

К. т. н. **Е. А. Богачев**¹, к. т. н. **В. И. Кулик**² (✉), к. ф.-м. н. **А. В. Кулик**³,
к. т. н. **А. С. Нилов**²

¹ АО «Композит», г. Королев Московской обл., Россия

² ФГБОУ ВПО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» имени Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

³ АО «Группа СТР», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.85:66.02:62-9

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ ОРГАНОМОРФНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ С SiC-МАТРИЦЕЙ

Исследован изотермический процесс газофазного химического осаждения для уплотнения SiC-матрицей органоморфных углеволокнистых преформ, полученных карбонизацией сжатых волокон окисленного полиакрилонитрила. Их особенностью является высокая (до 70 %) и однородная по размерам пор (приведенный диаметр пор от нескольких микрометров до нескольких десятков микрометров) пористость. Проблему оптимизации технологических параметров процесса получения керамоматричных композитов (КМК) решали путем сочетания экспериментальных исследований и численного моделирования. Получены экспериментальные образцы КМК с использованием негалогенового прекурсора метилсилана CH_3SiH_3 и определена их остаточная пористость. Для численного исследования газофазного процесса уплотнения преформ использовали 1D-модель. Результаты моделирования сравнивали с экспериментальными наблюдениями.

Ключевые слова: керамоматричные композиты, карбидокремниевая матрица, углеродные волокна, изотермический метод газофазного химического осаждения, органоморфные углеволокнистые каркасы, прекурсор метилсилан.

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных конструкционных материалов для высокотемпературного применения особое место занимают волокнисто-армированные керамоматричные композиты (КМК). Эти материалы характеризуются уникальным комплексом физико-механических, электромагнитных, теплофизических и триботехнических свойств и способны функционировать в условиях воздействия высоких температур, агрессивных и радиационных сред.

Для армирования КМК наиболее часто используются углеволокнистые преформы с различными схемами армирования. В качестве перспективных армирующих каркасов можно рассматривать недавно разработанные армирующие преформы органоморфных композитов. Такие углеволокнистые армирующие каркасы были получены путем карбонизации прессованных полимерных заготовок из нетканого термостойкого полотна на основе штапельных волокон

окисленного полиакрилонитрила (ПАН) [1]. Достоинством такого типа нетканых каркасов по сравнению с тканевым, стержневым и нитяным армированием является то, что он позволяет получать максимально однородные и мелкоячеистые волокнистые структуры с порами от нескольких до десятков микрометров для дальнейшего уплотнения керамической матрицей. При этом появляется возможность в несколько раз уменьшить сроки полного технологического цикла производства готовых изделий по сравнению с традиционными каркасами на нитяной основе.

Важнейшая проблема широкого практического применения КМК заключается в разработке экономически эффективной технологии их получения. В настоящее время разработаны различные методы уплотнения пористых сред керамической матрицей, основанные на твердо-, жидко- и газопарофазных процессах [2]. Необходимо отметить, что каждая из этих трех групп процессов базируется на принципиально разных физико-химических процессах и приводит к получению КМК, отличающихся как составом и структурой, так и зависящими от них свойствами.

Газофазное химическое осаждение (Chemical Vapor Infiltration — CVI) является одним из наи-



В. И. Кулик
E-mail: victori.kulik@gmail.com

более эффективных методов получения высококачественных КМК [2, 3]. В соответствии с этой технологией волокнистый пористый каркас помещается в высокотемпературный реактор, через который прокачивается газообразный прекурсор матричного материала. Прекурсор инфильтруется в поры каркаса, где происходит его термохимическое разложение и осаждение твердой матрицы на поверхности волокон в результате гетерогенных реакций.

В производстве КМК методом CVI рассматривалась возможность использования в качестве матрицы различных керамических материалов. Однако относительно широкое промышленное применение и коммерческую значимость пока имеют только КМК с SiC-матрицей. Для изготовления КМК с SiC-матрицей сегодня используют различные прекурсоры, среди которых наибольшее практическое применение получили хлорсодержащие прекурсоры, в особенности метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 [4]. Метилсилан (МС, CH_3SiH_3) в настоящее время рассматривается в РФ как перспективная альтернатива традиционным прекурсорам [5, 6]. Основными преимуществами МС являются экологическая безопасность процесса за счет отсутствия хлора, относительная простота состава газовой фазы, низкие температуры процесса (~570–700 °C), более простое аппаратное обеспечение реакторов CVI.

