

Д. Т. Н. И. А. Бубненко¹, Д. Т. Н. Ю. И. Кошелев¹, А. А. Швецов²,
Н. Г. Бардин² (✉), Д. Т. Н. Н. А. Макаров², А. В. Насибулин²

¹ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», г. Москва, Россия

УДК 662.613.13:669.782.9

ВЛИЯНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕКОВОГО КОКСА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С РАСПЛАВОМ КРЕМНИЯ

Рассмотрено влияние структурных параметров изотропного и анизотропного пековых коксов, изменяющихся с повышением температуры графитации, на реакционную способность по отношению к расплаву кремния. Для обоих коксов определена температура графитации, при которой силицированный материал пропитывается полностью и содержит максимальное количество карбида кремния.

Ключевые слова: коэффициент микродеформации, степень графитации, область когерентного рассеяния, призматическая и базисная плоскости.

ВВЕДЕНИЕ

При получении силицированных графитов, а также силицированных углерод-углеродных композитов, в качестве углеродного материала для силицирования может быть использован графит, получаемый при высокотемпературной обработке (графитации) изотропных и анизотропных пековых коксов. С технологической точки зрения важным является подбор оптимальной температуры графитации пекового кокса, обеспечивающей такие параметры кристаллической структуры, при которых отношение скорости растекания расплава кремния по поверхности углеродного материала к скорости взаимодействия между ними будет оптимальным. Анализ литературных данных [1–3] показал, что увеличение степени совершенства кристаллической структуры углеродного заполнителя приводит к повышению его реакционной способности по отношению к кремнию и улучшению растекания расплава кремния по его поверхности.

С другой стороны, углеродные материалы с неупорядоченной структурой также обладают высокой активностью по отношению к кремнию, но меньшей способностью к растеканию, что может приводить к быстрому перекрытию капилляров и не всегда обеспечивать хорошую смачивающую способность.

Цель исследования — изучение влияния структурных параметров углеродных материа-

лов, меняющихся в процессе высокотемпературной обработки, на реакционную способность по отношению к расплаву кремния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе в качестве объектов исследования были выбраны изотропный и анизотропный пековые коксы с различной балльностью микроструктуры и температурой обработки от 1200 до 2800 °С с шагом 200 °С. После высокотемпературной обработки и определения рентгеноструктурных параметров на дифрактометре ДРОН-4 было проведено силицирование образцов из исследуемых коксов методом «дождевания», заключающимся в орошении поверхности углеродной заготовки расплавом кремния через поры в тигле при температурах выше 1800 °С. Дефектность силицированных образцов определяли с помощью рентгеновской дефектоскопии при высоких энергиях излучения, позволяющей обнаружить непротитанные кремнием области, трещины и отслоения. Фазовый состав образцов после силицирования определяли гравиметрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурными параметрами, характеризующими степень совершенства кристаллической структуры углеродного материала, являются d_{002} — межплоскостное расстояние, нм; γ — степень графитации, отн. ед.; L_c , L_a — средние размеры кристаллитов, или областей когерентного рассеяния (ОКР), нм.



Н. Г. Бардин
E-mail: nikbardin@mail.ru

Межплоскостные расстояния пековых коксов, обработанных при разных температурах, определяли с помощью формулы

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны излучения, нм; θ — угол, соответствующий максимуму интенсивности линии (002).

Угол 2θ находят по формуле

$$2\theta = 2\theta_{\text{обр.изм}} + (2\theta_{\text{эт.теор}} - 2\theta_{\text{эт.изм}}) = 2\theta_{\text{обр.изм}} + \Delta(2\theta), \quad (2)$$

где $2\theta_{\text{обр.изм}}$ — угол, соответствующий максимуму интенсивности линии для образца; $2\theta_{\text{эт.теор}}$ — теоретический угол наклона; $2\theta_{\text{эт.изм}}$ — измеренный угол эталона.

