

На правах рукописи
УДК 66-936.43:661.6(87+89)

ТИМОФЕЕВ Иван Анатольевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКОЙ МАТРИЦЫ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО
ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ Si-C-N-H**

Специальность: 05.16.09 – Материаловедение (Машиностроение)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2010

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана и ОАО «Композит».

Научный руководитель –	доктор технических наук, профессор Буланов Игорь Михайлович
Научный консультант –	кандидат технических наук, Богачев Евгений Акимович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Левашов Евгений Александрович
	доктор технических наук, профессор Колесников Сергей Анатольевич
Ведущая организация –	ОАО «УНИИКМ»

Защита диссертации состоится «__» _____ 2010 г. в ____ ч. ____ мин. на заседании диссертационного совета Д 212.141.04 при Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана по адресу: 105005, г. Москва, 2-ая Бауманская, 5.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью, просим выслать по указанному адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Телефон для справок (499) 267-09-63

Автореферат разослан «__» _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.т.н., доцент



Семенов В.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Совершенствование и создание новой техники, работающей в условиях высоких температур, агрессивных сред, эрозионных потоков, невозможно без создания новых композиционных материалов (КМ) и технологий их изготовления. Сегодня для изготовления изделий, работающих в высокотемпературных газовых потоках (элементы горячего тракта ракетных двигателей на твердом топливе, сопловые насадки жидкостных ракетных двигателей и т.п.), широко используются углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). Как правило, детали из УУКМ эксплуатируются в средах с невысоким окислительным потенциалом, а длительность их работы не превышает нескольких сотен секунд. Серьезным недостатком, ограничивающим применение УУКМ при высоких температурах в кислородсодержащих средах является заметное уже при температуре 600 °С окисление.

Новые КМ для перспективных теплонагруженных элементов летательных аппаратов должны быть длительно работоспособны при температурах до 2000 °С, интенсивных циклических механических и тепловых нагрузках. Один из наиболее перспективных классов КМ – керамоматричные композиционные материалы (КМК). Интерес к КМК обусловлен сочетанием высокой удельной прочности в диапазоне рабочих температур 1400–1800°С со стойкостью к воздействию окислительных сред. В последнее десятилетие XX века в различных странах были разработаны технологии получения КМК с армирующим каркасом из углеродного волокна и керамической (SiC, TaC, TiC, NbC и др.) матрицей. Такие материалы, по сравнению с УУКМ, имеют более высокую эрозионную и окислительную стойкость. Однако, из большого разнообразия возможных составов КМК, реальное применение сегодня находят материалы с матрицей из карбида кремния, обладающие сочетанием сравнительно высоких физико-механических характеристик с удовлетворительной окислительной стойкостью. При этом, КМК с карбидокремниевой матрицей имеют недостаточную трещиностойкость, что, в свою очередь, не позволяет использовать их в условиях интенсивных термоциклических нагрузок характерных, например, для камер сгорания жидкостных ракетных двигателей малой тяги.

Соединениями, с высокой окислительной стойкостью аналогично карбиду кремния, но лишенными указанного недостатка, являются нитрид кремния (α , β) и карбонитриды кремния (SiC_xN_y). Имея приблизительно равные механические свойства и окислительную стойкость с карбидом кремния, они способны лучше переносить циклические нагрузки и высокоинтенсивные нагревы. Особо стойки к термоциклическим нагрузкам, высокоинтенсивным нагревам и эрозии материалы со структурой SiC_xN_y . Нитрид и карбонитриды кремния выделяются уникальным для керамических материалов сочетанием физико-механических и теплофизических характеристик: низким коэффици-

ентом термического расширения, высокой теплопроводностью, высокотемпературной твердостью.

Среди методов получения таких КМК наиболее предпочтительным является метод химического осаждения из газовой фазы. Известно, что наибольшая теплопроводность и стойкость к окислению достигнуты на нитридокремниевых материалах, полученных химическим осаждением из газовой фазы, а использование элементарных прекурсоров позволяет снизить температуру, упростить аппаратное оформление, повысить токсикологическую и взрывную безопасность процесса формирования матрицы. Однако до настоящего времени системных работ в данном направлении не велось.

В связи с вышесказанным, актуальна задача разработки основ технологического процесса формирования матрицы КМ состава SiC_xN_y из газовой фазы элементарных соединений.

Цель работы – разработать физико–химические основы технологического процесса химического осаждения из газовой фазы Si–C–N–H высокотемпературной окислительностойкой матрицы композиционного материала для увеличения срока службы теплонагруженных изделий, работающих при высоких температурах, циклических механических и тепловых нагрузках.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

– проведен термодинамический анализ равновесного состояния системы Si–C–N–H, позволивший определить качественные тенденции в изменении состава конденсированной фазы (КФ) при изменении параметров системы;

– выбраны химические соединения, способные сформировать КФ Si–C–N, из кремнийорганических веществ структуры Si–C–N–H для проведения экспериментальных исследований;

– определены диапазоны технологических параметров, при которых возможно получение КФ Si–C–N, сформулированы технические требования к экспериментальному оборудованию, разработана и изготовлена лабораторная газо-вакуумная печь для химического осаждения из газовой фазы;

– экспериментально определены кинетические закономерности роста КФ на беспористых подложках и в пористом углерод-углеродном каркасе, определено влияние параметров процесса на глубину проникновения и равномерность заполнения пористого пространства конденсированной фазой;

– установлены зависимости фазового состава КФ от параметров процесса осаждения, исследованы свойства КМ.

Научная новизна.

1. Проведен системный анализ кремнийорганических соединений состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ и сформулированы критерии выбора прекурсоров для химического осаждения карбонитрида и нитрида кремния из газовой фазы Si–C–N–H.
2. Определены эффективные энергии активации и получены математические зависимости процессов роста КФ на беспористых и пористых подложках из газовых систем: «Тетраметилдисилазан (ТМДС) + аммиак»;

- «Монометилсилан (ММС) + аммиак» и газовой фазы Трис-диэтиламиносилана (ТДЭАС) на основе экспериментального изучения процессов пиролиза газовых систем: «ГМДС + аммиак», «ММС + аммиак» и индивидуальных соединений Si-триметил N-триметил циклотрисилазана (3Si-3N-ЦТС), ТДЭАС.
3. Установлена зависимость между фазовым составом КФ, её плотностью, твердостью, модулем Юнга и параметрами процесса осаждения.
 4. Разработан композиционный материал с матрицей карбонитрида кремния химически осаждаемой из экологически чистых промышленно безопасных низкотемпературных элементарноорганических прекурсоров, обладающий повышенной стойкостью к термоциклическим нагрузкам по сравнению с известными аналогами с карбидокремниевой матрицей при сопоставимой окислительной стойкости в гиперзвуковом и дозвуковом потоках.

