

УДК 666.7

DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-65-70

О.Ю. Сорокин¹**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КРЕМНИЕМ (обзор)**

Показана актуальность создания сверхвысокотемпературных керамических материалов с рабочей температурой свыше 1650°C, однако не теряют своей актуальности углеродкарбидокремниевые материалы для создания крупногабаритных изделий, например, носового кока, полученного методом жидкофазного силицирования, для экспериментального орбитального корабля многоразового использования. Для регулирования фазового состава и сохранения углеродного волокна от эрозии при силицировании необходимо четкое понимание механизма взаимодействия углеродного материала с кремнием.

Рассмотрены предполагаемые механизмы карбидообразования – диффузионный и растворения–осаждения. Показано, что до сих пор определенной четкости в понимании механизма карбидообразования не существует, однако полученные экспериментальные данные указывают на многостадийность процесса взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния, а также сильное влияние структурных особенностей углеродных материалов на процесс силицирования. Для установления механизма карбидообразования необходимо проведение дополнительных экспериментов с привлечением современных методов исследования.

Ключевые слова: углеродное волокно, механизм карбидообразования, композит, кремний.

The state of the art of high-temperature materials with working temperatures higher than 1650°C was shown. However, C–SiC materials are still of interest in manufacturing of large-sized parts, for example, a nose cone produced by liquid silicon infiltration for an experimental shuttle orbiter. With the purpose to control phase composition of C–SiC material and to avoid erosion of carbon fibers when being siliconized, it is crucial to understand the mechanism of interaction between carbon material and Si.

Some possible mechanisms of carbide formation are highlighted, i.e. diffusion-based and solution-precipitation ones. It was shown that there is no full agreement concerning the above mechanism up to now. Nevertheless, the obtained experimental data indicate the multistage nature of the mechanism of siliconization as well as a strong influence of structural peculiarities of carbon materials on the siliconization process. Further studies with the use of up-to-date investigation methods are necessary to define more precisely the siliconization mechanism.

Keywords: carbon fiber, mechanism of SiC formation, composite, silicon.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Актуальность создания высокотемпературных материалов и теплонагруженных конструкций на их основе, способных работать в окислительной среде при высоких температурах, обусловлена созданием авиационных и ракетных двигателей нового поколения с повышенными тактико-техническими, экологическими и экономическими показателями [1–6].

Большое количество как зарубежных, так и отечественных работ в настоящее время направлено на разработку керамических и композиционных материалов, предназначенных для изготовления на их основе теплозащиты наиболее теплонапряженных участков корпуса орбитальных кораблей многоразового использования, гиперзвуковых летательных аппаратов. Применяемые ранее материалы с рабочей температурой до 1650°C в настоящее время не могут быть использованы или требуют серьезной доработки, в том числе нанесения специальных покрытий [7, 8].

Вместе с тем при изготовлении изделий на основе углеродкарбидокремниевых материалов (C–SiC), таких как носовой кок экспериментального орбитального корабля многоразового использования, применяют метод жидкофазного силицирования как наиболее эффективный при получении крупногабаритных изделий (рис. 1).

Для защиты углеродных волокон от эрозии при взаимодействии с кремнием, как правило, проводят процесс нанесения на его поверхность пироуглеродного покрытия методом CVD. В результате реакции карбидообразования на поверхности углеродного волокна формируется слой карбида кремния определенной толщины, препятствующий дальнейшему взаимодействию углеродного материала с расплавом кремния. Основными фазами полученного композиционного материала являются карбид кремния, углерод и свободный кремний, обладающий относительно низкой температурой плавления (1410°C).

Таким образом, для получения композиционного материала с контролируемым фазовым составом необходимо понимать механизм взаимодействия углеродного материала с кремнием.

Непосредственно перед обсуждением существующих гипотез механизма карбидообразования рассмотрим экспериментальные данные и основные выводы, сделанные различными исследователями, при взаимодействии расплава кремния с углеродными материалами.

– Многими авторами было показано, что образование поликристаллического слоя SiC толщиной l происходит непосредственно при контактировании реагентов в течение времени τ , причем его рост на начальном этапе (как правило – до 15–20 мин контакта) хорошо описывается выражением $l \sim \tau^n$, где $n=1/2$ (чаще) или $1/4$ (реже), а затем либо $l \sim \tau^{3/4}$, либо его толщина изменяется очень незначительно [10–14]. С практической точки зрения важность данных наблюдений заключается в том, что проведение процесса силицирования с временем выдержки >15–20 мин нецелесообразно.

