



# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОЗДАНИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ИНФИЛЬТРАЦИИ И ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ CVI/CVD

**Ф.В. Макаров, А.П. Пономаренко, А.Д. Багдатыев, Р.Г. Захаров, И.А. Дзюбинский, А.В. Глебов, Е.М. Глебова, С.И. Иванов, Д.В. Кузнецов, Д.А. Кожева, Б.В. Сафронов, Э.И. Бэдэрэу**  
*FVMakarov@bochvar.ru*

Композитные материалы на основе карбида кремния является одним из наиболее перспективных материалов для замены циркониевых сплавов, применяющихся в качестве конструкционных материалов активной зоны атомных реакторов. Они обладают более высокой механической прочностью, износостойкостью, твердостью, теплопроводностью, а также высокой коррозионной и радиационной стойкостью, имеют меньшее значение захвата тепловых нейтронов и могут работать при температурах 1200-1300 °С без потери свойств, устойчивы в паре и в отличие от циркония, не поддерживают реакцию с выделением водорода и образованием взрывоопасной газовой смеси. Решающий недостаток керамических материалов – хрупкость. Поэтому одним из главных вопросов при создании изделий из керамики является устранение хрупкости путем создания композитов с использованием волокон SiC в качестве армирующего элемента.

## CVI/CVD

Среди способов формирования керамики и композитов большое распространение получил метод, основанный на термически активированных химических реакциях образования карбида кремния из газообразных реагентов (Chemical Vapor Deposition – CVD). Данный метод позволяет синтезировать не только пленочные структуры, но и покрытия на зернистых материалах, заравнивать поры внутри твердых тел, волокон, слоев карбидокремниевой матрицей (Chemical Vapor Infiltration – CVI). Процесс осаждения карбида кремния из газовой фазы заключается в термическом разложении летучего реагента с образованием целевого продукта на нагретой подложке, представляет собой гетерогенный химический процесс. Гетерогенные процессы CVD протекают на поверхности с участием адсорбционного слоя, при этом граница раздела фаз находится между поверхностью твердого тела и газом, находящимся в движении. Следует отметить, что на поверхности может образовываться твердая фаза

