

УДК 661.665

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-54-65>

Научная статья

Research article



Определение влияния пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов на основе иглопробивной преформы на полноту пропитки расплавом кремния

К.В. Петровская, П.А. Тимофеев

АО «Композит»

Россия, 141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4

✉ Кристина Владиславовна Петровская (info@kompozit-mv.ru)

Аннотация: В настоящее время особое место среди материалов, используемых в цветной металлургии, занимают силицированные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). На процесс силицирования пористого УУКМ значительно влияют его микроструктурные характеристики. Изучение влияния пористой структуры различных УУКМ на полноту пропитки расплавом кремния может позволить регулировать фазовый состав силицированных материалов в широком диапазоне, а также физико-механические и теплофизические свойства углерод-керамического композиционного материала (УККМ). Описаны результаты анализа пористой структуры и прочностных характеристик УУКМ на основе иглопробивной преформы с различными типами углеродных матриц (пироуглеродная, кокс натурального и синтетического пеков, кокс фенолформальдегидной смолы) и УККМ на их основе. В силу особенностей формирования углеродной матрицы из жидкой или газовой фаз наблюдается отличие по границам диапазонов пор. Углеродная матрица, сформированная газофазным методом, оставляет меньше наноразмерных пор в сравнении с матрицей, полученной жидкофазным методом. Установлено влияние структуры порового пространства и природы матричного углерода различных УУКМ на основе иглопробивных преформ на их степень насыщения расплавом кремния, глубину пропитки, а также определены механические свойства.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиционные материалы, пористая структура, углеродная матрица, углеродная преформа, силицирование, пропитка расплавом кремния, углерод-керамические композиционные материалы.

Для цитирования: Петровская К.В., Тимофеев П.А. Определение влияния пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов на основе иглопробивной преформы на полноту пропитки расплавом кремния. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(4):54–65. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-54-65>

Investigating the impact of the porous structure of needle-punched preform-based carbon-carbon composites on the completeness of liquid silicon infiltration

K.V. Petrovskaya, P.A. Timofeev

Joint Stock Company “Kompozit”

4 Pionerskaya Str., Korolev, Moscow Region 141070, Russia

✉ Kristina V. Petrovskaya (info@kompozit-mv.ru)

Abstract: Currently, siliconized carbon-carbon composites (C/C composites) hold a significant position among materials used in non-ferrous metallurgy. The process of Liquid Silicon Infiltration (LSI) for porous C/C composites is strongly influenced by their microstructural characteristics. Studying the effect of the porous structure of various C/C composites on the completeness of silicon infiltration can enable

the regulation of the phase composition of siliconized materials over a wide range, as well as the physical, mechanical, and thermophysical properties of C/C–SiC composites. This paper presents the results of analyzing the porous structure and strength characteristics of C/C composites based on needle-punched preforms with different types of carbon matrices (pyrocarbon, natural and synthetic pitch coke, and phenol-formaldehyde resin coke) and the C/C–SiC composites derived from them. Due to the specific features of carbon matrix formation from liquid or gas phases, differences in pore size distribution were observed. A carbon matrix formed by the gas-phase method exhibits fewer nanoscale pores compared to one formed by the liquid-phase method. The influence of the pore structure and the nature of the matrix carbon in various needle-punched preforms on the degree of saturation during LSI, infiltration depth, and mechanical properties was determined.

Keywords: carbon-carbon composites, porous structure, carbon matrix, carbon preform, liquid silicon infiltration (LSI), C/C–SiC composites.

For citation: Petrovskaya K.V., Timofeev P.A. Investigating the impact of the porous structure of needle-punched preform-based carbon-carbon composites on the completeness of liquid silicon infiltration. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(4):54–65.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-4-54-65>

Введение

Современное развитие материаловедения невозможно без создания и внедрения высокотемпературных материалов, обладающих сочетанием жаропрочности, хорошей термостойкости, высоких механических характеристик, сопротивления к износу и устойчивости к воздействию агрессивных газовых и жидких сред при высоких температурах. Силицированный графит в значительной степени удовлетворяет указанным требованиям. Это обуславливает его широкое применение в химической, металлургической и энергетической отраслях промышленности. Силицированный графит используется в качестве деталей узлов трения (уплотнительных колец, подшипников скольжения) в насосах, реакторах; для защитной арматуры термопар погружения; для стопорно-разливочного припаса металлургических печей. Обеспечение и повышение прочностных свойств материала в условиях высоких температур диктует необходимость разработки новых конструкционных материалов [1–3].

В настоящее время особое место среди материалов, используемых в цветной металлургии, занимают силицированные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Процесс силицирования является одним из наиболее эффективных и быстрых методов формирования керамической матрицы. Суть метода заключается в нанесении на поверхности пористого УУКМ-полуфабриката шликерного покрытия на основе кремнийсодержащего порошка, которое разлагается при температурах более 1414 °С с образованием расплава кремния. На процесс силицирования пористого УУКМ значительно влияют его микроструктурные характеристики. Полнота пропитки расплавом кремния обусловлена характером пористой структуры и распределением пор в УУКМ (величиной объема пор, размерами и конфигура-

цией пор, их распределением по всему объему, доступностью для проникновения расплава). Изучение влияния структурных особенностей пористых УУКМ на реакционную способность с расплавом кремния и полноту пропитки может позволить регулировать фазовый состав силицированных материалов в широком диапазоне, а также физико-механические и теплофизические свойства углерод-керамических композиционных материалов (УККМ) [4–14].

В зависимости от целевого назначения, конструктивных особенностей изделий и условий их эксплуатации для производства УУКМ применяют различные методы изготовления армирующих преформ и формирования углеродной матрицы. Каждый тип углеродных армирующих каркасов имеет свои структурные особенности и совместно с различными режимами технологических процессов их уплотнения углеродной матрицей обладает определенным набором диапазонов пор по размерам при их различной конфигурации. В последнее десятилетие большое внимание уделено разработке высокоскоростных, полностью автоматизированных технологий создания иглопробивных армирующих каркасов из углеродных волокон. Появление новых иглопробивных каркасов поставило задачу разработки на их основе пористых УУКМ и корректировки технологических режимов силицирования для получения высокоплотных УККМ с однородно распределенным в нем SiC [15–20].

