
Научная статья

УДК 678.84

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-113-131

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ-ПРЕКУРСОРОВ: СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ (обзор)

А.М. Шестаков¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены химические и физико-механические свойства керамики, полученной на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров. Отмечена высокая стойкость керамики к окислению, ползучести, кристаллизации и фазовому разделению до температур >1500 °С, а также повышенная хемостойкость в агрессивных средах. Уникальный комплекс свойств керамики обеспечивает ей широкий диапазон областей применения, в том числе в составе керамических композиционных материалов (волокна и матрицы), 3D-печати, защитных покрытиях и микродеталях для электроники. Приведены перспективные области применения керамики и конкретные примеры ее использования в различных конструкциях в настоящее время.

Ключевые слова: карбонитрид кремния, керамика, кремнийорганические полимеры, механические свойства, микроструктура, оксикарид кремния, пиролиз, применение, химические свойства

Для цитирования: Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: свойства и области применения (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 2 (120). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-113-131.

Scientific article

CERAMICS BASED ON ORGANOSILICON POLYMERS-PRECURSORS: PROPERTIES AND APPLICATIONS (review)

А.М. Shestakov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. Considers the chemical, physical and mechanical properties of polymer-derived ceramics obtained on the basis of organosilicon polymers. High resistance of ceramics to oxidation, creep, crystallization and phase separation up to temperatures above 1500 °C, high chemical resistance in harsh environments are noted. The unique set of properties of ceramics provides it with a wide range of applications, including in the composition of ceramic matrix composites (fibers and matrices), in 3D printing, in protective coatings and microcomponents for electronics. Promising areas of application of ceramics and specific examples of its current use in various constructions are considered.

Keywords: silicon carbonitride, ceramics, organosilicon polymers, mechanical properties, microstructure, silicon oxycarbide, pyrolysis, application, chemical properties

For citation: Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: properties and applications (review). *Trudy VIAM*, 2023, no. 2 (120), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-2-113-131.

Введение

Керамические композиционные материалы (ККМ) представляют отдельный класс квазипластичных керамических материалов, состоящих из углеродных волокон, включенных в объем керамической матрицы с относительно низкой прочностью связи на границе волокно/матрица. За счет слабого межфазного взаимодействия в сочетании с пористостью матрицы образуется композит, который отличается от иных конструкционных материалов рядом уникальных свойств. Так, его деформация при разрушении больше (на порядок), чем у монолитной керамики, а низкая плотность обеспечивает существенную весовую эффективность по сравнению с каким-либо другим конструкционным материалом, работающим при температурах >1000 °С.

Исследования ККМ, начавшиеся около 50 лет назад в ответ на все возрастающие требования космической отрасли, имеют важное значение при развитии данных материалов. Изделия с ограниченной продолжительностью работоспособности (теплозащита, сопла) разрабатываются в разных странах мира. В последние годы гражданская область применения ККМ становится движущей силой их развития, а свойства и процессы переработки материалов существенно улучшены при выходе керамических композитов на широкий рынок потребления [1–10].

В обзорах [11–13] представлена информация о типах и способах синтеза основных кремнийорганических полимеров, используемых в качестве прекурсоров керамики (PD-керамики), освещены процессы их формования и отверждения, а также рассмотрены типы применяемых функциональных наполнителей для полимеров. Показаны научные подходы и различные инструментальные методы исследования микроструктуры PD-керамики и ее влияние на комплекс свойств материала.

В данной работе подробно рассмотрены химические и физико-механические свойства PD-керамики, их связи со структурой и технологией получения полимера. Показаны уникальный комплекс свойств материалов и широкий диапазон областей их применения. Приведены конкретные примеры использования PD-керамики в настоящее время в различных изделиях.

Свойства PD-керамики

Химические свойства

Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров изначально разрабатывалась для применения в качестве высокотермостойких материалов, поэтому ее окислительная стойкость являлась основным предметом исследований.

Процесс окисления PD-керамических систем составов SiC, SiCO, SiCN и SiBCN подробно представлен в работе [14]. Для керамики, полученной при температурах, достаточных для полного удаления водорода из ее структуры, наблюдается параболический тип кинетических кривых окисления. По результатам исследований установлено формирование плотного и непрерывного оксидного слоя (без пузырей и трещин) и тонкого межфазного слоя на границе раздела керамика/оксид. Константы кинетических кривых окисления и энергии активации процесса найдены соответствующими таковым для чистых керамик SiC и Si₃N₄. В работе [15] изучена кинетика окисления аморфной SiCO-керамики, содержащей различное количество свободного углерода (от 0 до 60 % (по массе)), и установлено, что значения констант кинетических кривых окисления возрастают с увеличением количества свободного углерода в микроструктуре керамики. Данные результаты исследования позволяют предположить, что активность углерода в такой керамике, по-видимому, <1 . Проведенные калориметрические исследования теплоты растворения в расплаве оксида показывают, что SiCO-керамика обладает отрицательной энтальпией по сравнению с ее кристаллическими составляющими (карбидом кремния,

кристобалитом и графитом). Это соотносится с предположением о низкой активности (<1) свободного углерода в составе SiCO-керамики. Подобные результаты получены и для керамики состава SiCNO на основе олигоорганосилазанов, также имеющей отрицательную энтальпию [16]. Предположения, которые сделаны для объяснения высокой стабильности PD-керамики по сравнению с ее кристаллическими аналогами, указывают на влияние смешанных $\text{SiC}_x\text{O}_{4-x}$ -структур, разделяющих аморфные SiO_2 - и Si_3N_4 -кластеры (диоксид и нитрид кремния) и слои графена [17]. В случае с обогащенной углеродом SiCN-керамикой на основе олигосилилкарбодиимидов, в которой отсутствует смешанная связующая фаза [13], калориметрические исследования теплоты растворения показывают следующее: аморфная SiCN-керамика, полученная при температуре 1000–1100 °С, обладает малой положительной или близкой к нулю энтальпией по сравнению с ее кристаллическими составляющими – нитридом кремния, карбидом кремния (SiC) и графитом; энтальпия образования PD-керамики в существенной степени зависит от присутствия смешанных химических связей в ее структуре [18].

Исследования окислительной стойкости SiCN-керамики проводились также после введения в ее состав некоторых особых элементов. Исключительно низкие скорости окисления, первоначально полученные для данной керамики, могли быть недооценены по нескольким причинам, а именно из-за низкого объемного соотношения оксида и керамики, вязкого течения боросиликата и/или улетучивания оксида бора (B_2O_3). На самом деле с помощью недавних исследований установлены значения кинетических констант окисления, близкие к значениям для SiC и Si_3N_4 при температуре 1500 °С [19]. Добавление алюминия в SiCN(O)-керамику изменяет форму кинетической кривой окисления при температурах >1000 °С. Скорость окисления быстро снижается со временем вплоть до существенно малых значений. При температуре 1400 °С наблюдается параболический тип кинетической кривой окисления в течение >20 ч со значениями констант в ~10 раз меньше, чем для образцов керамики состава SiCN (без добавления алюминия). В работе [20] представлено исследование влияния добавки циркония на окислительную стойкость SiCN(O)-керамики. Для полученного материала (SiZrCN(O)-керамика) наблюдался параболический тип кривой окисления со значениями констант приблизительно вдвое меньше, чем для керамики состава SiCN. Низкие скорости окисления можно объяснить малой активностью углерода в цирконийсодержащей керамике.

