

УДК 677.523

А.М. Шестаков¹, М.А. Хасков¹, О.Ю. Сорокин¹

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91

Рассмотрены основные типы неорганических волокон, производящихся за рубежом, на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов различной природы. Кратко описаны способы получения прекурсоров и волокон на их основе, а также показано влияние природы исходного полимера и способа получения волокон на их физико-механические свойства, фазовый состав и термоокислительную устойчивость. Показаны перспективы применения волокон в качестве армирующего наполнителя для высокотермостойких композитов.

Ключевые слова: карбид кремния, неорганические волокна, полимерные прекурсоры, поликарбосилан, полисилазан, термоокислительная устойчивость, фазовый состав, физико-механические свойства.

A.M. Shestakov¹, M.A. Khaskov¹, O.Yu. Sorokin¹

ORGANOSILICON POLYMER COMPOUNDS BASED INORGANIC FIBERS FOR HIGH-TEMPERATURE COMPOSITE MATERIALS (review)

This article discusses the main types of organosilicon polymer compounds based inorganic fibers, produced abroad, for high-temperature composite materials of various nature. The methods for producing organosilicon polymer compounds and fibers are briefly described. Also, the effect of the nature of the organosilicon polymer and the method of producing fibers on their physical and mechanical properties, phase composition and thermal-oxidative stability is shown. The prospects for the use of fibers as reinforcing filler for high-temperature composites are shown.

Keywords: silicon carbide, inorganic fibers, organosilicon polymer compounds, polycarbosilane, polysilazane, thermal-oxidative stability, phase composition, physical and mechanical properties.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Среди огромного многообразия композиционных материалов, разработанных к настоящему времени, следует выделить класс материалов, состоящих (в общем случае) из керамической матрицы, армированной высокопрочными (непрерывными или дискретными) неорганическими волокнами. Такие материалы, сочетая комплекс свойств – низкие плотность и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), высокая твердость, высокие химическая стойкость и теплостойкость, высокая коррозионная стойкость, трещиностойкость, стойкость к механическим и температурным ударным воздействиям – могут найти (и уже находят за рубежом!) применение в качестве конструкционных материалов для теплонагруженных деталей авиационной техники. В частности, из материалов такого типа могут быть изготовлены детали (камера сгорания, створки сопла с управляемым вектором тяги) авиационных газотурбинных (ГТД) и жидкостных ракетных двигателей (ЖРД), при этом в 3–4 раза снижается масса

конструкций и повышаются летно-технические характеристики летательных аппаратов. Основной вклад в прочность и трещиностойкость таких материалов вносят применяемые при их изготовлении армирующие волокна [1–13].

Данный обзор посвящен неорганическим волокнам, полученным с использованием в качестве прекурсоров органических полимеров, содержащих такие элементы, как Si, C, N. Как известно, углеродные волокна получают путем пиролиза органических полимеров на основе углерода – например, каменноугольной смолы, полиакрилонитрила и др. Однако в 1975 году сотрудники Университета Тохоку (г. Сендай, Япония) показали, что путем формования, отверждения и пиролиза из поликарбосилана (ПКС), содержащего Si, C и H, могут быть получены карбидокремниевые волокна состава SiC. Позже разработанный метод был усовершенствован, что позволило повысить характеристики получаемых SiC-волокон, и в настоящее время такие волокна находят все большее применение. Например, SiC-волокна используются как высокотермостойкий армирующий материал в полимерных композиционных материалах (ПКМ) и в композициях с керамической матрицей (ККМ). Войлок на основе SiC-волокон используется в порошковых дизельных фильтрах автомобилей. Полимерные композиты, армированные SiC-волокнами, используются в конструкциях летательных аппаратов, таких как элементы фюзеляжа и крыльев, а ККМ, содержащие SiC-волокна, – в теплонагруженных деталях нового реактивного двигателя GE LEAP для пассажирских самолетов [14–17].

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 13.1. «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Неорганические волокна на основе поликарбосилана

Существует несколько различных методов синтеза ПКС: термообработка тетраметилсилана при температуре $>650^{\circ}\text{C}$ в системе рециркуляции; пиролиз полидиметилсилана при атмосферном давлении и температуре $>450^{\circ}\text{C}$; направленная реакция винилсиланов или хлорметилсиланов с использованием в качестве катализатора металлического натрия или калия для образования Si–C-связи.

Сотрудники Университета Тохоку разработали способ получения SiC-волокон из ПКС. Первоначально использовался додекаметилциклогексасилан как исходный материал, полученный из диметилдихлорсилана в присутствии металлического лития в тетрагидрофуране. Этот прекурсор в дальнейшем превращали в ПКС путем пиролиза в автоклаве при температуре $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Впоследствии этот процесс был модифицирован и включал синтез полидиметилсилана (ПДМС) из диметилдихлорсилана в присутствии металлического натрия в ксилоле, что позволило исключить металлический литий и снизить стоимость конечного продукта. В настоящее время японская компания Nippon Carbon (NC), производящая коммерческие SiC-волокна, получает ПКС путем пиролиза ПДМС при низком давлении.

Поликарбосилан представляет собой кремнийорганический полимер, основная цепь молекул которого состоит из Si–C-связей. Физико-химические свойства ПКС следующие: плотность $\sim 1,116\text{ г/см}^3$, температура плавления $\sim 194^{\circ}\text{C}$, среднечисловая и среднемассовая молекулярная масса ~ 1470 и $\sim 2980\text{ г/моль}$ соответственно. В общем случае молекулярная масса ПКС находится в интервале значений – от 500 до 30000 г/моль, а молекулярно-массовое распределение изменяется в зависимости от условий синтеза ПКС: температуры проведения реакции и условий вакуумной перегонки [18–22].

Первоначально сотрудники Университета Тохоку получали волокна путем прямого формования из ПКС, позже было предложено растворять ПКС в бензоле и проводить вытяжку волокна с поверхности вязкого концентрированного раствора. Полученные волокна имели диаметр 10–30 мкм. В итоге волокна из ПКС стали получать

методом формования из расплава с использованием прядильной машины. Далее сформованные волокна подвергали окислению на воздухе при температуре 150–200°C для получения волокон, имеющих шитую молекулярную структуру. Керамические волокна получали в атмосфере азота из волокон шитого ПКС путем медленного нагревания до температуры 1300°C. Проведенный рентгенофазовый анализ (РФА) волокон, термообработанных в интервале температур 1200–1500°C, показал, что они состоят из частиц β -SiC. Размер кристаллитов для волокон, термообработанных при температурах 1200, 1300 и 1500°C, рассчитанный на основе данных РФА, составлял 3,3; 3,3 и 6,9 нм соответственно. Предел прочности при растяжении волокон, обработанных при температурах 1200 и 1300°C был достаточно высоким (2–3 ГПа), однако тот же показатель для волокон, обработанных при температуре 1500°C, был значительно ниже (<1 ГПа). Сообщалось также, что предел прочности при растяжении SiC-волокон существенно зависит от их диаметра, а различия волокон по диаметру и, соответственно, по пределу прочности при растяжении были достаточно велики.

Основной недостаток волокон заключался в наличии кислорода в их молекулярной структуре, который был включен в ее состав на стадии окисления ПКС и оставался после проведения процесса пиролиза. Следовательно, хотя керамические волокна состояли в основном из SiC, они также содержали свободный углерод и кремний, связанный с атомом кислорода.

Такие Si–C–O-волокна коммерчески производятся компанией NC под торговой маркой Nicalon. Волокно, сформованное из расплава ПКС, состоит из 500 непрерывных филаментов. Многофиламентное сформованное волокно отверждается на воздухе при температуре 200°C и затем обрабатывается в атмосфере азота при температуре >1000°C. Сформованное из ПКС волокно имеет очень низкий предел прочности при растяжении (5 МПа) и легко ломается при прикосновении. Для преодоления этих ограничений компания NC разработала новый способ формования, отверждения и пиролиза волокон из ПКС без участия оператора и создала промышленную технологию для массового производства волокон марки Nicalon длиной >1000 м.