Для насыщения армирующего каркаса углеродной матрицей применяют различные углеродсодержащие вещества. В случае формирования углеродной матрицы газофазным методом пиролиза подвергается углеродсодержащий газ и происходит осаждение углерода между волокнами каркаса. Преимущества данного метода заключаются в

обеспечении равномерности распределения углеродной матрицы, высоких значений плотности осажденного углерода, высокой адгезии матрицы с волокном и механико-прочностных характеристик УУКМ. Однако газофазный метод характеризуется большой продолжительностью, низким коэффициентом использования сырья и, соответственно, высокой стоимостью [10; 19; 21–24].

Альтернативным методом формирования углеродной матрицы является метод пропитки полимерным связующим. Такой подход является наиболее быстрым и экономически эффективным. Жидкофазный метод формирования углеродной матрицы включает в себя пропитку углеродных каркасов полимерной смолой и последующие пиролиз, карбонизацию и высокотемпературную обработку. Прекурсорами могут служить различные термореактивные (фенолформальдегидные, фурановые и др.) и термопластичные (каменноугольные и нефтяные пеки) смолы. Механические и теплофизические свойства в значительной степени зависят от химической и физической структуры коксового остатка полимерного связующего. Достоинствами пеков, кроме высокой плотности кокса, являются хорошая склонность к графитизации и исключение из технологического процесса растворителя. К недостаткам относят термопластичность, приводящую к миграции связующего при термообработке, а также наличие в пеках канцерогенных соединений, что ухудшает условия труда. В промышленности наиболее часто для формирования углеродной матрицы жидкофазным методом используют фенолформальдегидные смолы и каменноугольные пеки [19; 25–28].

Цель работы — определение влияния структуры порового пространства и природы матричного углерода различных УУКМ на основе иглопробивных преформ на их степень насыщения расплавом кремния, глубину пропитки и механические свойства.

1. Методика исследований

Для проведения исследований были изготовлены УУКМ на основе иглопробивной преформы (ИПП) производства АО «Композит» (г. Королев). Иглопробивная технология позволяет получать волокнистые слоистые преформы требуемого уровня механических свойств. ИПП из углеродного непрерывного волокна получали при укладке лент последовательно с поворотом под определен-

ным углом для снижения анизотропии свойств. После получения армирующей преформы пространство между волокнами заполнялось углеродной матрицей, сформированной газофазным и жидкофазным методами.

В качестве прекурсоров углеродной матрицы использовались фенолформальдегидная смола марки БЖ производства ООО «Науком» (г. Н. Новгород), натуральный и синтетический каменноугольные пеки производства ООО «Мини-Макс» (г. Москва) и углеродсодержащий газ — метан CH_4 .

Общую открытую пористость и кажущуюся плотность определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 15139-69.

Данные о размерах и объемном содержании пор исследуемых материалов получали методом эталонной контактной порометрии (ЭКП) на приборе «Porosimeter 3.2». Метод ЭКП позволяет оценивать интегральную и дифференциальную пористость материалов и их плотность. Диапазон измерения пор — от 1 нм до 500 мкм. Эксперимент в методе ЭКП сводится к измерению равновесной кривой относительного влагосодержания (отношения объема жидкости — октана — в порах к весу или к объему пористого тела) между эталоном и измеряемым образцом. Определяется равновесная зависимость относительного количества октана в исследуемом образце от его количества в эталоне, для которого заранее известна порометрическая кривая. Из этой зависимости и тарировочной порометрической кривой для эталона (кривой распределения объема пор по их радиусам) можно получить порометрическую кривую для исследуемого образца. Полученные данные интегрального и дифференциального распределений пор позволяют оценить объемное содержание пор и пористую структуру материала.

Для изучения пористого пространства и микроструктуры УУКМ и УККМ проводили микроструктурный анализ поперечных шлифов образцов на сканирующем электронном микроскопе JCM-6610 LV с энергодисперсионным анализатором «AdvancedAZtec». Исследование может проводиться при различных увеличениях при ускоряющем напряжении 20 кВ. Анализ структуры рельефа поверхности выполняется за счет контраста фотографии микроструктуры, полученной в ходе съемки во вторичных электронах (SEI). Съемка в отраженных электронах (BEC) используется для определения элементного состава и морфологии поверхности образцов за счет разного распределения электронной плотности элементов.

Более тяжелые элементы — светлые (например, Si), а легкие — темные (например, C).

Испытания по определению пределов разрушающего напряжения при растяжении, сжатии в основном направлении армирования и при сжатии, сдвиге перпендикулярно направлению армирования проводили на универсальной испытательной машине УТС-111 по ОСТ 92-1459-77, 92-1460-77 и 92-1472-78 соответственно. Диапазон нагружения варьируется от 50 Н до 50 кН. Сущность метода заключается в приложении нагрузки в местах закрепления при различных схемах испытаний со скоростью 2–5 мм/мин. Погрешность измерения составляет $\pm 0,5\%$.

Исследование структуры УККМ на предмет отсутствия скрытых макродефектов (трещин или расслоений), а также глубины пропитки расплавом кремния осуществляли методом рентгеновской томографии с помощью рентгеновского томографа ХТ Н 320 LC. Рентгеновское излучение, проходя сквозь каждую частицу исследуемого объекта, теряет мощность и регистрируется ячейками матрицы приемника. Каждый элемент (пиксель) приемника регистрирует интенсивность рентгеновского излучения. Рассчитанные значения серого цвета в диапазоне от 0 (черный цвет) до 65536 (белый цвет) пропорциональны рентгеновской плотности частицы изучаемого объекта, которая, в свою очередь, прямо пропорционально зависит от номеров атомов, составляющих частицу, в Периодической системе химических элементов Менделеева и от физической плотности частицы.

2. Результаты и их обсуждение

Основные характеристики (кажущаяся плотность — ρ , кг/м³, открытая пористость — ОП, %) различных типов УУКМ в зависимости от типа матрицы представлены в табл. 1. Исходная плотность каркаса ИПП составляет 720 кг/м³, объемная доля армирующего наполнителя — 50 %.

Таблица 1. Основные характеристики УУКМ

Table 1. The main characteristics of CCCM

Вид прекурсора	Марка материала	ρ , кг/м ³	ОП, %
Фенолформальдегидная смола	ИПП/С-1,3	1360	12,1
Натуральный пек	ИПП/А-Н	1590	15,1
Синтетический пек	ИПП/А-С	1580	15,5
Пироуглерод	ИПП/В-1,4	1480	15,3

2.1. Порометрический анализ УУКМ

Анализ порового пространства может способствовать в подборе режима для дальнейшего формирования керамической матрицы. Для изучения объемного содержания, распределения и размера пор был проведен порометрический анализ образцов с различными углеродными матрицами при сопоставимой открытой пористости. Интегральное и дифференциальное распределения пор в зависимости от логарифма их радиуса представлены на рис. 1.

