

Научная статья

УДК 621.763

DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-105-118

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА МЕТАНА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Д.В. Сидоров¹, А.А. Грунин¹, А.А. Шавнев¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Представлен обзор научно-технической литературы, посвященной пиролизу метана, в результате которого происходит химическое осаждение углерода из газовой фазы. Обобщены результаты исследований процесса в зависимости от параметров осаждения и используемых подложек. Проанализированы составы продуктов пиролиза, механизмы и возможные химические реакции.

Ключевые слова: химическое газофазное осаждение, пиролиз метана, пиролитический углерод, химическая реакция, реагент

Для цитирования: Сидоров Д.В., Грунин А.А., Шавнев А.А. Формирование углеродных покрытий в процессе пиролиза метана методом химического газофазного осаждения // Труды ВИАМ. 2023. № 10 (128). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-105-118.

Scientific article

FORMATION OF CARBON COATINGS IN THE PROCESS OF METHANE PYROLYSIS BY THE CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

D.V. Sidorov¹, A.A. Grunin¹, A.A. Schavnev¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article presents a review of the scientific and technical literature in the field of methane pyrolysis in the process of chemical vapor deposition of pyrolytic carbon, summarizes the results of studies of the process depending on the parameters of deposition and the substrates used, analyzes the compositions of pyrolysis products, mechanisms and pathways of chemical reactions.

Keywords: chemical vapor deposition, methane pyrolysis, pyrolytic carbon, chemical reaction, reagent

For citation: Sidorov D.V., Grunin A.A., Schavnev A.A. Formation of carbon coatings in the process of methane pyrolysis by the chemical vapor deposition. *Trudy VIAM*, 2023, no. 10 (128), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-10-105-118.

Введение

Постоянное развитие техники, технологий и совершенствование методов для изготовления новых материалов с уникальными характеристиками требуют глубокого понимания их структурных особенностей и морфологии как при получении, так и при эксплуатации и переработке, а также свойств веществ, из которых их получают, физических и химических процессов [1–4].

Получение пиролитического углерода методом химического газофазного осаждения (ХГО) является одной из важнейших технологий в производстве углеродных материалов, особенно композиционных. Такие материалы широко используются в различных отраслях промышленности, обладают низкой плотностью и стабильными механическими характеристиками при повышенных температурах, а также высокой теплопроводностью и удовлетворительной электропроводностью [5, 6]. Метод ХГО совместим со стандартной полупроводниковой технологией, что облегчает его коммерческое применение в интегральных схемах и солнечных батареях [7].

Химическое газофазное осаждение – достаточно сложный процесс, при котором компоненты реагируют вблизи горячей подложки или на ней. Подложку активируют путем нагревания, воздействия излучения или плазмы, в результате чего образуется твердый осадок. Процесс осаждения состоит либо из гомогенных реакций, происходящих в газовой фазе, либо из гетерогенных – на горячей поверхности или в непосредственной близости от нее, что приводит к образованию покрытий.

Метод ХГО позволяет получать углеродные материалы с необходимой структурой и однородностью путем изменения условий осаждения, таких как: температура, состав подложки и реакционной газовой смеси, скорость потока газовой смеси, продолжительность выдержки и т. д. Обычно в качестве источников углерода используют углеводороды, такие как метан, этилен и пропан. При нагревании до температуры пиролиза образуются разнообразные соединения и радикалы – от углеводородов с небольшим количеством атомов углерода до полициклических ароматических углеводородов, а также углерод, получаемый в результате гетерогенных реакций, при которых любая молекула или радикал в газовой фазе может осаждаться на твердой поверхности [7]. Поскольку при нагревании происходит множество сложных конкурентных реакций и их комбинаций, химический механизм пиролиза углеводородов до сих пор недостаточно исследован. Пиролиз метана по сравнению с пиролизом других углеводородов наиболее изучен благодаря высокой химической стабильности, простому механизму и быстрой интерпретации полученных результатов. Это связано с тем, что в процессе пиролиза метана задействовано меньше продуктов и промежуточных соединений.

В последнее время проведено много исследовательских работ по осаждению углерода методом ХГО, результаты которых являются противоречивыми. Такое различие объясняется применением различных технологических подходов, аппаратурными и аналитическими возможностями, функциональными требованиями к углеродному покрытию. Цель данной работы – обобщение информации по осаждению углерода методом ХГО. Основное внимание будет уделено химическим реакциям при пиролизе метана и составу получаемых продуктов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Морфология углеродных покрытий

В работе [8] исследовано влияние концентрации водорода на микроструктуру, морфологию и фазовый состав покрытий из углерода, осажденного в результате пиролиза метана методом ХГО. В качестве реактора использовали стандартный микроволновый источник плазмы мощностью 5 кВт, в качестве подложки – полированные монокристаллические кремниевые пластины. В работе применяли методы сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Температуру подложки измеряли оптическим датчиком через кварцевый колпак. Продолжительность пиролиза составила 5 ч. Концентрацию водорода варьировали от 5 до 20 %, а содержание метана поддерживали на постоянном

уровне. На рис. 1 представлены морфология и поперечное сечение покрытий из пиро-литического углерода, осажденного на кремниевую подложку. При увеличении концентрации водорода морфология покрытий изменялась – от зернистой структуры до игольчатых скоплений. Размер зерна увеличивался с повышением концентрации водорода. Толщина покрытий составляла 1,75; 1,8; 1,65 и 2,9 мкм при концентрации водорода 5, 10, 15 и 20 % соответственно. Признаки столбчатого роста кристаллов отсутствовали. Скорость роста кристаллов составила 0,35; 0,36; 0,32 и 0,56 мкм/ч при концентрации водорода 5, 10, 15 и 20 % соответственно. При концентрации водорода от 5 до 15 % скорость роста оставалась практически неизменной, от 15 до 20 % – быстро увеличивалась, чему соответствовали большой размер зерна и высокая кристалличность.