**Внешний вид образцов из волокнистого каркаса SiC и C**

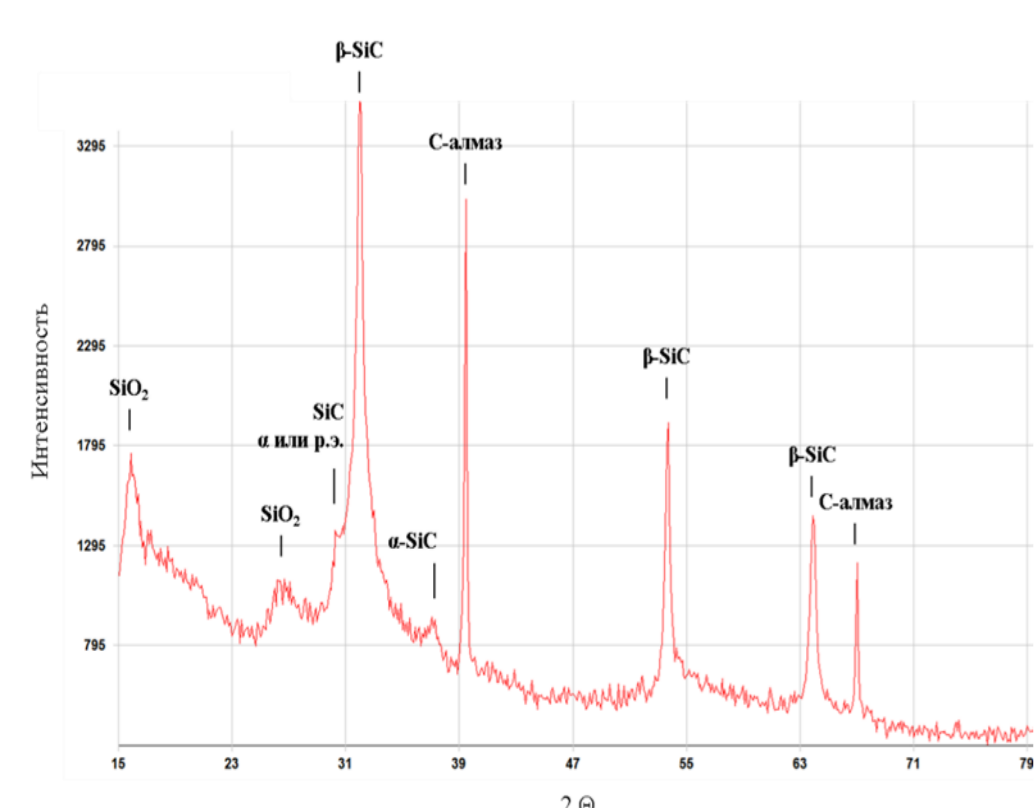


Процесс формирования композита (матрицы) на основе карбида кремния состоит из двух последовательных стадий, это химическое пропитывание (инфильтрация) волокнистого каркаса газообразным метилсиланом, его термическое разложение и осаждение на поверхности волокна карбида кремния. Трубочатый каркас из углеродного и карбидокремниевое волокна с внутренним диаметром ~7,7 мм формировали на металлической трубке диаметром 7,5 мм, на поверхность которой предварительно наносили антиадгезионное покрытие и металлическую фольгу. Установлено, что газофазный процесс осаждения карбида кремния из метилсилана при температурах 660 – 700 °С и пониженном давлении, без использования газов разбавителей, позволяет получать плотные поликристаллические осадки (матрицу) карбида кремния преимущественно кубической модификации (β-SiC) и обеспечивает удовлетворительную степень уплотнения пористого волокнистого каркаса.

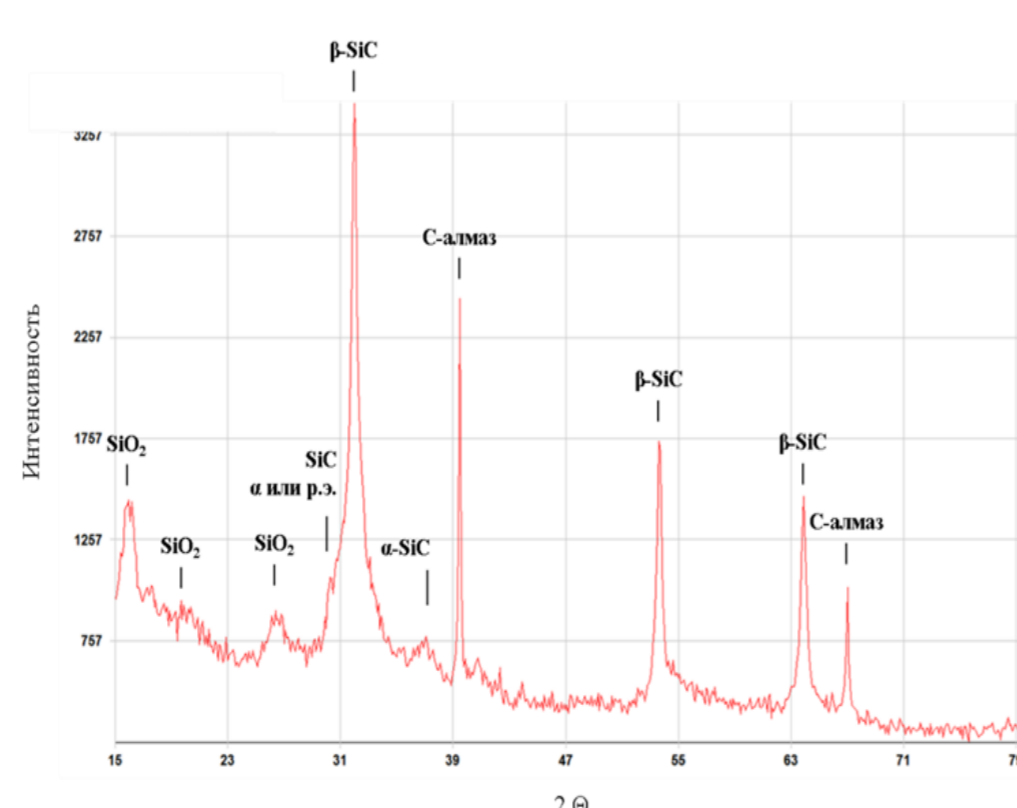
**Технологические параметры процесса формирования композита SiC/SiC и C/SiC методом CVI/CVD**