Химическая стойкость аморфной PD-керамики состава SiCO, содержащей различные количества свободного углерода, исследована в работе [21]. Исследования проводились в сильнощелочных и сильнокислых растворах (например, во фтороводородной кислоте – HF). Керамика показала превосходную химическую стойкость, большую, чем у чистого кварцевого стекла (SiO_2), как в кислой, так и в щелочной среде. Это обусловлено характером химических связей (связь Si–C менее подвержена нуклеофильной атаке), высокой степенью неоднородности состава и наличием сети связанного углерода (либо связанного с атомами кремния, либо присутствующего в виде фазы свободного углерода), задерживающей локальный транспорт реагентов. При пиролизе при температурах >1200 °С SiCO-керамика подвергается фазовому разделению на SiO_2 , SiC и углерод, при этом ее химическая стойкость снижается так, что диоксид кремния может быть легко экстрагирован. В том случае если такую (разделенную на фазы) керамику подвергать длительному травлению в течение ~6 ч в высококонцентрированном растворе фтороводородной кислоты (~20 %), то фаза SiO_2 может быть полностью удалена, что приведет к получению высокопористой керамики с удельной площадью поверхности пор до 700 м²/г и их удельным объемом до 1,2 см³/г [18, 22].

Физико-механические свойства

Исторически сложилось так, что интерес к процессу получения керамики путем пиролиза полимеров вызван попытками получить керамические волокна с высокими физико-механическими характеристиками. В работе [23] показана принципиальная возможность получения SiC-волокон с прочностью при растяжении до 6,2 ГПа и модулем упругости 440 ГПа. Волокна марки Nicalon фирмы Nippon Carbon получены на основе поликарбосилана по процессу, представленному в данной работе. Первое поколение волокон Nicalon получали путем отверждения полимера-прекурсора на воздухе при температуре ~200 °С, что приводило к накоплению в их составе до 12 % (по массе) кислорода. Состав таких волокон можно описать формулой Si(O)C. Установлено, что наличие кислорода негативно сказывается на термостойкости и ползучести волокон. Действительно, кислород образует фазу SiCO в составе волокон, которая, разрушаясь при температурах >1200 °С, приводит к потере массы волокон, росту кристаллов SiC и деградации прочности [24]. Такие волокна при комнатной температуре обладают прочностью при растяжении до 3 ГПа и модулем упругости 200 ГПа. С целью снижения содержания кислорода и повышения термостойкости волокон найден новый способ отверждения полимера – ионизирующее излучение. Термостойкость при этом увеличена до 1350 °С, а значение модуля упругости – до 280 ГПа. Позже при тщательном контроле химического состава получены волокна почти стехиометрического состава (SiC) со свойствами, близкими к свойствам чистого карбида кремния. Такие волокна сохраняли свои характеристики до температуры ~1400 °С, их прочность при разрыве достигала 2,5 ГПа, а модуль упругости 400 ГПа. С целью увеличения термостойкости волокон Nicalon предложена модификация поликарбосилана алкоксидом титана [25], что привело к получению волокон состава SiTiCO с термостойкостью >1200 °С, прочностью при растяжении 3 ГПа и модулем упругости 220 ГПа (при комнатной температуре). В дальнейшем подобная концепция была реализована для алюминий- и цирконийсодержащих SiC-волокон. Следует отметить, что волокна состава SiAlCO имели прочность при растяжении 2,5 ГПа, модуль упругости 300 ГПа и сохраняли свои механические свойства до температуры 1900 °С [26–28].

Исследованы также волокна составов BN и SiBCN. Волокна состава SiBCN получены на основе олигоорганосилазана, модифицированного бором [29]. Они термически устойчивы при температуре до 1500 °С, их прочность при растяжении составляет 1,3 ГПа, а модуль упругости 170 ГПа. Волокна нитрида бора могут быть получены из полиметиламиноборазина в процессе его пиролиза при температуре 2000 °С и обладают прочностью 1,5 ГПа и модулем упругости 365 ГПа. Волокна состава SiAlON с прочностью до 1,75 ГПа получены пиролизом в токе NH₃ полиалюминийкарбосилана [30]. Механические свойства волокон различного состава представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Физико-механические свойства волокон,
полученных из керамообразующих полимеров-прекурсоров [18]**

Состав волокна	Тип полимера-прекурсора	Предел прочности при растяжении, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³
Si(O)C	Поликарбосилан	3	200	2,55
SiC	Поликарбосилан	2,5	400	3,05
SiTiCO	Полититанокарбосилан	3	220	2,35
SiAlCO	Полиалюминийкарбосилан	3	300	3,0
SiBCN	Полиорганосилазан, модифицированный бором	1,3	170	–
BN	Полиметиламиноборазин	1,48	365	1,95
SiAlON	Полиалюминийкарбосилан (пиролиз в токе NH ₃)	1,75	–	2,6

Исследование физико-механических свойств объемных образцов PD-керамики, в отличие от волокон, обычно затруднено из-за сложности получения бездефектных образцов необходимых для испытания размеров. С целью получения таких образцов разработано два метода. Первый метод – порошковый, позволяет получать плотные, бездефектные, монолитные образцы PD-керамики путем прямого прессования и пиролиза частично сшитого полимера-прекурсора. Второй метод – жидкофазный, основан на отливке образцов либо из раствора (золь-гель процесс), либо из жидкого полимера, что позволяет получать небольшие монолитные образцы керамики в виде стержней или тонких пластинок, подходящих для исследования, например, прочности при изгибе и механики разрушения. Две такие керамические системы подробно исследованы в работах [31–35]: это керамика состава SiCO, полученная либо по золь-гель технологии, либо на основе силоксанового полимера, и SiCN-керамика, изготовленная либо из жидкого полимочевинометилвинилсилазана (фирм Ceraset и Kion Corporation), либо из иноного олигоорганосилазана. Для обеих керамических систем механические свойства определяли при разных температурах пиролиза, а исследование влияния химического состава подробно проводили только для SiCO-керамики. Некоторые полученные механические свойства представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства объемных образцов PD-керамики [18, 35, 36]

Состав керамики	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Трещиностойкость, МПа·√м
SiCN (фирма Ceraset)	1,85–2,16	82–140	1100	0,56–1,3
SiCN (VT50, фирма Hoechst AG)	1,95	105	88–146	2,1
Si(O)C (фирма Starfire Systems)	2,3–2,9	–	–	1,4–1,67
SiCO (золь-гель процесс)	1,7–2,28	57–113	70–900	0,57–0,77

Модуль упругости изменяется в широком диапазоне: для керамики состава SiCN – от 82 до 140 ГПа [35], для керамики состава SiCO – от 57 до 113 ГПа [36]. Такие значения модуля упругости существенно меньше значений модуля упругости кристаллических карбида и нитрида кремния (380 и 298 ГПа соответственно), что свидетельствует об открытой сетчатой структуре PD-керамики. Открытая аморфная структура SiCN- и SiCO-керамики приводит и к низким значениям ее плотности, находящимся в интервале от 1,85 до 2,35 г/см³, что подтверждено методом молекулярного моделирования [37]. Следует отметить, что модуль упругости и плотность керамики возрастают с увеличением температуры пиролиза благодаря повышению плотности сшивки в процессе удаления остаточного водорода, присутствующего в связях С–Н. Влияние химического состава керамики на ее модуль упругости и плотность показано в работе [38]. Исследования проводили для SiCO-керамики, полученной по золь-гель технологии. Результаты исследований показали, что модуль упругости и плотность возрастают с повышением количества углерода, заключенного в сеть SiO₂ в виде связей Si–C.

