

Д. т. н. **А. П. Гаршин**¹ (✉), к. т. н. **В. И. Кулик**², к. т. н. **С. А. Матвеев**²,
к. т. н. **А. С. Нилов**²

¹ ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский политехнический университет»,
Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Балтийский государственный технический университет
«ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.8:66.02

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТО-АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КЕРАМИЧЕСКОЙ ОГНЕУПОРНОЙ МАТРИЦЕЙ (Обзор)

Приведен обзор и представлен анализ состояния и тенденций развития современных технологий получения керамоматричных композитов (КМК), основанных на твердо-, жидко- и газопарофазных процессах. Для каждого из базовых технологических методов были рассмотрены варианты и модификации их практической реализации, выявлены особенности, достоинства и недостатки. Показано, что применение различных базовых технологических методов и их модификаций позволяет получать разнообразие КМК, различающиеся как составом и структурой, так и свойствами. Проведен анализ перспектив совершенствования методов получения КМК и улучшения их эксплуатационных характеристик за счет использования микроволновой технологии.

Ключевые слова: керамоматричные композиты, армирующие волокна, твердо-, жидко- и газопарофазные методы получения КМК, шликерная технология, пиролиз органометаллических полимеров, жидкофазное и парофазное силицирование, золь-гель процесс, предкерамические прекурсоры КМК, изотермические и термоградиентные процессы, микроволновая технология.

ВВЕДЕНИЕ

Среди перспективных конструкционных материалов особое место занимают керамические. Эти материалы характеризуются уникальным комплексом физико-механических, электромагнитных, теплофизических и триботехнических свойств и способны функционировать в условиях воздействия высоких температур, агрессивных и радиационных сред [1–3].

Конструкционные материалы на основе монолитной керамики имеют серьезные недостатки, к которым относятся недостаточная стойкость к тепловому удару, склонность к хрупкому разрушению, низкие прочность и сопротивляемость ударным нагрузкам, что существенно ограничивает возможности их применения для изготовления изделий, используемых в условиях вибраций, механических и тепловых ударов [1]. Низкие характеристики трещиностойкости монолитной керамики могут быть серьезно улучшены введением армирующей фазы (частиц или волокон), т. е. переходом к керамоматричным композитам

(КМК). С точки зрения получения материала с максимально высокими эксплуатационными свойствами несомненным преимуществом обладают волокнисто-армированные КМК. Повышенные характеристики их являются следствием более высокого уровня физико-механических показателей современных волокнистых наполнителей и реализации значительно более сложного, чем для монолитной керамики, механизма разрушения КМК, особенно в условиях воздействия ударных нагрузок [4].

В качестве матриц для КМК используют различные керамические материалы на основе оксидов, карбидов, нитридов и боридов, например Al_2O_3 , SiO_2 , SiC , Si_3N_4 , BN , AlN , TiB_2 , B_4C и др. Отметим, что среди волокнистых КМК наиболее широкое практическое применение получили композиты с SiC -матрицей, армированные различного типа карбидкремниевыми и углеродными волокнистыми материалами (нитьями, лентами, тканями и др.).

Традиционные области применения этих материалов — ракетно-космическая техника (системы теплозащиты, теплонагруженные элементы корпуса космических летательных аппаратов и ракетных двигателей), печи различного типа и энергетические реакторы. Среди новых секторов применения можно отметить системы торможе-



А. П. Гаршин

E-mail: apgarshin@gmail.com

ния в высоконагруженных транспортных средствах, элементы бронезащиты, размеростабильные конструкции, силовые оболочки для ТВЭЛов, элементы газотурбинных установок, газовые горелки, теплообменники [4].

Важнейшая проблема широкого практического применения КМК заключается в разработке экономически эффективной технологии их получения. Как правило, производство изделий из КМК представляет собой сложный и длительный процесс, основная стадия которого — уплотнение волокнистых каркасов (преформ) и пористых сред матричным материалом. Именно на этой стадии во многом формируется комплекс микроструктурных и эксплуатационных характеристик КМК. В принципе, существует достаточно много технологических методов, обеспечивающих введение (инфильтрацию) матричного материала в волокнистую преформу и ее уплотнение. Обобщенная классификация базовых методов уплотнения пористых сред керамической матрицей с помощью различных твердо-, жидко- и газопарофазных методов представлена на рис. 1 [5–7].

Необходимо отметить, что каждая из этих трех групп методов базируется на принципиально разных физико-химических процессах и приводит

скеров и добавляют небольшое количество полимерного связующего, затем смесь прессуют и проводят спекание при высокой температуре [7, 9]. При сухом перемешивании проблемой может быть получение гомогенной смеси используемых компонентов, особенно при высоких содержаниях армирующего наполнителя. Дополнительные трудности могут возникнуть при использовании вискероов, которые имеют тенденцию к формированию агломератов, что значительно снижает плотность заготовки.

Из-за трудностей получения гомогенного материала при сухом смешивании для реализации твердофазных процессов получила широкое применение шликерная (растворная) технология, основанная на шликерной пропитке волокнистых каркасов с последующей их термообработкой. Обобщенная схема такого процесса показана на рис. 2. При работе по этой схеме необходимо, чтобы компоненты смеси не агрегировались, а были однородно распределены по объему жидкой смеси. Качество диспергирования улучшают перемешиванием и сверхзвуковой вибрацией. После перемешивания деталь можно формовать методом литья. Альтернативная технология состоит в нагревании, в результате которого удаляется вода,

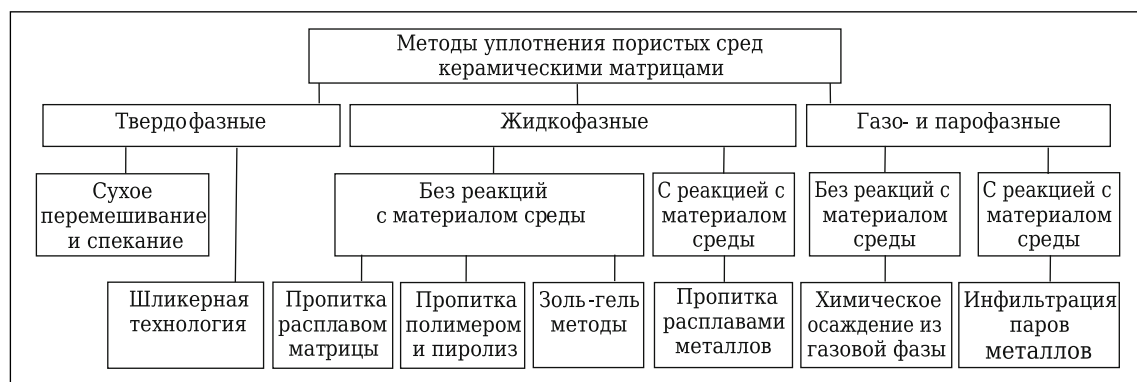


Рис. 1. Основные методы уплотнения пористых сред керамическими матрицами

к получению КМК, различающихся как составом и структурой, так и свойствами. Желание получить КМК с максимально высокими характеристиками определило широкое распространение комбинированных многостадийных технологий, в которых на разных стадиях используются различные технологические процессы уплотнения пористых сред [8]. Далее последовательно рассмотрим основные базовые технологические методы уплотнения пористых сред керамической матрицей.

ТВЕРДОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КМК

Среди методов получения КМК твердофазные технологии наименее распространены. Как правило, они являются модификацией порошкового метода получения технической керамики. Порошок матричного компонента смешивают с армирующим наполнителем в форме коротких волокон или ви-

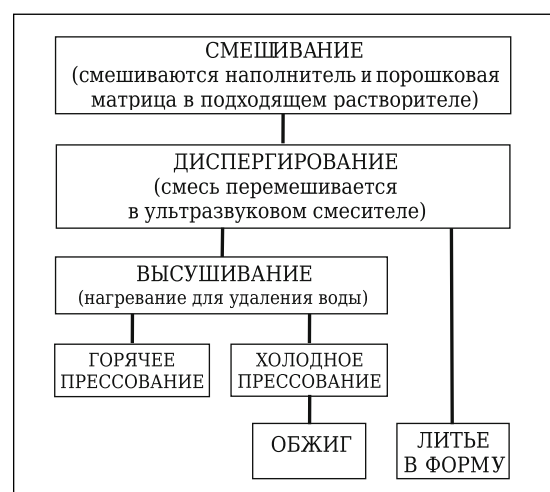


Рис. 2. Общая схема процесса получения изделий из КМК с использованием шликерной технологии [9]

после чего высушенную смесь подвергают холодной или горячей прессовке. Смешиванием в жидком растворе получают КМК, усиленные частицами, вискерами и короткими волокнами.

Для получения изделий из КМК, армированных непрерывными волокнами, твердофазная технология, как правило, реализуется как двухступенчатый процесс, в котором жгуты, ленты или ткани пропитываются шликером (например, путем протягивания через пропиточную ванну), являющимся суспензией частиц матрицы и связующего, а также возможных добавок, облегчающих спекание частиц [9, 10]. Далее осуществляется их сушка и из полученных полуфабрикатов формуются изделия. Окончательное формирование матрицы КМК происходит в ходе горячего прессования при 1700–1800 °С и давлении 100–200 МПа.

