

На правах рукописи

Швецов Алексей Анатольевич

**Исследование взаимодействия углерода
с расплавом кремния в процессе получения
силицированного графита**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в научно-производственном отделе углеродных карбидо-кремниевых материалов АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» и на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров в Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Макаров Николай Александрович,
профессор кафедры химической технологии
керамики и огнеупоров
Российского химико-технологического университета
имени Д.И. Менделеева

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Бубненко Игорь Анатольевич,
заместитель начальника научно-производственного отдела
углеродных карбидо-кремниевых материалов
АО «Научно-исследовательский институт конструкционных
материалов на основе графита «НИИГрафит»

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
Юрков Андрей Львович,
ведущий научный сотрудник АО «Институт новых
углеродных материалов и технологий» при Московском
государственном университете им. М. В. Ломоносова

доктор химических наук, профессор
Тюменцев Василий Александрович,
профессор кафедры физики конденсированного
состояния Челябинского государственного университета

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт металлургии и материаловедения
имени А.А. Байкова РАН

Защита состоится 24 июня 2019 года на заседании диссертационного
совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва,
Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443) ч. в 10:00 ч. С диссертацией можно
ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени
Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.12

Макаров Н.А.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время возрастает потребность в композиционных и конструкционных материалах, используемых в различных отраслях промышленности: атомная энергетика, авиа- и ракетостроение, нефтегазовый комплекс, машиностроение, металлургия, химическая промышленность и т.д. В мировой практике все большее распространение получают углерод-карбидокремниевые материалы (УККМ) благодаря их уникальным свойствам: высокой окислительной стойкости, возможности регулирования коэффициента термического расширения, высокой прочности, способности работать в ряде агрессивных сред (расплавы металлов и сплавов, расплавы оксидов, газовые потоки с высоким содержанием азотных и сернистых соединений). Одним из представителей такого класса материалов является силицированный графит (СГ), получаемый пропиткой расплавом кремния углеродной основы. В настоящее время в России разработка технологий получения новых материалов осуществляется в условиях постоянного изменения сырьевой базы. Это касается и материалов на основе искусственного графита, из которого получают углеродную основу для силицирования. Для получения из новых сырьевых материалов силицированного графита необходимо более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов, которое имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение, так как образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния приводит к перекрытию пор и прекращению поступления кремния в глубину заготовки. Вследствие этого существует оптимальное соотношение скоростей пропитки и карбидообразования, которое определяется многими факторами: температурой, временем, темпом нагрева, скоростью растекания кремния по углероду, скоростью зародышеобразования и роста кристаллов карбида. В свою очередь, зародышеобразование и рост кристаллов зависят от скорости взаимодействия кремния с углеродом, коэффициента диффузии углерода через кремний и карбид кремния и скорости растворения карбида кремния в кремнии.

Цель работы

Определение основных стадий процесса образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии углерода с кремнием и основных факторов, влияющих на этот процесс.

Для достижения поставленной цели исследования решались следующие **задачи**:

1. Исследование особенностей процесса силицирования изотропных пековых коксов.
2. Определение влияния температуры обработки карбонизованной среднезернистой коксопековой композиции на ее характеристики.
3. Исследование зависимости процесса силицирования среднезернистого углеродного материала от структурных характеристик.
4. Установление стадий механизма карбидообразования при взаимодействии углерода с различной надкристаллитной структурой с расплавом кремния.
5. Исследование влияния примеси железа в углеродном наполнителе на дефектность силицированного графита. результатов исследований отработка опытной технологии получения силицированного графита с заданным фазовым составом.

Научная новизна

1. Установлена зависимость образования дефектов структуры силицированных образцов на основе термообработанных изотропных коксов с изменением значения микротекстурного параметра, а так же уровнем микродеформаций структуры углерода.
2. Экспериментально установлено, что на углеродных структурах с увеличением доли призматических плоскостей наблюдается максимальное содержание карбида кремния.

3. Методом рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа установлено наличие микрогруппировок углерода в расплаве кремния, а так же определено содержание углерода в расплаве кремния со значительным пресыщением углеродом расплава кремния, свидетельствующим о том, что имеет место отсутствие равновесия в расплаве при различных временах контакта кремния с УМ, имеющими различную надкристаллитную структуру.
4. Обнаруженные неровности на границе взаимодействия стеклоуглерод-расплав кремния свидетельствуют о переходе углерода в жидкий кремний и образовании в расплаве зародышей SiC, в то же время обнаружено отсутствие зародышей карбида кремния в твёрдой фазе.
5. Установлен немонотонный характер изменения размеров кристаллов SiC первого и второго карбидного слоя.
6. Показано, что стеклоуглерод на начальных стадиях взаимодействия с расплавом кремния является более реакционно способным, нежели пирографит, несмотря на различную толщину карбидного слоя.

Практическая значимость

1. Результаты исследований легли в основу разработки технологии получения среднезернистого силицированного графита марки СГ-П, который производится в АО «НИИГрафит». Составлен технологический процесс ТП 00200851-230-2014.
2. Отдельные результаты диссертационного исследования были получены при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части Госзадания, соглашение No 10.6309.2017/БЧ.
3. Результаты работы нашли применение в учебном процессе при организации подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 и магистров по направлению 18.04.01 Химическая технология в ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях: 9-я и 10-я Международные конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Россия, Москва (Троицк), 2014 г., 2016 г.; 11-й Международный конгресс молодых учёных по химии и химической технологии, Россия, Москва, 2015 г.; 10-я и 11-я научно-технические конференции «Современные методы технологии создания и обработки материалов», Белоруссия, Минск, 2015 г. – 2016 г.; 3-й научно-технический семинар «Проблемы проектирования, производства и испытаний деталей и узлов авиационных двигателей из современных и перспективных композиционных и керамических материалов», Россия, Москва, 2016 г.; 1-я и 2-я научно-технические конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия», Россия, Москва, 2015 г., 2016 г.; Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, Россия, Москва, 2016 г.; Международная конференция молодых учёных, работающих в области углеродных материалов, Россия, Москва, Троицк, июнь 2017г.

Публикации

Результаты работы изложены в 7 публикациях в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве образования и науки РФ, а также в тезисах 12 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, выводов, приложений и списка литературы.

