

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 uglerodye 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. Grafitastiya 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].

В работе [5] изменение температуры в углеродном образце при погружении одного из его торцов в расплав кремния фиксировали с помощью термопар, расположенных на расстоянии 3, 5, 8 и 11 мм от места контакта с расплавом кремния. Как следует из рис. 1, кратковременное (до 60 с) локальное изменение температуры в углеродных образцах при их силицировании может достигать нескольких сотен градусов, что приводит к возникновению высокого уровня термических напряжений с последующим трещинообразованием.

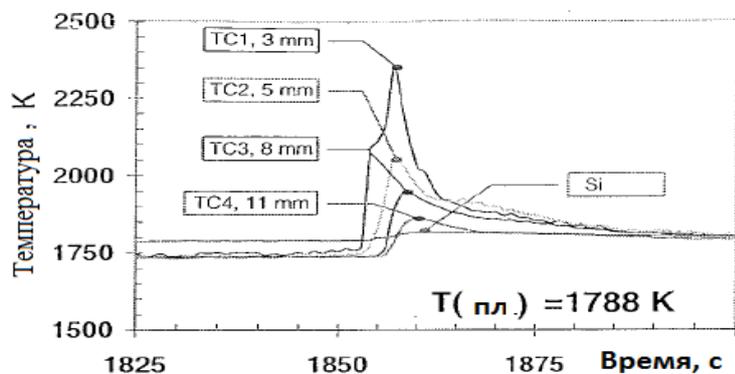


Рис. 1. Изменение температуры в углеродном образце при силицировании

Существуют несколько технологических приемов, позволяющих снизить появление подобных термических эффектов, а именно, снижение температуры силицирования, введение в шихту «инертных» добавок (порошков SiC, MoSi₂, Al₂O₃ и др.), регулирование реакционной способности углеродного материала по отношению к Si, проведение пропитки углеродных материалов сплавами на основе кремния и др. [6].

Согласно результатам работы [7], уменьшить тепловые эффекты при силицировании также возможно за счет применения мелкопористой углеродной основы. Авторами было показано, что уменьшение среднего радиуса капилляра пористой углеродной основы с 2–3 до 0,5 мкм позволяет значительно снизить экзотермический эффект реакции карбидообразования за счет более низкой скорости растекания кремния по стенкам капилляров, соизмеримой со скоростью образования слоя SiC. С другой стороны, с уменьшением среднего радиуса капилляра углеродной основы при постоянном значении ее общей пористости количество выделившегося тепла должно возрастать вследствие увеличения значения удельной поверхности углеродного материала (поверхности взаимодействия C–Si).

2. Влияние примесных элементов на процесс силицирования

Обычно для силицирования в промышленности используется кремний марок KP0, KP1, суммарное содержание примесей в котором строго регламентируется и не превышает 2 мас. %. Содержание железа не должно превышать 0,4 мас. %. Однако даже такие концентрации примесей в составе кремния влияют на фазовый состав получаемого силицированного графита. Присутствие Fe способствует образованию ферросилиция, а при повышенных температурах в присутствии углерода – карбида железа, который разлагается под воздействием водяного пара с выделением метана и других жидких и твердых углеводородов.

Концентрация железа по мере прохождения технологических операций (в основном после дробления и измельчения углеродного материала) значительно возрастает. Согласно работе [8] в силицированных деталях могут быть дефекты, которые на рентгеноскопических снимках проявляются в виде участков «светлее основного фона». Эти дефекты являются причиной появления на обработанных поверхностях силицированных деталей вспучиваний, отслоений, растрескиваний. Рентгенофазовый анализ этих участков показывает наличие следующих соединений: Fe₃C, FeSi, Fe₃Si, FeSi₂, Fe₅Si₃. В работе делается предположение, что соединение Fe₃C является ацетиленидом, что объясняет появление характерного запаха ацетилена при соприкосновении участков «светлее основного фона» с влагой, которая содержится в воздухе.