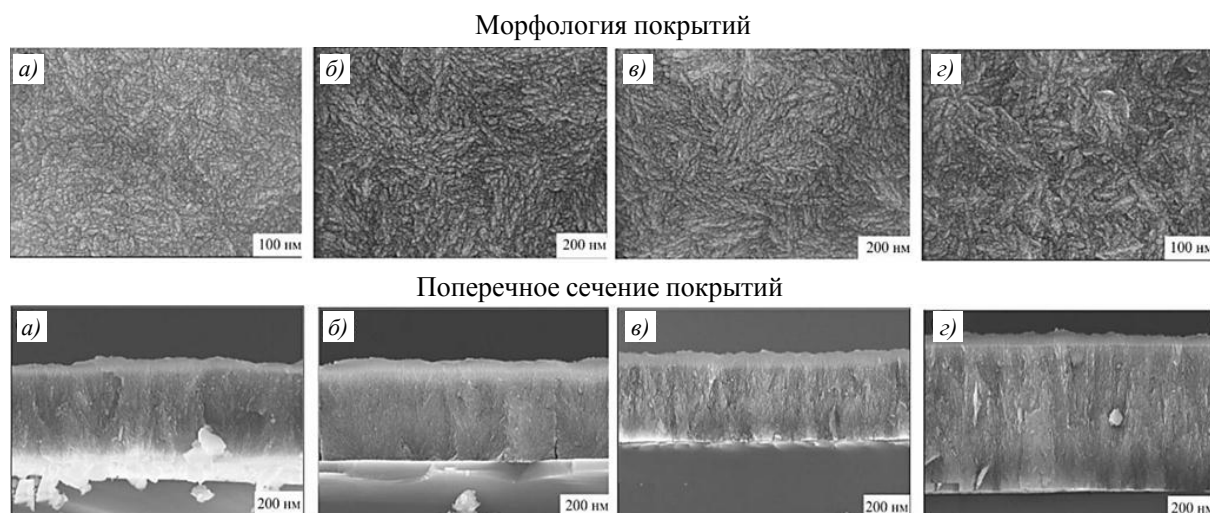


Рис. 1. Морфология и поперечное сечение покрытий из осажденного углерода при концентрации водорода 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 20 % (г) [8]

В работах [9–11] исследована температурная зависимость процесса осаждения углерода при пиролизе метана методом ХГО. В работе [9] использовали вертикальный кварцевый проточный реактор, разогреваемый до температуры 600 °С и охлаждаемый газообразным азотом. В качестве катализатора применяли цеолит марки ZSM-5, модифицированный никелем (Ni/ZSM-5). Метан подавали в течение 15 мин. Исследования проводили методом газовой хроматографии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 2 представлены углеродные покрытия, полученные при температурах 400 и 600 °С. При температуре 400 °С в основном формировались углеродные структуры типа «рыбья кость», диаметр нитей не зависел от концентрации никеля и составил 25 нм. При температурах >600 °С получены полые структуры. Внешний диаметр нитей увеличился с 29 до 60 нм при повышении содержания никеля с 2 до 8 %.

Однако диаметр нитей при использовании Ni/ZSM-5 в концентрации 2 и 11,4 % не изменялся и составил 29 нм. Таким образом, в работе [9] показана явная зависимость морфологии углеродных покрытий, полученных при каталитическом разложении метана с использованием Ni/ZSM-5, от температуры.

В работе [10] в качестве реактора использовали кварцевую трубку длиной 260 мм и внутренним диаметром 34 мм. Подложку нагревали с помощью прямого излучения вольфрамовой нити. Температура нити, которую измеряли оптическим пирометром, составила 1800–2300 °С. Газ-реагент, состоящий из метана и водорода, подавали в реактор через массовый расходомер. В качестве подложек использовали кремниевые

пластины. Плотность зародышеобразования структуры увеличивалась, достигала максимума при температуре 2100 °С, а затем уменьшалась (рис. 3). Морфология покрытия подложки также зависела от продолжительности обработки и температуры нити.

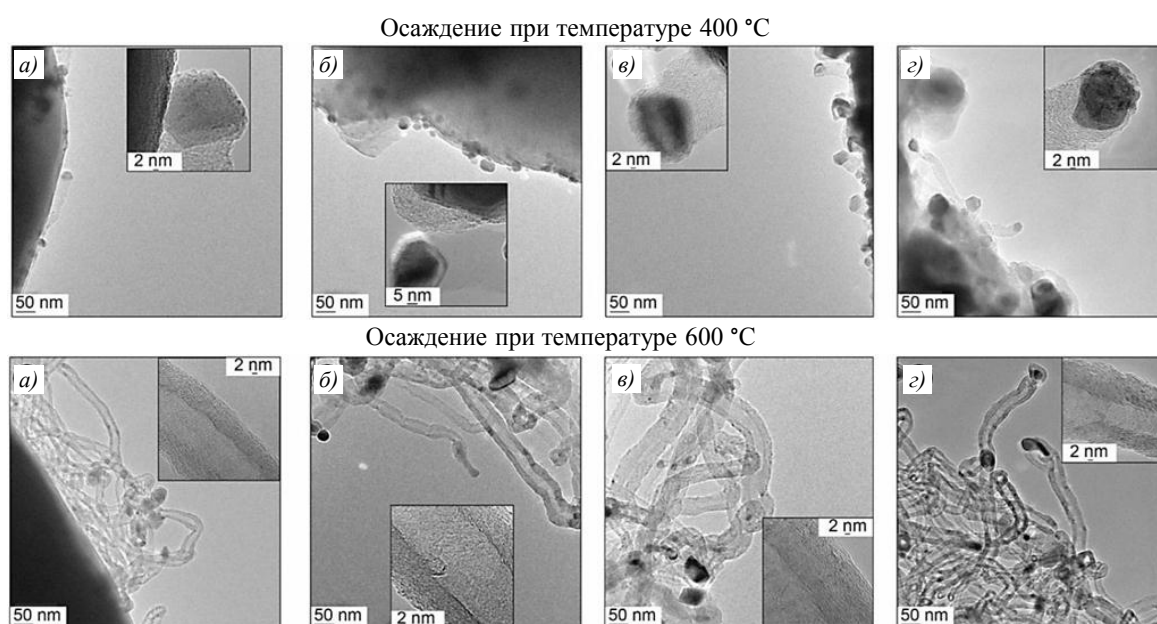


Рис. 2. Морфология покрытий из углерода, осажденного при температурах 400 и 600 °С в течение 15 мин с использованием в качестве катализатора Ni/ZSM-5 в концентрации 2 (а), 4 (б), 8 (в) и 11,4 % (г) [9]

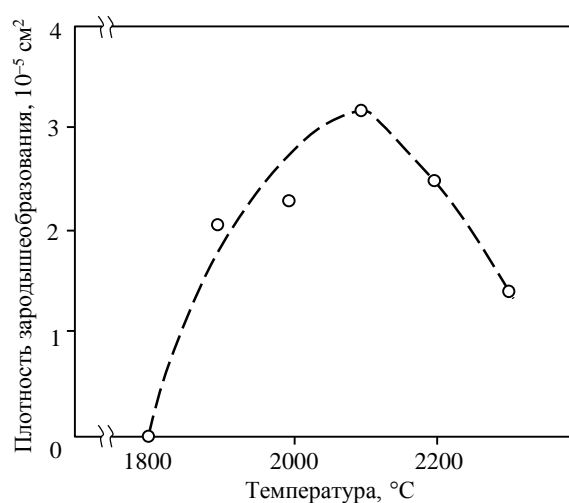


Рис. 3. Зависимость плотности зародышеобразования структуры от температуры нити [10]

В работе [11] изучено влияние температуры, скорости потока метана и парциального давления на морфологию покрытий из осажденного углерода, которую анализировали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. В качестве реактора ХГО использовали печь с разделенными трубками с зоной нагрева 150 мм и кварцевой трубкой с внешним диаметром 25 мм, в качестве подложки – медную фольгу толщиной 25 мкм. На рис. 4 представлены покрытия из углерода, осажденного при различных значениях температуры, скорости потока метана и парциального давления. Установлено, что плотность зародышеобразования структуры может уменьшаться при увеличении температуры

(рис. 4, *a, б*) или уменьшении скорости потока метана (рис. 4, *б, в*) и парциального давления (рис. 4, *б, з*). Высокая температура и низкие скорость метана и парциальное давление приводят к низкой плотности зародышеобразования структуры и, следовательно, к большему размеру домена. Рост структуры прекращается при полном покрытии поверхности (рис. 4, *з*).