В настоящее время при производстве КМК получили развитие несколько модификаций метода CVI. Однако наибольшее практическое

была модернизирована математическая 1D-модель, которую использовали для численного исследования уплотнения данных органо-морфных каркасов. Результаты моделирования сравнивали с экспериментальными наблюдениями.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были использованы органо-морфные углеволоконистые каркасы, получаемые путем карбонизации спрессованной иглопробивной заготовки из слоев нетканого полотна на основе штапельных (нарезанных на отрезки 50–60 мм) волокон окисленного ПАН-волокна марки Ругоп® [10]. Диаметр углеродного волокна после карбонизации составил 10 мкм. Такие углеродные каркасы зарегистрированы под торговой маркой Ипресскон® (Ipresskon) (рис. 1).

Для уплотнения SiC-матрицей методом ICVI были использованы образцы Ипресскона® размерами 100×150×10 мм.

Пористость исходных преформ и полученных образцов КМК определяли методом контактной эталонной порометрии при помощи поромера Porotech 3,2 по методике, изложенной в публикации [11]. Для исследования микроструктуры образцов использовали сканирующий электронный микроскоп фирмы JEOL JSM-7001F. Результаты измерения пористости исходных образцов углеволоконистого каркаса Ипресскон® приведены ниже:

Интервал приведенного диаметра пор, мкм....	1,3–3,2	3,2–6,3	6,3–8,3	8,3–12,6	12,6–20,0	20,0–31,7	31,7–56,4
Доля пор соответствующего диапазона.....	0,02	0,04	0,08	0,14	0,28	0,06	0,08

* Общая пористость 0,7.

применение имеет процесс изотермического CVI (ICVI-процесс). ICVI реализуется в равномерно нагретой камере, где весь объем пористой заготовки имеет одинаковую температуру. Он, как и в целом все варианты CVI, имеет ряд недостатков, к которым можно отнести длительное время процесса, необходимое для получения высококачественного КМК, и сложность определения оптимальных параметров процесса, обеспечивающих получение материала требуемого качества при минимальном времени насыщения каркаса. Возможным способом решения этой проблемы является сочетание экспериментальных исследований и численного моделирования. В последние годы численное моделирование оказалось эффективным инструментом, помогающим в разработке и совершенствовании технологии CVI [7–9].

В данной работе были рассмотрены результаты экспериментального исследования процесса ICVI для уплотнения преформ на основе органо-морфных углеволоконистых каркасов SiC-матрицей из МС-прекурсора. Для ICVI-процесса

Полученные данные указывают на очень узкий интервал распределения пор в Ипрессконе® — более 85 % от общей открытой пористости 0,7 в диапазоне от 6 до 32 мкм. Плотность заготовок под насыщение карбидом кремния составила 0,54 г/см³. Уплотнение карбидом кремния

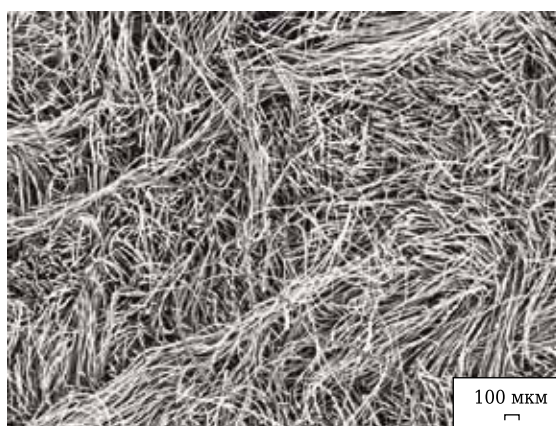


Рис. 1. Микроструктура излома исходного углеволоконистого каркаса Ипресскон®

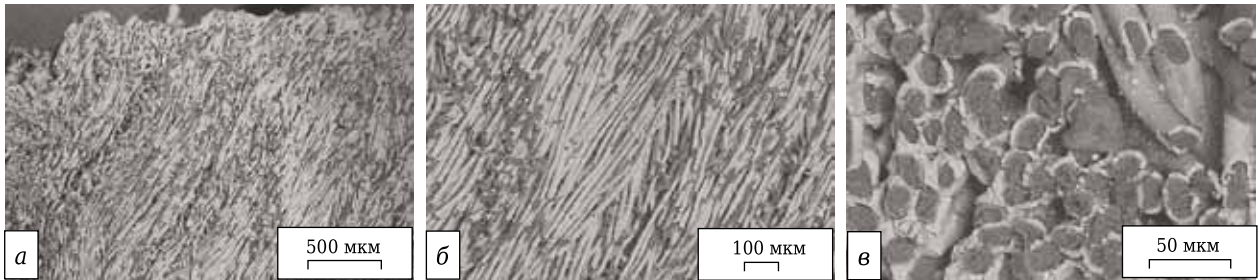


Рис. 2. Микроструктура излома углеволокнистого каркаса Ипресскон® после 400 ч насыщения карбидом кремния при разном увеличении: а — $\times 45$; б — $\times 100$; в — $\times 500$. Темно-серая зона — углеродные волокна; светло-серая зона — SiC на поверхности волокон; черная зона — поры

производили с использованием МС производства АО «ГНИИХТЭОС» (Москва, Россия) по ТУ 2437-043-00209013-05 и ООО «Пермская химическая компания» (Пермь, Россия) по ТУ 2437-009-24113418-2012; содержание метилсилана у обоих производителей не менее 99,93 об. % при отсутствии хлорсодержащих примесей.