Молекулярная структура волокна марки Nicalon содержит тройные соединения кремния, углерода и кислорода (Si–C–O) и может быть представлена формулой $\text{Si}_3\text{C}_4\text{O}$. Существующий избыток углерода относительно кремния определяется структурой исходного ПКС, а наличие кислорода – проведением процесса отверждения ПКС на воздухе. Диаграмма РФА волокна Nicalon имеет пики, соответствующие β -SiC, причем размер кристаллитов β -SiC составляет ~1 нм. Следовательно, волокно Nicalon состоит из ультратонких частиц β -SiC, равномерно распределенных с аморфным SiO_2 и свободным углеродом. Одна из моделей структуры волокна предполагает, что оно состоит из микрокристаллического чистого β -SiC, включенного в непрерывный тетраэдр SiC_xO_y ($x+y=4$) [14, 23–27].

В табл. 1 представлены свойства коммерческих волокон марки Nicalon, имеющих диаметр 14 мкм и содержащих 500 филаментов в нити. Волокна производятся четырех типов:

– NL-200 – рекомендован для использования в качестве армирующего наполнителя в ПКМ, композитах с металлической матрицей и КМК;

– NL-400 – имеет высокое удельное электрическое сопротивление, а NL-500 – низкое удельное электрическое сопротивление (ПКМ, содержащие в качестве армирующего наполнителя волокна типа NL-400, могут быть использованы как конструкционный материал для куполов радаров, так как обладают высокой радиопрозрачностью; ПКМ на основе волокон NL-500 обладают высокими радиопоглощающими свойствами);

– NL-607 – специальный тип SiC-волокон, представляющий собой волокна типа NL-200, поверхность которых покрыта слоем углерода.

В условиях воздействия высоких температур и кислорода воздуха основным параметром, определяющим возможность применения волокон в конструкциях из КМК, является их предел прочности при растяжении.

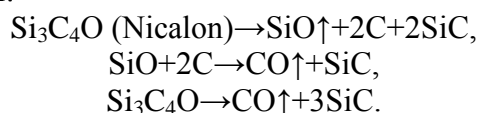
Таблица 1

Физико-механические свойства волокон марки Nicalon

Свойства	Значения свойств для волокна типа			
	NL-200	NL-400	NL-500	NL-607
Диаметр, мкм	14	14	14	14
Предел прочности при растяжении, МПа	3000	2800	3000	3000
Модуль упругости, ГПа	220	180	220	220
Относительное удлинение, %	1,4	1,6	1,4	1,4
Плотность, кг/м ³	2550	2300	2500	2550
Удельное сопротивление, Ом·см	10 ³ –10 ⁴	10 ⁶ –10 ⁷	0,5–5,0	0,8
Диэлектрическая проницаемость при 10 ГГц	9	6,5	20–30	–
Применение	Композиты с керамической, металлической и полимерной матрицей	Композиты с полимерной матрицей	Композиты с керамической матрицей	

Волокна марки Nicalon сохраняют предел прочности при растяжении 2 ГПа после экспозиции в течение 1000 ч при температуре 1000°C, однако прочность волокна заметно снижается уже после короткой выдержки его на воздухе при температуре 1400°C. В связи с этим исследована деструкция волокон в процессе термообработки в различных условиях. Снижение предела прочности волокон, наблюдающееся в процессе их экспозиции при температурах >1200°C, связано с удалением СО из их молекулярной структуры наряду с ростом зерен β-SiC [14, 28–30].

Как отмечено ранее, структура волокон марки Nicalon деградирует при температурах >1200°C. Процесс деструкции волокон в атмосфере аргона может быть описан следующими уравнениями:



Процесс деструкции начинается с удаления газообразного SiO, который в дальнейшем реагирует с углеродом, образуя газообразный СО и SiC. В связи с этим компанией NC совместно с Японским исследовательским институтом атомной энергии (JAERI) разработан процесс отверждения ПКС в инертной среде с использованием электронно-лучевого облучения. Процесс отверждения волокон ПКС осуществляют в токе гелия под воздействием электронного луча (10–15 МГр), инициирующего протекание химических реакций между реакционноспособными группами молекул ПКС (SiH-, CH₂- и CH₃-группы), приводящих к образованию сшитой молекулярной структуры.

На рис. 1 представлены фотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, волокон марки Nicalon, содержащих 11,2 и 0,4% (по массе) кислорода. После экспозиции волокон в атмосфере аргона при температурах 1800 и 2000°C на их поверхности виден рост кристаллов SiC. Волокна SiC, полученные с использованием электронно-лучевого облучения и содержащие 0,4% (по массе) кислорода, имеют гладкую однородную поверхность. Такие SiC-волокна коммерчески производятся под торговой маркой Hi-Nicalon, имеют повышенные модуль упругости, сопротивление

ползучести и термостойкость по сравнению с волокнами марки Nicalon. Структура волокон Hi-Nicalon гораздо менее подвержена деградации в температурном диапазоне 1200–1400°C, а именно – отсутствуют заметный рост зерен SiC и структурные изменения фазы свободного углерода, а увеличение скорости деформации наблюдается лишь при температурах >1300°C. Волокна, термообработанные при 1400–1600°C, имеют высокое сопротивление ползучести благодаря их улучшенной молекулярной структуре [14, 31–37].

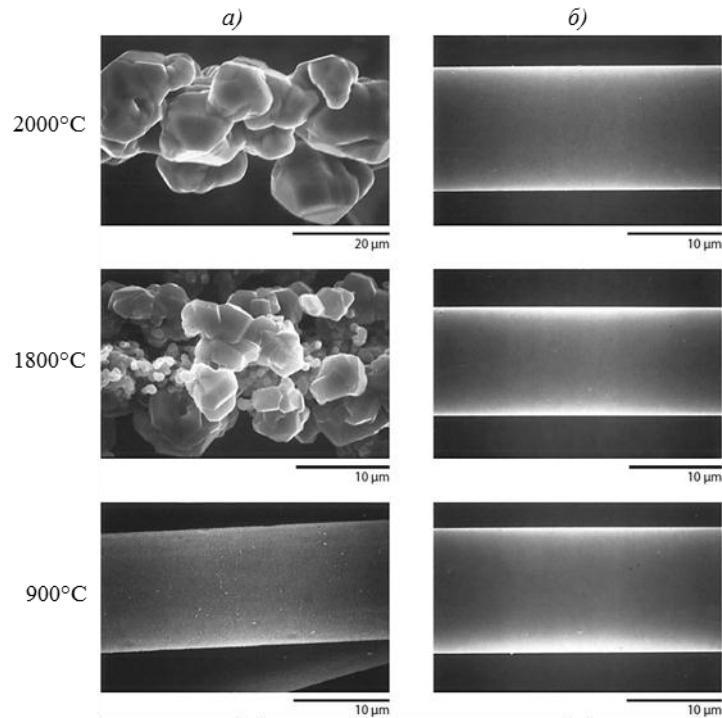


Рис. 1. Волокна SiC (СЭМ), содержащие 11,2 (а) и 0,4% (по массе) (б) кислорода после их термообработки при различных температурах в среде аргона [14]

Волокна марки Hi-Nicalon состоят главным образом из микрокристаллического SiC и аморфного углерода, имеют атомное соотношение C/Si, равное 1,39, и хотя обладают достаточно высокой прочностью, наличие избытка углерода оказывает определенное негативное влияние на их термоокислительную устойчивость. По этой причине SiC-волокна стехиометрического состава с высокой степенью кристалличности являются более предпочтительными для использования в качестве армирующих наполнителей для ККМ.