В работах [11, 12] представлена твердофазная технология получения изделий КМК с SiC-матрицей. Непрерывные армирующие элементы (на основе высокомолекулярных углеродных волокон и стехиометрических SiC-волокон) насыщаются суспензией наноразмерного порошка SiC (частицы 20–30 нм), содержащей также связующее вещество и спекающие (сшивающие) добавки Al_2O_3 , Y_2O_3 и SiO_2 . После высушивания армирующий материал образует волокнистый листовой препрег. Листы раскраивают, укладывают в матрицу пресса и уплотняют методом горячего прессования. Наноразмерные порошки SiC и участвующие в спекании добавки Al_2O_3 и Y_2O_3 образуют эвтектику с кремнеземом, что позволяет вести процесс спекания при более низких параметрах (температура 1750–1800 °С и давление 15–20 МПа) и ограничить деградацию волокон. В литературе эта технология получила название NITE (Nanopowder Infiltration and Transient Eutectic Phase). NITE-процесс обеспечивает получение КМК с очень низкой конечной пористостью (приблизительно 3 %) и высокой теплопроводностью (20 Вт/(м·К)). Рабочие температуры эксплуатации такого КМК более 1400 °С.

В рамках твердофазной технологии могут быть получены керамические композиты, армированные углеродными нанотрубками (УНТ). Например, известны керамические композиты системы Al_2O_3 /УНТ [13]. КМК получали методом горячего прессования (температура 2123 К и давление 30 МПа) смеси порошка оксида алюминия и УНТ. Причем смесь получали двумя способами — сухим и с применением раствора. Второй способ использовали с целью обеспечения лучшего диспергирования УНТ. Массовая доля УНТ в КМК достигала 12 %.

Применение этой технологии требует соблюдения двух условий. Во-первых, волокна должны сохранять свои свойства после воздействия высоких температур и давлений. Во-вторых, должно обеспечиваться эффективное протекание процесса спекания частиц. Главный недостаток метода

— в ходе процесса формирования матрицы сохраняется вероятность деградации свойств армирующих волокон.

ЖИДКОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КМК

Можно выделить четыре основных варианта реализации жидкофазных методов: пропитка армирующего материала расплавом матрицы; пропитка преформы органометаллическим полимером и его пиролиз с образованием матричного остатка; методы, основанные на механизме реакционного спекания материала пористой заготовки в процессе фильтрации через нее химически активных реагентов; методы, основанные на золь-гель процессах.

Метод пропитки армирующего материала расплавом матрицы

Первый вариант данного метода предполагает пропитку армирующего наполнителя (который может быть также в виде подготовленного волокнистого каркаса) расплавом матричного материала. Метод достаточно широко используется для получения КМК с керамическими матрицами, имеющими относительно низкую температуру плавления, к которым прежде всего относится стекловидная керамика на основе боросиликатных, алюмосиликатных, алюмоборосиликатных, литиевосиликатных и других типов стекол. Определенные успехи в практической реализации этой технологии были достигнуты при изготовлении труб. Волокнистую преформу и мелкие куски стекла помещали в цилиндрическую пресс-форму, в которой под действием высоких температуры и давления расплавленное стекло пропитывало преформу [14].

Основные проблемы при этом связаны с высокой вязкостью расплавов керамических матриц, затрудняющей качественную межволоконную пропитку армирующих структур, и возможностью окисления волокон при контакте с расплавленной керамикой, что приводит к потере ими механических свойств [9, 15].

Метод, основанный на пиролизе органометаллических полимеров

Второй вариант жидкофазных технологий получения КМК основан на процессах высокотемпературного пиролиза органометаллических полимеров, которыми пропитывают преформу (процессы PIP — Polymer Infiltration and Pyrolysis). Технология PIP представляет собой один из самых передовых методов производства крупных изделий сложной формы из КМК. Процесс получения КМК по данной «полимерной» технологии включает стадии пропитки волокнистой заготовки жидким олигомером или его раствором в органическом растворителе, придания заготовке соответствующей формы, отверждения низкомолекулярного олиго-

мера, высокотемпературной термообработки с образованием керамического материала в результате деструкции предкерамического полимера. Метод не требует сложного оборудования, производителен, процесс проходит при относительно низкой температуре, что сводит к минимуму повреждение армирующих волокон. Микроструктура и состав матрицы могут быть адаптированы для конкретного применения путем смешивания полимеров.

При выборе исходного прекурсора учитывают вязкость связующего (способность проникать в пористую среду заготовки); выход кокса, определяющий необходимое число циклов инфильтрации и пиролиза; стехиометричность, микроструктуру и кристаллическую структуру кокса; программу нагрева в процессе пиролиза, что особенно критично для толстостенных заготовок; технологичность получаемых препрегов (например, их клейкость).

КМК с керамическими матрицами на основе кремния являются наиболее изученными композициями, получаемыми методом PIP. К настоящему времени разработаны предкерамические полимеры, позволяющие получать различные виды кремнийсодержащей керамики. Некоторые типы предкерамических полимеров, температуры их пиролиза и получаемая керамика приведены в табл. 1 [16]. Эти полимеры могут плавиться при низкой температуре в диапазоне от комнатной температуры до 300 °C или растворяться в органических растворителях. Таким образом, они обладают превосходными технологическими свойствами, позволяющими эффективно использовать их в производстве волокнисто-армированных КМК. Наиболее широкое применение нашли КМК с матрицами на основе карбида кремния SiC и нитрида кремния Si₃N₄, получаемыми из поликарбоксиланов и полисилазанов.

Общая схема процесса PIP представлена на рис. 3.

В работе [17] приводится типовая технология получения КМК методом PIP на основе углеродных волокон и SiC-матрицы (типа C_f/SiC). Технология включает несколько последовательных стадий.

На первой стадии формуют волокнистый каркас, который затем пропитывают расплавленным кремнийорганическим связующим при температурах до 800 К. С повышением температуры олигомеры трансформируются в поликарбоксиланы с одновременной полимеризацией при высоких давлениях (до 40 МПа). В результате вещество полимерной матрицы переводится в твердое со-

стояние. Далее в диапазоне от 800 до 1300 К проводят термообработку матрицы, как правило, в автоклаве в инертной атмосфере при нормальном или повышенном давлении (до 100 МПа). При этом кремнийорганические полимеры разлагаются с образованием SiC. Это наиболее ответственная стадия процесса PIP. При пиролизе в заготовке начинают развиваться процессы термодеструкции матрицы, сопровождающиеся удалением газообразных продуктов (через систему образующихся пор) и образованием твердого кокса, обогащающегося атомами кремния. Ключевым моментом в процессе пиролиза является выбор температурно-временного режима, который обеспечил бы максимальное образование коксового остатка. Скорость подъема температуры лежит в диапазоне от нескольких градусов до нескольких десятков градусов в час. Продолжительность процесса пиролиза может достигать 300 ч и более. Пиролиз приводит к потере массы прекурсора — масса кокса составляет только 60–80 % от исходной массы полимерного связующего. Выбранный температурно-временной режим пиролиза оказывает значительное влияние на морфологию полученной SiC-матрицы. Высокие скорости нагрева и низкая окончательная

Таблица 1. Предкерамические полимерные прекурсоры и продукты их пиролиза

Полимерный прекурсор	Параметры пиролиза		Матрица
	температура, °C	атмосфера	
Полиметилсилан	950	Ar	SiC
Полиметилвинилсилан	1000	Ar	SiC
Поликарбосилан	1400	N ₂	SiC
Полититанокarbосилан	1300	N ₂	SiC _x O _y Ti _z
Полисилаэтилен	1000	N ₂	SiC
Полигидридосилазан	1200	N ₂	Si ₃ N ₄
Полиметилсилазан	800	NH ₃	Si ₃ N ₄
Поливинилсилазан	1200	N ₂	SiC _x N _y /C
Поливинилфенилсилазан	1000	N ₂	Si ₃ N ₄
Полициклометилсилазан	1000	Ar	Si ₃ N ₄ /SiC
Полиборонсиликонимид	1250	NH ₃	BN / Si ₃ N ₄
Полиметилсилоксан	1000	He	SiO _x C _y
Полифенилсилескквиоксан	1400	Ar	SiC _x O _y



Рис. 3. Общая схема процесса PIP

температура процесса приводят к значительной пористости и получению аморфной матрицы, тогда как кристаллическая матрица SiC с мелкодисперсным распределением пор может быть получена при низкой скорости нагрева и конечной температуре до 1600 °С. Для получения высококачественных КМК с минимальной пористостью и максимальными значениями плотности и механических свойств цикл пропитки – отверждение – пиролиз приходится повторять неоднократно (3–8 раз). Однако даже при этих условиях конечная пористость остается существенной (10 % и более). Таким образом, в случае применения РІР-методов большая длительность производственного процесса получения плотного КМК обусловлена прежде всего необходимостью многократного повторения циклов пропитки исходной преформы органическими смолами с дальнейшим пиролизом для образования карбидкремниевой матрицы.