№ обр.	Тип волокна	Количество слоев	Температура процесса, °С	Время осаждения, час	Расход МС, нл/час
0-1	C – Toray T800HB	1	700	20	1
1-1	C – Toray T800HB	1	660	40	1
1-2	SiC – АО «ВНИИНМ»	2	660	40	1
2-1	C – Toray T800HB	1	700	40	0,88
2-2	SiC – АО «ВНИИНМ»	2	700	40	0,88
3-1	C – Toray T800HB	1	730	40	1
3-2	SiC – АО «ВНИИНМ»	2	730	40	1

**Дифрактограмма образцов №1-2 с карбидокремниевым волокнистым каркасом и карбидокремниевой матрицей**



**Дифрактограмма образцов №2-2 с карбидокремниевым волокнистым каркасом и карбидокремниевой матрицей**



Осаждение тугоплавких веществ из газовой фазы ведётся двумя способами: атмосферным (чаще всего в присутствии большого количества газов - разбавителей) и вакуумным (часто без газов - разбавителей). Большие разбавления или пониженные давления преследуют одну из практических целей: обеспечить протекание процесса образования конденсированной фазы в гетерогенном режиме и исключить образование её в объёме реактора («гомогенно»).

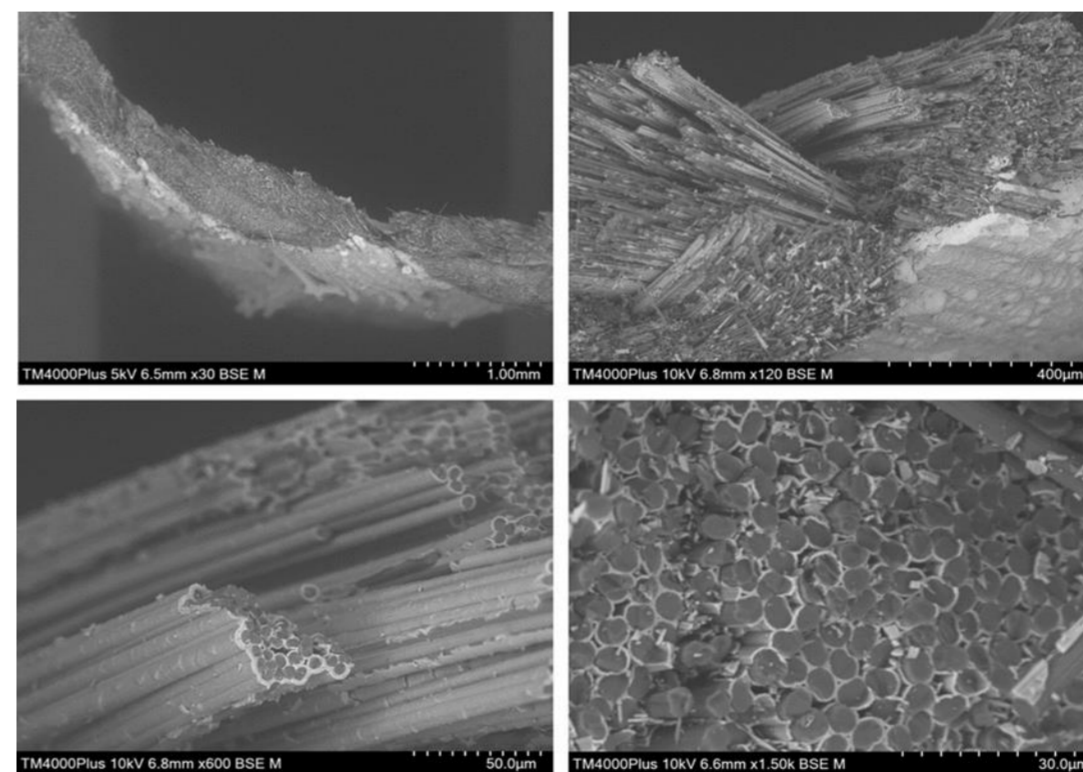
**Внешний вид образцов после стадии пропитки волокнистого каркаса из SiC и C газообразным МС и осаждения карбида кремния методом CVI/CVD**