Практическая значимость:

1. Разработана и внедрена технологическая схема создания КМ C-C/(Si-C-N).
2. По результатам модельных стендовых испытаний КМ C-C/(Si-C-N) на окислительную стойкость в дозвуковом и гиперзвуковом окислительных потоках, проведенных в ИПМех РАН и ФГУП «Центр Келдыша, КМ C-C/(Si-C-N) рекомендован к применению в камерах сгорания жидкостных ракетных двигателей и деталях внешнего контура гиперзвуковых летательных аппаратов.

Тема исследований диссертационной работы предусмотрена планами работ по реализации задач Федеральной космической программы России на 2006–2015 годы (ФКП 2015), утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 22.10.2005 № 635, государственный заказ на 2006 год (постановление Правительства Российской Федерации от 29.12.2005 № 825–50) – НИР «Композиция»; ФКП 2015, раздел 1, ОКР «Материал», в рамках государственного оборонного заказа на 2009 год и на плановый период 2010 и 2011 годов (постановление Правительства Российской Федерации от 29.12.2008 № 1036) – ОКР «Кернит»; Федеральной целевой программой «Разработка, восстановление и организация производства стратегических дефицитных и импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники на 2009–2011 годы и на период до 2015 года», раздел 2 (постановление Правительства Российской Федерации от 11 сентября 2008 г. №658-25) – НИР «Янус».

На защиту выносятся:

1. Критерии выбора химических соединений, способных образовать систему Si–C–N–H в газовой фазе.
2. Кинетические зависимости процесса роста конденсированной фазы на беспористых подложках и в пористых каркасах.
3. Структурные зависимости состава и свойств конденсированной фазы от температуры процесса осаждения.
4. Технологическая схема получения композиционного материала состава C-C/(Si-C-N) с матрицей карбонитрида кремния, полученной химическим осаждением из газовой фазы Si-C-N-H.

Личный вклад автора в диссертационную работу состоит в разработке требований к химическим соединениям, способным образовать систему Si–C–N–H в газовой фазе, выборе химических соединений для проведения уточненных термодинамических и экспериментальных исследований; проведении всего комплекса термодинамических расчетов; формулировании требований к экспериментальному оборудованию, разработке и создании экспериментального оборудования для проведения процессов химического осаждения из газовой фазы; анализе результатов исследования состава и свойств конденсированной фазы и КМ C-C/(Si-C-N). Экспериментальные исследования поставлены, проведены, полученные результаты проанализированы лично автором.

Достоверность результатов исследований подтверждается использованием современного оборудования, систем контроля и управления параметрами газофазных процессов, аттестованных методик исследований, большого количества экспериментальных образцов и статических методов обработки данных.

Апробация основных результатов диссертации проводилась на международных научно-технических конференциях, семинарах и симпозиумах, в том числе: на 27-й международной ежегодной научно-практической конференции «Композиционные материалы в промышленности» (г. Ялта, Крым, Украина, 2005 г.); 19-й международной конференции «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» (г. Суздаль, Россия, 2007 г.), 1-й международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (г. Суздаль, Россия, 2008 г.), Международной конференции «5-th European Silicon Days» (Вена, Австрия, 2009 г.), на научных семинарах в МГТУ им. Н.Э. Баумана, ОАО «Композит» и ОАО «УНИИКМ» (2006–2010 г.г.).

По результатам выполненных исследований опубликовано 8 научно-технических отчетов, 5 статей в журналах, в том числе 3 статьи в журналах, из перечня ВАК.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы из 163 наименований; содержит 166 страниц машинописного текста, 70 рисунков и 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показаны мировые тенденции в развитии высокотемпературных КМ и технологий их производства, обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и задачи теоретических и экспериментальных исследований.

Первая глава носит обзорно-аналитический характер. В ней систематизированы и подвергнуты критическому анализу литературные данные по теме диссертационной работы. В обзоре отмечается, что в настоящее время наибольшее распространение для теплонагруженных деталей и узлов в авиационной и ракетно-космической технике имеет КМ с углеродным армирующим каркасом и керамической матрицей из карбида кремния. Однако, сравнительно невысокая трещиностойкость карбида кремния (по критерию Кинджери в западной литературе - FOM (Figure of Merit)) ограничивает области применения соответствующих композитов в условиях многократных термоциклов, которые происходят, например, в камерах сгорания ЖРД малой тяги. Нитрид кремния (α , β) и карбонитриды кремния (SiC_xN_y) обладают высокой окислительной стойкостью аналогично карбиду кремния с приблизительно равными механическими свойствами, но способны лучше переносить термоциклические нагрузки и высокоинтенсивные нагревы. Материалы со структурой SiC_xN_y особо стойки по критерию Кинджери (FOM) к термоциклическим нагрузкам (табл. 1) и высокоинтенсивным нагревам.

Среди методов получения таких КМ наиболее предпочтительным является метод химического осаждения из газовой фазы. Наибольшая теплопроводность и стойкость к окислению достигнуты на нитридокремниевых материалах, полученных химическим осаждением из газовой фазы. В настоящее время информации в отечественной и зарубежной литературе о разработке основ получения КМ с нитридокремниевой или карбонитридокремниевой матрицей, химически осаждаемой из газовой фазы, отсутствует. Вместе с тем, для постановки и развития исследований по созданию КМК С-С/(Si-C-N) несомненное значение имели работы В.И. Костикова, А.В. Емяшева (ФГУП «НИИГрафит»), A. Lacombe (Sneema Propulsion Solid), L. Zawada (Air Force Research Laboratory), P.A. Андриевского (ИПХФ РАН), J.Y. Lee (University of Colorado), N. S. Jacobson (Lewis Research Center), R. Riedel (Technische Universitat Darmstadt). Автором учтены достижения отечественных и зарубежных научных школ в области химического осаждения из газовой фазы и разработке подходов к выбору стартовых предкерамических прекурсоров. Это работы Ф.А. Кузнецова (ИНХ СО РАН), T.Hirai (Institute for Material Research), Н.Н. Репникова (ИФХЭ РАН), А.М. Абызова (СПГИ), C. Dussarrat (L'Air Liquide Co.), D. Seyfethr (Massachusetts Institute of Technology), и Д.Я. Жинкина.