Полученные результаты количественного анализа распределения пор в исследуемых образцах с различным типом сформированной углеродной матрицы приведены в табл. 2.

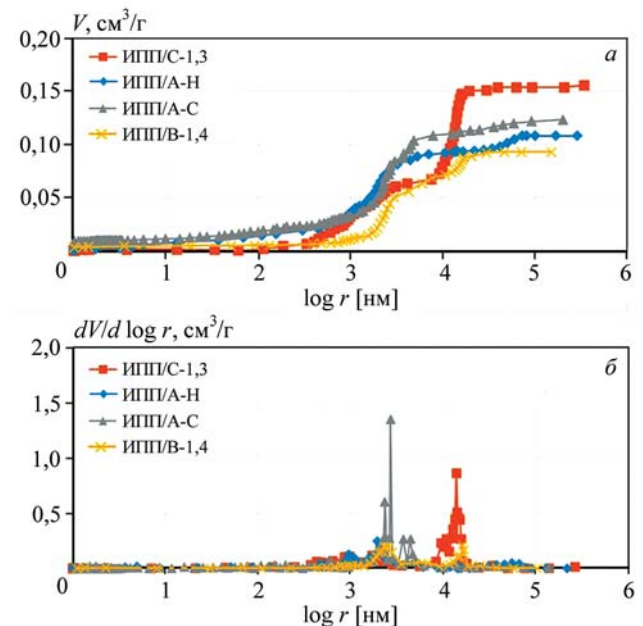


Рис. 1. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределения пор в зависимости от логарифма их радиуса в исследуемых образцах

Fig. 1. Integral (a) and differential (b) pore distributions as a function of the logarithm of their radius in the studied samples

Таблица 2. Количественный анализ распределения пор УУКМ

Table 2. Quantitative analysis of pore distribution in C/C composites

Марка материала	Распределение пор в диапазоне, %			
	1 нм–1 мкм	1–15 мкм	15–70 мкм	>70 мкм
ИПП/С-1,3	21,4	65,9	10,9	1,8
ИПП/А-Н	35,8	49,6	13,4	1,2
ИПП/А-С	17,3	69,4	10,5	2,8
ИПП/В-1,4	9,1	74,2	13,5	3,2

Преобладающий размер пор находится в диапазоне от 1 до 15 мкм, что обеспечивает более 50 % всего объема пор материала. Одновременно с этим, в силу особенностей формирования углеродной матрицы из жидкой или газовой фаз, наблюдается отличие по границам диапазонов пор. Углеродная матрица, сформированная газофазным методом, оставляет меньше наноразмерных пор (до 9 %) в сравнении с матрицей, сформированной жидкофазным методом (от 17 до 36 %). Для ИПП/В характерно наличие большего количества закрытых пор в сравнении с УУКМ с углеродной матрицей, сформированной жидкофазным методом, из-за закупоривания части пор в процессе осаждения пиролитического углерода из газовой фазы.

2.2. Микроструктурный анализ УУКМ

Микроструктурный анализ особенностей порового пространства УУКМ марок ИПП/С-1,3, ИПП/А-Н, ИПП/В-1,4 приведен на рис. 2. Образец ИПП/А-С не представлен в связи с отсутствием отличительных структурных особенностей кокса на микрофотографиях в зависимости от вида пека.

Структура УУКМ с матрицей, сформированной жидкофазным методом, преимущественно имеет высокую пористость с расположением больших пор вдоль границ пучков волокон и углеродной матрицы, образующихся при пиролизе полимерного связующего на этапе карбонизации

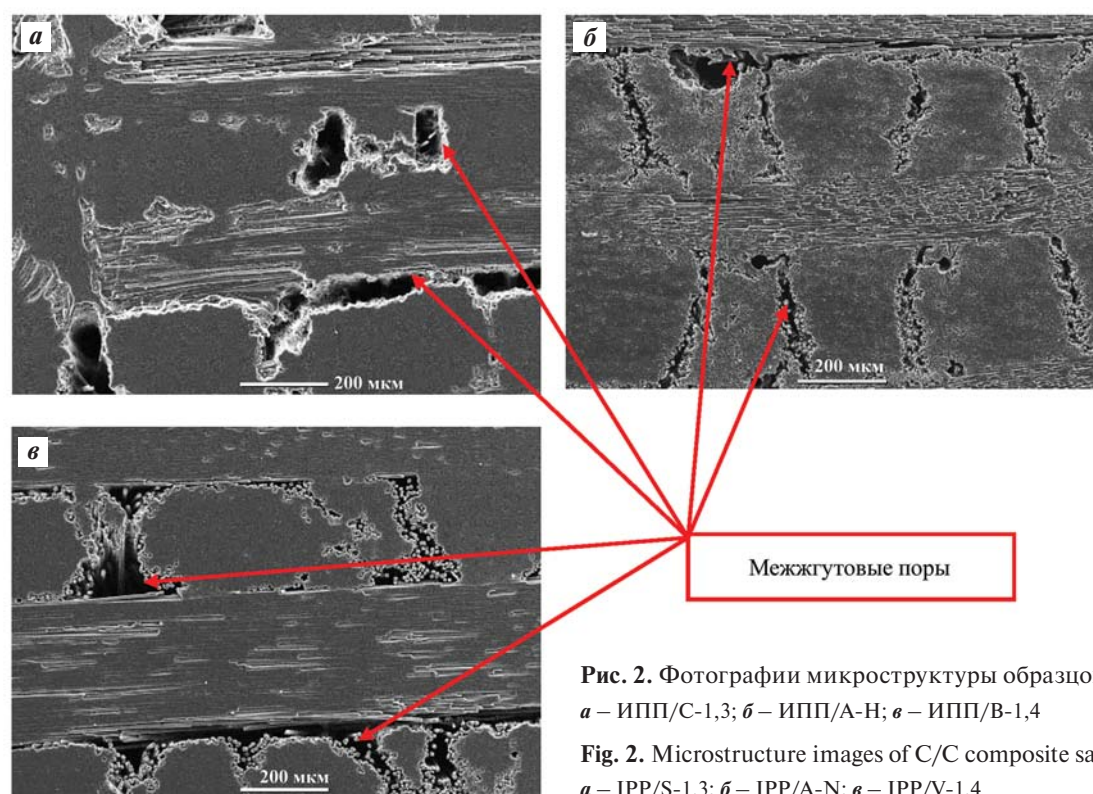


Рис. 2. Фотографии микроструктуры образцов УУКМ
а – ИПП/С-1,3; б – ИПП/А-Н; в – ИПП/В-1,4

