

УДК 661.313:623.7:666

И.Л. Синани

I.L. Sinani

Пермский национальный исследовательский политехнический университет
Perm National Research Polytechnic University

В.М. Бушуев, С.Е. Бутузов

V.M. Bushuyev, S.E. Butuzov

Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов
Ural Scientific Research Institute of Composite Materials, Perm

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ НАУКОЕМКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ ПО ГЕРМЕТИЗАЦИИ ИЗДЕЛИЙ
НА ОСНОВЕ УУКМ**

**PROSPECTS OF WORKING OUT NEW HIGH TECHNOLOGY
TECHNOLOGIES ON HERMETIC SEALING OF PRODUCTS
ON THE BASIS OF CCM**

Рассмотрены новые направления в технологии изготовления герметичных изделий на основе УУКМ: герметизация изделий из УУКМ путем формирования на них газофазного покрытия из карбида кремния, снижение проницаемости материала подложки за счет его силицирования, получение герметичных изделий из углерод-карбидокремниевых материалов путем силицирования УУКМ парожидкофазным методом.

Ключевые слова: герметизация, герметичные покрытия, проницаемость, силицирование, парожидкофазный метод.

The article is about new divisions of hermetization technologies of carbon-carbon composit details. There are: hermetization of carbon-carbon composit details by means of chemical vapour deposition of silicon carbide coating, decrasing of material permeability by means of siliconizing, production of hermetic carbon-silicon carbide composites by vapour-liquid siliconizing of carbon-carbon composite.

Keywords: hermetization, hermetic coatings, permeability, siliconizing, vapour-liquid method.

Одним из важных направлений, развиваемых в последнее время, является разработка технологий изготовления герметичных изделий из термо- и коррозионностойких КМ для использования в химическом аппаратострое-

нии, высокотемпературной электрохимии, а также в производстве особо чистых материалов, в том числе полупроводников [1, 2]. Особое место среди материалов, используемых при изготовлении герметичных изделий, занимают углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Разработке технологических основ изготовления герметичных конструкций из УУКМ, а также крупногабаритных, посвящены работы [3–7].

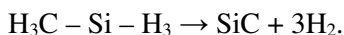
Основным недостатком технологии изготовления герметичных конструкций из УУКМ, в основе которой лежит идея уменьшения размера поверхностных пор УУКМ за счет их заполнения шликерной композицией с последующим насыщением пироуглеродом и формированием на ее поверхности герметичного пироуглеродного покрытия, является высокая вероятность потери герметичности детали в результате механического и химического воздействий. Последняя причина обусловлена проницаемостью УУКМ, что облегчает диффузию к пироуглеродному покрытию химически агрессивной среды при потере герметичности пироуглеродного покрытия со стороны рабочей поверхности детали. Далее, разработанная технология не позволяет использовать конструкции из герметичных УУКМ в условиях окислительных атмосфер и повышенных температур ввиду недостаточной окислительной стойкости всей композиции. И наконец, следует упомянуть об экономически невыгодной стороне этой технологии ввиду длительности общего технологического цикла герметизации конструкции. Лишь совместное изготовление данных конструкций с изделиями другого назначения позволило снизить их себестоимость и обеспечило их широкое внедрение, несмотря на перечисленные недостатки.

Указанные выше несовершенства разработанной технологии приводят к необходимости разработки новых технологических процессов, обеспечивающих получение герметичных конструкций из УУКМ, стойких к абразивному износу и окислительным средам. Этот класс материалов мы отнесли к углерод-керамическим композиционным материалам (УКерКМ).

Известно, что все газофазные покрытия имеют плотность, близкую к теоретической, т.е. являются газоплотными, и следовательно, герметичными [8]. Критерии сохранения герметичности газофазными покрытиями, такими как SiC, Si₃N₄ и т.п., – те же, что и для пироуглеродного покрытия, а именно: близость коэффициента линейного температурного расширения материала покрытия к коэффициентам линейного температурного расширения материала подложки и материала подслоя под покрытие, а также близость друг к другу коэффициентов линейного температурного расширения компонентов подложки и материала подслоя под газофазное покрытие [9].

