ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ЕРШОВ Антон Евгеньевич

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-УПОРЯДОЧЕННЫХ БИОМОРФНЫХ КОМПОЗИТОВ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Специальность 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
Курлов Владимир Николаевич

Черноголовка 2016

Содержание диссертационной работы

Введение 4
Глава 1. Обзор литературы. Постановка задачи 10
1.1 Основные методы получения карбидокремниевых керамик 10
1.2 Методы получения структура и свойства биоморфных керамик и композитов 14
Глава 2. Получение, структура и свойства биоморфных карбидокремниевых композитов. 20
2.1 Получение и структура биоморфных материалов: пиролиз древесины, силицирование биоуглеродных матриц. 20
2.2 Расчет фазового состава биоморфных SiC/Si/C композитов 32
2.3 Изучение термомеханических свойств биоморфных композитов. 37
2.4 Получение изделий сложных форм из биоморфных SiC/Si/C композитов 41
2.5 Сварка керамик с металлами 45
2.6 Выводы 52
Глава 3. Разработка нагревательных элементов на основе биоморфных SiC матриц и SiC/Si/C композитов 54
3.1 Изучение электрических характеристик биоморфных SiC/Si/C композитов и фаз, входящих в их состав 55
3.2 Влияние прессования на структуру и свойства древесины, биоуглеродных матриц и карбидокремниевых материалов на их основе 62
3.3 Разработка методики нанесения защитных покрытий на биоморфные карбидокремниевые композиты 73
3.4 Перспективные методы повышения рабочих температур биоморфных материалов для электротехнических и конструкционных целей 78
3.5 Выводы 82
Глава 4. Устройство для прямого преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию на основе биоморфных матриц 84

4.1 Оценка эффективности использования биоморфных матриц для изготовления преобразователей радиации в электрическую энергию 88

4.2 Изучение влияния режимов термообработки на изолирующие свойства SiO_2 на поверхности карбида кремния 91

4.3 Изготовление преобразователей радиации и изучение их характеристик 94

4.4 Выводы 98

Основные результаты и выводы 99

Список использованных источников 101

Приложение А. Моделирование процесса силицирования углеродных заготовок 111

А1. Плотность материала после силицирования 111

А2. Расчет объемной доли компонентов в беспористых биоморфных SiC/Si/C композитах в зависимости от доли остаточного углерода 113

А3. Расчет объемного содержания фаз по экспериментальным значениям плотности биоморфных SiC/Si/C композитов. 114

А4. Расчет количества кремния для силицирования углеродных матриц. . 115

Приложение Б. Акт внедрения 117

Введение

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 получаются 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 прецезионного 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.

Глава 1. Обзор литературы. Постановка задачи

1.1 Основные методы получения карбидокремниевых керамик

Благодаря высокой твердости, прочности и химической стойкости керамические материалы на основе карбида кремния в настоящее время широко используются в различных областях промышленности в качестве жаростойких деталей установок, пар трения, тиглей и нагревателей [1].

Во многом это обусловлено свойствами самого карбида кремния, который наряду с низкой плотностью (3,21 г/см^3) обладает высокими значениями упругих модулей, высокой твердостью (~ 9,2 – 9,3 по Моссу) [2] и хорошей химической стойкостью в широком диапазоне температур [1, 3].

В настоящее время существует несколько методов получения керамических материалов на основе карбида кремния, среди которых можно выделить горячепрессованный, реакционносвязанный и рекристаллизованный карбид кремния и силицированные графиты.

Горячепрессованные керамики получают прессованием порошка карбида кремния в графитовых пресс-формах при температурах ~ 2000 °C [1, 4, 5, 6]. Для ускорения процесса спекания и повышения эксплуатационных характеристик керамики в исходную шихту добавляют другие компоненты, в частности B, C, Al. В связи с высоким ~ 80 – 99 % содержанием карбида кремния и минимальной пористостью (рисунок 1) такие керамики показывают хорошую химическую стойкость, стойкость к истиранию и высокие механические характеристики. Для получения таких керамик используется сложное оборудование, и обработка керамики осложнена высокой твердостью материала. В связи с этим детали из горячепрессованного карбида кремния обладают высокой себестоимостью и преимущественно используются для задач, предъявляющих особые требования к температурной и химической стойкости и прочности материала.

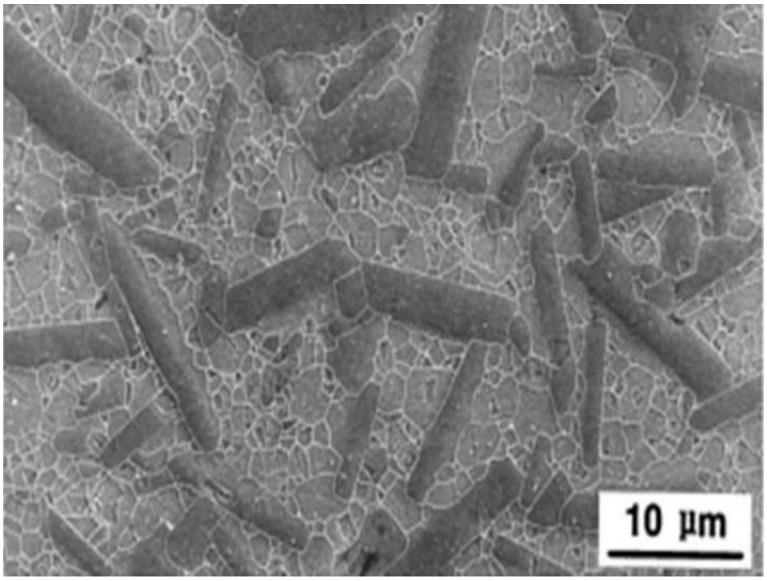


Рисунок 1 – Микроструктура горячепрессованного карбида кремния [6].

Реакционносвязанный карбид кремния [1, 7, 8] получают путем силицирования заранее приготовленной матрицы, состоящей из порошков карбида кремния и углерода. Такие керамики уступают по химической стойкости [1, 9] горячепрессованному карбиду кремния, что связано с наличием в их структуре остаточного кремния (рисунок 2). При этом механические характеристики таких материалов достаточно высоки, а стоимость изготовления заметно ниже, чем у горячепрессованного карбида кремния.

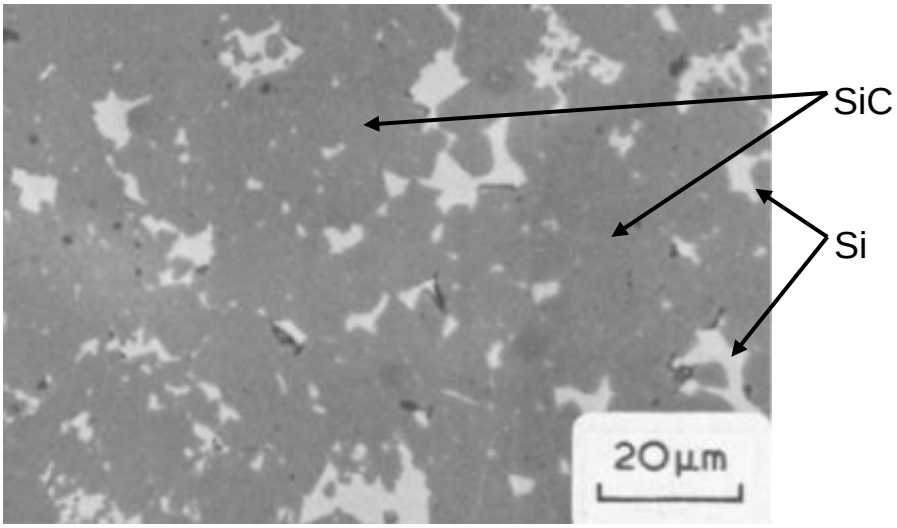


Рисунок 2 – Микроструктура реакционносвязанного карбида кремния [8].

Силицированные графиты получают силицированием заготовок из графита определенных марок [1, 10]. В структуре керамики (рисунок 3) присутствуют значительные количества остаточного углерода, который снижает ее механические характеристики, однако при этом значительно улучшает фрикционные свойства. Основная область применения силицированных графитов – это изготовления пар трения различных типов (торцевые уплотнения, подшипники скольжения).

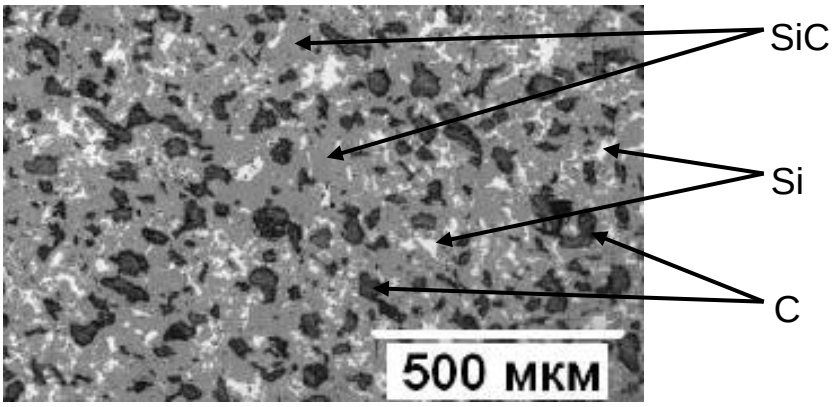


Рисунок 3 – Микроструктура силицированного графита [10].