Fig. 2. Microstructure images of C/C composite samples
а – IPP/S-1.3; б – IPP/A-N; в – IPP/V-1.4

(рис. 2, а, б). Главными магистральными каналами в иглопробивной преформе являются сквозные межгугтовые поры, а также поры по направлению иглопробивания. Межфиламентное пространство УУКМ с матрицей, сформированной жидкофазным методом, значительно заполнено коксом, а также в нем присутствуют поры субмикронного размера. Кроме того, в УУКМ с матрицей на основе кокса смолы (рис. 2, а), как и в УУКМ с пироуглеродной матрицей (рис. 2, в), межгугтовые поры достаточно четко наблюдаются. В УУКМ с матрицей на основе кокса каменноугольных пекков (рис. 3, б) межгугтовые поры в значительной степени заполнены коксом, что может затруднить проникновение расплава кремния при дальнейшем силицировании. В УУКМ с матрицей, сформированной газофазным методом (рис. 3, в), четко выявляются межгугтовые поры радиусом более 15 мкм.

2.3. Определение прочностных характеристик

Исходные УУКМ с различными типами углеродных матриц прошли контроль пределов разрушающих напряжений при растяжении и сжатии в основном направлении армирования (X), а также при сжатии и сдвиге в плоскости перпендикулярно основному направлению армирования (Z). Результаты определения прочностных характеристик исходных УУКМ представлены на рис. 3.

В целом получены достаточно высокие значения физико-механических характеристик для

всех УУКМ-полуфабрикатов, что может свидетельствовать об их применимости для получения УККМ с высокими прочностными свойствами. Для УУКМ всех марок предел прочности при растяжении варьируется в диапазоне 117–182 МПа, при сжатии по оси X — 90–136 МПа, при сжатии по оси Z — 155–203 МПа, при сдвиге — 10–11 МПа.

2.4. Результаты силицирования

При определении технологических параметров и отработке режима процесса силицирования производилась корректировка коэффициента наносимого количества шликера, состоящего из кремнийсодержащего порошка и связующего. Количество считается, исходя из входных характеристик исходного УУКМ. Увеличение коэффициента позволяет получить более высокоплотный материал за один цикл пропитки, при этом возможно возникновение наплывов остаточного кремния, плотно сцепленных с поверхностью образца, которые представляют собой избыток расплава. Оценочными параметрами были выбраны привес в процентном отношении к исходной массе и конечная открытая пористость не выше 5 %. Полученные данные по оценке степени пропитки расплавом кремния различных образцов представлены в табл. 3.

УККМ марок ИПП/С-1,3 и ИПП/А-Н имеют идентичные привесы (22,6 и 22,7 % соответственно) и остаточную ОП чуть выше 5 %. Наименьшая остаточная ОП (4,1 и 3,3 %) наблюдается, соответственно, у УУКМ с исходными пироуглеродной и

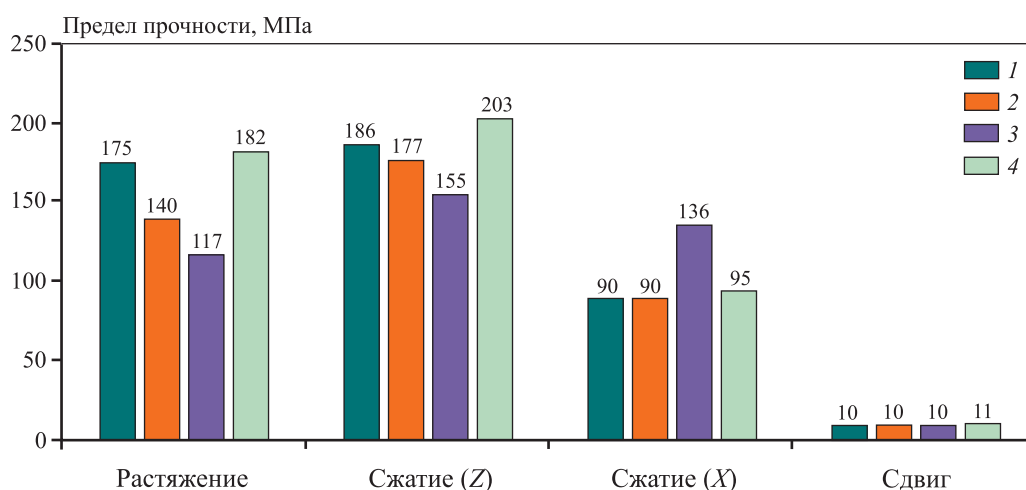


Рис. 3. Пределы прочности при растяжении, сжатии и сдвиге для различных марок УУКМ

1 – ИПП/С-1,3; 2 – ИПП/А-Н; 3 – ИПП/А-С; 4 – ИПП/В-1,4

Fig. 3. Tensile, compressive, and shear strengths for various grades of C/C composites

1 – IPP/S-1.3; 2 – IPP/A-N; 3 – IPP/A-S; 4 – IPP/V-1.4

Таблица 3. Результаты пропитки расплавом кремния по отработанной технологии

Table 3. Results of liquid silicon infiltration using the developed technology

Марка материала	$\rho_{\text{исх}}, \text{кг/м}^3$	$\text{ОП}_{\text{исх}}, \%$	Привес $\Delta m, \%$	$\rho_{\text{кон}}, \text{кг/м}^3$	$\text{ОП}_{\text{кон}}, \%$	$V_{\text{SiC}}, \text{об. } \%$
ИПП/С-1,3	1360	12,1	22,6	1740	5,3	9,6
ИПП/А-Н	1590	15,1	22,7	1950	5,5	11,2
ИПП/А-С	1580	15,5	26,0	2010	3,3	12,2
ИПП/В-1,4	1480	15,3	31,0	1870	4,1	12,9

углеродной матрицами на основе кокса синтетического пека. Наибольшим привесом и повышенным содержанием SiC обладают УККМ с исходными пироуглеродной (31,0 и 12,9 % соответственно) и коксовой из синтетического пека (26,0 и 12,2 % соответственно) матрицами. Достаточно близкие значения объемного содержания карбидной фазы имеют также и УККМ с исходными коксовыми матрицами из фенолформальдегидной смолы и натурального пека (9,6 и 11,2 % соответственно). Зависимость привеса и содержания карбида кремния от типа углеродной матрицы в графическом виде представлена на рис. 4.

