости нагрева. При увеличении скорости нагрева с 200 до 300 °С/ч наблюдаются сопоставимые результаты, но при этом длительность процесса возрастает. Проведение ВТО при 500 °С/ч снижает механическую прочность на 32 %, высокая скорость процесса приводит к объемной пористости материала. Проведение ВТО в вакууме, средах азота и аргона показывают сходные результаты. При этом, волокна, полученные в среде азота и аргона обладают большим содержанием кислорода, чем в вакууме, что связано с влагой, содержащейся в соответствующих газах. В этой связи, для проведения процесса ВТО в инертной среде высокотемпературная печь должна быть оснащена современной системой осушки газов.

На рисунке 10 представлен образец полученных керамических SiCN-волокон.

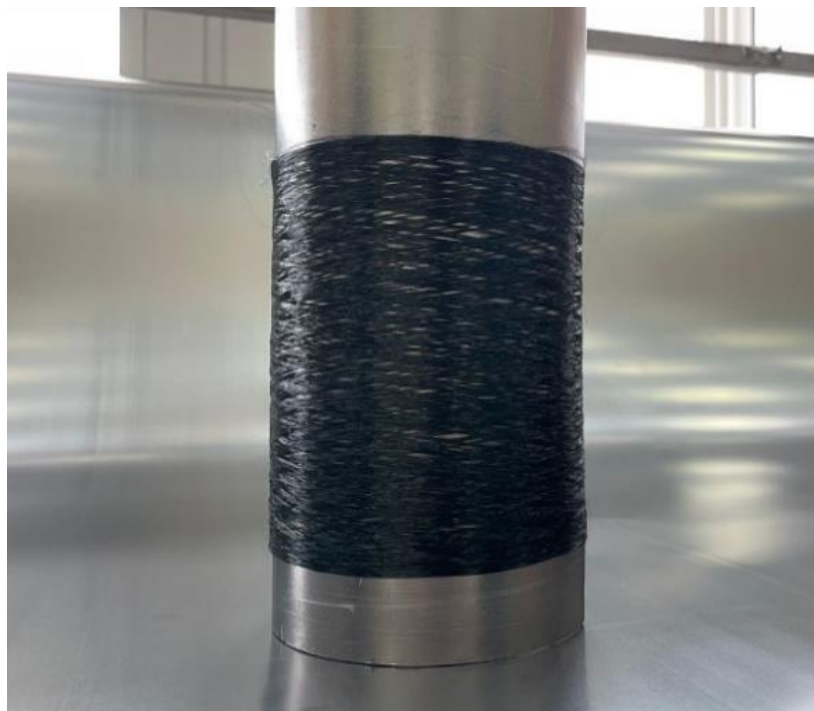
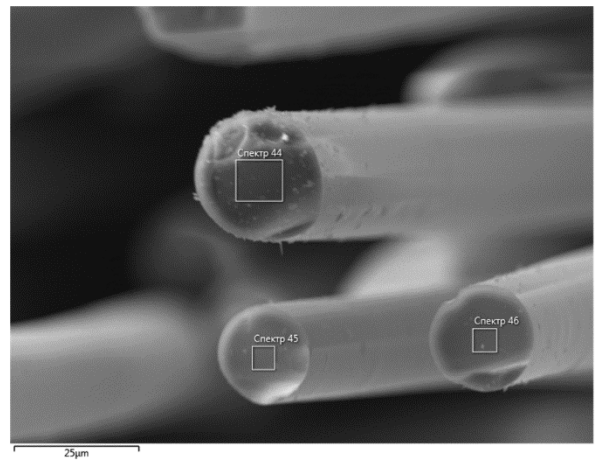
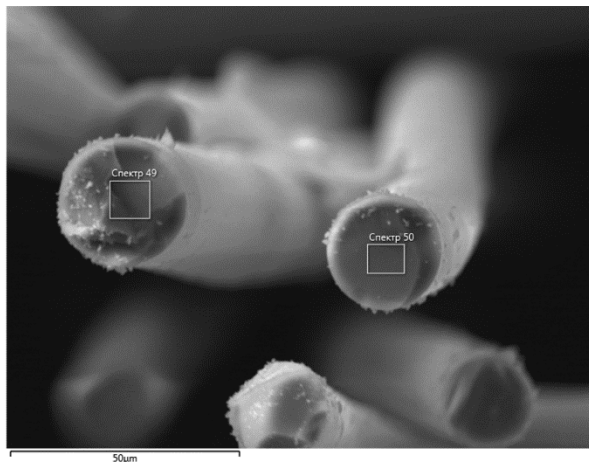