Для используемого в качестве эталона порошка природного графита $d_{002} = 0,33538$ нм. Кривые изменения межплоскостного расстояния в зависимости от температуры обработки изотропного и анизотропного пековых коксов представлены на рис. 1, а, б соответственно.

Из представленных выше данных видно, что имеется общая тенденция уменьшения межплоскостного расстояния для обоих пековых коксов до температур 2400 °С. Дальнейшее повышение температуры оказывается несущественным. Для изотропного пекового кокса наблюдается незначительное увеличение межплоскостного расстояния при 1600 °С, что свидетельствует, вероятно, о некотором разупорядочении кристаллической структуры перед процессом графитации, поскольку без этого невозможен поворот слоев в азимутальной плоскости для перестройки структуры в трехмерную.

По значениям межплоскостного расстояния, полученным в ходе рентгеноструктурного анализа, проводили расчет степени графитации γ углеродных материалов по следующей формуле:

$$\gamma = \frac{0,344 - d_{002}}{0,344 - 0,33538}, \quad (3)$$

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

Графики зависимости степени графитации от температуры обработки для изотропного и анизотропного пековых коксов представлены на рис. 2, а, б.

По численным значениям степени графитации можно сделать вывод, что данные углеродные материалы имеют примерно одинаковую способность к трехмерному упорядочению. Температура окончания трехмерного упорядочения, при достижении которой не наблюдается значительного изменения структурных параметров

углеродного материала, для обоих коксов одинакова и равна 2400 °С. Температура начала графитации для изотропного пекового кокса 1800 °С, для анизотропного 2000 °С. Дополнительным подтверждением этому служит появление на рент-

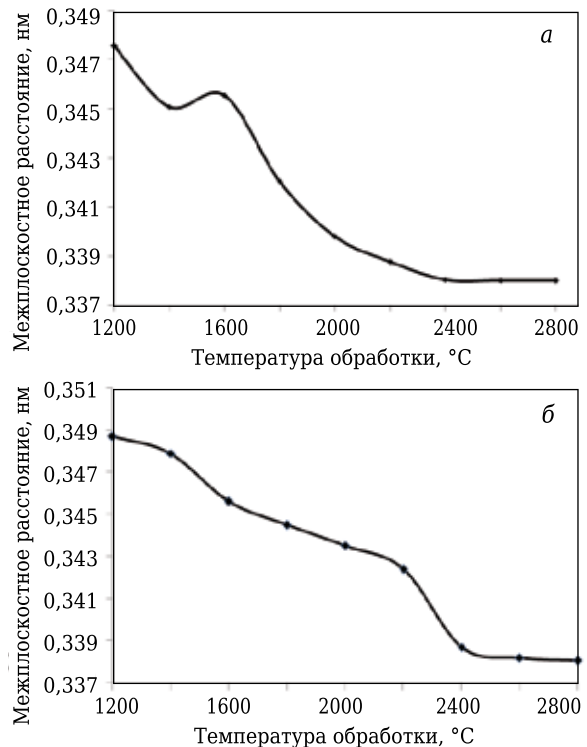


Рис. 1. Изменение межплоскостного расстояния в изотропном (а) и анизотропном (б) пековых коксах в зависимости от температуры обработки

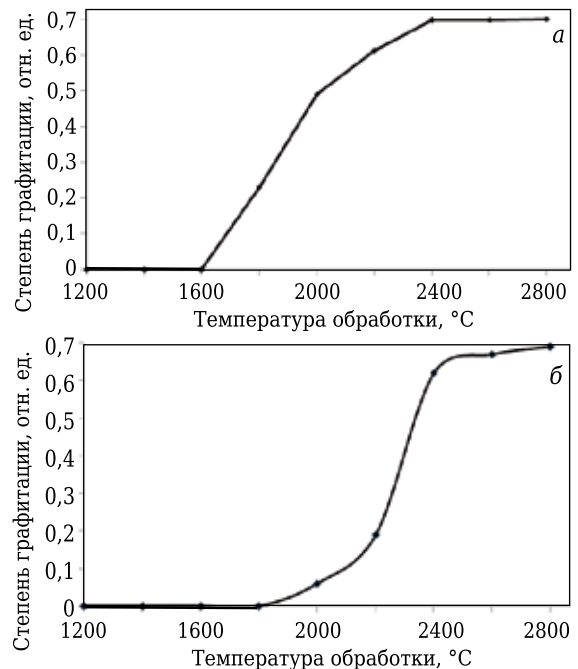


Рис. 2. Изменение степени графитации изотропного (а) и анизотропного (б) пековых коксов в зависимости от температуры обработки