Коэффициент Пуассона, полученный для некоторых типов PD-керамики, имеет довольно низкие значения. Так, для SiCN-керамики его значения находятся в диапазоне от 0,21 до 0,24, в то время как для SiCO-керамики он равен 0,11. Значение коэффициента Пуассона, равное 0,11, по-видимому, одно из самых низких значений, наблюдаемых для аморфных и поликристаллических керамик, которое можно объяснить низкой плотностью упаковки атомов и высокой степенью сшивки аморфной керамики оксикарбида кремния (SiCO) [18, 39].

Твердость по Виккерсу SiCO-керамики варьируется в диапазоне от 5 до 9 ГПа. Данный показатель возрастает с увеличением температуры пиролиза и повышением количества углерода, включенного в аморфный диоксид кремния. Подобное поведение характерно и для SiCN-керамики, однако ее твердость больше и находится в интервале от 8 до 15 ГПа. Для этой керамики характерна более плотная сеть ковалентных связей (высокая степень сшивки). В связи с низкой плотностью и наличием открытой сетчатой структуры аморфной SiCN- и SiCO-керамики механизм деформации под воздействием индентора определяется преимущественно объемным уплотнением, которое приводит к образованию трещин «герцевского» типа (конус Герца) вокруг точки действия индентора. Такое поведение, однако, менее выражено для системы SiCN, имеющей большую степень сшивки по сравнению с SiCO-керамикой. Увеличение температуры пиролиза как SiCO-, так и SiCN-керамики приводит к ее дегидрированию и повышению плотности сшивки, что в свою очередь приводит к снижению значения объемного уплотнения для деформационного механизма и возрастанию деформации сдвига. Изменение механизма деформации отвечает за наблюдаемый характер разрушения образцов керамики: от «аномального», с «герцевским» типом трещин (при низкой температуре пиролиза), до «нормального», с образованием радиальных и медианных трещин (при высокой температуре пиролиза). Значительное повышение твердости аморфной SiCN-керамики наблюдается при увеличении силы действия индентора на образец. Такое деформационное упрочнение может быть понятно, если принять во внимание тот факт, что прогрессирующая пластическая деформация, возникающая в образце при его уплотнении, с повышением нагрузки будет одновременно снижать способность деформированного материала к дальнейшему уплотнению [18, 39, 40].

Трещиностойкость исследована у ряда образцов PD-керамики составов SiCO и SiCN, полученных жидкофазным методом или с использованием порошковой технологии. Значения трещиностойкости находятся в диапазоне $0,56\text{--}3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ независимо от состава керамики. Высокие значения данной характеристики ($\sim(2\text{--}3) \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$) отмечены у керамики, полученной по порошковой технологии, и могут быть отнесены к сопротивлению материала прогрессирующему росту трещины, возникающему в связи с особенностями его микроструктуры, определяемой технологией получения. Трещиностойкость керамики, полученной жидкофазным методом, существенно меньше и находится в интервале от $0,56$ до $1,3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$. Значение данной характеристики, равное $0,7 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$, получено для стехиометрической SiCO-керамики, изготовленной по золь-гель технологии, а значения от $0,56$ до $1,3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ наблюдались для бездефектной SiCN-керамики, полученной из жидкого полимера-прекурсора при температурах пиролиза от 800 до $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно [18, 39–41].

Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров обладает превосходным сопротивлением ползучести до температур 1300 и $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ для составов SiCO и SiBCN соответственно. Вязкость аморфной PD-керамики, по-видимому, то уникальное свойство, которое совершенно отличает этот материал от других типов керамики, известных до настоящего времени, а ее значение, как правило, на два или три порядка больше значения вязкости аморфного кремнезема и существенно больше наблюдаемых для «обычных» стекол значений. Показатель вязкости SiCN-керамики близок к показателю вязкости SiCO-керамики, однако вязкость SiBCN-керамики несколько больше. Значение температуры стеклования, равное $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, получено для керамики состава $\text{SiO}_{1,39}\text{C}_{0,32}$, изготовленной по золь-гель технологии, путем экстраполирования вязкости к значениям, находящимся в интервале $10^{12}\text{--}10^{12,6} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Добавление алюминия в состав керамики приводит к снижению ее вязкости.

Вязкоупругое поведение SiCO-керамики предсказано на основании оценок внутреннего трения в материале, а позже подтверждено исследованиями напряжения при сжатии, проведенными при температурах $1000\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что релаксация

протекает благодаря вязкому течению обогащенных кислородом структурных областей керамики с атомной организацией, подобной аморфному кремнезему, через каналы в сети графена. Пластическое поведение этих сложных наноструктурированных аморфных материалов является следствием передачи нагрузки от кремнезема, который обладает вязким течением в исследуемом температурном диапазоне, и сети графена. При снятии нагрузки энергия упругой деформации, сохраненная в графеновых областях, выполняет функцию движущей силы для восстановления деформации [18].

Применение PD-керамики

Физико-химические свойства PD-керамики, а также возможность использования различных методов формования изделий на ее основе определяют основные области применения керамики, такие как транспорт, энергетика, биомедицина, микро- и нанoeлектроника.

Керамические волокна

Керамические волокна являются первым успешным (в плане практического применения) примером использования керамообразующих полимеров как прекурсоров керамики. Ряд исследований в данной области позволил повысить физико-механические свойства волокон, что способствовало их применению в качестве наполнителей в композиционных материалах с керамической матрицей. Совершенствование методов изготовления волокон позволило уменьшить содержание кислорода в составе волокна с ~15 до <0,5 % (по массе), повысить термостойкость волокон и уровень их механических свойств (предел прочности при растяжении составил 2,6–3,3 ГПа). В работе [42] показано, что введение таких элементов, как бор и азот, в состав волокон стабилизирует их аморфную структуру до температуры ~1700 °С в инертной среде, сохраняя прочность при растяжении, равную прочности SiC-волокон с превосходящей при этом окислительной стойкостью и сопротивлением ползучести. Последние исследования [43, 44] направлены на получение волокон нитрида бора и SiCN-волокон, содержащих многослойные углеродные нанотрубки. Так, добавление ~1 % (по массе) углеродных нанотрубок приводит к возрастанию прочности при растяжении на 100 % исходных полимерных волокон и на 50 % волокон после пиролиза.

Поликарбосилан с добавкой алкоксида титана может быть использован для получения волокон, содержащих после термообработки на воздухе в поверхностном слое нанокристаллы диоксида титана (анатаз). Такие волокна обладают высокой фотокаталитической активностью, разрушая органические вещества и колиморфные бактерии при облучении УФ-излучением, и могут быть использованы в системах очистки водопроводной воды и сточных вод промышленных предприятий [18, 45].

Керамические композиционные материалы

Керамообразующие полимеры в сочетании с порошковыми керамическими наполнителями могут использоваться для изготовления ККМ. Преимуществами технологии получения ККМ на основе керамообразующих полимеров (Polymer Infiltration and Pyrolysis – PIP) перед газофазной (Chemical Vapour Infiltration – CVI) и расплавной (Reactive Melt Infiltration – RMI) технологиями являются повышенная скорость и более низкие температуры процесса, простота реализации, меньшая стоимость используемого оборудования и возможность получать детали большой толщины (>5 см) и сложной конфигурации. Увеличение выхода PD-керамики в процессе пиролиза полимеров приводит к снижению количества циклов инфильтрации, необходимых для получения изделий с допустимой остаточной пористостью, при минимальной температуре

процесса ~ 850 °С. Изделия могут быть доведены до требуемой формы перед «уплотнением» и лишь немного обработаны в конце процесса при необходимости.