Волокна с различным соотношением C/Si получены путем пиролиза в атмосфере водорода волокон из ПКС, отвержденных электронно-лучевым облучением. Отвержденные волокна из ПКС пиролизуются в токе водорода при температурах от 25°C до T_H и далее в токе аргона – при температурах от T_H до 1300°C со скоростью нагрева 10°C/мин (T_H – конечная температура пиролиза волокон в токе водорода). Атомное соотношение C/Si в структуре волокна изменяется в зависимости от значения T_H в диапазоне от 0,84 до 1,56. Так, повышение T_H приводит к снижению соотношения C/Si, однако при $T_H > 950^\circ\text{C}$ соотношение C/Si остается постоянным и равным 0,83. Соотношение C/Si резко меняется при температуре ~800°C. Таким образом, волокна SiC стехиометрического состава могут быть получены при T_H немного >800°C.

Определены также плотность, прочность и модуль упругости SiC-волокон с различным соотношением C/Si и установлено, что плотность волокон, пиролизированных

при 1300°C, является функцией соотношения C/Si. Уменьшение содержания свободного углерода приводит к увеличению плотности волокна, а волокно стехиометрического состава имеет наибольшую плотность, равную 3,02 г/см³. Модуль упругости также является функцией соотношения C/Si – он увеличивается с уменьшением содержания свободного углерода. Волокно состава, близкого к стехиометрическому, имеет наибольший модуль, равный 400 ГПа. Волокна всего исследованного диапазона соотношений C/Si имеют предел прочности при растяжении >2,5 ГПа. На основе исследования термомеханических характеристик волокон различного состава и структуры, волокна с атомным соотношением C/Si, равным 1,05, выбраны в качестве нового типа волокон Hi-Nicalon – Type S.

Предел прочности при растяжении волокон Type S составляет 2,6 ГПа, что позволяет использовать их в качестве армирующего наполнителя для ККМ. Кроме того, волокна данного типа обладают наибольшим модулем упругости (420 ГПа) и наибольшей плотностью (3,1 г/см³) среди всех исследованных SiC-волокон. Удельное сопротивление волокон Type S намного меньше, чем у SiC-волокон других типов, и определяется наличием слоя углерода на их поверхности. Методом электронной Оже-спектроскопии подтвержден стехиометрический состав волокон, а также наличие на их поверхности слоя углерода толщиной ~150 нм. На диаграммах РФА наблюдаются пики, характерные для кристаллов β-SiC. Размер кристаллитов в структуре волокон Type S больше, чем у волокон марок Nicalon или Hi-Nicalon и составляет 10,9 нм. На рис. 2 представлены фотографии микроструктуры волокон различного типа, полученные методом рассеивающей электронной микроскопии. Видно, что размер зерен в структуре волокон Nicalon (а), Hi-Nicalon (б) и Type S (в) составляет 5; 10 и 100 нм соответственно.

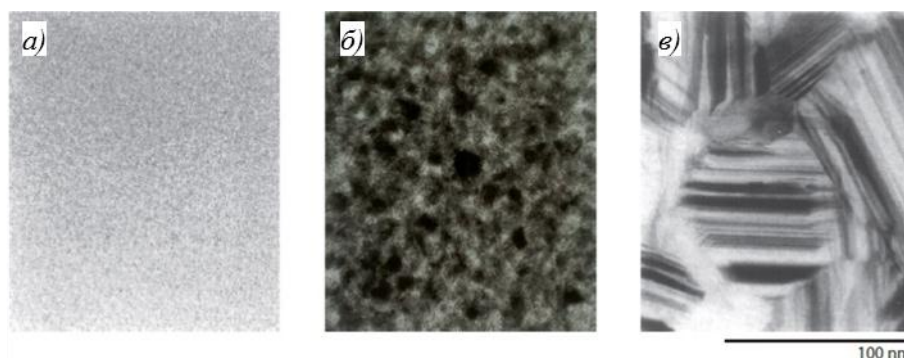


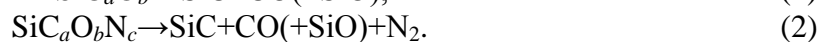
Рис. 2. Микроструктура волокон Si–C–O (а), SiC (б) и SiC стехиометрического состава (в) на основе поликарбосилана, полученные методом рассеивающей электронной микроскопии [14]

Волокна Hi-Nicalon и Type S показывают превосходную прочность по сравнению с волокнами Nicalon даже после 10-ти часовой экспозиции в среде аргона при температуре 1600°C. Прочность волокон Type S составляет при этом 1,8 ГПа. После экспозиции в течение 1 ч в среде аргона при 2000°C волокна Hi-Nicalon сохраняют свой внешний вид и гибкость, а средняя прочность составляет 1,3 ГПа. Волокна Type S после экспозиции в течение 1 ч в среде аргона при 1800°C сохраняют свою химическую и фазовую структуру и прочность 1,9 ГПа. Все три типа SiC-волокон выдерживали на воздухе при температуре 1000–1400°C в течение 100 ч. Прочность волокон при этом снижалась наряду с увеличением толщины оксидного слоя. Тем не менее волокна Type S обладают наилучшей термоокислительной устойчивостью при их экспозиции на воздухе в течение 10 ч при 1400°C, сохраняют высокую прочность и высокий модуль упругости [38–42].

Сотрудники Университета Флориды [43, 44] разработали SiC-волокна с низким содержанием кислорода, полученные методом формования из раствора, на основе ПКС высокой молекулярной массы. Поликарбосилан синтезирован путем пиролиза ПДМС под высоким давлением. Большая молекулярная масса ПКС является ключевым фактором для успешного получения волокон путем формования из раствора. Волокна формовали из ПКС со средней молекулярной массой $\sim(5000-10000)$ г/моль, которая позволяла приготовить достаточно концентрированный раствор ($\sim 70\%$ (по массе)), не допуская плавления ПКС в процессе пиролиза сформованных из него волокон. Разработаны специальные модифицирующие добавки, необходимые для улучшения формования волокон и снижения хрупкости сформованных волокон. Эти добавки включали винилполисилазан и полиизобутилен с молекулярной массой ~ 50000 г/моль каждого. Волокна формовали при комнатной температуре путем экструдирования раствора полимера через стальные фильеры (диаметр отверстий ~ 70 или ~ 120 мкм) под давлением азота с последующей намоткой полученного полимерного волокна на вращающийся барабан. В дальнейшем волокна подвергали термообработке в среде азота, аргона или небольших количеств водорода (1–2%) до температуры 1000°C , при этом скорость подъема температуры составляла $\sim(1-150)^\circ\text{C}/\text{мин}$. Волокна UF, полученные после пиролиза (без проведения процесса отверждения), имели диаметр в диапазоне 8–50 мкм. Особенностью предложенной технологии является отсутствие этапа предварительного отверждения сформованных полимерных волокон, что обусловлено использованием ПКС высокой молекулярной массы – не плавящегося в процессе термообработки. Волокна UF содержат в своей молекулярной структуре кислород в количестве 1,1–2,6% (по массе) и некоторое количество свободного углерода. Средние предел прочности при растяжении и модуль упругости волокон марки UF-127 составляли 3,1 и 220 ГПа соответственно.

Введение специальных модификаторов в процессе производства UF-волокон позволило получить SiC-волокна стехиометрического состава (UF-НМ-волокна), которые имели диаметр 10–15 мкм, круглое поперечное сечение, гладкую внешнюю поверхность и минимальную остаточную пористость. Волокна UF-НМ имеют средний предел прочности при растяжении 2,1–3,4 ГПа и низкое содержание кислорода в молекулярной структуре. Типичные значения плотности волокон лежат в диапазоне 3,1–3,2 г/см³, что соответствует их стехиометрическому составу. Рентгенофазовый анализ показал, что волокна состоят в основном из кристаллов β -SiC и небольших количеств α -SiC с размером зерен от 0,05 до 0,2 мкм. Волокна UF-НМ сохраняют 93% исходной прочности после термообработки при температуре 1800°C , однако при температурах $>1800^\circ\text{C}$ их предел прочности при растяжении значительно уменьшается. Тем не менее средняя прочность волокон после термообработки при 1950°C остается достаточно высокой: 2,2 ГПа [43, 44].

