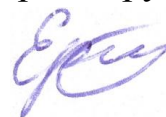


На правах рукописи



Ершов Антон Евгеньевич

**Получение пространственно-упорядоченных биоморфных
композитов, их свойства и применение**

**Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные
материалы**

Автореферат на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Черноголовка — 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физики твердого тела Российской академии наук» (ИФТТ РАН)

Научный руководитель: **Курлов Владимир Николаевич**
доктор технических наук, заведующий
лабораторией профилированных кристаллов
ИФТТ РАН

Официальные оппоненты:

**Горшков Владимир
Алексеевич** доктор технических наук
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук», г. Черноголовка
ведущий научный сотрудник лаборатории
жидкофазных СВС-процессов и литых
материалов

**Перевислов Сергей
Николаевич** кандидат технических наук
АО «Центральный научно-исследовательский
институт материалов», г. Санкт-Петербург
начальник сектора отдела конструкционной
керамики

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе Российской
академии наук», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «01» марта 2017 г. в 14-30 часов в аудитории К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу: г. Москва, ул. Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Т.А.

Автореферат разослан «10» ноября 2016г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Лобова Т.А.

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

В последние годы в мире активно ведутся работы по изучению нового класса материалов – биоморфных композитов. Исходным сырьем для их изготовления является древесина, которую пиролизуют, превращая в углеродную матрицу, после чего силицируют. В результате получается биоморфный SiC/Si композит, с хорошим сохранением характерной для древесины микроканальной структуры, благодаря чему можно в широких пределах управлять фазовым составом и свойствами материала. При удалении остаточного кремния получают микроканальные карбидокремниевые матрицы, которые могут быть заполнены металлами или сплавами для изготовления SiC/Me композитов. Важным технологическим достоинством является то, что биоуглеродные матрицы легко обрабатываются и не испытывают усадок в процессе силицирования, что позволяет изготавливать изделия сложной формы.

Все эти факторы позволяют с одной стороны рассматривать биоморфные материалы в качестве альтернативы традиционным карбидокремниевым керамикам, изделия из которых широко применяются в целом ряде отраслей промышленности. С другой стороны, уникальная микроканальная морфология биоморфных материалов и возможность прецизионного управления формой деталей, потенциально позволяет использовать их для решения множества других задач, в которых традиционные карбидокремниевые керамики в настоящее время не используются.

В силу того, что биоморфные материалы стали изучать сравнительно недавно, в большинстве опубликованных работ их в первую очередь рассматривали как интересный объект для исследований, обладающий уникальной структурой. Достаточно подробно изучали особенности получения, микроструктуру и свойства биоморфных материалов на основе различных пород древесины, однако эти исследования осложняются многообразием видов, а также определенной вариативностью характеристик древесины (плотность, пористость) даже в рамках одной породы. При этом практически незатронутыми остались вопросы дополнительного управления структурой и свойствами биоморфных материалов за счет предварительного прессования древесины или путем заполнения микроканалов SiC матриц другими компонентами. В связи с этим биоморфные материалы до сих пор остаются преимущественно объектом лабораторных исследований и не нашли своей области применения.

Цель и задачи работы

Целью данной диссертационной работы являлась разработка способов управления структурой и фазовым составом биоморфных

карбидокремниевых композитов для повышения функциональных характеристик и расширения областей их применения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Исследование структуры биоморфных углеродных матриц на основе древесины различных пород для выявления характерных особенностей их строения и его влияния на морфологию и фазовый состав биоморфных SiC/Si/C композитов.

Разработка расчетного способа определения фазового состава биоморфных SiC/Si/C композитов в зависимости от плотности материала до и после силицирования.

Изучение влияния предварительного уплотнения древесины на процесс получения, структуру и фазовый состав биоморфных материалов.

Изучение взаимодействия биоморфных карбидокремниевых матриц с расплавами металлов и сплавов и получение биоморфных SiC/Me композитов

Исследование влияния исходной породы древесины и особенностей процесса получения биоморфных композитов на их термомеханические и электрические характеристики.

Разработка способа нанесения защитных карбидокремниевых покрытий на биоморфные SiC/Si/C композиты.

Получение изделий из биоморфных карбидокремниевых композитов, в том числе жаропрочных деталей сложной геометрии и нагревательных элементов с повышенной химической и термоударной стойкостью.

Теоретическое обоснование и разработка способа изготовления устройств для прямого преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию на основе биоморфных карбидокремниевых матриц.

Научная новизна:

1. Установлена взаимосвязь между структурой биоуглеродных матриц на основе уплотненной древесины и фазовым составом биоморфных SiC/Si/C композитов, проявляющаяся в увеличении содержания остаточного углерода в материале за счет снижения проницаемости каналов для расплава кремния при силицировании. Показано, что с ростом температуры прессования древесины доля остаточного углерода увеличивается.

2. Созданы новые биоморфные композиты со сплавами 95Sn-5Si, 76Al-19Si-5Ti и эвтектиками Pb-Bi и Pb-Sn со сложной архитектурой, позволяющей в широких пределах варьировать распределение фаз по объему образца для управления их функциональными характеристиками.

Практическая значимость.

1. Разработан способ расчета количества кремния, требуемого для проведения процесса силицирования биоуглеродных матриц. Разработан

расчетный способ определения фазового состава биоморфных SiC/Si/C композитов и других типов материалов, получаемых силицированием углеродных матриц, на основании данных о плотности материала до и после проведения процесса силицирования.

2. Изготовлены биоморфные SiC/Me композиты, которые использовались для создания сварного соединения между горячепрессованной карбидокремниевой керамикой и алюминиевым сплавом. Показано, что использование в качестве переходного слоя между свариваемыми деталями биоморфных SiC/Me композитов на основе градиентно-уплотненной древесины позволяет компенсировать разность коэффициентов термического расширения между керамикой и металлом и предотвратить образование трещин в сварном шве и свариваемых деталях.

3. Разработан способ нанесения защитных газоплотных карбидокремниевых покрытий на изделия из биоморфных SiC/Si/C композитов основанный на взаимодействии расплава кремния, находящегося в материале и/или паров кремния из внешнего источника с пироуглеродом, осаждаемым на изделие при разложении метана.

4. Из биоморфных SiC/Si композитов с защитным покрытием были изготовлены экспериментальные образцы деталей корпусов измерителей температуры газового потока внутри горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД), которые успешно прошли стендовые испытания на базе ОАО НПО Сатурн (г. Рыбинск). Кроме того были изготовлены нагреватели с повышенной химической и термоударной стойкостью и оптимизированным распределением электросопротивления по длине изделия, которые выдерживали многократные циклы нагрева и охлаждения со скоростью ~ 200 °/сек, что на три порядка превосходит стандартные нагреватели из рекристаллизованного карбида кремния.

5. Разработана схема устройства для прямого преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию с использованием биоморфных композитов. Изготовлены опытные образцы преобразователей на основе биоморфных SiC матриц, заполненных эвтектикой Pb-Sn. Получен патент на полезную модель № RU 144220.

Достоверность полученных результатов:

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статических методов обработки результатов, сопоставлением полученных данных с результатами других авторов.