Рисунок 10 – Керамическое SiCN-волокно

В пятой главе проводится исследование свойств изготовленных образцов SiCN-волокон.

Определение элементного состава образцов SiCN-волокон проводили методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6610 LV. На рисунке 11 представлены микрофотографии и результаты элементного состава образцов SiCN-волокон, отвержденных на воздухе и с помощью электронного пучка и термообработанные на 1200 °С.

В результате сшивки на воздухе происходит снижение содержания азота и повышение содержания кислорода (рисунок 11 б). Температура работоспособности таких волокон ограничена. Отверждение пучком электронов позволило снизить содержание кислорода на ряде образцов до 5,4 ат.% (рисунок 11 а). Дальнейшее его снижение связано с понижением активности функциональных групп полисилазана и минимизацией времени контакта полимерных волокон с воздушной средой от момента формования до сшивки электронами. Соотношение Si:C:N:O составляет 1:0,98:0,82:0,2, что близко к стехиометрии с малым содержанием кислорода.



Статистика	C	N	O	Si
Макс., ат. %	34.70	30.38	10.01	37.48
Мин., ат. %	30.66	25.15	5.40	27.89
Ср., ат. %	32.32	27.35	6.99	33.34
Стандартное отклонение	1.29	1.73	1.37	2.93

а

Статистика	C	N	O	Si
Макс., ат. %	28.34	14.34	28.70	33.68
Мин., ат. %	24.19	12.75	26.14	31.38
Ср., ат. %	26.07	13.59	27.51	32.55
Стандартное отклонение	1.47	0.58	1.04	0.73

б

Рисунок 11 – Микроструктура и элементный состав SiCN-волокон:

а) сшивка электронным лучом; б) сшивка на воздухе

На рисунке 12 представлена зависимость содержания кислорода в SiCN-волокне, сшитого с помощью электронов, от температуры пиролиза.