Рекристаллизованный карбид кремния [1, 10, 12] получают путем отжига при 2200 – 2400 °С смеси порошка карбида кремния со связующим. В результате такой обработки получается крупнозернистая керамика с высоким уровнем пористости (рисунок 4), что значительно снижает ее механические характеристики. Достоинством этой керамики является высокое (> 99 %) содержание карбида кремния, возможность получения крупногабаритных изделий путем экструзии исходной смеси и низкая стоимость. В основном такие керамики применяют для изготовления нагревательных элементов.

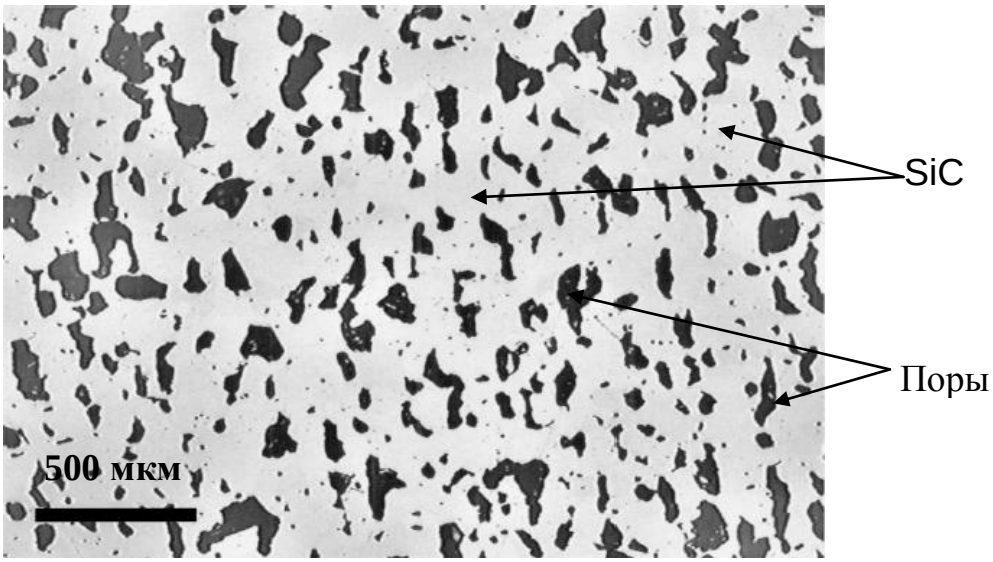


Рисунок 4 – Микроструктура рекристаллизованного карбида кремния [10].

В последние десятилетия активно развиваются методы получения композитов на основе карбидокремниевой матрицы, упрочненной SiC волокнами (рисунок 5) [13, 14]. Такие материалы сочетают в себе высокую прочность, трещиностойкость и сопротивление ползучести, что позволяет использовать их в качестве элементов конструкций газотурбинных двигателей.

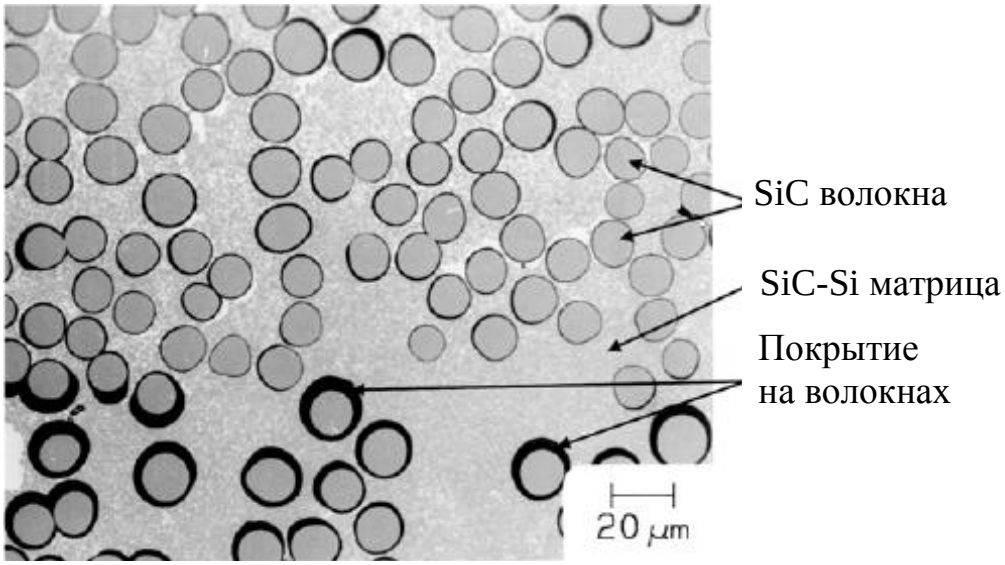


Рисунок 5 – Микроструктура SiC/SiC композита [13].

Механические характеристики карбидокремниевых материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Механические характеристики карбидокремниевых керамик [1].

Тип материала	Плотность, г/см3	Пористость, %	Модуль упругости E, ГПа	Модуль сдвига G, ГПа	Предел прочности на изгиб, МПа	Предел прочности на сжатие, МПа
Горячепрессованный SiC	3,05 – 3,10	0	340 – 390	-	-	400 – 1300
Реакционносвязанный SiC	3,05 – 3,20	0,5 – 3	369 – 476	158 – 165	100 – 440	1030 – 1700
Рекристаллизованный SiC	2,0 – 2,5	22 – 40	135 – 137	566 – 583	-	25 – 40
Силицированные графиты	2,25 – 2,40	-	-	-	70 – 90	130 – 160
	2,50 – 2,70	-	-	-	90 – 110	300 – 320

1.2 Методы получения структура и свойства биоморфных керамик и композитов

Одним из новых типов материалов, который активно стали изучать в последние годы, являются биоморфные карбидокремниевые керамики и композиты [15]. Характерной особенностью таких материалов является использование древесины в качестве основы для их получения, что оказывает значительное влияние на их структуру и свойства.

Древесина обладает сложной структурой, которая заметно различается у хвойных и лиственных пород. Основная часть ее объема состоит из клеток, имеющих форму микроканалов, вытянутых в направлении роста дерева и соединенных порами в их стенках [16]. Плотность древесины может меняться на порядок, от 0,12 г/см^3 для бальсы до 1,3 г/см^3 у бакаута [16], что позволяет в широких пределах управлять свойствами биоморфных материалов.

В связи с анизотропией структуры древесины для ее описания принято выделять три главных разреза и три главных направления, как показано на рисунке 6 [16]. Такая терминология применяется при описании биоморфных материалов, что связано с хорошим сохранением в них многих структурных особенностей древесины.

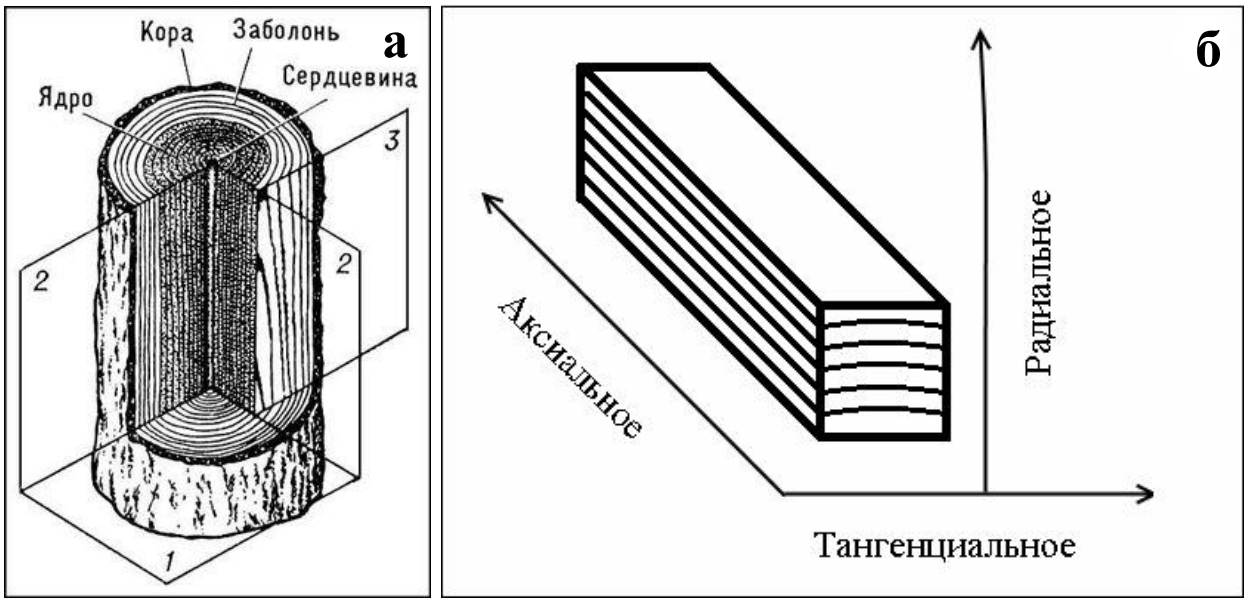


Рисунок 6 – Основные: а – разрезы (1 – поперечный; 2 – радиальный; 3 – тангенциальный) [16]; б – направления в древесине.

На рисунке 7 представлена схема одного из наиболее распространенных методов получения биоморфных карбидокремниевых материалов.