Апробация работы:

Результаты работы докладывались на: Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов»

(Санкт-Петербург 2010); II Московских Чтениях по проблемам прочности, посвященные 80-летию со дня рождения академика РАН Ю.А. Осипьяна (Черноголовка, 2011); II международной научной конференции «Инновационная деятельность предприятий по исследованию, обработке и получению современных материалов и сплавов» (Орск, 2011); отраслевой конференции «Ядерное приборостроение 2012: Аппаратурное обеспечение» (Москва, 2012); VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Иваново, 2012); International Conference on Mechanics of Nano, Micro and Macro Composite Structures, Politecnico di Torino (Torino, Italy, 2012); V Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО – 2013» (Звенигород, 2013); Второй всероссийская конференция «Практическая микротомография» (Москва, 2013), Втором международном технологическом форуме «Инновации. Технологии. Производство» (Рыбинск, 2015)

На защиту выносятся:

Способ определения фазового состава биоморфных SiC/Si/C композитов и других типов материалов, получаемых силицированием углеродных матриц.

Результаты исследований взаимодействия биоморфного карбида кремния с расплавами металлов и сплавов, способы получения SiC/Me композитов.

Результаты измерений термомеханических (прочность на сжатие и изгиб, термоударная стойкость, КТР) и электрических характеристик биоморфных материалов при различных температурах.

Установленные закономерности влияния предварительного деформирования древесины на структуру и свойства биоморфных материалов.

Способ нанесения защитных карбидокремниевых покрытий на поверхность биоморфных SiC/Si/C композитов.

Способ изготовления нагревательных элементов с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе биоморфных композитов.

Устройство для преобразования радиации в электрическую энергию на основе биоморфных карбидокремниевых матриц.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 6 печатных работ, включая 1 патент.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 118 страницах, иллюстрировано 56 рисунками и 9 таблицами. Список цитируемой

литературы включает 94 источника. Приводится 2 приложения общим объемом 8 страниц.

Основное содержание работы

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели исследований, изложены новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные защищаемые положения.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы, посвященный существующим в настоящее время типам карбидокремниевых материалов: горячепрессованный, реакционно-связанный, рекристаллизованный карбид кремния, силицированный графит, SiC/SiC композиты. Приводятся данные по структуре, свойствам и областям применения таких материалов.

Рассматриваются особенности биоморфных материалов на основе древесины. Описаны методики получения биоморфных углеродных и карбидокремниевых матриц, а также SiC/Si и SiC/Me композитов. Рассмотрены характерные особенности структуры и свойств таких материалов.

Глава заканчивается выводами и постановкой задачи.

Во второй главе рассмотрены вопросы проведения различных этапов получения биоморфных материалов: пиролиза (нагрева в инертной атмосфере), силицирования (пропитки и химического взаимодействия углерода с расплавом кремния) и удаления кремния. Исследована структура биоуглеродных матриц и SiC/Si/C композитов. Построена модель силицирования биоуглеродных матриц для прогнозирования и неразрушающего контроля фазового состава биоморфных SiC/Si/C композитов. Измерены термомеханические характеристики биоморфных материалов в диапазоне температур от 20 до 1100 °C. Исследована возможность применения биоморфных SiC/Si/C композитов для изготовления изделий сложных форм и SiC/Me композитов для осуществления сварки керамических и металлических деталей.

В разделе 2.1 рассматриваются основные методики получения биоуглеродных матриц и SiC/Si/C композитов.

Пиролиз проводили в полугерметичном реакторе, отделенном от атмосферы водяным затвором. Использование низких (2,5–20 °C/час) скоростей разогрева позволило получить образцы биоуглеродных матриц различных размеров без видимых дефектов (трещин, вздутий, макропор). Была оптимизирована методика получения крупногабаритных заготовок.

В процессе пиролиза образцы теряли значительную долю своей массы и изменяли свои размеры. Усадки варьировались от 20 до 40 % в зависимости от породы древесины и направления (аксиального, радиального или тангенциального).

Структуры биоуглеродных матриц хорошо повторяли структуру исходной древесины и заметно отличались между различными породами (рисунок 1). Процесс пиролиза позволил сохранить не только характерную морфологию основных тканей древесины (микроканальная структура, годовичные кольца), но и особенности строения клеток (рисунок 1 г). Это является важным для процесса силицирования, обеспечивая проницаемость матрицы для расплава кремния не только вдоль оси роста, но и перпендикулярно ей.

Силицирование проводили методом дождевания, при котором кремний располагался над образцами биоуглеродных матриц. Использование этого метода и подбор режимов силицирования позволили получить беспористые биоморфные SiC/Si/C композиты.

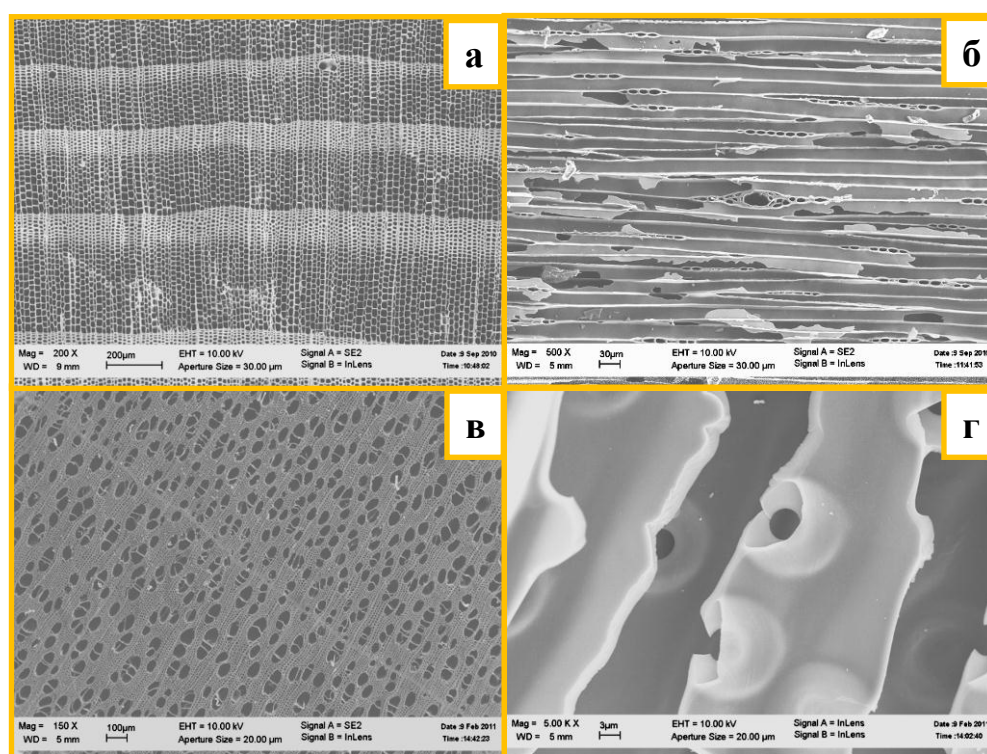


Рисунок 1 – Микроструктура биоуглеродных матриц: а – ель, поперечный разрез; б – ель, тангенциальный разрез; в – береза, поперечный разрез; г – сосна, поры в стенках микроканалов.

Как и в случае с биоуглеродными матрицами, тип исходной древесины в значительной степени определял структуру композитов (рисунок 2) и их фазовый состав. Основными фазами, входящими в состав биоморфного композита, являются карбид кремния, образующий связанную микроканальную матрицу и остаточный кремний, заполняющий микроканалы. Кроме того, практически во всех исследованных образцах присутствовали включения углерода, однако их объемная доля в большинстве случаев не превышала 1 %. Относительно много углерода

содержали биоморфные композиты на основе матриц дуба и сосны, в которых присутствовали участки с большой исходной локальной плотностью (рисунок 2 в, г).