Таблица 1.

Свойства тугоплавких соединений кремния

Свойство	SiC	Si ₃ N ₄	Si _x C _y N _z
Плотность, кг/м ³	3200	3190	2350
Температура плавления (разложения), °С	2800	2500-2600	-
Коэффициент термического расширения α , град. ⁻¹ (20-920 °С)	$(4,2-5,1) \cdot 10^{-6}$	$(3,1-3,6) \cdot 10^{-6}$	$\sim 3 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·град.)	150 (20 °С) 20,0 (1300 °С)	65 (20 °С) 20,0 (1300 °С)	-
Микротвердость, ГПа	28-35	34,8-45,3	25
Модуль упругости E, ГПа	405	314	~150
Предел прочности на изгиб σ , МПа	418	700	~850
Ударная вязкость, МПа·м ^{1/2}	4-6	5-8	3,5
Стойкость к циклическим высокоинтенсивным нагревам (критерий Кинджери (FOM) $\sigma/(E \times \alpha)$), град.	200	650	~1900

Вторая глава посвящена термодинамическому анализу системы Si–C–N–H, сформулированы основные критерии выбора химических соединений, способных образовать систему Si–C–N–H в газовой фазе, и выбраны конкретные химические вещества для термодинамических и экспериментальных исследований. Определены закономерности влияния температуры и давления на фазовый состав конденсированной и газовой фаз. Проведена оценка допустимой области параметров процесса химического осаждения для образования КФ состава Si_xC_yN_z.

Термодинамический анализ равновесного состояния системы Si–C–N–H с использованием программы Terra (МГТУ им. Н.Э. Баумана) проведен с целью определения состава КФ и допустимых диапазонов технологических параметров процесса газофазного пиролиза соединений структуры Si–C–N–H. Анализ системы при различных соотношениях Si:C:N:H, температурах и давлениях позволил определить возможное влияние изменяемых параметров на состав конденсированной фазы.

Для моделирования равновесного состава системы Si–C–N–H были определены классы возможных кремнийорганических соединений (табл. 2), среди которых выбраны вещества или системы веществ, имеющие в своем составе атомы Si, C, N, H. Расчеты проведены в интервале температур от 30 до 1130 °С, при давлениях 100, 500, 1000 Па.

Таблица 2.

Классы элементарноорганических соединений системы Si-C-N-H

Наименование класса (подклассы)	Название химического соединения (комбинации соединений)	Формула химического соединения	Отношение элементов Si:C:N:H
СИЛАЗАНЫ			
Полисилазаны (дисилазаны)	x -метилдисилазан; $x=2,4,6$	$(\text{CH}_3)_{x/2}\text{-Si-NH-Si-(CH}_3)_{x/2}$	$2:x:1:(3 \cdot x+1)$
Циклосилазаны (циклотрисилазаны, циклотетрасилазаны, циклопентасилазаны; Si, N - метил, Si, N-этил - циклосилазаны)	$(\text{Si - метил})_x (\text{N - метил})_y$ циклотрисилазан; $x=0,3,6; y=0,3$	$((\text{CH}_3)_x - \text{H}_{6-x})\text{-}(\text{Si-N})_3\text{-}((\text{CH}_3)_y - \text{H}_{3-y})$	$3:(x+y):3:$ $(3 \cdot x+3 \cdot y+9-x-y)$
СИЛАНЫ			
Углеводородные силаны (метилсиланы, этилсиланы и т.д.)	$(x$ -метилсилан + n -аммиак); $x=1,2,3,4; n > 0$	$(\text{CH}_3)_x\text{-Si-H}_{4-x}$ + $n \cdot \text{NH}_3$	$x:1:0:(2 \cdot x+4) +$ $n \cdot (0:0:1:3)$
Аминосиланы (метил, этил - аминосиланы; аминоксиланы)	x -метиламиносилан, $x=1,2,3,4$	$(\text{CH}_3\text{-N})_x\text{-SiH}_{4-x}$	$1:x:x:(3 \cdot x+(4-x))$

Для выбора химических веществ, в том числе на основе термодинамических расчетов, сформулированы следующие критерии:

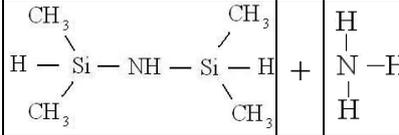
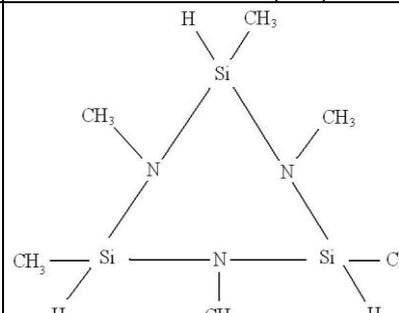
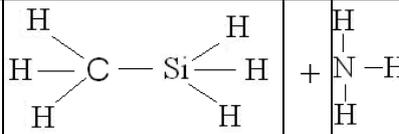
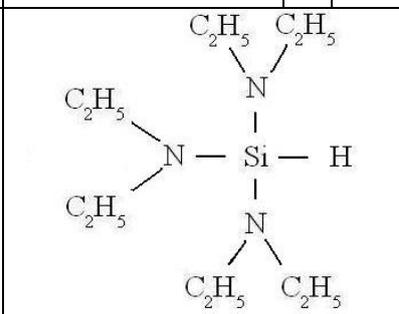
- 1) В структуре молекулы прекурсора (комбинации прекурсоров) содержание азота должно превышать содержание кремния $\text{N:Si} \geq 1$.
- 2) В структуре молекулы прекурсора (комбинации прекурсоров) содержание углерода не должно превышать содержание кремния $\text{C:Si} \leq 1$.
- 3) Для упрощения аппаратного оформления систем подачи в реактор температура кипения прекурсора не должна превышать 200°C и переходить в газовую фазу без разложения. Прекурсор должен обладать высокой стабильностью при Н.У.
- 4) Прекурсор должен быть доступен или иметь возможность быть синтезированным в краткосрочной перспективе.

