РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **B** (11) **33913**
(51) ***C04B 35/52*** (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0248.1
(22) 19.04.2018
(45) 25.10.2019, бюл. №43
(72) Сухарников Юрий Иванович (KZ); Лаврухин Сергей Петрович (RU); Жарменов Абдурасул Алдашевич (KZ); Ефремова Светлана Владимировна (KZ); Джусупов Санжар Арунович (KZ)
(73) Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Комитета индустриального развития и промышленной безопасности Министерства индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан
(56) CN 107500263 A, 22.12.2017
CN 1793060 A, 28.06.2006
RU 2520281 C2, 20.06.2014
RU 2034780 C1, 10.05.1995

(54) **УГЛЕРОД - УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ**

(57) Изобретение относится к углепластикам, в частности, к углерод-углеродным композиционным фрикционным материалам, используемым в тормозных дисках самолетов и высокоскоростного железнодорожного транспорта.

Технический результат - обеспечение малой величины линейного износа и высоких прочностных свойств УУКМ при сокращении эксплуатационных затрат (себестоимости) на их производство.

Технический результат достигается за счет введения в шихту кремнеуглеродного композита из рисовой шелухи в количестве 5-15% от массы углеродного волокна при следующем соотношении компонентов, % мас.: углеродное волокно 49-55, пек 42-43, кремнеуглеродный композит 2-8 (или 5-15 от массы углеродного волокна).

Замена части углеродного волокна кремнеуглеродом, цена которого в 30 раз ниже, обеспечивает снижение себестоимости изделий из нового УУКМ.

(19) KZ (13) B (11) 33913

Изобретение относится к углепластикам, в частности, к углеродным конструкционным фрикционным материалам, используемым в тормозных дисках самолетов и высокоскоростного железнодорожного транспорта, а также для других целей.

Используемые для этого материалы должны обладать жаростойкостью, повышенной механической стойкостью при высоких температурах, особыми фрикционными свойствами (стабильностью, износостойкостью, высокой размеростабильностью, стойкостью к ударным тепловым нагрузкам).

Для использования в качестве фрикционных наиболее пригодны углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), которые обладают небольшой удельной массой, высокой прочностью и стабильностью при высоких и сверхвысоких температурах, а также высокой коррозионной стойкостью.

Среди УУКМ, которые применяются в изделиях, эксплуатируемых при высоких температурах и стойкие в окислительной среде, в том числе и во влажной атмосфере, особое место занимают материалы с введением карбида кремния.

Известен способ получения силицированного углерод-углеродного композиционного материала для тормозного диска, включающий подготовку углерод-углеродного композиционного материала под вакуумом при температуре выше 2000°С, пропитку полученной матрицы смесью растворов азотной и серной кислот при 50-70°С в течение 50-80 мин, автоклавное получение углеродного волокна с последующей термообработкой обработкой при 1200-1300°С в течение 50-60 ч, графитизацию образца при 2200-2250°С в течение 2-3 ч с последующим охлаждением, приготовление раствора фенольной смолы для обработки полученного углеродного образца, пиролизом отвержденной гранулированной углеродной матрицы при 900-1150° С для получения углерод-углеродного композиционного материала с последующим силицированием в вакуумной печи при 1700-1750°С в течение 2-4 ч (Пат. CN106083123, 09.11.2016 г., C04B 35/83).

Недостатком изобретения является длительность, многостадийность, материалоемкость процесса, а также силицирование только поверхности получаемого композиционного материала, что отрицательно сказывается на его фрикционных характеристиках.

Известен способ приготовления углерод-углеродного карбидокремниевого композиционного материала, включающий химическое осаждение из паровой фазы углеродного волокна для получения неграфитированного углерод-углеродного композита А; предподготовку углеродного волокна пропиткой смолой с последующей карбонизацией после отверждения для получения неграфитированного углерод-углеродного композита В, а также с пропиткой битумом и циклической карбонизацией для получения неграфитированного углерод-углеродного композита С, графитизацию неграфитированных углерод-углеродных композитов А, В и С при температуре 2100-2800°С с образованием углерод-углерод карбидокремниевого композита (Пат. CN104402486, 11.03.2015 г., C04B 35/565).

Недостатком изобретения является многостадийность процесса, а также проведение процесса при температурах 2100-2800°С для образования структуры C-C/SiC.