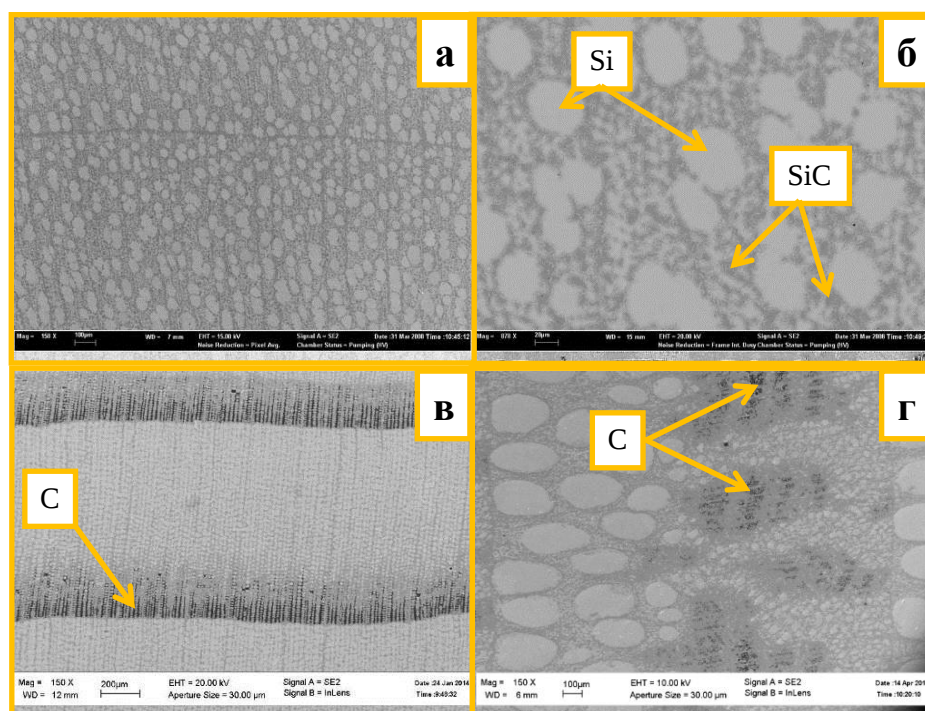


Рисунок 2 – Микроструктура биоморфных SiC-Si композитов на основе: а, б – березы; в – сосны; г – дуба.

В разделе 2.2 и в связанном с ним Приложении А предложена модель силицирования углеродных матриц. Выведена формула расчета плотности SiC/Si/C композитов ($\rho_{SiC/Si/C}$), полученных путем силицирования углеродных заготовок различного типа:

$$\rho_{SiC/Si/C} = 2,33 - \frac{1}{\beta} \cdot (2,33 \cdot X_v^P + k \cdot \rho_C \cdot (\frac{2,33}{\rho_C^0} - 0,085) - 0,915 \cdot \rho_C),$$

где β – объемный коэффициент усадки; X_v^P – пористость материала после силицирования; ρ_C – плотность углеродной заготовки, г/см³; ρ_C^0 – плотность углерода, г/см³; k – доля непрореагировавшего углерода.

При рассмотрении процесса силицирования биоуглеродных матриц можно принять, что $\beta=1$, $X_v^P=0$. В предельном случае, когда углерод биоморфной матрицы полностью превращается в карбид кремния, т.е. $k=0$, образуется SiC/Si композит с расчетной плотностью ($\rho_{SiC/Si}^{Calc}$):

$$\rho_{SiC/Si}^{Calc} = 2,33 + 0,915 \cdot \rho_C$$

Отклонение измеренной плотности ($\rho_{SiC/Si/C}^{Exp}$) SiC/Si/C композита от расчетной связано с неполным протеканием процесса силицирования углеродной матрицы. Величина отклонения плотности ($\Delta\rho_{SiC/Si} = \rho_{SiC/Si}^{Calc} - \rho_{SiC/Si/C}^{Exp}$) позволяет определить (при $\rho_C^0=1,6$ г/см³)

объемное содержание остаточного углерода X_V^C , карбида кремния X_V^{SiC} и кремния X_V^{Si} по формулам:

$$X_V^C = 0,456 \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

$$X_V^{SiC} = 1,04 \cdot \rho_C - 0,758 \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

$$X_V^{Si} = 1 - 1,04 \cdot \rho_C + 0,302 \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

Результаты расчетов состава показали хорошее соответствие с результатами, полученными при непосредственном измерении площади фаз на фотографиях микроструктуры.

Дополнительно был определен важный технологический параметр – коэффициент силицирования (R), т.е. отношение массы кремния, расходуемого во время процесса, к массе исходного материала. В предельном случае, когда содержание остаточного углерода и пористость композита равны нулю, т.е. количество поглощенного матрицей кремния максимально, коэффициент силицирования равен:

$$R = \frac{2,33}{\rho_C} - 0,085 \approx \frac{2,33}{\rho_C}$$

В разделе 2.3 представлены результаты изучения механических и термомеханических характеристик биоморфных материалов.

Измерены прочность на трехточечный изгиб и прочность на сжатие биоморфных SiC/Si композитов при различных температурах (таблица 1). Показано, что биоморфные SiC/Si композиты по своим характеристикам не уступают традиционным типам реакционносвязанных керамик и заметно превосходят такие типы керамик как силицированные графиты и рекристаллизованный карбид кремния. Показано, что предварительное уплотнение позволяет существенно повысить прочность биоморфных материалов за счет увеличения содержания в них карбида кремния.

Дополнительно было проведено сравнение термоударной прочности биоморфных SiC/Si композитов с рекристаллизованным и горячепрессованным карбидом кремния. Образцы биоморфных материалов после 20 циклов «нагрев до 1100 °С – охлаждение в воде» оставались цельными, в то время как образцы из рекристаллизованного и горячепрессованного карбида кремния начинали разрушаться, как правило, уже после 3-5 циклов.

Таблица 1 – Прочность на сжатие и изгиб биоморфных SiC/Si КОМПОЗИТОВ.

Тип испытаний	Исходная порода древесины для получения SiC/Si композита	Температура испытаний, °C	Среднее значение прочности, МПа
Прочность на трехточечный изгиб	Бук	20	224±27
		600	241±19
		1000	201±13
	Береза	20	241±16
		600	266±11
		1000	228±35
Прочность на сжатие	Прессованная береза	20	361±45
	Бук	20	1334±597
	Береза	20	1849±723
	Прессованная береза	20	2038±354

В раздел 2.4 описываются методики получения и приводятся примеры технических изделий сложной формы, изготовленных из биоморфных SiC/Si композитов. В частности, благодаря использованию ряда методов механической обработки мягких биоуглеродных матриц (токарная обработка, сверление, шлифовка) и дальнейшему безуглеродному силицированию углеродных заготовок были термopарные вставки для измерителя температур газового потока в камере ГТД (рисунок 3), которые были успешно испытаны на базе ОАО НПО «Сатурн» (г. Рыбинск) в устройствах по измерению распределения температур в реактивной струе.



Рисунок 3 – Наконечник корпуса измерителя температур газового потока в газотурбинной камере, изготовленный из биоморфного SiC/Si/C композита.

Дополнительной возможностью получения деталей сложных форм является сварка биоморфных SiC/Si/C композитов с различными типами карбидокремниевых керамик. Для получения сварного соединения детали

использовался компаунд на основе графитового порошка и бакелитового лака, после чего сушили и разогревали до температуры плавления кремния. При расплавлении кремния, находящегося в микроканалах, графит и углеродный остаток лака частично или полностью превращались в непрерывный карбидокремниевый каркас, соединяющий свариваемые детали (рисунок 4).