Интенсивность и полнота протекания процесса объемного силицирования УУКМ в значительной мере обусловлены характером их пористой структуры, величиной общего объема пор, их размерами и конфигурацией, распределением по всему объему изделия, доступностью для проникновения жидкого кремния. Наиболее вероятно, что более благоприятными для проникновения расплава кремния внутрь материала являются меж-

жгутовые поры, после заполнения которых поток расходится по межфиламентным порам. УККМ марки ИПП/В-1,4 с пироуглеродной матрицей имеет наибольшие значения привеса и содержания SiC, что связано с более подходящей для пропитки пористой структурой (на межфиламентные и межжгутовые поры размерами от 1 до 15 мкм приходится около 75 % объема пор). В случае формирования углеродной матрицы жидкофазным методом для материалов ИПП/А-С, ИПП/С-1,3 и ИПП/А-Н доля субмикронных пор составляет 17, 21 и 36 % соответственно, что может приводить к преждевременной закупорке пор и непрореагировавшим с расплавом кремния объемам углеродной матрицы.

После силицирования были определены прочностные характеристики УККМ. Результаты испытаний УККМ после силицирования по определению пределов прочности при растяжении и сжатии в основном направлении армирования (X), сжатии и сдвиге в плоскости перпендикулярно основному направлению армирования (Z) представлены в графическом виде на рис. 5.

Предел прочности при растяжении в направлении армирования УККМ всех типов материалов после силицирования, в сравнении с исходными УУКМ до пропитки, уменьшается незначительно, что свидетельствует об отсутствии существенной карбидизации углеродных волокон. Предел прочности при сжатии вдоль направления армирования образцов УККМ с углеродной матрицей увеличивается более чем в 2 раза, при сжатии перпендикулярно направлению армирования — возрастает до 70 %, а при межслоевом сдвиге — на 70–80 %. Данное повышение прочностных характеристик УККМ всех типов, в сравнении с исходными УУКМ, в испытаниях на растяжение, сжатие и сдвиг обусловлено образованием карбидокремниевой матрицы.

Для определения глубины пропитки было проведено томографическое исследование кубических

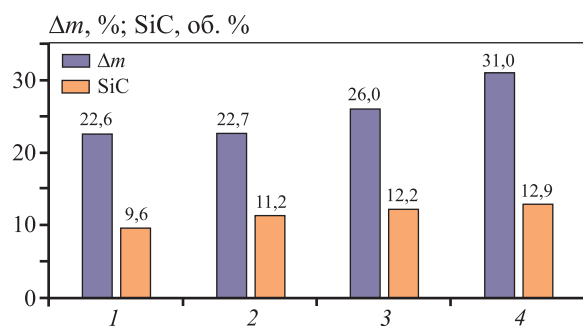


Рис. 4. Зависимость содержания карбида кремния от типа углеродной матрицы

Тип матрицы: 1 — кокс фенолформальдегидной смолы; 2 — кокс натурального пека; 3 — кокс синтетического пека; 4 — пироуглерод

Fig. 4. Dependence of silicon carbide content on the type of carbon matrix

Matrix type: 1 — phenol-formaldehyde resin coke; 2 — natural pitch coke; 3 — synthetic pitch coke; 4 — pyrocarbon

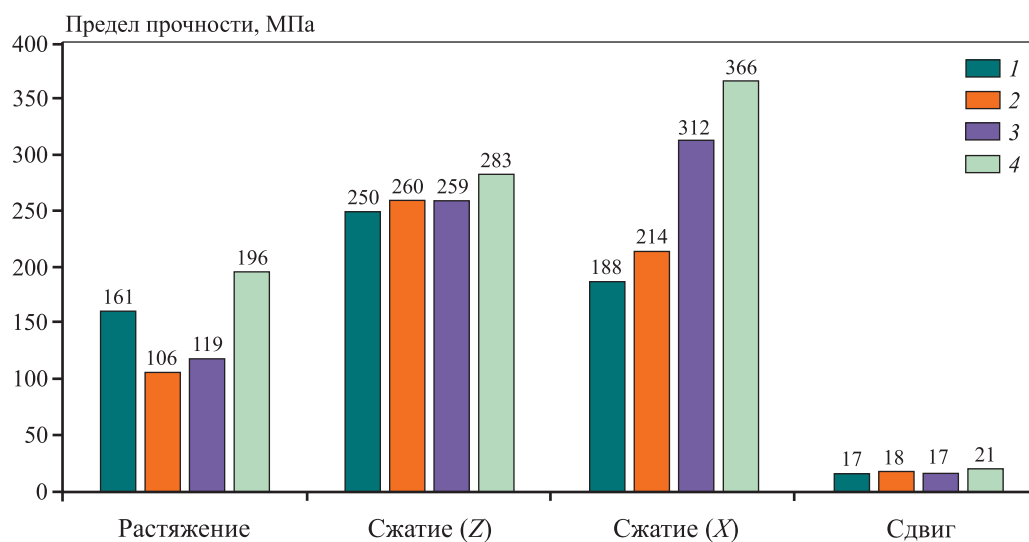


Рис. 5. Пределы прочности при растяжении, сжатии и сдвиге для различных марок УККМ

1 – ИПП/С-1,3; 2 – ИПП/А-Н; 3 – ИПП/А-С; 4 – ИПП/В-1,4

Fig. 5. Tensile, compressive, and shear strengths for various grades of C/C–SiC composites