В связи с этим, для снижения концентрации железа авторы работы предлагают использовать метод магнитной сепарации, который позволяет снизить концентрацию железа в углеродном наполнителе.

Авторами работы [9] было показано, что в силицированном графите возможно также образование пористых дефектных областей, при исследовании которых было обнаружено, что в указанных зонах формируются кристаллы углекислого кальция вследствие наличия кальция в углеродном материале и кремнии. Выявлено, что данный вид дефекта приводит к самопроизвольному разрушению изделий в процессе длительной выдержки при нормальных условиях.

В работе [10] было установлено, что добавки к кремнию железа, хрома и некоторых других переходных металлов существенно повышают растворимость в нем углерода и увеличивают степень перекристаллизации SiC через кремниевый расплав. Например, использование технического кремния

двух различных марок с содержанием Fe (0,5–0,8%) и Cr (3%) соответственно, позволяет увеличить содержание SiC в карбидокремниевых образцах на 8 и 11,7 мас. % по сравнению с полупроводниковым кремнием.

Противоположные результаты [10] приводятся в работе [11]. Согласно полученным авторами экспериментальным данным, приведенным на рис. 2, такие элементы, как P, B, Ca, Al способствуют увеличению концентрации углерода в расплаве кремния, в то время как Fe, Cr и некоторые другие элементы, напротив, приводят к ее снижению.

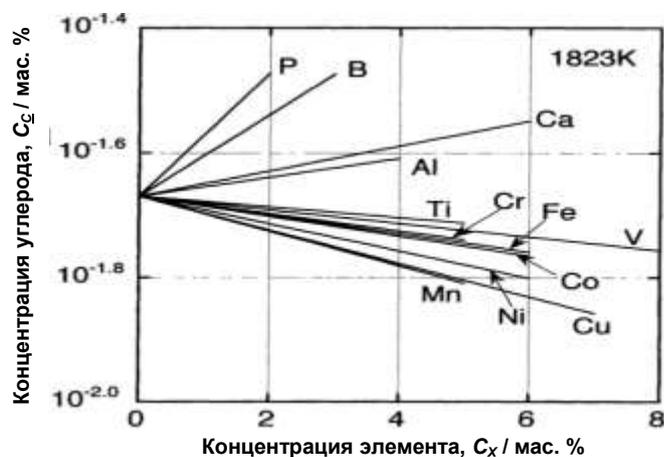


Рис. 2. Влияние примесных элементов в кремнии на растворимость в нем углерода

В работе [12] было показано, что при увеличении суммарного количества примесей в кремнии и графите от 0,05 до 3 % происходит смещение линии равновесия $\text{SiC}_{\text{ТВ}}-\text{SiC}_{\text{ГАЗ}}$ на диаграмме состояния C–Si в сторону более низких температур на несколько сотен градусов. Так, например, температура, при которой начинается диссоциация карбида кремния с выделением молекул SiC_2 и Si_2C снижается с 2200–2300 до 1900–2000 К при 0,05 и 3% суммарного количества примесей в кремнии и графите соответственно. Существенным недостатком указанной работы является неопределенность по влиянию определенных примесных элементов (например, Fe, Al, Ca, Mn, S и др.) на происходящие физико-химические процессы при силицировании, а также их предельно возможные концентрации в исходных материалах.

Из выше сказанного следует, что исходные материалы (кремний, графит) должны проходить строгий входной контроль примесного состава по каждому из элементов (Fe, Al, Ca, Mn, S, и др.), а также, по возможности, магнитную сепарацию, необходимую для удаления частиц железа, появившихся в углеродном материале на стадии его измельчения.