Для защиты УУКМ от окисления в основном применяются карбидокремниевые покрытия, получаемые методом химического газофазного осаждения с использованием метилтрихлорсилана CH₃SiCl₃ (МТС) [10–12]. Про-

цесс осаждения характеризуется относительно высокой температурой (1000–1300 °С), достаточно сложным оснащением установки; средствами для подачи агрессивного реагента в реактор, а также необходимостью утилизации летучих хлорсодержащих газообразных продуктов реакции. В работах [13–15] описан способ получения углеродкарбидокремниевого материала и газофазного покрытия из SiC, при осаждении которого в качестве исходного вещества используется метилсилан. Получение SiC покрытия идет по химической реакции



Данный способ является экологически чистым, а реакция протекает при более низких температурах (700–800 °С). Существенным недостатком технологии является большая стоимость метилсилана (2000 долл. за 1 кг). Решение вопроса возврата непрореагировавшего продукта из «хвоста в голову» позволяет удешевить конечную продукцию. В настоящее время технология получения SiC газофазных покрытий этим способом используется в ОАО «УНИИМК», г. Пермь, и ОАО «Композит», г. Москва.

Сравнительно высокой окислительной стойкостью обладает покрытие из Si₃N₄ [16]. Получению газофазного покрытия из Si₃N₄ с использованием в качестве прекурсоров элементоорганических соединений посвящен доклад [17]. Еще более высокую окислительную стойкость и термостойкость имеет покрытие Si₃N₄+SiC [18–20].

Как и в случае пироуглеродного покрытия, герметизация УУКМ другими газофазными покрытиями (SiC, Si₃N₄ и др.) также невозможна без специального подслоя. Причина, как отмечалось выше, в наличии на поверхности деталей из УУКМ пор большого размера, что делает невозможным их перекрытие газофазным покрытием, так как оно повторяет рельеф поверхности [21, 22].

Описанный в [7] способ позволяет получать герметичные изделия не только с пироуглеродным, но и с другими видами покрытий (SiC, Si₃N₄ и др.). В этом случае в качестве композиции для шликерного покрытия под осаждение, например, SiC, Si₃N₄-газофазного покрытия используется мелкодисперсный порошок SiC и Si₃N₄ соответственно или их комбинация.

Несмотря на принципиальную возможность изготовления герметичных изделий на основе УУКМ с окислительностойкими газофазными покрытиями, работы в этом направлении находятся только в стадии постановки экспериментов. Данное направление перспективно, и его, безусловно, следует развивать, для чего потребуются провести экспериментальные исследования по выбору технологических параметров процесса насыщения соответствующих шликерных покрытий пирокарбидом и пиронитридом кремния с последующим осаждением упомянутых газофазных покрытий требуемой толщины.

Что касается улучшения свойств материала несущей основы (подложки), то для снижения проницаемости и уменьшения размеров пор материала подложки под газофазное пиролитическое покрытие перспективным считается использование процесса объемного силицирования. Образующийся при этом в порах УУКМ карбид кремния, а также оставшийся непрореагировавшим свободный кремний, имеют коэффициент линейного температурного расширения, близкий к коэффициенту компонентов УУКМ и коэффициенту таких газофазных покрытий, как пироуглеродное, пирокарбидкремниевое, пиронитридкремниевое и пирокарбонитридкремниевое [16, 18, 19, 23–25]. Тем самым соблюдаются все критерии совместимости и пригодности материала к герметизации. Что касается химической стойкости к окислению, то SiC имеет более высокую химическую стойкость, чем кремний.

К настоящему времени экспериментально опробовано несколько технологических вариантов силицирования. Из них классический жидкофазный метод силицирования, разработанный НИИ Графитом [26], не обеспечивает возможности силицирования крупногабаритных изделий.