Выбранные в соответствии с критериями химические соединения классов «полисилазаны», «циклосилазаны», «метилсиланы», «аминосиланы», представлены в (табл. 3).

Таблица 3

Перспективные химические вещества и системы веществ

Si-C-N-H

Наименование химического соединения (комбинации соединений)	Si:C:N:H	Температура кипения, °C (при давлении, Па)	Структурная формула химического соединения
(1,1,3,3-тетраметилдисилазан + аммиак)	2:4:1:15 0:0:1:3	~100 (10 ⁵) -33,4 (10 ⁵)	
(Si – триметил) (N – триметил) циклотрисилазан	3:6:3:21	54–55 (133)	
(монометилсилан + аммиак)	(1:1:0:6)+ (0:0:1:3)	-57,5 (10 ⁵) -33,4 (10 ⁵)	
трис- диэтиламиносилан	1:12:3:31	192–194 (10 ⁵) 70 (90-100)	

В третьей главе представлены результаты экспериментального изучения кинетических закономерностей химического осаждения из газовой системы Si-C-N-H на беспористых подложках и в пористых каркасах. Беспористые подложки были изготовлены из высокоплотного графита марки «HLM» (производство SGL Carbon, Германия) с дополнительной уплотняющей обработкой и монокристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (100) толщиной 0,3 мм. В качестве пористых тел использовались специально изготовленные в ОАО «УНИИКМ» углерод-углеродные образцы, имеющие предварительное уплотнение коксом (продукт термического разложения полимерной матрицы) и пироуглеродом из газовой фазы метана. Армирующий каркас структуры «2D+1» из ткани УТ-900 прошел высокотемпературную обработку 1850 °C.

Основываясь на термодинамических расчетах, физико-химических свойствах прекурсоров, предварительных результатах термогравиметрического анализа прекурсоров и, учитывая размеры образцов для физико-механических и теплофизических испытаний, размеры модельных изделий для газодинамических испытаний были сформулированы основные требования к оборудованию:

- диапазон рабочих температур до 1000 °С;
- диапазон воспроизводимых давлений от 1 до 10⁵ Па;
- изотермическая зона диаметром не менее 80 мм, длиной не менее 200 мм;
- подача в реактор не менее двух независимых газовых потоков;
- управляемая подача в реактор газовой фазы химических соединений с температурой кипения до 200 °С при атм. давлении.

Выбрана схема реактора с горячими стенками: реактор проходит сквозь рабочую зону муфельной печи (рис. 1). Определены размеры и расположение изотермической области, в которой возможно равномерное формирование конденсированной фазы на беспористых подложках и во всем объеме пористого тела. Проведены расчеты тепло и массообмена в химическом реакторе установки химического осаждения из газовой фазы.

Экспериментально определены параметры получения КФ требуемого состава на кремниевых и углеродных подложках. Определены области гетерогенного процесса разложения газовой фазы, энергии активации процессов роста конденсированной фазы на беспористых подложках из газовых систем «ТМДС + аммиак», «ММС + аммиак», газовой фазы ТДЭАС. Типичная зависимость скорости роста КФ от температуры осаждения для газовой фазы ТДЭАС представлена на (рис. 2, 3).

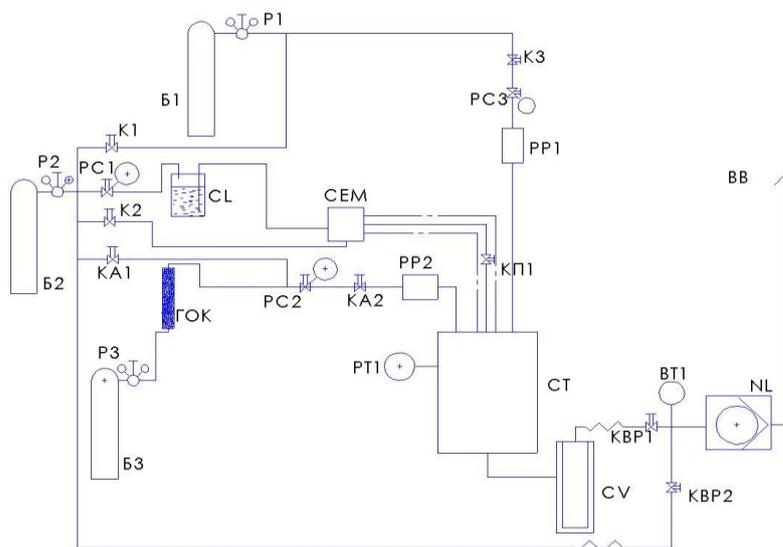


Рис. 1. Пневмо-газозакуумная схема установки химического осаждения из газовой фазы Si-C-N-H

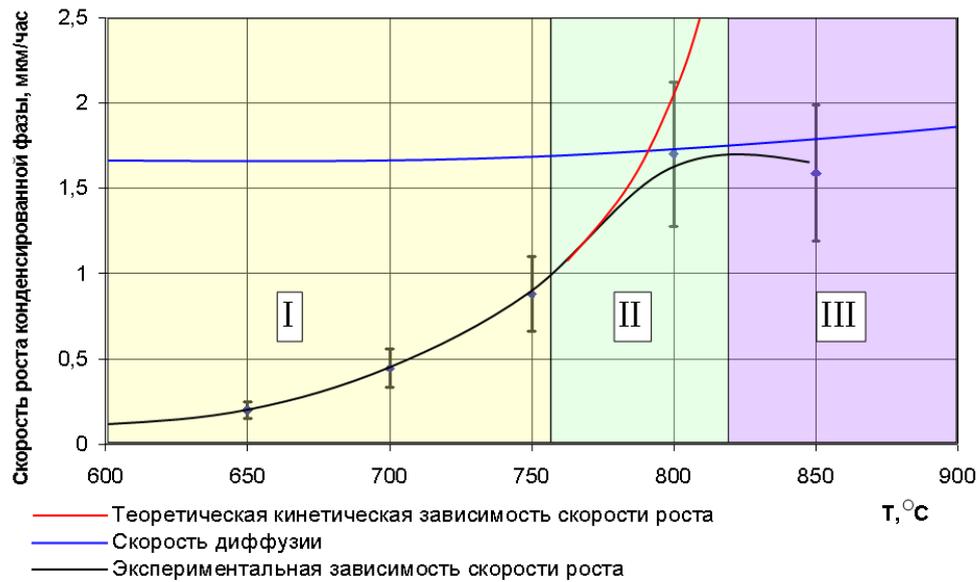


Рис. 2. Зависимость скорости роста КФ на беспористых подложках от температуры пиролиза газовой фазы ТДЭАС: I– кинетическая область; II–переходная область; III–диффузионная область