Процесс ICVI проводился при следующих параметрах: давление в реакторе составляло 30 Па, температура процесса 600 °С, исходная газовая композиция представляла из себя чистый МС, длительность процесса 200 и 400 ч.

Микроструктура излома насыщенного карбидом кремния Ипресскон® показана на рис. 2. Видно, что диаметр волокон, покрытых слоем SiC, лежит в диапазоне 15–20 мкм.

На рис. 3 показаны результаты определения остаточной пористости образцов после 200- и 400-ч их уплотнения SiC-матрицей в ICVI-процессе при 600 °С.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ICVI-ПРОЦЕССА И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одномерная математическая модель CVI-процесса

Особенности газофазного процесса уплотнения углеволокнистого каркаса Ипресскон® SiC-матрицей исследовали с помощью численного подхода, в основу которого была положена модифицированная одномерная математическая модель CVI-процесса [8, 9, 12]. Модель включает описание эволюции пористой среды, диффузионного и конвективного массопереноса многокомпонентной газовой смеси внутри пор вдоль толщины образца и кинетики осаждения SiC-матрицы и позволяет исследовать процессы уплотнения пористых сред принятой структуры. При этом учитывается конвекция, которая является следствием эффектов, возникающих при фазовых переходах, а также гетерогенные химические реакции между газовой фазой и каркасом.

Так как характерные времена массопереноса в газовой фазе много меньше характерного времени уплотнения пор, то для описания эволюции пор используется квазистационарное

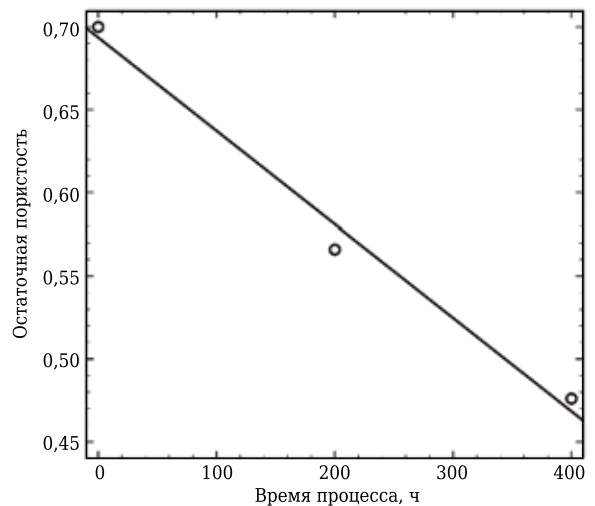


Рис. 3. Экспериментальная остаточная пористость образцов, уплотненных в процессе ICVI

приближение. При этом реальный нестационарный процесс заменяется последовательностью стационарных процессов, протекающих в пористой среде, размеры пор которой изменяются между временными шагами.

Использованная в работе модель включает следующую систему дифференциальных уравнений [9]:

$$\rho_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial t} = SR_1^S; \quad (1)$$

- уравнения сохранения массы отдельных компонентов газовой фазы

$$\frac{\partial}{\partial x} (\rho_3 \phi_3 V C_\alpha) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta \phi_3 \rho_3 D_{\text{eff}, \alpha} \frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \right) = SR_{3\alpha}^S; \quad (2)$$

- уравнение сохранения импульса (закон Дарси)

$$\frac{\partial p}{\partial x} = - \frac{\eta V}{K}; \quad (3)$$

- уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho_3 \varphi_3 V}{\partial x} = -SR_{1,}^s \quad (4)$$

где t — время; x — координата вдоль толщины каркаса, отсчитываемая от наружной поверхности каркаса; φ_1, φ_3 — объемные доли матрицы и газа в порах; ρ_1, ρ_3 — плотности матрицы и газовой смеси; $C_\alpha, D_{\text{eff},\alpha}$ — массовая концентрация и эффективный коэффициент диффузии α -компонента газа; $SR_{3\alpha}^s, R_{1,}^s = -\sum_{\alpha} R_{3\alpha}^s$ — массовые скорости образования (исчезновения) α -компонента газа в результате гетерогенных реакций и образования матрицы в порах каркаса; S — удельная поверхность пор, определяемая как площадь поверхности пор, отнесенная к объему пористой среды; p, V — давление и скорость газа в порах; η — вязкость газа в порах; K — коэффициент проницаемости; θ — параметры извилистости пор.