Кроме того, из данных таблицы следует, что толщина слоя SiC при приблизительно одинаковых температуре силицирования и времени выдержки может отличаться более чем в 2 раза для различных углеродных материалов. В частности, при увеличении степени совершенства кристаллической структуры углеродного материала в определенном диапазоне его реакционная способность по отношению к кремнию, выраженная толщиной карбидного слоя, возрастает. Более того, столь быстрое увеличение толщины слоя SiC (например, для стеклогуглерода 0,55 мкм/мин) указывает на преобладание не диффузионного механизма его роста – по крайней мере в первые минуты взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния.

– Температура силицирования и время выдержки позволяют значительно увеличить толщину карбидного слоя – особенно в первые секунды (или несколько минут) процесса силицирования углеродных материалов [11, 17].

– Многими авторами отмечается образование не монослоя SiC на границе Si–C, а слоя, состоящего из двух подслоев. Первый подслой SiC толщиной в несколько десятков (сотен) нанометров (как правило – от 40 до 200 нм) находится между углеродным материалом и более толстым вторым подслоем SiC [13, 18]. Второй подслой SiC толщиной несколько микрометров (как правило – от 1 до 20 мкм) располагается между более тонким слоем и кремнием. Подслой SiC более плотный по сравнению с первым подслоем (рис. 2), поскольку отношение концентраций кремния в точках *B* и *C* равно 0,88. Это означает, что первый подслой не является однородным, а состоит из кристаллов SiC, разделенных между собой прослойкой кремния.

Необходимо отметить, что некоторые авторы не отслеживают четкой границы между двумя подслоями, но отмечают бимодальное распределение кристаллов SiC, размеры которых отличаются более чем на порядок [19, 20].

Другой важной особенностью многих работ является то, что при увеличении температуры силицирования выше 1550–1600°C различие между этими подслоями пропадает, и слой SiC становится однородным.

Из сказанного следует, что, возможно, механизм образования этих двух подслоев различен, поскольку в противном случае распределение кристаллов SiC по размерам не было бы бимодальным. С увеличением температуры, вероятно, происходит растворение более тонкого подслоя SiC с его последующей кристаллизацией, способствующей увеличению ширины второго подслоя.

Рассмотрим подробнее существующие гипотезы механизма карбидообразования.

Механизм образования карбида кремния в результате реакции жидкого кремния с углеродом в основном изучался эмпирически, что привело к различным результатам [11, 13–30]. Основные работы, посвященные данному вопросу, в зависимости от точки зрения авторов можно разделить на две группы:

- лимитирующим фактором процесса образования SiC является диффузия реагентов (атомов углерода и кремния) через слой SiC;
- механизм растворения–осаждения, т. е. кристаллизация SiC из пересыщенного углеродом расплава кремния.

Диффузионный механизм образования карбида кремния

В работах [21, 26] представлен двухстадийный механизм образования карбидного слоя. Первоначально происходит гетерогенное зародышеобразование SiC, что приводит к возникновению непрерывного поликристаллического слоя. Дальнейший рост карбидной фазы определяется диффузией реагентов через слой SiC. Согласно работе [26] растворение углерода в жидком кремнии происходит постоянно, приводя к образованию кластеров Si–C, которые избирательно адсорбируются на поверхности «жидкость–твердое тело». После насыщения адсорбционного слоя кластерами Si–C, образуется двухмерный непрерывный слой путем гетерогенного зародышеобразования и роста кристаллов. Образование первичного слоя карбида кремния происходит быстро, и дальнейший его рост осуществляется за счет диффузии углерода и кремния через слой SiC. В работе [21] приводится параболическое уравнение роста слоя SiC, зависящее от коэффициентов диффузии углерода и кремния.

