

УДК 669.784:536.532.64

Скачков Віктор Олексійович, професор, доктор технічних наук  
 Бережна Ольга Русланівна, доцент, кандидат технічних наук  
 Нестеренко Тетяна Миколаївна, доцент, кандидат технічних наук  
 Сергієнко Тетяна Іванівна, доцент, кандидат політологічних наук

## ПРО ВЗАЄМОДІЮ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ З РІДКИМИ РОЗПЛАВАМИ

*Запорізька державна інженерна академія*

Розглянуто властивості та характеристики вуглецевих матеріалів і рідких розплавів. Вивчено вплив властивостей і стану поверхні вуглецевих композитів на процес їх змочування та просочення рідким силіцієм. Запропоновано методика визначення маси розплаву силіцію у пористому тілі вуглецевих композитів, маси вуглецю в розплаві силіцію, маси вільного силіцію та вільного вуглецю в об'ємі вуглецевих композитів, а також маси створеного карбиду силіцію.

Ключові слова: розплав силіцію, порісті вуглецеві матеріали, карбід силіцію, змочування, просочення

*Вступ.* Вуглецеві матеріали мають пористу структуру, яка під час просочення різними рідкими імпрегнатами або піролізу вуглецевмісних газів, утворюють вуглецеву карбонізовану, графітовану, полімеризовану, металокерамічну або іншу матриці. Вирішення задачі створення нових матеріалів залежить як від властивостей пористої структури, так і властивостей імпрегнату, а також технологічних параметрів їх виробництва. В зв'язку з цим мають інтерес відомості про характеристики пористості графіту, вуглецевих

наповнювачів і в'язучих, шляхом переробки яких одержують нові матеріали на основі графіту. В табл. 1 наведено характеристики структури деяких марок графіту, пірографіту та скловуглецю, одержаних шляхом переробки різних видів коксу і вуглецевмісних в'язучих. Для одержання вуглеграфітових матеріалів з якісно відмінними властивостями пористий графіт просочують різними рідкими імпрегнатами: смолами, пеками, металами та їх сплавами [1].

Таблиця 1 – Характеристики структури вуглеграфітових матеріалів

Марка графіту	Параметри				
	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Температура полікристалізації, °С	Відкрита пористість, %	Активна пористість, %	Середній радіус пор, мкм
ГМЗ	1,60...1,72	2700	17,5	15,2	1,8...2,5
ПРОГ- 2400	1,61...1,69	2400	27,0	21,0	4,4...7,3
ВПП	1,78...1,90	2800	13,0	9,0	8,9...11,2
АРВ- 2	1,48...1,60	2450	23,0	18,0	3,8...4,5
АРВ- 1	1,61...1,70	2450	19,0	15,0	4,5
ЭЭГ	1,60...1,85	2600	18,7	13,4	2,3...5,6
ПГ- 50	0,90...1,20	2400	18,8	12,4	4,0...9,0
МПГ- 6	1,74...1,83	2500	19,0	14,0	1,4
МПГ- 8	1,80...1,85	1800	18,5	13,0	1,0
УПВ- 1	2,17	2100	2,7	0,5	10 <sup>-5</sup>
СУ- 2000	1,50	2000	2,0	0,2	10 <sup>-7</sup>

Значну кількість вуглецевих композитів створено на основі металеві або металокерамічної матриці. Процеси одержання таких композитів пов'язані з явищами розтікання рідини на поверхні твердого тіла та його змочування, що визначаються значенням питомої поверхневої енергії на межах поділу фаз і крайового кута змочування.

Характеристикою величини змочування рі-

диною поверхні твердого тіла є крайовий кут змочування, що утворюється дотичною до кривольнійної поверхні рідини та поверхнею твердого тіла у точці на межі фаз. Кінетичні параметри змінювання крайових кутів змочування для різних вуглецевих матеріалів подано у табл. 2 [2].

