

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н., проф. Макаров Н. А.
Научный консультант:
д.т.н., Бубненко И. А.

Москва 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. Основные типы углерод-карбидокремниевых материалов и технологические особенности их получения	11
1.2. Взаимодействие жидкого кремния с углеродом в процессе силицирования.....	18
1.3. Теоретические основы процессов смачивания и растекания кремния по углеродным материалам.....	23
1.4. Теоретические основы процесса пропитки расплавом кремния различных углеродных материалов	35
1.5. Кинетика роста карбидного слоя и механизм карбидообразования при взаимодействии кремния с углеродом различной надкристаллитной структуры	43
1.5.1. Диффузионный механизм образования карбида кремния.....	48
1.5.2. Механизм растворения – осаждения.....	50
1.5.3. Комбинированный механизм образования карбидного слоя	52
1.5.4. Науглероживание расплавов карбидообразующих металлов	54
1.6. Влияние свойств сырьевых материалов на характеристики силицированного графита	59
1.6.1. Графитация и ее виды.....	59
1.6.1.1. Каталитическая графитация.....	62
1.6.2. Структурные особенности применяемых углеродных материалов	63
1.6.3. Влияние примесей в сырьевых материалах на процесс силицирования.....	78
1.6.4. Влияние степени совершенства углеродного наполнителя на характеристики силицированного графита	89

1.6.5.	Влияние пористости, гранулометрического состава и плотности углеродной основы на характеристики силицированного графита.....	96
1.7.	Выводы	105
2.	МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	107
2.1.	Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ.....	107
2.2.	Металлографический анализ.....	109
2.3.	Метод рентгеновской дефектоскопии.....	110
2.4.	Метод определения средней плотности.....	111
2.5.	Методика определения содержания примесей.....	113
2.6.	Методика высокотемпературной обработки	115
2.7.	Методика изготовления лабораторных образцов	116
2.8.	Метод определения фазового состава силицированного графита	118
2.9.	Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.....	119
2.10.	Метод определения удельного электросопротивления.....	119
2.11	Методика определения зольности	121
2.12	Рентгенофлуоресцентный анализ	122
2.13	Метод определения открытой пористости	123
2.14	Метод определения предела прочности при сжатии	125
2.15	Метод определения температурного коэффициента линейного расширения	127
2.16	Определение истинной плотности пикнометрическим методом.....	128
2.17	Исходные материалы	131
3.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	133
3.1.	Особенности процесса силицирования изотропных пековых коксов	133
3.2.	Влияние температуры обработки карбонизованной среднезернистой коксо-пековой композиции на ее характеристики.....	153
3.3.	Зависимость процесса силицирования среднезернистого углеродного материала от структурных характеристик.....	166

3.4. Исследование механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов.....	177
3.5. Исследование влияния примеси железа в углеродном наполнителе на дефектность силицированного графита.....	213
3.6. Выводы	228
4. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	231

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

диссертационной работы обусловлена тем, что в настоящее время в атомной, авиа-космической, нефтегазовой и других отраслях промышленности возрастает потребность в углерод-карбидокремниевых материалах (УККМ) благодаря их уникальным свойствам: высокая окислительная стойкость, работоспособность в ряде агрессивных сред (расплавы металлов, сплавов и их оксидов, газовые потоки с высоким содержанием азотных и сернистых соединений, вода высоких параметров), высокая прочность, возможность регулирования коэффициента термического расширения. Одним из представителей УККМ является силицированный графит (СГ), получаемый пропиткой расплавом кремния специально созданной пористой углеродной основы, являющийся композиционным материалом с углеродной матрицей, в которой равномерно распределён, образовавшийся в результате взаимодействия карбид кремния, содержание которого может изменяться в диапазоне от 27 до 70 мас. % и остаточный кремний.

В настоящее время в России разработка технологий получения новых материалов осуществляется в условиях постоянного изменения сырьевой базы. Для получения силицированного графита необходимо более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродной основы из новых сырьевых материалов. Образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния приводит к перекрытию пор углеродной основы и прекращению поступления кремния в глубину заготовки, поэтому необходимо установить оптимальное соотношение скоростей пропитки и карбидообразования, которое определяется многими факторами: температурой, временем, скоростью нагрева и растекания кремния по углероду, а также 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. Поэтому определение основных стадий процесса образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии углерода с кремнием и основных факторов, влияющих на этот процесс, является актуальной задачей.

Цели работы

Целью данной работы являлось 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 коксо-пековой 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 материале (УМ) на дефектность силицированного графита.

Научная новизна:

1. Установлено, что процесс образования SiC и фазовый состав силицированных образцов определяются степенью совершенства структуры материала углеродной основы - термообработанных

изотропных коксов. Структура углеродного материала определяется не только степенью графитации, но и такими параметрами как: микротекстурный параметр, уровень микродеформаций, кристаллитов по оси a и соотношение площадей призматических и базисных плоскостей. Толщина карбидного слоя на призматической плоскости структурного упорядоченного углерода больше в 2,7 раза, чем на базисной; с увеличением доли призматических плоскостей от 1,9 до 2,9 возрастает содержание карбида кремния от 60 до 80 мас. % и более.

2. Впервые методом рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа установлено следующее:

- наличие микрогруппировок углерода в расплаве кремния;
- уменьшение содержания углерода в расплаве кремния со значительным пресыщением им расплава, что свидетельствует об отсутствии равновесия в расплаве при различных временах контакта кремния с углеродными материалами, имеющими различную надкристаллитную структуру: для структурного неупорядоченного углеродного материала от 24 до 2,5 мас. %, для структурно упорядоченного – от 15 до 7 мас. %).

3. Показано, что основными стадиями процесса карбидообразования при жидкофазном силицировании являются:

- опережающая диффузия атомов кремния перед границей раздела расплав кремния – углерод;
- 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);

- сближение зародышей SiC за счёт лапласовского давления;
- зарождение на границе раздела 1-го поликристаллического слоя SiC и Si зародышей 2-го слоя отдельных кристаллов карбида кремния;
- рост кристаллов SiC за счёт диффузии атомов углерода через 1-й поликристаллический слой и через кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами;
- процессы рекристаллизации 1-го и 2-го карбидных слоев.

4. Экспериментально установлено, что на начальных стадиях многостадийного процесса взаимодействия углерода с расплавом кремния реакционная способность структурно неупорядоченного углеродного материала выше, чем структурно упорядоченного, уменьшается с течением времени, несмотря на то, что у структурно упорядоченного материала больше толщина карбидного слоя.

5. Исследование влияния примесей на процесс силицирования позволило установить, что при содержании железа в углеродном материале от 0,023 до 0,17 мас. % происходит каталитическая графитация углеродной основы и её диспергирование в расплаве кремния, что приводит к повышению реакционной способности углерода по отношению к кремнию, перегреву и формоизменению силицированных изделий.

Практическая значимость:

1. Результаты исследований использованы при разработке технологии процесса получения среднезернистого силицированного графита марки СГ-П, который производится в АО «НИИГрафит». Разработан и оформлен технологический процесс производства силицированного графита марки СГ-П, внедрённый на производственном участке АО

«НИИГрафит». Использование данной технологии позволило выполнить договор с ЗАО «НПО Высокоточные системы и технологии» (№ 223/4399-Д от 23.12.14 г.): выпущена и опробована у заказчика промышленная партия деталей.

2. 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:

1) 9-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Россия, Москва (Троицк), 2014 г.

2) 10-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Россия, Москва (Троицк), 2016 г.

3) 11-й Международный конгресс молодых учёных по химии и химической технологии. Россия, Москва, 2015 г.

4) 10-я Научно-техническая конференция «Современные методы, технологии создания и обработки материалов». Белоруссия, Минск, 2015 г.

5) 11-я Научно-техническая конференция «Современные методы, технологии создания и обработки материалов». Белоруссия, Минск, 2016 г.

6) 1-я Научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». Россия, Москва, 2015 г.

7) 2-я Научно-техническая конференция «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». Россия, Москва, 2016г.

8) Международная конференция огнеупорщиков и металлургов, Россия, Москва, 2016г.

9) 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, 2016г.

10) 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, списка литературы и приложений.

Материал диссертации изложен на 219 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 78 рисунков и 47 формул. Список литературы включает 152 источника.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Основные типы углерод-карбидокремниевых материалов и технологические особенности их получения

Выпускаемые в России углерод-карбидокремниевые материалы в настоящее время не в полном объеме соответствуют требованиям, предъявляемым к новым поколениям данного класса композиционных материалов, в частности коррозионной стойкости при работе в агрессивных средах, прочности, что требует дальнейших исследований и технологических разработок, в том числе в связи с изменением сырьевой базы производства углеродсодержащих материалов, на основе которых выпускаются силицированные графиты.

Так же существует необходимость в получении многофункциональных материалов, сочетающих в себе различные свойства, которые можно варьировать в широких пределах в рамках одной технологии.

Решить данную проблему представляется возможным с использованием особенностей технологии получения прессованного силицированного графита (СПП).

Основные области промышленного применения материалов класса C/SiC рассмотрены в работах [1, 2]. Углерод-карбидокремниевые изделия используют в различных областях техники в качестве основы абразивных, огнеупорных [3], конструкционных [4, 5], электротехнических [1], полупроводниковых [6], износостойких [7 – 10], термостойких [11], коррозионностойких [11 – 14] и многих других материалов.

Данный класс материалов можно разделить на несколько основных типов, отличающихся друг от друга составом, типом углеродного каркаса, технологическими особенностями силицирования и свойствами [1, 19]. Это

– «рекристаллизованный», горячепрессованный, спечённый, самосвязанный (реакционно-спечённый) карбид кремния; силицированный графит, пиролитические карбидокремниевые покрытия, карбид кремния на различных связках (кремнеземистая, алюмосиликатная, нитридокремниевая, глиноземистая, комбинированная), неспечённый (безобжиговый) карбид кремния.

Авторами [15 – 18] изучен класс материалов, полученный пропиткой волокнистой углерод-углеродной основы кремнием в жидкой и газообразной фазах. За счет повторяющихся циклов пропитка-карбонизация с последующим силицированием удастся получить материал с плотностью выше 2000 кг/м³. Основным недостатком волокнистых углерод-карбидокремниевых материалов является высокая остаточная пористость даже после многократных пропиток, что является причиной их разрушения при работе в агрессивных средах, в том числе в расплавах металлов и их оксидов.

Анализ литературных данных показывает, что углеродсодержащие материалы с высоким содержанием SiC, полученные методами реакционного и активированного спекания, горячим и горячим изостатическим прессованием [1, 20, 21, 27], а также технологии их получения обладают рядом существенных недостатков:

1) При получении горячепрессованного карбида кремния происходит сильная, до 20 %, неравномерная усадка изделий, вызванная высоким градиентом температур по заготовке, что не дает возможности получения крупногабаритных деталей вследствие значительных термических напряжений, приводящих к трещинообразованию.

2) Для производства спёкшихся карбидокремниевых материалов необходимы дисперсные порошки карбида кремния с размером зерна от

0,5 до 1,5 мкм и высокой степенью чистоты, которые в настоящее время не выпускаются отечественной промышленностью. Кроме того, требуется дорогостоящая и энергоемкая вакуумно-компрессионная печь, рабочий объем которой составляет всего несколько литров, что накладывает ограничения на габариты изделий и их производительность.

3) Самосвязанный карбид кремния содержит значительное количество свободного кремния (до 30 мас. %), что приводит к разупрочнению материала при его работе в условиях повышенных температур вследствие возникновения внутренних напряжений из-за увеличения объема кремния при охлаждении [22, 23]; кроме того, повышенное содержание кремния ограничивает области применения данного класса материалов вследствие его интенсивного взаимодействия с кислотосодержащими средами и агрессивными окислительными газообразными реагентами.

Выпускаемые в России силицированные графиты подразделяют на 2 группы в зависимости от материала, который применяется в качестве углеродной основы для пропитки жидким кремнием.

К первой группе относят силицированные графиты марок СГ-М, БСГ-30, СГ-Т, БСГ-60, ГАКК-55/40, которые получают пропиткой изделий, изготовленных механической обработкой графитов ПРОГ-2400, ГМЗ, ПГ-50, АРВ. Однако, данным материалам присущи следующие недостатки: габариты изделий ограничены в связи с ограниченными объемами печей силицирования и особенностями проведения процесса силицирования; разброс свойств в исходных графитовых заготовках приводит к разбросу свойств полученного силицированного графита, которые невозможно регулировать в достаточно широких пределах [24].

Ко второй группе относят силицированные графиты типа СГП, СГП – 0,5, СГП – 0,1. С использованием технологии изготовления

силицированного графита класса СГП возможно получать широкий спектр материалов с различным фазовым составом и физико-механическими свойствами, некоторые из которых представлены в табл. 1.1 [25].

Таблица 1.1

Физико-механические свойства силицированного графита типа СГП

Марка силицированного графита	Плотность средняя, кг/м ³	Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Температура изготовления, °С
СГП	2400	≈127	≈100	≥1800
СГП – 0,5	2600	>127	≈120	≥1800

Силицирование углеродной основы осуществляют пропиткой кремнием в жидкой фазе различными способами.

Следует отметить, что ранее использовали технологию обработки углеродной заготовки в засыпке из смеси древесных опилок и кремния в атмосфере азота, которую в настоящее время не используют, в связи с малой производительностью и неудовлетворительным качеством получаемых изделий [28].

Свойства углерод-карбидокремниевых материалов, которые можно варьировать в широких пределах в рамках одной технологии представляется возможным с использованием особенностей технологии получения СГП, поэтому остановимся на ней более подробно.

Технология изготовления силицированного графита типа СГП представлена на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Технологическая схема изготовления силицированного графита типа СГП

В настоящее время широкое применение нашел способ силицирования, так называемой пропитки, методом «дождевания» или «орошения» [26]. Кусковой кремний помещают в тигель из пористого графита, который, в свою очередь, находится над пропитываемыми заготовками. При температуре 1412 °С кремний плавится и при температурах 1700-1725 °С растекается по поверхности заготовки. Одновременно происходит проникновение жидкого кремния внутрь заготовки по системе пор и образование карбида кремния при температуре 1800 °С и выше. Правильное расположение деталей оказывает значительное влияние на качество получаемых изделий из силицированного графита.

В работе [27] предложено проводить пропитку «внутренним» или «объемным» силицированием. По этой технологии заготовки изделий формуют из шихты, содержащей порошкообразный кремний, углеродный наполнитель и углеродсодержащее связующее. В дальнейшем материал подвергают карбонизирующей и карбидообразующей термообработкам. Недостатком данного метода является высокая пористость, полученного материала, вызванная наличием частиц кремния, которые после взаимодействия с углеродной составляющей образуют дополнительную пористость, что существенно снижает их эксплуатационные характеристики.

Авторы патента [28] предлагают проводить силицирование погружением заготовки в расплав кремния со скоростью не более 10 см/мин. При этом утверждается, что пропитка осуществляется однонаправленным потоком расплава, который распространяется сразу по всему сечению заготовки. Очевидным недостатком данного метода является тот факт, что на заготовке остаются большие участки затвердевшего кремния, которые представляют значительную трудность при конечной механической обработке.

Другим способом является «термоградиентное силицирование» [29]. Данный метод основан на покрытии углеродной заготовки кремниевой шихтой и опережающем прямом нагревании углеродной основы, что, по мнению авторов, позволяет качественно проводить силицирование крупногабаритных (условным диаметром свыше 1 м) изделий сложной конфигурации. Однако, в работе не приведены условия дополнительного поступления кремния, необходимого для полной пропитки заготовки.

В патенте [30] рассматривается силицирование графитовых нагревателей размером больше 1 м. Кремний помещают внутрь нагревателя и проводят силицирование путем пропускания через него электрического тока. Однако, данный способ применим к заготовкам только определенной конфигурации.

Таким образом, из всех вышеперечисленных типов углерод-карбидокремниевых материалов силицированные графиты, получаемые по технологии СГП, являются наиболее предпочтительными, так как предоставляют возможность варьирования в широких пределах их физико-механических свойств. Наиболее простым и эффективным является способ силицирования графитовых заготовок методом «дождевания». С его помощью возможно проводить пропитку изделий сложной конфигурации и различными габаритами.

1.2. Взаимодействие жидкого кремния с углеродом в процессе силицирования

Силицирование является комплексом сложных физико-химических процессов, таких как смачивание и растекание жидкого кремния по поверхности углеродного материала, пропитка пористой системы, карбидообразование. Согласно выводам, сделанным в работе [2], более

50 лет остается открытым вопрос о механизме зародышеобразования карбида кремния. Авторы работы [3] считают, что зародышеобразование SiC происходит из пересыщенного углеродом расплава кремния по механизму растворения-осаждения. Другие исследователи полагают, что лимитирующим фактором процесса образования SiC на стенках капилляров пористой углеродной основы является диффузия реагентов через слой образовавшегося SiC при проведении процесса силицирования [4, 5]. Очевидно, что понимание превалирующих факторов в механизме карбидообразования в системе C/Si/SiC позволило бы решить многие технологические проблемы, связанные с разработкой материалов данного класса [1].

Роль смачивания жидким кремнием поверхности графита в процессе силицирования весьма значительна. В работе Ю. В. Найдича [35] указано что опыты по смачиванию графита кремнием были проведены при температуре его плавления. При этом растекание кремния происходило весьма быстро после плавления жидкой фазы. Начальное значение краевого угла смачивания отлично от нуля и составило 20 – 30°. Конечный краевой угол смачивания кремния на графите равен нулю. В других работах были проведены исследования пирографита (ПУ/ПГ, пиролитический углерод с температурой обработки 2100 °С) и стеклоуглерода (СУ) с чистым кремнием и его сплавами с ниобием, танталом молибденом, вольфрамом. Необходимость подробного изучения смачивания пирографита и стеклоуглерода жидким кремнием и сплавами на его основе объясняется тем, что в данном случае речь идет о двух предельных состояниях углерода. Хорошо упорядоченный пиролитический графит отличается наибольшей термодинамической стабильностью, а стеклоуглерод представляет собой наиболее неупорядоченную, сравнительно нестабильную форму углерода. Углерод

обоих видов является практически беспористым.

Наибольшую скорость растекания по поверхности пирографита имеет чистый кремний и сплав на его основе с содержанием ниобия. Это, по-видимому, объясняется небольшой вязкостью жидкого кремния. В процессе растекания вязкость мало увеличивается из-за слабого науглероживания при контакте с пирографитом. Прежде всего отметим, что равновесный краевой угол смачивания пирографита жидким кремнием при температуре плавления устанавливается через 10 с после расплавления и составляет 21°C .

Закономерности смачивания углеграфитовых материалов жидким кремнием справедливы при температурах плавления кремния. Однако силицирование графита обычно осуществляется в интервале температур $1700 - 2100^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, когда происходит быстрое образование SiC в результате взаимодействия жидкого и парообразного кремния с углеродом.

В этих условиях краевой угол смачивания всех углеграфитовых материалов жидким кремнием становится равным нулю. В связи с этим использовать краевой угол в качестве критерия взаимодействия в подобных системах нельзя.

Этим критерием могут быть скорость растекания и конечный радиус капли растекшейся жидкости, которая полностью смачивает твердое тело.

В процессе растекания жидкого кремния по поверхности графита происходит его пропитка. Это явление существенно осложняет описание процесса растекания, поскольку предполагается, что масса жидкого металла во время растекания остается постоянной.

Прекращение растекания капли жидкого металла определяется тем, что металл одновременно проникает в графит, «науглероживается»

и выделяется на поверхности графита в виде граничного карбидного слоя.

Влиянием диффузионных процессов при этом можно пренебречь, так как их скорость меньше скорости пропитки и науглероживания. Равновесие поверхностных сил в этом случае не наступает, поэтому можно считать, что остановка изотермического процесса растекания капли произойдет, очевидно, когда сумма масс металла, пропитавшего графит и закристаллизовавшегося на его поверхности, окажется равной исходной массе капли.

Изучение механизма пропитки жидким кремнием осложняется тем, что пористая структура графита отличается от модели, принятой во всех теориях пропитки за исключением Б. В. Дерягина [51].

Процесс перемещения кремния в порах графита является весьма сложным и определяется по крайней мере двумя механизмами: капиллярной пропиткой под действием поверхностных сил и поверхностной диффузией кремния вследствие существования градиента химического потенциала. Определенную роль, по-видимому, играет и перенос кремния через газовую фазу, однако для выяснения его влияния необходимы специальные исследования.

Большую роль в процессе силицирования графита играет скорость образования карбида кремния. Несмотря на многочисленные работы, посвященные этому вопросу, сведения о коэффициенте диффузии углерода в карбиде кремния ограничены [24].

В работе [3] предложен многостадийный механизм карбидообразования на основе исследования взаимодействия с кремнием карбонизованного пористого биоуглерода. Для установления основных стадий процесса взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния образцы силицировали как в парах кремния, так и методом жидкофазной пропитки. Кремний поступал на образец по углеродному

войлоку; образцы остывали вместе с печью, то есть закалки образцов не проводили. Авторы работы при данной схеме эксперимента выявили следующие стадии процесса. Непосредственно перед началом жидкофазной пропитки пары кремния проникают вглубь углеродного материала, и происходит гетерогенное зародышеобразование наноразмерных зерен SiC на углеродной поверхности ($t < 1410$ °C). Авторы не указывают, каким образом протекает этот процесс. Далее, в начальной фазе ($t > 1410$ °C, $\tau = 0$ с) происходит диффузия расплава Si через образовавшийся слой нанозерен SiC дальнейшее осаждение новых нанозерен карбида кремния на стенках пор углеродного материала. Дополнительно происходит растворение углерода и нанозерен SiC в расплаве кремния с последующим ростом зерен SiC более крупного размера непосредственно в расплаве Si. В промежуточной фазе ($t > 1410$ °C, $\tau > 0$ с) происходит диффузия кремния через образовавшийся слой карбида кремния с образованием нанозерен SiC в углеродном материале и диффузия углерода через слои карбида, а также растворение углеродных и SiC кластеров с последующей перекристаллизацией на зернах SiC более крупного размера. Авторы не уточняют, что подразумевается под указанными кластерами. В завершающей фазе ($t > 1410$ °C, $\tau \gg 0$ с) происходит растворение нанозерен SiC с последующей рекристаллизацией на зернах карбида кремния более крупного размера.

Таким образом, образование зародышей карбида кремния может происходить, во-первых, за счет гомогенного зародышеобразования из пересыщенного раствора углерода в кремнии, во-вторых, путем гетерогенной зародышеобразования на микрогруппировках углерода в расплаве кремния, в-третьих, посредством поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ.

1.3. Теоретические основы процессов смачивания и растекания кремния по углеродным материалам

Свойства поверхности контакта жидкий кремний – углерод играют важную роль в различных технологиях. Среди многочисленных применений одним из наиболее важных и наукоемких является производство карбидокремниевых материалов для авиационной и аэрокосмической областей техники, где широко используют технологию получения самосвязанного карбида кремния и пропитки углеродной основы жидким кремнием. Эти методы имеют общую характерную черту – наличие реактивной пропитки предварительно сформированной заготовки жидким кремнием с образованием композиционного материала.

В соответствии с технологией изготовления силицированного графита, углеродная основа после стадии обжига подвергается пропитке жидким кремнием. При этом происходят одновременно несколько процессов – смачивание жидким кремнием поверхности и его растекание, пропитка, взаимодействие углерода и кремния с образованием карбида кремния, насыщение расплава кремния углеродом, а также другие химические реакции вследствие наличия в материалах различных примесей. В связи с этим, без понимания особенностей этих процессов невозможно получение крупногабаритных изделий на основе силицированного графита с заданным комплексом физико-химических характеристик, что вызывает необходимость тщательного изучения характера взаимодействия различных углеродных материалов с жидким кремнием и контактных явлений, возникающих на поверхности углерод – кремний.

В литературе динамика пропитки, непосредственно связанная с процессами смачивания и растекания, обычно описывается уравнением

течения жидкости в капилляре, в предположении, что пропитка неактивная по отношению к углеродному материалу и определяется только вязким течением. В этих моделях физическим эффектом от протекания химической реакции между жидким кремнием и углеродом является закрытие поры образующимся карбидом кремния по мере распространения фронта пропитки [31 – 33]. Для получения материалов данного класса с заданными физико-механическими свойствами и оптимизации процесса силицирования необходимо более детальное понимание кинетики смачивания и растекания жидкого кремния.

Анализ литературных источников показал, что существует большой разброс экспериментальных данных как по равновесному краевому углу смачивания, так и по кинетике растекания. Вероятно, это во многом обусловлено методическими особенностями проведения экспериментов. Важнейшими из них являются:

- 1) Степень шероховатости подложки;
- 2) Характеристики пористой структуры подложки – распределение пор по размерам их эквивалентных радиусов, открытая пористость;
- 3) Кристаллитная структура углеродного материала;
- 4) Надкристаллитная структура углеродного материала;
- 5) Наличие структурных дефектов на поверхности материала и внутри его объема;
- 6) Уровень внутренних напряжений углеродного материала;
- 7) Содержание примесей в материале;
- 8) Степень чистоты кремния;
- 9) Степень вакуумирования (или давления инертного газа) в установке для исследования процессов смачивания и растекания;
- 10) Чистота инертного газа;
- 11) Способ плавления кремния (материал тигля или его отсутствие);

- 12) Зона и способ измерения температуры;
- 13) Температурные и временные условия эксперимента;
- 14) Скорость нагревания капли и подложки;
- 15) Совместное или раздельное нагревание капли и подложки;
- 16) Интервал видеосъемки (число кадров в секунду);
- 17) Способ определения краевого угла смачивания и радиуса капли.

В [34] изучен процесс смачивания жидким кремнием двух отличающихся надкристаллитной структурой углеродных материалов – стеклоуглерода и квазимонокристалла (пирографит, термообработанный при высоких температурах и давлении называют «квазимонокристалл») и его растекания по ним. Основная цель работы [34] состояла в объяснении результатов исследований, полученных различными авторами, с целью уточнения механизмов смачивания и растекания.

В отличие от данных по краевому углу смачивания для стеклоуглерода и пирографита с температурой обработки 2000 °С [24] установлено, что начальный («нулевой») краевой угол смачивания на стеклоуглероде ($\theta = 146^\circ$) выше, чем на квазимонокристалле ($\theta = 120^\circ$). Угол при времени выдержки, стремящемуся к нулю, соответствующий практическому отсутствию химической реакции между кремнием и углеродом, называется «углом смачивания на нерреакционной поверхности». Авторы [40 – 43] приводят два объяснения данному факту: различие между стеклоуглеродом и квазимонокристаллом связано с преобладанием Ван-дер-Ваальсовых сил на реакционной поверхности между кремнием и подложкой из квазимонокристалла по сравнению с подложкой из стеклоуглерода. Полная пропитка подложки из квазимонокристалла свидетельствует об его очень интенсивном взаимодействии с кремнием. Также отмечается, что первоначальное содержание углерода в расплаве жидкого кремния (в зависимости от способов его плавления и метода

исследования) мало влияет на кинетику растекания, основным источником углерода для роста слоя SiC является подложка.

Таким образом, экспериментальные результаты, приведенные в данной работе, показывают, что на высокосоввершенных углеродных материалах, к которым относится квазимонокристалл, можно ожидать уменьшение содержания SiC в реальном силицированном графите, так как возможно быстрое образование карбидного слоя на стенках капилляров и торможение процессов пропитки вследствие роста краевого угла смачивания из-за увеличения вязкости расплава при активном взаимодействии квазимонокристалла с кремнием.

Анализ кинетики изменения динамического угла смачивания и растекания капли жидкого кремния по углеродной подложке позволяет лучше понять характер движения кремния в капилляре углеродной основы [24, 35, 36, 38].

Для изучения контактных явлений на поверхности графит – кремний в работе [35] использовали установку, позволяющую изучать краевые углы смачивания поверхности графита кремнием методом покоящейся капли. Опыты проводили при температуре плавления кремния (1412 °С) на графите двух видов: пористом (около 50 % пористости) и средней плотности (примерно 15-20 % пористости). Установлено, что в случае пористого графита, растекание капли кремния происходит почти мгновенно, в то время как на более плотном – начальный угол смачивания равен 20°, после чего наблюдается растекание до образования карбидной пленки. Конструкция установки в данной работе предусматривает совместное нагревание кремния и графитовой подложки.

Авторы [24, 37] сходятся во мнении, что метод исследования, использованный в данной работе, существенно снижает достоверность

результатов вследствие быстрого науглероживания кремния. Однако, в [36] показано, что скорость растекания капли кремния примерно одинаковая после ее нагревания в корундовом и графитовом тиглях. Таким образом, этот вопрос требует дополнительного уточнения вследствие неоднозначной интерпретации экспериментальных результатов в различных литературных источниках.

В работе [24] изучены процессы смачивания трех углеродных подложек кремнием и его сплавами с переходными металлами с помощью установки, предусматривающей раздельное нагревание материала подложки и кремния. В качестве подложки служили стеклоуглерод, пиролитический углерод с температурой обработки 2000 °С и графит марки ПРОГ-2400. Выбор этих материалов обусловлен тем, что пиролитический углерод представляет собой более упорядоченную структуру, чем стеклоуглерод. Важен еще и тот факт, что обе подложки (кроме подложки из графита марки ПРОГ-2400) представляют собой практически беспористые материалы, что дает возможность наблюдать кинетику растекания жидкого кремния, исключая явление пропитки.

Необходимо подчеркнуть, что метод раздельного нагревания капли и подложки дает, очевидно, наиболее точную интерпретацию зависимости динамического краевого угла смачивания кремнием различных углеродных материалов от их структуры только в том случае, если принимать во внимание углы, наблюдающиеся в начальный момент контакта кремния с подложкой. В порядке увеличения динамического угла смачивания материалы располагаются следующим образом: ПРОГ-2400, стеклоуглерод, пиролитический углерод. Видимо, это указывает на то, что, во-первых, наибольшую способность к взаимодействию с кремнием имеет упорядоченная графитовая структура, во-вторых, базисные плоскости кристаллитов графитовой структуры, которые ориентированы, в основном,

параллельно макрослоям пирогرافита, имеют меньшую реакционную способность к кремнию, чем призматические плоскости кристаллитов графита. К аналогичному выводу также пришли также авторы работы [38], которые считают, что реакционная способность призматических плоскостей кристаллитов графита выше, чем базисных.

Кинетика смачивания и реакционная способность кремния по отношению к различным углеродным материалам рассмотрены авторами [39]. С целью избегания науглероживания, подложку нагревали до температур

1450 °С – 1700 °С отдельно от капли, как и в [24].

Показано, что квазиравновесный краевой угол образуется при смачивании стеклоуглерода при всех изученных температурах, а также графита ВПП при 1450 °С. Данный факт объясняется прекращением или приостановлением физико-химических процессов на границе углерод – жидкий кремний. На графитах с высокой пористостью (ГМЗ, АРВ, ПРОГ-2400) квазиравновесный угол не формируется, т.к. происходит одновременная пропитка кремнием углеродной подложки из пористых графитов. В работе [39] также проведены эксперименты по изучению кинетики растекания жидкого кремния по вышеперечисленным углеродным подложкам.

В настоящее время разработаны теоретические положения, применяемые при анализе процессов растекания жидкости по твердой подложке [39]. Процесс растекания осуществляется во времени и сопровождается различными механизмами течения жидкости. Начальный режим растекания, скорость которого лимитируется сопротивлением по периметру смачивания, называется кинетическим, в то время как режим растекания, лимитируемый силами сопротивления в объеме жидкости, обычно характеризуют как гидродинамический, при этом

лимитирующими так же могут быть такие факторы как вязкость жидкости, инерция процесса, ламинарность или турбулентность потока. В зависимости от преобладания того или иного фактора различают инерционное или вязкое растекание.

Кинетический режим обычно имеет место только на самой начальной непродолжительной стадии процесса растекания. При удалении периметра смачивания от центра заготовки возрастает сопротивление, связанное с транспортом жидкости, и кинетический режим сменяется гидродинамическим.

Кинетический режим заканчивается настолько быстро ($10^{-2} - 10^{-3}$ с), что свойства контактирующих фаз и межфазные поверхностные энергии практически не успевают измениться [40, 41]. Такое растекание можно рассматривать как неравновесное.

Вслед за кинетическим режимом наступает инерционный режим, обусловленный сопротивлением растеканию сил инерции, действующих в объеме жидкости. Инерционный режим – одна из форм гидродинамического режима растекания. Экспериментальные исследования показали, что при растекании жидкости в инерционном режиме в движение вовлекается не весь объем жидкости, а только тонкий слой примерно постоянной величины. Инерционный режим длится в течение долей секунды [40].

Кинетика смачивания характеризуется выражением:

$$r = A\tau^{1/2}, \quad (1.1)$$

где r – радиус смоченной площади; A – коэффициент; определяемый свойствами контактирующих веществ и температурой; τ – время процесса.

Инерционный режим сменяется вязким режимом. Основная сила сопротивления при растекании – сила вязкого трения в объеме жидкости.

В работах Е. Д. Щукина, Ю. В. Горюнова, Б. Д. Сумма [42 – 44] получено уравнение двухмерного растекания при полном смачивании:

$$r = A \tau^{1/4} \quad (1.2)$$

В ряде работ [45 – 47] приводятся результаты расчетов кинетики смачивания жидкостью поверхности твердого тела. В зависимости от конкретных условий растекания получен ряд кинетических зависимостей с показателем степени τ от 1 до 1/4. Представленные уравнения, однако, малопригодны для расчетов растекания химически активных тугоплавких металлов по поверхности графитов, наиболее подходящим для этих целей является количественное описание кинетики растекания, предложенное В. П. Елютиным, В. И. Костиковым [48, 49].

Рассматривая квазистационарный процесс растекания, осуществляемый сплошным слоем, сопротивлением которому являются только силы вязкого течения, без учёта сил инерции, получено следующее выражение:

$$r = \left(\frac{8}{\pi} m \frac{\Delta\sigma}{\chi\eta\rho} \right)^{1/4} \tau^{1/4}, \quad (1.3)$$

где $\Delta\sigma$ – движущая сила процесса растекания; m – масса капли; χ – коэффициент, учитывающий форму капли; η – динамическая вязкость; ρ – плотность металла.

В работе В. П. Елютина, В. И. Костикова, М. А. Маураха [48] показано, что в случае растекания по поверхности графита жидких тугоплавких металлов IV группы периодической системы Д.И. Менделеева имеет место следующее изменение вязкости расплава от науглероживания:

$$\eta = N\rho\nu_0\tau^{1/2}, \quad (1.4)$$

где N – коэффициент, зависящий от свойств графита и условий взаимодействия; ν_0 – кинематическая вязкость исходного жидкого металла.

Значительный интерес представляет уравнение, полученное Ю. В. Горюновым, Э. А. Раудом и Б. Д. Суммом на основе теоретического анализа полной системы уравнений движения вязкой несжимаемой жидкости (уравнений Навье – Стокса и непрерывности потока) [50]. При выполнении условий квазистационарности и безинерционности кинетика растекания тонкого слоя смачивающей жидкости описывается на основной стадии соотношением:

$$r = \left(\frac{4}{\pi} m \frac{\Delta\sigma}{\chi\eta\rho} \right)^{1/4} \tau^{1/4} = A\tau^{1/4}, \quad (1.5)$$

Данное уравнение отличается от соотношения (1.3) только коэффициентом. Далее авторы использовали уравнение, полученное В. П. Елютиным,

В. И. Костиковым, М. А. Маурахом [46] для значительного возрастания вязкости расплава от науглероживания:

$$\eta_c = \eta_0\beta\tau^q, \quad (1.6)$$

где η_c – динамическая вязкость расплава при растекании по графиту; η_0 – динамическая вязкость чистого расплава; β – коэффициент, зависящий от температуры; q – безразмерная постоянная.

С учетом переменной вязкости равенство (1.5) преобразуется к виду:

$$r = \left(\frac{4}{\pi} m \frac{\Delta\sigma}{\chi\eta_0\rho} \right)^{1/4} \tau^{(1-q)/4}. \quad (1.7)$$

Из уравнений (1.5) – (1.7) следует, что науглероживание существенно замедляет растекание жидких металлов по графиту.

Проведенные в работе [39] эксперименты и математическая обработка полученных данных, представленные в табл. 1.2, 1.3, показали, что растекание жидкого кремния по различным углеродным подложкам подчиняется разным закономерностям в зависимости от вида углеродного материала.

Сравнение полученных зависимостей с теоретически обоснованными в работах [46, 48 – 50] показывает, что растекание кремния по стеклоуглероду характеризуется низким значением показателя степени τ (0,12). Это свидетельствует об интенсивном взаимодействии стеклоуглерода с кремнием, приводящем к науглероживанию расплава. С ростом температуры процесс науглероживания заметно интенсифицируется, что подтверждается снижением показателя степени до 0,06.

Результаты исследования растекания жидкого кремния по углеродным подложкам

Материал подложки	Температура, °С	$r = f(\tau)$
стеклоуглерод	1450	$r = 5,02 \tau^{0,12}$
	1620	$r = 7,59 \tau^{0,06}$
пирографит	1450	$r = 3,58 \tau^{0,24}$
ВПП	1450	$r = 3,70 + 0,54 \tau$
ГМЗ	1450	$r = 3,930 + 0,51 \tau$
	1620	$r = 1,47 + 4,00 \tau$
АРВ	1450	$r = 3,04 + 0,34 \tau$
	1620	$r = 2,61 + 3,27 \tau$
ПРОГ-2400	1450	$r = 2,67 + 0,22 \tau$
	1620	$r = 2,39 + 0,50 \tau$

Таким образом, можно предположить, что неупорядоченная составляющая углерода, с одной стороны, активно взаимодействует с кремнием, а с другой – приводит к резкому уменьшению растекания вследствие увеличения вязкости расплава из-за его науглероживания.

Установлено более интенсивное растекание кремния по пирографиту с температурой обработки 2000 °С. При дальнейшем увеличении степени графитации углеродных материалов наблюдается резкое увеличение радиуса капли [50].

Анализ полученных результатов позволяет сделать предположение о том, что неупорядоченная составляющая углеродных материалов способна к интенсивному взаимодействию с кремнием, приводящему к увеличению содержания карбида кремния с одновременным уменьшением вероятности проникновения по пористой структуре углеродной основы.

Упорядоченная составляющая углеродных материалов характеризуется меньшей скоростью взаимодействия с кремнием, что уменьшает (по сравнению с неупорядоченной составляющей) науглероживание расплава, вследствие этого возможна более полная пропитка углеродной основы. Это подтверждается данными, приведенными в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Результаты исследования скорости растекания капли кремния при различных значениях межплоскостного расстояния и открытой пористости

Материал	Открытая пористость, $\text{м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-3}$	d_{002} , нм	Скорость растекания, мм/с
ВПП	0,124	0,3365	0,54
ГМЗ	0,228	0,3373	0,51
АРВ	0,230	0,3376	0,34
ПРОГ-2400	0,224	0,3380	0,22
ПУ (2000 °С)	-	0,3420	-

В ряду исследованных подложек из графита скорость растекания капли кремния возрастает с уменьшением межплоскостного расстояния углеродного материала, при этом не наблюдается четкой корреляции с величиной открытой пористости.

Таким образом, параметры, характеризующие растекание жидкого кремния по углеродным материалам, сложным образом зависят от степени совершенства кристаллической структуры материала и его надкристаллитной структуры. Повышенной реакционной способностью по отношению к жидкому кремнию характеризуются как материалы с неупорядоченной структурой (стеклоуглерод), так и высокосовершенные графиты. Скорость растекания увеличивается с повышением степени

совершенства кристаллической структуры графитов, что свидетельствует о повышенной реакционной способности по отношению к жидкому кремнию упорядоченной составляющей частично графитированных материалов и увеличении ее смачивающей способности по сравнению с неупорядоченной составляющей.

1.4. Теоретические основы процесса пропитки расплавом кремния различных углеродных материалов

Значительное влияние на силицирование оказывает процесс капиллярной пропитки углеродной основы жидким кремнием, так как он обеспечивает глубину и равномерность распределения фазовых составляющих материала.

Изучение механизма пропитки графита жидким кремнием осложняется тем, что пористая структура графита отличается от модели, принятой во всех теориях пропитки, за исключением теории Б. В. Дерягина [51].

В теории капиллярной пропитки, разработанной Б. В. Дерягиным, отсутствуют представления о форме и размерах пор. Глубину пропитки l в этом случае можно записать в следующем виде:

$$l^2 = 2k \frac{S_0}{\delta^2} \sigma_{ж-з} \cos \theta \cdot \tau, \quad (1.8)$$

где k – коэффициент фильтрации; S_0 – удельная поверхность пор; δ – отношение объема пор к объему тела.

Для увеличения глубины пропитки имеет большое значение удельная поверхность пор.

Самопроизвольная пропитка может иметь место только при смачивании твердого тела пропитывающей жидкостью. Ламинарное

течение жидкости в капилляре крупного сечения подчиняется уравнению Пуазейля:

$$l^2 = \frac{\sigma_{ж-г} \cos \theta}{2\eta} r_{эф.} \cdot \tau, \quad (1.9)$$

где $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение жидкости; θ – краевой угол смачивания;

η – динамическая вязкость жидкости; $r_{эф.}$ – эффективный радиус открытых пор.

Анализ уравнения (1.9) показывает, что наиболее эффективное проникновение расплава металла внутрь пористой системы будет происходить при уменьшении краевого угла смачивания, увеличении эффективного радиуса капилляра. Недостатком этой теории является невозможность учета распределения пор по размерам и сообщения капилляров между собой.

Приведенные теории пропитки предполагают, что перемещение жидкости в капилляре осуществляется под действием разности энергий ($\sigma_{м-г} - \sigma_{м-ж}$), которую обычно представляют в виде ($\sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta$) и называют «капиллярной силой».

При пропитке графитов металлами, способными растворять углерод, изменяется величина поверхности раздела «жидкость – газ». Поэтому жидкость в капилляре перемещается под действием разности сил ($\sigma_{м-г} = \sigma_{м-ж} + \sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta$). При $\cos \theta = 1$ данное выражение совпадает с уравнением для движущей силы растекания жидкости по свободной плоской поверхности твердого тела.

Известно, что при науглероживании металлов кинематическая вязкость в контакте с графитом увеличивается (уравнение (1.6)).

При рассмотрении процесса пропитки пористого тела металлом, у которого изменяется вязкость, а также происходит растекание по верхней поверхности заготовки, сила тяжести увеличивает интенсивность пропитки.

Масса металла, перешедшего в поры графита, Mn , будет определяться следующим уравнением:

$$Mn = \frac{0,73(-1gR)FP}{N\nu_0} (\Delta\sigma n + \pi R^2 \gamma g) \tau^{1/2}, \quad (1.10)$$

где F – пропитываемая поверхность (для грани куба); P – открытая пористость; n – безразмерный коэффициент, зависящий от радиуса капилляра; R – радиус капилляра; N – коэффициент скорости науглероживания;

γ – плотность металла; ν_0 – исходная вязкость металла; g – ускорение свободного падения; $\Delta\sigma$ – убыль удельной свободной поверхностной энергии при растекании жидкости по внутренней поверхности капилляра.

Один из выводов, следующий из уравнения (1.10), состоит в том, что глубина пропитки увеличивается с ростом открытой пористости графита. Движущая сила растекания принимает наиболее отрицательные значения при увеличении σ_{m-2} .

Основные выводы, которые следуют из теории капиллярной пропитки – глубина пропитки и, следовательно, интенсивность процесса диспергирования за счет эффекта Ребиндера увеличивается в случае:

- 1) Прироста эффективного радиуса капилляра;
- 2) Увеличения удельной поверхности пор, а следовательно и удельной поверхности графита;
- 3) Возрастания произведения $\sigma_{ж-2} \cdot \cos \theta$ при значениях динамического краевого угла $180 - 90^\circ$;

- 4) Убыли значения межфазной поверхностной энергии $\sigma_{m-ж}$, причем интенсивность максимальна при $\sigma_{m-ж} = 0$;
- 5) Повышения свободной поверхностной энергии твердого тела $\sigma_{m-г}$;
- 6) Уменьшения коэффициентов, связанных с науглероживанием системы (N, β, q).

Коэффициенты скорости науглероживания системы увеличиваются с ростом концентрации углерода в расплаве.

Остановимся более подробно на весьма интересном выводе, следующем из анализа уравнения (1.10). Для систем, в которых динамические краевые углы изменяются в диапазоне от 0 до 90 и более градусов, имеет место экстремум на зависимости массы перешедшего в расплав металла от концентрации углерода в нём. Иными словами, с увеличением интенсивности науглероживания будет увеличиваться коэффициент N , при этом Mn должно уменьшаться.

С ростом значения $\Delta\sigma$, обусловленным увеличением угла θ , Mn будет увеличиваться. Экстремумы можно ожидать также на зависимостях, отражающих протекание процессов, в которых имеет место капиллярная пропитка. Например, до взаимодействия графита с расплавом происходят смачивание, растекание, капиллярная пропитка, адсорбционное понижение прочности. Поэтому возможно появление максимума на кривых, описывающих процессы взаимодействия расплава металла и углеродной основы, в зависимости от концентрации углерода в расплаве.

Экстремумы также могут наблюдаться и на зависимостях динамических краевых углов смачивания от степени совершенства кристаллической структуры, поскольку в процессах смачивания и растекания динамический краевой угол изменяется при науглероживании. В то же время науглероживание неразрывно связано с поступлением

углерода за счет капиллярной пропитки, атомарного растворения и диспергирования.

Основываясь на теоретических предпосылках, многими авторами предложены математические модели процесса пропитки углеродной основы [24, 52 – 56]. Как правило, для описания глубины пропитки пористой углеродной заготовки используют уравнение (1.9).

Данное соотношение предполагает, что при течении жидкого кремния по капилляру его взаимодействие с углеродом не происходит. В работе [57] говорится о неприменимости этого уравнения в чистом виде, поскольку оно не учитывает реального изменения диаметра капилляра по глубине заготовки, и предлагается использовать модель капилляра с переменным диаметром. Очевидно, что даже такая поправка не может приближенно описывать движение жидкого кремния в капилляре, поскольку происходит интенсивное его взаимодействие с углеродом с последующим закрытием пор карбидом кремния. Доказательством этого служат эксперименты [24], в которой исследован процесс пропитки жидким кремнием искусственных цилиндрических параллельных не сообщающихся друг с другом капилляров различных радиусов. Высоту подъема жидкого кремния по капиллярам определяли после продольного разрезания образцов. Результаты измерений на начальном участке времени (10 – 30 с) хорошо спрямляются в координатах $l - \tau^{1/2}$. Следовательно, временная зависимость продвижения фронта пропитки в изотермических условиях описывается уравнением:

$$l = K\tau^{1/2}, \quad (1.11)$$

где K – константа скорости пропитки; l – глубина пропитки.

При повышении температуры скорость пропитки быстро увеличивается, что проявляется в экспоненциальной зависимости констант

скорости пропитки от каждого радиуса капилляра. При этом энергия активации процесса растет с увеличением диаметра капилляра.

Величины энергии активации пропитки подтверждают представления о том, что процесс пропитки лимитируется растеканием жидкости по поверхности твердого тела и по стенкам пор, а не процессом вязкого течения жидкости, который осуществляется со значительно меньшей (на порядок) энергией активации [24].

Конечная часть кинетических кривых спрямляется в координатах $l - \tau^{1/4}$. Установлено, что при переносе вещества по механизму поверхностной диффузии справедливо следующее уравнение [24]:

$$l = 4,6(A\tau)^{1/4}, \quad (1.12)$$

$$B = \frac{D_s \sigma_s \Omega^2 N}{kT}, \quad (1.13)$$

где D_s – коэффициент поверхностной диффузии; σ_s – свободная поверхностная энергия твердого тела; Ω – объем атомный; N – число Авогадро; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; A – коэффициент; определяемый свойствами контактирующих веществ и температурой.

Следовательно, процесс перемещения кремния в порах графита является весьма сложным и определяется, по крайней мере, двумя механизмами: капиллярной пропиткой под действием поверхностных сил и поверхностной диффузией кремния, где определяющую роль, по-видимому, играет так же перенос кремния через газовую фазу.

Интересно сравнить экспериментальные данные по высоте подъема жидкого кремния в единичном капилляре с расчетами, проведенными по уравнениям (1.9) и (1.10), которые отличаются более чем на порядок.

Характерно, что экспериментальные данные свидетельствуют об уменьшении высоты подъема жидкого кремния с увеличением радиуса капилляра, а расчет по уравнению (1.9) дает обратную картину. Следовательно, механизм пропитки, связанный с перемещением мениска жидкости и описываемый уравнением (1.9), в условиях проведенных экспериментов далек от действительности. Результаты расчета по уравнению (1.10) качественно правильно описывают результаты, полученные в ходе экспериментов, однако наблюдаются количественные расхождения, авторы не указывают причины данных различий. Фото продольных срезов капилляров после пропитки показывают, что, начиная с определенной высоты подъема мениска, сплошного заполнения капилляра жидким кремнием не происходит, он поднимается сравнительно тонким слоем по стенке [58].

Таким образом, перенос кремния в капилляре может осуществляться в различные временные интервалы тремя способами: сплошным массопереносом (при полном заполнении капилляра), растеканием по стенке, поверхностной диффузией атомов кремния в стенке.

Особый интерес не только с научной, но и с практической точки зрения представляют результаты исследований, описанные в работе [58]. Авторы отмечают, что при изучении процесса пропитки жидким кремнием углеродных материалов наблюдается не только вертикальное проникновение кремния вглубь материала, глубина которого отличается для разных типов графитов и увеличивается с возрастанием пористости и размеров пор образцов и не зависит от краевых углов смачивания, но и боковое проникновение, которое возрастает с уменьшением краевого угла смачивания. Данное явление требует дополнительных исследований, так как, предположительно, механизм пропитки при вертикальном и боковом проникновении кремния вглубь углеродных материалов

определяется разными факторами, которые необходимо учитывать в процессе силицирования при расположении деталей в печи. Кроме того, анализ литературных источников показал полное отсутствие данных по проникновению кремния вглубь заготовки с нижней поверхности детали, где, по-видимому, превалирующую роль в механизме пропитки играют другие факторы, которые будут определять равномерность структуры и однородность свойств получаемого силицированного графита.

В работах [53, 54] авторы учитывали явление образования на стенках пор карбидного слоя, используя модель капилляра, диаметр которого уменьшался в зависимости от времени пропитки. В [53] отмечается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных по содержанию свободного кремния в заготовке в зависимости от разного соотношения максимального диаметра поры к минимальному диаметру.

Углеродная основа согласно работе [53] может быть описана при помощи схемы капилляров, диаметры которых могут принимать значения от максимальных и минимальных. С помощью предложенной модели расчетным путем определен градиент температур между поверхностью и центром пропитываемой кремнием заготовки, величина которого достигает 300 °С. Реально измеренный авторами градиент температур составил около 200 °С, что связано с экзотермическим характером химической реакции между кремнием и углеродом [59, 60]. Вероятно, этот эффект может увеличить внутренние напряжения в силицируемой заготовке, что приведет к возникновению трещин.

Таким образом, можно отметить, что значительное влияние на силицирование оказывает процесс капиллярной пропитки углеродной основы кремнием, так как он обеспечивает глубину и равномерность распределения фазовых составляющих материала. Поэтому возможно

появление максимума на кривых, описывающих процессы взаимодействия расплава металла и углеродной основы, в зависимости от концентрации углерода в расплаве.

На зависимостях динамических краевых углов смачивания в зависимости от степени совершенства кристаллической структуры могут наблюдаться экстремумы. Также они могут проявляться и потому, что в процессах смачивания и растекания динамический краевой угол изменяется при науглероживании.

1.5. Кинетика роста карбидного слоя и механизм карбидообразования при взаимодействии кремния с углеродом различной надкристаллитной структуры

Более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение.

Во-первых, 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 [1], которое определяется многими факторами: температурой, временем, темпом нагревания, 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 скоростью растворения карбида кремния в кремнии.

Во-вторых, образование кристаллов карбида кремния сопровождается интенсивным тепловыделением, которое вызвано тремя

экзотермическими тепловыми эффектами – выделением теплоты смачивания при быстром уменьшении величины удельной свободной поверхностной энергии со значений $\sigma_{т-г}$ до минимальных значений $\sigma_{т-ж}$, поскольку межфазная поверхностная энергия может резко уменьшаться при наличии массопереноса или химической реакции на межфазной границе (массоперенос углерода через межфазную границу углерод-кремний, образование карбида кремния на поверхности графита); выделением теплоты растворения при насыщении углерода расплавом; тепловыделением при образовании карбида кремния.

В-третьих, сильное влияние на процесс карбидообразования может оказывать состав газовой фазы внутри печи и как следствие – на границах раздела: графит – газ, кремний – газ. Кремнийсодержащие компоненты газовой фазы могут реагировать с графитом с образованием SiC при температуре меньшей температуры ликвидуса кремния и изменить свойства поверхности графита [2]. В данной работе было также показано, что при концентрации CO более 5 % на поверхности кремния образуется карбид кремния и сильно затрудняется его плавление.

В-четвертых, внутреннее напряжение, которое возникает в ходе пропитки графита жидким кремнием, может приводить к образованию трещин вблизи фронта пропитки, что приводит, в конечном счете, к разрушению графита. Трещины редко возникают на графитах с прочностью на изгиб от 40 до 56 МПа. На графите, имеющем прочность на изгиб 15 МПа, после процесса пропитки наблюдалось полное разрушение.

В-пятых, при увеличении суммарного количества примесей в кремнии и графите от 0,05 до 3 мас. % происходит смещение линии равновесия жидкость-газ на диаграмме состояния C – SiC практически на 300 °С. Так, например, температура, при которой начинается

диссоциация карбида кремния с выделением молекул SiC_2 и Si_2C снижается с 1930 – 2030°C до 1630 – 1730°C. Это обусловлено как избирательной адсорбцией на межфазной границе компонентов, имеющих большее сродство к углероду (Fe, Ca, Al, Ti), так и высоким тепловым эффектом образования ферросилиция при растворении кремния в железе.

Непосредственно перед обсуждением существующих гипотез механизма образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии кремния с углеродом, рассмотрим экспериментальные данные и основные выводы, сделанные различными исследователями по результатам взаимодействия расплава кремния с углеродными материалами.

1. Многими авторами было показано, что образование поликристаллического слоя SiC происходит непосредственно при контакте реагентов, причем его рост на начальном этапе (как правило, при времени контакта 15 – 20 мин.) может быть хорошо описан выражением $l \sim \tau^n$, (где функция с показателем степени $n = 1/2$ встречается чаще, а с $n = 1/4$ - более редко), а затем либо функцией $l \sim \tau^{1/4}$, либо толщина слоя от времени изменяется очень незначительно [1, 5 – 8].

Таблица 1.4

Влияние температуры, времени выдержки и вида углеродного материала на толщину слоя SiC

Автор	Толщина слоя SiC , мкм	Температура, °C	Выдержка, мин	Углеродный материал
Р. Войтович [7]	16±4	1430	20	Графит (Росо)
К. Млунгван [9]	6,5	1450	20	Компактированный материал на основе порошков алмаза

Х. Жоу [8]	4,5/10/10,5	1430	10/20/180	Стеклоуглерод
В.Хиллиг [10]	0,3/0,6	1500	5	Низко/высоко-модульное волокно

Из экспериментальных данных приведенных в табл. 1.4 следует, что толщина слоя SiC при приблизительно одинаковой температуре и времени выдержки при силицировании может значительно отличаться для различных углеродных материалов.

В частности, с увеличением степени совершенства кристаллической структуры углеродного материала в определенном диапазоне его реакционная способность по отношению к кремнию, характеризуемая толщиной карбидного слоя, возрастает. Кроме того, быстрое увеличение толщины слоя на стеклоуглероде свидетельствует о превалировании не диффузионной стадии его роста, по крайней мере, в первые минуты взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния.

2. Температура силицирования позволяет значительно увеличить толщину карбидного слоя особенно в первые секунды или несколько минут процесса силицирования [1, 11].

3. Многие авторы отмечают образование не монослоя SiC на границе Si – C, а комбинированного двойного слоя, который состоит из двух отдельных слоев. Первый слой SiC толщиной в несколько десятков (сотен) нанометров (как правило, от 40 до 200 нм) находится между углеродным материалом и слоем SiC с большей высотой [7, 12]. Второй слой SiC высотой в несколько микрон (как правило, от 1 до 20 мкм) располагается между более тонким слоем и кремнием.

Второй слой SiC высотой в несколько микрон (как правило, от 1 до 20 мкм) располагается между более тонким слоем и кремнием. Авторами работы [7] по концентрационным кривым распределения кремния в

переходной зоне $Si/SiC/C$ было показано, что второй слой более плотный по сравнению с первым, поскольку отношение концентраций Si в них составляет 0,88. Это означает, что первый слой не является полностью однородным, а состоит из отдельных кристаллов SiC , разделенных между собой прослойками кремния.

Необходимо подчеркнуть, что некоторые авторы не устанавливают четкой границы между двумя слоями, но отмечают бимодальное распределение размеров кристаллов карбидной фазы, которые отличаются более, чем на порядок.

Другой важной особенностью многих работ является то, что при увеличении температуры силицирования выше ($1550 - 1600^\circ C$) различие между этими слоями не наблюдается и карбидный слой становится однородным.

Из приведенных выше результатов следует, что, возможно, механизмы образования этих двух слоев различны, поскольку в противном случае распределение размеров кристаллов SiC не было бы бимодальным. С увеличением температуры, вероятно, происходит растворение более тонкого слоя SiC с его последующей кристаллизацией (то есть рекристаллизацией), способствующей увеличению ширины второго слоя.

Рассмотрим более подробно существующие гипотезы механизмы образования карбида кремния. Механизм образования карбида кремния в результате взаимодействия жидкого кремния с углеродом, в основном, изучали эмпирически, что привело к различным результатам. Основные работы, посвященные данному вопросу, в зависимости от точки зрения авторов, можно разделить на 3 группы:

- лимитирующим фактором процесса образования SiC является диффузия атомов углерода (и кремния) через слой SiC ;

- механизм растворения-осаждения, то есть кристаллизация SiC из пересыщенного углеродом расплава кремния;
- комбинированный механизм, включающий гетерогенное зародышеобразование кристаллов карбида кремния в твердой фазе углерода из паров кремния и атомов углерода твердой подложки, образование нанозерен карбида, диффузию углерода через карбидный слой и рекристаллизацию наноразмерных частиц SiC .

1.5.1. Диффузионный механизм образования карбида кремния

Э. Фитцер [61] и Дж. Г. Ли [67] предлагают двухстадийный механизм образования карбидного слоя. Образование первичного слоя карбида кремния происходит быстро (гетерогенное зародышеобразование SiC), что приводит к возникновению непрерывного поликристаллического слоя карбида кремния. Дальнейший рост карбидной фазы определяется диффузией реагентов через слой карбида. Согласно утверждениям Дж. Г. Ли [67], растворение углерода в жидком кремнии происходит постоянно, приводя к образованию кластеров $Si - C$, которые избирательно адсорбируются на поверхности жидкость – твердое тело. После насыщения адсорбционного слоя кластерами $Si - C$, образуется двухмерный непрерывный слой за счет гетерогенного зародышеобразования и роста кристаллов. Э. Фитцер [61] приводит параболическое уравнение роста слоя SiC , зависящее от коэффициентов диффузии углерода и кремния.

Исследования диффузии углерода и кремния в поликристаллическом $\beta - SiC$, проведены М. Хоном [68, 69]. Он считает, что, так как коэффициент самодиффузии углерода в кристаллической решетке в 50 – 100 раз выше, чем кремния, то рост слоя SiC происходит за счет

миграции углерода через карбид кремния с дальнейшей реакцией карбидообразования на поверхности $\text{SiC} - \text{Si}$. Такого же мнения придерживается и автор [63], работу которого имеет смысл рассмотреть подробнее.

Модель роста карбидного слоя по его мнению заключается в том, что атом кремния способен передать один электрон карбидному слою, в то же время атом углерода принимает один электрон, образуя ион C^- . Происходит движение отрицательного иона углерода через слой SiC по вакансионному механизму. В соответствие с выведенным автором уравнением, толщина карбидного слоя пропорциональна $\tau^{1/4}$. Однако, расчетные результаты в значительной степени (в 4 раза) меньше полученных в работе [58].

