

### Лекція 3 СИЛІЦІЙОВАНІ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Силіціювання є складним процесом, що складається з двох стадій - просочення рідким кремнієм об'єму вуглецевого матеріалу і карбідоутворення.

Просоченням є заповнення пористої структури вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм з урахуванням його взаємодії з вуглецем.

Швидкість просочення залежить від в'язкості розплаву, поверхневого натягіння рідкого кремнію, крайових кутів змочування систем "вуглець-кремній" і "карбід кремнію - кремній", пружності пари кремнію, характеристики пористої структури, виду вуглецевого матеріалу і способу подачі кремнію.

У відомих роботах Костикова В. і., Тарабанова А.С. розглянуті питання силіціювання вуглецевих матеріалів. Представлена методологія розрахунку глибини просочення рідким кремнієм по пористій структурі вуглецевих матеріалів. Проте пориста структура вуглецевих матеріалів має складний розподіл по розмірах діаметрів пор. Уточнений розрахунок процесу просочення пористих вуглецевих матеріалів припускає облік реальної структури пористого простору.

Крім того, гостро встають питання оцінки розподілу компонентів силіційованих матеріалів за об'ємом композиту. Розподіл компонентів за об'ємом силіційованих вуглецевих композиційних матеріалів припускає оцінку змісту вільного кремнію в об'ємі пористої структури, зміст карбіду кремнію в пористому просторі вуглецевих композиційних матеріалів і його зміст в об'ємі вуглецевої складової.

У розділі 5.8 приводиться порограма карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів, на якій виділяються чотири локальні максимуми, пор, що характеризуються мінімальним і максимальним радіусом. Для кожного локального максимуму щільність розподілу пор по розмірах можна апроксимувати параболічним законом

$$f(r_i) = a_i \cdot r_i^2, \quad (7.1)$$

де  $r_i$  - радіус пор в межах  $i$ -того локального максимуму;

$a_i$  - параметр розподілу.

На функцію (7.1) накладається умова нормування

$$\int_{r_{1,i}}^{r_{2,i}} f(r) dr = q_i, \quad (7.2)$$

де  $q_i$  - доля пор в межах  $i$ -того локального максимуму.

З умови (7.2) параметр розподілу має вигляд

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

Середній радіус в межах будь-якого локального максимуму можна визначити як

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

Площа бічної поверхні пори  $S_i$  в межах локального максимуму до глибини  $\ell$  обчислюють за формулою

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

Об'єм пор  $V_i$  до глибини  $\ell$  обчислюють з використанням співвідношення

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

Кількість пор в межах одного локального максимуму визначиться як

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

де  $V$ ,  $\Pi$  – об'єм і пористість зразка вуглецевого композиційного матеріалу відповідно.

Щільність вуглецевих композиційних матеріалів менше щільності рідкого кремнію. Зразки вказаних матеріалів, що просочуються, знаходяться

на поверхні розплаву. В цьому випадку диференціальне рівняння підйому рідкого кремнію по порі з середнім радіусом  $r_i^{cp}$  в умовах вакуумування об'єму просочення матиме вигляд

$$\frac{d^2 \ell_i}{d\tau^2} + \varphi_i \frac{d\ell_i}{d\tau} - \frac{F_i}{\ell_i} = \omega_i, \quad (7.3)$$

де  $\ell_i$  – глибина проникнення розплаву кремнію по порі в  $i$ -тому локальному максимумі;

$$\varphi_i = \frac{2\mu}{r_i^2 \cdot \rho}; \quad \omega_i = -g - \frac{P_{\text{в\ddot{a}}\text{c}}}{\ell_0 \cdot \rho}; \quad F = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_i \cdot \rho},$$

де  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  - щільність, в'язкість і поверхневе натяжіння розплаву кремнію відповідно;

$P_{\text{в\ddot{a}}\text{c}}$  - залишковий тиск вакуумування;

$\ell_0$  - довжина пори;

$g$  - прискорення вільного падіння;

$\theta$  – крайовий кут змочування;

$\tau$  - час просочення.

Рішення диференційного рівняння (3) можна записати як

$$\ell_i = \left( \frac{\omega_i + \frac{F_i}{\varphi_i} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2}}{\varphi_i} \right) \cdot \tau - \frac{\omega_i}{2\varphi_i} \cdot \tau^2 + \left( \frac{\omega_i}{\varphi_i^3} - \frac{F_i}{\varphi_i^2} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot \exp \left( \varphi_i \cdot \tau \right). \quad (7.4)$$

Масу розплаву кремнію в пористому тілі визначають з урахуванням рівняння (7.4) по формулі

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

де  $N$  - число локальних максимумів на порограммі;

$V_{\text{диф}}$  - швидкість дифузії рідкого кремнію в стінку пори.

