

9. Gorshkov V. S., Savel'ev V. G., Fedorov N. F. *Fizicheskaya khimija silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy* [Physical chemistry of silicates and other refractory compounds]. Moscow: Visshaya shkola, 1988, 400 p (in Russian).
10. Volokitin G. G., Shekhovtsov V. V., Skripnikova N. K., et al. Fiziko-khimicheskie processy poluchenija zol'nykh mikrosfer s ispol'zovaniem nizkotemperaturnoy plazmy [Physico-chemical processes for the production of ash microspheres using a low-temperature plasma]. *Bestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitektury-stroitel'nogo universiteta*, 2016, no. 3, pp. 139–145 (in Russian).
11. Volokitin O. G., Vereshchagin V. I., Volokitin G. G., et al. Analiz processov tradicionnogo i plazmennogo plavleniya zoly TJeC [Process analysis of traditional and plasma melting ash TPP]. *Tekhnika and tekhnologiya of silicatos*, 2016, vol. 23, no. 3, pp. 2–6 (in Russian).
12. Vassilev S. V., Menendez R., Diaz-Somoano M., et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 1. Characterization of feed coals and fly ashes. *Fuel*, 2003, vol. 82, no 14, pp. 1793–1811.

СИЛИЦИРОВАННЫЙ ГРАФИТ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.

Часть 2. Влияние структурных особенностей углеродных материалов на степень их взаимодействия с кремнием

**Ю. И. Кошелев, И. А. Бубненко, А. А. Швецов, Н. Г. Бардин,
АО «НИИГрафит», г. Москва; О. Ю. Сорокин, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;
Н. А. Макаров, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: графитация, структурные составляющие, микротекстурный параметр, призматическая плоскость, базисная плоскость

Keywords: gravity, structural components, micro texture parameter, prismatic plane, the base plane

Изучение влияния структурных особенностей углеродных материалов на степень взаимодействия с кремнием чрезвычайно важно по двум основным причинам. Во-первых, прекращение выпуска кокса КНПС, а также конструкционных графитов (в том числе и силицированного графита) на его основе, потребовало его замены новыми видами сырьевых материалов, производимых в настоящее время в России. Для решения данной задачи требуется определить комплекс необходимых и достаточных характеристик структуры углеродного материала, позволяющего провести выбор исходного сырья взамен кокса КНПС. Во-вторых, не менее важным является определение влияния каждой из этих характеристик на реакционную способность по отношению к кремнию и степень капиллярной пропитки пористых углеродных материалов, что, в конечном счете, позволило бы регулировать фазовый состав силицированного графита в широком диапазоне, а также физико-механические и теплофизические свойства.

Согласно данным, полученным методом рентгеновской дифракции, структура углеродных материалов состоит из одиночных или объединенных в пакеты базисных плоскостей, представляющих собой области когерентного рассеяния (о.к.р.) или кристаллиты с разной степенью совершенства кристаллической структуры [1]. Схематичная кристаллитная модель структуры углеродного материала представлена на рис. 1.



1 – атомы углерода, находящиеся в упорядоченном состоянии, дающие при рассеянии рентгеновских лучей вклад в интерференционные рефлексy;
2 – атомы линейно полимеризованного углерода;
3 – атомы углерода, находящиеся в сильно деформированных сетках
(Последние два вида атомов дают вклад в диффузное рассеяние рентгеновских лучей)

Рис. 1. Схематическая кристаллитная модель структуры углеродного материала (сечение, перпендикулярное базисным плоскостям)

* Здесь и далее под термином «кристаллит» будем понимать область когерентного рассеяния (о.к.р.).

Углеродные материалы, у которых под действием высокотемпературной обработки без доступа кислорода (графитации) происходит распрямление двумерных слоев, уменьшение расстояния между графеновыми слоями, удаление дефектов называются хорошо графитирующимися. К ним относятся коксы (пековые, смоляные из сланцевой смолы, нефтяные) и некоторые другие углеродные материалы. С увеличением температуры графитации происходит увеличение высоты кристаллита L_c и диаметра кристаллита L_a , т. е. происходит увеличение областей когерентного рассеяния (о.к.р).