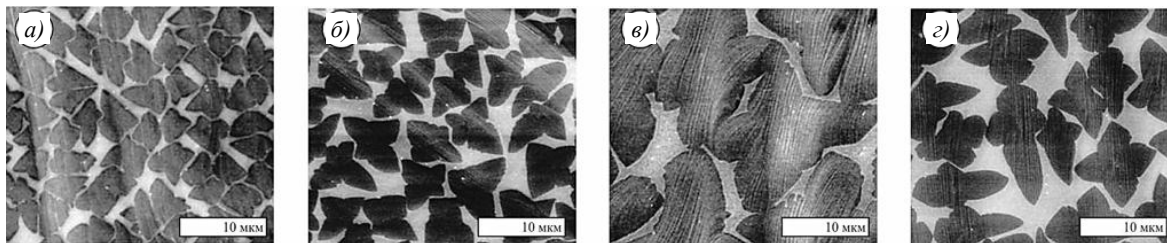


Рис. 4. Морфология углеродных покрытий, полученных в различных условиях (температура (°С)/скорость потока метана (см³/мин)/парциальное давление (мм рт. ст.)): 985/35/460 (*a*); 1035/35/460 (*б*); 1035/7/460 (*в*); 1035/7/160 (*з*) [11]

В работе [12] исследовано влияние состава газовой смеси на морфологию покрытия из осажденного пиролитического углерода. В исследовании, как и в работе [10], использовали осаждение методом «горячей нити». Для нагрева применяли три линейные вольфрамовые проволоки длиной 66 мм и диаметром 0,25 мм. Газ представлял собой смесь аргона, водорода и метана. В качестве подложки использовали нитрид кремния Si₃N₄. Расстояние между нитями и подложкой составляло 5 мм, давление газа: ~5 кПа.

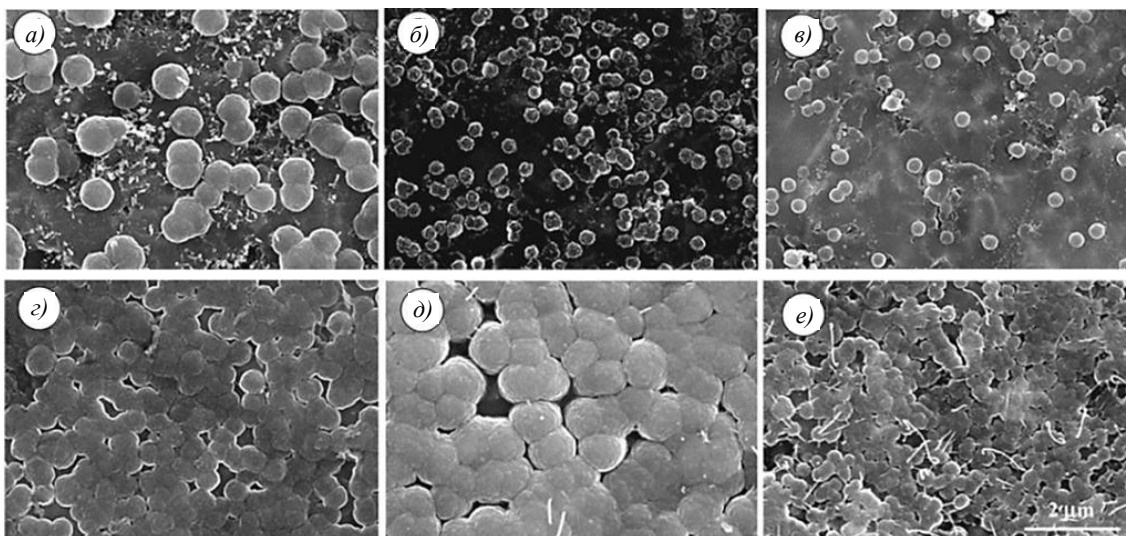


Рис. 5. Морфология углеродного покрытия, полученного из газовой смеси в различных условиях (отношение потоков газов Ar и H₂/газов CH₄ и H₂/скорость потока газовой смеси (мл/мин)): 2,5/0,04/50 (*a*); 2,5/0,04/100 (*б*); 2,5/0,14/100 (*в*); 1,2/0,04/50 (*г*); 1,2/0,04/100 (*д*); 7,2/0,04/100 (*е*) [11]

Сплошные структуры получены при следующих условиях осаждения: температура нити 2200 °С; температура подложки 650 °С; продолжительность осаждения 1 ч; отношение потоков газов: 1,2 – для Ar и H₂, 0,04 – для CH₄ и H₂; скорость потоков газа 50 и 100 мл/мин соответственно (рис. 5). При увеличении соотношения газов CH₄/H₂ количество графитовых фаз также увеличивалось. Зародышеобразование происходило при отношении потоков газов Ar и H₂, равном 2,5; при отношении 7,2 процесс осаждения нестабилен.

Химические реакции при пиролизе метана

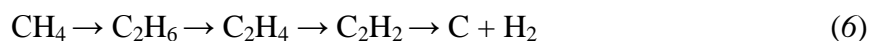
При пиролизе метана протекает множество химических реакций с образованием различных радикалов и молекулярных структур, идентификация наиболее важных из которых имеет решающее значение для формирования заданной структуры пиролитического углерода.

Пиролитическому разложению метана посвящены многочисленные экспериментальные и теоретические исследования. В ранних работах в качестве реактора использовали проточную камеру. Камера в работе [13] представляла собой кварцевую трубку объемом 478 см³, длиной 20,4 см и диаметром 6,0 см, в работе [14] – фарфоровую трубку с внутренним диаметром 5 мм. В качестве нагревательного элемента использовали автоклавную высокотемпературную цилиндрическую печь. В работе [13] температура пиролиза составила 995–1100 К, в работе [14]: 1323–1523 К. Продукты реакции анализировали методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Разложение молекулы метана описывается следующими химическими уравнениями:



Рассмотренный механизм основан на следующих предпосылках: только радикал CH_3 является значимым, а углеводородные продукты быстро вступают в цепную реакцию с метильными радикалами. Атомарный водород всегда участвует в реакции 2 с образованием молекулярного водорода. Результаты исследования устанавливают общий характер изменения скорости разложения метана в проточной камере: реакция ускоряется, затем замедляется, постоянная скорость появляется только на мгновение, как перегиб. При низких температурах наблюдается только ускорение, при высоких – короткий индукционный период. Общая энергия активации находится в пределах от 422 до 430 кДж/моль.