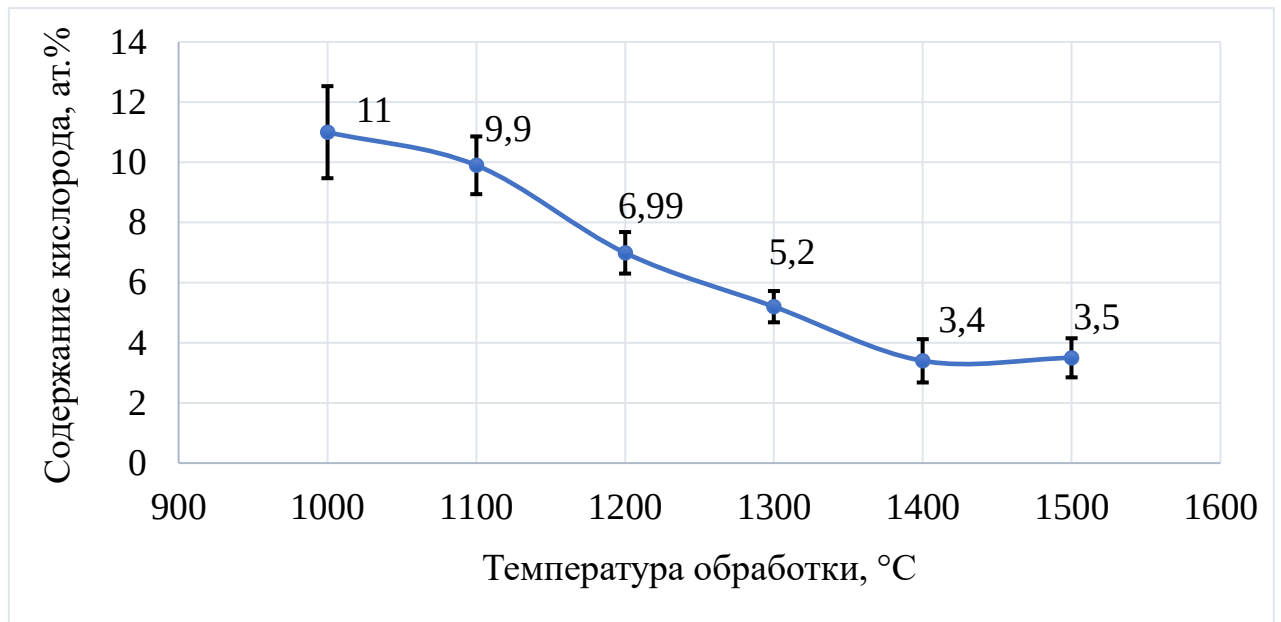


Рисунок 12 – Зависимость содержания кислорода в SiCN-волокне от температуры пиролиза

Кислород связан в структуре волокна с атомами кремния, углерода и, частично, азота. Данные связи при температурах выше 1000 °С разрываются и из волокна удаляются газообразные оксиды. С повышением температуры процесс интенсифицируется и удаление кислорода оказывает все большее влияние на механические свойства волокна.

На рисунке 13 представлена зависимость диаметра SiCN-волокон, сшитых с помощью электронов от температуры пиролиза.

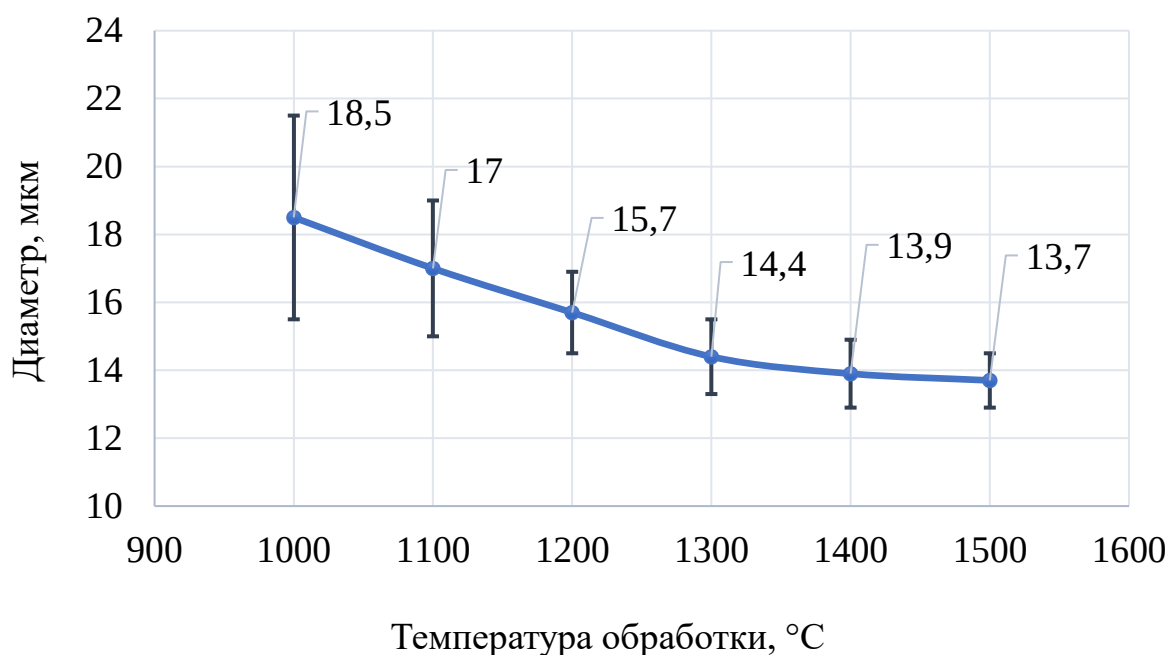


Рисунок 13 – Зависимость диаметра SiCN-волокон, сшитых с помощью электронов, от температуры пиролиза

При высокотемпературной обработке уже при 900 °С происходит усадка полимерного волокна, которая составляет от 20 до 25 %. Снижение диаметра происходит и при более высоких температурах: при 1200-1300 °С диаметр составил 14,4-15,7 мкм.