К классу трудно графитирующихся углеродных материалов относят различные сажи, смолы (например, фенолоформальдегидная смола), стеклоуглерод, кокс фибры (гидрат целлюлозы) и некоторые другие углеродные материалы. Они, как правило, в своей структуре в отличие от хорошо графитирующихся материалов имеют избыток кислорода. У них сильно развиты поперечные связи между углеродными пачками, что затрудняет их перегруппировку при графитации. В результате в углеродном материале образуется замкнутая пористость, при этом размеры кристаллитов невелики. Изображения микроструктуры игольчатого кокса и сажи, полученные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, представлены на рис. 2 и 3 [2].

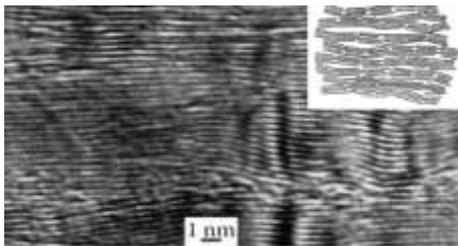


Рис. 2. Микроструктура игольчатого кокса ($T_{обр} = 1800\text{ }^\circ\text{C}$) (вверху модель хорошо графитирующегося материала по Р. Франклину)

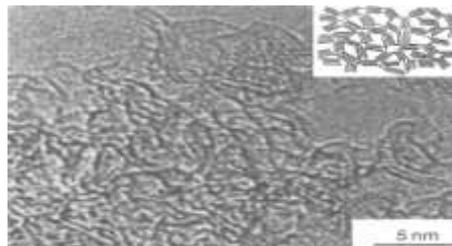


Рис. 3. Микроструктура сажи (вверху трудно графитирующегося материала по Р. Франклину)

Одной из характеристик оценки полноты процесса графитации и совершенства графитированных материалов может служить степень трехмерной упорядоченности структуры (степень графитации) g . Существуют несколько методов определения данной характеристики, например, по формуле (1), отношению интегральных интенсивностей линий I_{112}/I_{110} и другие [3].

$$g = \frac{0,344 - d_{002}}{0,344 - 0,3354} \quad (1)$$

где d_{002} – межплоскостное расстояние, нм; 0,344 – межплоскостное расстояние для турбоэстратного углерода, нм; 0,3354 – межплоскостное расстояние для трехмерно-упорядоченного углерода, нм.

Рассмотрим более подробно влияние степени графитации углеродного материала на характер его взаимодействия с кремнием.

Некоторые исследователи считают, что применение углеродных материалов, обладающих лучшей способностью к графитации, позволяет получить силицированный графит с более высоким содержанием SiC [4]. С другой стороны, углеродные материалы, имеющие в своем составе неупорядоченную структуру (например, сажа), также обладают высокой реакционной способностью по отношению к кремнию [5].

Построенная по результатам работы [6] зависимость содержания SiC в силицированном графите от степени графитации углеродных материалов на основе различных коксов, вычисленной по отношению интегральных интенсивностей I_{112}/I_{110} , подтверждает ее сложный характер. Как следует из рис. 4, ярко выраженный экстремум зависимости расположен в относительно узком интервале значений степени графитации от 0,85 до 0,9.

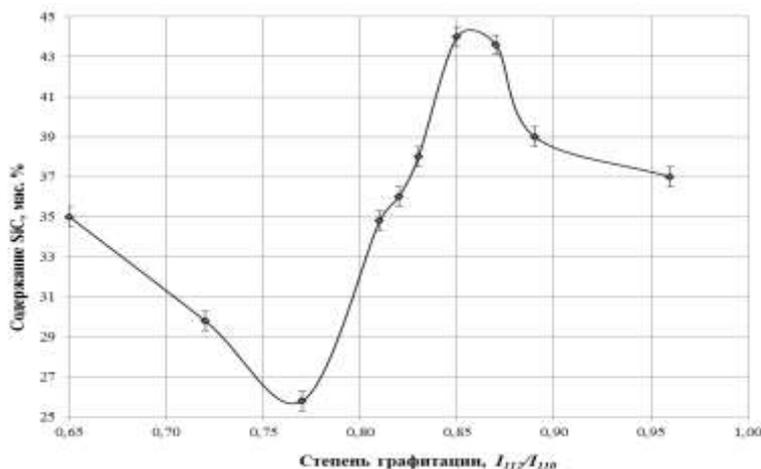


Рис. 4. Влияние степени графитации углеродного материала на содержание SiC в силицированном графите

При степени графитации углеродного материала менее 0,75 реакционная способность к кремнию, выраженная количеством SiC в силицированном графите, также увеличивается.