В работе [18] предложен метод изготовления КМК системы C/SiC–SiCN. Процесс включает насыщение под давлением волокнистого каркаса из углеволокнутой ткани суспензией порошка SiC (средний размер гранул 0,5 мкм), затем его пропитку органометаллическим полимерным прекурсором CERASET™ SN, который после пиролиза при 1273–1573 К образует карбонитридкремниевую (SiCN) матрицу. Использованный полимер имеет низкую вязкость, может быть переработан в окружающей воздушной среде, и, что не менее важно, он доступен в больших количествах при сравнительно низкой стоимости. В процессе пиролиза выход керамической матрицы 70 мас. %. Метод позволяет уменьшить остаточную пористость до 7,4 %.

Одно из наиболее важных направлений использования предкерамических полимеров и полимерной технологии открывают разработанные в последние годы нанометаллополимеры класса поликарбосиланов [19]. Они содержат гомогенно распределенные на молекулярном уровне металлосодержащие наночастицы, которые, оставаясь в структуре керамики в виде силицидов, нитридов и карбидов, позволяют стабилизировать наноразмерную структуру керамики до более высоких рабочих температур. Это свойство ценно для всех ранее перечисленных керамических компонентов КМК.

К основным недостаткам технологии РІР можно отнести:

- необходимость проведения нескольких циклов инфильтрация – уплотнение – пиролиз для получения плотного КМК;
- большую усадку в процессе пиролиза, приводящую к растрескиванию матрицы.

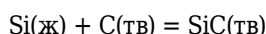
Улучшить качество получаемой керамической матрицы и, следовательно, уменьшить число циклов РІР можно, если для пропитки волокнистого каркаса использовать суспензию на основе жид-

кого прекурсора и высокодисперсных частиц матричной керамики.

Получение КМК методом жидкофазного реакционного спекания

Третий вариант жидкофазной технологии, используемый для получения КМК, основан на механизме реакционного спекания пористой заготовки в процессе фильтрации через нее расплава реакционно-активных металлов (процесс инфильтрации расплава MI — Melt Infiltration или процесс инфильтрации реакционного расплава RMI — Reactive Melt Infiltration). В качестве заготовок обычно используют пористые полуфабрикаты, в состав которых обязательно входят углеграфитовые компоненты.

Наиболее часто эту технологию используют в процессах жидкофазного силицирования для получения КМК с SiC-матрицей (процессы LSI — Liquid Silicon Infiltration). В процессе LSI волокнистая преформа сначала насыщается тем или иным способом углеграфитовым материалом. Затем при температуре выше 1450 °С жидкий кремний под действием капиллярных сил и внешнего давления инфильтруется в пористую заготовку. В результате химического взаимодействия между расплавом кремния и углеграфитовым материалом по реакции



образуется конечный продукт — плотная SiC-матрица.

Как правило, выделяют два основных канала образования SiC при жидкофазном силицировании:

- образование слоя карбида кремния путем прямого взаимодействия расплава кремния с углеродом заготовки (гетерогенные процессы);
- твердофазная диффузия атомов углерода и кремния через слой образующегося SiC и их взаимодействие в объеме этого слоя (гомогенные процессы) или на поверхности поры (гетерогенные процессы). Именно твердофазная диффузия становится основным лимитирующим фактором процесса после образования первичного слоя SiC на поверхности пор.

Так как процесс протекает при высокой температуре, а расплав кремния представляет собой очень агрессивную среду, то наиболее эффективным является применение достаточно стабильных волокон (таких, как высокомодульные (графитированные) углеродные волокна или стехиометрические SiC-волокна). Более того, в ряде случаев даже они должны быть защищены соответствующим межфазным покрытием, таким как двойное C/SiC или BN/SiC [11].

Данные технологические процессы по сравнению с другими методами обладают такими достоинствами, как доступное и недорогое сырье; относительно простое технологическое оборудо-

вание для его реализации; экономическая эффективность процесса, обусловленная его небольшой продолжительностью и компактностью с возможностью реализации нескольких стадий в одном цикле термообработки; возможность изготовления изделий в широком диапазоне размеров и форм; высокая относительная плотность получаемого материала (95–99 %) и, как следствие, его достаточно высокие герметичность и теплопроводность; матрица имеет плотную, практически беспористую структуру.

К недостаткам технологии LSI можно отнести деградацию армирующих волокон от воздействия расплава кремния; возможное присутствие в матрице свободного остаточного кремния, понижающего жаростойкость и сопротивление ползучести композита; протекание процесса при относительно высоких температурах (выше 1700 K).

Применительно к волокнисто-армированным КМК эта жидкофазная технология имеет несколько модификаций, различающихся прежде всего способом введения в волокнистый каркас углеродного наполнителя. Наиболее часто встречаются две модификации:

- пропитка армирующего материала суспензией, содержащей углеграфитовый порошок;
- пропитка полимерным связующим с последующей карбонизацией связующего и образованием в межволоконном пространстве кокса — углеродной матрицы, т. е. получение полуфабриката на основе углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ).

Процессы LSI с пропиткой армирующего материала суспензией. Обязательное условие для успешной реализации этой модификации процесса LSI — нанесение на армирующие волокна защитных покрытий. На практике наиболее часто используют два основных варианта процессов получения и подготовки преформ для этой модификации LSI [5]. Эти варианты условно могут быть названы как процессы «препреговые» (Prepreg MI) и «литья суспензии» (Slurry Cast MI).

В «препреговой» технологии однонаправленные волокнистые материалы (нити, жгуты) сначала покрывают межфазным и защитным слоем (например, BN и Si_3N_4) с помощью газовой фазы процесса осаждения (процесс CVD). Затем они пропитываются суспензией, содержащей полимерную связку и порошки углеродных материалов и SiC. Далее пропитанный полуфабрикат формуется в однонаправленные листовые препреги путем, например, «мокрой» намотки на цилиндрический барабан. Для получения преформы заданной структуры армирования листы препрега раскраивают, укладывают соответствующим образом в формообразующую оснастку и подвергают уплотнению и термообработке для отверждения полимерного связующего. Матрица композита на данном этапе состоит из порошков SiC, углерода и полимерного

связующего. Во время высокотемпературного пиролиза часть связующего превращается в пористую углеродную матрицу, которая позволяет сохранить форму заготовки. Окончательное уплотнение осуществляют путем инфильтрации пористой заготовки расплавом Si, в ходе которой кремний вступает в реакцию с углеродом в заготовке и формирует непрерывную SiC-фазу в матрице. Таким образом может быть получен КМК пористостью менее 2 об. %.

В процессе «литья суспензии» в качестве армирующего материала используют тканые полуфабрикаты — ткани 2D, которые раскраивают и укладывают для формирования преформы, или 3D-тканый (или плетеный) полуфабрикат в форме заготовки. Затем по технологии CVD на волокна преформы наносят защитные слои. На следующей стадии преформу, которая все еще остается пористой, пропитывают суспензией, содержащей порошок SiC и (или) углерода. Окончательное уплотнение преформы осуществляется с помощью инфильтрации расплава кремния. Готовый КМК, полученный по данному варианту LSI, имеет остаточную пористость ~6 об. %. Причем большая часть этой пористости является результатом образования закрытых пор в пучках волокон, образующихся на стадии CVD, что делает их недоступными для суспензии и расплава Si на более поздних стадиях процесса.

В целом считается, что «препреговая» технология позволяет более эффективно использовать прочность волокон и обеспечивать необходимый уровень механических характеристик КМК при меньшем содержании волокон [5]. Это связано прежде всего с тем, что в «препреговой» технологии используют однонаправленные ленты, поэтому волокна могут быть более точно ориентированы в плоскости композита, тем самым минимизируя нагрузку сдвига волокон во время разрушения КМК.

Процессы LSI с пропиткой армирующего материала полимерным связующим и его пиролизом. Эта модификация технологии LSI рассматривается в настоящее время как наиболее перспективная для получения КМК с SiC-матрицей. Первые попытки получения КМК системы C/C-SiC методом LSI из углерод-углеродных заготовок были осуществлены более 30 лет назад. В настоящее время разработаны такие варианты данной модификации LSI, которые позволяют использовать неграфитированные углеродные волокна без защитного покрытия, что значительно повысило экономическую эффективность получения КМК [5, 20].

Об этой модификации LSI-процесса дает представление схема, показанная на рис. 4. Процесс можно разделить на три основные стадии: 1) получение углепластикового композита с полимерной матрицей, имеющей при пиролизе высокий массовый выход кокса; для этого, как правило, коммер-

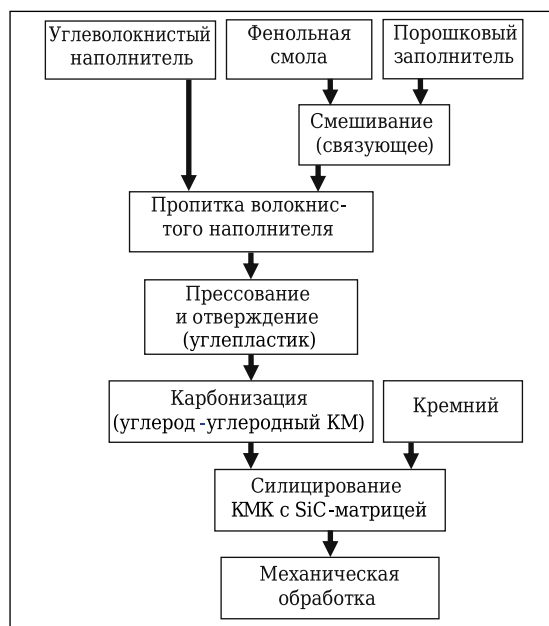


Рис. 4. Схема процесса получения КМК с SiC-матрицей методом силицирования карбонизированного углепластика

чески доступны фенольные или фурановые смолы, используемые для изготовления полуфабрикатов такими традиционными для полимерных композитов методами, как автоклавное формование, горячее прессование или намотка; 2) пиролиз углепластикового композита в инертной атмосфере (например, азота) или в вакууме при температуре выше 900 °С для преобразования полимерной матрицы в аморфный углерод (образование углерод-углеродных композиционных материалов), объем полимера уменьшается примерно на 50–75 %; 3) заполнение микротрещин заготовки за счет капиллярного эффекта открытых пор и низкой вязкости расплава кремния.