На рисунке 14 представлена зависимость прочности SiCN-волокон, сшитых с помощью электронов, от температуры пиролиза.

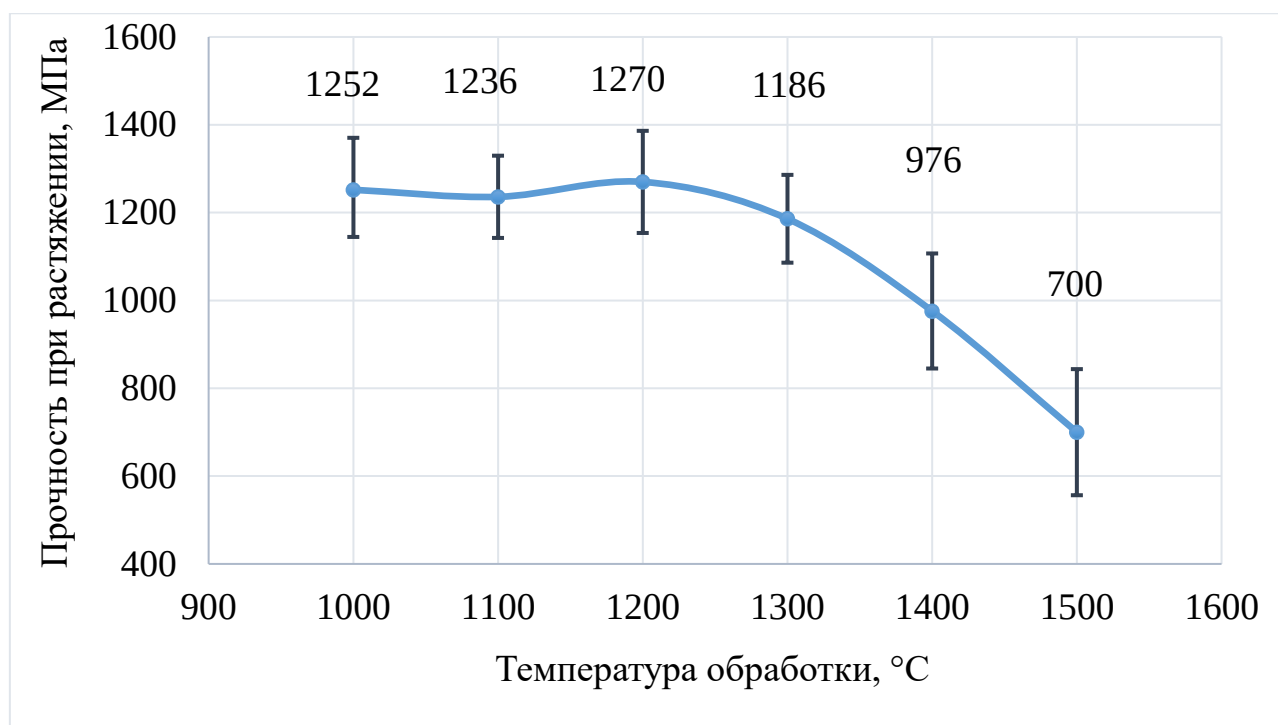


Рисунок 14 – Зависимость прочности SiCN-волокон, сшитых с помощью электронов, от температуры пиролиза

Прочность волокон сопоставима в температурном интервале от 1000 до 1300 °C. При более высоких температурах прочность волокон снижается. Наибольшая прочность достигнута при температуре 1200 °C.