Для того чтобы система уравнений (1) – (4) была замкнута, ее необходимо дополнить условием нормировки

$$\sum_{\alpha=1}^n C_\alpha = 1, \quad (5)$$

и уравнением состояния многокомпонентной газовой среды

$$p = \rho_3 RT \sum_{\alpha=1}^n \frac{C_\alpha}{M_\alpha}, \quad (6)$$

где T — температура пористой среды; M_α — молярная масса газообразного α -компонента; n — количество компонентов в газовой фазе; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8314$ Дж/(кмоль·К).

Для расчета коэффициентов молекулярного переноса в газовой фазе, т. е. вязкости и коэффициентов диффузии, используются соотношения, полученные из молекулярно-кинетической теории газов [13, 14].

При выборе начальных и граничных условий было принято, что в изотермическом методе все поверхности каркаса свободно контактируют с газовой средой, находящейся внутри реактора, и имеют одинаковую температуру. В этом случае задачу рассматривали как симметричную

относительно середины толщины каркаса. Исходя из этого, для решения полученной системы уравнений использовали следующие начальные и граничные условия:

- при $t = 0$: $\varphi_3(x, 0) = \varphi_3^0$;
- при $x = 0$: $C_\alpha(0, t) = C_\alpha^0$; $p(0, t) = p_0$;
- при $x = L$: $\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} = 0, \frac{\partial p}{\partial x} = 0$,

где L — половинная толщина волокнистого каркаса, а индекс 0 указывает на начальное значение соответствующего параметра.

Температуры на поверхностях и внутри каркаса принимали постоянными и равными заданной начальной температуре окружающей среды

$$T_{|x=0} = T_{|x=2L} = T^0 = \text{const.}$$

Дискретизацию дифференциальных уравнений осуществляли методом контрольных объемов [15], а решение дискретных аналогов для одномерного случая получали методом прогонки.

В качестве исходной газовой смеси принят чистый МС. Считали, что разложение МС происходит в одну стадию с образованием водорода: $\text{CH}_3\text{SiH}_3 = \text{SiC} + 3\text{H}_2$. Константу скорости химической реакции определяли из закона Аррениуса [16, 17]:

$$k = aT^b \cdot \exp(-E/RT),$$

где $a = 1,85 \cdot 10^6$ м/(К·с), $b = 1$, $E = 227,5$ кДж/моль.

Модель структуры хаотично армированной пористой среды углеволокнистого каркаса

В основу разработанной модели структуры хаотично армированной пористой среды углеволокнистого каркаса Ипресскон® положена модель несвязанных цилиндров, предложенная для хаотичной структуры, образованной дискретными волокнами [18]. Хаотичная структура такой пористой среды может быть аппроксимирована в виде некоторой регулярной структуры, образованной системой цилиндрических стержней (рис. 4).

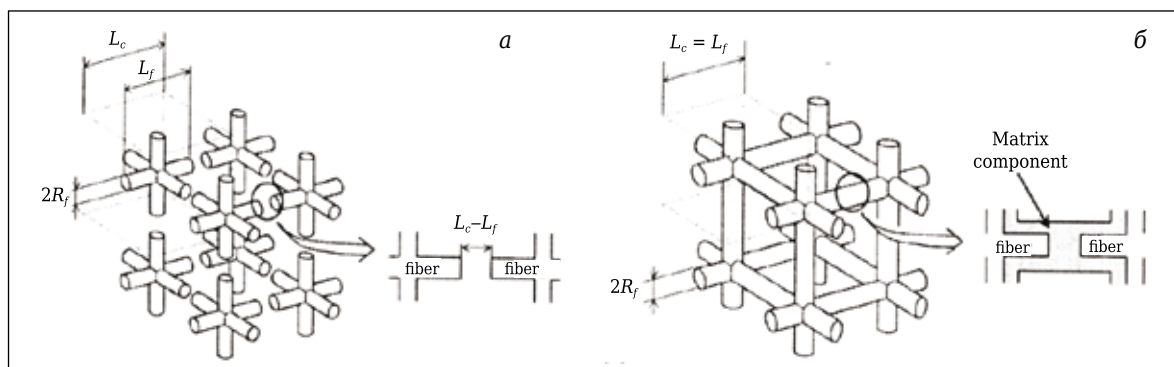


Рис. 4. Аппроксимация хаотично армированного волокнистого каркаса на основе дискретных волокон в виде регулярной структуры [18]: а — исходная структура; б — структура в процессе уплотнения

Пористость φ для такой упорядоченной структуры определяется по формуле:

$$\varphi = 1 - 3\pi \left(\frac{R_f}{L_c} \right)^2 \frac{L_f}{L_c} + 8\sqrt{2} \left(\frac{R_f}{L_c} \right)^3, \quad (7)$$

где R_f , L_f — радиус и длина дискретного волокна, которые изменяются в процессе уплотнения каркаса; L_c — размер единичного объема (длина грани куба) — является величиной постоянной для заданного каркаса.