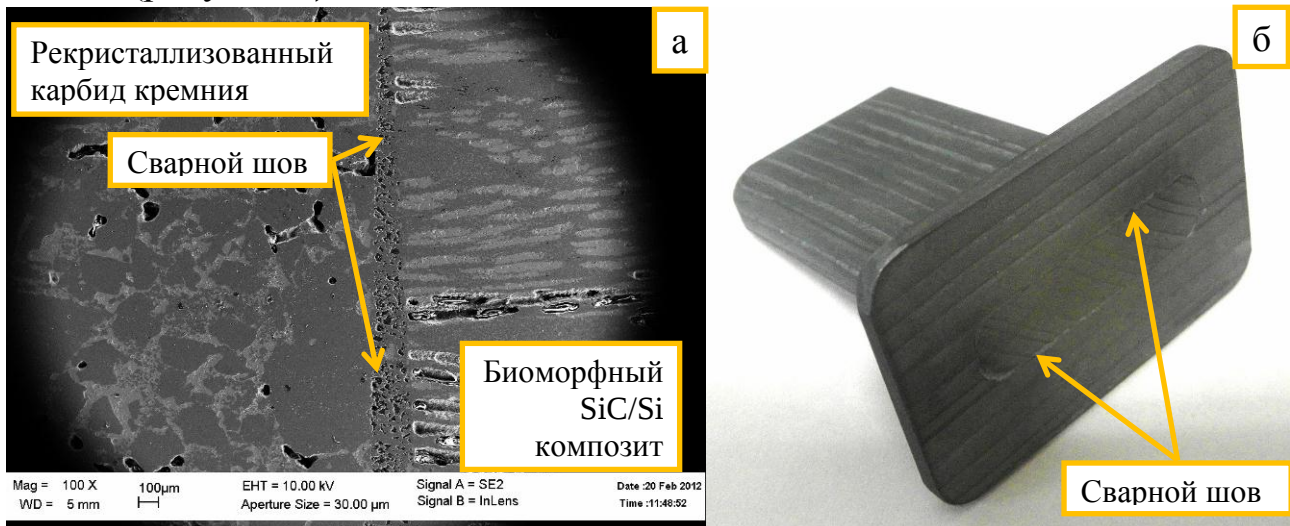


Рисунок 4 – Сварка карбидокремниевых материалов: а – микроструктура сварного шва между рекристаллизованным и биоморфным карбидом кремния; б – изделие сложной формы полученное сваркой деталей из биоморфного SiC/Si композита.

В разделе 2.5 описан новый метод сварки материалов на основе карбида кремния с металлами и сплавами с использованием переходных слоев на основе градиентно-деформированной древесины (рисунок 5). Основная идея заключалась в том, что плавное изменение фазового состава слоя (соотношения карбида кремния и металла, заполняющего поры) позволит скомпенсировать разницу коэффициентов термического расширения между керамикой и металлом и позволит осуществить прочную связь между свариваемыми деталями.



Рисунок 5 – Схема сварки керамических и металлических деталей..

Основой для изготовления переходного слоя были SiC матрицы с градиентно-изменяемой пористостью. Для их изготовления были использованы образцы древесины с переменным сечением (рисунок 6 а), которые прессовали, после чего пиролизовали и силицировали. Затем из заготовок удаляли остаточный кремний путем испарения в вакууме при температурах 1650–1700 °С (рисунок 6 б, в).

Проведены эксперименты по заполнению микроканалов рядом металлов и сплавов на их основе и получены композиты SiC/95Sn-5Si (рисунок 7 а), которые использованы для определения их КТР. Результаты измерений для образцов на основе сосны и бука составляли $11,3 \cdot 10^{-6}$ и $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, соответственно, что более чем в два раза превосходит КТР карбида кремния (рисунок 7 б).

Для получения сварного соединения (рисунок 8) использовали биоморфные композиты: SiC матрицы, заполненные сплавом 76Al-19Si-5Ti. В зоне сварного контакта горячепрессованного карбида кремния и переходного биоморфного слоя отсутствовали трещины, что свидетельствует о хорошей компенсации разницы КТР между сплавом и керамикой и показывает возможность применения предложенной схемы.

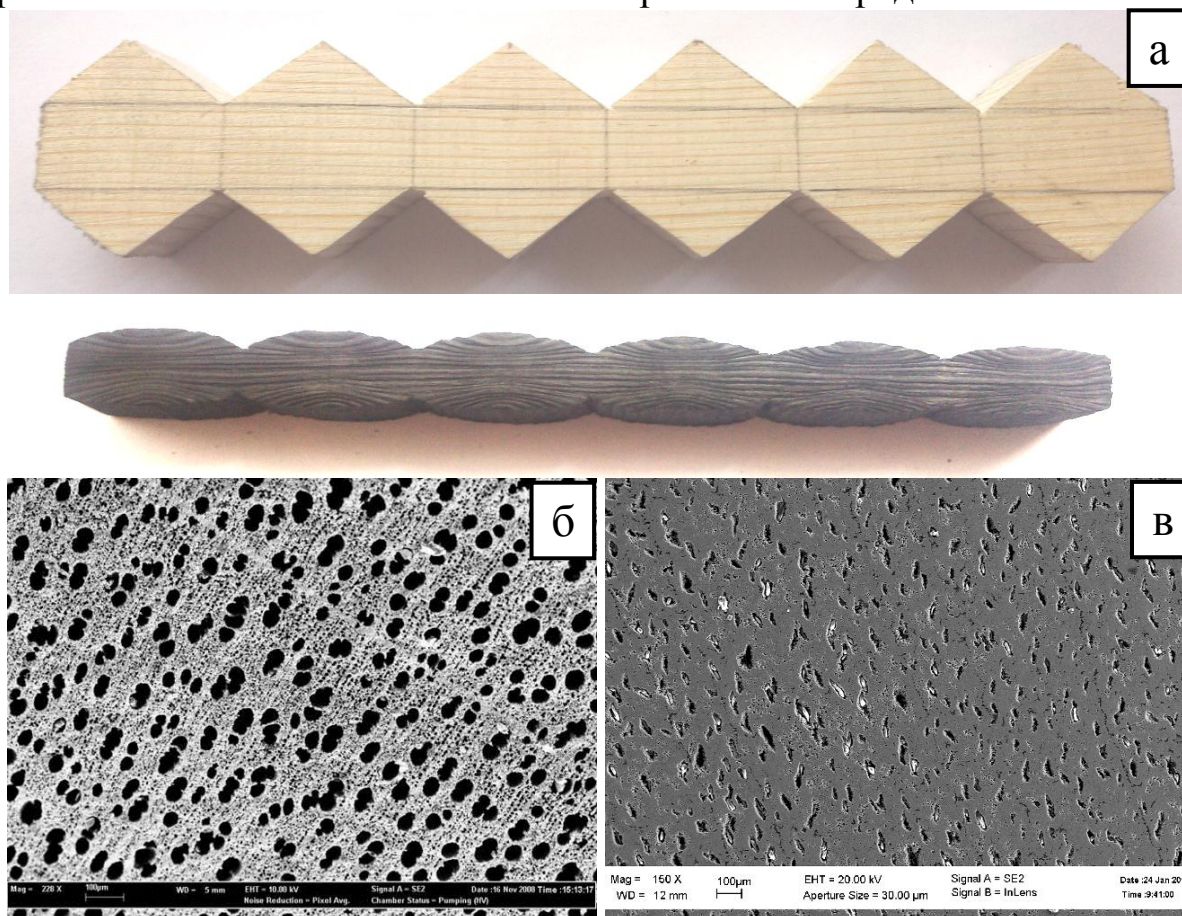


Рисунок 6 – Получение биоморфных SiC матриц с градиентно-изменяемой пористостью: а – заготовка переменного сечения до и после прессования и пиролиза; микроструктура SiC матрицы на основе б - непрессованной и в - прессованной березы после удаления кремния.