Реакция между углеродной матрицей и жидким Si приводит к инкапсулированию углеродных волокон в карбиде кремния. Полученный КМК, как правило, включает следующие компоненты: углеродные волокна и матрицу, состоящую из остаточного углерода, карбида кремния и некоторого количества непрореагировавшего кремния. Так как несущая способность такого КМК во многом обеспечивается инкапсулированными углерод-углеродными областями, этот материал также называется C/C–SiC композитом.

КМК, изготавливаемые по этой технологии, могут иметь различные структуры, полученные либо послойной укладкой ткани или однонаправленных слоев, либо хаотичным армированием волокнами различной длины. Надо отметить, что применение технологии прессования хаотично армированных заготовок, позволяет значительно удешевить и упростить производство деталей различного назначения. Кроме того, такие квазиизотропные КМК по сравнению с ортотропными

структурами на основе тканей и однонаправленных лент имеют более высокую теплопроводность в направлении, перпендикулярном поверхности прессования. Это может быть критичным для изделий, работающих в условиях высоких температурных градиентов, например тормозных дисков.

В состав связующего, которым пропитывается волокистый материал, обычно входят различные порошкообразные добавки (нано- и микроразмерные). Например, в полимерное связующее вводят порошки нефтяного кокса, карбида кремния, нитрида бора, графита, сульфида марганца и других веществ. В состав связующего может входить также порошок кремния. В этом случае говорят о процессе с частичным или полным внутренним силицированием.

Достоинство рассматриваемой технологии — возможность соединения отдельных элементов конструкции на стадии силицирования. Для этого используют углеродистые пасты с добавкой углеродного войлока или углеродной ткани. Готовые пористые углерод-углеродные составные части изделия соединяют, устанавливая в нужное положение. В процессе силицирования расплав кремния, протекая в пространство между соединенными поверхностями, вступает в реакцию с углеродным материалом, чтобы преобразовать его в SiC и укрепить соединение поверхностей. Таким образом, устраняется дорогая и сложная механическая обработка КМК, а также необходимость в дополнительном механическом соединении или использовании керамических клеев.

Кроме того, процесс LSI позволяет реализовать процесс получения реакционно-связанных SiSiC-слоев на поверхности изделия. Добавление пористых углеродистых слоев и дополнительных гранул кремния может привести к формированию на поверхности углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) достаточно износостойких покрытий одновременно с формированием SiC внутри УУКМ в рамках простого и экономичного способа.

По сравнению с другими методами получения КМК технология LSI и ее модификации считаются наиболее перспективными для получения триботехнических, баллистических, радиационно- и жаростойких КМК с SiC-матрицей, а также наиболее экономически привлекательными для организации серийного производства изделий из этих материалов [5].

Золь-гель технологии получения КМК

Большие возможности улучшения физико-механических характеристик КМК связаны с разработкой методов, обеспечивающих формирование мелкозернистой структуры керамической матрицы. Наиболее перспективно для получения таких композитов формирование керамической матрицы из растворов с использованием золь-гель

процессов [9]. Золь-гель процесс — технология изготовления материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой ультрадисперсной среды. Низковязкий жидкий золь легко пропитывает каркас из непрерывных волокон, проникая и в межволоконное пространство. С другой стороны, можно получить однородное распределение дисперсных частиц наполнителя или дискретных волокон (например, вискерев), смешивая их с матрицей в гель или золь состояниях. После высушивания композиционный материал, как правило, получают методом горячего прессования. К недостаткам этой технологии можно отнести большую усадку и низкий выход матрицы, вследствие чего процесс пропитки приходится повторять несколько раз.

Наиболее часто золь-гель технологию применяют для получения оксидной керамики (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 и др.) [9, 21]. Вместе с тем имеется информация об использовании этой технологии для получения неоксидной керамики, например SiC и Si_3N_4 , которая синтезировалась как в виде наночастиц, так и в виде нитевидных кристаллов (вискерев) [22].

ГАЗО- И ПАРОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КМК

Газофазные методы получения КМК основаны на уплотнении пористых сред в процессе фильтрации газообразных химических реагентов, их термического разложения и газофазного химического осаждения матричного материала на поверхности пор (на поверхности волокон для волокнистых преформ). Метод получил название CVI (Chemical Vapor Infiltration). Фактически технология CVI является модификацией процессов химического газофазного осаждения материалов на поверхности заготовки (процессы CVD — Chemical Vapor Deposition). В процессах CVI в отличие от CVD осаждение материала осуществляется в объеме пористой преформы на поверхности пор.

Осаждение тугоплавких веществ из газовой фазы ведется двумя основными способами: ат-

мосферным (чаще всего в присутствии большого количества газов-разбавителей) и вакуумным (часто без газов-разбавителей). Большие разбавления или пониженные давления преследуют одну из практических целей: обеспечить протекание процесса образования конденсированной фазы в гетерогенном режиме и исключить образование ее в объеме реактора («гомогенно»). Процессы CVI сопровождаются рядом физико-химических явлений, основными из которых являются массоперенос прекурсора и продуктов его химического разложения в пористой среде преформы; гомогенные и гетерогенные химические реакции в объеме пористой среды.

В производстве КМК методами CVI рассматривалась возможность использования в качестве матрицы следующих керамических материалов: SiC , Si_3N_4 , BN , TiB_2 , B_4C , Al_2O_3 , TiC , Cr_3C_2 , HfC , ZrO_2 и др. [23, 24]. В табл. 2 для этих типов матриц приведены типичные газообразные прекурсоры и используемые химические реакции [22]. Однако относительно широкое промышленное применение и коммерческую значимость пока имеют только КМК с SiC -матрицей.

Достоинства процессов CVI заключаются в следующем:

- возможность получения практически любых керамических матричных материалов;
- возможность получения КМК с матрицами, имеющими очень высокие температуры плавления, при относительно низких температурах процесса;
- высокая универсальность — большое количество преформ различной формы и размеров могут быть одновременно размещены в большой печи;
- минимальное механическое, термическое и химическое воздействие на армирующие волокна;
- большая гибкость процессов CVI, позволяющая получать материалы с разной степенью насыщения матрицей;
- возможность получения SiC -матрицы высокого качества по чистоте и кристалличности, что недостижимо при других методах получения КМК;
- возможность получения КМК с более высокими физико-механическими характеристиками;

Таблица 2. Керамические матрицы и типичные химические реакции их получения в процессах CVI

Матрица	Армирующие волокна	Химическая реакция
C	Углеродные	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$
SiC	Углеродные, SiC, Al_2O_3	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{SiC} + 3\text{HCl}$
TiC	Углеродные	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiC} + 4\text{HCl}$
B_4C	»	$4\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{B}_4\text{C} + 12\text{HCl}$
ZrC	»	$\text{ZrCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{ZrC} + 4\text{HCl}$
Cr_3C_2	Al_2O_3	$\text{CrCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{HCl}$
TaC	Углеродные	$\text{TaCl}_5 + \text{CH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{TaC} + \text{HCl}$
Si_3N_4	Углеродные, SiC, Al_2O_3	$3\text{SiCl}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}$
BN	BN, SiO_2 , Al_2O_3 , C	$\text{BX}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{BN} + 3\text{HX} \text{ (X = Cl, F)}$
TiB_2	Углеродные, SiC, Al_2O_3	$\text{TiCl}_4 + 2\text{BCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{TiB}_2 + 10\text{HCl}$
ZrO_2	Углеродные, Al_2O_3	$\text{ZrCl}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{ZrCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{CO} + 4\text{HCl}$
Al_2O_3	»	$2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} + 6\text{HCl}$

– более широкие возможности для контроля и управления процессом.

К недостаткам процессов CVI можно отнести: длительный производственный цикл; значительную конечную пористость (10–15 %) и, следовательно, недостаточные теплопроводность и герметичность; высокую стоимость получаемых КМК.

Важным условием достижения высокой степени насыщения волокнистых каркасов материалом матрицы является продолжительность периода, в котором пористость заготовок в ходе процесса CVI носит открытый характер.

В практике производства КМК в основном получили развитие пять модификаций метода CVI [24, 25]: изотермическая, термоградиентная, изотермическая и термоградиентная с принудительной фильтрацией, с пульсацией давления. Наибольшее практическое применение в настоящее время нашли изотермический и термоградиентный варианты метода CVI.