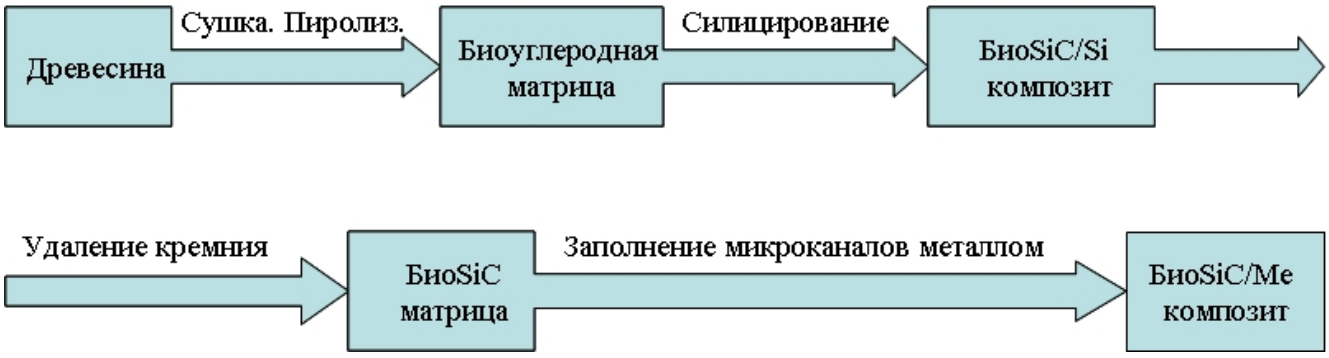


Рисунок 7 – Схема получения биоморфных материалов.

На первой стадии древесину сушат при температурах 80 – 105 ºС в течение нескольких часов, после чего образец пиролизуют в инертной среде (Ar, N_2). Во время пиролиза основная доля компонентов древесины разлагается при температурах 200 – 400ºС [15, 17, 18] с образованием угарного и углекислого газов и выделением жижки, состоящей из различных органических соединений

[16]. При этом образец древесины превращается в пористый углеродный остаток (рисунок 8), являющийся основой для получения биоморфного SiC/Si композита.

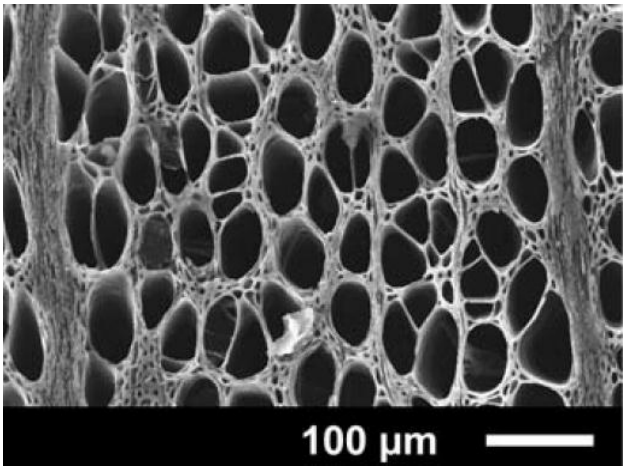


Рисунок 8 – Микроструктура биоуглеродной матрицы на основе бука [19].

Полученные углеродные матрицы силицируют. В связи с малым диаметром каналов и хорошей смачиваемостью углерода расплавом кремния происходит быстрое (~ 1 – 10 с [15, 19]) и полное заполнение микроканалов расплавом. Экспериментально было показано, что основной процесс взаимодействия биоуглеродной матрицы с жидким кремнием происходит за ~ 10 минут, при этом дополнительная выдержка заготовки в расплаве приводит к небольшому повышению плотности и положительно влияет на механические характеристики получаемого SiC/Si композита [20]. Одним из основных достоинств биоморфных SiC/Si композитов является постоянство формы образца, и нулевое [15, 18] или незначительное < 1 % [21] изменение размера при силицировании.

Морфология биоSiC/Si композитов (рисунок 9) определяется исходной структурой и плотностью биоуглеродных заготовок. Основными фазами, входящими в состав биоморфного композита, являются карбид кремния, образующий связанную микроканальную матрицу, остаточный кремний, заполняющий микроканалы и, для некоторых пород, остаточный углерод (рисунок 9 б). При этом во многих работах сообщали о наличии в образцах пор, однако причины их появления подробно не рассматривали [15, 18, 21].

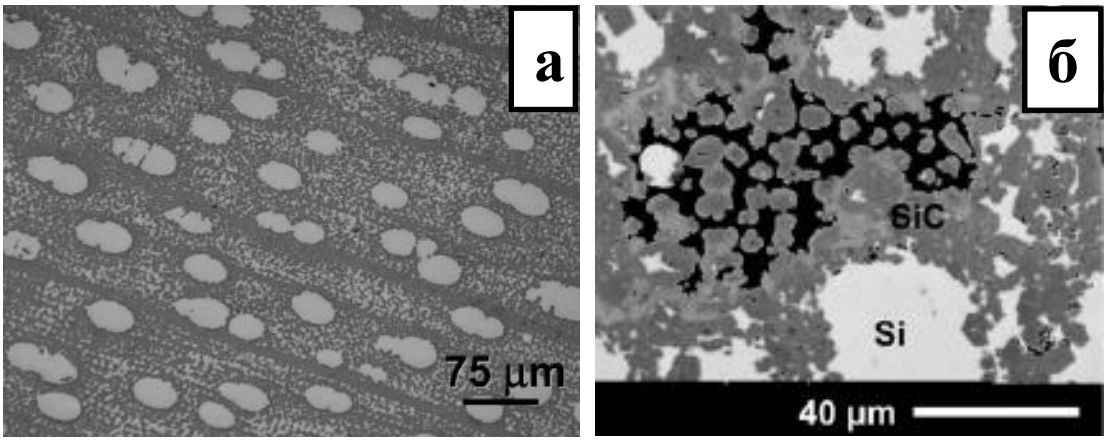


Рисунок 9 – Микроструктура биоморфного SiC/Si/C композита: а) не содержащего [22] и б) содержащего остаточный углерод (область черного цвета) [19].

Микроканальная структура биоморфных композитов обуславливает их высокие механические характеристики. Прочность на изгиб аксиально-вытянутых образцов биоSiC/Si композитов на основе бука, дуба, клена, сосны и березы находится в пределах 200 – 350 МПа [18, 23]. Прочность на изгиб композитов практически не меняется до ~ 1000 °С, однако при более высоких температурах она начинает снижаться в связи с размягчением кремния [18, 22]. Прочность композитов на сжатие в аксиальном направлении составила ~ 1000 – 1400 МПа [23]. Таким образом, по своим механическим характеристикам биоморфные композиты не уступают реакционносвязанным керамикам различного состава (см. таблицу 1). Более того, при одинаковом содержании кремния прочность биоморфных SiC/Si композитов выше, чем у реакционносвязанного карбида кремния [23, 24, 25], что позволяет их применять для изготовления деталей или элементов конструкций, работающих в широком диапазоне температур.

Кроме того, из биоморфных SiC/Si композитов могут быть получены биоморфные SiC матрицы, для чего остаточный кремний удаляют путем химического травления [19, 24, 26], испарения в вакууме при высоких температурах [20, 27] или за счет капиллярных сил при контакте разогретого образца с порошком графита [21]. Такие матрицы, обладая связанной

микроканальной структурой (рисунок 10), относительно высокой прочностью [24, 25, 28] и регулируемым уровнем пористости, который может доходить до 70 – 80 % [25, 28, 29], рассматривают в качестве материалов для изготовления нагревательных элементов, фильтров и носителей катализаторов [23, 30]. Кроме того, они могут использоваться в качестве основы для заполнения металлами или сплавами для получения SiC/Me композитов [31, 32].

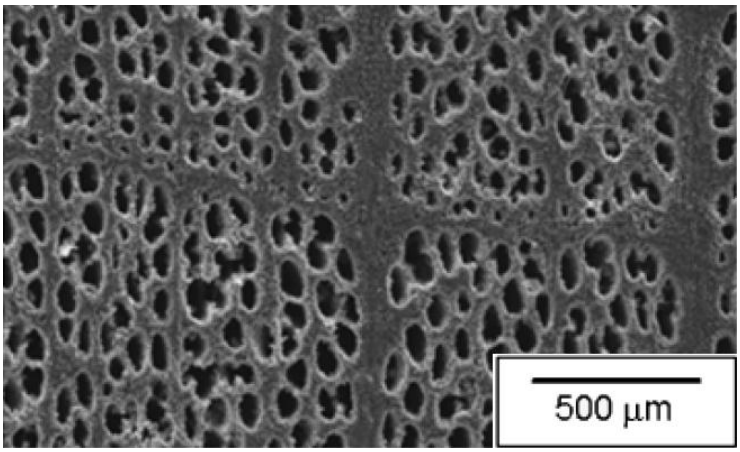


Рисунок 10 – Биоморфная SiC матрица на основе бука [33].

К настоящему времени были изготовлены опытные образцы биоморфных композитов с медью, алюминием и сплавами на его основе. Для получения композита с медью использовали электрохимическое осаждение из раствора [31, 32], алюминий вводили в микроканалы путем пропитки под давлением [34]. В работах [35, 36] использовали сплав Al(76)-Si(13)-Mg(9), который смачивал карбид кремния, и заполнение микроканалов происходило за счет капиллярных сил непосредственно при контакте биоSiC матрицы с расплавом.

