

Скачков В.А., Воденников С.А., Бережная О.Р., Иванов В.И. (ЗГИА.*г. Запорожье, Украина)**Тел. +38 (061) 2238282; E-mail: colourmet@zgia.zp.ua*

Аннотация. В статье исследован процесс пропитки углерод-углеродных композиционных материалов жидким кремнием. Определены основные кинетические параметры растекания кремния по поверхности углерод-углеродных материалов. Установлена зависимость глубины пропитки углерод-углеродных композиционных материалов жидким кремнием от времени и эффективного радиуса пор.

Ключевые слова: углерод-углеродный композиционный материал, жидкий кремний, пропитка, карбид кремния

1. Введение

Силицирование представляет собой сложный процесс, состоящий из двух стадий - пропитки жидким кремнием объема углеродного материала и карбидообразования.

Скорость пропитки зависит от вязкости расплава, поверхностного натяжения жидкого кремния, краевых углов смачивания систем «углерод-кремний» и «карбид кремния-кремний», упругости паров кремния, характеристики пористой структуры, вида углеродного материала и способа подачи кремния [1-3].

В известных работах [3,4] рассмотрены вопросы силицирования углеродных материалов. Представлена методология расчета глубины пропитки жидким кремнием по пористой структуре углеродных материалов. Однако пористая структура углеродных материалов имеет сложное распределение по размерам диаметров пор [5]. Уточненный расчет процесса пропитки пористых углеродных материалов предполагает учет реальной структуры пористого пространства.

Кроме того, остро встают вопросы оценки распределения компонентов силицированных материалов по объему композита, которые не рассматриваются в работах [1,4]. Распределение компонентов по объему силицированных углерод-углеродных композиционных материалов предполагает оценку содержания свободного кремния в объеме пористой структуры, содержание карбида кремния в пористом пространстве углерод-углеродных композиционных материалов и его содержание в объеме углеродной составляющей.

Задачей данных исследований является определение параметров пропитки жидким кремнием углерод-углеродного композиционного материала, а также структурного состава порового пространства данного материала с разным радиусом пор.

2. Основное содержание и результаты работы

Пропитка представляет собой заполнение пористой структуры углерод-углеродных композиционных материалов жидким кремнием с учетом его взаимодействия с углеродом.

В работе [5] приводится программа карбонизованных углерод-углеродных композиционных материалов, на которой выделено четыре локальных максимума, характеризующихся минимальным и максимальным радиусом пор. Для каждого локального максимума плотность распределения пор по размерам можно аппроксимировать параболическим законом

$$f(r_i) = a_i \cdot r_i^2, \quad (1)$$

где r_i - радиус пор в пределах i -того локального максимума; a_i - параметр распределения.

На функцию (1) накладывается условие нормировки

$$\int_{r_{1,i}}^{r_{2,i}} f(r_i) dr = q_i, \quad (2)$$

где q_i - доля пор в пределах i -того локального максимума.

Из условия (2) параметр распределения имеет вид

$$a_i = \frac{3q_i}{r_{2,i}^3 - r_{1,i}^3}.$$

Средний радиус в пределах любого локального максимума можно определить как

$$r_i^{cp} = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2,i}^4 - r_{1,i}^4)}{r_{2,i}^3 - r_{1,i}^3}.$$

Площадь боковой поверхности поры S_i в пределах локального максимума до глубины ℓ вычисляют по формуле

$$S_i = \int_{r_{1,i}}^{r_{2,i}} 2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot f(r_i) dr = 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell.$$

Объем пор V_i до глубины ℓ вычисляют с использованием соотношения

$$V_i = \pi \cdot (r_i^{cp})^2 \cdot \ell$$

Количество пор в пределах одного локального максимума определится как

$$R_i = \frac{V \cdot \Pi \cdot q_i}{V_i},$$

где V , Π – объем и пористость образца углерод-углеродного композиционного материала соответственно.

Плотность углерод-углеродных композиционных материалов меньше плотности жидкого кремния. Поэтому пропитываемые образцы указанных материалов находятся на поверхности расплава. В этом случае дифференциальное уравнение подъема жидкого кремния по поре со средним радиусом r_i^{cp} в условиях вакуумирования объема пропитки будет иметь вид

$$\frac{d^2 \ell_i}{d\tau^2} + \varphi_i \frac{d\ell_i}{d\tau} = \omega_i, \quad (3)$$

где ℓ_i – глубина проникновения расплава кремния по поре в i -том локальном максимуме; $\varphi_i = \frac{2\mu}{r_i^{cp} \cdot \rho}$; $\omega_i = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r_i^{cp} \cdot \rho} - g - \frac{P_{ост}}{\ell_0 \cdot \rho}$; ρ , μ , σ - плотность, вязкость и поверхностное натяжение расплава кремния соответственно; $P_{ост}$ - остаточное давление вакуумирования; ℓ_0 - длина поры; g - ускорение свободного падения; τ - время пропитки.

Решение дифференциального уравнения (3) можно записать как

$$\ell_i = \frac{\omega_i}{\varphi_i} \cdot \tau - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} [1 - \exp(-\varphi_i \cdot \tau)]. \quad (4)$$

Массу расплава кремния в пористом теле определяют с учетом уравнения (4) по формуле

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(r_i^{cp} + 2\tau \cdot V_{диф} \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i,$$

где N - число локальных максимумов на порограмме ($N = 4$); $V_{диф}$ - скорость диффузии жидкого кремния в стенку поры.

Масса углерода в расплаве кремния, находящегося в порах, может быть определена как:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot V_{расм} \cdot \tau^{0,5} \cdot R_i ,$$

где $V_{расм}$ – коэффициент скорости растворения углерода в жидком кремнии.