1 – IPP/S-1.3; 2 – IPP/A-N; 3 – IPP/A-S; 4 – IPP/V-1.4

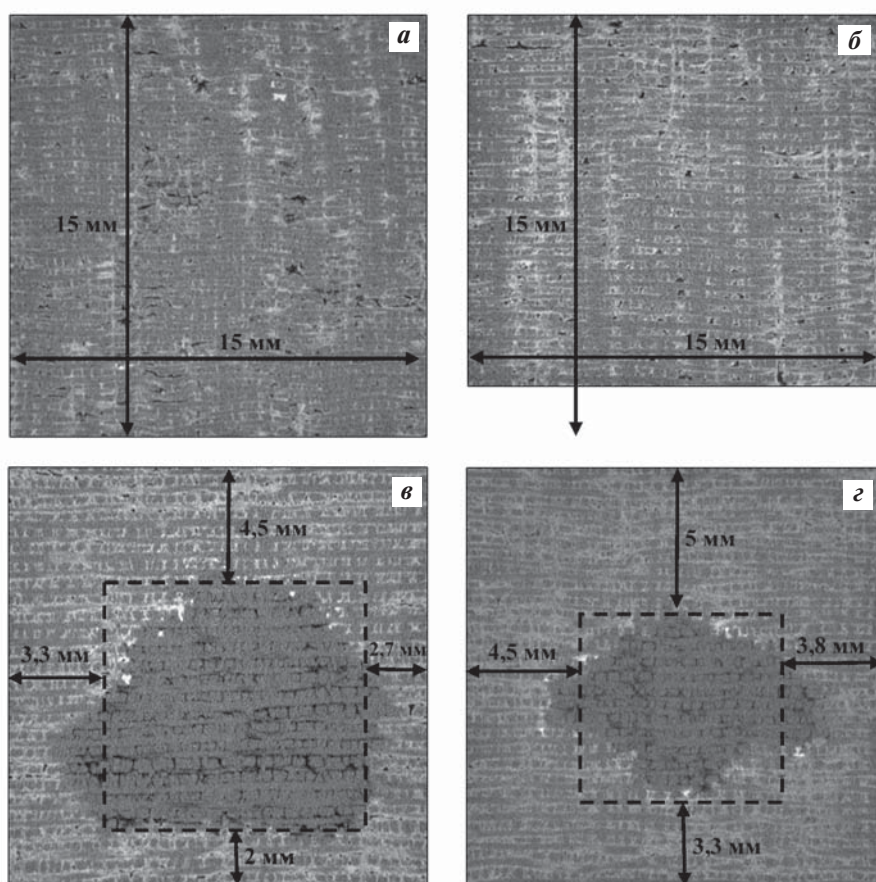


Рис. 6. Томографические изображения после силицирования образцов УККМ

а – ИПП/С-1,3; б – ИПП/В-1,4; в – ИПП/А-Н; г – ИПП/А-С

Fig. 6. Tomographic images after LSI of C/C–SiC composite samples

а – IPP/S-1.3; б – IPP/V-1.4; в – IPP/A-N; г – IPP/A-S

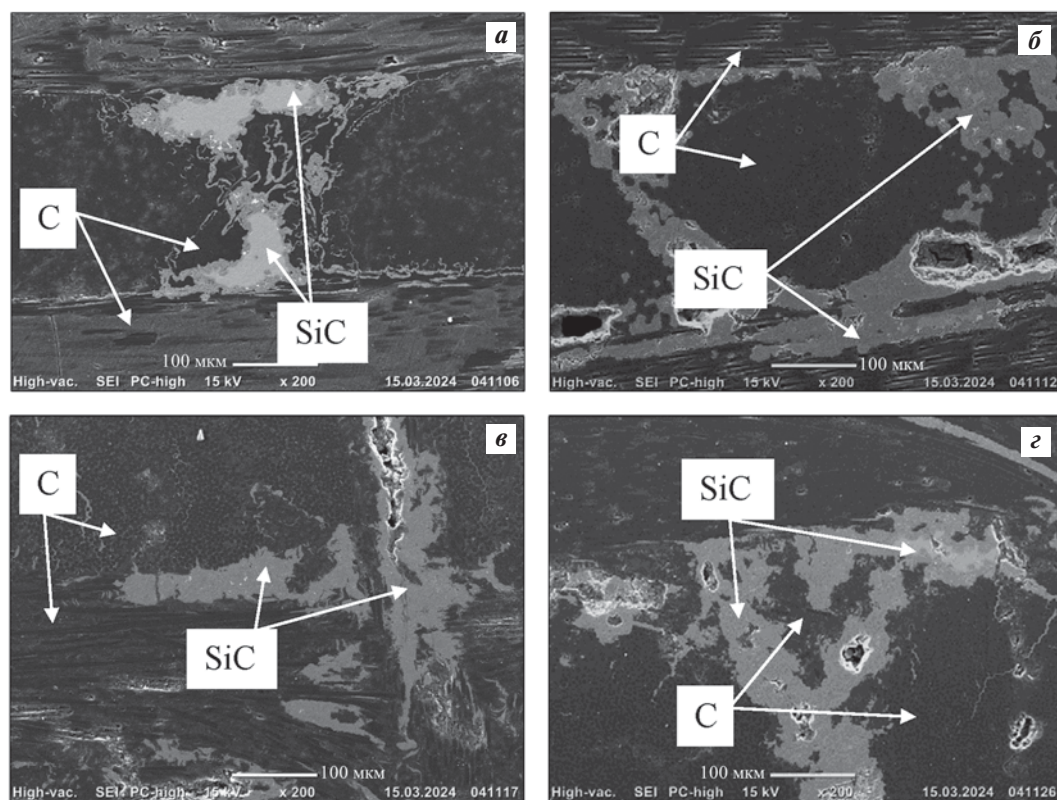


Рис. 7. Фотографии микроструктуры образцов УККМ
 а – ИПП/С-1,3; б – ИПП/В-1,4; в – ИПП/А-Н; г – ИПП/А-С

Fig. 7. Microstructural images of C/C–SiC composite samples
 а – IPP/S-1.3; б – IPP/V-1.4; в – IPP/A-N; г – IPP/A-S

образцов размерами 15×15×15 мм. Томографические изображения представлены на рис. 6. Непропитанная область обозначена штриховой линией для удобства оценки полноты пропитки.

По результатам томографии выявлено, что пропитка расплавом кремния образцов УККМ с исходными пироуглеродной и коксовой на основе фенолформальдегидной смолы матрицами прошла на всю глубину (7,5 мм от поверхности) в сравнении с УККМ с исходными пековыми матрицами (до 5 мм от поверхности). Данная особенность может быть связана с особенностями формирования пористой структуры во время карбонизации и высокотемпературной обработки: высокая доля пор субмикронного размера, малая межгугтовая пористость, что затрудняет пропитку расплавом. Однако стоит отметить, что выявлена зависимость глубины пропитки расплавом кремния от типа пека. Так, УККМ с исходной матрицей на основе синтетического пека, в сравнении с натуральным пеком, имеет глубину пропитки в 1,5 раза больше, что связано с более высокой долей пор радиусом 1–15 мкм. Для детального изучения микрострук-

туры и интегрального состава УККМ был проведен микроструктурный анализ. Фотографии микроструктуры приведены на рис. 7.

Заполнение SiC в УККМ с углеродной матрицей, сформированной жидкофазным методом, равномерное во всех диапазонах пор. В УККМ с исходной пироуглеродной матрицей присутствуют закрытые макропоры (диаметром 10–50 мкм), не заполненные SiC, что обусловлено особенностями распределения углеродной матрицы в процессе ее осаждения. Тем не менее наибольший привес после силицирования УККМ с исходной пироуглеродной матрицей получен благодаря преобладанию пор диапазона 1–15 мкм в УУКМ до силицирования.