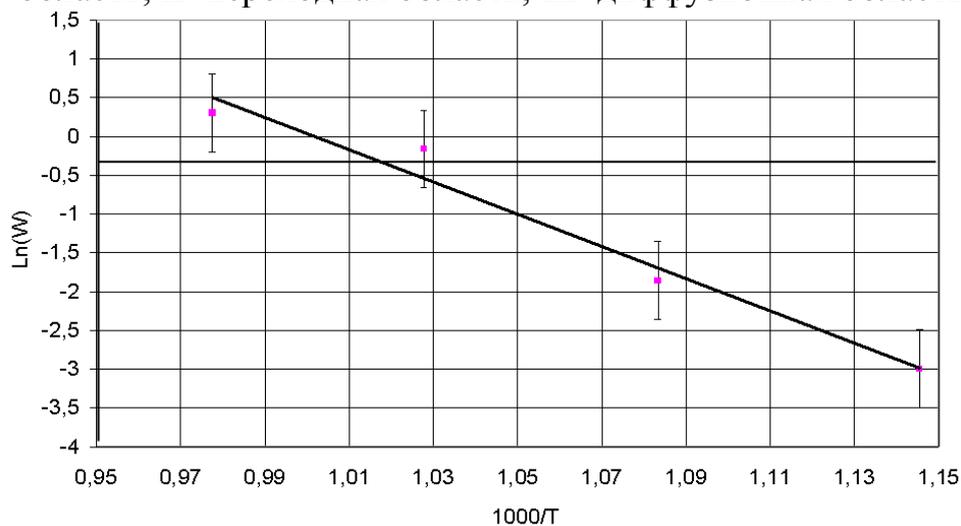


Рис. 3. Зависимость скорости роста КФ на беспористых подложках от температуры пиролиза газовой фазы ТДЭАС в координатах Аррениуса

Получены математические зависимости процесса роста конденсированной фазы [мкм/ч]: из газовой системы «ТМДС + аммиак»

$$W(T) = 1,9 \cdot 10^{20} \cdot e^{\left(\frac{-375000}{RT}\right)}, \quad (1)$$

из газовой системы «ММС + аммиак»

$$W(T) \approx 2,1 \cdot 10^{10} \cdot e^{\left(\frac{-210000}{RT}\right)}, \quad (2)$$

из газовой фазы ТДЭАС

$$W(T) \approx 7,5 \cdot 10^8 \cdot e^{\left(\frac{-170000}{RT}\right)}. \quad (3)$$

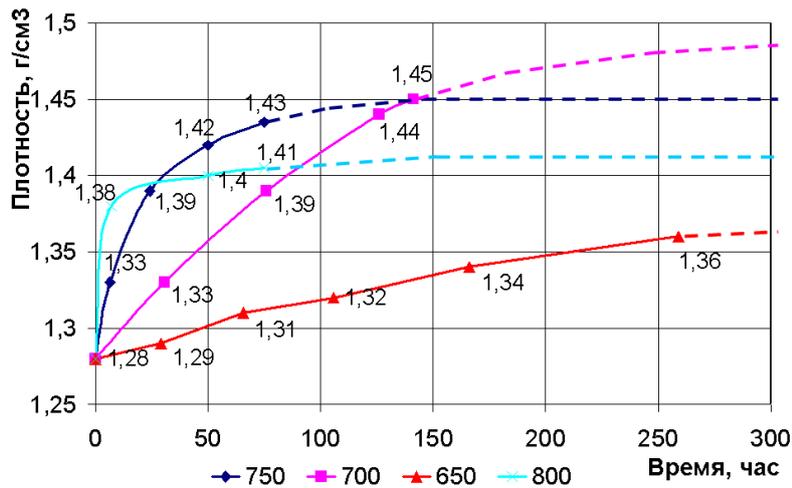


Рис. 4. Зависимости изменения плотности пористых каркасов от времени процесса осаждения, полученные при температурах 650, 700, 750, 800 °С

Установленные зависимости скорости роста КФ на беспористых подложках позволили определить область допустимых параметров и длительности процессов осаждения в пористые каркасы, и для газовой системы «ММС + аммиак» провести теоретическую оценку глубины равномерного заполнения пористых тел КФ. Экспериментально изучена кинетика набора массы пористыми углеродными

подложками. Для газовой системы «ММС+аммиак» установлены зависимости роста массы углеродных подложек от температуры, исследована эволюция пористой структуры углеродных подложек. По результатам анализа зависимостей предложен и реализован режим с тремя уровнями температур химического осаждения. Это позволило за 600 часов получить КМ с плотностью 1660 кг/м³, что составляет 75% от теоретически достижимой (рис. 5,6).