Для определения пригодности углеродного материала для силицирования в случае его нестабильности по примесям и структурным характеристикам необходимы экспресс – методы, позволяющие проводить качественную оценку взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния. Рассмотренный в работе [13] метод объемного взаимодействия позволил по количеству трещин на внешней поверхности термообработанных образцов, полученных совместным прессованием порошков исследуемого углеродного материала, кремния и фенолформальдегидного связующего, установить пригодность углеродного материала для силицирования, не прибегая к процессам прессования, обжига, механической обработки и силицированию фасонных изделий.

Выводы

1. Проблему создания углеродкарбидокремниевых материалов, содержащего углеродную составляющую, обеспечивающую высокую термостойкость материала и низкий коэффициент трения, обладающего монолитным карбидным каркасом, низким содержанием свободного кремния и возможностью получения крупногабаритных деталей, можно решить, используя технологию получения силицированного графита типа СГП, которая позволяет в широких пределах варьировать свойства материала.

2. Параметры, характеризующие растекание жидкого кремния по углеродным материалам, сложным образом зависят от степени совершенства кристаллической структуры материала и его надкристаллитной структуры. Перенос кремния в капилляре по поровой структуре может осуществляться сплошным массопереносом (при полном заполнении капилляра), растеканием по стенке, поверхностной диффузией атомов кремния по стенке.

3. Выявлено, что механизм карбидообразования в процессе силицирования изучен недостаточно. По мнению одних исследователей, лимитирующим фактором процесса образования SiC является диффузия реагентов через SiC, других – механизм растворения – осаждения.

4. В процессе силицирования участвуют графитированный наполнитель, кокс от связующего и кремний, каждый из которых содержит значительное количество примесей, которые существенным

образом влияют на тепловые, химические и кинетические явления в процессе образования SiC, что может приводить к появлению дефектов в виде участков светлее основного фона на рентгеновских пленках, вспучиваний и трещин.

5. Проведенный анализ экспериментальных результатов зависимости реакционной способности углерода по отношению к кремнию от степени совершенства кристаллической структуры углеродного наполнителя указывает на ее сложный характер. Необходимо отметить, что степень совершенства кристаллической структуры углеродного материала оказывает значительное влияние на процесс его силицирования и, следовательно, на свойства получаемого углеродкарбидокремниевых полуфабриката.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pyzalski M., Bialoskorski J., Walasek E. Reaction between carbon fibres and molten silicon: heat determination using DTA // *J. Therm. Analysis*. – 1986. – Vol. 31. – P. 1193–1196.
2. Bialoskorski J., Pyzalski M., Walasek E. Studies of the reaction between the amorphous carbon and silicon // *J. Therm. Analysis*. – 1990. – Vol. 36. – P. 2033–2036.
3. Mortensen A., Hodaj F., Eustathopoulos N. On thermal effects in reactive wetting // *Scripta Materialia*. – 1998. – Vol. 38, no. 9. – P. 1411–1417.
4. Einset E. O. Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites // *Chem. Eng. Sci.* – 1997. – Vol. 53, no. 5. – P. 5191–5198.
5. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration / P. Sangsuwan, J. Orejas, J. E. Gatica [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – Vol. 40. – P. 5191–5198.
6. Messner R. Formation kinetics of reaction bonded silicon carbide based materials. PhD dissertation. Massachusetts Institute of Technology, USA. – 1991. – 142 p.
7. Singh M., Behrendt D. T. Studies on the reactive melt infiltration of silicon and silicon-molybdenum alloys in porous carbon // *NASA Technical Memorandum 105860*. – Lewis Research Center. – 1992. – 11 p.
8. Влияние примесей на качество силицированных графитов типа СГП / Ю. И. Кошелев, В. И. Костиков, Е. М. Татиевская [и др.] // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 1991. – № 25. – С. 90–94.
9. Фазообразование в процессе старения кремнеуглеродного композиционного материала / В. А. Тюменцев, Ш. Ш. Ягафаров, А. А. Фотиев [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 1991. – № 7. – С. 1874–1876.
10. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. – М.: *Металлургия*, 1977. – 216 с.
11. Effect of alloying elements on carbon solubility in liquid silicon equilibrated with silicon carbide / K. Yanaba, Y. Matsumura, T. Narushima [et al.] // *Mater. Trans. JIM*. – 1998. – Vol. 38, no. 8. – P. 819–823.
12. Фазовые и структурные превращения в углеродных материалах, содержащих кремний / Е. С. Шмакова, Ю. Н. Лебедев, Ю. И. Михин [и др.] // *Конструкционные материалы на основе углерода*. М.: *Металлургия*, 1976. – С. 38–46.
13. Оценка возможности применения углеродного наполнителя для изготовления силицированных изделий / И. А. Бубненко, Ю. И. Кошелев, О. Ю. Сорокин [и др.] // *Новые огнеупоры*. – 2011. – № 12. – С. 32–37.