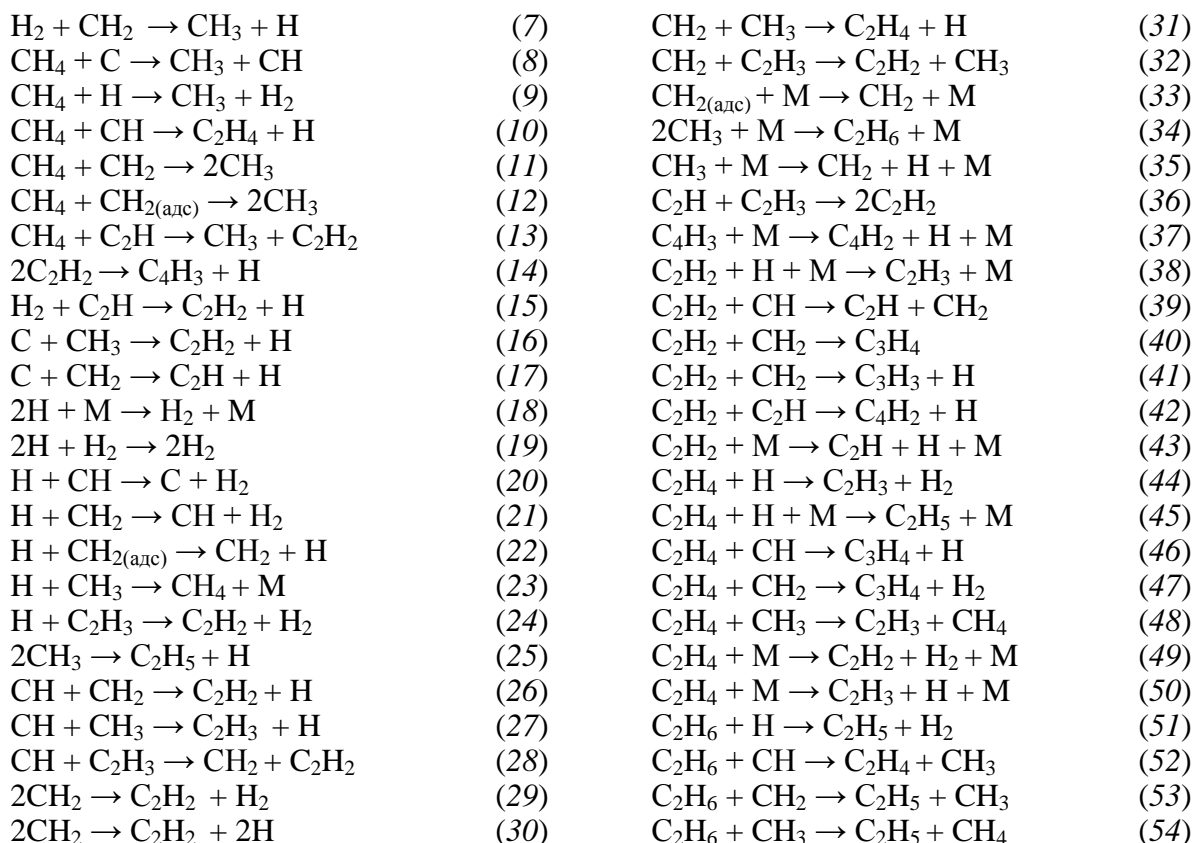
В работе [15] предложена следующая модель пиролиза метана:



В качестве реактора использовали импульсную трубку из нержавеющей стали длиной 3,3 м. Продукты реакции анализировали с помощью хроматографии, а также методом масс-спектрометрии. Пиролиз осуществляли в диапазоне температур 1200–2400 °С. Общие кинетические уравнения позволили сделать выводы относительно выхода стабильных промежуточных продуктов. При пиролизе метана концентрация этана всегда чрезвычайно мала. При высоких температурах среди продуктов реакции этан отсутствует, поскольку константа скорости его разложения на 2–3 порядка больше, чем константа скорости разложения метана. Выводы данной работы согласуются с результатами работ [16, 17]. Аналогичные результаты получены для этилена и ацетилена. Ацетилен образуется при температурах >1500 К. Температура >2000 К способствует максимальной конверсии метана в ацетилен, а в области температур от 1000 до 2500 К в продуктах реакции присутствуют водород и углерод.

В работе [18] приведены результаты моделирования пиролиза метана при воздействии плазмы. Для исследования использовали стандартный микроволновый источник плазмы, работающий при атмосферном давлении с частотой 2,45 ГГц. Разряд пропускали через кварцевую трубку, помещенную в металлическую трубу. Внутренний диаметр разрядной трубки составил 26 мм, диаметр плазменного столба: ~20 мм,

скорость подачи метана: 50 дм³/мин, мощность плазмы: 2, 3 и 4 кВт. Для расчетов использовали модели 0D и 1D, при реализации которых применяли бомбовый калориметр и реактор вытеснения соответственно. Температура пиролиза метана составила 1500–2000 К, температура плазмы: 4000–5700 К. Механизм пиролиза описан теоретическим методом, который не учитывает второстепенных реакций. В результате авторы отметили 48 наиболее важных химических реакций, где М – катализатор, адс – адсорбированные молекулы:



Образование водородсодержащих радикалов начинается с разложения CH_4 и заканчивается при появлении C_3H_4 и C_4H_3 . Несмотря на то что конечная концентрация этих продуктов очень низкая, они имеют важное значение для образования углерода. Большинство атомов водорода в химических реакциях переходит в молекулярный водород. Другие продукты пиролиза являются промежуточными и короткоживущими. Показана аналогичная последовательность образования радикалов для атомов углерода. Радикал C_2H является основным, а радикал C не имеет прямого отношения к образованию углерода. Соединение C_2 обнаружено спектроскопическим методом в продуктах пиролиза. Однако образование и вклад C_2 в предложенной модели были настолько незначительными, что данное соединение было исключено из механизма пиролиза. Конверсия метана и образование водорода происходят в основном в реакциях 7, 9, 15, 18, 20–22, 24, 44, 49, 51. В реакции 9 атомы водорода атакуют молекулу метана, в результате чего выделяется 74,6 % H_2 . В реакциях 44, 49 и 51 образуется 6,8; 7,1 и 10,8 % H_2 соответственно. В реакции 9 разлагается 71,5 % метана. В реакциях 48 и 54 большая часть метана (~31 %) образуется вновь. Ацетилен участвует во многих реакциях, но в основном образуется при дегидрировании C_2H_4 в прямой реакции 49 и опосредованно – через радикал C_2H_3 в реакции 38. Механизм пиролиза метана, предложенный в работе [18], объясняет экспериментальные результаты и позволяет выявить

основные реакции, ответственные за конверсию метана и образование соединений, обнаруженных в эксперименте. С помощью модели удалось спрогнозировать основные продукты пиролиза метана: H_2 , C_2H_2 и C_2H_4 .