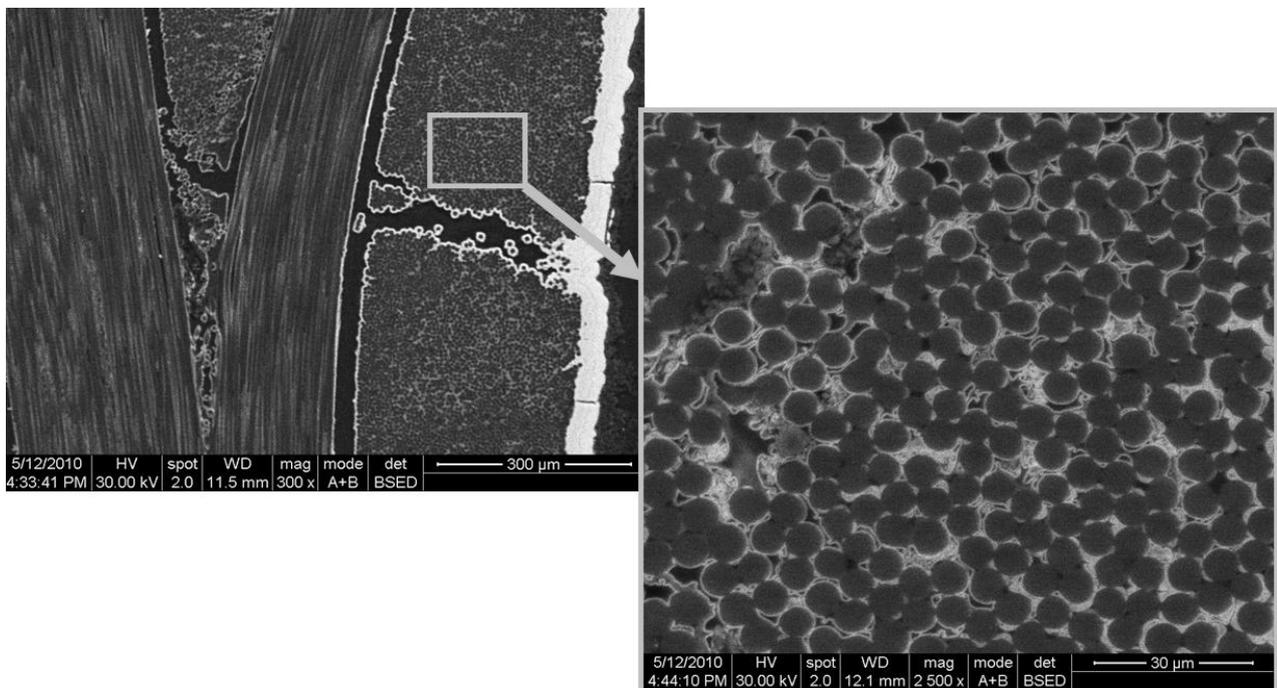


Рис. 5. Структура приповерхностного слоя пористого углеродного каркаса, зарощенного методом химического осаждения из газовой фазы Si-C-N-H при температуре 650 °С

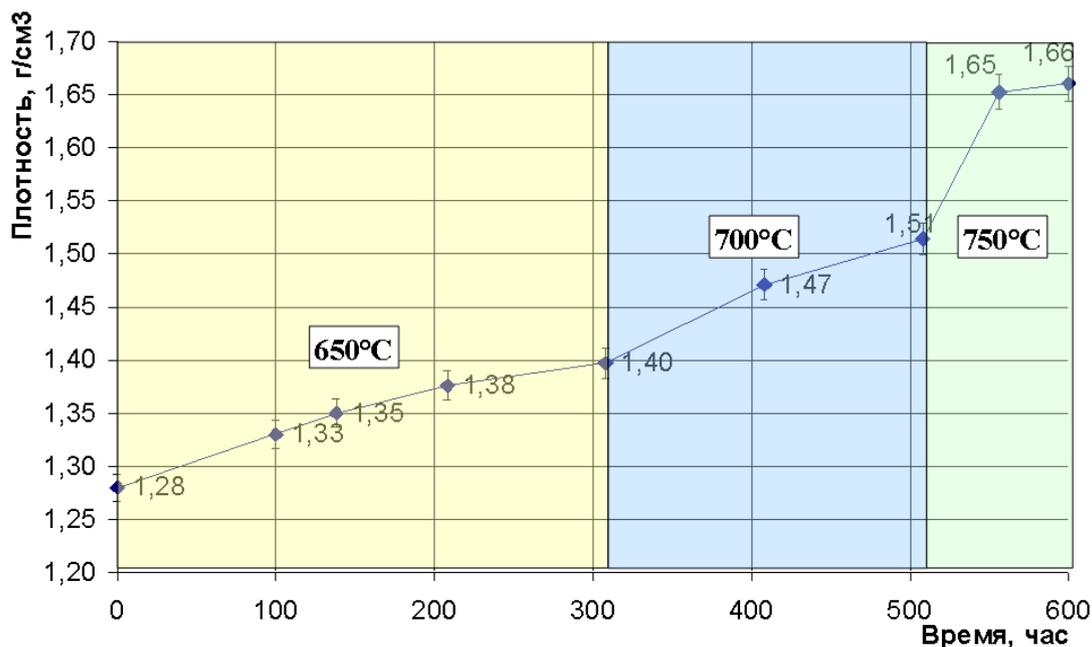


Рис. 6. Зависимость изменения плотности пористых каркасов от времени процесса осаждения, проведенного в режиме ступенчатого нагрева

В четвертой главе представлены результаты исследований структуры и свойств конденсированной фазы. Установлены зависимости между параметрами химического осаждения из газовой фазы Si-C-N-H и составом конденсированной фазы. Показано, что с увеличением температуры увеличивается количество связей Si-N, при этом при температуре 850°C из «ТМДС+аммиак» и «ММС+аммиак» КФ состоит большей частью из нитрида кремния: 85% и 70% соответственно. Исследована топология и механические характеристики покрытий, установлены зависимости плотности (рис. 7), шероховатости, твердости и модуля упругости (рис. 8) покрытий от технологических параметров их синтеза.