Кінетичне рівняння процесу розтікання можна надати у виді [3]:

$$\frac{d\theta}{dt} = k \cdot \exp\left(\frac{E}{R \cdot T}\right) \cdot (\theta - \theta_p)^n, \quad (1)$$

де  $E$  – енергія активізації процесу розтікання, Дж/(моль·К);  $n$  – порядок процесу розтікання;  $k$

– передекспонента;  $t$  – час, с;  $\theta_p$  – рівноважний кут змочування, град.

Значення кінетичних параметрів  $E$ ,  $n$ ,  $k$  і  $\theta_p$  наведено у табл. 3.

**Таблиця 2** – Крайовий кут змочування рідкого силіцію на пірографіту, скловуглецю та графіті ПРОГ-2400

Матеріал	Крайовий кут змочування, $\theta$ , град					
	Час розтікання, с					
	5	10	50	100	500	1000
пірографіт	35	23	20	20	20	20
скловуглець	-	60	28	18	18	18
графіт ПРОГ-2400	-	-	30	7	6	5

**Таблиця 3** – Кінетичні параметри вуглецевих матеріалів

Матеріал	$E$ , кДж/(кмоль·К)	$k$	$n$	$\theta_p$ , град
пірографіт	$187,4 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2$	1.84	21
скловуглець	$151,1 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	1.25	17
пористий графіт	$154,4 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^2$	1.84	9

Рівноважне значення крайового кута змочування пірографіту та скловуглецю рідким силіцієм за температури плавлення, що зафіксовано відповідно через 10 і 60 с після розплавлення, складає 21 і 17° відповідно. Через значну пористість (22...29 %) графіту марки ПРОГ-2400 процес розтікання на його поверхні рідкого силіцію суттєво відрізняється: рівноважне значення крайового кута змочування такого матеріалу рідким силіцієм за температури 1445 °С встановлюється через 100 с після розплавлення і складає 9° [3].

Загальною умовою розтікання рідини на гладкій твердій поверхні є зменшення вільної енергії системи за рахунок збільшення площі контакту рідини та твердого тіла. Процес розтікання починається під час зіткнення краплі з твердою поверхнею, тобто за значенням нерівноважного кута близького до 180°, одночасно рушійна сила процесу розтікання має максимальне значення. Із зменшенням крайового кута змочування абсолютне значення рухомої сили процесу розтікання знижується і за досягненням рівноваги знижується до нуля.

Під час розтікання рідких металів на поверхні вуглецевих матеріалів відбувається капілярне просочення пористої структури, навуглецювання рідкого металу та ряд інших фізико-хімічних процесів.

Процеси мимовільного просочення пористих вуглецевих матеріалів рідкими металами

припускають, передусім, добре змочування розплавами поверхні цих матеріалів, а також наявність у них відкритої пористості. Наявність пор на поверхні твердого тіла впливає на визначення значення кута змочування. Впродовж розтікання рідкого металу по поверхні твердого тіла частина рідкої фази прямує у пори, внаслідок чого об'єм рідкої фази, що знаходиться на поверхні, зменшується. Проникнення рідкої фази у пори та просочення твердої фази залежить від змінювання діаметра за довжиною капіляра, а також глибини та форми поверхні капіляра. На характер руху рідини у капілярі впливає капілярний тиск і радіус капіляра.

Змочування розплавами твердих тіл, що мають розвинену поверхню, відрізняється від змочування поверхонь, які характеризуються геометрично рівною поверхнею. Вивчення впливу стану поверхні на умови змочування її розплавами має важливе практичне значення, зокрема під час змочування металевими розплавами поверхні вуглецевих матеріалів. Відомо, наприклад, що скловуглець має досить рівну поверхню, чистота обробки якої наближається до  $R_z = 5 \dots 8$  мкм, тоді як графіт має дуже розвинену поверхню через наявність пор, які виходять на поверхню. Відмінність у характері стану поверхні зазначених матеріалів впливає на розтікання металевих розплавів на їх поверхні.