Изотермический метод (Isothermal CVI — I-CVI) реализуется в равномерно обогреваемой камере, т. е. границы и объем пористого каркаса имеют одинаковую температуру. Особенность I-CVI заключается в том, что в процессе насыщения волокнистого каркаса растущая матрица может преждевременно перекрыть поверхностные поры, при этом закрыв доступ химических реагентов в глубь каркаса. Для возобновления процесса поры должны быть вскрыты механическим путем. С целью получения более плотного и однородного КМК цикл насыщения – механическая обработка многократно повторяют, а процесс вынуждены проводить при таких режимах, которые обеспечивают низкие скорости осаждения матрицы. Формирование высококачественных КМК может занимать достаточно длительный срок (до нескольких месяцев). Невысокие скорости процесса I-CVI связаны с необходимостью согласования скорости доставки прекурсора в глубь пористой среды и скорости разложения прекурсора на нагретой поверхности пор. Главным процессом, обеспечивающим доставку реагента в глубь пористой заготовки и отвод продуктов его пиролиза в ходе I-CVI является диффузия [24]. Проведение процессов при низких температурах и давлениях благоприятствует осаждению матричного материала на внутренних поверхностях пористого каркаса, поскольку при этом снижается скорость реакций разложения реагентов и повышается длина свободного пробега молекул, что, в свою очередь, приводит к повышению коэффициента диффузии реагента в глубь пористой заготовки.

С повышением температуры процесса скорость химического разложения возрастает экспоненциально. Лимитирующим фактором процесса при высоких температурах становится скорость диффузии прекурсора в пористую среду. При этом возникает градиент концентрации прекурсора по толщине преформы с ее уменьшением от поверх-

ности к центру. В результате происходит более быстрый рост матрицы в поверхностных слоях преформы. В результате КМК, получаемые по этой технологии, обычно обладают достаточно высокой остаточной пористостью и градиентом плотности.

В целом процессы I-CVI довольно легко приспособить к различным видам пористых заготовок (по форме и размерам). Кроме того, заготовки, имеющие различные размеры и формы, легко могут быть одновременно насыщены в ходе одного технологического процесса.

К недостаткам процессов I-CVI можно отнести их невысокую скорость протекания и поверхностное осаждение матричного материала, что ограничивает область эффективного применения их преимущественно тонкостенными изделиями.

Термоградиентный метод (Thermal Gradient CVI — TG-CVI) характеризуется наличием градиента температуры по толщине каркаса. В самом простом варианте температурный градиент создается путем помещения волокнистого каркаса на обогреваемую оправку или сердечник. Оправку нагревают пропусканием электрического тока через сердечник (резистивный метод нагрева). Прекурсор подается в пористую среду со стороны, имеющей более низкую температуру. Создание градиента температуры по толщине каркаса с повышением температуры от наружных областей к внутренним обеспечивает более благоприятный режим уплотнения каркаса с осаждением матрицы в наиболее горячей (внутренней) зоне и с движением фронта заполнения пор изнутри наружу (за счет перемещения температурного фронта осаждения по мере увеличения теплопроводности материала в результате его уплотнения). Метод термоградиентного CVI позволяет получать КМК высокой плотности за один цикл, характеризуется относительно большой скоростью осаждения и возможностью объемного уплотнения материала. Недостатки метода — сложное аппаратное оформление и возможность уплотнения только одного изделия. Помимо традиционного (резистивного) метода нагрева в технологии TG-CVI для создания градиента температуры применяют также более прогрессивные методы индукционного и микроволнового нагрева. Последний метод особенно перспективен, так как тепло выделяется непосредственно в преформе и не требуется специальная тепловыделяющая оснастка.

Методы с принудительной фильтрацией. Изотермический метод с принудительной фильтрацией (бароградиентный, Isothermal-Forced Flow CVI — F-CVI) [10] отличается тем, что газ под давлением пропускается принудительно через изотермически нагреваемый пористый каркас. Возникающий при этом по толщине градиент давления определяется проницаемостью каркаса.

Термоградиентный метод с принудительной фильтрацией (Forced-Flow-Thermal Gradient CVI — F-TG-CVI) характеризуется градиентом темпера-

туры по толщине каркаса с течением газа через него принудительно под давлением [26]. В этом методе совмещены преимущества метода TG-CVI с преимуществами, которые дает принудительная фильтрация газа в пористую структуру каркаса, что особенно важно при уплотнении каркасов с низкой проницаемостью. Этот метод считается одним из наиболее перспективных направлений развития CVI-процессов. Вместе с тем методы CVI с принудительной фильтрацией технически весьма сложны и поэтому не нашли пока широкого применения в промышленности.

Процессы CVI с циклически изменяющимся давлением (Pulsed-Flow CVI — P-CVI) характеризуются периодическим повторением циклов заполнения реакционного объема газом (введение прекурсора в поры каркаса) и через некоторое время вакуумирования (выведение продуктов реакции разложения из пор каркаса) — режим давление — вакуум [27]. При соответствующем выборе параметров процесса с помощью метода с пульсирующим течением можно достичь объемного уплотнения каркаса.

Данные модификации метода CVI различаются прежде всего механизмом переноса газообразных компонентов в пористом каркасе. Считается, что в I-CVI и TG-CVI процессах основной механизм переноса компонентов диффузионный, тогда как в остальных вариантах метода CVI определяющий вклад в перенос вносит конвекция. На рис. 5 показаны направления газовых потоков (длинные стрелки) и диффузии (короткие стрелки) реагента внутрь заготовки. В зависимости от разновидности CVI заготовка может быть нагрета неравномерно, чем обусловлено наличие горячих или холодных поверхностей.

Получение КМК с SiC матрицей методом парофазного силицирования

К газофазным методам получения КМК с SiC-матрицей относится процесс парофазного силицирования (Vapor Silicon Infiltration — VSI). Если методы жидкофазного силицирования LSI достаточно хорошо изучены и широко используются в практике производства карбидкремниевых КМК, то методы VSI — относительно новый и перспективный вариант процессов силицирования [28]. В основе процесса парофазного силицирования углеродистых заготовок лежат следующие основные физико-химические явления: испарение паров кремния с поверхности расплава кремния, находящегося в специальных тиглях; массоперенос паров кремния механизмами диффузии и конвекции к поверхности каркаса и их фильтрация в объем пористой среды, содержащей углерод; гетерогенное химическое взаимодействие паров кремния с углеродом каркаса, сопровождающееся образованием SiC; твердофазная диффузия углерода и кремния через формирующийся слой SiC;

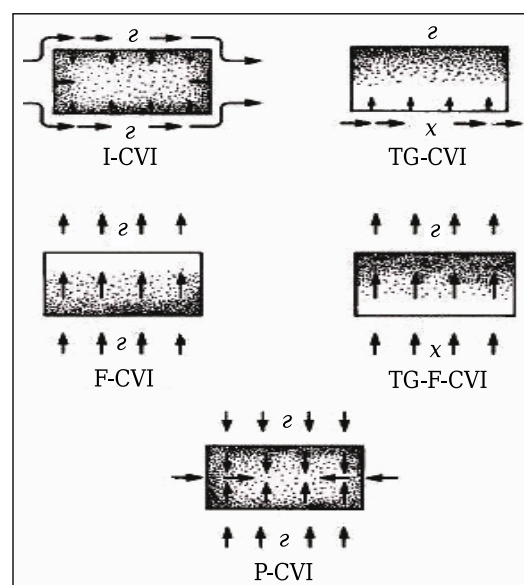


Рис. 5. Схемы массопереноса прекурсора в различных вариантах CVI: z — горячая поверхность; x — холодная

уплотнение и эволюция пористой среды за счет образования матричного материала [29]. Процесс осуществляют при низких давлениях в инертной среде при 1500–2000 °С.

Были выделены две основные стадии прямого взаимодействия паров кремния с углеродом заготовки [29]. Первая (начальная) стадия характеризуется непосредственным взаимодействием паров кремния с углеродным материалом заготовки. В зависимости от режимов процесса и параметров пористой среды процесс лимитируется скоростью переноса паров кремния в глубь пор или скоростью взаимодействия кремния и углерода.

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 комбинация из трех лимитирующих факторов — к скоростям переноса паров кремния и их взаимодействия с углеродом добавляется скорость твердофазной диффузии углерода через слой SiC.

В работе [28] приведено описание организации технологического процесса парофазного силицирования. Преформу из углеродных волокон с нанесенным на их поверхность двухслойным покрытием (слой пироуглерода и слой SiC, нанесенные методом CVD) пропитывали фенольной смолой (плюс 15 об. % наночастиц SiC) и подвергали пиролизу при максимальной температуре 1800 °С. Затем проводили парофазное силицирование углерод-углеродной заготовки в вакууме при различных температурах — от 1600 до 1700 °С в течение 3 ч. Было показано, что наилучшие результаты по

плотности и пористости получаются при температуре процесса 1700 °С. При этом были достигнуты хорошие показатели предела прочности при изгибе (288–300 МПа).

Иногда VSI реализуют в варианте комбинированного парожидкофазного процесса силицирования. На его определенной стадии 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 [30, 31]. Условия для конденсации паров кремния обычно обеспечивают за счет создания перепада температур между парами металла и силицируемой заготовки при меньшей температуре заготовки.

Данный комбинированный парожидкофазный процесс может быть реализован для получения КМК и с другими типами карбидных матриц, например из карбида титана, после проведения процессов парожидкофазного титанирования [31].