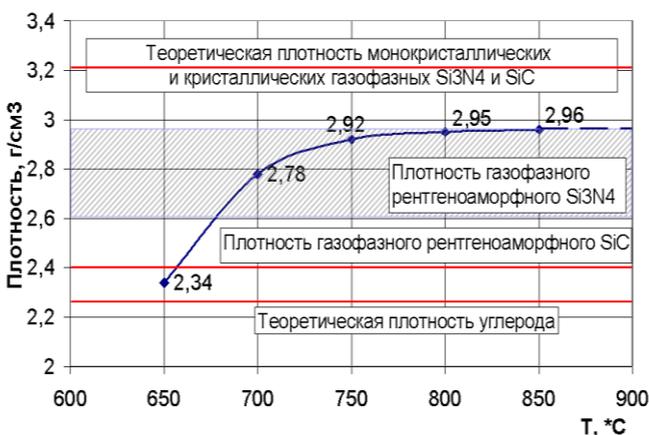


Рис. 7. Зависимость плотности конденсированной фазы $Si_xC_yN_z$ от температуры процесса осаждения из газовой фазы Si-C-N-H

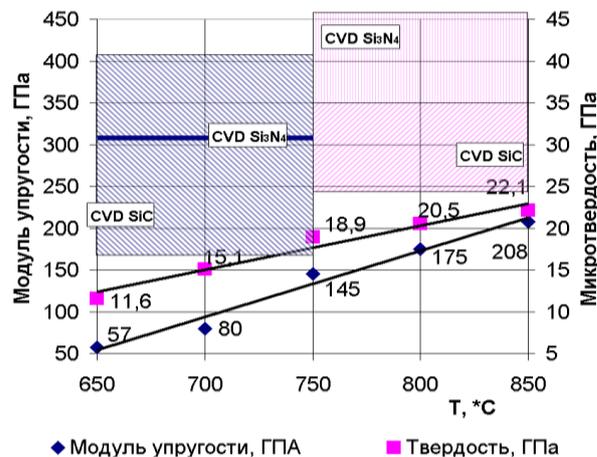


Рис. 8. Зависимость модуля упругости и твердости относительно тонких покрытий от температуры химического осаждения

В пятой главе предложена технологическая схема изготовления КМ C-C/(Si-C-N) (рис. 9), определены его физико-механические свойства. Представлены результаты стендовых испытаний на окислительную стойкость в высокотемпературных дозвуковых и сверхзвуковых диссоциированных потоках. КМ C-C/(Si-C-N) выдержал два цикла испытаний в свободном дозвуковом диссоциированном потоке по режиму соответствующему входу в атмосферу перспективного многоразового космического аппарата.

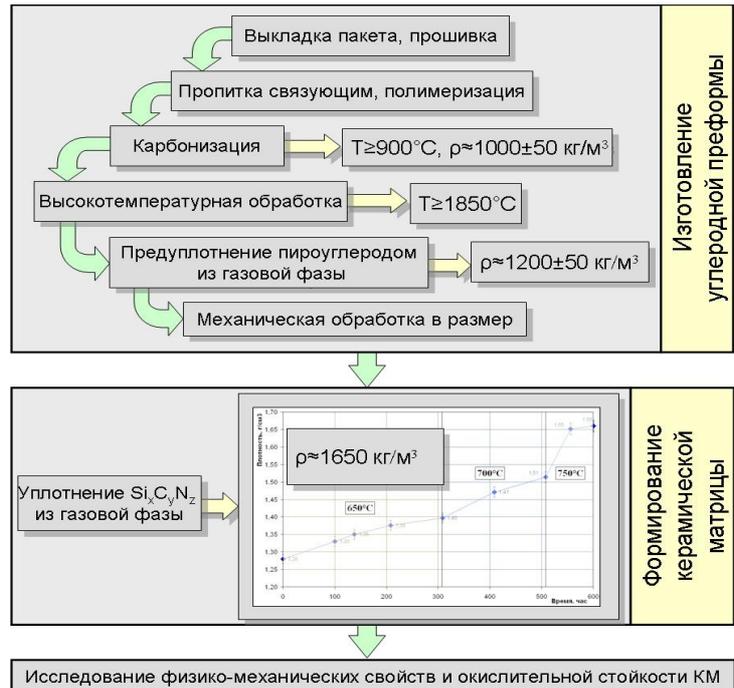


Рис. 9. Технологическая схема изготовления образцов композиционного материала с матрицей $Si_xC_yN_z$ химически осаждаемой из газовой фазы

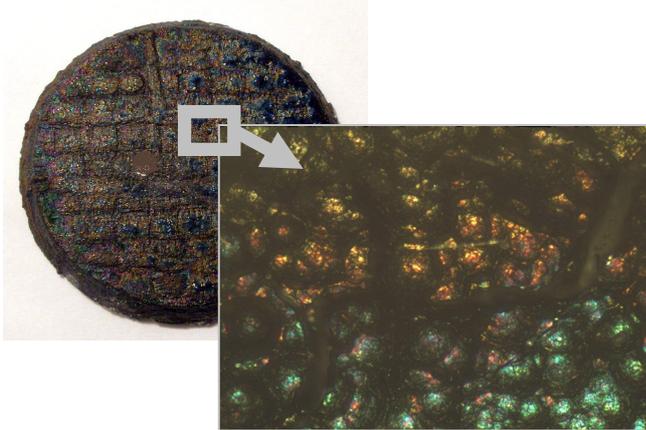


Рис. 10. Образец из материала C-C/(Si-C-N) после испытаний на стенде ИПМех РАН

Источником сверхзвукового высокотемпературного окислительного потока служил плазмотрон «Звезда» (стенд Д-20 ФГУП «Центр Келдыша»). Модельная втулка для испытаний представлена на рис. 11. Втулка прошла три цикла испытаний общей длительностью 30 сек, максимальная температура на стенке – 1780 °С. По результатам испытаний не обнаружено растрескиваний, сколов, прогаров и других дефектов матричного материала. Изменение диаметра среза

Общая длительность испытаний составила 1320 секунд, температура на поверхности материала – 1600 °С. Следов разрушения не обнаружено (рис.10), топология поверхности соответствует исходной (поверхность материала, полученного химическим осаждением из газовой фазы).



Рис. 11. Модельная втулка из КМ C-C/(Si-C-N) после 3-х циклов испытаний, закрепленная на плазмотроне «Звезда»

втулки отсутствует. Между испытаниями проводился визуальный осмотр втулки, отмечалось лишь изменение цвета внутренней и внешней поверхности вследствие окисления матричного материала.

Общие выводы

1. Проведены термодинамические исследования системы Si–C–N–H при различных соотношениях Si:C:N:H для интервала температур 30–1130 °С и давлений 50-500 Па. Установлены основные тенденции в изменении состава КФ при изменении соотношения Si:C:N:H, температуры и давления: образованию связей Si–N в КФ при температурах до 830 °С будет способствовать повышенное содержание в системе свободных атомов азота, а образованию связей Si–C в КФ способствует уменьшение свободных атомов азота в системе и проведение процессов пиролиза в области температур выше 930 °С. Определено, что в интервале температур 550–850 °С и давлений 70–550 Па из исходной системы Si–C–N–H в КФ могут быть получены: C, Si, SiC, Si₃N₄, Si_xC_yN_z.

