

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ

кафедра металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проект)

другий магістерський
(рівень вищої освіти)

на тему Фідвищення якості еміційованих
вуглець - вуглецевих композиційних
матеріалів

Виконав: студент 7 курсу, групи 8.1369-МКМ
спеціальності 136 - металургія
(код і назва спеціальності)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми МКМ
(назва освітньої програми)

Серієнко П. С.
(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н. доцент Березина О.Р.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.т.н. проф. Фуртський В.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Інженерний навчально-науковий інститут _____
Кафедра металургії _____
Рівень вищої освіти другий магістерський _____
Спеціальність 136 - металургія _____
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)
Освітня програма металургія кольорових металів _____

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри _____

« 01 » березня 2010 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Серієнко Тетяні Іванівні
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проєкту) Підвищення якості
спінітованих вугільно-вуглецевих
композитних матеріалів
керівник роботи к.т.н., доцент Березня О.Р.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 25 » 05 2010 року № 596-с

2 Строк подання студентом роботи 01 грудня 2010

3 Вихідні дані до роботи вироби Володя, УРА-24,
УАН-5000, ВАН-4; інварснота; уривок КРО,
зв'язує на основи СР-010.

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Аналіз властивостей виробних КС ВВМ, основи
технології оформлення СВВМ, властивості СВВСМ

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Технологічна схема оформлення спінітованих ВВМ, властивості
вуглецевих волокон, характеристиками вугл. волокон із захисним
покривом, тех. схема оформлення препаго на осн. вугл.

6 Консультанти розділів роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|--------|---|----------------|------------------|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| 1 | докцент Березня О.Р. | | |
| 2 | докцент Березня О.Р. | | |
| 3 | докцент Березня О.Р. | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

7 Дата видачі завдання 04 березня 2010 року

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітка |
|-------|--|-------------------------------|----------|
| 1 | Аналіз вимог вистежі серед вищих керівників ВВКМ | 20.09.2010 | |
| 2 | Основи технології оформлення свідоцтва ВВКМ | 15.10.2010 | |
| 3 | Вимоги свідоцтва ВВКМ | 01.11.2010 | |
| 4 | Оформлення графічного матеріалу | 30.11.2010 | |

Студент (підпис) Ф.І. Сергієнко (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проєкту) (підпис) О.Р. Березня (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер (підпис) Р.М. Волгар (ініціали) та _____ прізвище

РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 76 сторінок, 16 рисунків, 14 таблиці, 52 джерел літератури.

СИЛІЦІЙОВАНИЙ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИЙ КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ, КАРБІДОУТВОРЕННЯ, ПРЕПРЕГ, ВУГЛЕЦЕВІ ВОЛОКНА, ЗАХИСНЕ ПОКРИТТЯ, РІДКО ФАЗНЕ ПРОСОЧЕННЯ, КАРБОНІЗАЦІЯ

Тема магістерської роботи: «Підвищення якості силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів».

У першій частині представлено аналіз властивостей сировинних компонентів для виготовлення силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів. Достатньо повно розглянуто методи захисту поверхні вуглецевих матеріалів а також методи рідкофазного ущільнення.

У другій частині розроблена технологія нанесення захисного покриття на вуглецеві волокна та технологія отримання препрега на основі вуглецевих волокон. Проведено розрахунок кінетики процесу просочення пористих матеріалів розплавом кремнію.

В третій частині розглянуто методи визначення хімічного складу силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів. Визначено основні властивості та застосування силіційованих композиційних матеріалів.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ВСТУП..... | 6 |
| 1 АНАЛІЗ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИРОВИННИХ КОМПОНЕНТІВ СИЛІЦІЙОВАНИХ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ..... | 9 |
| 1.1 Властивості сировинних компонентів..... | 9 |
| 1.2 Методи захисту поверхні вуглецевих матеріалів..... | 12 |
| 1.3 Методи рідкофазного силіціювання..... | 30 |
| 2 ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ СИЛІЦІЙОВАНИХ ВУГЛЕЦЬ – ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ..... | 36 |
| 2.1 Розробка технології нанесення захисного покриття на вуглецеві волокна..... | 36 |
| 2.2 Технологія отримання препрега на основі вуглецевих волокон..... | 39 |
| 2.3 Формування заготівель..... | 42 |
| 2.4 Процес карбонізації..... | 43 |
| 2.5 Розрахунок кінетики процесу просочення пористих матеріалів розплавом кремнію..... | 47 |
| 2.6 Процес карбідоутворення..... | 55 |
| 3 ВЛАСТИВОСТІ СИЛІЦІЙОВАНИХ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ..... | 59 |
| 3.1 Методика визначення карбіду кремнію..... | 59 |
| 3.2 Методика визначення вільного вуглецю..... | 60 |
| 3.3 Методика визначення суми кремнію і діоксиду кремнію..... | 61 |
| 3.4 Властивості силіційованого ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям..... | 62 |
| 3.5 Застосування силіційованих ВВКМ..... | 64 |
| 3.5.1 Металургійне призначення..... | 65 |
| 3.5.2 Загальнотехнічне призначення..... | 68 |
| ВИСНОВКИ..... | 70 |
| ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ..... | 72 |

ВСТУП

Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали, армовані вуглецевими волокнами з захисним покриттям, потенційно можуть забезпечити найбільш високі показники питомої міцності і жорсткості. Встановлено, що, застосування рідкофазної технології (просочення) дозволяє отримати монолітний матеріал, в якому забезпечується цілісність вуглецевих волокон і формується структура матриці у вигляді карбиду кремнію.

Цілісність вуглецевих волокон забезпечується нанесеним захисного покриття на основі оксидів методом просочення в рідких імпрегнатах по стандартній технології.

При розробці таких композиційних матеріалів виникають наукові проблеми, пов'язані з розробкою технології, структури і дослідження властивостей захисного покриття, вдосконалення технології отримання вуглепластика і процесів карбонізації, розробки математичних моделей просочення карбонізованого вуглепластика розплавом кремнію і оцінки температурно-часових параметрів процесу карбідізації.

Проте основні проблеми мають місце при вивченні сумісності вуглецевих волокон і розплавленого кремнію, оскільки разом із забезпеченням змочування волокон розплавом необхідно уникнути хімічної і дифузійної міжфазної взаємодії, яка супроводжується руйнуванням волокон.

Забезпечення цілісності вуглецевих волокон і підвищення адгезійних характеристик на межі волокно - матриця є актуальним завданням при створенні силіційованих вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів.

Таким чином, розробка технології створення високоміцних композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон та карбідкремнієвої матриці є актуальною як в Україні так і в світі.

Мета роботи: розробка технології і дослідження властивостей силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон із захисним покриттям.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:

1. Проаналізувати існуючі методи захисту вуглецевих матеріалів і вуглецевих волокон від високотемпературного окислення у присутності кисню.
2. Розробити технологію отримання і визначення властивостей захисних покриттів на вуглецевих волокнах з метою підвищення окислювальних характеристик.
3. Розробити технологію отримання силіційованих ВВКМ на основі вуглецевих волокон з захисним покриттям.
4. Провести дослідження по визначенню функціональних характеристик композитів на основі вуглецевих волокон з нанесеним захисним покриттям.

Методи дослідження: теоретичну й методичну основу дослідження становили методи математичного моделювання, сучасні фізико-хімічні методи аналізу.

Наукова новизна:

1. Розкриті закономірності впливу технологічних параметрів на властивості карбонізованих ВВКМ.
2. Встановлено позитивний вплив захисних покриттів на властивості вуглецевих волокон.
3. Встановлено вплив параметрів структури і властивостей розплавленого кремнію на процес просочення карбонізованих ВВКМ.
4. Розроблена модель процесу карбідізації просочених розплавом кремнію карбонізованих ВВКМ.
5. Встановлено фізико - механічні характеристики силіційованих ВВКМ на основі вуглецевих волокон із захисним покриттям.

Практичне значення: результати досліджень можуть бути використані для виготовлення ВВКМ, стійких в умовах окислювального середовища до температур 1700 К.

Апробація результатів роботи: результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на міжнародній конференції та конференції кафедри Металургії.

Відомості про публікації:

1. Скачков В.О., Бережна О.Р., Нестеренко Т.М., Сергієнко Т.І. Про взаємодію пористих вуглецевих матеріалів з розплавами // Металургія: Збірник наукових праць: - Вип. 2 (40) /Головн.ред. М.Ю.Пазюк. – Запоріжжя, ЗДІА, 2018. – 132с. – С.71-75;

2. Бережна О.Р., Скачков В.О., Румяцев В.Р., Сергієнко Т.І. Особливості силіціювання вуглецевих композитів на основі вуглецевих волокон із захисним покриттям // Металургія: Збірник наукових праць: - Вип. 1 (1) /Головн.ред. М.Ю.Пазюк. – Запоріжжя, ІІ ЗНУ, 2019. – 136с. – С.45-49;

3. Скачков В. А., Бережная О. Р., Сергиенко Т. И. Формирование структуры и некоторые свойства углеродных композиционных материалов // The 2 nd International scientific and practical conference «Science, society, education: topical issues and development prospects» (January 20-21, 2020) SPC «Sci-conf.com.ua», Kharkiv, Ukraine. 2020. 717 p. ISBN 978-966-8219-83-2. – С. 265-268;

4. Сергієнко Т.І., Бережна О.Р. Підвищення якості силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів // Матеріали ХХV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. ІННІ ЗНУ. – Запоріжжя:ЗНУ. – 2020 р. С.30.

Структура і об'єм роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 52 найменувань, викладена на 76 сторінках машинописного тексту, включаючи 16 рисунків, 14 таблиць.

1 АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛАХ І ЇХ СТРУКТУРИ

1.1 Властивості сировинних компонентів

Армуючі волокна. У карбонізованому волокні (температура обробки 1273 К) є розвинена система міжкристалічних хімічних зв'язків і велике число дрібних пор. З підвищенням температури обробки (вище 2173 К) відбувається розпад міжкристалічних хімічних зв'язків, внаслідок чого зменшується міцність волокна. Одночасно збільшуються розміри кристалітів і покращується орієнтація базисних площин уздовж осі волокна. Відбувається злиття дрібних пор, зменшення їх числа, збільшення розмірів пор. Перерозподіл пор супроводжується зменшенням внутрішньої поверхні волокна. Вміст аморфного вуглецю в карбонізованому волокні складає 30 %, а у волокні, яке піддалося обробці до 2273 К знижується до 5 %.

В якості початкових матеріалів використовувалися вуглецеві волокна: «ВМН-4», «УКН-5000» ГОСТ 28008 - 88, «Урал-24» ГОСТ 28005 - 88. Основні властивості вуглецевих волокон наведені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1- Властивості вуглецевих волокон

| Марка | σ , МПа | ϵ , ГПа | γ , г/см ³ |
|----------|----------------|------------------|------------------------------|
| Урал-24 | 1500 | 90 | 1,71 |
| УКН-5000 | 3300 | 230 | 1,72 |
| ВМН-4 | 2800 | 240 | 1,75 |

Імпрегнат на основі ЕС – 40. Технічний ЕС - 40 є рідиною, забарвленою в жовтий або світло-коричневий колір із запахом ефіру. По складу технічний ЕС - 40 представляє суміш речовин різної міри конденсації. Можна вважати, що він є сумішшю ефірів поликремнієвих кислот.

Зв'язуючий розчин (імпрегнат) отримують в результаті гідролізу ЕС - 40 у присутності води і розчинника (спирт, ацетон та ін.). Залежно від кількості води і розчинника, узятих для гідролізу, отримують різні по складу і властивостям зв'язуючий розчин.

Продуктами гідролізу є полімерні кремнієві кислоти, які вступають в реакцію, відщепляють воду і, полімеризуючись, утворюють цементуючий різновид окислу кремнію.

Липкий колоїдний розчин гідролізованого ЕС - 40 при висиханні перетворюється на твердий скловидний матеріал, нерозчинний у воді, хімічно інертний і витримуючий дію високих температур. Продукт гідролізу є органічним колоїдним розчином кремнієвої кислоти.

ЕС – 40 і вода не взаємодіють один з одним при змішенні. Ці рідини розшаровуються, і реакція гідролізу може йти тільки на поверхні розділу двох рідин. Вона йде у край повільно, з утворенням швидко застудневаючого розчину. Але ЕС - 40 і вода добре розчиняються в спирті, ацетоні і деяких інших розчинниках. Тому гідроліз ведуть в заздалегідь приготованому водно-спиртовому або водно-ацетоновому розчині. В цьому випадку реакція гідролізу йде в усьому об'ємі суміші.

Для прискорення реакції гідролізу застосовують каталізатор - соляну кислоту.

Таким чином, розчин (імпрегнат) готується з ЕС - 40, води, ацетону і соляної кислоти. В якості розчинника краще використовувати ацетон, оскільки він в чотири рази швидше випаровується, ніж спирт.

Реакція гідролізу ЕС - 40 супроводжується підвищенням температури розчину. Швидкість наростання температури і максимальна температура розчину тим вище, чим більше вміст HCl , SiO_2 і H_2O в розчині і чим активніше він перемішується.

Температура не повинна підніматися вище 323 К, але і не має бути нижче 313...315 К. Якщо температура нижче 313 К, то розчин виходить каламутним, і при охолодженні на дно посудини випадає осад. Каламутні

розчини нестійки, дають знижену міцність покриття, і при сушці захисне покриття тріскається.

Зв'язуюче. Новолачна фенолоформальдегідна смола СФ – 010 ГОСТ 18634 – 80 є олігомером лінійної будови, що отримується в результаті взаємодії фенолу і формальдегіду при співвідношенні фенол:формальдегід = 1:0,78...0,86 у присутності кислотних каталізаторів. Основні властивості новолачної фенолоформальдегідної смоли представлені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 - Властивості новолачної фенолоформальдегідної смоли СФ – 010

| | |
|------------------------------|-------------|
| Щільність, кг/м ³ | 1220...1270 |
| Температура каплепадиння, К | 368...378 |
| Вміст вільного фенолу, % | не более 9 |

У звичайних новолаках міститься:

- орто -, пара – метиленових зв'язків: 50...60 %;
- пара -, пара – метиленових зв'язків: 25...30 %.

Кремній. Для силіціювання ВВКМ використовували технічний кремній марок КР00 ГОСТ 2169 – 69 и ТУ 48 – 5 – 220 – 81. Хімічний склад кремнію представлений в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 - Хімічний склад кремнію

| Марка кремнію | Хімічний склад, % (по масі) | | | |
|---------------|-----------------------------|-----|-----|-----|
| | Si | Fe | Al | Ca |
| КР00 | 99,0 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| КР0 | 98,8 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| КР1 | 98,0 | 0,7 | 0,7 | 0,6 |
| КР2 | 97,0 | 1,0 | 1,2 | 0,8 |

Основні властивості кремнію високої чистоти представлені в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4- Властивості кремнію

| | |
|--|-----------------|
| Щільність, кг/м ³ | 2330 |
| Температура плавлення, К | 1693 |
| Температура кипіння, К | 2903 |
| Поверхнєве натягнення при Тпл, Н·см ⁻¹ | 7,20...7,36 |
| Кінематична в'язкість при Тпл, см ⁻² ·с ⁻¹ | 0,0035...0,0106 |
| Межа міцності, МПа: | |
| -на стиск | 480...548 |
| -на вигин | 120...130 |
| -на розрив | 176 |
| Твердість по Брінеллю, ГПа | 2,4 |
| Модуль пружності | 108,9 |

1.2 Методи захисту поверхні вуглецевих матеріалів

До методів поверхневого захисту вуглецевих матеріалів відносять:

1. Захист матеріалів поверхневим просоченням водними розчинами солей;
2. Захист нанесенням карбідалюмінієвих покриттів;
3. Захист нанесенням плазмового покриття на основі оксидів алюмінію і цирконію;
4. Використання тугоплавких жаростійких з'єднань;
5. Нанесення пірокарбідних покриттів.

Залежно від умов роботи виробів з вуглецевих матеріалів використовують різні склади просочуючих речовин, що утворюють на поверхні вуглецевих матеріалів відносно тонкий, але досить тугоплавкий поверхневий шар.

Захист матеріалів поверхневим просоченням водними розчинами солей.

