

В.О. Скачков, доцент, к.т.н.

О.Р. Бережна, асистент

В.І. Іванов, ст. науковий співробітник

Т.М. Нестеренко, доцент, к.т.н.

Н.В. Лічконенко, ст. викладач

## **МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПРОСОЧЕННЯ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ РІДКИМ СИЛІЦІЄМ**

*Запорізька державна інженерна академія*

Исследован процесс пропитки пористых углерод-углеродных композиционных материалов жидким кремнием. Определены основные кинетические параметры растекания кремния по поверхности материалов указанного типа. Установлена зависимость глубины пропитки углерод-углеродных композиционных материалов жидким кремнием от длительности процесса и эффективного радиуса пор. Предложена методика определения массы расплава кремния в пористом теле углерод-углеродных композиционных материалов, массы углерода в расплаве кремния, массы свободного кремния и свободного углерода в объеме углерод-углеродных композиционных материалов, а также массы образованного карбида кремния.

Досліджено процес просочення пористих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким силіцієм. Визначено основні кінетичні параметри розтікання силіцію на поверхні матеріалів зазначеного типу. Встановлено залежність глибини просочення вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким силіцієм від тривалості процесу й ефективного радіусу пор. Запропоновано методику визначення маси розплаву силіцію в пористому тілі вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, маси вуглецю у розплаві силіцію, маси вільного силіцію та вільного вуглецю в об'ємі вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, а також маси створеного карбиду силіцію.

*Вступ.* Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали мають унікальні властивості, проте їх застосування за умов окислювального середовища обмежено рівнем температури газифікації через створення оксидів вуглецю. Одним зі шляхів підвищення окислювальної стійкості таких матеріалів є процес силіціювання, що полягає у просоченні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким силіцієм з подальшим утворення карбідів.

У відомих роботах [1-4] розглянуті питання силіціювання вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів. Подано методологію розрахунків глибини просочення рідким силіцієм пористої структури зазначених матеріалів. Проте пориста структура вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів має складний характер за розподілом діаметрів пор [5]. У зв'язку з цим розрахунок процесу просочення для вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів потребує урахування реальної структури їх пористого простору.

Окрім того, необхідним є виконання оцінки розподілу компонентів процесу силіціювання за об'ємом вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, що не розглядається у роботах [1,4]. Розподіл компонентів за об'ємом силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів припускає оцінку вмісту вільного силіцію та вільного вугле-

цю в обсязі пористої структури, вміст карбіду силіцію у пористому просторі вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, а також його вміст в обсязі вуглецевої складової.

*Постановка завдання.* Завданням даної роботи є побудова вирішуючих рівнянь просочення пористих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, що враховують реальний розподіл пор за розмірами їх діаметрів, а також взаємодію на межі «стінка пор – розплав силіцію».

*Головна частина досліджень.* Просочення є заповненням пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким силіцієм з урахуванням його взаємодії з вуглецем.

У роботі [5] наведено порограму вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, на якій виділено чотири локальні діапазони, що характеризуються мінімальним і максимальним радіусами пор. Для кожного локального діапазону щільність розподілу пор за розмірами можна апроксимувати параболічним законом

$$f(r_i) = a_i \cdot r_i^2, \quad (1)$$

де  $r_i$  – радіус пор у межах  $i$ -того локального діапазону;  $a_i$  – параметр розподілу.

На функцію (1) накладають умову нормування, що задає частку пор у межах локального діапазону, з урахуванням якої параметр розподілу має вигляд

$$a_i = \frac{3q_i}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}, \quad (2)$$

де  $q_i$  – частка пор у межах  $i$ -того локального діапазону;  $r_{1i}$ ,  $r_{2i}$  – відповідно мінімальний та максимальний радіус пор у межах  $i$ -того локального діапазону.

Середній радіус пор  $\bar{r}_i$  у межах будь-якого локального діапазону можна визначити як

$$\bar{r}_i = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}. \quad (3)$$

Площу бічної поверхні пори  $S_i$  у межах локального діапазону до глибини  $\ell$  обчислюють за формулою

$$S_i = \int_{r_{1i}}^{r_{2i}} 2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot f(r_i) dr = 2\pi \cdot \bar{r}_i \cdot \ell. \quad (4)$$

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

$$V_i = \pi \cdot (\bar{r}_i)^2 \cdot \ell. \quad (5)$$

Кількість пор  $R_i$  у межах одного локального діапазону визначають як

$$R_i = \frac{V \cdot P \cdot q_i}{V_i}, \quad (6)$$

де  $V$ ,  $P$  – об'єм і пористість зразка вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу відповідно.

