

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С КЕРАМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТОЙ ОТ ОКИСЛЕНИЯ В ВОЗДУШНЫХ ПОТОКАХ****С.А. Колесников, И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, А.Л. Меламед, А.К. Проценко, Н.А. Корчинский**

Сергей Анатольевич Колесников*

Кафедра технологии композиционных материалов, конструкций и микросистем, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, Российская Федерация, 125993

Управление разработки и внедрения углерод-углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: Skolesnikov02@mail.ru*

Игорь Анатольевич Бубненко, Юрий Иванович Кошелев

Научно-производственный отдел углеродных карбидокремниевых материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: ibybnenkov@niigrafit.org

Анна Леонидовна Меламед

Отдел разработки новых типов углерод-углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: amelamed@niigrafit.org

Анатолий Константинович Проценко

АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

E-mail: aprocenko@niigrafit.org

Никита Андреевич Корчинский

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Волоколамское шоссе, 4, Москва, Российская Федерация, 125993

Отдел разработки новых типов углерод-углеродных композиционных материалов, АО «НИИГрафит», ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524

Проведены расширенные разработки, исследования и испытания в скоростных потоках группы углерод-керамических объемно армированных композиционных материалов (УККМ). Исследования проведены в широком интервале изменения соотношения углеродных (71 – 96 масс. %) и керамических (3 – 27 масс. %) материалов. В сравнении с углеродными композитами найдено, что энергия активации скорости окисления УККМ понижается вдвое. Основной эффект понижения скорости окисления достигается за счёт ограничения диффузионных процессов. Получены численные выражения зависимости скорости окисления от температуры для ряда новых видов УККМ. Исследованы физико-механические и теплофизические свойства материалов. Показано, что в углерод-керамическом композите сохранен базовый уровень углерод-углеродной основы. Полученные композиты сочетают высокую жаростойкость углеродных материалов с жесткостью и прочностью керамик. В работе для многомерно армированных углерод-керамических композитов подтверждено полученное нами ранее директивное требование эффективной механики их упрочнения: технологическое обеспечение существенного превышения удельной жесткости углеродной компоненты, по сравнению с керамической. Проведены испытания моделей в высокотемпературном потоке воздуха. Испытанные изделия размерами до 100 мм в скоростном потоке показали отсутствие изменения геометрии и минимальную потерю массы. Анализ структуры углерод-углеродных и углерод-керамических материалов после огневого воздействия подтвердил исходные технологические предпосылки. Испытание прочностных характеристик УККМ после

окислительной экспозиции показали сохранение стандартной закономерности – повышения прочности углеродных материалов до 2000 °С. Полученные результаты подтвердили защиту от окисления армирующего углеродного каркаса. Для практического применения разработанных материалов и создания из них конструкций проведены разработки двумерно армированных УУКМ на единой технологической базе. Получены материалы с близкими для УУКМ уровнями модуля упругости. Для сборки конструкций предложены технологии создания углерод-керамических соединений с близкими для УУКМ массовыми соотношениями углеродных и керамических компонент.

Ключевые слова: углерод-углеродный композиционный материал, углерод-керамический композиционный материал, массовая и линейная скорость окисления в воздушных скоростных потоках, жаростойкость

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF REINFORCED CARBON MATERIAL WITH CERAMIC PROTECTION FROM OXIDATION IN AIR FLOWS

S.A. Kolesnikov, I.A. Bubnenkov, Yu.I. Koshelev, A.L. Melamed, A.K. Protsenko, N.A. Korchinski

Sergey A. Kolesnikov*

Department of Technologies of Composite Materials, Structures and Microsystems, Moscow Aviation Institute (National Research University), Volokolamskoye highway, 4, Moscow, 125993, Russia

Department of Development and Implementation of Carbon-Carbon Composite Materials, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: Skolesnikov02@mail.ru*

Igor A. Bubnenkov, Yury I. Koshelev

Research and Production Department of Carbon-Silicon Carbide Materials, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia:

E-mail: ibybnenkov@niigrafit.org

Anna L. Melamed

Department of Development of New Types of Carbon-Carbon Composite Materials, SC "NRIgraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: amelamed@niigrafit.org

Anatoly K. Protsenko

SC "Niigraphit", Electrodnaya st., 2, Moscow, 111524, Russia

E-mail: aprocenko@niigrafit.org

Nikita A. Korchinski

Moscow Aviation Institute (National Research University), Volokolamskoye highway, 4, Moscow, 125993, Russia

Department of Development of New Types of Carbon-Carbon Composite Materials, SC "Niigraphit", Electrodnaya str., 2, Moscow, 111524, Russia

Held extensive development, research and testing in high-speed flows of group of carbon-ceramic reinforced three-dimensional composites (УККМ). Research was conducted in a wide range of changes in the ratio of carbon (71-96 wt.%) and ceramic (3-27 wt.%) materials. In comparison with carbon composites it was found that activation energy of oxidation of УККМ rate decreases by half. The main effect of lowering oxidation rate is achieved due to limitation of diffusional processes. Numerical expressions for the dependence of the oxidation rate on temperature for a number of new types of УККМ were obtained. The physicomechanical and thermo-

physical properties of materials have been studied. It is shown that in the carbon-ceramic composite the base level of the carbon-carbon base is retained. The obtained composites combine high heat resistance of carbon materials with rigidity and strength of ceramics. In the work for multi-dimensional reinforced carbon-ceramic composites, the directive requirement of the effective mechanics of their hardening obtained earlier was confirmed: the technological provision of a significant excess of the specific rigidity of the carbon component, as compared with the ceramic one. Models are tested in high-temperature air flow. The tested products with dimensions up to 100 mm in the high-speed flow showed no change in geometry and minimal weight loss. Analysis of structure of carbon-carbon and carbon-ceramic materials after fire exposure confirmed the initial technological background. The strength test of the UKKM after the oxidative exposure showed the preservation of the standard regularity - the increase in the strength of carbon materials to 2000 °C. The obtained results confirmed the protection from oxidation of the reinforcing carbon skeleton. For the practical application of the developed materials and the creation of structures from them, two-dimensionally reinforced UUKMs were developed on a single technological basis. The materials with the levels of the elasticity modulus close to the UKKM were obtained. To assemble the structures, the technologies for creating carbon-ceramic compounds with close mass ratios of carbon and ceramic components are proposed.

Key words: carbon-carbon composite material; carbon-ceramic composite materials; mass and linear rate of oxidation in air high-speed flows; heat resistance

Для цитирования:

Колесников С.А., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Меламед А.Л., Проценко А.К., Корчинский Н.А. Разработка и исследование армированных углеродных материалов с керамической защитой от окисления в воздушных потоках. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 67–80

For citation:

Kolesnikov S.A., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I., Melamed A.L., Protsenko A.K., Korchinski N.A. Development and research of reinforced carbon material with ceramic protection from oxidation in air flows. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 67–80

Материаловедение армированных углеродных материалов с керамической защитой от окисления в воздушных потоках в настоящее время интенсивно развивается. Наиболее актуальным направлением стало создание крупногабаритных конструкций.