Заключение

На основании результатов проведенных микроструктурных, порометрических и томографических исследований УУКМ с различными исходными углеродными матрицами установлено, что природа матричного углерода и распределе-

ние пор по объему и их размер существенно влияют на степень насыщения и глубину пропитки пористых УУКМ расплавом кремния. Наибольшей степенью пропитки обладают УККМ марок ИПП/В-1,4 с исходной пироуглеродной матрицей и ИПП/С-1,3 с коксовой из фенолформальдегидной смолы матрицей в связи с более благоприятной для силицирования пористой структурой. В УККМ с исходной пироуглеродной матрицей глубина пропитки составляет 7,5 мм от поверхности, а значения привеса и содержания SiC — 31,0 и 12,9 % соответственно. В случае с жидкофазными углеродными матрицами наибольшую глубину пропитки (7,5 мм от поверхности) имеет УККМ марки ИПП/С-1,3 с исходной коксовой из фенолформальдегидной смолы матрицей, а значения привеса и содержания SiC составляют 22,6 и 9,6 % соответственно. Для УККМ марок ИПП/А-Н и ИПП/А-С получена глубина пропитки в среднем 4,5 мм от поверхности, значения привеса и содержания SiC составляют 22,7 и 11,2 % для ИПП/А-Н с исходной коксовой из натурального пека матрицей и 26,0 и 12,2 % для ИПП/А-С с исходной коксовой из синтетического пека матрицей. Выявлена прямая зависимость глубины пропитки расплавом кремния от доли субмикронных пор — чем меньше доля наноразмерных пор, тем выше значения привеса, содержания SiC и глубины пропитки. Проведены механические испытания различных УУКМ-полуфабрикатов и УККМ на их основе и получены высокие значения физико-механических характеристик, что свидетельствует о применимости УККМ в качестве конструкционных материалов. Для УККМ всех марок предел прочности при растяжении варьируется в диапазоне 106–196 МПа, при сжатии по оси X — 188–366 МПа, при сжатии по оси Z — 250–283 МПа, при сдвиге — 17–21 МПа.

Список литературы/References

1. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977. 158 с.
2. Бушуев Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы. М.: Металлургия, 1994. 196 с.
3. Deborah D.L. Chung. Carbon composites: composites with carbon fibers, nanofibers, and nanotubes New York; Buffalo: Imprint Butterworth-Heinemann, 2017. 682 p. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02567-1>
4. Kumar S., Kumar A., Shukla A., Gupta A.K., Devi R. Capillary infiltration studies of liquids into 3D-stitched C—C preforms. Part A: Internal pore characterization by solvent infiltration, mercury porosimetry, and permeability studies. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(12):2643–2650. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.007>
5. Niu Z., Li Z., Xiao P., Li J., Li Z., Ou-yang X., Li Y. Influence of h-BN as additive on microstructure and oxidation mechanism C/C-SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(15):4634–4644. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.032>
6. Швецов А.А. Исследование взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита: Дис. ... канд. техн. наук. М.: ПХТУ, 2019.
7. Zhang K.X., Guo X.S., Cheng Y.X., Zhang F.Q., He L.L. TEM study on the morphology and interface microstructure of C/C-SiC composites fabricated by liquid infiltration. *Materials Characterization*. 2021;175:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111055>
8. Tong Y., Bai S., Liang X., Qin Q., Zhai J. Reactive melt infiltration fabrication of C/C-SiC composites: Wetting and infiltration. *Ceramics International*. 2016;42(15):17174–17178. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.007>
9. Кошелев Ю.И., Бубненко И.А., Швецов А.А., Бардин Н.Г. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития. Часть 2. Влияние структурных особенностей углеродных материалов на степень их взаимодействия с кремнием. *Техника и технология силикатов*. 2017;24(2):6–11. URL: <https://www.researchgate.net/publication/320148525> (дата обращения: 05.03.2024). Koshelev Yu.I., Bubnenkov I.A., Shvetsov A.A., Bardin N.G. Siliconised graphite: physicochemical bases of obtaining and prospects of development. Part 2. Influence of structural features of carbon materials on the degree of their interaction with silicon. *Silicate Technique and Technology*. 2017;24(2):6–11. URL: <https://www.researchgate.net/publication/320148525> (accessed: 05.03.2024). (In Russ.).
10. Zhang Y., Xiao Z., Wang J., Yang J., Jin Z. Effect of pyrocarbon content in C/C preforms on microstructure and mechanical properties on the C/C-SiC composites. *Materials Science and Engineering: A*. 2009;502(1-2):64–69. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.026>
11. Tang J., Liu M., Wei Y., Yang Y., Huang Z. An efficient and low-cost liquid silicon infiltration method to prepare SiC-coated carbon short fiber for fiber protection of Cf/SiC ceramic matrix composites. *Ceramics International*. 2021;47(9):13235–13241. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.115>
12. Тюрина С.А., Юдин Г.А., Дальская Г.Ю., Демин В.Л., Андреева С.А. Особенности структурообразования