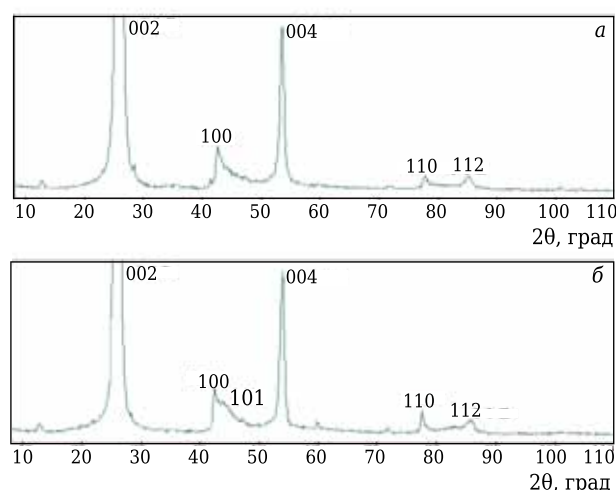


Рис. 3. Рентгенограмма изотропного пекового кокса, обработанного при разных температурах: а — 1600 °С; б — 1800 °С

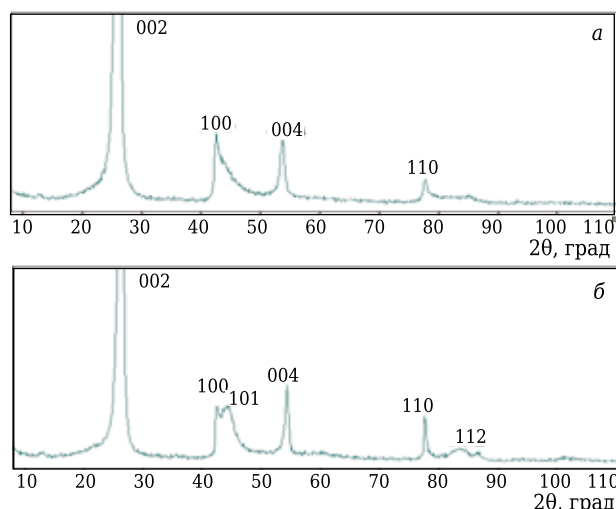


Рис. 4. Рентгенограмма анизотропного пекового кокса, обработанного при разных температурах: а — 1800 °С; б — 2000 °С