Материал диссертации изложен на 220 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 78 рисунка и 47 формулы. Список литературы включает 152 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показано, что основными задачами при создании углеродкарбидокремниевых материалов является установление стадий механизма карбидообразования, а также выявление влияния структурных характеристик исходных углеродсодержащих веществ на их взаимодействие с расплавом кремния, вследствие постоянно меняющейся сырьевой базы.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором показано, что проблему создания углерод-карбидокремниевых композиционных материалов, содержащего углеродную составляющую, обеспечивающую высокую термостойкость материала и низкий коэффициент трения, обладающего монолитным карбидным каркасом, низким содержанием свободного кремния и возможностью получения крупногабаритных деталей, можно решить, используя технологию получения силицированного графита типа СГ-П, которая позволяет в широких пределах варьировать свойства материала.

Рассмотренные работы, посвященные пониманию механизма карбидообразования в процессе жидкофазного силицирования, говорят о том, что он изучен недостаточно. По мнению одних исследователей, лимитирующим фактором процесса образования SiC является диффузия реагентов через SiC, других – механизм растворения-осаждения.

Проведенный анализ зависимости реакционной способности углерода по отношению к кремнию от степени совершенства кристаллической структуры углеродного наполнителя по данным различных авторов даёт возможность сделать вывод о том, что данная зависимость носит сложный характер, а также оказывает преобладающее влияние на свойства получаемого силицированного графита. Следовательно, необходимо тщательное изучение ее характеристик.

Необходимо отметить, что в процессе силицирования участвуют графитированный наполнитель, кокс от связующего и кремний, каждый из которых содержит значительное количество примесей, которые существенным образом влияют на тепловые, химические и кинетические явления в процессе образования SiC.

На основании аналитического обзора литературы поставлены основные задачи работы.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов. Описан метод высокотемпературной обработки образцов. Приведено оборудование и методика получения лабораторных образцов углеродной основы для силицирования. Описан метод гравиметрического определения фаз полученного композита.

Для анализа микроструктуры изделий из силицированного графита использовали методику подготовки образцов, изготовления шлифов и проведения металлографического анализа на оптическом инвертированном микроскопе отражённого света. Для контроля эффективности и правильности отсева порошков графита, а также получения данных о распределении частиц по размерам в подготовленной для прессования углеродной шихте применяли метод лазерной дифракции через призму Фурье методом Фраунгофера. Для выявления внутренних дефектов и непропитанных областей после силицирования описана методика рентгеновской просвечивающей дефектоскопии образцов и изделий из силицированного графита.

В третьей главе эксперименты по кинетике роста слоя карбида кремния были выполнены на двух модельных материалах: стеклоуглероде СУ 1300 с температурой получения 1300 °С, имеющем изотропную микроструктуру и квазиоднокристалле графита с анизотропной структурой. При температуре контактного плавления кремния и времени выдержки 30 мин толщина карбидного слоя на стеклоуглероде и квазиоднокристалле составила соответственно 5 и 500 мкм.

Расчет коэффициента диффузии D углерода через карбид кремния по уравнению Эйнштейна-Смолуховского показал, что эти величины для стеклоуглерода и квазинокристалла графита отличаются на 4 порядка ($D = 6,9 \cdot 10^{-11}$ см²/с для стеклоуглерода и $D = 6,9 \cdot 10^{-7}$ см²/с для квазинокристалла). Эти значения являются эффективными, так как первоначально происходит интенсивное взаимодействие углерода с жидким кремнием – переход углерода в расплав, затем имеет место зародышеобразование и рост карбидного слоя. По всей видимости, значительный вклад в общий процесс карбидообразования вносит кинетика взаимодействия углерода с расплавом кремния, что и приводит к значительному различию в коэффициентах диффузии углерода. Вероятно, данный эффект обусловлен переходом в расплав не только углерода в атомарном состоянии, но также в виде микрогруппировок.

Эксперименты, выполненные с использованием пористых углеродных материалов при температуре более 1800 °С в условиях резкой остановки процесса силицирования посредством поднятия образца из расплава кремния после выдержки в течение 5 и 1800 с от начала процесса (рис. 1, а и б); при полном ограничении поступления кремния на образец после 600 с (рис. 1 в) наглядно иллюстрируют стадии образования карбида кремния.

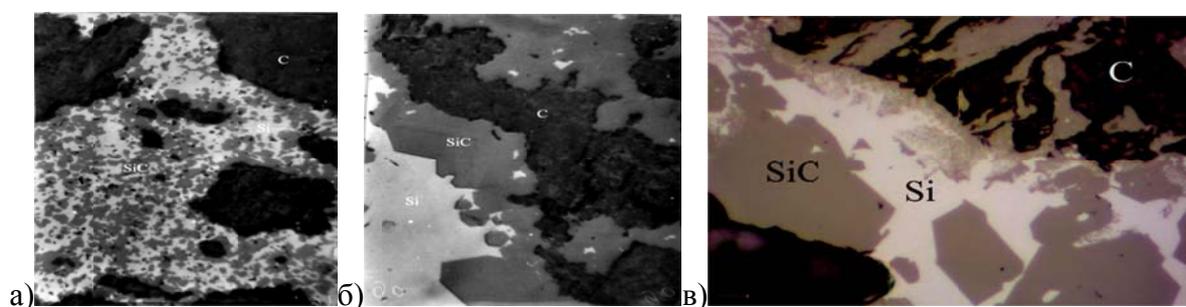


Рис. 1. Образование кристаллов карбида кремния в капилляре. Увеличение 600^х.
а – в течение 5 с ; б – 1800 с ; в – 600 с (рост кристаллов)

Для более детального исследования стадий образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов использовали две марки стеклоуглерода: СУ 1300 и СУ 2000. Оба материала обладают нулевой пористостью, средняя плотность близка и составляет соответственно 1,53 г/см³ для СУ 1300 и 1,52 г/см³ для СУ 2000. Капиллярная пропитка кремнием из-за отсутствия открытых пор для данных материалов практически невозможна. Таким образом, оба материала максимально близки по характеристикам поровой структуры и плотности, но отличаются степенью совершенства кристаллической структуры. Межплоскостное расстояние d_{002} СУ 1300 равно 0,3562 нм (степень графитации равна 0); результаты рентгеноструктурного анализа СУ 2000 свидетельствуют о наличии в данном материале двух структурных составляющих: менее упорядоченной ($d_1 = 0,3754$ нм) и более упорядоченной ($d_2 = 0,3488$ нм), степень графитации также равна 0. Высота областей когерентного рассеяния (о.к.р.) для СУ 1300 составляет $2,0 \pm 1,0$ нм, для СУ 2000 – $3,4 \pm 1,0$ нм.

