

На правах рукописи



Солохова Кира Сергеевна

**УГЛЕКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННОГО
ЭЛАСТОМЕРА С ВЫСОКОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
СТОЙКОСТЬЮ**

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» на кафедре «Материаловедение» и в управлении функциональных материалов Акционерного общества «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»

Научные руководители: - доктор технических наук, доцент
Курганова Юлия Анатольевна

- кандидат химических наук
Данилов Егор Андреевич

Официальные оппоненты: - **Шайдурова Галина Ивановна**
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»,
профессор

- **Бабашов Владимир Георгиевич**
кандидат технических наук,
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский
институт авиационных материалов» НИЦ
«Курчатовский институт», начальник лаборатории

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технический университет им.
А.Н. Туполева-КАИ»

Защита состоится «12» декабря 2024 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Университета

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко используются в изделиях космической техники. Они нашли особое применение в изделиях, работающих в условиях кратковременного воздействия высоких температур и газовых потоков, в качестве материалов тепловой защиты. Из ПКМ изготавливают элементы теплозащиты спускаемых космических аппаратов, внутренние оболочки ракетных двигателей, защиту конструкций стартовых площадок и другие ответственные изделия. Механизм их работы основан на термодеструкции, пиролизе и абляции с поглощением тепла под действием пламени и горячих газовых потоков, в том числе окислительных. **Композиционные материалы для данных областей применения должны обладать повышенной термической и окислительной стойкостью.**

Для изделий, претерпевающих воздействие вибрационных, знакопеременных нагрузок в процессе эксплуатации, хранения, транспортировке и т.д. применяют **гибкую теплозащиту, изготавливаемую из различных каучуков.**

Среди эластомеров наиболее перспективными являются кремнийорганические (силоксановые) каучуки, которые обладают рядом преимуществ: имеют более широкий диапазон температур эксплуатации с сохранением эластичности, обладают высокой химической стойкостью, термостойкостью, окислительной стойкостью, самозатуханием при горении, способны образовывать керамическую, расплавную или стеклообразную защитную пленку при высокотемпературном воздействии.

Однако силоксановые эластомеры обладают низкой коксообразующей способностью и слабосвязанным керамическим остатком, поэтому для повышения теплозащитных свойств целесообразно в их исходный состав вводить дисперсные частицы (керамические, углеродные) требуемой функциональности, а для увеличения прочности армировать непрерывными волокнами.

В связи с возрастанием требований к эксплуатационным характеристикам новых изделий, необходимо повышать термическую и окислительную стойкость теплозащитных материалов, в том числе гибких. Для силоксановых эластомеров такую задачу возможно решить за счет материалов, обладающих высокой коксообразующей способностью, **например, порошками отвержденных фенолформальдегидных смол.** Однако публикаций по данному направлению в литературных источниках встречается ограниченное количество, и они связаны с решением других задач.

Одним из перспективных направлений дополнительного повышения теплофизических свойств является введение дисперсных добавок, таких как полые микросферы, снижающие теплопроводность, тугоплавкие частицы, служащие центрами керамизации при высокотемпературном воздействии.

Установление закономерностей влияния состава, дисперсности частиц в эластомерной матрице, технологии получения, а также формируемой

структуры на функциональные свойства углекомполитов позволит создавать новые композиционные материалы с заданным комплексом свойств, способные эксплуатироваться в экстремальных условиях высоких температур и газовых потоков. Также важно разрабатывать и совершенствовать методы исследования и контроля структуры, проводить испытания и определять эксплуатационные свойства композиционных материалов данного класса с целью установления закономерностей физико-химических и термомеханических процессов, происходящих в композиционных структурах, в том числе при воздействии сложного комплекса внешних факторов (газовых потоков, окислителей, температурных градиентов, механических нагрузок).

Таким образом, разработка двумерно армированных углекомполитов на основе дисперсно-наполненного эластомера с высокой термической и окислительной стойкостью для гибкой теплозащиты элементов конструкции спускаемых космических аппаратов и внутренних оболочек реактивных двигателей, работающих в условиях кратковременного воздействия высоких температур и газовых потоков, безусловно, **актуальна**.

Объектами исследования являются двумерно армированные углекомполиты на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера.

Предмет исследования – исследование взаимосвязи структуры и свойств углекомполитов на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера в зависимости от состава, в т.ч. за счет наполнения матрицы материала отвержденными порошками фенолформальдегидной смолы, а также керамическими добавками.

Цель работы состоит в разработке двумерно армированных полимерных композиционных материалов на основе углеродной ткани и дисперсно-наполненного силоксанового эластомера; исследовании физико-механических и теплофизических свойств комполитов, предназначенных для изготовления гибкой теплозащиты элементов металлических конструкций спускаемых космических аппаратов и внутренних оболочек реактивных двигателей, работающих в условиях кратковременного воздействия высоких температур и газовых потоков.

Задачи исследования:

1. Обосновать и выбрать состав функциональных дисперсных наполнителей силоксанового эластомера, обеспечивающих требуемое сочетание теплофизических и прочностных свойств двумерно армированных углекомполитов.

2. Установить влияние состава и структуры дисперсно-наполненных матриц и углекомполитов на их основе на физико-механические и теплофизические свойства материалов.

3. Экспериментально исследовать закономерности воздействия тепловых потоков на основные параметры углекомполитов.

4. Определить кинетические параметры и энергию активации термодеструкции углекомполитов в окислительной среде.

5. Провести оценку гибкости углекомполитов, определить граничные радиусы изгиба и определить способы крепления углекомполитов на защищаемых изделиях.

Научная новизна работы

1. Впервые разработаны двумерно армированные углекомполиты, обладающие высокой термической и окислительной стойкостью, гибкостью, на основе углеродной ткани, с матрицей из силоксанового эластомера, дисперсно-наполненного отвержденными порошками фенолформальдегидной смолы, а также керамическими добавками.

2. Показано, что введение порошков отвержденной фенолформальдегидной смолы в силоксановую матрицу приводит к повышению коксообразующей способности углекомполитов, и при воздействии высоких температур формируется структура, состоящая из пористого коксового и керамического слоев, что обеспечивает высокую термическую и окислительную стойкость углекомполитов.

3. Установлено, что введение порошков отвержденной фенолформальдегидной смолы в силоксановую матрицу углекомполитов, приводит к повышению энергии активации термоокислительной деструкции углекомполитов на 12 %, огнестойкости - на 10 %, максимального напряжения при растяжении после воздействия пламени – в 3 раза.

4. Установлено, что неорганические добавки (SiC , ZrB_2 , корундовые микросферы) в составе эластомерной матрицы углекомполитов способствуют керамо- и коксообразованию при пиролизе, за счет чего происходит повышение коксового остатка до 46 %, огнестойкости до 15 %, кислородного индекса до 16 %, абляционной стойкости до 18 %. Наиболее эффективной является комбинированная добавка 5 % SiC + 5 % ZrB_2 + 5 % корундовых микросфер.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана технология получения углекомполитов на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера с двумерной схемой армирования, включающая послойное нанесение не полимеризованной матричной смеси (форполимера) на слои углеродной ткани, последовательное укладывание пропитанных слоев углеродной ткани друг на друга, вакуумирование при остаточном давлении 9-10 мм рт. ст. и последующее отверждение при температуре (120 ± 5) °С. Применение разработанной технологии обеспечивает высокую термостойкость и окислительную стойкость углекомполитов. Разработанная технология была использована при выполнении договора от 21.06.2018 № 1821187309711452210002291/223/6776-Д с АО «Корпорация МИТ».

2. Установлено влияние введения порошков отвержденных фенолформальдегидных смол и инертных добавок на формирование структуры

при высокотемпературном воздействии, что является значимым при развитии представлений о механизмах работы данного класса теплозащитных материалов при абляционном воздействии.