Для реализации процесса объемного силицирования углеродных материалов в УНИИКМ впервые в стране реализован альтернативный метод силицирования конструкций различного типоразмера, в котором носителем жидкой фазы расплава кремния является установленный авторским коллективом [22] прекурсор из нитрида кремния и капсулированный в нитридкремниевой оболочке кремний. Свое развитие этот метод получил в разработке технологического процесса силицирования, в котором альтернативный жидкофазный метод используется в комбинации с парожидкофазным способом [27].

Процесс объемного силицирования относится к высокотемпературным процессам. Он не так длителен, как процессы уплотнения пироуглеродом, и поэтому представляет интерес в части совершенствования технологии изготовления герметичных изделий на основе УУКМ. Использование для силицирования УУКМ мелкопористой структуры позволит в еще большей степени снизить проницаемость материала и сделать его более пригодным к герметизации, при этом может быть исключен один из длительных технологических переделов ввиду исключения формирования шликерного подслоя под газофазное покрытие.

Анализ результатов, полученных в ходе проведенных нами экспериментальных исследований, а также опубликованных другими авторами [28], показывает, что самосвязанный карбид кремния, получаемый путем пропитки пористой заготовки на основе смеси мелкодисперсных порошков SiC и графита расплавом или конденсатом паров кремния, имеет практически нулевую открытую пористость.

В работах [26, 29] приведены результаты исследования коррозионной стойкости силицированных графитов в различных химических средах. Сили-

цированный графит имеет достаточно высокую химическую стойкость практически во всех средах за исключением щелочных, что связано с химическим взаимодействием щелочи со свободным кремнием. В работе [30] подробно исследовано поведение силицированного графита, а также материалов на основе SiC как самосвязанного, так и связанного нитридом кремния, в различных расплавах. Некоторые свойства материалов на основе самосвязанного карбида кремния и возможности их применения изложены в [31].

Однако силицированный графит и УУКМ, получаемые путем пропитки их расплавленным кремнием, не герметичны по причине того, что образование SiC из исходных компонентов происходит с уменьшением объема на 27 % [32]. При этом после завершения карбидизации в порах материала остается свободный кремний, который не является герметизирующим компонентом. Свободный кремний может герметизировать материал только в том случае, когда он поступает в поры материала после завершения процесса карбидизации (в том числе в те поры, которые образуются в результате этого процесса).

В этом плане представляет интерес исследование процесса парофазного силицирования применительно к задаче герметизации изделий из УУКМ и графита. Парофазный процесс выгодно отличается от жидкофазного тем, что с его использованием возможно достижение большей степени силицирования одного и того же материала, так как пары кремния обладают большей проникающей способностью, чем расплав. Известно [32], что расплав кремния не проникает в поры размером менее 3 мкм, в то время как пары кремния способны проникать в поры размером менее 1 мкм, о чем свидетельствуют также полученные нами результаты микроструктурных исследований.

В [33] приведен способ получения силицированного графита. Повышение его газоплотности и стабильность физических свойств обеспечивается благодаря мелкозернистой пористой структуре исходного графита с размером пор 3–10 мкм (у известных графитов 30–120 мкм), предназначенного для пропитки расплавом кремния.

Исходный графит с размером пор менее 3 мкм не пропитывается расплавом кремния. Графит с размером пор более 10 мкм не обеспечивает достаточную газоплотность силицированного графита.

В результате проведенных нами экспериментальных работ установлена возможность герметизации образцов из графитов марки ГМЗА и ГЭ при силицировании их парофазным методом [31]. Установлена также возможность герметизации указанным методом некоторых УУКМ, а также выбраны критерии пригодности их к объемной герметизации. Приобретет ли исходный материал после силицирования герметичность, зависит от структуры материала, а именно от того, как распределены в нем компоненты, а также от ко-

ээффициента линейного температурного расширения составляющих его компонентов.

При значительном различии коэффициентов линейного температурного расширения компонентов происходит растрескивание материала, что делает невозможным достижение его герметичности. Следовательно, для силицирования необходимо подбирать УУКМ, компоненты которого, а также продукты, образующиеся в результате его силицирования, имели бы близкий коэффициент. По этой причине в качестве углеродного волокнистого наполнителя в УУКМ нами была использована ткань, изготовленная из низкомодульных волокон, коэффициент линейного температурного расширения которых близок к коэффициенту пироуглеродной матрицы (коэффициент высокомодульных волокон существенно ниже коэффициента пироуглерода). Поскольку коэффициент карбида кремния и кремния немного выше, чем коэффициент пироуглерода и углеродных волокон, целесообразно уменьшить содержание первых, а также более равномерно распределить их в объеме композиции.