Так, в работах [46–48] описаны керамообразующие композиции на основе поликарбосилана и технология получения на их основе методом РІР квазипластичного керамического композита, а также исследованы его свойства. Образцы ККМ системы SiC_m/C_f получены путем пропитки углеродного наполнителя керамообразующими прекурсорами с последующим отверждением и пиролизом. Результаты проведения электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показали совместимость компонентов ККМ. Исследование изломов образцов из керамических композитов продемонстрировало, что на границе волокно/матрица наблюдается снижение образования микротрещин, зарождающихся в матрице, что увеличивает усилия деформации, которые затрачиваются на разрушение ККМ, и способствует повышению его прочности. Керамический композиционный материал имеет прочность при изгибе 150–200 МПа, плотность 1,8–2,0 г/см³ и термоокислительную стойкость при температуре до 1300 °С.

Ряд зарубежных компаний (ULTRAMet, Snecma, DuPont) активно занимается разработкой ККМ и их внедрением в конструкцию жидкостных ракетных двигателей малой тяги (ЖРД). Примером такого внедрения является разработка корпорацией EADS двигателя малой тяги (500 Н) European Aeropee Motor, в котором камера сгорания и сопло сделаны единой конструкцией, обладающей малой массой и высоким значением удельного импульса, составляющим >325 с. Двигатель является основным для платформы AlphaBus.

В России Московским авиационным институтом совместно с АО «Композит» ведется активная разработка ЖРД малых тяг (200 и 500 Н) с камерами сгорания из ККМ состава SiC_m/C_f с рабочей температурой до 1600 °С. Повышение температуры продуктов сгорания и рабочей температуры стенки камеры сгорания при применении керамических композитов позволяет повысить значение удельного импульса двигателя – с ~ 302 до 326 с. Расчеты показывают, что повышение значения удельного импульса ЖРД малой тяги на 5 с увеличивает массу полезного груза на 7 кг для модельного геостационарного спутника массой 4800 кг, что эквивалентно продлению срока службы аппарата [49].



Примеры применения PD-керамики в различных конструкциях [18]

Представляет интерес и такая новая область применения PD-керамики, как детали тормозной системы мотоциклов, а также перспективы ее использования в тормозных системах легковых и грузовых автомобилей, поездов и самолетов. Керамические диски тормозной системы (см. рисунок, *a*), изготовленные на основе поликарбосилана (с добавлением порошка карбида кремния) и углеродных волокон, обеспечивают высокую весовую эффективность (больше на 60–70 %), имеют улучшенный коэффициент трения ($>0,5$) и показывают меньший износ по сравнению с металлом. Они также обеспечивают превосходное холодное трение, не подвержены воздействию влаги и устойчивы к снижению производительности в условиях высоких температур. Их производительность существенно больше, чем у более дорогих углерод-углеродных дисков, что наряду с общим снижением массы и улучшением тормозной способности повышает производительность и эффективность всего транспортного средства [18, 50].

Высокопористая керамика

Керамообразующие полимеры с успехом применяются для изготовления керамики, обладающей высокой объемной пористостью (до 70 % (объемн.)), так как могут быть переработаны различными способами, обеспечивающими получение керамических изделий с размером пор, варьирующимся от нанометров до нескольких миллиметров. Керамика с иерархической пористостью (с микро-, мезо- и макропорами) может быть получена в одну стадию наряду с высокопроницаемыми и высокоселективными мембранами. Такие характеристики пористых материалов, как удельная площадь поверхности или электропроводность, могут быть подобраны путем введения соответствующих наполнителей или изменения параметров технологического процесса изготовления материала. Травление PD-керамики фтороводородной кислотой (SiCO-керамики) либо газообразным хлором (керамики составов SiC и SiCN) способствует получению углеродных материалов с повышенной удельной площадью поверхности и высокой объемной микро- и мезопористостью. Пористая PD-керамика находит применение в качестве ударопоглощающих и теплозащитных материалов, адсорбирующих элементов, газоразделителей, а также предназначена для 3D-армирования композитов с металлической матрицей [18, 51].

Покрытия

Еще одной перспективной областью применения керамообразующих полимеров являются покрытия. Полимеры могут быть нанесены на субстраты (подложки) различной природы и разными способами, основанными на жидко- или парофазном осаждении. Кроме того, в керамические композиты могут быть введены различные наполнители с целью модификации их отдельных свойств, а также для достижения заданной толщины покрытия без дефектов и за одну стадию осаждения, при этом температура процесса должна быть максимально низкой во избежание разрушения субстрата. Особый интерес к низкотемпературному процессу вызван тем, что это экономически эффективный путь защиты металлических поверхностей от окисления, коррозии и механического износа. Химические реакции, протекающие на границе раздела фаз в процессе нанесения покрытия, могут даже улучшать его адгезию к металлу, однако при этом следует избегать образования хрупкой фазы. Покрытия, содержащие кластеры Si и C, активно разрабатываются в последнее время [52], поскольку представляют интерес для применения в оптоэлектронике.

Стойкие к окислению защитные покрытия наносят на углерод-углеродные композиты и углеродные волокна. В работе [53] показан пример получения однородного покрытия состава SiCN на углеродных волокнах, защищающего их от окисления и выполняющего функцию интерфейса в ККМ.

Пленки с контролируемой пористостью, полученные при добавлении наполнителей в прекерамический полимер, применяются в качестве носителей катализаторов и в биомедицинском оборудовании. Особый интерес к прекерамическим пленкам, получаемым при низких температурах ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), можно объяснить возможностью их нанесения на большие поверхности (например, вагоны поездов) и формирования прозрачных, бесцветных, устойчивых защитных покрытий, на которых отсутствуют следы чернил, маркеров, красок, различных пятен от грязи и т. д. и которые защищают поверхность от воздействия погодных факторов, коррозии и окисления [54].

Прекерамические полимеры, кроме того, могут успешно применяться в качестве связующих в монокристаллической керамике и ККМ. В этом случае использование наполнителей является также весьма перспективным решением для достижения требуемых свойств и микроструктуры керамической связующей фазы [18].

Микродетали

Получение керамических изделий микроразмера при применении порошковой технологии, т. е. путем прессования или с помощью метода литья под давлением микроразмерных порошков, ограничено стоимостью форм, а формование керамики в массе, как правило, не позволяет получать детали размером $<0,1\text{ мм}$. Использование керамообразующих полимеров, перерабатываемых различными методами литографии, позволяет изготавливать детали размером $<1\text{ мкм}$, при этом особое внимание в процессе их получения следует уделять уменьшению их усадки, возникающей в процессе пиролиза полимера, которая может являться причиной деформации изделия. Отличные термомеханические свойства PD-керамики, ее стойкость к окислению и коррозии дают возможность использовать микродетали на ее основе в «жестких» внешних условиях – при высокой температуре в окислительной среде. Микро- и наносистемы на основе PD-керамики находят применение в фотонике и пневматике, а также в качестве элементов электронагревателей (микровоспламенители или свечи накаливания). На рисунке, б представлена фотография, отражающая высокий уровень применения PD-керамики – коммерчески доступные датчики на ее основе, которые разработаны для контроля внешних условий работы турбин реактивных двигателей и турбогенераторов [18, 55].

3D-печать

Метод 3D-печати – удобный способ получения изделий со сложной структурой, поскольку обеспечивает реализацию тонкого дизайна благодаря системам автоматизированного проектирования и производства. В последнее время такая печать широко используется для получения изделий из PD-керамики с заданной структурой и пористостью. Среди различных способов 3D-печати для получения PD-керамики могут успешно применяться методы стереолитографии (SLA) и робокастинга (DIW), включая изготовление керамики составов SiC, SiCO и силикатной биокерамики.

