

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ C—SiC

*П.А. Александров, Н.Е. Белова, К.Д. Демаков, Л.М. Иванова, Ю.Ю. Кузнецов,
Н.В. Степанов, С.Г. Шемардов (РНИЦ «Курчатовский институт»)*

Получен композиционный материал на основе ПАН-углеродных нитей войлока небольшой длины, неориентированных, что важно для радиационной стойкости, и упрочненный покрытием из карбида кремния. Рентгеноструктурный анализ, проводимый на разных стадиях получения композита, показывает, что свойства полученного материала определяются в основном условиями нанесения карбидного покрытия: варьируя последние, можно менять не только количественное соотношение карбидной и графитовой компоненты, размерные характеристики поликристаллической пленки карбида кремния, но и его политип. При определенных условиях наблюдается рост карбидных «вискерсов».

MANUFACTURING AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF C—SiC BASED NANOCOMPOSITE. P.A. ALEKSANDROV, N.E. BELOVA, K.D. DEMAКOV, L.M. IVANOVA, Yu.Yu. KUZNETSOV, N.V. STEPANOV, S.G. SHEMAРDOV. A novel PAN-carbon-fiber-felt based composite material is produced. The basic carbon fibers are randomly distributed in space, that is essential for radiation hardness, and are reinforced with silicon carbide coating. The X-ray analysis at different stages of composite production has shown that the properties of the produced material depend mainly on the conditions of silicon carbide coating deposition: varying the latter one can change both the quantitative ratio of silicon carbide to graphite content and the dimension of the silicon carbide polycrystalline film grains, as well as the silicon carbide polytype. Under certain conditions the growth of silicon carbide whiskers is observed.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства материалов на основе углеродных композитов объясняют тот постоянно растущий интерес, который проявляется к созданию новых вариантов таких соединений. Одним из таких материалов является композитный материал на основе углеродной матрицы и наполнителя из неориентированных нитей карбида кремния, полученного сублимационным методом. Этот композит демонстрирует очень хорошие свойства: высокую теплопроводность и высокую прочность, слабо зависящую от температуры. Малая длина волокон SiC и их разориентация исключают влияние на свойства композита радиационного набухания волокон, что делает его особенно ценным для применения в реакторной технике, например, в качестве первой стенки в термоядерных установках. Но высокая цена войлока из SiC и отсутствие его производства в России делают данный композит не столь привлекательным.

Получению композитного материала с аналогичными свойствами на основе войлока из углеродных нитей небольшой длины с покрытием тонким слоем карбида кремния посвящена данная работа. Для нанесения на углеродный войлок SiC использовали метод химического осаждения из газовой фазы. Процесс основан на реакции термического разложения летучих кремнийорганических соединений при высоких температурах. Использовался метилтрихлорсилан (МТХС), разложение его при температуре более 1000 °С протекает, главным образом, с образованием карбида кремния, высокое значение выхода которого (60—80%) указывает на то, что реакция идет по уравнению $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 = \text{SiC} + 3\text{HCl}$ [1]. Конечный продукт получали по схеме, разработанной для C—C-композитов, т.е. пропитывали несколько раз угольным пеком под давлением с последующим нагревом и дальнейшей графитацией при температуре не менее 2200 °С.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТА

Процесс основан на реакции термического разложения летучих кремнийорганических соединений при высоких температурах. Опыты проводились на установке, предназначенной для осаждения SiC из газовой фазы (рис. 1).