В результате исследований микроструктуры подтверждено наше предположение о том, что герметизация УУКМ и графитов обеспечивается заполнением открытых пор уже просилицированного материала свободным кремнием, и происходит это на стадии процесса охлаждения. Тогда логично предположить, что парофазный процесс по сути таковым не является. На самом деле он является парожидкофазным процессом, в котором в качестве жидкой фазы выступает конденсат паров кремния. Ранее нами изложены представления о механизме протекания силицирования в ходе парожидкофазного процесса [28].

Результаты исследования процесса силицирования парожидкофазным методом приведены в работе [26]. Установлено, что материал «Углекон», получаемый с использованием термоградиентного метода, демонстрирует нулевую открытую пористость после силицирования и остается герметичным при последовательном снятии двух поверхностных слоев суммарной толщиной 4–5 мм [33].

В результате экспериментальных исследований определены условия, необходимые для реализации процесса конденсации паров кремния в объеме реактора, на поверхности и непосредственно в порах материала обрабатываемой детали.

Установлено очень важное свойство паров кремния (не только кремния, но и других элементов) – возможность конденсироваться в порах материала при сравнительно низких температурах, а именно в интервале 1400–1700 °С. Доказательством высокой скорости массопереноса кремния в поры материала за счет процесса пропитки конденсатом паров Si или капиллярной конденсации в интервале температур 1400–1700 °С являются экспериментальные результаты, приведенные в работе [33]. Последнее обстоятельство открывает следующие возможности:

1) формирование на деталях противоокислительных покрытий на основе карбида кремния, а также модифицированного силицидами других металлов при сравнительно низких температурах (1500–1700 °С) [29, 31];

2) получение УККМ с повышенным содержанием SiC за счет предварительного «мягкого» силицирования (при 1500–1650 °С) сравнительно низкоплотного УУКМ, последующей отгонки свободного кремния при 1800–1850 °С, введения в полученный УККМ вторичного углерода (путем пропитки коксообразующим связующим и карбонизации) и окончательного силицирования при конечной температуре 1800–1850 °С [39].

В случае пригодности материала к герметизации сформированные противоокислительные покрытия на основе карбида кремния выполняют функцию герметизирующих покрытий. Кроме того, существует принципиальная возможность с использованием парожидкофазного метода силицирования получать противоокислительные покрытия состава $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$.

В настоящее время ведутся экспериментальные исследования по возможности введения кремния, а также других металлов, в поры материала при температурах ниже температуры их плавления. Тем самым будут получены новые композиционные материалы за счет введения металлов в поры материала.

В настоящее время отработка технологии силицирования крупногабаритных изделий из УУКМ с обеспечением высокой степени равномерности их силицирования находится в стадии отработки. Большое внимание уделяется завершению работ по процессу силицирования паро-жидкофазным методом и его комбинации с альтернативным жидкофазным методом силицирования [35, 40–42]. Эти исследования позволят создать технологические предпосылки для изготовления герметичных конструкций из углерод-карбидокремниевых материалов, предназначенных для использования в самых различных отраслях промышленности гражданского назначения.

Список литературы

1. Перспективы применения углеродных композиционных материалов в химическом аппаратостроении / В.М. Бушуев, П.Г. Удинцев, В.Ю. Чунаев, А.Н. Ершова // Химическая промышленность. – 2003. – Т. 80, № 3. – С. 38–45.

2. Разработка и перспективы применения углеродных композиционных материалов в технологической оснастке, применяемой при проведении высокотемпературных процессов / В.М. Бушуев, П.Г. Удинцев, В.Ю. Чунаев, А.Н. Ершова // Электрохимия. – 2003. – № 12. – С. 120–127.