Изучение стадий механизма образования карбида кремния проводили на установке для исследования смачивания методом «сидящей» капли. Скорость нагревания капли с подложкой равна 90 – 100 °С/мин, скорость охлаждения составила 320 °С/мин. Малая инерционность нагревательной системы позволяла довольно быстро охлаждать кремний и исследовать кинетику процесса.

Проведение экспериментов вблизи линии солидуса позволило значительно уменьшить интенсивность процесса взаимодействия кремния с углеродом и более отчетливо наблюдать стадии быстропротекающего процесса образования карбида кремния. Значительное снижение температуры плавления кремния связано с процессом его науглероживания в момент нагревания подложки и металла. Основные стадии образования карбида кремния

могут быть установлены исходя из результатов металлографического, рентгеноструктурного и электронно-дисперсионного анализов.

На рис. 2, а показана микроструктура зоны взаимодействия СУ 2000 с Si в виде участка, на котором имеется только первый слой SiC почти без кристаллов второго слоя.

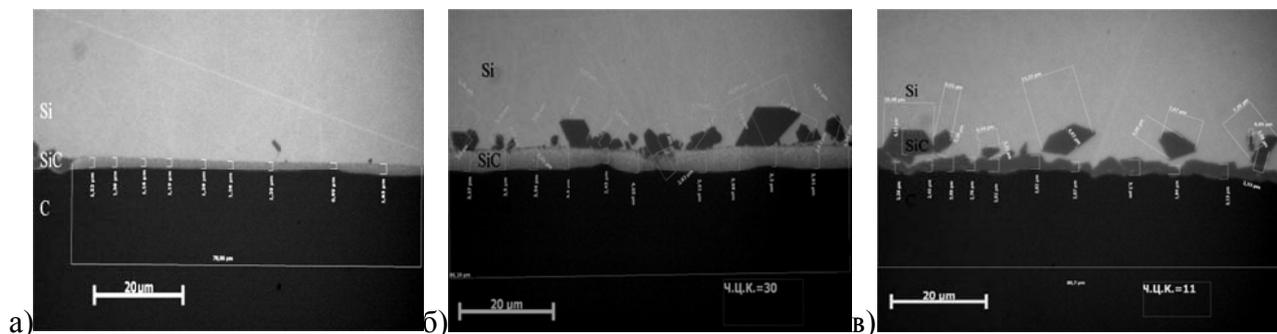


Рис. 2. Первый поликристаллический слой SiC на СУ 2000. Увеличение $1000\times$.

а – время выдержки 0 мин, центр капли; б – время выдержки 1 мин, центр капли (начало образования 2-го слоя отдельных кристаллов SiC); в – время выдержки 1 мин, край капли (образование 2-го слоя отдельных кристаллов SiC).

Практически за 1 мин выдержки происходит быстрый рост первого слоя и на его поверхности образуются достаточно крупные ограненные кристаллы (рис. 2, б).

Интересно отметить, что первый поликристаллический карбидный слой у края капли имеет меньшую толщину и число центров кристаллизации (ЧЦК) (отдельных кристаллов) на нем также значительно меньше (рис. 2, в). Это, вероятно, связано с тем, что карбидообразование происходит одновременно с процессом растекания капли, поэтому время реакции взаимодействия кремния с углеродом в центральной части больше, чем на периферии. Важно подчеркнуть, что граница между первым поликристаллический карбидным слоем и стеклогуглеродом в начальный момент времени (рис. 2, а) достаточно ровная. Начало отделения единичных кристаллов второго карбидного слоя от первого слоя показано на рис. 3, а.

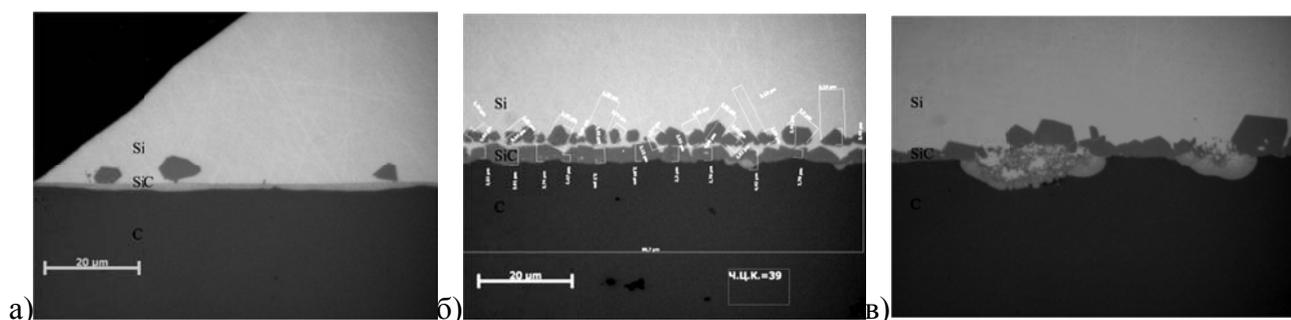


Рис. 3. Второй поликристаллический слой SiC на СУ 2000. Увеличение $1000\times$.

а – время выдержки 3 мин, край капли (частичное отделение 1-го слоя от 2-го); б – время выдержки 4 мин, центр капли (массовое отделение 1-го слоя от 2-го); в – время выдержки 10 мин, край капли (разрушение и начало повторного образования 1-го слоя).

По всей видимости, данный процесс вызван растворением периферии отдельных ограненных кристаллов и мест контакта с первым слоем в кремнии. Этот процесс сильно активизируется на четвертой минуте взаимодействия (рис. 3, б). Кроме того, к данному моменту времени в первом поликристаллическом карбидном слое возникают трещины, по которым кремний начинает поступать на границу со стеклогуглеродом и в отдельных местах вновь начинается образование поликристаллического SiC. Более детально этот процесс показан на рис. 3, в: происходит укрупнение мелких кристаллов поликристаллического слоя.

Повторное отделение единичных кристаллов происходит после 25 мин выдержки (рис. 4, а), 30 мин выдержки – восстанавливается двухмерный слой, однако граница карбид кремния – стеклоуглерод становится сильно извилистой, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии кремния со стеклоуглеродом (рис. 4, б).

