

Раздел третий
**ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ
И ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

УДК 620.197:621.165.669.1

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ГАЗОФАЗНОГО
И ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА**

А.Ю. Журавлев, А.В. Шиян, Н.А. Семенов, Б.М. Широков
*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*
E-mail: sashaghuravlyov@mail.ru

Представлены результаты исследований получения карбида бора водородным восстановлением треххлористого бора (BCl_3) в парах толуола (C_7H_8). Рассмотрены термодинамика процесса осаждения, газодинамические параметры парогазового потока при обтекании покрываемой поверхности в проточном реакторе. Исследованы кинетические особенности осаждения карбида бора в системе $\text{BCl}_3\text{--C}_7\text{H}_8\text{--H}_2$.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из проблем, которая приводит к снижению эффективности АЭС и коэффициента использования установленной мощности, является кавитационный износ коммутационных трубопроводов парогенераторов. Это приводит к серьезным локализованным разрушениям конструкционных материалов. Особенно часто такие аварии возникают в зонах поворотов трубопроводов [1, 2].

В настоящее время для решения этой проблемы необходимы: применение высокохромистых сталей, термическая обработка поверхности, электроискровое укрепление поверхности, наплавки из твердых сплавов и др. [3]. Однако не все методы дают возможность обработки сложных форм деталей трубопроводов (поворотов, внутренних поверхностей).

Решение проблемы возможно также путем защиты зоны поворотов трубопроводов защитными покрытиями на основе карбида бора. Карбид бора обладает высокой твердостью, химической инертностью и низкой плотностью, поэтому этот материал является перспективным для защиты поверхности трубопроводов от кавитационного износа.

Известен метод получения плотного карбида бора – горячим или горячим изостатическим прессованием. Недостатками метода являются высокие температура (1900...2200 °C) и давление (~ 30 МПа) [4], более того данным методом невозможно получать покрытия на деталях сложной формы.

Перспективным методом получения карбида бора является газофазное осаждение. Этот метод позволяет управлять составом и структурой конденсатов непосредственно в процессе осаждения, наносить равномерные покрытия на детали сложной формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение карбида кремния осуществляли на установке с горизонтальной реакционной камерой проточного типа Ø 150 мм. В качестве прекурсоров были выбраны треххлористый бор (BCl_3), толуол (C_7H_8), в качестве несущего газа и активатора – водород (H_2). Для химической реакции восстановления $28\text{BCl}_3 + \text{C}_7\text{H}_8 + 38\text{H}_2 \rightarrow 7\text{B}_4\text{C} + 84\text{HCl}$ рассчитана энергия Гиббса, которая определяет вероятное направление протекания процесса реакции. Из рис. 1 видно, что реакция восстановления начинает протекать при температуре выше 900 °C.

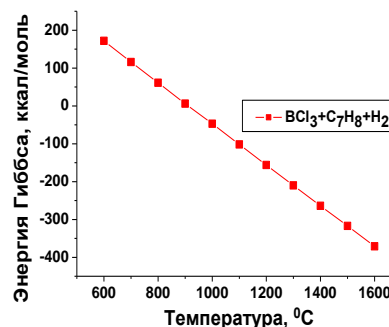


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса от температуры для химической реакции $28\text{BCl}_3 + \text{C}_7\text{H}_8 + 38\text{H}_2 \rightarrow 7\text{B}_4\text{C} + 84\text{HCl}$

Оценки характера течения газового потока выполнены с помощью критериев подобия для потока, состоящего из $\text{H}_2:\text{BCl}_3:\text{C}_7\text{H}_8$ в соотношении 60:(2...8):(0,75...3), давление в реакционной камере $10^{-1} \dots 100$ мм рт. ст.

Число Кнудсена определяет пределы между свободным молекулярным, вязкостным и промежуточным течениями газа и записывается как

$$N_{\text{kn}} = \frac{\lambda}{d}, \quad (1)$$

где λ – длина свободного пробега молекул, м; d – диаметр реакционного объема, м.

Так, в расчетах проводимости цилиндрических круглых трубопроводов принимают, что свободный молекулярный режим течения наступает при $N_{kn} > 0,33$, вязкостный – при $N_{kn} < 10^{-2}$, промежуточному режиму течения соответствует $10^{-2} < N_{kn} < 0,33$.