Если заданы начальные размеры дискретных волокон (радиус R_f^0 и длина L_f^0), то L_c определяется для заданной начальной пористости φ_0 из формулы (7):

$$L_c = \left[\frac{8\sqrt{2}(R_f^0)^3 - 3\pi(R_f^0)^2 L_f^0}{\varphi_0 - 1} \right]^{1/3}. \quad (8)$$

Удельная поверхность пористой среды определяется по формулам:

$$S = (6\pi R_f L_f - 24\sqrt{2}R_f^2 + 6\pi R_f^2)/L_c^3 \text{ при } L_f < L_c, \quad (9)$$

$$S = (6\pi R_f L_f - 24\sqrt{2}R_f^2)/L_c^3 \text{ при } L_f = L_c. \quad (10)$$

Радиус эквивалентной поры определяется как

$$r = \frac{2\varphi}{S}. \quad (11)$$

Отметим, что ключевым параметром здесь является размер единичного объема, определяемый по формуле (8), которая связывает L_c и начальные значения пористости, длину и радиус дискретных волокон. Анализ показывает, что данная формула работает только при $\varphi_0 \ll 1$ и (или) при отношении длины дискретного волокна к его диаметру, близком к единице. Однако известно, что реальные дискретные волокна имеют отношение $L_f^0 / (2R_f^0) \gg 1$. В этом случае можно пренебречь площадью торцов дискретных волокон, а идеализированную начальную структуру представить в виде регулярной пространственной сетки без промежутков между дискретными волокнами на границе единичного объема (см. рис. 4, б), т. е. фактически рассматривается структура, характерная для непрерывных волокон. В данном случае L_f является частью длины волокна, при значении которой в единичном объеме обеспечивается заданное φ_0 .

Приняв условие $L_f = L_c$, можно выражение (7) переписать, умножив его на L_c^3 :

$$(1 - \varphi)L_c^3 - 3\pi R_f^2 L_c + 8\sqrt{2}R_f^3 = 0. \quad (12)$$

Делим (12) на $(1 - \varphi)$ и, приравняв $R_f = R_f^0$ и $\varphi = \varphi_0$, получаем кубическое уравнение неполного вида

$$L_c^3 + pL_c + q = 0, \quad (13)$$

где

$$p = -\frac{3\pi(R_f^0)^2}{1 - \varphi_0}; \quad q = \frac{8\sqrt{2}(R_f^0)^3}{1 - \varphi_0}. \quad (14)$$

Анализ показал, что попытка определения корней этого уравнения с помощью решения Кардано приводит к «неприводимому» случаю. Поэтому решение искали с помощью тригонометрического решения. В этом случае корень, удовлетворяющий физическим соображениям, будет определяться по формуле

$$L_c = 2\sqrt{-\frac{p}{3}} \cos \frac{\alpha}{3}, \quad (15)$$

$$\text{где } \cos \alpha = \frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}}.$$

В этом случае

$$\alpha = \arccos \left(\frac{q}{2\sqrt{-(p/3)^3}} \right). \quad (16)$$

Процесс уплотнения такой пористой среды будет протекать до момента смыкания соседних волокон, т. е. до момента, когда будет выполняться условие

$$R_f \geq \frac{L_c}{2}. \quad (17)$$

Этому условию будет соответствовать предельная пористость, получаемая из формулы (7) при подстановке в нее условия (17):

$$\varphi_{\text{пр}} = 1 - \frac{3\pi}{4} + \sqrt{2} = 0,059. \quad (18)$$

Если известно L_c , то можно определить текущее значение R_f с помощью формулы (12), переписав ее относительно R_f в следующем виде:

$$\left(\frac{11,312}{L_c^3} \right) R_f^3 - \left(\frac{3\pi}{L_c^2} \right) R_f^2 + (1 - \varphi) = 0. \quad (19)$$

Здесь R_f определяется как корень кубического уравнения. Приемлемым является решение, которое удовлетворяет следующим условиям:

1. R_f должно быть положительным.
2. R_f должно быть больше или равно R_f^0 (начальный радиус волокнистого армирующего элемента) и меньше или равно $L_c/2$ (половине размера единичного объема).

Численное исследование уплотнения углеродных армирующих преформ Ипресскон®

Модель структуры пористой среды позволяет в процессе ее уплотнения оценить эволюцию характеристик структуры пористой среды (пористость, удельная поверхность, размер поры) и рассчитать транспортные свойства (проницаемость, коэффициенты диффузии).