Создание высокотемпературных конструкций из углерод-керамических композиционных материалов отвечает потребностям космического машиностроения. При этом предпочтителен выбор углеродных высокомодульных волокон в качестве арматуры для обеспечения минимального уровня коэффициента термического линейного расширения. Практическая реализация этих принципов позволила получить объемные интегральные конструкции с высокой жесткостью [1] крупноразмерных зеркал для лазеров с габаритами 1045×600×60 мм. Относительно наиболее проблемным в данной конструкции стало исполнение узлов соединений из двумерно армированных C-SiC композиционных материалов.

Следующим значимым этапом развития материаловедения УККМ явились разработки высокоскоростных летательных аппаратов [2]. Ос-

новным типом конструкционных материалов выбраны двумерно армированные C-SiC композиционные материалы.

Требования к таким материалам – сохранение конструкционных качеств до температур ~2200 °С. Углерод-углеродными прекурсорами служат композиты на основе высокопрочных волокон из полиакрилонитрила, высокомодульных волокон из каменноугольного пека и волокон из вискозы. В обоих случаях рассматривали конструкции из материалов двумерного армирования. Интегральная сборка из двумерно армированных материалов не может обеспечить прочность и надёжность конструкций в местах соединений, равную аналогичным свойствам в сплошных частях деталей, что нашло свою демонстрацию при натурных испытаниях, завершившихся преждевременным разрушением корпуса аппарата.

В процессе конструирования, испытаний и оптимизации конструкций корпуса и отдельных функциональных узлов высокоскоростного аппарата его облик приобрел тип интегральной конструкции из параллельных «пеналов» из материала C-SiC [3]. В итоге анализа получено, что цели

создания аппарата минимальной массы для скоростного воздушного потока до 2000 м/с с температурой эксплуатации до 2800 °С при условии термического удара, внутреннего давления из композита могут быть достигнуты применением материалов C-SiC, а не ранее предложенными металлическими сплавами или SiC-SiC. Создание этих конструкций с применением объемно армированных материалов разрешило основные трудности работоспособности.

Высокую интенсивность исследований в настоящей отрасли машиностроения проявляют в Китае, что связано с планами государственной космической деятельности. Основным типом конструкционных материалов выбраны двумерно и трехмерно армированные C-SiC композиционные материалы [4].

Исследовательские работы проведены как с двумерно, так и трехмерно армированными C-SiC композитами. Особым приближением к практическим задачам являются испытания в окислительной среде при постоянной механической нагрузке, уровень которой составил ~70% от исходной прочности при растяжении. При этом испытывали образцы в форме соединяющих деталей (болты, гайки из C-SiC композитов). Испытания проведены при циклирующих нагрузках при общей экспозиции до 600 с. Указанное время является достаточным для проведения лётных испытаний с целью проверки работоспособности всех узлов высокоскоростного аппарата. В результате установлено, что в интервале температур окисления от 1300 до 1800 °С при действующей постоянной нагрузке ~77% от исходной прочности после 600 с – ой экспозиции сохраняется уровень ~88% от исходной прочности материалов C-SiC в ~260 МПа. Полученные результаты открывают возможности проектирования инженерных конструкций. В настоящей работе представляются результаты проведения подобных испытаний для отечественных материалов.

Армированные углеродные материалы характеризуются высокой жаростойкостью до температуры сублимации углеродного вещества, но недостаточной долговечностью в окисляющих газах. Продуктами окисления углеродных поверхностей являются подхватываемые и уносимые потоком газообразные окислы. Окислительная стойкость изделий при длительной эксплуатации может быть обеспечена формированием на рабочей поверхности оксидных покрытий, имеющих на несколько порядков величины меньшую скорость испарения. Так покрытие из оксида

кремния только при температуре поверхности более 2300...2400 °С испаряется в поток с такой же массовой скоростью, как и скорость окисления углеродной поверхности при температуре на 1000 °С меньшей.

Исследования механизма абляции рабочих поверхностей технических марок C-SiC композитов с функциональной ролью поверхностных окисных слоев (SiO₂) интенсивно продолжаются в настоящее время в направлении исследования кинетики процесса для повышения надежности прогнозирования ресурсов работоспособности [5]. Установлено, что и в струе плазмы с температурой пламени 2300 °С скорость абляции подчиняется уравнению Аррениуса с энергией активации ~ 51,1 кДж/моль.

В разных частях высокоскоростного аппарата состав окислителя меняется. В заторможенном воздушном потоке – кислород, а в сопле основным продуктом сгорания топлива является водяной пар. Модельные испытания в скоростном потоке показали [6], что, что скорость окисления SiC кислородом (O₂) существенно более высока по сравнению с окислением парами воды (H₂O). Но при этом энергия активации в первом случае устанавливается в диапазоне 40-70 кДж/моль, а для H₂O в 125-150 кДж/моль.

Целью настоящей работы является исследование способов формирования керамической защиты от окисления в воздушных потоках углеродных армированных материалов. Исходные углеродные материалы получали уплотнением углеродной матрицы по изостатической технологии. Высокотемпературные изостатические технологии формирования углеродной матрицы основаны на пропитке расплавом углеводородного прекурсора пористой структуры объема будущей детали. Карбонизация органических продуктов прекурсора углеродной матрицы при сверхкритических давлениях формирует высокоплотную углеродную основу графита [7] или композита [8, 9].

Ранее нами [10] установлено, что в углерод-керамических материалах с композитной матрицей всегда существенную роль в механике работоспособности оказывает интерфазный слой. Интерфазный слой на углеродном прекурсоры получали осаждением пиролитического углерода. Слой углеродных отложений из пироуглерода служит барьером, в значительной мере защищающим остальной углеродный каркас от интенсивного реагирования с расплавом кремния. Скорость диффузии графита с плотностью 1,94 г/см³ в расплав кремния в температурном интервале от 1600

до 2000 °С практически одинакова и равна $1,2 \cdot 10^{-6}$ г/см²·с. Скорость диффузии более высоко текстурированного углеродного вещества – пиро-литического углерода с плотностью 2,03 г/см³ оказывается на два порядка величины меньшей – $3 \cdot 10^{-8}$ г/см²·с.

Интерфазный слой в композитах с керамической матрицей необходим и для эффективной реализации свойств арматуры. При механическом нагружении из-за своей относительно низкой прочности при сдвиге и своего низкого уровня модуля упругости, интерфазный слой становится своеобразной «ловушкой» растущих трещин.

В работе [11] также показано, что трещи- ностойкость композита значимо повышается при толщинах интерфазного слоя пироуглерода ~0,53 мкм. При этом статистически значимого повышения прочности при растяжении не нашли.

Керамическую компоненту материала по- лучали методом жидкофазного силицирования по традиционной технологии АО «НИИГрафит» [21]. В настоящей работе существенным изменением технологии стало силицирование детали после создания углерод-керамической заготовки и ее механической обработки по режиму [12]. При этом обеспечивается дополнительное механиче- ское упрочнение антиокислительного слоя фрик- ционной составляющей высокоскоростного воз- душного потока.

В работе [13] исследована необходимость жидкофазного силицирования финишного по- верхностного слоя после механической обработки углерод-углеродной заготовки как фактор, суще- ственно повышающий окислительную стойкость поверхности. В результате показана достаточно высокая сопротивляемость окислению в лабора- торных условиях.