3. Определены кинетические параметры термоокислительной деструкции и получены значения физико-механических и теплофизических свойств материалов различного состава, установлено влияние температурных воздействий на значения основных характеристик, что было использовано АО «НИИГрафит» при разработке методики испытаний силиконового композиционного материала, что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области создания полимерных композиционных материалов, государственные стандарты РФ. Экспериментальные данные получены с использованием современных методов исследования: оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, лазерной дифракции, термогравиметрического анализа, метода лазерной вспышки, методами гидростатического взвешивания, определения кислородного индекса и категории стойкости к горению, натуральных испытаний на плазмотроне, исследований механических характеристик при растяжении, твердости по Шору.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Теоретическое и экспериментальное обоснование подходов к получению двумерно армированных углекомполитов на основе силоксанового каучука, дисперсно-наполненного частицами отвержденной фенолформальдегидной смолы, а также керамическими частицами.

2. Состав и рецептура новых композиционных материалов на основе дисперсно-наполненного силоксанового каучука с высокой термической и окислительной стойкостью.

3. Результаты исследования структуры и свойств углекомполитов на основе дисперсно-наполненного силоксанового каучука и гибкости теплозащиты на их основе.

4. Результаты исследования воздействия тепловых потоков на структуру и свойства углекомполитов.

Личный вклад автора состоит в непосредственном активном участии в постановке цели и задач исследования, анализе научной литературы, разработке методик эксперимента, проведении экспериментов, получении, интерпретации и обработке экспериментальных данных, а также написании публикаций по теме диссертационного исследования и докладов на научных конференциях.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается значительным количеством

экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с результатами других авторов, применением широкого спектра взаимодополняющих современных методов исследования, воспроизводимостью результатов измерений, использованием современного оборудования и поверенных средств измерения, использованием апробированных и аттестованных методик, а также представлением и обсуждением основных положений на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты исследований представлены на 10 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: 18-й Международной конференции «Авиация и космонавтика-2019» (МАИ, Москва, 2019 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2020 г., 2023 г.), международной научно-практической конференции «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2021» (КФУ им. В. И. Вернадского, Ялта, 2021 г.), XXII научно-технической конференции ученых и специалистов «РКК Энергия», посвященная 60-летию полета Ю.А. Гагарина, 75-летию ракетно-космической отрасли и основанию ПАО «РКК Энергия», (ПАО «РКК Энергия», Королев, 2021 г.), китайско-российском симпозиуме по материаловедению и технологии обработки, (КАИ, Казань, 2021 г.), XLII всероссийской конференции по проблемам науки и технологий, посвященной 75-летию Государственного ракетного центра им. академика В.П. Макеева, международной научно-технической конференции «Инновационные технологии, оборудование и материалы заготовительных производств в машиностроении» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 2022 г.), межотраслевом семинаре памяти профессора, д.т.н. Т. Д. Каримбаева «Применение композиционных материалов в двигателестроении». (ЦИАМ, Москва, 2023 г.), XI Международной конференции «Полимерные материалы пониженной горючести», (ВолгГТУ, Волгоград, 2023 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, из них 4 статьи, в том числе 3 научных статьи в журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, 8 тезисов научных докладов. По результатам исследования получен 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и приложения. Общий объем составляет 138 страниц, включая 82 рисунка и 29 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 190 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и проанализирована степень проработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, предмет и объект исследования, определены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту и сведения об апробации работы.

В первой главе представлен анализ литературных источников по теме диссертации. Рассмотрен механизм работы полимерных теплозащитных материалов, их основные виды и характеристики. Охарактеризованы силоксановые каучуки, фенолформальдегидные смолы и их свойства, проанализированы методы повышения теплофизических характеристик за счет введения дисперсных наполнителей и армирующих волокон. Показана перспективность и недостаточная методическая разработанность структуры и методов направленного регулирования свойств углекомполитов с эластомерными матрицами.

Во второй главе представлены материалы, методы исследований, технология изготовления углекомполитов.

В качестве основы эластомерной матрицы выбран силоксановый каучук (СК) марки «Юнисил 9728». Для повышения теплозащитных свойств и образования твердого кокса наряду с SiO_2 (продукт пиролиза СК) в высокой концентрации вводились дисперсные частицы отвержденной фенолформальдегидной смолы марки «СФ-015» (после отверждения в присутствии уротропина 5-7 % масс.). Армирующий наполнитель - углеродная ткань (УТ) марки «UWB-3K-TWILL2/2-100», с саржевым плетением, которое обеспечивает высокую драпируемость, а также гибкость в составе углекомполита. Соотношение матрицы и углеродной ткани в углекомполитах - 75:25 масс. ч.

В качестве частиц, способствующих керамообразованию, упрочнению коксового слоя, образованию новых тугоплавких фаз, пленок расплава выбраны порошки SiC , ZrB_2 . Для снижения теплопроводности были выбраны стеклянные, фенольные, корундовые микросферы и микросферы диоксида циркония. Содержание частиц в серии экспериментов составляло 4-15 % масс. относительно массы матрицы углекомполитов (содержание в углекомполитах по массе: УТ – 25 %; СК – 43-48 %; отвержденная фенолформальдегидная смола – 21-24 %; дисперсные добавки – 3-11 %).

Приведены использованные при выполнении работы современные методы исследования (термогравиметрический анализ (ТГА) по ГОСТ 29127-91, метод лазерной вспышки по ГОСТ Р 57943-2017, СЭМ, ЭДС, рамановская спектроскопия, ИК-спектроскопия, лазерная дифракция), испытания физико-механических свойств (упругопрочностные свойства по ГОСТ 270-75, твердость по Шору А по ГОСТ 263-75, плотность по ГОСТ 15139-69, вязкость по ГОСТ 25276-82), высокотемпературные испытания (огнестойкость по МИ 00200851-414-2023, кислородный индекс по ГОСТ 21793-76, категория стойкости к горению по ГОСТ 28157-89, плазмотронные испытания при 1400 °С, 2700-2800 °С в атмосфере воздуха).

Технология изготовления углекомполитов заключалась в послойном нанесении не полимеризованной матричной смеси (форполимера) на слои углеродной ткани, последовательным укладыванием пропитанных слоев углеродной ткани друг на друга,

вакуумировании при остаточном давлении 9-10 мм рт. ст. в течение 10-15 минут и последующим отверждением в сушильном шкафу при температуре $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение (60 ± 5) минут при атмосферном давлении.

Третья глава посвящена выбору соотношения эластомера и отвержденной фенолформальдегидной смолы в виде дисперсных частиц в составе полимерной матрицы, а также выбору дисперсных добавок.

Были получены образцы, двумерно армированные пятью слоями УТ, с матрицами на основе чистого СК, а также с добавлением в СК дисперсных частиц отвержденных фенолформальдегидных смол (далее – ФФС) с содержанием частей по массе: СК:ФФС (3:1), СК:ФФС (2:1), СК:ФФС (1:1).

Установлено, что введение ФФС приводит к повышению термической и окислительной стойкости за счет изменения механизма формирования защитного пиролизного слоя. На рисунке 1 приведены фотографии образцов до и после воздействия пламени при испытаниях на огнестойкость ($T=1300^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ с). Слева направо увеличение содержания ФФС (матрицы составов: чистый СК, СК:ФФС (3:1), СК:ФФС (2:1), СК:ФФС (1:1)).