Крайне противоречивые данные приводятся в работах [7, 8] по взаимодействию углеродных волокон с различной температурой обработки. Так, в работе [7] отмечается понижение степени эрозии (толщины слоя SiC на поверхности волокна) с повышением температуры обработки. Напротив, согласно данным, полученным в работе [8], в частности, по взаимодействию ПАН-волокна или вискозного волокна с расплавом кремния, высокомодульное (графитированное) волокно в наибольшей степени склонно к процессу карбидообразования в отличие от низкомолекулярного (карбонизованного) волокна.

Результаты пропитки образцов на основе порошка SiC и нефтяного кокса расплавом кремния в работе [9] показали сильную зависимость макроструктуры силицированного материала от температуры прокаливания нефтяного кокса (рис. 5).

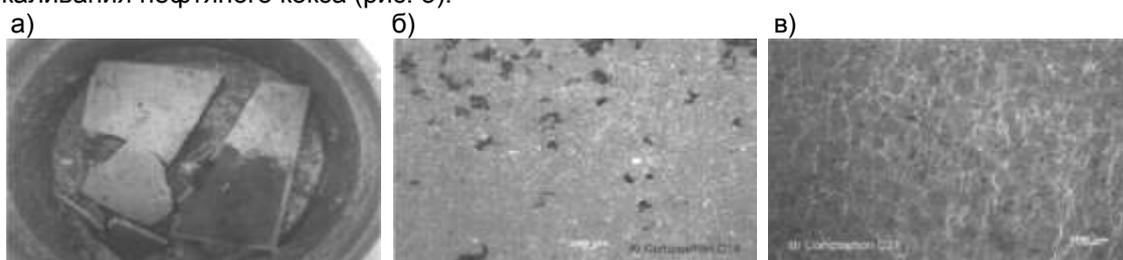


Рис. 5. Внешний вид треснутой пластины на основе непрокаленного нефтяного кокса: а – непротравленная область пластины; б – макроструктура образца, обработанного при 1400 °С; в – макроструктура образца, обработанного при 2100 °С

Силицирование образцов на основе нефтяного кокса, не прошедшего технологической операции прокаливания, приводит к растрескиванию образцов и образованию непротравленных областей, что может быть объяснено интенсивным выходом летучих газов при силицировании и неоптимальной реакционной способностью углеродного материала по отношению к кремнию. Повышение температуры прокаливания нефтяного кокса способствует упорядочению структуры углеродного материала и получению монолитных образцов, имеющих разную макроструктуру вследствие отличающейся реакционной способности по отношению к кремнию.

Приведенные факты свидетельствуют о том, что степень графитации не может в полной мере являться параметром, характеризующим его взаимодействие с расплавом кремния. Поэтому для получения более полной информации о структуре углеродных материалов необходимо проведение дополнительных исследований.

Ранее Нагорным В. Г. в работах [10, 11] теоретически было показано, что в искусственных графитах могут существовать четыре типа структурных составляющих углерода – G_0 , G_1 , G_2 , G_3 , графическое представление которых приведено на рис. 6, 7 и 8.

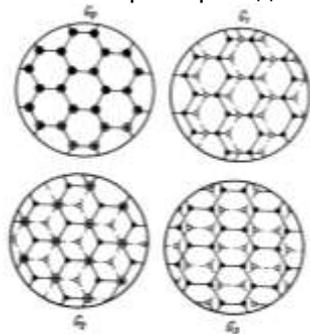


Рис. 6. Структурные составляющие углерода с различной упаковкой гексагональных слоев

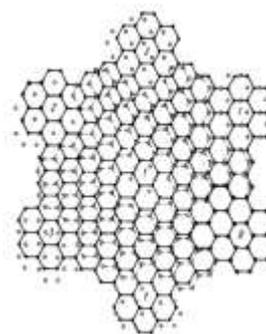


Рис. 7. Появление структурных составляющих углерода при относительном повороте двух гексагональных слоев