Робота по підвищенню окислювальної стійкості вуглеграфітових виробів

методами просочення різними речовинами проводяться давно. У США було запропоновано просочення графітових матеріалів склом [1]. Як просочуючі речовини використовували масло з добавками нафтенатів кобальту і свинцю з наступною полімеризацією при підвищеній температурі [2]; з сумішшю силікатів [3], вінілгалоїдними з'єднаннями [4], безводими розплавами метафосфатов [5], смолами [6], сольовими розплавами борної кислоти з добавками металів і оксидів [2]. Найбільш перспективним виявився метод захисту графітових матеріалів від дії високих температур шляхом просочення водними розчинами різних речовин.

Для отримання стійких до окислення графітових конструкційних матеріалів як просочуючі композиції застосовують органічні і неорганічні речовини [2].

Просочення графіту кремнійорганічними з'єднаннями є одним із способів отримання стійкого в агресивних середовищах при високих температурах конструкційного матеріалу. При просоченні графіту ефіром ортокремнієвої кислоти в результаті гідролізу і конденсації ефір утворює високополімерне кремнійорганічне з'єднання, що щільно обволікає стінки пор. При нагріві відбуваються структурні перетворення кремнієвого імпрегната, що проходить через стадії деструкції і обезводнення полімеру, рекристалізації, плавлення і активної взаємодії з вуглецевим матеріалом до утворення плівки карбїду кремнію, що захищає графіт від окислення і дії агресивних середовищ.

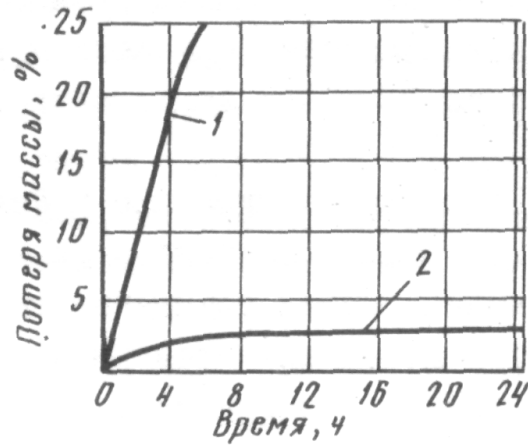
Для отримання стійких до окислення вуглеграфітових матеріалів як реагенти застосовують неорганічні речовини, які під впливом окислювальних середовищ і високих температур утворюють захисну плівку, що не допускає окислення графіту; створюють в порах відновну атмосферу із-за розкладання просочуючої речовини; утворюють карбїди елементів, що входять до складу просочуючого розчину.

Умовами отримання вуглецевого матеріалу з високою окислювальною стійкістю при просоченні графіту являються змочуваність матеріалу

просочуючим складом, необхідність вакуумування з метою глибшого просочення матеріалу, повне занурення просоченого графіту в розчин, обов'язкова сушка після просочення.

Як просочуючі речовини застосовують борний ангідрид або ортоборну кислоту, метафосфати, магній фосфорнокислий однозаміщений, амоній фосфорнокислий однозаміщений $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [7], натрій тетраборнокислий $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, магній хлористий $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та ін., а також розчини композицій різних речовин [8].

Встановлено, що перспективне просочення електродів розчином борної кислоти і однозаміщеного фосфату амонія [9]. Стійкість до окислення у просоченого цим складом графіту після чотирьох годинної витримки при температурі 900°C в 7 разів вище, ніж у непросоченого (рис. 1.1). Якість просочення значною мірою визначається умовами сушки після просочення і експлуатації, в результаті якої неорганічні речовини плавляться і піддаються термічній дисоціації. У порах графіту утворюється скловидна плівка борного ангідриду. В процесі нагрівання при температурі 100°C віддається волога, при 140°C і дуже повільному нагріві утворюється метаборна кислота, яка при подальшому нагріванні до 465°C переходить в скловидний борний ангідрид, що витримує температуру 1860°C . Однозаміщений фосфат амонія при 225°C починає виділяти аміак з утворенням метафосфорної кислоти, а при 465°C в результаті сополімеризації ангідридокислот утворюється фосфат бору, який витримує нагрів до 1450°C .



1 - обычный графит; 2 - графит, пропитанный раствором борной кислоты и фосфата аммония

Рисунок 1.1 - Влияние времени на окисление графита при температуре 900°C [2]

Експериментально встановлено, що швидкість окислення графіту залежить від змісту імпрегната в порах і в ізобарних умовах характеризується експоненціальною залежністю (рис. 1.2).

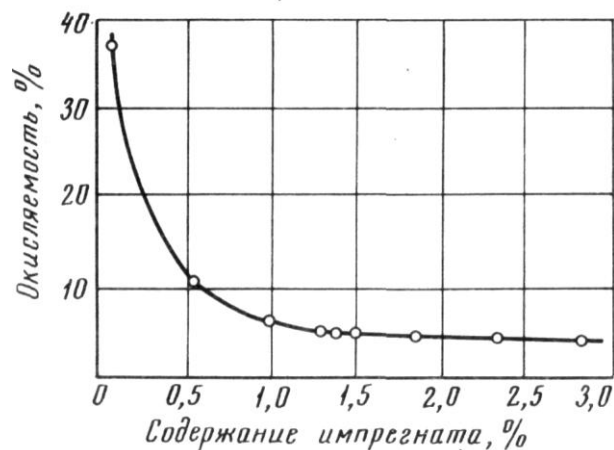


Рисунок 1.2 - Залежність швидкості окислення зразків графіту від змісту імпрегната [2]

Максимальна ефективність захисту досягається при змісті в порах імпрегната 1,5-2,0%. Вона забезпечується вже при одноразовому просоченні

зміною концентрації просочуючого розчину і певними технологічними прийомами. Доцільність подальшого насичення матеріалу імпрегнатом шляхом багатократних просочень повинна визначатися умовами наступної експлуатації і зберігання електродів, а також економічним розрахунком. Концентрація імпрегната 1,5-2% і вище забезпечує утворення стійких плівок в мікро- і перехідних порах з локальним заповненням пор. Процес термообробки просочених графітових матеріалів визначається формою зв'язку просочуючого складу з матеріалом. Фізико-хімічні перетворення імпрегната при видаленні вологи багато в чому визначають якість протиокислювальних плівок в порах, а отже, стійкість матеріалу в експлуатації. При просоченні вуглеграфітових виробів проникнення розчину в макро- і мікропори обумовлено капілярним тиском, а змочування визначається поверхневим натягненням на межі графіт - розчин. Зазвичай коефіцієнт заповнення пористої структури складає 40-60%.

Оскільки хімічні і фізико-механічні властивості просоченого графіту залежать від змісту в нім імпрегната, одним з основних шляхів поліпшення якості просочених вуглеграфітових матеріалів є доведення міри насичення графіту імпрегнатом до раціональної концентрації і її збереження в вуглеграфітовому матеріалі.

Трудність досягнення оптимальної концентрації полягає в тому, що в процесі сушки і зберігання втрачається до 20-40% введеного імпрегната. Це викликає необхідність багатократного просочення і сушки графітових виробів, що підвищує трудомісткість описуваного процесу.

Просочені вуглеграфітові вироби мають підвищену механічну міцність, щільність і знижену окислюваність. Так, межа міцності при стискуванні просоченого графіту збільшилася більш ніж на 20% в порівнянні з непросоченим.

Проте слід зазначити, що уразі тривалого використання, виробів, цей метод не може забезпечити надійного захисту від окислення. Просочуюча речовина знаходиться в порах виробу. Захист зовнішньої поверхні виробу

можливий тільки у разі виплавлення імпрегната з пор і утворення рівномірної суцільної плівки (чи газової оболонки) на поверхні. При цьому температура плавлення імпрегната має бути близька за значенням до температури експлуатації виробів. Надійніший захист поверхні графіту від окислення може забезпечити тверде безпористе покриття, що повністю виключає контакт основи з окислюючими газами в умовах експлуатації.

Захист нанесенням карбідоалюмінієвих покриттів. Характерною особливістю методу нанесення карбідоалюмінієвих покриттів є утворення жароміцного карбідного каркаса з розміщеним в нім легкоплавким алюмінієм, що надає покриттю газошільність при високих температурах і електропровідність вищу, ніж електропровідність графіту [2].

Суть методу полягає в послідовному нанесенні на поверхню вуглецевого матеріалу шару алюмінію методом металізації електродуги, обмазки з порошкоподібного алюмінію і легуючих елементів і наступній обробці електродуги.

В результаті вуглецевий виріб покривається шорсткою металевою оболонкою завтовшки від 0,5 до 1,5 мм, міцно зчепленою з графітовою поверхнею (сила зчеплення перевершує механічну міцність графітової підкладки).

Вуглецевий матеріал перед нанесенням першого шару покриття заздалегідь поза установкою підігрівають полум'ям газового пальника до температури 100°C. Першу стадію формування покриття - напилення (металізацію) розплавленого алюмінію на поверхню графітового матеріалу здійснюють за допомогою дротяного електродуги металізатора.

Металізований шар характеризується наступними властивостями: об'ємна щільність 70-75%, питомий електроопір 0,12 - 0,14 мкОм·м, міцність зчеплення з графітовою підкладкою $2 \pm 0,2$ МПа залежно від марки вуглецю.

Міцність зчеплення металізованого шару алюмінію з графітовою основою визначається силами механічного зчеплення застиглих крапель алюмінію з нерівностями рельєфу основи [10].

Оскільки металізований шар алюмінію має недостатню жаростійкість, на його поверхню наносять шар жаростійких компонентів H_3BO_3 , TiO_2 , SiC , Si .

Обидва шари піддають короточасній термообробці електродуги. Обробку електродуги здійснюють так, що між поверхнею оброблюваного графіту і невеликим бічним графітовим електродом безперервно горить електрична дуга, причому оброблюваний графітовий виріб обертається навколо своєї осі з певною швидкістю, а бічний електрод повільно просувається уздовж осі оброблюваного виробу. Таким чином, покриття піддається дуже короткій (до 0,1с) температурній обробці. Невелика кількість титану, що міститься в захисному покритті, дозволяє підвищити стабільність дуги.

Після обробки електродуги покриття складається з алюмінію $\gamma-Al_2O_3$, кремнію і карбїду кремнію. Наявність інших фаз рентгенографічним аналізом встановити не вдалося [11].

Такого електроопору покриття досягають, не дивлячись на те, що до складу жаростійкої суміші входять компоненти (Al_2O_3 , SiC), питомий електроопір яких значно вищий, ніж алюмінію. Це свідчить про вирішальну роль ущільнення покриття після його плавлення дугою.

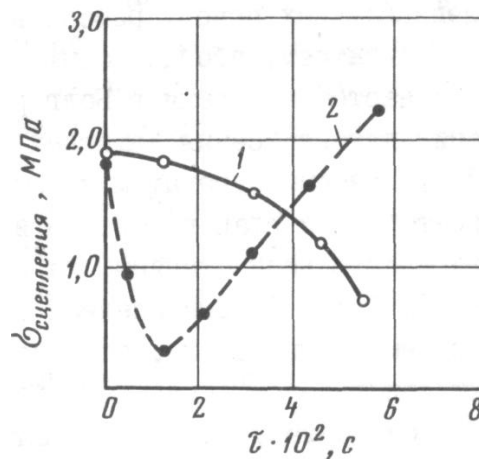
Описана послідовність операцій (металізація алюмінієм, нанесення суспензії тугоплавких з'єднань, обробка електродуги) повторюється тричі, при цьому суспензію з тугоплавких з'єднань при нанесенні третього шару у ряді випадків замінюють графітовою обмазкою. Графітову обмазку наносять для отримання поверхні, що забезпечує низький перехідний опір від електродоутримувача до електроду при експлуатації печі електродуги. В цьому випадку покриття при температурі $500^\circ C$ стає порівняно пластичним і повністю газонепроникним, а його хімічна і термічна стійкість достатня для роботи при температурах до $1800^\circ C$. При температурах нижче $500^\circ C$ покриття достатнє газоплотно для захисту вуглецевого матеріалу від окислення.

Якщо міцність металізованого алюмінієвого шару визначається в основному силами механічного зчеплення, то міцність зчеплення карбідалюмінієвого покриття з графітовою основою залежить від параметрів обробки електродуги, що визначають температуру процесу формування покриття [11].

Метою обробки електродуги є досягнення хімічної взаємодії матеріалу покриття з графітовою підкладкою. Для цього температура в зоні плями дуги повинна забезпечувати розтікання, змочування і хімічну взаємодію алюмінію з графітом. Встановлено, що ці умови реалізуються при температурі контакту алюміній-графіт вище 1100°C , при температурі менше 1100°C відбувається "відтік" алюмінію від поверхні графітової підкладки.

Рентгенографічними і металографічними дослідженнями не виявлені продукти взаємодії на межі графіту з покриттям.

Залежність міцності зчеплення від сили струму дуги показана на рис. 1.3 [2].



1 - сила струму обробки електродуги 750 А; 2 - сила струму обробки електродуги 1350 А.

Рисунок 1.3 - Вплив тривалості обробки електродуги на міцність зчеплення покриття з графітом

Зниження міцності зчеплення покриття з основою при силі струму 750А в усьому тимчасовому інтервалі тривалості дугової обробки свідчить про те, що при цих параметрах не досягається температура змочування графіту алюмінієм. При силі струму 750А міцність зчеплення спочатку падає, а потім, починаючи з тривалості обробки $1,8 \cdot 10^{-2}$ с, росте, що свідчить про інтенсифікацію процесу змочування в результаті підвищення температури понад 1100°C і появи сил хімічної взаємодії.

Міцне зчеплення покриття з графітом досягається при струмі дугової обробки 1350-1500А і тривалість дугової обробки до $6,5-7,3 \cdot 10^{-2}$ с. Підвищення тривалості дугової обробки від $8,2 \cdot 10^{-2}$ до 0,15 с, а сили струму дуги до 1900А, що призводить до прогарів, розтріскування і руйнування шару покриття.

Рівномірне горіння дуги і постійний діаметр анодної плями при обробці електродуги досягалися застосуванням електромагнітного фокусування. Тривалість дії дуги на кожну точку поверхні регулюють, задаючи певну швидкість переміщення графітового катода остаточно оброблюваної поверхні [12, 13].

Для підвищення захисних властивостей покриття обробку електродуги ведуть в середовищі азоту, що забезпечує отримання міцних азотомістких з'єднань, що мають підвищену стійкість в окислювальному середовищі і до дії шлаків і оксидів заліза.

Нині створено автоматичне устаткування для нанесення захисного покриття на графітові вироби [14]. Автоматична установка дозволяє за один прохід проводити усі стадії нанесення одного шару покриття - від підготовки поверхні вуглецевих матеріалів до зачистки оплавленого шару.

Покриття на основі легованого алюмінію має високу стійкість до окислення і високу електропровідність, що приблизно удвічі знижує омичний опір вуглецевих матеріалів. До свого руйнування покриття оберігає поверхню вуглецевого матеріалу від окислення. При руйнуванні покриття окислення графіту протікає з тією ж швидкістю, що і у незахищених

графітованих матеріалів, оскільки покриття знаходиться тільки на поверхні виробу.

У промисловості набув поширення також спосіб комбінованих покриттів, коли як матриця покриття використовують з'єднання бору або фосфатів, фторидів і силіцидів, а як наповнювач - оксиди, карбіди, нітрид, борид [15].

Захист нанесенням оксиметалевого плазмового покриття.
Застосування плазмових методів захисту вуглецевих матеріалів від окислення обумовлене простотою устаткування, його технологічністю, можливістю нанесення покриттів на великогабаритні деталі, широким діапазоном напилюваних матеріалів, включаючи самі тугоплавкі (двоокис цирконію, вольфрам).

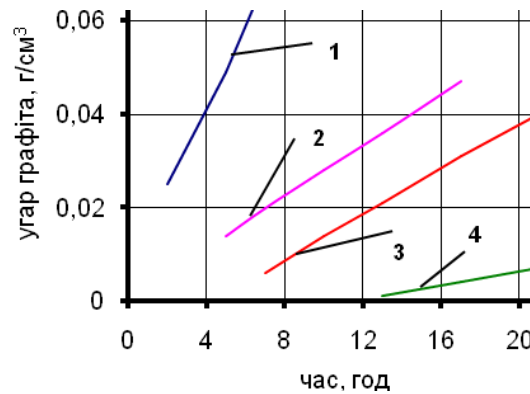
Установки плазмового нанесення покриттів, що використовують як плазмоутворюючого газ аргон або азот, мають низьку продуктивність напилення (до 4кг порошку алюмінію в годину). Істотного підвищення продуктивності процесу можна досягти при використанні плазмово-полум'яного методу напилення [13]. Суть його полягає в тому, що при використанні повітря як плазмоутворюючого газу і при транспортуванні порошкової суміші природним газом в зону струменя з температурою 2500-3000°C протікає екзотермічна реакція окислення вуглеводнів до С, а потім до СО₂ та Н₂О. В результаті підвищується енергетичний рівень струменя, збільшується ефективна довжина струменя. Це дає можливість збільшити дистанцію напилення, тобто розігнати частки до потрібних швидкостей, що покращує газощільність захисного покриття. Збільшення дистанції напилення створює сприятливі умови для протікання екзотермічної реакції у поверхні напилюваних часток. В результаті теплообмін між частками порошку і плазмовим струменем збільшується на 80-100%, що дозволило при відносно незначному збільшенні електричної потужності плазмогенератора (до 80-100кВт) підвищити продуктивність напилення до 15-20кг/ч.

