

06

## Метод расчета фазового состава SiC–Si–C-материалов, получаемых силицированием углеродных матриц

© А.Е. Ершов, С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов

Институт физики твердого тела РАН,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия  
e-mail: erшов@issp.ac.ru

(Поступило в Редакцию 1 июня 2016 г.)

Рассмотрен процесс получения SiC–Si–C-материалов путем силицирования пористых углеродных матриц и разработана расчетная методика определения их фазового состава. Проведен анализ процесса силицирования заготовок двух типов: биоморфных углеродных матриц, полученных пиролизом древесины, и искусственных пористых графитов, полученных смешением и компактированием углеродных порошков с органической связкой. Показано хорошее совпадение расчета фазового состава с результатами, полученными металлографическим методом анализа микроструктуры.

DOI: 10.21883/JTF.2017.06.44512.1913

### Введение

Керамические материалы на основе карбида кремния используются для изготовления деталей узлов и конструкций, работающих при высоких температурах в жестких условиях абразивных и химически активных сред в атомной, металлургической, химической, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а также в качестве элементов газотурбинных двигателей для увеличения эксплуатационных температур, ведущих к существенному повышению их эффективности. Сферы применения карбидокремниевых материалов обусловлены их высокой жаропрочностью, твердостью, стойкостью к многократным теплосменам и агрессивным средам, износостойкостью, низкой плотностью и структурной стабильностью при длительных высокотемпературных нагрузениях в окислительной атмосфере [1–3].

Большинство существующих методов получения карбидокремниевых материалов, например, изготовление реакционносвязанных керамик, горячее прессование или высокотемпературное спекание порошков карбида кремния накладывают ограничения на форму получаемой заготовки (пластины, диски, кольца). В связи с этим и из-за высокой твердости карбида кремния при изготовлении деталей, имеющих сложную форму, требуется дорогостоящая механическая обработка с использованием алмазного инструмента.

Поэтому весьма перспективными являются методы получения карбидокремниевых керамик путем безусадочного силицирования (пропитка углеродсодержащей заготовки расплавом кремния с образованием карбида кремния) пористых углеродных материалов. Такие методы позволяют задать форму конечного изделия на стадии мягкой заготовки, что минимизирует финишную обработку керамических деталей и значительно снижает их себестоимость. В качестве исходной углеродной заготовки может использоваться либо искусственный пористый

графит, полученный смешением и компактированием углеродных порошков с органической связкой [4–8], либо биоморфная матрица, полученная пиролизом древесины [8–10].

Использование данных методик позволяет управлять в широких пределах плотностью и структурой пор углеродной заготовки за счет изменения давления прессования, фракции порошка графита и количества связующего при изготовлении искусственных пористых графитов [4–6], а также за счет выбора породы древесины и ее предварительной деформации при изготовлении биоморфных углеродных матриц [9–11]. Это, в свою очередь, приводит к существенному изменению фазового состава и структуры SiC–Si–C-материала после силицирования, что позволяет в большом диапазоне управлять свойствами получаемых керамик и оптимизировать их под конкретные применения. В связи с этим одной из актуальных задач является прогнозирование фазового состава таких материалов.

Ранее определена плотность углеродной матрицы —  $0.96 \text{ g/cm}^3$ , иногда называемая „критической“, при силицировании которой образуется однофазная SiC-керамика [1]. Для матриц с плотностью меньше критической, получены выражения для расчета объемных долей кремния и карбида кремния при полном превращении углерода в SiC [5]. Предложенные модели силицирования пористых углеродных матриц с плотностью больше критической [12,13] используют в качестве параметров размеры и структуру пор, реакционную способность углеродного материала, скорость растекания расплава по поверхности углерода и другие факторы, влияющие на кинетику образования SiC. Это затрудняет проведение расчетов, так как определение параметров моделей само по себе является трудоемкой задачей, требующей специального оборудования.

В настоящей статье предложен существенно более простой метод определения фазового состава, основанный на сравнении измеренной и рассчитанной термо-

динамически равновесной плотности материала. Дополнительно в работе приводится методика определения необходимого количества кремния для получения беспористой SiC–Si–C-керамики.

## Расчет плотности керамического материала после силицирования

Силицирование углеродных матриц сопровождается сложными физико-химическими процессами, такими как растекание кремния по поверхности пористой углеродной заготовки с одновременной капиллярной пропиткой, реакция карбидообразования на межфазной границе, сопровождающаяся большим выделением тепла, и др.

Несмотря на это, материал после силицирования обладает достаточно простой для анализа структурой, состоящей из трех фаз: карбида кремния, кремния и углерода. При этом характеристики этих фаз (в частности, плотность) практически не зависят от особенностей проведения процесса силицирования из-за их низкой взаимной растворимости [14].

В связи с этим для расчета можно принять, что:

- 1) углерод и кремний не растворяются в карбиде кремния и друг в друге;
- 2) пористость материала после силицирования равна нулю.

Такие допущения позволяют значительно упростить расчет процессов массопереноса элементов во время силицирования и свести его к взаимодействию расплава кремния с углеродом заготовки с образованием карбида кремния при соответствующих этой реакции изменениях массы и плотности образца.