В работе [56] представлено получение PD-керамики состава SiCO методом стереолитографии из кремнийорганических полимеров. Исходный полимер-прекурсор меркаптопропилметилсилоксан смешивали с винилметоксисилоксаном и фотоинициатором. После 3D-печати под действием УФ-излучения получены изделия со сложной структурой (спирали, микросетки, соты), которые были преобразованы в SiCO-керамику путем пиролиза при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона. Следует отметить, что изделия на основе SiCO-керамики, имеющие сотовую структуру, обладают высокой прочностью при сжатии ($\sim 163\text{ МПа}$) и термостойкостью (до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$). В работе [57] показано, что изделия сложной геометрической формы на основе керамики состава SiBCN получали из кремнийорганических полимеров следующим образом. Рабочий

раствор приготавливали методом смешения полиборосилазана и фоточувствительных акриловых мономеров, 3D-печать выполняли при воздействии на раствор излучения с длиной волны 405 нм, а последующий пиролиз – при температуре ~1200 °С до получения SiBCN-керамики.

Методом 3D-печати авторами работы [58] получена пористая керамическая структура типа решетки кагомэ из полиметилсилсесквиоксана. Порошок полимера смешивали с изопропиловым спиртом для получения печатной пасты, а затем путем ее послойного нанесения изготавливали полимерную модель заданной геометрической формы, пиролиз которой привел к получению керамической формы состава SiCO.

В работе [59] представлено получение SiC-керамики методом робокастинга. Печатную пасту приготавливали путем растворения поликарбосилана в н-гексане, а SiC-керамику – путем последующего отверждения и пиролиза при температуре 200 и 1400 °С соответственно. Успешный пример получения микропористой SiCO-керамики методом робокастинга описан также в работе [60]. Полиметилсилсесквиоксан растворяли в изопропиловом спирте, а реологические свойства раствора корректировали добавлением порошка отвержденной силоксановой смолы. После отверждения и пиролиза в аргоне при температуре 1000 °С керамика состава SiCO имела пористую структуру и обладала прочностью при сжатии ~2,5 МПа. Интересен тот факт, что напечатанная полимерная модель лучше сохраняла форму при термообработке, обладала малой усадкой и меньшим количеством трещин при добавлении небольшого количества оксида графена [61].

Другие области применения PD-керамики

В работе [62] показано, что SiCN-керамика может использоваться в качестве материала для изготовления анодов литиевых аккумуляторов ввиду ее химической устойчивости в коррозионной среде, что позволяет защитить графит от расслоения в процессе заряда и разряда батареи. Эксперименты демонстрируют, что фаза SiCN активна в отношении интеркаляции лития, так как содержит свободно распределенный по объему углерод – путь перколяции лития и электронов. Таким образом, SiCN-фаза может выполнять функции как связующей фазы для графита, так и проводящей добавки в едином материале. Включение лития в твердую SiCN-фазу может быть достигнуто также по реакции лития с органосилазанами. При этом образуется новый тип керамики, подходящий для создания проводников ионов лития в батареях. Исследования, проведенные на керамике состава SiCO, не дают подобных положительных результатов.

Возможность применения смесевых композиций на основе керамообразующих полимеров с целью их последующей конверсии в PD-керамику методом *in situ* в процессе эксплуатации материала реализована в разработках компаний Alliant Techsystems, NASA JSC, GRC, MSFC, LRC и др. – например, пастообразный герметик для ремонта мелких трещин и сколов, которые возникают при разрушении углерод-углеродных композитов на передних кромках крыльев и носовой части космических аппаратов. В основе герметика – поликарбосилан (марки SMP-10 фирмы Starfire Systems) и наполнители, в частности порошок SiC. Процесс ремонта достаточно несложный и может осуществляться на орбите во время выхода космонавта в открытый космос. Герметик применяется в широком интервале температур (от 4 до 40 °С) с использованием специально разработанного шпателя и пистолета напрямую в открытом космосе. Он надежно прилипает к субстрату, на который наносится, и отверждается «по месту», а при возвращении аппарата в земную атмосферу образует керамику (когда температура достигает ~1650 °С) без усадки, трещин или вытекания. Применение герметизирующей системы успешно продемонстрировано при ремонте модельного повреждения во время

выхода в открытый космос (миссия космического шаттла STS-121). Теплозащитные плитки с модельным повреждением были отремонтированы на орбите (см. рисунок, в, з), а две контрольные плитки позже подвергнуты электродуговым испытаниям на оборудовании компании NASA. В результате не зафиксировано образования каких-либо трещин в герметизирующем материале [18].

Силоксановые каучуки испытывают в качестве связующих в тормозных колодках для замены традиционных фенольных смол. Предложены тормозные диски из ККМ, работающие при более высоких температурах, чем обычные чугунные диски, и обладающие большим коэффициентом трения. Силоксановые смолы, как показывают эксперименты, хорошо смачиваются различными компонентами, входящими в состав тормозных колодок (смазки, абразивы, поглотители тепла), что позволяет изготавливать их методом прессования. В общем случае тормозные колодки на основе силоксановых каучуков показывают превосходное трение по сравнению с традиционными органическими композициями, особенно в условиях высоких температур и энергий трения. Увеличение температуры пиролиза с 500 до 900 °С приводит к снижению коэффициента трения и повышению скорости износа. Керамообразующие полимеры-прекурсоры, модифицированные для изготовления узлов трения, разрабатываются компанией Starfire Systems (США). Они способствуют уменьшению износа колодок, улучшению холодного трения, снижению степени истирания и повышению тормозной способности. Покрываются на их основе наносят на традиционные тормозные колодки. В условиях интенсивного торможения материал превращается в керамику, образуя совместно с другими компонентами колодки композитную матрицу [63].

Оксид кремния (SiO_2) в сочетании с большим количеством наполнителей рассматривается как матричный материал для применения в нагревательных элементах, которые выдерживают температуры до 1300 °С – например, в свечах накаливания для дизельных двигателей. В работах [64, 65] показано, что изделия из PD-керамики дополняют пьезорезистивными датчиками температуры и давления. Проведены эксперименты по получению монолитных (бездефектных) материалов с использованием в качестве прекурсора жидкого олигоорганосилазана, пропитывающего «жертвенный» полимерный материал [18]. Это позволило получить макет керамического космического зеркала, который можно обрабатывать, используя удобные методы и оборудование с числовым программным управлением (см. рисунок, д).

Заключения

Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров (PD-керамики) – это особый класс материалов, получаемых посредством превращения керамообразующего полимера-прекурсора в керамику в процессе пиролиза. Анализ химических, физико-механических свойств и опыта применения такой керамики показал, что из всего многообразия ее составов следует выделить керамику составов SiO_2 и SiCN , получаемую пиролизом олигоорганосилоксанов и олигоорганосилазанов соответственно. Особенности этой керамики определяет ее структура, представляющая собой «твердый раствор» углерода (иногда в больших количествах) в оксиде кремния (IV) или нитриде кремния, который не может быть получен традиционными методами твердофазного синтеза или иными способами.

Первые исследования PD-керамики сфокусированы главным образом на объемных образцах или волокнах, предложенных в качестве конструкционных высокотемпературных материалов. В настоящее время все большее значение получает применение керамических нанопорошков и пористой PD-керамики с размером пор от нескольких микрон до нескольких нанометров в качестве носителей катализаторов, а также

для процессов жидко- и газофазного разделения. Кроме того, превращение полимера в керамику находится в основе РР-процесса получения ККМ с широким спектром химических и физико-механических свойств. Возможно также получение РД-керамики в виде тонких пленок (для использования в оптоэлектронике) и толстых, твердых защитных покрытий, а возможности технологии 3D-печати, умноженные на возможности технологии РД-керамики, еще больше расширяют границы практического применения керамических материалов.