Робота плазмотрона [16] заснована нагорінні дуги постійного струму між стержневим графітовим катодом і ротаційним металевим анодом. За допомогою системи діафрагм створюються стійкі гідродинамічні параметри рідинного завихорення, яке оточує дугу. При випарі рідинної стінки каналу утворюється плазма, що складається з диссоційованих молекул і іонізованих атомів водню і кисню в об'ємному співвідношенні 2:1.

Найдоцільніше для захисту від окислення використовувати тугоплавкі оксиди алюмінію і цирконію (Al_2O_3 , ZrO). Проте в реальних виробничих умовах не вдається отримати плазмові покриття з відкритою пористістю менше 10%, що істотно знижує ефективність захисту вуглецевих матеріалів чистими тугоплавкими оксидами. Істотно зменшити радіус пор і загальну пористість покриттів з оксидів алюмінію і цирконію не можна.

Найкращі захисні властивості і найменшу газопроникність забезпечує введення до складу шихти з окислу алюмінію добавок алюмінію. Пористість покриття при додаванні алюмінію до окислу алюмінію зменшується трохи (5-7%), але ефективний радіус пори, наприклад при вступі 10% алюмінію, зменшується в 3 рази. Це зменшення ефективного радіусу пор грає вирішальну роль в підвищенні захисних властивостей покриття. Включення алюмінію сконцентровані в основному в порах, вони як би вистилають поверхню пори і зменшують її радіус.

Наявність алюмінію в покритті робить його електропровідною, а каркас з окислу алюмінію забезпечує жаростійкість покриття при високих температурах в повітряному середовищі. У міру розігрівання графіту в процесі експлуатації відбувається розтікання алюмінію в порах каркаса з окислу алюмінію з одночасним його окисленням, що підвищує жаростійкість і газощільність покриття з підвищенням температур (рис. 1.4) в інтервалі 700 – 1200°C.



1 – Al_2O_3 при нагріванні до 700°C ; 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ Al}$ при нагріванні до 700°C ; 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ Al}$ при нагріванні до 900°C ; 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ Al}$ при нагріванні до 1200°C

Рисунок 1.4 - Кінетичні криві окислення на повітрі графітових зразків з покриттям

Встановлене [2], що збільшення температури в 2 рази (з 700 до 1400°C) зменшує стійкість покриття на 25%. При додаванні алюмінію в окисел алюмінію стійкість покриття в цьому ж температурному інтервалі збільшується більш ніж в 2 рази. Збільшення товщини покриття в 5 разів (з $0,2$ до $1,0\text{мм}$) в 5,5 разів підвищує термін роботи покриття. Проте при товщині покриття більш $0,5\text{мм}$ різко знижується стійкість окисних покриттів до теплових ударів.

Найбільш ефективним способом підвищення терміну служби є зміна пористої структури покриття (зменшення загальної пористості і діаметру пор). Зменшення загальної пористості покриття в 5 разів (з 10 до 2%) збільшує термін служби в 11 разів. Зменшення ефективного діаметру пор покриття в 5 разів підвищує довговічність покриття в 40 разів [2]. Таким чином, введення добавок алюмінію в шихту з окислу алюмінію, знижуючи пористість і зменшуючи ефективний радіус пор, істотно збільшує термін служби покриття [17].

Встановлене [18], що на експлуатаційні властивості покриття вирішальний вплив чинить дистанція напилення, а також склад покриття (кількість алюмінію в покритті в межах від 30 до 70%). Із збільшенням змісту алюмінію в покритті окислювальна стійкість зразків зменшується. Збільшення дистанції напилення від 100 до 150мм зменшує угар зразків, подальше збільшення дистанції напилення до 250мм практично не впливає на величину угару зразків. Найменшу пористість (9 - 10%) мають покриття з 70% алюмінію, найбільшу (15 - 16%) покриття з 30% алюмінію. Мінімальне значення пористості досягається при дистанції напилення 150 - 190мм.

Газопроникність зразків плавно зменшується із збільшенням дистанції напилення. Вивчення залежності газопроникності зразків від товщини покриття дозволяє зробити висновок про те, що при товщині покриття менше 0,3мм не досягається утворення суцільного оксиметалевого шару.

Дослідження впливу дистанції напилення, товщини і складу покриття на його електроопір показало, що при товщині більш 0,3мм величина електроопору практично не залежить від товщини покриття. Менша товщина не забезпечує утворення суцільного алюмінієвого каркаса, що призводить до істотного зростання електроопору. Дистанція напилення істотно впливає на значення електроопору, яке досягає мінімального значення при дистанції 150мм. Це пов'язано із збільшенням щільності покриття при напиленні на цій дистанції. Із збільшенням змісту алюмінію в покритті величина електроопору знижується.

Найбільшу окислювальну стійкість при істотному зниженні електроопору (в порівнянні з графітом) має покриття складу 50% Al + 50% Al₂O₃, а найменша пористість покриття усіх досліджених складів спостерігається при дистанції напилення 150 – 190мм [15, 18-21].

Використання тугоплавких жаростійких з'єднань. Захист графіту, з використанням тугоплавких жаростійких з'єднань, проводять шляхом впровадження розплаву того або іншого металу в поверхневі пори графітового виробу. У разі поверхневого просочення графіту, матеріал

виробу зберігає властивості основи (графіту), а зовнішня оболонка виконує протиокислювальний захист при високотемпературній експлуатації в окислювальному середовищі [2].

Існує два способи поверхневого просочення графіту:

1. попереднє нанесення матеріалу просочення в твердому стані на поверхню графіту і наступне оплавлення матеріалу і просочення ним поверхневого шару графіту для формування захисного покриття;
2. занурення графіту безпосередньо в розплав просочуючих елементів.

У першому способі матеріал просочення наносять плазмовим напиленням [22], у вигляді паст (обмазок) на основі порошкоподібного металу і єднального [23, 24]. Оплавлення ведуть в печах опору [23-25], електричною дугою [22, 26], плазмовим струменем [22, 27], прямим пропусканням струму [28, 29].

Процес нанесення порошкоподібних елементів на графіт за допомогою обмазки значною мірою визначається єднальним пасти. Роль єднального ускладі обмазки зводиться до закріплення крупинок порошку - наповнювача на поверхні графіту, причому при оплавленні обмазки єднальне не повинне перешкоджати проникненню розплаву порошку, що утворюється, в поверхневі пори графіту.

Використання як єднальне водних розчинів етилового спирту, декстрину, рідкого скла, крохмалю і оцтовокислого амонія є нетехнологічним, оскільки в процесі транспортування покриття часткове або повністю обсипається.

Найкращі результати по мірі просочення графіту отримані при використанні обмазки на основі 8% -ного розчину каучуку в бензолі і 10% -ного водного розчину натрій карбоксиметилцелюлози. У цих випадках досягається максимальне засвоєння наповнювача, що визначається по збільшенню початкової щільності графіту. Залишки єднального після просочення графіту легко віддаляються металевою щіткою.

У другому способі - занурення графіту безпосередньо в розплав просочуючих елементів розглянуте в роботах [26, 27, 30-33]. Зведення про способи поверхневого захисту вуглецевих виробів розглянуті в роботі [2, 34].

Найбільш простим способом є просочення графітової заготівлі непідігрітим [2] чи розігрітим до 150°C [25] рідким склом. Після цього просочену заготівлю термообробляють при 2000-2050°C у відновній атмосфері до повного відновлення оксиду кремнію, що входить до складу рідкого скла, до карбїду кремнію. Реакція протікає на поверхні і в порах графіту, так що зерна графіту із зовнішнього боку виявляються закриті плівкою SiC, що оберігає графіт від окислення в період експлуатації при високих температурах.

Додавання до рідкого скла порошкоподібного кремнію [23] принципово не міняє процес, збільшення змісту кремнію відповідно збільшує товщину плівки карбїду в зовнішньому шарі графітової заготівлі.

Просочення графіту кремнієм на задану глибину - один із способів процесу силіціювання графіту [35]. Сенс захисту той же: захист поверхні і відкритих пір в поверхневому шарі плівкою карбїду кремнію (SiC).

Один з методів отримання захисного шару [28] припускає нанесення на поверхню графіту порошкоподібного кремнію і наступне нагрівання до температур 1500 - 1700°C. Розплавлений кремній проникає в пори графіту і вступає у взаємодію з вуглецем. Тривалість термообробки циклу - до повного просочення поверхневого шару кремнію. Потім процес повторюють. Витрату кремнію в кожному циклі вибирають так, щоб забезпечити проникнення розплаву кремнію на глибину 0,01 - 0,3мм. Процес проводять в інертній атмосфері або при розрядці до 10^{-3} Па.

Просочення кремнієм шляхом короткочасного занурення графітової заготівлі в розплав кремнію менш поширене, оскільки вимагає наявності плавильного устаткування, підвищеної витрати футерування.

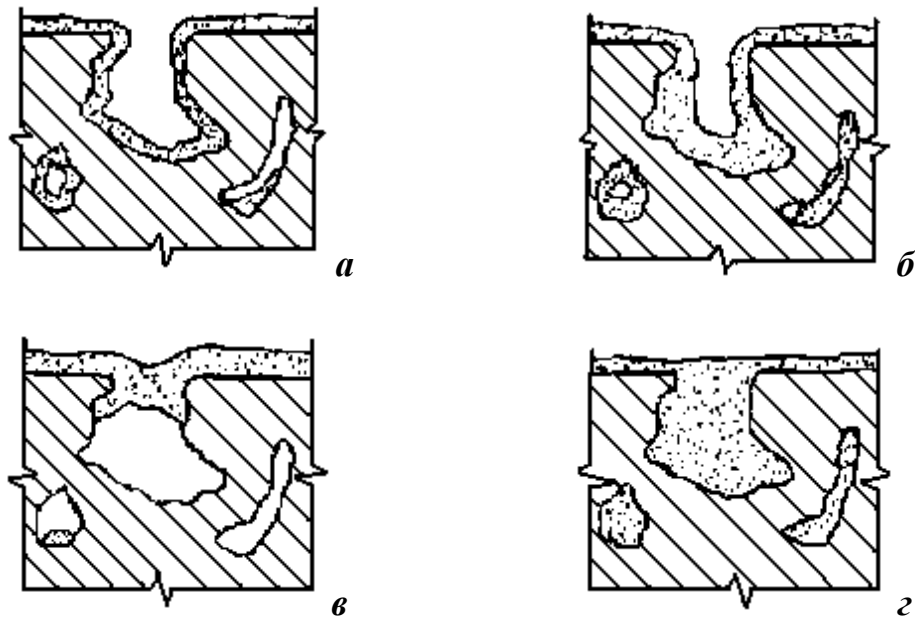
Додавання до кремнію бору викликане прагненням підвищити стійкість проти окислення вступом тугоплавкого карбїду бору (B₄C).

Відомості про використання заліза для захисту графіту одиничні [30, 33].

Найбільш відомі способи захисту, в яких як шихта використовують суміш кремнію і заліза [26, 27, 32]. В даному випадку додавання заліза до кремнію обумовлене наступною обставиною. Кремній має високу змочуваність графіту [34], при температурі 1450°C повне розтікання настає вже на сотій секунді. Тому при поверхневому просоченні кремній, що знаходиться на поверхні, швидко розтікається по поверхні і, затікаючи в пори графіту, утворює надзвичайно тонку плівку розплаву (рис. 1.5, а).

Після взаємодії з вуглецем графітовий виріб виявляється відокремленим від атмосфери тонкою і крихкою плівкою карбиду кремнію.

Збільшення товщини плівки (рис. 1.5, б) відповідно збільшуватиме і стійкість графіту від окислення. Збільшення товщини плівки можна досягти, застосовуючи матеріали з великим крайовим кутом змочування графіту. Проте зайве погіршення змочуваності може привести до утворення лише поверхневої плівки (рис. 1.5, в), яка легко руйнується при експлуатації виробу і не перешкоджає подальшому окисленню графіту. Ідеальний варіант створення монолітного поверхневого шару дає кут змочування 20 - 30°, коли рідкий розплав, що утворюється, повністю заповнює увесь об'єм поверхневих пор графіту (рис. 1.5, г). Додавання заліза в розплав кремнію забезпечує просочення графіту по цьому варіанту.



а - просочення на велику глибину з утворенням тонкої карбідної плівки; б - просочення поверхневої зони з утворенням щільної карбідної плівки; в - утворення поверхневої карбідної плівки, перешкоджаючому подальшому просоченню графіту розплавом; г - повне заповнення пор в поверхневій зоні графіту розплавом, що просочується

Рисунок 1.5 - Схеми просочення графіту кремнійвмісними розплавами

Використання суміші кремнію і заліза має на меті підвищення пластичності і щільності захисної плівки на зернах графіту.

Розтікання сплаву Si + Fe по графіту [34] відбувається також досить швидко, але крапля, що розтікається, має значно більшу товщину, чим крапля розплаву кремнію (порівняно з кремнієм растекаємість краплі сплаву зменшується на 20 - 30%). Це викликано пониженням в'язкості розплаву Si + Fe із збільшенням в розплаві змісту кремнію.

Підвищення товщини захисної плівки порівняно з силіціюванням поверхневого шару покращує експлуатаційні властивості захищеного графіту. Наявність поверхневого шару завтовшки 2 - 3мм, просоченого кремнієм і сплавом Si + Fe, знижує втрату маси графіту від окислення відповідно в 4,17 та 7,18 рази (1100°C), 4,72 і 5,06 рази (1300°C), 2,55 і 4,04 рази (1500°C), 1,79 і 2,75 рази (1700°C) [74].

Легування суміші Si + Fe іншими елементами зроблене в роботах [22, 26, 27]. Зміст кремнію в таких сумішах складає приблизно 90 ваг. % [2].

Аналіз окислювальної стійкості захисних шарів, отриманих при використанні різних комбінацій елементів, показав [22], що найкращі антикорозійні властивості має композиція, складена на основі кремнію і Fe, - Mo. Захисний шар на її основі при 1500 - 1600°C знижує втрату маси графіту в 10 - 12 разів (порівняно із захисним шаром на основі Fe - Si) і в 14 - 16 разів при зіставленні з силіційованим захисним шаром.

Подібний ефект захисного шару Si - Fe - Mo -C обумовлений тим, що ферромолібден значно гірше за кремній і феросиліцій змочує графіт [34, 36]. Тому слід чекати потовщення плівки, що обволікає зерна графіту в поверхневому шарі (рис. 1.5, б).

Зіставлення експлуатаційних характеристик захисних шарів, виконаних на основі легованого феросплавами кремнію і легованого заліза, показує, що найкращим є шар, сформований з використанням розплаву Si, - Fe - Mo. Захисний шар на цій основі при 1500 - 1600°C знижує втрату маси в порівнянні з шаром, просоченим Fe - Si, в 10 - 12 разів, з силіційованим шаром - в 14 - 16 разів [26].

Просочення поверхні графіту розплавом Si + Cu створює не лише стійкий по відношенню до окислення, але і електропровідний шар. Встановлено, що сплави Si + Cu досить добре змочують графіт.

При товщині захисного шару рівної 2,5 - 3,0мм добавки міді до 8 - 12% збільшують електропровідність графіту в 1,13 - 1,27 рази. Окислювальна стійкість графіту, просоченого кремнієм і розплавами Si + 0,5% Cu, практично однакова (0,12 - 0,16г/см²·хв при 1000°C). Збільшення змісту міді до 30% трохи збільшує втрату маси при високотемпературному окисленні (0,14 - 0,18г/см²·хв).