Одно из достоинств процессов парожидкофазного и парожидкофазного силицирования — возможность более тонкого по сравнению с технологией жидкофазного силицирования контроля и регулирования введения кремния в поры углеродсодержащего материала заготовок.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ В ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА КМК

Одна из важнейших проблем современной технологии — сведение к минимуму ее воздействия на окружающую среду, в том числе за счет оптимального использования материалов и энергии. Во многом решение данной проблемы связывают с широким применением микроволновой (МВ) технологии, основанной на электромагнитном излучении сверхвысокой частоты (СВЧ) сантиметрового и дециметрового диапазонов. МВ технология представляет собой новый и мощный инструмент для обработки материалов, не поддающихся обычным способам переработки, а также для улучшения эксплуатационных характеристик существующих материалов. Не менее важно, что МВ энергия передается объемно, а не поверхностно, как в традиционных системах нагрева, в результате чего реализуется значительно более быстрый и эффективный механизм передачи тепла. Использование МВ энергии в области высокотемпературной обработки приводит к сокращению длительности цикла термообработки, затрат энергии и труда, уменьшению нагрузки на окружающую среду. Например, удельное потребление энергии при спекании керамики снижается приблизительно на порядок величины по сравнению с традиционными методами. Еще более значительного снижения энергозатрат следует ожидать при реализации микроволнового процесса силицирования углеродсодержащих заготовок, который может быть в десятки раз более быстрым по сравнению с тра-

диционным процессом. Все это способствует существенному снижению стоимости керамических изделий и их широкомасштабному использованию в современном массовом производстве.

Однако особые перспективы применения систем МВ нагрева связывают с совершенствованием технологий получения КМК. В настоящее время существуют три основных препятствия на пути дальнейшего роста рынка КМК: высокая стоимость, сложность обработки и надежность материалов. Таким образом, основные исследования, необходимые для расширения производства КМК, разработки новых промышленных решений и процессов получения КМК должны вестись по следующим направлениям:

1) значительного сокращения времени обработки, увеличения выхода продукции и снижения издержек производства;

2) улучшения контроля температуры и температурных градиентов, которые могут обеспечить получение материала с новой микроструктурой и морфологией, с повышенными техническими характеристиками или новыми возможностями;

3) обеспечения лучшего использования тепловой энергии с последующим снижением потерь и переходом к более конкурентоспособному производству и снижению воздействия на окружающую среду.

Перспективы использования энергии МВ-излучения в процессах синтеза и высокотемпературной обработки КМК связаны с отличительными особенностями микроволнового нагрева — объемным поглощением излучения, селективностью и безынерционностью. К настоящему времени были проведены исследования, которые продемонстрировали в лабораторном масштабе, что основные процессы для производства КМК (PIP, LSI и CVI) могут быть в значительной степени усовершенствованы за счет использования МВ-технологий [32–34].

Использование МВ-нагрева в процессах CVI.

Среди всех методов уплотнения CVI наиболее полно отвечает требованиям качества для промышленного производства КМК. Однако эта технология имеет недостатки, основными из которых являются относительно длительное время процесса и высокое потребление энергии.

МВ-нагрев может быть использован в качестве эффективной альтернативы традиционным методам лучистого и конвективного нагрева в процессах CVI для производства изделий из КМК. МВ-нагрев отличается от лучистого и конвективного нагрева тем, что энергия равномерно выделяется в компонентах заготовки. Возможен также быстрый и равномерный нагрев компонентов, что приводит к снижению температурных напряжений, порождаемых температурными градиентами. Температурные градиенты в случае МВ нагрева, как правило, значительно меньше по сравнению с возникающими при традиционных методах нагрева.

Кроме того, привлекательность применения микроволнового излучения связана с возможностью создания управляемого обратного профиля температуры в процессе нагревания волокнистой преформы [32]. Это обстоятельство послужило основой для разработки в последнее время ряда систем микроволнового нагрева в процессах CVI (MW-CVI) [34, 35]. В отличие от традиционных систем нагрева этот метод позволяет создать температурный градиент от центра заготовки к ее периферии. Поверхности обогреваемого образца получаются холоднее материала внутри него, потому что они теряют тепло за счет теплопроводности или излучения в окружающую атмосферу и к стенкам установки, которые намного холоднее, потому что они изготавливаются из материалов с низким значением диэлектрических потерь. Поэтому осаждение керамической матрицы происходит от середины заготовки к краям, избегая проблем, связанных с уплотнением внешних пор преформы. С помощью процесса MW-CVI при рабочих температурах от 900 до 1200 °C может быть получена высокочистая SiC-матрица с высокой плотностью. При этом могут быть уплотнены заготовки очень сложной геометрии, что представляет серьезную трудность при реализации термоградиентных процессов для традиционных CVI.

В работах [32, 33] по исследованию MW-CVI для получения карбидкремниевых КМК (образцы диаметром 50 и толщиной 10 мм) показано, что с помощью МВ-технологии продолжительность процесса CVI может быть уменьшена со 100 до 20–30 ч.

В настоящее время существует проблема разработки промышленных установок для реализации процессов MW-CVI. Пока в литературе имеется информация только о нескольких примерах практической реализации процессов MW-CVI на лабораторном уровне [32, 33]. Причем в этих исследованиях были реализованы типичные лабораторные технические решения, которые не подходят для промышленного производства.

В работах [25, 34] приводится описание пилотной опытно-промышленной МВ-установки

для процесса MW-CVI уплотнения волокнистой преформы на основе карбидкремниевых волокон SiC-матрицей. На рис. 6 показана схема установки MW-CVI, на рис. 7 представлен общий вид реактора. Корпус реактора MW-CVI был изготовлен из нержавеющей стали (AISI 304). В реакторе использовали мешалку с функцией распределения электромагнитного поля в целях гарантированного однородного облучения заготовки микроволнами. Это необходимо для создания максимально возможной неправильной формы поля, позволяющей ограничить возникновение стоячих волн и горячих точек в аппликаторе. Два оптических пирометра были использованы для контроля и мониторинга температуры образца и изоляции.

Использование МВ-нагрева в процессах LSI.

Процесс силицирования обычно реализуется в электровакуумных печах при температурах от 1700 (температура плавления кремния) до 2200 К. Процесс инерционный, требует значительных энергетических затрат и специальных мер по



Рис. 7. Общий вид опытно-промышленного реактора MW-CVI

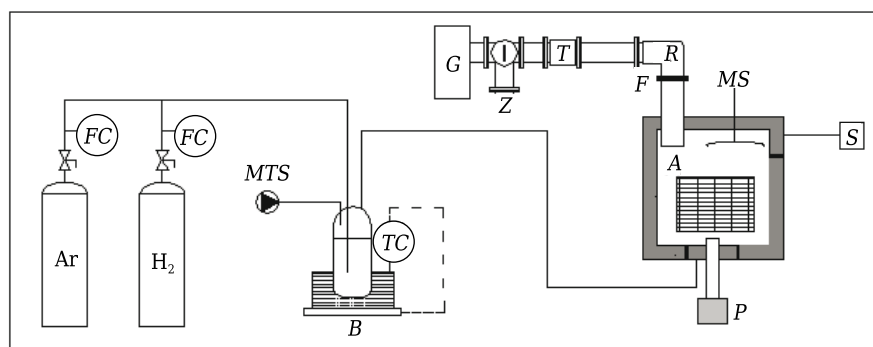


Рис. 6. Схема установки MW-CVI [34]: G — генератор 2,45 ГГц, 6 кВт; I — трехпортовый циркулятор; Z — водяное охлаждение; T — автоматический блок настройки; R — переходник; F — кварцевое окно; A — аппликатор; MS — модовый смеситель; P — пирометр; S — система газовой очистки; B — барботер; FC — регулятор подачи; TC — регулятор температуры

защите элементов печи от длительного воздействия паров кремния. К тому же эта технология характеризуется неравномерным распределением температуры по объему полуфабриката в процессе нагрева, что приводит к неоднородности физико-механических свойств получаемого КМК и возникновению значительных остаточных напряжений.

Разработка и исследование принципиально новых модификаций данной технологии создания перспективных КМК с применением SiC-матрицы основаны на следующих уникальных возможностях МВ-излучения [36], позволяющих:

- проводить объемный нагрев материалов микроволновым излучением, обеспечивающим сведение к минимуму частичное закрытие пор вблизи поверхности изделия и прекращение фильтрации расплава кремния в глубину материала за счет такого температурного поля, при котором фронт интенсивной реакции силицирования идет изнутри, где температура максимальна, к поверхности изделия. Такая специфика процесса позволяет значительно сократить время процесса силицирования, а также получить конечные материалы с более высокой плотностью;

- контролировать выделение энергии и, следовательно, температуру в объеме термообрабатываемого изделия. Селективность поглощения микроволновой энергии делает возможным целенаправленное создание таких профилей температуры в объеме заготовки, которые обеспечивают управляемую эволюцию микроструктуры в течение процесса термообработки и предотвращают появление чрезмерных остаточных напряжений;

- максимально снижать термическую и химическую нагрузки на армирующие компоненты получаемого КМК вследствие быстрого и при необходимости селективного нагрева заготовки.

