

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИЛИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПИРОУГЛЕРОДНОЙ СВЯЗКЕ И НА ОСНОВЕ ГРАФИТА МАРКИ ЭГ–0

В.А. Гурин, И.В. Гурин, Г.П. Ковтун, Д.Г. Малыхин, А.Н. Буколов
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина

Применительно к исследованию силицированных графитовых материалов разработано методологическое дополнение к количественному анализу бинарного фазового состава материалов по интенсивностям линий рентгеновских отражений. Учитываются различия в коэффициентах поглощения рентгеновских лучей фазовыми составляющими материала при различной степени гетерогенности. Применён вероятностный подход. Параметр степени смешения фаз представлен в виде удельной площади межфазных границ. Проведены количественные рентгеноструктурные исследования фазового состава силицированных материалов на основе связанных пироуглеродом углеродных тканей и порошков графита. В исследованных материалах обнаружен двухфазный состав: C–SiC и SiC–Si. Отмечена корреляция фазового состава материалов с кажущейся плотностью исходной углеродной основы. Подтверждается возможность практического достижения максимальной степени силицирования материалов.

В данной работе проведены рентгеноструктурные исследования фазового состава силицированных материалов на основе углеродных тканей и порошков графита, связанных пироуглеродом. Исследования направлены на контроль качества получения материалов высокой сплошности (низкой пористости) на основе углеграфитовых материалов и композитов. Ряд характеристик материалов на графитовой основе, в частности, при условии оптимального их силицирования, может быть полезен в решении некоторых задач реакторостроения.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеноструктурная методологическая база во многих случаях позволяет проводить полуколичественные оценки либо количественное определение фазового состава материалов по интенсивностям отражений от отдельных фаз [1]. За основу принимается обобщённая классическая формула интегральной интенсивности I_{0k} отражения от k -й линии однофазного материала:

$$I_{0k} = \frac{i_0}{4 \mu v^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta_k}{\sin^2 \theta_k \cos \theta_k} P_k F_k^2 (f_l^2)_k, \quad (1)$$

где i_0 – отражающая способность электронного газа материала, умноженная на поток первичного излучения, падающего на образец; μ – линейный коэффициент поглощения излучения материалом; v – объём, приходящийся на один атом либо на одну молекулярную единицу материала; θ_k – угол отражения k -й линии; P_k – фактор повторяемости, численность группы кристаллографических плоскостей, дающих одно отдельное отражение; F_k, f_{lk} – структурный и температурный множители.

Формула (1) непосредственно применима для мелкодисперсных бестекстурных материалов (например, порошков) и для мелкодисперсного

уровня смешения фаз в гетерогенных материалах. Теоретические интенсивности I_{0ik} k -й линии i -й фазы, определяемые по этой формуле, играют роль нормирующих знаменателей при сопоставлении объёмных концентраций компонентов в мелкодисперсной смеси по измерениям экспериментальных интенсивностей I_{ik} :

$$c_i = k \frac{I_{ik}}{I_{0ik}}. \quad (2)$$

Однако чаще всего фазовый анализ ограничивается полуколичественным, оценочным уровнем точности расчётов. Помимо текстуры и динамических эффектов рассеяния причиной количественных неточностей может быть неоднородность материала, нарушающая расчет по классической формуле (1). Фактором такой неточности является, в частности, неоднородность облучения и отражения рентгеновских лучей микрообластями материала, связанная, с одной стороны, с различиями коэффициентов поглощения рентгеновских лучей отдельными фазами, с другой – соизмеримостью размеров фазовых включений (неоднородностей) с соответствующей им глубиной проникновения рентгеновских лучей.

Примером такой ситуации являются силицированные материалы на основе графита. В условиях достаточно высокой глубины проникновения рентгеновского излучения в графит наличие кремнийсодержащих включений размером порядка 0,05 мм и выше способно заметно исказить результаты количественных расчётов, выполненных по простым соотношениям состава. Разработке способа учёта неоднородности состава в количественных расчётах посвящена методологическая часть данной работы.

Рассмотрим систему дифференциальных уравнений, описывающих статистически усреднённое ослабление рентгеновского пучка при его прохождении внутри материала, где вдоль направления x че-

редуются участки, принадлежащие двум различным фазам ($j = 1, 2$):

$$\begin{aligned} i_1'(x) &= -a_{11}i_1 + a_{12}i_2 \\ i_2'(x) &= -a_{21}i_2 + a_{22}i_1 \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$a_{jk} = \begin{pmatrix} q_1 + \mu_1 & q_2(1 - \mu_2) \\ q_2 + \mu_2 & q_1(1 - \mu_1) \end{pmatrix}, \quad (3.2)$$

где μ_j – линейный коэффициент поглощения j -й фазы (в мкм^{-1} или нм^{-1}); q_j – вероятность встречи межфазной границы со стороны участка j -й фазы при движении вдоль направления x рентгеновского луча – величина такой же размерности. Нормировка интенсивностей i_j здесь такова, что они фактически представляются в размерности микрообъемов соответствующих фаз.