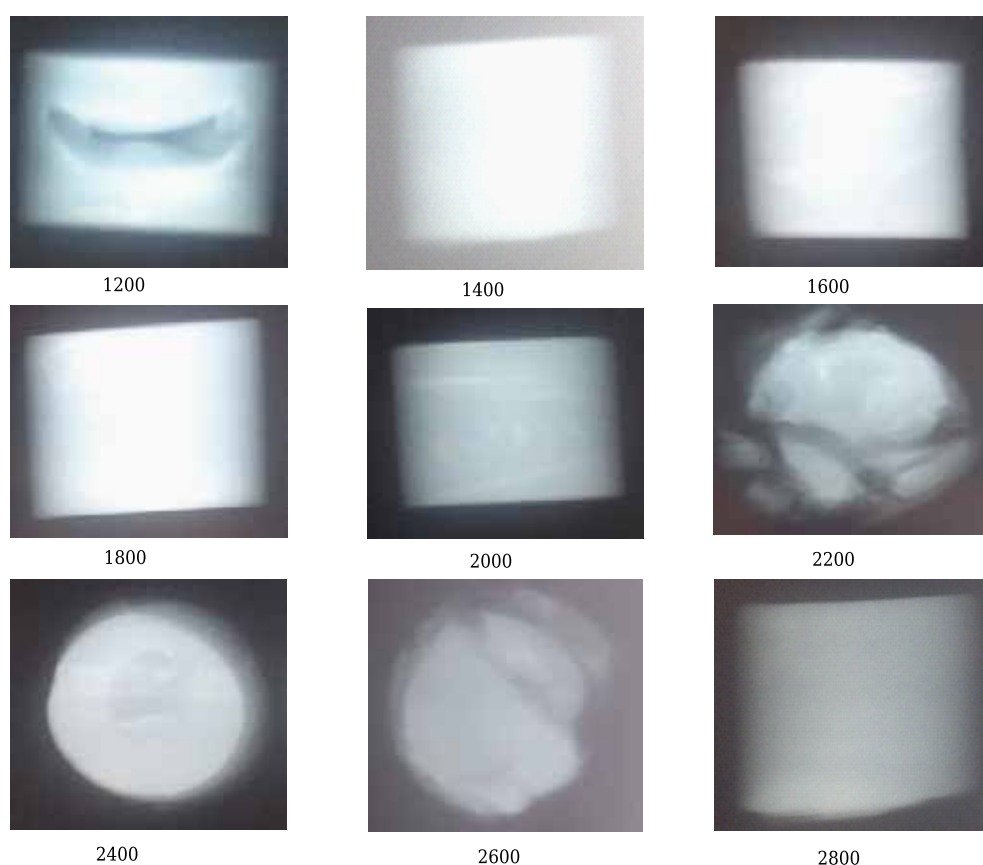


Рис. 5. Рентгеновские снимки образцов из силицированного материала при разных температурах (показаны на рисунке, °С) обработки углеродной основы из изотропного пекового кокса

генограммах пиков трехмерного отражения (101) и (112), как показано на рис. 3 и 4.

Результаты рентгеновской дефектоскопии образцов после силицирования показали, что изотропный пековый кокс, термообработанный при 1200 °С, пропитывался частично (рис. 5), в интервале 2200–2800 °С углеродная основа в процессе силицирования разрушалась.

Разрушение углеродного каркаса в процессе силицирования связано, предположительно, с очень активным взаимодействием углерода с расплавом кремния. Микротекстурный анализ пекового кокса (рис. 6) показал, что в интервале температур 2200–2800 °С происходит резкое изменение микротекстурного параметра $\sin^2\theta$. В свою очередь, анизотропный пековый кокс, как

показано на рис. 7, пропитывался расплавом кремния полностью, начиная с температуры обработки 1800 °С. Изменение содержания карбида кремния в силицированных пековых коксах показано на рис. 8, а, б.

Представленные данные показали, что пековые коксы могут иметь приблизительно одинаковую реакционную способность по отношению к кремнию, о чем свидетельствуют максимальные значения содержания SiC: 85,56 мас. % для изотропного кокса и 82 мас. % для анизотропного. Однако максимумы концентрации карбида кремния в изотропном и анизотропном коксах соответствуют разным температурам обработки: 1600 и 2200 °С. Для выяснения причин различия был проведен анализ изменения уровня микродеформаций, а также высоты и диаметра ОКР в зависимости от температуры обработки. Кривые изменения уровня микродеформаций представлены на рис. 9, а, б для обоих коксов.

На основании представленных данных было выдвинуто предположение, что появление непропитанных областей в образцах углеродной основы связано с повышенным уровнем микродеформаций в материале. Высокий уровень напряжений в структуре пекового кокса, вероятно, способствует активному взаимодействию

углерода с кремнием, что приводит к перекрытию транспортных пор карбидом кремния, препятствующим дальнейшему проникновению расплава кремния вглубь образца.