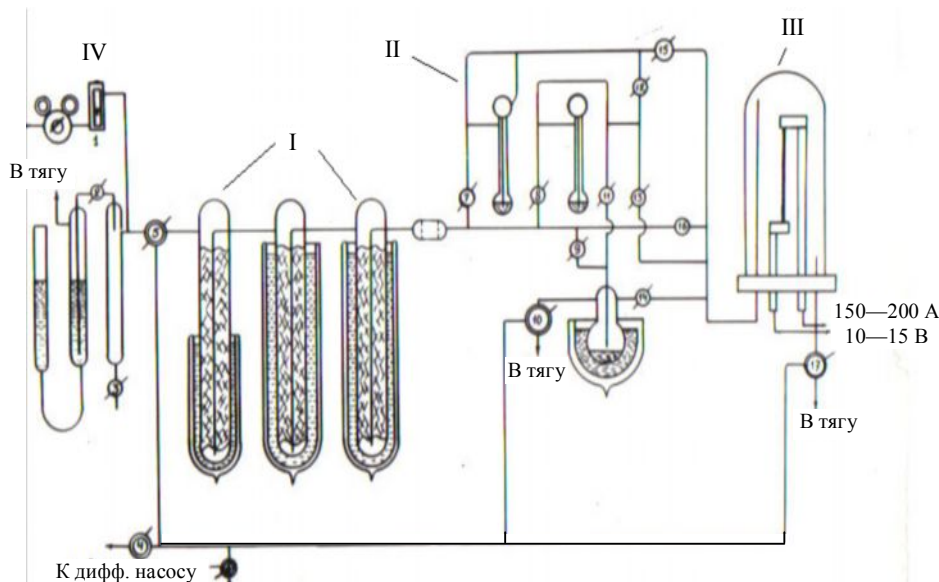


Рис. 1. Схема установки для нанесения тонких слоев карбида кремния на углеродную ткань: I — блок очистки газа; II — блок испарения (реометры и испаритель); III — реактор; IV — ротаметр и маностат

Установка для получения SiC состоит из блока очистки газа (водород, гелий), блока испарения МТХС, реакционной камеры, вакуумной системы и электрического оборудования мощностью до 10 кВт. Установка герметична. Для очистки газа (H_2 , He) использовался метод низкотемпературной адсорбции на силикагеле и активированном угле. Адсорбенты помещались в последовательно соединенные адсорбционные колонки, которые охлаждались жидким азотом. Адсорбционная очистка, проводимая при температуре жидкого азота, позволяет снизить содержание примесей (O_2 , CO_2 , N_2) в газе (H_2) до $10^{-8}\%$. После очистки газ поступает в испаритель. Скорость газа, проходящего через испаритель, измерялась реометром. Для регулирования и поддержания постоянной скорости газа использовались ротаметр типа РС—3А и маностат. Такой маностат позволяет поддерживать в системе скорость газового потока постоянной с точностью $\pm 0,05$ л/ч при максимальной скорости 25—30 л/ч. Для испарения МТХС применялся испаритель с постоянным уровнем. Температура испарения поддерживалась постоянной, для чего испаритель был помещен в термостатируемую ванну. Изменяя температуру МТХС и скорость газаносителя, можно подавать в реактор желаемое количество вещества и точно поддерживать скорость его подачи на протяжении опыта.

В качестве реакционного сосуда использовался кварцевый водоохлаждаемый колпак с внутренним диаметром 80 мм и высотой 400 мм. Для укрепления реактора применялась специальная плита из фторопласта, обеспечивающая необходимую герметизацию реакционного пространства. Через эту плиту внутрь реактора введены медные электроды с водяным охлаждением, на которые навинчены графитовые

электроды разной высоты. Между электродами с помощью графитовых держателей закреплен графитовый стержень (нагреватель) диаметром 6 мм и длиной около 150 мм. Вокруг нагревателя с помощью графитовых подставок устанавливалась трубка из углеродного войлока и графитовый экран с отверстием для измерения температуры. Углеродный войлок прилегал к внутренней поверхности экрана. Парогазовая смесь (МТХС + He) поступает в реактор сверху, а продукты реакции выводятся снизу. Температура стержня, нагреваемого до $T = 1000\text{—}1600\text{ }^\circ\text{C}$, измерялась оптическим пирометром ОППИР-09х через плоскопараллельное молибденовое окошко, впаиваемое на уровне середины стержня-нагревателя. В ходе опытов форма экрана и количество отверстий в нем, его положение относительно нагревателя и подложки менялись. Таким образом изменялись условия тепломассопереноса внутри реактора.

В работе изучалось влияние температуры разложения и концентрации МТХС на процесс образования и качество слоев карбида кремния на углеродных волокнах войлока. В качестве несущего газа использовался гелий высокой чистоты. Разложение МТХС на поверхности трубки из углеродных волокон проводили при температуре 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 $^\circ\text{C}$. Скорость газового потока (гелия) через испаритель, выдерживаемый при комнатной температуре, составляла 4 и 10 л/ч.