Условия $i_j' = 0$ и $\mu_j = 0$ фактически описывают чередования фаз с объемной долей c_j , пропорциональной i_j :

$$i_1 q_1 = i_2 q_2 \leftrightarrow c_1 q_1 = c_2 q_2 = s/2, \quad (4)$$

где s – удельная площадь межфазных границ (например, в нм^{-1}); $s/2$ – вероятность встречи межфазной границы из любого положения и в любом направлении. Здесь учтено, что площади проекции всех микроучастков границы с хаотическими их ориентациями в сумме составляют половину общей площади границы. Таким образом,

$$q_j = s/2c_j. \quad (5)$$

Путём подстановок система (3.1) сводится к дифференциальному уравнению второй степени (6.1) с общим решением (6.2) в виде линейной комбинации экспонент:

$$i''(x) + (a_{11} + a_{21})i'(x) + (a_{11}a_{21} - a_{12}a_{22})i(x) = 0 \quad (6.1)$$

$$i_j(x) = A_{j1} \exp(p_1 x) + A_{j2} \exp(p_2 x), \quad (6.2)$$

где $p_{1,2}$ определяется из характеристического уравнения, соответствующего (6.1):

$$p^2 + (a_{11} + a_{21})p + (a_{11}a_{21} - a_{12}a_{22}) = 0; \quad (7.1)$$

$$p_{1,2} = -(a_{11} + a_{21})/2 \pm \sqrt{(a_{11} + a_{21})^2/4 + (a_{12}a_{22} - a_{11}a_{21})} = -u_1 \pm u_2. \quad (7.2)$$

Подстановка (5.2) в (3.1) с учётом (6.2) даёт следующие соотношения:

$$\begin{aligned} (u_2 + a_{11} - u_1)A_{11} &= a_{12}A_{21} \\ (a_{11} - u_1 - u_2)A_{12} &= a_{12}A_{22} \end{aligned} \quad (8.1)$$

$$\begin{aligned} A_{11} + A_{12} &= i_0 c_1 \\ A_{21} + A_{22} &= i_0 c_2 \end{aligned} \quad (8.2)$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} A_{11} + A_{12} &= i_0 c_1 \\ A_{21} + A_{22} &= i_0 c_2 \end{aligned} \quad (8.2)$$

Решение системы (6.1-2) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} A_{11,12} &= (i_0/4u_2) \left\{ 2c_1 u_2 \pm [2a_{12}c_2 + (a_{21} - a_{11})c_1] \right\} \\ A_{21,22} &= (i_0/4u_2) \left\{ 2c_2 u_2 \pm [2a_{22}c_1 + (a_{11} - a_{21})c_2] \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

Интегральная интенсивность выводится путём интегрирования (6.2) и, в конечном счёте, принимает следующее выражение:

$$I_j = \frac{A_{j,1}}{u_1 - u_2} + \frac{A_{j,2}}{u_1 + u_2} = i_0 \frac{c_j a_{j\pm 1,1} + c_{j\pm 1} a_{j,2}}{a_{11}a_{21} - a_{12}a_{22}}, \quad (10)$$

где $j\pm 1$ – индекс другой фазы. После подстановки (3.2) в (10) с учётом (5) получается следующая формула:

$$I_j/i_0 = \frac{c_j(q_1 + q_2 + \mu_{j\pm 1})}{q_2\mu_1 + q_1\mu_2 + \mu_1\mu_2} = \frac{c_j(1 + 2c_1c_2\mu_{j\pm 1}/s)}{c_1\mu_1 + c_2\mu_2 + 2c_1c_2\mu_1\mu_2/s}. \quad (11)$$

В двух предельных случаях формула (11) принимает следующий вид:

$$I_j = i_0 \frac{c_j}{\mu_j} = c_j I_{j0} \quad \text{– при } s \ll 1 \quad (12.1)$$

$$I_j = i_0 \frac{c_j}{c_1\mu_1 + c_2\mu_2} \quad \text{– при } s \gg 1. \quad (12.2)$$

Первый случай (12.1) отвечает отражениям от одинарных компонент (с коэффициентами поглощения μ_j); второй (12.2) – от j -й фазы в среде мелкодисперсной смеси с коэффициентом поглощения $c_1\mu_1 + c_2\mu_2$.