Исследования диффузии углерода и кремния в поликристаллическом β -SiC проведены в работах

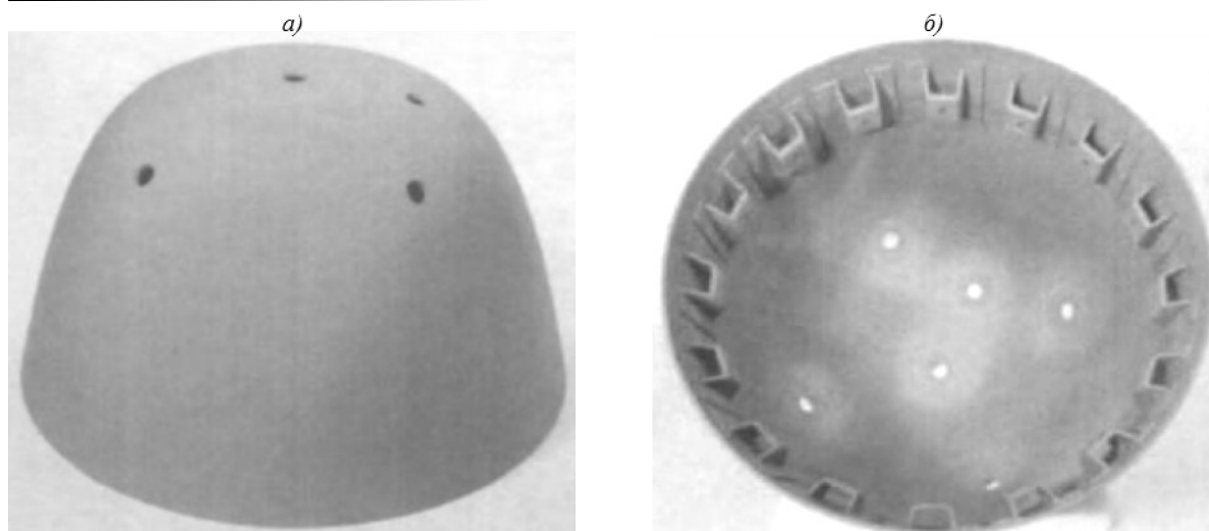


Рис. 1. Носовой кок экспериментального орбитального корабля многоразового использования EXPERT (Ø716 мм, высота 413,5 мм, Германия):
 а – внешний вид; б – вид изнутри [9]

Влияние температуры и времени выдержки на толщину слоя SiC

Углеродный материал	Режим силицирования		Толщина слоя SiC, мкм	Литературный источник
	температура, °С	выдержка, мин		
Графит (Росо)	1430	20	16±4	[13]
Компактированный материал на основе порошков алмаза	1450	20	6,5	[15]
Стеклоуглерод	1430	10/20/180	4,5/10/ 10,5	[14]
Низко/высокомодульное вискозное волокно	1500	5	0,3/0,6	[16]

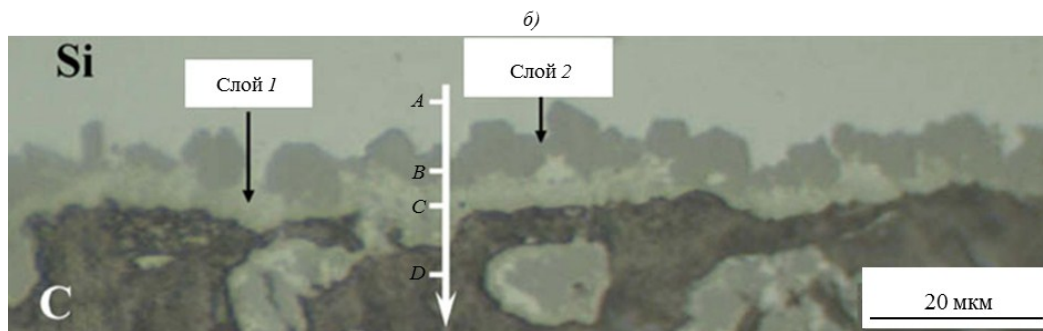
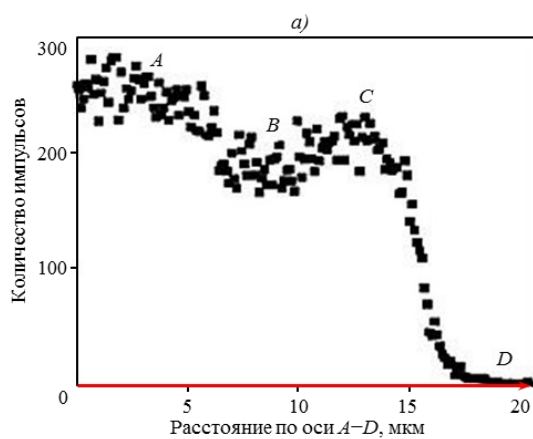