Кинетика образования карбида кремния подробно изучена в работе [24]. Эксперименты проводили методом погружения графитовой пластины в расплав в интервале температур $1700 - 2100$ °C с шагом 100 °C. По истечении данного времени выдержки при помощи подъемного механизма пластину извлекали из горячей зоны. Толщину слоя карбида кремния измеряли на металлографическом микроскопе. Среднюю величину толщины карбидного слоя определяли на десяти параллельных измерениях. Кинетические кривые для всех температур представляют собой параболы и описываются уравнением:

$$x^2 = 2D\tau, \quad (1.14)$$

где x – среднее смещение всех диффундирующих атомов, соответствующее приблизительно средней глубине диффундирующего вещества, равное толщине слоя карбида кремния; D – коэффициент диффузии; τ – время.

Расчет коэффициента диффузии углерода при различных температурах и их сравнение с экспериментальными значениями

показывает их хорошее совпадение. Это дало основание авторам работы [24] полагать, что диффузия углерода осуществляется по вакантным узлам решетки карбида кремния.

Основным недостатком данного механизма является его неспособность объяснить следующие экспериментальные результаты: быстрый рост слоя SiC в первые секунды (минуты) взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния; образование второго слоя SiC или отдельных крупных кристаллов карбида кремния (размером 1 – 20 мкм) непосредственно в Si. Например, было показано, что теоретический расчет толщины слоя SiC с использованием коэффициента межзёренной диффузии углерода дает заниженное значение по сравнению с экспериментальными результатами, полученными этими же авторами.

1.5.2. Механизм растворения – осаждения

Авторы [63 – 65, 70] предлагают механизм роста карбидного слоя, при котором сначала происходит экзотермическая реакция ($\Delta H_f^0 = -247$ кДж/моль) [70] растворения углерода в жидком кремнии, затем кристаллизация β – SiC из пересыщенного раствора углерода в кремнии, которая также сопровождается выделением тепла ($\Delta H_f^0 = -115$ кДж/моль) [65]. Протекание экзотермических реакций приводит к локальному разогреву в местах растворения углерода и осаждения карбида кремния, что вызывает дальнейшее увеличение растворимости углерода в кремнии. Температурный градиент в кремнии вызывает быструю локальную диффузию углерода в более холодные области расплава, где и происходит кристаллизация и осаждение карбида кремния. Согласно работе [64], углерод может диффундировать в жидкий кремний как пара C – Si или даже как кластер CSi₄.

Более полное понимание механизма роста карбидного слоя невозможно без оценки влияния структуры углеродного материала на данный процесс. В работе [71] предпринята попытка оценить влияние структуры углеродного материала на кинетику роста карбидного слоя. В качестве исходных углеродсодержащих веществ были выбраны стеклоуглерод с температурой обработки 2500 °С и искусственный графит марки АТJ. Реакция жидкого кремния со стеклоуглеродом и поликристаллическим графитом приводит к образованию непрерывного, независимого от времени слоя β -SiC на поверхности C-Si. Морфология слоя SiC для двух углеродных материалов сходна, но в случае поликристаллического графита дополнительно происходит пропитка углеродного материала и отслоение графитовых частиц, что приводит к фрагментации слоя из карбида кремния. Авторы [71] делают вывод, что рост толщины слоя SiC на стеклоуглероде и поликристаллическом графите происходит по одинаковому механизму. На основании принятого допущения независимости толщины карбидного слоя от времени и появления частиц SiC вне зоны реакции авторы считают, что полученные экспериментальные результаты находятся в противоречии с предположением о диффузионном механизме роста слоя SiC. Таким образом, сделано предположение о том, что рост карбидного слоя осуществляется по механизму растворения – осаждения, причем растрескивание карбидного слоя вносит коррективы в данный механизм. Сделанное заключение свидетельствует о независимости кинетики роста карбидного слоя от структуры углеродного материала.

Основным недостатком данного механизма является его неспособность объяснить зависимость кинетики роста карбидного слоя от структуры углеродного материала. Согласно данному механизму непосредственно перед кристаллизацией SiC происходит атомарное

растворение углеродного материала, при этом кинетика роста карбидного слоя не должна зависеть от структуры материала, а будет в основном зависеть от его плотности (поток атомов углерода через единицу поверхности должен зависеть от плотности углеродного материала), что противоречит экспериментальным данным, представленным в табл. 1.

Во-первых, максимальное различие в толщине карбидного слоя для искусственного графита и низкомодульного волокна достигает 50 раз при относительно близких значениях плотности, во-вторых, для четырех видов углеродных материалов имеет место значительное различие данного параметра.

Основным недостатком данного механизма является его неспособность объяснить зависимость кинетики роста карбидного слоя от структуры углеродного материала. Согласно данному механизму непосредственно перед кристаллизацией SiC происходит атомарное растворение углеродного материала, при этом кинетика роста карбидного слоя не должна зависеть от структуры материала, а будет в основном зависеть от его плотности (поток атомов углерода через единицу поверхности должен зависеть от плотности углеродного материала), что противоречит экспериментальным данным, представленным в таблице 1.4.

1.5.3. Комбинированный механизм образования карбидного слоя

В работе [3] был предложен многостадийный (комбинированный) механизм карбидообразования на основе исследования взаимодействия с кремнием карбонизованного пористого биоуглерода. Для установления основных стадий процесса взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния образцы силицировали как в парах кремния, так и

методом жидкофазной пропитки. Кремний поступал на образец по углеродному войлоку и образцы остывали вместе с печью, то есть закалки образцов не проводили. Авторы работы при данной схеме эксперимента выявили следующие стадии процесса. Непосредственно перед началом жидкофазной пропитки пары кремния проникают вглубь углеродного материала, и происходит гетерогенное зародышеобразование наноразмерных зерен SiC на углеродной поверхности

($t < 1410$ °C). Авторы не указывают, каким образом протекает этот процесс. Далее, в начальной фазе ($t > 1410$ °C, $\tau = 0$ с) происходит диффузия расплава Si через образовавшийся слой нанозерен SiC, дальнейшее осаждение новых нанозерен SiC на стенках пор углеродного материала. Дополнительно происходит растворение углерода и нанозерен SiC в расплаве кремния с последующим ростом зерен SiC более крупного размера непосредственно в расплаве Si. В промежуточной фазе ($t > 1410$ °C, $\tau > 0$ с) происходит диффузия Si через образовавшийся слой SiC с образованием нанозерен SiC в углеродном материале и диффузия углерода через слои SiC и растворение углеродных и SiC кластеров с последующей перекристаллизацией на зернах SiC более крупного размера. Авторы не уточняют, что подразумевается под указанными кластерами. В завершающей фазе ($t > 1410$ °C, $\tau \gg 0$ с) происходит растворение нанозерен SiC с последующей рекристаллизацией на зернах SiC более крупного размера.

Необходимо сделать вывод, что комбинированный механизм карбидообразования учитывает гораздо больше факторов влияющих на данный процесс и, вероятно, будет предпочтительным.

1.5.4. Науглероживание расплавов карбидообразующих металлов

Науглероживание металлических расплавов протекает во времени при наличии растворимости углерода в этих расплавах. Поэтому возможность оценки растворимости углерода в металлических расплавах весьма важно, поскольку содержание углерода в металлах оказывает существенное влияние на их свойства.

Если термин «растворимость» рассматривать как предельную концентрацию углерода в металлическом расплаве при температуре опыта, а насыщение во времени расплава углеродом как «науглероживание», то можно показать, что кинетика процесса науглероживания металлического расплава, находящегося в контакте с углеродом (графитом), будет описываться равенством:

$$q_C = \frac{2}{\sqrt{\pi}} S C_0 D_{C(ж)}^{1/2} \tau^{1/2}, \quad (1.15)$$

где q_C – количество углерода, поступающего в расплав за время τ ;

S – площадь контакта расплава с поверхностью углеродного материала;

C_0 – начальная концентрация углерода на границе раздела углеродный материал – жидкий металл;

$D_{C(ж)}$ – коэффициент диффузии углерода в жидкий металл.

Уравнение 1.15 применимо для описания начальной стадии процесса науглероживания расплава, при которой еще не наблюдается образование карбида титана в области расплава, прилежащей к поверхности углеродного материала. Очевидно, что концентрация углерода в жидком металле будет зависеть еще и от массы металлического расплава. Учитывая это, изменение концентрации углерода

(C'_c) в металлическом расплаве за время $\tau^{1/2}$ может быть описано уравнением:

$$C'_c = \frac{q'_c}{m} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{S}{m} C_0 D_{C(ж)}^{1/2} \tau^{1/2}, \quad (1.16)$$

где m – масса металлического расплава;

S/m – отношение поверхности соприкасающихся фаз (жидкой и твердой) к массе жидкого металла.

При использовании пористых углеродных материалов (графитов) в качестве источника растворяющегося в расплаве углерода, реальная поверхность (S_p) будет отличаться от геометрической (S_r) на величину $S_p = S_r(1 + \Pi)$, где Π – пористость углеродного материала в долях единицы.

Тогда:

$$C'_c = \frac{q'_c}{m} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{S_r(1 + \Pi)}{m} C_0 D_{C(ж)}^{1/2} \tau^{1/2} \quad (1.17)$$

Уравнение 1.17 пригодно для расчетов кинетики науглероживания расплавов циркония и титана на ранних стадиях процесса.

А. А. Вертманом было предложено уравнение:

$$C_\tau = C_0 \{1 - \exp[-k_s S(1 + k_s \delta / D)\tau / V]\}, \quad (1.18)$$

где C_0 – концентрация насыщения углерода расплавом;

k_s – коэффициент массопереноса;

S – поверхность контакта твердой и жидкой фаз;

δ – толщина ламинарного слоя;

D – коэффициент диффузии углерода в расплаве, с помощью которого можно описать процесс науглероживания жидкого металла в пограничном (ламинарном) слое. При этом отмечают, что если диффузия вещества в ламинарный слой жидкого металла является

лимитирующей стадией и $k = k_s$, то процесс науглероживания будет описываться выражением:

$$C_\tau = C_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{k_s S \tau}{V} \right] \right\}, \quad (1.19)$$

где V – объем жидкого металла.

С помощью этого уравнения можно описать процесс науглероживания в пограничном (ламинарном) слое.

Коэффициент массопереноса k_s в уравнениях 1.18, 1.19 находится графоаналитически из соотношения $\lg \frac{C_0}{C_0 - C_\tau} = \tau$, где C_τ – текущая концентрация углерода в расплаве, C_0 – предельная растворимость углерода в расплаве при температуре опыта.

Насыщение углеродом металлических расплавов в условиях, когда между расплавом и углеродным материалом имеется промежуточный карбидный слой, несколько отличается от рассмотренного ранее. Наличие на поверхности раздела карбидного слоя способствует уменьшению скорости процесса науглероживания расплавов. Изменение скорости процесса связано с необходимостью диффузии углерода через граничный карбидный слой с уже последующим выходом углерода на поверхность раздела твердое тело – жидкий металл. При условии, что коэффициент диффузии углерода в металлических расплавах по порядку величины значительно выше по сравнению с коэффициентом диффузии углерода в твердой фазе, в уравнении, описывающем науглероживание расплавов, лимитирующим фактором будет не коэффициент диффузии углерода в жидкой фазе, а коэффициент диффузии углерода через граничный карбидный слой.

Обобщенный подход к аналитическому описанию процесса науглероживания расплавов, контактирующих с поверхностью графитов

без учета двухстадийности процесса, показывает, что с известным приближением кинетические зависимости науглероживания расплавов могут быть описаны зависимостью вида:

$$C_c = A l g \tau, \quad (1.20)$$

где $A = \frac{S}{m}(1 + \Pi)a$ – коэффициент скорости науглероживания, при растворении в расплаве углерода с поверхности пористого углеродного материала.

Величина A определяется отношением $\frac{S}{m}$ и коэффициентом a , зависящим от температуры, атмосферы, состава расплава и других факторов, оказывающих влияние на процесс науглероживания. Возможность практического применения зависимости (1.19) для описания процесса науглероживания титана и циркония подтверждена экспериментально в работах Елютина В. П. с сотрудниками.

Полагая, что процесс науглероживания расплавов может осуществляться в узком капилляре радиуса r , коэффициент скорости науглероживания будет представляться как:

$$A = \frac{S}{m}(1 + \Pi)a = \frac{2\pi l}{\pi r^2 l \rho}(1 + \Pi)a = \frac{2}{r\rho}(1 + \Pi)a, \quad (1.21)$$

где l – высота столба жидкостной фазы;

ρ – плотность жидкой фазы.

Стационарный поток вещества, диффундирующий через единицу площади плоской стенки (в данном случае слой карбидной фазы) при неограниченном источнике вещества, определяется уравнением:

$$q_c = D_T \tau [(C_1 - C_2) / \beta], \quad (1.22)$$

где D_T – коэффициент диффузии углерода в карбидном слое;

C_1 и C_2 – концентрации углерода на границе слоя со стороны графита и со стороны жидкого металла соответственно;

β – толщина карбидного слоя.

Тогда изменение концентрации углерода в жидком металле подчиняется уравнению:

$$C_c = \frac{q_c}{m} = (S/m)D_T\tau[(C_1 - C_2)/\beta], \quad (1.23)$$

где S – площадь контакта;

m – масса металла.

Из выражения 3.12 видно, что скорость растворения в этом случае определяется величиной коэффициента диффузии в твердом теле, которая при высоких температурах составляет $10^{-8} - 10^{-10}$ см²/с.

В ряде случаев, рост концентрации углерода в расплаве настолько велик, что, по-видимому, свидетельствует о протекании процесса самопроизвольного диспергирования графита в контакте с жидкими металлами и образованием коллоидных растворов графита.

Наличие большого количества графитовых частиц коллоидных размеров в расплавах титана и циркония, вероятно, свидетельствует о явлении диспергирования графита жидким металлом, что ранее было отмечено

А. А. Вертманом для системы графит – расплав железа.

П. А. Ребиндером и другими авторами показано, что значительное уменьшение межфазного натяжения на границе между жидкостью и твердым телом может вызвать самопроизвольное диспергирование последнего на частицы размером 10^{-6} см с образованием коллоидного раствора.

Несложный анализ показывает, что для процесса самопроизвольного диспергирования графита в жидких металлах необходимо снижение межфазного натяжения до

$$\sigma_{тж} \leq (10 - 15)kTr_m, \quad (1.24)$$

где r_m – средний размер коллоидных частиц;

k – постоянная Больцмана.

Все сказанное выше справедливо для систем, в которых на межфазной границе не образуется пограничного карбидного слоя. Для металлов IV группы периодической системы элементов, при температурах, близких к температурам их плавления, самопроизвольное диспергирование возможно только в течение очень короткого промежутка времени, когда на поверхности графита отсутствует карбидный слой.

1.6. Влияние свойств сырьевых материалов на характеристики силицированного графита

1.6.1. Графитация и ее виды

Графитация – процесс термического превращения (упорядочения) неграфитовых углеродных материалов (полуфабрикатов) в графит. Скорость и полнота превращения полуфабриката в графит зависит от многих факторов: температуры и времени проведения процесса, природы используемых сырьевых материалов, состава и содержания примесей, газовой среды, приложенного давления, а также от особенностей производственного оборудования и технологического процесса.

Природа исходных сырьевых материалов и особенности их коксования обуславливают структуру углеродных материалов. Перестройка такой сформировавшейся структуры при последующей высокотемпературной обработке идет с учетом особенностей этой

структуры. Здесь основным фактором, предопределяющим способность углеродных материалов к графитации, является взаимное расположение углеродных слоев на стадии карбонизации. Наличие предпочтительной ориентации углеродных слоев на участках размером в несколько микрометров обуславливает графитируемость материала при нагреве до 2300 °С. При отсутствии таких участков, т.е. когда имеется «жесткая» структура с сильными боковыми связями, материал не графитируется даже при термообработке до 3000 °С.

Графитирующиеся материалы, получают из малоокисленных углеродных веществ, богатых водородом, которые размягчаются в начальной стадии карбонизации (нефтяные и пековые коксы, коксующиеся угли и т.д.).

Неграфитируемые материалы обычно получают из богатых кислородом веществ; в начальной стадии карбонизации они не размягчаются. Большое содержание кислорода (или недостаток водорода) приводит к образованию между углеродными сетками поперечных связей, создающих «жесткую» структуру. Создание «жесткой» структуры, например, путем предварительного термоокисления в интервале температур 200 – 300 °С отпрессованных образцов, ухудшает графитируемость материала. С другой стороны, введение в шихту ряда элементов и химических соединений, действующих как катализаторы, облегчает графитацию материала. Так, введение кремния в материалы разной графитируемости, полученные из фенолформальдегидной смолы, привело к совершенствованию графитопоробных слоев, образующих кристалл. А это в свою очередь в графитирующих материалах сдвинуло процесс графитации в область более низких температур.

Предварительная обработка путем приложения давления на стадий карбонизации к неграфитирующемуся в обычных условиях

углеродистому веществу позволило получить графитирующийся кокс. Приложенное давление обеспечило формирование в веществе участков с предпочтительной ориентацией ароматических макромолекул, а, следовательно, создало предпосылки для их упорядочения при высокотемпературной обработке.

Проведение графитации под давлением должно смещать этот процесс в сторону более низких температур. Так, графитация коксов из поливинилхлорида и образцов из нефтяного кокса с пеком-связующим под давлением 1 ГПа снизило температуру графитации приблизительно на 1000 °С. Это объясняется, по мнению авторов, ползучестью материала, вызываемой приложенным давлением. В то же время при понижении давления процесс графитации смещается в область более высокой температуры.

Термическая обработка углеродных материалов всегда проводится в газовой среде, состав которой оказывает влияние не только на кинетику графитации, но и на тип структуры. Присутствие в газовой фазе кислорода и (в меньшей степени) углекислого газа ухудшает графитацию. Термическая обработка в среде хлора ускоряет графитацию и тем значительнее, чем менее упорядоченной является структура обожженного материала. Влияние азота и аргона на графитацию не обнаружено.

При нагревании полуфабриката в процессе графитации одновременно протекают два процесса, обуславливающие объемные изменения в заготовках: термическое расширение, определенное коэффициентом теплового расширения, и усадка. Последняя происходит вследствие структурной перестройки и уплотнения вещества. В зависимости от вида углеродного наполнителя превалирует тот или другой процесс, а, следовательно, и характер объемного изменения заготовок. Так, при

графитации обожженных заготовок холодного прессования на основе непрокаленного нефтяного кокса, вследствие дополнительной объемной усадки произошел дальнейший рост плотности материала. В результате одновременного действия термического расширения и усадки в графитируемых заготовках возникают внутренние напряжения, которые являются причиной возникновения трещин. Чтобы избежать этого, подъем температуры при графитации в наиболее опасных интервалах (1300 – 2100 °С) должен быть замедленным [13].

1.6.1.1. Каталитическая графитация

Процесс графитации, может быть существенно интенсифицирован путем введения в углеродные материалы или контактирования с ними некоторых металлов и металлоидов, а также их химических нелетучих соединений. Такой процесс интенсификации графитации получил название каталитической графитации, хотя добавки, как будет показано ниже, претерпевают в процессе химические превращения. Наиболее заметное каталитическое действие на процесс графитации оказывают карбидообразующие элементы при температурах появления эвтектических расплавов $Me - MeC$, $MeC - C$ или диссоциации карбидов.

Впервые представления о влиянии карбидообразующих элементов на процесс графитации были высказаны еще Ачесоном в его карбидной теории, по которой предполагалось, что чередующиеся акты образования и разложения карбидов приводят к образованию совершенного графита. Позднее эта теория каталитической графитации была подвергнута серьезной критике, так как не могла объяснить всего многообразия процессов и явлений. Например, имеются металлы, которые не дают устойчивых карбидов, но оказывают заметное каталитическое действие.

Более подробно изучение влияния различных элементов и их соединений на графитацию углеродных материалов было начато в конце 60-х годов, появилось большое количество работ, посвященных этому вопросу, где исследовались графитирующиеся и неграфитирующиеся при обычном термическом процессе углеродные материалы.

Механизм каталитической графитации может быть обусловлен рядом явлений: действием паров металлов и летучих соединений, диффузией атомов в твердой фазе, перекристаллизацией в жидкой фазе [4].

1.6.2. Структурные особенности применяемых углеродных материалов

Ввиду того, что многие исследователи для изучения механизмов смачивания и растекания, капиллярной пропитки и роста карбидного слоя использовали стеклоуглерод, пирографит с температурой обработки 2000 °С, квазимонокристалл и искусственные графиты различных марок, необходимо более подробно рассмотреть структурные особенности данных материалов.

Имеется большое количество работ, в которых структура стеклоуглерода представлена в виде переплетения протяженных участков с параллельной ориентацией графеновых слоев. Например, при повышении температуры предварительной обработки стеклоуглерода до 2700 °С (марка СУ – 2700) образуются области с параллельной ориентацией слоев размером более 10,0 нм [72], таким образом, в структуре с разориентированными участками имеются области когерентного рассеяния (о.к.р.) больших размеров, представленные на рис. 1.2.

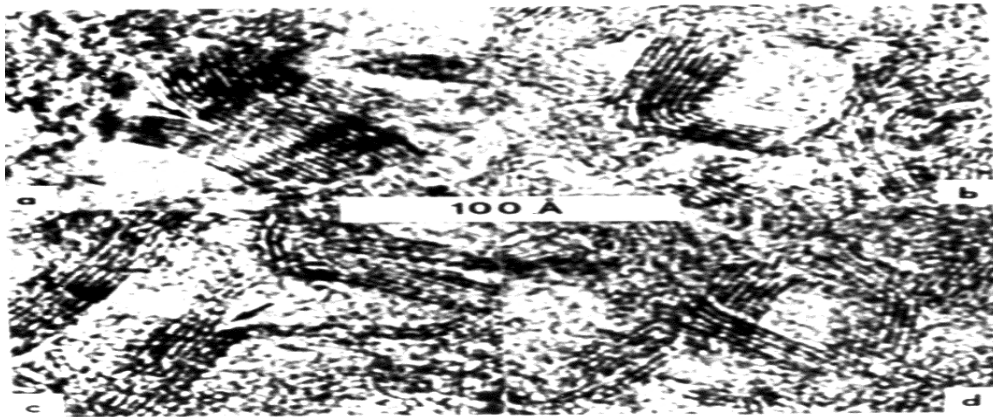


Рис. 1.2. Появление ячеек надкристаллитной структуры сотового характера при термообработке стеклоглерода (2700 °С). Увеличение 30000 × [73]

Электронная фотография микроструктуры (рис. 1.3) стеклоглерода [74, 75] дают основание считать, что его структура может быть представлена в виде совокупности ячеек надкристаллитной структуры сотового характера [76], стенки которых состоят из участков с параллельной ориентацией углеродных слоев. При исследовании изгиба упаковок плоскостей различными методами [76] обнаружены углы, начиная от малых, порядка доли градуса, до относительно больших – десятки градусов. При этом также отмечается появление в некоторых случаях угла, близкого к 55°.

Этот угол, служащий дополнительным к проекции угла тетраэдрической связи, проявляется в результате ассоциации трех гексагональных сеток с образованием Sp^3 гибридизации атомов углерода. В работе [76] показано, что для стеклоглерода, термообработанного при температурах 1300 – 2000 °С, обнаружены слабые рефлексы, соответствующие этому гибричному состоянию. Дополнительные рефлексы свидетельствуют о существовании переходных участков $Sp^2 - Sp^3$ – Sp^2 гибридных состояний атомов углерода в неграфитируемых материалах.

На основе предложенной модели в понятие перекрестных связей, смысл которых до сих пор не был ясен, вероятно, можно вложить принцип ассоциации гексагональных сеток под углами, соответствующими проекциям тетраэдрических связей, или близким к этим углам. На рис. 1.3 показана типичная фотография микроструктуры [74], на которой представлен участок элемента надкристаллитной структуры сотового характера.

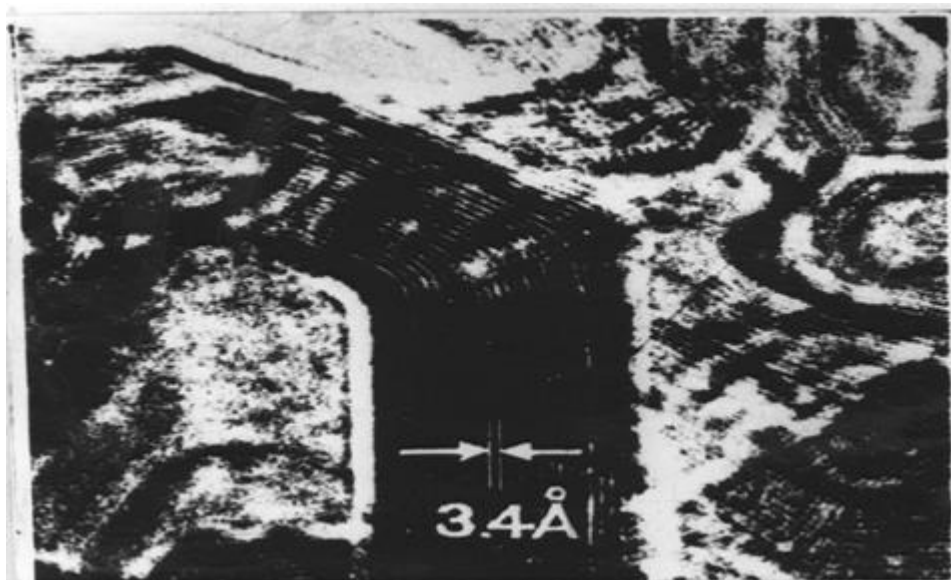


Рис. 1.3. Участок ячейки надкристаллитной структуры сотового характера.

Увеличение $50000 \times$ [73]

Можно различить участок внебазисного двойникования (наклонная межкристаллитная граница), который характеризуется многочисленными разрывами связей и достаточно развитой системой краевых дислокаций. В соответствии с рассуждениями, приведенными в работе [76], ввиду наличия полигонизационной стенки дислокаций, атомы углерода на границе раздела должны находиться в ином гибридном состоянии, чем в гексагональном углеродном слое, что, в свою очередь, предполагает набор межатомных расстояний и определенных искажений валентных углов. Вследствие статистического распределения дислокаций на

границе, особенно несимметричной, при значительном количестве дефектов упаковки граничные атомы кристаллитов должны вносить вклад, в основном, в диффузное рассеяние рентгеновских лучей.

Представленная модель также не описывает ряда структурных особенностей стеклоуглерода (наличие высокоориентированной углеродной пленки).

Структура стеклоуглерода представляет собой глобулярно-ячеистую конструкцию [77, 78], которая представлена на рис. 1.4.

Первой, менее совершенной фазой в структуре стеклоуглерода являются глобулы и их образования – комплексы (скопления глобул в полиэдрических ячейках), ограниченные второй, более совершенной фазой, которая представляет собой высокоориентированную слоистую углеродную пленку [79 – 81], образующую очертания вторичной надкристаллитной структуры во всем объеме материала (пространственный каркас из ячеек, содержащих образования глобул). Глобула – полиэдр аналогична элементу надкристаллитной структуры.

Именно при таком строении следует ожидать высокую устойчивость структуры при термической обработке, изотропность свойств, малую проницаемость. Наличие пленки придает стеклоуглероду химическую стойкость при воздействии на его поверхность агрессивных сред [77]. Следует особо отметить, что наличие полигонизационной стенки дислокаций способствует проникновению атомов кремния, в первую очередь, по межкристаллитным границам.

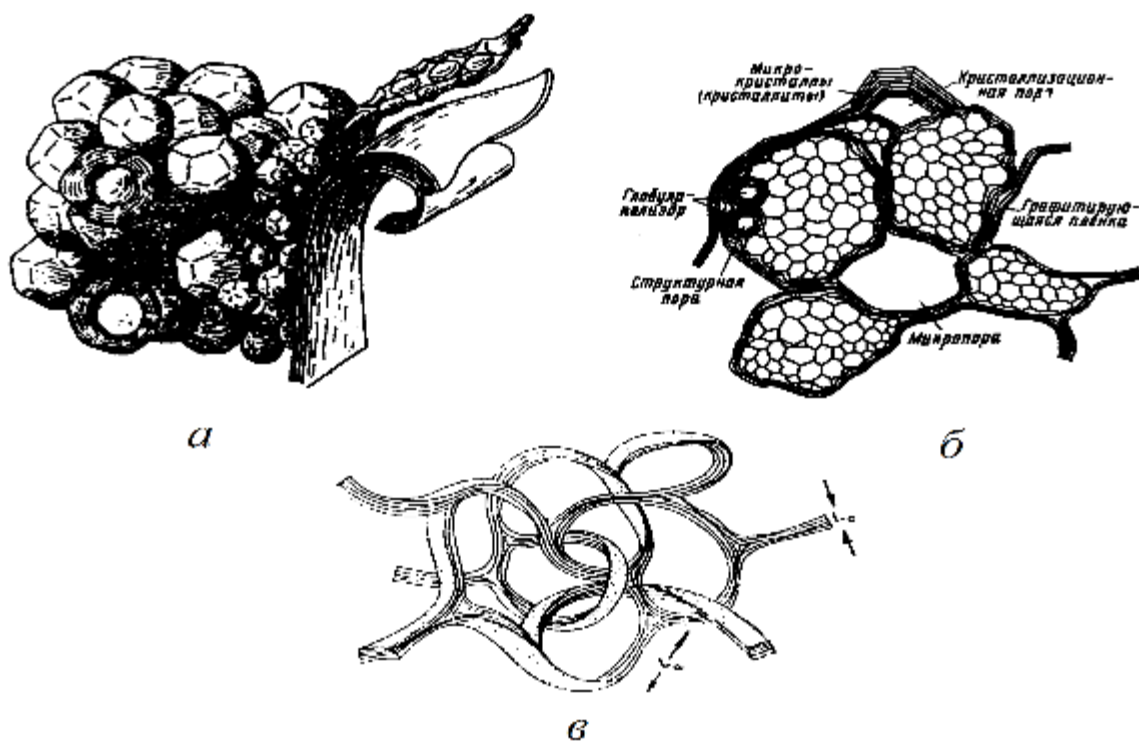


Рис. 1.4. Структурная модель стеклоуглерода [77, 78]

a – глобулы – сферолиты (полиэдры) и графитированная пленка; *б* – поперечный разрез глобул – сферолитов с графитированной пленкой; *в* – структурная модель стеклоуглерода в виде лентовидных образований

Пиролитический углерод, продукт разложения углеродсодержащих соединений на горячих поверхностях, может быть получен путем пиролиза этих соединений в конденсированной фазе или наиболее распространенным методом осаждения из гомогенно- или гетерогенно-разлагающихся газов и паров [82].

Источником паров и газов, которые подвергаются пиролизу на горячей поверхности, может быть, например, метан. В работе [82] представлена следующая классификация пироуглерода, структура и свойства которого определяется температурой образования: низкотемпературный (температура получения 800 – 1100 °С) и высокотемпературный (температура получения 1400 – 2200 °С). Пироуглерод с температурой получения 2000 – 2200 °С

обычно называют пирографитом, хотя в действительности его свойства далеки от свойств графита.

В настоящее время наибольшее практическое значение имеет пирографит, состоящий из конусообразных фрагментов, он делится на группы:

а) с четко выраженными зернами или конусами глобулярной микроструктуры;

б) со слоистой микроструктурой, также состоящей из конусов.

Глобулярная микроструктура имеет высокую степень трехмерного упорядочения, но относительно малые значения фактора структурной анизотропии. Слоистая структура имеет наибольшие значения этого показателя, но меньшую степень упорядочения.

Переход от одного вида микроструктуры к другому происходит вследствие не только температуры и изменения концентрации углеводородов, но и размеров поверхности осаждения, а также скорости газового потока. На рис. 1.5 показана структура после травления пироуглерода, полученного при температуре 2000 °С.

В плоскости, параллельной плоскости осаждения, четко видна крупноблочная структура, состоящая из мелких мозаичных образований. В поперечном сечении, перпендикулярном плоскости осаждения, наблюдаются изгибы слоев в местах конусов роста, а также межслоевая пористость.

Границы блоков, места изгиба слоев (конуса роста), межслоевая пористость могут оказывать значительное влияние на процесс проникновения расплава кремния внутрь пироуглерода и последующее диспергирование макрочастиц.

Пироуглерод с термообработкой 2000 °С имеет турбостратную структуру (графеновые слои параллельны, но отсутствует трехмерная

упорядоченность), межслоевое расстояние (d_{002}) равно 0,343 нм [82]. Нагревание полученного при 2000 °С пироуглерод изменяет его рентгеноструктурные показатели, истинную плотность и механические свойства. поверхности

Температурная зависимость межслоевого расстояния от изменения степени графитации (γ) пироуглерода имеет существенные отличия от стандартных кривых для графитации хорошо графитирующегося пекового кокса.

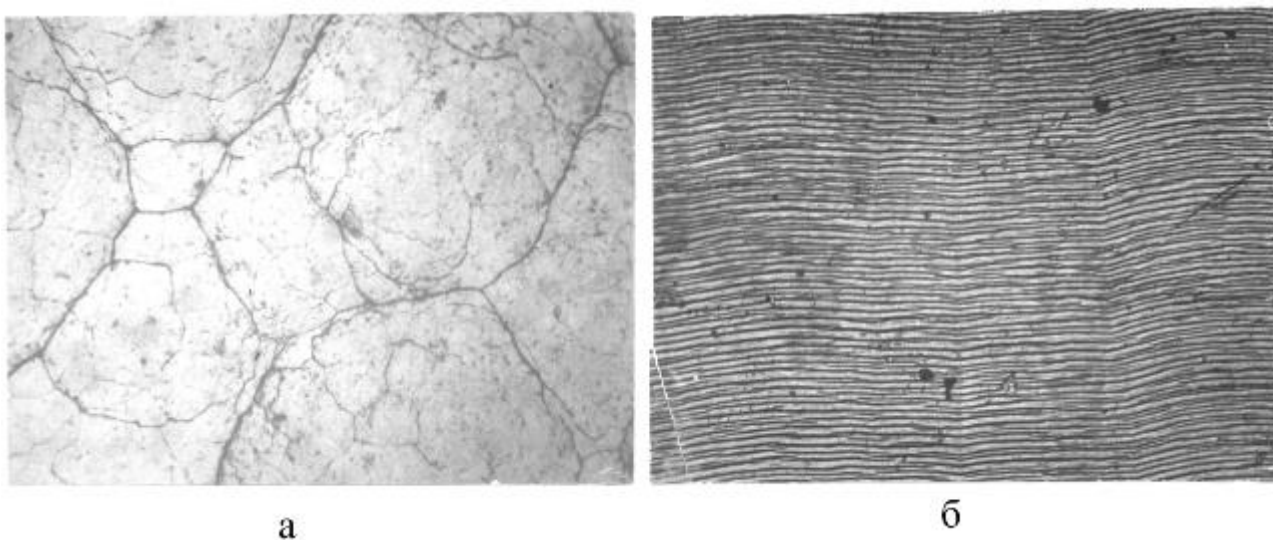


Рис. 1.5. Структура пироуглерода 2100 °С после травления. Увеличение 200×
а – базисная поверхность пироуглерода; б – разрез, перпендикулярный базисной

На первой стадии нагревания до 2600 °С пироуглерод остается турбостратным, а после 2700 °С наблюдается резкое увеличение показателя степени графитации и текстурирование. Предполагают, что на этой стадии перестройка структуры носит гетерогенный характер [83]. Значения показателей графитации пекового кокса для ПУ не достигаются. В результате термообработки изменяется морфология ПУ. При температуре 2900 °С появляются плоские кристаллиты. По данным микрофракционных исследований, они имеют различную степень

трехмерного упорядочения, что подтверждает гетерогенный характер графитации пироуглерод.

Согласно [84], структурная перестройка ПУ проходит три стадии с изменением d_{002} : с 0,343 до 0,337 нм (1 стадия), с 0,337 до 0,336 (2 стадия) и при нагревании выше 3000 °С с 0,336 до 0,334 нм (3 стадия). Приведенные величины очень схожи со значениями межслоевых расстояний, полученных теоретически и найденных экспериментально [76].

В. Г. Нагорным [76] показано, что в искусственных графитах могут существовать четыре типа структур с различной последовательностью упаковки гексагональных слоев (рис. 1.5) G_0 , G_1 , G_2 , G_3 .

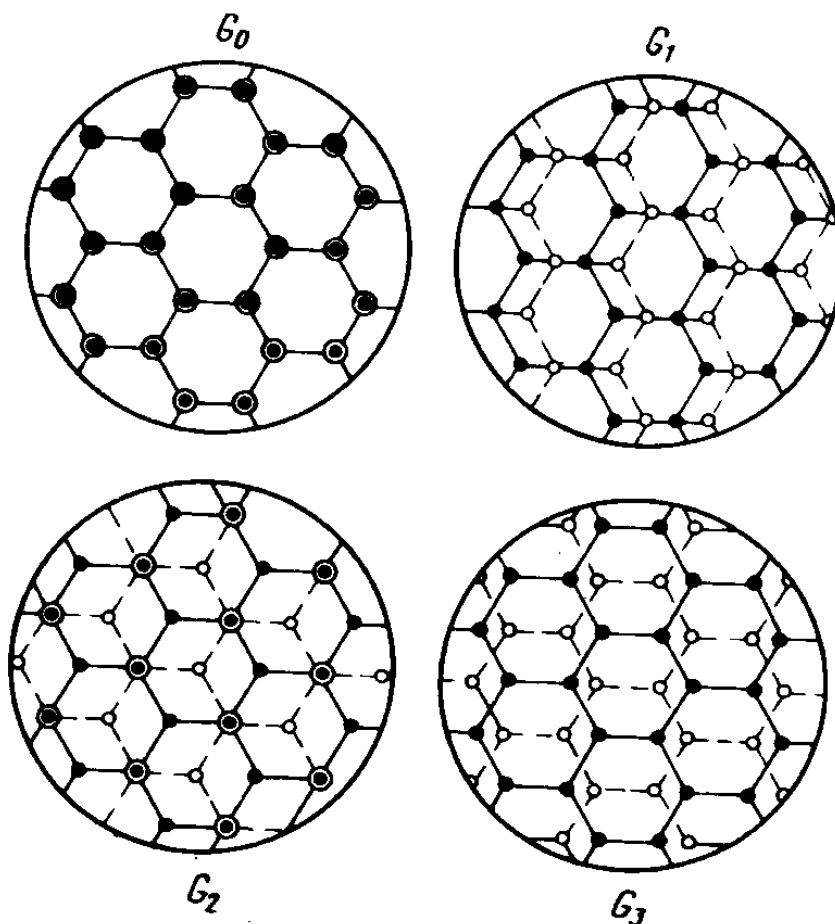


Рис. 1.5. Типы структуры с различной упаковкой гексагональных слоев

Образование структур G_0, G_1, G_2, G_3 наглядно иллюстрируется картиной взаимного расположения двух гексагональных слоев при их относительном повороте и сохранении параллельности рис. 1.6 [76].

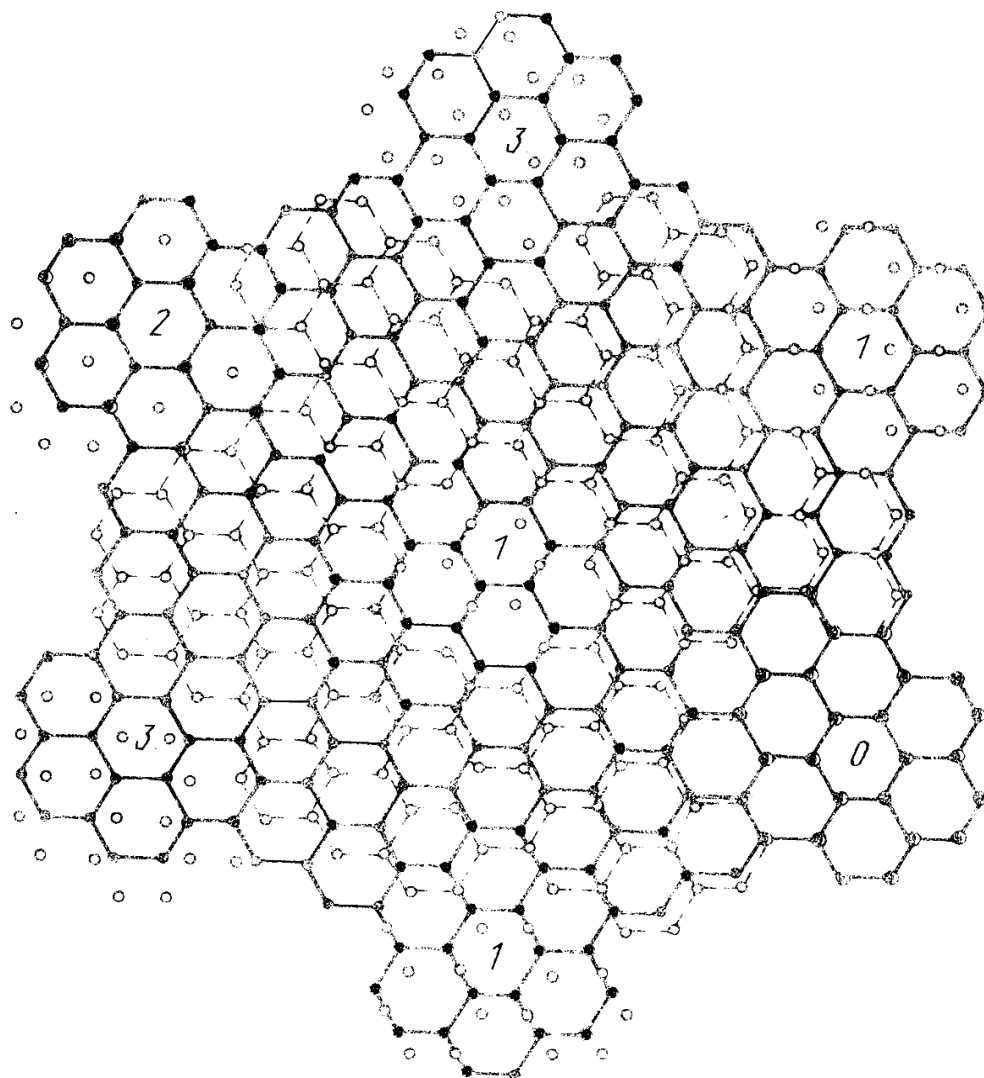


Рис. 1.6. Появление углеродных подструктур при относительном повороте двух гексагональных слоев

$$0 - G_0; 1 - G_1; 2 - G_2; 3 - G_3$$

Пример расчета энергии межмолекулярного взаимодействия для четырех моделей, представленных на рис. 1.5, приведен на рис. 1.7.

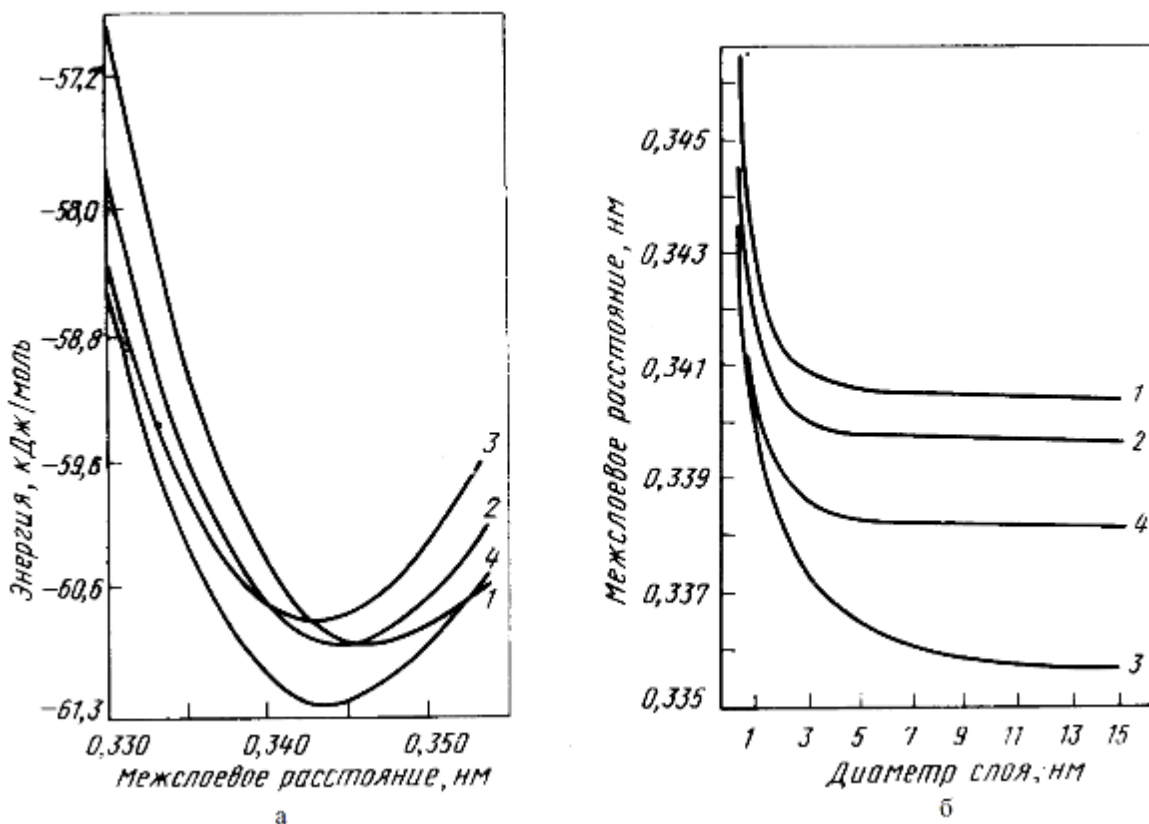


Рис. 1.7. а – Изменение энергии межмолекулярного взаимодействия для слоев диаметром 0,85 нм и б – зависимость межслоевого расстояния от диаметра гексагональных слоев

$$1 - G_0; 2 - G_1; 3 - G_2; 4 - G_3$$

Для всех моделей наблюдаются минимумы энергии взаимодействия, отвечающие наиболее устойчивому межслоевому расстоянию последовательностей расположения слоев (рис. 1.7, а). Так, при размере слоев 0,85 нм устойчивое межплоскостное расстояние составляет для G_0 – 0,3464 нм; G_1 – 0,3446; G_2 – 0,3430; G_3 – 0,3437 нм. Необходимо отметить, что при данном размере слоев устойчивость их расположения следующая: $G_0 - G_1 - G_3 - G_2$, то есть в данных условиях последовательность расположения слоев, характерных для структуры графита, наименее энергетически выгодна.

Изменение равновесного межслоевого расстояния в зависимости от изменения диаметра слоя для различных моделей показано на рис. 1.7, б.

Межслоевое расстояние для слоев бесконечного размера для модели $G_0 - 0,3406$ нм; $G_1 - 0,3397$ нм; $G_2 - 0,3354$ нм; $G_3 - 0,3382$ нм. Необходимо отметить, что при последовательности расположения слоев, характерной для графита, межслоевое расстояние для бесконечных слоев практически полностью адекватно межслоевому расстоянию монокристалла графита. Сравнение экспериментальных результатов сложного профиля низкотемпературного пироуглерода с расчетными результатами параметров фаз показывает, что наиболее сильную линию триплета можно отнести к подструктуре G_2 с графитовой последовательностью в расположении слоев, причем кристаллиты должны иметь достаточно большой диаметр ($d_{002P} \approx 0,335$ нм, $d_{002Э} \approx 0,335$ нм). Тогда вторая сильная линия триплета соответствует подструктуре G_3 ($d_{002P} \approx 0,338$ нм, $d_{002Э} \approx 0,338$ нм), а третья слабая линия ($d_{002Э} \approx 0,345$ нм) может быть связана с любой из четырех рассмотренных подструктур при условии, что диаметр слоя достаточно мал.

Таким образом, предложенный в работе [118] алгоритм разделения осуществляет разделение линии сложного профиля на отдельные составляющие рис. 1.8.

Необходимо особо отметить, что при данном подходе имеется неопределенность в идентификации структурных составляющих. В работе [120] представлены следующие значения межплоскостных расстояний фаз: $G_0 - 0,365$ нм; $G_1 - 0,343$ нм; $G_3 - 0,334$ нм. Они отличаются от ранее приведенных.

При идентификации фаз в сложных профилях необходимо учитывать не только диаметр слоя, но и фиксировать уровень микродеформаций, который должен иметь максимальное значение перед образованием структурного политипа (принцип разупорядочения перед структурированием).

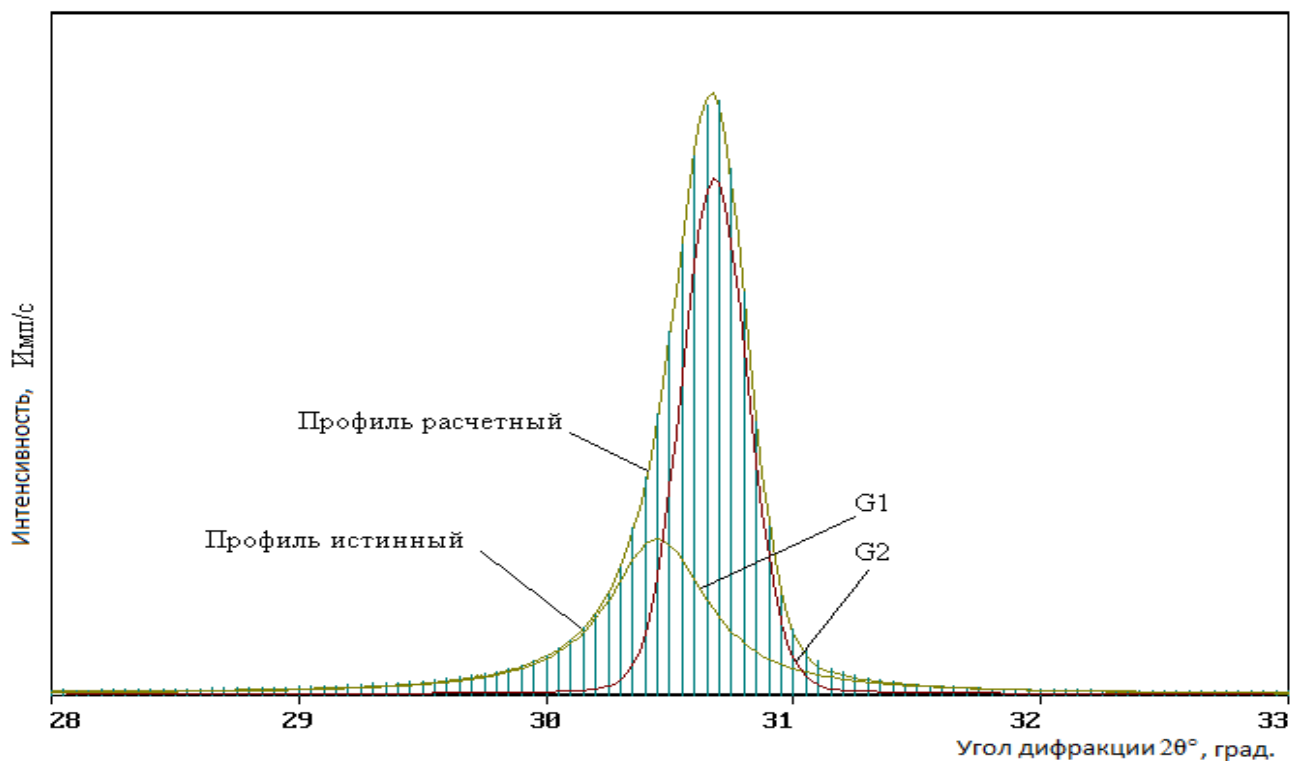


Рис. 1.8. Истинный и расчетный профили линии (002) графита ГМЗ и разделение на структурные составляющие профиля линии

Компьютерные расчеты показали, что межслоевые расстояния, соответствующие различным трансляционным сдвигам при получении этих структур, соответственно равны: $d_{G0} = 0,365$ нм, $d_{G1} = 0,343$ нм, $d_{G2} = 0,3354$ нм (графитовая структура), $d_{G3} = 0,334$ нм. Соответствующие трансляционные сдвиги равны: $a_0 = 0$ нм, $a_1 = 0,071$ нм, $a_2 = 0,142$ нм, $a_3 = 0,213$ нм.

В структуре G_0 атомы каждого последующего слоя находятся под атомами предыдущего слоя без смещения.

Структура G_1 называется турбостратной и, как правило, образуется при температурах, близких к температуре начала трехмерного упорядочения.

Структура G_2 является графитовой. Атомы последующего слоя в ней находятся под центрами шестиугольника, образованного атомами предыдущего слоя.

Несмотря на то, что межслоевое расстояние в структуре G_3 меньше, чем в G_2 , значительное смещение атомов второго слоя не дает возможности считать ее графитовой.

Анализ энергетического состояния кристаллической решетки графитоподобных структур установил, что устойчивые межслоевые расстояния для выделенных подструктур (структурных составляющих) зависят от диаметра ароматического слоя. От слоя диаметром 5 нм до почти бесконечного слоя параметр d_{002} изменяется в следующих пределах:

	для	подструктуры
G_0	: 0,364 – 0,341 нм,	для подструктуры G_1 : 0,344 – 0,340 нм,
подструктуры G_2 :	0,343 – 0,335	и для подструктуры G_3 : 0,344 – 0,338 нм.

Термомеханическая обработка (ТМО) пироуглерода в диапазоне температур 2700 – 3000 °С с приложением давления 10 – 30 МПа приводит к его рекристаллизации. Как правило, ТМО проводится под давлением инертного газа, частично снижающего сублимацию углерода при высоких температурах. Значения прикладываемого давления определяются структурой исходного пироуглерода. Результаты ТМО зависят от его микроструктуры. Наилучшие результаты после ТМО достигаются при использовании ламилярного ПУ.

Вероятно, квазиоднокристалл состоит из анизотропных мозаичных блоков, текстурированных в направлении, параллельном базисным плоскостям.

В результате ТМО разброс мозаичных фрагментов, из которых состоит ПУ, снижается с 15 – 50 °С до значений менее 0,2 – 1 °С [82]. Дисперсия мозаики, определяющая поворот групп слоев в кристаллитах, оценивается на половине максимума интенсивности рентгеновского отражения (002). После ТМО $d_{002} = 0,3356$ нм, а предпочтительная ориентация в плоскости (001) приближается к значениям, соответствующим монокристаллам. Структура исходного ПУ влияет на его свойства после ТМО. Во всех случаях ТМО приводит к уменьшению размеров и частичному исчезновению конусов роста в ПУ.

Исследования структурных параметров и физических свойств ПУ после ТМО показали его высокую анизотропию, близкую к идеальному графиту [85]. Несмотря на приближение квазимонокристалла по электрическому сопротивлению и теплопроводности к идеальному кристаллу графита, наличие мозаичной блочной структуры будет способствовать эффективному диспергированию в расплаве кремния крупных структурных фрагментов.

Согласно данным, полученным методом рентгеновской дифракции, структура углеродных материалов состоит из одиночных или объединенных в пакеты углеродных слоев, представляющих собой области когерентного рассеяния или кристаллиты разной степени совершенства кристаллической структуры [86]. Мэйр и Меринг [87] предложили модель неупорядоченного углерода, согласно которой слоевые плоскости неупорядоченных графитирующихся углеродных материалов отличаются от слоевых плоскостей графита тем, что между ними внедрены атомы углерода, прочно связанные с каждой из сторон каждой слоевой плоскости. Причем атомы внедрения являются причиной нарушения

кристаллической решетки, увеличенного межслоевого расстояния и различия свойств.

В работе В. Г. Нагорного и В. С. Островского [88] представлена схематическая модель углеродного материала в виде кристаллитов и неупорядоченной составляющей (кристаллитная модель), где авторы делают предположение, что с уменьшением зернистости материала ухудшается его графитируемость. Неупорядоченная составляющая располагается преимущественно в области верха и низа кристаллитов, то есть со стороны базисных плоскостей. Предположение основано на анализе соотношения приведенного параметра прочности при изгибе для различных углеродных материалов. Однако из представленной модели следует, что неупорядоченная составляющая также может находиться и на границе кристаллитов, образованных призматическими плоскостями (рис. 1.9).



Рис. 1.9. Схематическая кристаллитная модель структуры углеродного материала [88]

1 – атомы углерода, находящиеся в упорядоченном состоянии, дающие при рассеянии рентгеновских лучей вклад в интерференционные рефлекс;

2 – атомы линейно полимеризованного углерода;

3 – атомы углерода, находящиеся в сильно деформированных сетках

(Последние два вида атомов дают вклад в диффузное рассеяние рентгеновских лучей)

Авторы работы [86] считают, что установить структурную модель какого-либо углеродного материала, опираясь только на данные электронной и атомно-молекулярной структуры не представляется возможным.

1.6.3. Влияние примесей в сырьевых материалах на процесс силицирования

Свойства силицированного графита существенно зависят от условий его получения. Одним из факторов, оказывающих значительное влияние на структуру силицированного графита, являются примесные элементы, как в графите, так и в кремнии.

Известно, что при увеличении суммарного количества примесей в кремнии и графите от 0,05 до 3 мас. % происходит смещение линии равновесия жидкость – газ на диаграмме состояния C – SiC практически на 300 °C. Так, например, температура, при которой начинается диссоциация карбида кремния с выделением молекул SiC₂ и Si₂C снижается с 1930 – 2030 °C до 1630 – 1730 °C [1]. Одним из элементов, содержащимся в кремнии и графите, и относительная концентрация которого весьма значительна, является железо.

Примеси железа могут сильно влиять как на физико-химические процессы взаимодействия кремния с углеродом, так и на свойства силицированного графита. При контактном взаимодействии бинарных расплавов на основе кремния с поверхностью углеграфитовых материалов происходит избирательное осаждение компонента, имеющего

большее сродство к подложке [2]. Следовательно, примеси более активные к углероду, чем кремний, и входящие как в состав исходного кремния, используемого для пропитки, так и в состав графитового порошка, могут избирательно адсорбироваться на межфазной границе, при этом преимущественно и практически полностью вытеснять с поверхности кремний, что в результате может приводить к появлению разных видов дефектов деталей из силицированного графита. В результате данного физико-химического процесса на поверхности углерода, который под действием кремния будет превращаться в SiC, может осаждаться, к примеру, Fe, Ca, Al, Ti или их сплавы.

Согласно экспериментальным данным, представленным в работах [3, 4] наличие примесей также может способствовать как уменьшению, так и увеличению растворимости углерода в расплаве кремния. В работе [3] было показано, что добавки к кремнию железа, хрома и некоторых других металлов существенно повышают растворимость в нем углерода. Например, использование технического кремния различных марок позволяет увеличить содержание SiC в силицированных образцах по сравнению с полупроводниковым кремнием.

Совершенно противоположные результаты приведены в работе [4]. Согласно полученным экспериментальным данным, такие элементы, как P, B, Ca, Al способствуют увеличению концентрации углерода в расплаве кремния, в то время как Fe, Cr и некоторые другие элементы, напротив, приводят к ее снижению.

Для получения силицированного графита типа СГП применяется углеродная основа, состоящая из искусственного графита и кокса фенольного связующего. По-видимому, наличие углерода с кристаллической структурой двух типов приводит к их различной химической активности по отношению к кремнию. Кроме того, неравномерное распределение

кокса связующего по объёму пропитываемых изделий также может является одной из возможных причин появления в силицированных изделиях дефектов типа «участков светлее основного фона».

Исследование участков светлее основного фона металлографическим методом в силицированном графите в работе [5] показало, что в этих местах наблюдаются включения жёлтого цвета с повышенной микротвёрдостью, что свидетельствует о присутствии «инородной фазы». Рентгенофазовый анализ показал наличие в этих местах совершенного углерода и соединений железа Fe_3C , $FeSi$, Fe_3Si , $FeSi_2$, Fe_5Si_3 .

Согласно работе [6] для силицирования, как правило, применяют кремний марок КР-0 (КР-00), КР-1, содержание примесей в котором строго регламентировано и не должно превышать 2 % по массе, а содержание железа – в частности, 0,8 мас. %. При этом появление же «участков светлее основного фона» может свидетельствовать о наличии гораздо большего количества железа в конечном силицированном материале. Это даёт возможность предполагать о внесении железа на промежуточных переделах после прохождения дробильно-размольного оборудования при подготовке кремния для процесса силицирования и углеродного порошка для прессования.

