

**К.т.н. Скачков В.О., Іванов В.І., Бережна О.Р., Карпенко Г.В.,
Моїсейко Ю.В.**

Запорізька державна інженерна академія, Україна

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ПРОСОЧЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ СИЛІЦІЄМ

Силіціювання є складним процесом, що складається з двох стадій – просочення рідким і пароподібним силіцієм всього обсягу початкового графіту та карбідоутворення. Швидкість просочення залежить від в'язкості розплаву, поверхневого натягнення рідкого силіцію, краєвих кутів змочування систем C-Si і SiC-Si, пружності пари силіцію, характеристики пористої структури, способу подавання силіцію і так далі.

Складність даного процесу обумовлена тим, що всі вище перелічені величини є функціями температури та часу. Окрім того, під час силіціювання рідкий силіцій, через розчинення в нім вуглецю, не має постійного складу, який безперервно змінюється залежно від часу контакту з графітом.

Розчинність вуглецю у силіції за температури, що відповідає його точці плавлення, є дуже низькою, але прогресивно збільшується із її підвищенням. Швидкість розчинення вуглецю у рідкому силіції залежить також від природи вуглеграфітового матеріалу, яка визначається досконалістю кристалічної структури або її відсутністю.

На кінетику процесу просочення пористих тіл розплавами за умов його мимовільного протікання суттєво впливає змочування, оскільки проникнення рідкої фази у капіляри малих розмірів здійснюється під дією капілярного тиску. Проте наявність пор на поверхні твердого тіла впливає на величину кута змочування θ та значення даного кута враховують під час розрахунку капілярного тиску. В процесі розтікання рідкого металу по поверхні твердого тіла частина рідкої фази проникає в пори й обсяг рідкої фази, що знаходиться на поверхні тіла, зменшується, що є однією з причин фізико-хімічного гістерезису змочування. Під час

просочення пористих каркасів із капілярами різної форми та діаметра умови проникнення рідкої фази у пори залежать від змінювання діаметра за довжиною капіляра, глибини та форми поверхні капіляра та інш. Характер руху рідини у капілярі також визначається як величиною капілярного тиску, так і значенням радіуса капіляра.

Процес проникнення розплаву до пористої структури вуглецевих композитів супроводжується дифузією атомів силіцію в обсяг матеріалу. За температури, достатньої для хімічної взаємодії вуглецю та силіцію, утворюються карбіди, що призводять до змінювання коефіцієнта дифузії. В цьому разі рівняння перенесення маси розплаву із капіляра в обсяг вуглецевих композитів за умови симетричності можна записати у вигляді

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D(C, r) \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right] + \frac{\partial D(C, r)}{\partial r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} + k \cdot C^n, \quad (1)$$

де C – концентрація атомів кремнію в об'ємі вуглецевих композитів; r – координата, спрямована уздовж радіуса капіляра; $D(C, r)$ – коефіцієнт дифузії атомів силіцію в обсяг пористого об'єму вуглецевих композитів, величина якого залежить від концентрації атомів силіцію та радіуса капіляра.

Краєвими умовами для вирішення рівняння (1) є:

– початковий розподіл атомів силіцію в обсязі пористого об'єму вуглецевих композитів

$$C|_{\tau=0} = 0; \quad (2)$$

– граничні розподіли атомів силіцію в обсязі пористого об'єму вуглецевих композитів

$$C|_{r=r_{\text{еф}}} = 0; \quad (3)$$

$$C|_{r=\infty} = 0. \quad (4)$$

Коефіцієнти дифузії $D(C,r)$ залежать від структури компонентів вуглецевих композитів: вуглецевих волокон (ВВ), скловуглецю (СВ) і піролітичного вуглецю (ПВ).

Для кожного виду компонентів вуглецевих композитів є певні відмінності у змочуванні рідким силіцієм. Для піролітичного вуглецю та скловуглецю залежності краєвого кута змочування за температури 1400 °С подано в роботі [1]. Визначення значень краєвого кута змочування вуглецевих волокон силіцієм реалізовано методом висячої краплі. Форму краплі фіксували фотометодом, нагрівання вуглецевого волокна здійснювали за умов вакууму шляхом прямого пропускання електричного струму.

Особливе значення має процес карбідоутворення за окремими компонентами вуглецевих композитів. Кінетичні рівняння, записані для взаємодії дифузійних атомів кремнію в об'ємі атомів вуглецю та дифузійних атомів вуглецю в об'ємі розплаву силіцію можна подати як

$$\frac{\partial(SiC)}{\partial\tau} = k_1 \cdot [C]^{n_1} ; \quad (5)$$

$$\frac{\partial(SiC)}{\partial\tau} = \sum_{i=1}^N k_2^i \cdot [Si]^{n_2^i} , \quad (6)$$

де $[S/C]$ – концентрація карбіду силіцію, що утворився; $[Si]$, $[C]$ – концентрація дифузійних атомів кремнію та вуглецю відповідно; k_1 , n_1 – константа швидкості та порядок реакцій утворення карбіду силіцію дифузійними атомами вуглецю в об'ємі розплаву силіцію відповідно; k_2^i , n_2^i – константи швидкостей і порядок реакцій утворення карбіду силіцію дифузійними атомами силіцію у i -й тип поліморфних модифікацій вуглецю; N – кількість поліморфних модифікацій вуглецю.

Список використаних джерел:

1. Тарабанов А.С. Силицированный графит / А.С. Тарабанов, В.И. Костиков. – М.: Metallurgy, 1977. – 207 с.