Сотрудники из компании Dow Corning исследовали стехиометрические поликристаллические SiC-волокна. Керамические волокна, полученные из полимерных прекурсоров и содержащие большое количество свободного углерода, превращали в поликристаллические SiC-волокна путем нагревания до $\sim 1600^\circ\text{C}$ и выше в инертной атмосфере. Кислород, содержащийся в структуре исходных волокон, удалялся в процессе термообработки главным образом в виде CO (некоторое количество в виде SiO), а азот – в виде N₂, что можно описать уравнениями



Удаление газов из структуры волокон в процессе термодеструкции приводит к образованию крупных пористых частиц SiC, что, в свою очередь, ведет к снижению предела прочности волокон при растяжении. Волокна, полученные из ПКС, отвержденные в присутствии NO₂ и содержащие несколько массовых процентов бора, распределенного по их объему, теряли CO при температуре >1400°C и кристаллизовались в стехиометрические поликристаллические SiC-волокна. Такие волокна сохраняли прочность после превращения аморфной Si–C–O-структуры в поликристаллический SiC. Поликристаллические SiC-волокна получали следующим способом: сформованные из расплава ПКС волокна отверждали путем окисления в присутствии NO₂ с добавлением газообразного BCl₃ и пиролизовали при температуре >1600°C в атмосфере аргона. Контролируя количество вводимого кислорода в процессе отверждения ПКС, можно получить SiC-волокна стехиометрического состава, предел прочности при растяжении которых при температуре 25°C составляет 2,6 ГПа. Такие волокна хорошо сохраняют прочностные свойства и после теплового старения. Модуль упругости волокон составляет 400 ГПа. Методом электронной Оже-спектроскопии установлено, что волокна имеют стехиометрический состав и тонкий (~50 нм) поверхностный слой, обогащенный углеродом, наличие которого, вероятно, определяется испарением кремния с поверхности волокон. Содержание кислорода и азота составляет <0,1% (по массе), средний размер кристаллитов β-SiC, по данным РФА, составляет 30–40 нм.

Стехиометрические SiC-волокна (Sylramic) получали с использованием в качестве прекурсора готовых керамических волокон состава Si–Ti–C–O, полученных, в свою очередь, из полимерного керамообразующего прекурсора. Подвергая Si–Ti–C–O-волокна термообработке при температуре >1600°C в присутствии BCl₃, получали прочные высокомодульные кристаллические SiC-волокна:



В отсутствие бора реакция карботермического восстановления приводит к формированию больших кристаллитов SiC и потере прочности волокна. Рассчитанный на основе элементного анализа термодинамический состав волокон Sylramic следующий, в % (по массе): 95 SiC, 3 TiB₂, 1,3 B₄C и 0,7 BN. Соотношение атомов C/Si составляет 1,0.

Исследования, проведенные NASA, показали, что бор может быть удален как с поверхности волокон, так и из их объема в результате дополнительной термообработки в атмосфере азота. Такая технология позволила получить волокна марки Sylramic-iBN с тонким слоем аморфного нитрида бора (iBN) на поверхности волокон. Такие волокна имеют бóльшую жесткость, термоокислительную стойкость и сопротивление ползучести. Волокна марки Sylramic изначально производились компанией Dow Corning, однако с 2003 года, после передачи технологии производства волокон из Dow Corning, компания COI Ceramics производит и поставляет как волокна Sylramic, так и волокна Sylramic-iBN [14, 45–50].

Неорганические волокна на основе поли(металло)карбосилана

Поли(металло)карбосиланы, которые являются прекурсорами волокон марки Tuganpo, получают из ПКС. Как установлено, ПКС с достаточно высоким выходом может быть получен по реакции ПДМС с небольшим количеством полибордифенилсилоксана при температуре <350°C.

Поли(титан)карбосилан (ПТКС) получен путем смешения ПДМС и полиборсилоксана с тетраизопророксидом титана с последующей выдержкой смеси при температуре 340°C в атмосфере азота в течение 12 ч. Проведенная отгонка летучих продуктов

реакции при 320°C в течение 2 ч в токе азота привела к получению ПТКС со средней молекулярной массой 1600 г/моль. Из расплава ПТКС при ~270°C сформовали непрерывные полимерные волокна, отверждение которых проводили в дальнейшем при ~160–220°C в течение 3 ч при скорости нагревания 10°C/ч. Отвержденные волокна термообработывали в температурном диапазоне 800–1500°C в токе азота с целью получения непрерывных волокон состава Si–Ti–C–O. Процесс получения таких волокон представлен на рис. 3. Непрерывные Si–Ti–C–O-волокна представлены на рынке под маркой Tyranno, имеют несколько категорий и производятся компанией Ube Industries (Япония).

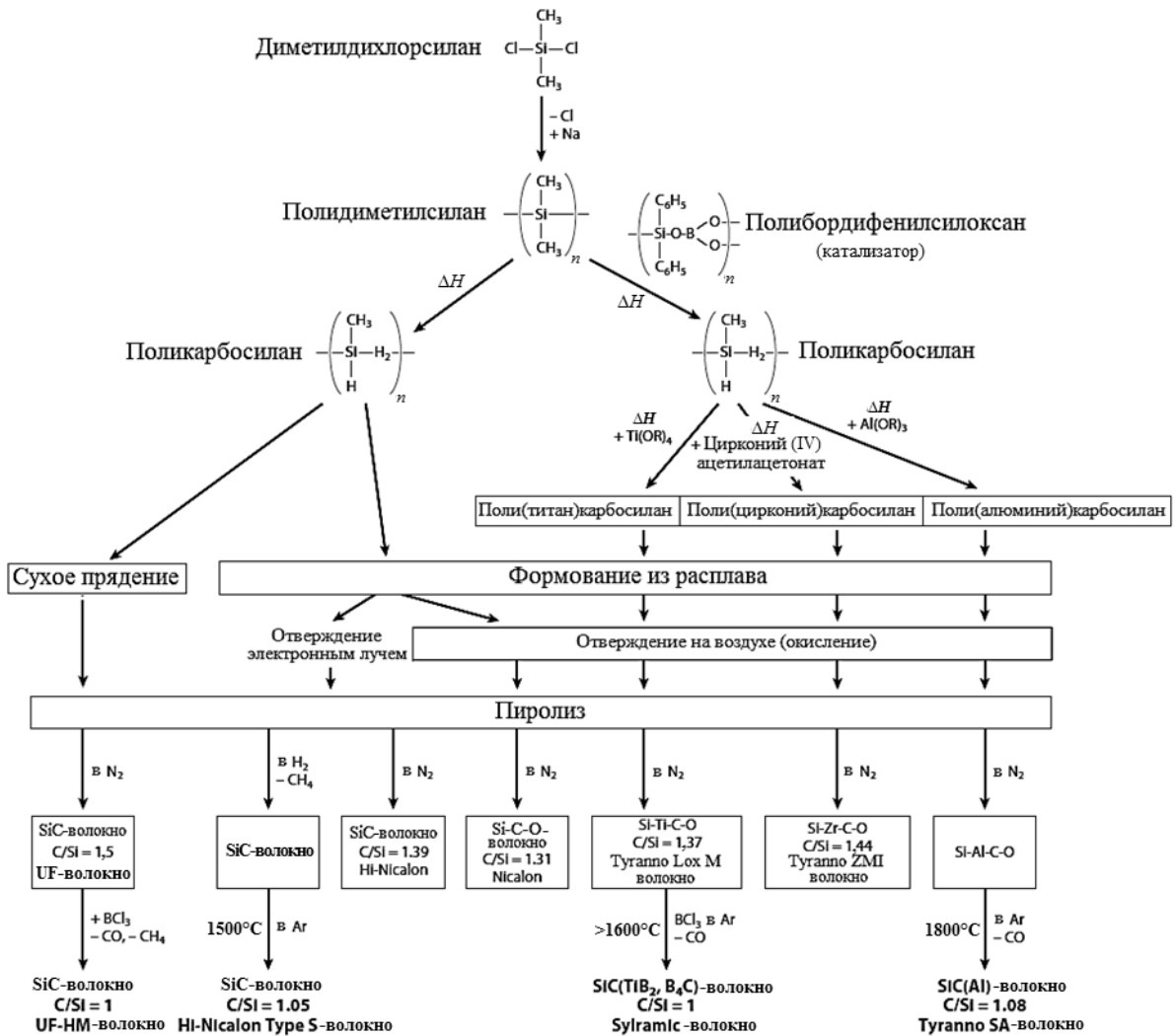


Рис. 3. Получение SiC-волокон различных марок на основе поликарбосилана [14]

