

МИНИСТЕРСТВО  
НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Казанский национальный  
исследовательский технический  
университет им. А.Н. Туполева-КАИ»  
(КНИТУ-КАИ)

К. Маркса ул., д. 10, Казань, 420111  
Тел.: (843) 238-41-10 Факс: (843) 236-60-32  
E-mail: kai@kai.ru, http://www.kai.ru  
ОКПО 02069616, ОГРН 1021602835275  
ИНН/КПП 1654003114/165501001

08.11.2024 № 0612.126-1.5-6603  
На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной и инновационной  
деятельности ФГБОУ ВО «Казанский  
национальный исследовательский  
технический университет  
им. А.Н. Туполева-КАИ»

доктор технических наук, доцент

 Виталий Михайлович Бабушкин

«07» ноября 2024 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации – федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Казанский национальный исследовательский технический университет  
им. А.Н. Туполева-КАИ» на диссертационную работу  
Солоховой Киры Сергеевны на тему «Углекомполиты на основе дисперсно-  
наполненного эластомера с высокой термической и окислительной  
стойкостью», представленной на соискание ученой степени кандидата  
технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические  
науки)

#### Актуальность работы

Полимерные композиционные материалы широко используются в изделиях космической техники, особенно в теплозащитных системах спускаемых аппаратов и ракетных двигателей. В условиях быстрого развития техники и технологий, особенно в области космической и авиационной промышленности, необходимо постоянное улучшение свойств используемых материалов для обеспечения надежности и работоспособности конструкций.

Дальнейшее совершенствование теплозащитных материалов и покрытий требует новых подходов к улучшению их теплофизических и эксплуатационных свойств, что необходимо, в частности, для повышения стойкости к высокотемпературному окислению и термодеструкции, что является весьма актуальным.

Использование силиконовых эластомеров в качестве матрицы для теплозащитных материалов представляется перспективным направлением благодаря их высокой термостойкости и способности к формированию керамического остатка при пиролизе. Эти материалы также обладают высокой

химической стойкостью и сохраняют эластичность в широком диапазоне температур, что делает их пригодными для применения в качестве гибкой теплозащиты.

Получение гибких углекомполитов с силоксановой матрицей, наполненной порошками отвержденных фенолформальдегидных смол и керамическими добавками, открывает новые возможности для создания теплозащитных покрытий с высокой термической и окислительной стойкостью. Эти добавки способствуют повышению коксообразующей способности материала и улучшению его теплофизических свойств за счет формирования пористой структуры при пиролизе, что снижает тепловой поток и обеспечивает надежную защиту конструкций. Кроме того, керамические добавки играют важную роль в формировании керамических фаз при высокотемпературных воздействиях, а полые микросферы приводят к снижению теплопроводности, что в совокупности способствует дополнительной защите материала и увеличивает его устойчивость к воздействию интенсивных тепловых потоков.

Таким образом диссертационная работа Солоховой К. С., посвященная разработке и исследованию двумерно армированных полимерных композиционных материалов на основе углеродной ткани и дисперсно-наполненного силоксанового эластомера, обладающих высокой термической и окислительной стойкостью, **представляет несомненную актуальность** как с научной, так и с практической точки зрения.

### **Общая характеристика работы**

С целью получения теплозащитных материалов с повышенной термической и окислительной стойкостью автором диссертационной работы предложены углекомполиты, сочетающие в составе наиболее эффективные материалы для абляционно-стойких покрытий: углеродная высокопрочная ткань, силоксановый эластомер, фенолформальдегидная смола, керамические порошки, полые микросферы. Предложена технология получения углекомполитов, заключающаяся в послойном нанесении не полимеризованной матричной смеси (силоксановый эластомер в виде высоковязкой смолы, наполненный порошками отвержденных смол (ФФС) и керамическими добавками в зависимости от состава) на слои углеродной ткани, последовательном укладывании 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  $(60 \pm 5)$  минут при атмосферном давлении. Технология позволяет варьировать состав в широких диапазонах и,

как следствие, регулировать структуру и свойства материала. При этом стоит отметить, что данные материалы и технология разработаны впервые, что подтверждается полученным патентом на изобретение РФ.