Щільність вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів менше ніж щільність рідкого силіцію. Тому зразки зазначених матеріалів під час просочування знаходяться на поверхні розплаву.

В такому разі, за умов вакуумування обсягу просочення, диференціальне рівняння підйому рідкого силіцію за порою із середнім радіусом  $\bar{r}_i$  матиме вигляд

$$\frac{d^2 \ell_i}{d\tau^2} + \varphi_i \frac{d\ell_i}{d\tau} - \frac{F_i}{\ell_i} = \omega_i, \quad (7)$$

де  $\ell_i$  – глибина проникнення розплаву силіцію за порою в  $i$ -тому локальному діапазоні;  $\varphi_i = \frac{2\mu}{r_i^2 \cdot \rho}$ ;  $\omega_i = -g - \frac{P_{зал}}{\ell_0 \cdot \rho}$ ;  $F_i = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r_i \cdot \rho}$ ;  $\rho$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  – щільність, в'язкість і поверхневий натяг розплаву силіцію відповідно;  $P_{зал}$  – залишковий тиск вакуумування;  $\ell_0$  – довжина пори;  $g$  – прискорення вільного падіння;  $T$  – меживий кут змочування;  $\tau$  – тривалість процесу просочення.

Рівняння (7) одержано із використанням другого закону Ньютона, де враховано рушійні сили просування розплаву за довжиною пори вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, сили опору перебігу розплаву та маса розплаву, що знаходиться у порі.

Головною рушійною силою є капілярний тиск, який розраховують за класичними формулами.

Величина залишкового тиску під час вакуумування вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу, якого просочують, створює протитиск, що знижує рівень капілярного тиску.

Вага розплаву, що знаходиться у пористій структурі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу дорівнює гравітаційній силі, яка за напрямом співпадає з напрямом сили протитиску.

Значний вплив на рух розплаву у порах вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу чинить в'язкий опір. Сила в'язкого опору визначається за умови параболічної форми змінювання швидкості перебігу розплаву за радіусом пори. За таких умов силу в'язкого опору  $F_{BO}$  визначають за формулою

$$F_{BO} = \frac{2\mu}{r^2 \cdot \rho} \frac{d\ell}{d\tau}, \quad (8)$$

де  $\mu$  – динамічна в'язкість розплаву.

Рівняння (7) є неоднорідним нелінійним рівнянням другого порядку. Початкові умови для даного рівняння можна подати як

$$\ell|_{\tau=0} = 0; \quad (9)$$

$$\left. \frac{d\ell}{d\tau} \right|_{\tau=0} = 0. \quad (10)$$

Розв'язання диференційного рівняння (7) можна записати у вигляді

$$\ell_i = \left( \frac{\omega_i}{\varphi_i} + \frac{F_i}{\varphi_i} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot \tau - \frac{\omega_i}{2\varphi_i} \cdot \tau^2 + \left( \frac{\omega_i}{\varphi_i^3} - \frac{F_i}{\varphi_i^2} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot [1 - \exp(-\varphi_i \cdot \tau)]. \quad (11)$$

Масу розплаву силіцію у пористому тілі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу визначають з урахуванням рівняння (11) за формулою

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left( \bar{r}_i + 2\tau \cdot V_{\text{диф}} \right) \cdot \pi \cdot \bar{r}_i \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i, \quad (12)$$

де  $N$  – кількість локальних діапазонів на порограмі ( $N = 4$ );  $V_{\text{диф}}$  – швидкість дифузії рідкого силіцію до стінки пори.

Маса вуглецю в розплаві силіцію, що знаходиться у порах вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу, може бути визначена за формулою:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N 2\pi \cdot \bar{r}_i \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot V_{розч} \cdot \tau^{0,5} \cdot R_i, \quad (13)$$

де  $V_{розч}$  – коефіцієнт швидкості розчинення вуглецю у рідкому силіції.