При силицировании углеродной заготовки с плотностью  $\rho_C^0$  и объемом  $V_0$  ее исходная масса  $m_C^0$  равна

$$m_C^0 = \rho_C^0 V_0. \quad (1)$$

Масса оставшегося после силицирования непрореагировавшего углерода  $m_C^k$  рассчитывается по формуле

$$m_C^k = R_C m_C^0, \quad (2)$$

где  $R_C$  — доля непрореагировавшего углерода.

Масса карбида кремния, образовавшегося в процессе силицирования, определяется по формуле

$$m_{SiC} = m_C^0 (1 - R_C) l, \quad (3)$$

где  $l = M_{SiC}/A_C$  — отношение молекулярной массы карбида кремния к атомной массе углерода.

Объем образца  $V_k$  после силицирования с учетом его возможного изменения равен

$$V_k = \beta V_0 = V_C + V_{SiC} + V_{Si}, \quad (4)$$

где  $\beta = V_k/V_0$  — объемный коэффициент усадки,  $V_C$ ,  $V_{SiC}$ ,  $V_{Si}$  — объемы, занимаемые углеродом, карбидом кремния и кремнием соответственно.

В процессе силицирования часть кремния расходуется на реакцию образования карбида кремния. Масса этого кремния  $m_{Si}^{C \rightarrow SiC}$  определяется по формуле

$$m_{Si}^{C \rightarrow SiC} = m_{SiC} + m_C^k - m_C^0 = m_C^0 (l - R_C l + R_C - 1). \quad (5)$$

Кроме того, часть кремния остается в просилицированном образце в свободном виде, заполняя незанятое карбидом кремния и углеродом пространство. Масса остаточного кремния  $m_{Si}$  составляет

$$m_{Si} = V_{Si} \rho_{Si} = V_k \rho_{Si} - \rho_{Si} \left[ \frac{R_C m_C^0}{\rho_C} + \frac{m_C^0 (1 - R_C) l}{\rho_{SiC}} \right], \quad (6)$$

где  $\rho_{Si}$ ,  $\rho_C$ ,  $\rho_{SiC}$  — плотность фаз кремния, углерода и карбида кремния в SiC–Si–C-керамике.

Зная объем образца и массу каждой из фаз (выражения (1), (4)–(6)), находящихся в нем, можно определить плотность SiC–Si–C-образца

$$\begin{aligned} \rho_{SiC-Si-C} &= \frac{m_{Si} + m_{Si}^{C \rightarrow SiC} + m_C^0}{V_k} \\ &= \rho_{Si} - \frac{\rho_C^0}{\beta} \left[ R_C \left( \frac{\rho_{Si}}{\rho_C} - \frac{l \rho_{Si}}{\rho_{SiC}} + l - 1 \right) \right. \\ &\quad \left. - l + \frac{l \rho_{Si}}{\rho_{SiC}} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Подставляя константы, получаем

$$\rho_{SiC-Si-C} = \rho_{Si} + \frac{\rho_C^0}{\beta} \left[ 0.915 - R_C \left( \frac{\rho_{Si}}{\rho_C} - 0.085 \right) \right]. \quad (8)$$

## Расчет плотности двухфазных материалов и определение коэффициента силицирования

Анализ формулы (8) показывает, что однозначно предсказать плотность материала после силицирования на основании исходной плотности заготовки нельзя, так как остается неизвестной доля непрореагировавшего углерода  $R_C$ . Рассмотрим два частных случая, а именно низкоплотные и высокоплотные углеродные матрицы, в результате силицирования которых получается либо SiC–Si-, либо SiC–C-материал соответственно.

При силицировании углеродных матриц низкой плотности получается SiC–Si-материал с нулевым содержанием остаточного углерода ( $R_C = 0$ ), плотность которого ( $\rho_{SiC-Si}^{Calc}$ ) с учетом формулы (8) составляет

$$\rho_{SiC-Si}^{Calc} = \rho_{Si} + 0.915 \frac{\rho_C^0}{\beta}. \quad (9)$$

При силицировании углеродных матриц с высокой плотностью в предельном случае, когда кремний полностью расходуется на образование карбида кремния,

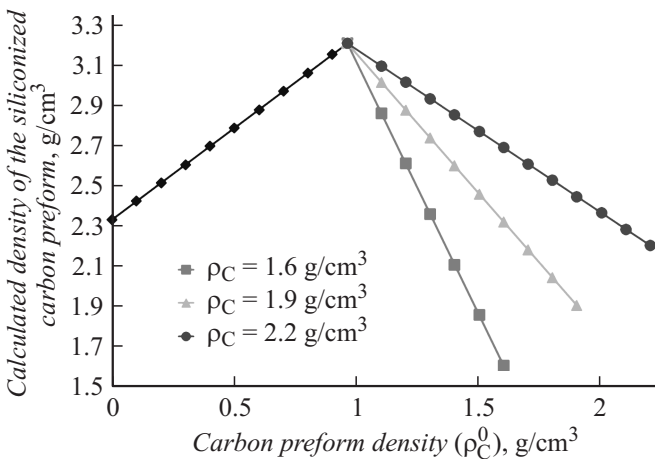


Рис. 1. Изменение плотности SiC–Si–C-керамических материалов в зависимости от исходной плотности углеродных матриц.