Число Рейнольдса определяет ламинарность движения потока газа и определяется следующим соотношением:

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot s \cdot d}{\eta}, \quad (2)$$

где ρ – плотность среды, кг/м³; s – характерная скорость, м/с; d – гидравлический диаметр, м; η – динамическая вязкость среды, Па/с. Для каждого вида течения существует критическое число Рейнольдса, $N_{Re\text{кр}} \approx 2300$. При $N_{Re} < N_{Re\text{кр}}$ течение газа происходит в ламинарном режиме.

$\text{BCl}_3:\text{C}_7\text{H}_8:\text{H}_2$, л/ч	P , мм рт. ст.	K_n	N_{Re}	N_{Gr}
2 : 0,75 : 60	10^{-1}	$3,1 \cdot 10^{-2}$	7,2	$1,3 \cdot 10^2$
	50	$4,5 \cdot 10^{-4}$	То же	$3,5 \cdot 10^4$
	100	$5,0 \cdot 10^{-7}$	- “ -	$9,1 \cdot 10^7$
8 : 3 : 60	10^{-1}	$4,2 \cdot 10^{-2}$	4,6	$3,1 \cdot 10^2$
	50	$6,1 \cdot 10^{-4}$	То же	$7,1 \cdot 10^4$
	100	$8,1 \cdot 10^{-6}$	- “ -	$1,2 \cdot 10^7$

Данные таблицы показывают, что в диапазоне исследованных параметров парогазовый поток ламинарный и имеет вязкостный характер течения, конвективные токи отсутствуют. Такой поток обеспечивает равномерность доставки реагентов к покрываемой поверхности и, практически, одинаковую скорость роста слоя во всех точках подложки.

Результаты исследования кинетики осаждения карбида бора газофазным методом показали, что в диапазоне температур 1000...1500 °С скорость роста конденсатов достигает максимума при 1300 °С. Изменение соотношения толуола к треххлористому бору от 0,75 до 3 приводит к возрастанию скорости осаждения карбида бора более чем в 2 раза (рис. 2). Увеличение концентрации водорода в реакционном объеме в 4 раза при постоянном расходе толуола уменьшает выход карбида бора в 1,5–2 раза (рис. 3).

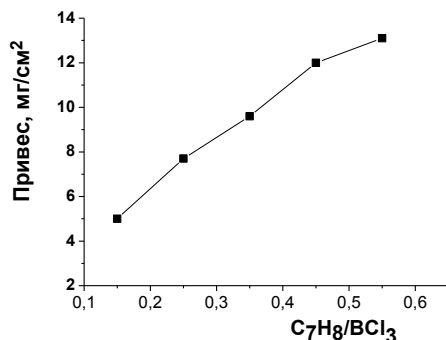


Рис. 2. Скорость роста карбида бора при изменении соотношения C_7H_8 к BCl_3 , $T=1300$ °С, $\text{BCl}_3 = 5$ л/ч, $\text{H}_2 = 60$ л/ч, $\text{C}_7\text{H}_8 = 0,75...3$ л/ч

Вероятность возникновения в парогазовой смеси конвективных потоков была оценена сравнением чисел Рейнольдса и Грасгофа:

$$N_{Gr} = \frac{d^3 \rho \cdot g_0 \cdot (\rho - \rho_i)}{\nu^2}, \quad (3)$$

где g_0 – ускорение свободного падения, м/с²; ρ_i – плотность i -й компоненты, кг/м³ позволяет оценить вероятность возникновения конвективных токов в исследуемом газовом потоке; ν – кинематическая вязкость, м²/с. Если $N_{Re} > 10^{-2} \sqrt{N_{Gr}}$, конвективные токи отсутствуют, если же выполняется условие $N_{Re} < 10^{-2} \sqrt{N_{Gr}}$, в газовом потоке присутствуют конвективные токи. В таблице при указанных расходах исходных реагентов приведены рассчитанные коэффициенты подобия для реакционной камеры диаметром 150 мм, длиной 600 мм.