Максимумы содержания карбида кремния в обоих пековых коксах связаны, по-видимому, с отношением площадей призматических и базисных плоскостей $\frac{S_{\text{призм}}}{S_{\text{баз}}}$, расчет которого проводили по формуле

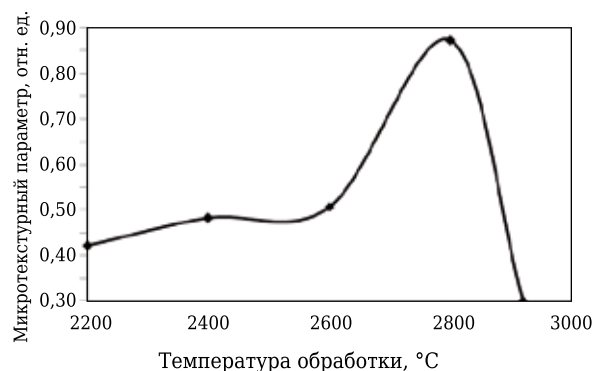


Рис. 6. Изменение микротекстурного параметра в интервале 2200–2920 °С

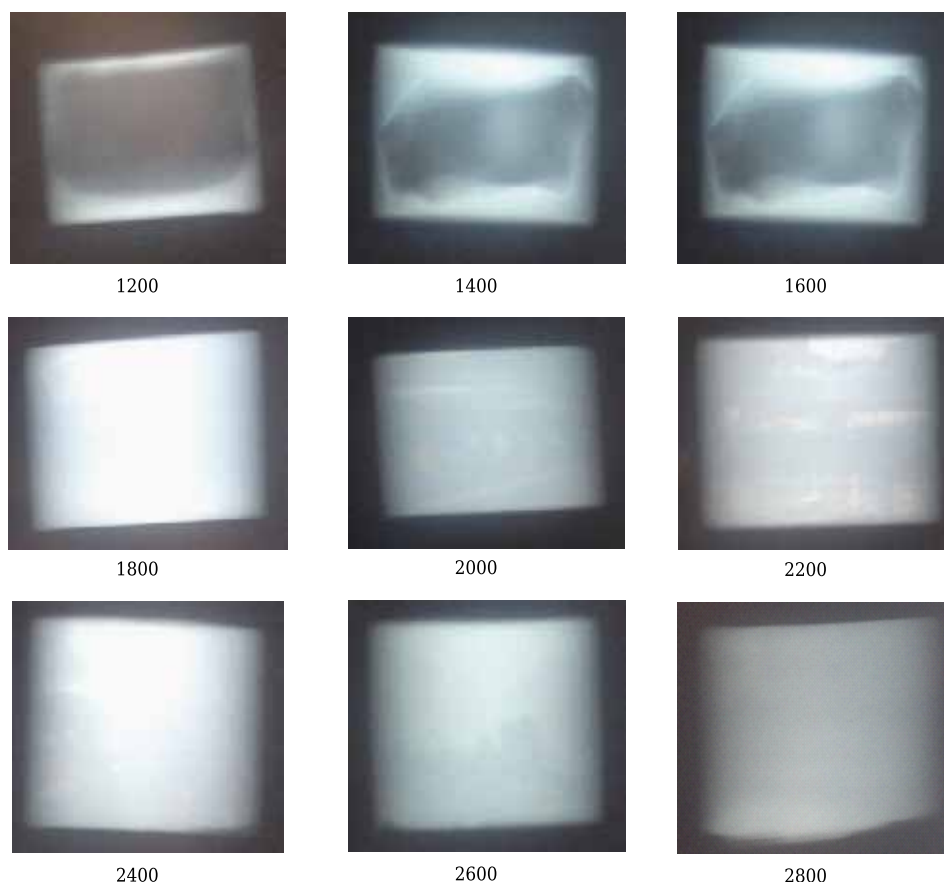


Рис. 7. Рентгеновские снимки образцов из силицированного материала при разных температурах (показаны на рисунке, °С) обработки углеродной основы из анизотропного пекового кокса

$$\frac{S_{\text{призм}}}{S_{\text{баз}}} = \frac{2L_c}{L_a}, \quad (4)$$

где L_c — высота ОКР, нм; L_a — диаметр ОКР, нм.