С использованием разработанной модели ICVI-процесса было проведено численное исследование уплотнения углеродных армирующих преформ Ипресскон®. В основу модели для численного исследования были положены характе-

ристики пористой среды каркаса, полученные в результате порометрии органоморфных заготовок, использованных в экспериментальных процессах ICVI. Общая пористость исходной заготовки составляла 0,7, толщина образца $2L = 10,0$ мм, исходная плотность заготовки $0,54$ г/см³. В качестве условия окончания процесса уплотнения пор было принято максимальное время процесса (400 ч) либо достижение на поверхности каркаса предельного значения пористости, равного 0,059. Для данных одномерных расчетов были использованы следующие параметры изотермического процесса CVI: температура 580–670 °С, давление в реакторе 30 Па, концентрация реагента в реакторе 100 %.

Проведены серии расчетов процессов уплотнения пористой среды преформы с принятой хаотичной структурой армирования при разных температурах ICVI, что позволило определить как средние значения остаточной пористости во всем материале, так и их распределения по толщине преформы в процессе длительной ICVI и оценить влияние параметров процесса на эволюцию заготовки. Суммарную остаточную пористость определяли по формуле $\varphi_{\Sigma} = 1/L \int_0^L \varphi dx$.

Так как процесс считался симметричным, то зависимости рассчитанных параметров от толщины x приведены только до середины каркаса ($0 \leq x \leq L = 5$ мм).

На рис. 5 показано изменение рассчитанной средней пористости КМК заготовки в течение

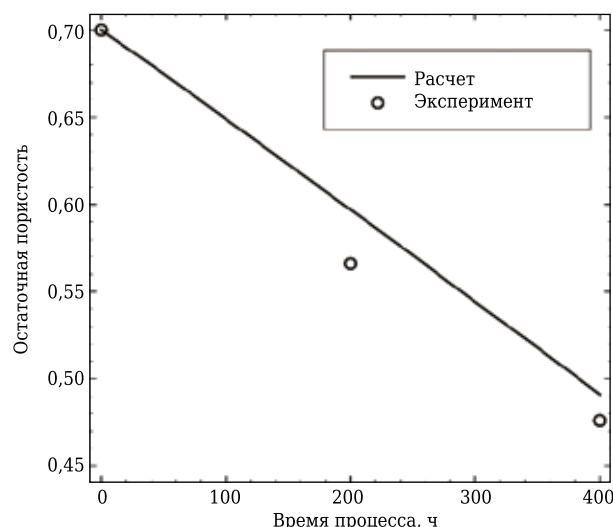


Рис. 5. Изменение средней пористости заготовки в течение всего процесса при 600 °С

всего ICVI-процесса при 600 °С. Сравнение численных данных с экспериментальными результатами показывает их хорошее совпадение — разница не превышает 5,2 %.

Известно, что наибольшее влияние на процессы CVI оказывает температура. Именно выбор оптимальной температуры процесса позволяет согласовать скорости химической реакции разложения прекурсора и его переноса в пористую среду преформы. Выполнение этого условия обеспечивает минимальное время процесса, необходимое для однородного уплотнения преформы с максимальной плотностью.

В таблице приведены конечное время процесса и достигаемые для этого времени средние значения остаточной пористости φ_{Σ} во всем материале, полученные для различных температур процесса. Также в таблице приведены величины отношения максимальной пористости к минимальной по толщине преформы ($\varphi_{\max}/\varphi_{\min}$), характеризующие неоднородность уплотнения преформы при различных температурах процесса.

Минимальная остаточная пористость достигается при 640 °С и составляет 0,093 при продолжительности процесса 359 ч. При этом видно, что уплотнение преформы характеризуется существенной неоднородностью — различие между максимальной остаточной пористостью (в глубине каркаса) и минимальной (на поверхности каркаса) превышает 1,8 раза.

По мере увеличения температуры процесса остаточная пористость уменьшается, достигая предельно низких значений при 640 °С, а затем снова возрастает. Этот факт является закономерным следствием особенностей процесса газофазного уплотнения пористых сред. Известно, что скорость газофазного уплотнения пористых сред может лимитироваться двумя факторами: скоростью гетерогенной реакции разложения прекурсора, приводящей к осаждению матричного материала на поверхность пор, и скоростью переноса прекурсора вглубь пористой среды.

Для относительно высоких температур лимитирующим процесс фактором будет скорость переноса прекурсора в объем пористой заготовки. Наоборот, для относительно низких температур лимитирующим фактором будет скорость гетерогенной реакции. В первом случае по толщине заготовки наблюдается большой градиент концентрации прекурсора, что приводит к ускоренному уплотнению поверхностных объемов

Характеристики КМК, полученные для различных температур процесса ICVI

Параметры	Температура процесса, °С									
	580	590	600	610	620	630	640	650	660	670
Время процесса, ч	400	400	400	400	400	400	359	260	189	139
φ_{Σ}	0,602	0,556	0,491	0,402	0,287	0,160	0,093	0,104	0,119	0,136
$\varphi_{\max}/\varphi_{\min}$	1,001	1,002	1,004	1,015	1,050	1,230	1,848	2,119	2,475	2,881