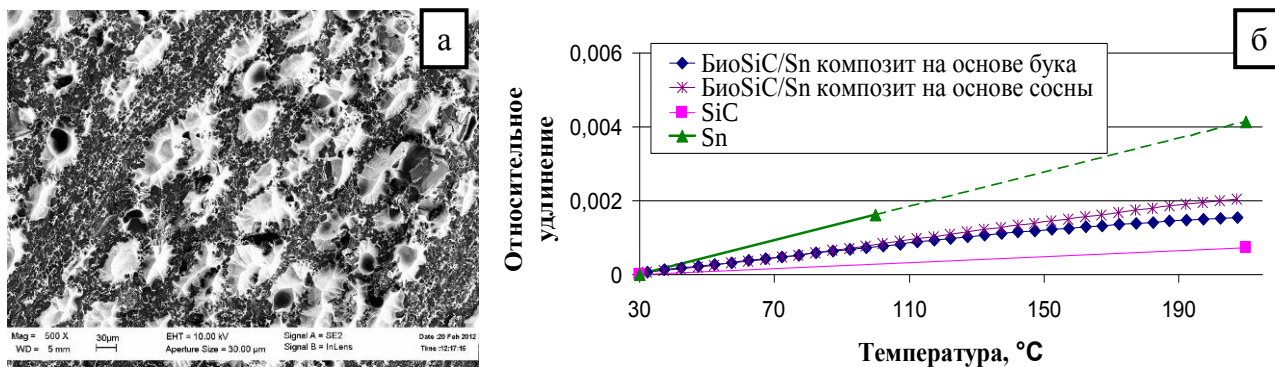


Рисунок 7 – Биоморфные композиты со сплавом Sn(95)-Si(5): а – поверхность излома; б – зависимость относительного удлинения от температуры.

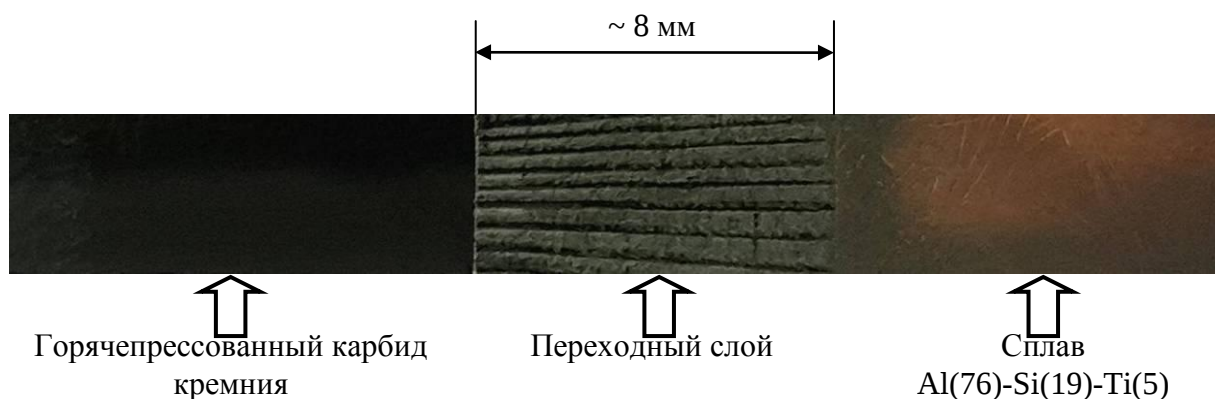


Рисунок 8 – Фотография сварного соединения горячепрессованного карбида кремния с алюминиевым сплавом через переходный слой на основе биоморфного композита.

Третья глава посвящена разработке нагревательных элементов на основе биоморфных материалов. Изучались электрические характеристики биоморфных углеродных и карбидокремниевых матриц, SiC/Si/C композитов. Исследовалось влияние предварительного прессования древесины на структуру и электрические характеристики биоморфных материалов. Также была разработана методика нанесения защитных SiC покрытий для повышения термоокислительной стойкости нагревательных элементов.

В разделе 3.1 изучены электрические характеристики биоморфных композитов и фаз, входящих в их состав.

Удельное электрическое сопротивление биоморфного углерода на основе древесины различных пород составляло 47–99 и 4,0–4,3 мОм·см, при температуре пиролиза 800 и 1450 °C, соответственно. Сопротивление биоморфного карбида кремния было заметно выше и равнялось ~ 200 мОм·см. При этом сопротивление биоSiC/Si/C композитов сильно зависело от уровня легирования исходного кремния и менялось от $\sim 10^{-4}$

до $\sim 10^{-2}$ Ом·см при использовании кремния легированного бором и при использовании кремния высокой чистоты, соответственно.

Полученные результаты показали, что электрические характеристики нагревателей могут регулироваться в широких пределах, как путем легирования кремния, так и за счет управления фазовым составом биоморфных материалов, в частности объемной долей углерода.

В разделе 3.2 изучалось влияние деформирования древесины на структуру и электрические характеристики биоморфных SiC/Si/C материалов.

При прессовании в направлении роста наблюдалось смятие клеточных стенок и годовичных колец, которое происходило не равномерно, а, начинаясь у одного из краев образца, распространялось в его объем по мере увеличения степени деформации. При большом диаметре образцов и деформации до максимальной плотности происходило макроскопическое вдавливание годовичных колец в середину образца на глубину порядка нескольких миллиметров.

Такое искажение структуры, а также значительное повышение плотности сохранялось и после пиролиза, что приводило к нарушению связности микроканальной пористой системы (рисунок 9) и затрудняло проникновение расплава кремния в образец при силицировании. В результате процесс силицирования происходил крайне неравномерно и в центральной части образцов возникали крупные ($\sim 0,1\text{--}1$ мм) области, состоящие только из остаточного углерода и пор, что приводило к большому разбросу значений плотности и значительно затрудняло прогнозирование характеристик биоморфных материалов.

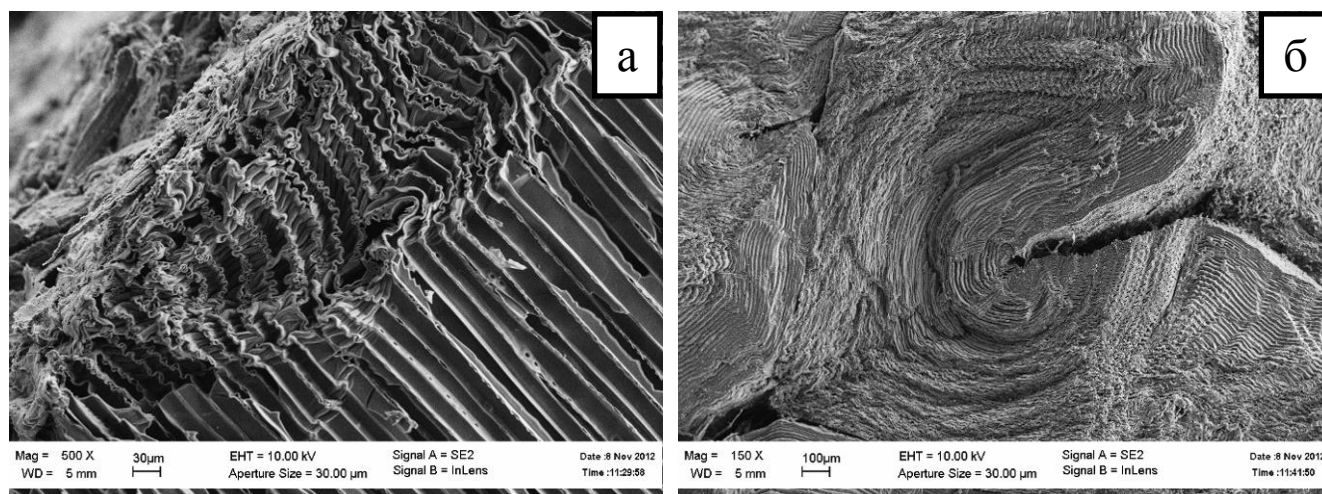


Рисунок 9 – Биоуглеродные матрицы на основе древесины сосны, прессованной в аксиальном направлении: а – начало деформации; б – высокая степень деформации.

