

## **ПЕРСПЕКТИВЫ МЕТОДА ПАРОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФРИКЦИОННЫХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С SiC МАТРИЦЕЙ**

*Нилов А.С.<sup>1</sup>, Жуков Д.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова», Санкт-Петербург;*

<sup>2</sup>*Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, Санкт-Петербург*

**Ключевые слова:** керамоматричные композиты, жидкофазное и парофазное силицирование, фрикционные материалы, твердофазная диффузия.

**Аннотация.** Приведен анализ перспективного варианта процесса получения керамоматричных композитов (КМК) – метод парофазного силицирования. Выявлены особенности, достоинства и недостатки данной технологии. Показано, что управление температурно-временными режимами позволяет получать КМК, различающиеся как составом, так и свойствами. Отмечается, что данный метод может быть использован для получения крупногабаритных фрикционных элементов систем торможения высокоэнергетичных транспортных средств.

## **PROSPECTS FOR THE VAPOR-PHASE SILICONIZING METHOD FOR OBTAINING FRICTION CERAMIC-MATRIX COMPOSITES WITH A SiC MATRIX**

*Nilov A.S.<sup>1</sup>, Zhukov D.A.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Baltic State Technical University "VOENMEH", St. Petersburg;*

<sup>2</sup>*Emperor Alexander I Petersburg State Transport University, St. Petersburg*

**Keywords:** ceramic-matrix composites, liquid-phase and vapor-phase siliconizing, friction materials, solid-phase diffusion.

**Abstract.** The analysis of a promising version of the process of obtaining ceramic-matrix composites (CMC) – the method of vapor-phase siliconization. The features, advantages and disadvantages of this technology are revealed. It is shown that the control of the temperature-time regimes makes it possible to obtain CMCs differing both in composition and in properties. It is noted that this method can be used to obtain large-abatite friction elements of braking systems for high-energy vehicles.

Повышение энергоемкости современных транспортных средств требует в первую очередь повышения эффективности систем торможения в условиях интенсивного фрикционного воздействия. Необходимый уровень функциональных характеристик, надежности и сроков эксплуатации элементов этих систем главным образом обеспечивается комплексом физико-механических, теплофизических и трибологических свойств используемых фрикционных материалов. В настоящее время в тормозных системах, в

первую очередь тормозных дисках, нашли применение различные фрикционные материалы на основе металлов, композитов с металлической и углеродной матрицами. Однако для высоконагруженных транспортных средств особое место занимают фрикционные материалы последнего поколения – керамоматричные композиты (КМК) с SiC-матрицей, армированной углеродными волокнами (УВ) (C<sub>f</sub>/SiC-композиты) [1].

Благодаря исключительно высокой твердости, стойкости к абразивному износу и тепловому удару, способности выдерживать температуры 1200<sup>0</sup>С и выше C<sub>f</sub>/SiC-композиты являются одними из самых перспективных современных материалов для изделий триботехнического и, прежде всего, фрикционного назначения.

В последнее время эти фрикционные материалы из КМК эффективно используются в авиационной технике, автомобилестроении, космических аппаратах многоразового использования и др. [2]. Фрикционные элементы из КМК либо прогнозируются, либо уже применяются в высокоскоростных поездах (рис. 1).