Рис. 2. Концентрационная кривая (а) распределения Si в переходной зоне Si-SiC-C (линия А-В-С-Д на б) и слой SiC (б) в переходной зоне Si-SiC-C, состоящий из двух подслоев [13]

[27, 28]. Согласно этим данным, если коэффициент самодиффузии углерода в кристаллической решетке в 50–100 раз выше, чем кремния, то рост слоя SiC происходит за счет миграции углерода через карбид кремния с дальнейшей реакцией карбидообразования на поверхности SiC–Si.

Аналогичный подход рассмотрен в работе [14], в которой модель роста карбидного слоя заключается в том, что атом кремния способен передать один электрон карбидному слою, в то же время атом углерода принимает один электрон, образуя ион C⁻. Происходит движение отрицательного иона углерода через слой SiC по вакансионному механизму. В соответствии с выведенным уравнением [14] толщина карбидного слоя пропорциональна времени $t^{1/4}$. Однако расчетные результаты данной работы в 4 раза отличаются от экспериментальных значений.

Основным недостатком диффузионного механизма является то, что с его помощью невозможно объяснить следующие экспериментальные результаты:

- быстрый рост слоя SiC в первые секунды (минуты) взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния. Так, в работе [13] показано, что непосредственный расчет толщины слоя SiC с использованием коэффициента межзеренной диффузии углерода дает заниженное значение толщины слоя SiC в несколько микрометров по сравнению с экспериментальными результатами, полученными в этой работе;

- образование второго подслоя SiC или разрозненных крупных кристаллов SiC (диаметром 1–20 мкм) непосредственно в Si.

Механизм растворения–осаждения

В работах [23, 29] представлен механизм роста карбидного слоя, при котором сначала происходит экзотермическая реакция ($\Delta H = -247$ кДж/моль) растворения углерода в жидком кремнии, затем кристаллизация β -SiC из пересыщенного раствора углерода в кремнии, которая также сопровождается выделением тепла ($\Delta H = -115$ кДж/моль). Протекание экзотермических реакций приводит к локальному разогреву в местах растворения углерода и осаждения карбида кремния, что вызывает дальнейшее увеличение растворимости углерода в кремнии. Температурный градиент в кремнии вызывает быструю локальную диффузию углерода в более холодные области расплава, где и происходит кристаллизация и осаждение карбида кремния.

Более полное понимание механизма роста карбидного слоя невозможно без оценки влияния структуры углеродного материала на данный процесс. В работе [14] делается вывод о том, что рост слоя β -SiC на стеклоуглероде и поликристаллическом графите происходит по одинаковому механизму. На основании независимости толщины карбидного слоя от продолжительности процесса и появления частиц SiC вне зоны реакции, авторы работы [14] считают, что полученные экспериментальные результаты находятся в противоречии с предположением о диффузионном механизме роста слоя SiC. Таким образом, сделано предположение о том, что рост карбидного слоя осуществляется по механизму растворения–осаждения, причем растрескивание слоя SiC вносит дополнение в данный механизм.

Основным недостатком рассмотренного механизма является неспособность с его помощью объяснить следующие экспериментальные