Средняя прочность волокон, сшитых на воздухе и термообработанных при температуре 1200 °C составила 1450 МПа.

На рисунке 15 представлены результаты исследования зависимости прочности на растяжение SiCN-волокон от температуры повторной термообработки в вакууме. Исходная прочность окисленных SiCN-волокон оказалась выше, чем у образцов, отвержденных с помощью электронного луча. При 500 °C в вакууме прочность волокон всех типов отверждения сохраняется практически стопроцентной. С дальнейшим повышением температуры малоокислородные SiCN-волокна, отвержденные электронным облучением, показывают лучшие результаты в сравнении с окисленными и после испытаний при 1000 °C обладают большей прочностью. Наибольший интерес представляет температурный интервал от 500 до 700 °C, т.к. именно при этих температурах происходит формирование металлических (Ti, Al) матриц МКМ. Как видно из

рисунка 15, при данных температурах в вакууме просадка всех типов волокон сопоставима и незначительна, что позволит формировать металлическую матрицу и композиционные материалы с высокими механическими характеристиками.

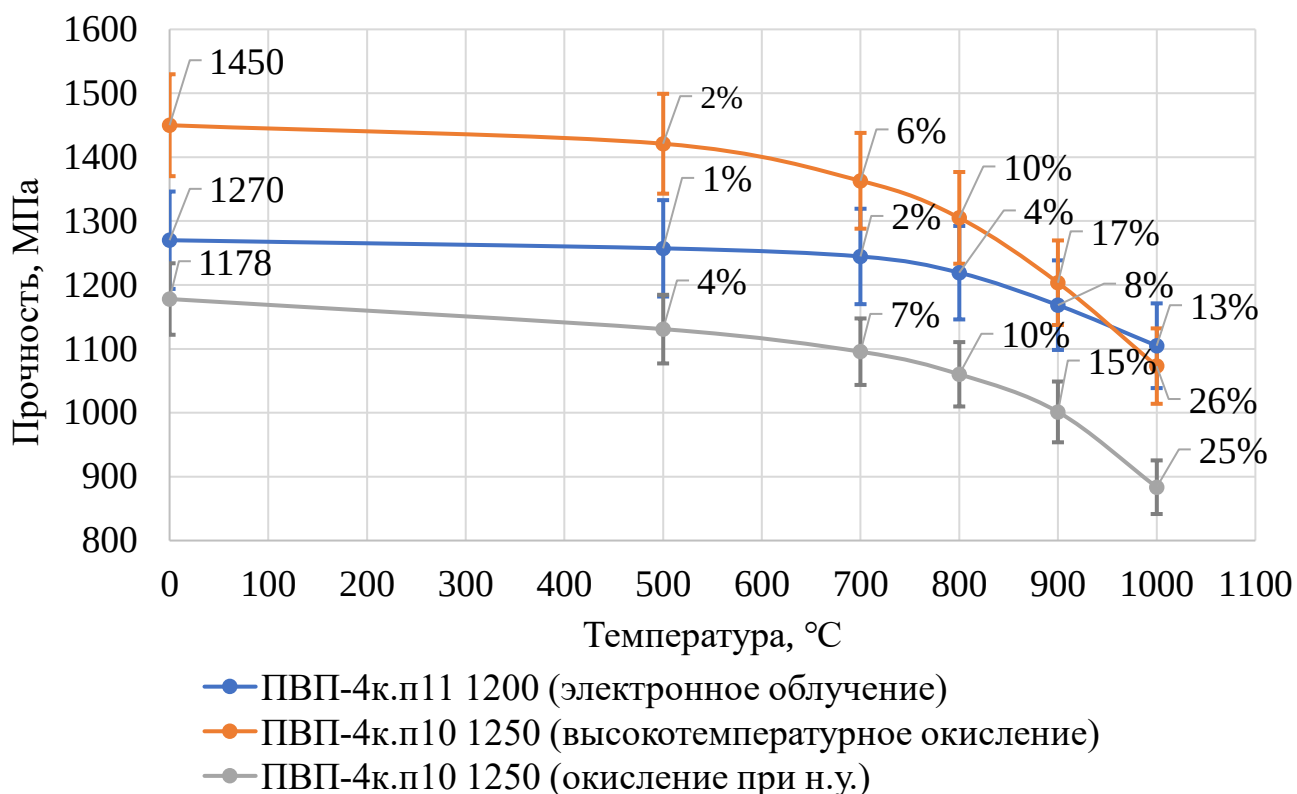


Рисунок 15 – Прочность SiCN-волокон при различных температурах повторной термообработки в вакууме