Значительно более равномерную структуру удалось получить путем прессования в радиальном направлении, которое проводили на группах образцов древесины сосны и березы при давлении 125 МПа и температурах 115 и 140 °С. После прессования и пиролиза плотность биоуглеродных матриц составляла $\sim 0,83$ и $0,93$ г/см³ для образцов на основе березы и сосны, соответственно, что примерно в два раза превышало плотность матриц на основе непрессованной древесины этих пород. Увеличение плотности связано с деформацией клеточных стенок и сужением просветов микроканалов (рисунок 10 а).

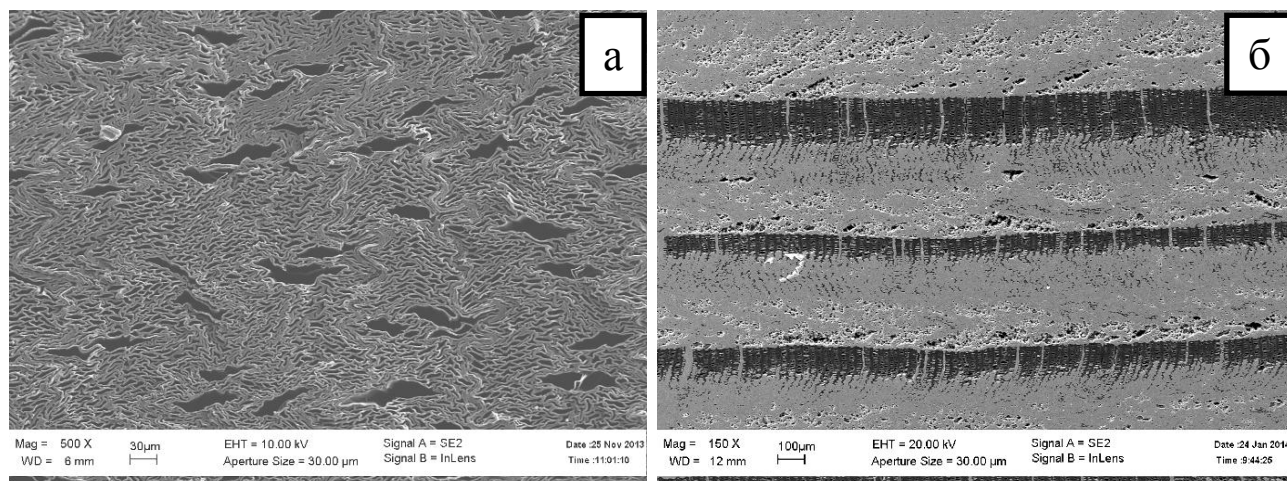


Рисунок 10 – Биоморфные материалы на основе прессованной в радиальном направлении древесины: а – биоуглеродная матрица на основе прессованной березы; б – SiC/C керамика на основе прессованной сосны.

Повышение плотности углеродных матриц приводит к увеличению содержания остаточного углерода в структуре образцов, как после силицирования, так и последующего удаления кремния (рисунок 10 б). Это позволило на порядок снизить их электрическое сопротивление по сравнению с образцами на основе непрессованной древесины.

Таким образом, использование предварительного прессования позволило получить образцы биоморфных материалов с регулируемым уровнем пористости, плотности и фазового состава. При этом за счет изменения условий и направления прессования можно получать материалы, как со скачкообразным, так и с градиентным изменением характеристик.

В разделе 3.3 были изучены режимы нанесения защитных карбидокремниевых покрытий на биоморфные SiC/Si/C материалы для улучшения химической стойкости нагревательных элементов. Методика нанесения основана на взаимодействии расплава кремния и углерода, образовавшегося при расщеплении молекул углеводорода, и позволяет

получать газоплотные карбидокремниевые защитные покрытия (Рисунок 11).

На основании проведенных исследований были получены опытные образцы нагревательных элементов с пониженным сопротивлением токоподводящих концов (рисунок 12), высокой химической стойкостью и сверхбыстрыми временами разогрева и охлаждения.

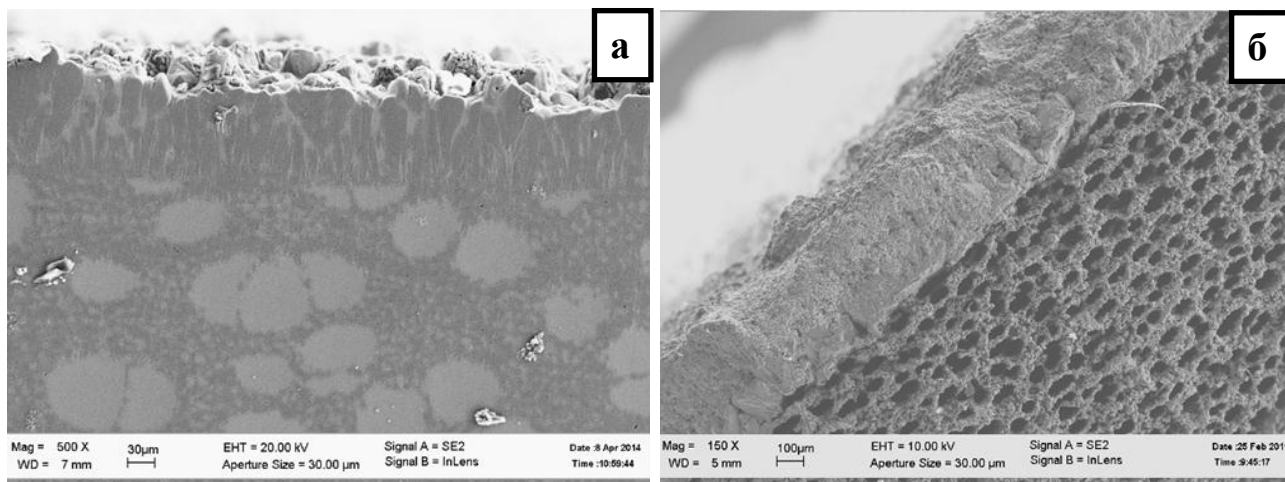


Рисунок 11 – Примеры покрытий на биоморфных материалах а – SiC/Si покрытие на биоSiC/Si композите на основе березы; б – SiC покрытие на SiC матрице на основе бука.