Расчеты методом атом-атомного потенциала показали, что межслоевые расстояния, соответствующие различным трансляционным сдвигам при получении этих структурных составляющих, соответственно равны: $d_{G_0} = 0,365$ нм, $d_{G_1} = 0,344$ нм (турбостратная структура), $d_{G_2} = 0,3354$ нм (графитовая структура), $d_{G_3} = 0,334$ нм. Соответствующие трансляционные сдвиги равны: $a_0 = 0$ нм, $a_1 = 0,071$ нм, $a_2 = 0,142$ нм, $a_3 = 0,213$ нм. В структурной составляющей углерода G_0 атомы каждого последующего слоя находятся под атомами предыдущего слоя без смещения. Структурная составляющая углерода G_1 называется «турбостратной» и, как правило, образуется при температурах, близких к температуре начала трехмерного упорядочения. Структурная составляющая углерода G_2 является графитовой. Атомы последующего слоя в ней находятся под центрами шестиугольника, об-

разованного атомами предыдущего слоя. Несмотря на то, что межслоевое расстояние в структурной составляющей углерода G_3 меньше, чем в G_2 , значительное смещение атомов второго слоя не дает возможности считать ее графитовой.

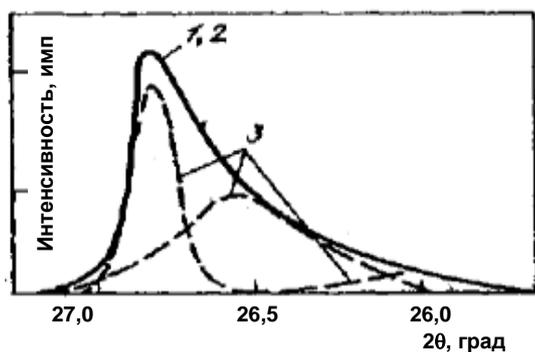


Рис. 8. Результаты деления линии сложного профиля на отдельные составляющие: 1, 2 – экспериментальные и расчетные значения, соответственно; 3 – составляющие сложной линии в силицированном графите

Анализ энергетического состояния кристаллической решетки графитоподобных структур показал, что устойчивые межслоевые расстояния для данных структурных составляющих зависят от диаметра ароматического слоя. От слоя диаметром 5 нм до почти бесконечного слоя параметр d_{002} изменяется в следующих пределах: для подструктуры G_0 0,364–0,341 нм, для подструктуры G_1 0,344–0,340 нм, для подструктуры G_2 0,343–0,335 нм и для подструктуры G_3 0,344–0,338 нм.

Практическим подтверждением протекания структурных перестроек в хорошо графитирующемся материале являются экспериментальные данные, полученные в работе [12]. Авторами было установлено, что при росте температуры от 1100 до 1800 °С происходит плавное совершенствование структуры материала – увеличиваются размеры кристаллитов L_a и L_c , уменьшается межплоскостное расстояние d_{002} . Однако, в интервале температур от 1800 до 2000 °С происходит скачкообразное изменение значений всех параметров кристаллической решетки, свидетельствующее о снижении степени ее совершенства. При тех же температурах резко снижается истинная плотность и увеличивается удельное электрическое сопротивление углеродного материала. Указанный температурный интервал соответствует предкристаллизационному периоду, во время которого происходит перестройка турбостратной структуры G_1 в графитовую структуру G_2 .

Результаты проведенных исследований в работе [13] по взаимодействию расплава кремния с различными углеродными материалами показали, что реакционная способность углеродного материала, определяемая количеством SiC в силицированном материале, а также степень капиллярной пропитки, вычисленная как отношение пропитанной кремнием области к общей площади силицированного образца, непосредственно зависит от наличия тех или иных структурных составляющих углерода в материале образца. Другой структурной характеристикой углеродного материала, способной характеризовать степень его взаимодействия с кремнием, по всей видимости, может служить количественная оценка текстурированности углеродного материала – микротекстульный параметр $\langle \sin^2 \theta \rangle$. Здесь угол θ – угол между осью текстуры углеродного образца и нормалью к базисной плоскости кристаллитов. Величина $\langle \sin^2 \theta \rangle$ равна 0 для частиц с идеальной плоскостной структурой и 0,67 при хаотической ориентации графеновых слоев. Увеличение значения микротекстульного параметра указывает на возрастание количества призматических плоскостей кристаллитов, выходящих на поверхность взаимодействия с расплавом кремния.