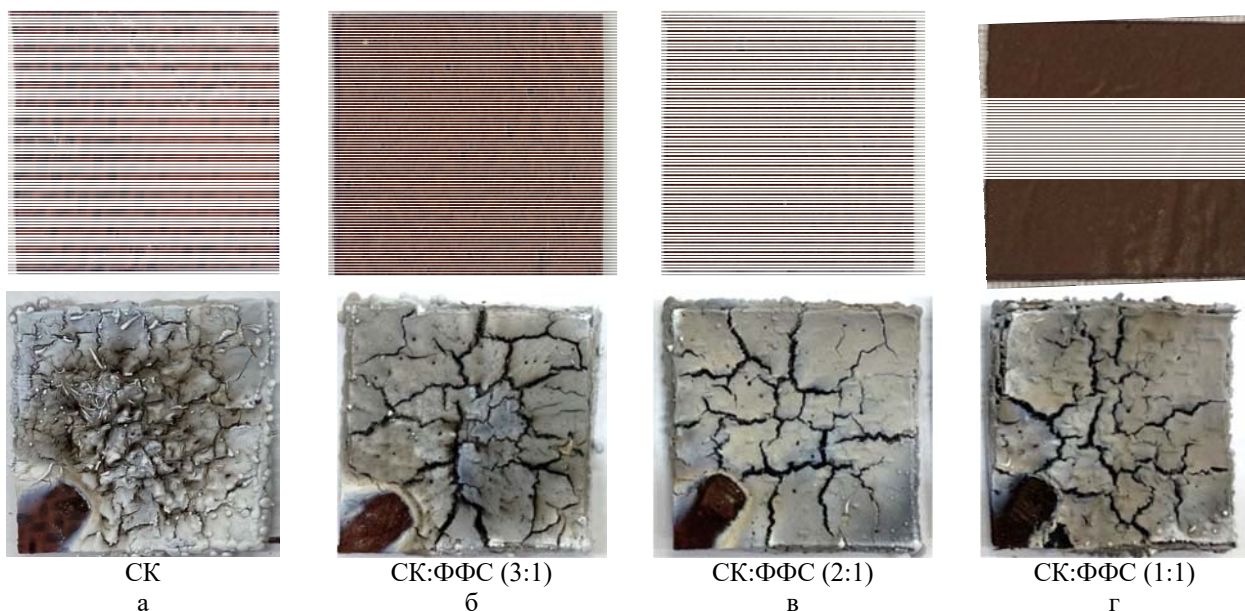


Рисунок 1 - Фотографии до и после воздействия образцов углекомполитов с составами матриц а) СК; б) СК:ФФС (3:1); в) СК:ФФС (2:1); г) СК:ФФС (1:1)

На образцах с СК матрицей формируется минеральный остаток, подверженный значительному эрозионному уносу в связи со слабой связанностью частиц. После введения ФФС образуется более монолитный и равномерный слой.

На рисунке 2 приведено поперечное сечение углекомполитов с составами матриц: чистый СК, СК:ФФС (2:1) до и после воздействия пламени.

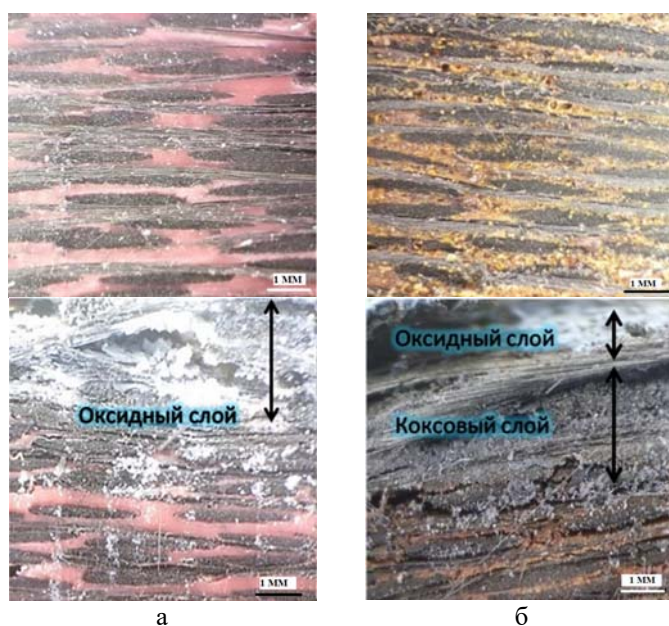


Рисунок 2 – Фотография сечения до и после до и после воздействия образцов а) на основе СК; б) на основе СК и ФФС (2:1)

При пиролизе углекомполитов на основе СК происходит деструкция СК с образованием слабосвязанного оксидного остатка, подверженного значительному эрозионному уносу, вследствие чего формируется тонкое и неравномерное покрытие. При введении ФФС пиролизный слой состоит из верхнего оксидного слоя и нижнего пористого коксового слоя, что препятствует проникновению теплового потока и кислорода в объем материала.

Соответственно, снижается потеря массы при высокотемпературном воздействии. С увеличением содержания ФФС в матрице углекомполитов происходит рост остаточной массы. Для углекомполитов с матрицами составов СК:ФФС (2:1), СК:ФФС (1:1) – увеличение примерно на 10 %. Результаты испытаний приведены на рисунке 3.

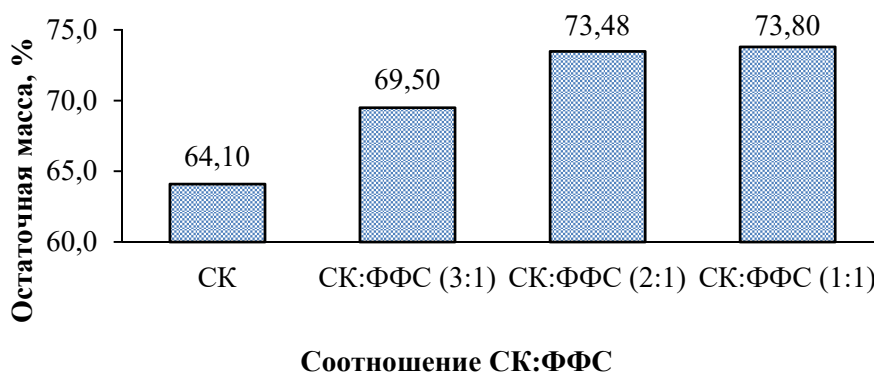


Рисунок 3 – Остаточная масса углекомполитов после испытаний

Следует отметить, что с увеличением количества ФФС в эластомерной матрице происходит повышение вязкости неотвержденного связующего. Значения вязкости в зависимости от состава матрицы представлены на рисунке 4.

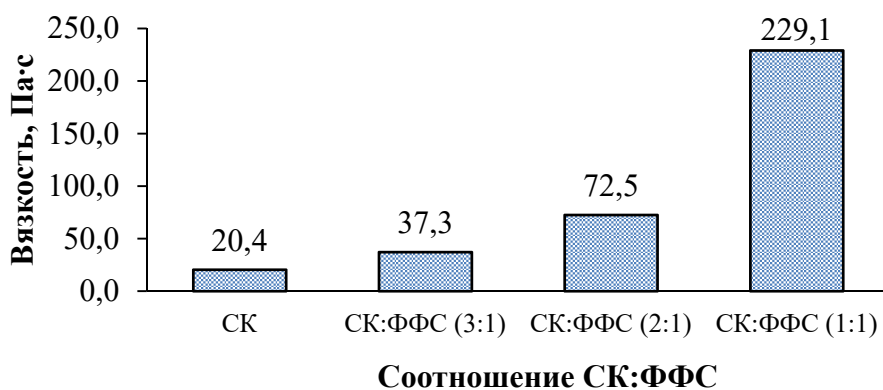


Рисунок 4 – Вязкость связующего до отверждения

Значительное увеличение вязкости повышает сложность пропитки армирующих тканей при изготовлении углекомполитов. Соотношение СК:ФФС (2:1) является наиболее эффективным как со стороны термической и окислительной стойкости, так и технологичности.

Были проведены исследования углекомполитов методом ТГА в атмосфере воздуха. Показано, что деструкция происходит в три стадии: испарение остаточной воды, пиролиз полимеров, окисление углеродных составляющих. Углекомполиты характеризуются высоким уровнем термостойкости – 350-360 °С.