Задача будущих исследований – дальнейшее детальное выяснение необычной микроструктуры и физических свойств РД-керамики, которое требует особого междисциплинарного подхода с фундаментальными исследованиями в области химии, физики, материаловедения и инженерного искусства.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Список источников

1. 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.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // *Металлы Евразии*. 2015. № 1. С. 36–39.
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., 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.
8. 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*. 2014. № 6. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.
9. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.Ст. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
10. 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.
11. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: способы получения и свойства (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
12. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: микроструктура и свойства (обзор). Часть 1 // *Труды ВИАМ*. 2021. № 8 (102). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-21-33.

13. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: микроструктура и свойства (обзор). Часть 2 // Труды ВИАМ. 2021. № 9 (103). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-22-32.
14. Chollon G. Oxidation Behaviour of Polymer-Derived Ceramics // *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications* / ed. by P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, H.-J. Kleebe. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010. P. 292–307.
15. Modena S., Sorarù G.D., Blum Y., Raj R. Passive Oxidation of an Effluent System: The Case of Polymer-Derived SiCO // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Vol. 88. P. 339–345.
16. Morcos R.M., Navrotsky A., Varga T. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z\text{O}_z$ Polymer-Like, Amorphous Ceramics Made from Organic Precursors // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. Vol. 91. P. 2391–2393.
17. Varga T., Navrotsky A., Moats J.L. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ Polymer-Like Amorphous Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 3213–3219.
18. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 1805–1837.
19. Butchereit E., Nickel K.G., Muller A. Precursor-Derived Si–B–C–N Ceramics: Oxidation Kinetics // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. P. 2184–2188.
20. Saha A., Shah S.R., Raj R. Oxidation Behavior of SiCN–ZrO₂ Fiber Prepared from Alkoxide-Modified Silazane // *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. Vol. 87. P. 1556–1558.
21. Sorarù G.D., Modena S., Guadagnino E. et al. Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2002. Vol. 85. P. 1529–1536.
22. Pena-Alonso R., Mariotto G., Gervais C. et al. New Insights on the High-Temperature Nanostructure Evolution of SiCO and B-Doped SiBOC Polymer-Derived Glasses // *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19. P. 5694–5702.
23. Yajima S., Hayashi J., Omori M., Okamura K. Development of a Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength // *Nature*. 1976. Vol. 261. P. 683–685.
24. Hasegawa Y., Iimura M., Yajima S. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre. Part. 2. Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibres // *Journal of Materials Science*. 1980. Vol. 15. P. 720–728.
25. Yajima S., Iwai T., Yamamura T. et al. Synthesis of a Polytitanocarbosilane and its Conversion into Inorganic Compounds // *Journal of Materials Science*. 1981. Vol. 16. P. 1349–1355.
26. Ishikawa T., Kohtoku Y., Kumagawa K. et al. High-Strength, Alkali-Resistant Sintered SiC Fibre Stable up to 2200 °C // *Nature*. 1998. Vol. 391. P. 773–775.
27. Bunsell A.R., Piant A. A Review of the Development of Three Generations of Small Diameter Silicon Carbide Fibres // *Journal of Materials Science*. 2006. Vol. 41. P. 823–839.
28. Шестаков А.М., Хасков М.А., Сорокин О.Ю. Неорганические волокна на основе кремнийорганических полимерных прекурсоров для высокотермостойких композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 1 (73). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91.
29. Bernard S., Weinmann M., Gerstel P. et al. Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion // *Journal of Materials Chemistry*. 2005. Vol. 15. P. 289–299.
30. Sorarù G.D., Mercadini M., Dal Maschio R. et al. Si–Al–O–N Fibers from Polymeric Precursor: Synthesis, Structural, and Mechanical Characterization // *Journal of the American Ceramic Society*. 1993. Vol. 76. P. 2595–2600.
31. Sorarù G.D., Dallapiccola E., D’Andrea G. Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79. P. 2074–2080.
32. Renlund G.M., Prochazka S., Doremus R.H. Silicon Oxycarbide Glasses: Part II. Structure and Properties // *Journal of Materials Research*. 1991. Vol. 6. P. 2723–2734.
33. Nishimura T., Haug R., Bill J., Thurn G., Aldinger F. Mechanical and Thermal Properties of Si–C–N Material from Polyvinylsilazane // *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33. P. 5237–5241.

34. Janakiraman N., Aldinger F. Fabrication and Characterization of Fully Dense Si–C–N Ceramics from a Poly(ureamethylvinyl)Silazane Precursor // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. P. 163–173.
35. Shah S.R., Raj R. Mechanical Properties of a Fully Dense Polymer Derived Ceramic Made by a Novel Pressure Casting Process // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. P. 4093–4103.
36. Walter S., Sorarù G.D., Brequel H., Enzo S. Microstructural and Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 2389–2400.
37. Kroll P. Modelling and Simulation of Amorphous Silicon Oxycarbide // *Journal of Materials Chemistry*. 2003. Vol. 13. P. 1657–1668.
38. Rouxel T. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90. P. 3019–3039.
39. Moysan C., Riedel R., Harshe R. et al. Mechanical Characterization of a Polysiloxane-Derived SiOC Glass // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27. P. 397–403.
40. Moraes K.V., Interrante L.V. Processing, Fracture Toughness, and Vickers Hardness of Allylhydridopolycarbosilane-Derived Silicon Carbide // *Journal of the American Ceramic Society*. 2003. Vol. 86. P. 342–346.
41. Bauer A., Christ M., Zimmermann A., Aldinger F. Fracture Toughness of Amorphous Precursor-Derived Ceramics in the Silicon–Carbon–Nitrogen System // *Journal of the American Ceramic Society*. 2001. Vol. 84. P. 2203–2207.
42. Bernard S., Weinmann M., Cornu D. et al. Preparation of High-Temperature Stable Si–B–C–N Fibers from Tailored Single Source Polyborosilazanes // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. P. 251–256.
43. Cornu D., Bernard S., Duperrier S. et al. Alkylaminoborazine-Based Precursors for the Preparation of Boron Nitride Fibers by the Polymer-Derived Ceramics (PDCs) Route // *Journal of the European Ceramic Society*. 2005. Vol. 25. P. 111–121.
44. Kokott S., Heymann L., Motz G. Rheology and Processability of Multi-Walled Carbon Nanotubes-ABSE Polycarbosilazane Composites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. Vol. 28. P. 1015–1021.
45. Ishikawa T. Photocatalytic Fiber with Gradient Surface Structure Produced from a Polycarbosilane and its Applications // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2004. Vol. 1. P. 49–55.
46. Шестаков А.М., Минаков В.Т., Швец Н.И. и др. Керамообразующие полимерные прекурсоры на основе поликарбосилана и диаллилбисфенола А // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. № 11. С. 1626–1635.
47. Минаков В.Т., Швец Н.И., Зайцев Б.А. и др. Исследование влияния Роливсана на процесс получения керамической матрицы из поликарбосиланового прекурсора // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89. № 2. С. 161–167.
48. Шестаков А.М., Швец Н.И., Розененкова В.А., Хасков М.А. Керамообразующие композиции на основе поликарбосилана и модифицированных полиорганосилазанов // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 8. С. 1066–1073.
49. Воробьев А.Г., Боровик И.Н., Казеннов И.С. и др. Разработка жидкостных ракетных двигателей малой тяги с камерой сгорания из углерод-керамического композиционного материала // *Вестник МАИ*. 2010. Т. 17. № 3. С. 135–142.
50. Sherwood W.J. Composite Fabrication and CMCs // *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications* / ed. by P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, H.-J. Kleebe. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010. P. 326–340.
51. Yeon S.-H., Reddington P., Gogotsi Y. et al. Carbide-Derived-Carbons with Hierarchical Porosity from a Preceramic Polymer // *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 201–210.
52. Pivin J.C., Sendova-Vassileva M., Colombo P., Martucci A. Photoluminescence of Composite Ceramics Derived from Polysiloxanes and Polycarbosilanes by Ion Irradiation // *Materials Science and Engineering: B*. 2000. Vol. 69–70. P. 574–577.
53. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu. et al. The formation of Si–C–N interfacial coating on carbon fibers // *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. P. 26046–26051.