В табл. 2 представлены физико-механические свойства Si–Ti–C–O-волокон, которые, кроме того, могут иметь удельное сопротивление в диапазоне 1–10⁶ Ом·см. Такие волокна можно получать, изменяя состав полимерного прекурсора, условия отверждения и обжига, что оказывает влияние на содержание кислорода в волокне, размер кристаллитов, плотность и градиент состава по объему волокна (содержание углерода на поверхности). Волокна с низким удельным сопротивлением (категории F и G) имеют повышенную концентрацию углерода на поверхности. Категории Lox M и Lox E

модифицированы в направлении снижения содержания кислорода и увеличения термостойкости. Волокна состава Si–Ti–C–O имеют термостойкость – до 1300°C.

Повышение температуры приводит к деградации волокна за счет выделения CO и SiO и роста кристаллитов, которая может быть снижена путем уменьшения содержания кислорода в молекулярной структуре волокна. Волокна Si–Ti–C–O с низким содержанием кислорода (категория Lox E) получены с применением электронно-лучевого облучения в процессе отверждения исходных полимерных волокон и обладают относительно высокой термостойкостью по сравнению с волокнами, полученными из прекурсоров, отвержденных на воздухе [14, 51, 52].

Таблица 2

Физико-механические свойства Si–Ti–C–O-волокон

Свойства	Значения свойств для волокна типа						
	A	D(S)	E	F	G	Lox M	Lox E
Диаметр, мкм	8,7	15,0; 11,0; 8,5					
Содержание кислорода, % (по массе)	15–18					12	5
Предел прочности при растяжении, ГПа	3,0	3,3	3,3	3,3	3,3	3,5	3,5
Модуль упругости, ГПа	170	180	180	180	180	200	220
Удлинение при разрыве, %	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,5
Плотность, кг/м ³	2290	2350	2350	2400	2400	2500	2550
Удельное сопротивление, Ом·см	10 ⁶	10 ³	10 ²	10	1	30	1,7

Поли(цирконий)карбосилан (ПЦКС), являющийся прекурсором волокон состава Si–Zr–C–O, может быть получен по реакции ПКС с ацетилацетонатом циркония (IV) при 300°C в токе азота. Методом формования из расплава получены непрерывные волокна из ПЦКС, которые отверждали в дальнейшем на воздухе при нагревании со скоростью 10–20°C/ч до температуры ~200°C. Пиролиз отвержденных волокон при температуре >1000°C привел к получению неорганических волокон состава Si–Zr–C–O. На основе гипотезы об образовании наиболее вероятных химических связей, кислород в составе Si–Zr–C–O-волокон должен быть связан с атомом Zr и/или Si. Цирконий способен формировать устойчивые молекулярные структуры, в которых один атом Zr связан с восемью атомами кислорода, а также образует термодинамически устойчивые твердые растворы с оксидами кремния – например, циркон (ZrSiO₄). В этом соединении атом циркония с координационным числом 8 связан с кислородом и расположен среди четырех SiO₂-структур. Таким образом, Si–Zr–C–O-волокна содержат прочно связанный кислород и имеют термически устойчивую молекулярную структуру. На диаграммах РФА волокон составов Si–Ti–C–O и Si–Zr–C–O присутствуют только широкие пики.

Физико-механические свойства волокон различных составов представлены в табл. 3. Измерения потери массы волокон при нагревании в течение 1 ч в температурном диапазоне 1300–1900°C показали, что для волокон состава Si–Ti–C–O значительные потери массы наблюдаются при температуре >1300°C и достигают максимума при 1500°C. Волокна состава Si–Zr–C–O сохраняют свою массу при температурах <1500°C, однако значительные потери массы наблюдаются при 1600°C. Как отмечено ранее, Zr в структуре волокон формирует устойчивые соединения путем образования прочных химических связей с атомом кислорода или SiO₂, что затрудняет процесс образования SiC по реакции (4) в Si–Zr–C–O-волокнах:



Сравнение волокон составов Si–Zr–C–O и Si–Ti–C–O после их термообработки в течение 1 ч при 1600°C в аргоне показало, что Si–Zr–C–O-волокна сохраняют свою

исходную однородную структуру поверхности в отличие от волокон состава Si–Ti–C–O, на поверхности которых наблюдается формирование крупных частиц β -SiC. Полученные результаты свидетельствуют о превосходящей термостойкости волокон состава Si–Zr–C–O над Si–Ti–C–O-волокнами.

Карбидокремниевые волокна и матрицы, покрытые солями щелочных металлов, легко подвергаются окислению при высоких температурах на воздухе, что может создавать трудности при их эксплуатации в условиях морского климата либо в среде продуктов сгорания топлива, содержащих щелочные элементы. В таких условиях Si–Zr–C–O-волокна более устойчивы по сравнению с Si–Ti–C–O-волокнами. Волокна этих двух составов нагревали до 1000°C на воздухе в течение 2 ч после предварительного их погружения в водный раствор NaCl (2% (по массе)). В результате заметных изменений поверхности волокон состава Si–Zr–C–O не наблюдалось, в то время как поверхность Si–Ti–C–O-волокон существенно окислилась с образованием множества трещин. Таким образом, наличие небольших количеств циркония в структуре волокон необходимо для придания им хорошей окислительной стойкости в присутствии щелочных элементов [14, 53–55].

Волокна состава Si–Al–C–O получали из поли(алюминий)карбосилана (ПАКС), синтезированного по реакции ПКС с ацетилацетонатом алюминия (III). Данная реакция протекает при 300°C в атмосфере азота и включает реакцию конденсации Si–H-связей в ПКС и ацетилацетоната алюминия (III), сопровождающуюся выделением ацетилацетона. Молекулярная масса продукта возрастает после протекания реакции сшивки с образованием связей Si–Al–Si. Из ПАКС методом формования из расплава при 220°C получали волокна, которые затем отверждали на воздухе при 160°C. Отвержденные волокна отжигали в инертной среде при температуре 1300°C с целью получения аморфных Si–Al–C–O-волокон. Полученные волокна имели нестехиометрический состав, содержали избыток углерода и 12% (по массе) кислорода. Впоследствии такие волокна путем нагревания в интервале температур 1500–1700°C подвергали карботермическому восстановлению с удалением CO.