1.3 Методи рідкофазного силіціювання

Нині відомі чотири методи рідкофазного силіціювання вуглецевих матеріалів:

1. метод занурення в рідкий кремній;
2. метод інфільтрації;
3. краплинний метод;
4. метод поверхневих обмазок.

Метод занурення в рідкий кремній. Високі фізико - механічні і триботехнічні характеристики мають карбіди кремнію, який отримують методом силіціювання.

Силіційовані вуглецеві матеріали отримують за допомогою просочення рідким кремнієм пористого графіту або композиційних матеріалів і витримці їх при постійній температурі вище за поріг карбідізації .

Існують різні теорії просочення [37], які в тій або іншій мірі уточнюють основне рівняння просочення, отримане в роботі [38]:

$$\ell^2 = \frac{\sigma_{ж-г} \cos \theta}{2\eta} r_{эф}^2 \tau \quad (1.1)$$

де $\sigma_{ж-г}$ – поверхневе натягнення рідини;

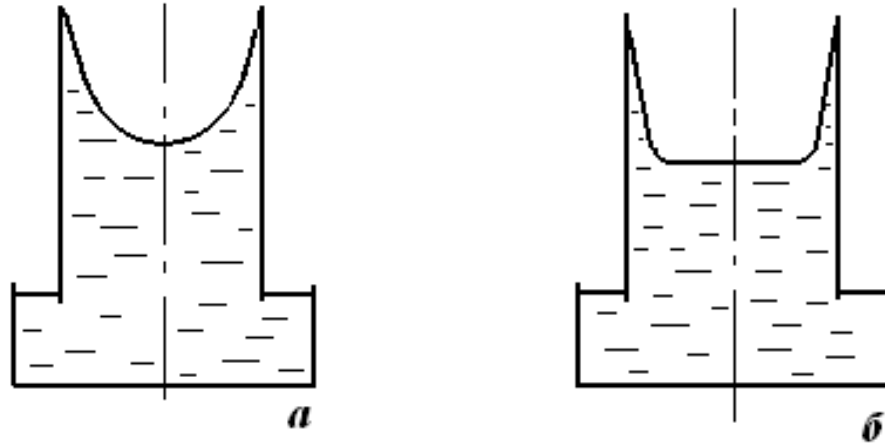
θ – крайовий кут змочування;

η – динамічна в'язкість рідини;

$r_{эф}$ – ефективний радіус пор.

Усі вказані теорії просочення припускають, що переміщення рідини в капілярі здійснюється, як показано на рис. 1.8 а, під дією різниці сил $\sigma_{m-г} - \sigma_{m-ж}$.

Проте при розтіканні по поверхні графіту рідкого кремнію або при його просоченні, здійснюється зануренням в рідкий кремній, рідина в капілярі переміщається за схемою, приведеною на рис. 1.6б.



а - суцільним меніском; б - по механізму розтікання

Рисунок 1.6 - Схема переміщення змочуючої рідини в капілярі

Принципова відмінність полягає в тому, що в процесі переміщення змінюється і поверхня розділу рідина - газ. Тому рідина в капілярі переміщається під дією різниці сил $\sigma_{m-g} - \sigma_{m-ж} - \sigma_{ж-г} \cos \theta$.

Розглянуті теорії просочення з вказаних позицій виконано в роботі [39]. Кінетична залежність заповнення одиничного графітового капіляра рідким кремнієм виражається рівнянням:

$$l = \frac{2,3 \left\langle \lg R \right\rangle}{\pi \rho N v_o} \left(\Delta \sigma n \pm \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (1.2)$$

а маса рідкого металу, що просочила пористе тіло з поверхнею F:

$$M_{np} = \frac{0,73 \left\{ \lg R \right\} \Pi}{N' v_o} \left(\Delta \sigma n \pm \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (1.3)$$

де N' - коефіцієнт швидкості вуглецювання рідкого металу в процесі просочення;

$\Delta \sigma$ – спад вільної поверхневої енергії;

R – ефективний радіус пор;

Π – відкрита пористість.

Знак "плюс" відповідає процесу просочення при розтіканні по поверхні твердого тіла, знак "мінус" - просоченню при зіткненні поверхні твердого тіла з рідиною [40].

Метод інфільтрації. При цьому методі графіт наводиться в зіткнення з поверхнею розплаву кремнію.

Течія рідкого кремнію в поровому просторі графіту здійснюється під дією капілярних сил.

Кінетична залежність заповнення одиничного графітового капіляра рідким кремнієм виражається рівнянням [41]:

$$l = \frac{2,3 \left\{ \lg R \right\}}{\pi \rho N v_o} \left(\Delta \sigma n - \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (1.4)$$

а маса рідкого кремнію, що просочила пористе тіло з поверхнею F :

$$M_{np} = \frac{0,73 \left\{ \lg R \right\} \Pi}{N' v_o} \left(\Delta \sigma n - \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (1.5)$$

де N' - коефіцієнт швидкості вуглецювання рідкого кремнію в процесі просочення;

$\Delta\sigma$ – спад вільної поверхневої енергії;

R – ефективний радіус пор;

Π – відкрита пористість.

Краплинний метод. При нанесенні краплі рідкого кремнію на поверхню графіту відбувається ряд фізико-хімічних процесів: власне розтікання рідкого кремнію по поверхні, капілярне просочення пористого графіту рідким кремнієм, поверхнева дифузія кремнію по графіту, об'ємна дифузія кремнію в зерна графіту, вуглецювання рідкого кремнію, випар і так далі [40].

Припинення розтікання краплі рідкого кремнію визначається тим, що кремній одночасно проникає в графіт, науглероджується і виділяється на поверхні графіту у вигляді граничного карбідного шару.

Впливом дифузійних процесів при цьому можна нехтувати, оскільки їх швидкість незрівнянно менше швидкості просочення і вуглецювання. Рівновага поверхневих сил в цьому випадку не настає, тому можна вважати, що зупинка ізотермічного процесу розтікання краплі станеться, коли сума мас кремнію, що просочив графіт і закристалізувався на його поверхні, виявиться рівній початковій масі краплі [41].

Необхідні умови течії:

1. умова течії рідини з розчиненням твердого тіла без руйнування порового простору [42]:

$$C_1 \leq 2\rho_{T_o} \left(R_{cp} - r \right) / r \quad (1.6)$$

$$C_{1\max} = C_p \left(\pi r^2 / \Pi_{ak} V_o \right) \left(l_{ox}^l l_{oy}^l l_{oz}^l \right)^{1/3}$$

- кінетичне розчинення вуглецевого матеріалу:

$$C_1 = C_p \left[1 - \exp \left(-k_c t / r \right) \right] \quad (1.7)$$

- дифузія атомів вуглецю в розплав:

$$C_1 = C_o / 2 \left\{ 1 - \exp \left[-Dt \left(\frac{C}{r} \right)^2 \right] \right\} \quad (1.8)$$

2. умова течії розплаву при диспергуванні поверхні твердого тіла без руйнування порового простору:

$$\sigma_{\text{т-ж}} \leq 10kT / r^2 \quad (1.9)$$

3. умова течії розплаву з утворенням зародків на поверхні твердого тіла або твердих інтерметалевих з'єднань без порушення структури порового простору:

$$3\rho L r_o / 2rM - \Delta H \Delta T / T_{\text{пл}} > 0 \quad (1.10)$$

Масу кремнію, що закристалізовувався на поверхні графіту, можна описати рівнянням:

$$M_{\text{кр}} = \frac{A_{\text{Me}}}{XA_c} F \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_o D^{1/2} \tau^{1/2} \right) \quad (1.11)$$

де D – коефіцієнт дифузії вуглецю в рідкий кремній;

C_o – концентрація вуглецю на межі зіткнення рідкого кремнію з графітом;

X – стехіометричний коефіцієнт;

A_{Me}, A_c – атомні маси кремнію і вуглецю;

F – кінцева площа розтікання.

Метод поверхневих обмазок. Цей метод заснований на тому, що на поверхню графітових виробів наносять обмазку, що містить кремній. Обмазка складається з порошкоподібного кремнію і єднального. В якості єднального може бути використаний водний 20 % розчин карбометилцелюлози [43].

Після нанесення обмазку сушать при температурі 423 К. Далі проводять процес просочення при температурі 1773 ± 10 К, а потім карбідізують з нагрівом до температури 1923 К у вакуумі. В процесі просочення течія рідкого кремнію здійснюється по механізму розтікання.

2 ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ СИЛІЦІЙОВАНИХ ВУГЛЕЦЬ – ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

2.1 Розробка технології нанесення захисного покриття на вуглецеві волокна

При силіціюванні ВВКМ на основі вуглецевих волокон відбувається взаємодія рідкого кремнію і вуглецевих волокон з повним знищенням волоконної структури. Як наслідок, значно знижуються характеристики міцності і пружності, а також ударна в'язкість силіційованих композитів.

Для виключення процесу розчинення вуглецевих волокон в рідкому кремнії потрібно створення на поверхні волокон буферних захисних покриттів. В умовах просочення і утворення карбиду кремнію захисні буферні шари на армуючих волокнах не повинні взаємодіяти з вуглецем і рідким кремнієм. При температурах процесу силіціювання буферні шари не повинні розтріскуватися і руйнуватися.

Для захисту вуглецевих волокон від взаємодії з рідким кремнієм на волокна наносять захисне покриття (імпрегнат).

Розрахункова кількість компонентів для приготування 1000 г імпрегната наведена в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Витрата компонентів на 1000 г імпрегнату

| Компонент | Позначення | Кількість, г |
|----------------|------------|--------------|
| ЕС – 40 | X | 625 |
| Вода | H | 91 |
| Соляна кислота | K | 3 |
| Ацетон | R | 281 |
| Імпрегнат | B | 1000 |

В якості початкових матеріалів використовувалися вуглецеві волокна «ВМН-4».

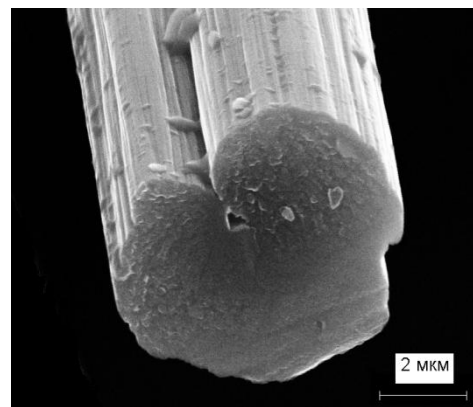
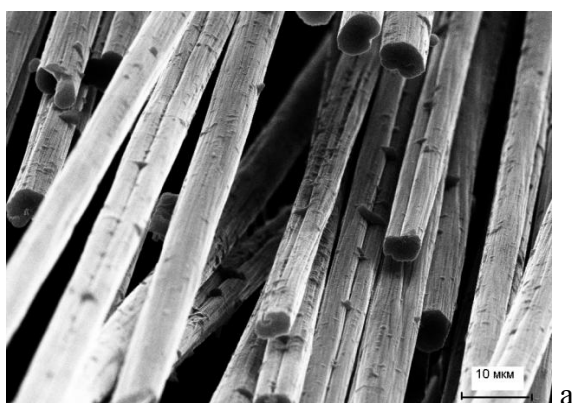
Перед нанесенням захисного покриття з вуглецевих волокон видаляють технологічні замаслювачі. Для цього волокна прожарюють при 723 К впродовж 6...8 хвилин (таблиця 2.2). Потім на волокна наносять захисне покриття із застосуванням контактного ролика.

В процесі просочення імпрегнат дифундує в пористу структуру волокон і осідає на їх поверхні. Параметри просочених волокон представлені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2- Характеристики вуглецевих волокон із захисним покриттям

| Вид волокна | Маса волокна до прожарення, $\times 10^{-3}$ кг | Маса волокна після прожарення, $\times 10^{-3}$ кг | Маса імпрегната в об'ємі волокна, $\times 10^{-9}$ кг/пм | Маса покриття на поверхні волокна, $\times 10^{-9}$ кг/пм | Товщина покриття на волокні, мкм |
|----------------|--|--|--|---|--|
| ВМН-4 | $2,6534 \pm 0,02$ | $2,6470 \pm 0,02$ | $1,01 \pm 0,003$ | $8,19 \pm 0,05$ | $0,5 \pm 0,005$ |

Товщина покриття на вуглецевих волокнах складає 0,2 – 0,5 мкм.



а - в джгуті ($\times 800$), б – елементарного волокна ($\times 6500$)

Рисунок 2.1 - Структура поверхні вуглецевих волокон

Перевірку ефективності нанесеного покриття здійснювали методом окислення у присутності кисню. Стійкість покриття оцінювали за величиною відносної втрати маси зразків.

Метод заснований на визначенні відносної втрати маси зразків.

Для цього відбирають навішування вуглецевого волокна, поміщають їх в сушарну шафу і прожарюють при температурі 393...423 К до постійної маси. Визначають масу навішування з точністю до 0,0001 г.

Зразок поміщають в піч, розігріту до 473 К у присутності кисню. Через кожну годину зразок зважують. Повторюють окислення при температурах 673 К та 973 К.

Відносну втрату маси зразка визначають по формулі:

$$m_{\text{оми}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \%$$

де m_1 – маса волокна до прожарення, г;

m_2 – маса волокна після прожарення, г.

Основні результати проведених досліджень приведені в таблиці 3.3 і на рис. 2.2.

Таблиця 2.3 - Окислювальна стійкість вуглецевих волокон із захисним покриттям на основі ЕС-40

| № п/п | Вид волокна | Маса волокна до просоче ння, $\times 10^{-3}$ кг | Маса волокна після просочен ня, $\times 10^{-3}$ кг | Відносна втрата маси зразка, % | | | | |
|----------|-----------------|---|---|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | | | | t=473 К | t=673 К | | t=973 К | |
| | | | | $\tau=1$ ч | $\tau=1$ ч | $\tau=2$ ч | $\tau=3$ ч | $\tau=1$ ч |
| 1 | ВМН-4 | 2,6470 | 4,6234 | 0,13 | 7,59 | 8,45 | 8,66 | 59,63 |
| 2 | Без покриття | 3,5478 | 3,5478 | 0,20 | 71,22 | 92,87 | 100 | - |

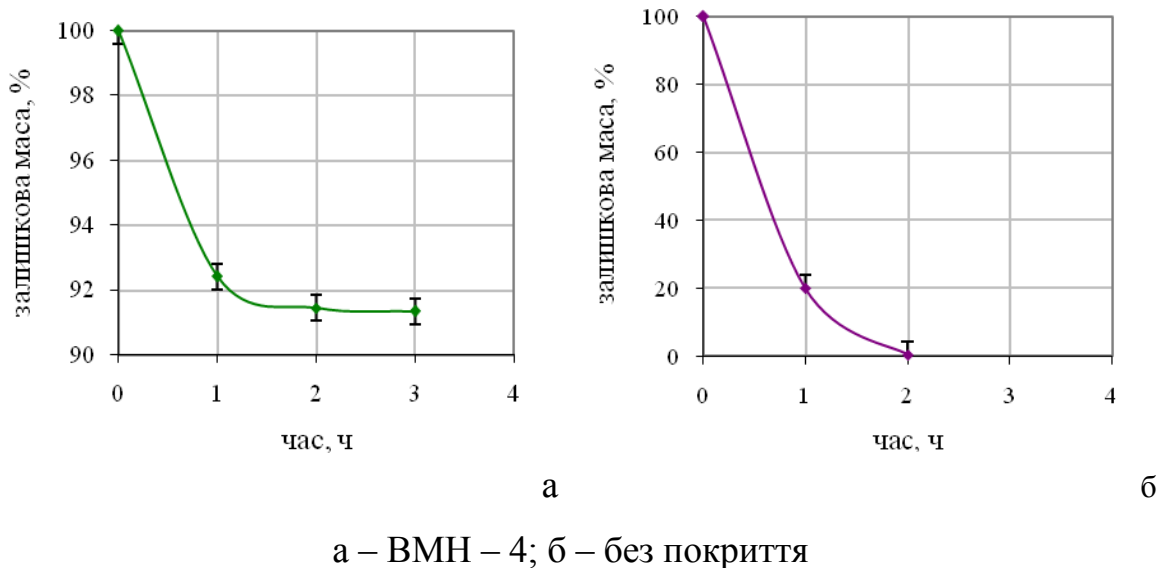


Рисунок 2.2 - Окислювальна стійкість вуглецевих волокон при 673 К

Результати проведених експериментів показують, що зразки, на яких було захисне покриття, стійкіші, ніж матеріали без покриття. З підвищенням температури процесу окислення ефективність захисного покриття зростає з 36 до 50 %. Збільшення тривалості процесу для компонентів з покриттями обумовлює меншу швидкість втрати маси по відношенню до компонент без покриття.