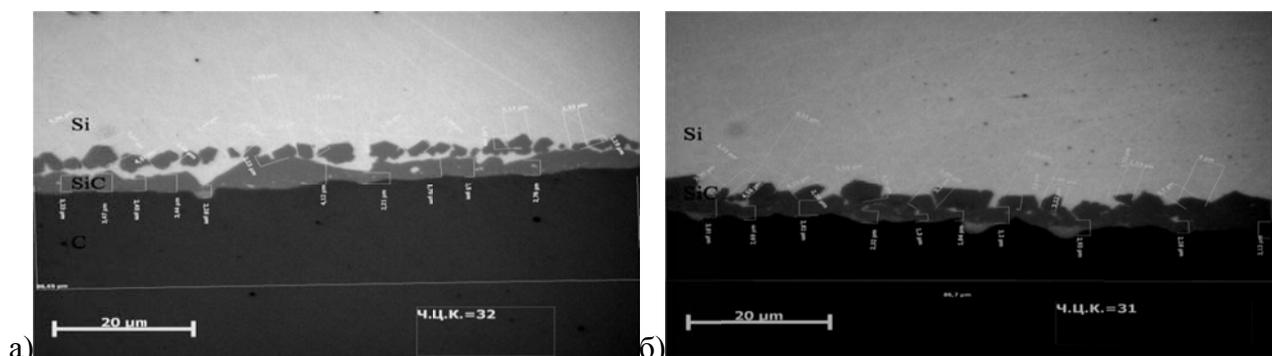


Рис. 4. Второй поликристаллический слой SiC на СУ 2000. Увеличение $1000\times$.

а – время выдержки 25 мин, центр капли (повторное массовое отделение единичных кристаллов 2-го слоя от 1-го слоя); б – время выдержки 30 мин, центр капли (состояние двухмерного карбидного слоя).

Результаты обработки данных металлографического анализа приведены на рис. 5. Наблюдается сложный характер изменения числа центров кристаллизации карбида кремния второго слоя от времени для обоих видов стеклоуглерода (рис. 6). Это связано с непрерывно протекающими процессами зарождения, роста и растворения кристаллов второго карбидного слоя, а также диффузии углерода через первый поликристаллический карбидный слой.

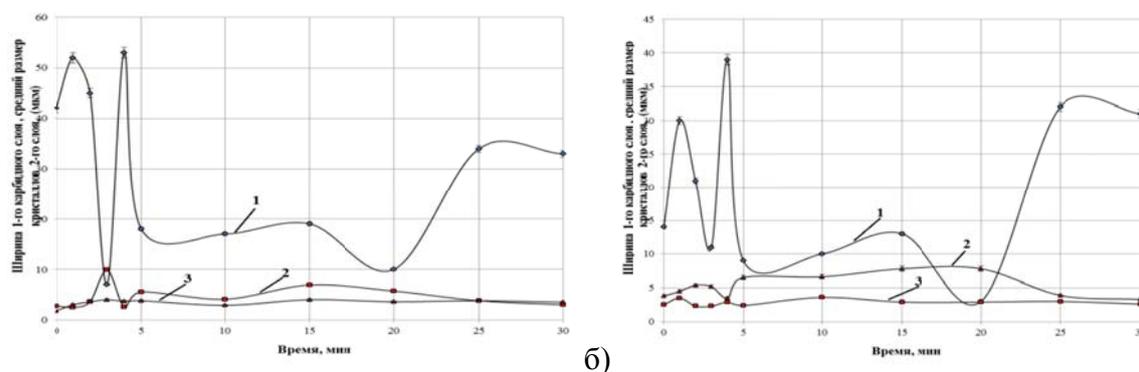


Рис. 5. Изменение числа центров кристаллизации (1), среднего размера кристаллов второго слоя (2), ширины первого карбидного слоя (3) от времени при взаимодействии стеклоуглерода с расплавом кремния а – СУ 1300; б – СУ 2000.

Средний размер кристаллов второго карбидного слоя также изменяется немонотонно (рис. 6). Максимальные значения размеров кристаллов в основном наблюдаются при уменьшении числа центров кристаллизации. С учётом предположения о постоянстве диффузионного потока атомов углерода через первый поликристаллический слой, при уменьшении ЧЦК будет увеличиваться скорость роста кристаллов, так как их рост, в основном, лимитируется доставкой атомов углерода к граням растущих кристаллов.

Изменение ширины первого карбидного слоя со временем также не является постоянным, что свидетельствует о том, что данный процесс нельзя отождествлять только с механизмом растворения-осаждения; дополнительно происходит растворение карбидной фазы в кремнии, то есть в определенные промежутки времени протекают процессы рекристаллизации карбида кремния, как в первом, так и во втором слое.

Важно подчеркнуть практически *идентичный вид сложных зависимостей* изменения числа центров кристаллизации второго карбидного слоя от времени для двух различных материалов, что указывает на не случайный характер полученных экспериментальных данных, а также свидетельствует о значительном вкладе в исследуемый механизм диффузионных процессов – диффузии атомов углерода через первый поликристаллический карбидный слой и, возможно, диффузии атомов углерода через кремний.

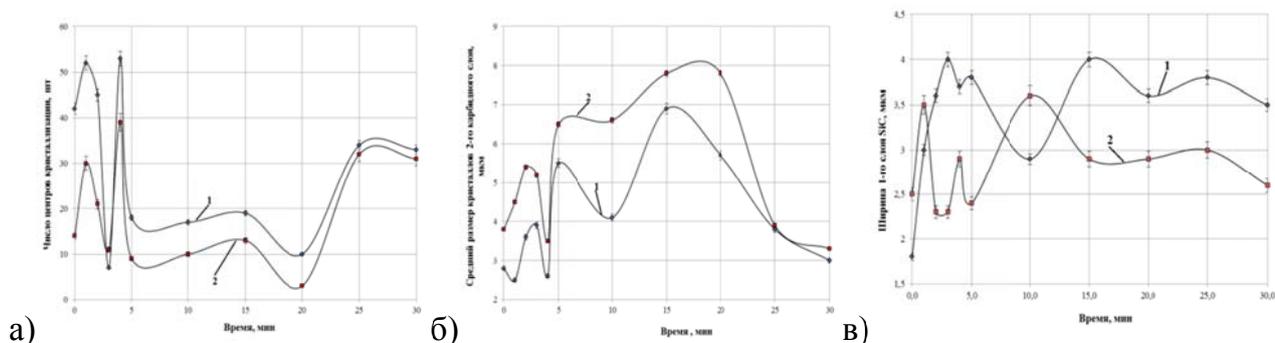


Рис. 6. Изменение ЧЦК 2-го карбидного слоя (а), среднего размера кристаллов 2-го карбидного слоя (б), ширины первого карбидного слоя со временем (в)
1 – СУ 1300; 2 – СУ 2000

Практически полное совпадение максимумов наблюдается для зависимостей изменения среднего размера кристаллов второго слоя от времени.