В работе [19] проведено моделирование процесса пиролиза метана при химическом осаждении из газовой фазы. Модель включает 909 реакций. Достигнута высокая сходимость результатов моделирования и экспериментальных данных. Для осаждения использовали вертикальный проточный реактор диаметром 22 мм и длиной 20 мм, в качестве газа-разбавителя – аргон. Температура пиролиза метана составила 1373 К, продолжительность выдержки в реакторе при атмосферном давлении: 0,045; 0,495 и 0,972 с. Для анализа газообразных продуктов применяли газовый хроматограф, оснащенный газоразделительной системой.

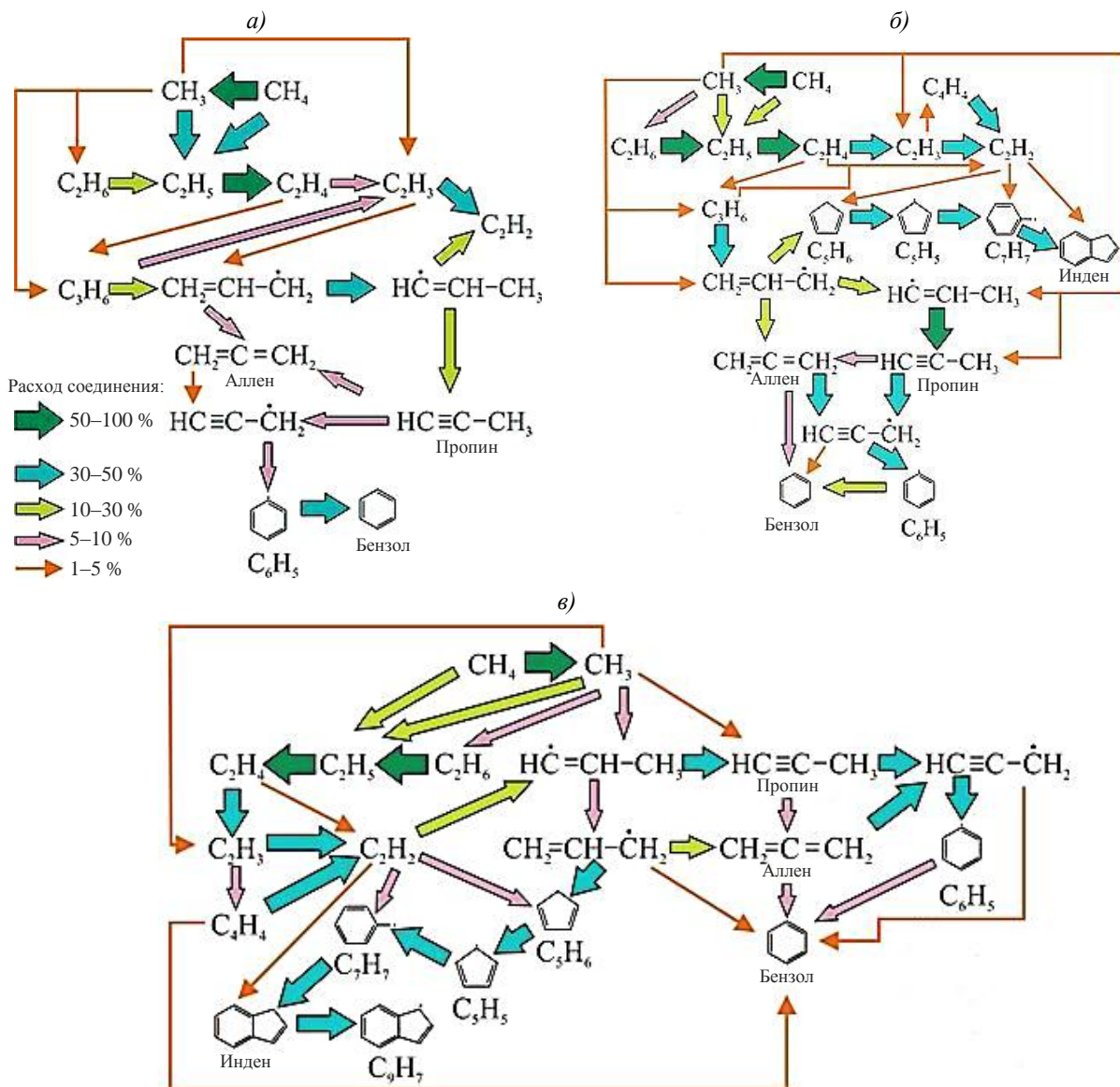


Рис. 6. Схемы пиролиза метана при продолжительности выдержки в реакторе 0,045 (а), 0,495 (б) и 0,972 с (в) [19]

При любой продолжительности выдержки в реакторе бензол образуется из соединений, содержащих три атома углерода (рис. 6), что совпадает с результатами пиро-

лиза этилена, пропилена и пропана, описанными в работе [20]. В данной работе использовали реактор с вертикальным потоком, работающий при температуре 900 °С, продолжительность выдержки не превышала 1,6 с. На рис. 6, а представлены начальная стадия пиролиза метана и образование бензола. Метан участвует в реакциях дегидрирования с образованием метила и метилирования с образованием этильного радикала. Этильный радикал подвергается дегидрированию, этилен взаимодействует с метильными радикалами и углеводородами. Второй путь разложения метана – дегидрирование с образованием аллена, а затем пропина. Аллен и пропин являются основными источниками радикала C_3H_3 , из которого в конечном итоге образуется бензол. При увеличении продолжительности выдержки в реакторе до 0,495 с образуются крупные углеводороды, такие как циклопентадиен и инден (рис. 6, б). Атака ацетилен радикалами C_3H_5 или C_7H_7 является основным путем образования циклопентадиена и индена. Такие реакции не происходят при пиролизе ацетилен и пропилен. Источником бензола также выступают аллены (5,6 %) и радикалы C_3H_3 (2,2 %). Дегидрирование и рекомбинация C_3H_3 ускоряются, когда продолжительность выдержки в реакторе увеличивается с 0,045 до 0,495 с. Это свидетельствует о более активном протекании элементарных реакций.

Ацетилен является ключевым промежуточным продуктом пиролиза метана при продолжительности выдержки в реакторе 0,972 с. Источниками образования ацетилена являются этилен, винил и винилацетилен, при этом из 14,9 % ацетилена образуется радикал C_3H_5 . При атаках ацетилена радикалами C_5H_5 , C_3H_5 и C_7H_7 образуются C_7H_7 , циклопентадиен и инден. Показаны также вероятные пути образования бензола при взаимодействии C_3H_5 и C_3H_3 , а также винилацетилена и C_2H_2 .