Углерод-карбидокремниевый объемно ар- мированный композиционный материал ($n = 3, 4 \dots$, где n – число направлений армирования) обладает высокой термоэрозионной и окислительной стой- костью, а также достаточными физико-механи- ческими характеристиками, которые повышаются с ростом температуры. Эрозионное разрушение рабочих поверхностей, как правило, локализуется на глубине не более одной структурной ячейки композита, а окисление и сопутствующее разру- шение структуры можно установить на более зна- чительной глубине. Анализ изменения структуры материала в его объеме является важной инфор- мацией для прогнозирования долговечности дета- ли. Как правило, в первую очередь разрушаются углеродные волокна [14], и композиционный ма-

териал теряет модуль упругости. Поэтому в настоящей работе качественную оценку результа- тов получали из структурного анализа разрушаю- щим способом (фрактография шлифов) и неразру- шающим способом (томография).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. *Экспериментальной базой* настоящего исследования служила совокупность результатов контроля качества многомерно армированных уг- лерод-углеродных высокоплотных материалов [9, 10], а также углерод-керамических композитов [7, 8, 12, 17, 19].

2. *Скорость окисления образцов* углерод- ных материалов в токе кислорода воздуха опреде- ляли по разработанной в АО «НИИГрафит» мето- дике (МИ 00200851-330-2010) в проточной уста- новке. Реакционная трубка изготовлена из кварце- вого стекла с внутренним диаметром 27-28 мм и длиной 1 м. Хромель-алюмелевый термопреобра- зователь вводится в реакционную зону на один уровень с образцом. Электрическая печь типа ВТ- 40/600 имеет стационарное поле с постоянной температурой протяженностью не менее 5 см. Ар- гон, используемый при нагревании образца до температуры опыта и при последующем охлажде- нии, и окисляющий газ подаются в реакционную зону со скоростью 2-3 см³/с.

Скорость потока окислителя в рабочей зоне кварцевого реактора ≤ 10 м/с. Коэффициент тепломассообмена для аналогичных условий ре- комендуется принимать $\sim 0,1$ кг/(м²·с) [18]. Об- разцы представляли собой кубики со стороной 5 ± 1 мм и были помещены в реакционную зону в специальном кварцевом контейнере, подвешен- ном на вольфрамовой нити. Изменение массы определяли взвешиванием навески с погрешно- стью 0,001 г. Контроль температуры в реакторе проводили термопреобразователями с погрешно- стью ± 7 °С. Масса исследуемой навески занимала малую часть реактора, длительность одного опыта не превышала 2 ч, поэтому можно считать, что температура поверхности образца соответствует регистрируемой термопреобразователем с по- грешностью (~ 7 %) не больше, чем погрешность комплекса мерительного оборудования.

3. *Определение плотности материала.* Измерение величин истинной плотности ($\gamma_{и}$) про- водилось двумя способами: на устройстве Ас- суРус 1340 (изготовлено фирмой Micrometric, США) и по методике МИ 00200851-329-2010. Для ряда исследуемых образцов определяли кажущуюся – $\gamma_{к}$ и пикнометрическую – $\gamma_{п}$ плотности и от-

крытую пористость – P_0 в соответствии с методикой ГОСТ 2409-80, используя в качестве замещающей среды изооктан эталонный с низким поверхностным натяжением ($\sigma = 18,77 \cdot 10^3$ Н/м; 20 °С), для которого в упомянутом ГОСТ приведена температурная зависимость плотности с погрешностью $\pm 0,00005$ г/см³.

Определение кажущейся плотности и пористости заготовок проводили методом водопоглощения в соответствии с ГОСТ 2409-2014.

4. *Исследование физико-механических характеристик прочности при сжатии, изгибе, растяжении.*

При проведении испытаний на стандартных образцах (образцах, входящих в технические условия на данный материал) были использованы методики механических и теплофизических испытаний, разработанные в АО «НИИГрафит» и входящие в состав технических условий:

- МИ 00200851-142 - 2007. Методика определения предела прочности углеродистых материалов при растяжении при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-143-2007. Методика определения предела прочности углеродистых материалов при сжатии при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-188-2007. Методика определения предела прочности углеродистых материалов при изгибе при температуре от 291 К до 303 К;

- МИ 00200851-130-2007. Методика определения упругих и деформационных свойств углеродистых материалов при растяжении и сжатии при температуре (293-303) К;

- МИ 4807-34-87. Методика определения среднего температурного коэффициента линейного расширения углеродных конструкционных материалов от 20 °С до 1000 °С;

- МИ 00200851-163-2007. Методика определения температурного коэффициента линейного расширения твердых материалов в интервале температур от 10 °С до 3000 °С.

5. *Определение модуля упругости динамическим методом.*

Сущность метода заключается в определении собственной резонансной частоты продольных колебаний образца, установленного между двумя пьезоэлектрическими преобразователями на расстоянии l , m друг от друга.

Набор основного оборудования измерительного устройства включает электронный частотомер, обеспечивающий измерение частоты (f) в диапазоне от 1 до 100 кГц с погрешностью не более 0,003 % (ГОСТ 22385); генератор синусои-

дальных сигналов, низкочастотный, любого типа, имеющий диапазон частот от 1 до 100 кГц и величину нелинейных искажений более 0,7 % (ГОСТ 23767) и микроамперметр любого типа с пределом измерений до 300 мкА не ниже 1-го класса (ГОСТ 8711). После определения частоты (f) и, зная (l), величину динамического модуля упругости E , ГПа и скорость звука (C , м/с = $f \cdot l / c \cdot l, m$) рассчитывали из выражения

$$E = -4 \cdot 10^{-6} f^2 l^2 \gamma, \quad (1)$$

где f - частота собственных продольных колебаний образца, Гц = 1/с; l - длина образца, м; γ - плотность материала образца, г/см³.

6. *Скорость окисления образцов углеродных материалов в скоростных воздушных потоках* проводили в институте проблем механики РАН. Испытания проводили в дозвуковой струе воздушной плазмы высокочастотного индукционного плазмотрона ВГУ-4 в конфигурации критической точки. Диаметр разрядного канала, из которого истекает струя плазмы - 80 мм. Мощность теплового потока составляла от 54 до 72 кВт. Давление в камере 100 гПа. Рабочие температуры поверхности образца (T_w) в отдельные 20 минутные экспозиции от 1400 до 2300 °С. Измерения температуры проводились яркостным пирометром ПОВ-80, в показания которого вводилась поправка на пропускание кварцевого оптического окна барокамеры и излучательную способность образца на рабочей длине волны пирометра, которая принималась равной $\sim 0,8$.

7. *Исследование структуры методом рентгеновской томографии* осуществлялось на основании изображений, реконструированных методом объемной рентгеновской томографии. Рентгеновская томография образцов выполнялась на оборудовании SkyScan 1172 фирмы Brukermicro CT с разрешением 3,84 мкм на пиксель цифрового изображения.