REFERENCES

1. Pyzalski M., Bialoskorski J., Walasek E. Reaction between carbon fibres and molten silicon: heat determination using DTA. *J. Therm. Analysis*, 1986, vol. 31, pp. 1193–1196.
2. Bialoskorski J., Pyzalski M., Walasek E. Studies of the reaction between the amorphous carbon and silicon. *J. Therm. Analysis*, 1990, vol. 36, pp. 2033–2036.
3. Mortensen A., Hodaj F., Eustathopoulos N. On thermal effects in reactive wetting. *Scripta Materialia*, 1998, vol. 38, no. 9, pp. 1411–1417.
4. Einset E. O. Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites. *Chem. Eng. Sci.*, 1997, vol. 53, no. 5, pp. 5191–5198.
5. Sangsuwan P., Orejas J., Gatica E., et al. Reaction-bonded silicon carbide by reactive infiltration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol. 40, pp. 5191–5198.
6. Messner R. Formation kinetics of reaction bonded silicon carbide based materials. PhD dissertation. Massachusetts Institute of Technology, USA, 1991, 142 p.
7. Singh M., Behrendt D. T. Studies on the reactive melt infiltration of silicon and silicon-molybdenum alloys in porous carbon. *NASA Technical Memorandum 105860*. Lewis Research Center. 1992, 11 p.
8. Koshelev Yu. I., Kostikov E. M., Tatievskaya E. M., et al. Vliyanie primesei na kachestvo silitsirovannykh grafitov tipa SGP [Influence of impurities on the quality of silicate graphites such as SGP]. *Adgeziya rasplavov i pайka materialov*, 1991, no. 25, pp. 90–94 (in Russian).
9. Tyumentsev V. A., Yagafarov Sh. Sh., Fotiev A. A., et al. Fazoobrazovanie v protsesse stareniya kremneuglerodnogo kompozitsionnogo materiala [Phase formation in the process of aging of a silicon-carbon composite material]. *Shurnal neorganicheskoy khimii*, 1991, no. 7, pp. 1874–1876 (in Russian).
10. Gnesin G. G. *Karbidokremnievye materialy* [Carbide-silicon materials]. Moscow: *Metallurgy*, 1977, 216 p (in Russian).

11. Yanaba. K., Matsumura Y. Narushima T., et al. Effect of the alloying elements on carbon solubility in liquid silicon with silicon carbide. *Mater Trans. JIM*, 1998, vol. 38, no. 8, pp. 819–823.
12. Shmakova E. S., Lebedev Yu. N., Mikhin Yu. I., et al. Fazovye i strukturnye prevrashheniya v uglerodnykh materialakh, sodержashhikh kremniy [Phase and structural transformations in carbon materials containing silicon]. *Konstruk-tsionnye materialy na osnove ugleroda*, Moscow: Metallurgy, 1976, pp. 38–46 (in Russian).
13. Bubnenkov I. A. Koshelev Yu. I., Sorokin O. Yu., et al. Otsenka vozmozhnosti primeneniya uglerodnogo napolnitelya dlya izgotovleniya ailsirovannykh izdeliy [Evaluation of the possibility of using a carbon filler for the manufacture of silicified]. *Novye ognepory*, 2011, no. 12, pp. 32–37 (in Russian).

