

05
Особенность инфильтрации под действием капиллярных сил расплава кремния на большую глубину пористого углеродного материала

© В.А. Тюменцев,¹ А.Г. Фазлитдинова,¹ А.Б. Либерзон²

¹Челябинский государственный университет,
454001 Челябинск, Россия

²СилКам,
454780 Озерск, Челябинская обл., Россия
e-mail: tyum@csu.ru

Поступило в Редакцию 2 августа 2023 г.

В окончательной редакции 28 ноября 2023 г.

Принято к публикации 25 декабря 2023 г.

Рассмотрены результаты рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований композиционных материалов, полученных в процессе направленной пропитки снизу вверх углеродных основ, отличающихся пористостью, при температуре $\geq 1500^\circ\text{C}$ расплавом кремния марки КР-00. Приведены результаты наблюдения *in situ* взаимодействия расплава кремния с пористой углеродной основой. Показано, что увеличение кажущейся плотности пористой углеродной матрицы более 1.452 g/cm^3 ограничивает высоту инфильтрации расплава кремния, наблюдается переходная область между силицированной и несилицированной частями заготовки. В переходной области присутствуют только фазы SiC и графит, поступивший в эту область расплав кремния полностью вступает в твердофазное взаимодействие с углеродом. Поверхность наиболее крупных пор оказалась покрытой слоем карбида кремния.

Ключевые слова: углерод-карбидокремниевый композит, реактивная инфильтрация, рентгеноструктурный анализ, фазовый состав.

DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57074.195-23

Введение

Композиционные C-SiC-материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокой химической и абразивной стойкостью, низким коэффициентом термического расширения, относительно высоким коэффициентом теплопроводности, радиационной стабильностью, низким коэффициентом трения, и широко применяются в областях, обеспечивающих технический прогресс [1–7], в частности, в нефтехимической промышленности, судостроении и топливно-энергетических предприятиях. Эффективным процессом получения C-SiC-композиционных материалов является реактивная инфильтрация расплава кремния в пористый углеродный материал. Расплав пропитывает пористую углеродную заготовку под действием капиллярных сил и вступает во взаимодействие с углеродом. Процесс инфильтрации расплава Si в пористый углерод обычно рассматривают состоящим из быстрой неактивной инфильтрации и последующего взаимодействия кремния и углерода с образованием тонкого ($\sim 10\ \mu\text{m}$) дисперсного слоя SiC на границе раздела фаз. Затем при последующей изотермической выдержке материала, наряду с продолжением взаимодействия расплава с углеродом, развивается перекристаллизация дисперсного SiC и образование более крупных ограненных кристаллов [5,7]. При этом

предполагается, что скорость инфильтрации контролируется вязким сопротивлением расплава. В результате образуется композиционный материал, содержание SiC в котором (в зависимости от поровой структуры заготовки и условий синтеза) может составлять от ~ 35 до $\sim 70\ \text{mass.}\%$, а металлического кремния от 5 до 15 mass.%, остальное — поликристаллический графит [6].

Для лучшего понимания механизма проникновения расплава в пористый углеродный материал в ряде работ исследовали, в том числе методом *in situ*, взаимодействие капли расплава кремния с углеродной подложкой. Определяли зависимость краевого угла смачивания капли расплава от времени и температуры термообработки для различных углеродных материалов [2,7–9]. Показано, что в результате взаимодействия расплава Si с углеродом образуется тонкий слой SiC, что существенно уменьшает краевой угол смачивания. Отмечается также, что взаимодействие расплава кремния с углеродом протекает быстрее инфильтрации [10]. Это послужило основанием полагать, что процесс инфильтрации контролируется образованием тонкого слоя продукта реакции при движении расплава по порам. Процесс растворения углерода в кремнии и образования новой фазы SiC сопровождается значительным экзотермическим эффектом [4,6,7,10,11]. В результате реакции между Si и

Таблица 1. Кажущаяся плотность (ρ_0), пористость (Π_{tot}) образцов и высота подъема расплава кремния в зависимости от навески шихты

Образец №	Изменение навески шихты, mass.%	ρ_0 , g/cm ³ пористой углеродной матрицы	Π_{tot} , % пористой углеродной матрицы	Высота подъема расплава, mm	ρ_0 , g/cm ³ после силицирования
1	Исходная шихта	1.383	38.0	105	2.58
2	-10	1.245	44.2	105	2.5
3	-20	1.11	50.2	105	2.4
4	+10	1.52	31.8	30	—
5	+20	1.66	25.6	12	—
6	Исходная шихта	1.383	38.0	105	2.58
7	+2.5	1.42	36.3	105	—
8	+5	1.452	38.9	75	—
9	+10	1.52	31.8	32	—

углеродом величина локального повышения температуры на фронте инфильтрации через пористый углеродный материал может составлять десятки и даже сотни градусов [6,7]. Значительный экзотермический эффект при взаимодействии расплава с нагретой до $\sim 1500^\circ\text{C}$ пористой углеродной заготовкой может способствовать протеканию реакции по типу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5]. Считается также, что экзотермический эффект реакции между расплавленным кремнием и углеродом усложняет процесс инфильтрации, снижает проницаемость в связи с образованием SiC. На кинетику инфильтрации существенно влияют температура расплава, морфология и размер пор, природа углеродного материала [6,11–14]. Однако механизм реактивной инфильтрации расплава кремния, последовательность твердофазной реакции и пропитки расплавом пористой углеродной основы остаются недостаточно изученными. В [15] с помощью специально созданной высокотемпературной печи детально исследована инфильтрация расплава Si в щелевых капиллярах. Показано, что капиллярный эффект не контролирует скорость инфильтрации, важной составляющей процесса является взаимодействие кремния с углеродом через газовую фазу.