Таблица 3

Физико-механические свойства и состав неорганических волокон различных марок

Свойства	Значения свойств для волокон марок			
	Si–Zr–C–O (Tyranno ZMI)	SiC (Tyranno SA)	SiC (Sylramic)	SiC/BN (Sylramic- iBN)
Производитель	Ube Industries		COI Ceramics	
Диаметр волокна, мкм	11	10/7,5	10	10
Предел прочности при растяжении, ГПа	3,4	2,4	3,0	3,0
Модуль упругости, ГПа	195	380	386	400
Размер зерна, нм	2	200	100	100
Плотность, г/см ³	2,48	3,1	3,1	3,1
Химический состав, % (по массе):				
Si	56	67	67	SiC: 96
C	34	31	29	TiB ₂ : 3,0
O	7,6	<1	0,3	B ₄ C: 1,0
N	–	–	0,4	O: 0,3
Ti, Zr, Al, B	Zr: 1	Al<2	B: 2, 3; Ti: 2, 1	–
C/Si	1,44	1,08	1,0	1,0

Продолжение таблицы

Свойства	Значения свойств для волокон марок				
	SiC (UF-HM)	Si-N-C-O	Si-N	Si-N-C-O (SiNC-1400X)	Si-B-N-C (SiBN ₃ C)
Производитель	University of Florida	Dow Corning	Tonen	MATECH	Fraunhofer Institute
Диаметр волокна, мкм	10–15	8,4/14,4 (продолговатое)	10	12–14	8–14
Предел прочности при растяжении, ГПа	2,1–3,5	2,8	2,5	2,8	2,0–4,0
Модуль упругости, ГПа	–	180	250	200	180–350
Размер зерна, нм	50–300	–	Аморфное		
Плотность, г/см ³	3,1–3,2	2,4	2,5	2,48	1,8
Химический состав, % (по массе):					
Si	67–70	59	59,3	–	29
C	30–33	10	0	–	13
O	0,2	3	1,2	–	0,8–3,4
N	–	28	39,5	–	44
B	0–3,0	–	–	–	11
C/Si	1,04	–	–	–	3 (N/Si)

Таким образом, аморфные Si–Al–C–O-волокна превращали в волокна состава SiC, которые в дальнейшем спекали при температуре >1800°C, алюминий при этом выступал в качестве агента спекания. Однако для получения достаточно сильно спеченных SiC-волокон содержание алюминия в них должно быть не более 1% (по массе). Спеченные SiC-волокна (SA) имеют состав, близкий к стехиометрическому (β -SiC), который подтвержден РФА.

Волокна SA имеют предел прочности при растяжении >2,5 ГПа и модуль упругости >300 ГПа, сохраняют прочностные свойства до температуры 1900°C и 80% исходной прочности после термообработки при 2000°C в течение 1 ч в атмосфере аргона. Относительная прочность волокон SA после их экспозиции на воздухе при температурах 1000 и 1300°C в течение 100 ч составляла 100 и 55% соответственно. Волокна SA, кроме того, имеют низкую величину ползучести при 1300°C и высокую стойкость к щелочам [14, 56–58].

Неорганические волокна на основе полисилазана (Si–N–C–O-волокна)

Гидридполисилазан (ГПЗ), полученный по реакции трихлорсилана (HSiCl_3) с гексаметилдисилазаном $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}]$, представляет собой прозрачный бесцветный твердый продукт, чувствительный к влаге и кислороду. Неорганические волокна получали путем пропускания расплава полимера (ГПЗ) через фильеру (диаметр 500 мкм) в инертной среде. Полученные волокна диаметром 15–20 мкм отверждали при температуре 70°C в течение 15 мин в парах трихлорсилана. Обработанные таким образом волокна нерастворимы в толуоле, что подтверждает образование сшитой молекулярной структуры в исходном полимере под воздействием паров трихлорсилана. Отвержденные волокна пиролизировали при температуре 1200°C в среде азота высокой чистоты. Полученные неорганические волокна имели аморфную структуру и типичный элементный состав, в % (по массе): 57 Si, 28 N, 10 C и 4 O. Кроме того, волокна имели продолговатое поперечное сечение со средними большим и малым диаметрами 14,4 и 8,4 мкм соответственно. Типичные физико-механические свойства волокон следующие: плотность

2700 кг/м³, предел прочности при растяжении 2,0 ГПа, модуль упругости 150 ГПа. Компания Dow Corning разрабатывала и поставляла Si–N–C–O-волокна, полученные на основе полисилазана, однако в 1998 году прекратила их производство [14, 59–64].

Волокна Si–N (Tonen) получали с использованием пергидрополисилазана в качестве полимерного керамообразующего прекурсора. Полимерные непрерывные волокна формовали в среде сухого воздуха из раствора исходного полимера в органическом растворителе, обжигали в среде NH₃ при температуре 1000°C и пиролизовали в атмосфере азота при температуре 1400°C. Полученные таким образом неорганические волокна имели стехиометрический состав Si₃N₄ и аморфную структуру (типичные свойства волокон представлены в табл. 3). Компания Tonen производила SiN-волокна, а также ККМ на основе полисилазана, но остановила производство в 2000 году [14, 65, 66].

Волокна марки SiNC-1400X разработаны компанией MATECH при финансовой поддержке US Navy. Волокна сформованы из расплава в непрерывные жгуты по 500 филаментов и имеют аморфную структуру состава SiN и SiC, с содержанием кислорода <2% (по массе), стабильную до температуры 1350°C (табл. 3). Данные волокна коммерчески доступны в ограниченном объеме с 2011 года [67].

Прекурсор Si–B–N–C-волокон получают по реакции Cl₃–Si–NH–B–Cl₂ с алифатическими аминами общей формулы R–NH₂. Так, реакция Cl₃–Si–NH–B–Cl₂ с H₃C–NH₂ приводит к получению термореактивного олигомера, который растворим в н-гексане, о-ксилоле или дихлорметане. Полимеризация олигомера приводит к получению полиборсилазана (PBS-Me), предполагаемая химическая структура которого показана на рис. 4. Степень сшивки полимера можно варьировать, изменяя температуру и продолжительность реакции полимеризации. В зависимости от степени сшивки керамообразующего прекурсора волокна могут быть сформованы из расплава полимера при температуре 150–200°C. Воздействие температуры на полимерный прекурсор в процессе формования волокон инициирует протекание в нем реакций межмолекулярной сшивки, что обеспечивает отверждение полимерных волокон. Пиролиз при температуре 1500°C, в зависимости от среды протекания процесса (N₂ или NH₃) и условий нагревания, приводит к получению черных, гладких волокон состава SiBN₃C либо бесцветных, прозрачных волокон состава Si₃B₃N₇.

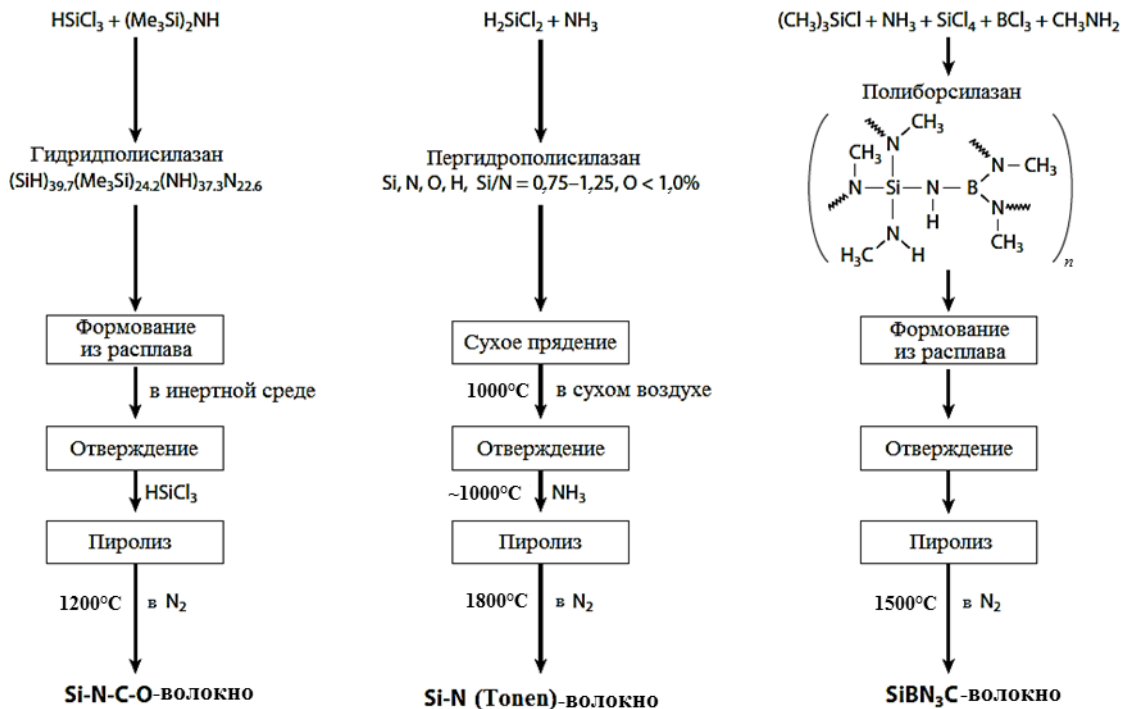


Рис. 4. Получение неорганических волокон на основе полисилазанов

Механические свойства Si–B–N–C-волокон представлены в табл. 3. Предел прочности при растяжении волокон варьируется в интервале 2–4 ГПа, в то время как модуль упругости – в интервале 180–360 ГПа. Широкий разброс механических свойств, наблюдаемый для Si–B–N–C-волокон, объясняется, вероятно, различными условиями их получения, которые требуют некоторого улучшения, – в частности, содержание остаточного кислорода в молекулярной структуре волокон должно быть минимальным. Значение модуля упругости зависит от химического состава волокон, который, в свою очередь, определяется содержанием кислорода в них.