В работе подробно исследовано влияние содержания отвержденной фенолформальдегидной смолы в виде дисперсных частиц в составе полимерной матрицы на свойства углекомполитов. Проведенные испытания огнестойкости по методике, разработанной автором в процессе подготовки диссертации, позволили установить, что за счет введения ФФС изменяется механизм формирования защитного пиролизного слоя: при термодеструкции формируется слой, состоящий из верхнего оксидного слоя и нижнего пористого коксового слоя, что препятствует проникновению теплового потока и кислорода в объем материала, при этом огнестойкость повышается на 10 %. Формирование двуслойной структуры пиролизного слоя подтверждено в ряде экспериментов при плазмотронных испытаниях в окислительных средах (1400 °С, 2700-2800 °С), воздействиях лучевых потоков (1350 °С), в условиях горения. Данный эффект отразился на повышении максимального напряжения при растяжении углекомполитов в 3 раза после плазменного воздействия (1400 °С), увеличении энергии активации термоокислительной деструкции на 12 %, достижении значения кислородного индекса – 31,6. При этом материалы характеризуются высокой гибкостью; автором приведены значения предельных минимальных радиусов изгиба углекомполитов в зависимости от толщины материала. Так, при толщине материала 2,5 мм, предельный минимальный радиус изгиба составил 15 мм, а при толщине 8 мм – 30 мм.

В работе предложен способ повышения термической и окислительной стойкости углекомполитов за счет введения дисперсных наполнителей в состав полимерной матрицы (порошки  $ZrB_2$  и  $SiC$ , полые микросферы: фенольные, стеклянные, корундовые, микросферы диоксида циркония). На основании широкого спектра испытаний (ТГА, метод лазерной вспышки, СЭМ, твердость по Шору А, измерение плотности, огнестойкость, кислородный индекс, категория стойкости к горению, плазмотронные испытания при 2700-2800 °С в атмосфере воздуха) установлено, что введение дисперсных наполнителей приводит к повышению термической и окислительной стойкости углекомполитов, что отражается на увеличении коксового остатка до 46 %, огнестойкости до 15 %, кислородного индекса до 16 %, абляционной стойкости до 18 % относительно базового состава. Наиболее эффективной является комбинированная добавка 5 %  $SiC$  + 5 %  $ZrB_2$  + 5 % корундовых микросфер.

Таким образом, в работе предложены новые подходы к повышению термостойкости и окислительной стойкости углекомполитов на основе

силоксановых эластомеров. Проведенное исследование вносит значимый вклад в развитие материаловедения и технологии создания высокоэффективных теплозащитных материалов для ракетно-космической и авиационной техники.

### **Практическая значимость работы**

На основе полученных в диссертационной работе Солоховой К.С. результатов разработана технология получения и методика высокотемпературных испытаний двумерно армированных полимерных композиционных материалов на основе углеродной ткани и дисперсно-наполненного силоксанового эластомера, 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.

Разработанная автором технология и методика испытаний прошли успешную апробацию при изготовлении партии изделий в производственных условиях в АО «НИИГрафит».

### **Наиболее важные полученные результаты**

Научная новизна диссертационной работы Солоховой К.С. не вызывает сомнения и заключается в следующем:

- впервые разработаны двумерно армированные углекомпози́ты, 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;

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

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

- установлено, что неорганические добавки ( $\text{SiC}$ ,  $\text{ZrB}_2$ , 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 %  $\text{SiC}$  + 5 %  $\text{ZrB}_2$  + 5 % корундовых микросфер.