Наиболее близким к заявляемому (прототип) является углерод-углеродный композиционный материал и способ его получения, включающий пропитку углеродного волокнистого материала полимерным связующим с получением препрега, изготовления из него углепластиковой заготовки с последующей карбонизацией в восстановительной или инертной среде, газофазное уплотнение пироуглеродом (Патент РФ 2170220, опубл. 10.07.2001 г., C04B 35/83).

Недостатком данного способа и получаемого по нему материала является многостадийность процесса, предусматривающего формирование многослойного пакета с многокомпонентным покрытием, использование токсичных компонентов (хлорида кремния и хлорида титана), неравномерное нанесение защитного покрытия, создающее риск образования сквозных трещин и других дефектов, что снижает качество изделия при его высокой себестоимости.

Задачей настоящего изобретения является получение фрикционного углерод-углеродного композиционного материала, обладающего высокими физико-механическими и триботехническими характеристиками при сокращении затрат на его изготовление.

Технический результат - обеспечение малой величины линейного износа и высоких прочностных свойств УУКМ при сокращении эксплуатационных затрат (себестоимости) на их производство.

Технический результат достигается за счет введения в шихту кремнеуглеродного композита из рисовой шелухи при следующем соотношении компонентов, % мас.: углеродное волокно 49-55, пек 42-43, кремнеуглеродный композит в количестве 2-8 (или 5-15 от массы углеродного волокна).

Кремнеуглеродный композит является продуктом термической переработки рисовой шелухи и представляет собой гомогенную смесь тонкодисперсных (20-100) нм аморфных углерода (48-54%) и диоксида кремния (30-39%).

Введение кремнеуглеродного композита приводит к модификации пековой матрицы и при последующей высокотемпературной обработке к внутреннему силицированию материала с образованием SiC β-модификации по реакции:

$$SiO_2+3C= SiC+2CO \qquad (1)$$

и стабилизации коэффициента трения. Выход βSiC из кремнеуглеродного композита составляет 20-25%, а углерода - 28-32%, то есть средний выход полезных компонентов составляет ~52%.

Уменьшение содержания кремнеуглеродного композита ниже 5% от массы углеродного волокна не обеспечивает достаточные триботехнические

характеристики УУКМ, введение его более 15% от массы углеродного волокна приводит к нарушению поверхности контртела (возникают задиры) и ухудшению триботехнических характеристик (коэффициента трения и линейного износа).

Получение нового фрикционного углеродного материала проводят по традиционной технологии получения УУКМ путем предварительного перемешивания дискретного углеродного волокна, порошка пека, а также дополнительно введенного кремнеуглеродного композита. Перемешивание проводят в турбулентных потоках воды (гидросмешивание), так как механическое сухое перемешивание не обеспечивает равномерного распределения компонентов во всем объеме шихты.

Изобретение демонстрируется следующими примерами.

Пример 1

Шихту весом 5310 г в составе: 2885 г углеродного волокна, 2280 г пека и 145 г кремнеуглеродного композита, содержащего 51,2% С и 34,6% SiO_2, перемешивают в воде в пропеллерной мешалке в течение 60 минут, а затем проводят гидроформирование пресс-пакета и его сушку при температуре 120°С. Высушенный пресс-пакет помещают в кольцевую пресс-форму, нагревают до 200°С и проводят прессование на прессе с усилением 400 тс при давлении 100-110 кгс/см^2 при температуре 230°С. Далее охлаждают пресс-форму до комнатной температуры и кольцевую заготовку эвакуируют из пресс-формы. Все операции осуществляют на специальной непрерывно-периодической линии прессования. Обжиг заготовки осуществляют в электрической печи при температуре 900-950°С. В процессе обжига пек, связывающий частицы кремнеуглеродного композита и филаменты углеродного волокна, коксуется, образуя прочную решетку. При этом происходят значительные линейные и объемные изменения прессованной заготовки, фиксируется её форма и достигается определенная прочность при невысокой плотности материала.

Для придания углеродной заготовке большей плотности и прочности проводят её пропитку жидким пеком и снова обжигают. После трёхкратного цикла пропитка-обжиг проводят окончательную термообработку при температуре 2000-2050°С в вакуумной печи. Содержание βSiC в материале составляет 0,6%.

После механической обработки заготовки производят образцы готовых изделий. После этого проводят пиролитическое уплотнение изделия при 1000°С в вакуумной печи. Для этого в печь подают метан (CH_4), который диссоциирует на углерод и водород. Углерод при контакте с заготовкой закрывает остаточную пористость, увеличивая плотность и прочность материала заготовки.