Такое поведение обусловлено различием в скоростях образования первого карбидного слоя в начальный момент. В начальные промежутки времени (от 0 до 1 мин) СУ 2000 интенсивнее взаимодействует с кремнием сначала, затем, в определенные промежутки времени, ширина данного слоя становится большей для СУ 1300.

Из представленных выше данных следует, что интенсивность взаимодействия углеродных материалов с кремнием не может оцениваться по общей толщине двухмерного карбидного слоя, поскольку в разные моменты времени лимитирующими являются различные процессы.

Изменение числа центров кристаллизации во втором карбидном слое, их размеров и высоты первого карбидного слоя вызвано непрерывным изменением концентрации углерода в период его взаимодействия с кремнием.

На основании полученных результатов можно заключить, что основными стадиями процесса образования карбида кремния, вероятно, являются: взаимодействие углерода с кремнием путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в расплав микрогруппировок углерода, гомогенное и гетерогенное зародышеобразование на микрогруппировках мелких кристаллов карбида кремния – поликристаллического первого слоя карбида кремния; зарождение на границе раздела первого поликристаллического слоя карбида кремния и кремния зародышей второго слоя отдельных кристаллов карбида кремния, их рост за счет диффузии атомов углерода через первый поликристаллический слой и диффузии атомов углерода через кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами; процессы рекристаллизации как первого так и второго карбидного слоев.

Следующий этап работы – уточнение механизма зародышеобразования при жидкофазном силицировании. Образование зародышей карбида кремния может происходить, во-первых, за счет гомогенного зародышеобразования из пересыщенного раствора углерода в кремнии, во-вторых, путем гетерогенного зародышеобразования на микрогруппировках углерода в расплаве кремния, и, в-третьих, посредством поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ.

Это означает, что внутри карбидного слоя имеются кристаллы как нестехиометрического карбида кремния, так и карбида кремния практически стехиометрического состава.

Результаты исследования микроструктуры карбидного слоя на квазинокристалле графита показали, что он имеет ярко выраженную слоистую структуру. Это, вероятно, обусловлено переходом в расплав крупных структурных фрагментов углерода при взаимодействии квазинокристалла с жидким кремнием.

Для неупорядоченных форм углерода, имеющих большое количество призматических плоскостей вследствие малых размеров кристаллитов также характерны большие значения толщины карбидного слоя по сравнению с графитом: кокс фенольной смолы – 7,2 мкм, кокс пековый – 7,1 мкм, среднезернистый графит со степенью графитации 0,55 – 5,90. Вероятно, данное различие связано с тем, что для перехода в расплав атома углерода с призматической плоскости необходим разрыв двух σ -связей, а для аналогичного процесса с базисной плоскости – трёх σ -связей, то есть диффузионный поток атомов углерода с призматической плоскости более интенсивный, чем с базисной.

На примере взаимодействия ПУ 2100 с кремнием установлено, что наряду с атомарным растворением углерода имеет место интенсивный процесс диспергирования углерода в расплаве. В табл. 2 показаны результаты рентгенофазового анализа после силицирования ПГ 2100 и квазинокристалла графита.

Важно отметить, что при силицировании ПГ 2100 происходит полное взаимодействие углерода с кремнием. В данном материале по сравнению с квазинокристаллом наблюдается намного больший выход на поверхность смачивания призматических плоскостей о.к.р. Указанный факт дополнительно подтверждает вывод о более интенсивном взаимодействии призматических граней углеродных материалов по сравнению с базисными плоскостями. Кроме того, установлено, что на политипный состав карбидной фазы влияет структура углеродного материала, что практически невозможно при наличии только атомарного растворения углерода в расплаве кремния.

После установления основных стадий механизма карбидообразования, роста толщины карбидного слоя со временем на модельных углеродных материалах, перешли к исследованию структурные характеристики исходного углеродсодержащего сырья для получения среднезернистого силицированного графита.

Увеличение степени совершенства кристаллической структуры углеродного наполнителя приводит к понижению его реакционной способности по отношению к кремнию и улучшению растекания жидкого кремния по его поверхности.

Таблица 1
Содержание фаз на границе раздела Si – C

Содержание элемента, мас. %			Всего, мас. %
C	O	Si	
92,61	5,61	1,78	100,00
92,36	7,37	0,28	100,00
92,86	7,04	0,10	100,00
89,44	3,96	6,60	100,00
80,05	–	19,95	100,00
55,61	–	44,39	100,00
31,50	–	68,50	100,00
23,10	–	76,90	100,00
17,79	–	82,22	100,00
–	–	100,00	100,00
22,25	–	77,75	100,00
19,72	–	80,28	100,00

Таблица 2
Результаты силицирования ПГ 2100 и квазинокристалла графита (РФА)

Фаза	Образец	
	Квазинокристалл	ПГ 2100
SiC-6H (α)	15,9	9,5
Si	8,1	18,0
SiC-3C (β)	60,6	72,5
C	15,4	0,0

С другой стороны, углеродные материалы с неупорядоченной структурой обладают достаточно высокой активностью по отношению к кремнию, но меньшей способностью к растеканию.

Одним из видов дефектов, появление которого возможно на изделиях из силицированного графита, является наличие на его поверхности трещин, цвет кольца серый, что нехарактерно для бездефектных силицированных изделий, имеющих металлический блеск (рис. 9).

Одной из вероятных причин появления данного вида брака являются примеси, как в кремнии, так и в графите. Представленные на рисунке кольца, получены из одного и того же графита двух различных поставок, отличающиеся содержанием железа и серы.



Рис. 9. Внешний вид колец из силицированного графита, полученных в одном процессе силицирования (а – бездефектное кольцо, б – кольцо серого цвета с дефектами в виде формоизменения, трещин, выпарившегося кремния)

Взаимодействие железа с серой сопровождается интенсивным выделением тепла. В результате выделившееся тепло может приводить к появлению градиента температур, поскольку разные части изделия будут нагреваться по-разному, а, следовательно, и образованию трещин.

Свободный кремний в результате резкого выделения тепла, по-видимому, испаряется и оставляет большие поры. При этом материал становится неоднородным по составу, так как испарение кремния происходит преимущественно с поверхности образца, чем и обусловлен нехарактерный серый цвет дефектных силицированных изделий.