### **Рекомендации по практическому использованию основных результатов диссертации**

Представленные в диссертационной работе новые научные результаты и практические разработки в области материаловедения и технологии теплозащитных полимерных композиционных материалов могут быть использованы в качестве основы для дальнейших исследований, направленных на совершенствование существующих и создание новых композиционных материалов и изделий из них, применяемых в изделиях ракетно-космической и авиационной техники, а также других наукоемких отраслях. Научные и методические разработки автора могут найти применение при создании новых функциональных композитных конструкций в ведущих отраслевых предприятиях (ПАО «РКК «Энергия», АО «Комполит», АО «ЦЭНКИ» и др.), академических (ИСПМ РАН и др.) институтах и вузах (МАИ, ВолгГТУ, РТУ МИРЭА, КНИТУ-КАИ и др.)

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных в диссертационной работе научных результатов подтверждается применением современных методов исследования, значительным количеством экспериментальных данных, использованием современного оборудования и поверенных средств измерения, использованием апробированных и аттестованных методик, стандартных методов испытаний, а также представлением и обсуждением основных положений на российских и международных конференциях. Структурные исследования углекомполитов проведены методами электронной микроскопии с электронным дисперсионным анализом, рамановской спектроскопии, ИК-спектроскопии. Механические свойства композиционных материалов были определены по результатам испытаний на растяжение, определения твердости по Шору. Теплофизические характеристики определялись методами термогравиметрического анализа и лазерной вспышки. Для исследования поведения материалов при высокотемпературных воздействиях проводились испытания в условиях

горения; плазмотронные испытания при 1400 °С, 2700-2800 °С в атмосфере воздуха. Автором была разработана методика оценки огнестойкости при воздействии газового потока с температурой 1300 °С.

Научные выводы и практические рекомендации работы подтверждены при изготовлении изделий в рамках договора с АО «Корпорация МИТ».

### **Замечания**

Отмечая достоинства диссертационной работы К.С. Солоховой, в качестве замечаний следует указать:

1. Не исследовано влияние размеров полых микросфер на физико-механические и теплофизические характеристики углекомполитов.

2. Целевые температуры эксплуатации данных теплозащитных материалов составляют более 2000 К, однако температуропроводность, теплопроводность в разделе 3.1.1 изучены только до 150 °С. С чем это связано?

3. Как контролировалась толщина слоя матрицы в углекомполитах при изготовлении?

4. Структура исследуемых материалов изучалась методами оптической, электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния. С чем связано отсутствие данных рентгенофазового анализа продуктов термообработки, являющегося наиболее принятым способом исследования структуры углеродных и керамических материалов?

5. На снимках сканирующей электронной микроскопии нечетко виден размер масштабной линейки (рисунки 18, 52 и др.)

Отмеченные недостатки не снижают научной и практической значимости диссертации и общей высокой оценки работы.

### **Заключение**

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены закономерности влияния состава, структуры и свойств углекомполитов на поведение композиционных материалов в условиях высокотемпературных воздействий, которые позволили автору разработать гибкие углекомполиты на основе дисперсно-наполненного силоксанового эластомера с высокой термической и окислительной стойкостью.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 10 научно-технических конференциях и семинарах, опубликованы в 13 научных работах, из них 3 научные статьи в журналах, включенных в перечень российских рецензируемых научных журналов и

изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций, получен 1 патент РФ.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-16 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Солохова Кира Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. «Материаловедение» (технические науки).

Отзыв рассмотрен на заседании кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ», протокол №11 от 6 ноября 2024 г. На заседании присутствовало 11 членов из 18. Результаты голосования: «за» 11, против – нет, воздержавшихся - нет.

Заведующий кафедрой «Материаловедение  
сварка и производственная безопасность»,  
д.т.н., профессор

Э. Р. Галимов

Подпись \_\_\_\_\_ заверяю

ФИО полностью

Подпись Галимова Э.Р.  
заверяю. Начальник управления  
делопроизводства и контроля



Сведения об организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ»,

почтовый адрес:

420111, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 10

тел.: 8(843)231-97-60

e-mail: kstu-material@mail.ru