В настоящей работе с целью уточнения механизма инфильтрации рассмотрены результаты рентгеноструктурных, электронно-микроскопических и электронно-зондовых исследований композиционных материалов, полученных в процессе направленной пропитки снизу на высоту до 105 mm углеродных основ, отличающихся пористостью, при температуре $\sim 1500^\circ\text{C}$ расплавом кремния марки КР-00. Приведены результаты наблюдения *in situ* взаимодействия расплава кремния с пористой углеродной основой, исследования фазового состава и распределения элементов в образце после взаимодействия в течение ~ 6 с.

1. Объекты и методы исследования

Углеродную пористую основу получали путем прессования в глухую матрицу заданного количества порошка графитированного материала (марка графита ГМЗ-0) размерами частиц от ~ 0.0 до 0.5 mm, смешанного со связующим — фенолформальдегидной смолой в количестве 15 mass.%. Отпрессованную заготовку полимеризовали и затем карбонизовали в инертной среде при $\sim 800^\circ\text{C}$. Убыль массы углеродного материала после карбонизации ~ 6.5 mass.%. Кажущуюся плотность пористой углеродной основы ρ_0 , равную отношению веса к объему образца, задавали путем изменения количества пресспорошка, помещаемого в глухую матрицу, конечный объем которой при прессовании оставался одинаковым. Таким образом, были получены две серии пористых углеродных основ. Вычисленная кажущаяся плотность ρ_0 и общая пористость Π_{tot} пяти углеродных основ первой серии № 1–5 и четырех второй серии № 6–9 приведены в табл. 1. Общую пористость материала рассчитывали по формуле: $\Pi_{tot} = (\rho - \rho_0)/\rho$ (значение истинной плотности графитированного материала $\rho = 2.23$ g/cm³ [11]).

Для исследования закономерностей формирования углерод-карбидокремниевого композита в процессе направленной инфильтрации углеродного материала расплавом кремния были изготовлены образцы размером $20 \times 20 \times 105$ mm, отличающиеся величиной кажущейся плотности. Планировалось установить взаимосвязь высоты подъема расплава кремния в процессе инфильтрации и поровой структуры углеродной матрицы, а также распределение фазового и элементного составов полученного композиционного материала по высоте силицированных образцов. Углеродные образцы первой серии вертикально закрепили в специальном приспособлении, которое обеспечивало одновременный

подвод снизу расплава кремния марки КР-00 (содержание примесей Al, Fe и Ca не более 0,3, 0,4 и 0,4% соответственно), находящегося при температуре $\sim 1450^\circ\text{C}$. Приспособление вместе с образцами углеродных материалов перед пропиткой расплавом было нагрето в вакууме $\sim 10^{-2}\text{ mm Hg}$ до температуры $\sim 1600^\circ\text{C}$. Таким же образом были получены образцы силицированных материалов второй серии. Продолжительность нахождения образцов в печи при температуре $\sim 1600^\circ\text{C}$ после контакта с расплавом составила 30 min.

Для исследования поровой структуры углеродной основы и C-SiC-композита, а также пространственного распределения кремния и карбида кремния, боковую поверхность образцов, полученных после силицирования, шлифовали алмазным инструментом. Рентгенофазовый анализ композита проводили с помощью дифрактометра D8 ADVANCE, Bruker (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ — излучение) в геометрии Брегга-Брентано (сканирование θ/θ , шаг по углу 0.05°). Вычисление средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова-Шеррера: $L = k\lambda/\beta \cos \theta$, где константа $k = 1$, длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, β — интегральная ширина дифракционного максимума. Межплоскостные расстояния вычисляли по центру тяжести дифракционных максимумов. В процессе рентгеноструктурных исследований с целью усреднения результатов по большому объему композита образцы вращали в горизонтальной плоскости со скоростью 15 г/м. Для исследования распределения фазового состава композита на границе „пропитанная-непропитанная“ часть пористой углеродной заготовки расплавом кремния минимизировали ширину плоского пучка рентгеновских лучей (ширина апертурной щели дифрактометра 0.2 mm). Образец в этом случае фиксировали и располагали так, чтобы плоскость пучка рентгеновских лучей была параллельной границе пропитанная-непропитанная часть композита. Первоначально провели фазовый анализ непропитанной части углеродной основы, затем образец последовательно смещали в сторону пропитанной части до появления слабых максимумов других фаз. Далее образец смещали с шагом $\sim 1 \text{ mm}$ и регистрировали рентгенограммы. Оценку поровой структуры и пространственной однородности полученного композиционного материала по элементному составу осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JSM 6510LA, оснащенного энергодисперсионным спектрометром. Для наблюдения *in situ* взаимодействия расплава кремния с углеродом изготовили образец из пористой углеродной основы №1 размером $90 \times 6 \times 6 \text{ mm}$. В центре на ширину 30 mm толщину образца уменьшили до 3 mm и на эту площадку положили кусочки кремния. Нагрев осуществляли пропусканием тока через образец при давлении воздуха 10^{-2} mm Hg .