Размеры кристаллитов L_c и L_a рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера:

$$L = A \cdot \frac{\lambda}{\beta \cos[\theta]} \quad (5)$$

где β — ширина линий на половине высоты максимума, град; A — постоянная, зависящая от формы частиц (0,89 для L_c и 1,84 для L_a); λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол дифракции, град.

По рефлексу 002 оценивается размер ОКР вдоль оси c (L_c), по рефлексу 110 — ОКР вдоль оси a (L_a).

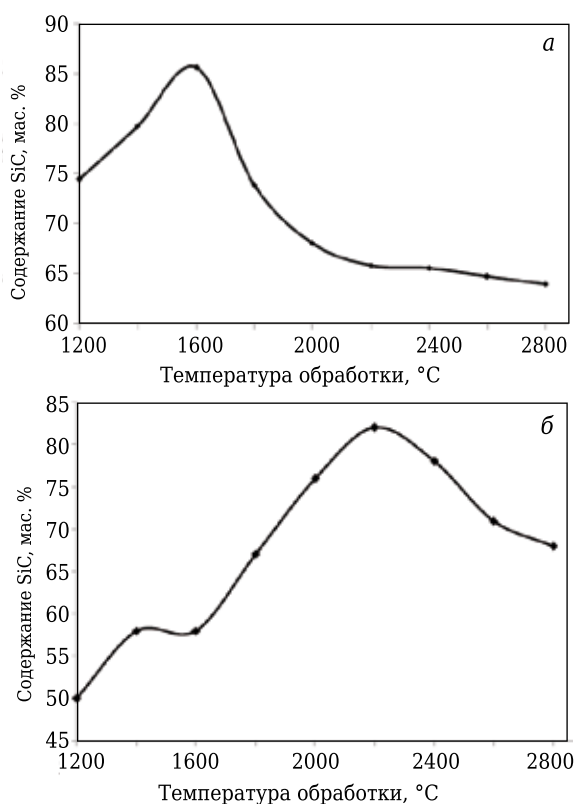


Рис. 8. Изменение содержания карбида кремния в силицированном изотропном (а) и анизотропном (б) пековых коксах в зависимости от температуры обработки

Диаметр кристаллитов L_a рассчитывали по ширине линии ($hk0$) при $A = 1,84$, высоту кристаллитов L_c — по ширине линии ($00l$) при $A = 0,89$. Диаметр кристаллитов L_a для углеродных материалов, полученных при низких температурах, определяли по смещению максимума отражения (hk), который сдвинут в сторону больших углов относительно трехмерного максимума ($hk0$).

Значения рассмотренных параметров представлены в таблице. Реакционная способность углерода по отношению к кремнию в значительной степени определяется отношением площадей призматических и базисных плоскостей. Таким образом, увеличение количества призматических плоскостей ОКР, выходящих на поверхность взаимодействия, вероятно, приводит к более оптимальному соотношению скоростей растекания расплава кремния по поверхности углеродного материала и взаимодействия между ними.

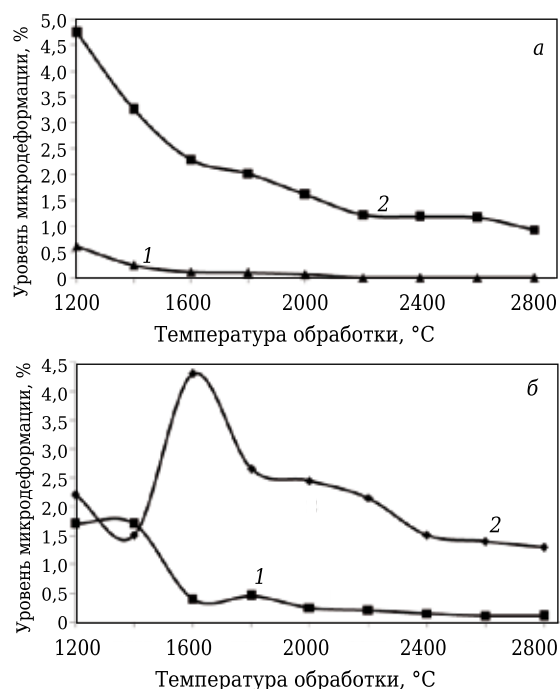


Рис. 9. Изменение уровня микродеформаций изотропного (а) и анизотропного (б) пековых коксов в зависимости от температуры обработки: 1 — однородная деформация, 2 — хаотическая

