

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБАМИ

Кулик В.И.*, Кулик А.В.⁽¹⁾, Рамм М.С.⁽¹⁾, Нилов А.С., Кудашов А.Г.⁽²⁾, Окотруб А.В.⁽²⁾

БГТУ – “Военмех”, Санкт-Петербург 190005, 1-ая Красноармейская ул., д.1, Россия

⁽¹⁾ООО “Софт-Импакт”, Санкт-Петербург 194156, пр. Энгельса д.27, а/я 83, Россия,

⁽²⁾Институт неорганической химии СО РАН,

Новосибирск 630090, пр. Ак. Лаврентьева д.3, Россия

* Факс: +7 (812) 326-61-94 E-mail: kulik@softimpact.ru

Одним из способов повышения ресурса изделий и придания им новых функциональных качеств является нанесение на их поверхность специальных покрытий. Для многих применений актуальна проблема разработки твердых покрытий с улучшенными демпфирующими и виброизоляционными характеристиками. Перспективный путь решения проблемы – это создание покрытий с наноразмерными структурами, в частности с использованием углеродных нанотруб (УНТ). Свойства углеродных нанотруб, такие как высокая химическая и термическая стабильность, необычные электронные свойства, превосходная теплопроводность и уникальные механические характеристики, открывают широкие возможности для разработки на их основе композиционных материалов и покрытий нового поколения.

Известно, что методом каталитического пиролиза газообразных углеводородов могут быть выращены прямые многослойные углеродные нанотрубы, ориентированные в направлении перпендикулярном поверхности подложки. Такой выращенный слой нанотруб может рассматриваться как модифицирующий наполнитель для создания специальных композитных покрытий. В покрытии нанотрубы должны быть связаны между собой матричным материалом, который обеспечит монолитность покрытия и придаст ему необходимые свойства по твердости и прочности. В качестве твердых матриц могут быть использованы материалы на основе SiC, BN, Al₂O₃ и других керамик.

Основная технологическая проблема получения такого типа покрытий связана со сложностью совмещения матрицы со слоем УНТ, который представляет собой наноразмерную пористую среду (волокнистый каркас). Перспективным методом решения этой проблемы является газофазное уплотнение пористых каркасов в процессе фильтрации газообразных химических реагентов, их химического разложения и осаждения матричного материала на поверхности нагретых углеродных нанотруб

(метод Газофазного Насыщения Каркасов – ГНК) [1]. Достоинство метода – возможность получения керамических покрытий при относительно низких температурах и минимальном термическом, химическом и механическом воздействии на модифицирующие УНТ. Важнейшая задача при использовании ГНК – это определение технологических параметров, обеспечивающих минимальное время процесса и требуемое качество покрытия, прежде всего максимальное и однородное уплотнение слоя УНТ керамической матрицей. Один из путей решения проблемы – разработка математических моделей и численное исследование ГНК [2-3].

В данной работе проведено численное исследование возможности получения плотных покрытий с помощью изотермического и термоградиентного вариантов процесса ГНК. В изотермическом ГНК (ИГНК) пористая среда находится при постоянной температуре, тогда как термоградиентный ГНК (ТГ ГНК) обычно реализуется таким образом, что внутренняя поверхность каркаса соприкасается с нагреваемой подложкой, а наружная поверхность контактирует с газовой средой в реакторе, температура которой ниже температуры подложки.

Для численных экспериментов была использована математическая модель одномерного (вдоль толщины покрытия) процесса ГНК для однонаправленного каркаса, получаемого выращиванием УНТ перпендикулярно поверхности подложки (рис. 1). Модель учитывает конвективный массоперенос, возникающий в результате фазовых переходов, и включает описание эволюции пористой среды, теплотенос, течение многокомпонентной газовой смеси и кинетику осаждения матричного материала, и позволяет исследовать нестационарные процессы уплотнения пористых сред принятой структуры. Модель тепломассопереноса представляет собой систему дифференциальных уравнений, включающую уравнения [4]: (i) сохранения конденсированного продукта, позволяющее оценить изменения геометрии пористой среды

во времени; (ii) неразрывности газовой смеси; (iii) неразрывности отдельных компонентов газовой смеси; (iv) сохранения импульса (закон Дарси); (v) сохранения энергии. Для описания эволюции пор был использован квазистационарный подход.