2. Результаты исследования и их обсуждение

Расплав кремния, находящийся при температуре $\sim 1450^\circ\text{C}$, поступал в нижнюю чашу приспособления, в которой установлены образцы высотой 105 mm, и под действием капиллярных сил поднимался вверх по пористой матрице, предварительно нагретой до более высокой ($\sim 1600^\circ\text{C}$) температуры. В результате одновременно проводимой инфильтрации кремния в пяти образцах первой серии оказалось, что в пористых углеродных материалах, ρ_0 которых ~ 1.383 , ~ 1.345 и $\sim 1.11 \text{ g/cm}^3$ (общая пористость Π_{tot} соответственно ~ 38 , ~ 44 , $\sim 50 \text{ mass.}\%$) расплав поднялся на 105 mm. В образцах, ρ_0 которых ~ 1.52 и $\sim 1.66 \text{ g/cm}^3$, рас-

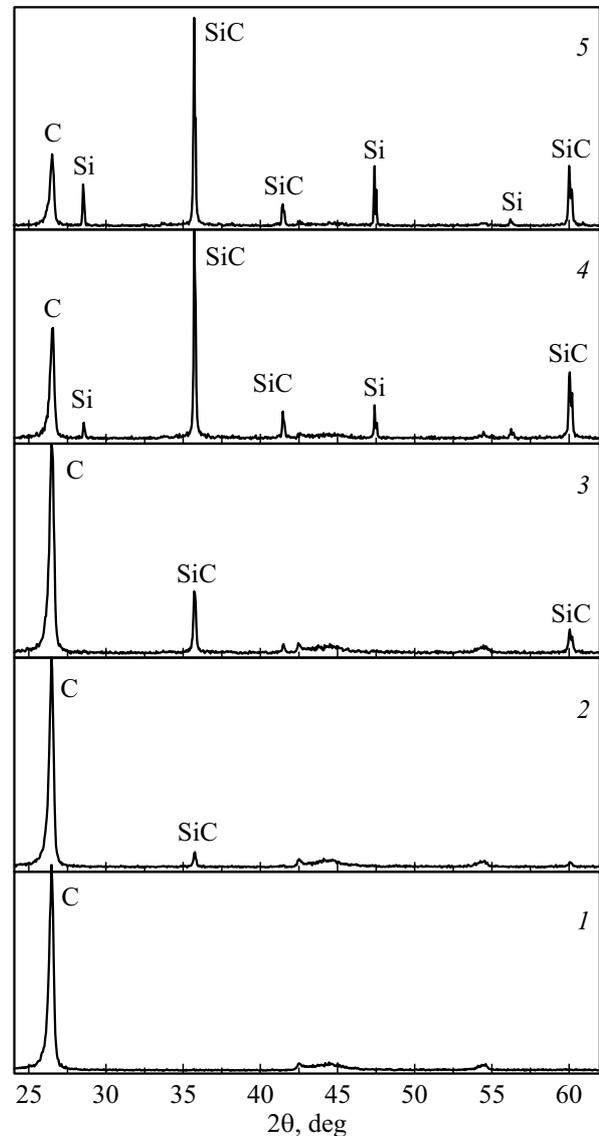


Рис. 1. Рентгенограммы непропитанной расплавом кремния углеродной матрицы (1), на границе непропитанная часть — переходная область (2, 3), материала переходной области (4) и композита за переходной областью (5) (табл. 2).

Таблица 2. Изменение фазового состава композита при последовательном смещении области регистрации рентгенограммы на границе пропитанная-непропитанная часть в сторону пропитанного расплавом кремния участка образца №8

№	Области регистрации рентгенограммы на границе „пропитанная — непропитанная“ часть	Фазовый состав, mass.%		Межплоскостное расстояние, Å	Размеры ОКР, nm
1	Непропитанная углеродная матрица	C	100	$d_{002} = 3.381$	$L_{002} = 28$
2	Появление максимума 111 SiC на границе	C	94	$d_{002} = 3.385$	$L_{002} = 30$
		SiC	6	$d_{111} = 2.513$	$L_{111} = 52$
3	Область регистрации рентгенограммы смещена на ~ 1 mm	C	54	$d_{002} = 3.383$	$L_{002} = 33$
		SiC	46	$d_{111} = 2.514$	$L_{111} = 46$
4	Область регистрации рентгенограммы дополнительно смещена на ~ 2 mm	C	39	$d_{002} = 3.385$	$L_{002} = 29$
		SiC	57	$d_{111} = 2.514$	$L_{111} = 59$
		Si	4	$d_{111} = 3.125$	$L_{111} = 70$
5	Область регистрации рентгенограммы дополнительно смещена на ~ 5 mm	C	29	$d_{002} = 3.384$	$L_{002} = 33$
		SiC	58	$d_{111} = 2.514$	$L_{111} = 62$
		Si	13	$d_{111} = 3.131$	$L_{111} = 69$