Вероятно, примеси, входящие в состав как исходного кремния, используемого для пропитки, так и в состав графитового порошка, применяемого для прессования, адсорбируются на межфазной границе, при этом практически полностью вытесняют с поверхности кремний. Наблюдается значительное ускорение карбидообразования при наличии железа в углеродном материале. Данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав колец из силицированного графита, представленных на рис. 9

Углеродная основа	Искусственный графит № 1 (рис. 22, а)	Искусственный графит № 2 (рис. 22, б)
Содержание фаз, мас. %		
Свободный кремний	12,28	3,96
Карбид кремния	55,64	74,63
Свободный углерод	32,08	21,41

Из литературного обзора известно, что содержание железа в сырьевых материалах отрицательно влияет на качество силицированных графитов. Причём его концентрация по мере прохождения технологических операций (в основном после дробления и помола) по подготовке углеродного наполнителя и кремния значительно возрастает. В связи с этим, предлагается использовать метод магнитной сепарации, который позволяет снизить концентрацию железа в углеродном наполнителе.



Для определения предельной концентрации примеси железа в углеродной основе с целью получения бездефектного силицированного материала проведена магнитная сепарация порошка

Рис. 10. Дефектный силицированный образец

искусственного графита № 2, которая позволила снизить содержание железа в 5 раз.

Однако данный технологический приём не позволил получить бездефектные силицированные образцы (рис. 10).

Вероятно, оставшееся железо после проведения магнитной сепарации находится в структуре графитового наполнителя в связанном состоянии. Затем в процессе силицирования при повышении температуры происходит взаимодействие железа с углеродом с образованием карбида кремния.

Поскольку карбид железа неустойчив, а само железо при температуре 1500 – 1700 °С обладает большой летучестью, вероятно образование твёрдых растворов железа в графите с интенсивным выделением тепла, которое в результате могло привести к появлению трещин и саморазрушению образцов.

Для выявления возможных причин появления брака на кольцах из силицированного графита, представленных на рис. 9, проведён рентгенофазовый анализ порошков данных колец, обогащённого железом и без железа. Полученные дифрактограммы приведены на рис. 11, данные количественного анализа фаз представлены в табл. 4.

Таблица 4

Количественный анализ силицированного графита с различным содержанием железа

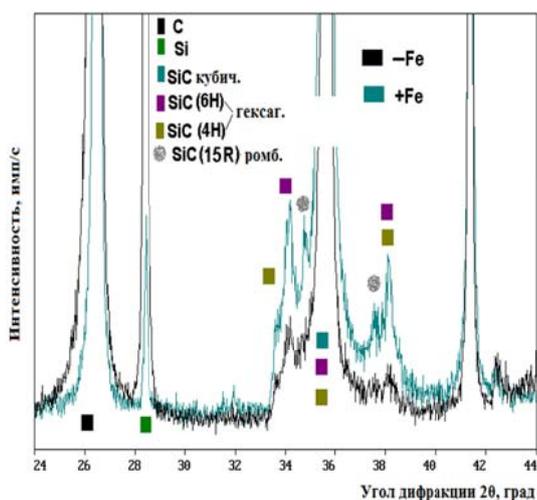


Рис. 11. Дифрактограммы порошков силицированного графита, с примесью железа и без него

Силицированный графит						
Содержание железа в углеродной основе, мас. %	Содержание фазы, мас. %					
	C	Si	α-SiC (6H)	α-SiC (4H)	α-SiC (15R)	β-SiC (3C)
0,170	7	1	8	< 1	26	58
0,150	8	2	6	< 1	26	58
0,110	7	1	6	< 1	27	59
0,076	9	1	4	< 1	29	57
0,023	8	2	9	< 1	25	56
без железа	22	12	12	—	—	54

Исходя из данных, представленных на рис. 11, интенсивность отражения, соответствующая гексагональному карбиду кремния (α-SiC) для силицированного графита, обогащенного железом, значительно выше, чем для силицированного графита без железа. В то же время в силицированном графите, обогащённом железом, присутствует ромбоэдрическая модификация карбида кремния (15R) в отличие от силицированного графита без железа.

Наиболее важными факторами, которые могут оказывать влияние на политипизм, являются температура, давление и примеси. Предположительно возникновение того или иного политипа прямое влияние оказывает содержание примесей.

Вероятно, переход β-SiC → α-SiC происходит при температуре выше 2100 °С и сопровождается изменением объёма кристаллической решётки. В результате это могло привести к появлению внутренних напряжений в силицированном графите, появлению трещин и формоизменениям деталей на его основе.

Кроме того, железо способно изменять микроструктуру углеродных материалов, о чём возможно сделать вывод в соответствии с данными, представленными в табл. 5. в данном случае возможно протекание каталитической графитации.

Структурные характеристики графита с разным содержанием железа до и после силицирования

Содержание железа в углеродной основе, мас. %	До силицирования		После силицирования	
	межслоевое расстояние d_{002} , нм	степень графитации γ	межслоевое расстояние d_{002} , нм	степень графитации γ
0,170	0,3375	0,750	0,3359	0,938
0,150	0,3373	0,774	0,3365	0,872
0,110	0,3374	0,767	0,3357	0,961
0,076	0,3376	0,745	0,3365	0,872
0,023	0,3376	0,746	0,3371	0,807

Наблюдающееся уменьшение d_{002} свидетельствует о совершенствовании структуры исходного графита в процессе силицирования. Кроме того, возможно проникновение как кремния, так и железа в межбазисное пространство.

Одним из видов брака является появление дефектов типа «белых» пятен на рентгеноскопических снимках деталей из силицированного графита или участков светлее основного фона (УСОФ).

По всей видимости, это может быть связано с различием плотностей дефектной области (УСОФ) и остального объёма изделия.