Высота L_c и диаметр L_a ОКР, отношение площадей призматических и базисных плоскостей $S_{\text{призм}}/S_{\text{баз}}$, содержание карбида кремния SiC при разных температурах обработки пековых коксов

Температура обработки, °C	Изотропный пековый кокс				Анизотропный пековый кокс			
	L_a , нм	L_c , нм	$S_{\text{призм}}/S_{\text{баз}}$	SiC, мас. %	L_a , нм	L_c , нм	$S_{\text{призм}}/S_{\text{баз}}$	SiC, мас. %
1200	8,90	10,1	1,76	74,40	9,10	9,2	2,02	50,2
1400	20,1	16,3	2,46	79,75	10,2	9,3	1,82	58,3
1600	30,8	19,5	3,16	85,56	9,10	10,4	2,29	58,5
1800	35,3	24,3	2,91	73,78	14,5	17,2	2,37	67,3
2000	45,2	42,0	2,15	68,00	17,4	20,5	2,36	76,1
2200	52,4	49,3	2,13	65,80	22,1	27,0	2,44	82,4
2400	52,6	56,1	1,88	65,53	35,5	42,4	2,39	78,3
2600	52,7	56,2	1,88	64,69	52,2	58,6	2,24	71,6
2800	53,4	56,5	1,89	63,91	55,3	60,1	2,17	68,1

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено влияние структурных параметров пековых коксов с различной балльностью микроструктуры, термообработанных в интервале 1200–2800 °С, на их силицируемость. Установлено, что основными параметрами кристаллической структуры углеродного материала, оказывающими влияние на реакционную способность по отношению к расплаву кремния, являются отношение площадей призматических и базисных плоскостей, определяемое высотой и диаметром ОКР, уровень микродеформаций в структуре углеродного материала, а также микротекстульный параметр. Определены температуры графитации, при которых образцы углеродной основы пропитывались расплавом кремния полностью, а содержание карбида кремния в силицированных образцах было максимальным: для изотропного

пекового кокса оптимальная температура обработки 1600 °С, для анизотропного 2200 °С.

Библиографический список

1. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные материалы / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. — М. : Интермет Инжиниринг, 2003. — 560 с.
2. **Сухоруков, И. Ф.** Влияние свойств исходного сырья на силицируемость искусственного графита / И. Ф. Сухоруков, А. М. Павловский, О. Н. Тиняков [и др.] ; под ред. И. Н. Францевича // Карбид кремния. — Киев : Наукова думка, 1966. — С. 147–150.
3. **Костиков, В. И.** Влияние вида углеродных материалов на характер взаимодействия с жидким кремнием / В. И. Костиков, Ю. И. Кошелев, Р. Н. Понкратова // Сб. Разработка и исследование конструктивных углеродных материалов. — М. : Металлургия, 1988. — С. 64–72. ■

Получено 05.04.16

© И. А. Бубненко, Ю. И. Кошелев, А. А. Швецов,
Н. Г. Бардин, Н. А. Макаров, А. В. Насибулин, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



MAGFORUM 2017

Magnesium Minerals & Markets Conference

11–13 июня 2017 г. Radisson Blu Hotel, г. Краков, Польша

Темы:

- Полный спектр магnezитового сырья
- Тенденции и анализ рынка
- Проекты в стадии разработки
- Новейшие технические инновации
- Решения по логистике
- Дальнейшие процессы развития

www.informed.com