плав кремния поднялся по порам на высоту ~ 30 и ~ 12 mm. Силицированной оказалась только нижняя часть образцов. Образцы №6 и №7 второй серии (ρ_0 углеродных основ 1.383 и 1.42 g/cm³) также оказались пропитанными кремнием на высоту 105 mm. В образцах №8 и №9 (ρ_0 углеродных основ соответственно ~ 1.452 и ~ 1.52 g/cm³) расплав кремния поднялся на высоту ~ 75 и ~ 32 mm (табл. 1).

На шлифах образцов № 4 и 5, 8 и 9, частично пропитанных расплавом кремния, наблюдается переходная область на границе пропитанная-непропитанная часть пористой углеродной заготовки. Ширина такой области составляет от ~ 4 до ~ 6 mm. Изменение фазового состава в переходной области образца №8 при последовательном смещении области регистрации рентгенограммы в сторону пропитанной части иллюстрирует рис. 1 и табл. 2. На первой рентгенограмме, полученной от непропитанного участка углеродной заготовки, удаленного от переходной области на ~ 10 mm, наблюдается характерный и наиболее интенсивный максимум 002 графита. На рентгенограммах 2 и 3 наряду с максимумом 002 графита выявляются максимумы β -SiC, интенсивность которых постепенно возрастает, образец становится двухфазным. Характерный и наиболее интенсивный максимум 111 кремния на рентгенограмме 4 появляется после дополнительного смещения образца на ~ 2 mm. При дальнейшем смещении области регистрации фазового состава на ~ 5 mm интенсивность максимумов кремния увеличивается (эта область находится на высоте ~ 60 mm от нижнего среза образца). Соотношение фаз графит/ β -SiC/Si в образце становится примерно равным 29/58/13 mass.% соответственно. Фазовый состав графит/ β -SiC/Si-образца на высоте ~ 10 mm от

нижнего среза отличается незначительно и составляет $\sim 27/59/14$ mass.% соответственно.

Дифракционные максимумы 002 углеродного материала в областях регистрации рентгенограммы 1–5 исследованного образца асимметричные и могут быть представлены в виде суммы трех симметричных максимумов (рис. 2). Это, как показано в [16], может быть обусловлено одновременным присутствием трех компонент (метастабильных углеродных состояний), отличающихся значением межплоскостного расстояния d_{002} . Из данных вычислений, приведенных в табл. 3, следует, что в процессе инфильтрации расплава кремния и образования новой фазы β -SiC существенных изменений структуры углеродного материала не наблюдается.

На шлифах образцов №4, 5 и 9, отличающихся более плотной пористой углеродной основой, переходная область на границе пропитанная-непропитанная часть пористой углеродной заготовки более узкая ~ 4 mm. Фазовый состав пропитанной части углеродных заготовок, отличающихся общей пористостью Π_{tot} на высоте ~ 10 и ~ 90 mm от нижнего среза образцов, приведен в табл. 4. Из данных табл. 1 и 4 следует, что уменьшение пористости углеродной основы существенно влияет на высоту подъема расплава по порам и содержание в композите карбида кремния и не вступившего во взаимодействие углерода. Отметим также, что в исследованных образцах наблюдается тенденция уменьшения количества образовавшегося карбида кремния на 10–15 mass.% на высоте ~ 90 mm по сравнению с нижней частью. Это может быть обусловлено заметно меньшим временем взаимодействия кремния с пористой углеродной основой вследствие достаточно медленной инфильтрации распла-