2.2 Технологія отримання препрега на основі вуглецевих волокон

Поєднання волокнистого наповнювача з зв'язуючим багато в чому визначає властивості вуглепластика. Залежно від міри заповнення міжволокнистого об'єму зв'язуючим, залежить якість отриманого композиту, і передусім, його експлуатаційні характеристики. Якість процесу просочення багато в чому визначає можливості заданої схеми армування матеріалу.

Приготування препрега на основі вуглецевих волокон включає наступні операції:

- прожарення;

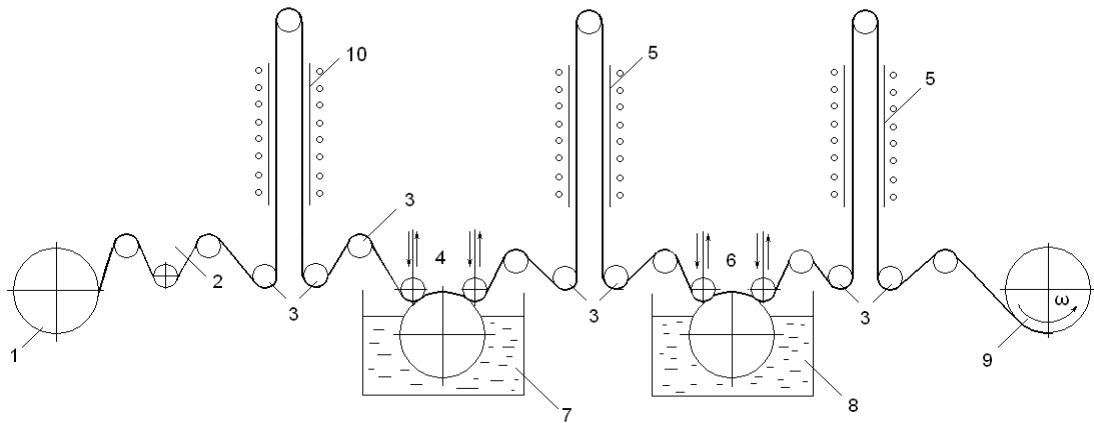
- просочення у ванні з імпрегнатом;
- сушка;
- просочення у ванні зв'язуючим (СФ-010 + ГМТА + C_2H_5OH);
- сушка просочених волокон;

Перший етап - просочення волокон імпрегнатом. На цьому етапі перед нанесенням захисного покриття вуглецеві волокна прожарюють при температурі 723 К. Потім на вуглецеві волокна наноситься захисне покриття. Використовувався імпрегнат на основі ЕТ-40 з в'язкістю 20...40 с (визначали віскозиметром ВЗ - 246). Нанос імпрегнату після просочення 20...30 мас. %. Після сушки нанос імпрегнату зменшується до 3...6 мас. %. Сушку робили при температурі 420...470 К у об'ємі сушарної камери.

Другий етап - просочення вуглецевих волокон зв'язуючим. Використовувалося зв'язуюче з в'язкістю 70...100 с по ВЗ – 246. Нанос зв'язуючого після просочення 60...70 мас. %. Після сушки нанос зв'язуючого зменшується до 45...55 мас. %. Сушку препрегу робили при температурі 348...358 К у об'ємі сушарної камери.

Технологічна схема установки для отримання препрега на основі волокон із захисним покриттям представлена на рис. 2.3.

У технологічній схемі пропонується реалізувати процес просочення із застосуванням контактної ролика. При такому способі просочення величина нанесу не залежить від швидкості протягання армуючого наповнювача. Крім того проникнення просочуючих розчинів в об'ємі армуючого наповнювача відбувається в напрямі, перпендикулярному волокнам. При цьому створюються сприятливі умови для видалення повітряних включень з міжволоконного простору. За рахунок цих чинників якість просочення значно зростає.



1 – бобіна з вуглецевим волокном або тканиною; 2 – натягач; 3 – направляючі ролики; 4, 6 – просочувальний пристрій з контактними роликами; 5 – шахта для сушки з електронагрівом; 7 – імпрегнат; 8 – зв’язуюче (СФ-010+ГМТА + C_2H_5OH); 9 – приймальна бобіна, що тягне; 10 – камера для прожарення волокон

Рисунок 2.3 - Технологічна схема отримання препрега на основі волокон із захисним покриттям

Зміна нанесу просочуючих рідин (імпрегната і зв’язуючого) на армуючий наповнювач регулюється кутом охоплення просочуючого ролика, який змінюється опусканням або підйомом фіксувальних роликів.

Кількісні показники готового препрега після сушки:

- вміст імпрегнату 3...6 мас. %;
- вміст зв’язуючого 45...55 мас. %;
- вміст летючих 1...3 мас. %;
- міра отвердження $\alpha = 8\%$.

При дослідженні процесів просочення наповнювача на основі вуглецевих волокон контактними роликами встановлено, що механізм капілярного змочування в змозі забезпечити якість просочення.

Термін зберігання препрега на основі вуглецевих волокон не більший 60 діб при 283 К і відносній вологості до 70 %.

2.3 Формування заготівель

Основними параметрами процесу пресування є температура, час витримки і тиск. Ці параметри повинні змінюватися в часі так, щоб забезпечити конструктивні, технічні вимоги і економічну доцільність. Для формування використовувався прес П – 250.

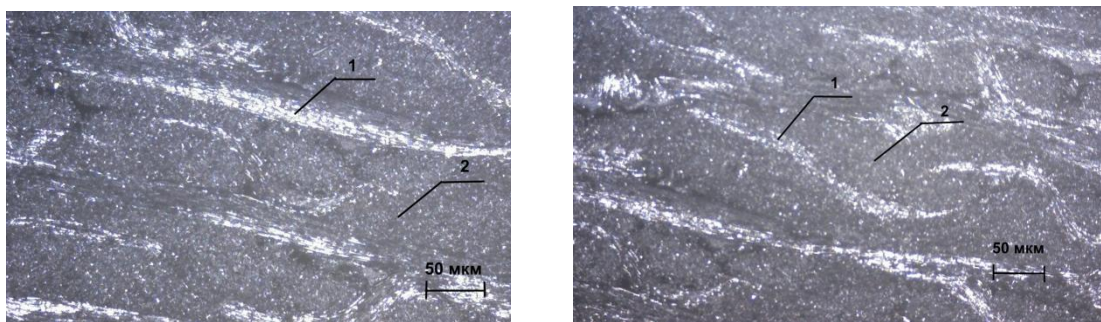
Процес формування починається після зборки прес-форми в яку поміщають препрег.

Початковий етап нагріву 288...338 К відбувається при тиску, не більше 25...30 МПа. Робиться часткове зняття тиску і подальше підвищення тиску.

При 338...343 К робиться витримка не менше 0,5 години. Після цього тиск поступово підвищувався до значення 80...90 МПа і робилася витримка не менше трьох годин.

Повне затвердіння робиться при нагріві до 433 К з подальшою витримкою. Плавне охолодження до 313...318 К з подальшою витримкою виробу і подальшим охолодженням до 288 К завершує процес формування.

Охолодження до 313...318 К зі швидкістю не більше 10 град/годину забезпечує збереження форми і заданих вимог по зміні форми, а також виключають виникнення розшарувань.



1 – вуглецеве волокно, 2 – полімерна матриця (×120)

Рисунок 2.4 - Структура вуглепластика наоснові волокон «ВМН-4» і отвержденного зв'язуючого СФ – 010

Параметри процесу пресування вуглепластика і режими затвердіння забезпечують безпористу полімерну матрицю і достатню адгезію на межі волокно - матриця.

2.4 Процес карбонізації

Під процесом карбонізації полімерів мають на увазі перетворення полімерних молекул на вуглецевий залишок, що відбувається при дії температури. В процесі карбонізації розриваються відносно неміцні зв'язки органічної молекули, відщепляються групи атомів, які виділяються у вигляді летючих продуктів. Одночасно виникають нові, міцніші вуглець - вуглецеві зв'язки. Таким чином, для карбонізації характерні безперервне видалення неуглецевих елементів.

При розробці процесу карбонізації полімерних вуглекомполімерів виникає ряд проблем, пов'язаних з формою виробів, технологією виготовлення вуглепластикової заготовки і можливостями устаткування для карбонізації. Важливе значення мають економічні показники процесу карбонізації.

Головним питанням технології карбонізації є: температурний режим нагріву, вибір захисного середовища, стабілізація форми виробів і вимоги екологічної безпеки.

Використання електричних печей реторт дозволяє вирішувати більшість вказаних питань і нині є оптимальним рішенням, використовуваним у вітчизняній і міжнародній практиці.

Для завершення процесу утворення вуглецевої матриці досить температури 1073...1173 К.

Вибір захисного середовища визначається вимогою мінімального (чи повної відсутності) окислення поверхні матеріалу і забезпеченням необхідних умов тепловіддачі усього завантаження печі. Для цих цілей

використовували азот і вуглецевий дисперсний матеріал з необхідними властивостями.

Основні параметри режимів карбонізації полімерних вуглекомполімерів приведені в таблиці 2.4, захисне середовище азот + коксова засипка.

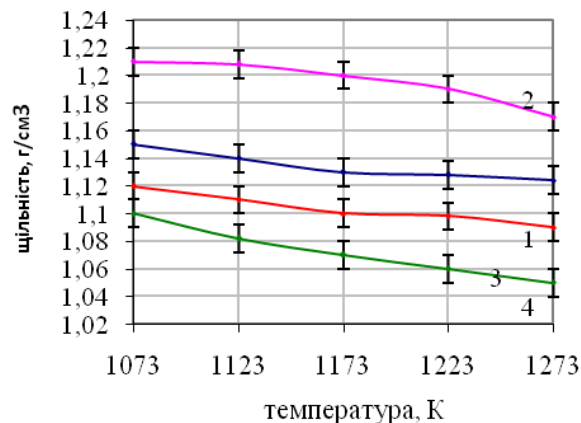
Таблиця 2.4 - Основні параметри технології карбонізації полімерних вуглекомполімерів

| Стадії карбонізації | Температура, К | Швидкість нагріву (охолодження), К/хв |
|---------------------|----------------|---------------------------------------|
| I | 293...393 | 20...30 |
| | 393...523 | 15...18 |
| II | 423...723 | 8...10 |
| | 723...873 | 5...8 |
| III | 873...1123 | 8...12 |
| | 1123...1223 | 8...10 |
| IV | 1223...343 | 7...9 |

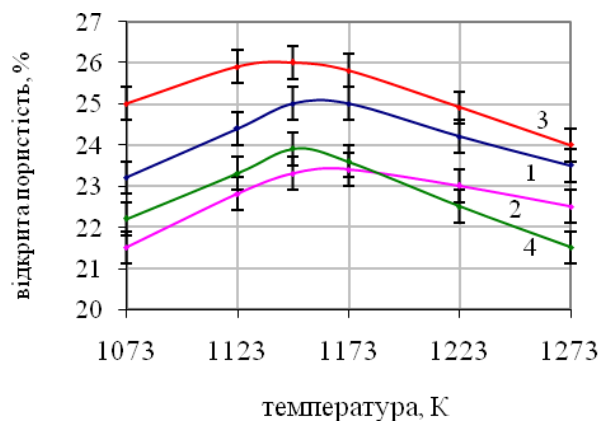
Технологічні параметри першої стадії знайдені експериментально і забезпечують термостабілізацію полімерної матриці вуглекомполімеру: завершення затвердіння зв'язуючого (СФ – 010 ГОСТ 18694 – 80, отверджувач - гексаметилентетрамін ГОСТ 4381 – 83Е); стабільність вмісту функціональних груп в ланках макромолекул; високу монолітність і міцність. Перераховані чинники сильно впливають на вихід коксу, стабільність форми і розмірів матеріалу виробів після завершення карбонізації. Друга стадія карбонізації починається при температурі 573...623 К і характеризується інтенсивним виділенням CO_2 ; CO ; H_2O . Швидкість підйому температури повинна забезпечити видалення з об'єму матеріалу низькомолекулярних речовин без значного росту їх тиску усередині матеріалу виробів. Одночасно відбувається значне збільшення долі вуглецевих атомів об'єднаних в ароматичних блоках від 34 % в полімері до 74 % в частково

карбонізованої матриці. Третя стадія карбонізації розпочинається з температури 873 К і закінчується при 1123 К, забезпечуючи завершеність процесу структурної перебудови за усім обсягом матеріалу.

В процесі карбонізації вуглекомполімерів реалізуються процеси, що обумовлюють зміну їх щільності і пористості. Міра зміни цих характеристик залежить від зовнішнього середовища і швидкості підйому температури. Залежність щільності і відкритої пористості від температури карбонізації в різних середовищах представлена на рис. 2.5.



а)



б)

1 - азот, $V = 12$ К/хв; 2 - азот, $V = 20$ К/хв; 3 - коксова засипка, $V = 12$ К/хв; 4 - коксова засипка, $V = 20$ К/хв

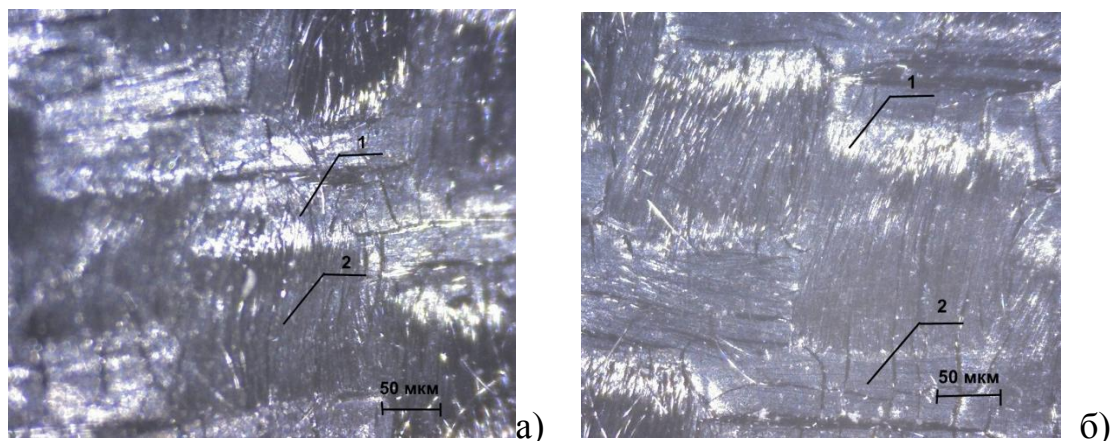
Рисунок 2.5- Залежність щільності (а) і відкритої пористості (б) від температури карбонізації в різних середовищах

Карбонізація в газовому захисному середовищі - азоті (криві 1 та 2 рис. 2.5) дозволяє отримати щільність $1,22 \text{ г/см}^3$ при швидкості нагріву 12 К/хв та $1,17 \text{ г/см}^3$ при швидкості нагріву 20 К/хв . У цих умовах загальна пористість складає $22,5 \%$ та $23,5 \%$.

Карбонізація в коксовій засипці (криві 3 і 4 рис. 2.5) забезпечує отримання щільності при швидкості нагріву 12 К/хв – $1,09 \text{ г/см}^3$ та при швидкості 20 К/хв – $1,05 \text{ г/см}^3$. Пористість в цих умовах складає 24% та $24,5 \%$ відповідно.

Четверта стадія - охолодження. Головне завдання цієї стадії - забезпечити збереження форми виробу при термохімічній усадці в результаті перетворення полімерної матриці на вуглецеву.

Структура карбонізованого вуглепластика представлена на рисунку 2.6.



1 - вуглецеве волокно, 2 - коксовий залишок полімерної матриці ($\times 120$)

Рисунок 2.6- Структура карбонізованого вуглепластика в засипці (а) і в азоті (б)

Коксовий залишок полімерної матриці, карбонізованої у вуглецевій засипці має явно виражену пористу структуру з наявністю мікротріщин (рис. 2.6 а). Вуглепластик карбонізований в азоті має щільнішу структуру коксового залишку без наявності мікротріщин (рис. 2.6 б).