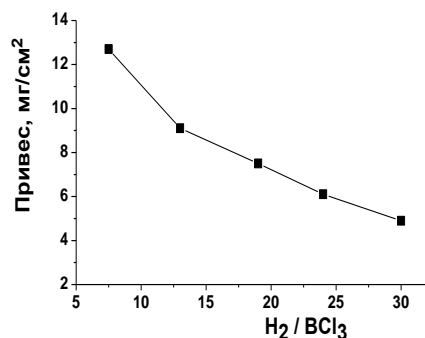


Рис. 3. Снижение скорости роста карбида бора с увеличением концентрации H_2 , $T = 1300$ °С, $\text{BCl}_3 = 2...8$ л/ч, $\text{C}_7\text{H}_8 = 1$ л/ч

В диапазоне давлений $10^{-1}...100$ мм рт. ст. от генератора ВЧИ-63/0,44 в реакционной камере возбуждался высокочастотный разряд на водороде с добавками исходных реагентов. Плазмохимические системы отличаются большим разнообразием химических превращений. Для эффективного управления процессом выполнены исследования энергетических характеристик заряженных частиц низкотемпературной плазмы. Для понимания процессов, происходящих в высокочастотном разряде, имеется информация об электронной компоненте плазмы, поскольку именно электроны в низкотемпературной плазме передают энергию в различные степени свободы молекулярных газов.

Учитывая высокое разбавление смеси $\text{BCl}_3 + \text{C}_7\text{H}_8$ водородом, были исследованы температура электронов и их концентрация в водородной плазме. Из вольт-амперных характеристик двойного зонда

определялась температура электронов по методу эквивалентного сопротивления [7]:

$$T_e = C_i \cdot \left[(i_{e1} \cdot i_{e2} / i_{e1} + i_{e2}) \frac{dU_3}{di_3} \right], \quad (4)$$

где C_i – константы; i_{e1} – электронный ток на i -й зонд; $\frac{dU_3}{di_3}$ – эквивалентное сопротивление.

Далее по полученной T_e и току насыщения двойного зонда $i_{\text{нас}}$ оценивалась концентрация электронов [7]:

$$N_e = \frac{C_2 i_{\text{нас}}}{S_{v_i}}, \quad (5)$$

где S – эффективная собирающая площадь зонда; $v_i = (2kT_e/M_i)^{1/2}$ – скорость ионов массой M_i .

Из графиков (рис. 4, 5), где приведены температура и концентрация электронов в зависимости от давления водорода в реакционном объеме и различной вкладываемой мощности, видно, что значения средних параметров электронов равны $T_e = 4,9 \dots 5,2$ эВ, $N_e = 10^{11} \dots 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

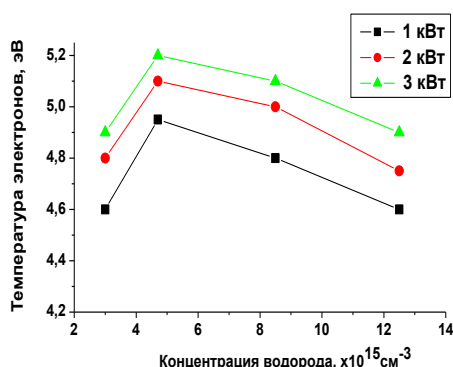


Рис. 4. Температура электронов в зависимости от расхода водорода и различной высокочастотной мощности, вкладываемой в разряд

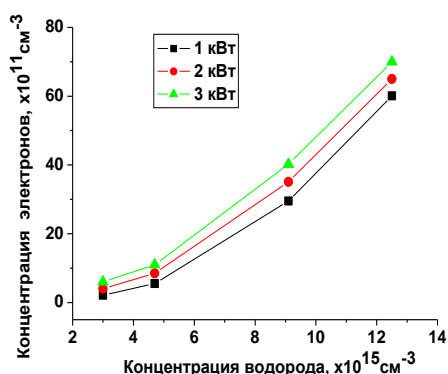


Рис. 5. Концентрация электронов в зависимости от расхода водорода и различной высокочастотной мощности, вкладываемой в разряд

Определение состава образцов карбида бора с помощью метода мгновенного излучения из ядерных реакций (МИЯР) осуществлялось для бора по γ -излучению с энергией 429 кэВ из реакции

$^{10}\text{B}(\text{p}, \alpha\gamma)^7\text{Be}$, для углерода по γ -излучению с энергией 2365 кэВ из реакции $^{12}\text{C}(\text{p}, \gamma)^{14}\text{N}$. Наиболее устойчивая структура карбида бора – ромбодрическая со стехиометрией V_4C .