В настоящее время неорганические волокна, полученные на основе полимерных прекурсоров, имеют аморфную структуру состава SiNC или SiC(O), которая, как правило, начинает кристаллизоваться в интервале температур 1000–1400°C в зависимости от содержания в ней кислорода. В отличие от этих составов, аморфная структура состава SiBN₃C сохраняется до температуры 1800°C в атмосфере азота. В атмосфере аргона процесс кристаллизации начинается при немного более низкой температуре (1700°C). В связи с этим в неорганических волокнах состава SiBN₃C отсутствуют явно выраженные границы и рост зерен кристаллитов до температуры 1800°C. Стабильность аморфной микроструктуры волокон состава Si–B–N–C объясняет их превосходное сопротивление ползучести при высоких температурах.

Волокна состава Si–B–N–C разрабатывали в Германии и изготавливали их на опытной установке, однако коммерческое производство волокон такого типа так и не началось [14, 68, 69].

Заключения

В настоящее время почти все карбидокремниевые волокна получают на основе поликарбосилана, используя различные способы его переработки (рис. 3). В табл. 3 представлены физико-механические свойства таких волокон и их химический состав. Весь ассортимент SiC-волокон можно разделить на три основные группы согласно содержанию в них кислорода и соотношению атомов C/Si. Волокна первой группы – Si–C–O-волокна (Nicalon) и Si–Ti–C–O-волокна (Tyranно Lox M) – разработаны в 1980-х годах, содержат до 11% (по массе) кислорода и существенно теряют свою прочность при температурах >1300°C. Максимальная температура эксплуатации таких волокон 1100°C. Волокна второй группы – это волокна марок Hi-Nicalon и UF-волокна. Содержание кислорода в таких волокнах составляет <1% (по массе), они сохраняют прочность до температуры 1500°C, однако сопротивление ползучести таких волокон снижается уже при температуре 1150°C из-за наличия в их структуре избытка углерода. К третьей группе относятся стехиометрические SiC-волокна, такие как Type S, Tyranно SA, Sylramic, Sylramic-iBN и UF-HM. Термостойкость и сопротивление ползучести этих волокон значительно улучшены. Такие волокна сохраняют высокое сопротивление ползучести вплоть до температуры 1400°C. По своим физико-механическим свойствам стехиометрические SiC-волокна соответствуют основным требованиям, необходимым для их использования в высокотемпературных ККМ конструкционного назначения. Однако, по сообщениям NASA, верхний предел рабочей температуры по результатам испытаний волокон в течение 1000 ч, составляет 1150°C, т. е. остается достаточно низким и требует повышения для возможного использования волокон в условиях длительного воздействия высоких температур. Перспективы в области разработки SiC-волокон связаны с дальнейшим снижением содержания кислорода в их структуре, сохранением соотношения C/Si по объему волокна и модификацией поверхности волокон.

В настоящее время коммерчески доступные волокна на основе полисилазанов отсутствуют, за исключением волокон типа SiBN₃C, которые производятся на опытной

установке в Германии. Эти волокна сохраняют свою аморфную структуру до температуры 1800°C, обладают высоким сопротивлением ползучести и, как ожидается, будут коммерчески доступны в ближайшем будущем [14, 51].

Работа выполнена в рамках научного проекта РФФИ №17-03-01163.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. №1. С. 36–39.
2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Гращенков Д.В., Евдокимов С.А., Жестков Б.Е., Солнцев С.Ст., Штапов В.В. Исследование термохимического воздействия потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // *Сталь*. 2016. №6. С. 70–81.
6. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9240-2017-0-S-318-328.
7. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Щеголева Н.Е., Орлова Л.А., Суздальцев Е.И. Радиопрозрачная стеклокерамика на основе стронцийалюмосиликатного стекла // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2016. №6. С. 31–37.
8. Сорокин О.Ю. К вопросу о механизме взаимодействия углеродных материалов с кремнием (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
9. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al–SiC // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 373–380.
10. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. №4. С. 7–11.
11. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.12.2018).
12. Сорокин О.Ю., Гращенков Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.12.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
13. Сидоров Д.В., Щербакова Г.И. Высокотехнологичные компоненты композиционных материалов и специальные волокна для широкого спектра применения // *Химическая технология*. 2016. Т. 17. №4. С. 183–192.
14. Ichikawa H. Polymer-Derived Ceramic Fibers // *Annual Review of Materials Research*. 2016. Vol. 46. P. 6.1–6.22.

15. Fritz G., Grofe J. Carbosilanes // *Advanced Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 1965. Vol. 7. P. 349.
16. Yajima S., Okamura K., Hayashi J. Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength // *Chemistry Letters*. 1975. Vol. 9. P. 931–934.
17. Bansal N.P., Lamon J. *Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology*. New York. Wiley & Sons, 2014. P. 217–220.
18. Schilling C.L., Wesson J.P., Williams T.C. Polycarbosilane precursors for silicon carbide // *American Ceramic Society Bulletin*. 1983. Vol. 62. P. 912–915.
19. Ishikawa T. Recent developments of the SiC fibers NICALON and its composites, including properties of the SiC fiber HI-NICALON for ultra-high temperature // *Composites Science Technology*. 1994. Vol. 51. P. 135–144.
20. Kyushin S., Ichikawa K. Study on the detailed structure of poly(dimethylsilylene) // *Organometallics*. 2014. Vol. 33. P. 6298–6303.
21. Okamura K. *Preparation of Preceramics from Polysilane*. Tokyo: CMC, 1985. 179 p.
22. Ichikawa H., Machino F., Teranishi H., Ishikawa T. Oxidation reaction of polycarbosilane // *Silicon-Based Polymer Science: A Comprehensive Resource*. Washington, DC: American Chemical Society, 1990. P. 619–637.
23. Simon G., Bunsell A.R. Mechanical and structural characterization of the Nicalon silicon carbide fibre // *Journal of Materials Science*. 1984. Vol. 19. P. 3649–3657.
24. Wynne K.J., Rice R.W. Ceramics via polymer pyrolysis // *Annual Reviews of Materials Science*. 1984. Vol. 14. P. 325–334.
25. Yajima S. Tensile strength of SiC fibers as a function of fiber diameter // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 1980. Vol. 294. P. 419–425.
26. Ichikawa H. Effect of curing conditions on mechanical properties of SiC fibre (Nicalon) // *Journal of Materials Science Letters*. 1987. Vol. 6. P. 420–422.
27. Laffon C., Flank A.M., Lagarde P. et al. Study of Nicalon-based ceramic fibers and powders by XAFS spectrometry, X-ray diffractometry and some additional methods // *Journal of Materials Science*. 1989. Vol. 24. P. 1503–1512.
28. Ishikawa T., Ichikawa H. Strength and structure of SiC fiber after exposure to high temperature // *Proceedings of the Symposium on High Temperature Materials Chemistry*. 1987. Vol. 4. P. 205–217.
29. Mah T. Thermal stability of SiC fibres (Nicalon) // *Journal of Materials Science*. 1984. Vol. 19. P. 1191–1201.
30. Pysker D.J. Strength of ceramic fibers at elevated temperatures // *Journal of the American Ceramic Society*. 1989. Vol. 72. No. 2. P. 284–288.
31. Shimoo T., Hayatsu T., Narisawa M. et al. Mechanism of ceramization of electron-irradiation cured polycarbosilane fiber // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1993. Vol. 101. No. 7. P. 809–813.
32. Okamura K., Seguchi T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibers // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers Chemistry*. 1992. Vol. 2. No. 1. P. 171–179.
33. Sugimoto M., Shimoo T., Okamura K., Seguchi T. Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by radiation. 1. Evolved gas analysis // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 4. P. 1013–1017.
34. Bodet R., Bourrat X., Lamon J., Nslain R. Tensile creep behavior of a silicon carbide-based fibre with a low oxygen content // *Journal of Materials Science*. 1995. Vol. 30. P. 661–667.
35. Chollon G., Bodet R., Pailler R., Bourrat X. Structure and thermal evolution of SiC-based fibers with low oxygen content // *Ceramic Transactions*. 1995. Vol. 58. P. 305–310.
36. Berger M.H., Bunsell A.R. Microstructure and thermal-mechanical stability of a low-oxygen Nicalon fibre // *Journal of Microscopy*. 1995. Vol. 177. No. 3. P. 230–241.
37. Takeda M., Saeki A., Sakamoto J. et al. Effect of hydrogen atmosphere on pyrolysis of cured polycarbosilane fibers // *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. No. 5. P. 1063–1069.