Анализ литературных данных показал крайне малое количество работ по выявлению реакционной способности базисных или призматических плоскостей по отношению к кремнию.

Авторами работы [14] на примере взаимодействия сплава Al – 23 мас. % Si с многослойными углеродными нанотрубками было показано, что карбид кремния образуется преимущественно на призматических гранях многослойной углеродной нанотрубки. Образование и рост карбидной фазы наблюдается на призматических кристаллографических плоскостях (100) и (110), обладающих повышенной реакционной способностью и более высокой поверхностной энергией по сравнению с базисной плоскостью.

В работе [15] было исследовано влияние выхода базисных и призматических плоскостей пироуглерода с температурой обработки 2100 °С (пирографит) на процесс взаимодействия со смесью кремния, титана, алюминия и оксида хрома в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при получении покрытий. Анализ полученных результатов показал, что на ПУ-2100 на базисной плоскости (002) толщина слоя в 2–10 раз (в зависимости от степени совершенства структуры пирографита) больше, чем на призматической плоскости. Полученные результаты, наоборот, свидетельствуют о высокой реакционной способности базисной плоскости пироуглерода по отношению к сплаву на основе кремния, содержащего карбидообразующие фазы (Ti, Cr).

Указанные противоречия подтверждают необходимость проведения более детальных исследований по влиянию базисных и призматических плоскостей углерода на процесс образования карбида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров В. В., Шаршоров М. Х., Хакимова Д. К. Строение углеродных материалов на различных уровнях организации / под ред. Н. А. Сперанской // Углерод и его взаимодействие с металлами. – М.: Металлургия, 1978. – С. 20–21.
2. Beguin F., Frackowiak E. Carbon for electrochemical energy storage and conversion systems / ed. by F. Beguin, E. Frackowiak. – Boca Raton: CRC Press, 2010. – 532 p.
3. Лаптев А. И., Ермолаев А. А. Сверхтвердые материалы. Особенности структуры углеграфитовых материалов и основы термодинамики их превращения в алмаз: учеб. пособие для студ. вузов. – М.: Учеба, 2007. – 54 с.
4. The combined effect of porosity and reactivity of the carbon preforms on the properties of SiC produced by reactive infiltration with liquid Si / N. R. Calderon, M. Martinez-Escandell, J. Narciso [et al.] // Carbon. – 2009. – № 47. – P. 2200–2210.
5. Карбидообразование в присутствии углеродных наполнителей с различными свойствами / К. В. Бауэр, С. А. Нонишнева, С. А. Подкопаев [и др.] // Керамика и композиционные материалы: тез. докл. V Всероссийск. конф., 20–27 июня 2004 г. – Сыктывкар. – 2004. – С. 38–39.
6. Влияние свойств исходного сырья на силицируемость искусственного графита. Карбид кремния / И. Ф. Сухоруков, А. М. Павловский, О. Н. Тиняков [и др.]; под ред. И. Н. Францевича. – Киев: Наукова Думка, 1966. – С. 147–150.
7. Изучение процесса эрозии углеродных волокон различного типа расплавом кремния / А. А. Галигузов, А. М. Кенигфест, А. П. Малахо [и др.] // Химические волокна. – 2012. – № 2. – С. 28–31.
8. Сапронов Р. Л., Мех В. А., Румянцев В. И. Исследование процесса взаимодействия волокнистых и порошкообразных углеродных материалов с расплавом кремния // Физика и химия стекла. – 2011. – № 5. – С. 770–788.
9. Effect of coke calcination temperature on the processing of reaction bonded silicon carbide / R. Silva, C. Rocha, M. Costa [et al.] // Conf. Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites. – 2010. – pp. 9–14.
10. Нагорный В. Г. Расчет энергии межслоевого взаимодействия углерода методом атом–атомного потенциала // Конструкционные углеродные материалы: сб. науч. трудов. – М.: Металлургия, 1985. – С. 68–71.
11. Нагорный В. Г., Шевенкова Н. В. Способ разделения линий отражения углеродных материалов на отдельные составляющие // Исследования в области углеродных материалов: сб. науч. трудов – М.: Металлургия, 1990. – С. 71–75.
12. Перспективы производства конструкционных графитов для атомной энергетики и других отраслей промышленности в ОАО «Челябинский электродный завод» / А. А. Свиридов, А. Н. Селезнев, Н. П. Нонишнева [и др.] // Производство углеродной продукции. Графитация углеродной продукции, формирование и исследование ее свойств: Сб. трудов. Вып. IV; под ред. А. Н. Селезнева. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. – 244 с.
13. Исследование взаимодействия кремния с углеродными материалами / И. А. Бубненко, Ю. И. Кошелев, Соколин О. Ю. [и др.] // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, № 5. – С. 12–18.
14. Interfacial phenomena in thermally sprayed multiwalled carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite / T. Laha, S. Kuchibhatla, S. Seal [et al.] // Acta Materialia. – 2007. – № 55. – P. 1059–1066.
15. Влияние выбора подложки из высокоуглеродных материалов на кинетику роста защитных покрытий в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Б. Г. Серeda, Ю. А. Белоконь, А. Н. Онищенко [и др.] // Металлургия. Сб. трудов ЗГИА. Вып. 25. – Запорожье.: ЗГИА, 2011. – С. 111–115.