Маса вуглецю в розплаві кремнію, що знаходиться в порах, може бути визначена як:

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

де  $V_{pacm}$  – коефіцієнт швидкості розчинення вуглецю в рідкому кремнії.

Рідкий кремній реагує з розчиненим вуглецем, і вуглець взаємодіє з рідким кремнієм, що поступив через стінки пор, з утворенням карбїду по рівнянню



З урахуванням процесу (7.5) масу вільного кремнію в пористому просторі вуглецевого композиційного матеріалу можна розрахувати по формулі

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

де  $M_{Si}$ ,  $M_C$  - молекулярна вага кремнію і вуглецю відповідно.

Кількість утвореного карбїду кремнію в усьому об'ємі вуглецевого композиційного матеріалу визначають як

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

Маса вільного вуглецю в об'ємі вуглецевого композиційного матеріалу може бути розрахована з використанням вираження:

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

де  $\rho_c$  - пікнометрична щільність вуглецевих композиційних матеріалів.

Розроблений підхід апробований на прикладах процесу силіціювання вуглецевих композиційних матеріалів різного типу (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 - Хімічний склад силіційованого вуглецевого композиційного матеріалу

| Силіційований | Хімічний склад, % |
|---------------|-------------------|
|---------------|-------------------|

| вуглецевий<br>композиційний<br>матеріал | <i>SiC</i> |         | <i>Si</i> |         | <i>C</i> |         | <i>SiO<sub>2</sub></i> |           |
|---|------------|---------|-----------|---------|----------|---------|------------------------|-----------|
|   | розр.      | досвід  | розр.     | досвід  | розр.    | досвід  | розр.                  | досвід    |
| Росія<br>«НІІ Графіт»                   | 53,0       | 49...52 | 13,9      | 10...14 | 32,0     | 28...32 | -                      | 0,8...1,0 |
| Україна<br>«Вуглекомполіт»              | 47,0       | 45...47 | 22,1      | 18...22 | 27,9     | 26...28 | -                      | 2,8...3,2 |
| Розроблений<br>матеріал                 | 30,0       | 29...32 | 5,2       | 3...5   | 63,9     | 60...65 | -                      | 0,9...1,2 |

Фактичний хімічний склад силіційованих вуглецевих композиційних матеріалів визначали з використанням розробленої методики, заснованої на хімічних методах. Зміст вільного вуглецю визначався методом газифікації зразка вуглецевого композиційного матеріалу на повітрі при температурі 750 - 800°C з витримкою до постійної маси. Зміст карбиду кремнію оцінювали по залишку вуглецевого композиційного матеріалу після кип'ячення у водному розчині фтористоводневої, азотної і сірчаної кислот, узятих в співвідношенні 100:10:1 вагових відсотків. Визначення змісту вільного кремнію виконувалося по різниці змісту вуглецю і карбиду кремнію.

Промисловість випускає силіційований графіт марок СГ-М, СГ-Т, СГ-П (ТУ 48-20-89-90), а також алюмосиліційований графіт марки ГАКК- 55/40 (ТУ 48-20-114-81) який застосовується для виготовлення елементів торцевих ущільнень і підшипників, що працюють як в нейтральних рідинах (нафта, неактивні масла, вода), так і в рідинах з підвищеною хімічною активністю: мінеральних кислотах, лугах, маслах при температурі від -60°C до +450°C. Характеристики приведені в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2 – Характеристики силіційованого графіту

| Показники                             | Марки матеріалу |       |       |            |
|---------------------------------------|-----------------|-------|-------|------------|
|                                       | СГ-М            | СГ-Т  | СГ-П  | ГАКК-55/40 |
| Межа міцності при стискуванні, МПа    | 127,5           | 294,2 | 411,9 | 118-246    |
| Межа міцності при вигині, МПа         | 68,6            | 88,2  | 98,1  | 44,3-78,7  |
| КТР (20-1000°C), 10 <sup>-6</sup> /°C | 4,6             | 4,6   | 4,2   | 5,0        |
| Коефіцієнт тертя                      | 0,05            | 0,05  | 0,04  | 0,02       |

|                                    |       |      |       |      |
|------------------------------------|-------|------|-------|------|
| Ударна в'язкість, кДж/м            | 2,8   | 2,8  | 3,98  | 3,14 |
| Щільність, г/см <sup>3</sup>       | 2,1   | 2,3  | 2,2   | 2,43 |
| Коефіцієнт теплопровідності, Вт/мК | 103,0 | 73,0 | 112,0 | 90,0 |

Силіційований графіт застосовується для виготовлення:

- різних виробів, стійких в окислювальних і газових середовищах при високих температурах, у тому числі як футерувальні матеріали);
- форм, стійких до дії розплавленого скла;
- тиглів, контейнерів для плавки і транспортування розплавлених металів.
- як пари тертя в осьових і радіальних підшипниках і торцевих ущільненнях, що працюють в агресивних рідких середовищах і містять абразивні частки.