Предварительные опыты показали, что при всех приведенных условиях на поверхности углеродного войлока появляется осадок светло-серого цвета, при этом сам войлок становится более упругим. На рис. 2 показана фотография углеродного

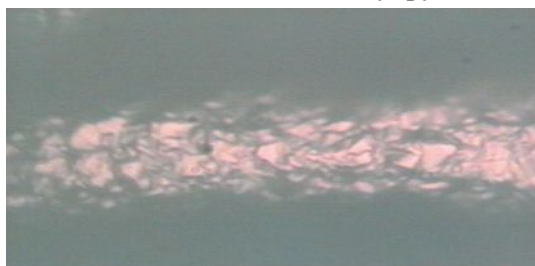


Рис. 2. Углеродная нить с SiC

волокна с покрытием из карбида кремния (увеличение в 5770 раз). Это плотное сплошное покрытие, состоящее из мелких кристаллитов. Покрытие карбида кремния образуется как на поверхностных, так и на внутренних углеродных волокнах. Толщина покрытия 1—3 мкм. При изменении концентрации МТХС и скорости газового по-

тока на поверхности графитовых волокон наблюдается появление отдельных образований. Таким образом, структура покрытия SiC в сильной степени зависит от параметров процесса — концентрации МТХС и общей скорости газового потока, а также взаимного расположения нагревателя, графитового экрана и трубки из углеродных волокон (подложки).

Трубчатые изделия из углеродного войлока с нитями, покрытыми 3С—SiC, устанавливали в специально изготовленный держатель из графита НПГ-8. Держатель представлял собой цилиндр диаметром 150 мм с высверленными по кругу семью углублениями диаметром 18 мм и глубиной 70 мм, в которые вставляли войлочные трубки. Внутрь каждой трубки вставляли графитовый цилиндр диаметром, равным внутреннему диаметру трубки. Затем держатель закрывали графитовой крышкой и помещали в установку для пропитки угольным пеком. Далее для полной пропитки войлока установку вакуумировали и заполняли пеком при температуре 90 $^\circ\text{C}$ и затем поднимали давление до 200 МПа (2 кбар) путем напуска азота, далее температуру поднимали до 1800 $^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 1 ч. Операцию по пропитке пеком под давлением повторяли 3 раза, затем производили пиролиз при температу-

ре 2200 °С в течение 30 мин. После этого графитовый держатель рассверливали, трубки вынимали, протачивали от остатков пека и исследовали.

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгеновские измерения проводили на двухкристальном спектрометре ДРОН-3М с монохроматором Si (111) на излучении меди и молибдена по методу $\theta-2\theta$.

Структура исходного войлока из ПАН-углеродных нитей диаметром 10 мкм, как показала дифрактограмма, полученная на медном излучении (рис. 3), близка к турбостратной структуре [2—4]. Особенности турбостратной структуры заключаются в наличии упорядоченного расположения атомов в плоскости графитовых слоев, составляющих кристаллиты, и наличии порядка в чередовании слоев, однако отсутствии их взаимной ориентации. Поэтому периоды трансляций в кристаллах турбостратной структуры в направлении кристаллографической оси «с» (параметр $d_{(002)}$) больше, а в направлении кристаллографических осей «а» и «b» (параметр $d_{(110)}$) меньше, чем в структуре графита. Для данного углеродного материала разупорядочение еще больше, так как средние значения периодов трансляции выходят за границы характерных параметров для данных структур. Ширина наблюдаемых максимумов — областей когерентности для данных материалов является функцией размеров кристаллитов. Присутствие в материале кристаллитов разного размера и, как следствие, с различными межатомными расстояниями обуславливает асимметрию и большое уширение рентгеновских дифракционных максимумов.