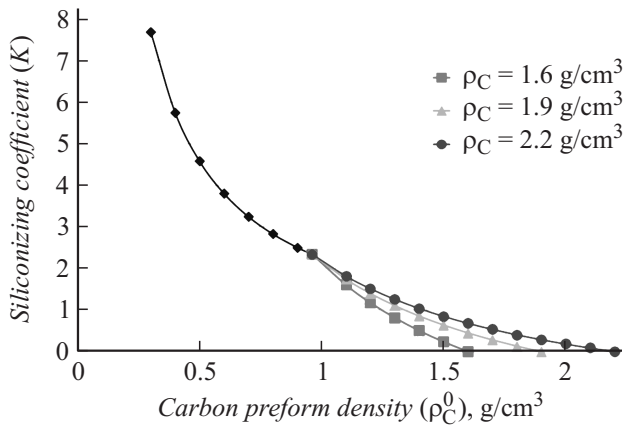


Рис. 2. Зависимость коэффициента силицирования углеродных матриц от их исходной плотности.

т.е.  $m_{Si}$  в формуле (7) равна нулю, получается SiC–C-материал с плотностью

$$\rho_{SiC-C}^{Calc} = \frac{m_{Si}^{C \rightarrow SiC} + m_C^0}{V_k} = \frac{\rho_C^0}{\beta} (l - R_C^{min}l + R_C^{min}), \quad (10)$$

где  $R_C^{min}$  — минимальная доля непрореагировавшего углерода, который заведомо останется в материале. Ее можно рассчитать с учетом нулевого содержания остаточного кремния из условия равенства объема образца сумме объемов образовавшегося карбида кремния и остаточного углерода ( $V_k = \beta V_0 = V_C + V_{SiC}$ ):

$$R_C^{min} = \frac{\rho_C(\beta\rho_{SiC} - l\rho_C^0)}{\rho_C^0(\rho_{SiC} - l\rho_C)}. \quad (11)$$

На рис. 1 изображены результаты расчета плотности материала после силицирования в зависимости от плотности исходной углеродной заготовки  $\rho_C^0$ . При  $\rho_C^0 = 0.962 \text{ g/cm}^3$  теоретически можно достигнуть максимальной плотности керамики  $3.21 \text{ g/cm}^3$ , когда при

силицировании углеродная матрица в результате реакции полностью переходит в карбид кремния. При уменьшении или увеличении плотности углеродной матрицы в структуре материала будут заведомо присутствовать остаточный кремний и углерод соответственно.

Расчетная плотность позволяет также оценить важный технологический параметр — коэффициент силицирования  $K$ , который представляет собой отношение массы кремния, необходимой и достаточной для полноценного прохождения реакции и получения беспористого керамического материала к исходной массе заготовки. С учетом формулы (7)

$$K = \frac{m_{Si} + m_{Si}^{C \rightarrow SiC}}{m_C^0} = \frac{\rho_{SiC-Si-C}V_k - m_C^0}{m_C^0} = \frac{\beta\rho_{SiC-Si-C}}{\rho_C^0 - 1}. \quad (12)$$

Подставляя в (12) выражения (9) и (10), получаем коэффициент  $K$  в виде

$$K = \beta \frac{\rho_{Si}}{\rho_C^0} - 0.085 \approx \beta \frac{\rho_{Si}}{\rho_C^0} \quad (13)$$

и

$$K = l - R_C^{min}l + R_C^{min} - 1 = 2.338(1 - R_C^{min}), \quad (14)$$

при силицировании углеродных матриц низкой и высокой плотности соответственно.

При разработке новых матриц для силицирования коэффициент  $K$  позволяет рассчитать массу кремния, необходимую для получения беспористой керамики (рис. 2).

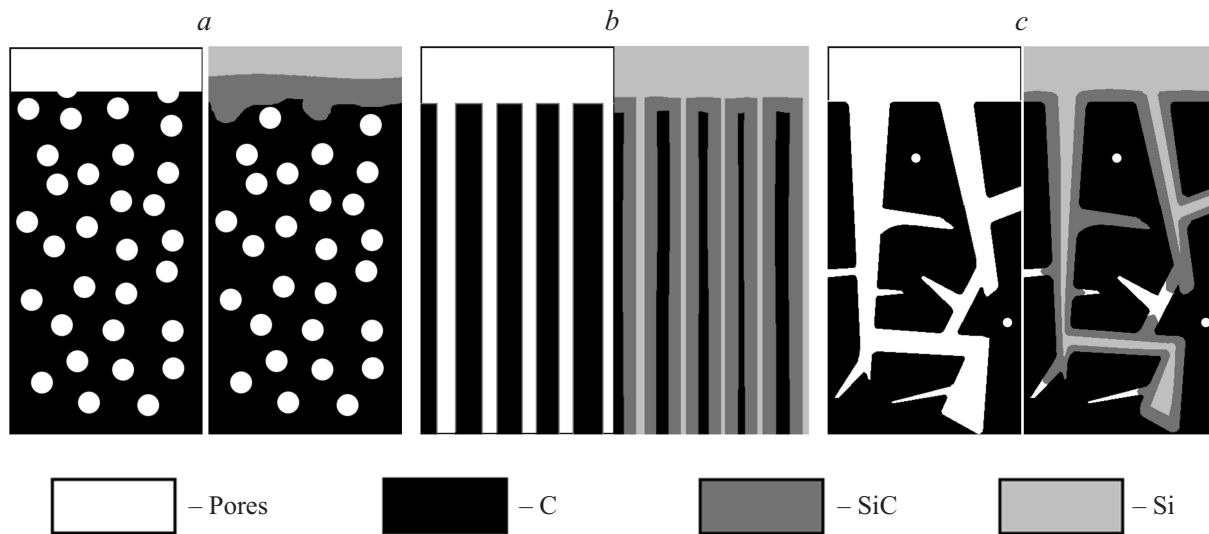
### Расчет объемной доли компонентов в трехфазном SiC–Si–C-материале