Таким образом, основная причина появления «белых» пятен, по всей видимости, связана с наличием железа как в исходном кремнии, используемом для пропитки, так и в графитовом порошке, применяемом для прессования [5].

В то же время, одной их возможных причин появления «белых» пятен может являться разница температур в различных местах заготовки и вызванная этим аномальная диффузия примесей, способных избирательно адсорбироваться на межфазной границе. В работе [7] исследовали изменение температуры в углеродном образце при его

силицировании с помощью термопар, расположенных на расстоянии 0,2; 1,2 и 2,85 см от места контакта с расплавом кремния. В результате кратковременного взаимодействия (около 40 с) исходного углеродного материала с расплавом кремния происходит сильное изменение температуры поверхности силицированного образца. Температура на силицируемой заготовке на соответствующем расстоянии от места контакта с расплавом составляет 210, 200 и 120 °С. Поэтому, данное различие в температурах может привести к возникновению диффузионной подвижности примесей, а также к высокому уровню термических напряжений и, следовательно, к увеличению вероятности трещинообразования. Следует особо отметить, что растворение кремния в железе сопровождается очень интенсивной экзотермической реакцией [8]. Высокий тепловой эффект свидетельствует о наличии сильного взаимодействия между атомами железа и кремния. Анализ диаграммы состояния системы железо-кремний показывает, что кремний образует с железом несколько химических соединений типа силицидов Fe_3Si_2 , $FeSi$, $FeSi_5$. Наиболее устойчивым из них является силицид $FeSi$, при его образовании при 1600 °С выделяется 119,4 кДж/моль. Данный тепловой эффект практически равен тепловому эффекту образования SiC – 129 кДж/моль [2].

Основным компонентом углеродного наполнителя является графит, который можно рассматривать как одну из модификаций углеводорода, так как периферийные атомы углерода остаются связанными с водородом, постепенное отщепление которого в процессе графитации обеспечивает рост графитовой сетки и захват примесей различных элементов, а также может приводить к образованию перегретого водяного пара внутри заготовки [89]. Атомы некоторых элементов могут замещать атомы углерода в узлах кристаллической решетки, то есть

образовывать твердый раствор замещения (с бором и азотом). Слоистая решетка графита способствует внедрению между слоями различных молекул. «Молекулярные соединения» с графитом дают галогениды и сульфиды переходных, редкоземельных металлов, а также III группы периодической системы элементов – Cu, B, Al, Zn, Fe, Cr. Причем, если галогениды являются летучими соединениями и от их присутствия можно избавиться на высокотемпературной стадии процесса графитации, то сульфиды указанных элементов более устойчивы, и присутствие серы в исходной углеродной шихте может отрицательно сказаться на процессе силицирования и в совокупности с другими примесями привести к непредсказуемым результатам.

Например, FeS_2 в виде пирита (кубическая структура) или марказита (ромбическая структура) при нагревании до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в отсутствие воздуха (что имеет место в вакуумной печи силицирования) способны выделять один атом S, переходя в сульфид железа FeS. Реакция сгорания серы на воздухе, который невозможно полностью удалить из пористой заготовки, сильно экзотермическая ($\Delta H_f^0 = -297,1\text{ кДж/моль}$). При нагревании FeS_2 до $400 - 500\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии воздуха, происходит окисление FeS_2 с выделением SO_2 и образованием Fe_2O_3 .

Реакция также сильно экзотермическая, выделяющего при сгорании тепла достаточно для поддержания реакции [90]. Кроме того, в случае образования межслоевого соединения FeS_2 , при его удалении при высоких температурах возможно, по нашему мнению, распухание графита, которое имеет место при промышленном получении так называемого «кислотного» графита.

Существенное влияние на свойства графита оказывают примеси железа. Оно может присутствовать в виде металла или его оксида, который при высоких температурах будет восстанавливаться до металла и

связываться с углеродом в карбид. Поскольку карбид железа Fe_3C неустойчив, а само железо при $1500-1700\text{ }^\circ\text{C}$ обладает большой летучестью, вероятно образование твердых растворов железа в графите. Ионы железа располагаются в промежутках между слоями. Аналогично будут вести себя и такие металлы, как Ni, Mn, Co, Cu [89].

При взаимодействии кислорода воздуха с графитом углерод сгорает до образования CO, который затем восстанавливает оксид железа (Fe_2O_3) до чистого железа с выделением CO_2 . Реакция также экзотермическая

($\Delta H_f^0 = -29,3$ кДж/моль) [90].

При взаимодействии Fe с углеродом, начиная с температуры $720\text{ }^\circ\text{C}$, возможно образование цементита (Fe_3C), который входит в подгруппу ацетиленидов.

В качестве связующего вещества при изготовлении углеродной основы могут быть использованы пек, битум, различные смолы и некоторые другие вещества органического происхождения. Важным фактором при выборе связующего является его хорошая способность смачивать углеродный наполнитель, в результате чего зёрна наполнителя полностью покрываются тонкой пленкой. За счет этого спрессованное изделие приобретает высокую пластичность, образуется сплошной углеродный каркас с однородной структурой. Несомненно, качественное смешивание также способствует устранению зон, в которых связующее отсутствует или его недостаточно для прочного сцепления частиц наполнителя между собой. Свойства связующего вещества влияют на упругое последствие после снятия давления. В работе [24] показано, что при неправильном выборе связующего возможно даже разрушение заготовок после прессования. Важным фактором при выборе связующего является технологичность процесса

смешивания с наполнителем. Так для некоторых синтетических смол необходима добавка соответствующих отвердителей. Другие связующие, например, пек, перед процессом смешивания требуют дополнительного плавления. Поэтому наиболее часто при изготовлении углеродной основы используют порошок фенольного связующего, который в своем составе содержит отвердитель и не нуждается в предварительном плавлении.

В соответствии с технологией получения исходной углеродной основы для силицирования, после стадии смешивания измельченного графита со связующим заготовка подвергается полимеризации и обжигу, в результате чего в ее составе образуется кокс связующего, содержащий примеси аналогичные графитовой составляющей.

Обычно для силицирования в промышленности используется кремний марок КР – 0, КР – 00, КР – 1, суммарное содержание примесей в котором строго регламентируется и не превышает 2 мас. %. Содержание железа не должно превышать 0,4 мас. %. Однако даже такие незначительные концентрации примесей в составе кремния влияют на фазовый состав получаемого силицированного графита. Так присутствие Fe способствует образованию ферросилиция, а при повышенных температурах в присутствии углерода – карбида железа, который разлагается под воздействием водяного пара с выделением метана и других жидких и твердых углеводородов. Примеси Al также способствуют образованию карбида (Al_4C_3), разлагающегося с образованием метана, кроме того, не установлено влияние на процесс силицирования окисления алюминия, приводящее к возникновению тугоплавкой оксидной пленки (Al_2O_3). Особую группу образуют примеси Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , карбиды которых разлагаются с выделением ацетилена. Этот процесс представляет наибольшую опасность с точки зрения получения

качественных силицированных изделий, так как ацетилен разлагается на элементы с выделением большого количества тепла [90]. Он может взрываться самопроизвольно, чем напоминает сурьмянистый водород и азотистоводородную кислоту. Кроме того, ацетилен может образовываться при взаимодействии углерода с водородом при высокой температуре или при нагревании углеводорода (метана, этана, этилена и т. д.) при температуре выше 1100 °С. Остаточные углеводороды обычно всегда присутствуют в коксе связующего заготовки исходной углеродной основы, водород и кислород, как показано ранее, в меньших концентрациях может располагаться на периферии углеродных сеток графитового наполнителя.

Таким образом, 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. Ввиду того, что наличие примесей обуславливает целый комплекс сложных физико-химических процессов, которые трудно моделировать вследствие аддитивного влияния каждого примесного элемента в отдельности, изучение этой проблемы представляет значительные трудности, поэтому литературные данные по этому вопросу практически отсутствуют.

Известно [91], что содержание железа в сырьевых материалах отрицательно влияет на качество силицированных графитов, причем его концентрация по мере прохождения технологических операций (в основном после дробления и помола) по подготовке углеродного наполнителя и кремния значительно возрастает. Таким образом, железо присутствует в исходной графитовой заготовке и в кремнии как в связанном состоянии (в структуре графитового наполнителя и коксе

связующего, а также кремния), так и в свободном (от намола стальных деталей оборудования). В этом случае появляются дефекты в заготовках, которые на рентгеноскопических снимках могут проявляться в виде участков «светлее основного фона» и являться причиной появления на обработанных поверхностях деталей вспучиваний, отслоений, растрескиваний. Рентгенофазовый анализ этих участков показывает наличие следующих соединений: Fe_3C , $FeSi$, Fe_3Si , $FeSi_2$, Fe_5Si_3 . В работе [91] делается предположение, что соединение Fe_3C является ацетиленидом, что объясняет появление характерного запаха ацетилена при соприкосновении участков «светлее основного тона» с водяными парами воздуха.

Возможно протекание химической реакции с образованием ацетилена во время проникновения кремния вглубь углеродной заготовки. Фронт процесса силицирования перемещается с поверхности внутрь углеродной основы, что не дает возможности свободного выделения ацетилена через пористую структуру заготовки. В момент, когда давления газа внутри углеродной заготовки равно давлению капиллярных сил, движение жидкого кремния прекращается. Это явление может быть одной из причин появления непропитанных областей в деталях из силицированного графита.

Так же наличие дефектов может быть связано с разложением карбида кремния, которое происходит в достаточно широком диапазоне температур 2150 – 2450 °С. Однако, в присутствии примесей наблюдается низкотемпературная диссоциация карбида кремния [92]. Наличие примесей до 3 % по массе резко снижает температуру диссоциации, которая находится в пределах 1600 – 1700 °С, то есть практически в области

температуры активного карбидообразования. Предположительно, что свободный кремний, находясь в парообразном состоянии, образует вторичный карбид кремния, взаимодействуя с наименее упорядоченной формой углерода (коксом связующего).

Как говорилось ранее, железо содержится в кремнии в значительных количествах, поэтому вопросы взаимодействия кремния с железом представляют особый интерес и были рассмотрены в работе [93], а именно, что силициды железа, особенно моносилицид FeSi , устойчивы как в твердом, так и в жидком состоянии до температуры 1850°C . Причем при растворении углерода в силицидах введение кремния способствует формированию «квазикомплексов» FeSi и микронеоднородностей структуры, так как часть микрообластей обогащается моносилицидными группировками, мало растворяющими углерод, а часть – атомами железа, хорошо растворяющими углерод. С ростом концентрации кремния число первых растет, а вторых убывает, что обуславливает понижение растворимости углерода. Следует отметить, что образование силицидов железа сопровождается существенным сжатием системы, достигающим максимального значения для моносилицида железа, равным 36 мас. % [94].

В работе [93] при исследовании взаимодействия железа и элементов подгруппы железа с карбидом кремния показано, что при плавлении железа и никеля на подложках из карбида кремния образуется жидкая фаза в результате диффузионного насыщения металла кремнием и углеродом с образованием сравнительно легкоплавких эвтектических составов. Жидкая фаза хорошо смачивает карбид кремния. При плавлении металла наблюдаются активное разъедание и растворение SiC .

Изучение растекания железа и никеля по поверхности карбида кремния с помощью видеосъемки показало, что в начальный момент соприкосновения металлов с поверхностью карбида образуется капля с краевым углом $\theta = 50^\circ$, который сохраняется в течение 0,1 с, затем быстро уменьшается, и начинается образование промежуточных фаз, что свидетельствует о большом динамическом снижении межфазной энергии, обусловленном изменением свободной энергии при протекании химических реакций взаимодействия железа и никеля с карбидом кремния.

Таким образом, при силицировании углеродной основы могут протекать процессы как термической диссоциации карбида кремния, так и прямого взаимодействия примесей железа и, по-видимому, силицидов железа с карбидом кремния [91].

Кроме того, в работе [95] показано, что повышенное содержание железа в углеродном наполнителе ухудшает коррозионную стойкость материала. В связи с этим, для снижения концентрации железа авторы [88, 91] предлагают использовать метод магнитной сепарации, который позволяет снизить концентрацию железа в углеродном наполнителе только за счет его ферромагнитной составляющей.

Исследование пористых дефектных областей силицированного графита позволило предположить, что в указанных зонах формируются кристаллы углекислого кальция, что приводит к самопроизвольному разрушению изделий в процессе длительной выдержки при нормальных условиях [96].

1.6.4. Влияние степени совершенства углеродного наполнителя на характеристики силицированного графита

Одной из важнейших характеристик, определяющей реакционную способность углеродной основы по отношению к жидкому кремнию, является степень совершенства кристаллической структуры, которая может быть охарактеризована несколькими величинами, полученными на основе рентгеноструктурного анализа:

1. d_{002} – межплоскостное расстояние;
2. γ – степень графитации;
3. ρ_{δ} – рентгеновская плотность;
4. $L_c; L_a$ – средние размеры кристаллитов;
5. $\Delta c / c$ – величины микроискажений;
6. a, c – параметры решетки.

Характерным показателем совершенства графитоподобных структур является величина межслоевого расстояния d_{002} . Наблюдаемое отклонение зависимости $d_{002} = f(\gamma)$ от линейной объясняется тем, что кроме упорядоченных и неупорядоченных пар слоев с характерными для них d_{002} , существуют также промежуточные значения d_{002} , которыми обладают пары слоев на границе упорядоченной и неупорядоченной групп.

Формула для расчета межплоскостного расстояния (d_{002}) имеет следующий вид:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (1.25)$$

где θ – угол, соответствующий максимуму интенсивности линии (002); λ – длина волны излучения.

Угол $2\theta_{002}$ находят из следующей формулы:

$$2\theta_{002} = 2\theta_{обр.изм.} + (2\theta_{эт.теор.} - 2\theta_{эт.изм.}) = 2\theta_{обр.изм.} + \Delta(2\theta), \quad (1.26)$$

где $2\theta_{обр.изм.}$ – угол, соответствующий максимуму интенсивности для образца; $2\theta_{эт.теор.}$ – теоретический угол наклона; $2\theta_{эт.изм.}$ – измеренный угол эталона.

В процессе графитации d_{002} непрерывно уменьшается, достигая в трехмерно упорядоченной структуре величины 0,3354 нм.

Аналогично определяются межплоскостные расстояния d_{004} и d_{110} , которые служат для определения значений параметров решетки «с» и «а». Параметры c и a определяют из следующих соотношений:

$$c = 3d_{004}, \quad a = 2d_{110} \quad (1.27)$$

Для используемого в качестве эталона порошка природного графита

$$d_{002} = 0,33538 \text{ нм.}$$

Для расчета степени графитации γ используем следующее равенство:

$$\gamma = \frac{d_T - d}{d_T - d_{сп.}} \text{ при } d < d_T, \quad (1.28)$$

$$\gamma = 0 \text{ при } d \geq d_T, \quad (1.29)$$

где $d_T = 0,34$ нм – межплоскостное расстояние для турбостратной (полностью неграфитированной) структуры; $d_{сп.} = 0,33538$ нм – межплоскостное расстояние для структуры графита (природного эталона); d , нм – экспериментально найденное межплоскостное расстояние.

Расчет рентгеновской плотности проводят по формуле:

$$\rho_p = \frac{nAm}{V}, \quad (1.30)$$

где $V = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \cdot a^2 c$ – объем элементарной ячейки; $a = 0,264$ нм – расстояние между атомами в плоскости базиса; $c = 2d_{002}$; $n = 4$ – число атомов в ячейке; $A = 12,0111$ а.е.м. атомная масса углерода; $m = 1,6657 \cdot 10^{-27}$ кг.

Величины L_c и $\Delta c / c$ находят методом аппроксимации по уширению линий (002) и (004) с использованием функции Кохендофера:

$$L_c = 2L_{002} - L_{004}, \quad (1.31)$$

$$\Delta c / c = \frac{2d_{002}(L_{002} - L_{004})}{L_a^2}, \quad (1.32)$$

где L_{002} и L_{004} – высота кристаллитов.

Размеры кристаллитов L рассчитывают по формуле Сеякова-Шеррера:

$$L = A\lambda / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (1.33)$$

где β – ширина линий на половине высоты максимума; A – постоянная, зависящая от формы частиц; λ – длина волны рентгеновского излучения; θ – угол дифракции.

В [97] показано, что реакционная способность графитов, полученных из различных коксов, существенно отличается. Авторы не приводят объяснений своих экспериментальных результатов. Отмечается лишь максимальное содержание карбида кремния на графитах, полученных на основе нефтяного пиролизного кокса КНПС. Проведен анализ ранее полученных экспериментальных данных. Для графитов, изготовленных на основе нефтяного пиролизного кокса марки КНПС, степень графитации, оцениваемая по отношению интегральных интенсивностей I_{112}/I_{110} , самая высокая по сравнению с графитами,

полученными на основе других коксов. В диапазоне от 0,865 до 0,895 наблюдается уменьшение содержания карбида кремния с ростом степени графитации. Результаты исследований приведены на рис 1.10.

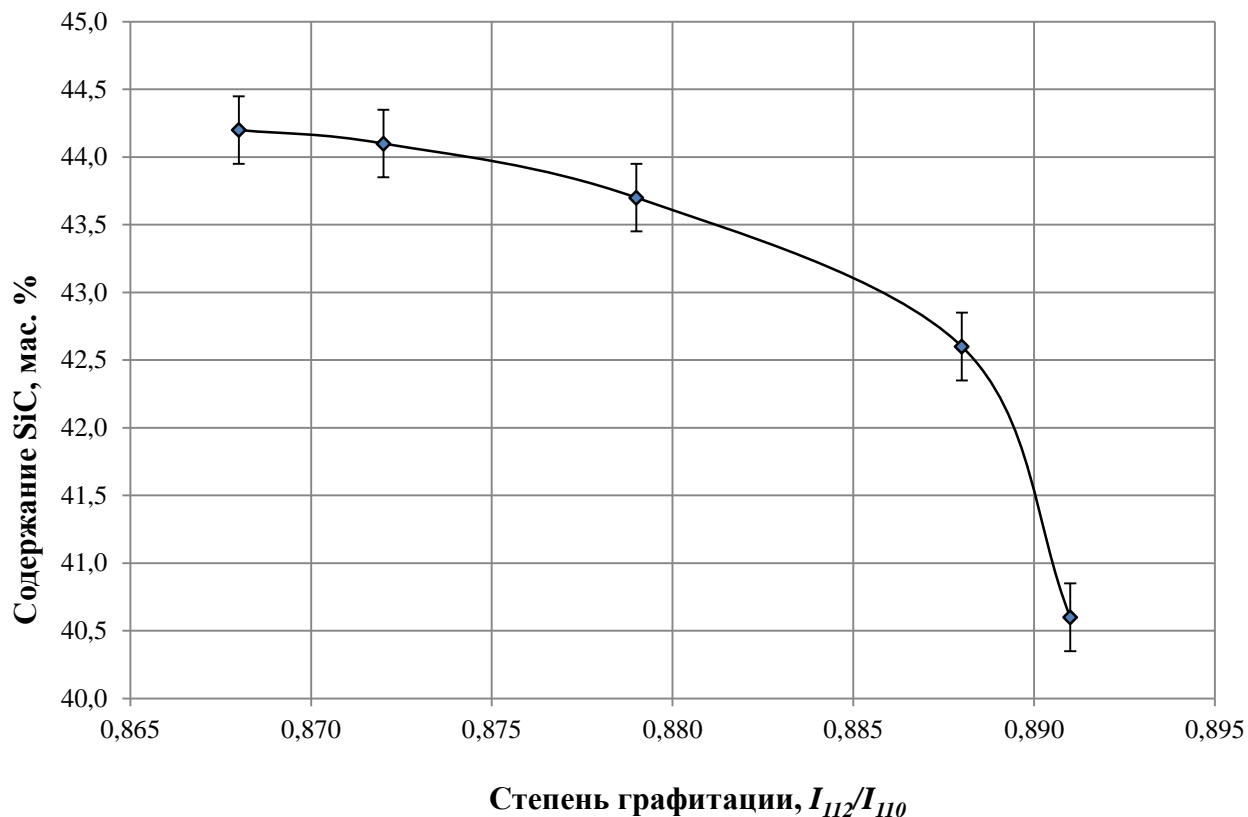


Рис. 1.10. Зависимость содержания SiC в образцах графитов на основе нефтяного пиролизного кокса КНПС от степени графитации

На рис. 1.11 приведена зависимость содержания карбида кремния от степени графитации (I_{112}/I_{110}) для графитов, полученных на различных видах коксов.

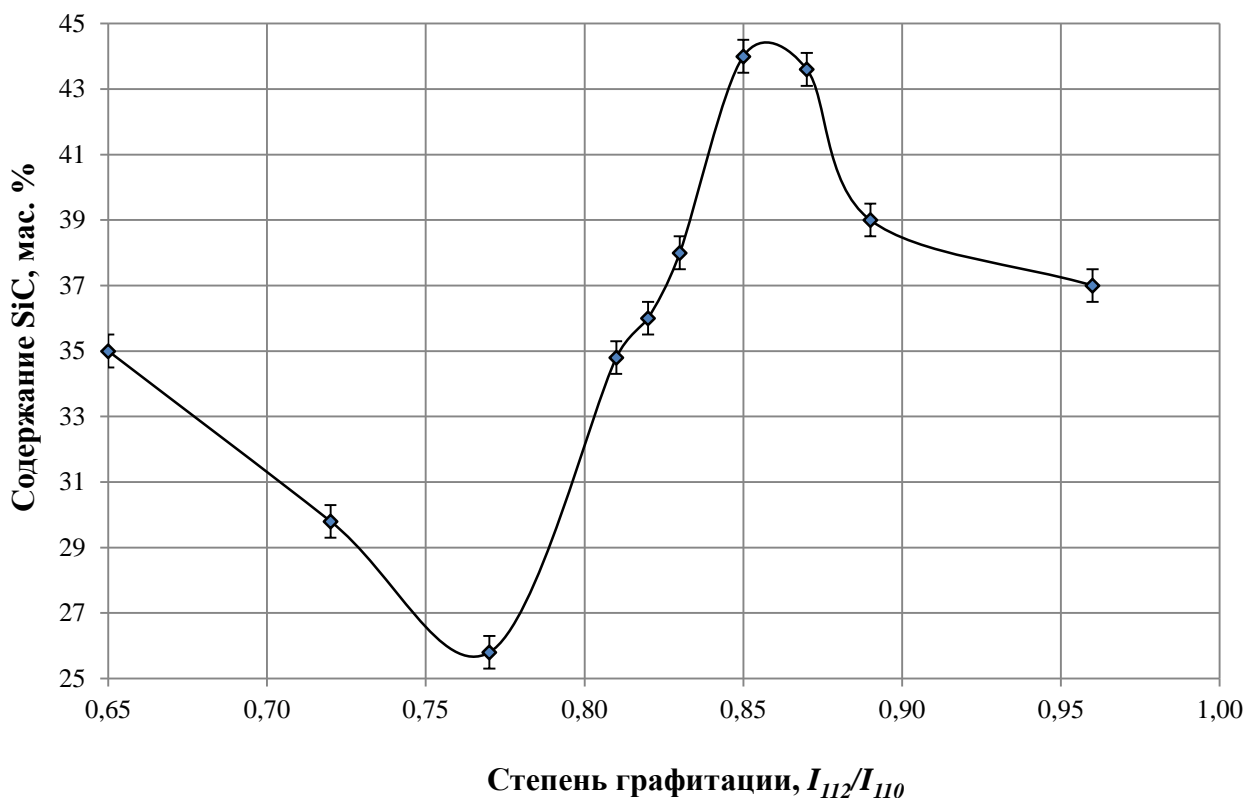


Рис. 1.11. Зависимость содержания SiC в образцах графитов на основе различных коксов от степени графитации

Для графита, полученного на основе нефтяного пиролизного кокса КНПС (степень графитации 0,65), содержание карбида кремния существенно выше, чем на графитах со степенью графитации 0,77. При дальнейшем увеличении степени графитации наблюдается значительный рост реакционной способности углеродных материалов, а начиная с величины 0,87 содержание карбида кремния уменьшается. Таким образом, наибольшей реакционной способностью по отношению к кремнию обладают углеродные материалы, как с наименьшей степенью совершенства кристаллической структуры, так и с наибольшей, причем дальнейшее увеличение содержания упорядоченной составляющей (более 0,87 – для данных материалов) приводит к снижению активности углерода.

Анализ экспериментальных данных, полученных в работе [24], показал, что характер изменения фазового состава силицированного графита отличается от ранее приведенных зависимостей, полученных на основе данных работы [97]. Важно подчеркнуть, что в качестве исходной углеродной основы для силицирования был выбран обожженный полуфабрикат среднезернистого графита на основе кокса КНПС. С повышением степени графитации (I_{112}/I_{110}) наблюдается увеличение содержания карбида кремния. Построенные зависимости на основе данных авторов [24] приведены на рис. 1.12.

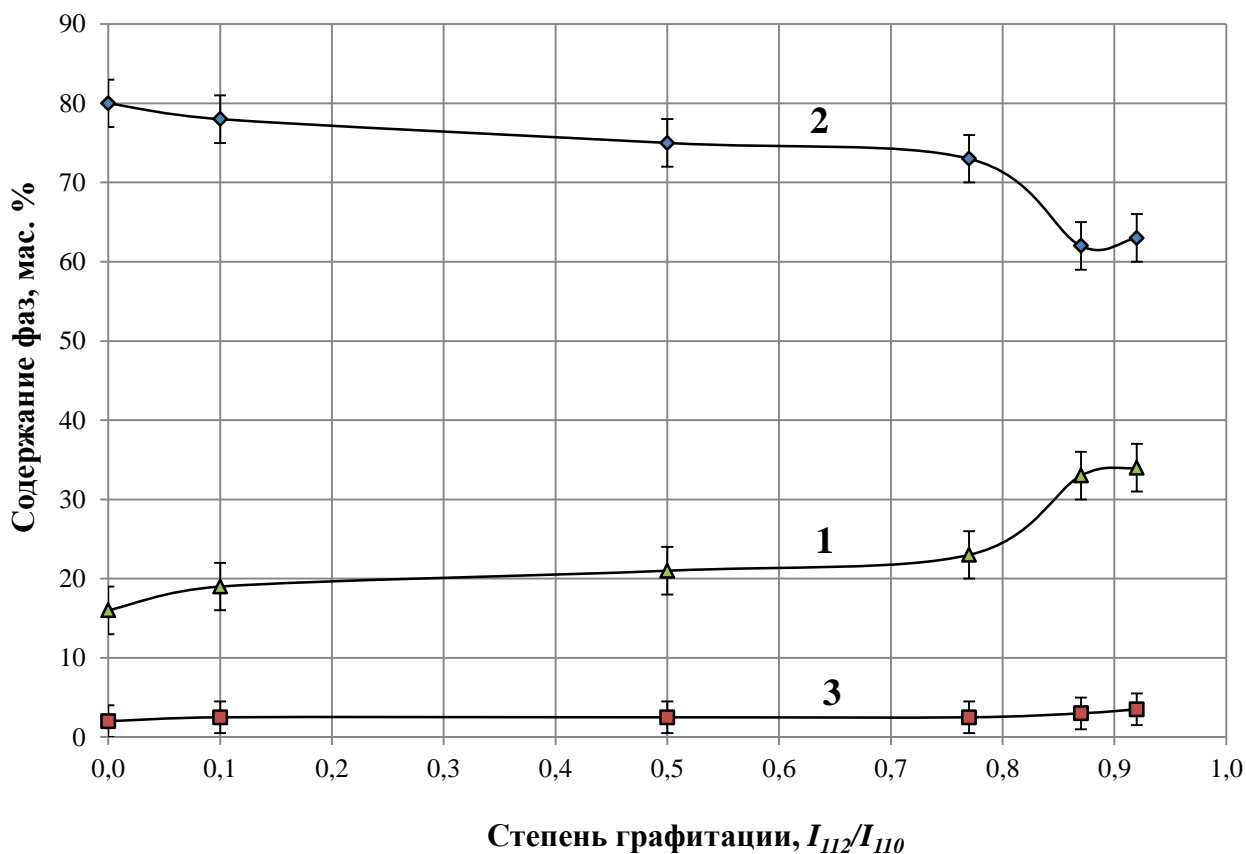


Рис. 1.12. Влияние степени графитации обожженного полуфабриката на степень силицирования материала

1 –SiC; 2 –C; 3 –Si

В обеих обсуждаемых работах [24, 97] был использован метод дождевания для получения силицированного графита.

При использовании метода объемного силицирования в [98] получены экспериментальные данные по влиянию степени графитации на силицируемость углеродных материалов на основе кокса КНПС. Также проведен анализ полученных экспериментальных данных, результаты которого представлены на рис. 1.13.

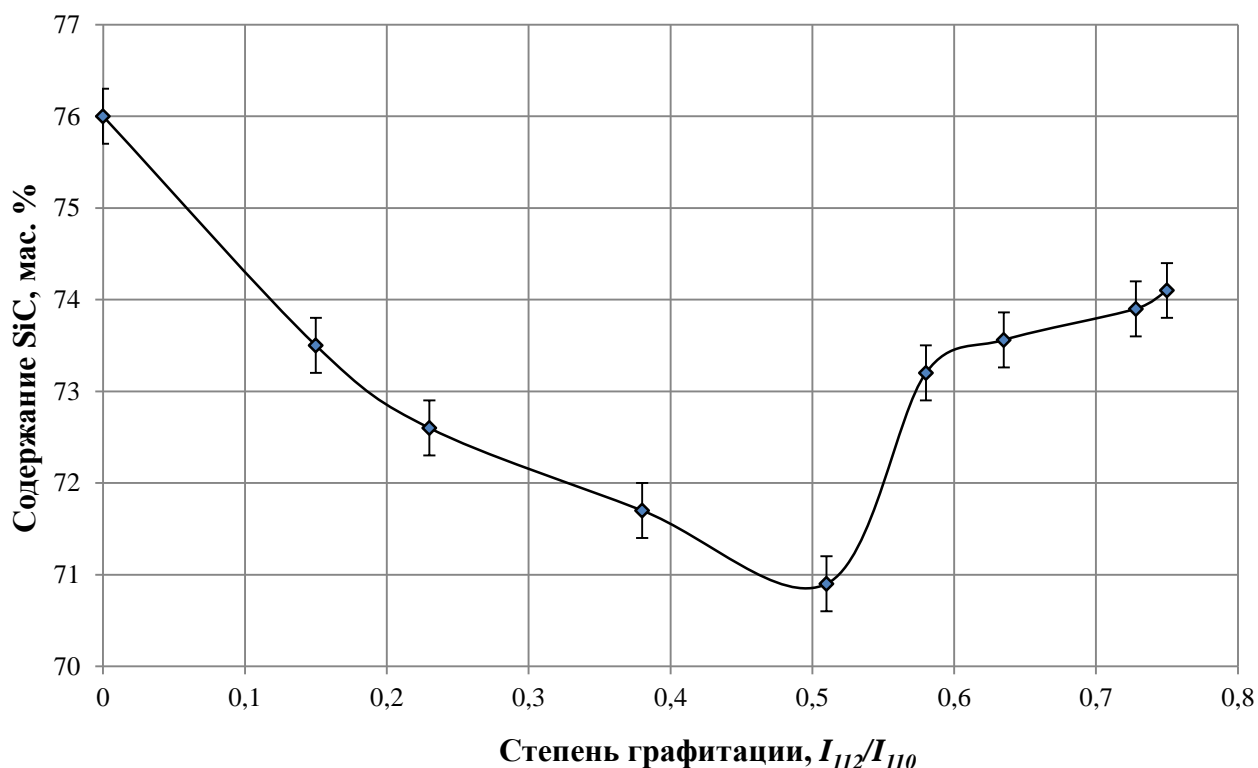


Рис. 1.13. Влияние степени графитации на силицируемость углеродных материалов на основе кокса КНПС

Максимальной реакционной способностью обладает кокс КНПС. При увеличении степени графитации содержание SiC имеет минимальное значение, затем наблюдается его рост.

Необходимо отметить, что проведенный анализ экспериментальных результатов указывает на сложный характер зависимости реакционной

способности углерода по отношению к кремнию от степени совершенства кристаллической структуры. Наблюдаемые зависимости имеют как сходные тенденции, так и существенные отличия. Это обусловлено тем, что авторы применяли углеродные основы, полученные разными методами с использованием коксов с различной надкристаллитной структурой и степенью совершенства кристаллической структуры, а также методы силицирования.

1.6.5. Влияние пористости, гранулометрического состава и плотности углеродной основы на характеристики силицированного графита

Эффективность процесса получения силицированного графита в значительной степени зависит от характера пористой структуры материала: от величины общего объема пор, их размеров и конфигурации, равномерности распределения пор по объему. По литературным данным [99], весь спектр пор в углеграфитовых материалах подразделяют на следующие группы: фольмеровские поры $(25 \div 35) \cdot 10^{-4}$ мкм, кнудсеновские поры $(30 \div 50) \cdot 10^{-3}$ мкм, переходные поры $(50 \cdot 10^{-3} \div 3$ мкм), пуазейловские поры $(3 \div 3,5$ мкм), макропоры $(> 3,5$ мкм). Переходные, пуазейлевские и макропоры играют существенную роль в проницаемости углеграфитовых материалов и определяют их эксплуатационные свойства.

Образование пор в углеграфитовых материалах обусловлено многими причинами, важнейшими из которых являются [24, 100]:

- свойства сырья, наличие пор в частицах наполнителя;
- гранулометрический состав наполнителя;
- соотношение наполнителя и связующего в массе;

- распределение связующего между частицами при смешивании и прессовании;
- вид и количество порообразующих добавок;
- появление канальных пор в коксе связующего при удалении из него летучих веществ при низкотемпературной термообработке – обжиге;
- наличие дополнительной пропитки с последующим обжигом;
- структурные изменения компонентов при высокотемпературной термообработке – графитации;
- появление дополнительной пористости в процессе графитации при удалении зольных примесей.

Пористая структура углеграфитовых материалов, полученных методом прессования дисперсных композиций со связующим и последующей термообработки, состоит из пор:

- внутричастичных, находящихся внутри частиц наполнителя. Их количество, размеры и конфигурация определяется в основном природой исходного сырьевого материала и способами его термообработки [101];
- внутри связующего. Характер данной пористости зависит от типа связующего материала (графитирующегося, неграфитирующегося) [24];
- межчастичных, находящихся между частицами отдельных компонентов исходной композиции и образующихся в результате термической обработки связующего вещества в процессе обжига и графитации.

Использование метода ртутной порометрии и определение удельной поверхности пор по изотерме БЭТ для исследования углеграфитовых материалов, позволяет прогнозировать создание

материалов с заданными физико-механическими свойствами, а также проводить пооперационный контроль на основных переделах их получения.

В работе [24] теоретически установлено, что для полного перехода углерода в карбид кремния суммарная пористость углеродной основы должна составлять 57,8 %. Анализ данных по распределению эффективного диаметра пор для графитов с примерно одинаковой пористостью показал, что с уменьшением эффективного диаметра пор (увеличением удельной поверхности углеродного материала, т.е. с увеличением площади контакта кремния с углеродом) происходит увеличение содержания карбида кремния в силицированном графите до определенного оптимального его значения [24], при котором происходит либо закрытие пор образовавшимся на их стенках карбидом кремния, либо недостаточная пропитка кремнием углеродной основы.

Авторы [33] теоретически показали на модели углерод-углеродного образца, что существует определенный диапазон эффективного диаметра пор, при котором может быть достигнута наибольшая глубина пропитки, и величина которого составляет ~ 20 мкм.

В работе [102] исследовали влияние эффективного диаметра пор на полноту пропитки углеродной основы жидким кремнием. Установлено, что оптимальный диаметр пор, при котором содержание свободного кремния составило 8 мас. %, равен $2 \div 2,5$ мкм при плотности углеродной основы 920 кг/м^3 . Однако, авторы не приводят данных по виду используемого ими сырья и типу получаемого силицированного графита.

Исследование пористой структуры углеродной основы для силицирования на Челябинском электродном заводе позволило установить [101], что для эффективной пропитки кремнием и повышения выхода

годных заготовок силицированных графитов марок СГМ и ГАКК-55/40 технологические параметры их производства должны обеспечивать оптимальную пористую структуру со средним размером пор $40 \div 50$ мкм для графитов на основе ПРОГ-2400 и $1 \div 10$ мкм для мелкозернистых графитов АРВ, при этом отмечается необходимость снижения количества пор диаметром менее 1 мкм для обоих типов материала.

Таким образом, при разработке технологии получения силицированного графита с заданными характеристиками, необходимо определить оптимальное значение эффективного диаметра пор углеродной основы, полученной на основе определенного вида углеродного сырья, которое обеспечивает получение материала однородной структуры с высоким содержанием карбида кремния.

Определяющую роль при формировании пористой структуры углеродной основы играет вид используемых сырьевых материалов и гранулометрический состав углеродного наполнителя. Так как в настоящее время выбор сырьевых материалов ограничен и определяется, в первую очередь, их структурными особенностями, то с технологической точки зрения требуется подобрать оптимальный гранулометрический состав для получения углеродной основы, который обеспечивал бы необходимую пористую структуру.

Опубликованные литературные данные по этому вопросу крайне ограничены, так как касаются непосредственно технологии получения силицированного графита. Исследования, проведенные в работе [24], показали, что прослеживается тенденция влияния фракционного состава углеродного наполнителя на содержание карбида кремния в силицированном графите. Так при использовании фракции $<1,0$ мм содержание карбидной фазы составило

57,4 мас. %, в то время как при использовании более мелкой фракции – <0,1 мм содержание той же карбидной фазы увеличилось до 74,3 мас. %. Авторами сделан вывод, что с уменьшением размера зерна углеродного наполнителя уменьшается размер пор, что приводит к увеличению действия капиллярных сил, под действием которых расплав жидкого кремния проникает вглубь заготовки. Однако, данные более детальных исследований по влиянию размера зерна углеродного наполнителя на характеристики и технологические особенности получения силицированного графита не приведены.

В работе [23] отмечается, что оптимальный размер частиц углеродного наполнителя должен составлять не менее 50 мкм, что связано с технологическими трудностями в процессе смешивания шихты со связующим из-за агрегации частиц.

Некоторые теоретические рекомендации по поводу выбора преобладающего размера зерна приводятся в работе [103], где проведено сравнение результатов силицирования двух углеродных основ с плотностями 1200 и 1300 кг/м³. Показано, что с уменьшением плотности углеродной основы содержание в силицированном графите карбида кремния меньше зависит от преобладающего размера зерна углеродного наполнителя. Это дает возможность использовать углеродный наполнитель с размерами частиц в более широких пределах. Следует отметить, что все эмпирические кривые зависимости содержания карбида кремния в материале от среднего диаметра зерна наполнителя начинаются с размера зерна 50 мкм, то есть область более тонкого гранулометрического состава углеродного наполнителя авторами не была изучена. Вычисления [103] показывают, что весь углерод перейдет в карбид кремния при среднем диаметре частиц, равном 15 мкм, и эффективном диаметре пор, равном 0,5 мкм, для образцов с

плотностью 1300 кг/м^3 , а для образцов с плотностью 1200 кг/м^3 эти значения соответственно составляют 20 мкм и $2,7 \text{ мкм}$. Так как невозможно практически добиться равномерной пропитки кремнием материала, имеющего преобладающие поры с радиусом менее 1 мкм вследствие закупорки их карбидом кремния, то для увеличения количества реагирующего с кремнием углерода целесообразно использовать углеродный порошок с плотностью менее 1200 кг/м^3 и наименьшим гранулометрическим составом. В [103] также приведены результаты исследования влияния удельной поверхности материала на реакционную способность углеродной основы к карбидообразованию и фазовый состав силицированного графита. Максимальное содержание SiC , которое достигнуто при удельной поверхности материала $1,8 \text{ м}^2/\text{г}$, составило 70 мас. \% . Полученные зависимости содержания карбида кремния от удельной поверхности образцов справедливы для $S_{\text{уд.}} (\leq 5 \text{ м}^2/\text{г})$. Авторы утверждают, что материалы углеродной основы с более высокими значениями $S_{\text{уд.}} (> 10 \text{ м}^2/\text{г})$ не позволяют получать полностью пропитанные заготовки. После пропитки кремнием они имеют в своем составе около 20 мас. \% непрореагировавшего углерода. Кроме того, [103] сделан вывод о том, что коэффициенты и показатели степеней эмпирических уравнений могут отличаться для различных видов углеродных материалов и режимов пропитки кремнием, а вид функций остается аналогичным приведенным. Авторы делают вывод о том, что изменение свойств исходного углеродсодержащего сырья не приведет к существенному изменению числовых показателей.

Так же экспериментально установлено, что существует экстремальная зависимость содержания карбида кремния в силицированном графите от преобладающего размера частиц углеродного

наполнителя. При преобладающем размере частиц, равном $18 \div 20$ мкм, наблюдается максимальная концентрация карбида кремния в силицированном графите, равная 85 мас. %.

Выводы многих исследователей даже по вопросу выбора оптимальной плотности углеродной основы для силицирования весьма противоречивы. В [1] выведено уравнение, позволяющее определить наиболее подходящую плотность исходной углеродной основы для разных составов шихты. Так, при пропитке заготовки плотностью 960 кг/м^3 и пористостью 57,5 % жидким кремнием происходит полное преобразование углерода во вторичный карбид кремния. Однако на практике силицированный графит содержит некоторое количество непрореагировавшего углерода.

В [102] наилучшие результаты (минимальное содержание кремния при диаметре пор $2 \div 2,5$ мкм) выявлены при плотности углеродной основы 920 кг/м^3 . Полученная экспериментальным путем плотность ниже расчетной, по всей видимости, из-за того, практически невозможно перевести весь углерод в карбид даже при очень длительной выдержке (более 50 ч.) и высоких температурах (выше $2100 \text{ }^\circ\text{C}$) [24]. Авторы [103] рекомендуют считать верхним пределом плотности углеродной основы значение 1200 кг/м^3 . В [105] отмечается, что при плотности 1870 кг/м^3 заготовка на основе нефтяного кокса и каменноугольного пека размером $(30 \times 30 \times 10)$ мм может быть пропитана полностью, однако не приводятся данные по химическому составу полученного композита, а на микрофотографиях видны участки не вступившего в реакцию карбидообразования кремния.

В [104] исследовано влияние средней плотности углеродной основы в интервале от 800 до 1300 кг/м^3 на фазовый состав

силицированного графита СГП. Для экспериментов применяли наполнители с преобладающим диаметром частиц $30 \div 40$ мкм, которые затем подвергали силицированию. При использовании углеродной основы с преобладающим размером зерна 37 мкм зависимость химического состава силицированного графита от средней плотности углеродной основы носит экстремальный характер, поскольку увеличение средней плотности приводит к увеличению доли мелких пор. При плотности $> 1050 \text{ кг/м}^3$ происходит закупоривание таких пор образовавшимся при пропитке карбидом кремния. При использовании углеродной основы с преобладающим размером зерна 30 мкм и 37 мкм характер зависимости содержания карбида кремния от плотности заготовки для силицирования различен. В диапазоне значений плотности от 850 до 1140 кг/м^3 содержание карбида кремния практически не изменяется, в то же время, начиная со значения 1140 кг/м^3 , происходит наиболее резкое уменьшение содержания карбидной фазы.

Большой интерес представляют результаты исследования, представленные в работе [106]. При условии, что углерод не имеет пористости, то есть имеет плотность, близкую к теоретической, то образование карбида кремния с участием углерода, содержащегося в материале, приводит к увеличению объема образца в 2,29 раза. Исходя из этого, рассчитана плотность и состав силицированного графита в зависимости от пористости углеродной основы.

Полученные зависимости носят ярко выраженный экстремальный характер и полностью согласуются с данными, представленными в работе [1]. При пористости углеродной основы $57 \div 58$ % наблюдается 100 % содержание карбида кремния в силицированном графите, имеющем теоретическую плотность 3200 кг/м^3 . Экспериментальные данные, характеризующие состав силицированных материалов, полученных на

основе графитов разной пористости, отличаются от расчетных, так как в реальных условиях реакция протекает не до конца и часть углерода остается непрореагировавшим. Причина этого, по мнению авторов, заключается в неравномерной пористости и неодинаковом распределении пор по размерам вследствие наличия в одном объеме материала углерода, образованного из кокса, пека, а также фенольного связующего. Причем технология углеродных материалов не обеспечивает получение равномерного распределения различного по природе углерода по объему материала. Силицирование такого материала приводит к образованию силицированного графита с нерегулярной структурой и с неодинаковым распределением плотности по его объему. Вероятно, это может быть одной из причин образования микротрещин при силицировании углеродной основы вследствие разности термических коэффициентов линейного расширения в микрообъемах материала. Таким образом, авторы на основе как теоретических, так и экспериментальных исследований доказывают взаимозависимость пористой структуры, плотности углеродной основы и характеристик, использованных для ее приготовления углеродсодержащих материалов, а также химического состава, получаемого силицированного графита, что не согласуется с другими данными [103].

Кроме того, авторы [106] приводят в своей работе не только расчетные значения увеличения объема материала в процессе силицирования, но и экспериментальные результаты по формоизменению графитовых колец после силицирования в зависимости от их внешнего и внутреннего диаметра, а также высоты при фиксированной ширине. Все размеры деталей после силицирования увеличиваются на величины от 0,2 ÷ 1,5 %. Такое увеличение объема также зависит от применяемых для изготовления углеродной основы сырьевых материалов и пористой

структуры графита. Все эти данные требуют тщательных дополнительных исследований для каждого конкретного вида и типоразмера деталей из силицированного графита, так как увеличение объема изделий после силицирования может привести к образованию трещин, а формоизменение изделий резко увеличивается с ростом габаритов деталей, как показано в работе [106].

Таким образом, приведенные выше данные многих исследований еще раз доказывают необходимость проведения тщательных исследований пористой структуры углеродной основы, удельной поверхности материала и его плотности. Пористость углеродного материала до силицирования влияет не только на среднюю плотность и химический состав силицированного графита, но и на распределение плотности и состава в микрообъемах силицированного графита. Увеличение размеров деталей после силицирования требует тщательных исследований в этом направлении для каждого отдельного габарита изделий. Получение среднезернистого силицированного графита с содержанием карбида кремния более 60 мас. % представляет весьма сложную задачу.

1.7. Выводы

1. Проблему создания углерод-карбидокремниевых материалов, содержащих 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 СП, которая позволяет в широких пределах варьировать свойства материала.

2. Параметры, характеризующие растекание жидкого кремния по углеродным материалам, сложным образом зависят от степени совершенства кристаллической структуры материала и его надкристаллитной структуры. Перенос кремния в капилляре по поровой структуре может осуществляться сплошным массопереносом (при полном заполнении капилляра), растеканием по стенке, поверхностной диффузией атомов кремния по стенке.

3. Выявлено, что механизм карбидообразования в процессе силицирования изучен недостаточно. По мнению одних исследователей, лимитирующим фактором процесса образования SiC является диффузия реагентов через SiC, других – механизм растворения-осаждения, а также требуется уточнение момента образования зародышей карбида кремния в твёрдой фазе.

4. 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. При разработке технологии получения среднезернистых силицированных графитов необходимо учитывать иные факторы, которые могут приводить к непредвиденным результатам.

5. Проведенный анализ экспериментальных результатов различных авторов зависимости реакционной способности углерода по отношению к кремнию от степени совершенства кристаллической структуры углеродного наполнителя указывает на ее сложный характер. Необходимо отметить, что степень совершенства кристаллической структуры углеродного материала оказывает преобладающее влияние на процесс силицирования, а также на свойства получаемого силицированного графита, поэтому необходимо тщательное изучение ее характеристик.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker. По методике, разработанной в ОАО «НИИГрафит» 29.11.2011г., МИ 00200851-343-2011 «Методика определения рентгеноструктурных (рентгенофазовых) характеристик углеродных материалов: межплоскостного расстояния d_{002} , степени графитации γ , размеров кристаллитов L_a и L_c » [107].

В качестве образцов углеродной основы и силицированного УУКМ брали порошки с размерами частиц менее 50 мкм. Порошок образца смешивали со слабопоглощающей и слаборассеивающей связкой; эту смесь помещали в стандартные кварцевые кюветы. Поверхность образца выравнивали на плоском стекле, на которое был нанесен слой сухого исследуемого порошка.

Дифрактограммы регистрировались в дискретном режиме с отметкой углового интервала через $0,02^\circ$. Точность отсчета углов по шкале универсального рентгеновского гониометра $\pm 0,005^\circ$.

Данный метод основан на явлении дифракции рентгеновских лучей при их взаимодействии с кристаллами. Пики (рефлексы) на дифрактограмме соответствуют максимуму интерференции лучей, отраженных от системы плоскостей (рис.2.1).

Положение рефлексов на шкале 2θ связано с межплоскостным расстоянием уравнением Вульфа-Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние,

θ – угол падения луча,

n – порядок дифракционного максимума,

λ – длина волны.

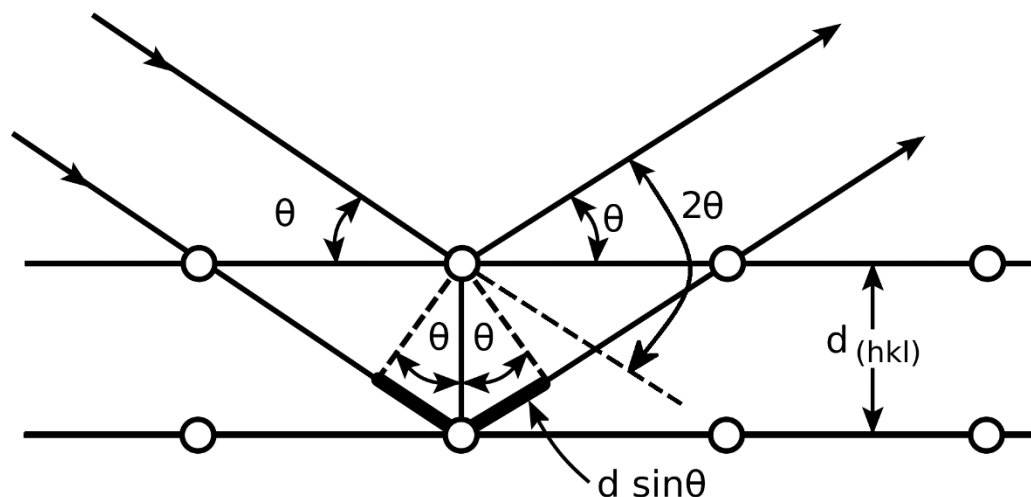


Рис. 2.1. Дифракция в кристалле

Лучи от рентгеновской трубки отражаются от образца и попадают в детектор, регистрирующий зависимость интенсивности сигнала от угла падения. По угловому положению 2θ определяют межплоскостное расстояние d_{002} и степень графитации γ . Размер о.к.р. находят по уширению рефлексов (002) и (110), связанного с материалом образца.

Анализ дифрактограммы производится автоматически в специальной программе полного профильного анализа. Для вычитания приборного вклада в уширение пика используется метод фундаментальных параметров. Инструментальная функция рассчитывается исходя из значений параметров, выбранных для компонентов прибора. Размеры о.к.р. рассчитываются по формуле Селякова-Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.2)$$

где L – размер о.к.р.,

k – коэффициент, равный 0,89 для L_c и 1,84 для L_a ,

β – полуширина рефлекса.

По рефлексу 002 оценивается размер о.к.р. вдоль оси с (L_c), по рефлексу 110 – о.к.р. вдоль оси а (L_a).

Инструментальная погрешность методики не превышает 0,001%. Погрешность методики в условиях повторяемости на образце ПРОГ-2400 не превышает:

- для межплоскостного расстояния (d_{002}) – 0,05 %;
- для степени графитации (γ) и размеров о.к.р. – 3,8 %;
- для L_a и L_c – 5,2 %.

2.2. Металлографический анализ

Для получения образцов и последующего анализа микроструктуры изделий из силицированного графита проводили разрезку на автоматических отрезных станках Discotom – 65, Accutom – 100, Secotom – 50 Struers. Поскольку силицированный графит является высокопрочным материалом, то для его разрезания на части применяли алмазные диски различной толщины и диаметра со скоростями вращения от 3000 до 5000 об/мин. Получение образцов проводили с постоянной подачей воды, с растворённым в ней ПАВом на алмазный отрезной диск и образцы для их охлаждения.

Далее образцы силицированных материалов помещали в пресс CitoPress – 10 Struers, для горячей запрессовки, в данном случае использовали порошкообразную смолу горячего отверждения марки DuroFast/ClaroFast. При изготовлении шлифов пористой углеродной основы использовали импрегнатор SitoVac Struers и эпоксидную смолу EpoFix Resin, которая хорошо проникает в мелкие поры углеродного материала и способна давать хороший контраст после затвердевания. Отверждение основы происходит при комнатной температуре около 12 ч.

Затем последовательно проводили шлифование и полирование запрессованных образцов с помощью модульной шлифовально-полировальной системы TegraSystem Struers.

Для исследования микроструктуры силицированных материалов и углеродной основы использовали инвертированный металлографический микроскоп отражённого света Axio Observer A1M Carl Zeiss.

2.3. Метод рентгеновской дефектоскопии

Определение внутренних дефектов образцов из силицированного графита в настоящей работе проводили методом рентгеновской дефектоскопии, разработанной в ОАО «НИИГрафит», МИ 00200851-309-2012 (взамен МИ 00200851-309-2007) «Методика рентгенографического контроля деталей из углерод-карбидокремниевых материалов (УККМ) типа СГ-П, СГ-П0,5, СГ-П0,5П» от 28.11.2012 г. [108], позволяющей обнаружить различные отслоения, трещины и области неполной пропитки образцов, а так же, так называемых участков светлее основного фона (УСОФ).

Рентгеновская дефектоскопия основана на способности рентгеновского излучения проходить через толщу материала и поглощаться последним в различной степени в зависимости от его плотности. Излучение, источником которого является рентгеновская трубка, направляют через исследуемый образец на чувствительную фотопленку. Если в образце имеется дефектное место (например, трещина или область неполной пропитки), излучение, проходящее через него, поглощается слабее, а фотопленка засвечивается сильнее. Регулируя интенсивность рентгеновского излучения, получают изображение в виде ровного светлого фона в бездефектных местах образца и отличительного темного участка – в месте нахождения дефекта.

При рентгенографическом контроле деталей из углерод-карбидокремниевом материала при фокусном расстоянии ($1000 \text{ мм} < F < 1200 \text{ мм}$). В интервале $1,5 \text{ опт. ед.} < D < 2,0 \text{ опт. ед.}$ относительная погрешность различия дефекта размером не более 10 % толщины контролируемой детали составляет не более 7 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Схематическое изображение рентгеновского просвечивания объекта представлено на рис. 2.2.

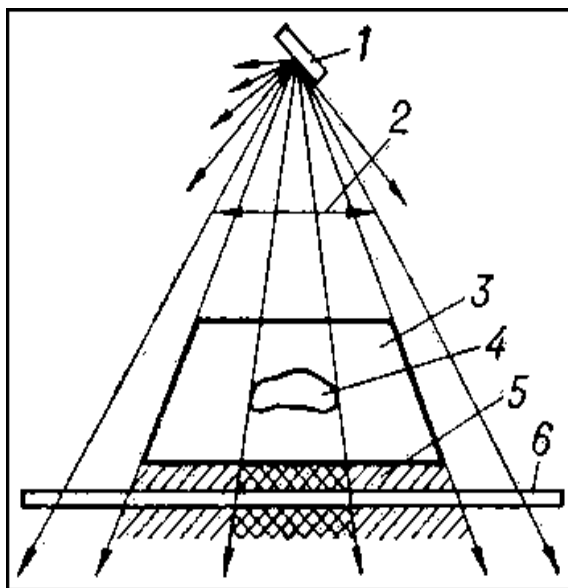


Рис. 2.2. Схема рентгеновского просвечивания объекта

1 – источник рентгеновского излучения; 2 – пучок рентгеновских лучей; 3 – исследуемый объект; 4 – внутренний дефект исследуемого объекта; 5 – невидимое глазом рентгеновское изображение за объектом; 6 – регистратор рентгеновского изображения

2.4. Метод определения средней плотности

Измерение значений средней плотности производили методом гидростатического взвешивания, разработанной в ФГУП «НИИГрафит», МИ 4807-162-86 «Определение кажущейся плотности» [109].

На рис. 2.3 представлено приспособление для гидростатического взвешивания.

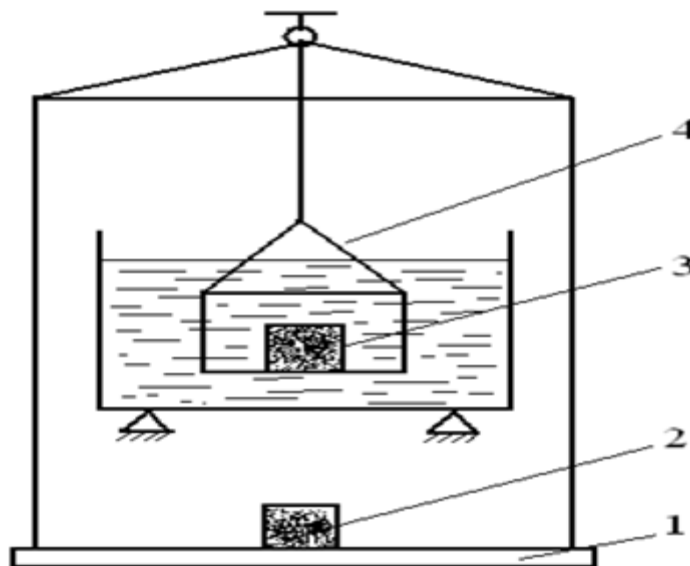


Рис. 2.3. Схема приспособления для гидростатического взвешивания

1 – чашка весов; 2 – образец, взвешиваемый на воздухе; 3 – образец, взвешиваемый в жидкости; 4 – корзинка

Расчёт средней плотности производили по формуле:

$$d_{cp.} = \frac{m_{возд.}}{m_{возд.} - m_{вода}} d_{вода}, \quad (2.3)$$

где $d_{cp.}$ – средняя плотность образца; $m_{возд.}$ – масса образца на воздухе;

$m_{вода}$ – масса образца в воде; $d_{вода}$ – плотность воды.

Средняя плотность – это масса единицы объема материала, включая и объем закрытых пор, которая является важной характеристикой

материала и определяет открытую пористость, а также эффективный диаметр пор.

По результатам гидростатического взвешивания можно понять, при какой плотности образцы углеродных материалов пропитались полностью расплавленным кремнием.

2.5. Методика определения содержания примесей

Определение содержания примесей в материале матрицы углерод-углеродного композита проводили по методике МИ 00200851-236-2007, разработанной в АО «НИИГрафит».

Данная методика устанавливает атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением спектральный метод определения содержания примесей в углеродном материале и предназначена для использования при проведении исследований и контроля качества материала.

Метод основан на испарении и возбуждении атомов пробы в дуговом разряде, фотографической регистрации спектра, измерении плотности почернений аналитических спектральных линий определяемых примесных элементов и последующем определении их содержания по градуировочным графикам.

Методика позволяет определять содержание примесей в диапазоне массовых долей от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ %.

В качестве основного оборудования при проведении данного анализа использовали:

– спектрограф типа ДФС-8 с дифракционной решеткой 600 штрихов / мм, работающей в первом порядке отражения с трехлинзовой системой освещения;

- микрофотометр, позволяющий измерять плотность почернения аналитических линий в спектрограммах от 0 до 250 отн. ед.;
- спектропроектор, позволяющий проводить расшифровку спектрограмм при масштабном изображении от 19,5 : 1 до 20,5 : 1.
- аналитические весы с пределом допускаемой абсолютной погрешности однократного взвешивания не более $\pm 0,0002$ г и пределом взвешивания не менее 200 г.

Образцы, поступающие на анализ, были измельчены и просеяны до фракции с размерами частиц менее 74 мкм.

Образцы сравнения готовили смешиванием оксидов определяемых элементов с порошком графита ОСЧ. Для этого навески массой 0,0945 г безводного оксида алюминия, 0,0639 г карбида бора, 0,0715 г оксида железа, 0,1070 г диоксида кремния, 0,0829 г оксида магния, 0,0718 г оксида марганца и 0,0626 г оксида меди помещали в агатовую ступку и добавляли порционно 3,8058 г порошка графита. Смесь тщательно перетирали с этиловым спиртом из расчета твердого к жидкому по массе 1 : 2 в течение 2 ч и высушивали при комнатной температуре. Затем навески определенной массы порошкового графита и разбавляемого образца помещали в ступку из органического стекла и смешивали с этиловым спиртом, после чего их высушивали при комнатной температуре в течение двух часов.