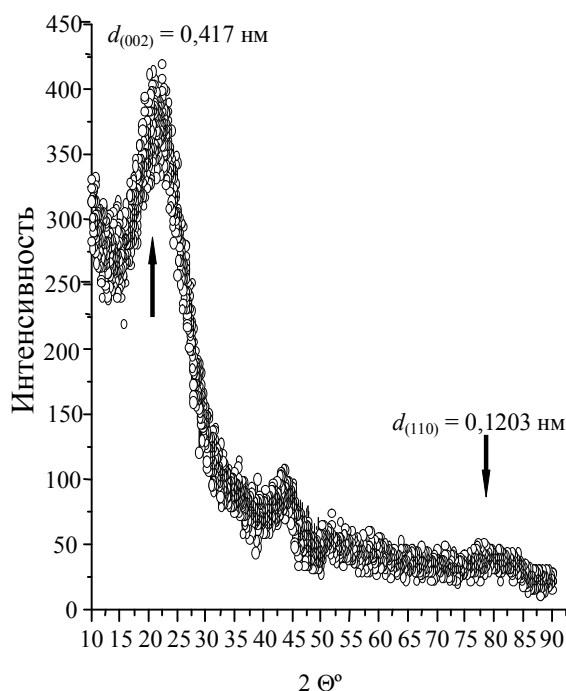


Рис. 3. Дифрактограмма нитей углеродного войлока, полученная на медном излучении

После осаждения SiC на нитях войлока структурные исследования образцов, полученных при различных температурных режимах, концентрации МТХС и скорости газового потока, показали, что на углеродных нитях образуется поликристаллическая пленка кубической модификации 3С—SiC, размеры кристаллитов в зависимости от условий процессов изменяются от единиц до сотен нанометров. Кроме того, при определенных условиях начинается процесс графитации самих углеродных нитей. На рис. 4 дана дифрактограмма образца, полученного при температуре 1400 °С, для которого, кроме пиков, относящихся к структуре 3С—SiC, наблюдается также максимум (002) С. Значение $d_{002} = 0,3379$ нм лежит в области параметров для турбостратной структуры и близко к значению d_{002} для графита. Размеры кри-

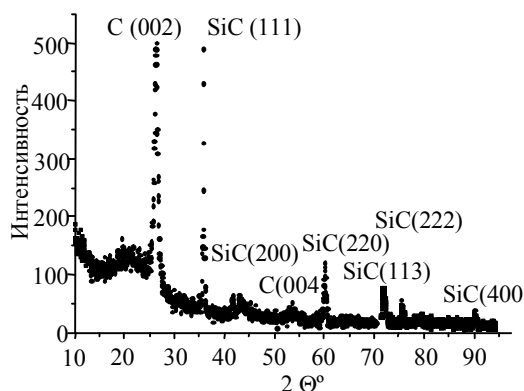


Рис. 4. Дифрактограмма образца № 1, полученная на медном излучении



Рис. 5 Фотография нити из зоны 2

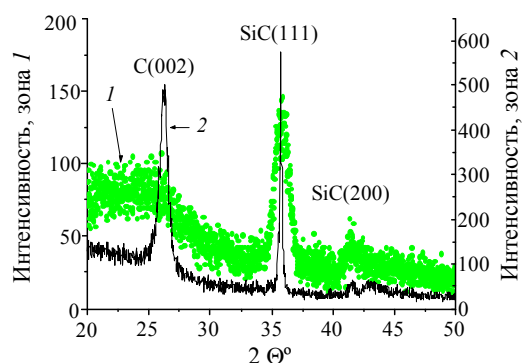


Рис. 6. Дифрактограммы разных зон образца № 1, полученные на медном излучении

(311), порядка 5—8 нм, что в разы меньше размеров кристаллитов для зоны 2.