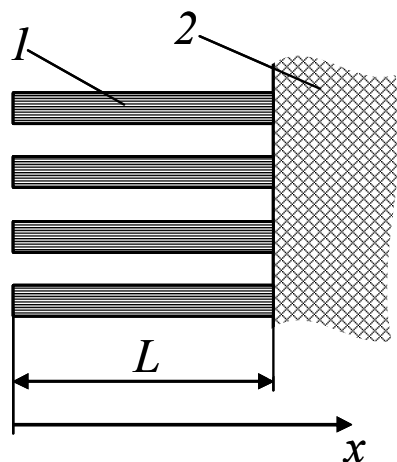
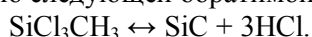


Рис. 1. Структура пористой среды покрытия:
1 – углеродные нанотрубки; 2 – подложка

В данной работе мы рассматриваем производство покрытий с SiC-матрицей. В качестве прекурсора был использован метилтрихлорсилан (MTS) SiCl_3CH_3 (несущий газ – H_2), разлагающийся по следующей обратимой реакции:



Эффективные характеристики пористой среды (теплопроводность, проницаемость, коэффициенты диффузии и вязкость газа в порах) рассчитывались по локальным значениям пористости, состава газа, давления и температуры. Диаметр нанотрубок использованный в расчетах был равен 80 нм. Объемная доля УНТ в слое покрытия составляла 0,18. Толщина покрытия (длина нанотрубок) в расчетах варьировалась в диапазоне $L = 100 \dots 1000$ мкм.

В работе было проведено численное исследование влияния режимов ИГНК и ТГ ГНК (температуры, градиента температуры, давления и концентраций компонентов исходной газовой смеси) на продолжительность процесса, средние значения остаточной пористости и однородность ее распределения по толщине покрытия. На рис. 2 приведен пример расчетов распределения остаточной пористости по толщине покрытия для различных температур процесса ИГНК.

Было показано, что наибольшее влияние на качество покрытия оказывает температура процесса и ее градиент по толщине покрытия (для ТГ ГНК), тогда как давление и концентрация прекурсора влияет, прежде всего, на время

процесса. Было показано, что получение плотных и однородных покрытий требует предельно низких температур процесса. Это связано с высокой удельной поверхностью наноразмерной пористой средой, что приводит, даже при низких температурах, к большим скоростям образования конденсированного материала и, как следствие, значительному градиенту концентрации МТС по толщине покрытия. Процессы ТГ ГНК позволяют получать более качественные покрытия, однако, их практическая реализация может быть связана со значительными техническими трудностями.

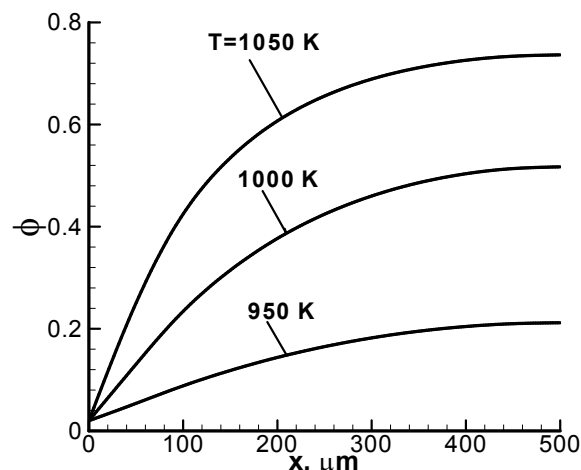


Рис. 2. Распределение остаточной пористости по толщине покрытия, получаемое при различных температурах процесса ИГНК

Литература

1. Besmann T.M., Sheldon B.W., Lowden R.A., Stinton D.P. Vapor-phase Fabrication and Properties of Continuous-filament Ceramic Composites. Science 1991; v.253:1104 – 1109.
2. Kulik V.I., Kulik A.V., Ramm M.S., Makarov Yu.N. Modeling of SiC-Matrix Composite Formation by Isothermal Chemical Vapour Infiltration. J. Crystal Growth. 2004; v.266: p. 333 – 339.
3. Kulik V.I., Kulik A.V., Ramm M.S., Makarov Yu.N. Modelling of SiC-matrix composite formation by thermal gradient chemical vapour infiltration. Mater. Sci. Forum 457-460 (2004), p. 253 – 256.
4. Кулик В.И., Кулик А.В., Рамм М.С.. Исследование термоградиентных процессов газозатопления SiC-матрицей сложнопористых волокнистых каркасов с 3D-структурой. Тр. пер. российского науч.-техн. симп. «Интеллектуальные композиционные материалы и конструкции», М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. с. 36-41.