

М. А. Трофимович¹, д. т. н. А. Л. Юрков¹, А. А. Галигузов¹ (✉),
к. х. н. А. П. Малахов¹, Л. В. Октябрьская², к. т. н. С. В. Минчук²

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² АО «НПО «СПЛАВ», г. Тула, Россия

УДК 677.523+678.067.5

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ВОЛОКНИСТО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ АБЛЯЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Проведены сравнительные исследования процесса абляции композиционных материалов на основе фенолоформальдегидной смолы, кремнеземной ткани и полых корундовых микросфер. Установлено, что добавление корундовых микросфер приводит к снижению теплопроводности композиционного материала. В результате возрастает температура в месте экспозиции, как следствие, увеличивается линейная скорость эрозии (в 2,7 раза) и снижается длина фронта коксования композита (в 2,3 раза). В результате абляции происходят высокотемпературные процессы как механической, так и химической эрозии, что приводит к ряду последовательно-параллельных химических реакций с увеличением пористости композиционного материала, а также образование высокотемпературных продуктов реакции, главным образом карбида кремния.

Ключевые слова: волокнисто-полимерный композиционный материал, фенолоформальдегидная смола, абляция.

ВВЕДЕНИЕ

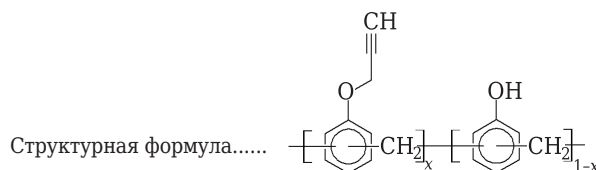
Волокнистые композиционные материалы на основе кремнеземного волокна и фенолоформальдегидной смолы могут быть использованы в изготовлении как высокотемпературных изделий специального назначения (сопла и детали ракетных двигателей), так и изделий гражданского назначения [1–3]. Технология изготовления этих изделий схожа с технологией некоторых процессов изготовления керамики и огнеупоров. Физико-химические превращения в волокнистых композитах на основе кремнеземного волокна и фенолоформальдегидной смолы при высоких температурах имеют много общего с физико-химическими превращениями в огнеупорных материалах.

Цель настоящей работы — изучение высокотемпературных превращений в полимерных композиционных материалах, полученных на основе кремнеземного волокна, фенолоформальдегидной смолы, а также с введением корундовых микросфер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композиционных материалов были использованы фенолоформальдегидная смола марки СТН-150 производства ФКП «Алек-

синский химический комбинат», ткань из кремнеземного волокна с поверхностной плотностью 300 г/м² производства ОАО «Стеклопластик» (состав, мас. %: SiO₂ 94–96, Al₂O₃ 35–40; диаметр волокон 6–9 мкм), полые корундовые микросферы диаметром 40–100 мкм производства ОАО «Китстрой» (рис. 1). Характеристики фенолоформальдегидной смолы марки СТН-150 приведены ниже:



Плотность, г/см ³	1,25
SP*, °C.....	80–85
Tg, °C.....	232
Коксовый остаток, %.....	65

* SP — температура размягчения по ASTM D36/D36M (метод «кольца и шара»).

Были использованы два типа композиционных материалов: композиты на основе кремнеземного волокна и фенолоформальдегидной смолы с корундовыми микросферами (STN-SM) и без корундовых микросфер (STN-S). Фенолоформальдегидную смолу растворяли в ацетоне. В часть раствора добавляли корундовые микросферы (в случае STN-SM). Ткань из кремнеземного волокна пропитывали полученным раствором. Высушенные слои складывали в стопки по

