

УДК 111.11.11

Кошелев Ю.И.<sup>1</sup>, Бубненко И.А.<sup>1</sup>, Швецов А.А.<sup>2</sup>, Бардин Н.Г.<sup>2\*</sup>, Сорокин О.Ю.<sup>3</sup>, Орехов Т.В.<sup>1</sup>, Макаров Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита АО «НИИГрафит», Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, 2.

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

<sup>3</sup>ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Россия, Москва, 105005, ул. Радио, 17.

\*e-mail: nikbardin@mail.ru

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАСПЛАВОМ КРЕМНИЯ В ПРОЦЕССЕ СИЛИЦИРОВАНИЯ

### Аннотация

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 слоев углерода, несмотря на практически полное 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. 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.

**Ключевые слова:** изотропный кокс, углеродный материал, силицированный графит, область когерентного рассеяния, призматические и базисные плоскости, гомогенная нуклеация, надкристаллитная структура.

Изменение сырьевой базы изотропных коксов существенно влияет на качество среднезернистых углеродных материалов, которые используют 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 его структурные характеристики.

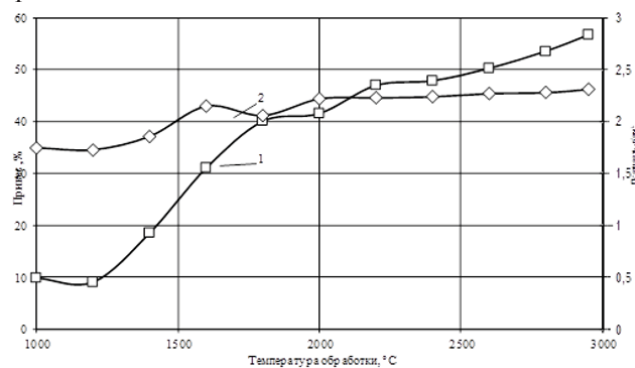
В качестве объекта исследования был выбран карбонизованный полуфабрикат среднезернистого графита на основе квазиизотропного пекового кокса ОАО «Северсталь». Заготовки диаметром 25 мм и высотой 40 мм термообработывали в диапазоне температур (1000 – 2920) °С в среде аргона с временем выдержки при данной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

В ходе экспериментов фиксировали привес, плотность силицированных заготовок (рис. 1), фазовый состав силицированного графита, степень пропитки заготовок по отношению площади пропитанной области к общей площади шлифа (рис. 2).

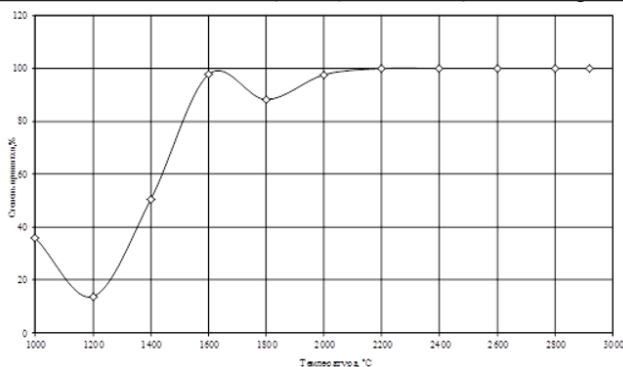
Структура углеродного материала при 1000 °С содержит большее количество неупорядоченной фазы, чем при других температурах, поэтому количество образовавшегося SiC больше, чем при температуре обработки 1200 °С, хотя при данных

условиях общая и открытая пористость даже несколько увеличивается. Ранее было показано, что аморфная составляющая углерода обладает максимальной карбидообразующей способностью. Кроме того, 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.

Максимальное изменение плотности при термообработке составило 0,03 г/см<sup>3</sup>, а открытой пористости – 3,7 %. Таким образом, в диапазоне температур обработки (1200 – 2920) °С эти свойства практически не изменяются.



**Рис. 1.** Изменение привеса и плотности силицированного среднезернистого искусственного графита от температуры обработки  
1 - привес, %; 2 - плотность, г/см<sup>3</sup>



**Рис. 2.** Зависимость степени пропитки кремнием каболизированного полуфабриката среднезернистого искусственного графита от температуры обработки

На фазовый состав образцов в значительной степени оказывает влияние межслоевое расстояние: с его уменьшением наблюдается общая тенденция возрастания содержания карбида кремния. На зависимости содержания карбида кремния от межслоевого расстояния можно различить три участка: область (1000–1600) °C, (1600–2000) °C, (2000–2920) °C.

Аналогичные области присутствуют на зависимости содержания карбида кремния от размера о.к.р. Вероятно, проникновение кремния в графитовую заготовку происходит как по системе пор, так и через призматические грани о.к.р. вдоль базисных плоскостей.