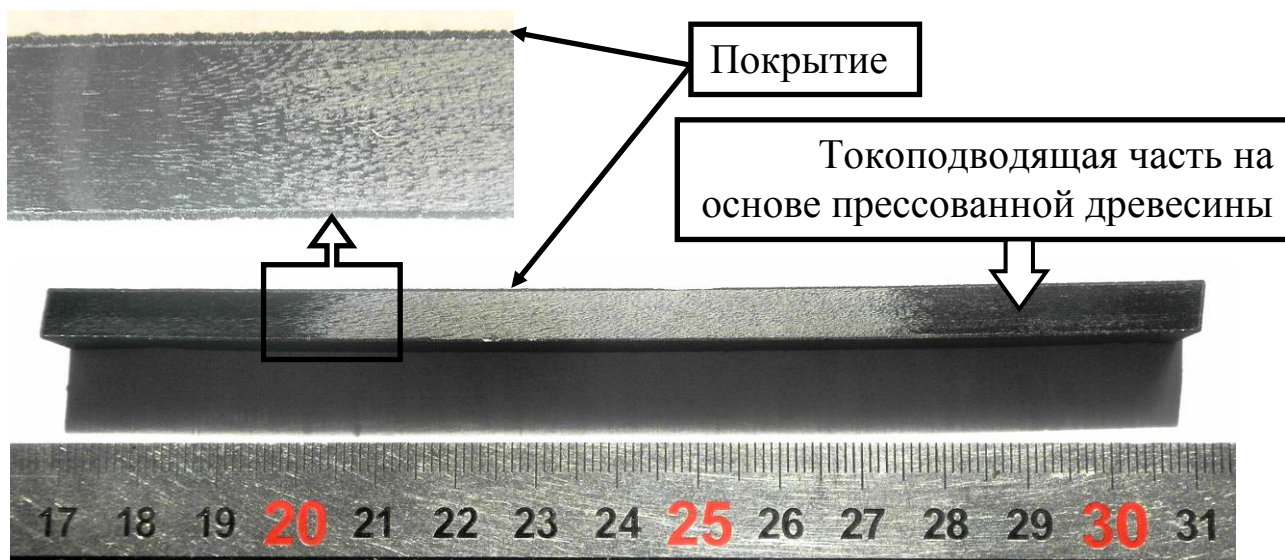


Рисунок 12 – Нагревательный элемент из биоморфного SiC/Si/C композита на основе неравномерно-прессованной древесины с газоплотным покрытием.

В разделе 3.4 рассмотрены подходы для повышения эксплуатационных характеристик (рабочая температура, жаростойкость и др.) биоморфных материалов на основе карбида кремния.

Получены два новых типа материалов: биоморфные композиты SiC/MoSi₂, образованные пропиткой биоморфной SiC матрицы расплавом MoSi₂ и композиты со сложным оксидом Y₂O₃(15мол.%)–ZrO₂(60мол.%)–HfO₂(25мол.%), полученные золь-гель методом. В зависимости от параметров процесса осаждения оксида можно наносить его как на поверхность, так и заполнять микроканалы, уплотняя приповерхностный слой композита.

В частности, данные материалы могут использоваться для получения новых типов нагревателей с более высокими по сравнению с карбидом кремния рабочими температурами. Наличие SiC каркаса при этом позволяет существенно снизить недостатки нагревателей из MoSi₂ (высокотемпературная пластичность) и ZrO₂ (при комнатной температуре ZrO₂ является изолятором, и нагреватели на его основе требуют предварительного прогрева до температур ~ 1000 °С).

Глава 4 посвящена разработке устройств для преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию, работающих по принципу разделения зарядов. Заряды генерируются в многослойных структурах типа «проводник с большим атомным номером – изолятор – проводник с малым атомным номером» при ионизации атомов высокоэнергетическими гамма-квантами (рисунок 13). В главе приведены результаты экспериментов на макетных образцах планарной геометрии, рассмотрены различные варианты повышения эффективности преобразования, приведена схема получения преобразователей на основе биоморфных SiC матриц.

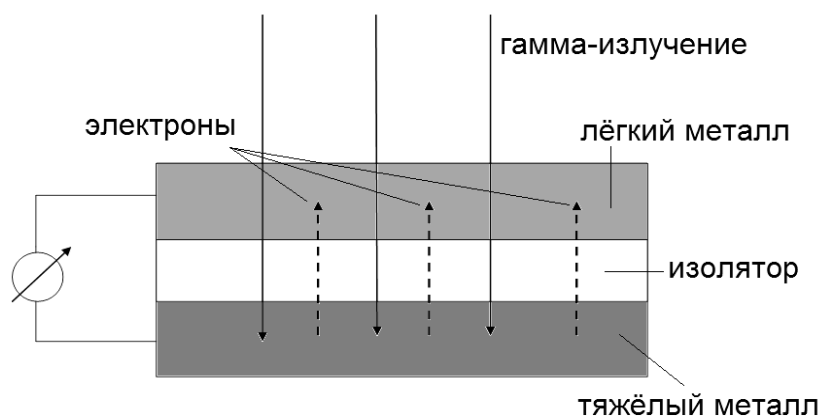


Рисунок 13 – Схема генерации радиационной ЭДС.

В разделе 4.1 оценивается эффективность преобразователей радиации на основе биоморфных матриц. Выделены основные преимущества использования биоморфных матриц: малые атомные номера углерода и кремния и микронный диаметр каналов, позволяющие повысить эффективность генерации и разделения выбиваемых электронов; относительная простота нанесения изолирующего слоя SiO₂ на

поверхность микроканалов путем отжига в воздушной атмосфере; возможность получения крупногабаритных преобразователей, позволяющих полностью поглотить энергию гамма-излучения с большой длиной пробега; простота съема накапливаемого заряда.

Приведены результаты экспериментов на макетных плоских образцах, состоящих из пластины свинца и алюминиевой фольги, разделенных воздушной прослойкой. Сделан расчет, который показал, что при переходе к микроканальной геометрии КПД устройства должен возрасти до уровня радиоизотопных термоэлектрических генераторов, которые в настоящее время являются наиболее распространенными мобильными устройствами преобразования энергии радиоактивных изотопов.

Предложена методика изготовления преобразователей на основе биоморфных SiC матриц, предварительно отожженных в окислительной атмосфере для получения слоя изолятора с последующим заполнением микроканалов металлом.

В разделе 4.2 изучалось влияние режимов оксидирования карбида кремния на изоляционные свойства SiO₂. Сопротивление слоя изолятора осуществляли путем измерения силы тока, проходящего через оксидированную пластину карбида кремния площадью $\sim 1 \text{ см}^2$ при заданном напряжении.

Было обнаружено, что сопротивление слоя SiO₂ на поверхности карбида кремния варьируется в широких пределах при изменении параметров отжига (длительность от 1 до 4 часов, температура от 700 до 900 °C) и может достигать $\sim 10^9 \text{ Ом}$ (850 °C, 4 часа) при площади контакта $\sim 1 \text{ см}^2$. При переходе к микроканальной геометрии биоморфных матриц, за счет увеличения площади раздела между карбидом кремния и металлом, сопротивление должно снизиться на несколько порядков, и, согласно расчету, составить $\sim 10^5 \text{ Ом}$ при объеме образца $\sim 1 \text{ см}^3$. Большая величина внутреннего сопротивления свидетельствует об эффективном предотвращении стока электронов и показывает возможность получения крупных образцов преобразователей.

В разделе 4.3 разрабатывается методика получения преобразователей радиации на основе биоморфных композитов.

В качестве исходного материала были использованы биоморфные карбидокремниевые матрицы на основе березы, отожженные при температуре 850 °C. Для заполнения микроканалов эвтектиками Pb-Bi и Pb-Sn был разработан метод пропитки под давлением в герметичной пресс-форме (рисунок 14 а), которую нагружали посредством машины для механических испытаний Instron. Процесс проводили при температурах $\sim 200\text{--}250 \text{ °C}$ под давлением $\sim 150 \text{ атм}$, что позволило полностью заполнить микроканалы (рисунок 14 б).