3. Чураев Н.В. Физика – химия процессов массопереноса в пористых телах. – М.: Химия, 1990. – 320 с.

4. Бушуев В.М., Щурик А.Г., Синани И.Л. Выбор материала подложки под нанесение пироуглеродного покрытия к технологии изготовления малопроницаемых и герметичных деталей // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 9а. – С. 209–212.

5. Бушуев В.М., Щурик А.Г., Самарин А.В. Разработка перспективных технологических процессов изготовления из УУКМ герметичных к расплавам солей и металлов тиглей различной конструкции и назначения // Перспективные материалы. – 2008. – Март. – С. 71–76.

6. Бушуев В.М., Синани И.Л., Хохлявин Н.А. Разработка эффективной технологии изготовления герметичных к расплаву и парам кремния реторт, применяемых в процессе парофазного силицирования // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 9а. – С. 105–110.

7. Пат. 2235681 РФ, МПК С 01 И 31/00. Способ изготовления тиглей из УУКМ / Бушуев В.М., Тиунов А.В., Удинцев П.Г., Бушуев М.В. – № 2002112117/15; заявл. 06.05.2002; опубл. 10.09.2004. – 7 с.

8. Бушуев В.М., Мусин Р.К., Синани И.Л. Структура шликерного подслоя и формирование на его поверхности пироуглеродного покрытия при изготовлении герметичных конструкций на основе УУКМ // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 2. – С. 132–136.

9. Внуков С.П., Кучугин Ф.Е., Аникин Б.А. Осаждение кремния и карбида кремния из метилтрихлорсилана при 1000 °С // Химическая физика. – 1992. – Т. 11, № 10. – С. 1391–1394.

10. Loumagne F., Langlais F., Nislain R. Experimental kinetic study of the chemical vapor deposition of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ gas precursor // J. Cryst. Growth. – 1995. – Vol. 155. – № 3/4. – P. 198–204.

11. Loumagne F., Langlais F., Nislain R. Reactions mechanisms of the chemical vapor deposition of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ gas precursor // J. Cryst. Growth. – 1995. – Vol. 155. – № 3/4. – P. 205–213.

12. Timofeev A.N., Bogatschew E.A. Composites with siliconcarbide matrix obtained from monomethylsilan by CVJ method // Proceedings of the 5th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (MTCMC 5) the American Ceramic Society Pub l. – Westerville; Ohio, 2004. – P. 87–93.

13. Лахин А.В., Богачев А.Е. Газофазное осаждение карбида кремния из метилсилила при относительно низких температурах и давлениях // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 1. – С. 55–58.

14. Самсонов Г.В., Виницкий Н.М. Тугоплавкие соединения: справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 557 с.

15. Seyferth D. Polysilane Routes to Silicon Nitride // Journal of the American Chemistry Society. – 1984. – Vol. 25. – P. 10–16.

16. Riedel R. Handbook of ceramic hard materials. – Hoboken: WILEY-VCH, 2000. – Vol. 2. – 476 p.

17. Lee J.Y. Fabrikation of SiCN thin film on substrate and measurement of sheet resistive / University of Colorado at Boulder. – URL: www.colorado.edu/engineering/MCEN/MCEN5208/lit_lee.pdf.

18. Silicoboron-carbonitride ceramics: a class of high – temperature, dopable electronic materials / P.A. Raniakrisman [et al.] // Applied Physical Letters. – 2001. – Vol. 78. – № 20. – P. 3076–3078.

19. Синани И.Л., Бушуев В.М. Разработка шликерной композиции для изготовления герметичных конструкций на основе УУКМ // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – Пермь, 2012. – Т. 14, № 2. – С. 22–28.

20. Бушуев В.М., Мусин Р.К., Синани И.Л. Закономерности пироуплотнения тканепрошивных углеродных каркасов в термоградиентном режиме для изготовления герметичных конструкций // Научно-технический вестник Поволжья. – 2012. – № 1. – С. 125–131.