Определена математическая зависимость прочности керамических SiCN-волокон от основных технологических параметров:

$$Y = 4.3918 - 0.05595X_1 + 0.00474X_2 - 0.00228X_3 \quad (5)$$

где Y – прочность волокна, ГПа

X_1 – диаметр волокна (в расчете применялись волокна с диаметрами 15 и 20 мкм);

X_2 – температура расплава полисилазана (использовались полисилазаны с температурой 80 °C и 100 °C), зависящая от его молекулярной массы;

X_3 – температура ВТО волокна (1200 °C и 1300 °C).

Определены значения параметров технологического процесса для получения SiCN-волокон с максимальной прочностью на основе существующих отечественных прекурсоров (таблица 1).

Таблица 1 – Значения технологических параметров для получения SiCN-волокон с максимальной прочностью

$4.3918 - 0.05595X_1 + 0.00474X_2 - 0.00228X_3 \rightarrow \max$		
Обозначение	Наименование	Значение
X_1	Диаметр волокна, мкм	10
X_2	Температура расплава, °С	100
X_3	Температура пиролиза, °С	1200
Y_σ	Прочность на растяжение, ГПа	1,57

Установлено, что на существующих отечественных полисилазанах возможно получать волокна с максимальной прочностью 1,6 ГПа. В работе получены образцы SiCN-волокон с прочностью 1,5 ГПа. Таким образом, полученные образцы SiCN-волокон обладают прочностными характеристиками, приближенными к максимально возможным на основе разработанной математической модели (зависимости).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны технологические основы производства высокопрочных керамических SiCN-волокон, обеспечивающие их применение в новых материалах.
2. Разработана и изготовлена опытная установка расплавного формования полимерных волокон. Диапазон рабочих температур – от 20 до 250 °С, производительность до 1 кг/час.
3. Впервые проведено моделирование течения расплава полисилазана из фильеры в процессе формования. Составлена математическая модель, описывающая формообразование расплава полисилазана. Определены зависимости диаметра волокна от интенсивности понижения температуры расплава по высоте.
4. Определена зависимость диаметра, прочности и содержания кислорода от температуры пиролиза волокна. Получены образцы SiCN-волокон прочностью до 1450 МПа и диаметром 16 ± 3 мкм.
5. Испытания полученных образцов волокон позволили установить, что при температурных условиях формирования металлических (Ti, Al) матриц

волокна всех типов отверждения сохраняют свои свойства, что говорит о их возможном успешном применении в качестве армирующих компонентов металлических композиционных материалов.

6. С помощью метода множественной регрессии впервые получена зависимость прочности SiCN-волокон от таких технологических факторов, как: диаметр волокна, температура расплава полисилазана и финальная температура пиролиза волокна. Уравнение имеет вид: $Y = 4.3918 - 0.05595X_1 + 0.00474X_2 - 0.00228X_3$. Разработаны рекомендации по технологическим режимам изготовления текстилепригодных керамических SiCN-волокон на основе существующих отечественных прекурсоров, с прочностью более 1,5 ГПа.

7. Разработан комплект технологической документации: технические условия на волокно SiCN марки «КВ-1» (ТУ № 20.6013-815-56897835); технологический процесс изготовления керамических SiCN-волокон (ТП № 932.02100.09525). Полученные SiCN-волокна внедрены в производство композиционных материалов АО «Композит» (акт внедрения № 02421-24/14-2 от 01.02.2024 г.).