В основе метода лежит восстановление пространственного распределения величины линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения в плоском слое объекта исследования на основе компьютерной математической обработки теневых проекций, получаемых при просвечивании образца рентгеновским лучом по различным направлениям вдоль исследуемого слоя. Исследовали фрагменты с размерами, достаточными для помещения в область рабочего столика томографа (100 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные УУКМ содержат 98-99 % углерода и остальное - примесные элементы 3-й, 4-ой групп, каждый до 0,03 %. После технологических

операций силицирования углерод-карбидокремниевый композиционный материал обладал следующим соотношением компонентов, мас. %: углерод - 71-96, карбид кремния - 3-24, кремний - 0,2-5, соединения бора - 0-2, диоксид кремния - 0-1 [8]. Примерные уровни физико-механических характеристик исследованных материалов для отдельных примеров композиций приведены в таблице.

Таблица 1

Физико-механические свойства отдельных групп углерод-керамических композиционных материалов
Table 1. Physico-mechanical properties of separate groups of carbon-ceramic composite materials

Технологический вариант	Кажущаяся плотность, г/см ³	Предел прочности, МПа при			Модуль упругости, ГПа
		Растяжении	Сжатии	Изгибе	
Без интерфазного слоя	2,0±0,02	78±3	155±9	134±12	32±3
Без повторного силицирования	1,97±0,02	95±5	208±12	143±13	-
Повторно силицированный	1,99±0,02	110±6	249±15	138±11	51±4

Определение прочностных показателей проводили с записью кривых деформирования. Кривые деформирования представлены на рис. 1. Зависимость $\sigma - \epsilon$ при растяжении для образцов с интерфазой носит практически линейный характер (см. кривую 1). Образцы без интерфазы имели кривую деформирования со слабо выраженным перегибом на уровне 60-70% от максимальной величины. Этот уровень, по-видимому, соответствует моменту разрушения самой хрупкой фазы – карбида кремния. Наличие пористости очень сильно снижает этот уровень.

Кривая деформирования при испытаниях на сжатие (2-4) имеет вид, типичный для упруго-пластических материалов и пористой керамики. В начале диаграммы имеется участок линейной связи между напряжением и деформацией. При нагрузке равной 2/3 от максимальной наблюдается ее значительный спад (не характерный для диаграмм деформирования консолидированных непластичных материалов). В случае керамических композитов неупругие участки вызваны множественным трещинообразованием.

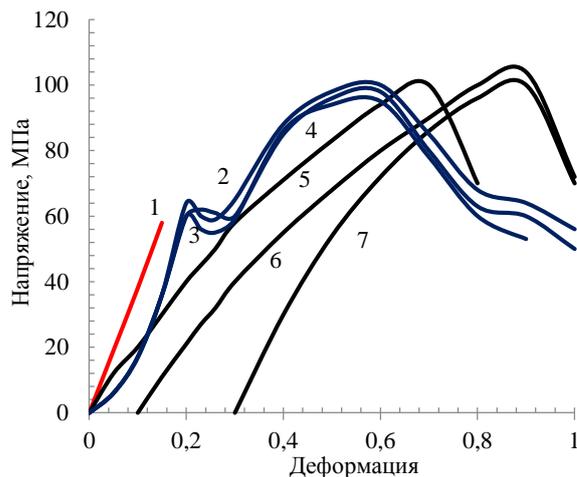


Рис. 1. Кривые деформирования при испытаниях образцов: 1- растяжение; 2-4 – сжатие; 5-7 – изгиб. Деформация для кривых 1,5-7 в % и для кривых 2-4 в мм
 Fig. 1. Curves of deformation during testing of samples: 1- stretching; 2-4 - compression; 5-7 - bending. Deformation for curves 1.5-7 in % and for curves 2-4 in mm

При испытаниях на изгиб ни разрушения, ни сильной деформации образцов не происходит. Имеет место прогиб образца, хорошо заметный по вогнутости стержней по оси X (направление вырезки образцов) и визуально плохо различимая на поверхности поперечная трещина, свидетельствующая о преобладании нормальных напряжений. В целом кривая деформирования (5-7) сходна с диаграммой армированных керамик, за исключением отсутствия участка псевдопластичности на этапе разрушения.

Фотографиями шлифов рис. 2 представлена структура материала с керамической матрицей.

Как видно из рис. 2, керамическая матрица из карбида кремния и не прореагировавшего кремния заполняют значительную часть порового объема между углеродными стержнями углеродного армирования (зона увеличения ~500 мкм), между нитями в объеме стержней (зона увеличения ~50 мкм) и между филаментными порами (зона увеличения ~20 мкм).

Часть результатов испытаний скорости окисления в лабораторной установке сведена в табл. 2. Зависимости скорости окисления от температуры получили в интервале температур от 500 до 800 °С. По результатам измерения скорости окисления в размерности г/(г·с) при 500, 600 и 700 °С в соответствии с уравнением Аррениуса рассчитывали уровни энергии активации.

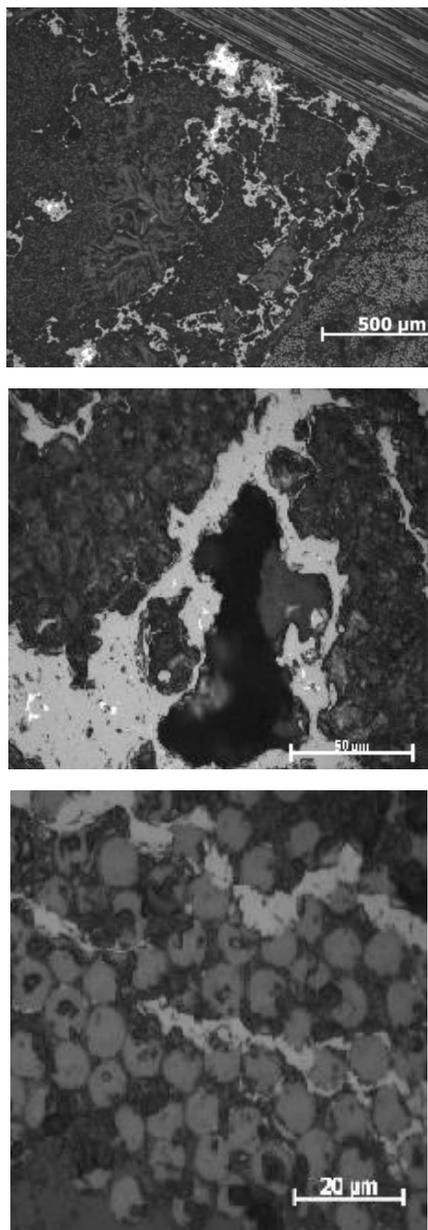


Рис. 2. Микроструктура образцов силицированного композиционного материала с различным увеличением поля обзора. Углерод-углеродная основа серого цвета; карбид кремния виден светло-серым; белым – свободный кремний и чёрное поле – пора

Fig. 2. Microstructure of samples of siliconized composite material with different magnification of field of vision. Carbon-carbon base is gray; Silicon Carbide visible is light gray; White is free silicon and black is pore

Для плотных УУКМ энергия активации (Е) найдена на уровне ~180 кДж/кмоль. В поле рисунка привели результаты исследования скорости окисления образцов из материала углерод-углерод-керамического материала «Гравимол» [15] и материала сэндвичевой структуры С-SiC [16]. Материал Гравимол на основе низкомолекулярной углеродной ткани из вязкого прекурсора с

объемной прошивкой содержал более значительную объемную долю керамической матрицы. В материале сэндвичевой структуры защиту поверхности детали от окисления проводили разработанным способом создания на ней сплошного карбид кремниевый слоя силицированием углеродного покрытия из прекурсоров – углеродной ткани [16]. Материал сэндвичевой структуры имел в приповерхностных слоях почти 100 % содержание карбида кремния.