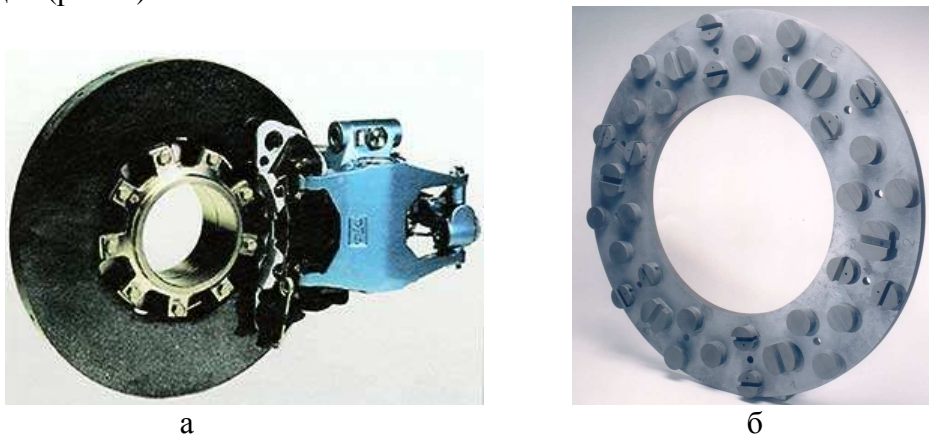


Рис. 1. Тормозные диски из КМК для железнодорожных скоростных подвижных составов: *а* - фирмы Knorr Brake Company [3], *б* - фирмы DLR [4]

Преимущество применения фрикционных карбидокремниевых КМК заключается в большом снижении массы тормозного диска по отношению к стальному (50 % и более (табл. 1)) при большей мощности, а также в способности выдерживать большие перегрузки. В перспективе после внедрения этих КМК ожидается увеличение преобразуемой энергии до 100 МДж, а тормозной мощности до 1100 кВт на колесную пару.

Наиболее общая схема производства изделий из КМК включает следующие операции: (1) получение волокнистого каркаса (преформы) с хаотичным или ориентированным расположением волокон; (2) насыщение (уплотнение) волокнистого каркаса матричным материалом; (3) механическая обработка полученной заготовки. В настоящее время вторую наиболее важную операцию технологического процесса – уплотнение каркаса –

реализуют с помощью различных твердо-, жидко- и газофазных методов, а также их комбинаций [1].

Табл. 1. Типовые пары трения и их некоторые массово-энергетические характеристики для высокоскоростного ж/д транспорта [5]

Материал диска	Материал накладок	Энергия торможения, МДж	Масса диска с накладками, кг
Серый чугун	КМ на полимерной основе	12	140
Алюмоматричный КМ	КМ на полимерной основе, металлокерамика	12	84
Сталь	Металлокерамика	35	140
Сталь с керамическим покрытием	КМ на керамической основе	50	140
Керамоматричные КМ	КМ на керамической основе	60+	55

Одними из наиболее перспективных методов уплотнения углеродсодержащих пористых каркасов SiC матрицей являются методы жидко- и парофазного силицирования. Эти методы основаны на механизме реакционного спекания материала заготовки в процессе силицирования – фильтрации в поры заготовки паров или расплава кремния. В качестве заготовок обычно используют пористые полуфабрикаты, в состав которых обязательно входят углеграфитовые компоненты. В результате химического взаимодействия между кремнием и углеродным материалом заготовки образуется конечный продукт – матричный карбид кремния:  $Si(г,ж) + C(тв) = SiC(тв)$ .

Если методы жидкофазного силицирования достаточно хорошо изучены и широко используются в практике производства карбидокремниевых КМК, то методы парофазного силицирования (процессы Vapor Silicon Infiltration – VSI) являются относительно новым и перспективным вариантом процессов силицирования [6]. Типичные процессы VSI осуществляются в вакууме или при низком давлении в инертной среде (аргоне) при температурах от 1500<sup>0</sup>С до 2000<sup>0</sup>С.

В основе процесса VSI углеродистых заготовок лежат два основных процесса: испарение паров кремния и их осаждение на поверхности и в объеме пористого углерода, сопровождающееся образованием карбида кремния. С точки зрения теории массопереноса, испарение приводит к обогащению газовой фазы кремнием, в то время как конденсация паров кремния и формирование матрицы SiC подразумевает потребление вещества.

Внутренний объем технологического реактора для процесса VSI включает две области, каждая из которых выполняет свою функцию в получении конечного материала (рис. 2).