- композиционного материала C—SiC в процессе инфильтрации углеродной основы жидким кремнием (LSI — Liquid Silicon Infiltration). *Международный научно-исследовательский журнал*. 2023;3(129):1–10. <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.24>
- Tyurina S.A., Yudin G.A., Dalskaya G.Yu., Demin V.L., Andreeva S.A. The specifics of structure-building of composite material C—SiC in the process of Liquid Silicon Infiltration (LSI). *International Research Journal*. 2023;3(129):1–10. (In Russ.). <https://doi.org/10.23670/IRJ.2023.129.24>
13. Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С. Анализ возникновения, характеристика и способы минимизации технологических дефектов в керамических композитах с SiC-матрицей, получаемых методом жидкофазного силицирования. *Новые огнеупоры*. 2019;(8):23–33. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-8-23-33>
- Garshin A.P., Kulik V.I., Nilov A.S. Analysis of emergence, characterization and methods of imagining technological defects in ceramic composites with SiC-matrix obtained by liquid-phase silicification. *Novyye Ogneupory* (New Refractories). 2019;(8):23–33. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-8-23-33>
14. Шикунов С.Л. Новые подходы к получению высокотемпературных карбидокремниевых керамических материалов и изделий из них: Дис. ... канд. техн. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2020.
15. Панин М.И., Гареев А.Р., Карпов А.П., Максимова Д.С., Корчинский Н.А. Анализ текстильных структур армирующих компонентов композиционных материалов и выбор областей их применения. *Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение*. 2023;(2):15–28. <https://doi.org/10.18698/0236-3941-2023-2-15-28>
- Panin M.I., Gareev A.R., Karpov A.P., Maksimova D.S., Korchinsky N.A. Analysis of textile structures of reinforcing components of composite materials and selection of areas of their application. *MSTU Vestnik. Ser. Mechanical Engineering*. 2023;(2):15–28. (In Russ.). <https://doi.org/10.18698/0236-3941-2023-2-15-28>
16. Колесников С.А., Максимова Д.С. Формирование физико-механических характеристик углерод-углеродных материалов при изостатической технологии получения углеродной матрицы. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2018;61(11):50–61. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186111.14>
- Kolesnikov S.A., Maksimova D.S. Formation of physical and mechanical characteristics of carbon-carbon materials at isostatic technology of carbon matrix production. *Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology*. 2018;61(11):50–61. (In Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186111.14>
17. Tzeng S., Pan J. Densification of two-dimensional carbon/carbon composites by pitch impregnation. *Materials Science and Engineering*. 2001;316(1-2): 127–34. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01255-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01255-2)
18. Casal E., Granda M., Bermejo J., Bonhomme J., Menéndez R. Influence of porosity on the apparent interlaminar shear strength of pitch-based unidirectional C—C composites. *Carbon*. 2001;39(1):73–82. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00085-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00085-3)
19. Hue R., Wang Z., Zhang Z., Zhang N., Zhang Y., Xia H., Xiao Z., Wang J. Anisotropic tribological behavior of LSI based 2.5D needle-punched carbon fiber reinforced C/C—SiC composites. *Ceramics International*. 2022;48(15):21283–21292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.071>
20. Михеев П.В., Бухаров С.В., Лебедев А.К., Тащилов С.В. Моделирование схем пространственного армирования многослойных волокнистых преформ УУКМ. *Успехи кибернетики*. 2022;3(3):63–73. <https://doi.org/10.51790/2712-9942-2022-3-3-7>
- Mikheev P.V., Bukharov S.V., Lebedev A.K., Tashchilov S.V. Modeling of spatial reinforcement schemes of multilayer fiber preforms UUKM. *Russian Journal of Cybernetics*. 2022;3(3):63–73. (In Russ.). <https://doi.org/10.51790/2712-9942-2022-3-3-7>
21. Chao X., Qi L., Tian W., Hou X., Ma W., Li H. Numerical evaluation of the influence of porosity on bending properties of 2D carbon/carbon composites. *Composites Part B: Engineering*. 2017;(136):72–80. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.10.027>
22. Chao X., Qia L., Tiana W., Lub Y., Lib H. Potential of porous pyrolytic carbon for producing zero thermal expansion coefficient composites: A multi-scale numerical evaluation. *Composite Structure*. 2020;(235):111819. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111819>
23. Папкина М.В., Магнитский И.В., Тащилов С.В., Дворецкий А.Э. Определение характеристик пироуглеродной матрицы в углерод-углеродных композиционных материалах. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2021;64(5):44–49. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216405.6352>
- Papkova M.V., Magnitsky I.V., Tashchilov S.V., Dvoretzky A.E. Determination of pyrocarbon matrix characteristics in carbon/carbon composite materials. *Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology*. 2018;61(11): 50–61. (In Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216405.6352>
24. Магнитская М.В., Магнитский М.В., Тащилов С.В., Цветков Д.А. Влияние высокотемпературной обработки на механические характеристики углерод-углеродных композиционных материалов на основе

пироуглеродной матрицы. *Вестник ПНИПУ. Механика*. 2022;(4):5–12.

<https://doi.org/10.15593/perm.mech/2022.4.01>

Magnitskaya M.V., Magnitsky M.V., Tashchilov S.V., Tsvetkov D.A. Influence of high-temperature processing on mechanical characteristics of carbon-carbon composite materials based on pyrocarbon matrix. *PNIPU Mechanics Bulletin*. 2022;(4):5–12. (In Russ.).

<https://doi.org/10.15593/perm.mech/2022.4.01>

25. Ильюшенко А.Ф., Прохоров О.А., Кривуленко Н.В. Повышение эффективности уплотнения в технологиях изготовления высокоплотных углерод-углеродных композиционных материалов. *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2022;66(5):544–551. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-5-544-551>
Pyushchenko A.F., Prokhorov O.A., Krivulenko N.V. Increase of compaction efficiency in technologies of manufacturing of high-density carbon/carbon composite

materials. *Doklady of the National Academy of Belarus*. 2022;66(5):544–551. (In Russ.).

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-5-544-551>

26. Dang A., Li H., Zhao T., Xiong C., Zhuang Q., Shang Y., Chen X., Ji X. Preparation and pyrolysis behavior of modified coal tar pitch as C/C composites matrix precursor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2016;(119):18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.002>
27. Ren C.Q., Li T.H., Lin Q.L., Li H., Sun X.Y. Preparation of carbon materials by modeling of impregnating coal-tar pitch into carbon preform. *Journal of Materials Processing Technology*. 2006;172(3):424–430. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.11.003>
28. Тимофеев П.А. Формирование матриц композиционных материалов из карбидов, нитридов и боридов кремния методом пиролиза полимерных прекурсоров: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2017.

Информация об авторах

Кристина Владиславовна Петровская – инженер-технолог АО «Композит».

<https://orcid.org/0009-0006-9074-3060>

E-mail: info@kompozit-mv.ru

Павел Анатольевич Тимофеев – к.т.н., начальник отдела АО «Композит».

<https://orcid.org/0000-0001-7448-8086>

E-mail: info@kompozit-mv.ru

Information about the authors

Kristina V. Petrovskaya – Engineer of the JSC “Composite”.

<https://orcid.org/0009-0006-9074-3060>

E-mail: info@kompozit-mv.ru

Pavel A. Timofeev – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Department of JSC “Composite”.

<https://orcid.org/0000-0001-7448-8086>

E-mail: info@kompozit-mv.ru

Вклад авторов

К.В. Петровская – проведение экспериментов, подготовка исходных образцов, проведение микроструктурного, порометрического, физико-механического анализов, написание статьи.

П.А. Тимофеев – определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

K.V. Petrovskaya – conducted experiments, prepared initial samples, performed microstructural, porometric, and physical-mechanical analysis, and wrote the article.

P.A. Timofeev – defined the research objective and participated in the discussion of results.

Статья поступила в редакцию 26.04.2024, доработана 30.07.2024, подписана в печать 05.08.2024

The article was submitted 26.04.2024, revised 30.07.2024, accepted for publication 05.08.2024