Образующийся в результате реакции карбид кремния занимает меньший объем, чем израсходованные на его образование кремний и углерод. Таким образом, плотность керамических материалов, полученных на основе низкоплотных и высокоплотных углеродных матриц, при наличии в них остаточного углерода или кремния, соответственно будет ниже расчетных значений. По величине отклонения можно рассчитать долю непрореагировавшего углерода и определить фазовый состав материала. Для этого запишем выражения для объемных долей фаз углерода  $X_V^C$ , карбида кремния  $X_V^{SiC}$  и кремния  $X_V^{Si}$  в зависимости от содержания непрореагировавшего углерода:

$$X_V^C = \frac{V_C}{V_k} = \frac{\rho_C^0}{\beta} \frac{1}{\rho_C} R_C, \quad (15)$$

$$X_V^{SiC} = \frac{V_{SiC}}{V_k} = \frac{\rho_C^0}{\beta} \frac{l}{\rho_{SiC}} (1 - R_C) = 1.04 \frac{\rho_C^0}{\beta} - 1.04 R_C \frac{\rho_C^0}{\beta}, \quad (16)$$

$$X_V^{Si} = 1 - X_V^C - X_V^{SiC} = 1 - 1.04 \frac{\rho_C^0}{\beta} + \left(1.04 - \frac{1}{\rho_C}\right) \frac{\rho_C^0}{\beta} R_C. \quad (17)$$



**Рис. 3.** Схема структуры углеродных материалов до (слева) и после (справа) силицирования: *a* — углерод с закрытой пористостью, *b* — углерод с крупной открытой пористостью, *c* — углерод с открытой пористостью и переменным размером пор.

Для определения содержания каждого из компонентов требуется рассчитать значение коэффициента силицирования  $R_C$ , который можно выразить из уравнения (8) как функцию от экспериментальной плотности керамического материала ( $\rho_{\text{SiC-Si-C}}^{\text{exp}}$ ). Для упрощения расчета удобнее провести замену переменной и выражать  $R_C$  через величину отклонения плотности от расчетной  $\Delta\rho = \rho_{\text{SiC-Si}}^{\text{calc}} - \rho_{\text{SiC-Si-C}}^{\text{exp}}$ :

$$R_C = \frac{\beta\rho_C}{(\rho_{\text{Si}} - 0.085\rho_C)\rho_C^0} \Delta\rho. \quad (18)$$

Подставляя (18) в формулы (15)–(17), можно вычислить объемные доли фаз углерода  $X_V^C$ , карбида кремния  $X^{\text{SiC}}$  и кремния  $X_V^{\text{Si}}$ :

$$X_V^C = \frac{1}{(\rho_{\text{Si}} - 0.085\rho_C)} \Delta\rho. \quad (19)$$

$$X_V^{\text{SiC}} = 1.04 \frac{\rho_C^0}{\beta} - 1.04 \frac{\rho_C}{(\rho_{\text{Si}} - 0.085\rho_C)} \Delta\rho, \quad (20)$$

$$X_V^{\text{Si}} = 1 - 1.04 \frac{\rho_C^0}{\beta} + \frac{1.04\rho_C - 1}{(\rho_{\text{Si}} - 0.085\rho_C)} \Delta\rho. \quad (21)$$

В полученных выражениях присутствует четыре неизвестные переменные ( $\beta$ ,  $\rho_C$ ,  $\rho_{\text{SiC-Si-C}}^{\text{exp}}$ ,  $\rho_C^0$ ). Наибольшую сложность представляет собой определение величины плотности углерода  $\rho_C$ , что будет рассмотрено в следующем разделе. Однако в тех случаях, когда она известна, данный метод определения фазового состава фактически сводится к измерению объема и массы образцов до и после силицирования, что значительно проще в сравнении с использованием электронной микроскопии или химических методов определения содержания фаз.

### Определение плотности углерода в материале после силицирования

В используемых ранее расчетах плотность углерода в материале после силицирования считалась известной, что, вообще говоря, выполняется не всегда из-за особенностей пористой структуры углеродного сырьевого материала. Рассмотрим несколько примеров.