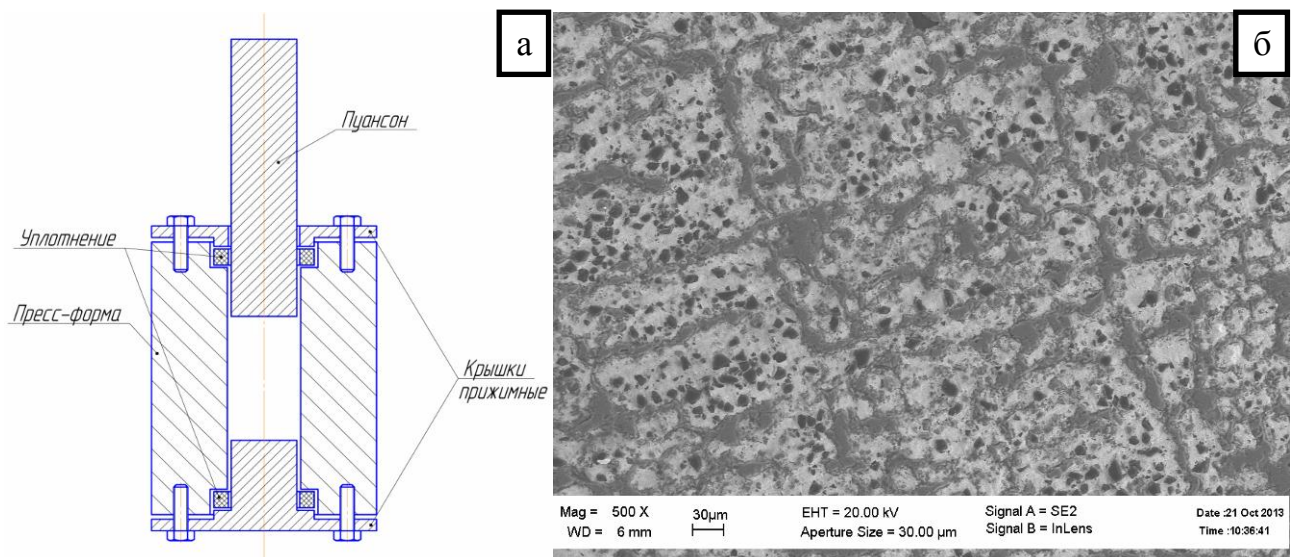


Рисунок 14 – Пропитка под давлением: а – схема пресс-формы; б – микроструктура биоморфного композита SiC/Pb-Bi.

Внутреннее сопротивление преобразователей на основе эвтектики Pb-Bi составляло $\sim 0,1\text{--}1$ Ом вне зависимости от условий заполнения, что свидетельствовало о нарушении сплошности слоя изолятора, что вероятно связано с расширением висмута при кристаллизации. Использование более прочных матриц на основе прессованной древесины, изменение режимов охлаждения и использование эвтектики Pb-Sn, оба компонента которой при кристаллизации уменьшаются в объеме, позволило избежать возникновения коротких замыканий. Внутреннее сопротивление образцов составляло ~ 500 Ом, что свидетельствует о принципиальной возможности реализации предложенной методики получения преобразователей энергии радиации.

Основные результаты и выводы

Отработаны способы получения и исследована микроструктура биоморфных SiC/Si/C композитов, углеродных и карбидокремниевых матриц.

Разработан способ расчета количества кремния, требуемого для проведения процесса силицирования биоуглеродных матриц. Разработан расчетный способ определения фазового состава биоморфных SiC/Si/C композитов и других типов материалов, получаемых силицированием углеродных матриц, на основании данных о плотности материала до и после проведения процесса силицирования.

Разработаны новые подходы по управлению структурой, фазовым составом и свойствами биоморфных углеродных и карбидокремниевых материалов за счет предварительного прессования исходной древесины.

Исследованы термомеханические характеристики биоморфных материалов в диапазоне температур от 20 до 1100°C . Установлено, что по прочности на сжатие и изгиб биоморфные SiC/Si/C композиты не

уступают реакционносвязанным керамикам и значительно превосходят силицированные графиты и рекристаллизованный карбид кремния. Показано, что предварительное уплотнение древесины позволяет существенно повысить прочность на сжатие и изгиб за счет увеличения содержания в материале объемной доли карбида кремния. Кроме того, биоморфные композиты показывают многократно увеличенную стойкость к термоудару по сравнению с рекристаллизованной и горячепрессованной карбидокремниевой керамикой.

Изучены особенности взаимодействия биоморфных углеродных и карбидокремниевых матриц с некоторыми металлами и сплавами, разработан ряд методик по получению биоморфных композитов с металлическим наполнением.

Впервые измерены коэффициенты термического расширения (КТР) биоморфных SiC/Me композитов.

Исследованы электрические характеристики биоморфных материалов и фаз, входящих в их состав. Показано, что сопротивление биоморфных SiC/SiC композитов сильно зависит от уровня легирования исходного кремния, а прессование понижает электрическое сопротивление биоморфных материалов за счет увеличения содержания остаточного углерода.

Разработан способ сварки карбидокремниевых керамик различных типов с металлами (сплавами) с использованием переходных слоев из биоморфных композитов на основе градиентно-прессованной древесины.

Для повышений термоокислительной стойкости и расширения диапазона рабочих температур биоморфных материалов разработаны способы получения биоморфных SiC/MoSi₂ композитов и защитных покрытий на основе карбида кремния и оксидов циркония и гафния, стабилизированных иттрием.

На основе биоморфных материалов получены опытные образцы нагревательных элементов с пониженным сопротивлением токоподводящих концов, высокой химической и термоударной стойкостью.

Путем механической обработки мягкой биоуглеродной матрицы с дальнейшим безусадочным силицированием получены керамические изделия сложных форм, которые показали высокие эксплуатационные характеристики при работе в условиях высоких температур и агрессивной среды. Изготовлены экспериментальные образцы деталей корпусов измерителей температуры газового потока внутри горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД).

Предложена схема устройств прямого преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию с использованием биоморфных

композитов. Получены опытные образцы преобразователей на основе биоморфных SiC матриц, заполненных эвтектикой Pb-Sn.

Публикации

1. Классен Н. В., Кедров В. В., Шмурак С. З., Шмытько И. М., Шахрай О. А., Курлов В. Н., Ершов А. Е., Кошелев С. В. Новые радиационно – прочные устройства для контроля ионизирующих излучений и прямого преобразования радиации в электроэнергию на основе наноструктурированных материалов. // Ядерные измерительно-информационные технологии, 2011. т. 38. № 4. С. 36-41.

2. Шикунов С. Л., Филонов К. Н., Ершов А. Е., Классен Н. В., Курлов В. Н. Получение и использование новых карбидокремниевых материалов для различных применений. // Материаловедение, 2012. № 5. С. 51-57.

3. Ершов А. Е., Кедров В. В., Классен Н. В., Курлов В. Н., Шмытько И. М., Шмурак С. З. Об эффективности прямых преобразователей радиации в электроэнергию // Ядерные измерительно-информационные технологии, 2012. Т. 43. № 3. С. 32-37.

4. Klassen N. V., Ershov A. E., Kedrov V. V., Kurlov V. N., Shmurak S. Z., Shmytko I. M., Shakh-ray O. A., Stryukov D. O. Nanostructured Materials and Shaped Solids for Essential Improvement of Energetic Effectiveness and Safety of Nuclear Reactors and Radioactive Wastes // Current Research in Nuclear Reactor Technology in Brazil and Worldwide, 2013. ISBN 978-953-51-0967-9

5. Ершов А. Е., Классен Н. В. Управление функциональными характеристиками биоморфных углеродных и карбидокремниевых материалов посредством предварительного прессования древесины. // Материаловедение, 2014. № 9. С. 44–56.

6. Ершов А. Е., Классен Н. В., Курлов В. Н. Устройство для преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию. Патент на полезную модель. 2014. № RU 144220.