✉
А. А. Галигузов
E-mail: agaliguzov@yandex.ru

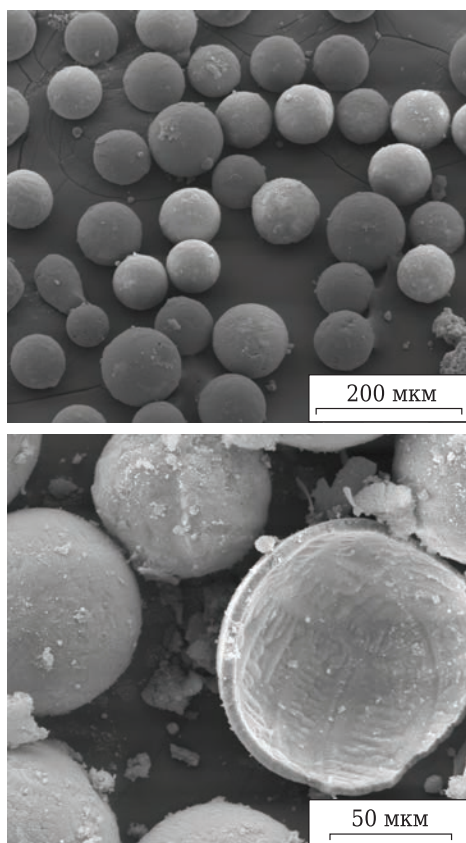


Рис. 1. Изображение полых корундовых микросфер при разном увеличении

15 слоев и прессовали в пластины, после чего полученные композиты подвергались вакуумированию и отверждению. Состав полученных материалов приведен в табл. 1.

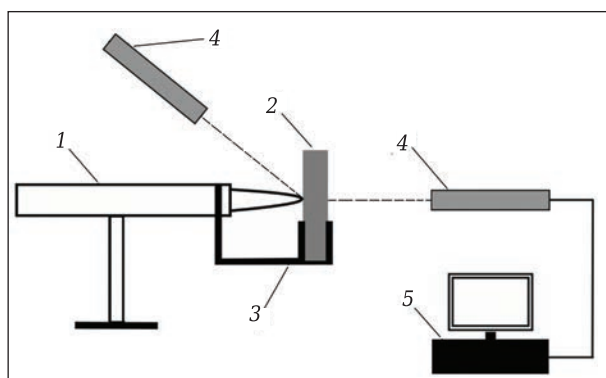


Рис. 2. Схема установки для абляционных испытаний: 1 — плазменная горелка; 2 — образец; 3 — держатель; 4 — пирометр; 5 — компьютер

Теплопроводность определяли методом лазерной вспышки на установке Netzsch LFA 457 MicroFlash™ в соответствии со стандартом ASTM E-1461. Теромографиметрические исследования проводили на установке Netzsch tg 209 F3 Tarsus. Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе Olympus BX51 и сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA 3. РФА проводили на установке Rigaku Ultima IV, Cu K_α ($\alpha = 1,5418$, 0,5 град/мин).

Для проведения абляционных испытаний использовали плазменную установку Multiplaz 3500: напряжение плазменного генератора (190 ± 1) В, сила тока 9,5 А, расстояние между соплом и плоскостью испытуемого образца 20 мм, температура пламени на данном расстоянии около 2000 °С (рис. 2). Температура на поверхности образца регистрировалась пирометром KelvinARTO 2800 A2. После испытания рассчитали скорость потери массы r_m , г/с, образца ($r_m = (m_1 - m_2) / \tau$, где m_1 — масса до испытания; m_2 — масса после испытания; τ — продолжительность воздействия пламени) и линейную скорость уноса r_l , мм/с ($r_l = d/\tau$, где d — толщина).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение теплопроводности композитов при термической обработке и результаты абляционных испытаний

Пиролиз (карбонизация) смолы, содержащейся в волокнистом композите, — сложный физико-химический процесс, который ведет к изменению термических свойств материала. Карбонизированный слой обладает большей теплопроводностью, при этом существенно возрастает его пористость.

На рис. 3 и в табл. 2 представлены сведения по изменению теплопроводности материала волокнистого композита, термообработанного при температуре до 900 °С.

Теплопроводность композиционных материалов снижается при температуре обработки от 300 до 650 °С, что связано с ростом пористости композита вследствие пиролиза смолы. Теплопроводность растет при температуре от 650 °С, что связано с прекращением роста пористости и ростом теплопроводности карбонизованной матрицы композита.