REFERENCES

1. Fedorov V. V., Shorshorov V. Y., Hakimova D. K. The structure of carbon materials at different levels of organization / Ed. O. N. Speranskaya // *Carbon and its interaction with metals*. Moscow: Metallurgy, 1978, pp. 20–21 (in Russian).
2. Beguin F., Frackowiak E. Carbon for electrochemical energy storage and conversion systems. Ed. by F. Beguin, E. Frackowiak. Boca Raton: CRC Press, 2010, 532 p.
3. Laptev A. I., Ermolaev A. A. Superhard materials. Features of the structure of carbon-graphite materials and the basis of the thermodynamics of their transformation into diamond. *Ucheb. posobie dlja stud. vuzov*, Moscow: Studies, 2007, 54 p (in Russian).
4. Calderon N. R., Martinez-Escandell M., Narciso J., et al. The combined effect of the porosity and reactivity of the carbon preforms on the properties of SiC, prepared by reactive infiltration with liquid Si. *Carbon*, 2009, no. 47, pp. 2200–2210.
5. Bauer K. V., Nonishneva N. P., Podkopaev S. A., et al. Carbide formation in the presence of carbon fillers with different properties. *Keramika i kompozitsionnye materialy. Tez. dokl. V Vserossiyskoy konf., June 20–27, 2004*, Syktyvkar, 2004, pp. 38–39 (in Russian).
6. Sukhorukov I. F., Pavlovsky A. M., Tinyakov O. N., et al. Effect of the properties of the raw material on the silicability of artificial graphite. *Silicon Carbide*. Ed. I. F. Frantsevich. *Kiev: Naukova Dumka*, 1966, pp. 147–150 (in Russian).
7. Galiguzov A. A., Königfest A. M., Malakho A.P., et al. Study of the erosion of carbon fibers of various types by a silicon melt. *Khimicheskie volokna*, 2012, no. 2, pp. 28–31 (in Russian).