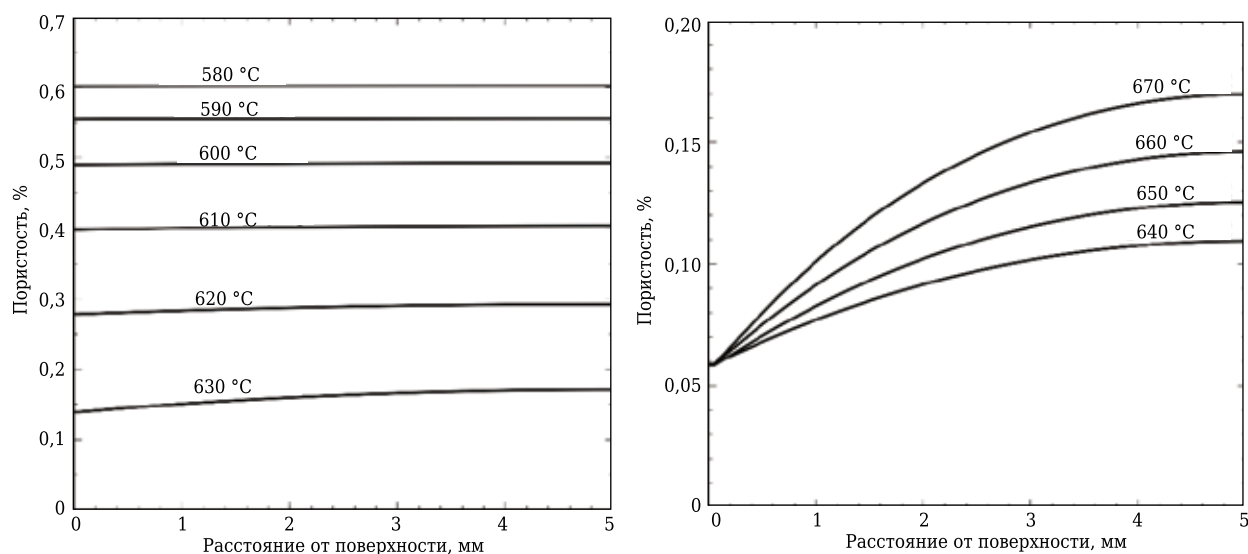


Рис. 6. Распределение конечной пористости заготовки по толщине преформы при разных температурах: а — 580–630 °С; б — 640–670 °С

заготовки и преждевременному прекращению подачи прекурсора вглубь пористой среды. Как результат, в материале образуется значительная неоднородность остаточной пористости. Причем на поверхности преформы к концу процесса формируются закрытые поры (температуры процесса выше 640 °С). Во втором случае изменение концентрации прекурсора незначительно, и поэтому происходит равномерное уплотнение пор по толщине заготовки. Однако вследствие низких скоростей осаждения матрицы к концу процесса уплотнение пор может не достигнуть предельного значения и тогда в материале образуется открытая пористость (температуры процесса ниже 640 °С). На рис. 6 показаны кривые распределения по толщине преформы остаточной пористости, достигаемые к концу процесса при различных температурах.

Необходимо отметить, что при низких температурах процесса (630 °С и ниже) ограничением окончания процесса было принято максимальное время процесса 400 ч, а не достижение минимальной пористости на поверхности образца. При этих температурах процесс уплотнения преформы мог бы продолжаться и дальше до достижения на поверхности преформы предела перколяции пористой среды (пористость равна 0,059). При этом остаточная пористость была бы предельно низкой с незначительной неоднородностью по толщине преформы. Однако время процесса было бы очень большим. Так, например, при 600 °С время процесса для максималь-

ного уплотнения преформы составляет 1440 ч, средняя остаточная пористость $\varphi_{\Sigma} = 0,068$, а отношение $\varphi_{\max}/\varphi_{\min}$ не превышает 1,22.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием ICVI-процесса получены экспериментальные образцы КМК на основе органоморфных углеволокнистых каркасов Ипрескон® и SiC-матрицы из MC-прекурсора. Для разного времени уплотнения каркасов определена их остаточная пористость. Модифицированная математическая 1D-модель была использована для численного исследования уплотнения органоморфных каркасов с помощью ICVI-процесса. Полученные численные оценки изменения средней пористости КМК заготовки в течение всего процесса ICVI показывают их хорошее совпадение с экспериментальными результатами (разница не превышает 5,2 %). Проведенная оценка конечной средней пористости образцов КМК, полученных при различных температурах ICVI-процесса, показала, что при увеличении температуры от 580 до 640 °С средняя остаточная пористость уменьшается, а в диапазоне от 640 до 670 °С — увеличивается. Такая зависимость остаточной пористости заготовки объясняется нарастающей неоднородностью уплотнения преформы по мере роста температуры ICVI. С точки зрения возможности получения КМК с максимальной плотностью и минимальной неоднородностью матрицы по толщине заготовки оптимальной является температура 640 °С.