На рис. 3, *a* схематично показана структура углеродного материала с закрытой пористостью. Видно, что при взаимодействии с расплавом кремния часть пор может вскрыться, однако это слабо влияет на величину  $\rho_C$  и в расчетах ее можно приравнять к кажущейся плотности.

На рис. 3, *b* изображен углерод с открытыми порами, размеры которых обеспечивают полную проницаемость материала для расплава кремния во время процесса силицирования. В таком случае для расчетов требуется использовать истинную удельную плотность, определенную, например, с использованием пикнометрических методов. Характерной иллюстрацией такого случая служат биоморфные углеродные матрицы.

Для существующих типов графитов характерным является случай, схематично изображенный на рис. 3, *c*, когда доля закрытых пор невелика, а открытые поры имеют большой разброс по размерам [15]. Это приводит к тому, что в процессе силицирования заполняются кремнием лишь крупные поры, в то время как мелкие остаются свободными из-за закрытия каналов образующимся карбидом кремния. В связи с этим величина  $\rho_C$  принимает промежуточное значение между кажущейся и пикнометрической плотностью и точное ее определение или прогнозирование затруднено.

Это, в свою очередь, приводит к отсутствию однозначного решения уравнения (8), так как в нем возни-

**Таблица 1.** Расчет фазового состава керамических SiC–Si–C-материалов, полученных силицированием различных углеродных матриц

Тип образца	Плотность углеродной матрицы, g/cm <sup>3</sup>	Объемный коэффициент усадки	Плотность SiC–Si–C-материала, g/cm <sup>3</sup>	Содержание фаз, % vol.					
				расчетное			экспериментальное		
				C	SiC	Si	C	SiC	Si
БиоSiC–Si–C (сосна низкой плотности)	0.340	1.007	2.623	0.7	33.9	65.4	0.5 ± 0.3	–	–
БиоSiC–Si–C (сосна высокой плотности)	0.415	1.001	2.635	3.4	37.5	59.2	3.3 ± 1.5	–	–
БиоSiC–Si–C (дуб)	0.417	1.001	2.681	1.4	41.0	57.6	1.9 ± 1.9	–	–
БиоSiC–Si–C (береза)	0.428	1.000	2.720	0.1	44.4	55.6	0.3 ± 0.1	–	–
БиоSiC–Si–C (прессованная береза)	0.778	1.013	2.994	1.8	76.9	21.3	1.4 ± 0.8	–	–
СИПГ-1 (фракция –45)	0.891	1.045	2.983	5.9	76.6	17.5	4.4 ± 2.6	–	–
СИПГ-2 (фракция –100/ + 45)	1.030	1.027	2.747	23.2	56.7	20.1	22.0 ± 1.7	56.6 ± 3.7	21.4 ± 2.2
СИПГ-3 (фракция –800/ + 315)	1.147	1.041	2.440	41.6	29.3	29.2	43.9 ± 3.2	30.8 ± 3.0	25.3 ± 5.8
СИПГ-4 (фракция –315/ + 63)	1.201	1.034	2.465	42.9	32.7	24.4	41.3 ± 2.5	30.4 ± 4.9	28.3 ± 6.2

кают две неизвестные величины. Возможным вариантом решения данной проблемы может служить независимое экспериментальное определение объемной доли любой из фаз с последующим расчетом  $\rho_C$  по формулам (19)–(21). Недостатком данного метода является то, что металлографические методы или количественный рентгенофазовый анализ позволяют оценить объемную долю фаз только на сравнительно небольшом участке поверхности, что при наличии неоднородности материала приводит к значительной погрешности.

Во многих случаях существенно точнее можно измерить массовую долю фаз. Например, через массовую долю углерода ( $X_m^C$ ), которую определяют путем высокотемпературного отжига материала в окислительной атмосфере, можно получить

$$X_m^C = \frac{\rho_C X_V^C}{\rho_{\text{SiC-Si-C}}^{\text{exp}}} = \frac{\rho_C}{\rho_{\text{SiC-Si-C}}^{\text{exp}}} \frac{1}{(\rho_{\text{Si}} - 0.085\rho_C)} \Delta\rho.$$

Отсюда плотность углерода в материале можно вычислить по формуле

$$\rho_C = \frac{\rho_{\text{Si}} X_m^C \rho_{\text{SiC-Si-C}}^{\text{exp}}}{\Delta\rho + 0.085 X_m^C \rho_{\text{SiC-Si-C}}^{\text{exp}}}. \quad (22)$$

Аналогично можно вывести формулы для определения плотности углерода через массовую долю других фаз: карбида кремния или кремния. При этом в отличие от химических методов определения фазового состава,

в которых последовательно определяют массовые доли углерода и кремния (доля карбида кремния считается по разности), данная методика требует определения массовой доли только одной из фаз.