2.5 Розрахунок кінетики процесу просочення пористих матеріалів розплавом кремнію

Силиціювання є складний процес, що складається з двох простіших стадій - просочення рідким і пароподібним кремнієм всього об'єму графіту і карбідоутворення. Обидві стадії протікають одночасно і безпосередньо зв'язані між собою, проте чинники, що визначають їх швидкість, різні. Швидкість просочення залежить від в'язкості розплаву, поверхневого натягнення рідкого кремнію, краєвих кутів змочування систем C-Si та SiC-Si, пружності пари кремнію, характеристики пористої структури, способу подачі кремнію і тому подібне.

Складність даного процесу обумовлена тим, що всі перераховані вище величини є функціями температури і часу. Крім того, в процесі силиціювання рідкий кремній, із-за розчинення в ньому вуглецю, не має строго постійного складу, який безперервно змінюється залежно від часу контакту з графітом.

Розчинність вуглецю в кремнії при температурі, відповідній його точці плавлення, дуже низка, але прогресивно збільшується з її підвищенням. Швидкість розчинення вуглецю в рідкому кремнії залежить також від природи вуглеграфітового матеріалу яка визначається досконалістю кристалічної структури або її відсутністю.

На кінетику процесу просочення пористих тіл розплавами в умовах його мимовільного протікання істотний вплив робить змочування, оскільки проникнення рідкої фази в капіляри малих розмірів здійснюється під дією капілярного тиску. Проте, наявність пор на поверхні твердого тіла може робити вплив на визначення величини кута змочування θ і в зв'язку з цим величину капілярного тиску розраховують з урахуванням значень даного кута. В процесі розтікання рідкого металу по поверхні твердого тіла частина рідкої фази проникає в пори, як наслідок об'єм рідкої фази, що знаходиться на поверхні тіла, зменшується. Останнє є однією з причин фізико-хімічного гістерезису змочування. При просоченні пористих каркасів з капілярами

різної форми і діаметру умови проникнення рідкої фази в пори залежатимуть від зміни діаметру по довжині капіляра, глибини і форми поверхні капіляра і ін.

Для кожного виду компонентів ВВКМ є певні відмінності в змочуваності рідким кремнієм. Для піролітичного вуглецю і скловуглецю залежності краєвого кута змочування при температурі 1738 К представлені в роботі [50], табл. 2.5.

Таблиця 2.5 - Залежність величини краєвого кута змочування θ рідким кремнієм від часу τ для пірографіту (ПГ), скловуглецю (СВ) і вуглецевих волокон (ВВ)

| τ, c | 7 | 9 | 10 | 20 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 150 |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ПГ | 31,1 | 24,9 | 23,1 | 21,3 | 19,7 | 19,5 | 19,4 | 19,4 | 19,3 | 19,3 | 19,1 |
| СВ | - | - | - | - | 35,5 | 27,5 | 21,3 | 19,5 | 17,0 | 16,0 | 16,0 |
| ВВ | - | - | - | 34,5 | 31,4 | 27,1 | 24,0 | 20,0 | 19,0 | 17,5 | 17,0 |

При проникненні розплаву в пористу структуру ВВКМ відбувається дифузія атомів кремнію в об'єм матеріалу. При температурах, достатніх для хімічної взаємодії вуглецю і кремнію, утворюються карбіди, що приводять до зміни коефіцієнтів дифузії.

Коефіцієнти дифузії залежать від структури компонентів ВВКМ: вуглецевих волокон, скловуглецю і піролітичного вуглецю.

Просочення є заповнення пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм з урахуванням його взаємодії з вуглецем.

На порограммі карбонізованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, на якій виділено чотири локальні максимуми, що характеризуються мінімальним і максимальним радіусом пор. Для кожного локального максимуму щільність розподілу пор по розмірах можна апроксимувати параболічним законом:

$$f(r) = a_i \cdot r_i^2, \quad (2.1)$$

де r_i - радіус пор в межах i -того локального максимуму;
 a_i - параметр розподілу.

На функцію (2.1) накладається умова нормування, яка задає частку пор в межах локального максимуму, з урахуванням якого параметр розподілу має вигляд:

$$a_i = \frac{3q_i}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}. \quad (2.2)$$

де q_i - частка пор в межах i -того локального максимуму.

Середній радіус в межах будь-якого локального максимуму можна визначити як:

$$r_i^{cp} = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}. \quad (2.3)$$

Площа бічної поверхні пори S_i в межах локального максимуму до глибини ℓ обчислюють за формулою:

$$S_i = \int_{r_{1i}}^{r_{2i}} 2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot f(r) dr = 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell. \quad (2.4)$$

Об'єм пор V_i до глибини ℓ обчислюють з використанням співвідношення:

$$V_i = \pi \cdot (r_i^{cp})^2 \cdot \ell. \quad (2.5)$$

Кількість пор R_i в межах одного локального максимуму визначиться як:

$$R_i = \frac{V \cdot \Pi \cdot q_i}{V_i}, \quad (2.6)$$

де V , Π – об'єм і пористість зразка вуглецевого композиційного матеріалу відповідно.

Щільність карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів менше щільності рідкого кремнію. Зразки вказаних матеріалів, що просочуються, знаходяться на поверхні розплаву. В цьому випадку диференціальне рівняння підйому рідкого кремнію по порі з середнім радіусом r_i^{cp} в умовах вакуумування об'єму просочення матиме вигляд:

$$\frac{d^2 \ell_i}{d\tau^2} + \varphi_i \frac{d\ell_i}{d\tau} - \frac{F_i}{\ell_i} = \omega_i \quad (2.7)$$

де ℓ_i – глибина проникнення розплаву кремнію по порі в i -тому локальному максимумі;

$$\varphi_i = \frac{2\mu}{r_i^2 \cdot \rho}; \quad (2.8)$$

$$\omega_i = -g - \frac{P_{ост}}{\ell_0 \cdot \rho}; \quad (2.9)$$

$$F = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_i \cdot \rho}; \quad (2.10)$$

ρ , μ , σ - щільність, в'язкість і поверхневе натягіння розплаву кремнію відповідно;

$P_{ост}$ - залишковий тиск вакуумування;

ℓ_0 - довжина пори;

g - прискорення вільного падіння;

θ – краєвий кут змочування;

τ - час просочення.

Рівняння (2.7) отримане із застосуванням другого закону Ньютона, яке враховує рушійні сили проникнення розплаву по довжині пори вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, сили опору руху розплаву і маси розплаву, яка знаходиться в порі.

Головною рушійною силою є капілярний тиск, який розраховують по класичних формулах.

Величина залишкового тиску під час вакуумування вуглець-вуглецевого композиційного матеріала, який просочують, утворюється протитиск, який знижує рівень капілярного тиску.

Маса розплаву, який знаходиться в пористій структурі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу дорівнює гравітаційній силі, яка по напрямку співпадає з напрямом сили протитиску.

Значний вплив на рух розплаву в порах вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу чинить в'язкий опір. Сила в'язкого опору визначається з умов параболічної форми зміни швидкості руху розплаву по радіусу пори. З таких умов сила в'язкого опору $F_{\text{вс}}$ визначається по формулі:

$$F_{\text{вс}} = \frac{2\mu}{r^2\rho} \frac{d\ell}{d\tau} \quad (2.11)$$

де μ – динамічна в'язкість розплаву.

Рівняння (2.7) є неоднорідним нелінійним рівнянням другого порядку. Початкові умови для даного рівняння можна представити як:

$$\ell|_{\tau=0} = 0; \quad (2.12)$$

$$\left. \frac{d\ell}{d\tau} \right|_{\tau=0} = 0. \quad (2.13)$$

Вирішення диференціального рівняння (2.7) можна записати як:

$$\ell_i = \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i} + \frac{F_i}{\varphi_i} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot \tau - \frac{\omega_i}{2\varphi_i} \cdot \tau^2 + \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i^3} - \frac{F_i}{\varphi_i^2} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot \exp \left(-\varphi_i \cdot \tau \right) \quad (2.14)$$

Співвідношення (2.14) дозволяє визначити глибину проникнення рідкого кремнію по порі з радіусом r_i за час τ [3.2].

Масу розплаву кремнію в пористому тілі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу визначають з урахуванням рівняння (2.14) по формулі:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i} + \frac{F_i}{\varphi_i} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot 2\tau \cdot V_{диф} \cdot \pi r_i^2 \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i \quad (2.15)$$

де N – кількість локальних діапазонів на порограмі ($N=4$);

$V_{диф}$ – швидкість дифузії рідкого кремнію в стінку пори.

Маса вуглецю в розплаві кремнію, який знаходиться в порах вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу, можна визначити по формулі:

$$m_C^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N 2\pi \cdot r_i^2 \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot V_{раст} \cdot \tau^{0.5} \cdot R_i \quad (2.16)$$

де $V_{раст}$ – коефіцієнт швидкості розчинення вуглецю в рідкому кремнії.

Рідкий кремній реагує з розчиненим вуглецем, а вуглець взаємодіє з рідким кремнієм, який поступив через стінки пор вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу з утворенням карбиду по рівнянню:



З урахуванням процесу (2.17) маса вільного кремнію в пористому просторі вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу можна обчислити за формулою:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{V_{расм}}{r_i} - 2 \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot V_{расм} \cdot \tau^{0,5} \right) \cdot \pi \cdot \bar{r}_i \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i \quad (2.18)$$

де M_{Si} , M_C – молекулярна маса кремнію і вуглецю відповідно.

Кількість карбіду кремнію, що утворився, у всьому об'ємі вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу визначають як:

$$m_{SiC} = \sum_{i=1}^N 2 \left(V_{розч} \cdot \tau^{0,5} + V_{диф} \cdot \tau \right) \pi \cdot \bar{r}_i \cdot \ell_i \cdot \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot \rho \cdot R_i \quad (2.19)$$

Масу вільного вуглецю в об'ємі вуглець - вуглецевого композиційно матеріалу можна розрахувати використовуючи співвідношення:

$$m_C^{св} = \sum_{i=1}^N \left[V - \left(V_i \cdot R_i - 2\pi \cdot \bar{r}_i \cdot V_{диф} \cdot R_i \cdot \ell_i \cdot \tau \right) \right] \rho_c \quad (2.20)$$

де ρ_c – пікнометрична щільність вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу.

Просочення ВВКМ на основі вуглецевих волокон із захисним покриттям рідким кремнієм проводять при температурі плавлення кремнію з перегрівом до 353 К. При цих температурах швидкість утворення карбіду кремнію незначна .

Пориста структура характеризується програмою. Розподіл пор має чотири максимуми. Кожен максимум на кривій показує, що переважають пори певного розміру.

Вибираємо радіус пор що найбільш характеризує кожен діапазон. Для першого діапазону з радіусом пор від 0,01 до 0,1 мкм найбільш характерним є пори з радіусом 0,05 мкм; для другого діапазону з радіусом пор від 0,1 до 2,5 мкм - з радіусом 1,3 мкм; для третього діапазону з радіусом пор від 2,5 до 25 мкм - 14,0 мкм; для четвертого діапазону з радіусом пор від 25 до 200 мкм – 110,0 мкм.

Основні параметри рідкого кремнію при температурі плавлення:

- кінематична в'язкість $\nu_0 = 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$;
- щільність $\rho = 2,53 \text{ г/см}^3$;
- коефіцієнт швидкості науглецювання $N = 41,8$.

Глибину просочення ВВКМ рідким кремнієм визначають по формулі (3.23). Результати розрахунку приведено на рис. 2.7.

З графіка (рис.2.7) видно, що глибина просочення ВВКМ рідким кремнієм залежить від часу і ефективного радіусу пор. Чим менше ефективний радіус пори, тим більша сила капілярного тиску, але сила опору тертю зростає, а отже швидкість просочення зменшується.

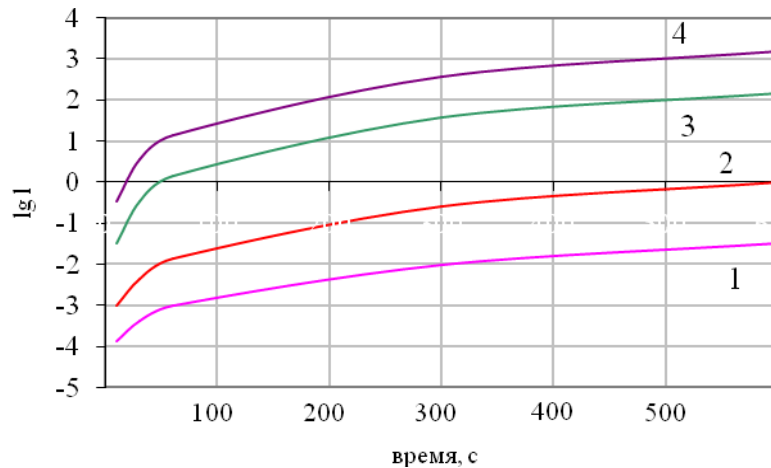


Рисунок 2.7 - Залежність глибини просочення ВВКМ рідким кремнієм від часу (1– середній радіус пори $r_1 = (0,01 \cdot 10^{-6} \dots 0,1 \cdot 10^{-6})/2$, м; 2– $r_2 = (0,1 \cdot 10^{-6} \dots 2,5 \cdot 10^{-6})/2$, м; 3– $r_3 = (2,5 \cdot 10^{-6} \dots 25 \cdot 10^{-6})/2$, м; 4– $r_4 = (25 \cdot 10^{-6} \dots 200 \cdot 10^{-6})/2$, м).

Графік (рис. 2.7) дозволяє визначити час просочення ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям залежно від глибини просочення (товщина зразка) і ефективного радіусу пор.

2.6 Процес карбідоутворення

Кінетика процесу карбідоутворення. Особливе значення має процес карбідоутворення по окремих компонентах ВВКМ. Кінетичне рівняння, записане для взаємодії дифузійних атомів кремнію в об'єм атомів вуглецю і дифузійних атомів вуглецю в об'єм розплаву кремнію, можна представити у вигляді [3]:

$$\frac{\partial [\text{SiC}]}{\partial \tau} = k_1 \cdot [C]^{n_1}, \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial [\text{SiC}]}{\partial \tau} = \sum_{i=1}^N k_2^i \cdot [\text{Si}]^{n_2^i} \quad (2.22)$$

де $[\text{SiC}]$ - концентрація карбіду кремнію, що утворився;

$[\text{Si}]$, $[C]$ - концентрація дифузійних атомів кремнію і вуглецю відповідно;

k_1 , n_1 - константа швидкості і порядок реакцій утворення карбіду кремнію дифузійними атомами вуглецю в об'ємі розплаву кремнію відповідно,

k_2^i, n_2^i - константи швидкостей і порядок реакцій утворення карбіду кремнію дифузійними атомами кремнію в і-тий тип поліморфних модифікацій вуглецю,

N – кількість поліморфних модифікацій вуглецю.

Розрахунок режиму карбідоутворення. Кінетичне рівняння процесу карбідоутворення:

$$\frac{\partial [\text{SiC}]}{\partial \tau} = k \cdot [\text{SiC}]^m \quad (2.23)$$

де $[\text{SiC}]$ – концентрація карбіду кремнію, що утворився;

τ – час;

k – константа швидкості карбідоутворення;

m – порядок реакції.

Кінетику карбідоутворення при силіціюванні графіту досліджували Тарабанов і Костіков [51].

Зміна концентрації карбиду кремнію в графіті при різних температурах в процесі силіціювання представлені в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6 - Кінетичні параметри карбідоутворення в процесі силіціювання

| Час, с | Концентрація SiC, % | |
|--------|---------------------|---------|
| | 1800 °C | 2000 °C |
| 5 | - | 61 |
| 10 | 46 | 70 |
| 20 | 49 | 75 |
| 40 | 51 | 79 |
| 60 | 52 | - |
| 80 | 54 | - |

Константу швидкості процесу карбідоутворення задають по формулі:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.24)$$

де k_0 – передекспонента;

E – енергія активації процесу карбідоутворення, Дж/моль;

R – універсальна газова постійна, Дж/моль·К;

T – температура, К.

Використовуючи дані з таблиці 2.5, кінетичні константи у формулі (2.23) і (2.24) визначаються:

$$E = 519419 \text{ Дж/моль};$$

$$k_0 = 1,08 \cdot 10^{-30};$$

$$m = -9.$$

Зміна константи швидкості карбідоутворення залежно від температури представлені на рисунку 2.8.