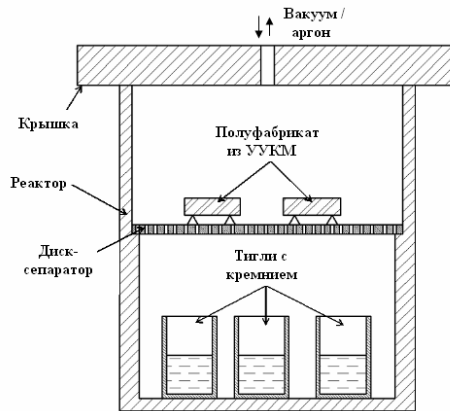


Рис. 2. Схематическое изображение оснастки для парофазного силицирования [7]

1. **Газовая область**, в которой: располагаются тигли с кремнием и формируется паровая фаза кремния; формируются граничные и начальные условия для реализации процесса в объеме пористой среды заготовки.

2. **Область пористой среды заготовки**, в которой протекают физико-химические процессы переноса газовых компонентов и уплотнения материала.

Анализ процесса парофазного силицирования позволил выявить основные стадии и физико-химические явления данного процесса [8].

1. Испарение кремния и массоперенос паров кремния механизмами диффузии и конвекции.

2. Совместное течение газовой смеси в реакционной камере и пористой среде уплотняемого каркаса.

3. Перенос тепла в газовом объеме установки и в пористых средах за счет теплопроводности, конвекции и радиации.

4. Химическое взаимодействие газовой смеси с материалом каркаса и элементов конструкции и оснастки технологической установки.

5. Конденсация паров кремния в жидкую фазу в газовом объеме реактора, на поверхностях заготовки и конструктивных элементов установки, в порах заготовки и взаимодействие жидкого кремния с углеродом, приводящее к образованию карбида кремния.

6. Возможное возникновение двухфазной газовой смеси, вследствие конденсации паров кремния в газовом объеме реактора.

7. Взаимодействие остаточного кислорода в газовой среде реактора с расплавом кремния и углеродом, приводящее к образованию  $\text{SiO}$  и  $\text{CO}$ , участвующих в переносе  $\text{Si}$  и  $\text{C}$  к реакционным партнерам.

8. Образование матричного материала в результате гетерогенных физико-химических процессов.

9. Уплотнение пористой среды матричным материалом и ее эволюция.

10. Процессы твердофазной диффузии углерода и кремния через образующийся слой  $\text{SiC}$ .

Каждая из стадий и явлений, названных выше, определяет в конечной степени, качество получаемого материала.

Испарение кремния связано как с физическими процессами (фазовым переходом  $\text{Si(ж)} \rightarrow \text{Si(г)}$ ), так и с химическими процессами, обусловленными возможностью образования кремнийсодержащих компонент в конденсированном и/или газообразном состоянии вблизи источника. Очевидно, что скорость испарения должна зависеть от локальной температуры источника и давления в реакторе, а также от парциальных давлений кремнийсодержащих компонент вблизи поверхности.

Процессы массопереноса в технологической установке могут быть обусловлены следующими явлениями: диффузией компонентов в газовой области реактора и пористой заготовке; перепадами давления, возникающими в результате работы насосных установок; перепадами температуры, приводящими к термо-гравитационной конвекции; фазовыми переходами испарения-конденсации (Стефановские эффекты).

Основными условиями образования  $\text{SiC}$  в процессах VSI являются:

1. Прямое взаимодействие паров кремния с углеродом заготовки (гетерогенные процессы).

2. Диффузия атомов углерода и  $\text{Si}$  через слой образующегося  $\text{SiC}$  и их взаимодействие в объеме слоя с образованием  $\text{SiC}$  (гомогенные процессы).

3. Взаимодействие  $\text{SiO}$  с углеродом заготовки с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{SiC}$  (гетерогенные процессы) по реакции  $\text{SiO} + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}$ , приводящей через  $\text{CO}$  к уносу углерода из заготовки и, как следствие, к возможному разуплотнению материала заготовки.