Исходными величинами в практическом решении данной задачи могут быть I_1/I_2 и одно из соотношений – I_1/I_{10} и I_2/I_{20} (см. (12.1)), – наиболее чувствительное к изменению концентрации:

$$I_1/I_2 = \frac{c_1(1+2c_1c_2\mu_2/s)}{c_2(1+2c_1c_2\mu_1/s)}; \quad (13.1)$$

$$I_j/I_{j0} = \frac{c_j\mu_j(1+2c_1c_2\mu_{j\pm 1}/s)}{c_1\mu_1+c_2\mu_2+2c_1c_2\mu_1\mu_2/s}. \quad (13.2)$$

Ввиду сложности конечных формул, наиболее приемлемым способом решения видится метод оптимизации.

В математической постановке условий данной задачи была опущена деталь, связанная со смысловым определением коэффициента поглощения. Практический коэффициент поглощения μ соотносится с направлением вдоль нормали к поверхности съёмки; – с ней падающие и отражённые рентгеновские лучи составляют угол $90^\circ - \theta$. Вследствие этого, μ как коэффициент поглощения отражаемого пучка, падающего на отражающую поверхность под углом θ , связывается с обычным значением μ_0 , соответствующим фронтальному прохождению пучка, согласно формуле $\mu = 2\mu_0 \sin\theta$. Однако подобным же соотношением связываются и величины q_j , вследствие чего угловой множитель в конечных выражениях сокращается.

При количественном определении фазового состава графитовых материалов после их силицирования в ряде случаев использовались интенсивности отражения от однофазных образцов; в некоторых случаях визуально оценивался размер неоднородно-

стей (включений). Результат расчётов оказался отличным в 1.5...2 раза от расчётов, выполненных по простым соотношениям.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ

Исходный материал для исследований представляет собой кольца диаметром 22×35 мм толщиной 10 мм, изготовленные из труб диаметром ~20×36 мм и длиной 500...700 мм. Трубы получены с помощью традиционных термоградиентных технологий пироуглеродной пропитки углеродных тканей и порошков. Размеры колец соответствовали нормам, требуемым для торцевых уплотнений одного из двигателей для перекачки горячих масел.

Силицирование колец производили методом дождевания при температуре > 1700°C в течение 30...40 мин. После силицирования для удаления напылов свободного кремния с поверхности колец и обеспечения протекания реакции карбидообразования в их объёме образцы дополнительно термообработывались в парах кремния.

Проведено также исследование материала тигля из графита марки ЭГ-0, просилицированного фитильковым методом при 1420...1480°C без дополнительной термообработки.

В табл. 1 приведены исходные характеристики материалов колец и прочих материалов, режимы их термообработки после силицирования.

Таблица 1

Характеристики исходных материалов и режим отжига после процесса силицирования

Номер образцов	Вид изделия	Основа материала	Режим отжига после силицирования
1	кольцо Ø 22×35 мм, толщ. 10 мм	углеродная ткань ТГН + пироуглеродная связка	1850°C, 30 мин + 1700°C, 2 ч
2	кольцо Ø 22×35 мм, толщ. 10 мм	углеродная ткань Урал ТМ4 + пироуглеродная связка	1850°C, 30 мин
3	кольцо Ø 22×35 мм, толщ. 10 мм	порошок графита марки МПГ-7 + пироуглеродная связка	1850°C, 2 ч
4	тигель с $\rho \sim 2.25$ г/см ³	графит марки ЭГ-0 с $\rho_0 = 1.75$ г/см ³	без отжига
5	образец плотностью $\rho_0 \sim 2.75$ г/см ³	углеродная ткань Урал-ТМ4 с $\rho_0 \approx 0.8$ г/см ³ в связке	без отжига

Исследования проведены на дифрактометре ДРОН 4-07 со сцинтиляционным счётчиком в излучении CuK_α с оптической схемой съёмки по Брэггу-Брентано. Исследован внутренний фазовый состав материалов и его однородность; съёмки произведены вдоль поперечного разреза образцов. Исследован также состав на поверхности образцов, на плоской поверхности колец.

Фазовым анализом установлено, что образцы имеют бинарный состав: для образцов 1, 3 и 4 это сочетание графита с карбидом кремния; для образ-

цов 2 и 5 – карбида кремния со свободным кремнием. Установлено, что внутри всех исследованных образцов фазы кремния и карбида кремния распределены практически равномерно.