Трубки из углеродных волокон с нанесенными на них тонкими слоями карбида кремния кубической модификации подвергали обработке при высокой температуре и давлении. С целью выяснения присутствия карбида кремния на поверхности углеродных волокон после проведения специальной обработки образцы отжигали на воздухе. Окисление проводили в стационарном режиме в открытой трубчатой печи. По истечении 1—2 ч при $T = 650\text{—}770\text{ }^\circ\text{C}$ потеря массы образца составляла более 99%. Оставшийся после отжига порошок светлого-серого цвета с зеленоватым оттенком по данным рентгеновского исследования

сталлитов пленки SiC, определенные по формуле Шеррера для отражений (220), (113), (400), равны 40 нм. Для отражений, кратных (111), кроме пиков, относящихся к поликристаллической пленке, наблюдаются также узкие пики, соответствующие микронным размерам ориентированных перпендикулярно к поверхности образца кристаллитов SiC, вытянутых вдоль оси [111]. На фотографии образца (рис. 5), дифрактограмма которого приведена на рис. 4, видны наросты в виде столбиков, похожие на получаемые при таких же режимах [5—6] карбидные «висеры». Направление роста наблюдаемых образований совпадает с направлением тепломассопереноса. Этот процесс оказывает кардинальное влияние на получаемую структуру.

Приведенные результаты были получены для зон образца № 1, находящихся напротив конструктивных отверстий в экране при осаждении SiC. Для всего остального образца наблюдается совсем другая структура как для самой пленки, так и углеродной нити. На рис. 6 приведены дифрактограммы зоны 1 — вдали от отверстий в экране и зоны 2 — напротив отверстий. Для образца вне зоны 2 отсутствует пик (002) для C — процесс графитации не наблюдается. Размеры кристаллитов пленки SiC вне зоны 2, определенные по формуле Шеррера для отражений (111), (200),

представлял собой кубический карбид кремния ($3C-SiC$). На рис. 7 показан общий вид остатка $3C-SiC$ после отжига, который состоял из мелких кристалликов, повторяющих контур углеродных волокон. По ширине дифракционных пиков характерный размер кристаллита карбида кремния ~ 40 нм (рис. 8).

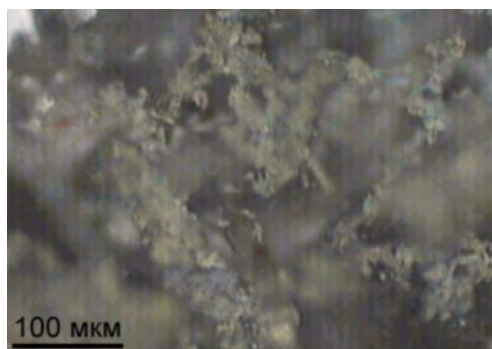


Рис. 7. Структура остатка после выдержки образца в течение 1 ч при 650°C и 1,5 ч при 770°C

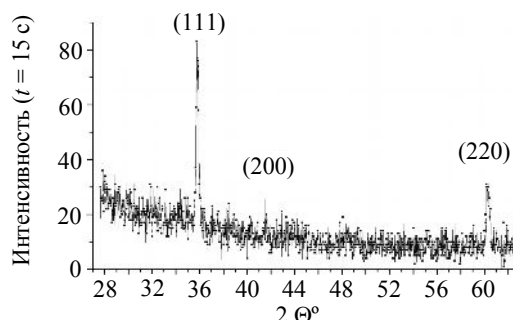


Рис. 8. Дифрактограмма остатка SiC ($3C$) (медное излучение)

Исследование структур композиционных материалов, полученных после процедуры, разработанной для $C-C$ -композитов, — пропитка несколько раз угольным пеком под давлением с последующим нагревом и дальнейшей графитацией при температуре не менее 2200°C , показало, что процесс графитации УВ закончился (рис. 9). Изменяется фазовое соотношение между компонентами — сильно увеличиваются углеродные пики, причем с одной стороны композита наблюдаются только углеродные пики и они для всех образцов (см. рис. 9) совпадают.