Для подтверждения этого предположения использовали квазимонокристалл графита и пироуглерод с  $t_0 = 2100$  °C в качестве модели о.к.р. После силицирования квазимонокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда его высота увеличилась почти в три раза за счет интенсивного проникновения кремния вдоль базисных плоскостей и резкого адсорбционного понижения прочности квазимонокристалла. Фазовый состав квазимонокристалла и пироуглерода с  $t_0 = 2100$  °C определяли после силицирования с помощью программы EVA.

Результаты показывают, что с ростом степени совершенства структуры углерода увеличивается

содержание гексагональной фазы SiC – 6H ( $\alpha$ ). Силицированные материалы существенно отличаются по содержанию остаточного кремния и углерода. Реакционная способность пироуглерода выше, чем у квазимонокристалла.

Вероятно, в процессе образования кристаллов SiC большую роль играет зарождение центров кристаллизации (нуклеация). Вероятно, массоперенос кремния предпочтительно осуществляется между блоками, состоящими из графеновых слоев. Именно по этой причине значительную роль в карбидообразовании играют призматические плоскости о.к.р.

Литературные данные [1, 2] дают основание предположить, что кристаллы карбида кремния могут образовываться из расплава кремния не только за счет 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 путем проникновения паров кремния внутрь углеродной частицы с последующим твердофазным образованием центра кристаллизации.

Для подтверждения роли призматических и базисных плоскостей углеродных материалов при образовании SiC проведены эксперименты с использованием углеродной основы, изготовленной из пироуглерода с температурой обработки 2100 °C. Затем были подготовлены шлифы в двух перпендикулярных направлениях (параллельно базисной плоскости и перпендикулярно ей – призматическая плоскость). Установлено, что толщина карбидного слоя, образованного на базисной плоскости составляет 4,4 мкм, а на призматической – 11,8 мкм. Данный результат 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.

**Кошелев Юрий Иванович** д.т.н., начальник отдела углеродных карбидокремниевых материалов АО «НИИГрафит», Россия, Москва.

**Бубненко Игорь Анатольевич** д.т.н., заместитель начальника отдела углеродных карбидокремниевых материалов АО «НИИГрафит», Россия, Москва.

**Швецов Алексей Анатольевич** аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Бардин Николай Григорьевич** аспирант кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Макаров Николай Александрович** д.т.н., заместитель заведующего кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров по учебной работе РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

**Орехов Тимофей Валентинович** научный сотрудник отдела углеродных карбидокремниевых материалов АО «НИИГрафит», Россия, Москва.

**Сорокин Олег Юрьевич** к.т.н., и.о. начальника сектора лаборатории керамических материалов, антиокислительных покрытий и жаростойких эмалей ФГУП «ВИАМ», Россия, Москва.

Литература

1. Рутьков Е.В., Галль Н.Р.//Шестая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. 2009.С.197.
2. K.A. Appiah., Z.L. Wang, W.J. Lackey.// Texturing of polycrystalline SiC films on graphitic carbon in laminated composites grown by forced-flow chemical vapor infiltration. Thin Solid Films 371 (2000). С.114-118.

*Koshlev Urii Ivanovich<sup>1</sup>, Bubnenkov Igor Anatolievich<sup>1</sup>, Shvetsov Aleksey Anatolievich<sup>2</sup>, Bardin Nikolay Grigorievich<sup>2\*</sup>, Sorokin Oleg Urievich<sup>3</sup>, Orekhov Timofey Valentinovich<sup>1</sup>, Makarov Nikolay Aleksandrovich<sup>2</sup>.*

<sup>1</sup>JSC “NIIGraphite”, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>3</sup>All-Russian scientific research institute of aviation, Moscow, Russia.

\*e-mail: nikbardin@mail.ru

**EFFECT OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS CARBON MATERIAL ON ITS INTERECTION WITH THE MOLTEN SILICON DURING SILICONIZATION**

**Abstract**

As a result of work performed found that prismatic plane o.k.r. carbon material is largely influenced by the thickness of the carbide layer. There is an intensive penetration of silicon between macroscopic regions with a parallel orientation of graphene layers of the carbon, despite the almost complete absence of open porosity. It is suggested that it is possible not only to homogeneous nucleation of SiC crystals in the silicon melt, and heterogeneous nucleation in the solid phase nucleation of silicon carbide on the graphene planes. It was established experimentally that for pyrolytic carbon with a processing temperature 2100 °C the thickness of the carbide layer on the prismatic plane is 2.7 times more than the base. For this reason, carbon nadkristallitnaya structure largely affect the content of silicon carbide in the material.

**Key words:** isotropic coke, a carbon material, siliconized graphite, coherent scattering region, prismatic and basal plane homogeneous nucleation, headcrystallite structure.