При выполнении анализа проводили следующие операции:

- 1) Устанавливали ширину щели спектрографа 0,015 мм и промежуточную диафрагму 5 мм;
- 2) Помещали фотопластинку чувствительностью 8 – 10 ед. в кассету спектрографа и устанавливали кассету с фотопластинкой в спектрограф ДФС-8. Спектры фотографировали в области длин волн (240,0 – 340,0) нм;

3) Электроды укрепляли в держатели штатива. Электрод с исследуемой пробой или образцом сравнения служил анодом, а в качестве катода использовали графитовый электрод, заточенный на конус;

4) Включали последовательно тумблер «Включение», амперметр, вольтметр, тумблер напряжения на спектрографе, время экспозиции составляло 150 с.;

5) Спектр каждой пробы и образца сравнения регистрировали на фотопластинке по три раза;

6) Экспонированные пластинки проявляли, промывали водой, фиксировали, промывали в проточной воде и сушили;

7) На каждой спектрограмме фотометрировали почернение аналитических линий определяемого элемента $S_{д+ф}$ и близлежащего фона $S_{ф}$, после чего вычисляли их разность. По трем параллельным значениям, полученным по трем спектрограммам для каждого образца, находили среднее арифметическое $\Delta\bar{S}$;

8) Используя значения $\lg C$ и $\Delta\bar{S}$, полученные для образцов сравнения, строили градуировочный график в координатах $(\lg C, \Delta\bar{S})$, где C – массовая доля определяемого элемента, %;

9) По трем значениям $\Delta\bar{S}_1 - \Delta\bar{S}_3$, полученным по трем спектрограммам для каждого элемента, находили по графику значения массовых долей примесей.

За результат анализа принимали среднее арифметическое трех результатов параллельных определений.

2.6. Методика высокотемпературной обработки

Высокотемпературную обработку углеродных наполнителей в виде порошка фракции (< 50 мкм) в количестве $20 \div 25$ г проводили в трубчатой печи Таммана (рис. 2.4).

Термообработку проводили при температурах: 1200 – 2600 °С с шагом 200 °С. Нагревание осуществляли пропусканием электрического тока через графитовый нагреватель.

Температуру фиксировали оптическим пирометром «Кельвин» с точностью ± 10 °С. При достижении требуемой температуры проводили выдержку длительностью около 1 ч.

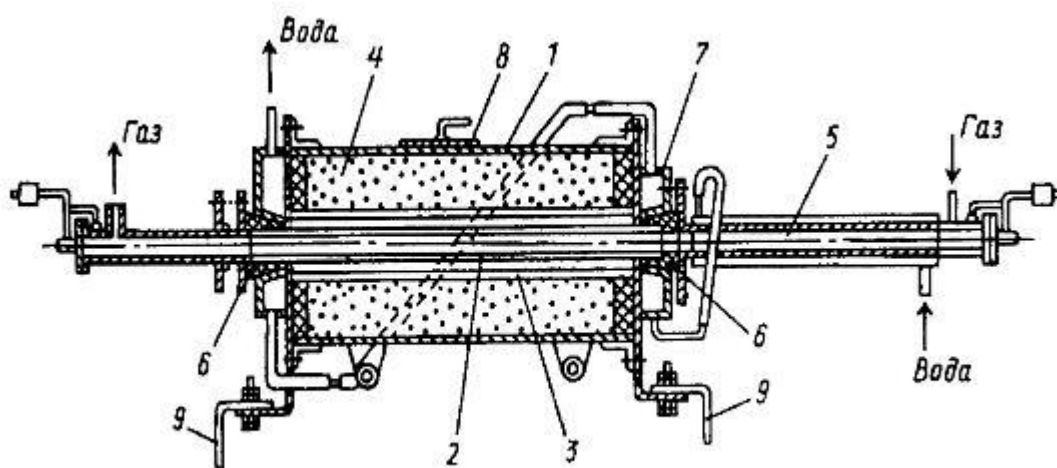


Рис. 2.4. Схема трубчатой электропечи Таммана

1 – кожух; 2 – графитовая труба накаливания; 3 – экранящая графитовая труба; 4 – сажевая теплоизолирующая засыпка; 5 – холодильник; 6 – контактные графитовые конусы; 7 – токоподводящие водоохлаждаемые головки; 8 – люк; 9 – токоподводящие шины

2.7. Методика изготовления лабораторных образцов

Шихта для углеродной основы состоит из графита и порошка фенольного связующего, взятых в отношении 85 : 15 по массе, соответственно.

Рассев порошков графита на необходимые фракции осуществляли на лабораторном вибрационном ситовом грохоте Analyzette 3 Fritsch.

С целью получения однородной шихты смешивание проводили на лабораторном Z – образном смесителе в течение не менее 1 ч.

Для достижения стабилизации плотности углеродной основы прессование проводили при фиксированных массе навески и объеме. Размеры образцов: диаметр – $(50 \pm 0,05)$ мм, высота – $(50 \pm 0,05)$ мм.

Прессование лабораторных образцов проводили на прессе ПСУ-10.

Нагревание матрицы с запрессованной углеродной шихтой и распределённой равномерно в ней смолой осуществляли печью электросопротивления типа СНОЛ до температуры полимеризации $170 - 180$ °С в течение 30 мин. Затем проводили 3,5 ч выдержку при этой температуре, после чего полимеризованную углеродную заготовку выпрессовывали.

Для проведения обжига использовали лабораторную муфельную печь типа СНОЛ.

Лабораторные образцы термообрабатывали в металлическом тигле с пересыпкой (коксовая мелочь) при температуре 900 °С. Скорость нагревания составляла около 100 °С / ч с выдержкой в течение 1 ч при температуре 400 °С.

Измерения температуры проводили с помощью термопары хромель-алюмель с точностью ± 5 °С.

Процесс силицирования проводили в вакуумной печи методом “дождевания” при температуре 1850 ± 100 °С. Температуру фиксировали с помощью оптического пирометра «Кельвин АРТО 3000 Т» с диапазоном измерения температуры: $+800...+3000$ °С. Погрешностью измерения: $1\% + 1$ °С, разрешением 1 °С, показателем визирования: $1 : 200$, диапазоном установки излучательной способности $0,01 - 1,00$ и спектральным диапазоном $1,0 - 1,6$ мкм.

2.8. Метод определения фазового состава силицированного графита

Фазовый состав силицированного графита определяли по методике «Определение содержания карбида кремния в силицированном графите гравиметрическим методом», разработанной во ФГУП «НИИграфит», № МИ 00200851 – 66 – 2007 [111], аттестованной в соответствии с ГОСТ Р 8.563 – 96 (издание 2002 г.).

Образец измельчали и просеивали через лабораторное сито, получая порошок с размером частиц менее 100 мкм. Затем готовили навеску около 1 г и помещали в платиновый тигель.

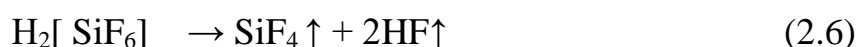
Тигель с навеской подвергали термообработке при 850 °С в течение

2,5 – 3 ч для превращения свободного углерода по реакции:

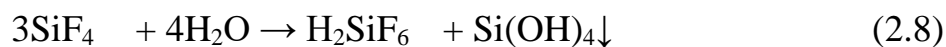


Количество углерода определяют по убыли массы.

Остаток в тигле подвергали одновременному действию концентрированных кислот HF, HNO₃, H₂SO₄. Тем самым удается определить количество Si и SiO₂ по реакциям:



Образующийся SiF₄ улетучивается. H₂SO₄ вводили с целью предупреждения гидролиза фтористого кремния и связывания выделяющейся при этой реакции воды, которая может разлагать фтористый кремний по реакции:



Остаток прокаливали в тигле и по убыли массы определили содержание SiO_2 и Si.

В остатке после реакций получается карбид кремния.

2.9. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Данный метод спектроскопии представляет собой аналитическое определение элементного состава твёрдого вещества, основывающийся на оценке энергии эмиссии её рентгеновского спектра. Метод является разновидностью рентгеноспектрального анализа.

Суть метода состоит в том, что с помощью пучка электронов в электронных микроскопах или рентгеновских лучей в рентгеновских флуоресцентных анализаторах атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение.

Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном составе образца.

В данной работе энергодисперсионный анализ проводили на электронном микроскопе Phenom ProX с ЭДС приставкой.

2.10. Метод определения удельного электросопротивления

Измерения удельного электросопротивления порошка углеродного материала после высокотемпературной обработки при разных температурах проводили на установке УЭСП-1, схема которой представлена на рис. 2.5. Данная установка состоит из рычажно-винтового прессы, обеспечивающего давление, и матрицы (рис. 2.6), в которую засыпали исследуемый порошок.

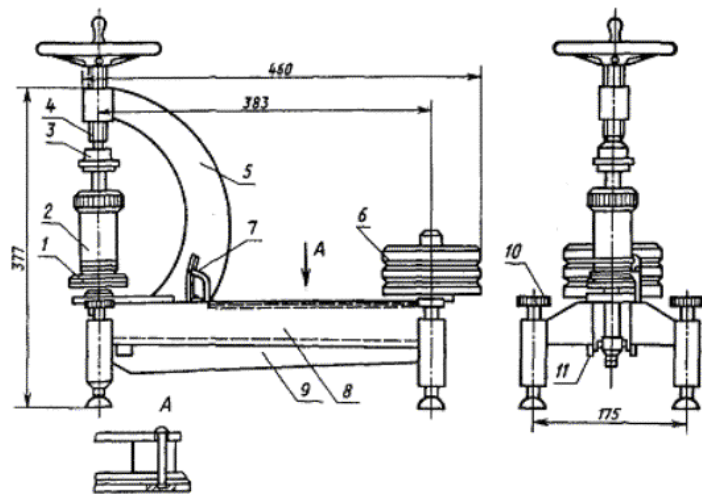


Рис. 2.5. Схема установки УЭСП-1

1 – шток; 2 – матрица; 3 – центрирующая чашка; 4 – силовой винт; 5 – дугообразный кронштейн; 6 – груз; 7 – индикатор; 8 – плита; 9 – двуплечий рычаг; 10 – регулировочные винты; 11 – призма

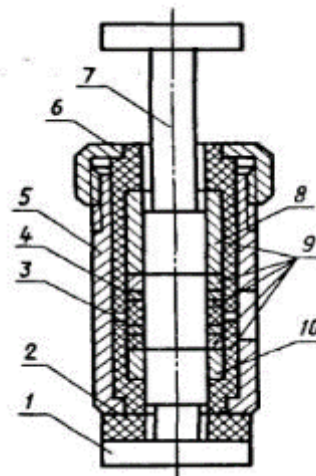


Рис. 2.6. Схема матрицы установки УЭСП-1

1 – нижний пуансон; 2 – изоляционная шайба; 3 – нижний потенциальный зонд; 4 – верхний потенциальный зонд; 5 – корпус; 6 – гайка; 7 – верхний пуансон; 8 – верхний токовый зонд; 9 – изоляционные втулки; 10 – нижний токовый зонд

После засыпки исследуемого порошка в матрицу через него пропускали ток не более 0,5 А, отсчитывали минуту и записывали значение, показанное на вольтметре. По имеющимся значениям силы тока и разности потенциалов определяли величину удельного электросопротивления.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трёх параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,1 %.

2.11 Методика определения зольности

В данной работе определение зольности порошка углеродной материала проводили по методике МИ 4807-221-84, разработанной в АО «НИИГрафит», сущность которой заключается в озолении навески испытуемого материала в муфельной печи и прокаливании зольного остатка до постоянной массы при температуре 850 (± 20) °С.

В качестве испытуемого образца использовали порошок (0,5–5 \pm 0,0002 г) с размерами частиц не более 250 мкм.

Испытание проводили в следующем порядке:

1) пробу перемешивали шпателем и с разной глубины из трех мест брали в предварительно прокаленный и взвешенный тигель навеску массой 1 г;

2) тигель помещали в муфельную печь и прокаливали с навеской при 850 ± 20 °С до полного озоления, но не менее 1,5 ч;

3) после извлечения из муфельной печи тигель с навеской сначала охлаждали на асбестовом листе на воздухе в течение 10 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали.

Зольность испытуемого образца вычисляли по формуле:

$$X = \frac{m \cdot 100}{m_1}, \quad (2.9)$$

где X – зольность, %,

m – масса зольного остатка, г,

m_1 – масса навески, г.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0,1 % [138].

2.12 Рентгенофлуоресцентный анализ

Определение содержания серы в пековом коксе матрицы углерод-углеродной основы осуществляли методом рентгеновской флуоресценции на волновом спектрометре S-8 «Tiger» (Bruker) (методика АО «НИИГрафит» МИ 00200851-359-2014).

В основе метода лежит рентгенофлуоресцентный спектральный анализ. Подготовленная проба облучается потоком рентгеновских лучей. Возбужденное при этом флуоресцентное излучение составляющих пробу элементов разлагается в спектр при помощи специальных кристалл-анализаторов. По положениям на спектре и интенсивностям аналитических линий производится соответственно качественный и количественный рентгенофлуоресцентный анализ пробы.

Программное обеспечение спектрометра S8 Tiger включает в себя качественный и количественный безэталонный и эталонный способы использования методов фундаментальных параметров.

Инструментальная погрешность метода не превышает 10^{-4} %. Погрешность методики в условиях повторяемости при $P=0,95$ составляет не более 1 %.

2.13 Метод определения открытой пористости

Определение открытой пористости исходной углеродного материала проводили по методике АО «НИИГрафит» МИ 00200851-313-2007, которая основана на определении количества изооктана, проникшего в поры предварительно вакуумированного образца.

В данной работе для определения открытой пористости использовали образцы кубической формы с близкими размерами. Основными требованиями, предъявляемыми к образцам, были отсутствие внешних дефектов в виде сколов, трещин, глубоких царапин, раковин и т.д.

Подготовку образцов осуществляли следующим образом:

- 1) Обрабатывали поверхность образцов ацетоном для обезжиривания и вскрытия механически закрытых пор;
- 2) Высушивали образцы в сушильном шкафу при температуре 100 °С до достижения постоянного веса;
- 3) Помещали образцы в бюксы с притертой пробкой (предварительно взвешенные) и взвешивали на аналитических весах;
- 4) Производили остывание образцов в бюксах с притертыми крышками в эксикаторе под регенерированным силикагелем.

Образцы считались подготовленными для измерений, если разность между двумя последовательными взвешиваниями не превышала 0,001 г.

Схема установки для определения открытой пористости представлена на рис. 2.7.

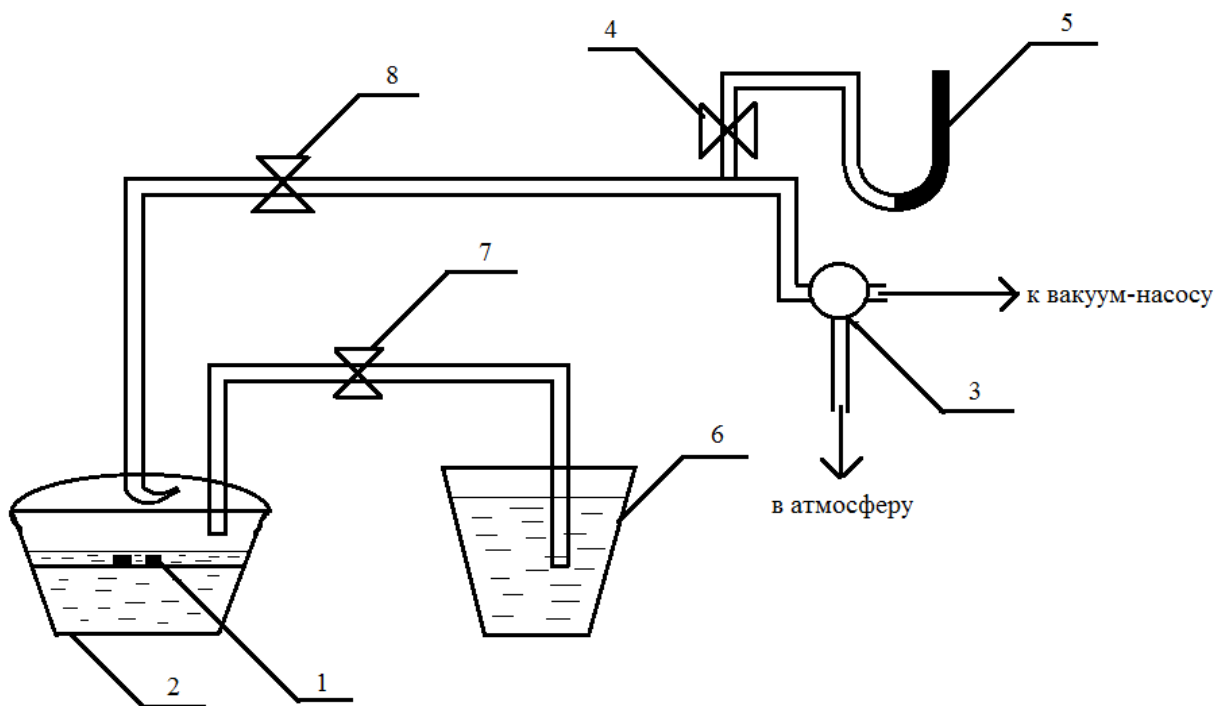


Рис. 2.7. Схема установки для определения открытой пористости методом влагопоглощения

1 – образец; 2 – эксикатор; 3 – трехходовой кран; 4 – кран вакуумметра; 5 – ртутный вакуумметр; 6 – сосуд с изооктаном; 7 – кран для подачи изооктана; 8 – кран эксикатора

Измерение открытой пористости образцов проводили в следующем порядке:

- 1) Доведенные до постоянного веса образцы (1) помещали в эксикатор (2);
- 2) С помощью кранов (3) и (4) подключали систему к вакуум-насосу и ртутному вакуумметру (5) соответственно;
- 3) Вакуум-насос отключали при достижении вакуума 1-2 мм рт. ст. (установка считалась герметичной, если увеличение давления в системе в течение 15 мин не превышало 1 мм рт. ст.);

4) При условии герметичности установки проводили вакуумирование образцов в течение 2 ч;

5) После отключения вакуум-насоса производили заполнение эксикатора с образцами изооктаном (6) с помощью крана (7);

6) После заполнения в эксикатор подавали воздух и выдерживали образцы в изооктане в течение 3 часов;

7) Образцы извлекали из эксикатора, протирали фильтровальной бумагой и помещали в бокс с притертой крышкой;

8) Производили взвешивание образцов в закрытых боксах на аналитических весах;

9) После определения массы образца с изооктаном рассчитывали объем открытой пористости по формуле:

$$П = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

где П – открытая пористость, %;

m_1 – исходная масса образца, г;

m_2 – масса образца с изооктаном, г.

2.14 Метод определения предела прочности при сжатии

Определение предела прочности при сжатии углерод-углеродного и силицированного композиционного материала проводили по методике МИ 00200851-142-2007, разработанной в АО «НИИГрафит». Сущность метода состоит в том, что к установленному на самоцентрирующуюся опору образцу прикладывают возрастающую сжимающую нагрузку при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до его разрушения с измерением величины разрушающей нагрузки. Для измерений применяется стандартная универсальная испытательная машина Zwick / Roell Z010, обеспечивающая измерение

нагрузки с погрешностью не более 1 % в диапазоне нагрузок от 0,5 до 100,0 кН, укомплектованная самоцентрирующимися опорами.

Образцы для испытаний должны соответствовать требованиям чертежа, приведенного на рис. 2.8.

Образцы, имеющие поверхностные дефекты в виде трещин, раковин, скопления пор, сколов, а также иные дефекты, оговоренные в нормативно-технической документации как недопустимые для данного материала, к испытаниям не допускаются.

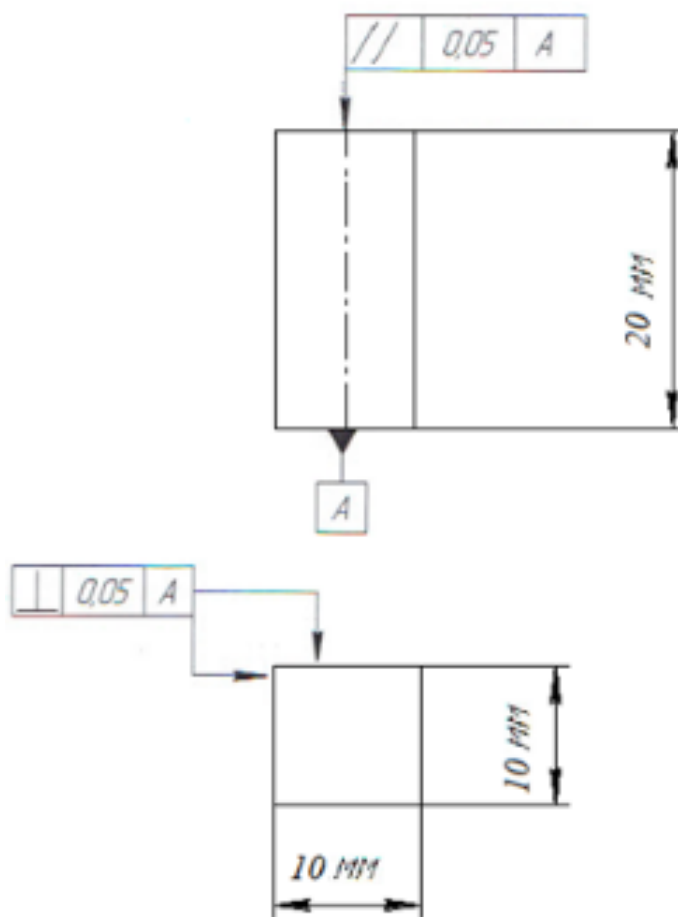


Рис.2.8. Образец для определения предела прочности при сжатии
Результаты измерений предела прочности при сжатии в зависимости от геометрии образцов производят по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{a \cdot b}, \quad (2.11)$$

где σ – предел прочности при сжатии, МПа;

P – максимальная разрушающая нагрузка, Н;

a – ширина образца, мм;

b – толщина образца, мм.

Границы допускаемой относительной погрешности измерения по данной методике с вероятностью $P = 0,95$ составляет $\pm 1,7 \%$.

2.15 Метод определения температурного коэффициента линейного расширения

Определение температурного коэффициента линейного расширения углерод-углеродного и силицированного коипозитов в интервале температур от 20 до 3000 °С проводили по методике МИ 00200851-163-2013, разработанной в АО «НИИГрафит». В качестве средства измерения использовали dilatометр, основным блоком которого является электрическая печь сопротивления с водяным охлаждением и графитовым нагревателем для нагрева образцов в потоке аргона.

Сущность метода заключается в одновременном измерении температуры и соответствующего ей удлинения образца при установившемся тепловом режиме в процессе его нагрева от комнатной до конечной температуры испытания через ряд промежуточных значений температур. По данным эксперимента строится график зависимости относительного удлинения образца от температуры, по которому проводится расчет среднего температурного коэффициента линейного расширения в заданных интервалах температур по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (2.12)$$

где α – температурный коэффициент линейного расширения, °С⁻¹,

L – длина образца, м,

ΔL – удлинение образца при изменении температуры ΔT , м,

ΔT – изменение температуры, заданное в процессе измерения, °C

Образцы для испытаний изготавливали в соответствии с чертежом и размерами, представленным на рис. 2.12. Образцы, имеющие трещины, сколы, раковины на ребрах, по которым производится измерение удлинения, не соответствующие требованиям чертежа, к испытаниям не допускают. На поверхности образцов не допускается наличие отслоений.

Границы допускаемой относительной погрешности измерения по данной методике с вероятностью $P = 0,95$ составляет не более $\pm 4 \%$.

2.16 Определение истинной плотности пикнометрическим методом

Проводили по методике, разработанной в АО «НИИГрафит», МИ 00200851-313-2007, которая устанавливает метод определения пикнометрической плотности углеродных материалов по гелию.

Метод основан на измерении пикнометрической плотности по гелию на автопикнометре Micromeritics 1320.

Метод позволяет определить плотность образцов УМ в диапазоне значений от 1,3 до 2,5 г/см³.

Истинная (пикнометрическая плотность) – это отношение массы образца к его объёму, исключая объём пор.

Метод заключается в определении пикнометрической плотности по гелию объёмным методом, основанным на измерении объёма гелия до и после контакта с образцом путем изотермического и адиабатического сжатия.

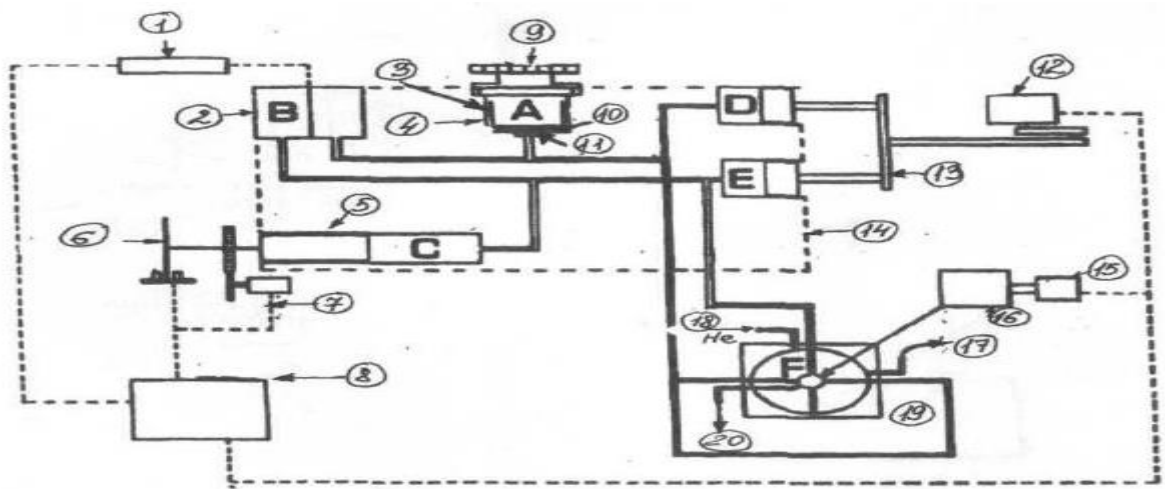


Рис. 2.9. Рабочая схема Автопикнометра Micromeritics 1320

1 – преобразователь РСВ; 2 – дифференциальный преобразователь давления; 3 – контейнер (бюкс для образца) ; 4 – камера для образца; 5 – калиброванный объём (измерительный поршень) ; 6 – дифференциальное кодирующее устройство; 7 – электродвигатель; 8 – микрокомпьютер; 9 – запорный колпак; 10 – фильтры; 11 – пористая металлокерамика; 12 – двигатель компрессора; 13 – поршень компрессора; 14 – основной блок; 15 – угловой датчик; 16 – двигатель клапана; 17 – на атмосферу (выпускное отверстие); 18 – гелий; 19 – клапан в сборке; 20 – к вакууму

Автопикнометр объединяет две камеры равной вместимости с двумя одинаковыми пространствами переменной вместимости, изменяемой с помощью поршней. Две камеры А и В (рис. 2.9), калиброванный измерительный объём (патрон) С и два одинаково изменяющихся объема Д и Е высверлены в одном алюминиевом блоке для обеспечения равенства температур. Камера А закрыта колпаком, в ней находится образец испытуемого материала. Камера В включает другую сторону преобразователя давления и связана с системой измерения объёма. Камеры Д и Е снабжены поршнями, которые соединены друг с другом и зафиксированы таким образом, что они всегда двигаются один за другим на равное расстояние. Движение одного поршня изменяет вместимость

объёма, связанного с камерой А, одной стороной дифференциального преобразователя давления и внутренними соединительными линиями. Аналогично движение другого поршня изменяет вместимость объёма, соединенного с другой стороной дифференциального преобразователя давления, калиброванным объёмом С и соответствующими соединительными трубками. Калиброванный объём С снабжен поршнем точных размеров, этот поршень начинает двигаться одновременно с поршнями камер Д и Е, а дифференциальный преобразователь давления показывает несбалансированное давление. Величину отрезка пути продвижения поршня для восстановления равенства давлений, фиксирует кодирующее устройство.

Вычисление значения пикнометрической плотности производится встроенной ЭВМ.

Для анализа используются образцы правильной формы с габаритным размером не более 30 мм, а также в виде порошков или крупки. Образцы или проба (в зависимости от характера исследуемого материала) не должны содержать влаги и других летучих веществ, поэтому тщательная сушка является необходимым условием.

Исследуемый материал взвешивают с точностью $\pm 0,001$ г и помещают в бюкс, который при необходимости закрывают крышкой. Измерения следует повторить не менее трех раз. Если два последовательно измеренных значения отличаются не более чем на $\pm 0,02$ г/см³, то вычисляют среднее.

Вычисление значения пикнометрической плотности – результата одного из параллельных определений производится встроенной в ЭВМ программой автоматически.

Результат анализа получают как среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

За окончательное значение принимают среднее из результатов двух последних измерений.

Гарантированная воспроизводимость составляет $\pm 0,01$ % от номинального предельного объёма при условии анализа чистых сухих образцов с установившейся температурой, с использованием гелия в температурном диапазоне 15 – 35 °С.

Погрешность измерений составляет 0,03 % от показаний + 0,03 % от объёма камеры анализа.

2.17 Исходные материалы

В ходе выполнения данной работы были использованы следующие исходные материалы:

Таблица 2.1

Исходные материалы для исследований

Наименование	Формула	Марка	ГОСТ или ТУ
Кокс пековый изотропный ООО «Мечел-Кокс» (МК)	C	–	ТУ 1107-076100- 00190437
Кокс пековый изотропный полученный в газостате	C	–	–
Квазиизотропный пековый кокс ОАО «Северсталь»	C	–	ТУ 0771-217- 00190437-2006

Кремний кристаллический	Si	Кр-00	ТУ 1711-012-5072130-2013
Связующее фенольное порошкообразное	Резольная ФФС + C ₆ H ₁₂ N ₄	СФП-012А2	ТУ 2257-074-05015227-2002
Стеклоуглерод	С	СУ 1300, СУ 2000	ТУ 1916-027-27208846-2001
Пирографит	С	УПВ	ТУ 1915-099-04806898-2003
Квазимонокристалл графита	С	УПВ-1Т	ГОСТ 18191-78

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Особенности процесса силицирования изотропных пековых коксов

При разработке силицированных графитов одним из важных критериев интенсивности взаимодействия кремния с углеродом является реакционная способность углерода по отношению к кремнию, которая зависит от 2-х групп характеристик: степени совершенства кристаллической структуры и пористой структуры. Скорость образования карбида кремния определяется скоростью изменения краевого угла смачивания углеродного материала кремнием, скоростью растекания кремния по углеродной подложке, показателем степенной функции изменения радиуса растекающейся капли от времени, скоростью взаимодействия кремния с углеродом, нуклеации и роста мелких кристаллов первого поликристаллического (нанокарбидного) слоя и второго слоя, состоящего из монокристаллов карбида кремния, а именно – скорости роста более крупных кристаллов. Пространственная ориентация областей когерентного рассеяния (о.к.р.), то есть надкристаллитная структура является, по-видимому, 3-ей основной характеристикой, которая будет оказывать влияние на реакционную способность углерода по отношению к кремнию.

О взаимной ориентации структурных элементов в материале можно судить по текстурированности микрочастиц или микротекстуре. Данный метод основан на измерении величины диамагнитной восприимчивости порошкообразных углеродных образцов с размером зерна менее 40 мкм, ориентированных в магнитном поле. Параметр $\langle \sin^2\theta \rangle$ является количественной характеристикой оценки текстурированности материала. Угол θ – угол между осью текстуры углеродного образца и нормалью к

базисной плоскости кристаллитов. Величина параметра $\langle \sin^2\theta \rangle$ равна 0 для частиц с идеальной плоскостной структурой и 0,67 при хаотической ориентации графеновых слоёв. Увеличение значения микротекстурного параметра указывает на возрастание количества призматических плоскостей кристаллитов, выходящих на поверхность взаимодействия с расплавом кремния. Это в полной мере относится и к углеродным материалам, которые состоят из анизотропных структурных элементов – областей когерентного рассеяния. В работе [1] количественная оценка микротекстуры основана на определении макротекстуры по анизотропии диамагнитной восприимчивости.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны: изотропный пековый кокс предприятия ООО «Мечел-Кокс» (МК) и изотропный пековый кокс, полученный в газостате (КГ) в качестве побочного продукта. Отличительной особенностью данных коксов являются достаточно высокие и отличающиеся значения микротекстурного параметра и различная способность к графитации. Это позволяет оценить влияние базисных и призматических плоскостей о.к.р. исходных материалов и других дополнительных факторов на процесс образования карбида кремния.

Термообработку изотропных пековых коксов проводили в печи Таммана в инертной среде (аргон) при температурах от 1200 до 2920 °С. Измерение удельного электросопротивления выполняли четырехзондовым методом с использованием фракции – 400 / + 315 мкм. Для получения углеродной основы использовали фракцию частиц кокса менее 100 мкм, затем прессовали образцы диаметром 30 мм с использованием фенольного связующего СФП – 012А2 в количестве 15 мас. %, которые полимеризовали при температуре 180°С в течение 20

минут, карбонизацию проводили при температуре 1000 °С с выдержкой при данной температуре в течение 1 часа.

Удельное электросопротивление является комплексной характеристикой, которая позволяет определить влияние температуры обработки на изменение структуры углерода.

На рис. 3.1 показано изменение удельного электросопротивления от температуры обработки для 2-х видов изотропных пековых коксов.

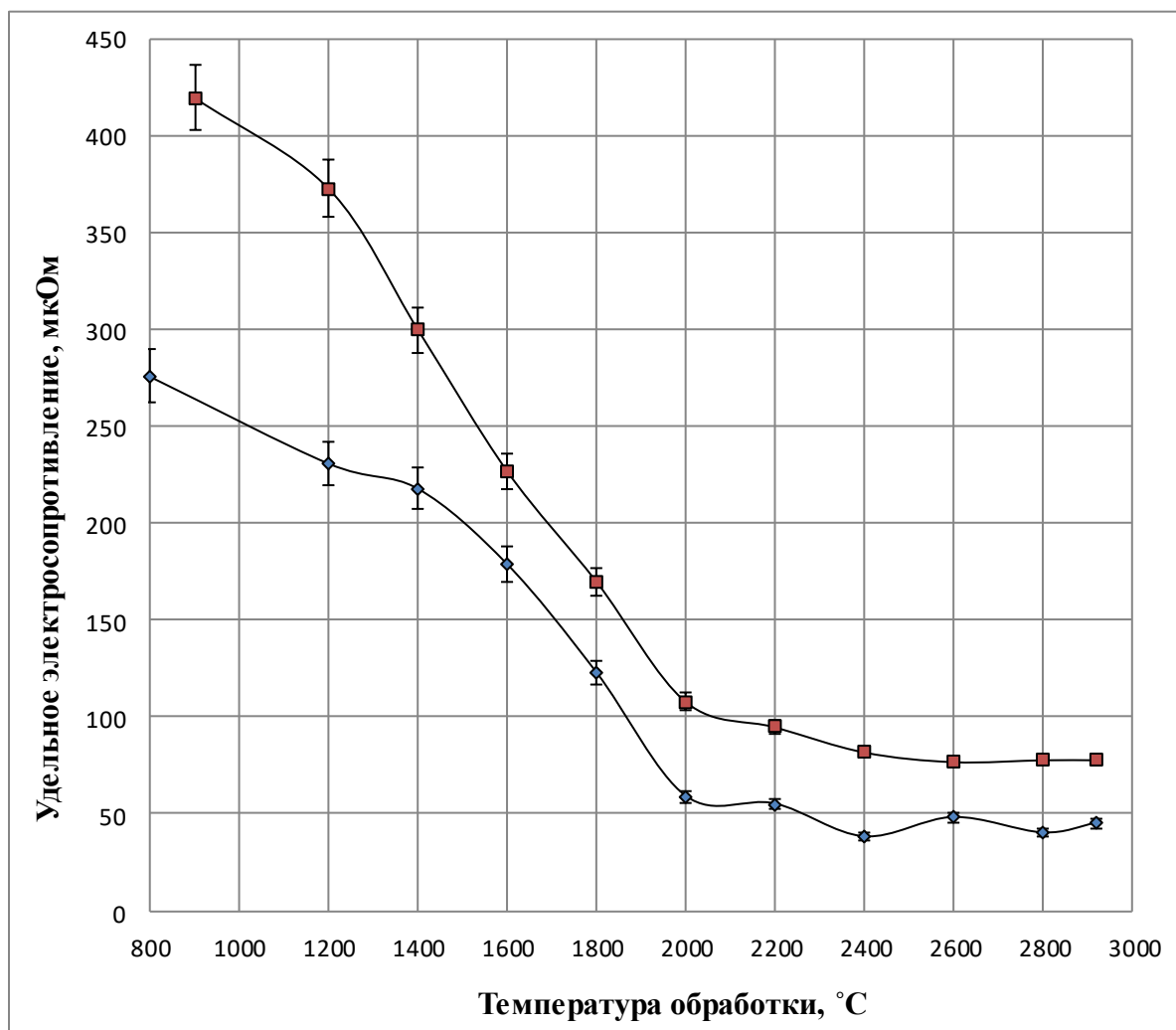


Рис. 3.1. Изменение удельного электросопротивления изотропных пековых коксов от температуры обработки

1- пековый кокс ООО «Мечел –Кокс»; 2 - пековый кокс КГ

Начиная с температуры обработки менее 1000 °С и до 2000 °С наблюдается достаточно резкое уменьшение удельного электросопротивления. В диапазоне температур 2000 – 2200 °С электросопротивление мало изменяется, что свидетельствует о значительной перестройке структуры в предкристаллизационном периоде графитации. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что изотропный пековый кокс, полученный в газостате, графитируется лучше, чем изотропный пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс». Поскольку удельное электросопротивление углеродных материалов также зависит от содержания газообразных и зольных примесей (пористость для всех образцов была одинаковой) отдельно было проведено определение газообразных и зольных примесей и серы от температуры обработки.

В табл. 3.1 показано изменение содержания водорода и азота в зависимости от температуры обработки; в табл. 3.2 – зольных примесей; в табл. 3.3 – отдельно алюминия, железа, кремния; в табл. 3.4 – серы.

Таблица 3.1

Содержание газообразных примесей в пековых коксах в зависимости от температуры обработки

Температура обработки, °С	Содержание газообразных примесей, мас. %			
	Пековый кокс КГ		Пековый кокс МК	
	Водород	Азот	Водород	Азот
1200	0,18	0,57	0,20	0,88
1400	0,17	0,25	0,19	0,52
1600	0,14	0,23	0,14	0,29
1800	0,20	0,18	0,14	0,16
2000	0,19	0,18	0,18	0,10
2200	0,14	0,05	0,17	0,06
2400	0,13	0,04	0,13	0,04
2600	0,12	0,04	0,12	0,04
2800	0,09	0,03	0,11	0,05
2920	0,08	0,03	0,10	0,05

Таблица 3.2

Содержание зольных примесей в пековых коксах в зависимости от температуры обработки

Температура обработки, °С	Содержание зольных примесей, мас. %	
	Пековый кокс, полученный в газостате	Пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс»
1200	0,19	0,64
1400	0,14	0,57
1600	0,05	0,24
1800	0,04	0,14
2000	0,03	0,13
2200	0,07	0,01
2400	0,04	0,01
2600	0,02	0,01
2800	0,01	0,01
2920	0,02	0,04

Таблица 3.3

Спектральный анализ пековых коксов

Температура обработки, °С	Содержание примесей, мас. %					
	Пековый кокс, полученный в газостате			Пековый кокс, полученный на предприятии «Мечел-Кокс»		
	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si
1200	0,005	0,011	0,011	0,026	0,160	0,160
1400	0,002	0,010	0,001	0,016	0,180	0,077
1600	<0,001	0,006	<0,001	0,008	0,049	0,019
1800	<0,001	0,003	<0,001	0,010	0,050	0,015
2000	<0,001	<0,001	<0,001	0,004	0,120	0,007
2200	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,067	0,004
2400	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,031	0,002
2600	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,009	0,003
2800	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,004	0,002
2920	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,002	0,002

Необходимо отметить, что несмотря на то, что пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс» практически в 3 раза больше содержит

зольных примесей при температуре обработки 1200°C, чем кокс КГ, основная масса зольных примесей для первого кокса удаляется при температуре 2000°C, второго кокса – при 1400°C. В то же время кокс предприятия «Мечел-Кокс» при температурах обработки 1200 и 1400°C содержит значительное количество железа.

Следует отметить, что резкий перегиб зависимости удельного электросопротивления от температуры обработки пековых коксов, наблюдающийся при температуре 2000°C, не связан с содержанием зольных примесей и отдельно с содержанием железа.

Таблица 3.4

Содержание серы от температуры обработки пековых коксов

Температура обработки, °С	Содержание S, мас. %	
	Пековый кокс предприятия «Мечел»	Пековый кокс, полученный в газостате
1200	0,280	0,182
1400	0,240	0,114
1600	0,235	0,037
1800	0,101	0,019
2000	0,005	0,011
2200	0,014	0,011
2400	0,020	0,010
2600	0,007	0,010
2800	0,005	0,009
2920	0,005	0,009

Установлено, что при температуре обработки 2000°C в обоих коксах происходит значительное уменьшение содержания серы, в то же время минимума выделения серы при данных температурах не наблюдается. Основная масса серы удаляется при 1600 – 1800°C, то есть до температуры 2000 °С

(табл. 3.4). Таким образом, перестройка структуры коксов при температурах обработки 2000 – 2200°С не связана с выделением серы из образцов. Содержание серы уменьшается непрерывно, достигая минимума только при температуре 2800 – 2920 °С.

Значительные различия в графитируемости коксов, предварительно установленные при помощи значений электросопротивления, также подтверждены рентгенгеноструктурным анализом и приведены на рис. 3.2.

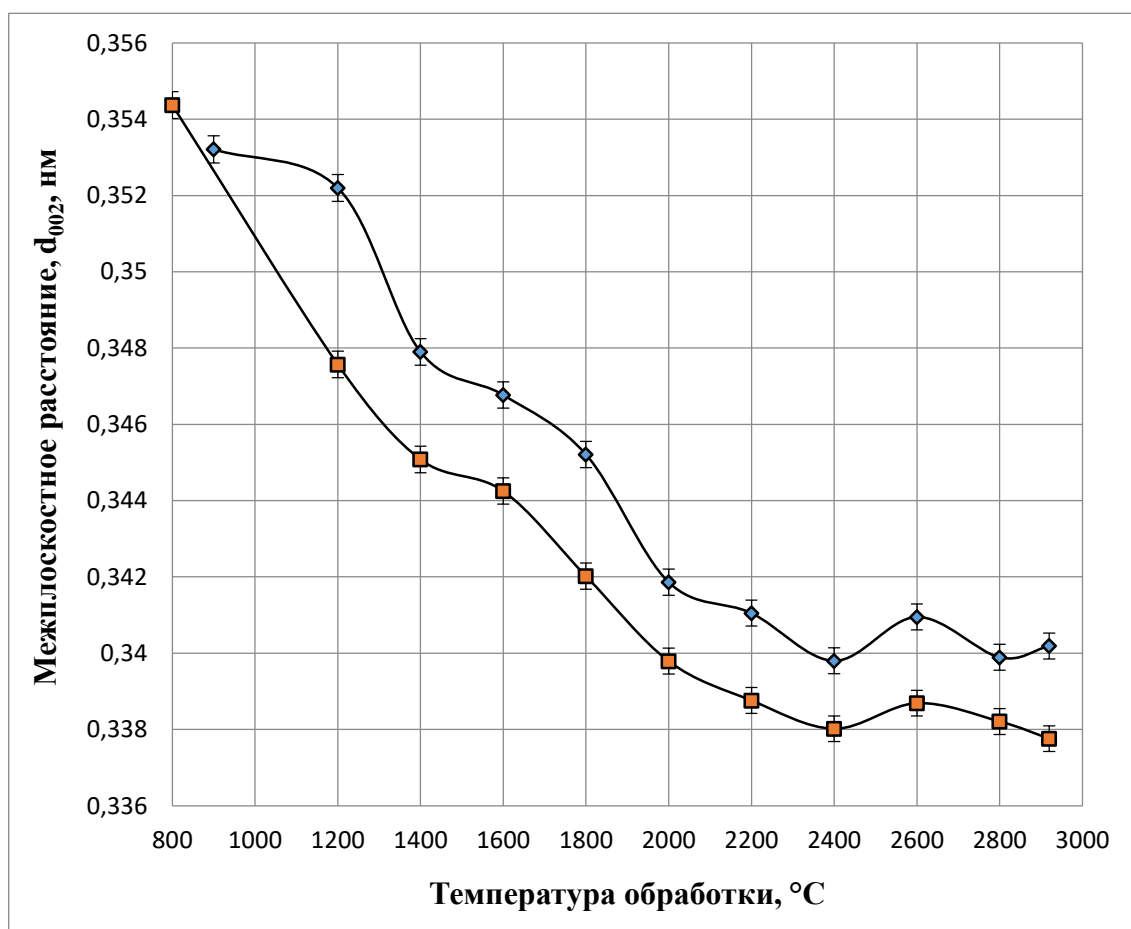


Рис. 3.2. Изменение межплоскостного расстояния от температуры обработки пекового кокса

1 – Пековый кокс предприятия «Мечел»; 2 – Пековый кокс, полученный в газостате

После температуры обработки 1200 °С зависимости межплоскостного расстояния для обоих коксов расположены практически эквидистантно.

Некоторое разупорядочение структуры для двух коксов наблюдается при температуре 2600 °С.

По значениям межслоевого расстояния, полученным в ходе рентгеноструктурного анализа, был проведен расчет степени графитации (γ) по формуле (1.18).

Значения структурных характеристик, представленные в табл. 3.5, свидетельствуют о том, что пековый кокс, полученный в газостате графитируется значительно лучше, чем пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс».

Таблица 3.5

Межслоевое расстояние и степень графитации пековых коксов при разных температурах обработки

Температура обработки, °С	Пековый кокс, полученный в газостате		Пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс»	
	d_{002} , нм	γ	d_{002} , нм	γ
1200	0,3476	0,00	0,3522	0,00
1400	0,3451	0,00	0,3479	0,00
1600	0,3443	0,00	0,3468	0,00
1800	0,3420	0,23	0,3452	0,00
2000	0,3398	0,49	0,3419	0,25
2200	0,3388	0,61	0,3411	0,34
2400	0,3380	0,70	0,3398	0,49
2600	0,3387	0,62	0,3411	0,34
2800	0,3382	0,67	0,3399	0,48
2920	0,3378	0,72	0,3402	0,44

В результате рентгеноструктурного анализа было установлено, что температура начала процесса графитации пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс» составила 2000°С, а для пекового кокса, полученного в газостате

1800 °С. Это подтверждается появлением трехмерных отражений (101) и (112) при различных температурах и данными табл. 3.5.

Степень графитации пекового кокса КГ при температуре обработки 1800 °С составляет 0,23; пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс» – 0. Степень графитации кокса МК становится равной 0,25 только при температуре обработки 2000 °С. Соответствующие дифрактограммы показаны на рис. 3.3 и рис. 3.4.

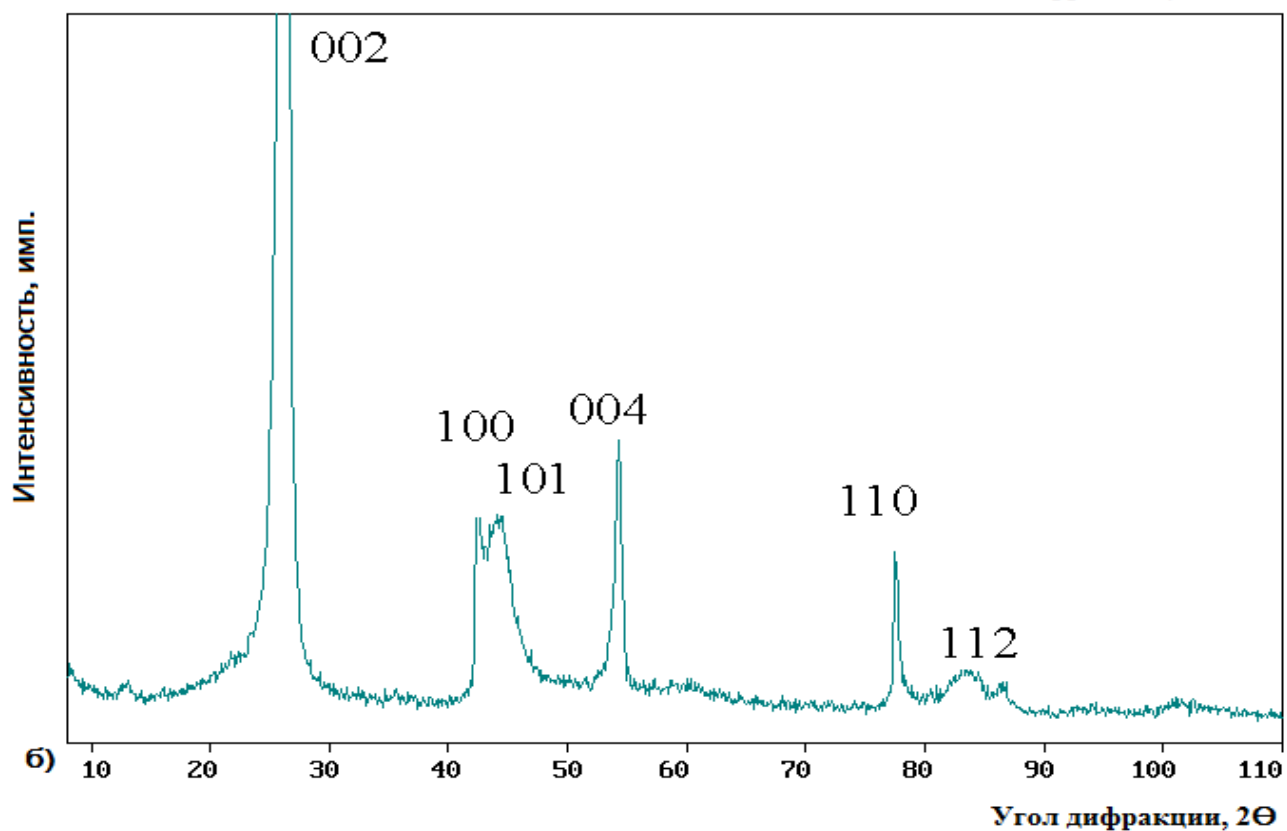
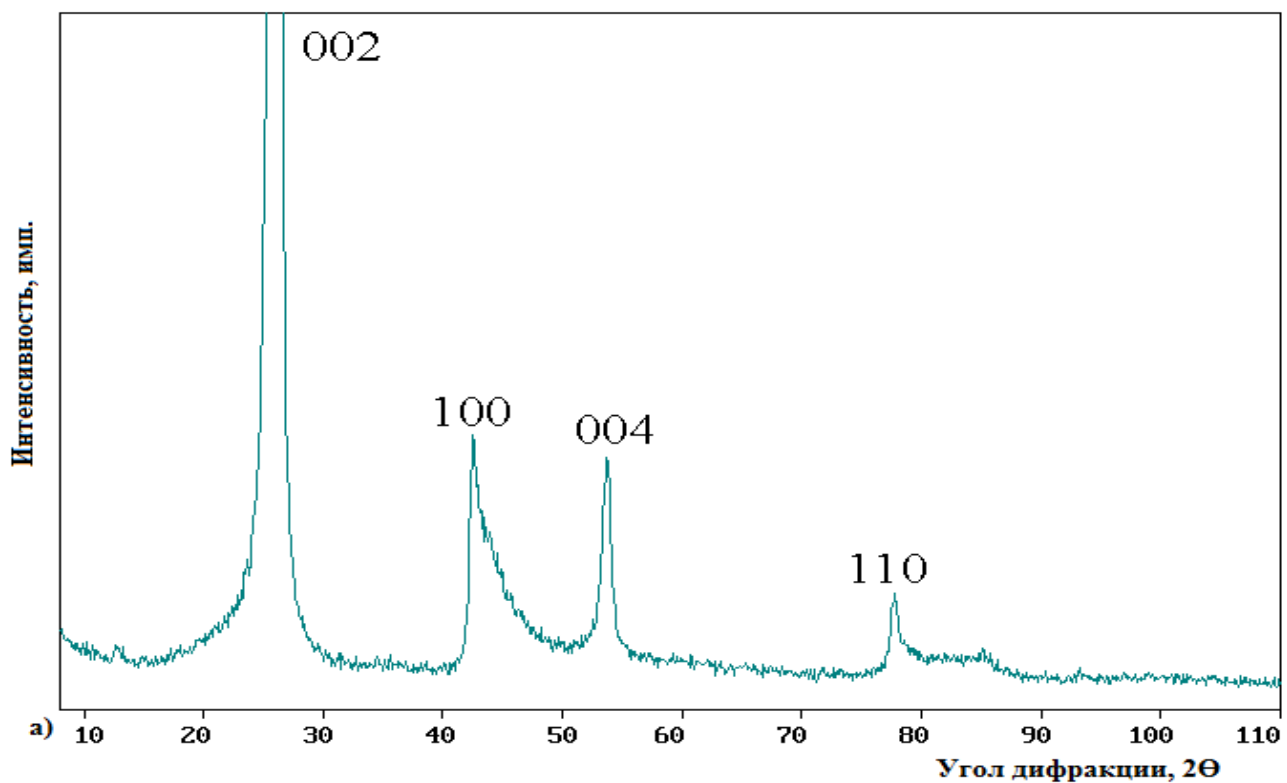


Рис. 3.3. Появление трехмерных отражений (101) и (112) на дифрактограммах кокса предприятия «Мечел-Кокс»

а – 1800 °С; б – 2000 °С

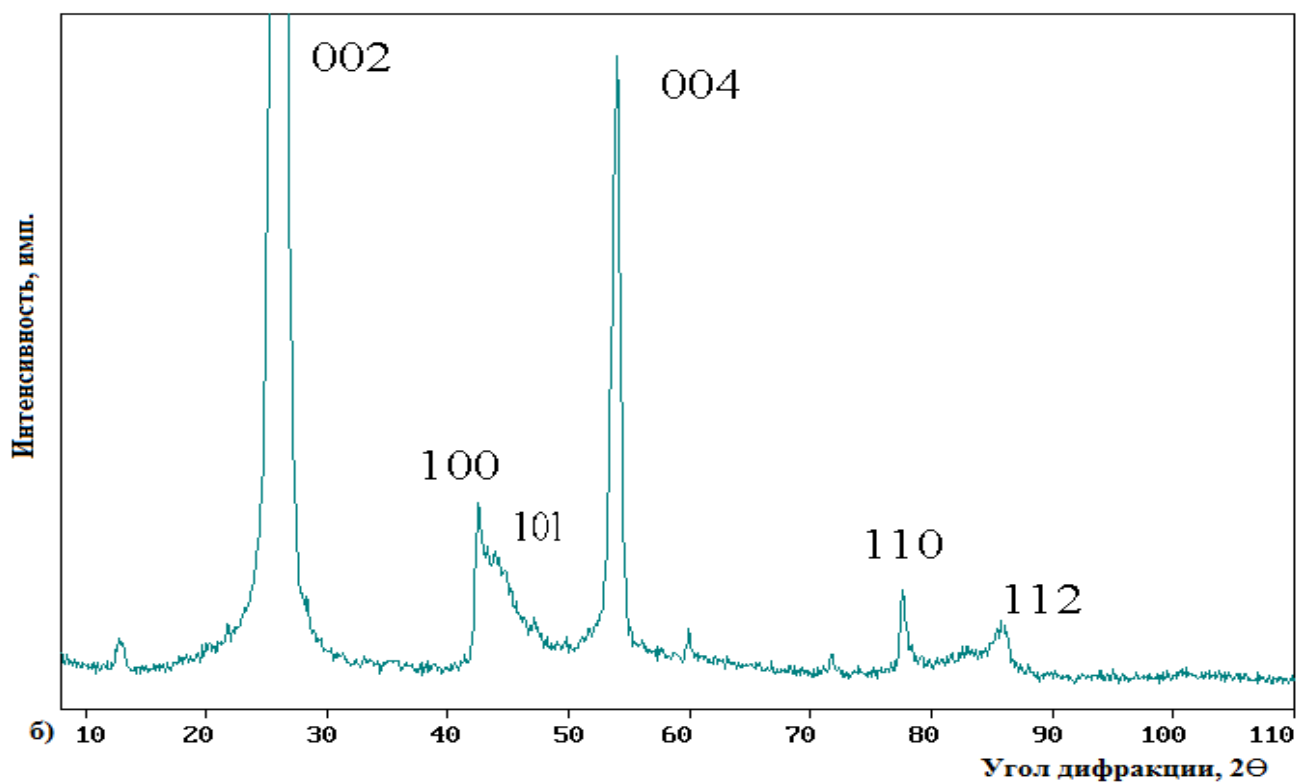
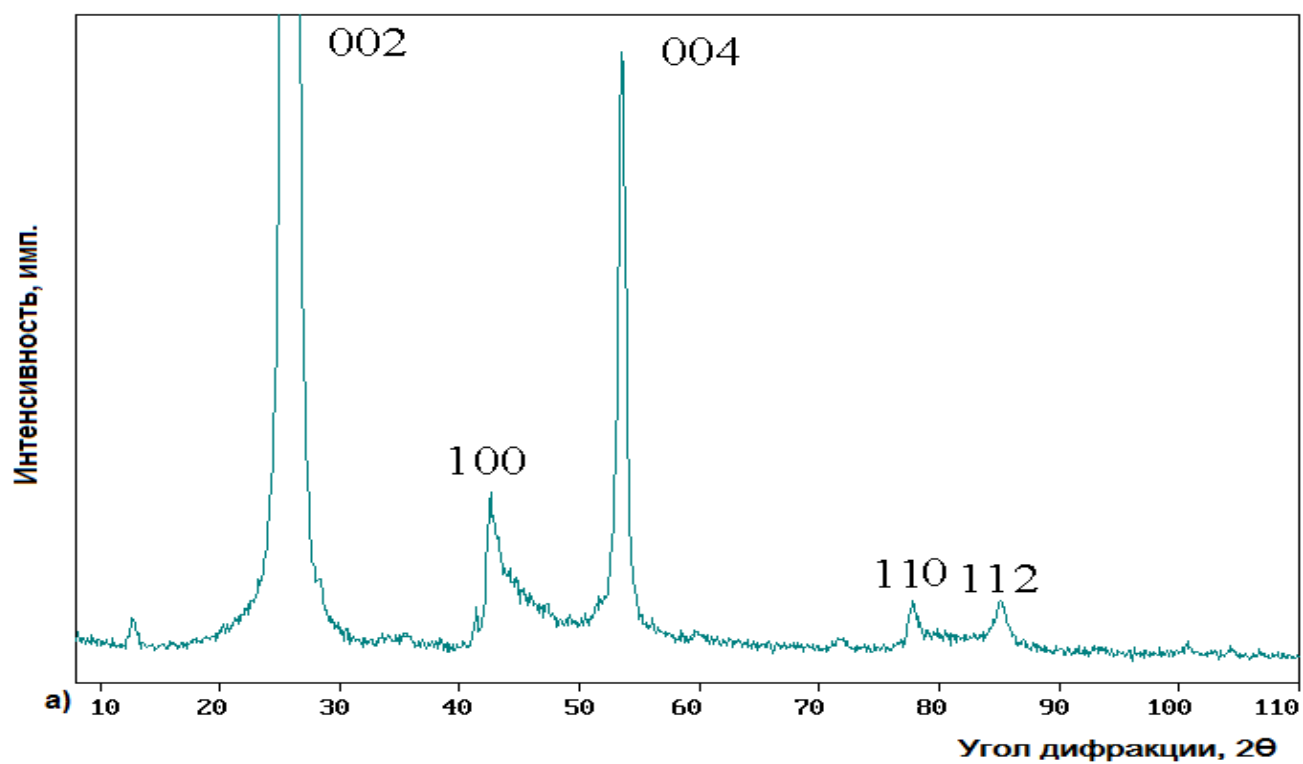


Рис. 3.4. Появление трехмерных отражений (101) и (112) на дифрактограммах кокса, полученного в газостате

а – 1600°C; б – 1800 °C

Интересно отметить, что при температуре начала процесса графитации коксов увеличивается содержание водорода, что может косвенно свидетельствовать о структурной перестройке углеродных материалов (табл. 3.1).