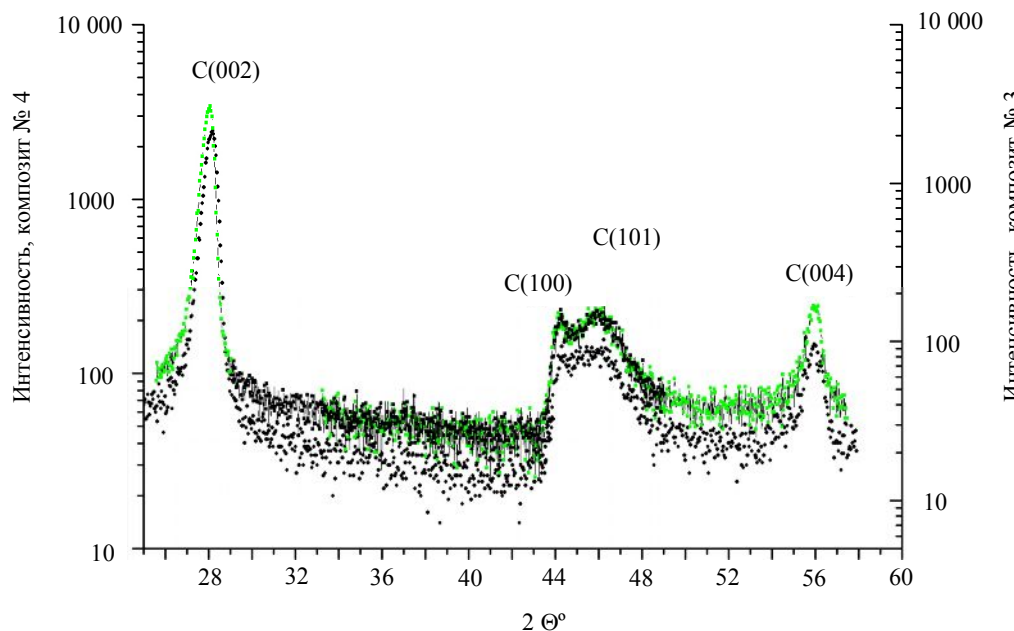


Рис. 9. Дифрактограммы композитов № 3 (—) и 4 (·) со стороны «пека» (для того чтобы избежать полного наложения графиков, они выведены в разных масштабах)

Анализ рентгенограмм, полученных для композитов с другой стороны, показывает, что в зависимости от «предыстории» образцов меняется не только доля карбидной компоненты, но и появляется другой политип карбида. Для композита № 6

виями процесса являются температура осаждения $T = 1450\text{—}1500\text{ }^\circ\text{C}$, концентрация МТХС в гелии $C = 1,0\text{ г/л}$.

На процесс осаждения карбида кремния на поверхность трубки из углеродных волокон большое значение оказывает взаимное расположение нагревателя, графитового экрана и подложки, определяющее тепломассоперенос газовой смеси (МТХС + He) внутри реактора, при этом меняется структура как покрытия, так и основы. Возможен рост «вискеров» SiC.

Получен композиционный материал на основе войлока из ПАН-углеродных нитей, упрочненный покрытием из карбида кремния в графитовой матрице.



Юрий Юрьевич Кузнецов, аспирант РНЦ «Курчатовский институт»



Николай Викторович Степанов, кандидат т.н.



Сергей Григорьевич Шемардов, начальник группы ИИТ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Иванова Л.М., Плетюшкин А.А.** Получение поликристаллического карбида кремния термическим разложением метилтрихлорсилана. — В кн.: Карбид кремния (строение, свойства и области применения). — Киев: Наукова Думка, 1966, с. 151—158.
2. **Беленков Е.А., Яковлев Д.В.** Особенности анализа формы профилей рентгеновских дифракционных линий углеродных материалов. — Известия Челябинского научного центра, 2001, вып. 2, № 11, с. 38.
3. **Беленков Е.А., Карнаухов Е.А.** Влияние размеров кристаллитов на межатомные расстояния в дисперсном углероде. — ФТТ, 1999, т. 41, вып. 4, с. 744.
4. **Беленков Е.А.** Компьютерное моделирование гравитации углеродных материалов. — Вестник Челябинского университета. Сер. Физика, 1998, № 1, с. 42.
5. **Satapathy L.N., Ramesh P.D., Agrawal D., Roy R.** Microwave synthesis of phase-pure, fine silicon carbide powder. — Material Research Bulletin, 2005, vol. 40, p. 1871.
6. **Shen G., Chen D., Tang K., Qian Y., Zhang Sh.** Chemical Physics Letters, 2003, vol. 375, p. 177.

Статья поступила в редакцию 22 декабря 2006 г.
Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Термоядерный синтез, 2007, вып. 1, с. 68—75.