СТИМУЛИРОВАНИЕ ПОРИЗАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**О. А. Мирюк, Рудненский индустриальный институт,
г. Рудный, Казахстан**

Ключевые слова: смешанное магниезальное вяжущее, гидратация, твердение, ячеистая структура
Keywords: mixed magnesium binding, hydration, hardening, cellular structure

Магниезальное вяжущее – материал с уникальными техническими характеристиками, которые предопределяются использованием солевого затворителя, формированием высокопрочной структуры камня с участием волокнистых кристаллических гидратов сложного состава. Твердение магниезальных вяжущих весьма чувствительно к целому ряду факторов: состояние сырья; режим обжига; размер кристаллов оксида магния; тонкость помола магниезального порошка; состав и концентрация соли в затворителе [1–3].

Растущий интерес современного строительства к магниезальным материалам сопровождается развитием технологий изготовления и применения стеновых и отделочных изделий. Эффективность магниезальных материалов определяется малой энергоемкостью производства; адгезией вяжущего к любым видам заполнителя, интенсивным твердением; высокой прочностью и износостойкостью.

Магниезальные вяжущие, обладая комплексом ценных свойств, не находят широкого применения из-за низкой водостойкости и усадочных деформаций при твердении. Распространение магниезальных материалов сдерживается также из-за отсутствия единых технологических принципов получения качественного каустического магнезита и долговечной структуры магниезального камня [4].

Активизирующее воздействие магниезального гидроксидного вяжущего на природные и техногенные материалы послужило основой для разработки композиций из каустического магнезита и минерального компонента [5–7]. Преимущества смешанных магниезальных вяжущих состоит в улучшении свойств материалов при одновременной экономии дефицитного каустического магнезита, рациональном использовании природных и техногенных сырьевых ресурсов.

Ячеистые бетоны занимают ведущую позицию в мировом производстве теплоизоляционных стеновых материалов. Повышение эффективности ячеистого бетона связано с расширением ассортимента вяжущего компонента формовочных смесей. Предпочтительны вяжущие вещества, обеспечивающие упрочнение каркаса ячеистой структуры, увеличение пористости камня [8, 9].

Использование каустического магнезита для получения ячеистых бетонов известно [8]. Сведения о магниезальных композициях поризованной структуры немногочисленны.

Цель работы – исследование процессов поризации и твердения ячеистых композиций на основе смешанных магниезальных вяжущих.

В экспериментах использовали каустический магнезит марки ПМК-75 с содержанием MgO 85–90%. Тонкость помола вяжущего составила 5% остатка на сите № 008. Нормальная густота – 40%. Сроки схватывания: начало 20 мин, конец – 2 ч 40 мин. Смешанные вяжущие получали добавлением техногенного наполнителя к каустическому магнезиту. Магниезальные композиции затворяли растворами MgCl₂ и MgSO₄. Для получения ячеистых смесей вводили поверхностно-активные вещества различного происхождения (протеиновый пеноконцентрат «Унипор» и синтетический пеноконцентрат «Fairgy») в количестве 3%.

Пеномассы готовили по одностадийному методу: суспензию, полученную перемешиванием компонентов, вспенивали в смесителе – миксере. Свойства пеномасс оценивали по кратности и плотности, стойкости. Для испытания композитов на прочность формовали образцы с размерами 40x40x40 мм. Микроструктура композитов исследована методом электронной микроскопии.

Магниезальные вяжущие затворяли растворами солей, превышающими по плотности воду. Они являются традиционным затворителем цементных формовочных смесей. Представляет интерес образование пены из растворов солей. Способность солевых растворов к формированию пены характеризовали показателями: вязкость, поверхностное натяжение жидкости; кратность и устойчивость пены. Поверхностное натяжение жидкости определяли сталагмометрическим методом. Вязкость рас-