В работе [21] для изучения механизма пиролиза метана использовали метод расчета электронной структуры по теории функционала плотности (DFT). Оптимизация геометрии и анализ частоты колебаний всех химических соединений и переходных состояний выполнены с помощью функционала плотности (B3Lур) с базисным набором 6-311+G (d, p). Константы скорости рассчитаны с помощью программы KiSTheP в соответствии с теорией переходного состояния, для получения поправочных коэффициентов туннелирования использовали метод Вигнера. Константы скорости подобраны для модифицированного выражения Аррениуса в интервале температур 800–2000 К. В результате термодинамических и кинетических расчетов выявлен наиболее вероятный путь пиролиза метана (рис. 7). Определены профили реакций и константы скоростей каждого пути перехода соединений C_1 к C_6 , предложены наиболее вероятные пути протекания химических реакций. Выдвинуто предположение, что переход от соединений C_4 к C_6 сопровождается образованием бензола.

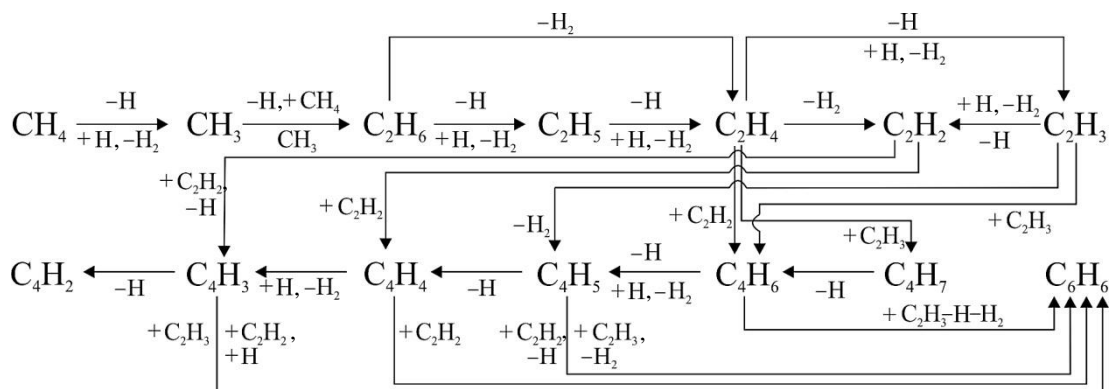
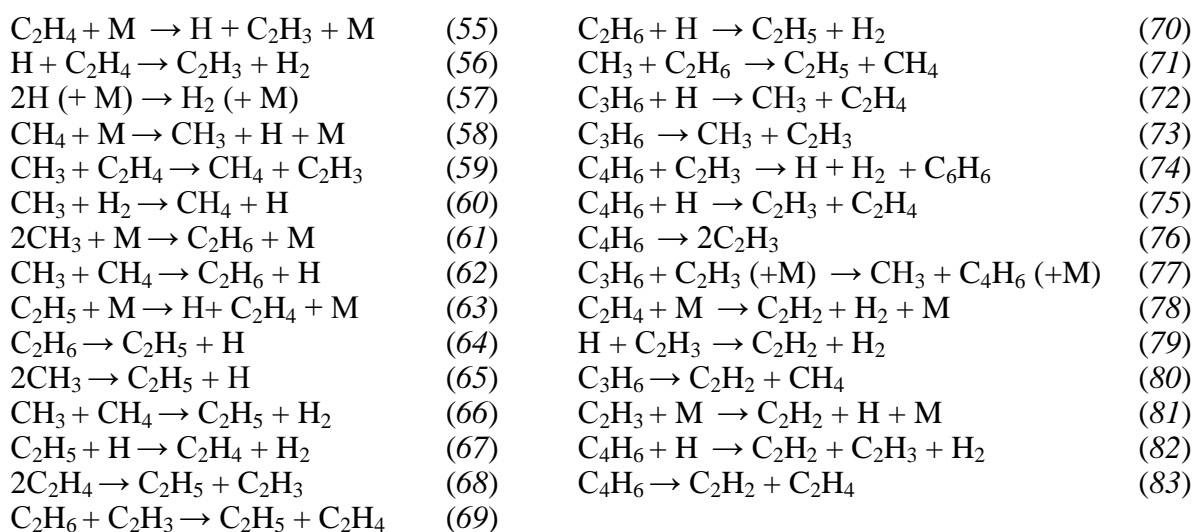


Рис. 7. Схема превращения бензола из метана [21]

В работе [22] описана подробная газофазная кинетическая модель пиролиза метана, состоящая из 37 компонентов и 318 реакций. Для разработки подробного механизма использовали программное обеспечение RMG. Температура пиролиза составила 1373 К, давление: 75 кПа. Условия работы реактора, использованные в экспериментах, воспроизведены при моделировании. Полученные концентрации основных продуктов соответствуют экспериментальным результатам. Кинетическое выражение и термодинамические характеристики соединений получены из механизма, генерируемого RMG. Анализ чувствительности и диаграммы потока реакционного пути показал, что пиролиз метана протекает без индукционного периода. Соединения C_2 являются первичными промежуточными продуктами для образования ацетилена, этилена и бензола. Детальная кинетическая модель систематически сведена к механизму, включающему 29 реакций:



Теоретические результаты, полученные в работе [22], подтверждены экспериментально в работах [23, 24] с использованием реактора ХГО. Реактор представлял собой камеру для осаждения из алюмокерамической трубки диаметром 22 мм и длиной 40 мм, внутри которой установлены трубки из кордиерита. Подложка состоит из 10 участков канальной структуры длиной ~4 мм. Поверхность покрытия из осажденного углерода исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Состав газовой фазы анализировали на газовом хроматографе, оснащенный специальной системой вакуумного дозирования. Охлажденные газы разделяли и анализировали с помощью детектора теплопроводности. Продукты конденсации определяли по углеродному балансу. Сравнили данную модель с предложенными в работах [19, 25]. Упрощенная модель (рис. 8), представленная в работе [25], отражает пути пиролиза метана в условиях ХГО при давлении $5,3 \cdot 10^3$ Па и температуре 1273–1373 К.