Основными стадиями прямого взаимодействия паров кремния с углеродом заготовки являются [8]:

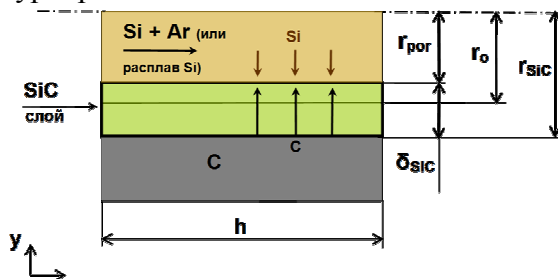
1. Начальная стадия, которая характеризуется непосредственным взаимодействием паров кремния с углеродным материалом заготовки. В зависимости от режимов процесса и параметров пористой среды процесс лимитируется либо скоростью переноса паров  $\text{Si}$  вглубь пор, либо скоростью взаимодействия  $\text{Si}$  и углерода.

2. Вторая стадия процесса начинается после образования между объемом поры и углеродным материалом заготовки промежуточного карбидного слоя определенной толщины. На этой стадии основным механизмом доставки углерода на поверхность поры становится твердофазная диффузия углерода через поверхностный карбидный слой. На этой стадии должна учитываться уже комбинация из трех лимитирующих факторов – к скоростям переноса паров кремния и их взаимодействия с углеродом добавляется скорость твердофазной диффузии углерода через слой  $\text{SiC}$ .

Схема процесса VSI и геометрические параметры пористой среды в процессе ее эволюции приведены на рисунке 3.

Для газофазных (парофазных) процессов эффективность уплотнения пористой среды во многом определяется соотношением скоростей гетерогенных химических реакций, приводящих к исчезновению прекурсора

(в данном случае паров кремния) и скорости доставки прекурсора в глубь заготовки. Оптимальным считается процесс, когда скорости химических реакций и доставки согласованы. В этом случае происходит однородное по глубине уплотнение пористой среды. Выполнение этого условия требует контроля основных параметров процесса – температуры, давления газовой смеси и концентрации прекурсора. Нарушение оптимальных условий процесса приводит к рассогласованию скоростей реакций и переноса и, как следствие, к реализации процесса, когда лимитирующим фактором является либо скорость химических реакций (процесс длительный и может привести к не полному уплотнению пор, особенно с большим приведенным радиусом – образуется остаточная открытая пористость), либо лимитирующим является скорость переноса прекурсора (происходит преждевременное закрытие устьев пор – возникает закрытая остаточная пористость). Во втором варианте по толщине каркаса может возникнуть значительный перепад по концентрации прекурсора.



$r_0$  – начальный радиус поры;  $r_{\text{por}}$  – текущий радиус поры;  
 $r_{\text{SiC}}$  – наружный радиус слоя SiC;  $\delta_{\text{SiC}}$  – толщина слоя SiC

Рис. 3. Схема образования слоя SiC и основные элементы структуры и геометрические параметры пористой среды

В работе [7] выявлено, что при температурах в реакторе 1850-1950<sup>0</sup>С начинается резкий рост толщины карбидного слоя, то обусловлено, по-видимому, как увеличением интенсивности протекания процесса взаимодействия кремния с поверхностью углеродного материала, так и возрастанием скорости испарения Si (с  $4 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·с) при 1700<sup>0</sup>С до  $13,6 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·с) при 1950<sup>0</sup>С). Однако при этом отмечается образование значительного количества дефектов в виде крупных кристаллов карбида (порядка 20-40 мкм), пор и трещин. Поэтому для получения бездефектной структуры КМК рекомендованы температуры в интервале 1700-1850<sup>0</sup>С. Правда при этом существенно снижается скорость протекания процесса.