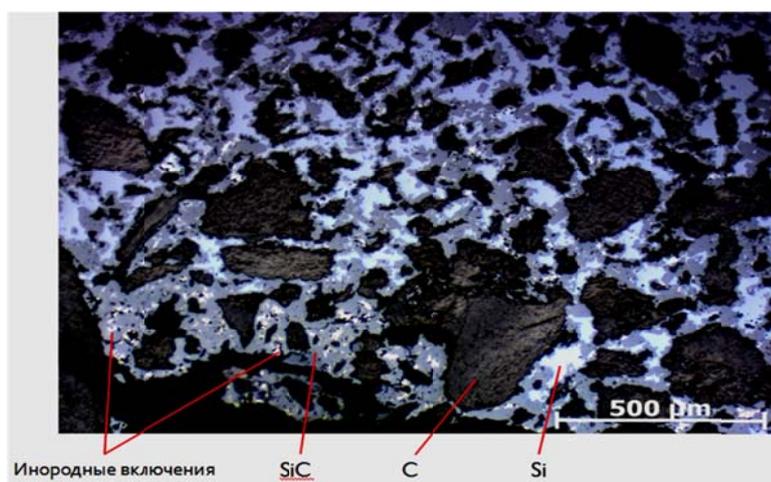


Рис. 12. Микроструктура участка детали из силицированного графита с дефектом в виде УСОФ на рентгенодефектоскопических снимках. Увеличение $50\times$

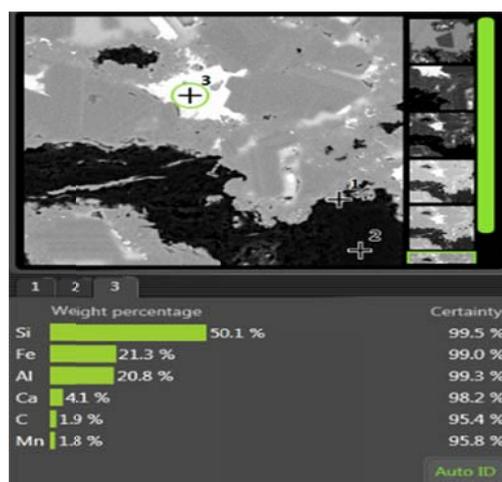


Рис. 13. ЭДС анализ состава в двух точках дефектной области детали из СГ, представленной на рис. 26

Для определения элементного состава дефектной области детали из силицированного графита, она была разрезана по середине белого пятна, соответствующего дефекта в данной детали. Затем изготавливали металлографические шлифы и провели анализ микроструктуры области светлее основного фона.

На рис. 12 представлена микроструктура УСОФ на котором помимо основных фаз силицированного графита, таких как карбид кремния, углерод и кремний, присутствуют включения ярко-белого цвета, прилегающей к трещине.

Наличие включений ярко-белого цвета свидетельствуют о присутствии инородной фазы. Для определения элементного состава инородной фазы был проведён электронно-энергодисперсионный анализ, который показал наличие в образце таких элементов как Fe, Al, Ca, Mn. Результаты представлены на рис. 13.

Вероятно, включения ярко-белого цвета соответствуют областям избирательной адсорбции примесей (Al, Fe, Mn, Ca) на межфазной границе, которые могли входить как в состав

исходного кремния, используемого для пропитки, так и в состав графитового порошка, применяемого для прессования.

Появление дефектов на рентгеноскопических снимках в виде областей светлее основного фона, по всей видимости, может быть связано с увеличением интенсивности образования SiC вследствие повышенной концентрации углерода в расплаве кремния, обогащенного Fe, Al, Ca, Mn, а также увеличением скорости взаимодействия рекристаллизованного под действием примесей графита с кремнием. Следовательно, усиленное карбидообразование в некоторых областях, обогащённых примесями, будет сопровождаться неоднородным распределением плотности по всему объёму силицированной детали, что в результате может привести к появлению внутренних напряжений в силицированном графите, появлению трещин и формоизменениям деталей на его основе.

Дополнительно проведён анализ микроструктур дефектной области и включений ярко-белого цвета, которые представлены на рис. 12.

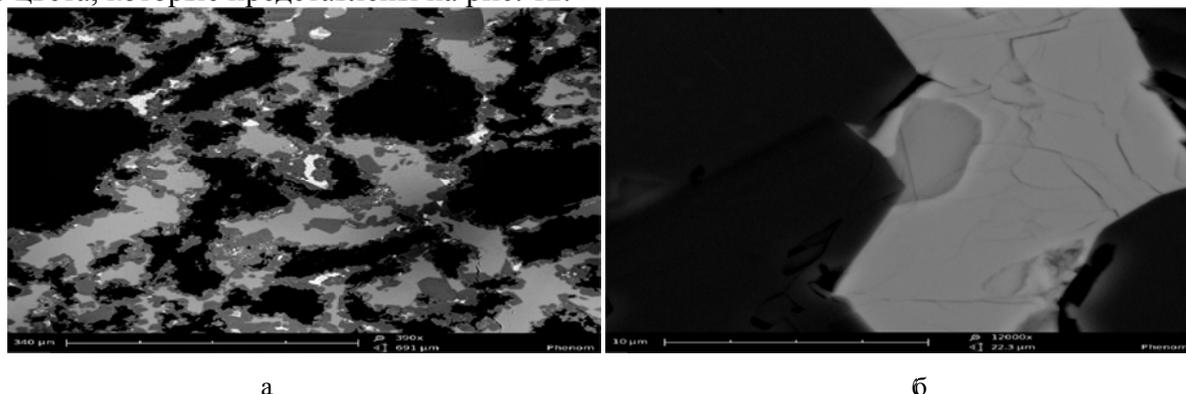


Рис. 14. Микроструктура детали из силицированного графита с дефектом в виде участка светлее основного фона на рентгеноскопических снимках
а – дефектная область с ярко-белыми включениями; б – включение в карбиде кремния

Исследование микроструктуры показало, что причиной появления макротрещин в дефектных деталях из силицированного графита также может являть зарождение микротрещин в инородной фазе из-за различного температурного коэффициента линейного расширения элементов, входящих в её состав.