38. Takeda T., Sakamoto J., Imai Y. et al. Properties of stoichiometric silicon carbide fiber derived from polycarbosilane // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1994. Vol. 15. No. 4. P. 133–141.
39. Ichikawa H., Okamura K., Seguchi T. Oxygen-free ceramic fibers from organosilicon precursors and E-beam curing // *Ceramic Transactions*. 1995. Vol. 58. P. 63–74.
40. Takeda M., Sakamoto J., Saeki A. et al. High performance silicon carbide fiber Hi-Nicalon for ceramic matrix composites // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1995. Vol. 16. No. 4–5. P. 37–44.
41. Takeda M., Sakamoto J., Saeki A., Ichikawa H. Mechanical and structural analysis of silicon carbide fiber Hi-Nicalon Type S // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1996. Vol. 17. No. 4. P. 35–42.
42. Takeda M., Urano A., Sakamoto J., Imai Y. Microstructure and oxidation behavior of silicon carbide fibers derived from polycarbosilane // *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. No. 5. P. 1171–1176.
43. Toreki W., Sacks M.D. Polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content and improved thermomechanical stability // *Composites Science Technology*. 1994. Vol. 51. P. 145–159.
44. Sacks M.D., Morrone A.A., Scheffele G.W., Saleem M. Characterization of polymer-derived silicon carbide fibers with low oxygen content, near-stoichiometric composition, and improved thermomechanical stability // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1995. Vol. 16. No. 4. P. 25–35.
45. Lipowitz J., Rabe J.A., Zank G.A. Polycrystalline SiC fibers from organosilicon polymers // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1991. Vol. 12. No. 9–10. P. 1819–1831.
46. Xu Y., Zangvil A., Lipowitz J. et al. Microstructure and microchemistry of polymer-derived crystalline SiC fibers // *Journal of the American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. No. 12. P. 3034–3040.
47. Lipowitz J., Barnard T., Bujaski D. et al. Fine-diameter polycrystalline SiC fibers // *Composites Science Technology*. 1994. Vol. 51. P. 167–171.
48. Lipowitz J., Rabe J.A., Orr L.D., Androl R.R. Polymer derived stoichiometric SiC fibers // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1994. Vol. 350. P. 99–104.
49. Lipowitz J., Rabe J.A., Ngyuen K.T., Orr L.D., Androl R.R. Structure and properties of polymer-derived stoichiometric SiC fiber // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1995. Vol. 16. No. 4. P. 55–62.
50. Lipowitz J., Rabe J.A., Zangvil A., Xu Y. Structure and properties of SYLRAMIC silicon carbide fiber: a polycrystalline, stoichiometric β -SiC composition // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1997. Vol. 18. No. 3. P. 147–157.
51. DiCarlo J.A., Yun H.M. Non-oxide (silicon carbide) fibers // *Handbook of Ceramic Composites*. Editor N.P. Bansal. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2005. P. 33–52.
52. Yamamura T., Ishikawa T., Shibuya M. et al. Development of a new continuous Si–Ti–C–O fiber using an organometallic polymer precursor // *Journal of Materials Science*. 1988. Vol. 23. P. 2589–2594.
53. Ichikawa H. Silicon carbide fibers (organometallic pyrolysis) // *Comprehensive Composite Materials*. Oxford: Elsevier Science, 2000. Vol. 1. P. 126–145.
54. Fischbach D.B., Lemoine P.M., Yen G.V. Mechanical properties and structure of a new commercial SiC-type fibers (Tyranno) // *Journal of Materials Science*. 1988. Vol. 23. P. 987–993.
55. Yajima S., Hasegawa Y., Okamura K., Matsuzawa T. Development of high tensile strength silicon carbide fibers using organosilicon precursor // *Nature*. 1978. Vol. 273. P. 525–527.
56. Kumagawa K., Yamaoka H., Shibuya M., Yamamura T. Thermal stability and chemical corrosion resistance of newly developed continuous Si–Zr–C–O Tyranno fiber // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1997. Vol. 18. No. 3. P. 113–118.
57. Ishikawa T., Kohtoku Y., Kumagawa K. et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fiber stable to 2200°C // *Nature*. 1998. Vol. 391. No. 6669. P. 773–775.
58. Parthasarathy T.A., Mah T.I., Folsom C.A., Katz A.P. Microstructure stability of Nicalon at 1000°C in air after exposure to salt (NaCl) water // *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 7. P. 1992–1996.

59. Legrow G.E., Lim T.F., Lipowitz J., Reaoch R.S. Ceramics from hydridopolysilazane // Journal of the American Ceramic Society Bulletin. 1987. Vol. 66. No. 2. P. 363–367.
60. Silicon nitride-containing ceramics: pat. US 4535007; publ. 13.08.85.
61. Hydrosilazane polymers from $(R_3Si)_2NH$ and $HSiCl_3$: pat. US 4540803; publ. 10.09.85.
62. Cannady J.P. Silicon nitride-containing ceramic material prepared by pyrolysis hydrosilazane polymers from $(R_3Si)_2NH$ and $HSiCl_3$: pat. US 4543344; publ. 24.09.85.
63. Sawyer L.C., Jameleson M., Brikowski D., Haider M.I. Strength, structure and fracture properties of ceramic fibers produced from polymeric precursors // Journal of the American Ceramic Society. 1987. Vol. 70. No. 11. P. 798–810.
64. Bunsell A.R. Inorganic fibers for composite materials // Composites Science Technology. 1994. Vol. 51. P. 127–133.
65. Isoda T. Preparation of silicon nitride fibers // Development of Organosilicon Polymer. Tokyo: CMC, 1989. P. 210–231.
66. Grisaffe S.J. Reinforcements: the key to high performance composites materials // NASA Technical Memorandum. 1990. No. 103230.
67. Introducing SiNC-1400X ceramic fiber // Brochure. MATECH. URL: <http://www.matechgsm.com/brochures/SiNC1400X.pdf> (дата обращения: 29.11.2018).
68. Baldus H.P., Passing G., Scholz H. et al. Properties of amorphous SiBNC ceramic fibers // Key Engineering Materials. 1997. No. 127. P. 177–184.
69. Baldus H.P., Passing G. Si–B–(N, C): a new ceramic material for high performance applications // Advanced Structural Fiber Composites. Faenza: Techna, 1995. P. 125–132.