Жидкий кремний реагирует с растворенным углеродом, и углерод взаимодействует с жидким кремнием, поступившим через стенки пор, с образованием карбида по уравнению



С учетом процесса (5) массу свободного кремния в пористом пространстве углерод-углеродного композиционного материала можно рассчитать по формуле

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(r_i^{cp} - 2 \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot V_{расм} \cdot \tau^{0,5} \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i ,$$

где M_{Si} , M_C - молекулярный вес кремния и углерода соответственно.

Количество образованного карбида кремния во всем объеме углерод-углеродного композиционного материала определяют как

$$m_{SiC} = \sum_{i=1}^N 2 \left(V_{расм} \cdot \tau^{0,5} + V_{диф} \cdot \tau \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot \rho \cdot R_i .$$

Масса свободного углерода в объеме углерод-углеродного композиционного материала может быть рассчитана с использованием выражения:

$$m_C^{св} = \sum_{i=1}^N \left[V - \left(V_i \cdot R_i - 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot V_{диф} \cdot R_i \cdot \ell_i \cdot \tau \right) \right] \cdot \rho_c ,$$

где ρ_c - пикнометрическая плотность углерод-углеродных композиционных материалов.

В работе [4] представлен коэффициент скорости растворения углерода с единичной площадки в жидком металле:

$$V_{расм} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot c_0 \cdot D_C^{0,5} ,$$

где c_0 - начальная концентрация углерода на границе раздела «углеродный материал – расплав»; D_C - коэффициент диффузии углерода в расплав.

Разработанный подход апробирован на примерах процесса силицирования углерод-углеродных композиционных материалов различного типа (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав силицированного углерод-углеродного композиционного материала

Силицированный углерод-углеродный композиционный материал	Химический состав, %							
	SiC		Si		C		SiO ₂	
	расч.	опыт	расч.	опыт	расч.	опыт	расч.	опыт
Россия «НИИ Графит»	53,0	49...52	13,9	10...14	32,0	28...32	-	0,8...1,0
Украина «Углекомпозит»	47,0	45...47	22,1	18...22	27,9	26...28	-	2,8...3,2
Разработанный материал	30,0	29...32	5,2	3...5	63,9	60...65	-	0,9...1,2

Фактичний хімічний склад силіцизованих вуглерод-вуглеродних композиційних матеріалів визначали з використанням розробленої методики, основаної на хімічних методах. Вміст вільного вуглецю вивчали методом газифікації навески вуглерод-вуглеродного композиційного матеріалу на повітрі при температурі 750...800 °С з витримкою до постійної маси. Вміст карбіда кремнію оцінювали по залишку вуглерод-вуглеродного композиційного матеріалу після кип'ятіння в водному розчині фтористоводородної, азотної і серної кислот, взятих в співвідношенні 100 : 10 : 1 масових відсотків. Визначення вмісту вільного кремнію виконували по різниці вмісту вуглецю і карбіда кремнію.

3. Висновок

Розглянуті питання формування структури силіцизованих вуглерод-вуглеродних композиційних матеріалів, що містять кремній, карбід кремнію, оксид кремнію і вільний вуглерод. Представлені дані по складу силіцизованих вуглерод-вуглеродних композиційних матеріалів різного типу.

Список літератури: 1. Кінетика процесу пропитки пористих вуглеродних матеріалів розплавом кремнію / В.А. Скачков, В.І. Іванов, О.Р.Бережна, А.В. Карпенко // *Металургія: трудові Запорізької державної інженерної академії.* - Запоріжжя: РІО ЗГІА, 2002. - Вип. 6. - С. 100-102. ISBN 966-7101-18-5. 2. Фіалков А.С. Вуглерод, міжшарові зв'язки і компоненти на його основі / А.С.Фіалков. - М.: Аспект Прес, 1997. - 718 с. ISBN 5-7567-0190-7. 3. Тарабанов А.С. Силіцизований графіт / А.С. Тарабанов, В.І. Костиков. - М.: Металургія, 1977. - 208 с. 4. Костиков В.І. Взаємодія металічних розплавів з вуглеродними матеріалами / В.І.Костиков, А.Н.Варенков. - М.: Металургія, 1981. - 184 с. 5. Байгушев В.В. Технологія виробництва композиційних вуглець-вуглецевих матеріалів електротермічного призначення: автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.06 "Технологія полімерних і композиційних матеріалів" / В.В.Байгушев. - Дніпропетровськ, 2006. - 17 с.

METHODICAL BASES OF IMPREGNATION OF POROUS CARBON-CARBON COMPOSITES BY LIQUID SILICON

Skachkov V.A., Vodennikov S.A., Berezhnaya O.R., Ivanov V.I. (ZGIA, Zaporozhia, Ukraine)

Annotation. The process of impregnation for carbon-carbon composites is probed by liquid silicon in the paper. There are certain the basic kinetic parameters of spreading of silicon on the surface of carbon-carbon composites. It is se dependence of depth of impregnation of carbon-carbon composites by liquid silicon from time and effective radius of pores.

Key's words: carbon-carbon composite, liquid silicon, impregnation, carbide of silicon

МЕТОДИЧНІ ОСНОВИ ПРОСОЧЕННЯ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ РІДКИМ КРЕМНІЄМ

Скачков В.О., Воденніков С.А., Бережна О.Р., Іванов В.І. (ЗГІА. м. Запоріжжя, Україна)

Анотація. У статті досліджено процес просочення вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм. Визначено основні кінетичні параметри розтікання кремнію поверхнею вуглець-вуглецевих матеріалів. Встановлено залежність глибини просочення вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм від часу й ефективного радіусу пор.

Ключові слова: вуглець-вуглецевий композиційний матеріал, рідкий кремній, просочення, карбід кремнію

Надійшла до редколегії 26.01.2011.