Характеристики биоSiC/Me композитов позволяют применять их в различных областях промышленности. В частности, в работе [32] биоморфные композиты с медью рассматривали в качестве перспективного материала для изготовления радиаторов для микроэлектроники. Жесткая карбидокремниевая матрица обеспечивает низкий коэффициент термического расширения (КТР) материала, в то время медные микроволокна в каналах обеспечивают хороший теплоотвод [32]. Механические характеристики композитов изучали в работах

[34, 35, 36] и было показано, что наполнение биоSiC матриц металлом позволяет повысить их прочность и пластичность, а также значительно уменьшить анизотропию механических свойств. Тем не менее, к настоящему моменту количество работ по биоморфным композитам не велико и особенности получения и свойств таких материалов изучены слабо.

Микроканальная структура, возможность управления структурой за счет выбора исходной древесины и отсутствие усадок при силицировании позволяют считать биоморфные матрицы и композиты весьма перспективными материалами, которые к настоящему моменту остаются малоизученными. Не до конца оптимизирован процесс силицирования, и пористость SiC/Si композитов в работах различных авторов заметно различалась. Практически не затронутыми остались вопросы управления характеристиками биоморфных материалов за счет предварительного прессования древесины или путем заполнения микроканалов SiC матриц другими компонентами. Кроме того, биоморфные SiC/Si композиты и SiC матрицы до сих пор остаются преимущественно объектом лабораторных исследований и не нашли своей области применения.

В связи с этим целью данной диссертационной работы являлось получение и исследование свойств биоморфных карбидокремниевых керамик и композитов, разработка новых технологий получения изделий из них.

Глава 2. Получение, структура и свойства биоморфных карбидокремниевых композитов.

Несмотря на большой интерес, проявляемый к биоморфным материалам, примеры их широкого применения в промышленности в настоящее время не известны. Частично это обусловлено сложностью изготовления крупногабаритных изделий, а также определенной вариативностью свойств, характерной для биоморфных материалов, что требует дополнительного изучения. Так же слабоизученной остается задача получения композитов на основе биоморфных карбидокремниевых матриц с металлами.

В связи с этим в данной главе изучали особенности процесса получения, структуру и свойства биоморфных углеродных матриц и SiC/Si/C композитов. Для получения SiC/Me композитов исследовали взаимодействие биоморфного карбида кремния с расплавами металлов и сплавов. Кроме того, были рассмотрены два перспективных направления, в которых могут быть использованы биоморфные материалы: сварка керамических и металлических деталей и изготовление изделий сложных форм, для чего изучали особенности технологической обработки мягких биоуглеродных матриц.

2.1 Получение и структура биоморфных материалов: пиролиз древесины, силицирование биоуглеродных матриц.

2.1.1 Пиролиз древесины.

Первой стадией получения биоморфных композитов является процесс пиролиза (термическое разложение древесины при недостатке кислорода), при проведении которого образец древесины теряет около 70 % массы и испытывает значительные усадки. Величины усадок зависят от породы древесины и составляют 14 – 23, 21 – 33, 22 – 40 % в продольном, радиальном и тангенциальном направлении, соответственно [15, 18]. При этом плотность

биоуглеродных матриц по сравнению с исходной древесиной снижается на 10 – 30 % [17, 29, 37].

В связи со значительными усадками и выделением продуктов разложения во время пиролиза в объеме древесины появляются напряжения, которые могут привести к искривлению и растрескиванию материала, как показано на рисунке 11.



Рисунок 11 – Образец биоуглеродной матрицы на основе сосны с дефектами, полученными в процессе пиролиза.

Для предотвращения образования подобных дефектов, как правило, использовались низкие скорости разогрева (~ 5 – 60 °C/час) [15, 17], что существенно увеличивало время проведения процесса пиролиза, в особенности крупногабаритных образцов. Наиболее подробно этот вопрос рассмотрен в работе [38], в которой было предложено разделить процесс пиролиза на четыре этапа с различной скоростью нагрева. По температурному диапазону эти этапы приблизительно соответствуют стадиям сушки древесины (60 °C/час до 85 °C), удаления связанной воды (5 °C/час до 200 °C), разложения основных компонентов древесины (3 °C/час до 400 °C) и финальному этапу (10 °C/час до 600 °C), во

время которого реакции разложения практически заканчиваются. Использование таких режимов позволило авторам пиролизовать образцы древесины с размерами до 6,25·20·20 см, однако многие параметры процесса (количество температурных диапазонов, влияние породы и плотности образцов древесины на скорость пиролиза и др.) требуют дополнительного уточнения, в связи с чем задача оптимизации процесса пиролиза остается актуальной.

В данной работе для пиролиза древесины различных пород был разработан полугерметичный реактор, показанный на рисунке 12. Реактор помещали в печь СНОЛ 6/10 с регулятором температуры ПТ-200, позволяющим обеспечивать медленный разогрев с заданной скоростью. Пиролиз проводили в атмосфере продуктов распада древесины. В связи с тем, что объем газообразных продуктов распада значительно превышает объем реактора, был предусмотрен вывод для их удаления. Внешняя атмосфера была отделена от объема реактора водяным затвором.

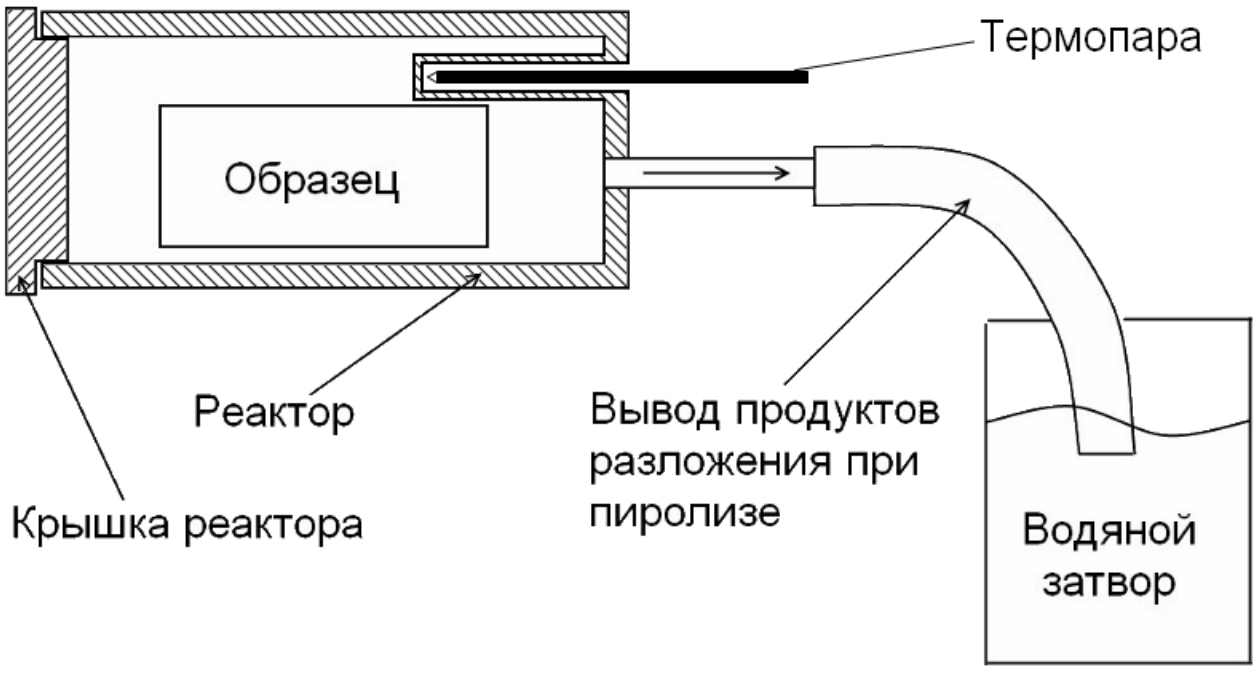


Рисунок 12 – Схема реактора для пиролиза древесины.

Во время процесса пиролиза образцы нагревали с заданной скоростью до температуры 800 °С, производили выдержку в течение 5 минут, после чего печь отключали и образцы охлаждались в свободном режиме. В процессе пиролиза образцы теряли 71 – 74 % массы и изменяли свои размеры, при этом усадки заметно различались в зависимости от породы древесины и направления [39]. Плотность биоуглеродных матриц в зависимости от породы древесины менялась в пределах от 0,28 до 0,56 г/см^3.

Наибольшее внимание уделялось оптимизации режимов получения крупногабаритных образцов биоуглеродных матриц. Проведенные исследования показали, что можно сократить общее время проведения процесса пиролиза на 20 часов и, тем самым, существенно снизить его стоимость за счет снижения до 5 часов стадии предварительной сушки и удаления связанной влаги из образцов при температуре 120 °С. Использование данных режимов позволило пиролизовать крупногабаритные образцы древесины, размеры которых были ограничены только объемом реактора и размерами исходного материала. В частности, на рисунке 13 показан пример пиролиза образца древесины (сосна) размером 24·14·4 см^3.

