

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОПИТКИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЖИДКИМ КРЕМНИЕМ

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 |

Фактический химический состав силицированных углерод-углеродных композиционных материалов определяли с использованием разработанной методики, основанной на химических методах. Содержание свободного углерода изучали методом газификации навески углерод-углеродного композиционного материала на воздухе при температуре 750...800 °С с выдержкой до постоянной массы. Содержание карбида кремния оценивали по остатку углерод-углеродного композиционного материала после кипячения в водном растворе фтористоводородной, азотной и серной кислот, взятых в соотношении 100 : 10 : 1 весовых процентов. Определение содержания свободного кремния выполняли по разности содержания углерода и карбида кремния.

3. Заключение

Рассмотрены вопросы формирования структуры силицированных углерод-углеродных композиционных материалов, содержащих кремний, карбид кремния, оксид кремния и свободный углерод. Представлены данные по составу силицированных углерод-углеродных композиционных материалов различного типа.

Список литературы: 1. Кинетика процесса пропитки пористых углеродных материалов расплавом кремния / В.А. Скачков, В.И. Иванов, О.Р. Бережная, А.В. Карпенко // Металлургия: труды Запорожской государственной инженерной академии. - Запорожье: РИО ЗГИА, 2002. - Вып. 6. - С. 100-102. ISBN 966-7101-18-5. 2. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и компоненты на его основе / А.С. Фиалков. - М.: Аспект Пресс, 1997. - 718 с. ISBN 5-7567-0190-7. 3. Тарабанов А.С. Силицированный графит / А.С. Тарабанов, В.И. Костиков. - М.: Металлургия, 1977. - 208 с. 4. Костиков В.И. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами / В.И. Костиков, А.Н. Варенков. - М.: Металлургия, 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

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

Abstract: 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

Keywords: carbon-carbon composite, liquid silicon, impregnation, carbide of silicon

МЕТОДИЧНІ ОСНОВИ ПРОСОЧЕННЯ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ 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 23.06.2011 р.