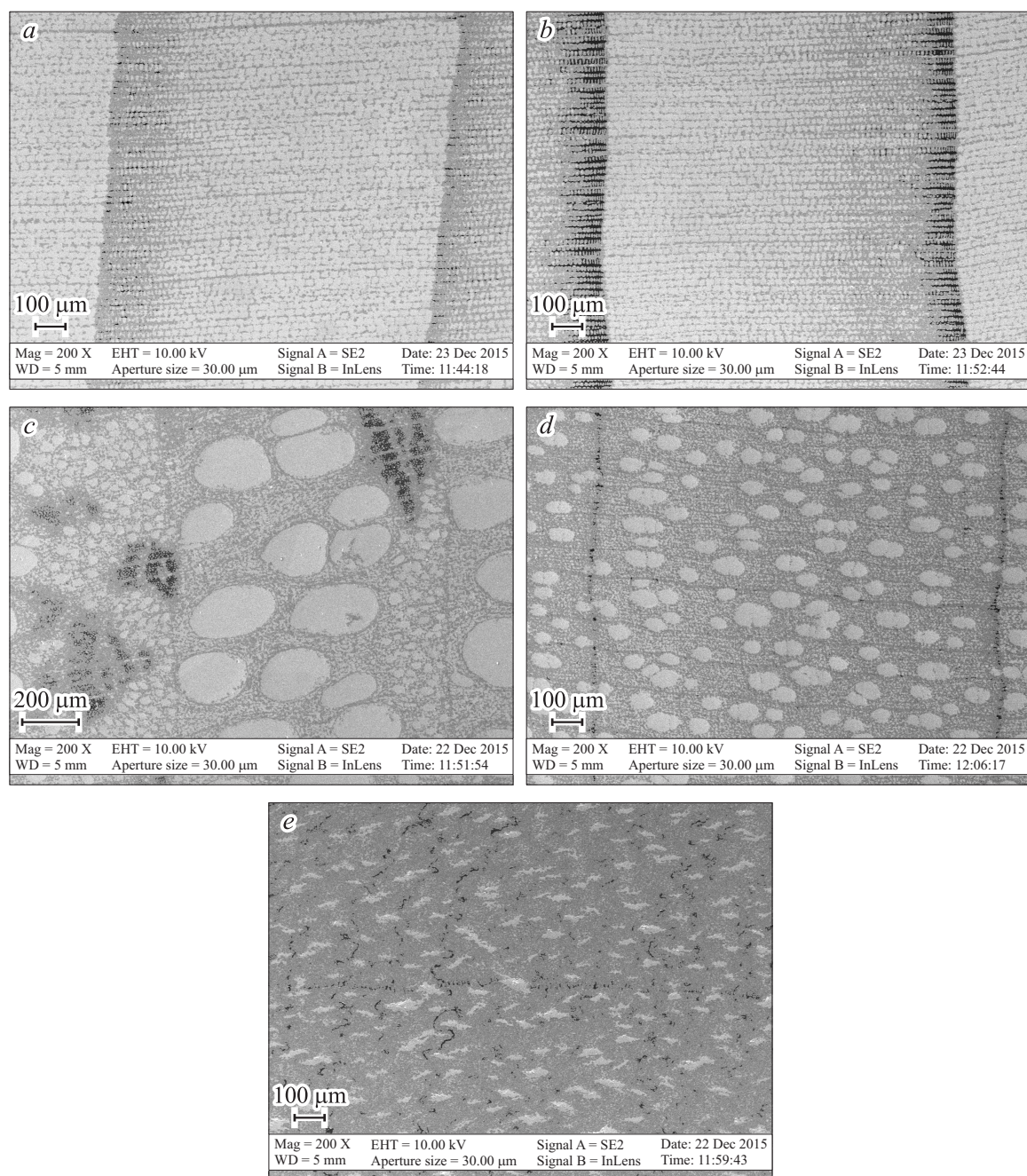
## Силицирование углеродных матриц

Для сравнения результатов расчета фазового состава с экспериментальными данными были просилицированы два типа углеродных матриц: 1) биоморфные матрицы, полученные пиролизом различных пород древесины в бескислородной атмосфере; 2) искусственные пористые графиты (ИПГ), изготовленные смешением и компактированием с органической связкой углеродных порошков различного фракционного состава с их последующим пиролизом. Для полного разложения органических компонентов, все матрицы дополнительно отжигались в течение 30 min при температуре ~ 1500°C. Для определения плотности образцы взвешивали и измеряли их размеры. Погрешность определения плотности не превышала 1%.

Силицирование проводили методом дождевания в избытке кремния. Проводилась оценка усадок полученных образцов SiC–Si–C-материалов и измерение их плотности, после чего по формулам (19)–(21) рассчитывали объемную долю фаз.

При расчетах для биоморфных SiC–Si–C- (биоSiC–Si–C)-материалов значение плотности уг-





**Рис. 4.** Микроструктура керамических матриц после силицирования. Биоморфные SiC–Si–C-материалы на основе: *a* — сосны низкой плотности, *b* — сосны высокой плотности, *c* — дуба, *d* — березы, *e* — прессованной березы. Силицированные искусственные пористые графиты на основе порошков графита различной фракции: *f* — СИПГ-1 (фракция –45), *g* — СИПГ-2 (фракция –100/ +45), *h* — СИПГ-3 (фракция –800/ +315), *i* — СИПГ-4 (фракция –315/ +63).