Серьезной проблемой для LSI является градиент температуры. Для объемных заготовок это может привести к плохому смачиванию кремнием материала заготовки внутри преформы. Соответствующее тепловое распределение внутри заготовки может существенно улучшить капиллярное движение кремния.

Технология LSI может быть улучшена за счет МВ-обработки благодаря более высокой скорости нагрева, которая может привести к уменьшению времени цикла, тем самым ограничить потребление энергии и, следовательно, сократить затраты. Кроме того, МВ-облучение может уменьшить температурные градиенты в инфильтрированной заготовке во время обработки и тем самым уменьшить количество термонаведенных трещин в материале. Эффективность применения МВ-нагрева в технологии LSI, например, показана в работе [37]. Использование МВ позволяет реализовать цикл нагрева с однородным распределением температуры в диапазоне до 2000 °С. При этом время процесса может быть существенно уменьшено (приблизительно на 60 %). Отмечается, что помимо очевидных про-

изводственных и экономических достоинств МВ-обработка за счет более равномерного нагрева до 2000 °С способствует перекристаллизации SiC. Это приводит к образованию более совершенной микроструктуры и улучшенным свойствам материала, что позволяет расширить область применения полученных КМК до температур выше 1400 °С.

Использование МВ-нагрева в процессах PIP. Как известно PIP-процесс включает пропитку волокнистой заготовки жидким полимерным прекурсором, который отверждается, а затем в результате пиролиза полимер превращается в углеродный или керамический кокс. Отметим, что МВ-нагрев может быть использован для реализации всех стадий получения КМК по технологии PIP. Использование МВ-нагрева для пиролиза поликарбосилана описано в статьях [38, 39]. Кроме того, МВ-нагрев приводит к превращению аморфных керамических продуктов пиролиза в кристаллический SiC в большей мере [40].

Таким образом, на лабораторных установках было показано, что все рассматриваемые процессы могут быть в значительной степени улучшены использованием МВ-излучения. Несмотря на это, ни один из этих процессов в настоящее время не использует МВ-излучение для нагрева в промышленных масштабах. Основными факторами, препятствующими промышленному внедрению этих методов нагрева, являются сложность взаимодействия мощного излучения с веществом (например, определение роли магнитной составляющей поля в проводящих или магнитных материалах); отсутствие фундаментальных данных по диэлектрическим и магнитным свойствам материалов; технические трудности, связанные с развитием непрерывных процессов и внутренних характеристик МВ-нагрева (например, развитие тепловой неустойчивости).

Решение указанных выше проблем, общих для всех технологий, может быть осуществлено следующими техническими путями [34]:

- комбинацией микроволновых частот с целью достижения более равномерного электромагнитного поля и обеспечения большей гибкости, а также для тонкой настройки процесса. Например, применение комбинаций нескольких частот (0,915, 2,45 и 5,8 ГГц) для МВ-обработки КМК;

- мониторингом в реальном времени диэлектрических и проводящих свойств материалов в зависимости от температуры и стадии процесса (химический состав, пористость и др.);

- разработкой систем моделирования процессов на основе входных данных в режиме реального времени, совмещенных с системой мониторинга. Электромагнитная проблема, тепло- и массоперенос, течение многокомпонентного газа должны решаться для данных условий процесса (распределения электромагнитного поля, тепловых и диэлектрических свойств образца и всех материалов, конструкции реактора, мощности нагрева, давления в реакторе, расхода прекурсора и др.).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КМК

Использование различных технологий насыщения каркаса, типов армирующих волокон и вида армирующего наполнителя на их основе (непрерывное или рубленое волокно), структур и степени армирования каркаса дает возможность получать КМК с широким спектром эксплуатационных характеристик. В табл. 3 приведены характеристики монолитной карбидкремниевой керамики (RB SiC) и композитов с SiC-матрицей (армирование углеволокнами), получаемых газофазными (CVI и VSI) и жидкофазными (LPI и LSI) способами.

Структурно-технологические факторы существенно влияют на эксплуатационные характеристики изделий из КМК. Наилучшие физико-механические характеристики имеют КМК, получаемые методами CVI и LPI. Это связано прежде всего с тем, что в процессе уплотнения каркаса армирующие волокна не травмируются и сохраняют свои свойства в конечном КМК. Из этих двух методов CVI самый дорогостоящий, так как время технологического цикла для получения качественного КМК может достигать нескольких недель и даже месяцев. С другой стороны, методы LSI и VSI, хотя и уступают другим методам по механическим характеристикам получаемых КМК (прежде всего за счет возможной деградации армирующих волокон), могут реализовываться в рамках одного, достаточно кратковременного, технологического цикла. При этом КМК имеют очень маленькую остаточную пористость. Именно поэтому методы LSI позволяют получать наиболее

дешевые КМК и рассматриваются в настоящее время как наиболее перспективные и эффективные с коммерческой точки зрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что в настоящее время существуют и нашли практическое развитие несколько технологий получения КМК, которые могут быть объединены в три группы методов, обеспечивающих уплотнение волокнистой преформы керамической матрицей с помощью различных твердо-, жидко-, газо- и паровых процессов. Было отмечено, что каждая из этих трех групп методов базируется на принципиально разных физико-химических процессах, протекающих как без взаимодействия, так и с взаимодействием прекурсоров с материалом преформы. Для каждого из базовых технологических методов были рассмотрены варианты и модификации их практической реализации, выявлены их особенности, достоинства и недостатки. Показано, что большие перспективы в совершенствовании методов получения КМК и улучшения их эксплуатационных характеристик имеет использование микроволновых систем нагрева.

Из результатов настоящего обзора видно, что применение различных базовых методов и их комбинирование в многостадийных процессах позволяет получать разнообразные КМК, различающиеся как составом и структурой, так и их свойствами. Показано, что технологические факторы существенно влияют на эксплуатационные характеристики изделий из КМК. Они также

Таблица 3. Некоторые типичные свойства реакционно-спеченной SiC-керамики и КМК с карбидкремниевой матрицей, полученных различными производственными методами [5, 28, 41]*¹

Показатели	RB SiC (Ceram Tec)	CVI		LPI (EADS)	LSI			VSI
		(SNECMA)	(MT Aerospace)		(DLR)	(SKT)	(SGL)* ³	
Плотность, г/см ³	3,15	2,1	2,1–2,2	1,8	1,9–2,0	>1,8	2/2,4	2,25
Пористость, %	0	10	10–15	10	2–5	–	2/<1	6
Предел прочности при растяжении, МПа	410	350	300–320	250	80–190	–	110/20–30	–
Деформация, %	–	0,9	0,6–0,9	0,5	0,15–0,35	0,23–0,3	0,3	–
Модуль Юнга, ГПа	–	90–100	90–100	65	50–70	–	65/20–30	–
Предел прочности, МПа:								
при сжатии	3500	580–700	450–550	590	210–320	–	470/250	–
при изгибе	–	500–700	450–500	500	160–300	130–240	190/50	288–300
Содержание волокна, об. %	0	45	42–47	46	55–65	–	–	40
Температурный коэффициент линейного расширения* ² , 10 ^{–6} К ^{–1} :								
	–	3	3	1,16	–1–2,5	0,8–1,54	–0,3/1,85	–
⊥	–	5	5	4,06	2,5–7	5,5–6,64	–0,03–1,36/3	–
при температуре, °С		1000		700	1500		300–1200	–
Теплопроводность, Вт/(м·К):								
	115	14,3–20,6	14	11,3–12,6	17,0–22,6	12–22	23–12	–
⊥	115	6,5–5,9	7	5,3–5,5	7,5–10,3	28–35	40–20	–
при температуре, °С		1000		1500	200–1650		20–1200	–
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	600	620–1400	–	900–1600	690–1550	–	–	–

*¹ В скобках указан производитель.

*² Параллельное || и перпендикулярное ⊥ направление волокон.

*³ Значения для различных типов армирования: ткань / короткие волокна.

влияют и на конечную стоимость получаемого КМК, которая может различаться в несколько раз. Поэтому перед потребителем, как правило,

стоит задача выбора оптимального материала и технологии, которая обычно решается исходя из компромисса по критерию цена – качество.