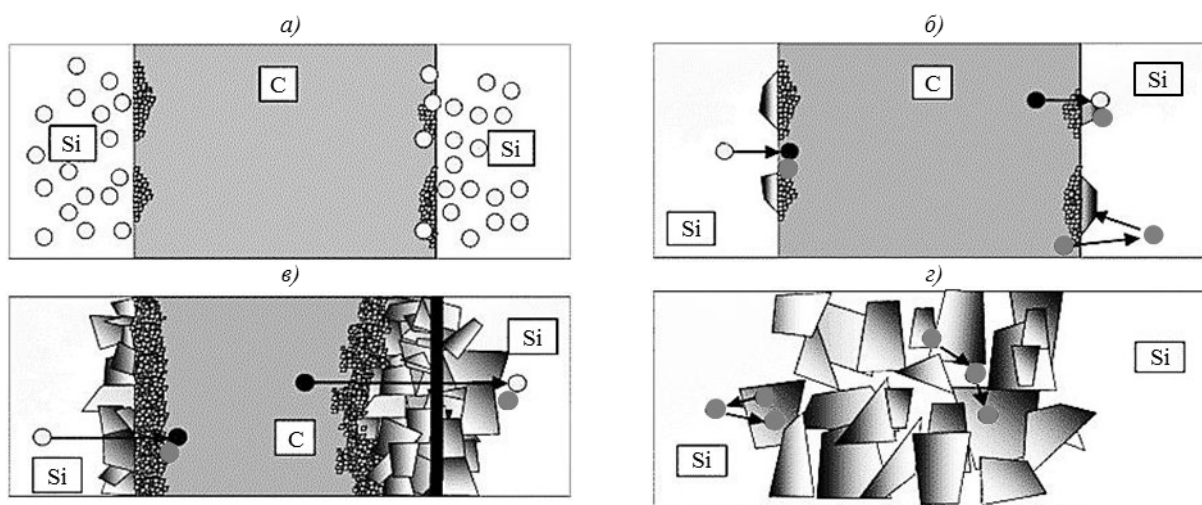


Рис. 3. Механизм карбидообразования и изменение микроструктуры при силицировании углеродного материала [30]:

- – углерод; ○ – кремний; ● – SiC; ■ – нанозерна SiC; ▽ – укрупненные частицы SiC

результаты: зависимость кинетики роста карбидного слоя от структуры углеродного материала.

Действительно, согласно данному механизму непосредственно перед кристаллизацией SiC происходит атомарное растворение углеродного материала, при этом кинетика роста карбидного слоя не должна зависеть от структуры углеродного материала, что противоречит данным таблицы.

Комбинированный механизм образования карбидного слоя

В работе [30] предложен многостадийный механизм карбидообразования, схематичная модель которого приведена на рис. 3.

Для установления основных стадий процесса взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния образцы силицировали как в парах кремния, так и методом жидкофазной пропитки. В работе [30] выявлены следующие фазы формирования карбидного слоя.

Стадия зародышеобразования при температуре $<1410^{\circ}\text{C}$. Непосредственно перед началом жидкофазной пропитки пары Si проникают в глубь углеродного материала, и происходит гетерогенное зародышеобразование нанозерен SiC на углеродной поверхности (см. рис. 3, а).

Начальная фаза при температуре $>1410^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 3, б):

– диффузия расплава Si через образовавшийся слой нанозерен SiC, дальнейшее осаждение нанозерен SiC на углеродной поверхности;

– растворение углерода и нанозерен SiC в расплаве Si с последующим ростом зерен SiC более крупного размера непосредственно в расплаве Si.

Промежуточная фаза при температуре $>1410^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 3, в):

– диффузия Si через образовавшийся слой SiC с образованием нанозерен SiC в углеродном материале (черная линия на рис. 3 соответствует прежней границе углеродного материала);

– диффузия углерода через слои SiC и растворение углеродных и SiC кластеров в расплаве Si с последующей перекристаллизацией на зернах SiC более крупного размера.

Завершающая фаза при температуре $>1410^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 3, г) – растворение оставшихся нанозерен SiC с последующей рекристаллизацией на SiC зернах более крупного размера.