Теплопроводность карбонизованной фенолоформальдегидной смолы растет при темпе-

Таблица 1. Состав и свойства композитов на основе кремнеземного волокна, фенолоформальдегидной смолы и корундовых микросфер

Материал	Состав, мас. % / об. %			Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
	фенолоформальдегидная смола	ткань кремнеземного волокна	полые корундовые микросферы		
STN-S	45,0 / 63,4	55,0 / 36,6	0 / 0	1,63	17,73
STN-SM	35,0 / 50,9	55,0 / 37,7	10,0 / 11,4	1,35	15,77

Таблица 2. Теплопроводность композиционных материалов STN-SM и STN-S

Материал (исходный)	Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °С		
	25	50	100
STN-S	0,51	0,21	0,60
STN-SM	0,42	0,44	0,49

ратуре выше 900 °С, что связано с графитацией кокса [4]. Зависимость теплопроводности от температуры термообработки для композитов с микросферами и без микросфер имеет схожий характер, но во всем интервале температур теплопроводность композита без микросфер выше (см. рис. 3).

Для сравнения абляционных характеристик композитов исследовали шлифы поперечного сечения. Схема проведения испытаний показана на рис. 4. В качестве сравнительных характеристик введены понятия «диаметра кратера» и «профиля коксования». Последний показатель определен как средняя величина длин профилей коксования на передней и задней стороне образца относительно воздействия пламени. Сравнительные результаты приведены в табл. 3.

Диаметр кратера в образце STN-SM несколько больше, чем в образце STN-S, при этом линейная скорость уноса существенно выше. Длина фронта коксования, хорошо различимая при малых увеличениях (рис. 5, см. табл. 3), в образце STN-SM меньше, как и массовая скорость уноса, что указывает на влияние микросфер на теплопроводность композита.

В образце STN-SM длина фронта коксования у вершины кратера имеет примерно такой же размер, что и диаметр кратера (рис. 5, б). Кратер имеет наклонные стенки, поверхность покрыта стеклом, которое сформировалось при плавлении кремнеземного волокна. Толщина слоя стекла 50–100 мкм. Фронт коксования распространяется неравномерно — он значительно больше на передней, чем на задней поверхности композита, в особенности у образца STN-S, что связано с теплопроводностью материала в направлении укладки слоев кремнеземной ткани (см. рис. 5).

Химические превращения в волокнистых композитах при абляционных испытаниях

Абляция — сложный физико-химический процесс, который вследствие ряда химических

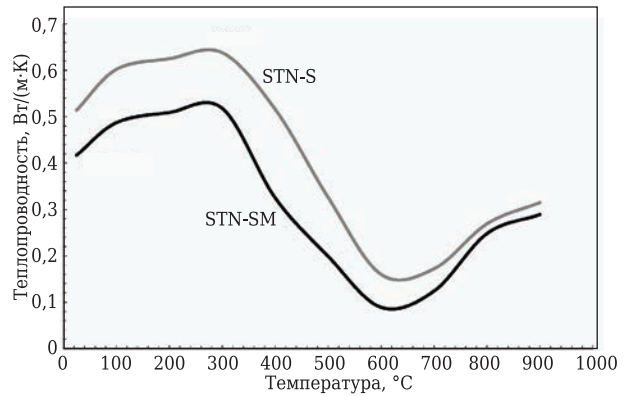


Рис. 3. Теплопроводность композита STN-S и композита STN-SM с конечной температурой карбонизации в диапазоне до 900 °С

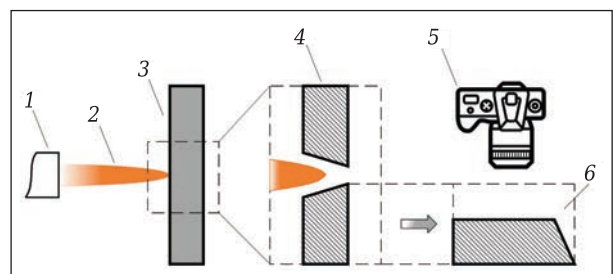


Рис. 4. Схема проведения абляционных испытаний: 1 — плазменная горелка; 2 — пламя; 3 — образец; 4 — сечение образца; 5 — цифровая камера; 6 — пример образца для исследований