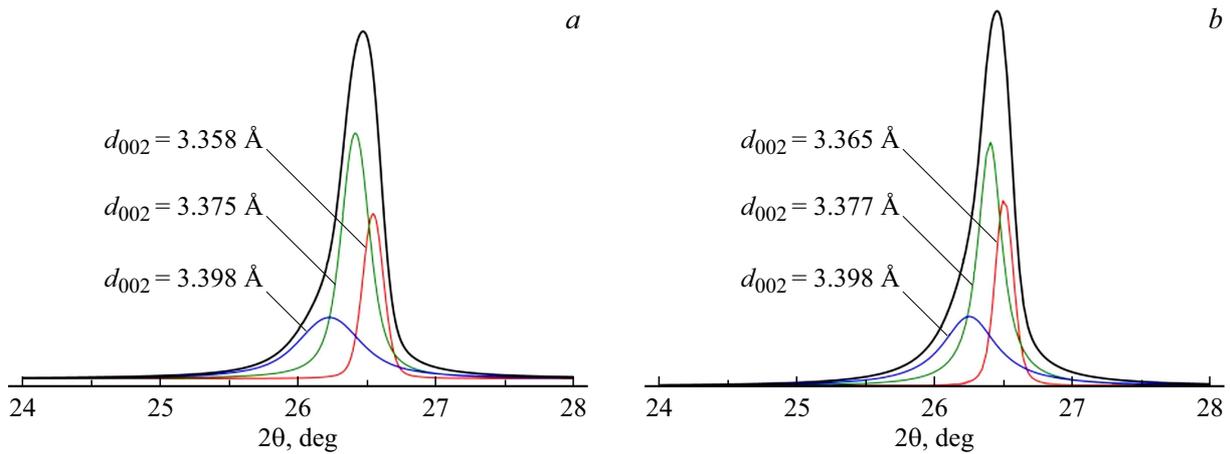


Рис. 2. Профили асимметричных дифракционных максимумов 002 графита в областях регистрации рентгенограммы 1 (a) и 5 (b), и результаты разложения на три симметричных компонента.

Таблица 3. Компонентный состав углеродного материала композита при последовательном смещении области регистрации рентгенограммы на границе пропитанная-непропитанная часть в сторону пропитанного расплавом кремния участка образца №8

№	Области регистрации рентгенограммы на границе пропитанная-непропитанная часть	Межплоскостное расстояние d_{002} компонент, Å	Размеры ОКР L_{002} компонент, nm	Коэффициент детерминации R^2
1	Непропитанная углеродная матрица	3.358	52	0.9978
		3.375	38	
		3.398	17	
2	Появление максимума 111 SiC на границе	3.365	61	0.9941
		3.377	37	
		3.397	15	
3	Область регистрации рентгенограммы смещена на ~ 1 mm	3.361	53	0.9930
		3.376	47	
		3.391	18	
4	Область регистрации рентгенограммы дополнительно смещена на ~ 2 mm	3.364	53	0.9965
		3.379	36	
		3.393	13	
5	Область регистрации рентгенограммы дополнительно смещена на ~ 5 mm	3.365	61	0.9932
		3.377	42	
		3.398	18	

ва (время контакта нижней части углеродной основы с расплавом кремния 30 min).

При наблюдении *in situ* взаимодействия расплава кремния с углеродом первоначально температуру наиболее тонкой части образца и кремния довели до ~ 900°C, затем в течение 2s плавно увеличили до ~ 1500°C. При этой температуре тонкая часть образца находилась в течение ~ 2s, после чего наблюдалось резкое повышение температуры на ~ 100 – 150°C (вспышка), которое длилось меньше 1s. Далее тем-

пература этой области визуально понизилась до первоначальной (~ 1500°C, величину электрического тока через образец не изменяли). При этой температуре образец выдержан в течение 3–4s, после чего электропитание было отключено. В результате оказалось, что расплав кремния пропитал насквозь расположенную под кусочками кремния пластину пористого углерода толщиной 3 mm. Диаметр таких пропитанных областей ~ 5 mm. Граница пропитанной и непропитанной части образца просматривается достаточно четко (рис. 3, a),

Таблица 4. Взаимосвязь общей пористости (Π_{tot}) углеродной матрицы и фазового состава полученного композиционного материала на высоте ~ 10 , ~ 50 и ~ 90 mm от нижнего среза образца.

Образец №	Пористость матрицы Π_{tot} , %	Расстояние до области регистрации, mm	Фазовый состав композита, mass.%		
			SiC	C	Si
1	38.0	90	49	27	24
		50	53	28	19
		10	58	31	11
2	44.2	90	55	30	15
		50	53	29	18
		10	61	24	15
3	50.2	90	48	21	31
		50	51	17	32
		10	63	23	14
8	38.9	60	58	29	13
		10	59	27	14
4	31.8	10	52	39	9
5	25.6	10	53	41	6

диффузного проникновения кремния в пористую углеродную основу методом электронно-зондового микроанализа не наблюдается. Методом рентгеноструктурного анализа в образце регистрируются фазы β -SiC, Si и C. Таким образом, процесс взаимодействия расплава Si и C сопровождается визуально наблюдаемым сильным экзотермическим эффектом. За ~ 6 s твердофазного взаимодействия не весь расплав кремния вступил в реакцию образования карбида кремния.

Рассмотрим результаты электронно-микроскопических исследований поровой структуры и пространственного распределения элементного состава в исследованных образцах. На рис. 3, *b* приведено электронно-микроскопическое изображение шлифа исходной углеродной матрицы образца №1. Размеры пор в сечении находятся в пределах от ~ 10 до $\sim 100 \mu\text{m}$. Стенки пор не гладкие, сформированы наиболее мелкой фракцией пресспорошка, монолитизированного углеродом, образовавшимся в процессе карбонизации связующего — фенолформальдегидной смолы. На шлифах композиционного материала, полученного методом жидкофазной реактивной инфильтрации (расстояние ~ 10 mm от нижнего среза образца), поры отсутствуют, наблюдаются более контрастные частицы графита, карбид кремния и не вступивший во взаимодействие кремний (более светлые по контрасту области на рис. 3, *c*). На спектрах