В результате получены аппроксимации для (скорости окисления $w, \text{г/г}\cdot\text{с}$) материалов:

$$\text{УПВ-1 } w = 5652 \exp\left(-\frac{183}{RT}\right) \quad R^2 = 0,99;$$

$$\text{Десна Т-1 } w = 20419 \exp\left(-\frac{187}{RT}\right) \quad R^2 = 0,99;$$

$$\text{КМС-3М } w = 9738 \exp\left(-\frac{192}{RT}\right) \quad R^2 = 0,974;$$

$$\text{КМС-3М - SiC } w = 0,1873 \exp\left(-\frac{101}{RT}\right) \quad R^2 = 0,99;$$

$$\text{Гравимол } w = 0,0311 \exp\left(-\frac{84,5}{RT}\right) \quad R^2 = 0,998;$$

$$\text{С-SiC(сэндвич) } w = 0,025 \exp\left(-\frac{87,6}{RT}\right) \quad R^2 = 0,98;$$

Как видно, композиционные материалы с керамической матрицей представляют особую совокупность с присущим им механизмом окисления. Снижение энергии активации обычно связывают с влиянием диффузионных процессов на протекание химических реакций.

Переход к диффузионному режиму с резким снижением вдвое энергии активации начинается с температуры приблизительно 800 °С. Однако эта граница условна и может меняться для материалов с различной пористостью. Для использования диффузионного торможения на поверхность разработанных многомерно армированных композитов при повторном силицировании совместно создавали сэндвичевый слой из терморасширенного графита [17]. В результате рабочая поверхность детали защищена на 100% составом из SiC и SiO₂, который является продуктом окситермосинтеза [18].

В табл. 2 приведены сравнительные данные по окислительной стойкости ряда углерод-углеродных и углерод-керамических материалов, различающихся составом и структурой. Эталонным материалом выбраны Гравимол [15] и Карбосил, которые обеспечивали работоспособность эрозиянстойких конструкций изделия Буран. Композит Карбосил отличался от материала Гравимол применением в его составе углеродного волокна из полиакрилонитрила. Испытывали композиции и различных схем армирования – четырех и трехмерно армированные.

Характерной особенностью новых материалов является меньший уровень энергии активации зависимости скорости окисления от температуры.

Таблица 2
Результаты определения убыли массы во времени в кинетической области режимов окисления
Table 2. The results of the determination of loss mass over time in the kinetic field of oxidation modes

	Характеристика материала	Скорость реакции окисления при 700 °С, 10 ⁻⁶ , г/г.с	Энергия активации, кДж/моль процесса в температурном интервале от 700 до 800 °С,
1	Серийный материал 4Д-УУКМ с плотностью 1,92 г/см ³ [9]	30 ±5	160±5
2	Испытываемый образец из другой промышленной заготовки	32±5	159±5
3	То же	24±6	152±6
4	- « -	31±4	160±8
5	- « -	34±5	159±5
6	- « -	24±7	160±4
7	- « -	26±6	142±5
	Среднее значение из п.п. 1...7	29±5	156±6
8	Опытный 4Д-УУКМ повышенной плотности ~ 2,0 г/см ³ [8]	23±5	130±5
9	Серийный материал 3Д-УУКМ плотность ~1,97 г/см ³ (1,2 мм)	22±7	152±5
10	Серийный материал 3Д-УУКМ плотность ~1,96 г/см ³ (0,9 мм)	25±5	140±6
	Среднее значение из п.п. 8...10	23±6	141±6
11	УККМ-3Д на основе углеродного волокна УКН-5000 и Si [12]	9±4	97±7
12	УККМ-3Д на основе углеродного волокна ВМН-4 и Si [12]	18±5	94±8
13	УККМ-4Д на основе углеродного волокна УКН-5000 и Si [12]	11±4	102±5
	Среднее значение из п.п. 11...13	13±4	98±8
14	Гравимол-Т [15]	4±5	86±5
15	Карбосил	10,±5	117±6
	Среднее значение из п.п. 14...15	7±5	101±6

Как видно из табл. 2, повышение плотности углерод-углеродного композиционного материала приводит к некоторому снижению энергии активации процесса окисления. Это указывает, что такое изменение структуры материала уже искажает механизм процесса. Влияние схемы армирования на протекание процесса при такой плотности материалов не выявляется. Значимо изменение результатов при испытании углерод-керамических композиций. Уменьшается как абсолютная скорость процесса, так и энергия активации в механизме его протекания. Для практических случаев использования материалов в более скоростных потоках уменьшение энергии активации означает увеличение работоспособности детали.

УККМ типа Гравимол и Карбосил с повышенной долей керамической компоненты показали как снижение энергии активации, так и абсолютное снижение скорости окисления. В составе этих материалов доля керамической матрицы достигала 35-50 %. Результатом повышения объемной доли керамики являлась относительно невысокая их механическая прочность. Прочность при растяжении и изгибе этих материалов, изготавливаемых на основе низкопрочных углеродных волокон из вискозы, не достигала 50% уровня для композита с высокомодульными и высокопрочными волокнами из полиакрилонитрила [12].

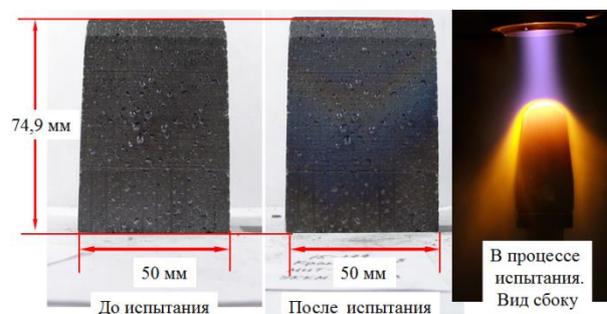


Рис. 3. Общий вид испытанных в скоростном потоке образцов УККМ в форме кромок (УККМ-4Д на основе углеродного волокна УКН-5000 и Si [12])

Fig. 3. General view of the UKKM samples tested in high speed flow in the form of edges (UKKM-4D on the basis of carbon fiber UKN-5000 and Si [12])

Испытания в скоростном потоке воздушной среды проведены при температуре поверхности ~1400 °С непрерывно в течение 600 с. Все образцы как УУКМ, так и УККМ не изменяли заданную аэродинамическую форму. Общий вид образцов из УККМ показан на рис. 3.