Таким образом, введение ФФС в СК позволяет повысить термостойкость и окислительную стойкость углекомполитов за счет формирования структуры пиролизного слоя, состоящего из оксидного и пористого коксового слоев. Получаемая структура поверхностного покрытия снижает теплопроводность, препятствует проникновению тепловых потоков, лимитирует доступ кислорода вглубь материала и окисление, способствует переизлучению, ограничивает выход горючих продуктов и газов, образующихся при деструкции полимеров, в газовую фазу.

На основании анализа наиболее важных свойств состав СК:ФФС (2:1 масс.ч.) был выбран в качестве базового состава матрицы исследуемых композиционных материалов.

В качестве керамообразующих и коксообразующих центров в пиролизном слое углекомполитов, формирующемся при воздействии высоких температур, были выбраны порошки ZrB_2 и SiC , в качестве снижающих теплопроводность и температуропроводность – полые микросферы: фенольные, стеклянные, корундовые, микросферы диоксида циркония.

Исследование влияния микросфер различной природы показало, что полые микросферы вносят положительный вклад в снижение температуропроводности, повышение огнестойкости и увеличение коксового остатка углекомполитов. На основании экспериментальных данных были выбраны корундовые микросферы (КМС), в том числе как наиболее тугоплавкие и коммерчески доступные.

Исследовано влияние количества тугоплавких частиц в полимерной матрице углекомполитов (КМС с температурой плавления 2040 °С, ZrB_2 (температура плавления 3246 °С) и SiC (температура разложения в инертной атмосфере - 2800 °С)) на теплофизические характеристики материалов. Результаты испытаний при огневом воздействии ($T=1300$ °С, $\tau = 60$ с) представлены на рисунке 5.

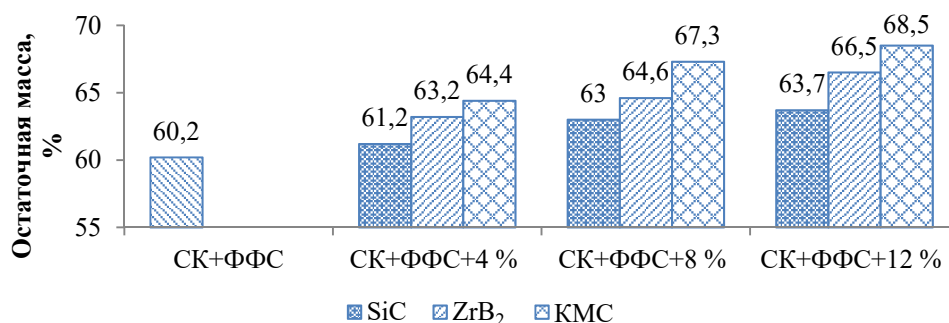


Рисунок 5 – Зависимость остаточной массы от количества частиц при огневом воздействии ($T=1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 60\text{ с}$)

С увеличением количества частиц линейно повышается остаточная масса при воздействии пламени, причем введение индивидуальных добавок при равных содержаниях приводит к примерно одинаковым значениям. Полученная тенденция наблюдается и по результатам ТГА, который показал, что с увеличением количества частиц возрастает выход коксового остатка углекомпозитов. Увеличение остаточной массы приводит к уменьшению скорости выхода газообразных продуктов, образующихся при пиролизе, и способствует упрочнению коксового слоя. Таким образом, введение тугоплавких частиц позволяет дополнительно повысить термическую и окислительную стойкость углекомпозитов.

В четвертой главе приведены результаты исследования микроструктуры, физико-механических и теплофизических свойств углекомпозитов.

Была изготовлена серия образцов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1, базовый состав), а также СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB₂; 15 % масс. КМС; 5 % масс. SiC + 5 % масс. ZrB₂ + 5 % масс. КМС.

Микроструктура углекомпозитов представлена на рисунке 6.

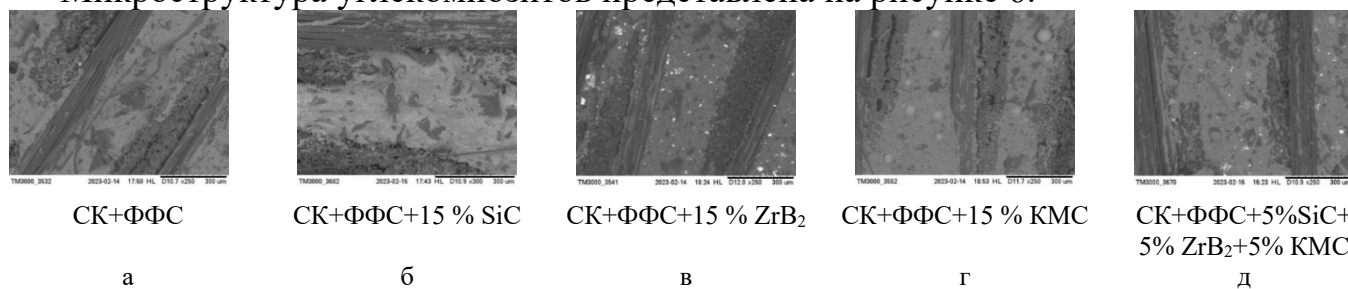


Рисунок 6 – Микроструктура углекомпозитов

Структура углекомпозитов представляет собой слои углеродных тканей в монолитной матрице, равномерно наполненной дисперсными частицами по объему. Матрица обеспечивает гибкость и эластичность углекомпозитов, а УТ реализует прочностные характеристики, при этом плетение ткани позволяет сохранить гибкость материала. При высокотемпературном воздействии матрица формирует защитное покрытие на УТ, а слои углеродных тканей, в свою очередь, дополнительно вносят вклад в коксообразование и, особенно важно, способствуют снижению эрозионного уноса сформированного коксового слоя.

Результаты измерения плотности представлены на рисунке 7.

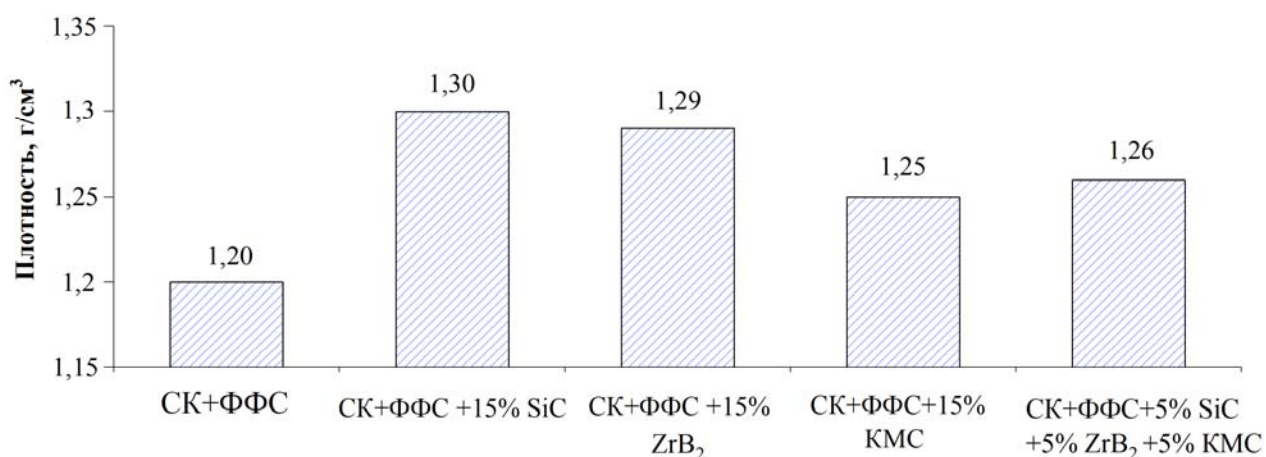


Рисунок 7 – Результаты измерения плотности матриц и углекомполитов

За счет введения дисперсных наполнителей плотность углекомполитов повышается в пределах 10 %.

Исследована твердость по Шору А углекомполитов. Результаты представлены на рисунке 8.