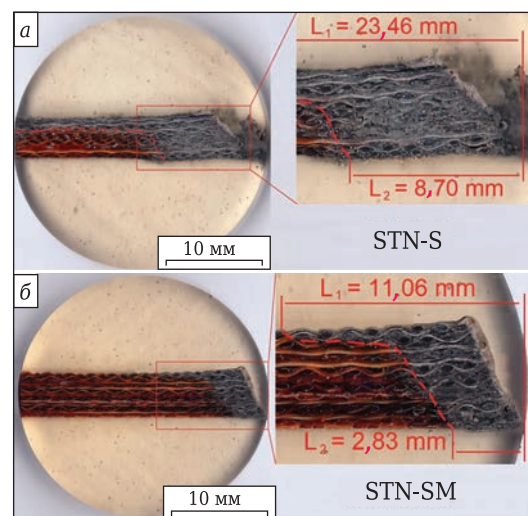


Рис. 5. Сечения образцов композитов STN-S (а) и STN-SM (б) после абляционных испытаний (на рисунках приведены длины фронтов карбонизации в материалах)

Таблица 3. Абляционные характеристики изучаемых композитов

Материал	Линейная скорость эрозии, 10^{-2} мм/с	Скорость эрозии по потере массы, 10^{-2} г/с	Максимальная температура на поверхности, °С	Длина фронта карбонизации, мм	Диаметр абляционного кратера, мм
STN-S	$19,28 \pm 0,75$	$4,36 \pm 0,38$	1452 ± 48	$16,08 \pm 0,56$	$8,68 \pm 0,14$
STN-SM	$49,92 \pm 3,30$	$3,71 \pm 0,27$	1498 ± 51	$6,95 \pm 0,32$	$9,64 \pm 0,30$

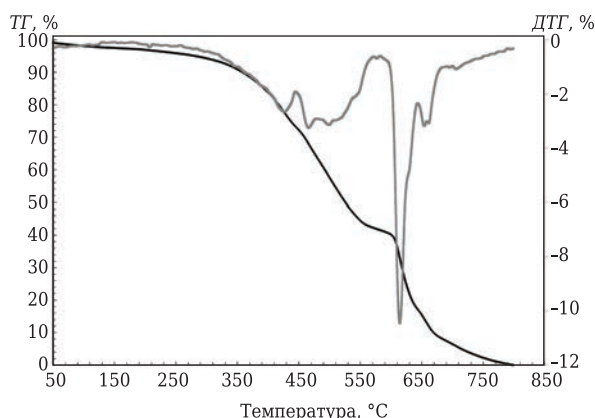


Рис. 6. ТГ и ДТГ фенолоформальдегидной смолы

реакций сопровождается объемными изменениями композиционного материала. В процессе абляции фенолоформальдегидная смола подвергается пиролизу, в результате чего превращается в кокс (рис. 6). Пиролиз смолы проходит по механизму [5]:

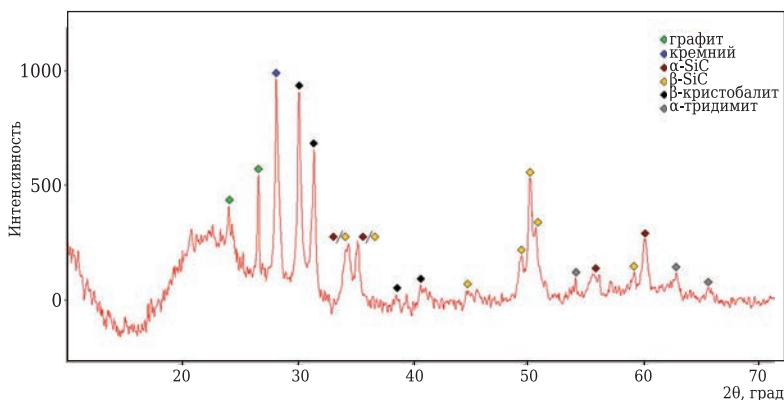
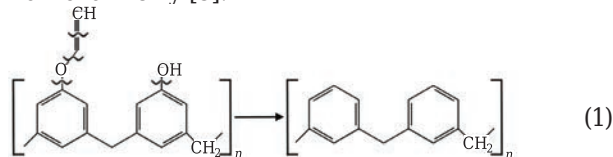