Определены периоды решётки фаз SiC и Si . По результатам полуколичественного фазового анализа определена рентгеновская плотность материалов. Попутно проведены измерения кажущейся их плотности до силицирования (ρ_0) и после силицирования (ρ_k). Результаты проведенных измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты фазового анализа образцов: объёмные концентрации ($c_{об}$, %), периоды решёток a (Å), рентгеновская плотность ρ_k материала (г/см³), толщина внешнего слоя (мм), кажущаяся плотность до силицирования (ρ_0) и после силицирования (ρ_k)

Область съёмки	Характеристики	Номер образцов				
		1	2	3	4	5

внутри об-разцов	$c_{об.} (\%)$	C SiC Si	20...35 65...80 –	– ≈ 85 ~ 15	30...45 55...70 –	35...55 45...65 –	не замечен ~ 60 ~ 40
	ρ_x (г/см ³)		2.9...3.0	3.3	2.8–2.95	2.7–2.9	≈ 2.85
	ρ_k		2.08	2.33	2.13	2.25	2.75
	ρ_0		0.81	0.71	1.06	1.75	0.8
слой на по-верхности	период a (Å)	SiC Si	4.361 –	4.362 5.429	4.360 –	4.37 –	4.36 5.43
	толщина (мм)		> 0.15 (SiC)	> 0.15 (SiC +25об.%Si)	~ 0.0	≤ 0.05 (SiC)	–
	период a (Å)*	SiC Si	4.358 –	4.359 5.427	4.359-60 –		

*справочные значения: $a_{SiC} = 4.357 \text{ \AA}$ [2]; $a_{Si} = 5.4305 \text{ \AA}$ [2,3]

Подученные данные подтверждают оптимальность выбора перформы для силицирования с учётом стехиометрии SiC (в идеальном случае – с $\rho_0 = 0,95 \text{ г/см}^3$). Благодаря этому удалось получить достаточно близкое совпадение значений плотности ρ_k и ρ_x на образце 5 (см. табл. 2). Свободный кремний, обнаруженный в этом материале в значительном содержании, заполняет микропоры материала, о чём можно судить по его повышенному кристаллическому совершенству в сравнении с SiC.

Работа выполнена при финансовой поддержке НТЦУ; проект №1870.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.А. Гинье. *Рентгенография кристаллов* /Пер. с фр. Е.Н. Беловой и др. /Под ред. акад. АН СССР Н.В. Белова. Гос. изд. физ.-мат. лит. М., 1961, с. 217–218, 315–320.
- 2.Л.И. Миркин. *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*. М.: Гос. изд. физ.-мат. лит, 1961. с. 433.
- 3.*Свойства элементов*. Справочник. Ч. I. /Под ред. чл.-кор. АН УССР Г.В. Самсонова. М.: «Металлургия», 1976, с. 48–49.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СИЛІЦІЙОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ПІРОВОУГЛЕЦЕВІЙ ЗВ'ЯЗЦІ І НА ОСНОВІ ГРАФІТУ МАРКИ ЭГ-0

В.А. Гурін, І.В. Гурін, Г.П. Ковтун, Д.Г. Малихін, О.М. Буколов

Щодо досліджень силіційованих вуглецевих матеріалів розроблено методологічне доповнення до кількісного аналізу бінарного фазового складу матеріалів по вимірам інтенсивностей ліній рентгенівської дифракції. Враховуються відмінності у коефіцієнтах поглинання рентгенівських променів фазовими складовими матеріалу при різному ступені змішання фаз. Застосовано імовірнісний підхід. Параметр ступеню змішання фаз представлено у вигляді питомої площини міжфазних границь. Проведено кількісні рентгеноструктурні дослідження фазового складу силіційованих матеріалів на основі зв'язаних піровуглецем вуглецевих тканин і порошоків графіту. У досліджених матеріалах виявлено бінарний фазовий склад: C–SiC та SiC–Si. Відзначена кореляція фазового складу матеріалів з гаданою густиною первісної вуглецевої основи і підтверджується можливість практичного досягнення високого ступеню силіційованості матеріалів.

X-RAY RESEARCHES GF SILICONIZED MATERIALS ON PYROCARBON SHEAF AND ON THE BASIS OF GRAPHITE OF MARK ЭГ-0

V.A. Gurin, I.V. Gurin, G.P. Kovtun, D.G. Malykhin, A.N. Bucolov

A methodological addition to a quantitative analysis of binary phase structure of materials on measurements of X-Ray lines intensities worked out conformably to research of siliconized graphitic materials. Distinctions in X-rays absorption factors of phase components at a various degree of phases mixture taken in account. An apparatus of the probability theory is applied. A parameter of mixture degree of phases is submitted as a specific area size of interphase. Quantitative X-ray researches of a phase structure of siliconized materials are carried out on the basis of carbon fabrics and graphitic powders; both were sheafed by pyrocarbon. In examined samples structures C–SiC and SiC–Si were obtained. The correlation of the phase structure of materials with the apparent density of the initial carbon basis is seen. The opportunity of a practical obtaining of materials with the host degree of their siliconizing is confirmed.