Разработанные технологические основы процесса получения SiCN-волокон позволяют приступить к организации опытно-промышленного производства данных волокон с низким содержанием кислорода и физико-механическими свойствами, пригодными для текстильной переработки в конструкции сложной геометрии и могут быть рекомендованы для использования в качестве армирующих компонентов окислительностойких композиционных материалов в условиях термоциклирования до температур 1200 °С.

Публикации, отражающие основное содержание работы:

1. Князев, К.А. Исследование зависимости прочности высокотемпературных керамических SiCN волокон от технологических параметров их производства / К.А. Князев // Химическая промышленность сегодня. – 2024. – № 1 (74). – С. 61-66.
2. Князев, К.А. Исследование жаропрочных свойств высокотемпературных керамических SiCN волокон для их применения в металломатричных композиционных материалах / К.А. Князев, П.А. Стороженко, А.Н. Тимофеев, С.В. Жукова, М.А. Венков // Неорганические материалы. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 72-81. – DOI: 10.31857/S0002337X24010097.
3. Князев, К.А. Исследование зависимости влияния технологических параметров на прочность керамических карбонитридокремниевых волокон / К.А. Князев // Информационно-технологический вестник. – 2022. – № 1 (31). – С. 182-188.
4. Князев, К.А. Определение технологических параметров, влияющих на качество керамических карбонитридокремниевых волокон на основе прекурсоров отечественного производства / К.А. Князев, П.А. Тимофеев, А.Н. Тимофеев, О.Г. Рыжова // Технология машиностроения. – 2021. – № 11. – С. 5-12. – DOI: 10.34641/TM.2021.233.11.041.
5. Патент 2767238 РФ, МПК C04B 35/571. Способ получения предкерамических волокнообразующих олигоорганосилазанов: № 2021107603: заявл. 23.03.2021; опубл. 17.03.2022 / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, П.А. Тимофеев, К.Н. Герасимов, А.О. Куришев, К.А. Князев; заявитель и патентообладатель АО «ГНИИХТЭОС». – 12 с.
6. Князев, К.А. Опыт производства бескерновой текстильно-перерабатываемой SiC – нити в АО «Композит» / К.А. Князев, А.Н. Тимофеев, П.А. Тимофеев, Д.В. Цыцаркина // Тезисы докладов 21-ой Международной конференции «Авиация и космонавтика». – Москва, 2022. – С. 458-459.
7. Князев, К.А. Разработка технологических основ изготовления керамических карбонитридокремниевых волокон на базе отечественного

производства для создания нового поколения композиционных материалов / К.А. Князев, П.А. Тимофеев, А.Н. Тимофеев // Тезисы докладов 19-ой Международной конференции «Авиация и космонавтика». – Москва, 2020. – С. 673-674.

8. Князев, К.А. PDC-метод получения неоксидных керамических волокон. Требования к прекурсорам как лимитирующий фактор получения полимерных волокон / К.А. Князев // Сборник статей по материалам участников X Ежегодной научной конференции аспирантов «МГОТУ» «Инновационные аспекты социально-экономического развития региона». – Москва, 2020. – С. 108-116.

9. Рыжова О.Г. Керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий / О.Г. Рыжова, П.А. Стороженко, К.Н. Герасимов, П.А. Тимофеев, С.В. Жукова, К.А. Князев, Д.Р. Гумеров, А.О. Куришев // Сборник материалов IV Всероссийской научно-технической конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». – Москва, 2020. – С. 42-65.

10. Князев, К.А. Изготовление керамических карбонитридокремниевых волокон на основе отечественного сырья / К.А. Князев, П.А. Тимофеев // Сборник материалов VIII международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль, Россия, 2020. – С. 172-174.

11. Князев, К.А. Анализ мирового опыта получения керамических SiCN волокон / К.А. Князев // Сборник статей по материалам участников IX Ежегодной научной конференции аспирантов «МГОТУ» «Инновационные аспекты социально-экономического развития региона». – Москва, 2019. – С. 255-268.