Иногда VSI реализуют в варианте комбинированного парожидкофазного процесса силицирования, когда на определенной стадии парожидкофазного процесса, с помощью различных технологических приемов процесс переводят в режим образования SiC из жидкой фазы за счет конденсации пересыщенных паров кремния на поверхностях и в порах каркаса [9]. Условия для конденсации паров Si обычно обеспечиваются за счет создания перепада температур между парами металла и силицируемой заготовки при меньшей температуре заготовки.

Одним из достоинств метода VSI является возможность более тонкого, по сравнению с технологией жидкофазного силицирования, контроля и регулирования введения кремния в поры углеродсодержащего материала заготовок. При этом, как отмечается в работе [10], парофазный процесс выгодно отличается от жидкофазного тем, что с его использованием возможно достижения большей степени силицирования одного и того же материала, т.к. пары кремния обладают большей проникающей способностью, чем расплав. Это дает возможность получать наружные карбидокремниевые фрикционные износостойкие слои высокой плотности.

Следует отметить, что используемое оборудование и оснастка при реализации технологического метода VSI позволяют получать достаточно крупногабаритные изделия из КМК, что существенно решает проблему получения, например, тормозных дисков из КМК для железнодорожного транспорта, размер которых может достигать 1 м в диаметре.

Среди ограничивающих факторов возможного применения данного метода, главными являются: во-первых, агрессивное воздействие паров и расплава кремния на углеродные волокна, и, соответственно, необходимость применения различных методов их защиты, во-вторых, получения пока еще недостаточно стабильного состава и качества конечного материала при реализации процесса парофазного силицирования, что требует дальнейших практических исследований и отработки технологического процесса.

**Заключение.** Приведенный анализ варианта процесса получения КМК по методу парофазного силицирования показал его перспективность и возможность практической реализации при получении крупногабаритных изделий, в том числе и фрикционного назначения. Выявлены особенности, достоинства и недостатки данной технологии. Показано, что управление температурно-временными режимами позволяет получать КМК, различающиеся как составом, так и свойствами.

#### Список литературы

1. Гаршин А.П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей / А.П. Гаршин, В.И. Кулик, С.А. Матвеев, А.С. Нилов // Новые огнеупоры. – 2017. – №4. – С. 20-35.
2. Krenkel W. C/C–SiC composites for hot structures and advanced friction systems // Ceramic engineering and science proceedings. – 2003. – No. 24(4). – P. 583-592.
3. Schlosser W. Moderne Bremssysteme für Schienenfahrzeuge / W. Schlosser, S. Aurich // ZEV + DET Glasers Annalen. – 2001. – № 8. – P. 273-277.
4. [http://www.dlr.de/bt/en/desktopdefault.aspx/tabid-2499/6930\\_read-10079/](http://www.dlr.de/bt/en/desktopdefault.aspx/tabid-2499/6930_read-10079/): [Электронный ресурс]
5. Reducing train mass – the effect of standards on train braking systems – Phase 2, Report №ITLR-T20057-002. – 2008. – Iss.1. – 46 p.
6. Zhou Q. Fabrication of C<sub>f</sub>/SiC Composites by Vapor Silicon Infiltration / Q. Zhou, S. Dong, X. Zhang et al. // J. Am. Ceram. Soc., 2006. – V. 89(7). – P. 2338-2340.
7. Бардин Н.Г. Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов // Дисс. ... канд. техн. науку – М.: РХТИ им. Д.И. Менделеева, 2020. – 145 с.
8. Кулик В.И. Моделирование процессов получения композитов с SiC матрицей методом парофазного реакционного спекания / В.И. Кулик, А.В. Кулик // Сб. трудов 10-й меж.

научно-техн. конференции: «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка». – Минск: Беларуская наука, 2012. – С. 76-85.