Рис. 7. РФА продуктов реакции после проведения абляционных испытаний

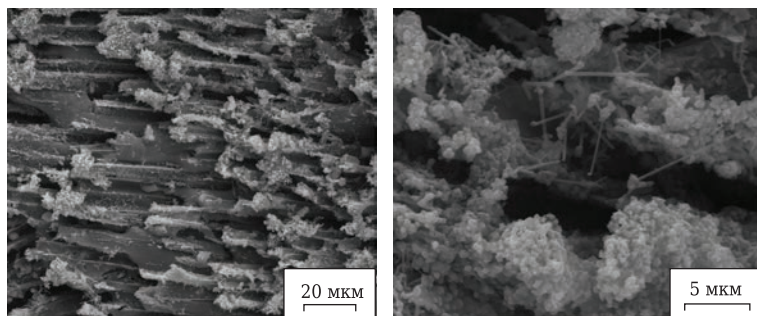


Рис. 8. Микроструктура фенольно-кремнеземистого композита с фрагментами структурных образований нитевидной формы при разном увеличении

Основная потеря массы происходит при 600 °С (рис. 6) и связана с потерей воды, водорода, метана, монооксида и диоксида углерода. Считается, что пиролиз фенолоформальдегидной смолы проходит в три стадии [6, 7]: на первой стадии (294–350 °С) происходит образование воды, тяжелых ароматических соединений (фенол и крезол); на второй стадии (400–800 °С) образуются метан, моно- и диоксид углерода; на третьей стадии (560–900 °С) происходит образование водорода.

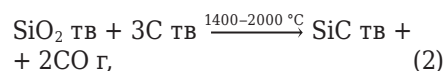
При 800–900 °С процесс карбонизации фенолоформальдегидной смолы можно считать законченным. Прохождению этих химических процессов сопутствуют физические процессы. Фенолоформальдегидная смола превращается в кокс при увеличении температуры, что сопровождается значительным отрицательным объемным эффектом и ростом пористости волокнистого композита. Вследствие роста пористости при 300–600 °С теплопроводность уменьшается, а с 800–1000 °С теплопроводность возрастает из-за увеличивающегося вклада теплового излучения.

После завершения процесса карбонизации фенолоформальдегидной смолы материал состоит из кремнеземных волокон и кокса и возможно протекание реакций между SiO_2 и углеродом (рис. 7).

Основным продуктом реакции является SiC. Как видно на рентгеновском спектре, SiC присутствует среди продуктов реакции в α - и β -модификациях, которые образуются в виде нитевидных образований (рис. 8). Элементарный кремний также присутствует среди продуктов реакции. Кокс переходит в графит, а кремнеземное стекло — в β -кristобалит и α -тридимит.

При коксовании композита корундовые микросферы остаются неповрежденными (рис. 9, б), но при повышении температуры возможна реакция Al_2O_3 либо с коксом, либо с кремнеземным волокном, корундовые микросферы могут «схлопываться» (рис. 9, в), разрушаться с образованием обломков, а также могут уменьшаться в размерах, сохраняя круглую форму.