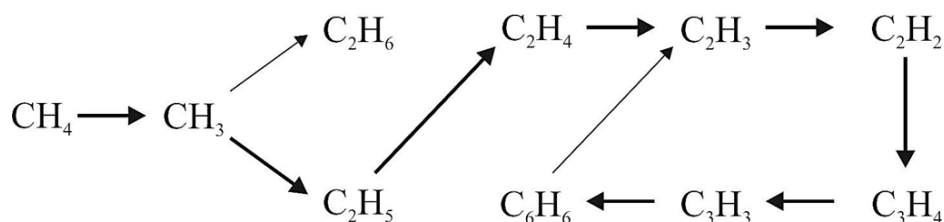


Рис. 8. Упрощенная модель пиролиза метана по основному (→) и второстепенному (→) пути [25]

Модель, предложенная в работе [19], описывает подробный механизм пиролиза метана без регулируемых параметров. Сравнительный анализ работ показывает, что при использовании модели из работы [25] содержание почти всех соединений было занижено. Модель, представленная в работе [19], обеспечивает совпадение рассчитанных данных с экспериментальными, при этом занижено содержание таких соединений, как C_2H_2 и C_2H_4 . Отклонения в содержании метана возрастали с увеличением продолжительности выдержки в реакторе. Модель расчета в работе [22] наиболее полно фиксирует все значимые продукты реакций и позволяет определить их содержание. Как показано в работе [22], при пиролизе метана происходит только реакция 80, при которой C_3H_6 разлагается на C_2H_2 и CH_4 и тем самым ингибируется превращение CH_4 . Этот вывод согласуется с научно-техническими литературными данными о том, что определенное количество метана образуется при пиролизе высших углеводородов [20, 26, 27]. К основным промежуточным соединениям при пиролизе метана относятся C_2H_2 , C_2H_4 и C_6H_6 . Образование C_2H_2 с наибольшей вероятностью происходит по реакции 81. Концентрация промежуточного соединения C_2H_5 определяет относительное количество C_2H_2 и C_2H_4 в газовой смеси. Отмечены девять наиболее вероятных реакций синтеза C_6H_6 , в большинстве из которых участвуют соединения C_2 . Таким образом, соединения C_2 являются необходимыми промежуточными продуктами для синтеза C_6H_6 . Альтернативный путь образования C_6H_6 включает разложение метана с участием соединений C_3 и C_4 . Образование C_2H_2 , C_2H_4 и C_6H_6 в основном происходит с участием соединения C_2 , а промежуточные соединения, такие как C_3 и C_4 , влияют на образование C_6H_6 в меньшей степени. Отмечено, что соединения C_3 участвуют в образовании радикала CH_3 и не вносят вклад в образование C_6H_6 .

Заключения

Показано, что метод ХГО позволяет получить углеродные покрытия с заданной структурой и однородностью. Синтез углеродных покрытий методом ХГО является достаточно сложным процессом, а их качество зависит от различных условий. Основное внимание уделено механизму химических реакций, составу получаемых продуктов, их влиянию на ход процесса, роли технологических факторов (давление, температура), конструкции камер для осаждения и используемым подложкам. Для получения углеродных покрытий применяют в основном предельные углеводороды начального ряда, при нагревании которых до температуры пиролиза образуются разнообразные соединения и радикалы. Среди наиболее вероятных механизмов пиролиза метана следует отметить образование метильного радикала на начальной стадии разложения и химические реакции, связанные с последующим образованием ацетилена, этилена и бензола.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Ечин А.Б., Бондаренко Ю.А. История развития технологии направленной кристаллизации и оборудования для литья лопаток газотурбинных двигателей // Труды ВИАМ. 2020. № 3 (87). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. Каблов Е.Н., Семенова С.Н., Сулейманов Р.Р., Чайкун А.М. Перспективы применения этиленпропилендиенового каучука в составе морозостойкой резины // Труды ВИАМ. 2019. № 12 (84). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
3. Каблов Е.Н., Валуева М.И., Зеленина И.В., Хмельницкий В.В., Алексахин В.М. Углепластики на основе бензоксазиновых олигомеров – перспективные материалы // Труды ВИАМ. 2020. № 1 (85). Ст. 07. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.

4. Сидоров Д.В., Шавнев А.А., Мелентьев А.А. Формирование карбидокремниевых покрытий методом химического газофазного осаждения (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. 2021. № 6 (100). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.05.2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-100-111.
5. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
6. Николаев А.И. Получение углерод-углеродных композиционных материалов на основе углеродных нановолокон газофазным способом // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. С. 61–66.
7. Jia K., Zhang J., Zhu Y. et al. Toward the commercialization of chemical vapor deposition graphene films // *Applied Physics Reviews*. 2021. Vol. 8. P. 400–401.
8. Liu J., Hei L., Chen G. et al. Growth of ultrananocrystalline diamond films in an Ar-rich CH₄/H₂/Ar atmosphere with varying H₂ concentrations // *New Carbon Materials*. 2013. Vol. 28. P. 134–138.
9. Majewska J., Michalkiewicz B. Carbon nanomaterials produced by the catalytic decomposition of methane over Ni/ZSM-5: Significance of Ni content and temperature // *New Carbon Materials*. 2014. Vol. 29. P. 102–108.
10. Park S.-S., Lee J.-Y. Nucleation behavior of diamond particles on silicon substrates in a hot-filament chemical vapour deposition // *Journal of Materials Science*. 1993. Vol. 28. P. 1799–1804.
11. Li X., Magnuson C.W., Venugopal A. et al. Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process // *Nano Letters*. 2010. Vol. 10. P. 4328–4334.
12. Amaral M., Oliveira F.J., Belmonte M. et al. Hot-filament chemical vapour deposition of nanodiamond on silicon nitride substrates // *Diamond and Related Materials*. 2004. Vol. 13. P. 643–647.
13. Chen C.-J., Back M.H., Back R.A. The thermal decomposition of methane. II. Secondary reactions, autocatalysis and carbon formation; non-Arrhenius behavior in the reaction of CH₃ with ethane // *Canadian Journal of Chemistry*. 1976. Vol. 54. P. 3175–3184.
14. Palmer H.B., Lahaye J., Hou K.C. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system // *The Journal of Physical Chemistry*. 1968. Vol. 72. P. 348–353.
15. Knorre V.G., Kozlov G.I. Single-pulse shock tube studies on the kinetics of the thermal decomposition of methane // *Combustion and Flame*. 1962. Vol. 6. P. 253–263.
16. Kevorkian B.V., Heath C.E., Boudart M. The decomposition of methane in shock waves // *The journal of physical chemistry*. 1960. Vol. 64. P. 964.
17. Hartig R., Troe J., Wagner H.G.G. Thermal decomposition of methane behind reflected shock waves // *Symposium (International) on Combustion*. 1971. Vol. 13. P. 147–154.
18. Dors M., Nowakowska H., Jasiński J., Mizeraczyk J. Chemical kinetics of methane pyrolysis in microwave plasma at atmospheric pressure // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2013. Vol. 34. P. 313–326.
19. Hu C., Li H., Zhang S., Li W. A molecular-level analysis of gas-phase reactions in chemical vapor deposition of carbon from methane using a detailed kinetic model // *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51. P. 3897–3906.
20. Norinaga K., Deutschmann O. Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007. Vol. 46. P. 3547–3557.
21. Li K., Li H., Yan N. et al. Conversion of methane to benzene in CVI by density functional theory study // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 6. P. 19496.
22. Shinde V.M., Pradeep P. Detailed Gas-Phase Kinetics and Reduced Reaction Mechanism for Methane Pyrolysis involved in CVD/CVI Processes // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. Vol. 154. P. 104998.
23. Becker A., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: IV. Pyrocarbon deposition from methane in the low-temperature regime // *Carbon*. 1998. Vol. 36. P. 213–224.
24. Brüggert M., Hu Z., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: VI. Influence of temperature using methane as a carbon source // *Carbon*. 1999. Vol. 37. P. 2021–2030.