Сравнение результатов осаждения карбида бора при одинаковых параметрах процесса с возбуждением разряда и без него показывает, что в случае обычного газофазного осаждения энергия активации процесса составляет 91,1 кДж/моль, а в высокочастотном разряде – 83,4 кДж/моль. При плазмохимическом осаждении карбида бора скорость роста покрытий на 30...40% выше, а энергия активации ниже на 7...8 кДж/моль, т.е. возбуждение высокочастотного индукционного разряда в парогазовой смеси способствует снижению на 200...250 °С температуры образования карбида бора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по получению карбида бора водородным восстановлением треххлористого бора (BCl_3) в парах толуола (C_7H_8). Рассчитана энергия Гиббса, которая определяет вероятное направление протекания процесса реакции. Показано, что реакция восстановления $28\text{BCl}_3 + \text{C}_7\text{H}_8 + 38\text{H}_2 \rightarrow 7\text{V}_4\text{C} + 84\text{HCl}$ начинает протекать при температуре выше 900 °С.

Определены газодинамические параметры, при которых парогазовый поток ламинарный и имеет вязкостный характер течения, конвективные токи отсутствуют.

Исследованы кинетические особенности газофазного и плазмохимического осаждений карбида бора. Установлено, что при газофазном осаждении изменение соотношения толуола к треххлористому бору от 0,75 до 3 приводит к возрастанию скорости осаждения карбида бора более чем в 2 раза. Увеличение концентрации водорода в реакционном объеме в 4 раза при постоянном расходе толуола уменьшает выход карбида бора в 1,5–2 раза. При плазмохимическом осаждении карбида бора скорость роста покрытий на 30...40% выше, а энергия активации ниже на 7...8 кДж/моль.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Л. Ожигов, А. Митрофанов, С. Крайнюк. Эксплуатаційне зношування трубопроводів другого контуру енергоблоків ВВЕР-1000 // *Вісник ТНТУ*. 2013, т. 69, №1, с. 55-62.
2. Л.С. Ожигов, Г.Н. Картмазов, И.Ю. Добровольская, Ю.А. Богатырев, А.С. Митрофанов, В.И. Змий, В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Н.Ф. Карцев, Н.Д. Рыбальченко, И.М. Короткова. Покрытия для защиты стали 20 от коррозионно-эрозионного износа в среде второго контура ВВЭР-1000 // *ВАНТ. Серия «ФРП и РМ»*. 2013, №5(87), с. 137-141.
3. А.Н. Романов. *Разработка технологии термической обработки коррозионно-стойких сварных соединений трубопроводов для энергоблоков ядерных реакторов*: Автор. ... канд. техн. наук. М., 2014, с. 8.

4. В.В. Ивженко, О.Н. Кайдаш, Г.Ф. Сарнавская, В.А. Попов. Получение композитов B_4C-TiB_2 с повышенной вязкостью разрушения // *Сверхтвердые материалы*. 2011, №1, с. 235.

5. С. Бретшнайдер. *Свойства газов и жидкостей*. М.-Л.: «Химия», 1966.

6. Э.А. Мелвин Хьюз. *Физическая химия*. Кн.1. М., 1962.

7. О.В. Козлов. *Электрический зонд в плазме*. М.: «Атомиздат», 1969, с. 189-191.

Статья поступила в редакцию 20.12.2016 г.

РОЗРОБКА ПРОЦЕСУ ГАЗОФАЗОВОГО І ПЛАЗМОХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ

О.Ю. Журавльов, О.В. Шиян, М.О. Семенов, Б.М. Широков

Представлено результати досліджень отримання карбіду бору водневим відновленням трихлористого бору (BCl_3) у парах толуолу (C_7H_8). Розглянуто термодинаміку процесу осадження, газодинамічні параметри парогазового потоку при обтіканні поверхні, що покривається, у проточному реакторі. Досліджено кінетичні особливості осадження карбіду бору в системі $BCl_3-C_7H_8-H_2$.

DEVELOPMENT OF GAS-PHASE AND PLASMA CHEMICAL VAPOR DEPOSITION COATINGS BASED ON BORON CARBIDE

A.Yu. Zhuravlov, A.V. Shijan, N.A. Semenov, B.M. Shirokov

This paper presents the results of studies produce boron carbide hydrogen reduction of boron trichloride (BCl_3) and (C_7H_8) in toluene vapor. Considered the thermodynamics of the deposition process, gas-dynamic parameters of steam and gas flow in the flow of the substrate during vapor deposition of coatings in a flow reactor. The kinetic features of deposition of boron carbide in the system $BCl_3-C_7H_8-H_2$.