Библиографический список

1. **Bogachev, E. A.** Design, structure and properties of organomorphous composites as new materials / E. A. Bogachev // *Ceram. Int.* — 2019. — Vol. 45. — P. 9537–9543.

2. **Garshin, A. P.** Contemporary technology for preparing fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix (review) / A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev, A. S. Nilov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 148–161.

Гаршин, А. П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Мамеев, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 20–35.

3. Handbook of ceramic composites; ed. by P. Narottam. — Bansal. — Boston, Dordrecht, London: Kluwer Academic Publishers, 2005. — P. 554.

4. **Heidenreich, B.** C/SiC and C/C-SiC composites // in Ceramic matrix composites: materials, modelling and technology; ed. by Bansal, Narottam P., Lamon J. / John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014. — P. 147–216.

5. **Timofeev, A.** Composites with silicon carbide matrix obtained from monomethylsilane by CVI method / A. Timofeev, E. Bogachev, A. Lahin // Proceedings of the 5th International Conference on High-Temperature Ceramic Matrix Composites, HTCMC-5, Seattle (WA). — 2004. — P. 87–90.

6. **Bogachev, E. A.** MMS Technology: first results and prospects / E. A. Bogachev, A. V. Lahin, A. N. Timofeev // Ceram. Trans. — 2014. — Vol. 248. — P. 243–253.

7. **Chang, H.-C.** Minimizing infiltration times during isothermal chemical vapor infiltration with methyltrichlorosilane / H.-C. Chang, T. F. Morse, B. W. Sheldon // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. — Vol. 80. — P. 1805–1811.

8. **Kulik, V. I.** Modelling of SiC-matrix composite formation by thermal gradient chemical vapour infiltration / V. I. Kulik, A. V. Kulik, M. S. Ramm, Yu. N. Makarov // Mater. Sci. Forum. — 2004. — Vol. 457–460. — P. 253–256.

9. **Kulik, V. I.** Modeling of SiC-matrix composite formation by isothermal chemical vapour infiltration / V. I. Kulik, A. V. Kulik, M. S. Ramm, Yu. N. Makarov // J. Crystal Growth. — 2004. — Vol. 266. — P. 333–339.

10. **Пат. 2620810 RF.** Method of manufacturing of porous preform — basis of a composite material / Bogachev E. A., Elakov A. B., Beloglazov A. P., Denisov Yu. A., Timofeev A. N.; appl. 06.05.16; dated 29.05.17, Bul. № 16.

11. **Kogan, E. V.** Porous structure of carbon-carbon friction composites studied by gas adsorption and standard contact porosimetry techniques / E. V. Kogan, Yu. M. Volkovich, V. V. Kulakov [et al.] // Inorganic Materials. — 2012. — Vol. 48. — P. 676–679.

12. **Кулик, В. И.** Исследование термоградиентных процессов газозаполнения SiC-матрицей сложнопористых волокнистых каркасов с 3D-структурой / В. И. Кулик, А. В. Кулик, М. С. Рамм // Сб. трудов 1-го российского науч.-техн. симпозиума. «Интеллектуальные композиционные материалы и конструкции». — М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004. — С. 36–41.

13. **Лавин, Ю. В.** Внутренние течения газовых смесей / Ю. В. Лавин, М. Х. Стрелец. — М.: Наука, 1989. — 368 с.

14. **Оран Э.** Численное моделирование реагирующих потоков / Э. Оран, Дж. Борис. — М.: Мир, 1990. — 660 с.

15. **Патанкар, С.** Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости: пер. с англ. / С. Патанкар. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 152 с.

16. **Johnson, A. D.** Kinetics of SiC CVD: surface decomposition of silacyclobutane and methylsilane / A. D. Johnson, J. Perrin, J. A. Mucha, D. E. Ibbotson // J. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 97, № 49. — P. 12937–12948.

17. **Ohshita, Y.** Reactants in SiC chemical vapor deposition using CH₃SiH₃ as a source gas / Y. Ohshita // J. Cryst. Growth. — 1995. — Vol. 147, № 1/2. — P. 111–116.

18. **Tago, T.** Numerical simulation of the thermal gradient chemical vapor infiltration process for production of fiber-reinforced ceramic composite / T. Tago, M. Kawase, Y. Ikuta, K. Hashimoto // Chemical Engineering Science. — 2001. — Vol. 56. — P. 2161–2170. ■

Получено 11.06.20

© Е. А. Богачев, В. И. Кулик,
А. В. Кулик, А. С. Нилов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HEAT TREATMENT
г. Кельце, Польша

NEW DATE
14-16
October
2020