Таблица 3
Результаты определения убыли массы и изменения прочности материала по результатам испытаний в скоростном потоке в области режимов окисления при 1400 °С

Table 3. Results of mass loss and changes in material strength test on results of tests in high-speed flow in the area of oxidation modes at 1400° C

	Характеристика материала заготовок в форме, представленной на рис 3.	Изменение в образцах после испытания		Прочность при сжатии, МПа	
		массы*, %	размера**, %	До испытания	После испытания
1	Деталь в форме кромки из 4Д-УУКМ [8]	-	-	ср. 130±6	-
2	То же	8,8	4,4	- « -	115±10
3	УККМ-3Д на основе углеродного волокна ВМН-4 и Si [12]	-	-	ср. 184±5	-
4	То же	1,04	0,0	-	162±9

Примечания:

* - исходная масса образцов 190 (УУКМ) и 223 г (УККМ);

** - исходная высота образцов 75±0,3 мм

Notes:

* - initial mass of samples is 190 (UUKM) and 223 g (UKKM);

** - initial height of samples is 75±0.3 mm

Особенностью эксплуатации изделий в высокоскоростных газовых потоках является аэродинамический нагрев поверхности изделия от его торможения. Высокоскоростной поток обладает энергией, пропорциональной произведению его плотности и скорости. Скоростной поток повышает коэффициент теплоотдачи к поверхности, но механизм взаимодействия окислителя с углеродом при температурах ~ 1400 °С остается кинетическим, функционально подчиняющимся уравнению Аррениуса.

После проведенных испытаний из объема деталей вырезали контрольные образцы и определили предел прочности при сжатии. В результате установили высокую степень сохранения прочности. Силицированные материалы структур 3Д и

4Д [12] имели минимальный унос массы и полное отсутствие «линейного» уноса. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, по результатам измерений при комнатной температуре тепловое воздействие скоростного потока на испытанные материалы привело к снижению их прочности на 11-12%. В целом материалы подтвердили достаточно высокую жаростойкость.

Известно, что при повышенных температурах керамические материалы склонны к проявлению пластических деформаций, сопровождающих снижение прочностных показателей. В приведенном выше составе совокупности рассматриваемых материалов [12, 15] технологией обеспечивается полученное нами ранее директивное требование для эффективной механики их упрочнения, а именно: существенное превышение удельной жесткости углеродной компоненты, по сравнению с керамической. Функционально это выражается как $(V_{cf} \times E_{cf} + V_{c,m} \times E_{c,m}) > V_{SiC} \times E_{SiC}$. Здесь V_{cf} , $V_{c,m}$ и V_{SiC} – объемное содержание углеродных компонент волокна, матрицы и керамической компоненты. E_{cf} , $E_{c,m}$ и E_{SiC} модули упругости углеродных компонент волокна, матрицы и керамической компоненты. При выполнении этого условия жаростойкость деталей из них будет определяться жаростойкостью углеродного вещества. Проявлением жаростойкости композита в данном случае можно считать как сохранение прочности, так и их размерную стабильность при повышенных температурах.

В табл. 4 приведены результаты определения физико-механических и теплофизических свойств в зависимости от температуры испытания. Как видно из данных табл. 4, разработанные материалы объемного армирования деформируются упруго до температуры не менее 2000 °С. Практически равномерная скорость роста термического расширения до температуры 2800 °С отражает жаростойкость углерод-углеродной основы композита.

После экспозиции при 2800 °С и затем охлаждения до 20 °С материал сохраняет конструкционные свойства. Так прочность при трехточечном изгибе при температуре 20 °С исходных образцов 140±6 МПа, а образцов после определения на них коэффициента термического линейного расширения до 2800 °С – 111±12 МПа.

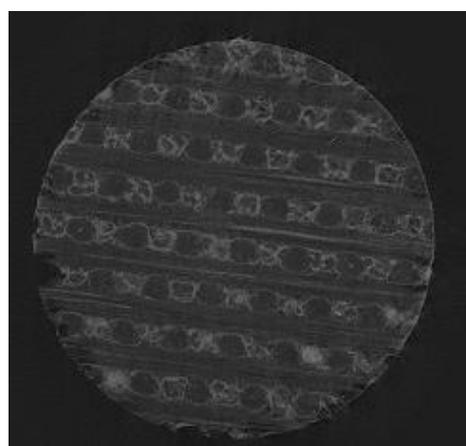
Оценка жаростойкости УККМ [12] с углерод-керамической матрицей
 Table 4. Evaluation of heat resistance UKKM [12] with carbon and ceramic matrix

Характеристики Композиции	Прочность при сжатии в МПа при температуре, °С/ предельная деформация разрушения, %				
	20	1000	2000	2000	2000
УККМ на основе ВМН-4 и SiC Первая серия испытаний	109±10 1,5±0,15	122±8 1,3±0,12	198±6 1,2±0,1		
Вторая серия испытаний	119±13 1,5±0,17	134±10 1,2±0,11	224±8 1,2±0,09		
Средний коэффициент термического линейного расширения, 10 ⁻⁶ С ⁻¹					
Температурный интервал измерения от 20	до 200	до 1000	до 2100	до 2600	до 2800
УККМ на основе УКН-5000 и SiC	1,7±0,2	1,95±0,2	2,2±0,2	2,60±0,3	2,64±0,3

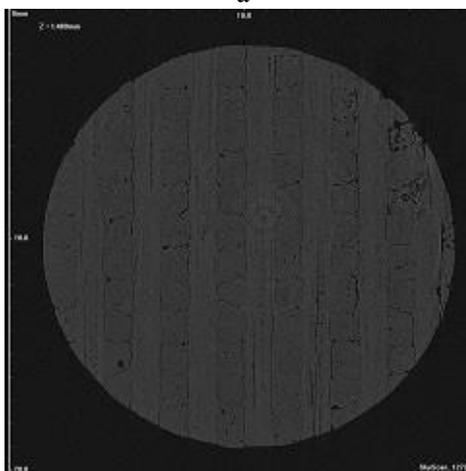
На рис. 4 представлены фотографии внутренней структуры материала образца после проведенных испытаний при 1400 °С в окислительной среде. Исследование проведено методом рентгеновской компьютерной томографии. Светлым видится карбидокремниевая составляющая композиционного материала, в том числе покрытие по контуру. Покрытие по контуру сформировано отмеченным выше повторным силицированием механически обработанных поверхностей (табл. 1 и 3). Исследование показало, что там, где в приповерхностных слоях имеет место частичная карбидизация углеродных стержней, усиливающая сцепление формируемого на поверхности SiC-покрытия с объемом материала и приводящая к увеличению толщины барьерного противокислительного слоя, прогара не происходит.

В местах, где такая карбидизация отсутствует, происходит выгорание углеродного материала стержня вплоть до матричного слоя SiC. Керамическая компонента УККМ имеет серый цвет. Как видно, внешняя поверхность обоих материалов в целом сохраняется. В объеме углерод-углеродного образца после испытаний в окислительной среде развивается значительная пористость.

Узлы из многомерно армированных материалов интегрируются в изделиях с помощью переходных относительно тонкостенных конструкций из двумерно армированных материалов. При этом необходимы технологические решения и по узлам крепления. Базовым технологическим приемом для получения углерод-углеродной основы рассмотренных многомерно армированных композитов [12] являлась изостатическая карбонизация прекурсора углеродной матрицы.