Часть реакций проходит в газовой фазе или с участием соединений, находящихся в газовой фазе:



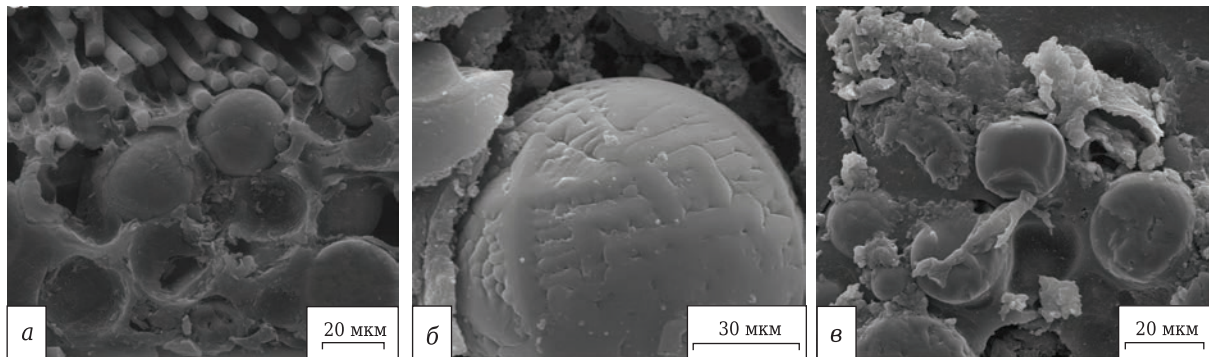
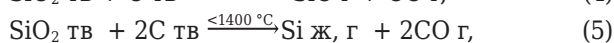
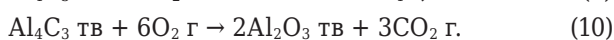
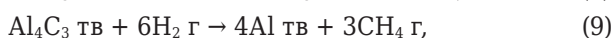
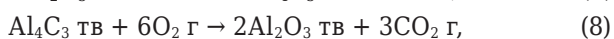
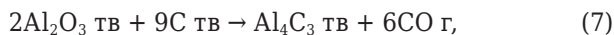
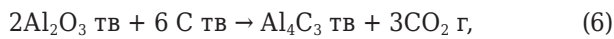


Рис. 9. Микроструктура фенольно-кремнеземистого фенольного композита: а — до испытаний; б — после проведения коксования; в — после абляционных испытаний



Корундовые микросферы также могут реагировать с углеродом [8] по реакциям (6) и (7). Образующийся карбид алюминия может реагировать с водородом [9] из воздуха, а также образующейся в процессе пиролиза фенолоформальдегидной смолой. В результате этого может протекать цепь реакций:



Реакции проходят с отрицательным объемным эффектом (табл. 4). Значение объемного эффекта пиролиза фенолоформальдегидной смолы близко к значению объемного эффекта реакций между оксидом кремния и углеродом. Отрицательный объемный эффект реакции дает дополнительное увеличение пористости. Существуют два возможных варианта изменения материала в случае отрицательного объемного эффекта реакций — усадка (менее вероятна) и рост пористости. Волокна препятствуют усадке, при этом слой пористого карбонизованного слоя подвержен эрозии и удаляется. Волокна также препятствуют уменьшению пористости, если они сохраняют целостность. Рост пористости в абляционных материалах происходит в две стадии: первая стадия — пиролиз, вторая стадия — реакции между кремнеземистым волокном и коксом (см. табл. 4).

Объемный эффект реакций (4) и (5) отрицателен. В ходе реакции микросферы повреждаются, вследствие чего в материале образуется дополнительная пористость. Процесс абляции сопровождается увеличением пористости. Материалы с большой пористостью (а также с крупными порами), имеют небольшую механи-

Таблица 4. Объемный и массовый эффекты реакций в зоне пиролиза и в зоне реакций

Реакция	Объемный эффект $\Delta V / V, \%$	Массовый эффект $\Delta m / m, \%$
(1)	59,0–65,0	37,0–42,0
(2)	57,8	62,0
(3)	62,7	44,4
(4)	—*	—
(5)	—*	—
(6)	29,9	47,8
(7)	41,9	53,8

* Все продукты реакций газообразные, в остатке нет твердых продуктов реакций — рассчитать объемный и массовый эффект невозможно.

ческую прочность и стойкость к абразивному износу.