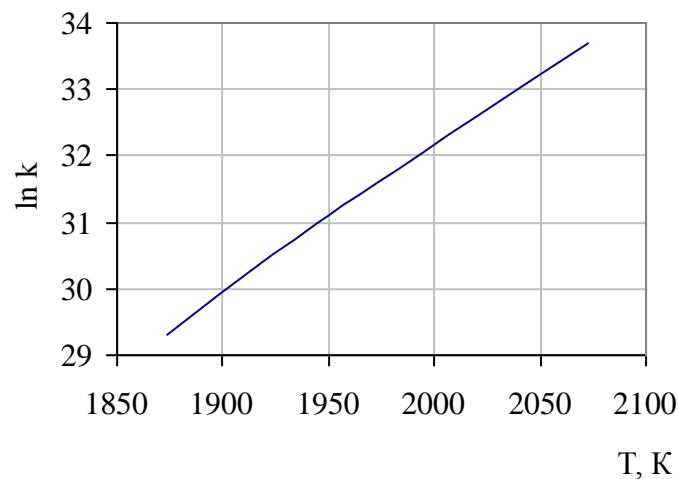


Рисунок 2.8 – Залежність константи швидкості карбідоутворення від температури

Інтегруючи кінетичне рівняння (2.23), визначають вміст карбіду кремнію:

$$[SiC] = |^{1-m}\sqrt{|1-m| \cdot k \cdot \tau}|, \quad (2.25)$$

Залежність вмісту карбіду кремнію від температури представлена на рисунку 2.9.

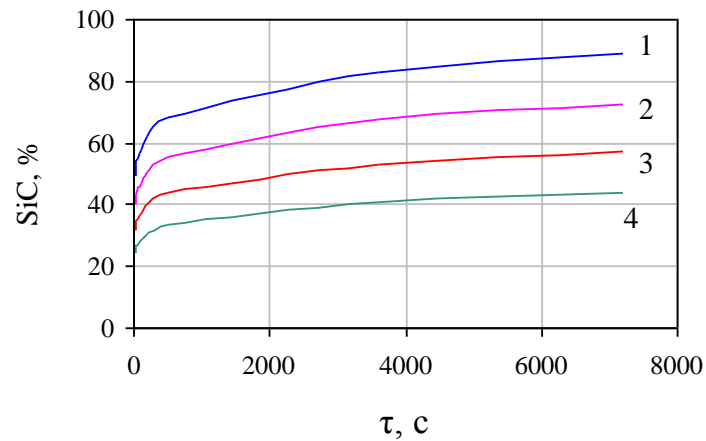


Рисунок 2.9 – Зміна вмісту карбиду кремнію залежно від часу силіціювання (1 – 2073 К; 2 – 1973 К; 3 – 1873 К; 4 – 1773 К)

У роботі [52] визначений температурний інтервал карбідоутворення для ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям, який складає 1873...1973 К. При температурі 1733...1783 К швидкості процесу карбідоутворення дуже низькі. При температурі вище 2073 К починається взаємодія рідкого кремнію із захисним покриттям на вуглецевих волокнах. Тому температурний інтервал утворення карбиду кремнію в композиті вибраний в межах 1873...1973 К.

3 ВЛАСТИВОСТІ СИЛІЦІЙОВАНИХ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Методика визначення карбїду кремнію

Методика призначена для визначення вмісту карбїду кремнію в композитах, що містять як компоненти вуглець, кремній, діоксид кремнію і карбїд кремнію.

Визначення вмісту карбїду кремнію є основним і використовується в подальшому для визначення вільного вуглецю, кремнію і діоксиду кремнію.

Для проведення аналізу використовуються навішування композитного матеріалу, відібрані по спеціальній методиці і призначені для проведення контролю локальних об'ємів і в цілому по композиту.

Відбирають навішування масою близько 1 г і зважують з точністю до 0,0001 г. Поміщають навішування в платинову чашку, змочують декількома краплями дистильованої води, додають із застосуванням піпетки 10 см³ фтористоводневої кислоти, 1 см³ азотної кислоти і 5...6 крапель сірчаної кислоти.

Чашку ставлять на холодну водяну лазню, піднімають температуру води в баку до кипіння і випаровують вміст чашки насухо. Чашку знімають з лазні, додають 5 см³ сірчаної кислоти.

Випаровують вміст чашки на пісочній лазні до появи густої білої пари - сірчаного ангїдриду, продовжують випаровування ще 10 хвилин і знімають чашку.

У захололу чашку додають 20 см³ холодної дистильованої води, накривають покривним склом і нагрівають на плитці протягом 10...15 хвилин, не доводячи розчин до кипіння.

Охолоджений розчин фільтрують через два фільтри «біла стрічка», на який поміщають трохи паперової кашки з беззольного фільтру. Чашку промивають теплою дистильованою водою, і профільтровують залишки.

Залишок на фільтрі промивають двічі холодною водою. Потім фільтр із залишком поміщають в просушений тигель, зважений з точністю до 0,0001 г, підсушують і прожарюють в муфельній печі при температурі 923...973 К протягом 1 години. Тигель охолоджують в ексікаторі і зважуємо.

Повторно прожарюють тигель протягом 30 хвилин до постійної ваги і зважують з точністю до 0,0001 г.

Вміст карбиду кремнію (C_{SiC}) визначають по формулі:

$$C_{SiC} = \frac{C_1 - C_2}{C} \cdot 100 \% ,$$

де C_1 - вага тигля після прожарення;

C_2 - вага порожнього тигля;

C – вага навішування.

Відносна погрішність методу – 3,5...4,0 %.

3.2 Методика визначення вільного вуглецю

Методика призначена для визначення вмісту в композитах незв'язаного вуглецю.

Методика заснована на припущенні, що при прожаренні втрата ваги навішування обумовлена лише повною газифікацією вільного вуглецю.

Просушують фарфоровий тигель до постійної ваги при температурі 393...423 К. Охолоджують його в ексікаторі і визначають вагу з точністю до 0,0001 г.

Відбирають навішування композиту в межах 1 г, поміщають його в просушений тигель і просушують при температурі 393...423 К до постійної ваги. Визначають вагу навішування і тигля з точністю 0,0001 г.

Прожарюють тигель з навішуванням в муфельній печі при температурі 1023 К протягом 1 години.

Охолоджують тигель в екзикаторі і зважують з точністю до 0,0001 г. Повторним прожаренням по 30 хвилин забезпечують постійність ваги.

Визначають вміст вільного вуглецю C_c по формулі:

$$C_c = \frac{C_1 - C_2}{C_1 - C} \cdot 100,$$

де C_1 – вага тигля з навішуванням до прожарення;

C_2 – вага тигля з навішуванням після прожарення;

C – вага тигля після його сушки.

Відносна похибка методу 2,5...3,0 %.

3.3 Методика визначення суми кремнію і діоксиду кремнію

Перед проведенням аналізу необхідно визначити вміст в композиті вільного вуглецю C_c і карбїду кремнію C_{SiC} .

Методика заснована на припущенні, що в результаті хімічної взаємодії і прожарення втрата маси навішування відповідає вмісту $Si + SiO_2$.

Відбирають навішування в межах 1 г, зважують його з точністю до 0,0001 г і поміщають в платиновий тигель.

Додають в тигель 10 см³ фтористоводневої кислоти і 1 см³ азотної кислоти. Тигель закривають кришкою і витримують 10...15 хвилин. Знімають кришку. При необхідності змивають з кришки в тигель чорні крапки.

Ставлять тигель в холодну водяну лазню, доводять воду до кипіння і випаровують вміст тигля насухо без розбризкування.

Тигель з сухим залишком закривають кришкою і прожарюють в муфельній печі при температурі 1023 К протягом 1 години. Охолоджують в екзикаторі і зважують з точністю до 0,0001 г.

Повторюють прожарення по 30 хвилин до постійної ваги.

Вміст суми кремнію і двоокису кремнію (C_{Si+SiO_2}) визначають по формулі:

$$C_{Si+SiO_2} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot 100}{C} - C_c - C_{sc},$$

де C_1 – вага тигля з навішуванням до обробки, г;

C_2 – вага тигля з навішуванням після обробки, г;

C – вага навішування, г;

C_c – вміст вільного вуглецю (%);

C_{SiC} – вміст карбіду кремнію (%).

Проводять визначення $C_{(Si+SiO_2)}$ не менше чим на трьох навішуваннях. Отримані результати усереднюють. Середнє значення відповідає визначуваній величині.

Відносна похибка методу 9...12 %.

3.4 Властивості силіційованого ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям

Розроблений підхід апробований на прикладах процесу силіціювання вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів різного типу (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 - Хімічний склад силіційованого вуглецевого композиційного матеріалу

| Силіційований ВВКМ | Хімічний склад % | | | | | | | |
|--------------------------|------------------|--------|-----------|--------|----------|--------|------------------------|---------|
| | <i>SiC</i> | | <i>Si</i> | | <i>C</i> | | <i>SiO₂</i> | |
| | розрах | дослід | розрах. | дослід | розрах. | дослід | розрах. | дослід |
| НДІ «Графіт» | 53,0 | 49-52 | 13,9 | 10-14 | 32,0 | 28-32 | - | 0,8-1,0 |
| Україна Вуглекомполит | 47,0 | 45-47 | 22,1 | 18-22 | 27,9 | 26-28 | - | 0,9-1,2 |
| Розроблений матеріал | 30,0 | 29-32 | 5,2 | 3-5 | 63,9 | 60-65 | - | 2,8-3,2 |

Фактичний хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів визначався хімічним методом по розроблених методиках.

Структури різних типів силіційованих ВВКМ представлені на рисунку 3.1.

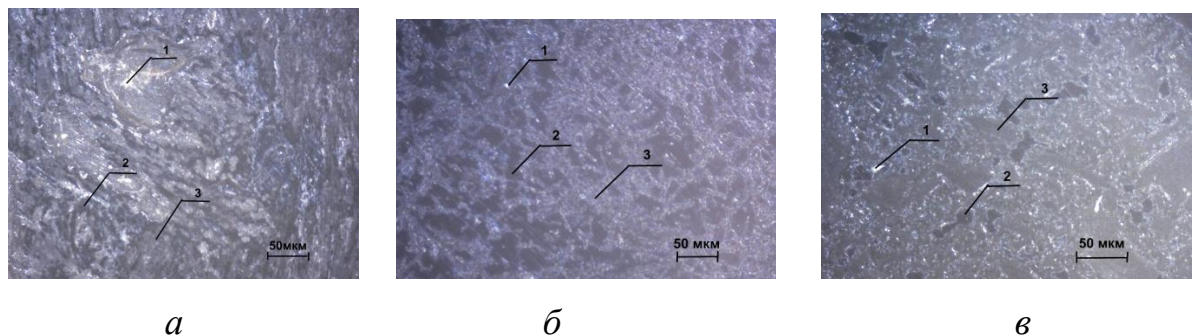


Рисунок 3.1 – Структур силіційованих ВВКМ: розроблений матеріал (а), «Вуглекомполит» - (б), НДІ «Графіт» - (в). 1 – вільний кремній, 2 – вуглець, 3 – карбід кремнію ($\times 120$)

Співвідношення компонентів (1), (2), (3) в силіційованих ВВКМ (рис.3.1) відповідають даним, представленим в таблиці 3.1.

Основними експлуатаційними характеристиками для силіційованих ВВКМ є щільність, модуль пружності, межі міцності на розтягування і стискування.

Основні характеристики силіційованих ВВКМ представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 - Фізико-механічні характеристики силіційованих ВВКМ, які визначені перпендикулярно напрямку пресування

| Силіційований ВВКМ | Щільність, $\times 10^3$ кг/м ³ | Модуль пружності, ГПа | Межа міцності на стискування (\perp шарам), МПа | Межа міцності на стиск ($//$ шарам), МПа |
|------------------------------|--|-----------------------|--|---|
| Без захисного покриття на ВВ | 2,56...2,65 | 45...65 | 130...140 | 8...11 |
| З захисним покриттям на ВВ | 2,23...2,31 | 114...119 | 220...240 | 15...18 |

Характеристики пружності і міцності розробленого матеріалу в середньому на 100 % перевищують силіційовані ВВКМ на основі волокон без захисного покриття.

3.5 Застосування силіційованих ВВКМ

Рівень розвитку сучасної техніки вимагає створення нових композиційних матеріалів здатних працювати в умовах, визначуваних високими швидкостями і питомими тисками, температурою середовища, її абразивною і хімічною дією на матеріал. Цим вимогам в достатній мірі задовольняє силіційований композиційний матеріал.

Силіційований композиційний матеріал по структурі є трикомпонентною системою, що містить вуглець, карбід кремнію і кремній, що не прореагував або вільний. В окремих випадках можлива наявність тієї або іншої добавки, призначених для поліпшення фізико - механічних або фізико - хімічних характеристик залежно від конкретної області використання матеріалу.

Вироби з силіційованого композиційного матеріалу широко застосовуються в металургії, хімічному і нафтохімічному машинобудуванні в якості вузлів тертя

3.5.1 Металургійне призначення

Силіційований графіт використовують як арматуру термопар занурення для рідкого чавуну і шлаку; контейнери і трубопроводи для транспортування розплавлених металів; футерувальний матеріал, стійкий в окислювальних середовищах; форми, стійкі до дії розплавленого скла; вироби стійкі в окислювальних газових середовищах при високих температурах.

Захисна арматура термопар занурення з силіційованого графіту витримує до 120 теплосмін від 2273 К до 293 К, практично не змочується розплавами кольорових металів і за 20 тис.годин роботи має знос не більше 1 мм [44].

Деталі з силіційованого графіту в 5...10 раз більше за стійку в розплавлених чавуні, алюмінії, золоті, шлаку, чим аналогічні деталі з несиліційованого графіту.

Силіційований вуглець-вуглецевий композиційний матеріал використовують як вогнетривкий матеріал для машин безперервного лиття заготовок (МБЛЗ).

Застосування вогнетривких виробів на МБЛЗ мають свої особливості: до них пред'являються підвищені вимоги відносно стійкості в тяжких умовах при тривалій службі. При безперервному розливанні сталі потрібна стійка робота дозуючих облаштувань проміжного ковша. Від стійкості цього вузла залежить стабільність розливання сталі і якість зливка. Вогнетривкі матеріали, вживані для дозуючих пристроїв, не забезпечують тривале розливання великих кількостей металу, що не дозволяє в повному об'ємі реалізувати переваги безперервного розливання на МБЛЗ.

Типові властивості вогнетривів вживаних для футерування проміжного ковша приведені в табл. 3.3 [44].

Таблиця 3.3 - Властивості вогнетривів для виготовлення розливних стаканів, голівки стопора і трубки, що входять в комплект проміжного ковша

| Показник | Розливний стакан | | | Голівка стопора | | Трубка | | | |
|------------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------|--------|------|------|------|
| | Ц | Цр | ВГ | Ц | ВГ | ПР | Ш | ВГ | |
| Вогнетривкість, °С | - | - | 1920 | - | 1920 | 1580 | 1730 | 1790 | |
| Пористість, % | 21,4 | 21,5 | 16,5 | 20,1 | 18,6 | 25,5 | 20,7 | 22,4 | |
| Межа міцності при стискуванні, МПа | 65 | 73 | 120 | 50 | 80 | 21 | 30 | 39 | |
| Вміст, % | SiO ₂ | 33,5 | 0,4 | 6,8 | 45,1 | 13,6 | 75,0 | 52,2 | 36,9 |
| | Al ₂ O ₃ | 0,5 | - | 92,3 | 1,2 | 85,3 | 20,1 | 42,6 | 58,7 |
| | ZrO ₂ | 65,9 | 95,1 | - | 52,3 | - | - | - | - |

Застосування шамотних і глинисто-графітових стаканів недоцільне із-за інтенсивного руйнування вогнетривів, каналу, що призводить до збільшення діаметру. Вогнетриви на основі мулиту і корунду сильно заростають, оскільки відбувається значна акумуляція і передача тепла через стінки стакану. Магnezитові і хромомагnezитові стакани виявилися непридатними також внаслідок їх великої схильності до затягування, що пояснюється підвищеною теплопровідністю цих матеріалів. Цирконографітові склянки піддаються роз'їданню розплавленою сталлю цей факт пояснюється вмістом в їх структурі вуглецю.

Частою причиною заміни цирконових стаканів є розтріскування і сколи нижньої частини стакану, що призводить до розбризкування струменя металу і погіршення якості зливка. Це пов'язано з недостатньою термічною стійкістю цирконових стаканів. На знос робочого каналу значний вплив робить також пористість матеріалу стакану [44].

У силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах поєднуються кращі властивості складових фаз - міцність, пластичність, зносостійкість, термостійкість і ін.