9. Патент №2543242 РФ. Способ изготовления герметичных изделий из углерод-карбидкремниевых материалов / В.М. Бушуев, В.Ю. Чунаев В.Ю., М.В. Бушуев, Д.С. Оболенский. – Опубл. 27.02.2015.
10. Синани И.Л. Перспективы разработки новых наукоемких технологий по герметизации изделий из УУКМ / И.Л. Синани, М.В. Бушуев, С.Е. Бутузов // Доклады XIII Всероссийской научно-технической конференции "Научные исследования и инновации в аэрокосмической технике и технологии". – Пермь, 2011. – С. 91-101.

### References

1. Garshin A.P. Modern technologies for obtaining fiber-reinforced composite materials with ceramic refractory matrix / A.P. Garshin, V.I. Kulik, S.A. Matveev, A.S. Nilov // New refractories. – 2017. – №4. – P. 20-35.
2. Krenkel W. C/C–SiC composites for hot structures and advanced friction systems // Ceramic engineering and science proceedings. – 2003. – No. 24(4). – P. 583-592.
3. Schlosser W. Moderne Bremssysteme für Schienenfahrzeuge / W. Schlosser, S. Aurich // ZEV + DET Glasers Annalen. – 2001. – № 8. – P. 273-277.
4. [http://www.dlr.de/bt/en/desktopdefault.aspx/tabid-2499/6930\\_read-10079/](http://www.dlr.de/bt/en/desktopdefault.aspx/tabid-2499/6930_read-10079/): [Электронный ресурс]
5. Reducing train mass – the effect of standards on train braking systems – Phase 2, Report №ITLR-T20057-002. – 2008. – Iss.1. – 46 p.
6. Zhou Q. Fabrication of C<sub>f</sub>/SiC Composites by Vapor Silicon Infiltration / Q. Zhou, S. Dong, X. Zhang et al. // J. Am. Ceram. Soc., 2006. – V. 89(7). – P. 2338-2340.
7. Bardin N.G. Heat-resistant coatings for carbon and carbon-silicon carbide composite materials // Diss. ... cand. tech. sc. – М.: RCTI n.a. D.I. Mendeleev, 2020. – 145 p.
8. Kulik V.I. Modeling of the processes of obtaining composites with SiC matrix by the method of vapor-phase reaction sintering / V.I. Kulik, A.V. Kulik // Sat. Proceedings of the 10th Int. scientific and technical. conferences: "New materials and technologies: powder metallurgy, composite materials, protective coatings, welding". – Minsk: Belarusian Science, 2012. – P. 76-85.
9. Patent 2543242 RU. A method of manufacturing sealed products from carbon-silicon carbide materials / V.M. Bushuev, V.Yu. Chunaev V.Yu., M.V. Bushuev, D.S. Obolensky. – Publ. 27.02.2015.
10. Sinani I.L. Prospects for the development of new science-intensive technologies for sealing products from CCCM / I.L. Sinani, M.V. Bushuev, S.E. Butuzov // Reports of the XIII All-Russian Scientific and Technical Conference "Research and Innovation in Aerospace Engineering and Technology". – Perm, 2011. – P. 91-101.

#### *Сведения об авторах:*

#### *Information about authors:*

<p><b>Нилов Алексей Сергеевич</b> – кандидат технических наук, доцент, Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ», Санкт-Петербург, Россия, alexey.s.nilov@gmail.com</p>	<p><b>Nilov Aleksey Sergeevich</b> – candidate of technical sciences, associate professor, Baltic State Technical University “VOENMEH”, Saint Petersburg, Russia, alexey.s.nilov@gmail.com</p>
<p><b>Жуков Дмитрий Александрович</b> – кандидат технических наук, доцент, Петербургский государственный университет путей сообщения Императора Александра I, Санкт-Петербург, Россия, dmitr_zhukov@mail.ru</p>	<p><b>Zhukov Dmitriy Aleksandrovich</b> – candidate of technical sciences, associate professor, Emperor Alexander I Petersburg State Transport University, Saint Petersburg, Russia, dmitr_zhukov@mail.ru</p>

*Получена 16.11.2021*