Рідкий силіцій реагує з розчиненим вуглецем, а вуглець взаємодіє з рідким силіцієм, який поступив через стінки пор вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу, з утворенням карбіду за рівнянням:



З урахуванням процесу (14) масу вільного силіцію у пористому просторі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу можна обчислити за формулою

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left( \bar{r}_i - 2 \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot V_{расм} \cdot \tau^{0,5} \right) \cdot \pi \cdot \bar{r}_i \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i, \quad (15)$$

де  $M_{Si}$ ,  $M_C$  – молекулярна маса силіцію та вуглецю відповідно.

Кількість утвореного карбіду силіцію у всьому об'ємі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу визначають як

$$m_{SiC} = \sum_{i=1}^N 2 \left( V_{розч} \cdot \tau^{0,5} + V_{диф} \cdot \tau \right) \cdot \pi \cdot \bar{r}_i \cdot \ell_i \cdot \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot \rho \cdot R_i. \quad (16)$$

Масу вільного вуглецю за об'ємом вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу може бути розраховано з використанням співвідношення:

$$m_C^{св} = \sum_{i=1}^N \left[ V - \left( V_i \cdot R_i - 2\pi \cdot \bar{r}_i \cdot V_{диф} \cdot R_i \cdot \ell_i \cdot \tau \right) \right] \cdot \rho_c, \quad (17)$$

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

Запропонований підхід апробовано на прикладі силіціювання вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів на основі вуглецевих тканин заводу «Вуглекомполит» і вуглецевих тканин із захисним оксидним покриттям. Хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів подано у табл. 1.

**Таблиця 1** – Хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів

| Силіційований вуглець-вуглецевий композиційний матеріал | Хімічний склад, %: |       |       |       |       |       |                  |           |
|---------------------------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-----------|
|                                                         | SiC                |       | Si    |       | C     |       | SiO <sub>2</sub> |           |
|                                                         | розр.              | досл. | розр. | досл. | розр. | досл. | розр.            | досл.     |
| Росія, «НДІ Графіт»                                     | 52,90              | 49,52 | 13,84 | 10,14 | 31,90 | 28,32 | -                | 0,8...1,0 |
| Україна, «Вуглекомполит»                                | 46,96              | 45,47 | 21,73 | 18,22 | 27,72 | 26,28 | -                | 2,8...3,2 |
| Розроблений матеріал                                    | 29,97              | 29,32 | 4,80  | 3,50  | 63,65 | 60,65 | -                | 0,9...1,2 |

Примітка: розр. – розрахунок; досл. – експеримент

Фактичний хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів визначали з використанням розробленої методики, заснованої на хімічних методах. Вміст вільного вуглецю вивчали методом газифікації наважки вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу на повітрі за температури 750...800 °C із витриманням до постійної маси. Вміст карбіду силіцію оцінювали за залишком вуглець-

вуглецевого композиційного матеріалу після кип'ячення у водному розчині фтористо-водневої, азотної та сірчаної кислот, узятих у ваговому співвідношенні 100 : 10 : 1. Визначення вмісту вільного силіцію виконували за різницею між вмістом вуглецю та вмістом карбиду силіцію.

#### *Висновки.*

1. Розглянуто питання формування структури силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, що містять силіцій, карбід силіцію, оксид силіцію та вільний вуглець.

2. Подано дані щодо складу силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів різного типу.

3. Розроблено методики визначення маси розплаву силіцію, вільного силіцію та вільного вуглецю в об'ємі вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, а також маси вуглецю в розплаві силіцію та маси створеного карбиду силіцію.

#### **ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Кинетика процесса пропитки пористых углеродных материалов расплавом кремния / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная, А. В. Карпенко // *Металлургия: научные труды ЗГИА*. – Запорожье: РИО ЗГИА, 2002. – Вып. 6. – С. 100-102.
2. *Фиалков А. С.* Углерод, межслоевые соединения и компоненты на его основе / А. С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
3. *Тарабанов А. С.* Силицированный графит / А. С. Тарабанов, В.И. Костиков. – М.: *Металлургия*, 1977. – 208 с.
4. *Костиков В. И.* Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами / В. И Костиков, А. Н. Варенков. – М.: *Металлургия*, 1981. – 184 с.
5. *Байгушев В. В.* Технологія виробництва композиційних вуглець-вуглецевих матеріалів електротермічного призначення: автореф. дис. на здобуття ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.06 «Технологія полімерних і композиційних матеріалів» / В. В. Байгушев. – Дніпропетровськ, 2006. – 17 с.

Стаття надійшла до редакції 06.04.2011 р.  
Рецензент, проф. Б.П. Середа