2. Впервые проведен системный анализ кремнийорганических соединений состава SiC_xN_yH_z с целью выбора прекурсоров для газофазного осаждения карбонитрида и нитрида кремния. По результатам проведенного анализа и термодинамическим расчетам равновесного состояния системы Si–C–N–H сформулированы основные критерии выбора химических соединений, способных образовать систему Si–C–N–H в газовой фазе:

- в структуре молекулы прекурсора (в комбинации прекурсоров) содержание азота должно превышать содержание кремния $N:Si \geq 1$;
- в структуре молекулы прекурсора (в комбинации прекурсоров) содержание углерода не должно превышать содержание кремния $C:Si \leq 1$;
- для упрощения аппаратного оформления систем подачи в реактор температура кипения прекурсора должна быть наименьшей; прекурсор должен обладать высокой стабильностью при Н.У., кипеть без разложения;
- прекурсор должен быть доступен, и иметь возможность синтеза в промышленных масштабах.

В соответствии со сформулированными критериями выбраны химические соединения для проведения экспериментальных исследований: «ТМДС + аммиак»; 3Si-3N-ЦТС; «ММС + аммиак»; ТДЭАС.

3. Впервые экспериментально изучен процесс пиролиза: «ТМДС + аммиак»; 3Si-3N-ЦТС; «ММС + аммиак»; ТДЭАС. Определены эффективные энергии активации роста КФ на беспористых подложках из газовой фазы: «ТМДС + аммиак» $E_a = 375 \pm 70$ кДж/моль; «ММС + аммиак» $E_a = 230 \pm 50$ кДж/моль; ТДЭАС $E_a = 170 \pm 20$ кДж/моль, которые позволили установить температурные диапазоны реализации кинетического механизма роста конденсированной фазы на беспористых подложках.

4. Впервые экспериментально исследован процесс осаждения КФ Si_xC_yN_z в пористых телах из газовой фазы «ММС + аммиак», ТДЭАС. Установлены кинетические зависимости роста массы пористых тел от температу-

ры осаждения и зависимости глубины проникновения рабочей атмосферы в пористое тело от параметров процесса осаждения.

5. С привлечение методов РФА, РФЭС, электронной микроскопии, оптической профилометрии и наноиндентирования проведены исследования структуры и свойств покрытий, полученных химическим осаждением из газовой фазы Si–C–N–H. Установлено, что КФ нанокристаллической структуры, в зависимости от параметров процесса, может иметь состав $Si_xC_yN_z$, Si_3N_4 , SiC, C. Получена зависимость плотности, параметров шероховатости поверхности (R_q и R_a) и модуля Юнга КФ от температуры процесса химического осаждения. Зависимость твердости и модуля упругости нанокристаллических пленок Si-C-N от температуры процесса осаждения имеет линейный характер, плотность нанокристаллической КФ в исследованном интервале температур описывается степенной функцией, стремящейся к 3000 кг/м^3 .

6. Исследованы физико-механические свойства (предел прочности на растяжение, предел прочности на изгиб) и окислительная стойкость КМ С-С/(Si–C–N) в свободном дозвуковом и сверхзвуковом высокотемпературных диссоциированных воздушных потоках. По результатам испытаний эрозии, отслоения матричного материала (Si–C–N) не обнаружено. Полученные результаты подтверждают перспективность применения КМ С-С/(Si–C–N) в теплонагруженных конструкциях, работающих в окислительных средах при многократных тепловых и механических нагружениях.

7. Разработана технологическая схема и изготовлены образцы КМ С-С/(Si-C-N), проведены модельные стендовых испытания в ИПМех РАН и ФГУП «Центр Келдыша на окислительную стойкость в дозвуковом и гиперзвуковом окислительных потоках. По результатам испытаний КМ С-С/(Si-C-N) рекомендован к применению в камерах сгорания жидкостных ракетных двигателях и деталях внешнего контура гиперзвуковых летательных аппаратов.

Основное содержание диссертации отображено в работах:

1. Структура и свойства осадков на основе нитрида кремния для получения композита C/Si₃N₄ / И.А. Тимофеев [и др] // Перспективные материалы. 2008. Спец. выпуск (март). С. 394–397.

2. Тимофеев И.А., Богачев Е.А., Буланов И.М. Анализ влияния параметров процесса на структуру карбонитрида кремния, полученного методом CVD из кремнийорганических соединений // Перспективные материалы. 2008. Спец. выпуск (март). С. 398–401.

3. Тимофеев И.А. Кинетика формирования конденсированной фазы при вакуумном пиролизе системы Si–C–N–H // Перспективные материалы. 2008. Спец. Выпуск (6) (декабрь). С. 374–377.

4. Тимофеев И.А. Кинетика формирования керамической Si-C-N матрицы в пористом каркасе в процессе химического осаждения из газовой фазы Si-C-N-H // Перспективные материалы. 2010. Спец. Выпуск (9а) (июнь). С. 70-76.

5. Тимофеев И.А., Богачев Е.А., Тимофеев А.Н. Анализ возможности получения нитрида и карбонитрида кремния методом CVD из кремнийорганических соединений // Композиционные материалы в промышленности: Сб. трудов 27-й междунар. научно-практической конф. Ялта, (Украина), 2005. С. 36–37.

6. Preceramic monomers for coating on the basis of silicon nitride, produced by CVI method / I.A. Timofeev [et. al.] // Proceed. 5-th European Silicon Days. Vienna, 2009. P. 184–188.

ТИМОФЕЕВ ИВАН АНАТОЛЬЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКОЙ МАТРИЦЫ
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО
ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ Si–C–N–H

05.16.09 – Материаловедение (Машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Усл.п.л. – 1.0

Заказ №02372

Тираж: 120экз.

Копицентр «ЧЕРТЕЖ.ру»

ИНН 7701723201

107023, Москва, ул.Б.Семеновская 11, стр.12

(495) 542-7389

www.chertez.ru