а



б

Рис. 4. Структура испытанных образцов (см. табл. 3), установленная методом компьютерной томографии. 1 – материал согласно [12], 2 – материал согласно [8]. Толщина стержня в поле структуры материала ~1,2 мм

Fig. 4. Structure of the tested samples obtained by the method of computed tomography. 1-material according to [12], 2-material according to [8]. The thickness of the rod in the field of the material structure is ~ 1.2 mm

В рамках общего исследования с применением той же базовой технологии разработаны углерод-углеродные композиционные материалы двумерного армирования [19]. Способ получения углерод-углеродного композиционного материала на основе углеродного волокнистого наполнителя и углеродной матрицы заключается в последовательных процессах пропитки заготовки, выполненной в виде армирующего каркаса из углеродного волокнистого материала, расплавленным пекком и карбонизацией в герметизированном контейнере в аппарате высокого давления и затем термообработки заготовки в вакууме с повторением операций пропитки и карбонизации под давлением и вакуумной термообработки до получения материала с плотностью 1,88-1,91 г/см³.

Основной целью настоящей технологии является достижение близких к многомерно армированным материалам прочностных свойств и модуля упругости. В этом случае можно ожидать однородности их деформирования при эксплуатации в высокотемпературных условиях. Свойства некоторых разработанных композиций представлены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-механические свойства УУКМ двумерного армирования на основе углеродных высокомодульных тканей различной текстильной структуры
Table 5. Physical and mechanical properties of UUKM of two-dimensional high-modulus carbon reinforcement fabrics of different textile structures.

Свойства УУКМ	Текстильная структура углеродной ткани					
	Полотно	Сатин		Саржа		
	основа	основа	уток	основа	уток	
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,88±0,1	1.88±0,1		1,90±0,1		
Предел прочности, МПа при	- растяжении	216±12	162±10	171±13	209±15	145±9
	- сжатию	108±10	152±11	205±15	245±16	208±11
	- изгибе	227±14	175±13	214±16	298±21	220±12
Модуль упругости, ГПа при	- растяжении	102±8	71±8	93±7	122±10	72±9
	- сжатию	78±6	60±7	59±3	43±5	60±7
	- изгибе	70±7	49±5	50±5	73±7	52±4

Тип углеродной ткани варьировали для обеспечения возможности получения выкладки рабочих поверхностей различных аэродинамических форм. Сопоставление свойств материалов из табл. 1 и 5 показывает их близкие свойства между собой. Поскольку базовая технология рассмотренных материалов однородна, можно ожидать, что общие конструкции из таких материалов однородно будут деформироваться при высоких температурах и обладать равной жаростойкостью. Общий вид некоторых потенциальных конструкций приведен в работе [20], где также предложены некоторые виды резьбо-клеевых соединений, учитывающие схемы армирования соединяемых деталей. Клеевые составы содержат керамические добавки (40-50 масс. %), которые в технологии изготовления сборок деталей создают структуры, переходные по химическому составу от углеродного материала к углерод-керамическому. После высокотемпературной обработки сдвиговая прочность таких соединений 13-18 МПа достаточна для организации механических соединений.

Разработанные материалы двумерного [19] и многомерного [8,15] армирования использованы при создании высокотемпературных конструкций. Сборку отдельных деталей из объемно и двумерно армированных материалов в узлы проводили по разработанной технологии [20], которая так же основана на формировании керамической матрицы в объеме шва соединения.

ВЫВОДЫ

Сочетание технологических приемов изостатической и пиролитической технологий углеродных материалов и жидкофазного силицирования реализовано при разработке объемно армированных углерод-керамических композиционных материалов. При этом в качестве интерфазного слоя использовали эпитаксиальные отложения пиролитического углерода.

Разработанные УУКМ трех- и четырехмерного армирования наряду с высокой и длительной окислительной стойкостью при температуре не менее 1400 °С показали высокую жаростойкость до 2800 °С.

Проведенные исследования имеют патентную чистоту.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Devilliers C., Kroedel M.R.** CeSiC a new technology for lightweight and cost effective space instrument structures and mirrors Proc. SPIE 5494, Optical Fabrication, Metrology and Material Advancements for Telescopes (24 September 2004). DOI: 10.1117/12.551242.
2. **Ohlhorst C. W., Glass D.E., Bruce W.E., Lindell M.C., Vaughn W.L., Smith R.W.** Development of X-43A Mach 10 Leading Edges. 56th International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation, the International Academy of Astronautics, and the International Institute of Space Law, International Astronautical Congress (IAF) DOI: 10.2514/6.IAC-05-D2.5.06.
3. **Valdevit L., Vermaak N., Hsu K., Zok F., Evans A.** Design of actively cooled panels for scramjets. 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. Canberra, Australia. DOI: 10.2514/66.2006-8069.
4. **Zhang Y., Zhang L., Cheng L., Mei H., Ke Q., Xu Y.** Fundamental issues of applications of C/SiC composites for re-entry vehicles. *J. Ceramic Proc. Res.* 2009. V. 10. N 3. P. 248-256.
5. **Zhe Bai, Liyun Cao, Jianfeng Huang, Haibo Ouyang, Jinbu Su, Cuiyan Li, Ao Fu** Cf/C–SiC–MoSi₂ composites with good ablation performance prepared via a two-step hydrothermal method. *RSC Advances.* 2017. 7. P. 11707-11718. DOI: 10.1039/c6ra27805a.
6. **Newsome D.A., Sengupta D., van Duin A.C.T.** High-Temperature oxidation of SiC-based composite: rate constant Calculation from Reax FF MD Simulations. Part II. *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. N 10. P. 5014–5027. DOI: 10.1021/jp307680t.
7. **Колесников С.А., Петров А.М., Меламед А.Л., Остронов Б.Г.** Способ получения высокоплотного графита. Патент РФ 2 496 714. 2013.
8. **Колесников С.А., Бамборин М.Ю.** Способ получения углеродного материала многонаправленного армирующего каркаса из углеродного волокна. Патент РФ 2 534 878. 2014 г. www.findpatent.ru/patent/253/2534878.html.
9. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1». <http://www.Niigrafit.ru>.
10. **Проценко А.К., Колесников С.А.** Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития. В сб. "Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет". Сб. статей. Под. ред. Е.П. Маянова. М.: "Научные технологии". 2015. С. 32–59.
11. **Yu H.J., Zhou X.G., Zhang W., Peng H.X., Zhang C.R., Huang Z.L.** Mechanical properties of 3D KD-I SiCf/SiC composites with engineered fibre–matrix interfaces. *Composit. Sci. Technol.* 2011. V. 71. P. 699–704.
12. **Колесников С.А., Ярцев Д.В., Меламед А.Л., Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Проценко А.К.** Углерод-карбидкремневый композиционный материал на основе много направленного армирующего стержневого каркаса. Патент РФ 2 626 50. 2017.
13. **Patel M., Saurabh K., Bhanu Prasad V.V., Subrahmanyam J.** High temperature C/C–SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review. *Bull. Mater. Sci.* 2012. V. 35. N 1. P. 63–73.
14. **Xiang Yang, Cao Feng, Zhi-hang Peng, Wang Yi, Guang-de Li** Evolution of microstructure and mechanical properties of PIP-C/SiC composites after hightemperature oxidation. *J. Asian Ceram. Soc.* 2017. V. 5. N 3. P. 370-376. DOI: 10.1016/j.jascer.2017.07.001.