Результатами численних досліджень [2] показано, що нерівності поверхні твердого тіла негативно впливають на її змочуючу здатність рідкими металами.

В роботі [4] запропоновано рівняння, що встановлює співвідношення крайових кутів змочування на шорсткій  $\theta_{ш}$  і гладкій  $\theta$  поверхні:

$$\cos \theta_{ш} = \varepsilon \cdot \cos \theta, \quad (2)$$

де  $\varepsilon$  – відношення фактичної поверхні твердого тіла до її проекції на площину.

Експериментальне підтвердження застосовності використання рівняння (2) для оцінки змочування твердих тіл, які мають розвинену поверхню, наведено у роботі [5].

В'язкість металевих розплавів є одним з основних параметрів, значення якого може змінюватися відповідно до змінювання його мікронеоднорідності. Такий параметр є характеристикою перенесення кількості руху в рідині від одного шару, умовно виділеного з об'єму рідкої фази, до іншого та реалізується як результат коливань атомів у напрямі, який є перпендикулярним руху шарів рідкої фази. В'язкість розплавів може залежати від кількості й енергії зв'язків між атомами у розплаві, що мають однакові розміри, а також бути пов'язаною з коефіцієн-

том дифузії, який також є характеристикою процесу перенесення речовини. Залежності кінематичної ( $\nu$ ) і динамічної ( $\eta$ ) в'язкості рідкого силіцію від температури подано у табл. 4.

Таблиця 4 – В'язкість рідкого силіцію [6]

Температура, К	Кінематична в'язкість $\nu \cdot 10^{-2}$ , м <sup>2</sup> /с	Динамічна в'язкість $\eta$ , мПа·с
1700	0,241	0,599
1770	0,223	0,550
1800	0,216	0,530
1860	0,206	0,503

Однією з характеристик металів, що знаходяться у розплавленому стані та найширше використовують у теорії та практиці, є їх поверхневий натяг ( $\sigma$ ).

Температурна залежність поверхневого натягу рідкого силіцію від температури плавлення до 1970 К описується рівнянням [7]:

$$\sigma = (833 \dots 8,36) \cdot 10^{-2} \cdot (T - 1680). \quad (3)$$

Розчинність вуглецю у силіції за температури, що відповідає його точці плавлення, є дуже низькою, але значно збільшується в міру її підвищення. Швидкість розчинення вуглецю у рідкому силіції залежить також від природи вуглеграфітового матеріалу, яка визначає досконалість кристалічної структури або її відсутність.

На кінетику процесу просочення пористих тіл металевими розплавами за умов його мимовільного перебігу 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 значення кута змочування  $\theta$  тому під час розрахунків величини капілярного тиску враховують значення зазначеного кута. Зменшення об'єму рідкого металу, що знаходиться на поверхні твердого тіла, через проникнення частини рідкої фази у пори в процесі розтікання є однією з причин фізико-хімічного гістерезису змочування. Умови проникнення рідкої фази у пори під час просочення пористих каркасів з капілярами різної форми та діаметра залежать від характеру змінювання діаметра за довжиною капіляра, глибини і форми поверхні капіляра та ін. Режим руху рідини у капілярі визначається як величиною капілярного тиску, так і значенням радіуса капіляра.

Величину капілярного тиску  $P_k$  з урахуванням форми капілярів визначають за формулою:

$$P_k = \frac{2\sigma_{p-z} \cdot \cos(\theta \pm \alpha)}{r}, \quad (4)$$

де  $\sigma_{p-z}$  – поверхневий натяг на межі «рідина-газ»;  $\theta$  – кут змочування поверхні вуглецевого матеріалу рідким силіцієм;  $\alpha$  – кут розхилу капіляра;  $r$  – радіус капіляра.

Під час просочення пористих вуглецевих матеріалів можливе хімічного розчинення або протікання реакційної дифузії. Одночасно відбувається змінювання властивостей розплаву силіцію, зокрема його в'язкості, внаслідок чого змінюється кут змочування.