Последующий этап исследований включал силицирование образцов углеродной основы, полученной из двух коксов, термообработанных в широком диапазоне температур от 1200 до 2920 °С включительно.

При силицировании образцов пекового кокса, полученного в газостате с термообработкой в интервале температур 2200 – 2800 °С наблюдалось их разрушение при температурах 2200 и 2600 °С, сильная деформация при температуре обработки 2400 °С и незначительные дефекты при 2920 °С. Фотографии образцов представлены на рис. 3.5.

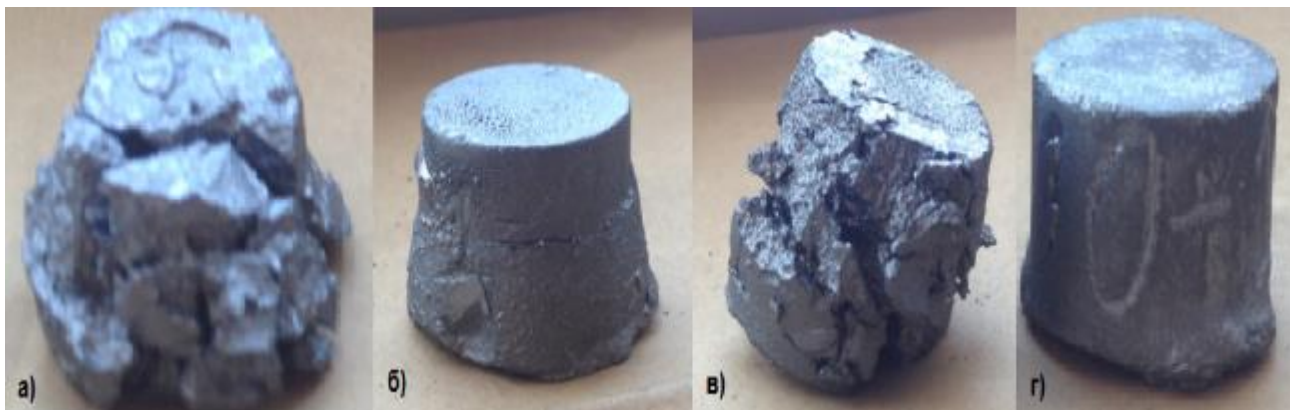


Рис. 3.5. Пековый кокс, полученный в газостате после силицирования

а – температура обработки 2200 °С; б – температура обработки 2400 °С;
в – температура обработки 2600 °С; г – температура обработки 2920 °С

По всей видимости, разрушение материала при силицировании связано с очень активным взаимодействием углерода с кремнием. Был проведен микротекстурный анализ пековых коксов с целью определения $\sin^2\theta$. Данные, приведенные в табл. 3.6 свидетельствуют о резком увеличении микротекстурного параметра кокса КГ в интервале температур 2200 °С – 2800 °С. Важно отметить, что при снижении величины

микротекстурного параметра до 0,3 резко уменьшается дефектность силицированного материала.

Таблица 3.6

Зависимость микротекстурного параметра в интервале температур 2200 – 2920 °С

Температура обработки, °С	$\sin^2 \theta$	
	Пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс»	Пековый кокс, полученный газостате
2200	0,547	0,423
2600	0,604	0,507
2800	0,570	0,873
2920	0,573	0,300

Для оценки степени пропитки кремнием углеродной основы после удаления напылов кремния с поверхности образцов была проведена их рентгеновская дефектоскопия, результаты которой представлены на рис. 3.5 и рис. 3.6.

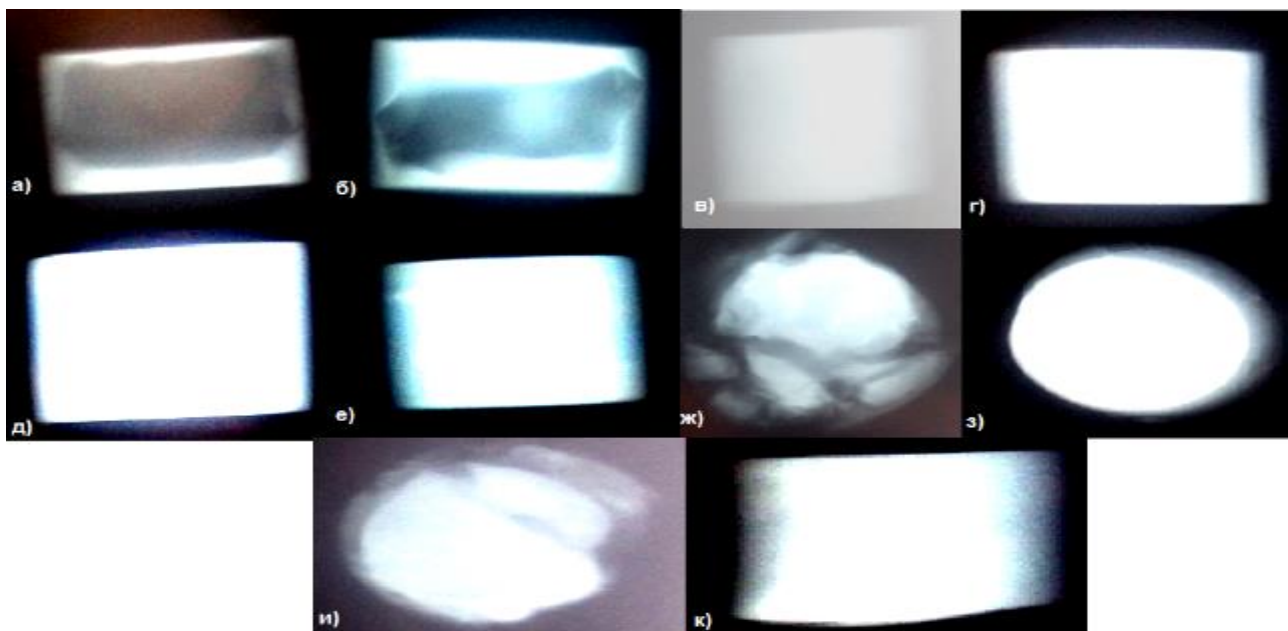


Рис.3.5. Рентгеновская дефектоскопия силицированных образцов пекового кокса, полученного в газостате, с температурами обработки:

а – 900 °С; б – 1200 °С; в – 1400 °С; г – 1600 °С; д – 1800 °С; е – 2000 °С; ж – 2200 °С;
 з – 2400 °С; и – 2600 °С; к – 2920 °С

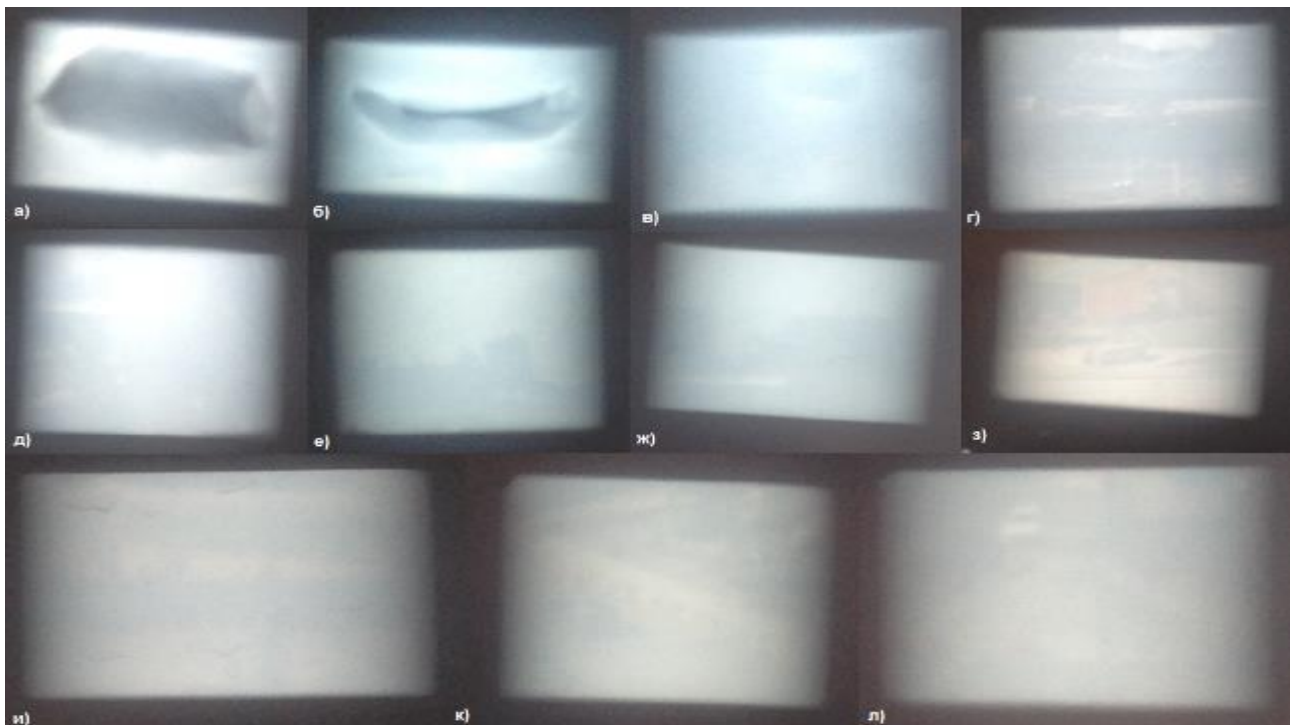


Рис.3.6. Рентгеновская дефектоскопия силицированных образцов пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс» с температурами обработки:

а – 900 °С; б – 1200 °С; в – 1400 °С; г – 1600 °С; д – 1800 °С; е – 2000 °С; ж – 2200 °С;
 з – 2400 °С; и – 2600 °С; к – 2800 °С; л – 2920 °С

Установлено, что оба пековых кокса пропитываются расплавленным кремнием полностью, начиная с температуры обработки 1400°C. Следует отметить, что кокс, полученный в газостате и обработанный при температуре 800 °С (температура получения), пропитывается значительно менее интенсивно, чем кокс предприятия «Мечел», обработанный при 900 °С (температура получения). Это, вероятно, связано с меньшей структурной упорядоченностью кокса предприятия «Мечел-Кокс» по сравнению с пековым коксом, полученным в газостате и, как следствие, увеличенной интенсивностью карбидообразования.

Из полученных образцов с различной температурой обработки были приготовлены пробы для химического анализа. Для пекового кокса, полученного в газостате, первый максимум содержания карбида кремния соответствует температуре обработки 1600 °С, а второй максимум наблюдается при 2800 °С (рис. 3.7).

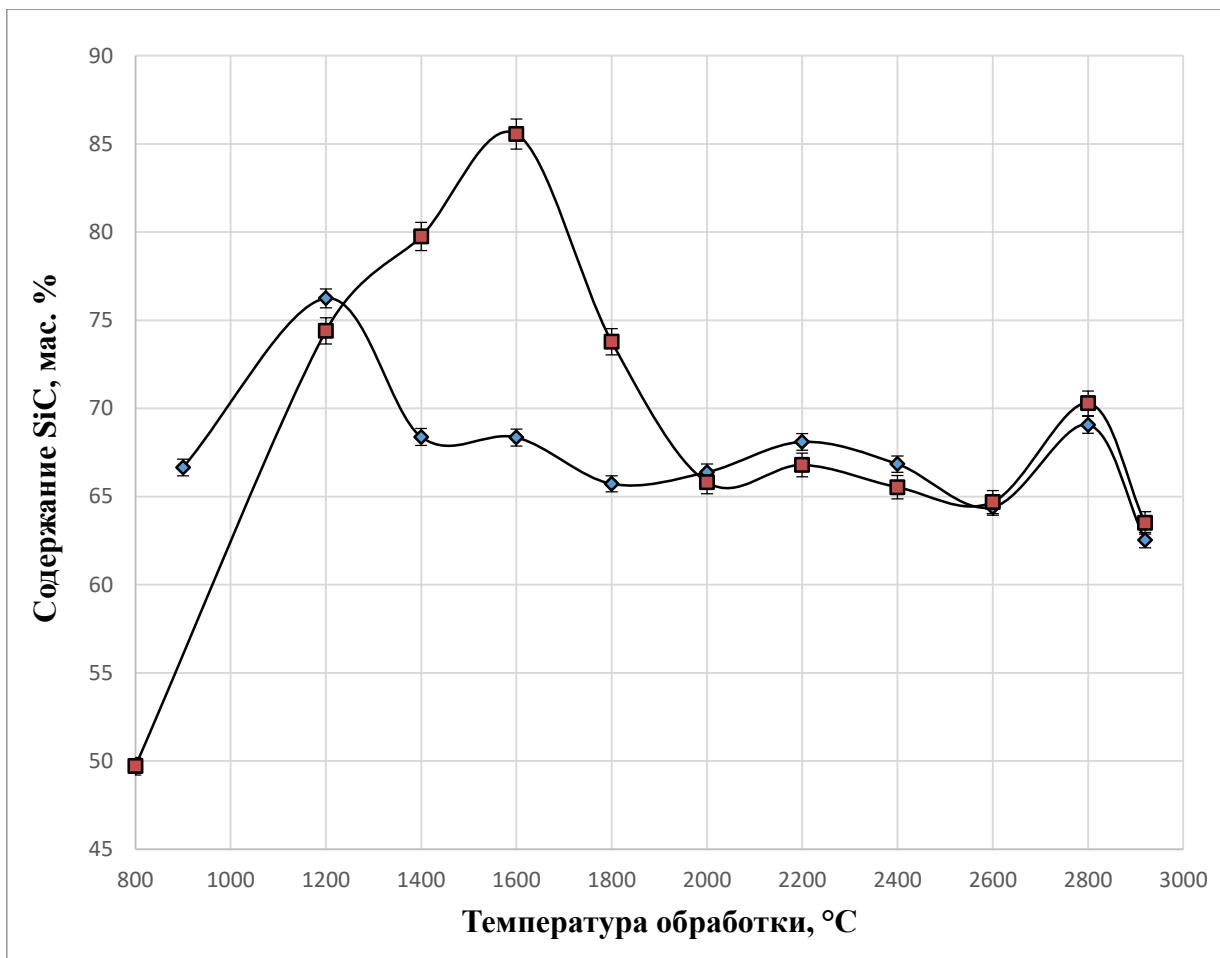


Рис. 3.7. Зависимости содержания SiC от температуры обработки пековых коксов

1 – Пековый кокс предприятия «Мечел»; 2 – Пековый кокс, полученный в газостате

Первый максимум содержания карбида для пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс» находится при температуре 1200 °С. Для выяснения причины данного различия в поведении углеродных материалов был проведен анализ изменения уровня микродеформаций,

высоты и диаметра о.к.р., микротекстуры, а также отношения площадей призматических и базисных плоскостей о.к.р. от температуры обработки коксов. Вероятно, появление первого максимума содержания карбида кремния у пекового кокса предприятия «Мечел-Кокс» связано с высоким коэффициентом хаотической микродеформации (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Изменение коэффициента микродеформации* от температуры обработки
пекового кокса

Температура обработки, °С	Пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс»		Пековый кокс, полученный в газостате	
	Е _{однородная} , %	Е _{хаотическая} , %	Е _{однородная} , %	Е _{хаотическая} , %
800	–	–	5,347	0,016
900	3,476	4,871	–	–
1200	1,614	6,345	0,607	4,739
1400	1,761	0,000	0,234	3,254
1600	0,852	3,049	0,107	2,288
1800	0,059	2,529	0,344	2,017
2000	0,000	2,275	0,064	1,607
2200	0,000	1,903	0,000	1,214
2400	0,000	1,645	0,000	0,783
2600	0,000	1,915	0,000	1,158
2800	0,000	1,775	0,000	0,929
2920	0,000	1,741	0,000	0,762

*Примечание: Однородная микродеформация определяется структурными дефектами внутри о.к.р. и вызвана в основном скоплением дислокаций; хаотическая микродеформация – определяется точечными дефектами внутри о.к.р. (вакансии и т.д.).

Высокий уровень напряжений в структуре углеродного материала, вероятно, способствует активному взаимодействию углерода с кремнием.

Максимум содержания карбида кремния для пекового кокса, полученного в газостате, соответствующий температуре 1600°С, связан, по всей видимости, преимущественно с резким ростом высоты областей когерентного рассеяния (табл. 3.8), а последующее снижение содержания SiC, вызвано, вероятно, вызвано увеличением диаметра областей когерентного рассеяния, от которых зависит соотношение площадей призматических и базисных плоскостей.

Таблица 3.8

L_a , L_c , $S_{\text{призм}}/S_{\text{баз}}$ и содержание SiC, мас. %, в зависимости от температуры обработки пековых коксов

Температура обработки, °С	Пековый кокс, полученный в газостате				Пековый кокс предприятия «Мечел-Кокс»			
	L_a , нм	L_c , нм	$S_{\text{призм}}/S_{\text{баз}}$	SiC, %	L_a , нм	L_c , нм	$S_{\text{призм}}/S_{\text{баз}}$	SiC, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
800	–	0,63	–	49,71	–	–	–	–
900	–	-	–	–	–	0,56	–	66,65
1200	–	0,89	–	74,4	–	0,96	–	76,24
1400	–	2,01	–	79,45	–	1,56	–	68,38
1600	–	3,08	–	85,56	–	1,76	–	68,35
1800	2,43	3,53	2,91	73,78	–	2,48	–	65,72
2000	4,2	4,52	2,15	65,82	2,94	3,09	2,10	66,38
2200	4,93	5,24	2,13	66,79	3,24	3,51	2,17	68,10
2400	5,61	5,26	1,88	65,53	3,78	3,55	1,88	66,84
2600	4,52	5,19	2,30	64,69	3,42	3,46	2,02	64,40
2800	5,46	5,34	1,96	70,29	3,49	3,60	2,06	69,07
2920	5,92	5,69	1,92	63,5	3,75	3,70	1,97	62,53

Интересно отметить, что при температуре обработки 2600°С наблюдается некоторое разупорядочение структуры для одновременно для обоих коксов (табл. 3.5). После чего следует совершенствование структуры коксов. Одновременно увеличивается содержание карбидной фазы. Максимумы при температуре 2800°С, вероятно, связаны с некоторым изменением межплоскостного расстояния при данной температуре и ростом степени графитации материалов.

Кроме того, начиная с температуры 2000°С и до 2600°С, процентное содержание карбида кремния остается практически неизменным для обоих пековых коксов. Это, вероятно, связано с близкими значениями

отношения площадей призматических и базисных плоскостей, которое в данном интервале температур практически остается неизменным.

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 установлено, 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-Кокс», при одинаковом уровне значений отношения призматических и базисных плоскостей, содержание карбида кремния практически одинаково, что, вероятно, свидетельствует о возможном преимущественном внедрении кремния через призматические грани, или более интенсивном образовании зародышей SiC на призматических гранях в процессе нуклеации кристаллов карбида кремния.

4. Высказано предположение о существенной роли призматических граней о.к.р. на процесс силицирования.

3.2. Влияние температуры обработки карбонизованной среднезернистой коксо-пековой композиции на ее характеристики

Среднезернистые графиты достаточно широко используются для получения силицированных графитов марок СГМ и СГП. Для производства

среднезернистых конструкционных графитов ранее использовался кокс КНПС, выпуск которого заводами нефтеперерабатывающей промышленности прекращен в 1994 г.

Поиск альтернативных коксов для производства среднезернистых графитов требует более детального исследования структурных изменений в коксо-пековых композициях как на основе ранее выпускаемых коксов (для возможности сравнения при переходе на другой вид сырья и выдачи технологических рекомендаций по параметрам отдельных переделов), так и предполагаемых для дальнейшего опробования и использования в промышленном производстве.

В качестве объекта исследования использованы карбонизованные заготовки среднезернистого графита на основе квазиизотропного пекового кокса ОАО «Северсталь» с кажущейся плотностью $d_{\text{ср.}} = 1,57 - 1,59 \text{ г/см}^3$, из которых изготовлены образцы диаметром 25 мм и высотой 40 – 60 мм, которые были термообработаны в высокотемпературной печи Таммана в среде аргона с выдержкой в течение 60 мин при заданной температуре.

С ростом температуры обработки карбонизованного полуфабриката среднезернистого искусственного графита пик (002) сдвигается в область меньших значений межплоскостного расстояния, наблюдается рост интенсивности данной линии, также становятся более выраженными рефлексы (110) и (100), при температуре 2200 °С начинает появляться пик (101), который свидетельствует о начале образования трёхмерной структуры.

Необходимо отметить, что все дифрактограммы могут быть обработаны путём разделения профиля на две структурные составляющие углерода, причём, рентгенограммы образцов с температурой обработки 1000 °С, 1200 °С и 1400 °С могут быть

рассчитаны с использованием одной структурной составляющей с тем же уровнем достоверности, что и двумя.

С ростом температуры обработки наблюдается общая тенденция увеличения высоты и диаметра областей когерентного рассеяния углеродных материалов, в то же время при температуре 2000 °С происходит скачкообразное уменьшение данного параметра, что свидетельствует о разупорядочении структуры непосредственно перед процессом графитации (рис. 3.8, зависимость 2).

Кроме того, при температуре 2000 °С происходит увеличение межслоевого расстояния (рис. 3.9).

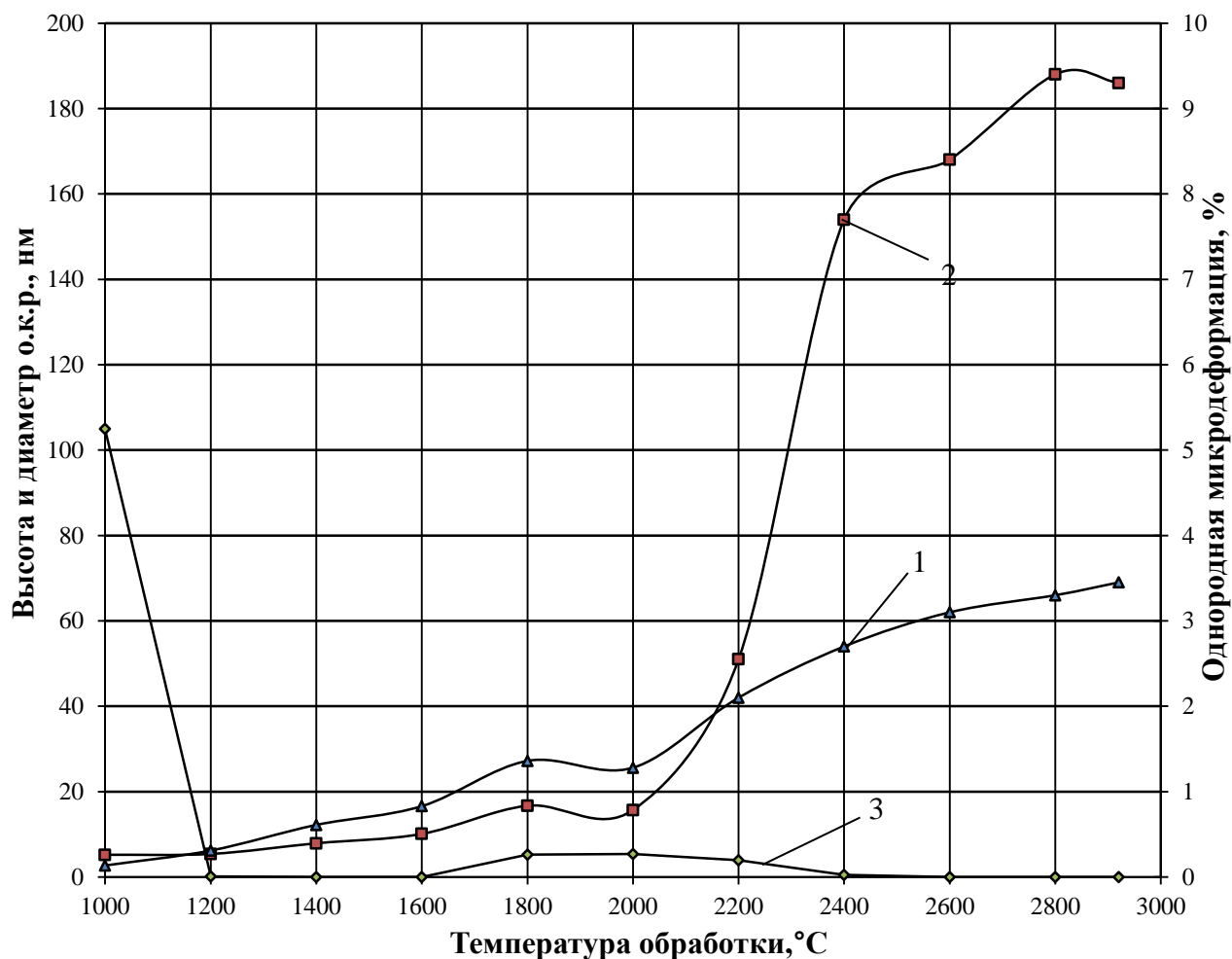


Рис. 3.8. Изменение размеров о.к.р. и однородной микродеформации от

температуры обработки карбонизованного полуфабриката среднезернистого
искусственного графита

1 – высота о.к.р.; 2 – диаметр о.к.р.; 3 – однородная микродеформация

Дополнительным подтверждением разупорядочения структуры при 2000 °С карбонизованного полуфабриката является появление максимума однородной микродеформации при данной температуре (рис. 3.8,

зависимость 3). При этой температуре также наблюдается увеличение межслоевого расстояния (рис. 3.9). При дальнейшем росте температуры обработки до 2800 °С происходит уменьшение межплоскостного расстояния.

Однако, при температуре 2920 °С данный параметр возрастает, в случае, если он определен по полуширине рефлекса (002), а не по максимуму. Вероятно, это обусловлено появлением дефектов структуры – вакансий при повышенных температурах.

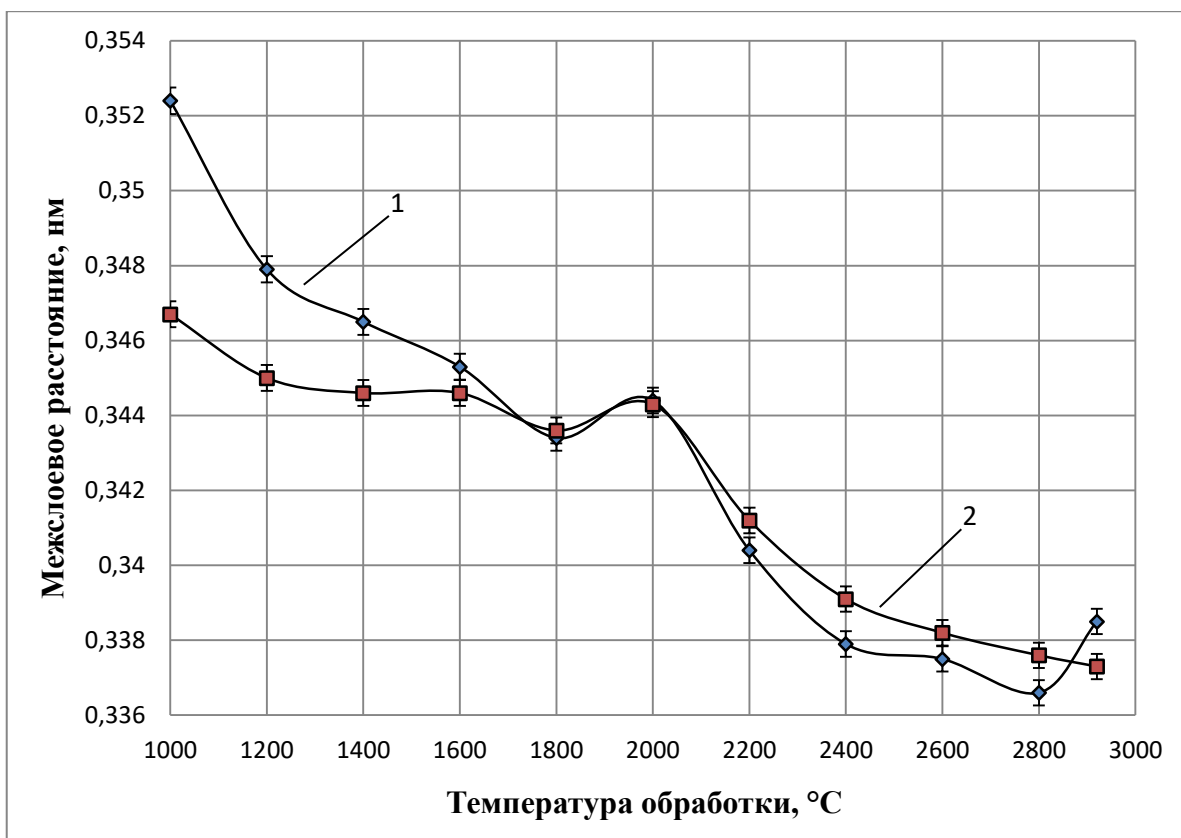


Рис.3.9. Влияние температуры обработки карбонизованного полуфабриката среднезернистого искусственного графита на межслоевое расстояние

1 – межслоевое расстояние по центру тяжести рефлекса; 2 – межслоевое расстояние по максимуму рефлекса

Высокотемпературная область ползучести поликристаллического графита (2500 – 3000 °C) во многом зависит от явления сублимации графита, а сублимация является источником вакансий в кристаллах, то есть первопричиной вакансионной диффузии, а, следовательно, и диффузионного механизма ползучести при высоких температурах. Установлено, что процесс графитации начинается при температуре 2200 °C (об этом свидетельствует начало появления трехмерного отражения (101)).

Интересно отметить, что имеет место немонотонное изменение доли структурированной фазы от температуры обработки карбонизованного

полуфабриката среднезернистого искусственного графита (рис. 3.10). При температурах 1400 °С и 2000 °С наблюдается уменьшение данного параметра, что, по всей видимости, свидетельствует о разупорядочении углерода перед образованием другой структурной составляющей.

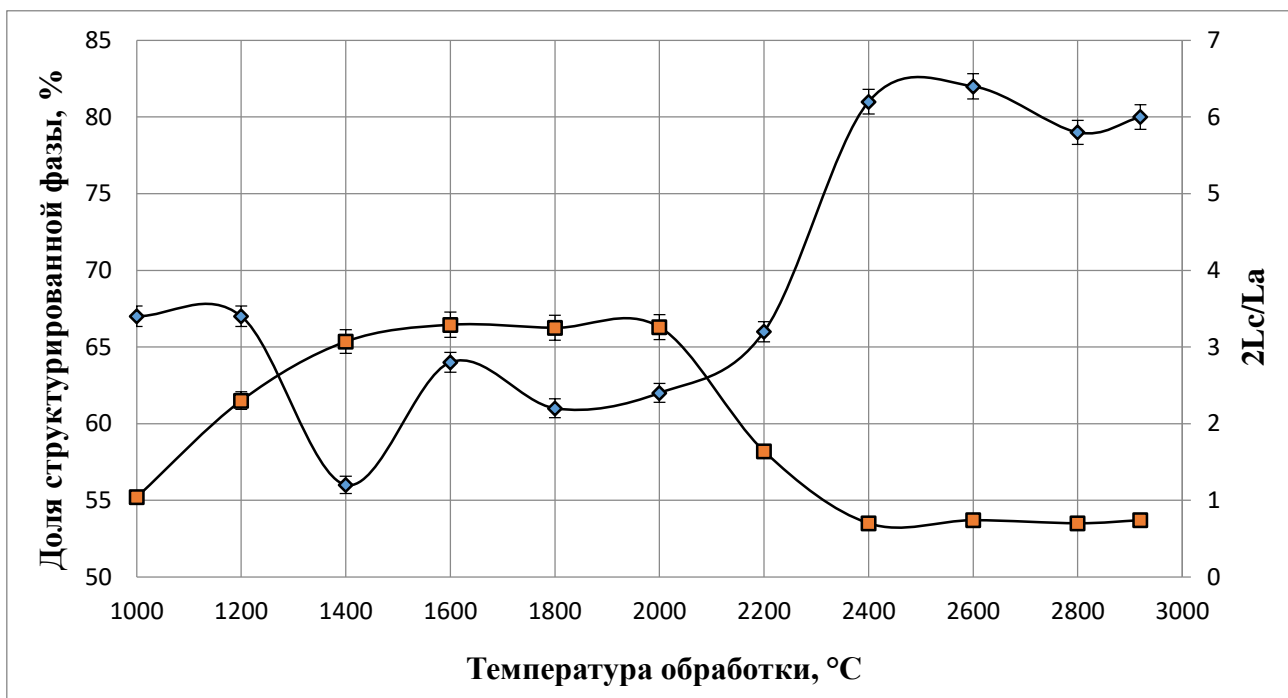


Рис.3.10. Зависимость доли структурированной фазы и отношение площади призматической плоскости о.к.р. к базисной

1 - доля структурированной фазы; 2 - 2Lc/La

Кроме того, в диапазоне температур обработки 1000 – 1600 °С происходит резкое увеличение вклада призматических плоскостей в общую поверхность о.к.р. Из данной зависимости следует, что возможно разделить процесс структурирования углерода на 4 температурных диапазона: 1000 – 1600 °С; 1600 – 2000 °С; 2000 – 2200 °С; более 2200 °С. В первом диапазоне происходит опережающий рост высоты о.к.р., во втором интервале происходит образование турбостратной структуры углерода, на третьей стадии происходит разупорядочение турбостратной структуры углерода и

на четвёртой стадии происходит образование трёхмерно-упорядоченной структуры при температуре более 2200 °С.

Анализ содержания зольных примесей от температуры обработки также показал, что при температуре 2000 °С наблюдается anomальное увеличение общего содержания зольных примесей, серы и железа.

Это, по всей видимости, связано с уменьшением возможности диффузионного перемещения примесных элементов в момент интенсивных структурных превращений. Данный эффект отсутствует для газообразных примесей: азота и водорода (рис. 3.11).

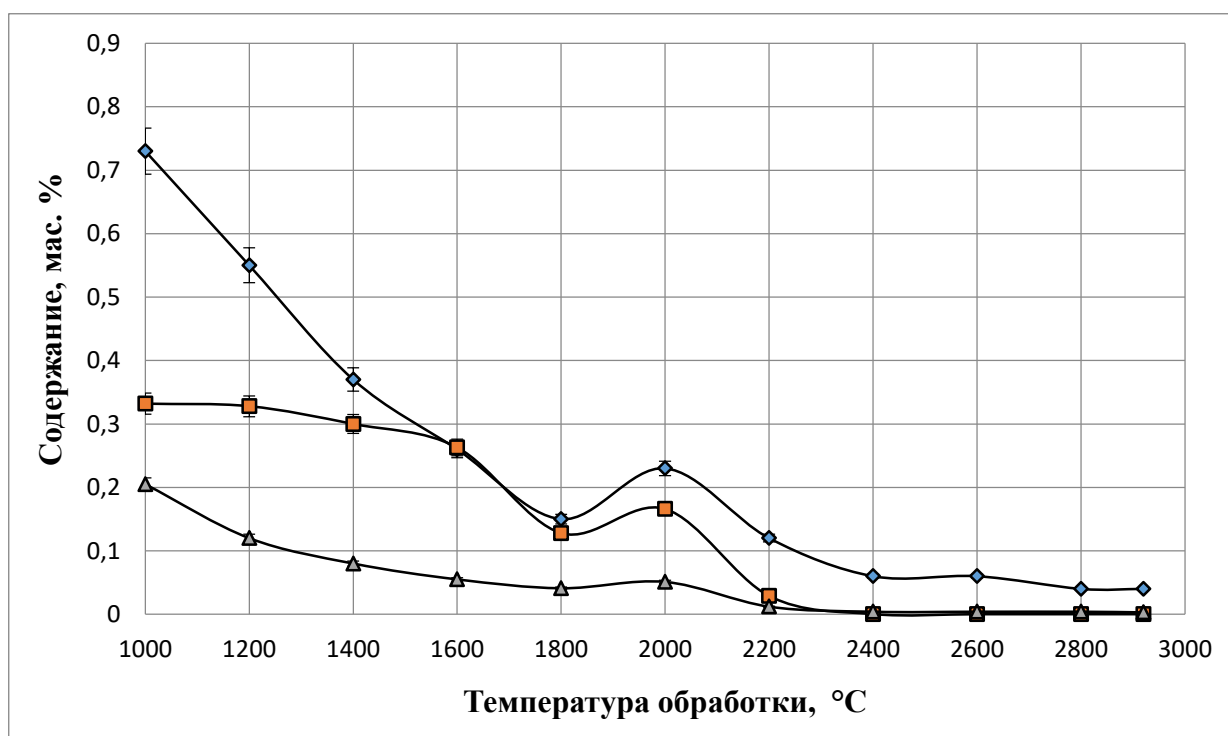


Рис.3.11. Изменение содержания зольных примесей от температуры обработки

1 - зольность, %; 2 – сера, %; 3 - железо, %

В работе [2] на основании анализа многочисленных экспериментальных данных по графитации углеродных материалов сделан

вывод о том, что имеет место 3 температурных интервала значительного изменения структуры углеродного материала.

Первая стадия – карбонизация (до 1600 – 1700 °С) характеризуется ростом атомных слоев ароматического углерода за счет деструкции и дегидрирования боковых радикалов.

Вторая стадия – предкристаллизационная – протекает в интервале температур 1600 – 2100 °С. На этой стадии наряду с дальнейшим ростом слоев и двумерной упорядоченности за счет продолжающейся деструкции основных радикалов происходит укладка их в пакеты, не имеющие азимутальной ориентации. Возникает промежуточная турбостратная структура.

Третья стадия – предкристаллизационная – протекает в интервале температур 2100 – 2200 °С. На этой стадии происходят процессы азимутальной ориентации углеродных плоскостей в турбостратных пакетах и превращение их в трехмерно упорядоченные кристаллы. Эти процессы носят релаксационный характер вследствие значительных температурных напряжений, возникающих благодаря анизотропии турбостратных кристаллов.

Экспериментальные результаты изменения относительного удлинения образцов карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита подтверждают вышесказанное. На кривых изменения относительного удлинения от температуры обработки образцов, вырезанных параллельно (рис. 3.12) и перпендикулярно (рис. 3.13) оси прессования, наглядно видны 3 участка: 1000 – 1600 °С, 1600 – 2100 °С, 2100 – 2920 °С. Формоизменения в температурном диапазоне 1000 – 1600 °С имеют слабовыраженный максимум.

Появление данного максимума наблюдается в другой серии экспериментов на кривой относительной усадки карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита от температуры обработки при 1400 °С (рис. 3.14).

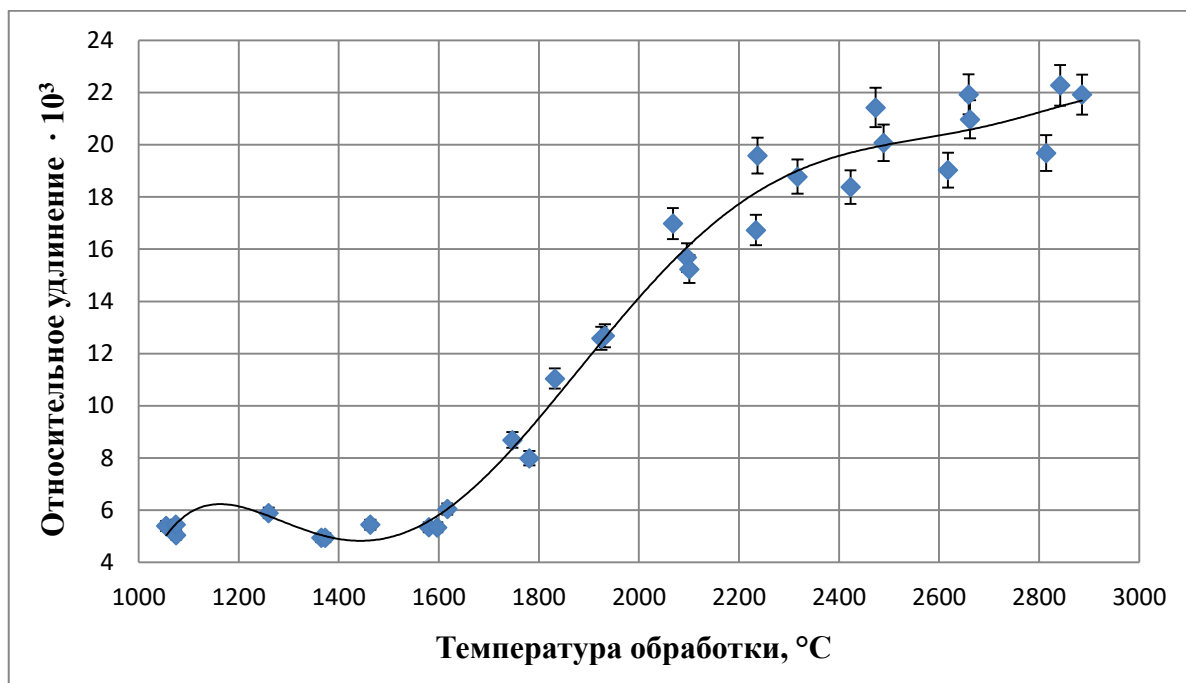


Рис. 3.12. Зависимость относительного удлинения карбонизованного полуфабриката от температуры обработки (перпендикулярно оси прессования)

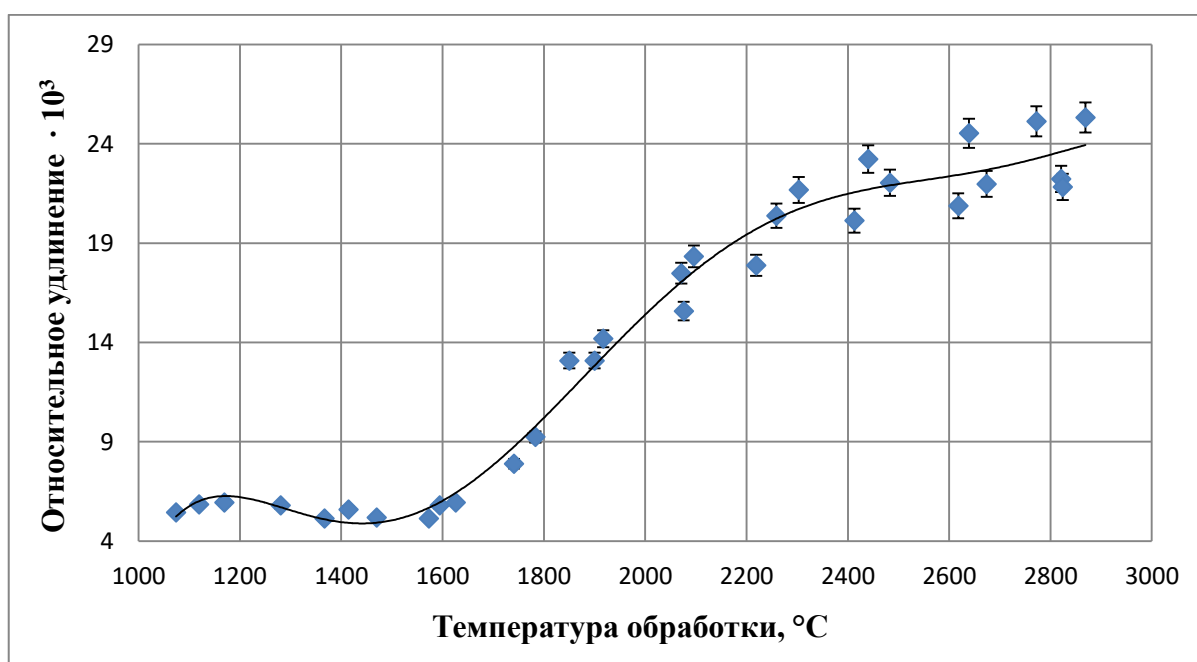


Рис. 3.13. Зависимость относительного удлинения карбонизованного полуфабриката от температуры обработки (параллельно оси прессования)

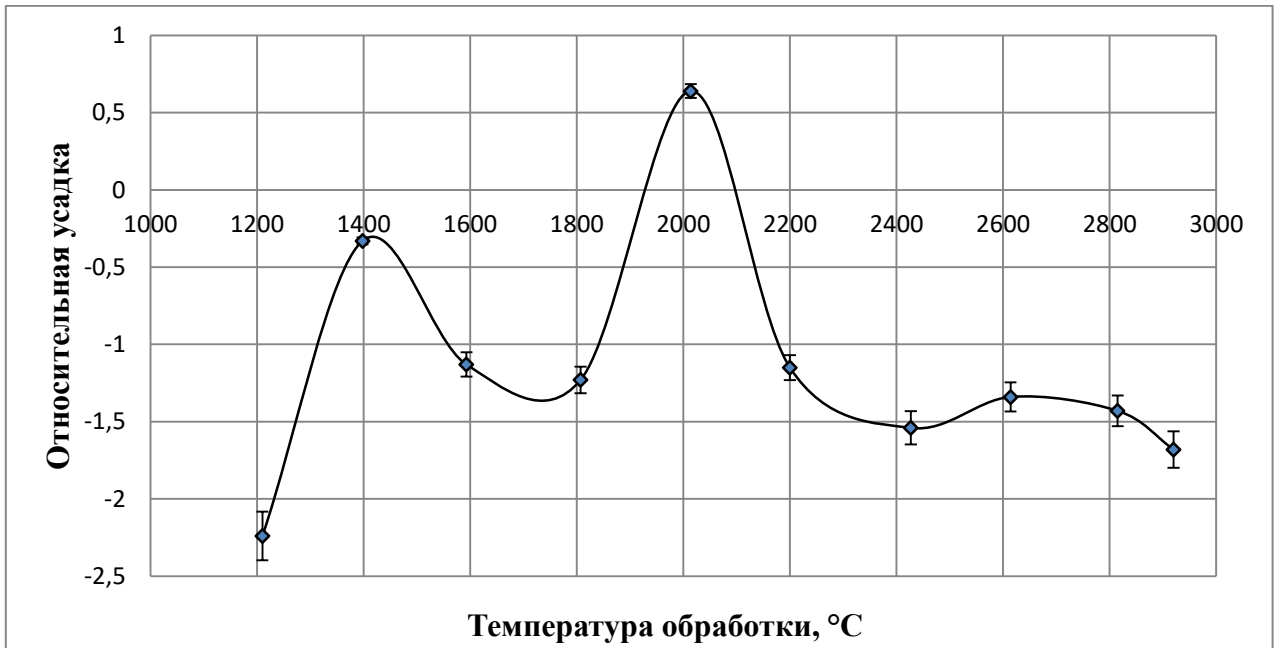


Рис. 3.14. Зависимость относительной усадки карбонизованного полуфабриката от температуры обработки

Данные дифференциально-термического анализа (экзотермический пик при 1400 °C) также, вероятно, могут свидетельствовать о наличии структурных превращений углерода при данной температуре (рис. 3.15).

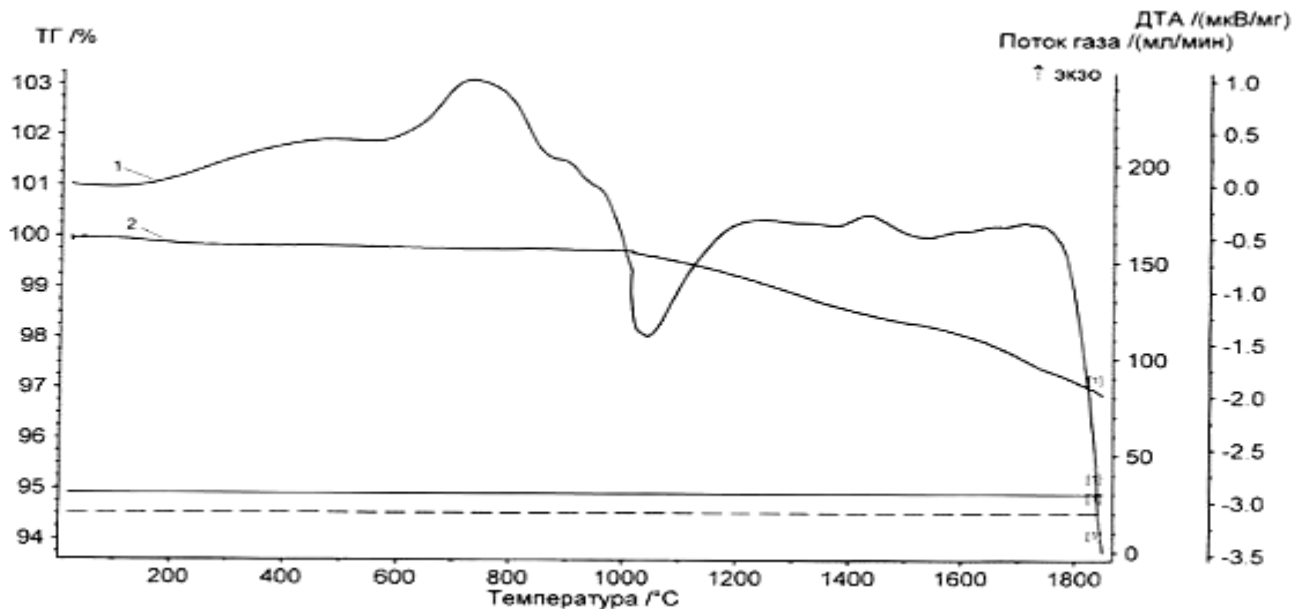


Рис. 3.15. Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализа

1 – ДТА; 2 – ТГА

Начиная с температуры 1800 °С начинается интенсивный эндотермический эффект.

Пологая область в интервале 1600 – 2000 °С на кривой изменения удельного электросопротивления от температуры термической обработки также свидетельствует о предкристаллизационной стадии процесса графитации

(рис. 3.16).

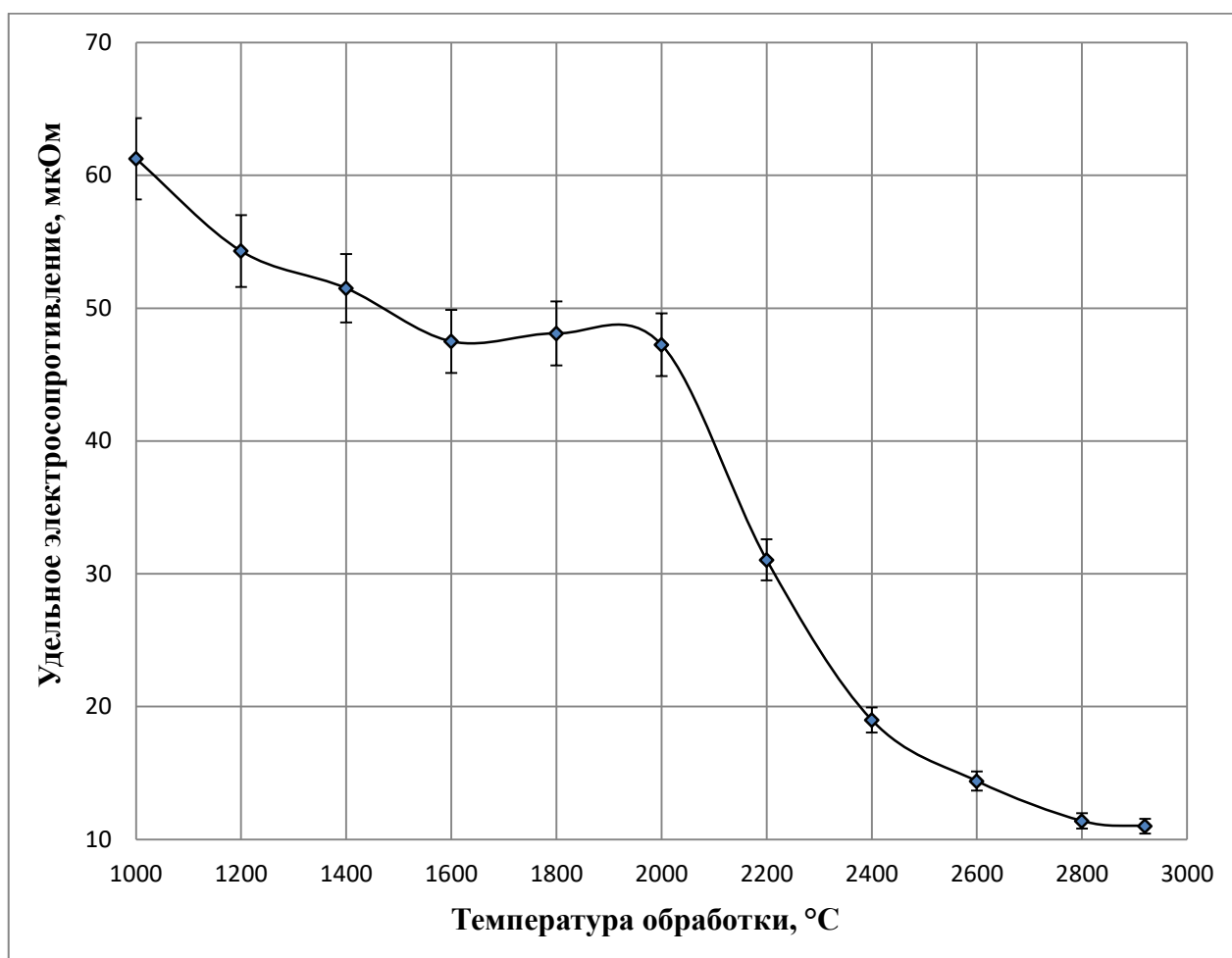


Рис. 3.16. Изменение удельного электросопротивления карбонизованного полуфабриката от температуры обработки

Дополнительным подтверждением частичного разупорядочения углеродной структуры в предкристаллизационном периоде графитации, является аномально резкое увеличение относительного расширения образца при температуре обработки карбонизованного полуфабриката равной 2000 °С.

При исследовании физико-механических свойств полуфабриката установлено, что с ростом температуры обработки наблюдается общая тенденция уменьшения прочности на сжатие, в то же время при температуре 1800 °С имеет место максимум значения данного параметра (рис. 3.17).

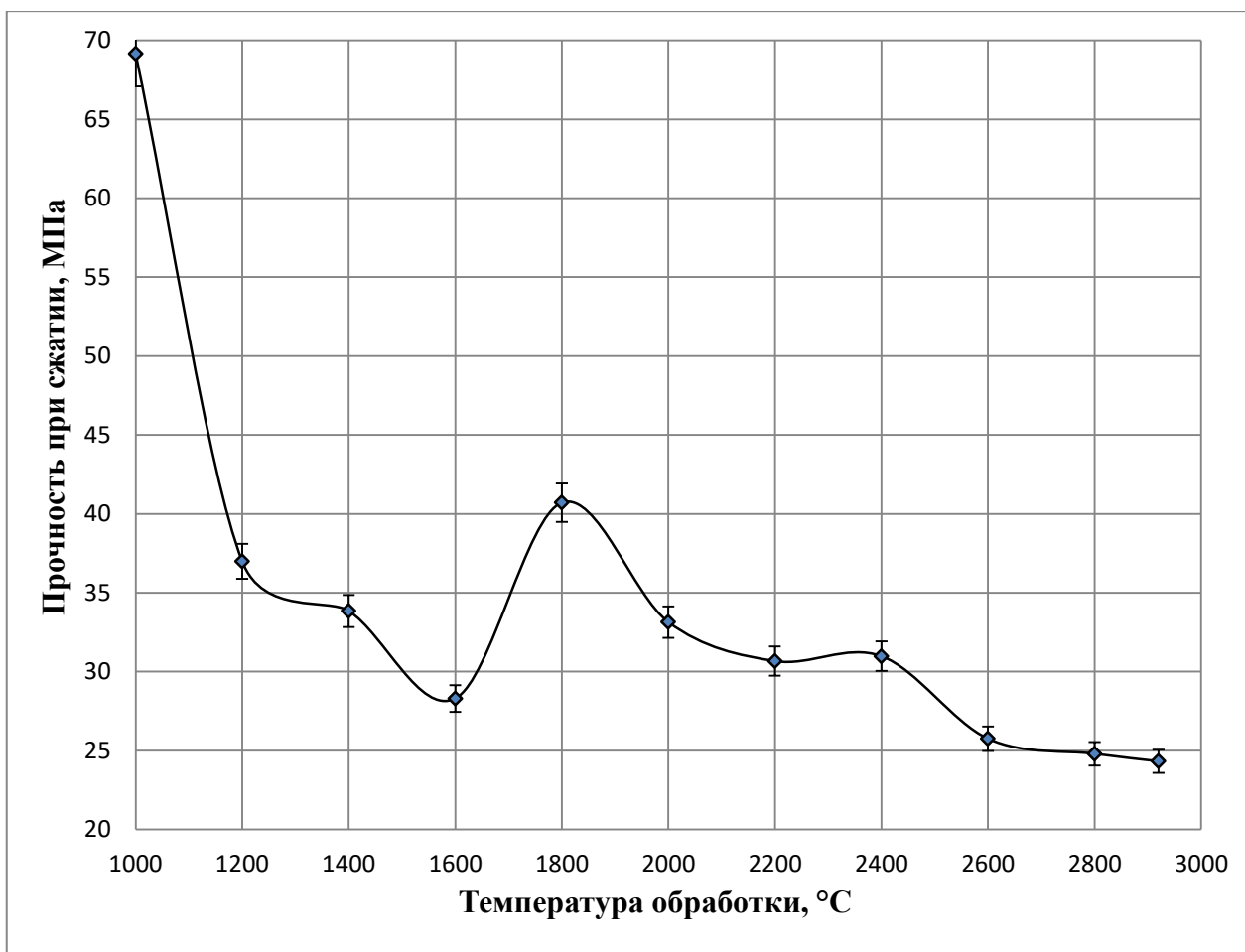


Рис. 3.17. Зависимость прочности на сжатие карбонизованного полуфабриката от температуры обработки

По всей видимости, это обусловлено образованием турбостратной структуры углерода, характеризующейся не беспорядочным расположением углеродных слоев, а наличием их определенного чередования с фиксированным трансляционным сдвигом (структурный политип G_1).

Косвенным подтверждением наличия структурных превращений является резкое уменьшение глубины пропитки заготовок этиловым спиртом при температуре обработки 1800 °С (рис. 3.18).

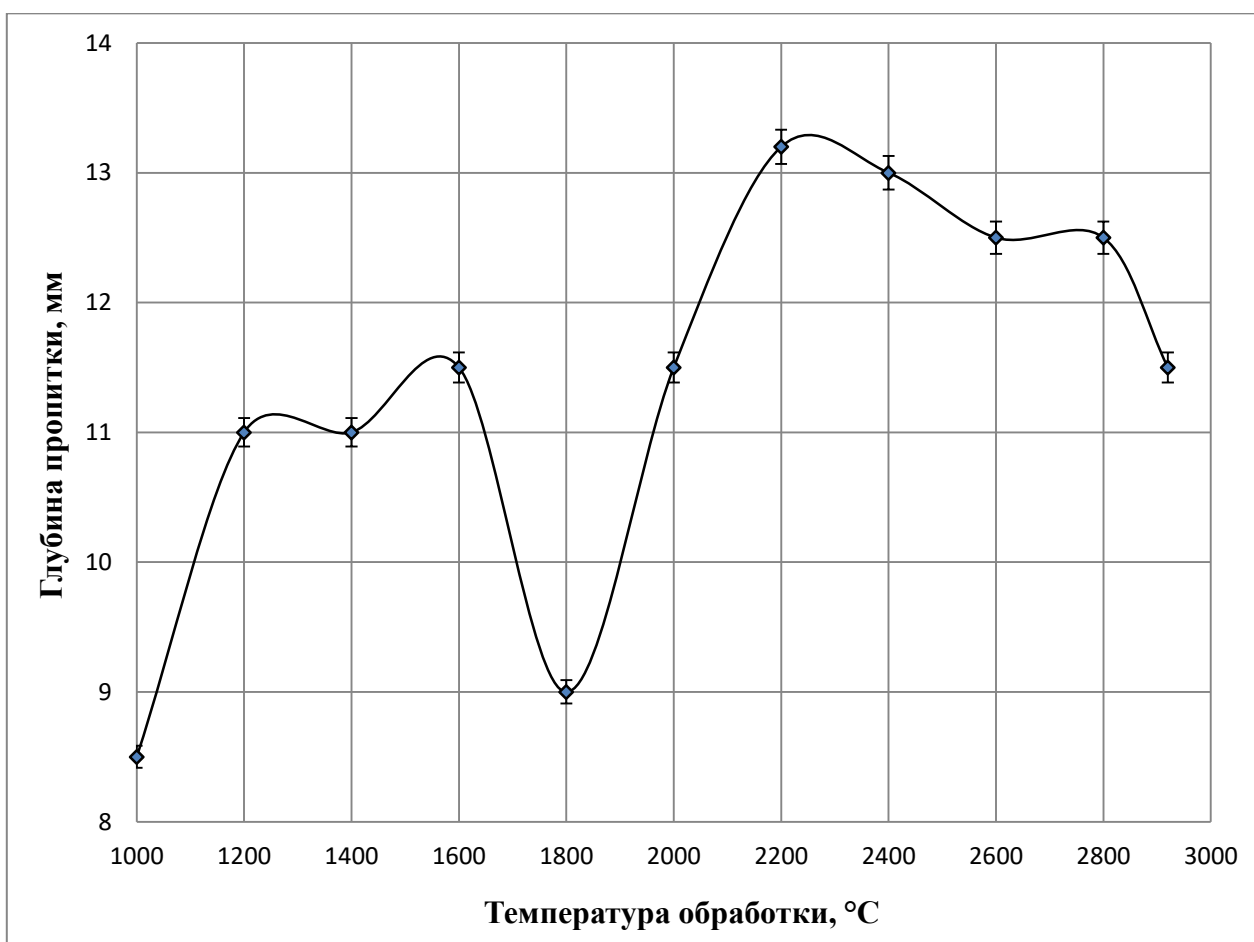


Рис. 3.18. Изменение глубины пропитки этиловым спиртом карбонизованного полуфабриката от температуры обработки

В результате выполненной работы показано, что в результате термической обработки карбонизованного полуфабриката среднезернистого

графита, изготовленного на основе квазиизотропного пекового кокса при температурах 1400 и 2000 °С происходит разупорядочение структуры, предшествующее ее дальнейшему совершенствованию; при температуре 1800 °С, вероятно, образуется турбостратная структура углерода; процесс графитации начинается при температуре 2200 °С.