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что степень графитации углеродного материала, определяемая по значению межплоскостного расстояния, не является достаточным условием при сравнении углеродных материалов, полученных из различных коксов.
2. Экспериментально подтверждено, что значительную роль при образовании карбида кремния играет высота о.к.р. и соотношение площадей призматической и базисной плоскостей углерода, а также значение микротекстурного параметра и уровень микродеформации кристаллической решетки.
3. Показано, что, несмотря на различную способность к графитации пекового кокса, полученного в газостате, и пекового кокса предприятия «Мечел», при одинаковом уровне значений отношения призматических и базисных плоскостей, содержание карбида кремния практически одинаково, что, вероятно, свидетельствует о преимущественном внедрении кремния через призматические грани в процессе нуклеации кристаллов карбида кремния.
4. Показано, что основными стадиями процесса карбидообразования при жидкофазном силицировании являются:

- взаимодействие углерода с кремнием путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в расплав микрогруппировок углерода;
 - гомогенное и гетерогенное зародышеобразование на микрогруппировках мелких кристаллов карбида кремния (образование 1-го поликристаллического слоя карбида кремния);
 - зарождение на границе раздела 1-го поликристаллического слоя SiC и Si зародышей 2-го слоя отдельных кристаллов карбида кремния;
 - рост кристаллов SiC за счет диффузии атомов углерода через 1-й поликристаллический слой и диффузии атомов углерода через кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами;
 - процессы рекристаллизации как 1-го, так и 2-го карбидных слоев.
 - также установлено, что перед границей раздела расплав кремния – углерод происходит опережающая диффузия атомов кремния;
 - выявлено, что толщина карбидного слоя на призматической и базисной плоскости углерода отличается в 2,7 раза.
5. Исследование влияния примесей на процесс силицирования позволило установить, что при содержании железа в углеродном наполнителе для силицирования от 0,023 до 0,17 мас. % происходит каталитическая графитация искусственного графита и его диспергирование в расплаве кремния, а также установлено, что в большинстве случаев, при наличии примеси железа в исходном углеродном материале, после силицирования образуется политип карбида кремния 15R, способствующий образованию в кристаллах дислокаций и микропор, что приводит к появлению макродефектов в силицированных изделиях.
6. С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано, что участки «светлее основного фона» представляют собой сплав с дефектной структурой на основе кремния, содержащий в основном примеси железа, алюминия, кальция и марганца в количествах, намного превышающих их концентрацию в исходном кремнии.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, Е.Г. Чеблакова, Т.В. Юдина, О.Ю. Сорокин, Т.В. Орехов, А.А. Швецов. Влияние температуры обработки карбонизованной среднезернистой коксо-пековой композиции на ее характеристики // IX Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва, Троицк, июнь 2015 г. - №1. - С. 66-68.
2. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, Е.Г. Чеблакова, Т.В. Юдина, О.Ю. Сорокин, Т.В. Орехов, А.А. Швецов. Зависимость процесса силицирования среднезернистого углеродного материала от структурных характеристик // IX Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва, Троицк, июнь 2015г. - №1. - С. 69-70.
3. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, Н.Г. Бардин, О.Ю. Сорокин, Т.В. Орехов, А.А. Швецов, Н.А. Макаров. Влияние структурных характеристик углеродного материала на его взаимодействие с расплавом кремния в процессе силицирования // Успехи в химии и химической технологии, Т. 29, 2015. - № 7. - С. 44-46.
4. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, Н.Г. Бардин, А.А. Швецов, О.Ю. Сорокин, Н.А. Макаров. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития // X научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Москва, НИТУ МИСиС, 2015 г. - книга 1. - С. 325-330.

5. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.А. Макаров. Влияние содержания связующего в исходной углеродной основе на плотность и фазовый состав среднезернистого силицированного графита // Новые огнеупоры, 2016. - № 3. - С. 53.
6. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.И. Полушин, М.Н. Сорокин. К вопросу о механизме образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов // X Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва, Троицк, 6-9 июня 2016 г. - С. - 94-96.
7. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Е.Г. Чеблакова, Т.В. Юдина. Особенности процесса силицирования изотропных пековых коксов // X Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва, Троицк, 6-9 июня 2016 г. - С. - 88-90.
8. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Е.Г. Чеблакова, Т.В. Юдина. Изменение структуры силицированного графита под действием примесей железа // X Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва, Троицк, 6-9 июня 2016 г. - С. - 91-93.
9. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.А. Макаров. Особенности силицирования пековых коксов с различной бальностью микроструктуры // XI научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Москва, НИТУ МИСиС, 2016, книга 1. - С. - 23-29.
10. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин. Подбор оптимального содержания пульвербакелита в среднезернистой углеродной основе, предназначенной для силицирования // XI научно-техническая конференция «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». – Москва, НИТУ МИСиС, 2016, книга 1. - С. - 274-277.
11. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.А. Макаров, А.В. Насибулин. Влияние изменения структурных параметров пекового кокса при термообработке на процесс взаимодействия с расплавом кремния // Новые огнеупоры, 2016. - №12. - С. 20-25.
12. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.И. Полушин, М.Н. Сорокин. Особенности механизма карбидообразования при взаимодействии кремния с углеродом различной надкристаллитной структуры // II научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». – Москва, ФГУП «ВИАМ», ноябрь 2016 г. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
13. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.И. Полушин, М.Н. Сорокин. Исследование процесса межфазного взаимодействия различных углеродных материалов с жидким кремнием // III научно-технический семинар «Проблемы проектирования, производства и испытаний деталей и узлов авиационных двигателей из современных и перспективных композиционных и керамических материалов». – Москва, ЦИАМ им. П.И. Баранова, февраль 2017 г. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
14. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, Н.Г. Бардин, А.А. Швецов, О.Ю. Сорокин, Н.А. Макаров. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития. Часть 1. Основные физико-химические процессы,

- протекающие при силицировании // Техника и технология силикатов. 2017. Т. 24, № 2. С. 22-29.
15. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, Н.Г. Бардин, А.А. Швецов, О.Ю. Сорокин, Н.А. Макаров. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития. Часть 2. Влияние структурных особенностей углеродных материалов на степень их взаимодействия с кремнием // Техника и технология силикатов. 2017. Т. 24, № 2. С. 6-11.
 16. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, Н.Г. Бардин, А.А. Швецов, О.Ю. Сорокин, Н.А. Макаров. Силицированный графит: физико-химические основы получения и перспективы развития. Часть 3. Влияние тепловых эффектов и примесных элементов в кремнии на процесс силицирования // Техника и технология силикатов. 2017. Т. 24, № 3. С. 11-15.
 17. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.И. Полушин. Основные стадии механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов // 11-я Международная конференция: «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва, Троицк, 29 мая-1 июня, 2018. С. 77-80.
 18. Ю.И. Кошелев, И.А. Бубненко, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.А. Макаров, Н.Н. Степарева. Влияние среднего размера зерна углеродной основы на фазовый состав среднезернистого силицированного графита // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С. 37-38.
 19. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева, А.А. Швецов, Н.Г. Бардин, Н.И. Полушин, М.С. Овчинникова. Структура микрогруппировок углерода коллоидного размера в расплавах никеля и кремния // 11-я Международная конференция: «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Москва, Троицк, 29 мая-1 июня, 2018. С. 80-84.