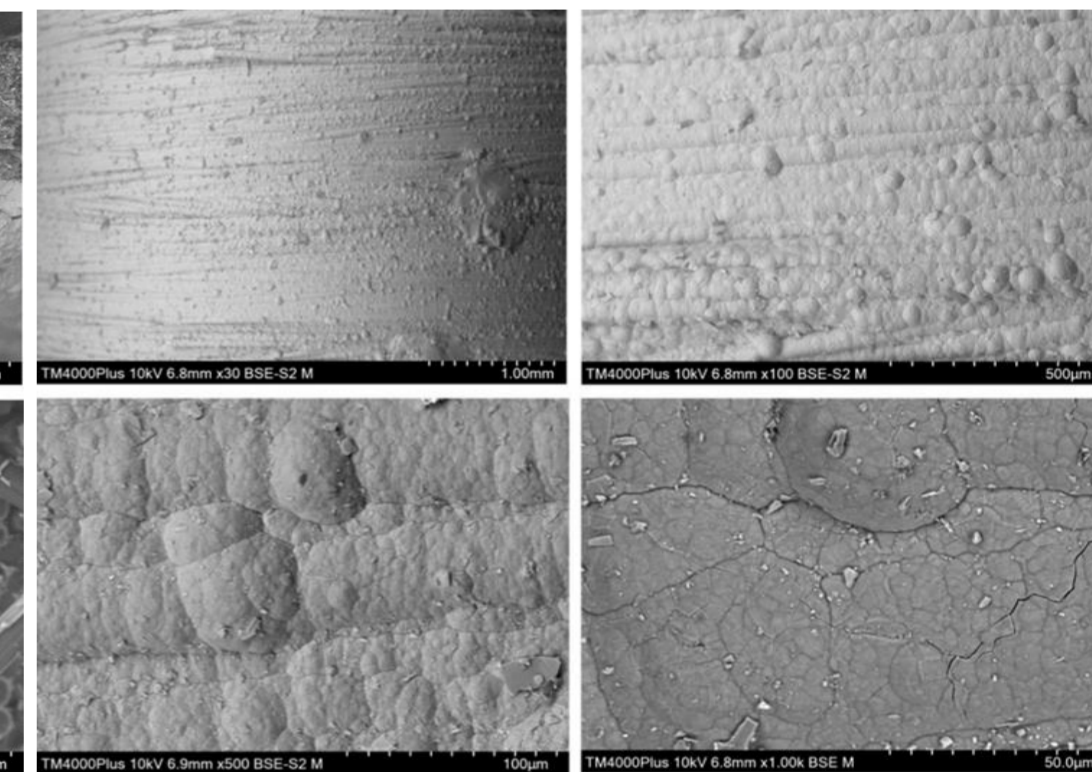
**Экспериментальная установка пропитки и осаждения SiC методом CVI/CVD**