21. Zawada L., Richardson G., Spiet P. Ceramic matrix composites for aerospace turbine engine exhaust nozzles // Proceed. 5th Int. Conf. on High-Temperature Ceramic Matrix Composites, НТСМС 5. Seattle (WA), 2004. – P. 491–498.

22. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. – М: Металлургия, 1977. – 208 с.

23. Исследование процесса силицирования жидкофазным методом с использованием в качестве силицирующего агента нитрида кремния / В.М. Бушуев, М.В. Бушуев, В.М. Блинов, Ю.А. Жуков // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 9а. – С. 53–57;

24. Карбид кремния / И.Н. Францевич [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1966. – С. 129–137.

25. Тарабанов А.С., Барабанов В.Н., Герасименко С.С. Изучение стойкости силицированных графитов в агрессивных средах // Химия твердого топлива. – 1976. – № 6. – С. 75–78.

26. Хоменко А.А. Конструкционные карбидокремниевые материалы. – Киев: Наукова думка, 1975. – С. 5–12.

27. Исследование процесса силицирования применительно к задаче герметизации изделий из УУКМ и графита / В.М. Бушуев, А.Г. Щурик, М.В. Бушуев, А.С. Воробьев // Перспективные материалы. – 2008. – Март. – С. 50–54.

28. Бушуев В.М., Ларькова Л.Е. К вопросу разработки модели процесса силицирования деталей из УУКМ парофазным методом // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 9а. – С. 65–69.

29. Бушуев В.М., Ларькова Е.В., Чунаев В.Ю. Исследование процесса парофазного силицирования применительно к получению противокисли-

тельных покрытий на углерод-углеродных композиционных материалах. Карбидокремниевые покрытия // Перспективные материалы. – 2008. – Март. – С. 33–36.

30. Бушуев В.М., Ларькова Е.В., Воробьев А.С. Исследование процесса парофазного силицирования применительно к получению противоокислительных покрытий на углерод-углеродных композиционных материалах. Карбидокремниевые покрытия с силицидной связкой // Перспективные материалы. – 2008. – Март. – С. 38–42.

31. Разработка углерод-карбидокремниевых материалов с повышенным содержанием SiC и других окислительно стойких компонентов материала / В.М. Бушуев, В.Ю. Чунаев, Е.В. Ларькова, А.С. Воробьев // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 9а. – С. 18–22.

32. Оценка возможности качественного силицирования крупногабаритных деталей из УУКМ жидкофазным методом с использованием в качестве силицирующего агента кремниевое шликера / В.М. Бушуев, М.В. Бушуев, А.С. Воробьев, Ю.А. Жуков // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 9а. – С. 149–153.

33. Бушуев В.М., Ларькова Е.В. К вопросу выбора оптимальных технологических параметров и технологического оснащения процесса парофазного силицирования крупногабаритных деталей из УУКМ в условиях недостаточной герметичности реторт // Перспективные материалы. – 2010. – Вып. 9а. – С. 122–126.

Получено 1.11.2012

Синани Игорь Лазаревич – доктор технических наук, профессор, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: sinani.pstu@yandex.ru).

Бушуев Вячеслав Максимович – кандидат технических наук, главный специалист, Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов (614014, г. Пермь, ул. Новозвягинская, 57, e-mail: uniikm@yandex.ru).

Бутузов Сергей Евгеньевич – инженер, Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов (614014, г. Пермь, ул. Новозвягинская, 57, e-mail: uniikm@yandex.ru).

Sinani Igor Lazarevich – Doctor of Technical of Sciences, Professor, Perm National Research Polytechnic University (614990, Perm, Komsomolsky av., 29, e-mail: sinani.pstu@yandex.ru).

Bushuyev Vyacheslav Maksimovich – Candidate of Technical Sciences, Chief Specialist, Ural Scientific Research Institute of Composite Materials (614014, Perm, Novozvyaginskaya st., 57, e-mail: uniikm@yandex.ru).

Butuzov Sergey Evgenyevich – Engineer, Ural Scientific Research Institute of Composite Materials (614014, Perm, Novozvyaginskaya st., 57, e-mail: uniikm@yandex.ru).