3.3. Зависимость процесса силицирования среднезернистого углеродного материала от структурных характеристик

Изменение сырьевой базы изотропных коксов существенно влияет на качество получаемых среднезернистых углеродных материалов, которые используются для получения силицированных графитов марок СГМ и СГП. По этой причине для обеспечения необходимых характеристик графитов для силицирования требуется установить основные структурные параметры углерода, от которых в значительной степени зависит фазовый состав конечного продукта.

Как правило, одними из основных параметров искусственного графита, влияющих на процесс силицирования, являются структурные параметры графита (межслоевое расстояние, высота областей когерентного рассеяния (о.к.р.), диаметр о.к.р.); плотность – общая и истинная; пористость – общая и открытая.

В качестве объекта исследования был выбран карбонизованный полуфабрикат среднезернистого графита на основе квазиизотропного пекового кокса ОАО «Северсталь». Заготовки диаметром 25 и высотой 40 мм термообрабатывали в диапазоне 1000 – 2920 °С в среде аргона с выдержкой при данной температуре 60 мин, которые затем силицировали при температуре выше 1800 °С и времени, не менее 10 мин.

В процессе экспериментов фиксировали привес, плотность силицированных заготовок (рис. 3.19), фазовый состав силицированного

графита, степень пропитки заготовок по отношению площади пропитанной области к общей площади шлифа (рис. 3.20).

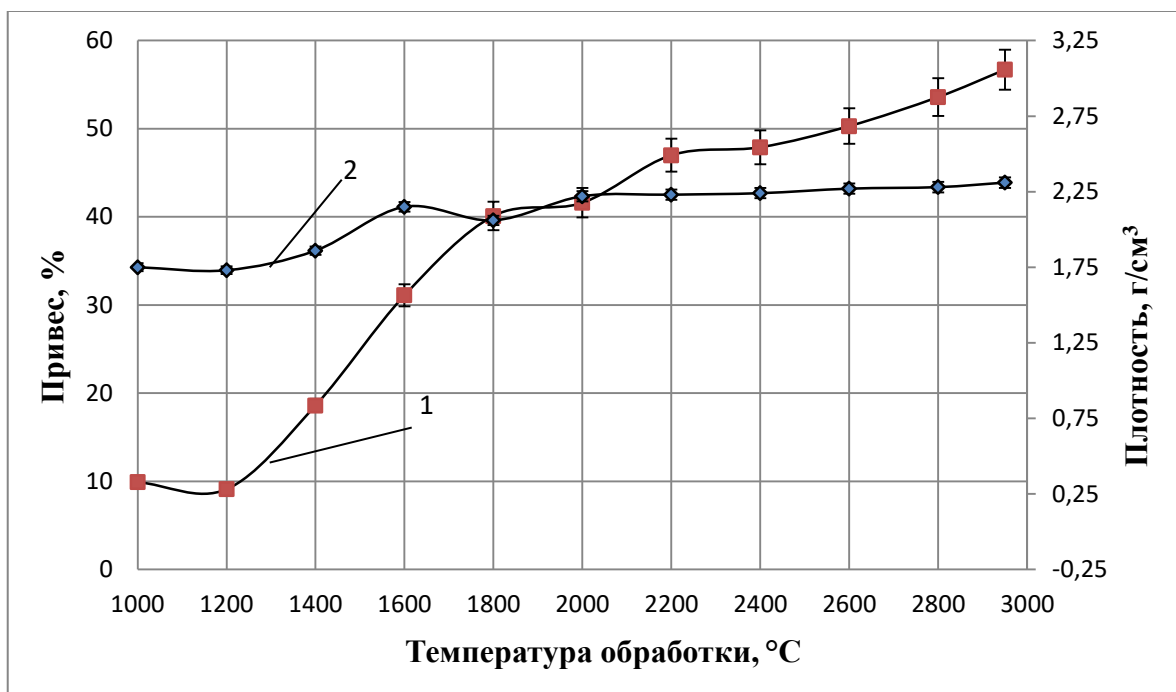


Рис. 3.19. Изменение привеса и плотности силицированного полуфабриката среднезернистого искусственного графита от температуры обработки
1 - привес, %; 2 - плотность, г/см³

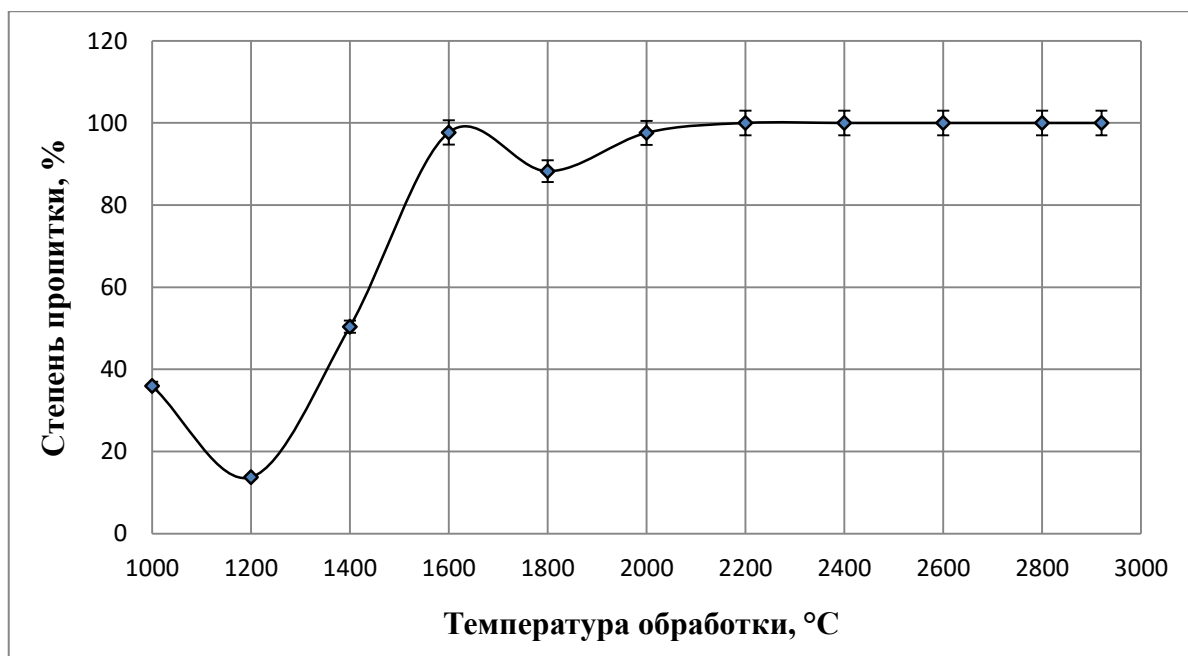


Рис. 3.20. Зависимость степени пропитки кремнием карбонизованного полуфабриката среднезернистого искусственного графита от температуры обработки

В ходе проведения исследований установлено, что, начиная с температуры обработки 2200 °С происходит полная пропитка заготовок, обусловленная достаточно хорошим смачиванием кремнием поверхности капилляра и отсутствием его перекрытия карбидом кремния.

В табл. 3.8 приведены некоторые характеристики карбонизованного полуфабриката при различных температурах обработки.

Важно отметить, что структура углеродного материала при температуре 1000 °С содержит большее количество неупорядоченной фазы, чем при других температурах, поэтому количество образовавшегося SiC больше, чем при температуре обработки 1200 °С, хотя при данных условиях общая и открытая пористость даже несколько увеличивается (табл. 3.8).

Таблица 3.8

Температура обработки, °С	Истинная плотность, г/см ³	Кажущаяся плотность, г/см ³	Общая пористость, %	Открытая пористость, %	Закрытая пористость, %
1000	2,015	1,61	20,1	17,8	2,3
1200	2,082	1,60	23,2	21,0	2,2
1400	2,097	1,61	23,2	20,0	3,2
1600	2,077	1,57	24,4	21,9	2,5
1800	2,102	1,60	23,9	21,0	2,9
2000	2,070	1,58	23,7	21,2	2,5
2200	2,130	1,61	24,4	20,5	3,9
2400	2,120	1,61	24,1	20,9	3,2
2600	2,101	1,60	23,8	21,5	2,3

2800	2,140	1,61	24,8	20,7	4,1
2920	2,140	1,60	25,2	20,7	3,5

Влияние температуры обработки на плотность и пористость карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита

Ранее авторами было показано, что аморфная составляющая углерода обладает максимальной карбидообразующей способностью. Кроме этого, наблюдается значительное снижение степени пропитки при температуре обработки 1800 °С, несмотря на то, что при температурах 1600 °С и 2000 °С значение открытой пористости весьма близки. Это, вероятно, связано с наличием структурных перестроек углерода.

Из таблицы следует, что максимальное изменение плотности от термообработки составило 0,03 г/см³, открытой пористости – 3,7 %. Исходя из малых величин вариации характеристик, можно предположить, что в диапазоне температур обработки 1200 – 2920 °С эти свойства практически не изменяются.

В этом случае на фазовый состав силицированных образцов в значительной степени оказывает влияние величина межслоевого расстояния – с его уменьшением наблюдается общая тенденция увеличения содержания карбида кремния, также на зависимости содержания карбида кремния от межслоевого расстояния можно различить 3 участка: область 1000 -1600 °С, 1600 – 2000 °С, 2000 – 2920 °С (рис. 3.21).

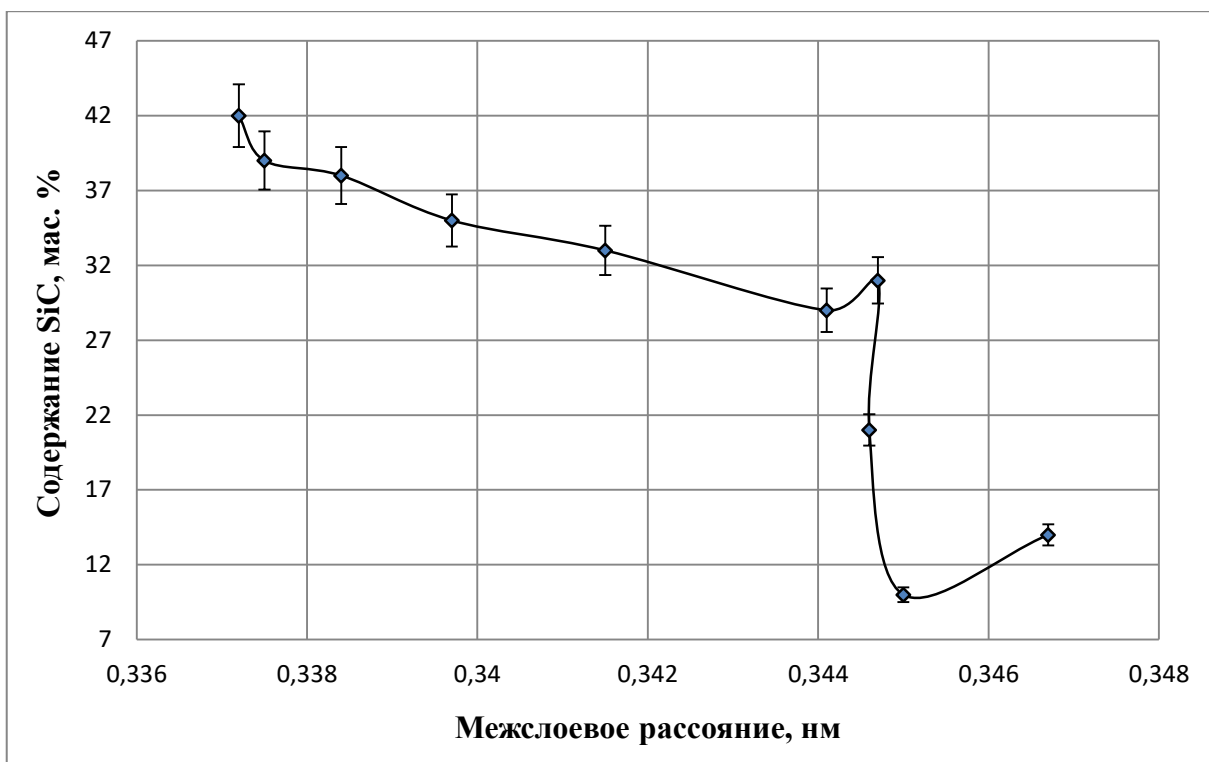


Рис. 3.21. Зависимость содержания SiC от межслоевого расстояния

Необходимо особо отметить, что аналогичные области присутствуют на зависимости содержания карбида кремния от размера о.к.р. Это, вероятно, свидетельствует о том, что проникновение кремния в графитовую заготовку происходит как по системе пор, так и через призматические грани о.к.р. вдоль базисных плоскостей (рис. 3.22).

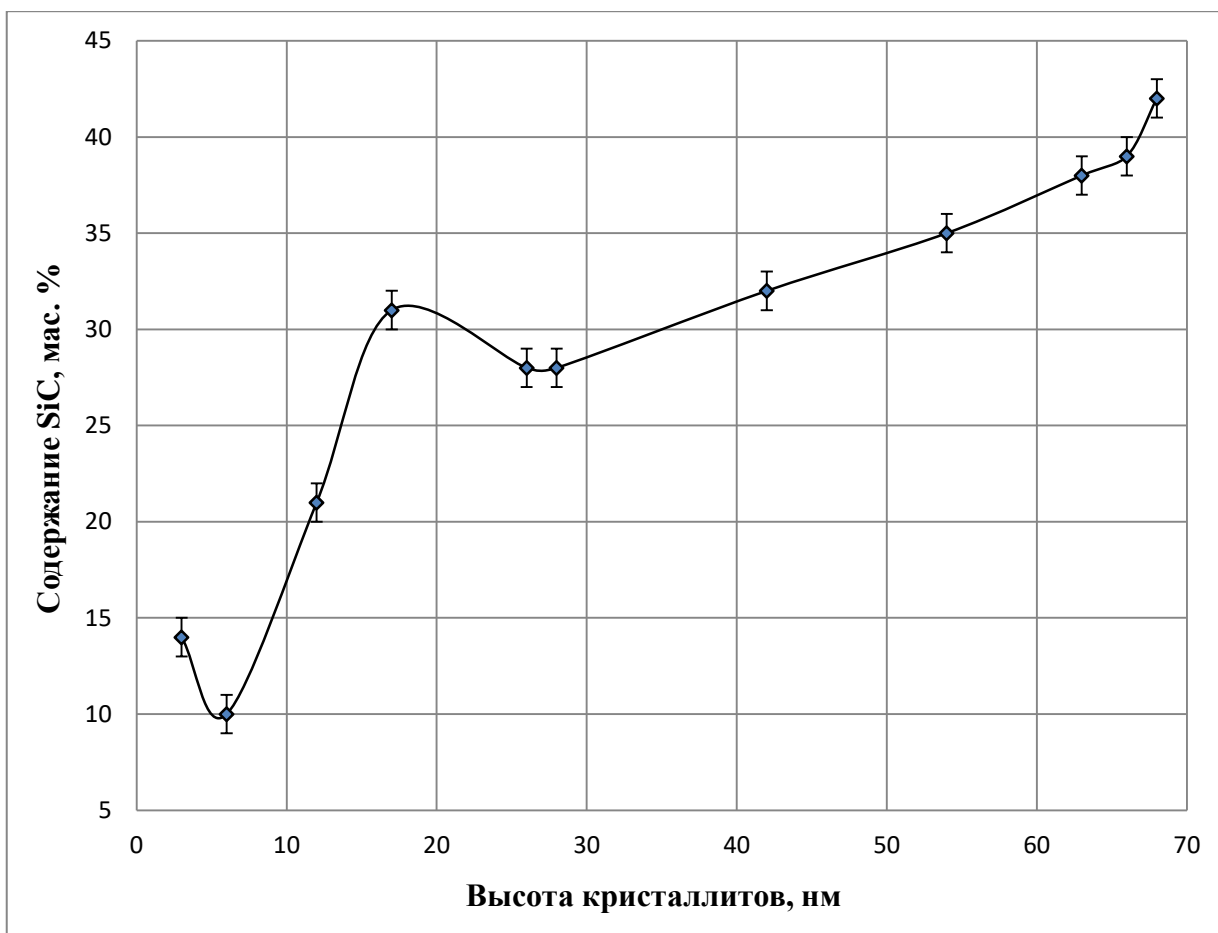


Рис. 3.22. Зависимость степени пропитки кремнием кабонизованного полуфабриката среднезернистого искусственного графита от температуры обработки

Для подтверждения данного предположения был использован квазимонокристалл графита и пироуглерод с $t_{обр.} = 2100 \text{ } ^\circ\text{C}$ в качестве модели о.к.р. После силицирования квазимонокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда его высота увеличилась почти в 3 раза за счет интенсивного проникновения кремния вдоль базисных плоскостей и резкого адсорбционного понижения прочности квазимонокристалла (эффект Ребиндера).

Фазовый состав квазимонокристалла и пироуглерода с температурной обработкой $2100 \text{ } ^\circ\text{C}$ после силицирования определяли с помощью

программы EVA. В табл. 3.9 приведён фазовый состав указанных модельных структур углерода.

Таблица 3.9

Фазовый состав квазимонокристалла и пирографита с температурой обработки 2100 °С.

Фаза	Образцы	
	Квазимонокристалл	Пироуглерод
SiC – 6H (α)	15.9	9.5
Si	8.1	18.0
SiC – 3C (β)	60.6	72.5
C	15.4	0

Во-первых, наблюдается изменение политипного состава SiC от структуры углеродного материала. С ростом степени совершенства структуры углерода увеличивается содержание гексагональной фазы SiC – 6H (α).

Силицированные материалы существенно отличаются так же по содержанию статоного кремния и углерода. Реакционная способность пироуглерода (о чём указывает количество остаточного углерода) выше, чем у квазимонокристалла.

Данный факт, вероятно, свидетельствует о том, что в процессе образования кристаллов SiC большую роль играет процесс зарождения центров кристаллизации (нуклеация). По всей видимости, массоперенос кремния наиболее предпочтительно осуществляется между блоками, состоящими из графеновых слоёв. Именно по этой причине

значительную роль в карбидообразовании играют призматические плоскости о.к.р.

Из литературных данных известно, что возможно проникновение кремния в твёрдой фазе (при температуре выше 900 °С) между графеновым слоем и металлической подложкой [1] с образованием межслоевых соединений. Так же, в работе [2] показано, что на базисной плоскости пироуглерода образуются кристаллы SiC, у которых плоскость (111) ориентирована параллельно плоскости (001) пироуглерода. То есть имеется соответствие между структурой углерода и кристаллов карбида кремния [2].

Это даёт основание предположить, что кристаллы карбида кремния могут образовываться из расплава кремния не только за счёт гомогенной нуклеации и дальнейшего роста, но и непосредственно путем диффузии атомов кремния между графеновыми слоями. В этом случае зародыши SiC могут образовываться из микрогруппировок углерода в расплаве кремния, а также, возможно первоначальное образование SiC путём проникновения паров кремния внутрь углеродной частицы с последующим твёрдофазным образованием центра кристаллизации.

С ростом температуры обработки заготовок карбонизованного полуфабриката имеет место значительное увеличение толщины карбидного слоя и размеров отдельных кристаллов (рис. 3.23). Белый цвет – кремний, серый – карбид кремния, черный – графит.

Для экспериментального подтверждения роли призматических и базисных плоскостей углеродных материалов в процессе образования SiC были проведены эксперименты с использованием углеродной основы, изготовленной из частиц пироуглерода с температурой обработки 2100 °С. Затем подготовлены шлифы в двух перпендикулярных направлениях (параллельно базисной плоскости и перпендикулярно ей – призматическая

плоскость). Далее при использовании металлографического анализа (порядка 4000 измерений на каждой плоскости) установлено, что толщина карбидного слоя, образованного на базисной плоскости составляет 4,4 мкм, а на призматической – 11,8 мкм. Данный результат экспериментально свидетельствует о том, что, во-первых, количество центров кристаллизации SiC на призматической плоскости выше, чем на базисной, во-вторых, скорость растворения углерода с данных плоскостей о.к.р., возможно, также выше, чем с базисных.

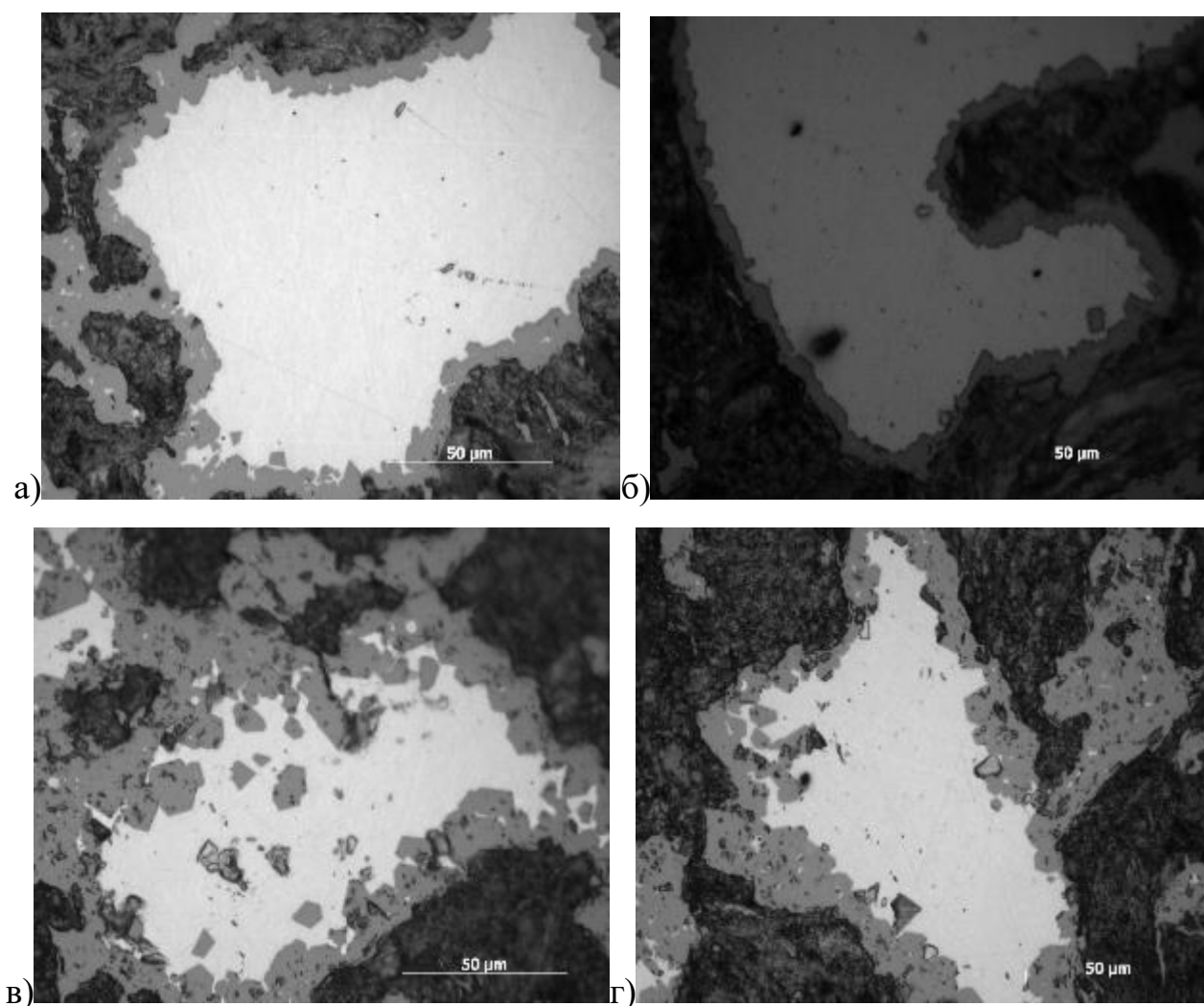


Рис. 3.23. Влияние температуры обработки на толщину карбидного слоя
а – 1000 °С; б – 1400 °С; в – 2400 °С; г – 2920 °С

Анализ результатов, приведенных на рис. 3.23, по всей видимости, свидетельствует о том, что карбидообразование углеродного материала с менее упорядоченной структурой отличается высоким количеством центров кристаллизации и низкой скоростью растворения углерода. Об этом свидетельствует малая толщина карбидного слоя. С дальнейшим ростом степени совершенства кристаллической структуры углерода происходит одновременное увеличение площадей базисных и призматических плоскостей, по этой причине толщина карбидного слоя в 3 – 4 раза выше для природного материала, обработанного при температуре 2920 °С. В данном случае отдельные кристаллы SiC достигают сравнительно больших размеров. Вероятно, это обусловлено уменьшением числа центров кристаллизации (при увеличении вклада базисных плоскостей) и увеличения растворимости углерода в расплаве при росте высоты о.к.р, что предопределяет увеличенную скорость роста кристаллов.

В результате выполненной работы установлено, что призматические плоскости о.к.р. углеродного материала в значительной степени влияют на толщину карбидного слоя.

Имеет место интенсивное проникновение кремния между макроскопическими областями с параллельной ориентацией графеновых слоёв углерода, несмотря на практически отсутствие открытой пористости.

Высказано предположение о том, что возможна не только гомогенная нуклеация кристаллов SiC в расплаве кремния, но и гетерогенная нуклеация при твердофазном образовании зародышей карбида кремния на графеновых плоскостях.

Экспериментально установлено, что для пироуглерода с температурой обработки 2100 °С толщина карбидного слоя на призматической плоскости в 2,7 раза больше, чем на базисной. По этой

причине надкристаллитная структура углерода в значительной степени
влияет на содержание карбида кремния в материале.

3.4. Исследование механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов

Более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение. Во-первых, 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 [117], 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.

Предварительные 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 квазимонокристалле графита с анизотропной структурой. При температуре контактного плавления кремния и времени выдержки 30 минут толщина карбидного слоя на стеклоуглероде и квазимонокристалле составила соответственно 5 и 500 мкм.

Расчет коэффициента диффузии углерода через карбид кремния по уравнению Эйнштейна-Смолуховского ($L = (2D\tau)^{1/2}$, L – толщина карбидного слоя, D – коэффициент диффузии углерода через карбид кремния, τ – время выдержки) показал, что коэффициенты диффузии углерода для стеклоуглерода и квазимонокристалла 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 квазимонокристалла). 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 Тарабановым А. С. с использованием пористых углеродных материалов при температуре более 1800 °С в условиях резкой остановки процесса силицирования посредством поднятия образца из расплава кремния при времени выдержки в расплаве 5 и 1800 с (рис. 3.24, зависимости а и б) при полном ограничении поступления кремния на образец после 600 с (рис. 3.25) наглядно показывают стадии образования карбида кремния. Крупные кристаллы, по видимому, образуются из мелких кристаллов за счет их малого размера и дефектности структуры. В то же время происходит растворение термодинамически неустойчивых зародышей карбидной фазы в расплаве кремния.

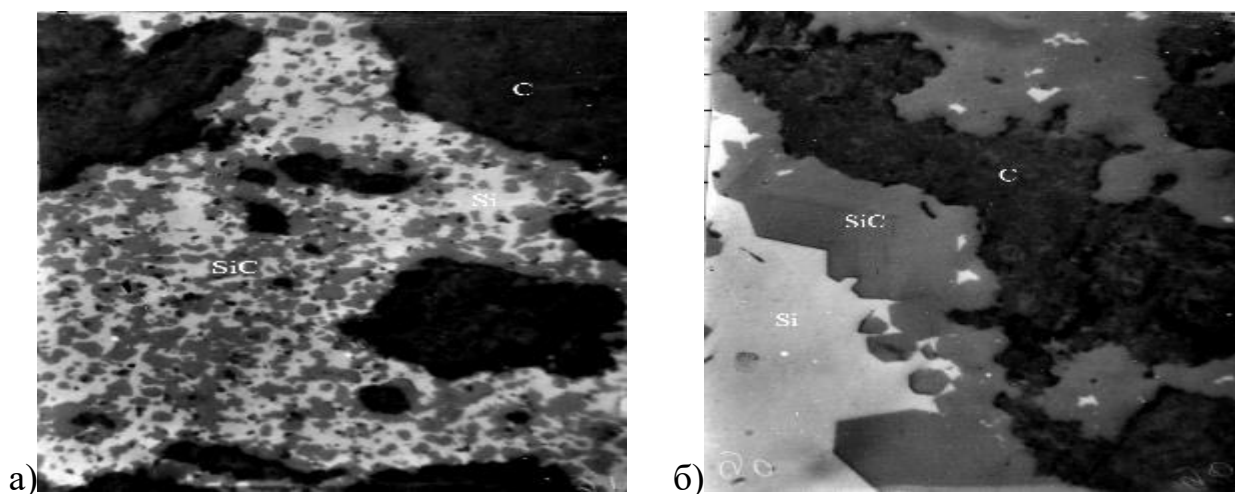


Рис. 3.24. Образование кристаллов карбида кремния в капилляре. Увеличение $600\times$

а – в течение 5 с ; б – 1800 с.

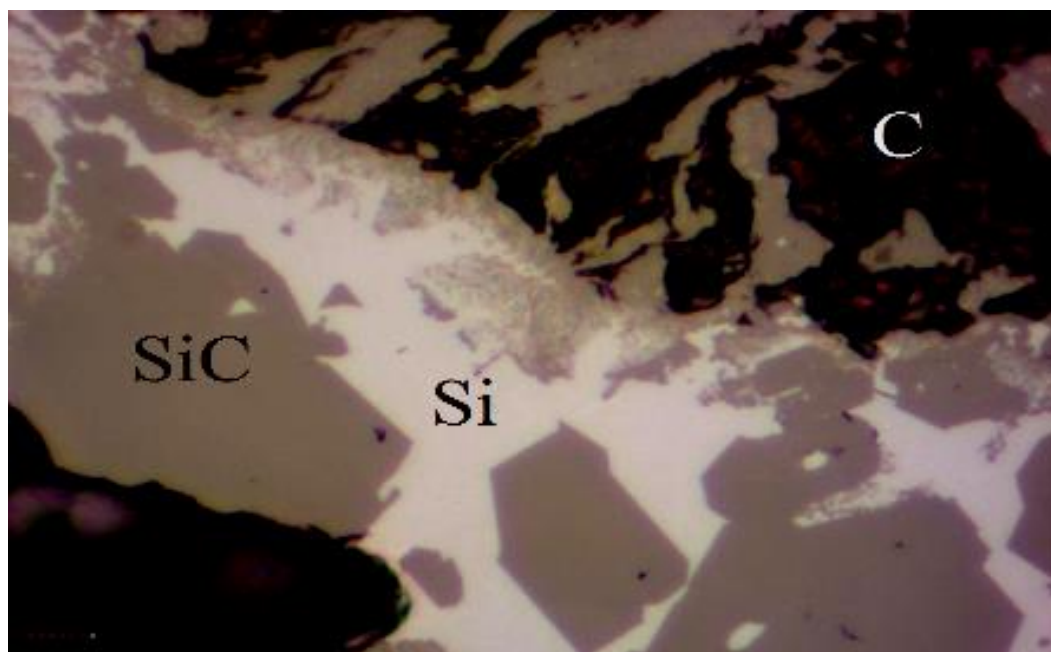


Рис. 3.25. Образование крупных кристаллов из мелких в течение 600 с. Увеличение $1000\times$

Перекристаллизация карбида кремния через жидкую фазу является одним из путей образования карбида кремния, что количественно показано при растворении SiC в кремнии методом вращающегося диска.

В качестве объектов исследования выбраны стеклоуглеродные материалы с температурами получения 1300 и 2000 °С (СУ 1300, СУ 2000); пироуглерод с температурой обработки 2100 °С (ПУ 2100) и квазимонокристалл графита. Все материалы практически не имеют открытой пористости и обладают различной степенью анизотропии и совершенства кристаллической структуры.

Для более детального исследования стадий образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов использовали две марки стеклоуглерода: СУ 1300 и СУ 2000. Открытая пористость обоих материалов равна 0 %, 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 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 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 «лежащей» 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.

Процессы проводили при температуре, на несколько градусов превышающей температуру контактного плавления – 1270–1290 °С для СУ 1300, 1280–1300 °С для СУ 2000.

Проведение экспериментов вблизи линии солидуса позволило значительно уменьшить интенсивность процесса взаимодействия кремния с углеродом и более отчетливо наблюдать стадии быстропротекающего процесса образования карбида кремния. Установка предварительно была прокалибрована по температуре с использованием оптического пирометра. Различие в температуре, измеряемой одновременно вольфрам-рениевой термопарой и пирометром, не превышало 10 °С в диапазоне 1260 – 1460 °С.

Значительное снижение температуры плавления кремния связано с процессом его науглероживания в момент нагревания подложки и металла.

Образцы затем разрезали на отрезном станке с алмазным кругом для изготовления шлифов и последующего рентгеноструктурного анализа поверхности капли и зоны взаимодействия.

Основные стадии образования карбида кремния могут быть установлены исходя из результатов металлографического, рентгеноструктурного и электронно-дисперсионного анализов.

На рис. 3.26 показана макроструктура зоны взаимодействия СУ 2000 с Si в виде участка, на котором имеется только первый слой SiC почти без кристаллов второго слоя.

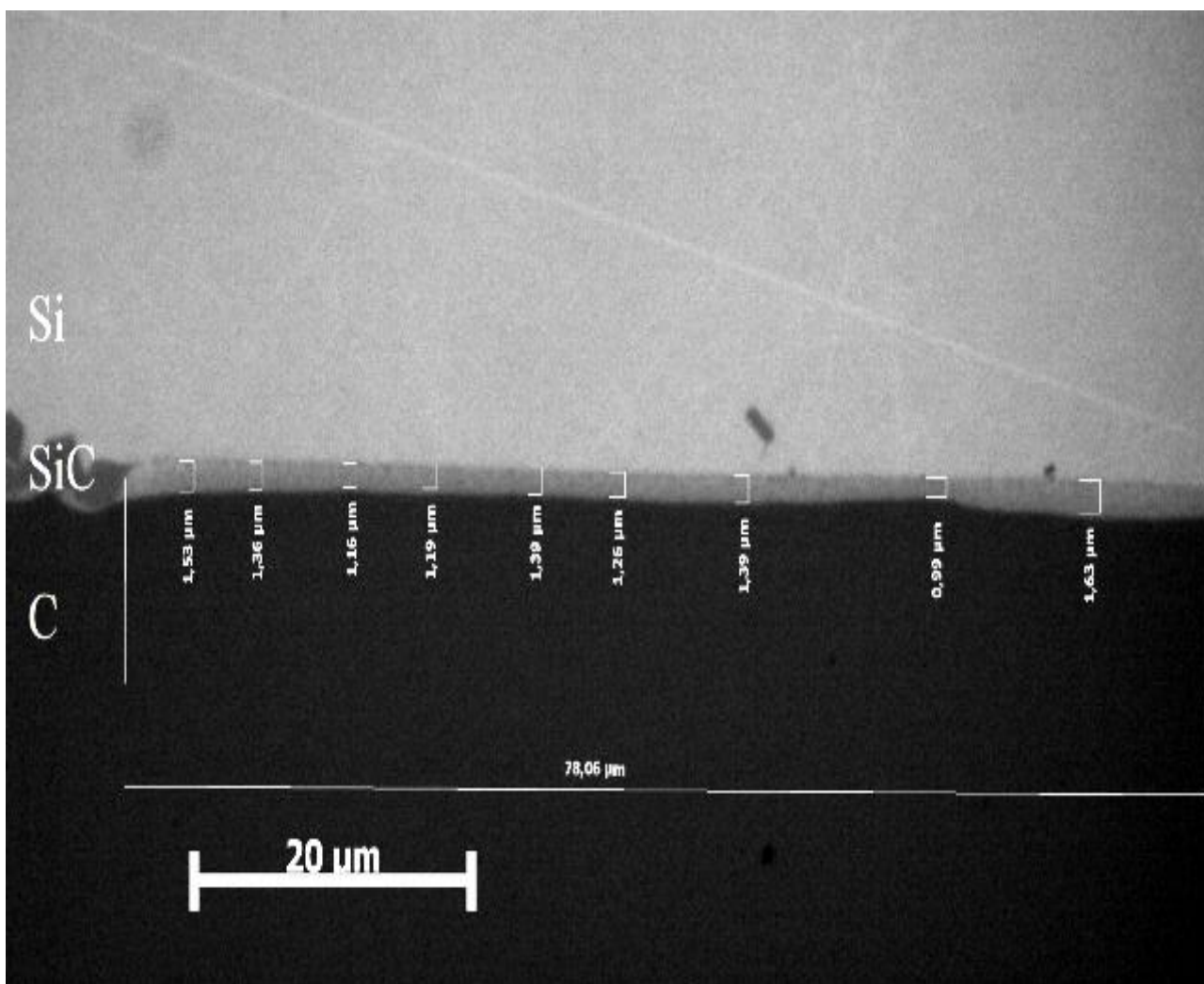


Рис. 3.26. Первый поликристаллический слой SiC на СУ 2000
(Увеличение 1000^x, время выдержки 0 мин, центр капли)

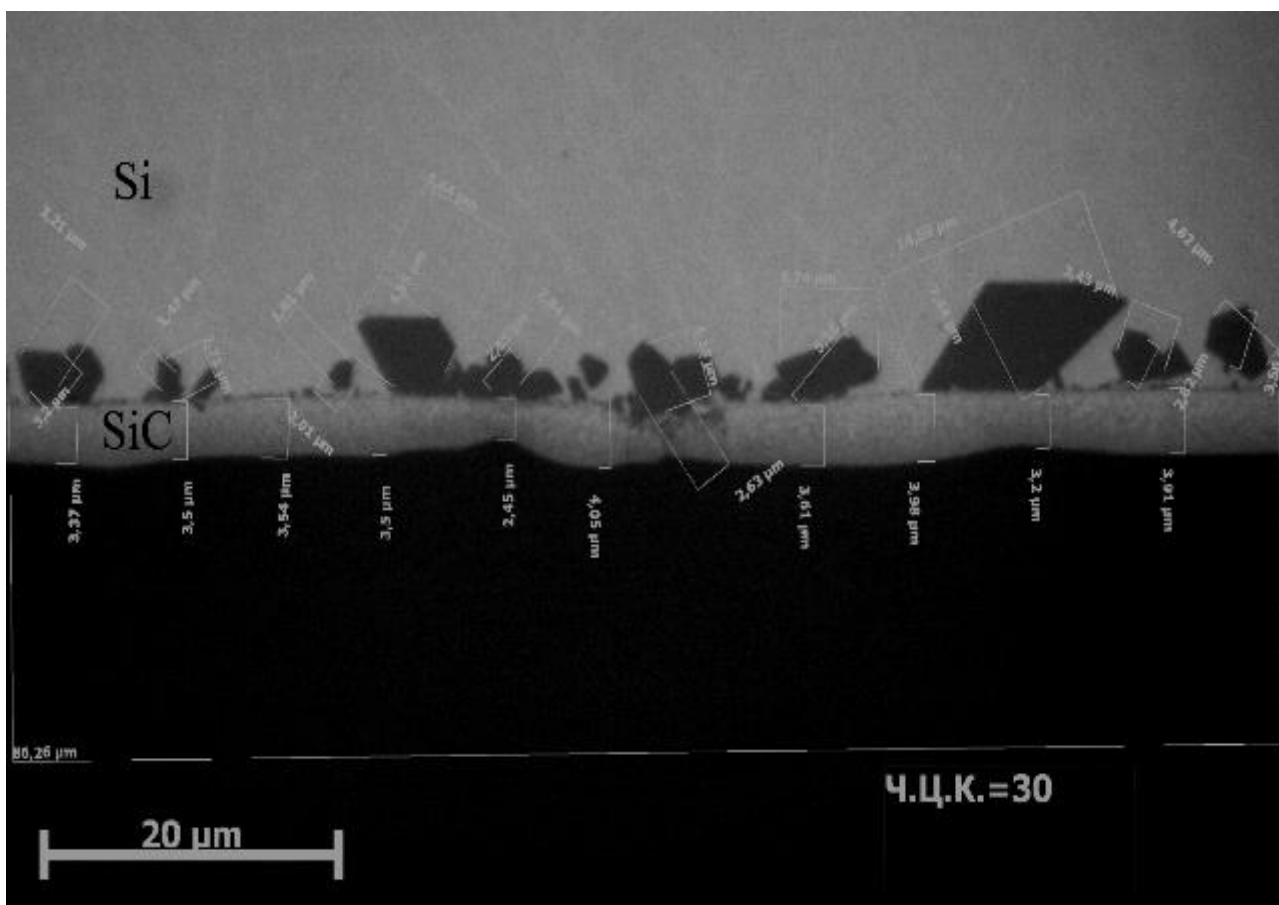


Рис. 3.27. Образование второго слоя отдельных кристаллов SiC на СУ 2000

(Увеличение 1000[×], время выдержки 1 мин, центр капли)

Практически за 1 мин выдержки происходит быстрый рост первого слоя и на его поверхности образуются достаточно крупные ограниченные кристаллы (рис. 3.27).

Интересно отметить, что первый поликристаллический карбидный слой у края капли имеет меньшую ширину и число центров кристаллизации (ЧЦК) (отдельных кристаллов) на нем также значительно меньше (рис. 3.28).

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.

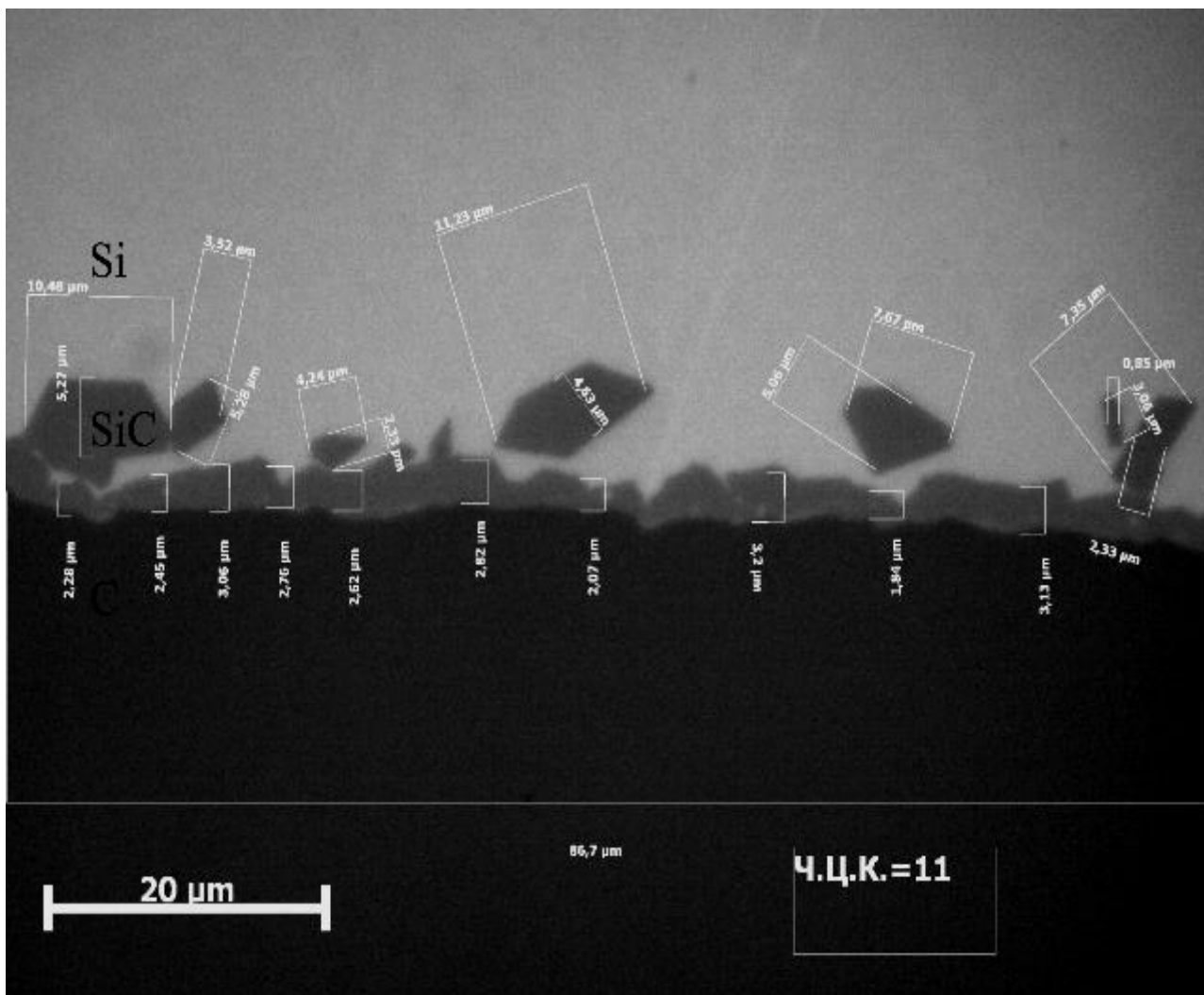


Рис. 3.28. Образование второго слоя отдельных кристаллов SiC на СУ 2000 (Увеличение 1000 \times , время выдержки 1 мин, край капли)

Важно подчеркнуть, что граница между первым поликристаллическим карбидным слоем и стеклоуглеродом в начальный момент времени (рис. 3.28) достаточно ровная. Начало отделения единичных кристаллов второго карбидного слоя от первого слоя показано на рис. 3.29.

По всей видимости, данный процесс вызван растворением периферии отдельных ограниченных кристаллов и мест контакта с первым слоем в кремнии.

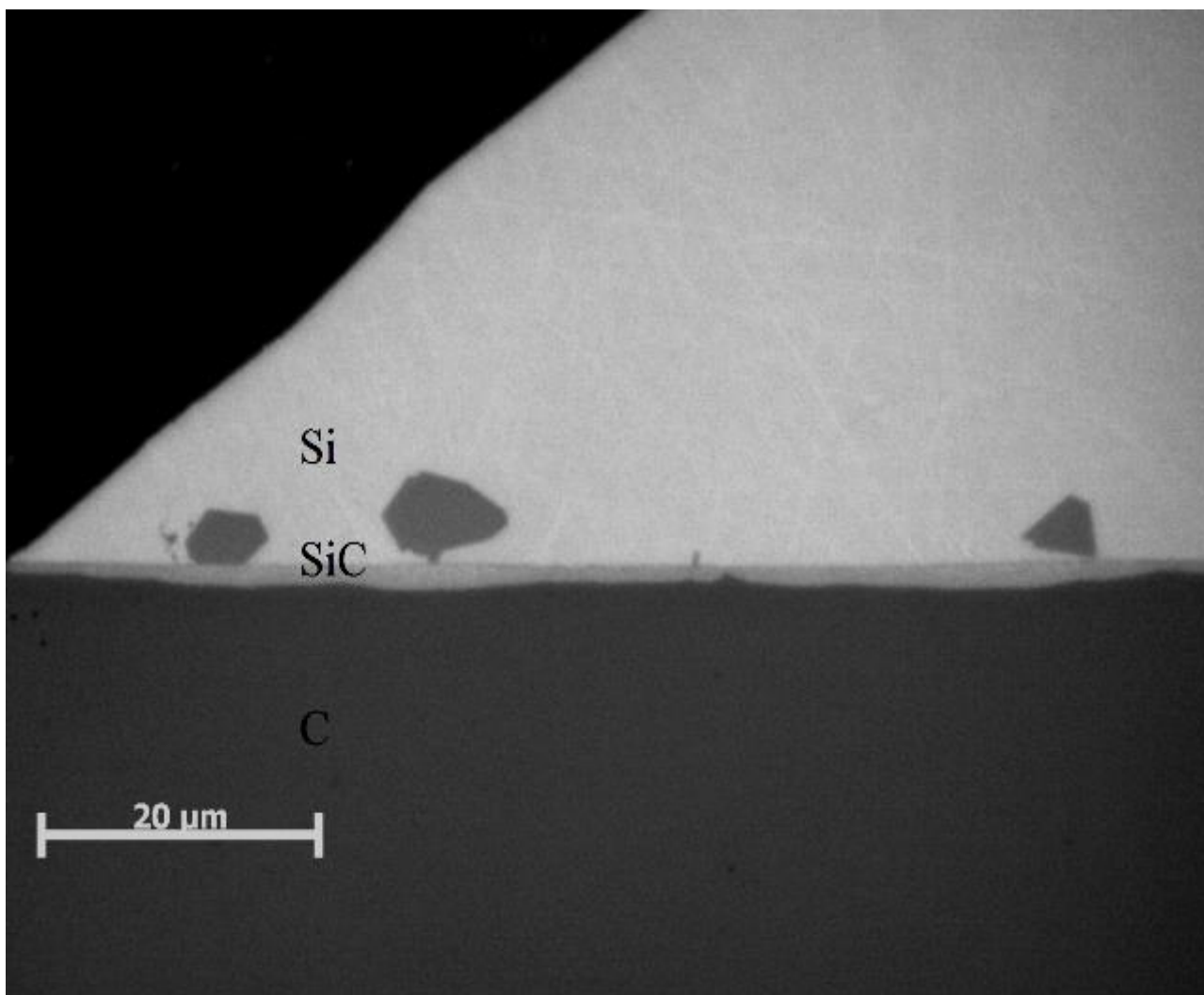


Рис. 3.27. Частичное отделение отдельных кристаллов SiC от второго слоя на СУ 2000

(Увеличение 1000 \times , время выдержки 3 мин, край капли)

Этот процесс сильно активизируется на четвертой минуте взаимодействия (рис. 3.29). Кроме того, к данному моменту времени в первом поликристаллическом карбидном слое возникают трещины, по которым кремний начинает поступать на границу со стеклоуглеродом и в отдельных местах вновь начинается процесс образования

поликристаллического SiC. Более детально этот процесс показан на рис. 3.30: происходит укрупнение мелких кристаллов поликристаллического слоя.

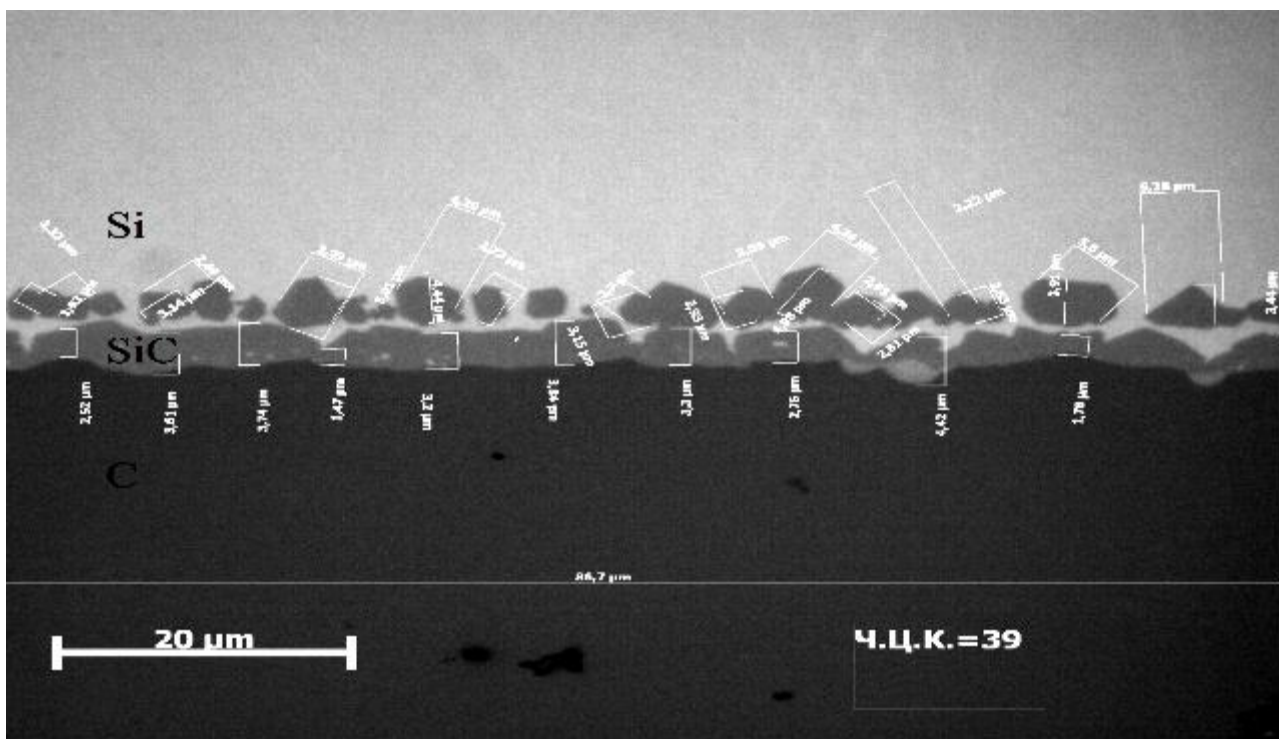


Рис. 3.30. Массовое отделение единичных кристаллов второго слоя от первого слоя

(Увеличение 1000×, время выдержки 4 мин, центр капли)

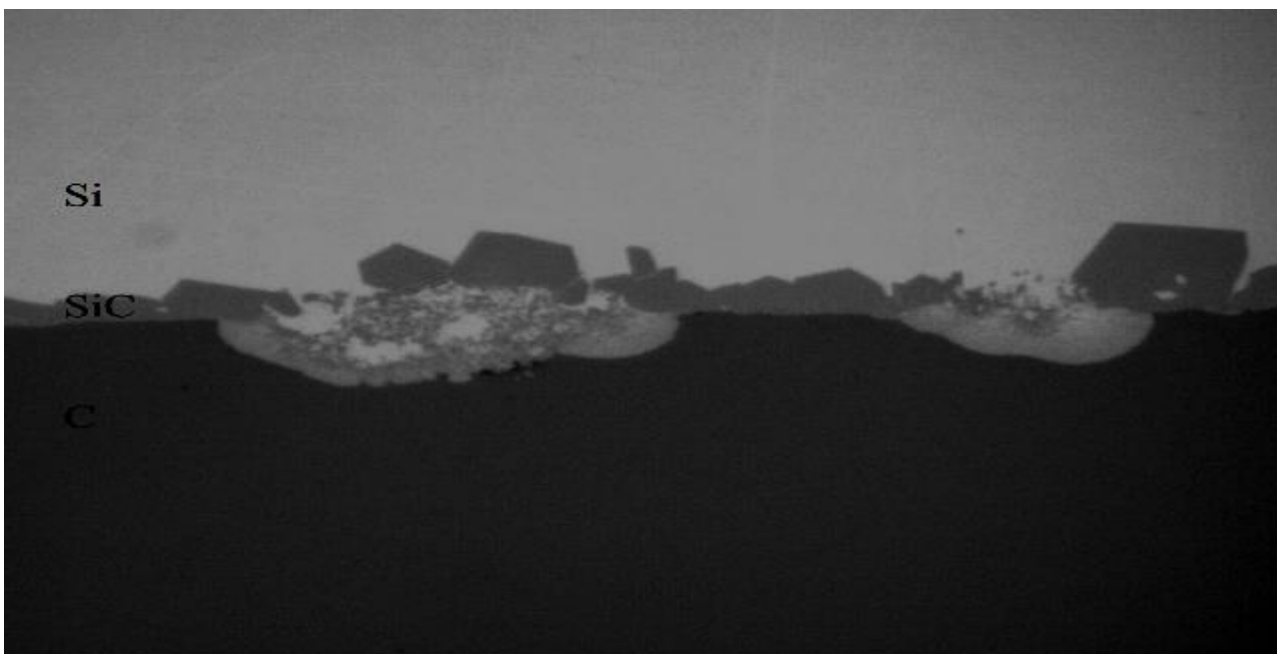


Рис. 3.31. Разрушение и начало повторного образования поликристаллического первого слоя.

(Увеличение 1000 \times , время выдержки 10 мин, край капли)

Повторное отделение единичных кристаллов происходит при времени выдержки 25 минут (рис. 3.32), при дальнейшей выдержке при данной температуре в течение 30 минут восстанавливается двухмерный слой, однако граница карбид кремния – стеклоуглерод становится сильно извилистой, что свидетельствует об интенсивном жидкофазном взаимодействии кремния со стеклоуглеродом с переходом углерода через жидкую фазу в кремний (рис. 3.33).

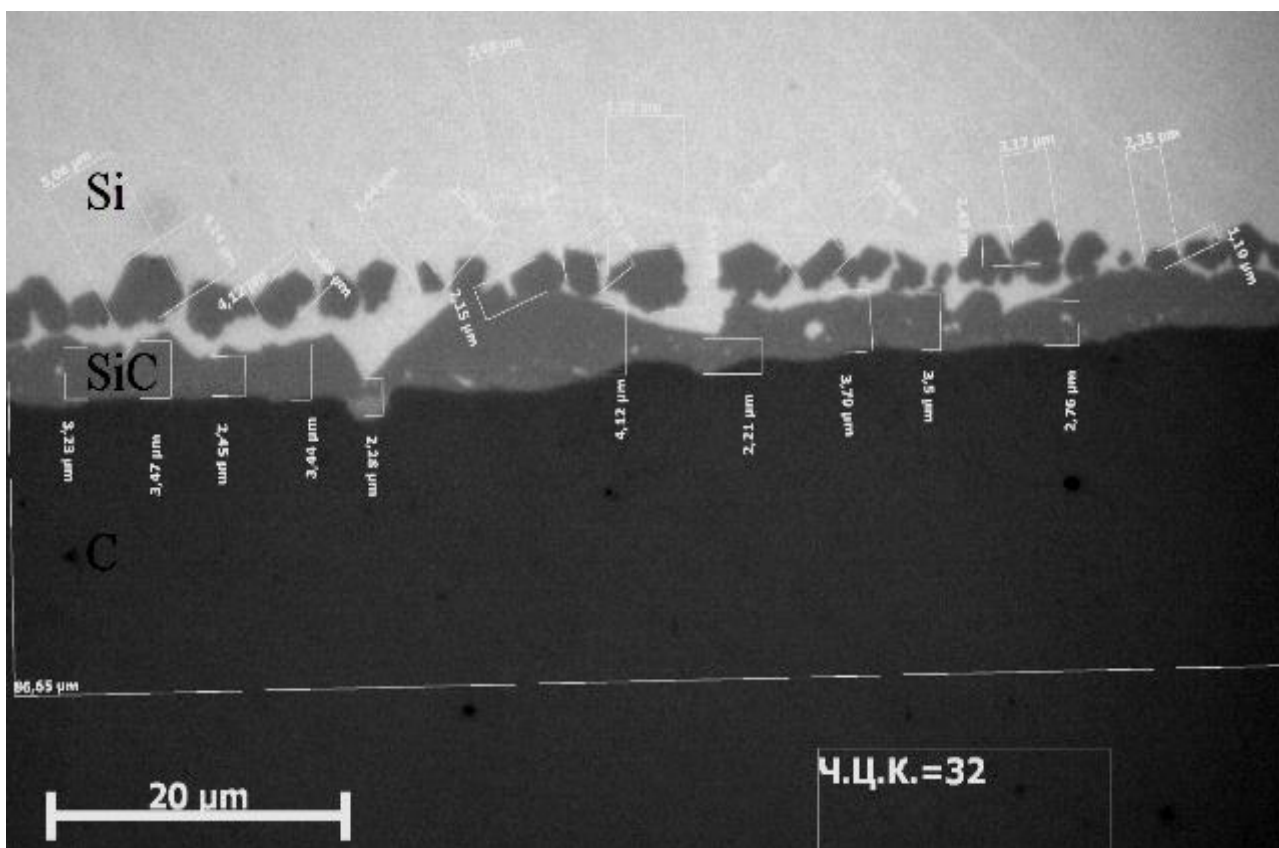


Рис. 3.32. Повторное массовое отделение единичных кристаллов второго слоя от первого слоя

(Увеличение 1000 \times , время выдержки 25 мин, центр капли)

Извилистость границы является этому практически подтверждением. Вследствие этого, ранее рассмотренная гипотеза о наличие слоя кластеров Si – C на твердой поверхности становится менее вероятной. Основным процессом на стадии роста слоя карбида кремния является практически непрерывное взаимодействие твердого углерода с расплавом, дополнительно на эту стадию накладывается процесс рекристаллизации мелких кристаллов SiC и растворение крупных кристаллов с возможным их параллельным ростом за счет диффузии атомов углерода через расплав кремния. Процессы растворения и роста являются конкурирующими. Кроме того, на рисунке видно укрупнение мелких кристаллов, что вызвано их слиянием под действием сил капиллярного давления Лапласа.