У загальному вигляді вплив в'язкості на величину крайового кута змочування оцінюють за формулою:

$$\operatorname{tg} \theta = A \cdot \left( \frac{\vartheta \cdot \eta}{\sigma_{p-z}} \right)^B, \quad (5)$$

де  $\vartheta$  – швидкість розтікання розплаву;  $\eta$  – динамічна в'язкість розплаву;  $A, B$  – константи.

Значення глибини проникнення розплаву металу  $\ell$  у капіляр за час  $\tau$  описують співвідношенням [8]

$$\ell^2 = \sigma_{p-z} \cdot \cos \theta \cdot r_{ef} \cdot \left( \frac{\tau}{2\eta} \right), \quad (6)$$

де  $r_{ef}$  – ефективний (усереднений) радіус пористого простору.

Під час проникнення розплаву силіцію до пористої структури вуглецевого матеріалу відбувається його дифузія атомів в об'єм матеріалу. За температури, достатньої для хімічної взаємодії вуглецю та силіцію, утворюються карбіди, що призводить до змінювання коефіцієнтів дифузії. В цьому разі рівняння перенесення маси розплаву з капіляра в об'єм матеріалу за умов симетричності можна записати у виді

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D(C, r) \cdot \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right] + \frac{\partial D(C, r)}{\partial r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} + k \cdot C^n, \quad (7)$$

де  $C$  – концентрація атомів силіцію в об'ємі вуглецевого матеріалу;  $r$  – координата, спрямована вздовж радіусу капіляра;  $D(C, r)$  – коефіцієнт дифузії атомів силіцію в об'єм непористого простору вуглецевого матеріалу, значення якого залежить від концентрації атомів силіцію та радіусу.

Крайовими умовами для вирішення рівняння (7) є:

– початковий розподіл атомів силіцію в об'ємі непористого простору вуглецевого матеріалу

$$C \Big|_{\tau=0} = 0; \quad (8)$$

– їх граничні розподіли:

$$C \Big|_{r=r_{ef}} = 0; \quad (9)$$

$$C \Big|_{r=\infty} = 0. \quad (10)$$

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

Для кожного виду компонентів вуглецевих композитів є певні відмінності у змочуванні рідким силіцієм. Для піролітичного вуглецю та скловуглецю залежності крайового кута змочування за температури 1445 °С подано у роботі [4]. Визначення значення крайового кута змочування вуглецевих волокон силіцієм реалізовано методом висячої краплі. Форму краплі фіксували фотометодом. Нагрівання вуглецевого волокна виконували за умов вакууму шляхом прямого пропускання електричного струму. Результати розрахунків подано у табл. 5.

**Таблиця 5** – Залежність значення крайового кута змочування  $\theta$  від часу просочення  $\tau$  для піровуглецю (ПВ), скловуглецю (СВ) та вуглецевих волокон (ВВ)

$\tau, c$	Значення крайового кута змочування, $\theta$ , град								
	3	7	10	20	50	70	90	100	150
ПВ	46,0	31,1	23,1	21,3	19,7	19,4	19,3	19,3	19,1
СВ	-	-	-	-	35,5	21,3	17,0	16,0	16,0
ВВ	-	-	-	34,5	31,4	24,0	19,0	17,5	17,0

Особливе значення має процес карбідоутворення за окремими компонентами вуглецевого композиту. Кінетичні рівняння, що записано для процесу взаємодії дифузійних атомів силіцію в

об'ємі атомів вуглецю та дифузійних атомів вуглецю в об'ємі розплаву силіцію, можна надати як

$$\frac{\partial(SiC)}{\partial\tau} = k_1 \cdot [C]^{n_1}; \quad (11)$$

$$\frac{\partial(SiC)}{\partial\tau} = \sum_{i=1}^N k_2^i \cdot [Si]^{n_2^i}, \quad (12)$$

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

**Висновки.** Взаємодія розплаву силіцію та вуглецевих матеріалів значною мірою залежить як від властивостей вуглецевих матеріалів, так і від фізичних властивостей металевого розплаву. Аналіз процесів взаємодії рідкого силіцію з вуглецевими матеріалами дозволяє виявити параметри процесів просочення й карбідоутворення в об'ємі матеріалу та визначити оптимальні мови його реалізації.