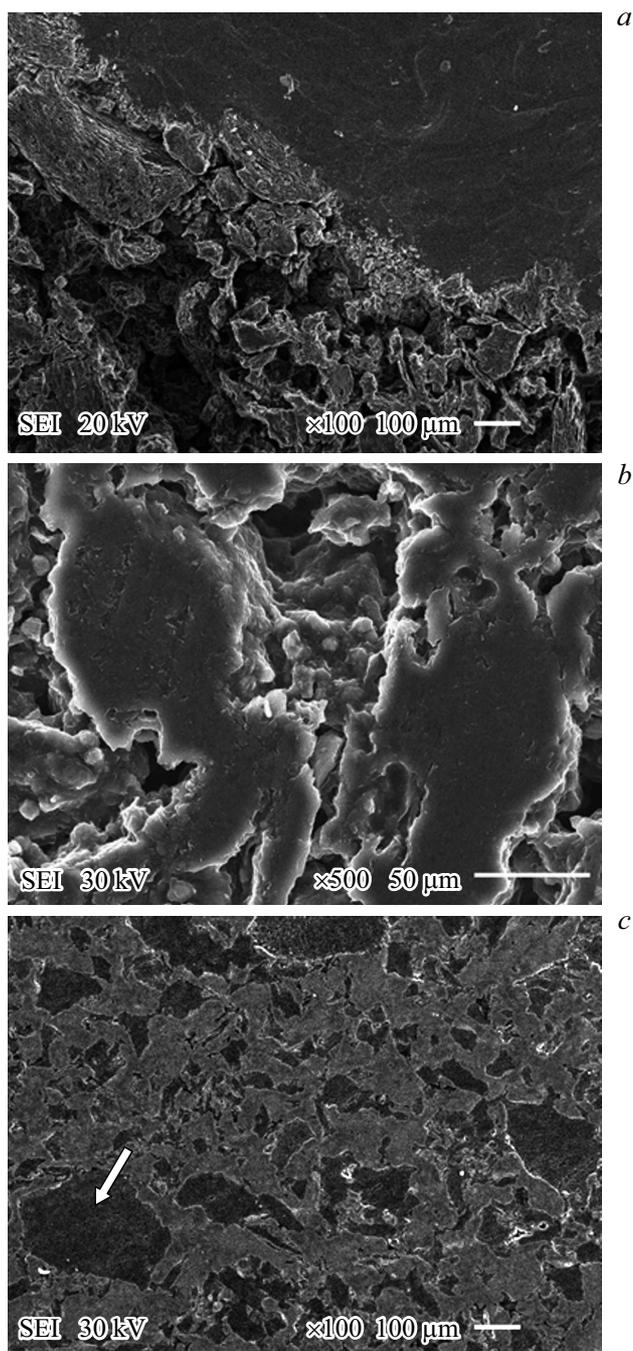


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение: *a* — границы пропитанной расплавом кремния и пористой углеродной основы; *b* — поверхность стенки пор, сформированных наиболее мелкой фракцией пресспорошка; *c* — шлифа углерод-карбидокремниевый композит (частицы графита более темные, отмечены для примера стрелочкой).

характеристического рентгеновского излучения таких областей присутствуют только линии кремния и углерода. Слабые спектральные линии примесей (Al, Fe и Ca, суммарное количество ~ 1.1 mass.%), которые присутствуют в составе расплава кремния марки КР-00, не обнаружены.