лерода  $\rho_C$  принималось равным  $1.6 \text{ g/cm}^3$  [16]. Для определения плотности углерода в силицированных искусственных пористых графитах (СИПГ) был проведен отжиг образца СИПГ-4 на воздухе при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 18 h. Затем образец был размолот и повторно отожжен. В результате была определена массовая доля углерода и по формуле (22) рассчитана его плотность —  $1.98 \text{ g/cm}^3$ . Это значение далее использовали и при расчетах для других типов СИПГ.

Дополнительно было проведено сравнение расчетов с экспериментальными данными, полученными путем непосредственного измерения площади фаз на фотографиях микроструктуры (рис. 4). Для каждого образца было сделано пять снимков микроструктуры. Для биоморфных материалов на каждой фотографии область оценки ограничивали одним годовым кольцом. Доверительный интервал рассчитывался с надежностью 0.95. Оценка содержания карбида кремния и кремния в образцах



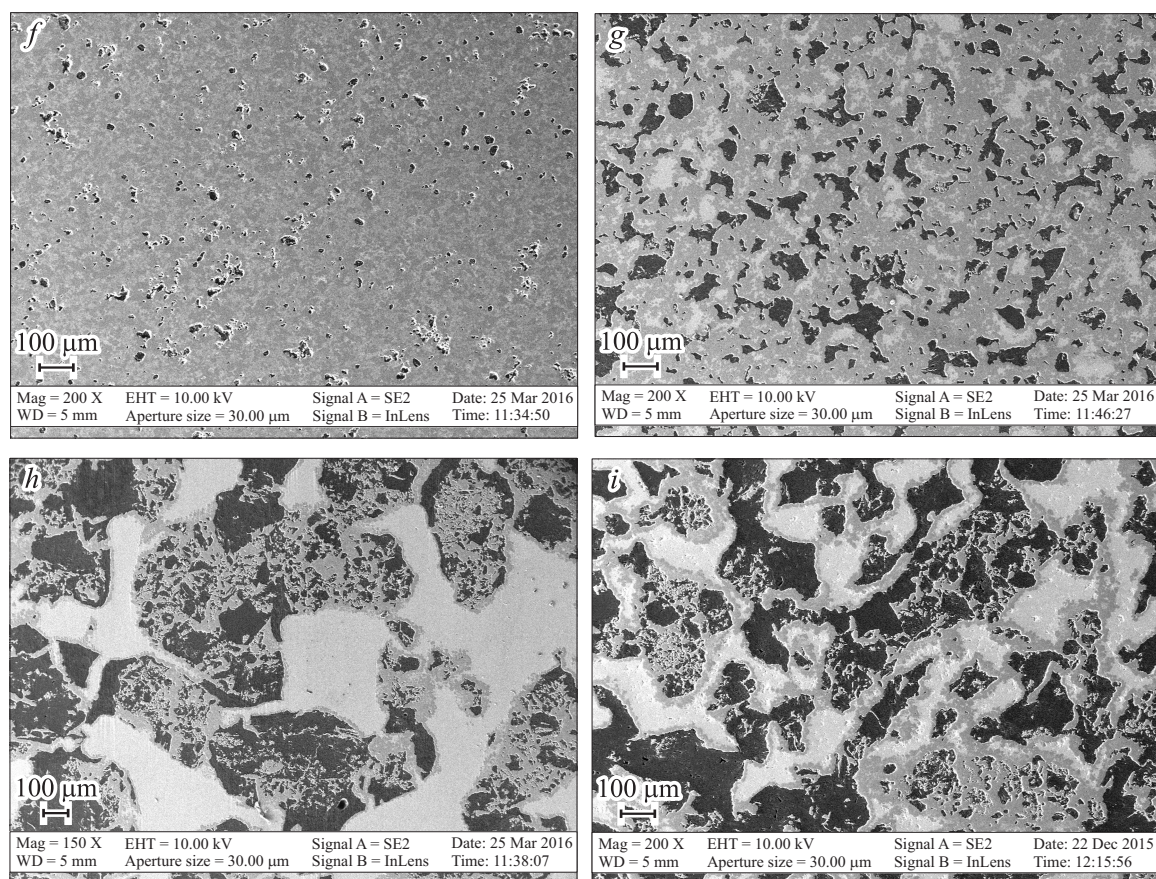


Рис. 4 (продолжение).

биоSiC–Si–C и образце СИПГ-1 не проводилась в связи с мелкозернистой структурой таких материалов и большой площадью границы между фазами на фотографии, что затрудняло их разделение.

Плотность материалов до и после силицирования, а также их расчетный и экспериментальный фазовый составы представлены в таблице.

## Обсуждение полученных результатов

Экспериментальное определение объемных долей фаз показало хорошее соответствие с расчетными результатами, которые во всех случаях попадали в доверительный интервал. Исключение составлял образец биоSiC–Si–C на основе березы, однако по абсолютной величине разница составляла всего 0.2% и может быть объяснена погрешностью при измерении плотности образца. Следует особо отметить, что для всех биоморфных материалов разница экспериментального и рассчитанного содержания углерода не превышала 0.5%, что свидетельствует о высокой чувствительности и точности предложенного метода.