REFERENCES

1. **Devilliers C., Kroedel M.R.** CeSiC a new technology for lightweight and cost effective space instrument structures and mirrors Proc. SPIE 5494, Optical Fabrication, Metrology and Material Advancements for Telescopes (24 September 2004). DOI: 10.1117/12.551242.
2. **Ohlhorst C. W., Glass D.E., Bruce W.E., Lindell M.C., Vaughn W.L., Smith R.W.** Development of X-43A Mach 10 Leading Edges. 56th International Astronautical Congress of the International Astronautical Federation, the International Academy of Astronautics, and the International Institute of Space Law, International Astronautical Congress (IAF) DOI: 10.2514/6.IAC-05-D2.5.06.
3. **Valdevit L., Vermaak N., Hsu K., Zok F., Evans A.** Design of actively cooled panels for scramjets. 14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. Canberra, Australia. DOI: 10.2514/66.2006-8069.
4. **Zhang Y., Zhang L., Cheng L., Mei H., Ke Q., Xu Y.** Fundamental issues of applications of C/SiC composites for re-entry vehicles. *J. Ceramic Proc. Res.* 2009. V. 10. N 3. P. 248-256.
5. **Zhe Bai, Liyun Cao, Jianfeng Huang, Haibo Ouyang, Jinbu Su, Cuiyan Li, Ao Fu** Cf/C–SiC–MoSi₂ composites with good ablation performance prepared via a two-step hydrothermal method. *RSC Advances.* 2017. 7. P. 11707-11718. DOI: 10.1039/c6ra27805a.
6. **Newsome D.A., Sengupta D., van Duin A.C.T.** High-Temperature oxidation of SiC-based composite: rate constant Calculation from Reax FF MD Simulations. Part II. *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. N 10. P. 5014–5027. DOI: 10.1021/jp307680t.
7. **Kolesnikov S.A., Petrov A.M., Melamed A.L., Ostronov B.G.** Method of obtaining high density graphite. RF patent 2 496 714.2013 (in Russian).
8. **Kolesnikov S.A., Bamborin M.Y.** A method for producing a carbon material of a multidirectional reinforcing carcass made of carbon fiber. RF patent 2 534 878. 2014 (in Russian).
9. UUKM brands of Desna-4, KM-VM-4D, KM-VM-2D and Desna T-1. <http://www.Niigrafit.ru> (in Russian).
10. **Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Development of carbon-carbon technologies and prospects for their development. In the collection. "Research Institute of structural materials based on graphite - 55 years." Ed. E.P. Mayanov. M.: Nauchnye Tekhnologii. 2015. P. 32-59 (in Russian).
11. **Yu H.J., Zhou X.G., Zhang W., Peng H.X., Zhang C.R., Huang Z.L.** Mechanical properties of 3D KD-I SiCf/SiC composites with engineered fibre–matrix interfaces. *Composit. Sci. Technol.* 2011. V. 71. P. 699–704.
12. **Kolesnikov S.A., Yartsev D.V., Melamed A.L., Bubnenkov I.A., Koshelev Y.I., Protsenko A.K.** Carbon-carbide-silicon composite based on a multi-directional reinforcing bar frame. RF patent 2 626 501.2017 (in Russian).
13. **Patel M., Saurabh K., Bhanu Prasad V.V., Subrahmanyam J.** High temperature C/C–SiC composite by liquid silicon infiltration: a literature review. *Bull. Mater. Sci.* 2012. V. 35. N 1. P. 63–73.
14. **Xiang Yang, Cao Feng, Zhi-hang Peng, Wang Yi, Guang-de Li** Evolution of microstructure and mechanical properties of PIP-C/SiC composites after hightemperature oxidation. *J. Asian Ceram. Soc.* 2017. V. 5. N 3. P. 370-376. DOI: 10.1016/j.jascer.2017.07.001.

15. **Костиков В.И., Дёмин А.В., Колесников С.А., Конокотин В.В., Понкратова Р.Н.** Способ получения изделий из углерод - карбидокремниевый композиционный материал и углерод-кремниевый композиционный материал. Патент РФ 2 084 425.1997.
16. **Емяшев А.В. Костиков В.И., Колесников С.А.** Способ получения композиционного материала на основе углеродного волокна и карбида кремния. Патент РФ 2 058964.1996.
17. **Колесников С.А., Ярцев Д.В., Бубненков И.А., Кошелев Ю.И.** Способ получения защитных покрытий на материалах и изделиях с углеродсодержащей основой для эксплуатации в высокоскоростных струях окислителя. Патент РФ 2 613 220.2017. <http://www.findpatent.ru/patent/261/2613220.html>.
18. **Терентьева В.С., Астапов А.Н., Еремина А.И.** Анализ перспективных антиокислительных покрытий на жаропрочные углеродсодержащие композиционные материалы (обзор). *Коррозия: материалы, защита*. 2014. № 1. С. 30-42.
19. **Ярцев Д.В., Колесников С.А., Бамборин М.Ю.** Способ получения углерод-углеродного композиционного материала на основе углеродного волокнистого наполнителя и углеродной матрицы. Патент РФ 2 568 495.2015 <http://www.findpatent.ru/patent/256/2568495.html>.
20. **Колесников С.А., Титова Н.В., Бамборин М.Ю., Ярцев Д.В.** Способ стопорения резьбового соединения деталей из углеродных материалов. Патент РФ 2 608711.2017. <http://www.findpatent.ru/patent/260/2608711.html>.
21. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
15. **Kostikov V.I., Demin A.V., Kolesnikov S.A., Konokotin V.V., Ponkratova R.N.** Method of obtaining products from carbon-composite materials and carbon-silicon carbide composite material. RF patent 2 084 425.1997 (in Russian).
16. **Emyashev A.V., Kostikov V.I., Kolesnikov S.A.** Method of obtaining composite materials based on carbon fibre and silicon carbide. RF patent 2 058964.1996 (in Russian).
17. **Kolesnikov S.A., Yarzev D.V., Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I.** Method of obtaining protective coatings on materials and products with carbon basis for use in high-speed jets of an oxidizer. RF patent 2 613 220.2017 (in Russian).
18. **Terentieva W.S., Astapov A.N., Eremina A.I.** Prospective analysis of antioxidant coatings to refractory carbonaceous composites (review). *Corroziya: materialy, zashchita*. 2014. N 1. P. 30-42 (in Russian).
19. **Yartsev D.V., Kolesnikov S.A., Bamborin M.Yu.** Method of obtaining carbon-carbon composite materials based on carbon fibre filler and carbon matrix. RF patent 2 568 495.2015 (in Russian).
20. **Kolesnikov S.A., Titova N.V., Bamborin M.Yu., Yartsev D.V.** Method of screw connection of parts made of carbon materials. RF patent 2 608711.2017 (in Russian).
21. **Tarabanov A.S., Kostikov V.I.** Silicicated graphite. M.: Metallurgiya. 1977. 208 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 15.06.2018

Принята к опубликованию 18.10.2018

Received 15.06.2018

Accepted 18.10.2018