Таким образом, проведенный анализ литературных источников показал, что до сих пор определенной четкости в понимании механизма карбидообразования не существует, однако полученные экспериментальные данные указывают на многостадийность процесса взаимодействия углеродного материала с расплавом кремния, а также на сильное влияние структурных особенностей углеродных материалов на процесс силицирования [31]. Для установления механизма карбидообразования необходимо проведение дополнительных экспериментов с привлечением современных методов исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солнцев Ст.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Высокотемпературные стеклокерамические покрытия и композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 359–368.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники //Стекло и керамика. 2012. №4. С. 7–11.
4. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 06 (viam-works.ru).
5. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).
6. Сорокин О.Ю., Гращенко Д.В., Солнцев С.Ст., Евдокимов С.А. Керамические композиционные материалы с высокой окислительной стойкостью для перспективных летательных аппаратов (обзор) //Труды ВИАМ. 2014. №6. Ст. 08 (viam-works.ru).
7. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» /Под ред. Е.Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь». 2013. 128 с.
8. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада //Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
9. Zuber C., Reimer T., Stubicar K., Heidenreich B., Hald H. Manufacturing of the CMC nose cap for the expert spacecraft /Proc. of conf. «Advanced Processing and Manufacturing Technologies for Structural and Multifunctional Materials IV». Daytona Beach. 2010. P. 59–71.
10. Chiang Y.-M., Messner R.P., Terwilliger C.D. Reaction-formed silicon carbide //Mater. Sci. Eng. A. 1991. №144. P. 63–74.
11. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
12. Mukasyan A., White J.D.E. Electrically induced liquid infiltration for the synthesis of carbon/carbon–silicon carbide composite //Cer. Int. 2009. №28. P. 3291–3299.

13. Voytovych R., Israel R., Calderon N., Hodaj F., Eustathopoulos N. Reactivity between liquid Si or Si alloys and graphite // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. №32. P. 3825–3835.
14. Zhou H., Singh R.N. Kinetics model for growth of silicon carbide by the reaction of liquid silicon with carbon // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. №78. №9. P. 2456–2462.
15. Mlungwane K., Sigalas I., Herrmann M. et al. The wetting behaviour and reaction kinetics in diamond–silicon carbide systems // *Cer. Int.* 2009. №35. P. 2435–2441.
16. Hillig W. Making ceramic composites by melting infiltration // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1994. V. 73. №4. P. 56–62.
17. Margiotta J.C., Zhang D., Nagle D.C. Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy // *Int. J. Refr. Metals & Hard Mater.* 2010. №28. P. 191–197.
18. Favre A., Fuzellier H., Suptil J. An original way to investigate the siliconizing of carbon materials // *Ceram. Int.* 2003. №29. P. 235–243.
19. Сапронов Р.Л., Мех В.А., Румянцев В.И. Исследование процесса взаимодействия волокнистых и порошкообразных углеродных материалов с расплавом кремния // *Физика и химия стекла.* 2011. №5. С. 770–788.
20. Safi S., Rad R.Y. In situ synthesis of nano size silicon carbide and fabrication of C–SiC composites during the siliconization process of mesocarbon microbeads preforms // *Cer. Int.* 2012. №38. P. 5081–5087.
21. Fitzer E., Gadow R. Fiber–reinforced silicon carbide // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1986. V. 65. №2. P. 326–335.
22. Minnear W.P. Interfacial energies in the Si/SiC system and the Si+C reaction // *Commun. Am. Ceram. Soc.* 1982. P. 10–11.
23. Ness J.N., Page T.F. Microstructural evolution in reaction – bonded silicon carbide // *J. Mater. Sci.* 1986. №21. P. 1377–1397.
24. Pumpuch R., Bialoskorski J., Walasek E. Mechanism of reactions in the Si₁+Cf system and the self–propagating high–temperature synthesis carbide // *Ceram. Int.* 1987. №13. P. 63–68.
25. Singh M., Behrendt D.R. Reactive melt infiltration of silicon – molybdenum alloys into microporous carbon preforms // *Mater. Sci. Eng.* 1995. №A194. P. 193–200.
26. Li J.G., Hausner H. Reactive wetting in the liquid – silicon/solid carbon system // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. №4. P. 873–880.
27. Hon M.H., Davis R.F. Self–diffusion of ³⁰Si in polycrystalline β–SiC // *J. Mater. Sci.* 1980. №15. P. 2073–2080.
28. Hon M.H., Davis R.F. Self–diffusion of ¹⁴C in polycrystalline β–SiC // *J. Mater. Sci.* 1979. №14. P. 2411–2421.
29. Scace R.I., Slack G.A. Solubility of carbon in silicon and germanium // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 30. №6. P. 1551–1555.
30. Zolfrank C., Sieber H. Microstructure evolution and reaction mechanism of biomorphous SiSiC ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. №1. P. 51–58.
31. Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Сорокин О.Ю. и др. Исследование взаимодействия кремния с углеродными материалами // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. №5. С. 12–18.