Пример 2

УУКМ получают по примеру 1 из шихты весом 5310 г, включающей 2750 г углеродного волокна, 2280 г пека и 280 г кремнеуглеродного композита (10% от углеродного волокна).

Содержание βSiC в материале составляет 1,2%.

Пример 3

УУКМ получают по примеру 1 из шихты весом 5310 г, включающей 2635 г углеродного волокна, 2280 г пека и 395 г кремнеуглеродного композита (15% от углеродного волокна).

Содержание βSiC в материале составляет 1,8%.

Физико-механические и триботехнические характеристики УУКМ в готовых изделиях - тормозных дисках размером: внешний диаметр 75 мм, внутренний диаметр 50 мм, толщина 44 мм, изготовленных с использованием материалов, полученных по примерам 1-3 (УУКМ-1, УУКМ-2, УУКМ-3 соответственно) представлены в таблицах 1-2 в сравнении с характеристиками стандартного образца - углеродного композиционного материала, используемого в настоящее время в промышленных условиях для изготовления тормозных дисков самолетов, а также с характеристиками материала, полученного в прототипе.

Преимуществом предлагаемого УУКМ являются более простая технология его получения, повышение физико-механических и триботехнических характеристик и снижение себестоимости производства.

Предлагаемый для получения УУКМ кремнеуглеродный композит (действует опытно-промышленное производство) обладает по сравнению с применяемыми в известных способах карбидокремниевыми материалами существенными преимуществами. Содержащиеся в нем аморфные С и SiO_2 имеют размеры 20-100 нм и в процессе высокотемпературной обработки материала образуют нитевидные кристаллы βSiC длиной 20-50 нм и диаметром 0,5-1 нм и дисперсные частицы βSiC диаметром менее 0,1 нм, в отличие от известных способов, где происходит образование α-модификации карбида кремния гораздо более крупных размеров. Данный факт обеспечивает повышение прочности УУКМ. βSiC имеет по сравнению с α SiC на порядок меньший объемный вес, что способствует снижение веса готовых изделий из нового УУКМ. Аморфный углерод, содержащийся в кремнеуглеродном композите, является качественной заменой части углерода в дорогостоящем углеродном волокне, имеет высокое значение коэффициента самодиффузии, что также способствует повышению прочности и стабильности УУКМ.

Экономический эффект при введении в УУКМ кремнеуглеродного композита складывается за счет снижения в изделии дорогого углеродного волокна. При весе одного тормозного диска 60 г и весе в нем 3,3 г кремнеуглеродного композита (при 10%), с учетом выхода 52% полезных компонентов по реакции (1), достигается сокращение расхода количества углеродного волокна на (3,3×0,52)=1,7 г.

При стоимости 1 кг самого дешевого углеродного волокна (марка А-4112 К) 46 USD и стоимости 1 кг кремнеуглеродного композита 1,5 USD, экономический эффект при получении одного диска составит:

$$\left(\frac{1{,}7 \times 46}{1000}\right) - \left(\frac{3{,}3 \times 1{,}5}{1000}\right) = 0{,}073 \text{ USD}$$

Следовательно, использование 1 т кремнеуглеродного композита обеспечит экономический эффект: $\frac{0,073}{3,3} \times 1000000 = 22120$ USD.

Таблица 1

Физико-механические характеристики полученных УУКМ

Образец	Содержание кремнеуглеродного композита в заготовке, % от массы углеродного волокна	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Теплопроводность перпендикулярно оси прессования, Вт/мК
УУКМ-1	5	155	95	20
УУКМ-2	10	165	110	20
УУКМ-3	15	165	140	20
Прототип	-	150-200	100-150	-

Таблица 2

Триботехнические характеристики полученных УУКМ

Образец	Коэффициент трения по стали	Стабильность	Линейный износ, мкм/торм
УУКМ-1	0,20	0,77	0,80
УУКМ-2	0,30	0,80	0,75
УУКМ-3	0,35	0,80	0,70
Стандартный образец	не менее 0.20	не менее 0,75	не более 1,0
Прототип	0,2-0,4	-	-

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Углерод-углеродный композиционный материал, содержащий углеродное волокно и пек, ***отличающийся*** тем, что он дополнительно содержит кремнеуглеродный композит из рисовой шелухи при следующем соотношении компонентов, масс %:

Углеродное волокно	49-55
Пек	42-43
Кремнеуглеродный композит (5-15% от углеродного волокна)	2-8

Верстка З. Абылкасымова
Корректор Б. Омарова