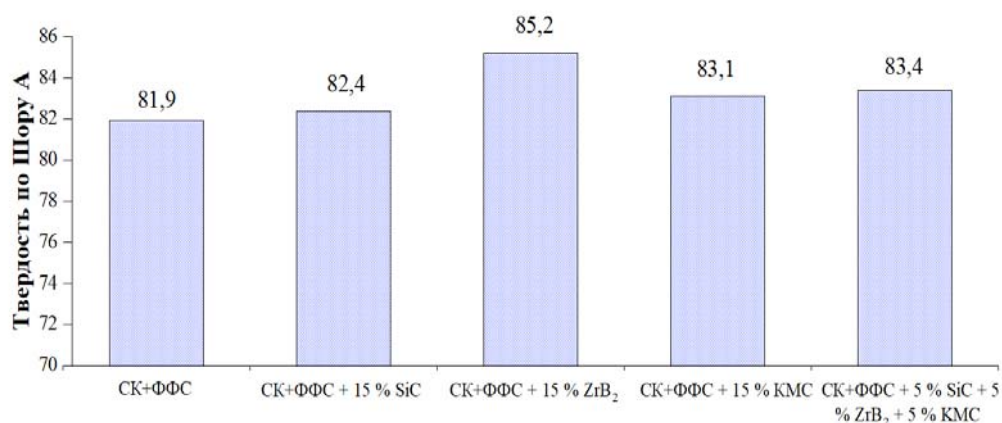


Рисунок 8 – Результаты измерения твердости по Шору А углекомполитов

Углекомполиты характеризуются как «твердые» по шкале Шора А, введение дисперсных частиц приводит к незначительному повышению твердости до 5 %.

Для оценки прочностных характеристик углекомполитов был разработан экспериментальный вид образца для исследования характеристик материалов при растяжении. В результате испытаний определены прочностные характеристики и установлено влияние угла армирования углекомполитов в зависимости от направления нагружения. Так, при двумерном армировании 0°/90° по направлению к нагрузке прочность в 22 раза выше, чем при двумерном армировании ±45° (106,0 МПа, 4,7 МПа соответственно), а относительное удлинение меньше в 21 раз (1,6 %, 33,5 % соответственно).

На образцах углекомполитов проводились исследования методами лазерной вспышки на интервале температур 25-150 °С и ТГА в инертной атмосфере с нагревом до 950 °С при скорости подъема температуры 10 °С/ мин. Определены температурные зависимости температуропроводности, теплоемкости, теплопроводности, термостойкость, остаточная масса при термодеструкции.

Графики зависимости температуропроводности углекомполитов представлены на рисунке 9.

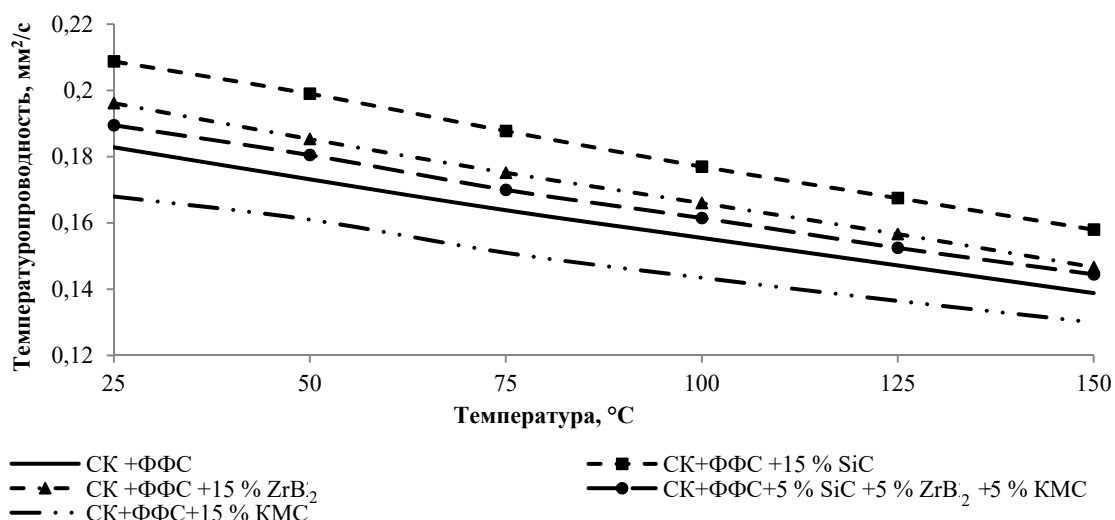


Рисунок 9 – Температуропроводность углекомполитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB₂; 15 % масс. КМС; 5 % масс. SiC + 5 % масс. ZrB₂ + 5 % масс. КМС

Температуропроводность углекомполитов за счет введения частиц SiC выше на 13-14 % относительно углекомполитов с базовым составом матрицы на всем интервале исследуемых температур. При $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ температуропроводность углекомполитов базового состава составляет $0,182\text{ мм}^2/\text{с}^2$, а углекомполитов с 15 % SiC в составе матрицы - $0,209\text{ мм}^2/\text{с}^2$.

При введении частиц ZrB₂ температуропроводность углекомполитов относительно углекомполитов с базовым составом матрицы также возрастает на интервале исследуемых температур на 5-7 %, при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $0,196\text{ мм}^2/\text{с}^2$.

Введение КМС снижает температуропроводность на 6-8 %, до $0,168\text{ мм}^2/\text{с}^2$ при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для образцов с комбинированным составом добавок за счет частиц ZrB₂ и SiC температуропроводность выше на 3-4 %, чем у углекомполитов с базовым составом, при этом за счет введения микросфер ниже относительно образцов с ZrB₂ и SiC, и при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $0,189\text{ мм}^2/\text{с}^2$.

Значения теплоемкости при нормальных условиях углекомполитов находятся в интервале $1,15-1,29\text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$. Введение тугоплавких частиц приводит к увеличению теплоемкости до 5 %, а добавление КМС приводит к ее снижению на 2-6 % на всем диапазоне температур.

Определены значения теплопроводности на интервале температур $25-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ углекомполитов и установлено влияние керамических частиц. Графики представлены на рисунке 10.

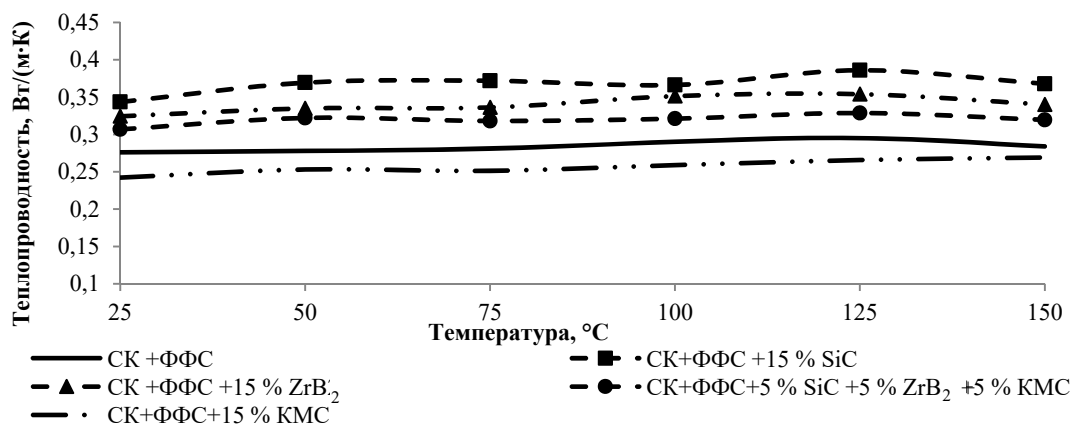


Рисунок 10 – Теплопроводность углекомполитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB₂; 15 % масс. КМС; 5 % масс. SiC + 5 % масс. ZrB₂ + 5 % масс. КМС

При введении частиц SiC теплопроводность относительно углекомполитов с базовым составом матрицы увеличивается на интервале исследуемых температур на 24-32 %, при T = 25 °C составляет 0,343 Вт/(м·К). Теплопроводность углекомполитов базового состава - 0,276 Вт/(м·К).