### Бібліографічний список

1. **Костиков, В. И.** Гидродинамика пористых графитов [Текст] / В. И. Костиков, Г. В. Белов. – М. : Metallurgiya, 1988. – 207 с.
2. **Тарабанов, А. С.** Силицированный графит [Текст] / А. С. Тарабанов, В. И. Костиков. – М. : Metallurgiya, 1977. – 207 с.
3. **Скачков, В. А.** Анализ процессов взаимодействия жидкого кремния с углеродными материалами [Текст] / В. А. Скачков, О. Р. Оверчук, Ю. Ф. Терновой // Metallurgiya : наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2003. – Вип. 8. – С. 72-77.
4. **Костиков, В. И.** Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами [Текст] / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М. : Metallurgiya, 1981. – 184 с.
5. **Быховский, А. И.** Растекание [Текст] / А. И. Быховский. – Киев : Наукова думка, 1983. – 191 с.
6. **Еременко, В. Н.** Поверхностные явления в сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии [Текст] / В. Н. Еременко, Н. Д. Лесник. – Киев : АН УССР, 1961. – С. 155-159.
7. **Найдич, Ю. В.** Поверхностные явления в расплавах и образующихся из них твердых фаз [Текст] / Ю. В. Найдич, В. С. Журавлев. – Нальчик : Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 47-52.
8. **Ишимов, В. И.** Физическая химия поверхностных явлений в расплавах [Текст] / В. И. Ишимов, В. В. Хлынов. – Киев : АН УССР, 1971. – С. 213-218.

**Скачков Виктор Алексеевич**, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии. Запорожская государственная инженерная академия, (Запорожье, Украина). Email: vaskachkov@ukr.net

**Бережная Ольга Руслановна**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии. Запорожская государственная инженерная академия, (Запорожье, Украина). Email: belargor@ukr.net

**Нестеренко Татьяна Николаевна**, доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии. Запорожская государственная инженерная академия, (Запорожье, Украина). Email: tan-nesterenko@ukr.net

**Сергиенко Татьяна Ивановна**, кандидат политологических наук, доцент кафедры менеджмента. Запорож-

ская государственная инженерная академия, (Запорожье, Украина). Email:

### О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЖИДКИМ КРЕМНИЕМ

Рассмотрены характеристики углеродных материалов и жидкого кремния. Изучено влияние свойств и состояния поверхности углеродных материалов на процесс их смачивания и пропитки жидким кремнием. Предложены кинетические уравнения, записанные для взаимодействия диффузионных атомов кремния в объеме атомов углерода и диффузионных атомов углерода в объеме жидкого кремния.

Ключевые слова: расплав кремния, пористые углеродные материалы, карбид кремния, смачивание, пропитка

**Skachkov Viktor**, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Metallurgy Department, Zaporizhzhya State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: vaskachkov@ukr.net

**Berezhna Ol'ga**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhya State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: belargor@ukr.net

**Nesterenko Tatiana**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhya State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

**Sergienko Tatiana**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Management Department, Zaporizhzhya State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail:

### ABOUT CO-OPERATING OF POROUS CARBON MATERIALS WITH LIQUID SILICON

Descriptions of carbon materials and liquid silicon are considered. Influence of properties and state of surface of carbon materials is studied on the process of their moistening and saturating with liquid silicon. Kinetic equations, witted for co-operation of diffusive atoms of silicon in the volume of atoms of carbon and diffusive atoms of carbon in the volume of liquid silicon, are offered.

Keywords: carbon materials, descriptions, liquid silicon, properties, co-operating

Стаття надійшла до редакції 02.11.2018 р.  
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>