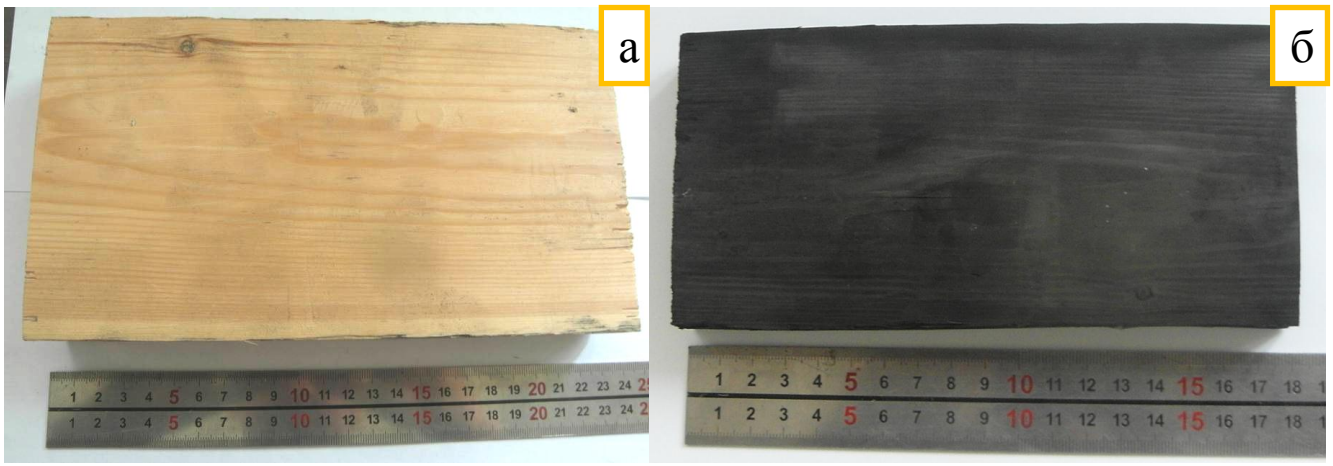


Рисунок 13 – Крупногабаритный образец древесины: а – до; б – после процесса пиролиза.

Исследования микроструктуры и элементного состава образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе с полевой эмиссией Carl Zeiss Supra 50 VP. Микроскоп был оснащен несколькими детекторами вторичных электронов: стандартным детектором вторичных электронов Эверхарта-Торнли (SE) и In-lens-детектором вторичных электронов, встроенным непосредственно в пушку микроскопа над объективной линзой, используемым для получения изображений высокого разрешения. Микроскоп был оснащен системой микроанализа с энергодисперсионным (EDX) спектрометром для определения элементного состава фаз.

На рисунке 14 показаны микроструктуры биоуглеродных матриц, полученных на основе различных типов древесины. Видно, что в результате пиролиза древесина превращается в микроканальную углеродную матрицу, структура которой сильно зависит от породы. Биоуглеродные матрицы на основе хвойных пород (сосна, ель, лиственница) имели схожую морфологию и состояли из протяженных каналов на основе трахеид, объемная доля которых в древесине превышает 90 % [16]. На примере ели (рисунок 14 а, б) можно увидеть, что диаметр трахеид плавно уменьшается в пределах годового кольца от $\sim 15 - 25$ мкм до $\sim 5 - 15$ мкм в областях ранней и поздней древесины, при этом толщина клеточной стенки возрастает с $1 - 2$ мкм до $3 - 6$ мкм, соответственно. Также в структуре хвойных пород можно заметить смоляные ходы и сердцевинные лучи, вытянутые в радиальном направлении, однако их объемная доля невелика.

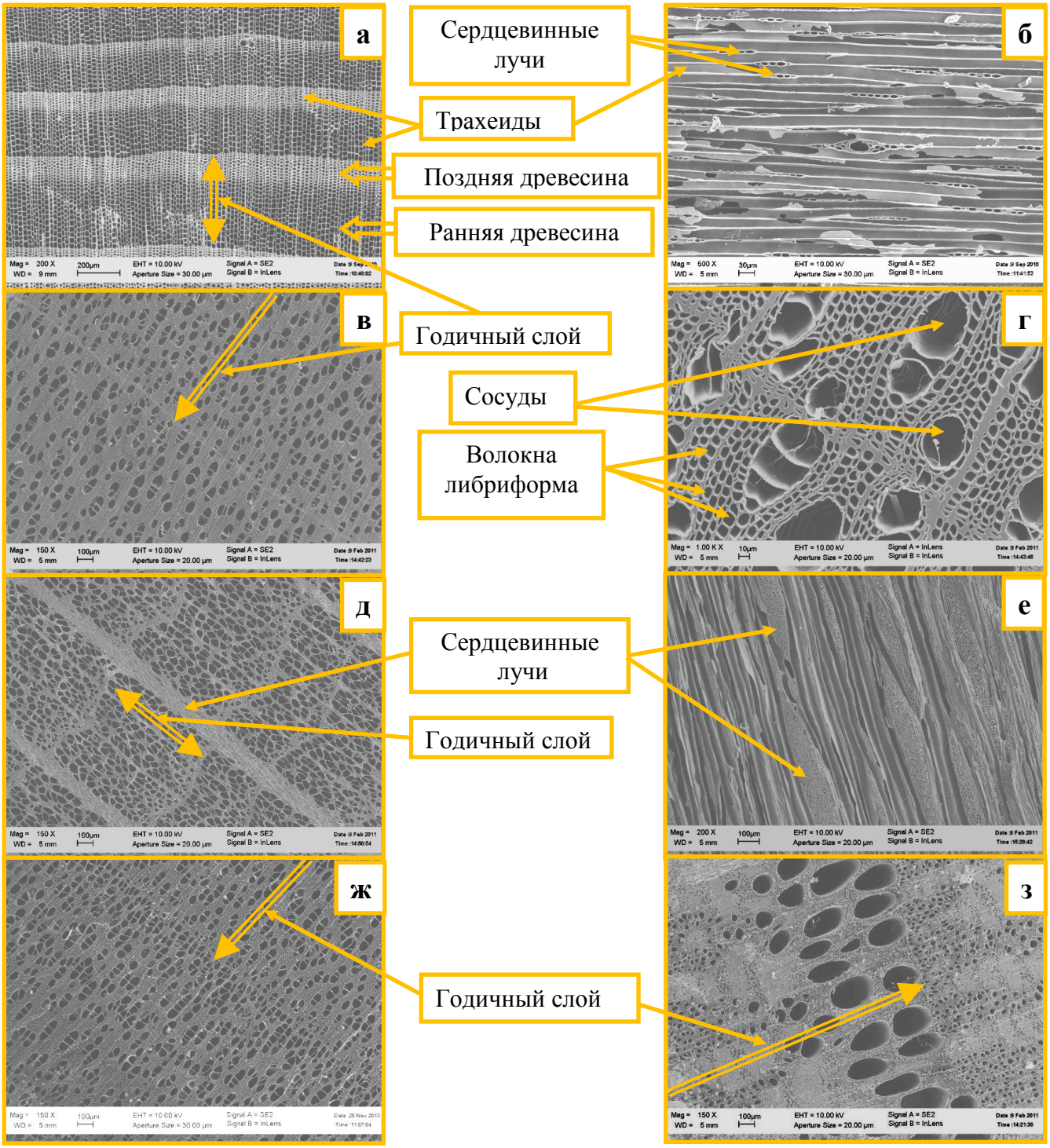


Рисунок 14 – Микроструктура биоуглеродных матриц: а – ель, поперечный разрез; б – ель, тангенциальный разрез; в, г – береза, поперечный разрез; д – бук, поперечный разрез; е – бук, тангенциальный разрез; ж – осина, поперечный разрез; з – дуб поперечный разрез.

В лиственных породах, таких как береза, осина и бук, основными тканями являются клетки либриформа небольшого диаметра, выполняющие механические функции, и крупные сосуды, проводящие питательные вещества и воду [16]. В связи с этим в структуре биоуглеродных матриц (рисунок 14 в – ж) наблюдалось бимодальное распределение каналов по размеру (2 – 10 мкм для каналов на основе либриформа и 50 – 90 мкм для каналов на основе сосудов), причем они были равномерно расположены в объеме материала. Доля сердцевинных лучей в лиственных породах обычно больше, чем в хвойных, что особенно заметно проявляется в микроструктуре бука (рисунок 14 д, е).

Для дуба, изображенного на рисунке 14 з, была характерна неоднородная структура с большим разбросом поперечных размеров (от 2 до 200 мкм) и толщины стенок микроканалов, что приводило к значительным изменениям локальной плотности биоуглеродной матрицы.

Процесс пиролиза позволяет сохранить не только характерную морфологию основных тканей древесины, но и особенности строения клеток. В частности, сохранение пор, связывающих соседние клетки (рисунок 15), является важным для процесса силицирования, обеспечивая проницаемость матрицы для расплава кремния не только вдоль оси роста, но и перпендикулярно ей.