Библиографический список

1. **Гаршин, А. П.** Керамика для машиностроения / А. П. Гаршин, В. М. Гропянов, Г. П. Зайцев, С. С. Семенов. — М. : Научтехлитиздат, 2003. — 384 с.
2. **Saito, S.** Fine ceramics / S. Saito. — Tokyo : Elsevier, 1988. — 347 p.
3. **Carter, M. B.** Ceramic materials: science and engineering / M. B. Carter, M. G. Norton. — Springer, 2007. — 716 p.
4. **Гаршин, А. П.** Анализ современного состояния и перспектив коммерческого применения волокнисто-армированной карбидкремниевой керамики / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 43–52.
5. **Garshin, A. P.** Analysis of the status and prospects for the commercial use of fiber-reinforced silicon-carbide ceramics / A. P. Garshin, V. I. Kulik, A. S. Nilov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, №1. — P. 62–70.
6. **Кулик, В. И.** Системы торможения на основе фрикционных волокнисто-армированных композиционных материалов с углеродной и керамической матрицей / В. И. Кулик, А. С. Нилов, А. П. Гаршин // Респ. межвед. сб. науч. тр. Вып. 30. — Минск : Белорусская наука, 2007. — С. 83–94.
7. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
8. **Кулик, В. И.** Концепция описания эволюции пористых сред в многостадийных процессах их уплотнения углеграфитовыми и керамическими материалами / В. И. Кулик, А. В. Кулик // Материалы Международного симпозиума «Инженерия поверхности. Новые порошковые материалы. Сварка». В 2 ч. Ч. 1. — Минск : Институт порошковой металлургии ГНПО ПМ, 2011. — С. 173–181.
9. **Мэттьюз, Ф.** Композитные материалы. Механика и технология / Ф. Мэттьюз, Р. Ролингс. — М. : Техносфера, 2003. — 408 с.
10. **Naslain, R.** Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: state of the art and future trends / R. Naslain // Adv. Compos. Mater. — 1999. — Vol. 8, № 1. — P. 3–16.
11. **Naslain, R.** Si-matrix composite materials for advanced jet engines / R. Naslain, F. Cristin // MRS Bulletin. — 2003. — № 9. — P. 854–858.
12. **Katoh, Y.** SiC/SiC composites through transient eutectic-phase route for fusion applications / Y. Katoh, A. Kohyama, T. Nozawa, M. Sato // J. Nucl. Mater. — 2004. — Vol. 329–333, Part A. — P. 587–591.
13. **Lim, D.-S.** Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina – CNT composites / D.-S. Lim, D.-H. You, H.-J. Choi [et al.] // Wear. — 2005. — Vol. 259. — P. 539–544.
14. **Prewo, K. M.** Fibre reinforced glasses and glass-ceramics / K. M. Prewo // In Glasses and Glass-Ceramics / ed. by M. H. Lewis. — Chapman and Hall, New York, 1989. — P. 336–368.
15. **Конкин, А. А.** Термо-жаростойкие и негорючие волокна / А. А. Конкин. — М. : Химия, 1978. — 424 с.

16. **Zheng, G.** Interface modification of carbon reinforced SiC composites prepared by Polycarbosilane Impregnation – Pyrolysis Method / G. Zheng // Ph–D Thesis. — Graduate School of Marine Science and Engineering, Nagasaki University, December 1998. — 124 p.
17. **Fitzer, E.** Fiber-reinforced silicon carbide / E. Fitzer, R. Gadow // Am. Ceram. Soc. Bull. — 1986. — Vol. 65. — P. 326–335.
18. **Rak Z. S.** C_i/SiC composites by a novel manufacturing method / Z. S. Rak, L. D. Berkeveld, G. Snijders // ECN-RX—00-040, December 2000. — 21 p.
19. **Стороженко, П. А.** Новые бескислородные предкерамические полимеры – нанометаллополикарбосиланы и наноразмерные наполнители – уникальные материалы для повышения прочности и окислительной стойкости углеграфитов и стабилизации высокопрочной и высокотемпературной керамики / П. А. Стороженко, А. М. Цирлин, С. П. Губин [и др.] // Серия «Критические технологии. Мембраны». — 2005. — Vol. 28, № 4. — С. 68–74.
20. **Krenkel, W.** Cost effective processing of CMC composites by melt infiltration (LSI-Process) / W. Krenkel // Ceram. Eng. and Sci. Proc. (Ed.: Am. Ceram. Soc.). — 2001. — Vol. 22, № 3. — P. 443–454.
21. **Максимов, А. И.** Основы золь-гель технологии и нанокompозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. — СПб. : Элмор, 2008. — 255 с.
22. **Семченко, Г. Д.** Синтез новообразований при термобработке в азотной среде и при ГП шихт из SiC и Si₃N₄ с использованием золь-гель композиций / Г. Д. Семченко, Л. А. Анголенко, И. Н. Опришко [и др.] // Тез. докл. V Всерос. конф. «Керамика и композиционные материалы», 20–27 июня 2004 г., г. Сыктывкар, 2004. — С. 14.
23. **Composite Materials Handbook.** — Vol. 5. Ceramic Matrix Composites. — Department of Defense Handbook. — MIL-HDBK-17-5, June 2002. — 246 p.
24. **Besmann, T. M.** Vapor-phase fabrication and properties of continuous-filament ceramic composites / T. M. Besmann, B. W. Sheldon, R. A. Lowden, D. P. Stinton // Sci. — 1991. — Vol. 253. — P. 1104–1109.
25. **Lazzeri, A.** CVI Processing of ceramic matrix composites / A. Lazzeri // Ceramics and Composites Processing Methods, Am. Ceram. Soc. : John Wiley & Sons, Inc., 2012 — P. 313–349.
26. **Bessmann, T. M.** Fabrication of ceramic composites: forced CVI / T. M. Bessmann, J. C. McLaughlin, H.-T. Lin // J. Nucl. Mat. — 1995. — Vol. 219. — P. 31–35.
27. **Sugiyama, K.** Pulse chemical vapour infiltration of SiC in porous carbon or SiC particulate preform using an r. f. heating system / K. Sugiyama, Y. Ohzawa // J. Mater. Sci. Lett. — 1990. — Vol. 25. — P. 4511–4517.
28. **Zhou, Q.** Fabrication of C_i/SiC composites by vapor silicon infiltration / Q. Zhou, S. Dong, X. Zhang [et al.] // Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 7. — P. 2338–2340.
29. **Кулик, В. И.** Моделирование процессов получения композитов с SiC матрицей методом парового реакционного спекания / В. И. Кулик, А. В. Кулик // Сб. трудов 10-й междунар. науч.-техн. конф.: «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, ком-

позиционные материалы, защитные покрытия, сварка». — Минск : Беларуская навука, 2012 г. — С. 76–85.

30. **Пат. 2543242 РФ.** Способ изготовления герметичных изделий из углерод-карбидкремниевых материалов / Бушуев В. М., Чунаев В. Ю., Бушуев М. В., Оболенский Д. С. ; заявл. 11.12.12 ; опубл. 27.02.15, Бюл. № 17.

31. **Пат. 2543243 РФ.** Способ изготовления изделий из композиционных материалов на основе матрицы из карбидов металлов, получаемой с применением способа регулируемого введения металла в поры углеродсодержащего материала заготовок / Бушуев В. М., Чунаев В. Ю., Бушуев М. В., Оболенский Д. С. ; заявл. 11.12.12 ; опубл. 27.02.15, Бюл. № 17.

32. **Yin, Y.** Microwave assisted chemical vapor infiltration for ceramic matrix composites / Y. Yin, J. G. P. Binner, T. E. Cross // Ceram. Trans. — 1997. — Vol. 80. — P. 349–356.

33. **Timms, L. A.** Reducing chemical vapor infiltration time for ceramic matrix composites / L. A. Timms, W. Westby, C. Prentice [et al.] // J. Microscopy. — 2001. — Vol. 201, № 2. — P. 316–323.

34. **Lazzeri, A.** Modeling and development of a microwave heated pilot plant for the production of SiC-based ceramic matrix composites / A. Lazzeri, B. Cioni // Int. J. Chem. React. Eng. — 2008. — № 6. — P. 1–23.

35. **Jaglin, D.** Microwave heated chemical vapor infiltration: densification mechanism of SiC/SiC composites / D. Jaglin, J. G. P. Binner, B. Vaidyanathan [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 9. — P. 2710–2717.

36. **Karandikar, P. G.** Microwave assisted (mass) processing of metal-ceramic and reaction-bonded composites / P. G. Karandikar, M. K. Aghajanian, D. Agrawal, J. Cheng // Ceram. Eng. and Sci. Proc. — 2007. — Vol. 27, № 2. — P. 435–446.

37. **Пат. 20040238794 A1 US.** Microwave processing of composite bodies made by an infiltration route / Karandikar P. G., Aghajanian M. K., Ortiz L. ; заявл. 30.05.03 ; опубл. 02.12.04.

38. **Shan, T. H. A.** Microwave curing of silicon carbide ceramics from a polycarbosilane precursor / T. H. A. Shan, R. Cozens, Y. L. Tian, I. Ahmad // Mat. Res. SOC Symp. Proc., Pittsburgh, PA, 1994. — Vol. 347. — P. 729–734.

39. **Cozens, R. F.** Microwave processing of polycarbosilane and its use as a ceramic joining aid / R. F. Cozens, T. H. A. Shan, Y. L. Tian [et al.] // Proc. of the 30th IMPI Microwave Symposium, International Microwave Power Institute, Manassas, VA. — 1995.

40. **Danko, G. A.** Comparison of microwave hybrid and conventional heating of preceramic polymers to form silicon carbide and silicon oxycarbide ceramics / G. A. Danko, R. Silberglitt, P. Colombo [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83. — P. 1617–1625.

41. **Heidenreich, B.** Carbon fibre reinforced SiC materials based on melt infiltration / B. Heidenreich // 6th International conf. on high temperature ceramic matrix composites, New Delhi, India, 2007. — 6 p. ■

Получено 01.11.16

© А. П. Гаршин, В. И. Кулик,
С. А. Матвеев, А. С. Нилов, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR — Международный коллоквиум по огнеупорам

18–19 октября 2017 г.
г. Аахен, Германия

Темы:

- Сырье
- Технология переработки
- Энергия
- Логистика
- Огнеупоры службы футеровки
- Защита окружающей среды
- Ответственность производителя
- Управление качеством

WWW.ic-refractories.eu