За счет ZrB₂ теплопроводность углекомполитов повышается на интервале исследуемых температур на 17-21 %, при 25 °C составляет 0,324 Вт/(м·К).

При этом введение КМС приводит к снижению теплопроводности углекомполитов на всем интервале исследуемых температур на 5-12 %, при 25 °C значение теплопроводности составляет 0,242 Вт/(м·К).

При комплексном введении дисперсных частиц теплопроводность углекомполитов выше, чем у базового состава на 10-13 %, но ниже, чем при добавлении SiC или ZrB₂ на всем интервале исследуемых температур, и при T = 25 °C составляет 0,307 Вт/(м·К).

Влияние дисперсных керамических частиц на теплопроводность и температуропроводность можно охарактеризовать рядом: 15 % КМС < 5 % SiC + 5 % ZrB₂ + 5 % КМС < 15 % ZrB₂ < 15 % SiC. Данная тенденция, вероятно, связана с теплопроводностью керамических материалов: SiC обладает наибольшей теплопроводностью (100-120 Вт/(м·К)), ZrB₂ около 20 Вт/(м·К), микросферы 0,1-3 Вт/(м·К). Комплекс добавок сочетает свойства частиц с высокой теплопроводностью и полых сфер с низкой, в связи с этим у материалов с комбинацией добавок значения теплофизических характеристик несколько выше углекомполитов с базовым составом матрицы, но ниже, чем при добавлении SiC или ZrB₂.

Несмотря на увеличение теплопроводности материала, тугоплавкие частицы могут положительно влиять на теплозащитные свойства, выступая в роли центров спекания при термодеструкции. В работе исследовано поведение углекомполитов методом ТГА в инертной атмосфере и установлено влияние дисперсных частиц на свойства материалов при нагреве. ТГ-кривые углекомполитов представлены на рисунке 11.

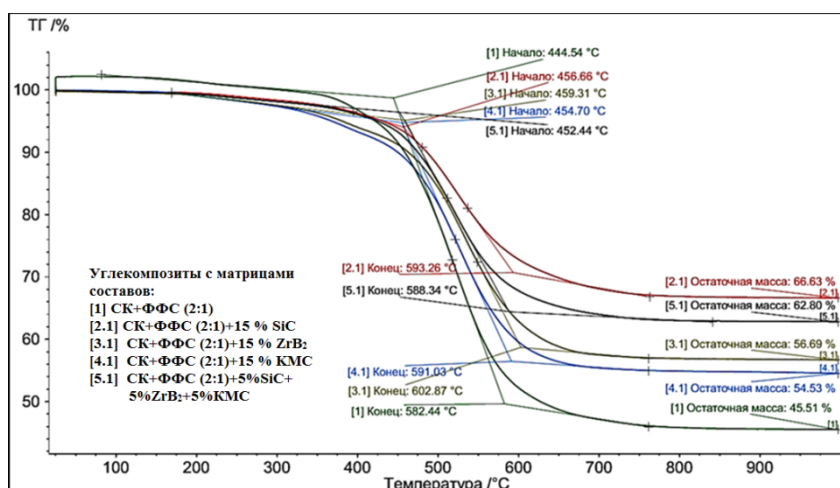


Рисунок 11 – ТГА углекомполитов с матрицами составов: СК+ФФС (2:1); СК+ФФС (2:1) с добавлением 15 % масс. SiC; 15 % масс. ZrB₂; 15 % масс. КМС; 5 % масс. SiC + 5 % масс. ZrB₂ + 5 % масс. КМС

По данным ТГА, термостойкость углекомполитов составляет 450-455 °C.

За счет введения тугоплавких частиц уменьшаются ступени интенсивной потери массы в области начала и конца термических превращений, и повышается остаточная масса, наибольший эффект наблюдается при использовании комплексной добавки и введении SiC (на 38 % и 46 % соответственно).

С учетом полученных результатов исследований физико-механических и теплофизических свойств материалов комбинация частиц (5 % SiC + 5 % ZrB₂ + 5 % КМС) рекомендована в качестве наиболее эффективной добавки.

В пятой главе приведены экспериментальные исследования углекомполитов при воздействии различных тепловых, газовых и плазменных потоков, а также варианты изготовления гибкой теплозащиты в составе цилиндрических конструкций.

Первая серия экспериментов посвящена определению энергии активации. Проведены исследования углекомполитов методом ТГА в атмосфере воздуха со скоростями нагрева 3 °C/мин, 5 °C/мин, 10 °C/мин для определения энергии активации (E_a) первого порядка реакции по методу Киссинджера. Результаты испытаний и составы исследуемых образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя

Углекомполит, состав матрицы	Энергия активации, Дж/моль	Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹
СК	141 520	4,3 · 10 ⁹
СК+ФФС	159 936	5,1 · 10 ¹⁰
СК+ФФС+5 % SiC + 5 % ZrB ₂ + 5 % КМС	164 858	1,7 · 10 ¹¹

Установлено, что введение ФФС приводит к повышению E_a на 12 %, а также за счет добавления комплекса керамических частиц E_a дополнительно увеличивается на 3 %. Рост E_a показывает, что в материале происходит снижение скорости реакции окисления и ее чувствительности к температуре процесса. Данный эффект подтверждает повышение окислительной и термической стойкости материала.

Во второй серии экспериментов проводилось исследование влияния дисперсных частиц на огнестойкость при воздействии пламени ($T \approx 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 60 \text{ с}$). При введении тугоплавких частиц снижается потеря массы углекомполитов (на 14-16 %), изменяется структура пиролизного слоя: снижается количество трещин, отслоений, повышается термическая и окислительная стойкость материала. С учетом анализа свойств и структуры поверхностного слоя после огневого воздействия комбинация наполнителей (5 % SiC + 5 % ZrV₂ + 5 % КМС) является наиболее эффективной.

Третья серия экспериментов была посвящена исследованию материалов при воздействии воздушной плазмы при температурах 2700-2800 °С в течение 10-11 с. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты испытаний

Углекомполит, состав матрицы	Параметры испытаний	Потеря массы	Скорость уноса массы, кг/(м ² ·с)	Изменение высоты, мм	Линейная скорость абляции, мм/с
СК+ФФС	Ток 360 А, L _{до} образца = 50 мм T _{пов.} = 2700-2800 °С Время воздействия = 10-11 с	3,35 г 23,48 %	0,11	2,90	0,28
СК +ФФС + 5% SiC+ 5% ZrV ₂ + 5% КМС	Ток 360 А, L _{до} образца = 50 мм T _{пов.} = 2800 °С Время воздействия = 10-11 с	3,15 г 23,10 %	0,11	2,45	0,23

Скорость линейной абляции и массового уноса для разрабатываемых материалов составили 0,28 мм/с и 0,11 кг/(м²·с) соответственно. За счет введения ФФС и армирования УТ достигнуто снижение скорости абляции относительно показателей чистых силиконовых каучуков (с 0,38 мм/с до 0,28 мм/с).

При этом также за счет введения комплекса керамических частиц скорость линейной абляции снижается до 0,23 мм/с. Вместе с тем, тугоплавкие частицы не влияют на скорость уноса массы, которая составила 0,11 кг/(м²·с). Фотографии образца до, во время и после испытаний приведены на рисунке 12.