54. Gadow R., Kern F. Liquid-Phase Coating of Carbon Fibers with Pre-Ceramic Polymer Precursors: Process and Applications // *Advanced Engineering Materials*. 2002. Vol. 4. P. 883–886.
55. Lim T.W., Son Y., Yang D.-Y. et al. Net Shape Manufacturing of Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures Using an Isotropic Shrinkage Method by Introducing Shrinkage Guiders // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2008. Vol. 5. P. 258–264.
56. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H. et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics // *Science*. 2016. Vol. 351. P. 58–62.
57. Li S., Duan W.Y., Zhao T. et al. The fabrication of SiBCN ceramic components from preceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. P. 4597–4603.
58. Zocca A., Gomes C.M., Staude A. et al. SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a preceramic polymer // *Journal of Materials Research*. 2013. Vol. 28. P. 2243–2252.
59. Chen H., Wang X., Xue F. et al. 3D printing of SiC ceramic: Direct ink writing with a solution of preceramic polymers // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38. P. 5294–5300.
60. Pierin G., Grotta C., Colombo P., Mattevi C. Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a preceramic polymer // *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36. P. 1589–1594.
61. Fu Sh., Zhu M., Zhu Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview // *Journal of Advanced Ceramics*. 2019. Vol. 8. P. 457–478.
62. Liebau-Kunzmann V., Fasel C., Kolb R., Riedel R. Lithium Containing Silazanes as Precursors for SiCN: Li Ceramics – A Potential Material for Electrochemical Applications // *Journal of the European Ceramic Society*. 2006. Vol. 26. P. 3897–3901.
63. Ferrari S., Orlandi M., Turani S. et al. Use of Polysiloxane Resins in Friction Materials // *Advances in Applied Ceramics*. 2009. Vol. 108. P. 461–467.
64. Ceramic Electric Resistor: pat. 5961888 US; filed 10.08.98; publ. 05.10.99.
65. Riedel R., Toma L., Janssen E. Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 920–924.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no. 1, pp. 36–39.
3. Grashchenkov D.V. Strategy of development of non-metallic materials, metal composite materials and heat-shielding. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Grashchenkov D.V., Evdokimov S.A., Zhestkov B.E., Solntsev S.St., Shtapov V.V. Research of thermochemical influence of the air plasma flow on high-temperature ceramic composite material. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. 2 (47), pp. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-31-40.
5. Kablov E.N., Nikiforov A.A., Demin S.A., Chesnokov D.V., Vinogradov S.S. Promising coatings for corrosion protection of carbon steels. *Stal*, 2016, no. 6, pp. 70–81.
6. Grashchenkov D.V., Efimochkin I.Yu., Bolshakova A.N. High-temperature metal-matrix composite materials reinforced with particles and fibers of refractory compounds. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2017, no. S, pp. 318–328. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-318-328.
7. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.S., Sevastyanov V.G. High-Temperature Structural Composite Materials Based on Glass and Ceramics for Advanced Aircraft Products. *Steklo i keramika*, 2012, no. 4, pp. 7–11.
8. Sorokin O.Yu., Grashchenkov D.V., Solntsev S.St., Evdokimov S.A. Ceramic composite materials with high oxidation resistance for the novel aircrafts (review). *Trudy VIAM*, 2014, no. 6, paper no. 8. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-6-8-8.

9. Kablov E.N., Grashchenkov D.V., Isaeva N.V., Solntsev S.St. Promising high-temperature ceramic composite materials. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 20–24.
10. Sorokin O.Yu. On the issue of the mechanism of interaction between carbon materials and Si melt (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 65–70. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70.
11. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: methods of preparation and properties (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), paper no. 9. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
12. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: microstructure and properties (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2021, no. 8 (102), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-21-33.
13. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: microstructure and properties (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2021, no. 9 (103), paper no. 03. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-9-22-32.
14. Chollon G. Oxidation Behaviour of Polymer-Derived Ceramics. *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications*. Eds. P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, H.-J. Kleebe. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010, pp. 292–307.
15. Modena S., Sorarù G.D., Blum Y., Raj R. Passive Oxidation of an Effluent System: The Case of Polymer-Derived SiCO. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, vol. 88, pp. 339–345.
16. Morcos R.M., Navrotsky A., Varga T. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_w\text{C}_x\text{N}_y\text{O}_z$ Polymer-Like, Amorphous Ceramics Made from Organic Precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, pp. 2391–2393.
17. Varga T., Navrotsky A., Moats J.L. et al. Thermodynamically Stable $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ Polymer-Like Amorphous Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, pp. 3213–3219.
18. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, pp. 1805–1837.
19. Butcherit E., Nickel K.G., Muller A. Precursor-Derived Si–B–C–N Ceramics: Oxidation Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, pp. 2184–2188.
20. Saha A., Shah S.R., Raj R. Oxidation Behavior of SiCN–ZrO₂ Fiber Prepared from Alkoxide-Modified Silazane. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, vol. 87, pp. 1556–1558.
21. Sorarù G.D., Modena S., Guadagnino E. et al. Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, vol. 85, pp. 1529–1536.
22. Pena-Alonso R., Mariotto G., Gervais C. et al. New Insights on the High-Temperature Nanostructure Evolution of SiCO and B-Doped SiBOC Polymer-Derived Glasses. *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19, pp. 5694–5702.
23. Yajima S., Hayashi J., Omori M., Okamura K. Development of a Silicon Carbide Fiber with High Tensile Strength. *Nature*, 1976, vol. 261, pp. 683–685.
24. Hasegawa Y., Iimura M., Yajima S. Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre. Part. 2. Conversion of Polycarbosilane Fibre into Silicon Carbide Fibres. *Journal of Materials Science*, 1980, vol. 15, pp. 720–728.
25. Yajima S., Iwai T., Yamamura T. et al. Synthesis of a Polytitanocarbosilane and its Conversion into Inorganic Compounds. *Journal of Materials Science*, 1981, vol. 16, pp. 1349–1355.
26. Ishikawa T., Kohtoku Y., Kumagawa K. et al. High-Strength, Alkali-Resistant Sintered SiC Fibre Stable up to 2200 °C. *Nature*, 1998, vol. 391, pp. 773–775.
27. Bunsell A.R., Piant A. A Review of the Development of Three Generations of Small Diameter Silicon Carbide Fibres. *Journal of Materials Science*, 2006, vol. 41, pp. 823–839.
28. Shestakov A.M., Khaskov M.A., Sorokin O.Yu. Organosilicon polymer compounds based inorganic fibers for high-temperature composite materials (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 1 (73), paper no. 09. Available at: <http://viam-works.ru> (accessed: June 21, 2022). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-1-74-91.