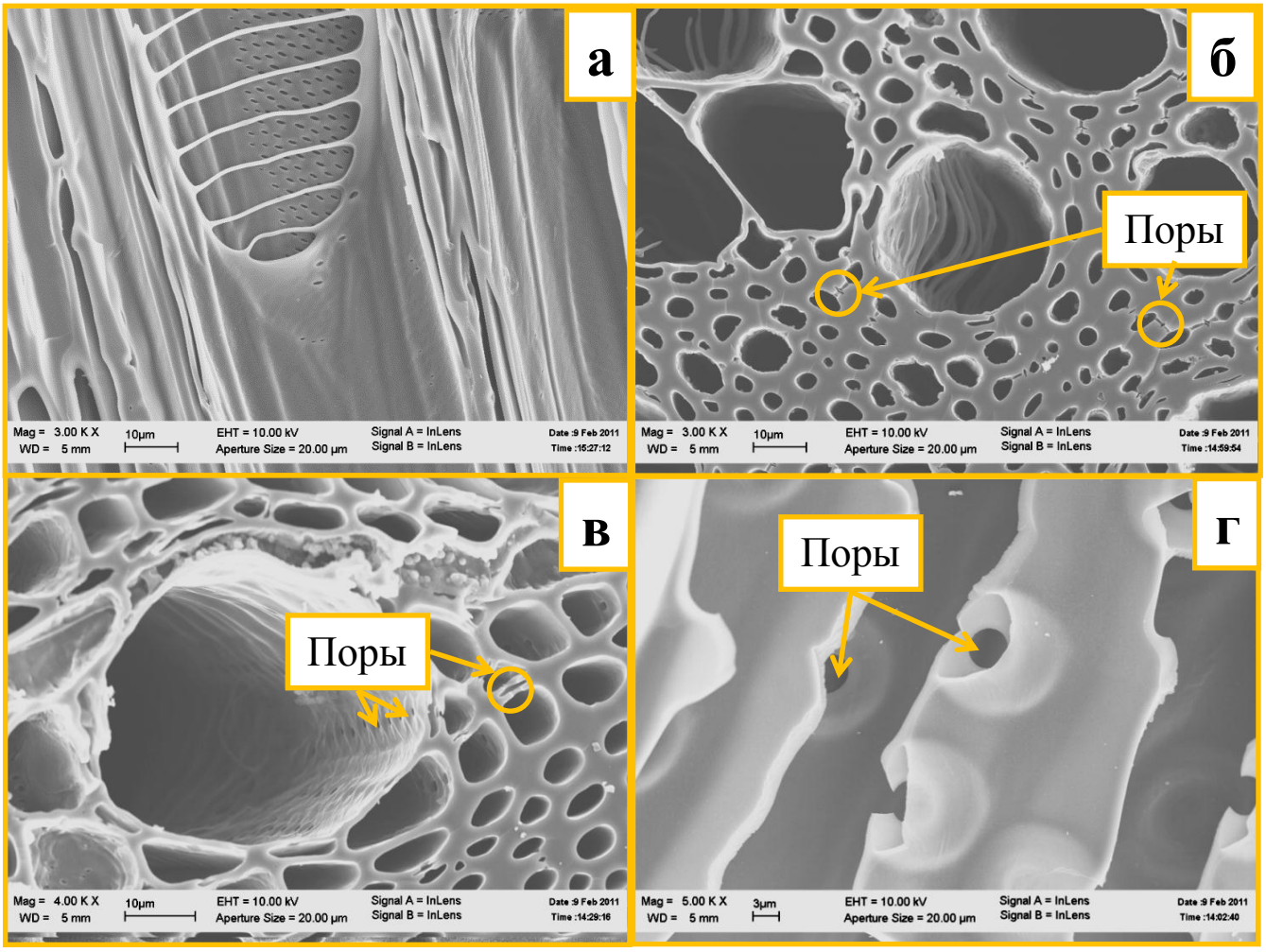


Рисунок 15 – Поры в стенках микроканалов биоуглеродных матриц на основе: а – березы, б – бука; в – дуба; г – сосны.

2.1.2 Силицирование биоуглеродных матриц.

Силицирование (пропитка и химическое взаимодействие углерода с расплавом кремния) полученных биоуглеродных матриц проводили методом дождевания [40], при котором кремний располагался над образцами биоуглеродных матриц. Процесс проводили в вакууме (~ 10 Па) в тепловой зоне с графитовым нагревателем. Температуру повышали до начала плавления кремния, время силицирования составляло ~ 30 минут, после чего печь выключали и образцы охлаждались в свободном режиме. В результате были получены биоморфные SiC/Si/C композиты, размеры которых практически не отличались от размеров биоуглеродным матриц до силицирования.

Структура биоSiC/Si/C композитов определялась структурой исходных биоуглеродных матриц и для разных пород заметно различалась, как показано на рисунке 16. Практически во всех случаях композиты сохраняли характерную структуру древесины и состояли из микроканальной карбидокремниевой матрицы, заполненной остаточным кремнием. Композиты на основе березы, осины, бука и клена обладали равномерной структурой и практически не содержали остаточного углерода и пор, как показано на рисунках 16 а, б, в. Структура композитов на основе дуба (рисунок 16 г) была более неоднородной и в ней присутствовали как большие каналы на основе сосудов, полностью заполненные кремнием, так и области с остаточным углеродом.

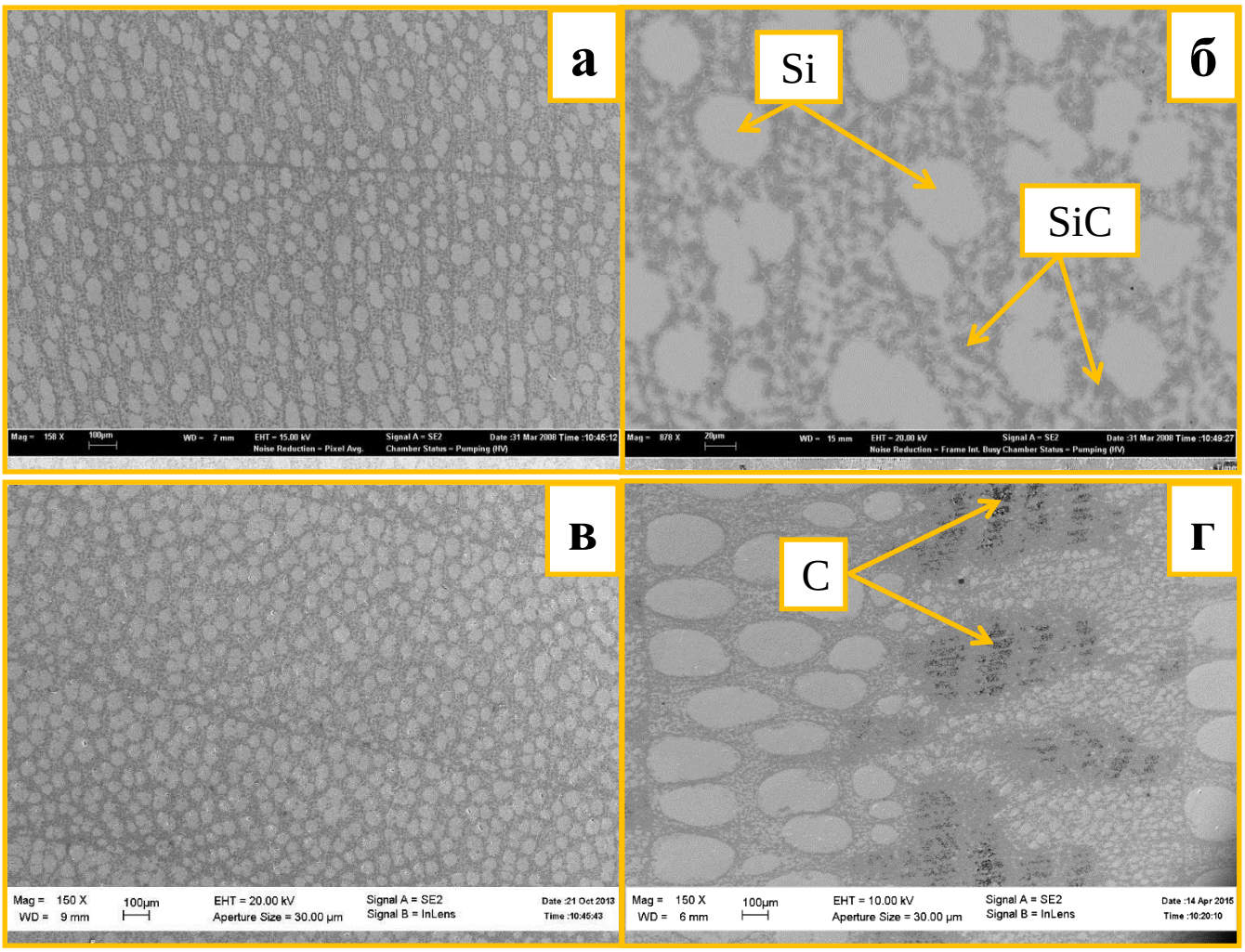


Рисунок 16 – Микроструктура биоморфных SiC/Si/C композитов на основе: а, б – березы; в – клена; г – дуба.

При силицировании образцов на основе сосны структура SiC/Si/C композита сильно зависела от плотности биоуглеродной матрицы (рисунок 17). При низкой исходной плотности в структуре композита присутствовали области ранней древесины с разрушенной микроканальной структурой (рисунок 17 а). По мере увеличения плотности матриц такие области исчезали (рисунок 17 б) и в областях поздней древесины в заметных количествах присутствовал остаточный углерод (рисунок 17 в).