**Микроструктура торцевой поверхности разлома образцов №1-1 с углеродным волокнистым каркасом и карбидокремниевой матрицей**

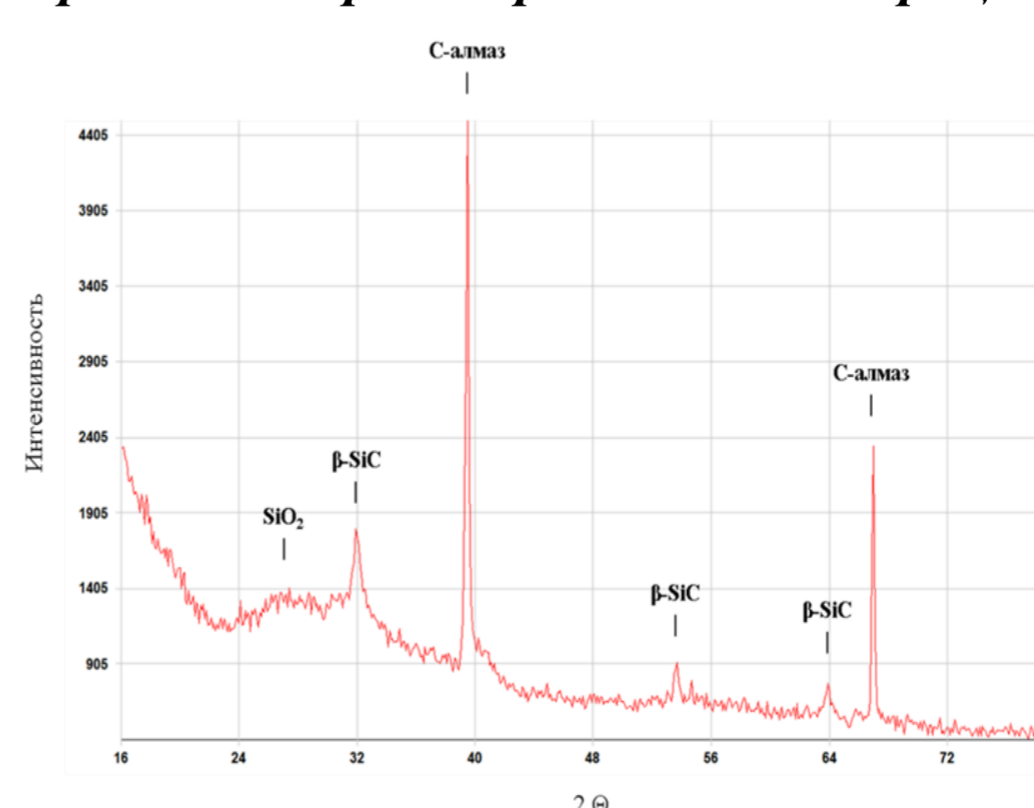


**Микроструктура боковой поверхности трубчатых образцов №1-2 с карбидокремниевым волокнистым каркасом и карбидокремниевой матрицей**



Для проведения рентгенофазового анализа все образцы измельчались в чугунной ступке до однородного порошка. Рентгеноструктурный анализ выполняли на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, представлены дифрактограммы образцов 1-2, 2-2 и 3-2 с волокнистым каркасом из карбида кремния. На всех дифрактограммах присутствуют пики, отвечающие за углерод – модификации алмаз, необходимые для калибровки спектров по энергии.

**Дифрактограмма образцов №3-2 с карбидокремниевым волокнистым каркасом и карбидокремниевой матрицей**



Установлено, что газофазный процесс осаждения карбида кремния из метилсилана при температурах 660 – 700 °С и пониженном давлении, без использования газов разбавителей, позволяет получать плотные поликристаллические осадки (матрицу) карбида кремния преимущественно кубической модификации (β-SiC) и обеспечивает удовлетворительную степень уплотнения пористого волокнистого каркаса.