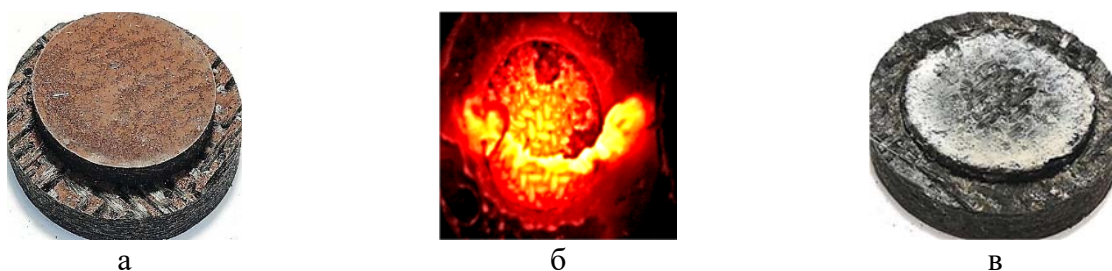


Рисунок 12 – Фотографии образца а) до; б) после; б) во время испытаний

На рисунке 13 показано поперечное сечение углекомполита на основе СК:ФФС после воздействия окислительной плазмы. Отмечено, что в данных условиях также происходит формирование коксового слоя под керамическим слоем.



Рисунок 13 – Поперечное сечение после воздействия окислительной плазмы

Проведено исследование сформированного керамического покрытия на поверхности и в области ограниченного доступа кислорода методом рамановской спектроскопии. Рамановские спектры представлены на рисунке 14.

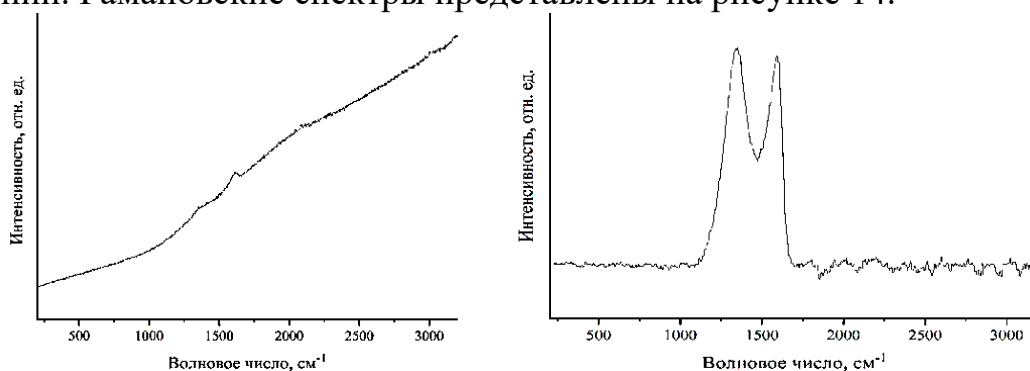


Рисунок 14 - Рамановские спектры а) керамического покрытия, б) коксового слоя

На поверхности формируется аморфное покрытие сложного состава, а в зоне без окислителя происходит пиролиз с образованием коксового слоя.

Так как материалы теплозащиты могут находиться как в непосредственной близости к источникам теплового воздействия, так и в удалении от высокотемпературных объектов, то были проведены исследования по воздействию на разрабатываемые углекомпози́ты лучистого теплового потока (тепловая нагрузка $\approx 330 \text{ кВт/м}^2$, $T_{\text{макс}} = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 15 \text{ с}$). При таком воздействии происходит возгорание поверхностных слоев и пиролиз полимера с формированием защитного коксового и керамического слоя. На рисунке 15 показаны исследуемые образцы (СК+ФФС; СК+ФФС + 5 % SiC + 5 % ZrB₂ + 5 % КМС) до и после воздействия.

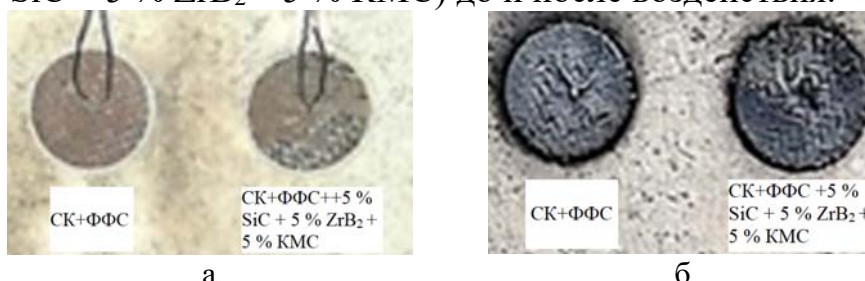


Рисунок 15 – Испытания лучистым потоком образцы: а) до б) после испытания

За счет коксообразования происходит увеличение толщины на 10 %, потеря массы незначительна (0,3 г), при этом температура тыльной стороны не превышала 40 °С. После отключения нагрева углекомпозит на основе СК+ФФС горит в течение

нескольких секунд в отличие от углекомполита с комплексом добавок, что подтверждает их положительное влияние на ингибирование процесса горения.

Проведена серия экспериментов, посвященных оценке допустимых предельных нагрузок при растяжении до и после воздействия окислительного плазменного потока ($T \approx 1400 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 60 \text{ с}$). Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Результаты испытаний до и после воздействия плазмы

Углекомполит, состав матрицы	Максимальное напряжение при растяжении до воздействия, МПа	Максимальное напряжение при растяжении после воздействия, МПа
СК	139,1	23,4
СК+ФФС	95,6	63,5

Можно отметить, что максимальное напряжение при растяжении углекомполитов на основе чистого СК до воздействия выше примерно на 50 % чем углекомполитов на основе смеси СК+ФФС, что связано с вкладом частиц ФФС в создание неоднородности структуры, уменьшение сплошных объемов эластомера и, следовательно, разупрочнение эластомерной матрицы. Однако после высокотемпературного воздействия углекомполиты на основе смеси СК+ФФС демонстрируют примерно в 3 раза большее предельное напряжение (63,5 МПа против 23,4 МПа), что подтверждает формирование более прочного коксового остатка при пиролизе за счет введения ФФС. Таким образом, углекомполиты на основе смеси СК+ФФС обеспечивают более длительное время эксплуатации материалов и изделий из них при высокотемпературном воздействии за счет формирования более прочного пиролизного слоя и, соответственно, более высокую термическую и окислительную стойкость.

Отдельного внимания заслуживает исследование поведения разрабатываемых материалов при горении в условиях пожара. Анализ пиролизного слоя показал, что в области теплового воздействия образуется коксовый слой под вспученным слабосвязанным оксидным слоем. Влияние коксования отражается на показателях кислородного индекса (КИ) и категории стойкости к горению. Установлено, что за счет ФФС и УТ значительно увеличивается КИ (с 23,0 % до 31,6 %), при этом повышается категория стойкости к горению (с ПВ-1 до ПВ-0). Углекомполиты характеризуются низкой воспламеняемостью, медленной скоростью горения, а также за счет использования силоксанового каучука – самозатуханием.

Значения КИ в зависимости от состава приведены на рисунке 16.

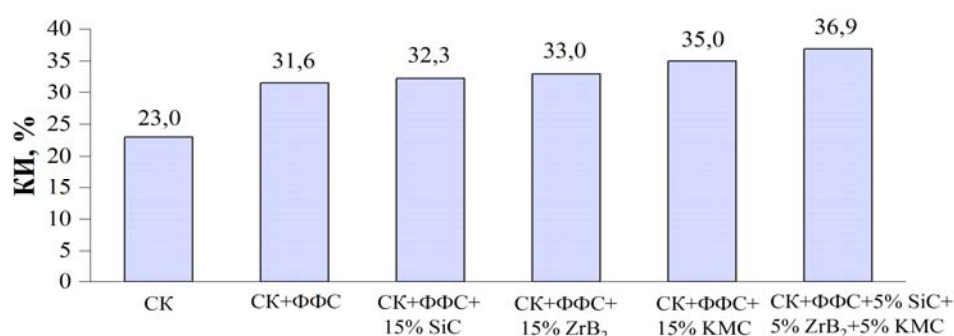


Рисунок 16 – Значение КИ углекомполитов в зависимости от состава

Введение тугоплавких частиц в количестве (15 ± 1) % масс также приводит к повышению значения КИ, причем наибольший эффект достигается при комбинировании дисперсных наполнителей (5 % SiC + 5 % ZrB₂ + 5 % КМС), что может свидетельствовать о синергии положительного влияния на снижение горючести тугоплавких частиц.