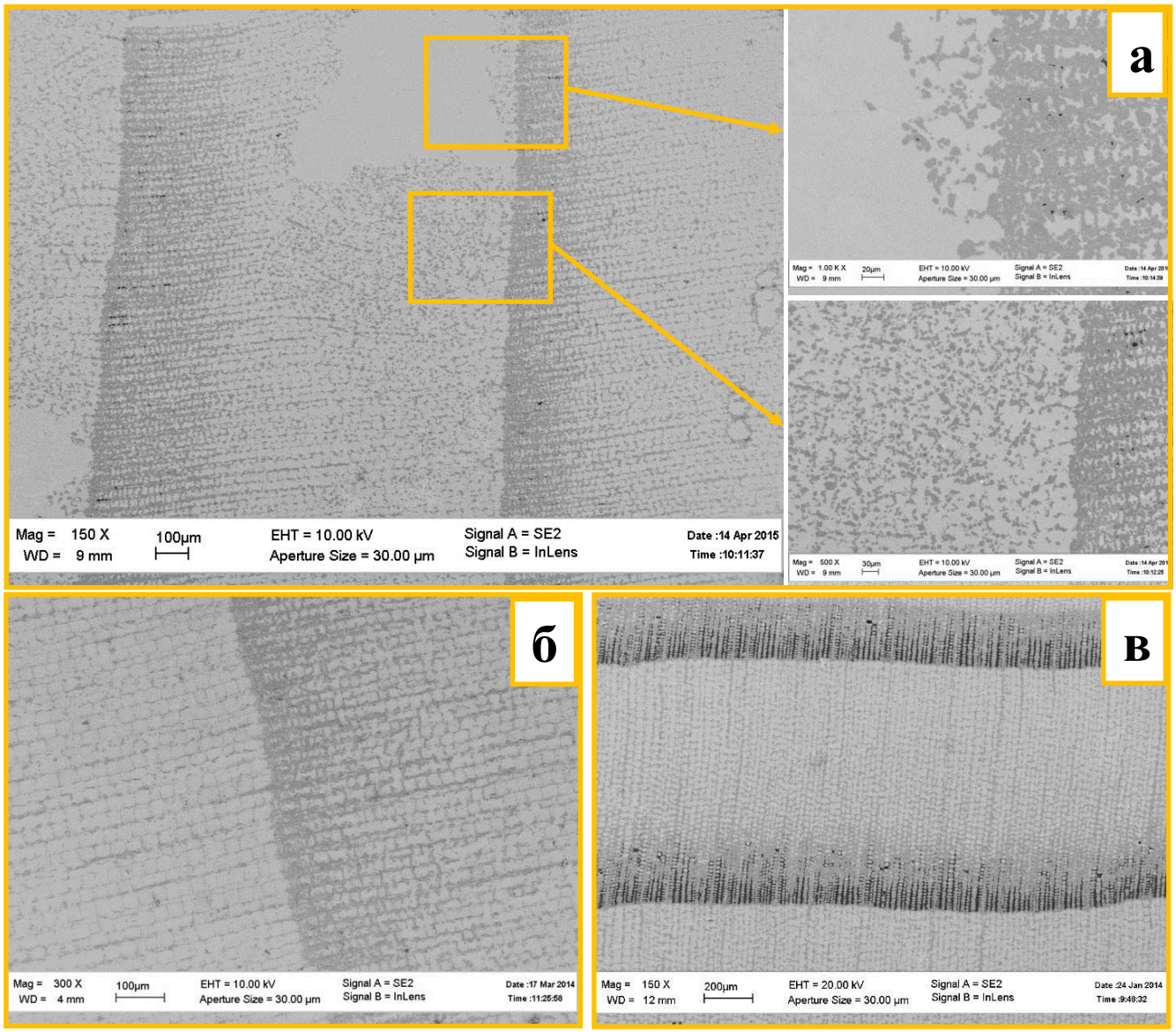


Рисунок 17 – Микроструктура биоморфных SiC/Si/C композитов на основе сосны с плотностью: а – 0,28 г/см^3; б – 0,34 г/см^3; в – 0,40 г/см^3.

Следует отметить, что остаточный углерод часто встречался в исследованных образцах, хотя его содержание в большинстве случаев было невелико. Основной причиной его появления является неполное силицирование крупных участков углерода, обусловленное образованием на их поверхности слоя SiC толщиной 5 – 7 мкм, который препятствует взаимодействию углерода с расплавом кремния. В матрицах на основе березы такие участки присутствовали на границе между годичными кольцами, а в хвойных породах встречались в областях поздней древесины, как показано на рисунках 18 а – в. В тех случаях, когда в биоуглеродных матрицах присутствовали узкие микроканалы с толстыми стенками, карбид кремния мог полностью заполнить канал и перекрыть доступ расплаву, как показано на рисунках 18 в, г.

Кроме того, в остаточном углероде также встречались единичные поры (рисунок 18 а, в) и незаполненные кремнием микроканалы (рисунок 18 г), которые, вероятно, и до процесса силицирования имели слабую транспортную связь с открытой микроканальной пористой структурой биоуглеродной матрицы или были полностью от нее изолированы. Тем не менее, общее содержание пор было крайне мало («1 %), в связи с чем их влиянием на свойства биоморфных материалов можно пренебречь.

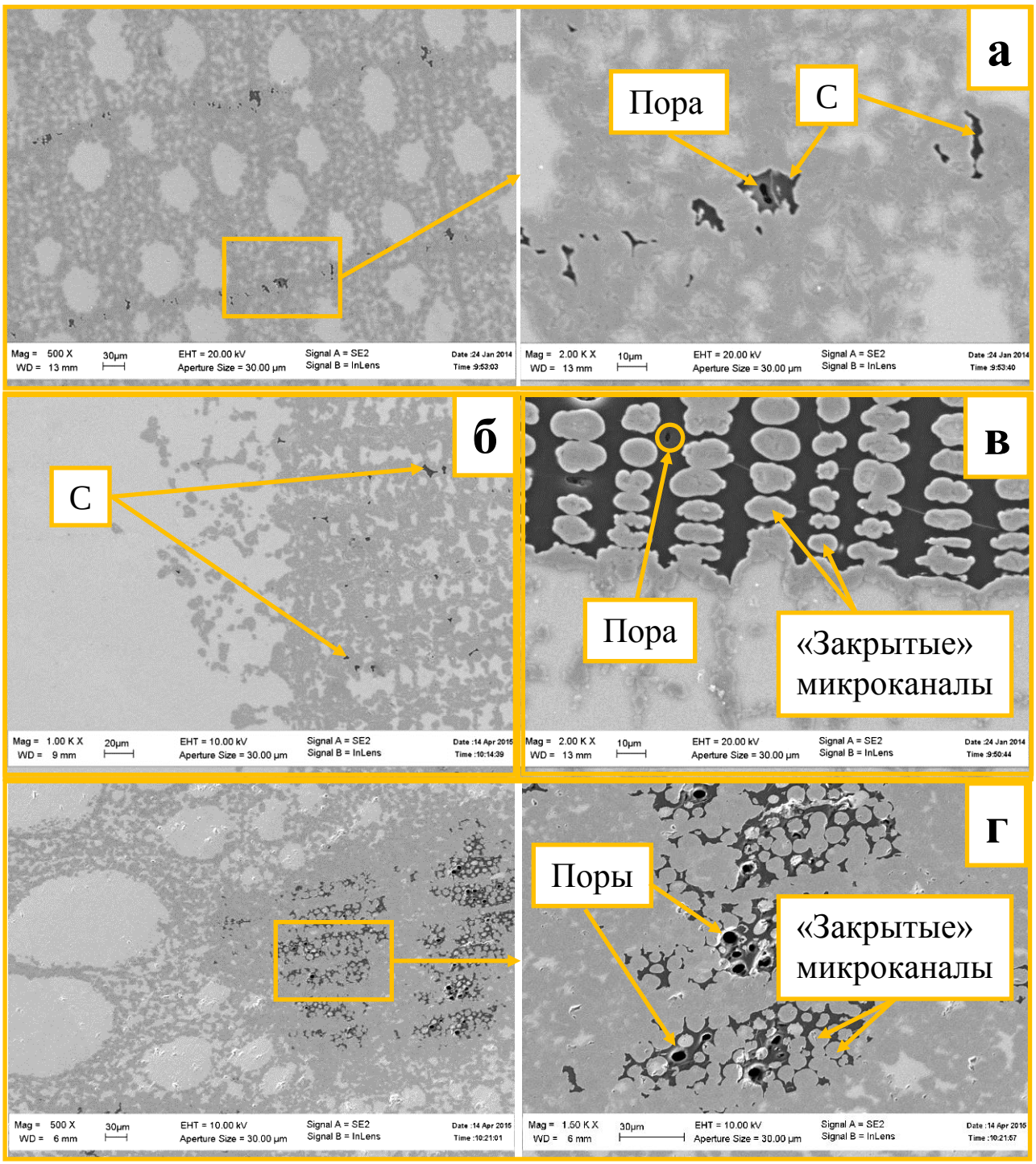


Рисунок 18 – Остаточный углерод (фаза черного цвета) в структуре биоморфных SiC/Si/C композитов на основе: а – березы (плотность исходной биоуглеродной матрицы 0,47 г/см^3); б, в – сосны (плотность матрицы 0,28 и 0,40 г/см^3, соответственно); г – дуба (плотность матрицы 0,48 г/см^3).

2.2 Расчет фазового состава биоморфных SiC/Si/C композитов

Одной из важнейших характеристик любого материала является его фазовый состав. В биоморфных SiC/Si/C композитах основными фазами являются карбид кремния и кремний, однако в большинстве исследованных образцов также присутствовал остаточный углерод, который может оказывать значительное влияние на фрикционные, электрические и механические свойства. При этом вероятность его появления и содержание было достаточно сложно предсказать. В частности, сравнивая рисунки 17 в и 18 а, хорошо видно, что в композите на основе сосны, несмотря на более низкую исходную плотность матрицы, содержание углерода было заметно выше, чем в композите на основе березы. В связи с этим можно сделать вывод, что на содержание остаточного углерода в первую очередь влияет локальное распределение плотности биоуглеродных матриц, которое крайне сложно определить заранее, т.к. помимо породы древесины на него также влияют условия произрастания дерева.

Таким образом, расчет содержания остаточного углерода и, как следствие, содержание карбида кремния и остаточного кремния только по плотности исходной биоуглеродной заготовки в общем виде невозможен и определение фазового состава материала требуется проводить дополнительно. При этом использование традиционных методов определения содержания фаз по их площади на шлифе затруднено, т.к. биоморфные материалы имеют слоистое строение и выбор репрезентативного участка поверхности часто невозможен. Кроме того, изучение шлифов дает информацию только о локальной структуре материала. В связи с этим очень важно иметь методику неразрушающего контроля, позволяющую по косвенным измерениям определить фазовый состав и степень силицирования биоуглеродных матриц.