Безперервне розливання сталі є процесом, при якому рідка сталь з ковша заливається у відкриту водоохолоджувану бездонну виливницю (кристалізатор), з нижнього кінця якої витягується частково затверділий по периметру кристалізатора зливоч. Сталерозливний стакан найбільш відповідальний елемент стопорного пристрою, через який розливають з ковша рідкий метал.

Сталерозливні стакани виготовляють з шамота, високоглиноземистих вогнетривів, цирконових вогнетривів та ін. [45]. Основною проблемою безперервного розливання є швидкий знос стакану, а також затягування стакану і утворення настилей на нижній торцевій площині стакану. Знос стаканів при розливанні сталі представлений в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 - Знос стаканів при розливанні сталі

| № п/п | Стакани | Температура металу, К | Швидкість зносу, мм/хв. |
|----------|--------------------|--------------------------|----------------------------|
| 1 | Глинисто-графітові | 1773...1833 | 0,67...0,83 |
| 2 | Шамотно-каолінові | 1773...1833 | 0,10...0,19 |
| 3 | Високоглиноземисті | 1823 | 0,11 |
| 4 | Цирконові | 1773...1873 | 0,14...0,36 |
| 5 | СиліційованіВВКМ | 1773...1873 | 0,025 |

Зразки з силіційованого ВВКМ випробовувалися на стійкість, методом занурення їх в рідкий чавун і шлак. Швидкість зносу зразків силіційованого композиційного матеріалу менше швидкості зносу шамото-каолінових зразків на 75 %, глинисто-графітових на 96 %, високоглиноземистих на 77 % і цирконових на 82 %.

Швидкість зносу силіційованих ВВКМ вшляку складає 0,015 мм/хв. Це на 40 % вище, ніж в чавуні.

Хімічна стійкість силіційованого ВВКМ в розплавах кольорових металів вища, ніж в розплавах чорних металів. Стійкість визначалася, методом занурення зразків силіційованого ВВКМ в розплав алюмінію при 1033...1053 К. За 100 годин витримки в розплаві алюмінію зразки не змінювали свого зовнішнього вигляду, втрата маси склала до 1 %.

3.5.2 Загальнотехнічне призначення

Застосування силіційованого графіту марки СГ-П в якості конструкційного матеріалу для виготовлення деталей вузлів тертя турбінних датчиків витрати дасть можливість збільшити технічний ресурс останніх 5...8 раз [46].

Підшипники з силіційованого графіту знайшли широке застосування в герметичних насосах, працюючих в різних середовищах, а також в насосах нормального нафтового ряду [44]. Для деяких середовищ силіційований графіт є єдиним матеріалом, що забезпечує надійну і тривалу роботу. Недоліком силіційованого графіту є його лавинне руйнування при високих питомих навантаженнях в режимі сухого тертя [44].

Силіційований графіт СГ-П-0,5 порівняно з графітом СГ-П має більше рівномірний розподіл фаз і більшу стабільність фізико-механічних характеристик, що дозволяє використовувати його в найбільш відповідальних вузлах тертя.

Елементи вузлів тертя з силіційованого графіту працездатні при питомих тисках до 15 МПа і швидкостях ковзання до 200 м/с. Термін служби вузлів тертя не менше 50 тис.годин. [44].

Силіційований графіт марки СГ-П застосовується в турбінних датчиках витрати з різними облаштуваннями реєстрації числа оборотів ротора, які нині отримали широке поширення в різних машинах і апаратах. Подібні датчики

витрати є пристроями, придатними для виміру витрат рідин і газів з різними фізичними властивостями [47].

Широко застосовується силіційований графіт марки СГ-П для торцевих ущільнень хімічних апаратів. В порівнянні з іншими матеріалами, вживані в якості торцевих ущільнень, графіт СГ-П має низький коефіцієнт тертя, не набрякає в агресивних водних розчинах, хімічно стійкий, стійкий до теплових змін (градієнт температур 573...298 К) і має задовільні характеристики міцності [48].

З силіційованого графіту виготовляють: кільця ущільнювачів насосів і нагружних електродвигунів, що перекачують агресивні і ерозійні рідини, обробні циліндри і прядильні диски для кордових машин, що виробляють штучне волокно.

Застосовують силіційований графіт в торцевих ущільненнях осьових насосів [49], у турбінних датчиках витрати [46].

Висока хімічна стійкість в умовах агресивних середовищ при підвищених і високих температурах дає можливість рекомендувати силіційовані ВВКМ в конструкції сопел агрегату безперервного сірчанокислового травлення металопрокату. Сірчанокисле травлення реалізується в 20 % водному розчині сірчаної кислоти при температурі 298 К, що підігрівається перегрітою парою з температурою до 453 К, що подається в об'ємі ванни через соплові пристрої.

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто методи захисту графіту, з використанням тугоплавких жаростійких з'єднань, проводять шляхом впровадження розплаву того або іншого металу в поверхневі пори графітового виробу. У разі поверхневого просочення графіту, матеріал виробу зберігає властивості основи (графіту), а зовнішня оболонка виконує протиокислювальний захист при високотемпературній експлуатації в окислювальному середовищі.

2. Розглянуто чотири методи рідкофазного силіціювання вуглецевих матеріалів: метод занурення в рідкий кремній; метод інфільтрації; краплинний метод; метод поверхневих обмазок. Представлено переваги та недоліки кожного методу.

3. Розглянуто використання силіційованого графіта. Силіційований графіт використовують як арматуру термопар занурення для рідкого чавуну і шлаку; контейнери і трубопроводи для транспортування розплавлених металів; футерувальний матеріал, стійкий в окислювальних середовищах; форми, стійкі до дії розплавленого скла; вироби стійкі в окислювальних газових середовищах при високих температурах.

4. Для отримання силіційованого графіта використовують вуглецеві волокна: «ВМН-4», «УКН-5000», «Урал-24», для захистного покриття використовують зв'язуючий розчин (імпрегнат), який отримують в результаті гідролізу ЕС - 40 у присутності води і розчинника. В якості зв'язуючого використовували новолачну фенолоформальдегідну смолу СФ – 010. Для силіціювання ВВКМ використовували технічний кремній марок КР00.

5. Побудовано диференційне рівняння для розрахунку процесу просочення тобто заповнення пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм з урахуванням його взаємодії з вуглецем. Вирішення диференціального рівняння дозволяє визначити глибину проникнення рідкого кремнію по порі від часу просочення.

6. Отримано кінцеві рівняння для розрахунку маси вільного кремнію в пористому просторі вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу, кількості карбїду кремнію, що утворився та маси вільного вуглецю в об'ємі вуглець - вуглецевого композиційно матеріалу. Розроблені методики експериментального визначення карбїду кремнію, вільного вуглецю та суми кремнію і діоксиду кремнію.

7. Досліджено процес карбонізації ВВКМ. Проведено розрахунки просочення ВВКМ на основі вуглецевих волокон із захисним покриттям рідким кремнієм. Визначено температурний інтервал карбїдоутворення для ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям, який складає 1873...1973 К.

8. Проведено аналіз та розроблено заходи захисту від впливу небезпечних і шкідливих чинників в приміщенні лабораторії. Проведено розрахунок захисного відключення для електроустаткування.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Пат. 2482933 (США). Glass Impregnated Carbon Articles Augustin L.I. Qveneav, Опубликовано 27.9.59.
2. Кравецкий, Г.А. Поверхностная защита углеродных материалов от окисления / Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин, Б.Я. Кокушкин. вып. 6, - М. 1984. 52с.
3. Пат. П27804 ФРГ. Verfahren zur Stencraub der Beschickung der einzelnen Platze einer Fordervorrichtung. Kuno Radius, опубликован 18.10.69.
4. Пат. 817140 Великобритания. Improvements in or relating to Carbon Electrodes, фирма «Diamond Alali Company». Опубликовано 22.7.59.
5. Стрелец, Х.Л. Способ защиты угольных и графитовых электродов от окисления: А. с. 190589 СССР. / Х.Л. Стрелец, Н.В. Бондаренко; Опубл. 29.12.66. Бюл. №2.
6. Пат. 4103046 США. Method of Impregnating Carbon Electrodes. Toku Taniguchi. Опубликовано 25.7.78.
7. Стрелец, Х.Л. Графитовый электрод с защитным покрытием: А.с. 190590 СССР. / Х.Л. Стрелец, Н.В. Бондаренко; Опубл. 29.12.66. Бюл. №2.
8. Сухоруков, И.Ф. Способ защиты от окисления углеграфитовых изделий: А.с. 201949 СССР. / И.Ф. Сухоруков, М.С. Горпиненко, Т.В. Костарева; Опубл. 08.06.67. Бюл. № 18.
9. Пат. 2042225 (ФРГ). Verfahren und Losungen zur Verbesserung der Oxydationsbestandigkeit von Gegenstanden aus amorphen Kohlenstoff oder Graphit, Baldieri, Francesco, Borgianni, Carlo. Опубликовано 29.07.71.
10. Костарева, Т.В. О взаимодействии напыленного алюминиевого слоя с графитовой подложкой /Т.В. Костарева, А.И. Шейкман, В.А. Бочарников // Цветные металлы. – 1982. № 9, с.59-61.
11. Костарева, Т.В. Влияние электродуговой обработки на прочность сцепления покрытия с электродным графитом / Т.В. Костарева, В.А.

Бочарников, В.П. Балыкин - В кн.: Производство углеродных материалов. М.: НИИГрафит, 1981, с.90-94.

12. Пат. 28739 Болгария. Метод за поучаване на защитно покритие на графитни електроди. Въев Алексядър Йорданов. Пеев Васил Георгиев. Опубликовано 25.7.80.

13. Поляков, С.П. Плазменно-пламенное напыление металлотермических покрытий. / С.П. Поляков, Г.А. Поздеев, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин -В кн.: Композиционные покрытия. Житомир, 1980, с.13-14.

14. Пат. 24492 Болгария. Автотатично съоръжение за нанояне на защитно покритие върху графитни електроди. Койчев Тодор Янков, Георгиев Георги Межев. Опубликовано 25.12.81.

15. Пат. 1386611 Великобритания. Protection of Graphite Electrodes. Clive Graham Lorrin, Josef Schiffarth. Опубликовано 27.9.59.

16. Шехтер, С.Я. Опытнo – промышлeнная плазменная установка для напыления покрытий / С.Я. Шехтер, А.М. Резницкий, В.Ю. Суворов // Сварочное производство – 1982. №8, с. 41.

17. Конокотин, В.В. Некоторые эксплуатационные свойства оксиметаллических покрытий на графите / В.В. Конокотин, Г.А. Поздеев, Г.А. Кравецкий // Физика и химия обработки материалов – 1983. №6, с. 134 – 136.

18. Поляков, С.П. Плазменно-пламенное напыление металлотермических покрытий / С.П. Поляков, Г.А. Поздеев, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин – В кн.: Высокотемпературная защита материалов. - Л.: Наука, Вып. IX, 1981. - с. 142 – 146.

19. Кравецкий, Г.А. Экспериментальная оценка напряжений в плазменных покрытиях на графите / Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин, В.А. Урсин – Неорганические материалы, т. 16, №8, 1980. - с. 1490 – 1492.

20. Кокушкин, Б.Я. Об эффективности защиты покрытий электродов / Б.Я. Кокушкин, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин – Цветные металлы, №5, 1982. - с. 44 – 47.
21. Трофимов, В.В. Способ изготовления силицированного графита А.с. 393208 СССР. В.В. Трофимов; Опубл. 10.08.73. Бюл. №33.
22. Пат. 2718143 (ФРГ). Aus Graphit, Kunstgraphitteilchen oder kunstgraphitähnlichen Werkstoffen hergestellten Teilchen gebildeter Formkörper mit Korrosionsfester Schutzschicht Sowie Verfahren zu dessen Herstellung. Lah leich, Hartmot; Pflaum, Peter; Naoumidis, Aristides. Опубликовано 16.11.78.
23. Пат. 3164489 США. Silicon Impregnated Graphite and Process for Producing Same. Arthur J. Timper. Опубликовано 05.01.65.
24. Кокушкин, Б.Я. Смачиваемость графита ГМЗ расплавами Si + Cu / Б.Я. Кокушкин, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин – Адгезия расплавов и пайка материалов, вып. II, 1984. - с. 83 – 85.
25. Пат. 2482933 (США). Glass Impregnated Carbon Articles Augustin L.I. Qveneav, Опубликовано 27.9.59.
26. Кокушкин, Б.Я. Применение ферросплавов для защиты электродов дуговых печей от окисления / Б.Я. Кокушкин, Г.А. Кравецкий, А.Н. Шуршаков – Цветные металлы, №2, 1984. - с. 49 – 51.
27. Пат. 1671065 ФРГ. Kohlenstoff – oder Graphitformkörper. Rubisch, Ottmar. Опубликовано 01.07.76.
28. Пат. 1671180 ФРГ. Verfahren zur Herstellung dichter Körper aus Silizium – Karlid. Forrest, Christopher William. Опубликовано 29.11.73.
29. Пат. 2766032 США. Impregnated Croable. George Meister. Опубликовано 09.10.56.
30. Дергунова, В.С. Способ защиты графитовых стопорно – разливочных устройств: А.с. 350326 СССР. В.С. Дергунова, А.Н. Шуршаков, Б.Л. Сизов. Опубл. 16.01.73. Бюл. №7.
31. Пат. 3632444 США. Graphite Anode Treatmend. Morris P. Grutheer, John A. Peterson, Опубликовано 04.01.72.

32. Пат. 1615404 ФРГ. Lichtbogenofen. Rubisch, Ottmar. Опубликовано 14.05.70.
33. Пат. 1570348 Великобритания. Coated Graphit Dies. John Malcolm Fletcher. Опубликовано 02.07.80.
34. Кравецкий, Г.А. Смачивание графита железосодержащими расплавами / Г.А. Кравецкий, Б.Я. Кокушкин, В.В. Конокотин, Л.В. Антонова – Адгезия расплавов и пайка материалов. вып. 6, 1980. - с. 83 – 86.
35. Трофимов, В.В. Способ изготовления силицированного графита А.с. 393208 СССР. В.В. Трофимов; Опубл. 10.08.73. Бюл. №33.
36. Кокушкин, Б.Я. Смачивание графита стандартными ферросплавами / Б.Я. Кокушкин, Г.А. Кравецкий, В.В. Конокотин, А.Н. Шуршаков – Адгезия расплавов и пайка материалов, вып. 10, 1982. - с. 31 – 34.
37. Пластики конструкционного назначения / Под. ред. Е.Б. Тростянской. - М., «Химия», 1974. - 304с.
38. Rider S., Hardy E. Adv. in Chem., 1962, № 34, p. 179-190.
39. Справочник по пластическим массам / Под. ред. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина. - М.: «Химия», 1967, - 462с.Т.1.
40. Vale C. Aminoplastics. London, 1964, 186p.
41. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб / Пер. с англ. Ф.А. Шутова. - М.: Химия, 1983. – 280с.
42. Бушуев, Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы / Ю.Г. Бушуев, М.И. Персин, В.А. Соколов. - М.: Металлургия, 1994. - 128с.
43. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. - М.: Аспект Пресс, 1997. – 718с.
44. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. - М.: Наука, 1979. - 248 с.
45. Малкин, А.Я. Реология в процессах образования и превращения полимеров / А.Я. Малкин, С.Г. Куличихин. - М.: Химия, 1985. - 240 с.

46. Бутковский, А.Г. Структурная теория распределенных систем. - М.: Наука, 1977. - 319 с.
47. Елютин, В.П. Высокотемпературные материалы /В.П. Елютин, В.И. Костиков, Б.С. Лысов. - М.: «Металлургия», 1973. 463с. с ил.
48. Washburn, E. W. – “Phys. Rev.”, 1921, v. 17, №3, p. 273 – 285.
49. Елютин, В.П., Костиков В.И., Маурах М.А. – «Изв. вуз. Черная металлургия», 1965, №1, с. 50 – 54.
50. Тарабанов, А.С. Силицированный графит / А.С. Тарабанов, В.И. Костиков. - М.: «Металлургия», 1977. - 208с.
51. Костиков, В.И. Гидродинамика пористых графитов / В.И. Костиков, Г.В. Белов. – М.: «Металлургия», 1988. - 208с.
52. Тарабанов, А.С. Некоторые антифрикционные свойства силицированного графита марки СГ-П / А.С Тарабанов, Ю.И. Кошелев, Л.А. Мостовой.: Сб. тр. Конструкционные материалы на основе углерода №12, 1977.- с.147.