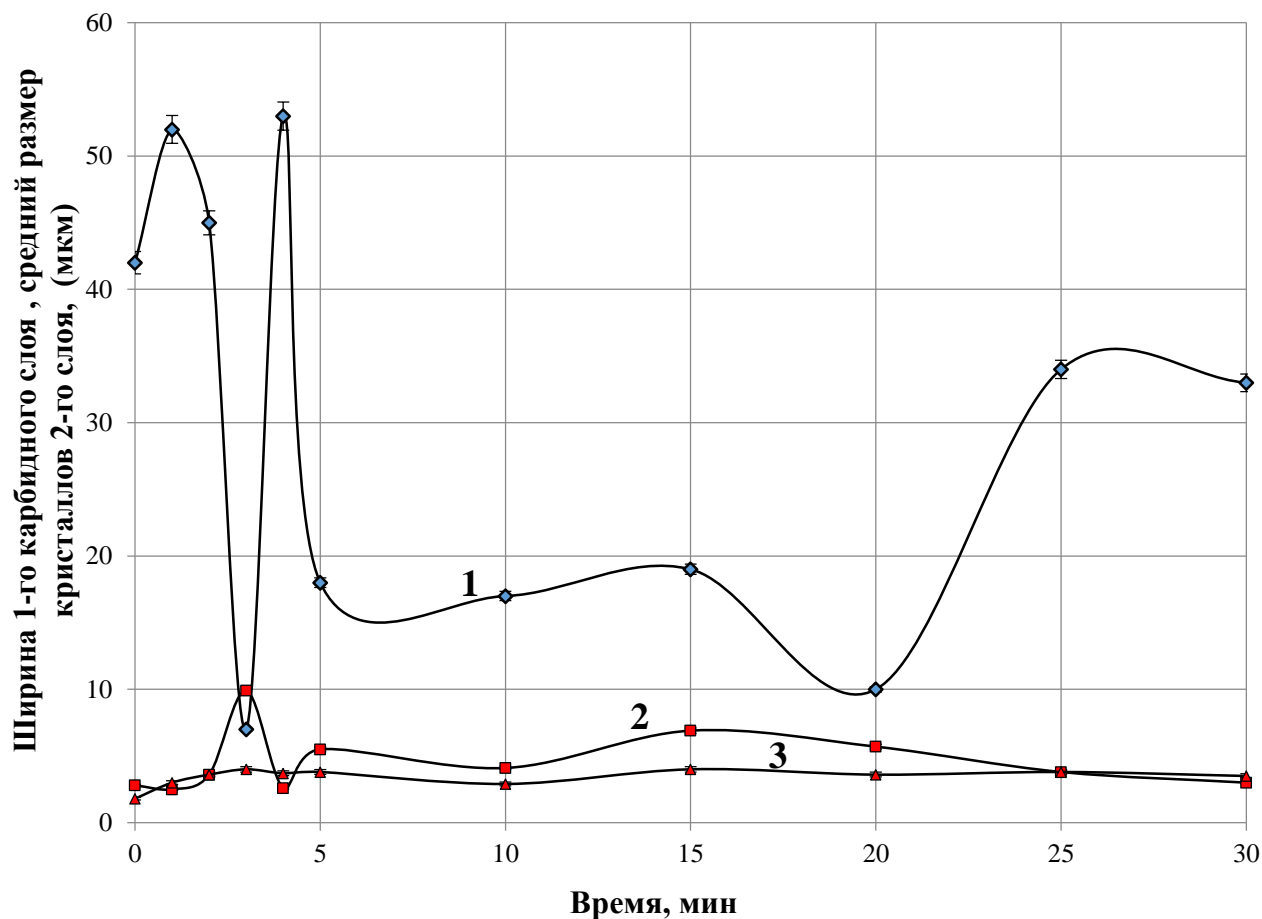


Рис. 3.34. Изменение числа центров кристаллизации, среднего размера кристаллов второго слоя, ширины первого карбидного слоя от времени при взаимодействии

СУ 1300 с расплавом кремния

1 – ЧЦК; 2 – средний размер кристаллов второго слоя; 3 – ширина первого карбидного слоя

Средний размер кристаллов второго карбидного слоя также изменяется немонотонно. В основном максимальные значения размеров кристаллов наблюдаются при уменьшении числа центров кристаллизации. В случае 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.

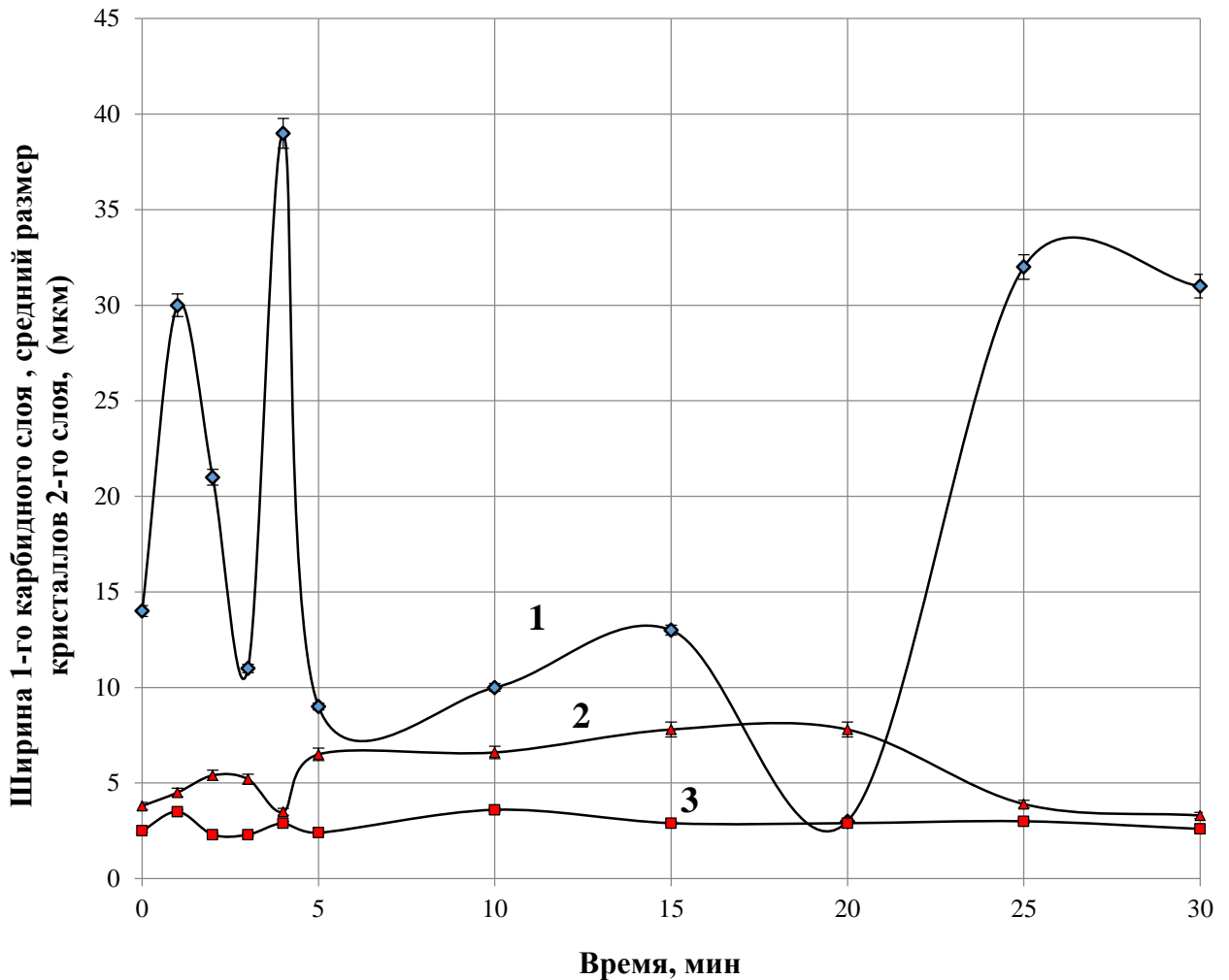


Рис. 3.35. Изменение числа центров кристаллизации, среднего размера кристаллов второго слоя, ширины первого карбидного слоя от времени при взаимодействии

СУ 2000 с расплавом кремния

1 – ЧЦК; 2 – средний размер кристаллов второго слоя; 3 – ширина первого карбидного слоя

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.

Детальное сравнение изменения всех параметров, приведенных на рис. 3.34 – 3.35, для двух материалов изображено на рис. 3.36 – 3.38.

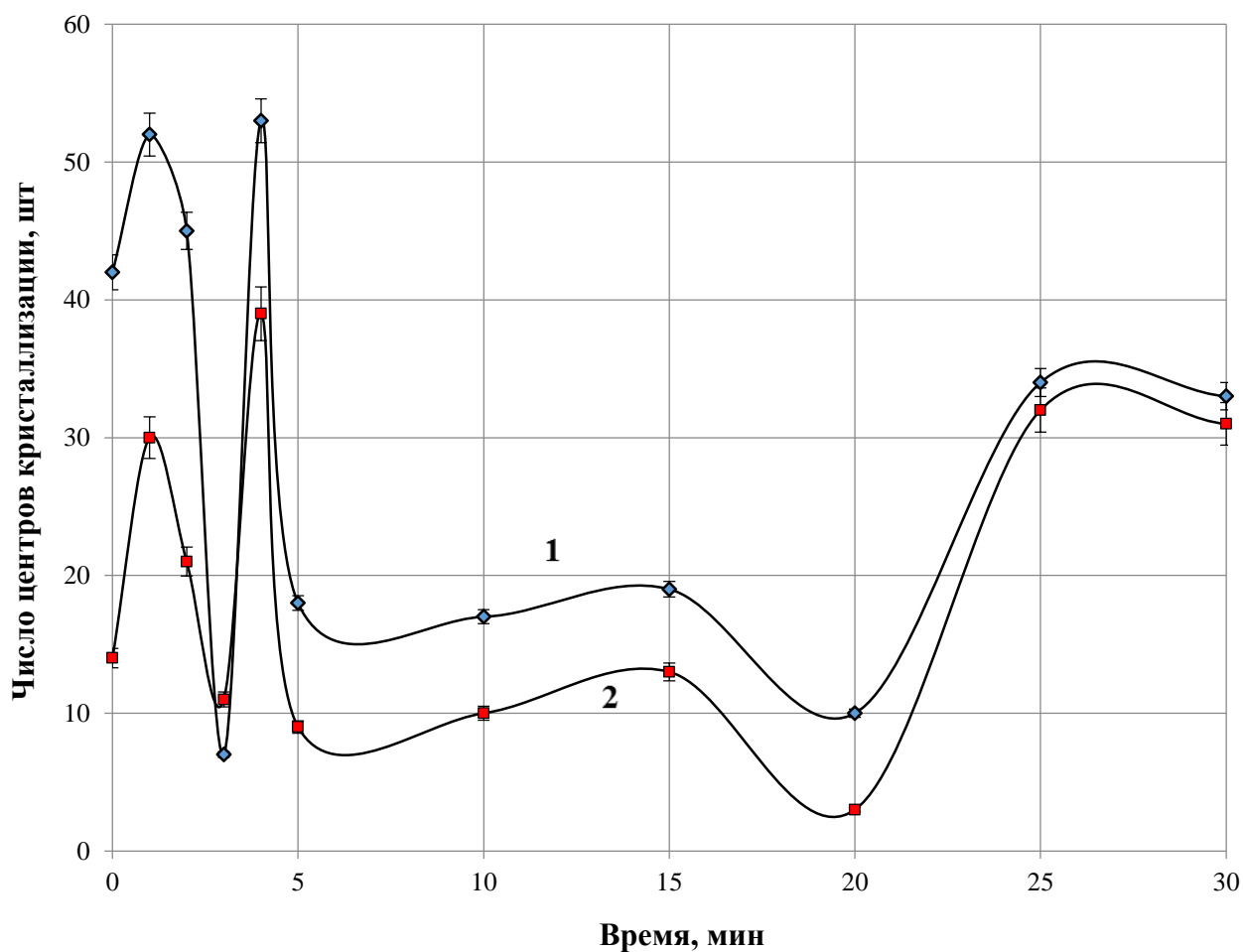


Рис. 3.36. Изменение ЧЦК для двух видов стеклоглерида второго карбидного слоя со временем
1 – СУ 1300; 2 – СУ 2000

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.

Практически полное совпадение максимумов наблюдается для зависимостей изменения среднего размера кристаллов второго слоя от времени для обоих типов стеклоуглеродных материалов (рис. 3.37).

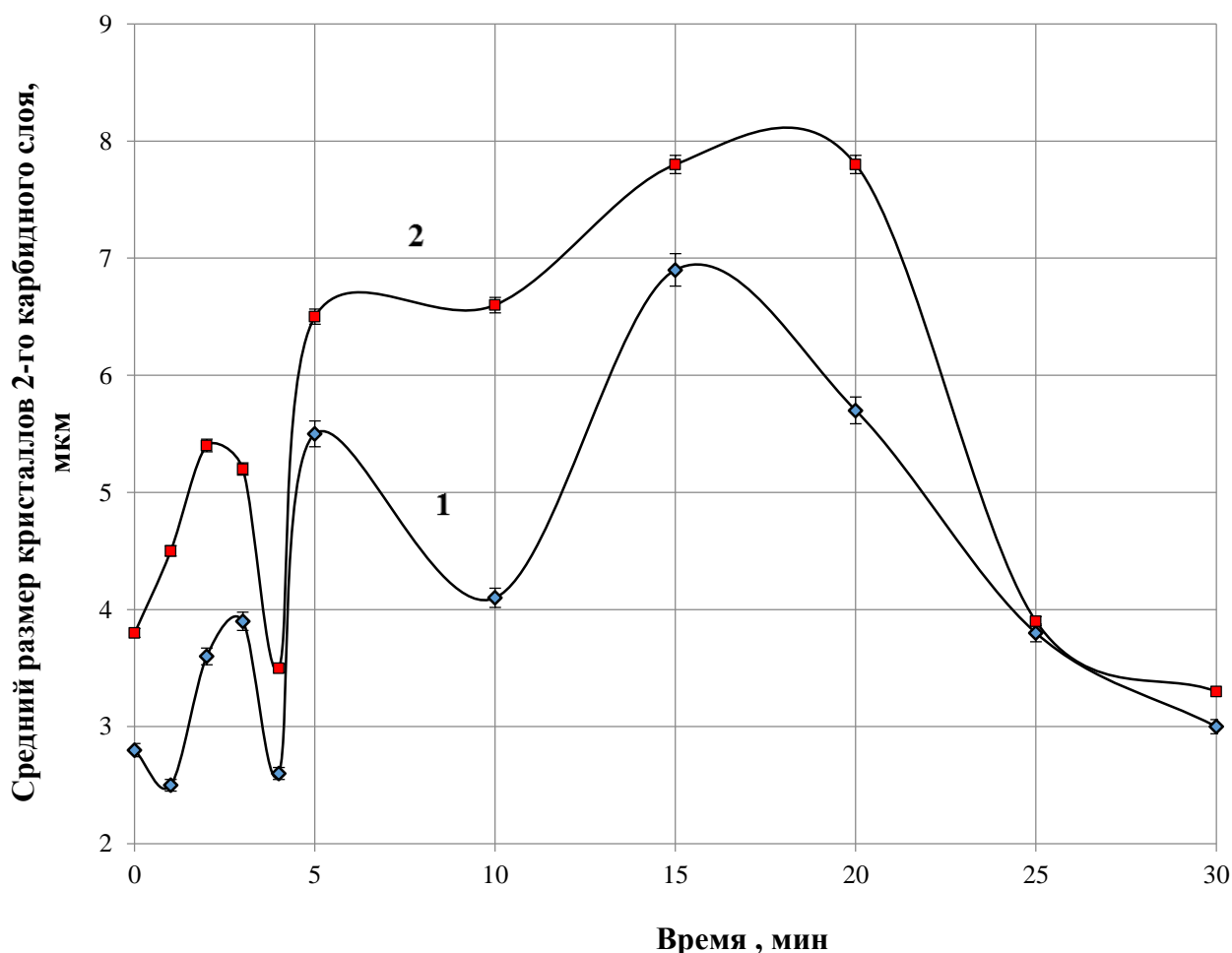


Рис. 3.37. Изменение среднего размера кристаллов второго карбидного слоя от времени для двух видов стеклоуглерода
1 – СУ 1300; 2 – СУ 2000

При сравнении характера изменения ширины первого карбидного слоя со временем (рис. 3.38) можно наблюдать, что зависимости

идентичны по виду, но максимумы при этом смещены, в отличие от данных, представленных на рис. 3.34 и рис. 3.35. Так же необходимо отметить, что ширина этого слоя значительно изменяется с течением времени.

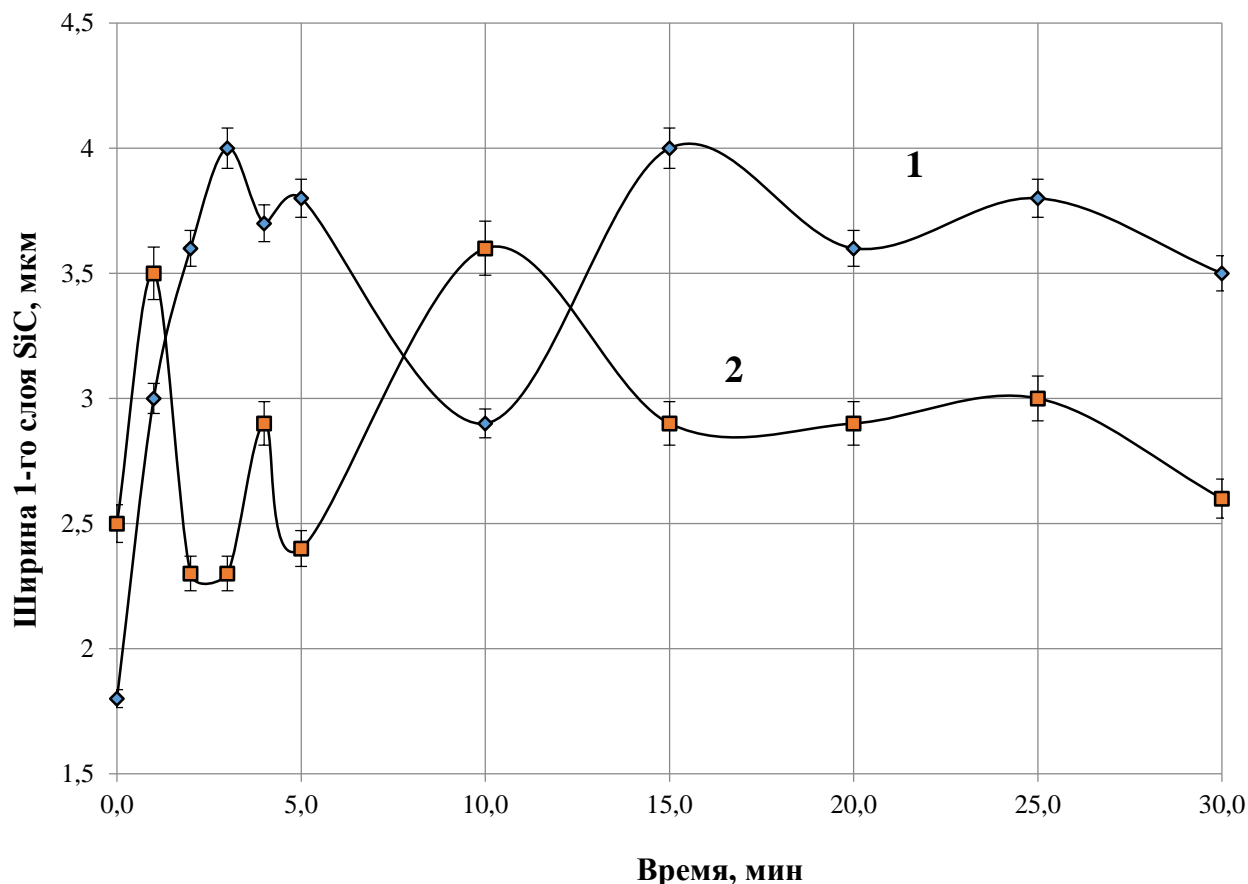


Рис. 3.38. Изменение ширины первого карбидного слоя от времени для двух видов стеклоуглерода
1 – СУ 1300; 2 – СУ 2000

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

Из данной работы также следует, что *интенсивность взаимодействия углеродных материалов с кремнием не может оцениваться по общей величине двухмерного карбидного слоя, поскольку в разные моменты времени лимитирующей стадией являются различные процессы.* Изменение числа центров кристаллизации отдельных кристаллов 2-го карбидного слоя, их размера и высоты 1-го карбидного слоя вызвано непрерывным изменением концентрации углерода в период взаимодействия кремния с углеродом.

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.

Следующим этапом работы было 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, в-третьих, посредством

поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ.

Экспериментальным путем показано наличие в расплаве Si микрогруппировок углерода при исследовании структуры капли расплава в контакте со стеклоуглеродом СУ 1300 (в атмосфере аргона) и стеклоуглеродом СУ 2000 (в вакууме) при температуре эксперимента 1450 °С. Значения межплоскостных расстояний в экспериментах с СУ 1300 равны, соответственно: 0,3562 нм (для исходного стеклоуглерода), 0,3556 нм (углеродная пленка на поверхности капли), 0,3568 нм (структура кремния со шлифа).

Результаты рентгеноструктурного анализа СУ 2000 свидетельствуют о наличии двух структурных составляющих в данном материале – менее упорядоченной ($d_1 = 0,3754$ нм) и более упорядоченной ($d_2 = 0,3488$ нм). После взаимодействия стеклоуглерода с кремнием параметры углерода мало изменяются: $d_1 = 0,3745$ нм и $d_2 = 0,3488$ нм (углеродная пленка на поверхности капли), $d_1 = 0,3740$ нм и $d_2 = 0,3457$ нм (структура кремния со шлифа).

Наличие микрогруппировок в расплаве кремния доказано с использованием стеклоуглерода СУ 1300 в среде аргона при температуре 1270 – 1290 °С при различном времени выдержки (рис. 3.39 и рис. 3.40).

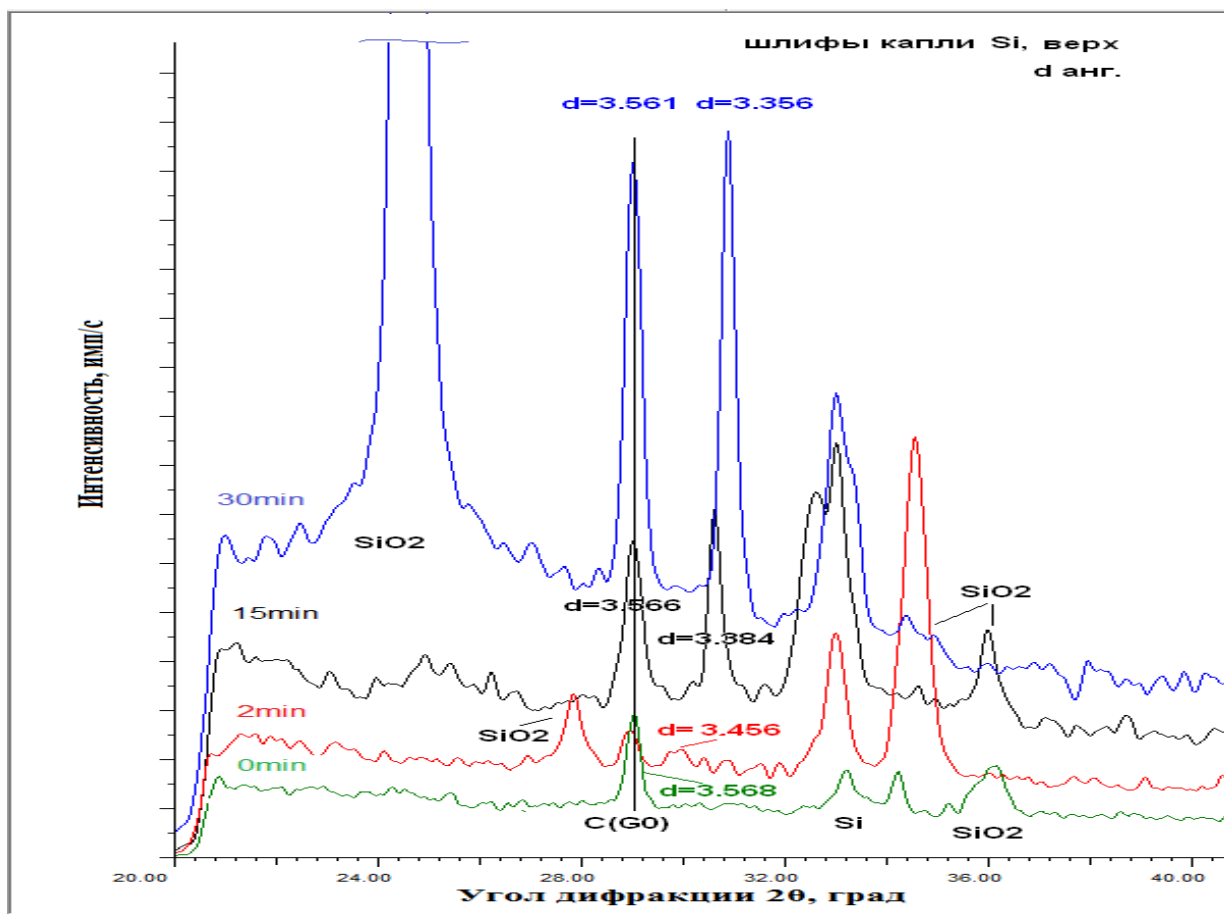


Рис. 3.39. Рентгеновские спектры линии (002) углерода на поверхности капли при различных временах выдержки

Установлено, что в течение первых 30 мин на поверхности капли кремния присутствуют микрогруппировки, соответствующие по структуре CU_{1300} ($d_{002} = 0,3562$ нм). Кроме того, после выдержки 2 мин при температуре 1450 °С обнаружена структура, близкая к турбостратной ($d_{002} = 0,3456$ нм), после выдержки в течение 15 мин – графитовая структура ($d_{002} = 0,3384$ нм), а при 30 минутной выдержке – высокосовершенный графит ($d_{002} = 0,3356$ нм).

Появление указанных структур, вероятно, связано с каталитическим действием жидкого кремния на стеклоуглерод.

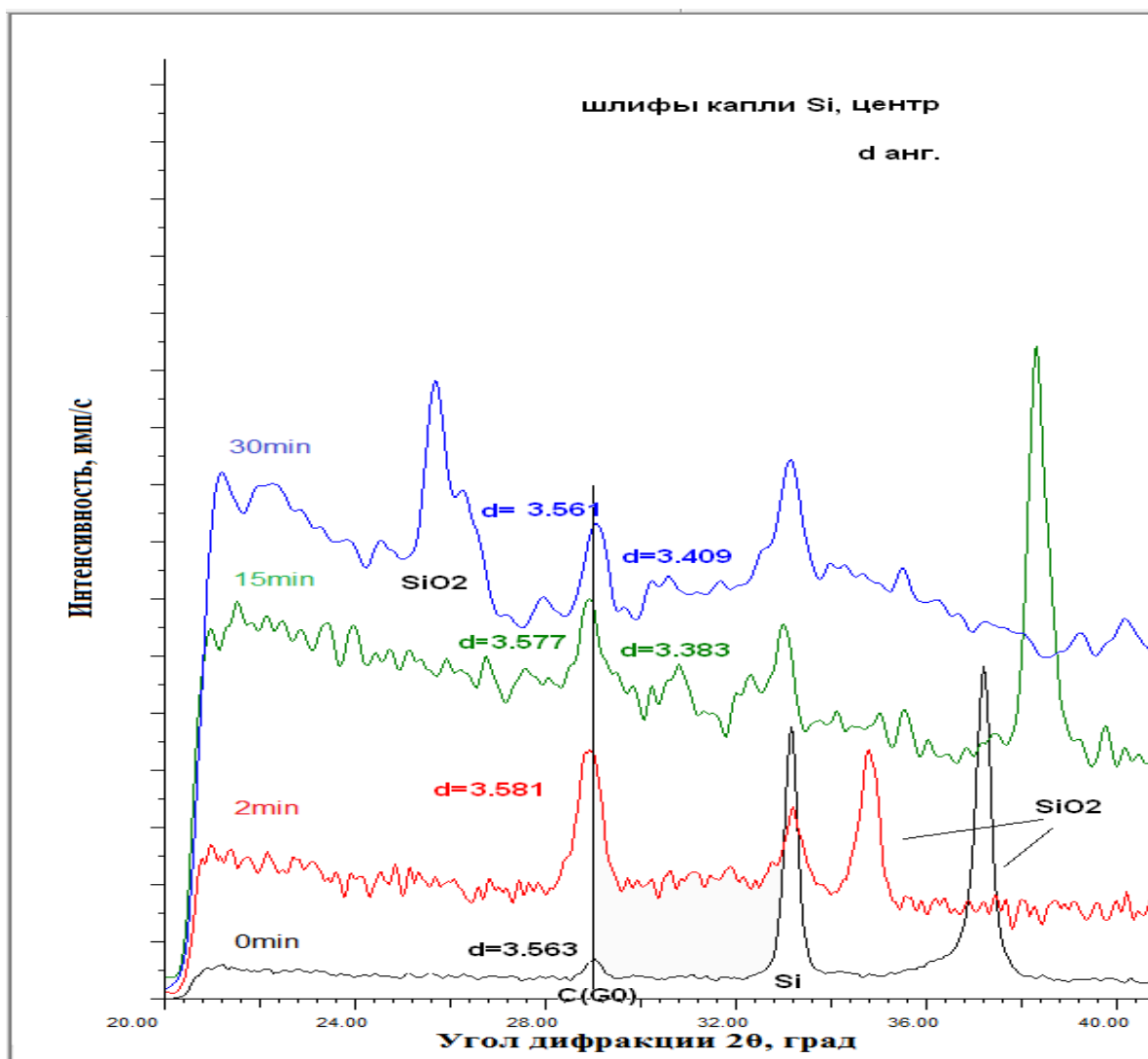


Рис. 3.40. Рентгеновские спектры линии (002) углерода в центре капли при различных временах выдержки

При всех временах выдержки центре капли также присутствует структура исходного СУ 1300, однако рекристаллизованный графит наблюдается только при 15 ($d_{002} = 0,3383$ нм) и 30 мин выдержки ($d_{002} = 0,3409$ нм).

Процесс диспергирования углерода в расплаве кремния за счет эффекта адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера) наглядно проиллюстрирован на рис. 3.41.

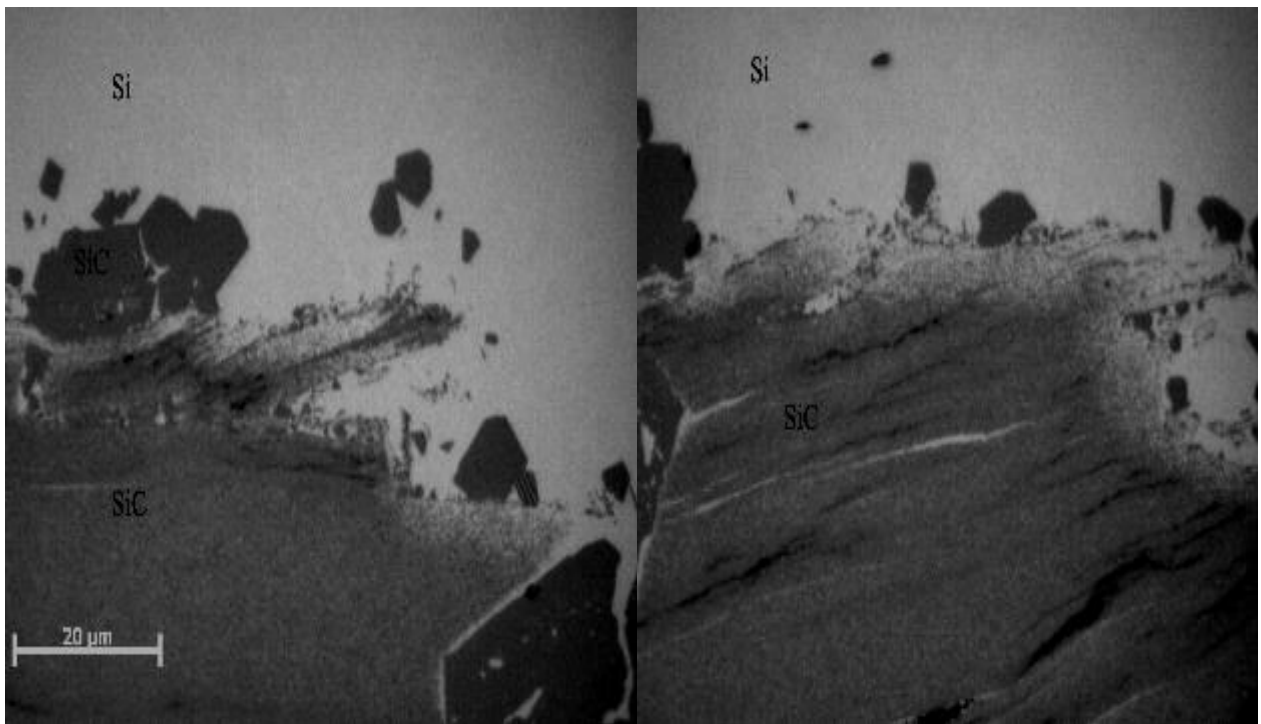


Рис.3.41. Диспергирование углерода в кремний из пироуглерода ПУ 2100. Увеличение 1000[×]

Возможность поверхностной диффузии атомов кремния по участкам углеродной структуры подтверждается экспериментальными данными по силицированию пироуглерода с температурой обработки 2100 °С (ПУ 2100), который практически не имеет открытой пористости. Макроструктура силицированного ПУ 2100 (рис. 3.42) полностью идентична исходной структуре.

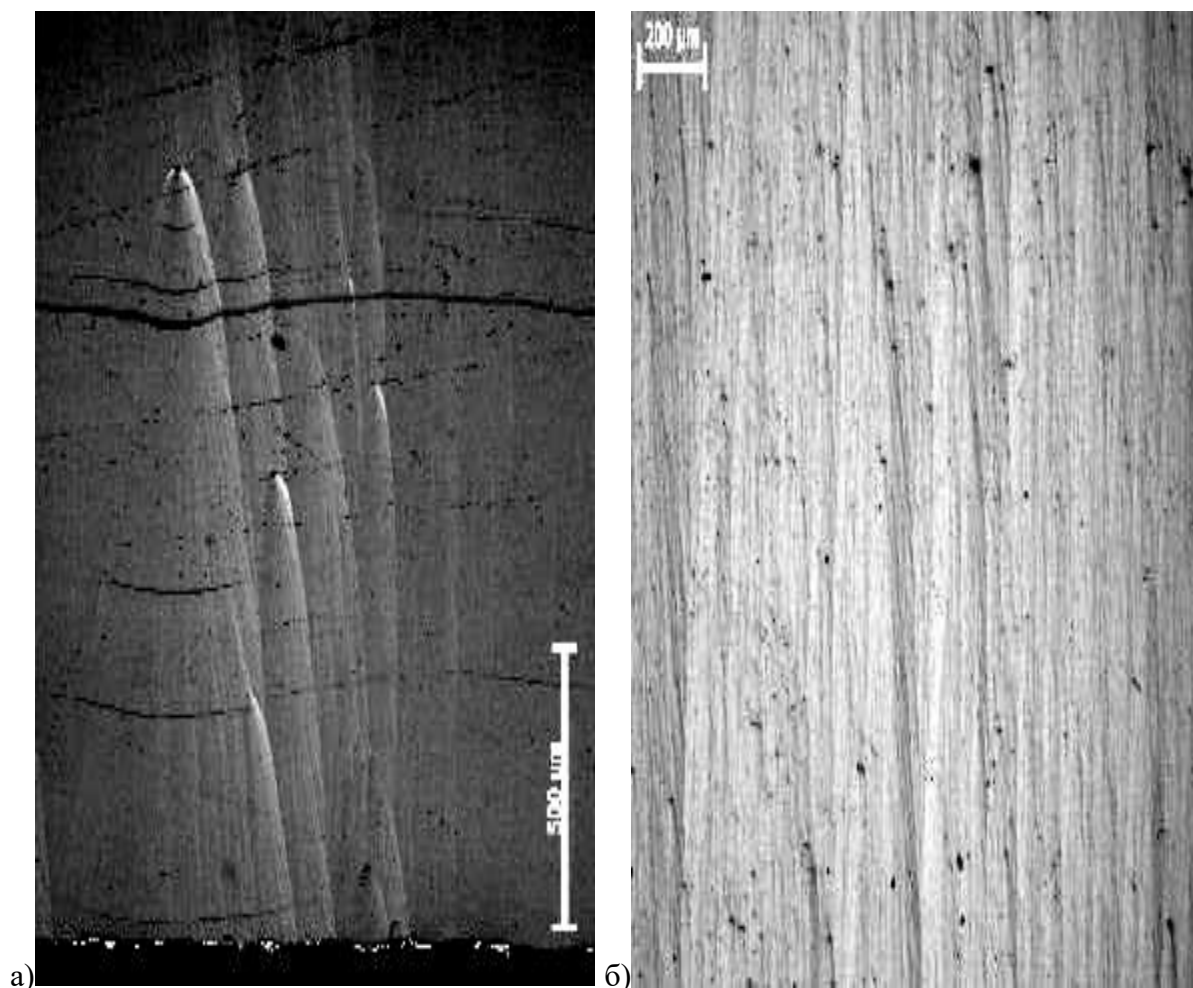


Рис. 3.42. Микроструктура исходного и силицированного ПУ 2100

а – исходный ПУ; б – силицированный ПУ. Увеличение $50\times$

На (рис. 3.42, б) можно наблюдать конусы роста, что практически невозможно было бы иметь при атомарном растворении данного материала в кремнии.

Определение концентраций углерода и кремния проводили при помощи энергодисперсионного анализа на электронном микроскопе по схеме, приведенной на рис.3.43.

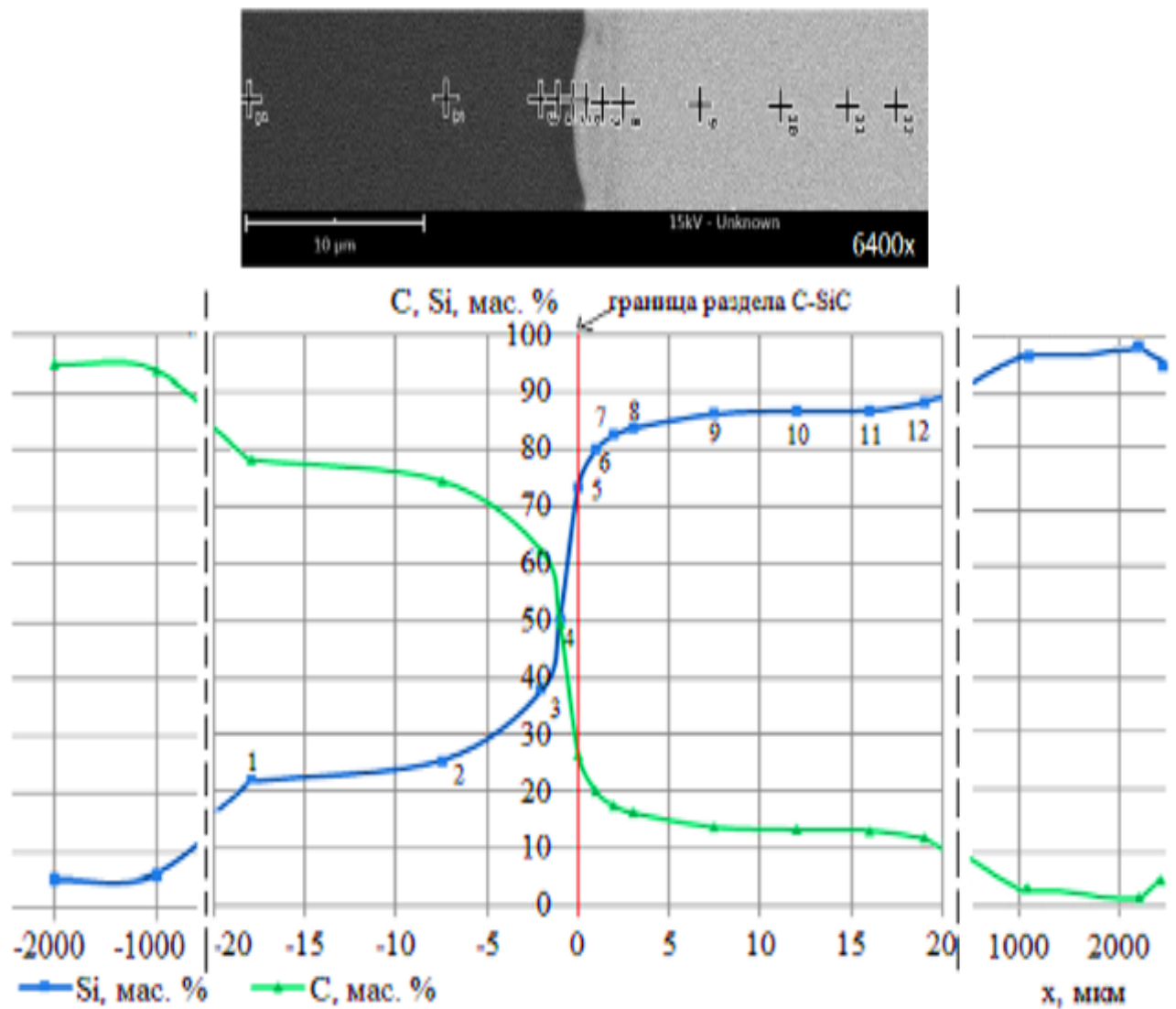


Рис. 3.43. Схема определения концентраций углерода и кремния на межфазной границе Si – C

Ниже приведены экспериментальные данные по содержанию углерода в переходной зоне твердый углерод – 1-ый карбидный слой – кремний в СУ 1300 (рис. 3.44) и углерода в поликристаллическом карбиде кремния для ПГ2100 (рис. 3.45).

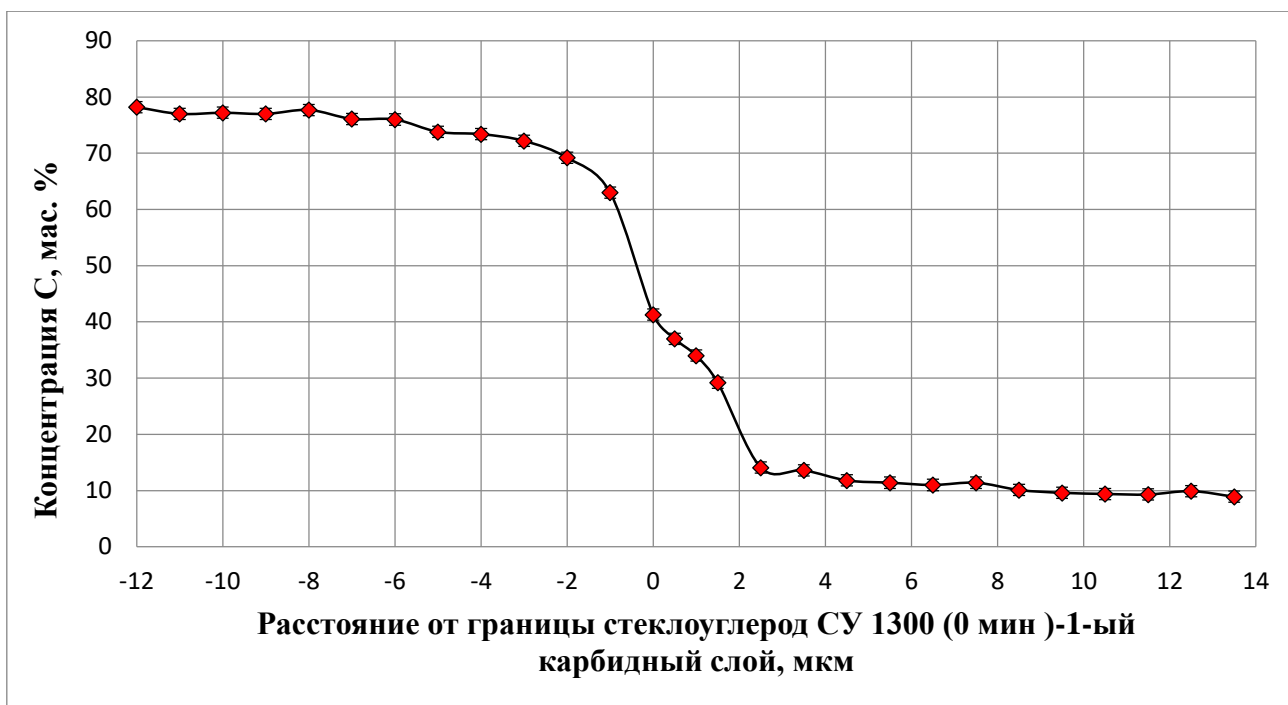


Рис. 3.44. Содержанию углерода в переходной зоне твердый углерод – 1-ый карбидный слой – кремний в СУ 1300 (0 мин)

Перед границей раздела расплав кремния – углерод происходит опережающая диффузия атомов кремния в твердой фазе углерода за фронтом кристаллизации первого карбидного слоя. За нулевую точку по оси абсцисс принято начало 1-го слоя SiC .

Концентрация кремния на расстоянии 1 мкм от границы достигает величины 37 мас. %, что может быть вызвано интенсивным проникновением кремния в структуру стеклоглерода, образованием металл-углеродных комплексов, в которых еще не сформированы плоскости, которые могут давать дифракционные отражения, а также эффектом капиллярной конденсации кремния в микропорах. Необходимо отметить, что концентрация углерода в 1-ом карбидном слое (время выдержки 0 мин) линейно уменьшается от 41,3 до 29,2 мас. %. На границе с кремнием карбид кремния имеет состав, близкий к

стехиометрическому

(70,8 мас. % кремния и 29,2 мас.% углерода).

Стехиометрический состав карбида кремния соответствует следующему соотношению: 70 мас. % кремния и 30 мас. % углерода.

Концентрация углерода в кремнии на границе раздела 1-го карбидного слоя и кремния намного превышает равновесную, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии $\text{C}\text{U} 1300$ с кремнием.

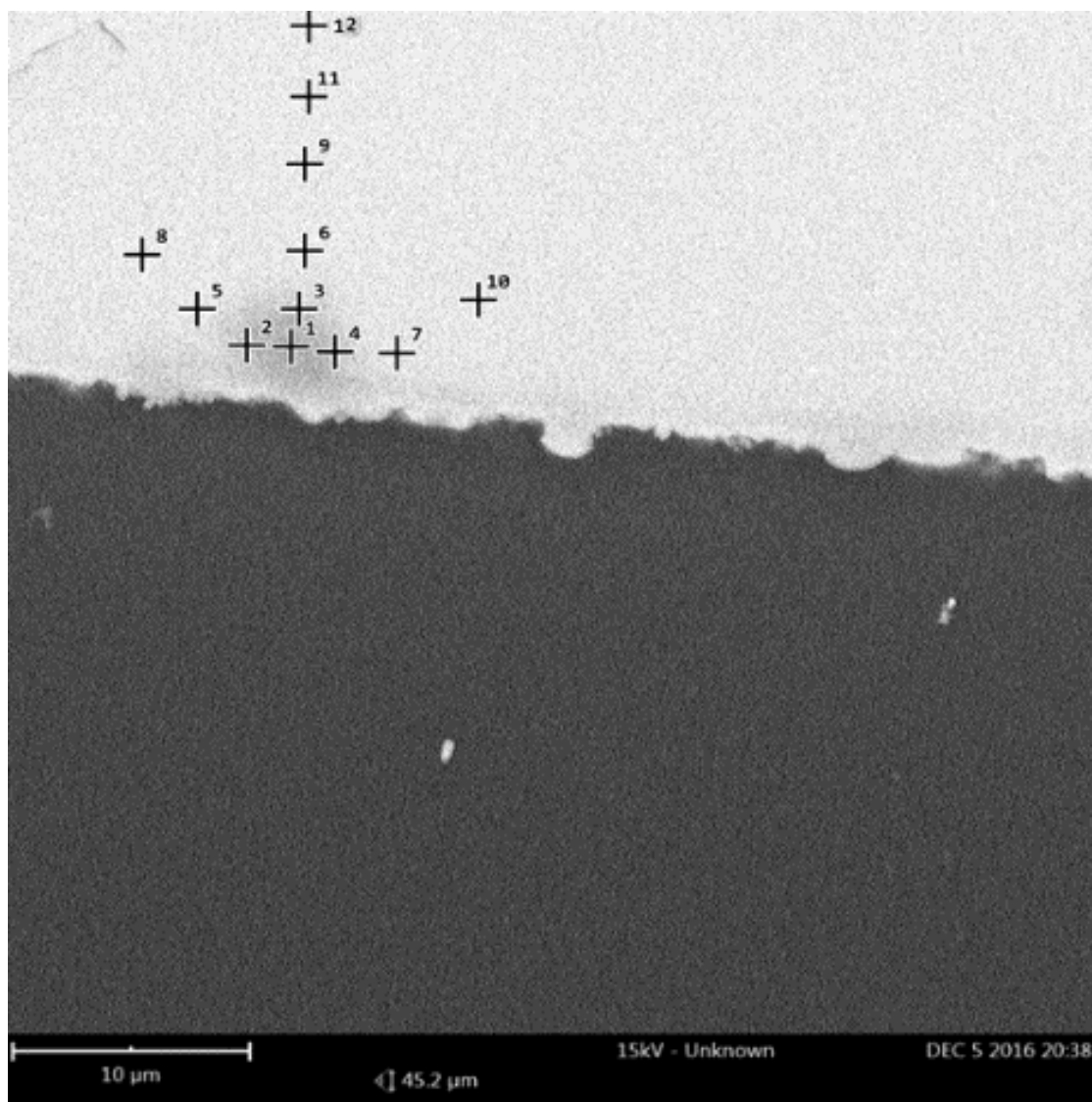


Рис. 3.45. Схема определения концентраций углерода и кремния на отдельном кристалле SiC второго карбидного слоя и на его периферии в расплаве Si

Таблица 3.10

Содержание углерода и кремния в кристалле SiC и на его периферии

№ точки	Si, мас. %	Ошибка измерения, %	C, мас. %	Ошибка измерения, %
1	78,3	1,0	21,7	3,6
2	78,2	1,0	21,8	3,5
3	78,7	1,0	21,3	3,5
4	78,0	1,0	22,0	3,4
5	84,2	0,9	15,8	3,9
6	83,9	0,9	16,1	3,8
7	83,1	0,9	16,9	3,8
8	83,6	0,9	16,4	3,8
9	85,1	0,9	14,9	4,0
10	83,8	0,9	16,2	3,9
11	86,9	0,8	13,1	4,3
12	85,3	0,9	14,7	4,1

При исследовании распределения концентраций в поликристаллическом карбидном слое ПУ 2100 обнаружен осциллирующий характер изменения концентрации углерода (рис. 3.46), что вероятно обусловлено проникновением кремния в структуру пироуглерода по межкристаллитным границам, дальнейшим диспергированием в расплав макрогруппировок пироуглерода за счет механизма адсорбционного понижения прочности, последующим растворением группировок с базисной и призматических плоскостей, нуклеацией карбида кремния.

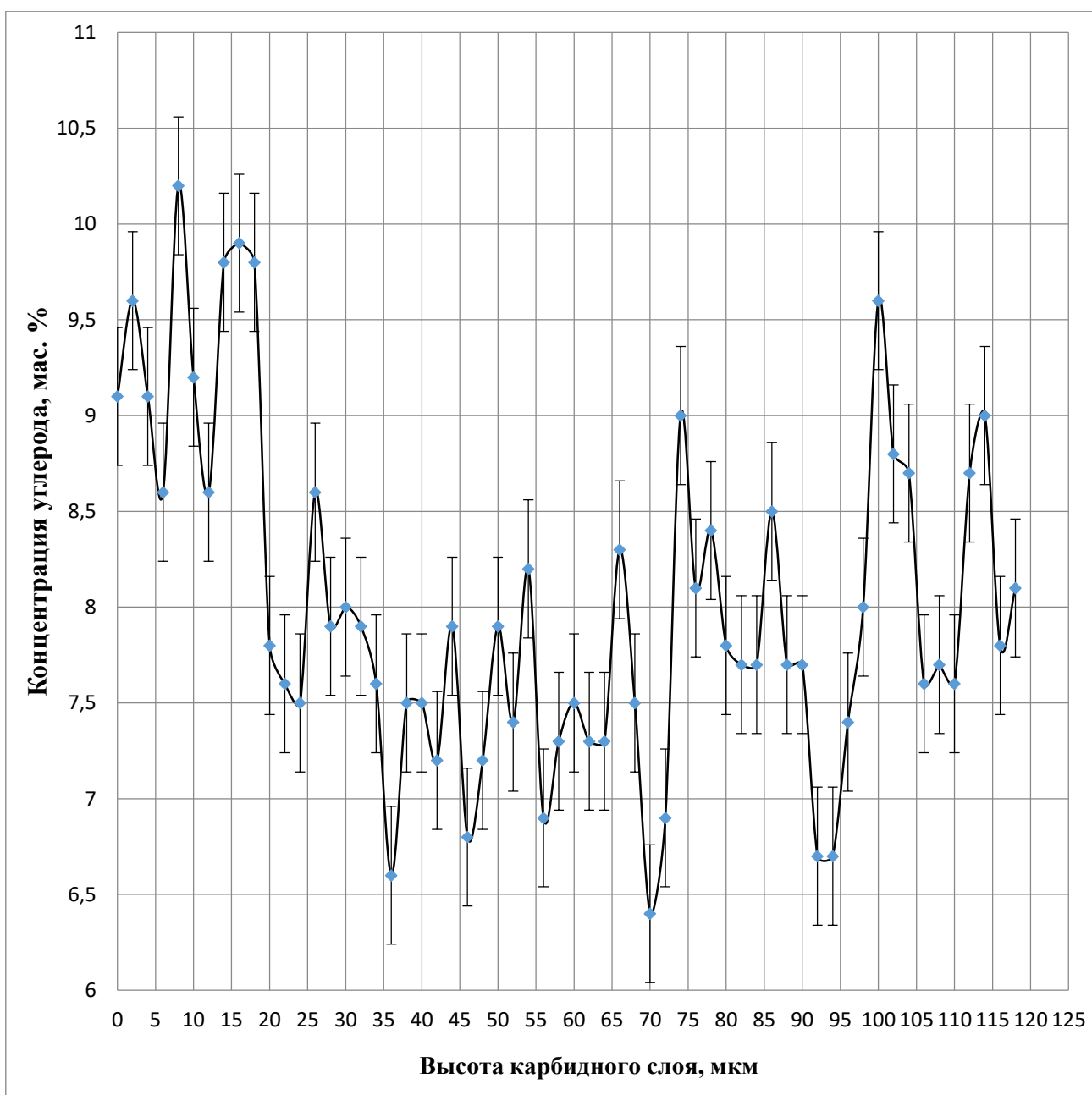


Рис.3.46. Содержание углерода в поликристаллическом слое карбида кремния для ПГ 2100 (4 мин)

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

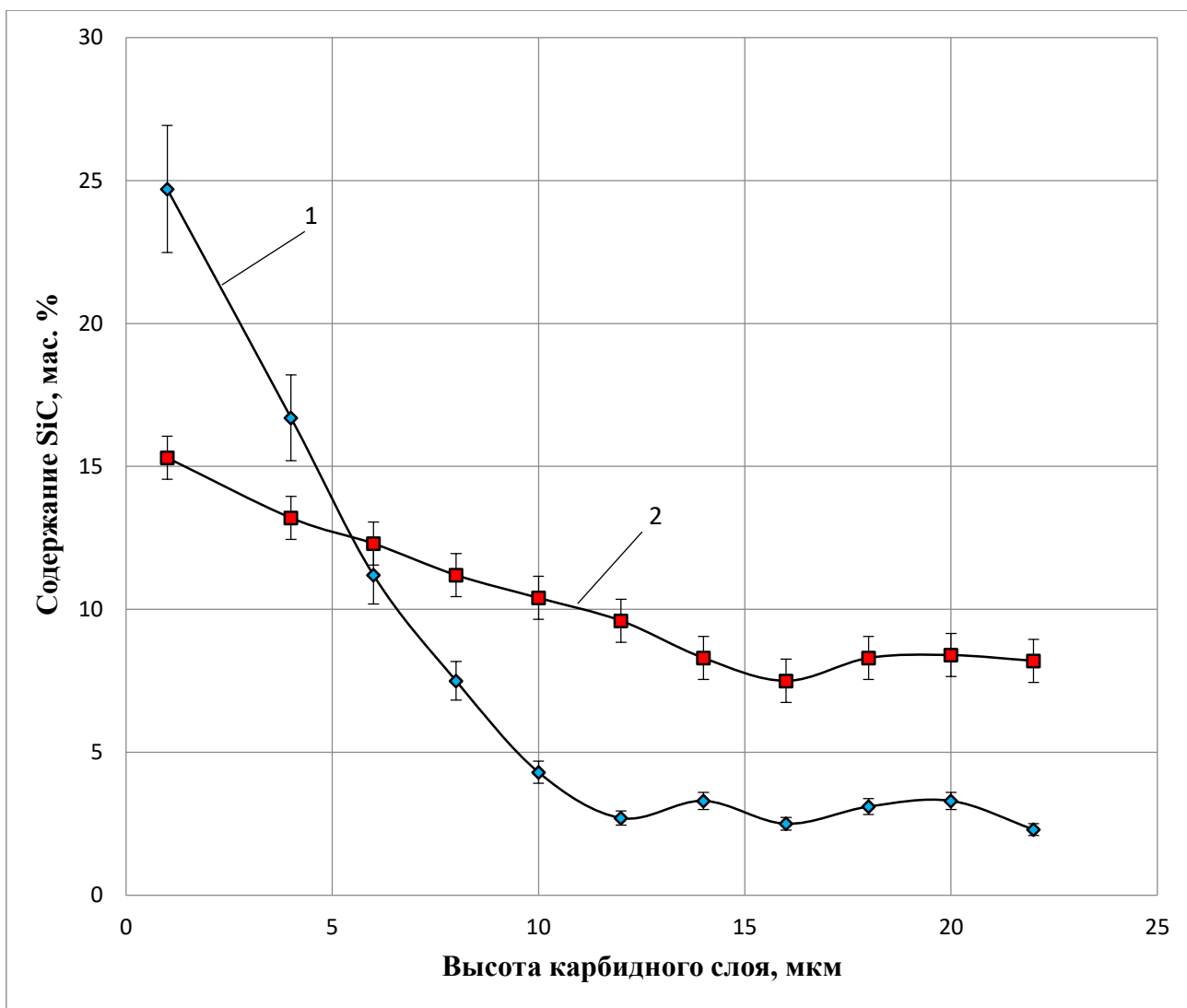


Рис.3.45. Содержание углерода в слое кремния для ПГ 2100 (4 мин)
1 – СУ 1300; 2 – ПГ 2100

Расчёт потоков углерода на стадии взаимодействия с жидким кремнием производили по формулам (1.15 – 1.23) исходя из концентрационных данных в карбидном слое на рис. 3.45:

- Отношение потоков в начале взаимодействия (стадия науглероживания расплава кремния):

Начальные концентрации углерода в расплаве для стеклоуглерода $C_{0cy} = 25\%$, а для пироуглерода $C_{0пг} = 15\%$ (рис. 3.45), следовательно, поток углерода в расплав кремния будет отличаться в $q_{Ccy} / q_{Cпг} = 1,7$ раза.