В последнем разделе приведены варианты реализации исследуемых углекомполитов в качестве гибкой теплозащиты и проведена оценка гибкости и способов закрепления углекомполитов.

Разработанные углекомполиты возможно крепить посредством эластомерных клеящих составов (система каучук-фенолформальдегидная смола), а также с помощью цианакрилатных клеев.

Установлены значения предельных минимальных радиусов изгиба углекомполитов в зависимости от толщины материала. Результаты представлены на рисунке 17.

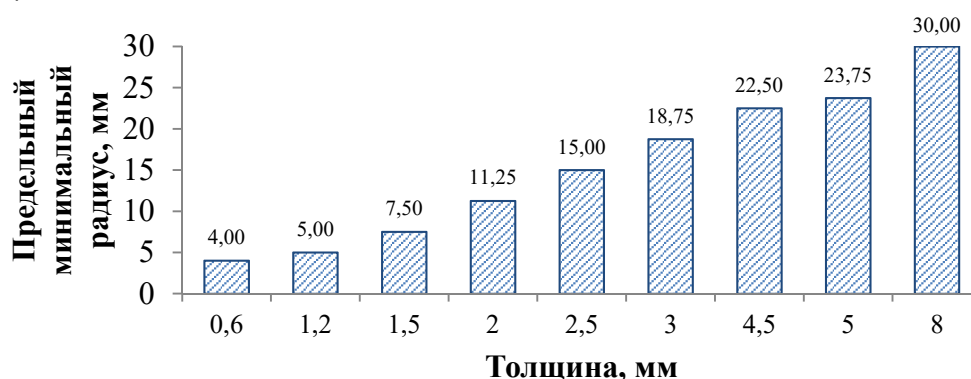


Рисунок 17 - Значения предельных минимальных радиусов изгиба углекомполитов в зависимости от толщины материала

Небольшие значения предельных минимальных радиусов изгиба, даже при их увеличении с ростом толщины материала, свидетельствуют о высокой гибкости материала, что позволяет обеспечивать формование и на изделиях больших диаметров.

Возможность закрепления и формования углекомполитов на поверхностях с различными радиусами кривизны показывает универсальность применения материалов в качестве эластичной теплозащиты и в совокупности с высокими теплофизическими свойствами демонстрирует широкие перспективы применения.

В заключении обобщены основные результаты диссертационной работы.

В приложении приведены акты о практическом использовании результатов работы.

Основные выводы и рекомендации

1. В настоящей работе разработаны двумерно армированные углекомполиты на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера с высокой термической и окислительной стойкостью, исследованы их физико-механические и теплофизические свойства, стойкость к воздействию высокотемпературных газовых потоков.

2. На основании экспериментальных данных выбрано соотношение силоксанового каучука и порошка отвержденной фенолформальдегидной смолы – 2:1 массовых частей, обеспечивающее высокую абляционную устойчивость углекомполитов на их основе при воздействии пламени.

3. Установлено, что слоистая структура двумерно армированных углекомполитов обеспечивает высокий уровень теплозащитных свойств. Гибкость и прочность обеспечиваются за счет эластомерной матрицы и углеродных тканей соответственно. Введение тугоплавких частиц приводит к повышению теплофизических свойств, причем наибольший эффект достигается для углекомполитов с комплексной добавкой (5 % SiC + 5 % ZrB₂ + 5 % КМС).

4. Введение дисперсных частиц отвержденной фенолформальдегидной смолы в силоксановую матрицу углекомполитов приводит к формированию защитного пористого коксового слоя под слоем керамических соединений при воздействии направленных газовых, плазменных и лучистого потоков, а также при горении. За счет этого увеличивается термическая и окислительная стойкость углекомполитов: повышается огнестойкость и эрозионная стойкость, прочность коксового слоя, кислородный индекс, категория стойкости к горению.

5. Определены кинетические параметры окислительной термодеструкции углекомполитов и установлено, что введение порошков отвержденной фенолформальдегидной смолы приводит к повышению энергии активации углекомполитов при горении со 141 520 Дж/моль до 159 936 Дж/моль. Введение комбинации дисперсных частиц (5 % SiC + 5 % ZrB₂ + 5 % КМС) позволяет дополнительно повысить энергию активации до 164 858 Дж/моль.

6. Углекомполиты на основе дисперсно-наполненного эластомера характеризуются высокой гибкостью с возможностью закрепления клеевым соединением на различных криволинейных поверхностях.

Получены акты об использовании результатов диссертационной работы в АО «НИИГрафит».

Основные научные результаты диссертации отражены в следующих работах:

В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

1. Panina, K. S. Evaluation of heat resistance of carbon fiber reinforced plastics based on organosilicon compounds / K. S. Panina, E. A. Danilov, A. R. Gareev // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. – V. 1967. – №. 1. – P. 012029.

2. Panina, K. S. Increase of the resistance to high-temperature effects of carbon composite materials / K. S. Panina, E. A. Danilov, Y. A. Kurganova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2020. – V. 934. – №. 1. – P. 012057.

3. Panina, K. S. Modification of heat-shielding polymer composite materials with inorganic additives / K. S. Panina, E. A. Danilov, A. R. Gareev [и др.] // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева – 2022. – № 4 – С. 147-152.

В сборниках материалов, трудов и тезисов конференций:

4. Панина, К.С. Исследования влияния природы микросфер на теплофизические свойства гибких композиционных материалов / К. С. Панина, Е. А. Данилов, Н. С. Романов [и др.] // Наука и технологии. Том 1. – Материалы XLII Всероссийской конференции, посвященной 75-летию Государственного ракетного центра им. Академика В.П. Макеева. – Миасс, 2022. - С. 65-75.

5. Панина, К.С. Влияние дискретных модифицирующих частиц на горючесть эластомерных углепластиков с кремнийорганической матрицей / К. С. Панина, А. Г. Гальченко, Ю. М. Евтушенко, Е. А. Данилов // Полимерные материалы пониженной горючести: сборник материалов XI Международной конференции. – Волгоград, 2023. – С. 167-171.

6. Панина, К.С. Углепластики на основе композиции полидиметилсилоксанового каучука и фенолформальдегидной смолы / К. С. Панина, Е. А. Данилов, Ю.А. Курганова // Межотраслевой семинар памяти профессора Т.Д. Каримбаева «Применение композиционных материалов в двигателестроении»: сборник тезисов. – Москва, 2023. - С. 31-33.

7. Панина, К. С. Получение полимерных композиционных материалов на основе углеродных и кремнеземных волокон для использования в качестве теплозащитных покрытий / К. С. Панина, Е. А. Данилов, А. Р. Гареев // 18-я Международная конференция «Авиация и космонавтика-2019»: тезисы. – Москва, 2019. – С. 239-240.

8. Панина, К. С. Композиционные материалы на основе модифицированного кремнийорганического связующего для применения в качестве теплозащиты / К. С. Панина, Е. А. Данилов, Ю.А. Курганова // МашТех 2022. Инновационные технологии, оборудование и материальные заготовки в машиностроении: сборник трудов Международной научно-технической конференции. – Москва, 2022. – С. 244-246.

Публикации объектов интеллектуальной собственности:

9. Патент 2754144. Российская Федерация, МПК C08J 5/04 (2006.01), C08J 5/10 (2006.01), D06M 15/41 (2006.01), D06M 15/643 (2006.01). Гибкий слоистый композиционный материал с высокой абляционной стойкостью: № 2020135444: заявл. 28.10.2020: опубл. 30.08.2021 / Гареев А. Р., Данилов Е. А., Панина К. С., [и др.] – 14 с.