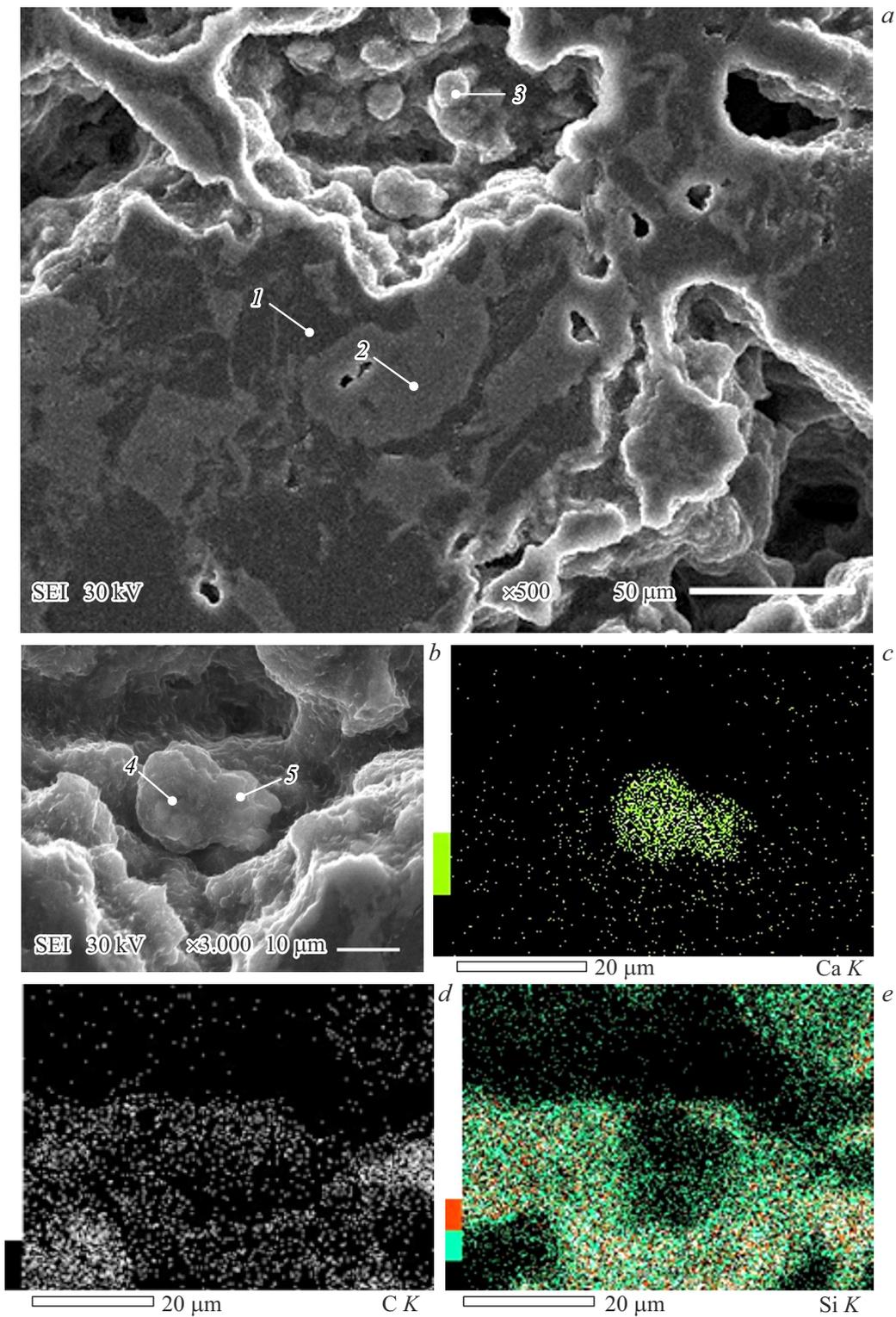


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение композита в переходной области (а, б), цифрами 1–5 отмечены точки регистрации элементного состава материала (табл. 5); фрагмент изображения в свете электронов (б) и характеристического рентгеновского излучения кальция (с), углерода (д) и кремния (е).

На электронно-микроскопических изображениях композита в переходной области, фазовый состав которой по данным рентгеноструктурного анализа представ-

лен только графитом и карбидом кремния, наблюдаются полностью и частично заполненные новой фазой наиболее мелкие и крупные поры соответственно

Таблица 5. Элементный состав композита в точках 1–5, отмеченных на рис. 4.

Регистрируемые элементы	Элементный состав композита, mass.%				
	1	2	3	4	5
Fe	–	–	0.20	–	0.08
Al	–	–	0.08	0.14	0.12
Ca	–	–	0.05	28.36	9.01
O	–	0.32	2.70	26.89	31.44
Si	–	46.06	25.71	5.52	6.53
C	100	53.62	71.26	39.09	52.82

(рис. 4, а). На спектрах характеристического рентгеновского излучения, полученных от фазы, отмеченной цифрой 1 (наиболее контрастные области на электронно-микроскопическом изображении), присутствуют линии углерода (табл. 5). На спектрах рентгеновского излучения, полученных от более светлой по контрасту фазы, отмеченной цифрой 2, как правило, наблюдаются только интенсивные линии кремния и углерода. Карбид кремния покрывает изнутри поверхность крупных пор, наследует рельеф поверхности. В некоторых точках фазы, покрывающей поверхность пор, могут регистрироваться небольшие количества примесей Al, Fe и Ca (например, на рисунке в точке 3, табл. 5). Однако встречаются микрообласти, в которых содержание некоторых примесей существенно превышает их количество в исходном кремнии марки КР-00. На рис. 4, б приведено электронно-микроскопическое изображение участка композита в свете вторичных электронов и характеристического рентгеновского излучения кальция, углерода и кремния (соответственно с, d, e). В отмеченных на рисунке точках 4 и 5 присутствует Ca, количество которого превышает 28 и 9 mass.% (табл. 5).

Таким образом, кремний может путем поверхностной диффузии (или смачивая поверхность пор) перемещаться на расстояние порядка ширины переходной зоны между пропитанной и непропитанной областью углеродной пористой матрицы. Заметное отличие образовавшегося карбида кремния в нижней и верхней части углеродной пористой заготовки может указывать на то, что процесс инфильтрации расплава кремния протекает достаточно медленно. Можно также предположить, что в начальный момент контакта расплава кремния с пористой углеродной матрицей процесс твердофазного взаимодействия сопровождается значительным экзотермическим эффектом. В результате образуется слой новой фазы β -SiC. Жидкофазная инфильтрация расплава следует за поверхностным растеканием кремния. Поскольку скорость инфильтрации расплава невелика, величина локального перегрева переходной области не должна существенно влиять на образование новой фазы.