Теплопередача за счет кондуктивного механизма теплопереноса и за счет излучения происходит параллельно. Ориентировочно смена механизма теплопередачи происходит при 800–1000 °C: ниже 800 °C преобладает кондуктивный механизм, а выше 1000 °C преобладает вклад теплопередачи излучением [9].

На последних стадиях абляции материал может подвергаться дополнительной усадке, пористость материала после прохождения всех реакций должна быть существенно выше, чем пористость материала, в котором прошел процесс пиролиза фенолоформальдегидной смолы.

Пористость композиционного материала до прохождения реакций (1)–(7) должна составлять примерно 35–40 %, а после прохождения всех реакций — от 60 до 82 %. Разрушение (схлопывание, расплавление, химические реакции) 10 % корундовых микросфер увеличивает пористость до 72–88 %. Прочность композиционного материала с пористостью 72–88 % низкая, поэтому благодаря процессам эрозии и усадки при абляционном воздействии пламени горелки образуется кратер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При карбонизации (коксовании) фенольной смолы в полимерно-кремнеземно-волокнистом

композиционном материале происходит увеличение пористости и изменение теплопроводности. Корундовые микросферы уменьшают теплопроводность композиционного материала, однако скорость линейной эрозии при абляционных испытаниях у композита с микросферами выше. После того, как фенолоформальдегидная смола переходит в кокс, между углеродом, кремнеземистым волокном и материалом корундовых микросфер происходят множественные реакции, что в большинстве случаев приводит к увеличению пористости. Основным продуктом реакций, протекающих при абляции, карбид кремния.

Библиографический список

1. **Morgan, P.** Carbon fiber and their composites / P. Morgan. — Boca Raton, Florida : Taylor & Francis Group, 2005. — P. 1011–1200.
2. **Димитриенко, Ю. И.** Механика композиционных материалов при высоких температурах / Ю. И. Димитриенко. — М. : Машиностроение, 1997. — С. 7–9.
3. **Фахрутдинов, И. Х.** Ракетные двигатели твердого топлива / И. Х. Фахрутдинов. — М. : Машиностроение, 1981. — С. 42–49.
4. **Fitzer, E.** Carbon reinforcements and Carbon/Carbon composites / E. Fitzer, L. M. Manocha. — New York, Springer Berlin Heidelberg, 1998. — P. 243.
5. **Trick, K. A.** Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite / K. A. Trick, T. E. Saliba // Carbon. — 1995. — Vol. 33, № 11. — P. 1509–1515.
6. **Jiang, H.** The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin / H. Jiang, J. Wang, S. Wu [et al.] //

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках договора между АО «НПО «СПЛАВ» и МГУ имени М. В. Ломоносова по теме «Разработка технологии изготовления термостойких и химически стойких композиционных компонентов трубопроводов» согласно Постановлению Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G25.31.0169 от 01 декабря 2015 г.

Polymer Degradation and Stability. — 2012. — Vol. 97, № 8. — P. 1527–1533.

7. **Yamashita, Y.** A study on carbonization of phenol-formaldehyde resin labelled with deuterium and ^{13}C / Y. Yamashita, K. Ouchi // Carbon. — 1981. — Vol. 19, № 2. — P. 89–94.

8. **Schacht, C.** Refractories Handbook / C. Schacht. — New York : CRC Press, 2004. — P. 79–108.

9. **Bansal, N. P.** Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology / N. P. Bansal, J. Lamn. — Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2014. — P. 452–465. ■

Получено 28.05.18

© М. А. Трофимович, А. Л. Юрков,
А. А. Галигузов, А. П. Малахов,
Л. В. Октябрьская, С. В. Минчук, 2018 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

НК АWT 2018 – международная выставка по термообработке

16–18 октября 2018 г. Германия, г. Кёльн

НК 2018

Härtereikongress

HeatTreatmentCongress

www.expomap.ru

Тематика:

- термическая обработка
- технологические цепочки
- применение закалки
- неразрушающий контроль компонентов
- термообработка и технологии легких металлов
- последние инновации в области материалов и термообработки
- инжиниринг, производство и технологические процессы