- Отношение потоков в процессе взаимодействия (стадия образовавшегося слоя карбида кремния):

Отношение стационарных потоков углерода в расплав кремния на данном этапе взаимодействия будет выражаться соотношением $q'_{\text{Ccy}}/q'_{\text{Cпг}} = D_{\text{Ccy}}[(C_1-C_2)/\beta]/D_{\text{Пг}}[(C_1-C_2)/\beta]$, что бы его вычислить найдём коэффициенты диффузии $D = l^2/2\tau$.

$D_{\text{Пг}} = (0,026 \text{ см})^2/120\text{с} = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{\text{Ccy}} = (0,0003 \text{ см})^2/120\text{с} = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, тогда $q'_{\text{Ccy}}/q'_{\text{Cпг}} = 7,5 \cdot 10^{-10} [(40-14)/3 \cdot 10^{-3}] / 5,6 \cdot 10^{-6} [(9-8)/0,026] = 6,5/215,376 = 0,03$. Удобнее для восприятия соотношение $q'_{\text{Cпг}}/q'_{\text{Ccy}} = 33,1$ раза.

Стеклоуглерод активнее реагирует с кремнием в начальные моменты взаимодействия, так как его поток в расплав больше чем поток ПГ в 1,7 раза, несмотря на то, что пирографит растворяется в расплаве Si блоками и более широкий слой карбида кремния в последующем на ПГ обусловлен разницей стационарных потоков C в Si на ПГ в 33.1 раза.

Следовательно, лимитирующей стадией для взаимодействия СУ с расплавом кремния является диффузия C через карбид кремния, а для ПГ диффузия C через расплав.

Результаты исследования микроструктуры карбидного слоя на квазимонокристалле графита (рис. 3.46) показали, что карбидный слой имеет ярко выраженную слоистую структуру. Это, вероятно, обусловлено переходом в расплав крупных структурных фрагментов углерода при взаимодействии квазимонокристалла с жидким кремнием.

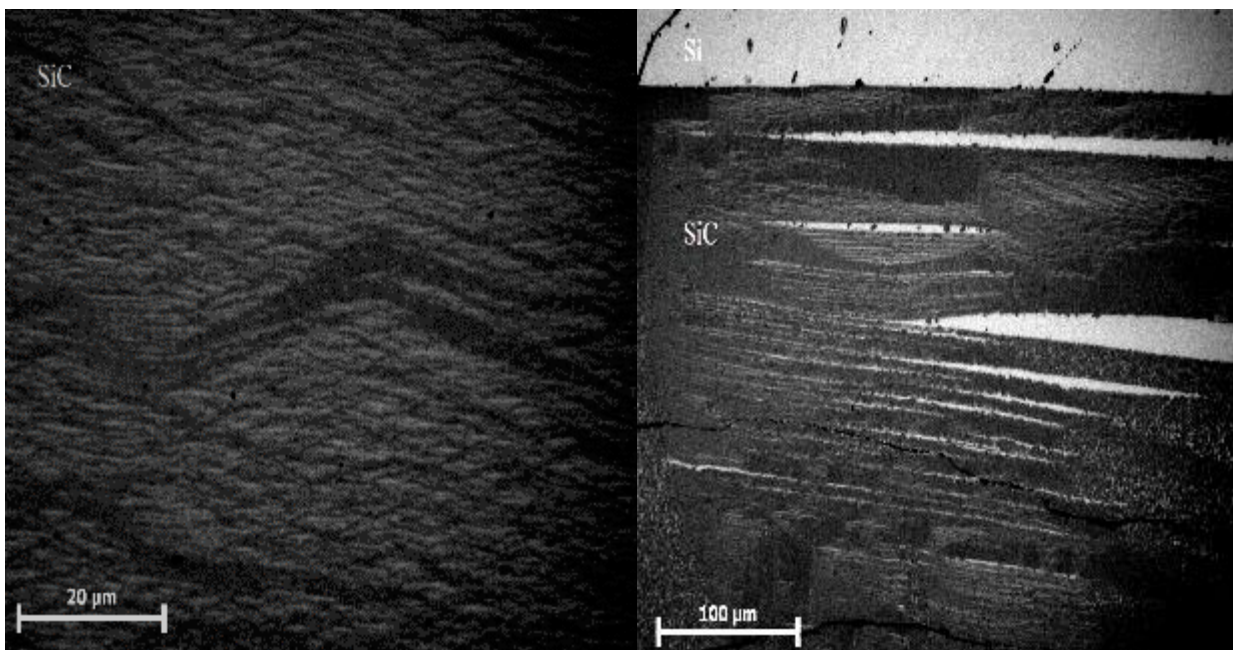


Рис. 3.46. Микроструктура карбидного слоя на квазимонокристалле графита. Увеличение $1000\times$

Показано, что толщина карбидного слоя максимальна для призматической плоскости ПУ 2100 – 11,8 мкм и минимальна для базисной плоскости – 4,4 мкм. Для неупорядоченных форм углерода, имеющих большое количество призматических плоскостей вследствие малых размеров о.к.р. также характерны большие значения толщины карбидного слоя по сравнению с графитом: кокс фенольной смолы – 7,2 мкм, кокс пековый ОАО «Северсталь» – 7,1 мкм, среднезернистый графит со степенью графитации 0,55 – 5,9 мкм. Вероятно, данное различие связано с тем, что для перехода в расплав атома углерода с призматической плоскости необходим разрыв 2-х σ -связей, а для аналогичного процесса с базисной плоскости – 3-х 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. 3.11 показаны результаты рентгенофазового анализа после силицирования ПГ 2100 и квазимонокристалла графита.

Таблица 3.11

Результаты силицирования ПГ 2100 и квазимонокристалла графита (РФА)

Фаза	Образец	
	Квазимонокристалл	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

В табл. 3.12 приведены результаты химического анализа после силицирования ПГ 2100 и квазимонокристалла графита.

Наблюдается достаточно хорошее совпадение данных химического и рентгеноструктурного анализов.

Таблица 3.12

Результаты силицирования ПГ 2100 и квазимонокристалла графита (гравиметрия)

Фаза	Образец	
	Квазимонокристалл	ПГ 2100
SiC	70,0	80,0
Si+SiO ₂	13,0	20,0
C	17,0	0,0

Важно отметить, что при силицировании ПГ 2100 происходит полное взаимодействие углерода с кремнием. В данном материале по сравнению с квазимонокристаллом 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.

Внутри капли кремния, вне 1-го и 2-го поликристаллических слоев карбида кремния (в кремнии и стеклоуглероде) при помощи оптической, электронной микроскопии и РСА не обнаружено кристаллов карбида кремния.

Установлено, что перед границей раздела расплав кремния – углерод происходит опережающая диффузия атомов кремния в твердой фазе углерода за фронтом кристаллизации первого карбидного слоя. Концентрация кремния на расстоянии 1 мкм от границы достигает величины порядка 37 мас. %, что может быть вызвано интенсивным проникновением кремния в структуру стеклоуглерода, образованием металл-углеродных комплексов, в которых еще не сформированы плоскости, которые могут давать дифракционные отражения, а также эффектом капиллярной конденсации кремния в микропорах.

Экспериментально установлено наличие в расплаве кремния микрогруппировок углерода; высказано предположение, что процесс нуклеации карбида кремния может осуществляться в жидкой фазе кремния из микрогруппировок углерода и из атомарного углерода.

Показано, что основными стадиями процесса карбидообразования при жидкофазном силицировании являются (рис. 3.47): 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 1-го слоя карбида кремния; зарождение

на границе раздела 1-го поликристаллического слоя карбида кремния и кремния зародышей отдельных кристаллов карбида кремния 2-го слоя, их рост 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 карбидного слоев.

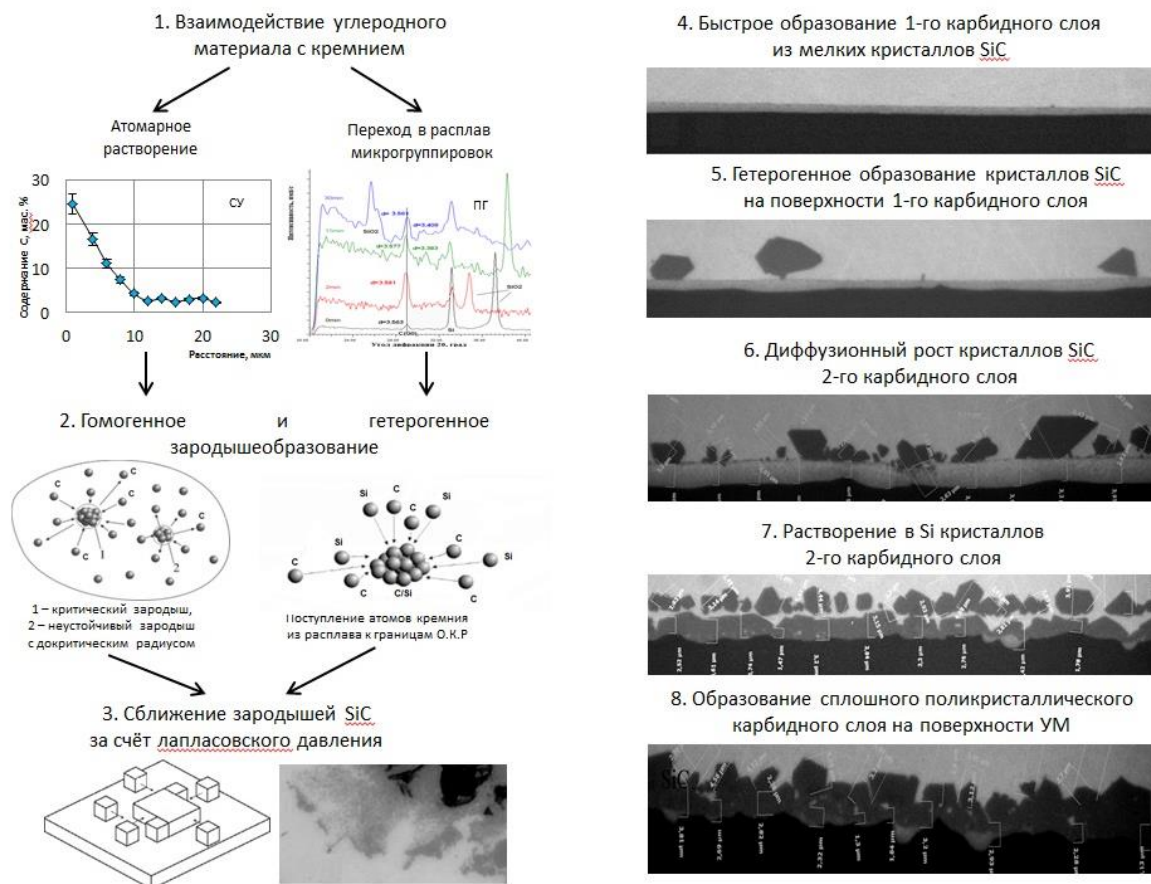


Рис.3.47. Стадии механизма образования карбида кремния

Установлено, что на политипный состав карбидной фазы влияет структура углеродного материала, что практически невозможно при наличии только атомарного растворения углерода в расплаве кремния.

Обнаружен осциллирующий характер изменения концентрации углерода в поликристаллическом карбидном слое ПУ 2100, что вероятно обусловлено проникновением кремния в структуру стеклоуглерода по

межкристаллитным границам, дальнейшим диспергированием в расплав микрогруппировок пироуглерода за счет механизма адсорбционного понижения прочности, последующим растворением группировок с базисной и призматических плоскостей, нуклеацией карбида кремния.

Выявлено, что толщина карбидного слоя на призматической и базисной плоскости углерода отличается в 2,7 раза.

После установления основных стадий механизма карбидообразования, роста толщины карбидного слоя со временем на модельных углеродных материалах перешли к исследованию содержания примесей в исходном углеродсодержащем сырье для получения среднезернистого силицированного графита.

3.5. Исследование влияния примеси железа в углеродном наполнителе на дефектность силицированного графита

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. 3.48).



Рис. 3.48. 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)

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. Согласно химической реакции (3.1) взаимодействие железа с серой сопровождается интенсивным выделением тепла:



Кроме того, реакция образования карбида кремния (3.2) является также экзотермической:



В результате выделившееся тепло может приводить к появлению градиента температур, поскольку разные части изделия будут

нагреваться по-разному, а, следовательно, и образованию трещин на силицированных изделиях.

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.

Микроструктура дефектного изделия (рис. 3.48, б) представлена на рис. 3.49 – 3.50:

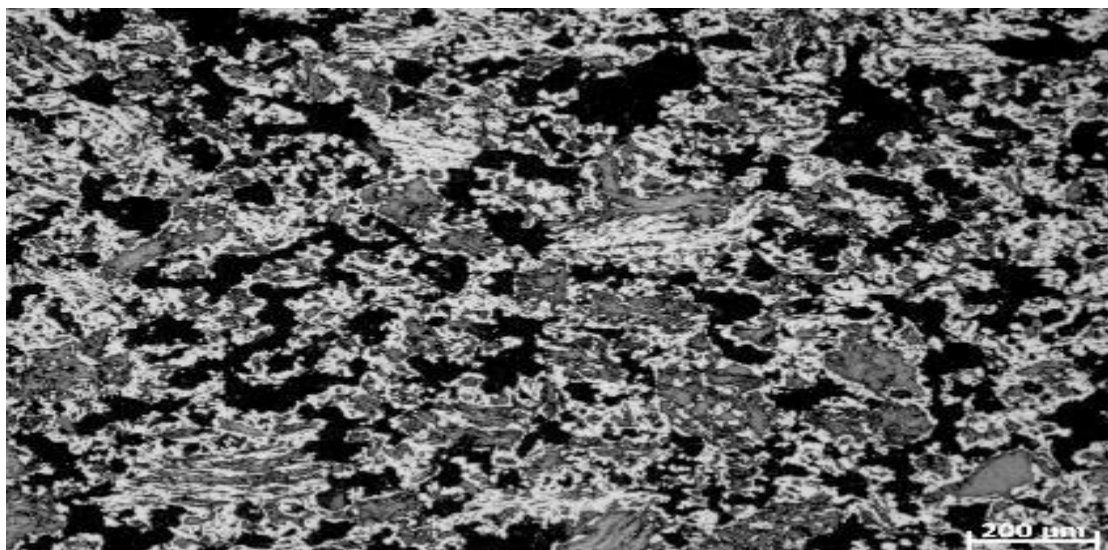


Рис. 3.49. Микроструктура дефектного кольца из силицированного графита.

Увеличение 100[×]

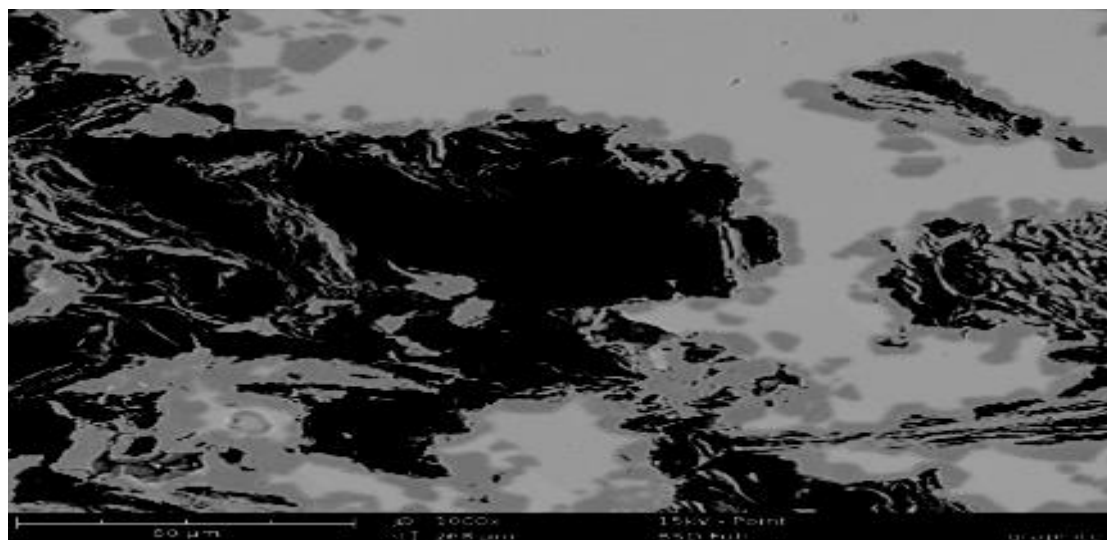


Рис. 3.50. Микроструктура дефектного кольца из силицированного графита Увеличение 1000[×]

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. 3.13.

Таблица 3.13

Химический состав колец из силицированного графита, представленных на рис. 3.48.

Углеродная основа Содержание фаз, мас. %	Искусственный графит № 1 (рис. 3.48 а)	Искусственный графит № 2 (рис. 3.48 б)
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 искусственного графита № 2, которая позволила снизить содержание железа в 5 раз. Однако данный технологический приём не позволил получить бездефектные силицированные образцы (рис. 3.51).



Рис. 3.51. Силицированные образцы

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.

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. 3.48, проведён рентгенофазовый анализ порошков данных образцов, обогащённого железом и без железа. Полученные дифрактограммы приведены на рис. 3.52, данные количественного анализа фаз представлены в табл. 3.14.

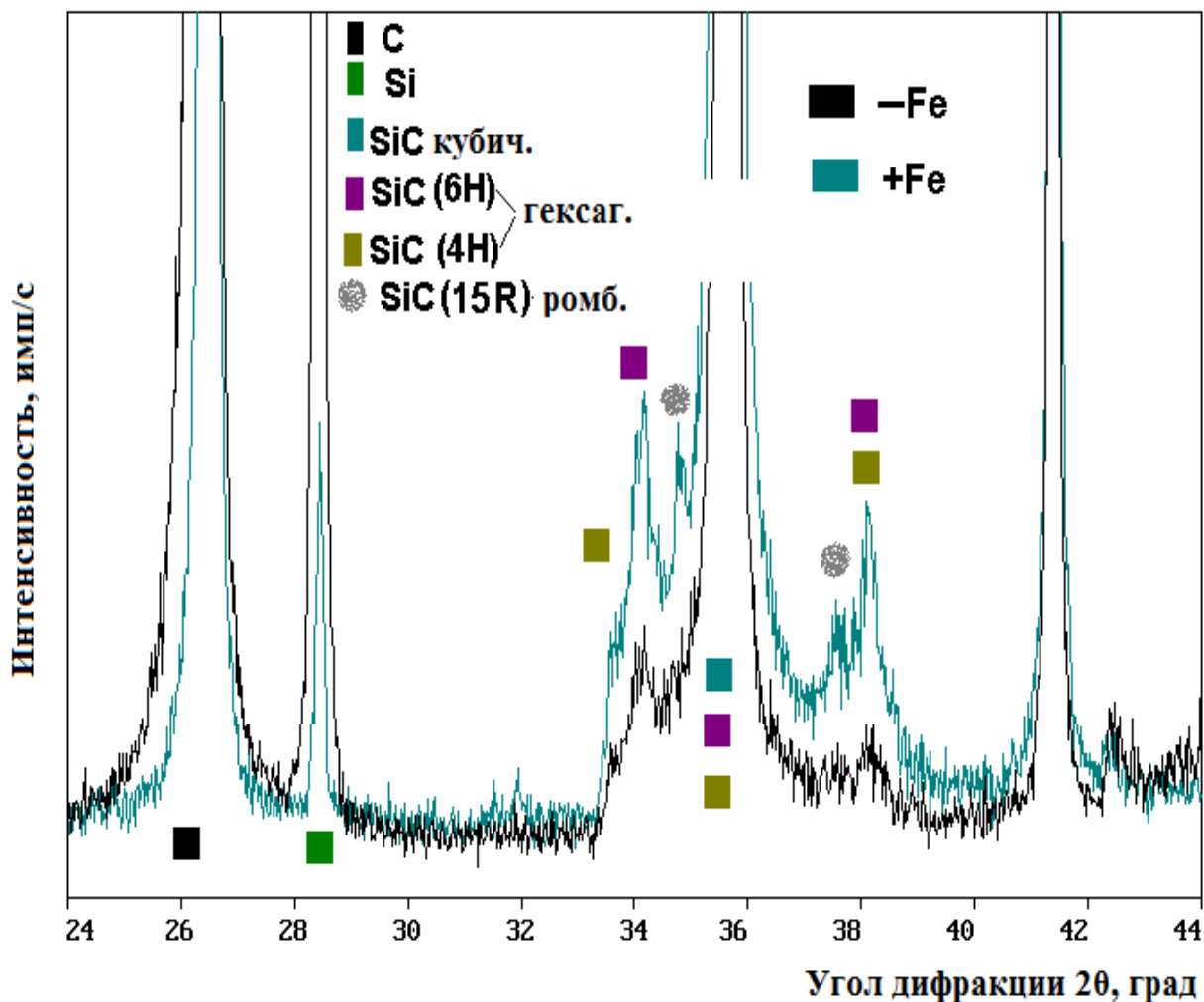


Рис. 3.52. Дифрактограммы порошков силицированного графита, с примесью железа и без него

Исходя из данных, представленных на рис. 3.52, 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.

Количественный анализ силицированного графита с различным содержанием железа

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

Наиболее важными факторами, которые могут оказывать влияние на политипизм, являются температура, давление и примеси. Авторы работы [38] предполагают, что на возникновение того или иного политипа прямое влияние оказывает содержание примесей.

Из работы [39] известно, что переход β -SiC \rightarrow 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. 3.15. в данном случае возможно протекание каталитической графитации.

Таблица 3.15

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 и 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). Используемый для выявления данного вида дефекта метод рентгеновской дефектоскопии является неразрушающим методом контроля качества изделий из силицированного графита.

Указанные дефекты могут проявляться на обработанных поверхностях силицированных деталей в виде вспучиваний, отслоений, растрескиваний, причём не сразу, то есть имеют скрытый период и совпадают по месту расположения с «белым» пятном на рентгеноскопическом снимке.

На рис. 3.53 представлен рентгенодефектоскопический снимок дефектной детали из силицированного графита, имеющий в своей структуре неоднородный УСОФ. По всей видимости, это может быть связано с различием плотностей дефектной области (УСОФ) и остального объёма изделия.

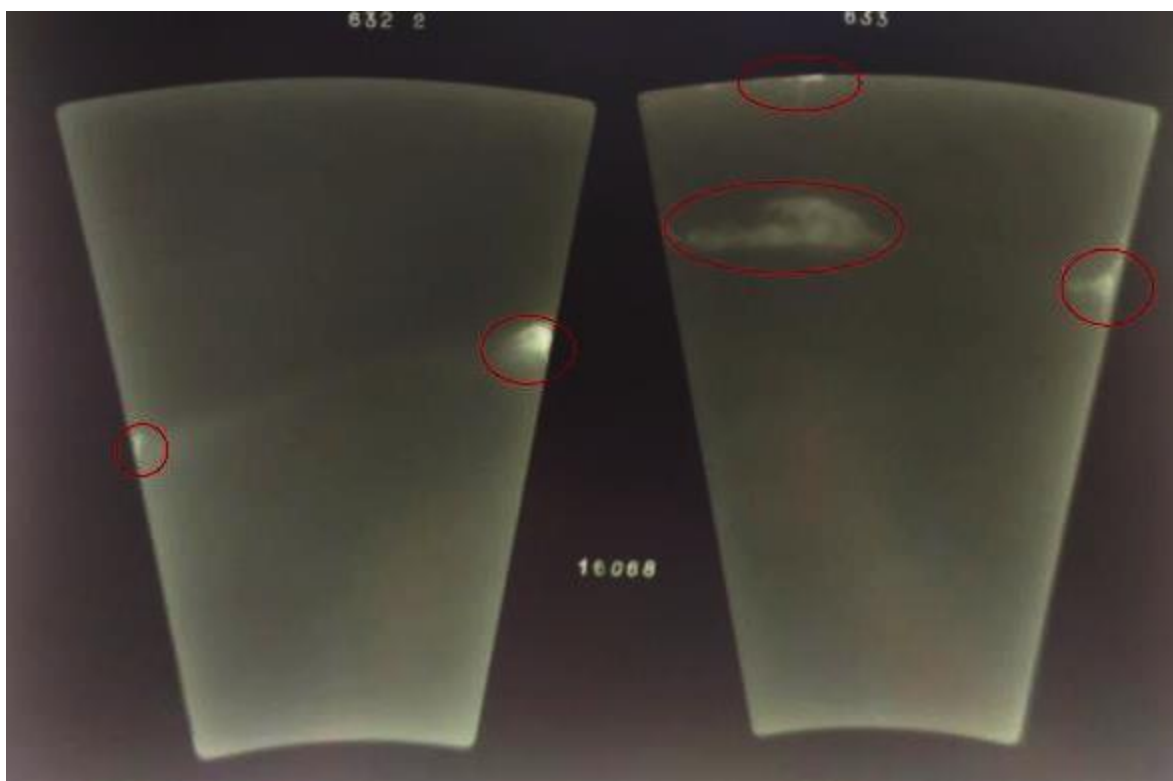


Рис. 3.53. Рентгеноскопический снимок дефектной детали из силицированного графита с УСОФ

Для определения элементного состава дефектной области детали из силицированного графита, представленной на рис. 3.53, она была разрезана по середине белого пятна, соответствующего дефекту в данной детали.

Затем изготавливали шлифы и провели анализ микроструктуры области светлее основного фона в поляризованном отражённом свете микроскопа.

На рис. 3.54 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.

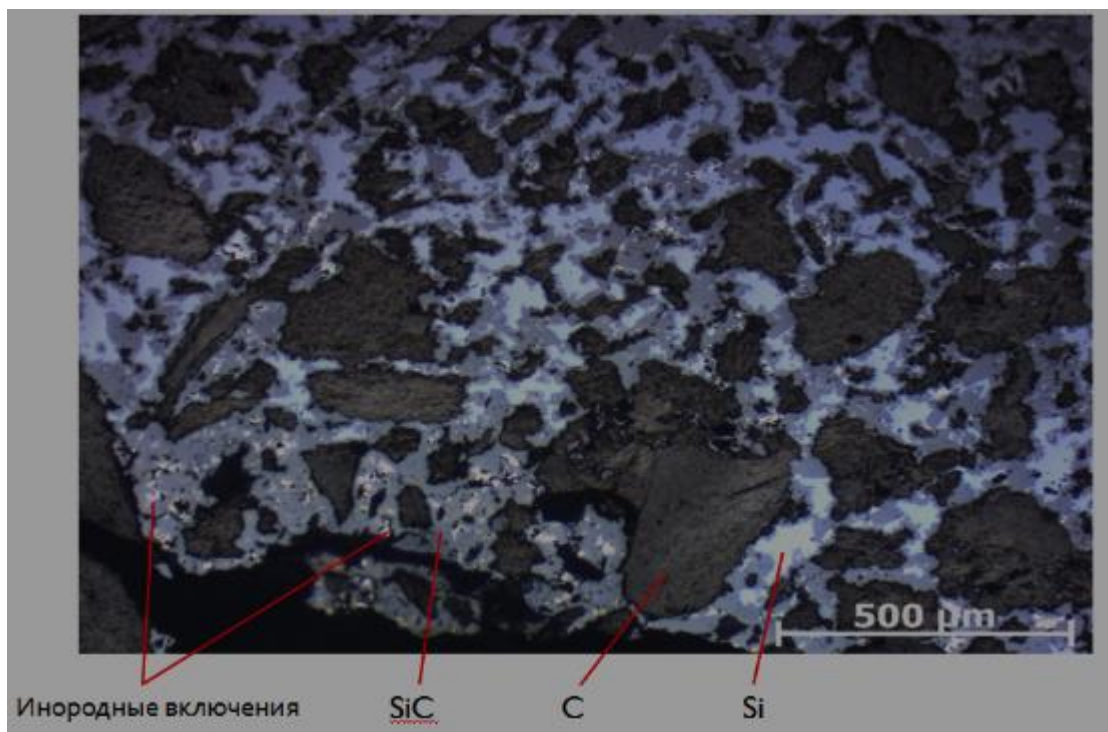


Рис. 3.54. Микроструктура участка детали из силицированного графита с дефектом в виде УСОФ на рентренодефектоскопических снимках. Увеличение 50[×]

серый цвет – SiC; белый – Si; коричневый – C; ярко-белый – инородные включения

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. 3.55.

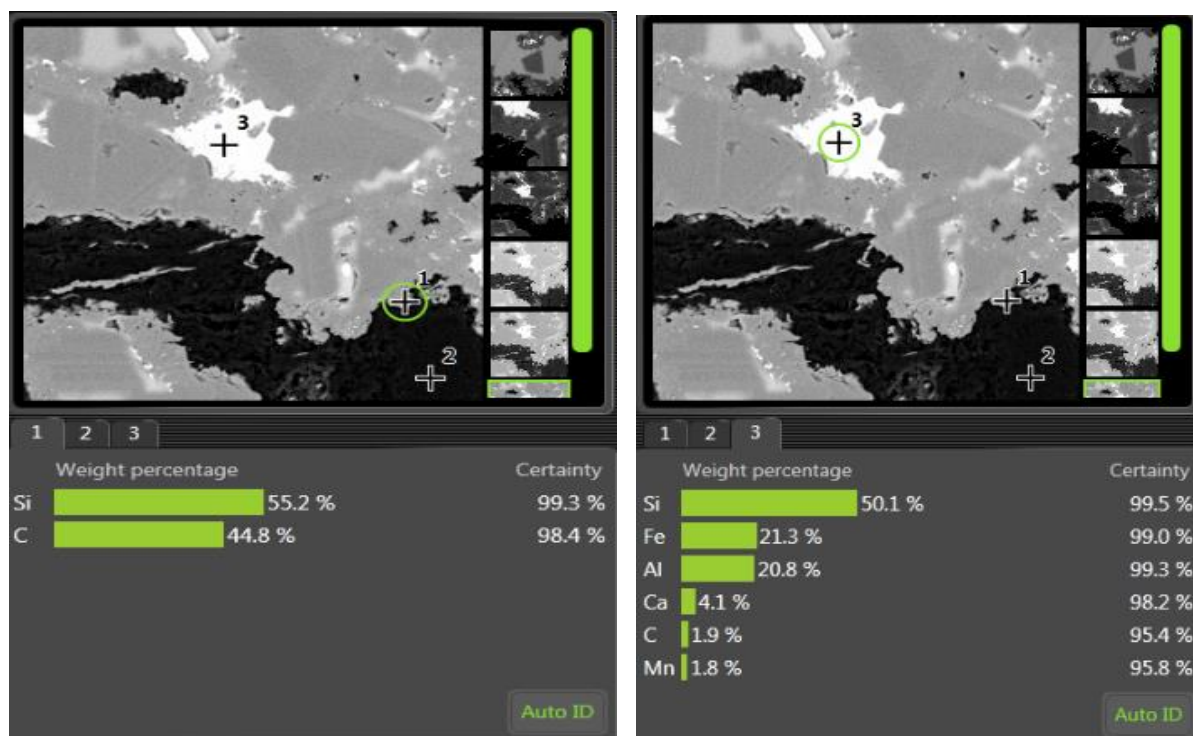


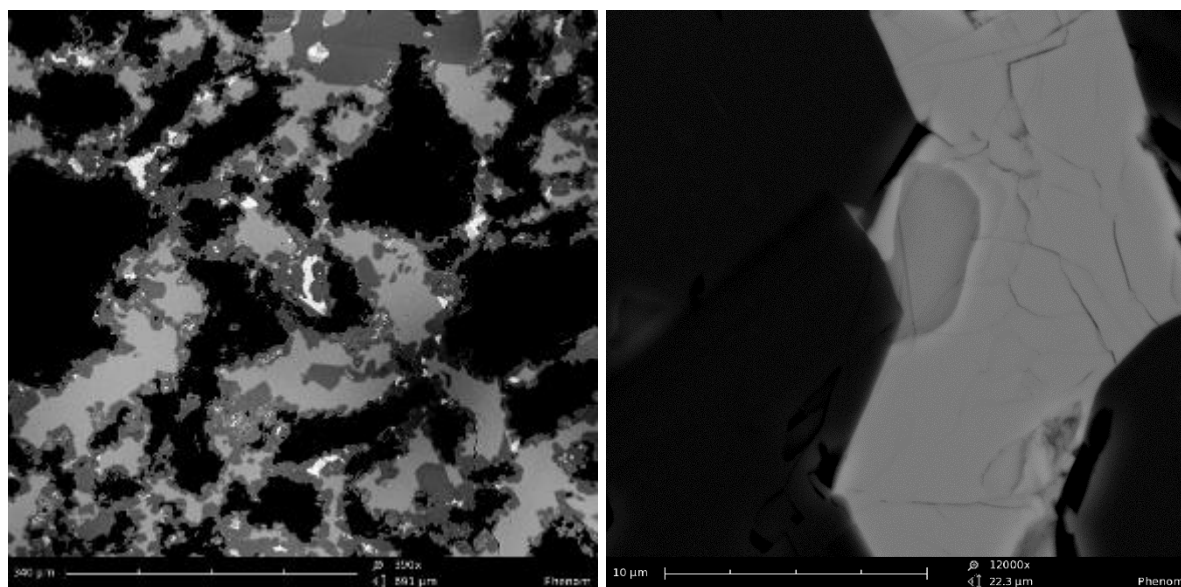
Рис.3.55. Энергодисперсионный анализ состава в двух точках дефектной области детали из силицированного графита, представленной на рис. 3.54

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 карбидообразования 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. 3.56.



а

б

Рис. 3.56. Микроструктура детали из силицированного графита с дефектом в виде участка светлее основного фона на рентреноскопических снимках

а – дефектная область с ярко-белыми включениями; б – включение кремния в карбиде

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.

3.6. 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.

4. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Metallurgy, 1977. 216с.
2. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.С. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Metallurgy, 1985. 224 с.
3. Питак Н.В., Федорук Р.М., Дегтярева Л.М. Карбидокремниевые материалы для защиты носка воздушных фурм доменных печей // Огнеупоры. 1993. №11. С. 25–28.
4. Мостовой Л.А. Применение силицированного графита в турбинных датчиках расхода // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy, 1977. С. 101–104.
5. Тарабанов А.С., Кошелев Ю.И., Мостовой Л.А. Некоторые свойства силицированного графита марки СГ–П // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy, 1977. С. 147–149.
6. Полищук А. Высоковольтные диоды Шотки из карбида кремния в источниках электропитания с преобразованием частоты // Компоненты и технологии. 2004. №5. С. 6–9.
7. Тарабанов А.С., Дергунова В.С., Махалов П.Н., Пелинский А.А. Исследование износостойкости силицированного графита в торцовых уплотнениях и подшипниках скольжения погружных скважных // Сб. «Конструкционные материалы на основе графита». М.: Metallurgy, 1974. С. 132–134.
8. Антипин Г.А., Банников М.Т., Ханицкая Г.М. Применение силицированного графита в различных узлах трения // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy, 1977. С. 99–100.

9. Михайлец Е.С. Использование силицированного графита в торцовых уплотнениях осевых насосов // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy, 1977. С. 100–101.
10. Кутяев В.М., Мошков Р.Н. Повышение надежности насосов нормального нефтяного ряда при применении силицированного графита // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy, 1977. С. 104–106.
11. Тарабанов А.С., Махалов П.Н., Бобковский В.Н. Повышение качества силицированного графита как материала защитной арматуры термопары погружения // Сб. «Конструкционные материалы на основе графита». М.: Metallurgy, 1974. С. 148–151.
12. Герасимова Е.А., Епанчинцева Н.Н. Исследование свойств карбидкремний-содержащих материалов для рекуператоров // Огнеупоры. 1987. №3. С. 16–19.
13. Кошелев Ю.И., Телегин В.Д., Тырина Л.Я. Исследование коррозионной стойкости углеродных силицированных антифрикционных материалов в жидких агрессивных средах // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy, 1981. С. 51–54.
14. Пелинский А.А., Шрайбер С.Д., Тарабанов А.С. Исследование силицированного графита применительно к осевым подшипникам скольжения для агрессивных и маловязких сред // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Metallurgy, 1981. С. 58–63.
15. Брантов С.К., Гуржиянц П.А., Татарченко В.А. Композиционные кремний-углеродные материалы конструкционного назначения // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т.52. №10. С. 2029–2032.

16. Патент RU 92015952 C1. Способ получения изделий из углерод-карбидокремниевых композиционных материалов и углерод-карбидокремниевый композиционный материал / В.И. Костиков, А.В. Демин, С.А. Колесников, В.В. Конокотин, Р.В. Понкратова.
17. Патент RU 2194683. C2. Способ изготовления изделий из силицированного углеродного композиционного материала с переменным содержанием карбида кремния / В.М. Бушуев, П.Г. Удинцев, В.Ю. Чунаев, А.В. Дувалов.
18. Патент RU 2058964 C1. Способ получения композиционного материала на основе углеродного волокна и карбида кремния / А.В. Емяшев, В.И. Костиков, С.А. Колесников.
19. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техніка, 1987. 152 с.
20. Орданьян С.С., Чупов В.Д. Методы получения, свойства и области применения конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. №8. С. 28–30.
21. Pujar V.V., Jensen R.P., Padture N.P. Densification of liquid-sintered silicon carbide // J. Mater. Sci. Lett. 2000. №19. P. 1011–1014.
22. Miñoz A., Martinez-Fernandez J., Dominguez-Rodriguez A. High temperature compressive strength of reaction-formed silicon carbide (RFSC) ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. №18. P. 65–68.
23. Гаршин А.П., Вильк Ю.Н. Влияние некоторых технологических параметров на формирование структуры материалов на основе реакционноспеченного карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. №8 С. 2–8.

24. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977. 208 с.
25. Силицированный графит // Цветные металлы. 1989. №11. С.142.
26. Кошелев Ю.И. Структура, свойства и области применения силицированного графита // Сб. «Применение углеродных материалов в цветной металлургии» М.: Металлургия, 1989. С. 20–24.
27. Марголин М.Я. Получение конструкционных углерод-карбидокремниевых материалов внутренним силицированием // Современные достижения в области исследования, производства и эксплуатации углеродных материалов и изделий: Тез. докл. и сообщ. Всесоюзн. научн. конф. молод. ученых и специалистов. Челябинск, 1984. С. 25.
28. Патент RU 227631. С2. Способ получения углеродкарбидокремниевого композиционного материала / С.А. Подкопаев, А.А.Свиридов, В.А. Тюменцев.
29. Термоградиентное силицирование углеродных материалов / Кокушкин Б.Я., Кравецкий Г.А., Родионова В.В. и др. // Моск. межд. конф. по композитам. Часть II: Тез. докл. М., 1990. С. 10–12.
30. Патент RU 2286317. С1. Способ получения полых нагревателей сопротивления из углеродкарбидокремниевого композиционного материала / С.К. Брантов, В.С. Ефремов.
31. Dezellus O., Jacques S., Hodaj F., Eustathopoulos N. Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon // J. Mater. Sci. 2005. №40. P. 2307–2311.
32. Einset E.O. Capillary Infiltration Rates into Porous Media with Application to Silcomp Processing // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V.79. №2. P. 333–338.

33. Gern F.H., Kochendörfer R. Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation // Composites Part A. 1997. №28. P. 355–364.
34. Dezellus D., Jacques S., Hodaj F., Eustathopoulos N. Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon // J. Mater.Sci. 2005. №40. P. 2307–2311.
35. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова думка, 1967. 92 с.
36. Dezellus O., Jacques S., Hodaj F., Eustathopoulos N. Wetting and infiltration of carbon by liquid silicon // J. Mater. Sci. 2005. №40. P. 2307–2311.
37. Костиков В.И., Варенков А.Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. М.: Metallurgy, 1981. 184 с.
38. Hase T., Suzuki H., Iseki T. Formation Process of α -SiC During Reaction Sintering // J. Nucl. Mater. 1976. №59. С. 42–48.
39. Костиков В.И., Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н. Влияние вида углеродных материалов на характер взаимодействия с жидким кремнием // Сб. «Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов». М.: Metallurgy, 1988. С. 64–72.
40. Ченцов В.П., Ухов В.Ф., Ватолин Н.А. Исследование смачивающих характеристик германиваемых припоев // Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. Киев: Наукова думка, 1972. – С. 298 – 301.
41. Попель С.И., Захарова Т.В., Павлов В.В. Растекание свинцово оловянистых расплавов и цинка по поверхности железа // Адгезия расплавов. Киев. 1974. С. 53–58.

42. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В., Шукин Е.Д. Закономерности растекания жидких металлов по поверхности твердых тел // В сб.: Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев. 1971. С. 133–139.
43. Горюнов Ю.В. Физико–химические закономерности распространения жидкого металла по твердой металлической поверхности // Успехи химии. 1964. Т. 33. Вып. 9. С. 1062–1084.
44. Шукин Е.Д., Сумм Б.Д. Роль процессов распространения адсорбционно– активной среды по поверхности твердых тел в проявлении адсорбционного понижения прочности // В сб.: Поверхностная диффузия и растекание. М.: Наука, 1969. С. 161–187.
45. Горюнов Ю.Д., Сумм Б.Д. Кинетические закономерности растекания ртути по поверхности твердых металлов // Вестник МГУ. Химия. 1973. Т.14. № 3. С. 259–270.
46. Сорокин Ю.В., Хлынов В.В., Есин О.А. Скорость растекания шлака по оксидным материалам // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: Каб.–Балк. Кн. изд–во, 1965. С. 558–564.
47. Выродов И.П. О некоторых закономерностях растекания жидкостей по поверхности твердых тел // Ученые записки Кабардино–Балкарского Государственного Университета. Вып. XXXI. Серия физическая. Нальчик: Каб.– Балк. кн. изд., 1966. С. 19–22.
48. Елютин В.П., Костиков В.И., Маурах М.А. Кинетика растекания титана по графиту // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. 1964. № 11. С. 5–10.
49. Елютин В.П., Костиков В.И., Лысов Б.С.; под ред. В.П. Молокова, Л.М.Элькинд. Сб. тр. Смачивание и растекание // Высокотемпературные материалы. Ч. II. Получение и физико–

- химические свойства высокотемпературных материалов. М.:
Металлургия, 1973. С. 141–143.
50. Горюнов Ю.В., Рауд Э.Д., Сумм Б.Д. Влияние физико–химических процессов на кинетику растекания // Адгезия расплавов. Киев. 1974. С. 11–15.
51. Gern F.H., Kochendörfer R. Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation // Composites Part A. – 1997. – №28. – P. 355–364.
52. Einset E.O. Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites // Chem. Eng. Sci. 1998. V.53. №5. P. 1027–1039.
53. Nelson E.S., Colella P. Parametric Study of Reactive Melt Infiltration // NASA / TM -2000- 209802.
54. Костиков В.И., Белов Г.В. Гидродинамика пористых графитов. М.:
Металлургия, 1988. 207 с.
55. Einset E.O. Capillary Infiltration Rates into Porous Media with Application to Silcomp Processing // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. №2. P. 333–338.
56. Hillig W.B. Making Ceramic Composites by Melt Infiltration // Am. Ceram. Soc. Bull. 1994. V.73. №4. P. 56–63.
57. Arjan Gifja, Merete Tangstad, Thorvald Abel Engh. Wettability of silicon with Refractory Materials. Oslo. Norw. Univ. of Sci. and Tech. 2008. 37 p.
58. Sungsuwan P., Orejas J.A., Gatica J.E. Reaction–Bonded Silicon Carbide by reactive infiltration // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. №40. P. 5191–5195.
59. Sungsuwan P., Tewari S.N., Gatica J.E. Reactive infiltration of silicon melt through microporous amorphous carbon preforms // Metall. Mater. Trans. B. 1999. V.30B. №5. P. 993–1004.

60. Fitzer E., Gadow R. Fiber-reinforced silicon carbide // Am. Ceram. Soc. Bull. 1986. V.65. –№2. P. 326–335.
61. Minnear W.P. Interfacial energies in the Si/SiC system and the Si +C reaction // Commun. Am. Ceram. Soc.1982. №5. P. 10–11.
62. Zhou H., Singh R.N. Kinetics model for growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon // J. Am. Ceram. Soc.1995. V. 78. №9. P. 2456 – 2462.
63. Ness J.N., Page T.F. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide // J. Mater. Sci. 1986. №21. P. 1377–1397.
64. Pumpuch R., Bialoskorski J., Walasek E. Mechanism of reactions in the Si_l + C_f system and the self-propagating high-temperature synthesis carbide // Ceram. Int. 1987. №13. P. 63–68.
65. Singh M., Behrendt D. R. Reactive melt infiltration of silicon – molybdenum alloys into microporous carbon preforms // Mater. Sci. Eng. 1995.№ A194. P. 193–200.
66. Li J.G., Hausner H. Reactive wetting in the liquid –silicon/ solid carbon system // J. Am. Ceram. Soc. V. 79. №4. P. 873–880.
67. Hon M.H., Davis R.F. Self-diffusion of ³⁰Si in polycrystalline β-SiC // J. Mater. Sci. 1980 № 15. P. 2073–2080.
68. Hon M.H., Davis R.F. Self-diffusion of ¹⁴C in polycrystalline β-SiC // J. Mater. Sci. 1979 № 14. P. 2411–2421.
69. Scace R.I., Slack G.A. Solubility of carbon in silicon and germanium // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 6. P. 1551–1555.
70. Favre A., Fuzellier H., Suptil J. An original way to investigate the siliconizing of carbon materials // Ceram. Int. 2003. №29. P. 235–243.
71. Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф. Справочник по углеграфитовым материалам. Л.: Химия, 1974. 60 с.

72. Rousseaux F., Tchoubar D. Structural evolution of a glassy carbon as a result a thermal treatment between 1000 and 2700 °C. II. Tridimensional configuration of a glassy carbon // Carbon. 1977. V. 5, №2. P. 67.
73. Electron Microscope manuale JEM – 100S, JEOL Ltd., EM SP, Japan. Tokyo. 1977.12 p.
74. Нагорный В.Г. Некоторые типы дефектов структуры и процесс графитации углерода // Сб. «Конструкционные материалы на основе углерода». 1980. № 15. С. 32 – 45.
75. Rousseaux F., Tchoubar D. Structural evolution of a glassy carbon as a result a thermal treatment between 1000 and 2700 °C. II. Tridimensional configuration of a glassy carbon // Carbon. 1977. V. 5. № 2.–P. 67.
76. Лопатто Ю.С., Хакимова Д.К., Никитина В.К. Структура стекловидного полимера углерода // ДАН СССР. 1974. Т. 217. № 1. С. 100–108.
77. Куроленкин Е.И., Лопатто Ю.С., Хакимова Д.К. О структуре стеклоуглерода // Химия твердого топлива. 1982. № 4. С. 111–118.
78. Плешаков В.Ф., Ланцова С.А. Фазовая структура стеклоуглерода // Химия твердого топлива. 1992. № 5. С. 9–13.
79. Куроленкин Е.И., Виргильев Ю.С., Хакимова Д.К. Изменение структуры стеклоуглерода при нейтронном облучении // Физика и химия обработки материалов. 1983. № 5. С. 29–32.
80. Куроленкин Е.И., Муравьева Е.В., Виргильев Ю.С. Микротвердость и релаксационные свойства стеклоуглерода // Физика и химия обработки материалов. 1991. № 5. С. 9–13.
81. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. 319 с.

82. Фиалков А.С., Бавер А.И., Смирнов Б.Н. О структурных изменениях при нагревании неграфитирующихся углеродных материалов // Химия твердого топлива. 1970. № 6. С. 95–100.
83. Fischbach D.B. The kinetics and mechanism of graphitization // In: Chemistry and Physics of Carbon. 1971. V. 7. 105 p.
84. Moore A.W. Properties and applications of highly oriented pyrolytic graphite. A review // 14–th Biennial conference on carbon. 1979. P. 203–204.
85. Федоров В.В., Шоршоров М.Х., Хакимова Д.К. Строение углеродных материалов на различных уровнях организации // Углерод и его взаимодействие с металлами / Под ред. Н.А. Сперанской. М., 1978. С. 20–21.
86. Maire J., Merring J. Graphitization of soft carbons // Chemistry and physics of carbon. 1970. V. 6. P. 125–190.
87. Нагорный В.Г., Островский В.С. О влиянии структуры на некоторые физические свойства углеродных материалов // Химия твердого топлива. 1970. № 1. С. 110–117.
88. Авдеенко М.А., Багров Г.Н. Физико–химические основы получения чистого графита // Сб. «Конструкционные углеграфитовые материалы». 1964. М.: Металлургия. № 1. С.34–47.
89. Неницеску К. Общая химия: Пер. с рум. М.: Мир, 1980.–623 с.
90. Кошелев Ю.И., Костиков В.И., Татиевская Е.М. Влияние примесей на качество силицированных графитов типа СГП // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1991. №25. С. 90–94.
91. П.И. Золкин, В.И. Костиков, А.Ф.Кутейников Влияние примесей на температуру диссоциации и свойства материала на кремний–углеродной основе // Химия твердого топлива. 1977. №1. С. 136–139.

92. Гельд П.В., Коршунов В.А., Петрушевский М.С. Некоторые особенности жидких сплавов кремния с железом, марганцем и хромом // Изв. АН СССР. ОТН. Metallургия и топливо. 1958. №7. С. 53–62.
93. Гельд П.В., Гертман Ю.И. Объемные эффекты при смешении жидкого кремния и железа // Физика металлов и металловедение. 1960. №10. С. 793–794.
94. Ветошкин Ю.А., Телегин В.Д., Татиевская Е.М. Исследование коррозионной стойкости силицированного материала // Сб. «Исследование в области углеродных материалов». М.: Metallургия. 1990. С. 76–78.
95. Тюменцев В.А., Ягафаров Ш.Ш., Фотиев А.А. Фазообразование в процессе старения кремнеуглеродного композиционного материала // Журнал неорганической химии. 1991. №7. С. 1874–1876.
96. Сухоруков И.Ф., Павловский А.М., Тиняков О.Н. Влияние свойств исходного сырья на силицируемость искусственного графита // Карбид кремния / Под ред. И.Н.Францевича. Киев: Наукова Думка, 1966. С. 147–150.
97. Костиков В.И., Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н. Влияние вида углеродных материалов на характер взаимодействия с жидким кремнием // Сб. «Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов». М.: Metallургия, 1988. С. 64–72.
98. Бутырин Г.М., Лисоткина Л.М., Рогайлин М.И. Пористая структура прессованных саж // ХТТ. 1971. №4. С. 101–106.
99. Деев А.Н., Багров А.Н., Лукина Т.В. О формировании пористой структуры углеграфитовых материалов // Сб. тр. №3 : Конструкционные материалы на основе графита. М.: Metallургия. 1967. С. 55–67.
100. Железняк А.Ю., Нонишнева Н.П., Бухарова А.А. Исследование поровой структуры углеродных материалов на ртутном порозиметре // Сб. тр.: Производство углеродной продукции. № 3. Челябинск. 2003. С. 146–160.

101. Yanxiang Wang, Shouhong Tang, Dongliang Jiang. The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction–formed SiC //Carbon. 2004. №42. P. 1833–1839.
102. Кошелев Ю.И., Понкратова Р.Н. Влияние пористой структуры углеродного материала на фазовый состав силицированного графита // Конструкционные углеродные материалы. М.: Metallurgy, 1985. С. 75–78.
103. Ю.И.Кошелев, И.А.Бубненко, Е.Г.Чеблакова Влияние некоторых характеристик углеродной шихты на химический состав силицированного графита // Цветные металлы. 2007. № 12. С. 61.–63.
104. Ягафаров Ш.Ш., Тюменцев В.А., Беленков Е.А. Влияние макроструктуры углеродной основы на формирование C–SiC композиционного материала // Вестн. Челяб. ун–та. Сер. 6. Физика. 1998. №1. С. 131–135.
105. Тарабанов А.С., Поляков В.А., Бобковский В.Н. Плотность и состав силицированного графита в зависимости от пористости реагирующего с кремнием углерода. // Сб. науч. тр. «Структура и свойства углеродных материалов». М.: Metallurgy, 1984. С. 42–44.
106. Кошелев Ю.И. Определение свободной поверхностной энергии углеродных материалов методом “сравнения”: Тез. докл. 2–ой Международной конференции по композитам., М. 1994. С. 237–238.
107. Методика № МИ 00200851-343-2011.
108. Методика № МИ 00200851-309-2012.
109. Методика № МИ 4807-162-86.
110. Методика № МИ 00200851-236-2007.
111. Методика № МИ 00200851-66-2007.
112. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Metallurgy. 1977. С. 158–159.

113. Jesse F. White, Luyao Ma, Forward K., Sichen D. Reaction between silicon and graphite substrates at high temperature: in situ observations // Metallurgical and materials transactions B. 2013.
114. Zollfrank C., Sieber H. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous $SiSiC$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc. V.88. N. 1. p. 51–58.
115. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 215 с.
116. Chiang Y.-M., R.P. Messner, C.D. Tervilliger. Reaction-formed silicon carbide // Mater. Sci. Eng. A. 1991. №144. P. 63–74.
117. Mukasyan A., White J.D.E. Electrically induced liquid infiltration for the synthesis of carbon/ carbon-silicon carbide composite // Ceram. Int. 2009. № 28. P. 3291–3299.
118. Voytovych R., Israel R., Calderon N., Hodaj F., Eustathopoulos N. Reactivity between liquid Si or Si alloys and graphite // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. №32. P. 3825–3835.
119. Zhou H., Singh R.N. Kinetics model for growth of silicon carbide by reaction of liquid silicon with carbon // J. Am. Ceram. Soc. 1995. №78. №9. P. 2456–2462.
120. Mlungwane K., Sigalas I., Hermann M., et al. The wetting behaviour and reaction kinetics in diamond-silicon carbide systems // Ceram. Int. 2009. №35. P. 2435–2441.
121. Hillig W. Making ceramic composites by melting infiltration // Am. Ceram. Soc. Bul. 1994. V. 73. №4. P. 56–62.
122. Margiotta J.C., Zhang D., Nagle D. C. Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy // Int. J. Refr. Metals & Hard Mater. 2010. №28. P. 191–197.
123. Farve A., Fusellier H., Suptil J. An original way to investigate the siliconising of carbon materials // Ceram. Int. 2003. №29. P. 235–243.

124. Сапронов Р.Л., Мех В.А., Румянцев В.И. Исследование процесса взаимодействия волокнистых и порошкообразных углеродных материалов с расплавом кремния // Физика и химия стекла. 2011. №5. С. 770–778.
125. Safi S., Rad R.Y. In situ synthesis of nano size silicon carbide and fabrication of C – SiC composites during the siliconization process of mesocarbon microbead preforms // Ceram. Int. 2012. №38. P. 5081–5087.
126. Hon M.H., Davis R.F. Self-diffusion of ^{30}Si in polycrystalline $\beta\text{-SiC}$ // J. Mater. Sci. 1980. №15. P. 2073 – 2080.
127. Hon M.H., Davis R.F. Self-diffusion of ^{14}C in polycrystalline $\beta\text{-SiC}$ // J. Mater. Sci. 1979. №14. P. 2411 – 2421.
128. Fitzer E., Gadov R. Fiber – reinforced silicon carbide // Am. Ceram. Soc. Bull. 1986. V. 65. №2. P. 326–335.
129. Minnear W.P. Interfacial energies in the Si/SiC system and the Si + C reaction // Commun. Am. Ceram. Soc. 1982. P. 1377–1397.
130. Ness J.N., Page T.F. Microstructural evolution in reaction – bonded silicon carbide / J. Mater. Sci. 1986. №21. P. 1377–1397.
131. Pumpuch R., Bialoskorski J., Walasek E. Mechanism of reactions in the Si + Cf system in the self-propagating high-temperature synthesis carbide // Ceram. Int. 1987. №13. P. 63–68.
132. Singh M., Behrendt D.R. Reactive melt infiltration of silicon – molybdenum alloys into microporous carbon preforms // Mater. Sci. Eng. 1995. № A194. P. 193–200.
133. Li J.G., Haunser H. Reactive wetting in the liquid – silicon/solid carbon system // J. Am. Ceram. Soc. V.79. №4. P. 873–880.
134. Scace R.J., Slack G.A. Solubility of carbon in silicon and germanium // J. Chem. Phys. 1959. V.30. №6. P. 1551–1555.

135. Zhou W, Kapetanakis M.D., Prange M.P., Pantelides S.T. Direct Determination of the Chemical Bonding of Individual Impurities in Graphene // *Phys. Rev. Lett.* 2012. P. 109.
136. Кошелев Ю.И., Татиевская Е.М., Телегин В.Д. Кинетика пропитки углеродной основы, содержащей карбид кремния, жидким кремнием. Тез. докл. 2-ой Международной конференции по композитам., М. 1994. С. 182–183.
137. Панасюк А.Д., Фоменко В.С., Глебова Г.Г. Стойкость неметаллических расплавов в расплавах. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1986. 352 с.
138. Бубненко И.А. Трещиноопасные интервалы температур при обжиге мелкозернистых графитов // М.: Цветные металлы. 2005. №5–6. С. 120–123.
139. ГОСТ 4668 – 75. Материалы углеродные. Метод измерения удельного электросопротивления порошка. М.: Изд. стандартов, 1978. 7 с.
140. ГОСТ 13144 – 79. Графит. Методы определения удельной поверхности. М.: Изд. Стандартов. 1978. 7 с.
141. Селезнев А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности. М.: Профиздат. 2000. 256 с.
142. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Metallurgia. 1986. 206 с.
143. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова Думка, 1979. 135 с.
144. Касаточкин В.И., Каверов А.Т. Кинетика и механизм гетерогенной графитации углерода // *ДАН СССР*. М. 1957. С. 837–841.
145. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Об интенсивности линий на рентгенограммах графитовых структур // *Кристаллография. Известия ВУЗов*. 1968. Т.13. №2. С. 311–315.
146. Нагорный В.Г., Шевенкова Н.В. Способ разделения дифракционных линий отражения углеродных материалов на отдельные составляющие //

- Исследования в области углеродных материалов. М.: Metallurgy. 1990. С. 71–75.
147. Нагорный В.Г. Расчет энергии межслоевого взаимодействия углерода методом атом-атом потенциала // Конструкционные углеродные материалы. М.: Metallurgy. 1985. С. 32–35.
148. Нагорный В.Г. Некоторые типы дефектов структуры в процессе графитации углерода // Сб. тр. Конструкционные материалы на основе углерода. №15. М.: Metallurgy. 1980. С. 32–45.
149. Бубненко И.А., Бейлина Н.Ю., Котосонов А.С. Исследование структурных составляющих углерода в графитированных коксах // Сб. тр.: Производство углеродной продукции. Вып. 4. Новочеркасск. 2004. С. 147–164.
150. Бубненко И.А. Разработка специальных графитов для синтеза алмазов непрерывного литья металлов // Дисс. д.т.н. М. 2005. С. 503.
151. White J.F., Ma. L., Forward K., Sichen D. Reaction between silicon substrates at high temperature: in situ observation. Metallurgical and materials transactions B. 2013. P. 152–161.
152. Zollfrank C., Sieber H. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous SiSiC ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88, N.1. P. 51–58.