Достаточно большое (~ 4%) отклонение расчетного содержания кремния от среднего измеренного состава наблюдалось в образцах СИПГ-3 и СИПГ-4 и, вероятно,

связано с использованием крупной фракции порошков графита для их получения. Это вносит большую погрешность при измерениях площади фаз на фотографиях различных участков шлифа, о чем также свидетельствует большая величина доверительного интервала.

Полученные экспериментальные и расчетные результаты позволили выделить ряд особенностей процесса силицирования различных типов углеродных матриц. В частности, для биоморфных материалов содержание остаточного углерода преимущественно определялось характерными особенностями структуры древесины, т.е. наличием в ней участков с высокой локальной плотностью (поздняя древесина, сердцевинные лучи и др.). Микроканальная пористая структура биоморфных углеродных матриц обеспечивает хорошее проникновение расплава кремния в образец, причем небольшие толщины стенок каналов позволяют им полностью превратиться в карбид кремния при силицировании. Результаты, полученные при силицировании образцов на основе прессованной березы, показывают, что ее пористая структура не нарушается при прессовании и это позволяет получить SiC–Si-керамики с высоким содержанием карбида кремния и минимальным содержанием остаточного углерода.

В искусственных графитах структура матрицы сильно отличается от биоморфных материалов. На нее оказы-

вают значительное влияние такие факторы, как размер фракции, объемная доля связующего, давление при компактировании заготовки и др. Характерные размеры зерен графита и пор варьируют в достаточно широких пределах, что влияет на степень протекания реакции образования карбида кремния. Содержание углерода во всех образцах СИПГ было выше, чем в биоморфных материалах, что связано с увеличением размера зерен углерода в исходной заготовке. Кроме того, с ростом плотности матрицы и размера использованной фракции графита объемная доля углерода увеличивалась с одновременным снижением доли карбида кремния. Это можно объяснить уменьшением площади внутренней поверхности углеродных матриц, на которой карбид кремния образуется при силицировании. Также использование крупной фракции графита приводит к увеличению среднего размера пор, что объясняет повышение доли остаточного кремния в образцах СИПГ-3, 4.

## Заключение

Разработана методика для прогнозирования плотности и фазового состава SiC–Si–C-материалов, полученных силицированием углеродных матриц. Предложен способ расчета требуемой массы кремния для получения беспористого материала. Разработана методика неразрушающего определения фазового состава SiC–Si–C-керамик.

Исследован процесс силицирования биоморфных углеродных материалов и искусственных пористых графитов, существенно отличающихся по структуре и плотности, получены SiC–Si–C-материалы на их основе.

Проведено сравнение расчетного фазового состава с экспериментальными результатами, полученными металлографическим методом анализа микроструктуры. Показано, что расчетный фазовый состав всех исследованных материалов хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований ОФН РАН „Новые материалы и структуры“, а также РФФИ и Правительства Московской области в рамках научного проекта № 17-43-500079.

Авторы благодарны Л.Я. Шикуну и Н.В. Сурмину за помощь в работе.

## Список литературы

- [1] Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977.
- [2] Schwetz K.A. Handbook of Ceramic Hard Materials (ed. Riedel R.). Weinheim, Germany: Wiley\_VCH, 2000. P. 683.
- [3] Watari K. // Ceram. Societ. Jap. 2001. Vol. 109. N 1265. P. S7–S16.
- [4] Сорокин О.Ю. и др. // Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. N 6. С. 13.
- [5] Wang Y., Tan S., Jiang D. // Carbon. 2004. Vol. 42. N 8. P. 1833–1839.
- [6] Курлов В.Н., Шикун С.Л., Шикун И.А. // Пат. РФ № 2573146. Композиция углеродной заготовки для получения SiC/C/Si керамики и способ получения SiC/C/Si изделий. 2015.
- [7] Шикун С.Л., Курлов В.Н. // В сб. Актуальные проблемы физики конденсированного состояния. Екатеринбург. 2015. С. 19–30.
- [8] Шикун С.Л. и др. // Материаловедение. 2012. № 5. С. 28–35.
- [9] Greil P., Lifka T., Kaindl A. // J. Europ. Ceram. Societ. 1998. Vol. 18. P. 1961–1973.
- [10] Ershov A.E., Klassen N.V. // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. Vol. 6. N 1. P. 79–90.
- [11] Zili Yan et al. // Key Engineer. Mater. 2010. Vol. 434–435. P. 609–612.
- [12] Gern F.H., Kochendörfer R. // Composites Part A: Appl. Sci. Manufactur. 1997. Vol. 28. N 4. P. 355–364.
- [13] Ilegbusi O.J. et al. // Composites Part A: Appl. Sci. Manufactur. 1999. Vol. 30. N 3. P. 339–348.
- [14] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1 / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. 996 с.
- [15] Свойства конструкционных материалов на основе углерода / Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
- [16] Парфеньева Л.С. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 3. С. 415–420.