29. Bernard S., Weinmann M., Gerstel P. et al. Boron-Modified Polysilazane as a Novel Single-Source Precursor for SiBCN Ceramic Fibers: Synthesis, Melt-Spinning, Curing and Ceramic Conversion. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, vol. 15, pp. 289–299.
30. Sorarù G.D., Mercadini M., Dal Maschio R. et al. Si–Al–O–N Fibers from Polymeric Precursor: Synthesis, Structural, and Mechanical Characterization. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, vol. 76, pp. 2595–2600.
31. Sorarù G.D., Dallapiccola E., D'Andrea G. Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, vol. 79, pp. 2074–2080.
32. Renlund G.M., Prochazka S., Doremus R.H. Silicon Oxycarbide Glasses: Part II. Structure and Properties. *Journal of Materials Research*, 1991, vol. 6, pp. 2723–2734.
33. Nishimura T., Haug R., Bill J., Thurn G., Aldinger F. Mechanical and Thermal Properties of Si–C–N Material from Polyvinylsilazane. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, pp. 5237–5241.
34. Janakiraman N., Aldinger F. Fabrication and Characterization of Fully Dense Si–C–N Ceramics from a Poly(ureamethylvinyl)Silazane Precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, pp. 163–173.
35. Shah S.R., Raj R. Mechanical Properties of a Fully Dense Polymer Derived Ceramic Made by a Novel Pressure Casting Process. *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 4093–4103.
36. Walter S., Sorarù G.D., Brequel H., Enzo S. Microstructural and Mechanical Characterization of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, vol. 22, pp. 2389–2400.
37. Kroll P. Modelling and Simulation of Amorphous Silicon Oxycarbide. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, vol. 13, pp. 1657–1668.
38. Rouxel T. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, pp. 3019–3039.
39. Moysan C., Riedel R., Harshe R. et al. Mechanical Characterization of a Polysiloxane-Derived SiOC Glass. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, pp. 397–403.
40. Moraes K.V., Interrante L.V. Processing, Fracture Toughness, and Vickers Hardness of Allylhydridopolycarbosilane-Derived Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, pp. 342–346.
41. Bauer A., Christ M., Zimmermann A., Aldinger F. Fracture Toughness of Amorphous Precursor-Derived Ceramics in the Silicon–Carbon–Nitrogen System. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, vol. 84, pp. 2203–2207.
42. Bernard S., Weinmann M., Cornu D. et al. Preparation of High-Temperature Stable Si–B–C–N Fibers from Tailored Single Source Polyborosilazanes. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, pp. 251–256.
43. Cornu D., Bernard S., Duperrier S. et al. Alkylaminoborazine-Based Precursors for the Preparation of Boron Nitride Fibers by the Polymer-Derived Ceramics (PDCs) Route. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, vol. 25, pp. 111–121.
44. Kokott S., Heymann L., Motz G. Rheology and Processability of Multi-Walled Carbon Nanotubes-ABSE Polycarbosilazane Composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, pp. 1015–1021.
45. Ishikawa T. Photocatalytic Fiber with Gradient Surface Structure Produced from a Polycarbosilane and its Applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, vol. 1, pp. 49–55.
46. Shestakov A.M., Minakov V.T., Shvets N.I. et al. Ceramic-forming polymeric precursors based on polycarbosilane and diallylbisphenol A. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2014, vol. 87, no. 11, pp. 1626–1635.
47. Minakov V.T., Shvets N.I., Zaitsev B.A. et al. Study of the influence of Rolivsan on the process of obtaining a ceramic matrix from a polycarbosilane precursor. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2016, vol. 89, no. 2, pp. 161–167.
48. Shestakov A.M., Shvets N.I., Rozenenkova V.A., Khaskov M.A. Ceramic-forming compositions based on polycarbosilane and modified polyorganosilazanes. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2017, vol. 90, no. 8, pp. 1066–1073.

49. Vorobyov A.G., Borovik I.N., Kazennov I.S. et al. Development of liquid-propellant low-thrust rocket engines with a combustion chamber made of carbon-ceramic composite material. *Vestnik MAI*, 2010, vol. 17, no. 3, pp. 135–142.
50. Sherwood W.J. Composite Fabrication and CMCs. *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications*. Eds. P. Colombo, R. Riedel, G.D. Sorarù, H.-J. Kleebe. Lancaster: DEStech Publications Inc., 2010, pp. 326–340.
51. Yeon S.-H., Reddington P., Gogotsi Y. et al. Carbide-Derived-Carbons with Hierarchical Porosity from a Pre ceramic Polymer. *Carbon*, 2010, vol. 48, pp. 201–210.
52. Pivin J.C., Sendova-Vassileva M., Colombo P., Martucci A. Photoluminescence of Composite Ceramics Derived from Polysiloxanes and Polycarbosilanes by Ion Irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, vol. 69–70, pp. 574–577.
53. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Yu. et al. The formation of Si–C–N interfacial coating on carbon fibers. *Materials Today: Proceedings*, 2018, vol. 5, pp. 26046–26051.
54. Gadow R., Kern F. Liquid-Phase Coating of Carbon Fibers with Pre-Ceramic Polymer Precursors: Process and Applications. *Advanced Engineering Materials*, 2002, vol. 4, pp. 883–886.
55. Lim T.W., Son Y., Yang D.-Y. et al. Net Shape Manufacturing of Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures Using an Isotropic Shrinkage Method by Introducing Shrinkage Guiders. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2008, vol. 5, pp. 258–264.
56. Eckel Z.C., Zhou C., Martin J.H. et al. Additive manufacturing of polymer-derived ceramics. *Science*, 2016, vol. 351, pp. 58–62.
57. Li S., Duan W.Y., Zhao T. et al. The fabrication of SiBCN ceramic components from pre ceramic polymers by digital light processing (DLP) 3D printing technology. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 4597–4603.
58. Zocca A., Gomes C.M., Staude A. et al. SiOC ceramics with ordered porosity by 3D-printing of a pre ceramic polymer. *Journal of Materials Research*, 2013, vol. 28, pp. 2243–2252.
59. Chen H., Wang X., Xue F. et al. 3D printing of SiC ceramic: Direct ink writing with a solution of pre ceramic polymers. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 5294–5300.
60. Pierin G., Grotta C., Colombo P., Mattevi C. Direct Ink Writing of micrometric SiOC ceramic structures using a pre ceramic polymer. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, vol. 36, pp. 1589–1594.
61. Fu Sh., Zhu M., Zhu Y. Organosilicon polymer-derived ceramics: An overview. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, vol. 8, pp. 457–478.
62. Liebau-Kunzmann V., Fasel C., Kolb R., Riedel R. Lithium Containing Silazanes as Precursors for SiCN: Li Ceramics – A Potential Material for Electrochemical Applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, vol. 26, pp. 3897–3901.
63. Ferrari S., Orlandi M., Turani S. et al. Use of Polysiloxane Resins in Friction Materials. *Advances in Applied Ceramics*, 2009, vol. 108, pp. 461–467.
64. *Ceramic Electric Resistor*: pat. 5961888 US; filed 10.08.98; publ. 05.10.99.
65. Riedel R., Toma L., Janssen E. Piezoresistive Effect in SiOC Ceramics for Integrated Pressure Sensors. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, vol. 93, pp. 920–924.

Информация об авторах

Шестаков Алексей Михайлович, ведущий научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Aleksey M. Shestakov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 11.08.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.09.2022.

The article was submitted 11.08.2022; approved and accepted for publication after reviewing 05.09.2022.