8. Sapronov R. L., Mekh V. A., Rumyantsev V. I. Investigation of the interaction of fibrous and powdered carbon materials with a silicon melt. *Fizika i khimiya stekla*, 2011, no. 5, pp. 770–788 (in Russian).
9. Silva R, Rocha C., Costa M., et al. Effect of coke calcination temperature on the processing of reaction bonded silicon carbide. *Conf. Mechanical Properties and Performance of Engineering Ceramics and Composites*, 2010, pp. 9–14.
10. Nagorny V. G. Calculation of the energy of the interlayer interaction of carbon by the atomic-atom potential method. *Konstruktivnyye uglerodnye materialy. Sb. nauch. trudov*, Moscow: Metallurgy, 1985, pp. 68–71 (in Russian).
11. Nagorny V. G., Shevenkova N. V. A method for separating the lines of reflection of carbon materials into individual components. *Issledovanie v oblasti uglerodnykh materialov. Sb. nauch. trudov*. Moscow: Metallurgy, 1990, pp. 71–75 (in Russian).
12. Sviridov A. A., Seleznev A. N., Nonishneva N. P., et al. Prospects for the production of structural graphites for nuclear power engineering and other industries in JSC Chelyabinsk Electrode Plant. *Proizvodstvo uglerodnoy produktsii. Grafitatsiya uglerodnoy produktsii, formirovanie i issledovanie ee svoyst. Sb. trudov. Vyp. IV. Pod red. A. N. Selezneva*. Moscow: D. I. Mendeleev RChTU, 2006, 244 p (in Russian).
13. Bubnenkov I. A., Koshelev Yu. I., Sorokin O. Yu., et al. [Investigation of the interaction of silicon with carbon materials]. *Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2013, vol. 56, no. 5, pp. 12–18 (in Russian).
14. Laha T., Kuchibhatla S., Seal S., et al. Interfacial phenomena in thermally sprayed multiwalled carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite. *Acta Materialia*, 2007, no. 55, pp. 1059–1066.
15. Sereda B. G., Belokon' Yu. A., Onishchenko A. N., et al. Influence of choice of a substrate from high-carbon materials on the kinetics of growth of protective coatings under conditions of self-propagating high-temperature synthesis. *Metallurgiya. Sb. trudov ZGIA. Vyp. 25. Zaporozh'e: ZGIA*, 2011, pp. 111–115 (in Russian).

СИЛИЦИРОВАННЫЙ ГРАФИТ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.

Часть 3. Влияние тепловых эффектов и примесных элементов в кремнии и углеродном материале на процесс силицирования

**Ю. И. Кошелев, И. А. Бубненков, А. А. Швецов, Н. Г. Бардин,
АО «НИИГрафит», г. Москва; О. Ю. Сорокин, ФГУП «ВИАМ», г. Москва;
Н. А. Макаров, РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва**

Ключевые слова: углеродные материалы, силицированный графит, карбид кремния, тепловые эффекты, примесные элементы

Keywords: carbon materials, siliconized graphite, silicon carbide, thermal effects, impurity elements

Проведенный анализ литературных данных по процессу силицирования углеродных материалов показывает, что до настоящего времени не полностью установлено влияние физико-химических процессов, протекающих при жидкофазной пропитке углеродных материалов расплавом кремния (смачивание, растекание, капиллярная пропитка, карбидообразование, процессы рекристаллизации и др.), на физико-механические и теплофизические свойства силицированного графита. Практически отсутствуют данные по скорости растворения углерода в расплаве кремния, кинетике образования и роста отдельных кристаллов SiC, а также процессу полиморфного превращения кубической структуры в гексагональную.

В ходе анализа литературных данных также показано, что, в связи с одновременным протеканием вышеуказанных нестационарных физико-химических процессов, а также их быстротечностью, применение математических моделей не позволяет полностью описать процесс силицирования пористых углеродных материалов. Кроме того, приводимые авторами некоторых работ результаты крайне противоречивы и не позволяют установить основные закономерности взаимодействия углеродных материалов с кремнием. В связи с этим, целесообразным является установление эмпирических закономерностей процесса силицирования с одновременной проверкой уже существующих теоретических закономерностей на отдельных стадиях процесса силицирования.

1. Тепловые эффекты, возникающие при силицировании углеродных материалов

Взаимодействие углеродных материалов с кремнием осложнено наличием ряда тепловых эффектов, сопутствующих процессу силицирования, таких как: экзотермический эффект при растворении углерода в расплаве, уменьшение удельной свободной поверхностной энергии твердого тела при смачивании, интенсивный экзотермический эффект при образовании карбида кремния, тепловой эффект перехода кубического карбида кремния в гексагональный в области высоких температур силицирования, а также сопутствующие тепловые эффекты при взаимодействии примесных элементов в кремнии и графите с образованием различных соединений [1–4].