Повышение концентрации примесей в отдельных точках переходной области композита может быть обусловлено взаимодействием с углеродом кремния на фронте инфильтрации, в результате чего происходит обогащение расплава примесями. Постепенно доставка расплава кремния по поровой структуре к фронту инфильтрации прекращается вследствие заполнения пор карбидом кремния. В результате на фронте инфильтрации завершается твердофазное взаимодействие кремния с углеродом. Затем находившиеся в расплаве примеси Al, Fe и Ca начинают взаимодействовать с углеродом и могут образовать соответствующие карбиды на поверхности пор. Высокое содержание кислорода в точках 4 и 5, отмеченных на рис. 4, может быть обусловлено взаимодействием химически активной фазы с водой (во время обработки заготовки алмазным инструментом) и образовании, как отмечено в [17], гидроокислов, например, по реакции $\text{CaC}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{C}_2\text{H}_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Выводы

В результате реактивной инфильтрации расплава кремния пористые углеродные матрицы, кажущаяся плотность которых $\rho_0 \leq 1.42 \text{ g/cm}^3$, оказались силицированными на всю высоту заготовки, равную 105 мм. Увеличение ρ_0 пористой углеродной матрицы ограничивает высоту инфильтрации расплава кремния.

В углеродных матрицах, кажущаяся плотность которых $\rho_0 \geq 1.452 \text{ g/cm}^3$, наблюдается переходная область между силицированной и несилицированной частями заготовки. Ширина такой переходной области уменьшается при увеличении ρ_0 углеродной матрицы.

В переходной области присутствуют только фазы SiC и графит, поступивший в эту область расплав кремния полностью вступает в твердофазное взаимодействие с углеродом. Поверхность наиболее крупных пор оказалась покрытой слоем карбида кремния.

Реактивная инфильтрация расплава кремния в пористой углеродной матрице развивается первоначально путем смачивания поверхности (поверхностной диффузии) и образования слоя карбида кремния. Дальнейшая инфильтрация расплава развивается по образовавшемуся слою карбида кремния под действием капиллярных сил.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта „Фонд перспективных научных исследований“ №.2023/10 Челябинского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] M. Saccia, J. Narciso. *Materials*, **12** (15), 2425 (2019). DOI: 10.3390/materials12152425
- [2] Y. Tong, S. Bai, X. Liang, Q.H. Qin, J. Zhai. *Ceram. Intern.*, **42** (15), 17174 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.08.007
- [3] С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов. *ЖТФ*, **87** (12), 1871 (2017). DOI: 10.21883/ЖТФ.2017.12.45212.2291
- [4] M. Naikade, C. Hain, K. Kastelik, R. Brönnimann, G. Bianchi, A. Ortona, T. Graule, L. Weber. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42** (5), 1984 (2022). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.004
- [5] J. Roger, G. Chollon. *Ceram. Intern.*, **45** (7), 8690 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.191
- [6] О.Ю. Сорокин, И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Т.В. Орехов. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **55** (6), 12 (2012).
- [7] R. Israel, R. Voytovych, P. Protsenko, B. Drevet, D. Camel, N. Eustathopoulos. *J. Mater. Sci.*, **45**, 2210 (2010). DOI: 10.1007/s10853-009-3889-6
- [8] J.F. White, K. Forwald, L. Ma, D. Sichen. *Metal. Mater. Trans. B*, **45**, 150 (2014). DOI: 10.1007/s11663-013-9947-0
- [9] O. Dezellus, S. Jacques, F. Hodaj, N. Eustathopoulos. *J. Mater. Sci.*, **40**, 2307 (2005). DOI: 10.1007/s10853-005-1950-7
- [10] S. Kumar, A. Kumar, R. Devi, A. Shukla, A.K. Gupta. *J. Europ. Ceram. Society*, **29** (12), 2651 (2009). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.03.006
- [11] J.C. Margiotta, D. Zhang, D.C. Nagle, C.E. Feeser. *J. Mater. Res.*, **23** (5), 1237 (2008). DOI: 10.1557/JMR.2008.0167
- [12] P. Sangsuwan, S.N. Tewari, J.E. Gatica, M. Singh, R. Dickerson. *Metal. Mater. Trans. B*, **30**, 933 (1999). DOI: 10.1007/s11663-999-0099-1
- [13] A. Favre, H. Fuzellier, J. Suptil. *Ceram. Intern.*, **29** (3), 235 (2003). DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00110-4
- [14] Y. Wang, S. Tan, D. Jiang. *Carbon*, **42** (8–9), 1833 (2004). DOI: 10.1016/j.carbon.2004.03.018
- [15] P.J. Hofbauer, E. Rädlein, F. Raether. *Adv. Eng. Mater.*, **21** (8), 1900184 (2019). DOI: 10.1002/adem.201900184
- [16] В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **65** (3), 6 (2022). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6468
- [17] В.А. Тюменцев, С.И. Саунина, А.А. Свиридов, С.А. Подкопаев, Н.П. Нонишнева. *Журн. неорган. химии*, **49** (5), 825 (2004).