25. Birakayala N., Evans A. A reduced reaction model for carbon CVD/CVI processes // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 675–683.
26. Li H., Li A., Bai R., Li K. Numerical simulation of chemical vapour infiltration of propylene into C/C composites with reduced multi-step kinetic models // *Carbon*. 2005. Vol. 43. P. 2937–2950.
27. Xu W., Zhang Z.-W., Bai R.-C. et al. Kinetic model of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of propane // *Carbon*. 2014. Vol. 71. P. 345.

References

1. Kablov E.N., Echin A.B., Bondarenko Yu.A. History of development of directional crystallization technology and equipment for casting blades of gas turbine engines. *Trudy VIAM*, 2020, no. 3 (87), paper no. 01. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-3-12.
2. Kablov E.N., Semenova S.N., Suleymanov R.R., Chaykun A.M. Prospects for the use of ethylene-propylenediene rubber as part of cold resistant rubber. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12 (84), paper no. 4. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-29-36.
3. Kablov E.N., Valueva M.I., I.V. Zelenina, Khmelniitskiy V.V., Aleksashin V.M. Carbon plastics based on benzoxazine oligomers – perspective materials. *Trudy VIAM*, 2020, no. 1, paper no. 07. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-68-77.
4. Sidorov D.V., Schavnev A.A., Melentev A.A. Formation of silicon carbide coatings by chemical vapor deposition (review). Part 1. *Trudy VIAM*, 2021, no. 6 (100), paper no. 10. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: May 11, 2023). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-100-111.
5. Fialkov A.S. *Carbon, interlayer compounds and composites based on it*. Moscow: Aspect Press, 1997, 718 p.
6. Nikolaev A.I. Preparation of carbon-carbon composite materials based on carbon nanofibers by gas-phase method. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2015, vol. 10, pp. 61–66.
7. Jia K., Zhang J., Zhu Y. et al. Toward the commercialization of chemical vapor deposition graphene films. *Applied Physics Reviews*, 2021, vol. 8, pp. 400–401.
8. Liu J., Hei L., Chen G. et al. Growth of ultrananocrystalline diamond films in an Ar-rich CH₄/H₂/Ar atmosphere with varying H₂ concentrations. *New Carbon Materials*, 2013, vol. 28, pp. 134–138.
9. Majewska J., Michalkiewicz B. Carbon nanomaterials produced by the catalytic decomposition of methane over Ni/ZSM-5: Significance of Ni content and temperature. *New Carbon Materials*, 2014, vol. 29, pp. 102–108.
10. Park S.-S., Lee J.-Y. Nucleation behavior of diamond particles on silicon substrates in a hot-filament chemical vapour deposition. *Journal of Materials Science*, 1993, vol. 28, pp. 1799–1804.
11. Li X., Magnuson C.W., Venugopal A. et al. Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process. *Nano Letters*, 2010, vol. 10, pp. 4328–4334.
12. Amaral M., Oliveira F.J., Belmonte M. et al. Hot-filament chemical vapour deposition of nanodiamond on silicon nitride substrates. *Diamond and Related Materials*, 2004, vol. 13, pp. 643–647.
13. Chen C.-J., Back M.H., Back R.A. The thermal decomposition of methane. II. Secondary reactions, autocatalysis and carbon formation; non-Arrhenius behavior in the reaction of CH₃ with ethane. *Canadian Journal of Chemistry*, 1976, vol. 54, pp. 3175–3184.
14. Palmer H.B., Lahaye J., Hou K.C. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system. *The Journal of Physical Chemistry*, 1968, vol. 72, pp. 348–353.
15. Knorre V.G., Kozlov G.I. Single-pulse shock tube studies on the kinetics of the thermal decomposition of methane. *Combustion and Flame*, 1962, vol. 6, pp. 253–263.
16. Kevorkian B.V., Heath C.E., Boudart M. The decomposition of methane in shock waves. *The Journal of physical chemistry*, 1960, vol. 64, p. 964.
17. Hartig R., Troe J., Wagner H.G.G. Thermal decomposition of methane behind reflected shock waves. *Symposium (International) on Combustion*, 1971, vol. 13, pp. 147–154.

18. Dors M., Nowakowska H., Jasiński J., Mizeraczyk J. Chemical kinetics of methane pyrolysis in microwave plasma at atmospheric pressure. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, vol. 34, pp. 313–326.
19. Hu C., Li H., Zhang S., Li W. A molecular-level analysis of gas-phase reactions in chemical vapor deposition of carbon from methane using a detailed kinetic model. *Journal of Materials Science*, 2016, vol. 51, pp. 3897–3906.
20. Norinaga K., Deutschmann O. Detailed Kinetic Modeling of Gas-Phase Reactions in the Chemical Vapor Deposition of Carbon from Light Hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, vol. 46, pp. 3547–3557.
21. Li K., Li H., Yan N. et al. Conversion of methane to benzene in CVI by density functional theory study. *Scientific Reports*, 2019, vol. 6, p. 19496.
22. Shinde V.M., Pradeep P. Detailed Gas-Phase Kinetics and Reduced Reaction Mechanism for Methane Pyrolysis involved in CVD/CVI Processes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, vol. 154, p. 104998.
23. Becker A., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: IV. Pyrocarbon deposition from methane in the low-temperature regime. *Carbon*, 1998, vol. 36, pp. 213–224.
24. Brüggert M., Hu Z., Hüttinger K.J. Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon: VI. Influence of temperature using methane as a carbon source. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 2021–2030.
25. Birakayala N., Evans A. A reduced reaction model for carbon CVD/CVI processes. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 675–683.
26. Li H., Li A., Bai R., Li K. Numerical simulation of chemical vapour infiltration of propylene into C/C composites with reduced multi-step kinetic models. *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 2937–2950.
27. Xu W., Zhang Z.-W., Bai R.-C. et al. Kinetic model of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of propane. *Carbon*, 2014, vol. 71, p. 345.

Информация об авторах

Сидоров Денис Викторович, ведущий научный сотрудник, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Грунин Алексей Александрович, инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Шавнев Андрей Александрович, заместитель начальника НИО, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Denis V. Sidorov, Leading Researcher, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Aleksey A. Grunin, Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrew A. Schavnev, Deputy Head of Scientific-Research Bureau, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 25.07.2023; получена после доработки 17.08.2023; одобрена и принята к публикации после рецензирования 17.08.2023.
The article was submitted 25.07.2023; received in revised form 17.08.2023; approved and accepted for publication after reviewing 17.08.2023.