В приложении А приводится вывод общей формулы расчета плотности SiC/Si/C композитов ($\rho_{SiC/Si/C}$), полученных путем силицирования углеродных заготовок различного типа:

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

где β – объемный коэффициент усадки; X_V^P – пористость материала после силицирования; ρ_C – плотность углеродной заготовки, г/см^3; ρ_C^0 – плотность углерода, г/см^3; k – доля непрореагировавшего углерода.

В формуле 1 содержится шесть переменных, однако четыре из них ($\beta, \rho_C, \rho_{SiC/Si/C}, \rho_C^0$) могут быть достаточно легко измерены или взяты из литературных данных. Таким образом, остается уравнение с двумя неизвестными: пористостью (X_V^P) и долей непрореагировавшего углерода (k), определить которые до окончания процесса силицирования невозможно. В тех случаях, когда одну из этих переменных можно оценить исходя из экспериментальных или теоретических соображений, фазовый состав материала может быть определен с высокой степенью точности, что хорошо видно на примере биоморфных SiC/Si/C композитов.

Так как в случае биоморфных матриц силицирование не приводит к заметному изменению размеров образцов, это позволяет принять в расчетах объемный коэффициент усадки $\beta = 1$. Кроме того, в данной работе экспериментально было показано, что использование метода дождевания позволяет получить SiC/Si/C композиты с высокой плотностью. Отдельные поры или незаполненные микроканалы встречались только в некоторых участках остаточного углерода, в которые не проникал расплав, и их содержание было незначительным, т.е. $X_V^P = 0$.

В предельном случае, когда углерод биоморфной матрицы полностью превращается в карбид кремния, т.е. $k = 0$, образуется SiC/Si композит с расчетной плотностью ($\rho_{SiC/Si}^{Calc}$):

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

Расчетная плотность SiC/Si композита хорошо согласуется с экспериментом, что подтверждают данные, представленные в таблице 2. Для

образцов на основе осины, березы и дуба отклонение плотности от расчетного значения не превышает 1,3 %. Максимальное отклонение (2,7 %) наблюдалось для образца на основе сосны высокой плотности, содержащей заметные количества остаточного углерода (см. рисунок 16 в). Дополнительно была измерена плотность SiC/Si композита на основе прессованной березы (подробнее о влиянии уплотнения на структуру и процесс силицирования будет рассказано в разделе 3.2). Показано, что, несмотря на существенно более высокую плотность исходной углеродной матрицы, результаты расчетов и эксперимента хорошо совпадают, и величина отклонения сопоставима с образцами на основе дуба и плотной сосны, хотя и увеличивается по сравнению с недеформированной березой.

Таблица 2– Плотность биоморфных SiC/Si/C композитов.

Порода древесины	Плотность биоуглеродной матрицы, г/см^3	Плотность SiC/Si/C композита, г/см^3		Отклонение измеренной плотности SiC/Si/C композита от расчетной, %
		Расчетная	Экспериментальная	
Сосна низкой плотности	0.340	2,639	2.623	0,6
Сосна высокой плотности	0.415	2,709	2.635	2,7
Дуб	0.417	2,711	2.681	1,1
Береза	0.428	2,722	2.720	0,1
Прессованная береза	0.778	3,034	2.994	1,3

Отклонение измеренной плотности SiC/Si композита от плотности, рассчитанной по формуле 2, связано с неполным протеканием процесса силицирования углеродной матрицы и по величине отклонения ($\Delta\rho_{SiC/Si} = \rho_{SiC/Si}^{Calc} - \rho_{SiC/Si/C}^{Exp}$) можно определить объемное содержание остаточного углерода X_V^C, карбида кремния X_V^{SiC} и кремния X_V^{Si} по формулам:

$$X_V^C = \frac{1}{(2{,}33 - 0{,}085 \cdot \rho_C^0)} \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

$$X_V^{SiC} = 1{,}04 \cdot \rho_C - 1{,}04 \cdot \frac{\rho_C^0}{(2{,}33 - 0{,}085 \cdot \rho_C^0)} \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

$$X_V^{Si} = 1 - 1{,}04 \cdot \rho_C + \frac{1{,}04 \cdot \rho_C^0 - 1}{(2{,}33 - 0{,}085 \cdot \rho_C^0)} \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

Для ρ_C^0=1,6 г/см^3 [41], получаем:

$$X_V^C = 0{,}456 \cdot \Delta\rho_{SiC/Si} \quad (3)$$

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

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

Полученные формулы были использованы для расчета фазового состава биоморфных композитов на основе древесины различных пород. Результаты расчета сравнивались с экспериментальными данными, полученными путем непосредственного измерения площади фаз на фотографиях микроструктуры. Для каждого образца было сделано пять снимков микроструктуры, причем область оценки ограничивали одним годовым кольцом. Доверительный интервал рассчитывался с надежностью 0,95. Сравнение проводили по содержанию углерода, т.к. в связи с мелкозернистой структурой биоморфных материалов, и большой площадью границы между карбидом кремния и кремнием на фотографиях, их четкое разделение было крайне затруднено.

В таблице 3 показано, что экспериментальные значения объемных долей фаз показали хорошее соответствие с расчетными результатами, и во всех случаях попадали в доверительный интервал. Исключение составлял образец биоSiC/Si/C на основе березы, однако по абсолютной величине разница составляла всего 0.2 % и может быть объяснена погрешностью при измерении плотности образца. Следует особо отметить, что для всех исследованных материалов разница экспериментального и рассчитанного содержания углерода не превышала 0.5 %, что свидетельствует о высокой чувствительности и точности предложенного метода.

Таблица 3 – Фазовый состав биоморфных SiC/Si/C композитов.

Тип образца	Плотность углеродной матрицы, г/см^3	Плотность SiC-Si-C материала, г/см^3	Содержание фаз, % об.					
			Расчетное			Экспериментальное		
			C	SiC	Si	C	SiC	Si
Сосна низкой плотности	0,340	2,623	0,7	33,9	65,4	0,5±0,3	-	-
Сосна высокой плотности	0,415	2,635	3,4	37,5	59,2	3,3±1,5	-	-
Дуб	0,417	2,681	1,4	41,0	57,6	1,9±1,9	-	-
Береза	0,428	2,720	0,1	44,4	55,6	0,3±0,1	-	-
Прессованная береза	0,778	2,994	1,8	76,9	21,3	1,4±0,8	-	-

Полученные экспериментальные и расчетные результаты подтверждают вывод о том, что для биоморфных материалов содержание остаточного углерода практически не зависит от исходной плотности углеродной матрицы и преимущественно определяется характерными особенностями структуры древесины, т.е. наличием в ней участков с высокой локальной плотностью (поздняя древесина, сердцевинные лучи и др.). Также следует отметить существенное увеличение содержания карбида кремния и углерода в материале на основе прессованной березы, что открывает широкие возможности по изменению характеристик SiC/Si/C материалов посредством предварительной деформации древесины.

Проведенные расчеты также позволили определить важный технологический параметр – коэффициент силицирования (R), т.е. отношение массы кремния, расходуемого во время процесса, к массе исходного материала:

$$R = \frac{2{,}33 \cdot \beta \cdot (1 - X_V^P)}{\rho_C} + (0{,}085 - \frac{2{,}33}{\rho_C^0}) \cdot k - 0{,}085$$

В предельном случае, когда содержание остаточного углерода и пористость композита равны нулю, коэффициент силицирования становится равен:

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

Предложенные формулы представляет собой удобную оценку требуемого количества кремния, и позволяют минимизировать его расход при изготовлении деталей из биоморфных SiC/Si/C композитов. Также продемонстрирована

возможность применения предложенных формул для расчета плотности и фазового состава получаемых композитов. Показано, что сравнение реальной плотности с расчетными данными является удобным методом неразрушающего контроля качества силицирования образцов, что очень важно для получения готовых деталей из биоморфных SiC/Si/C композитов.

2.3 Изучение термомеханических свойств биоморфных композитов.

Для определения механических характеристик при различных температурах измеряли прочность на сжатие и трехточечный изгиб биоморфных SiC/Si композитов. Были исследованы композиты на основе березы и бука, которые обладали равномерной структурой с объемным содержанием карбида кремния ~ 50 – 55 % и практически не содержали остаточный углерод.

Размеры образцов для измерения прочности на изгиб и сжатие составляли $3 \cdot 5 \cdot 25$ мм^3 и $5 \cdot 5 \cdot 10$ мм^3, соответственно. Испытания проводили на установке Instron. Образцы нагружали с постоянной скоростью до полного разрушения образца.

Прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$) и прочность на изгиб ($\sigma_{изг}$) вычисляли по формулам [42]

$$\sigma_{сж} = \frac{P_{сж}}{S},$$

где, $P_{сж}$ – нагрузка, при которой произошло разрушение образца; S – площадь сечения образца.

$$\sigma_{изг} = \frac{3 \cdot P_{изг} \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2},$$

где $P_{изг}$ – нагрузка, при которой произошло разрушение образца; l – расстояние между опорами, b – ширина образца, h – высота образца.

При скоростях нагружения от 0,1 до 1 мм/мин образцы разрушались хрупко (рисунок 19), причем повышение температуры испытаний до 1000 °С не изменило характер разрушения.

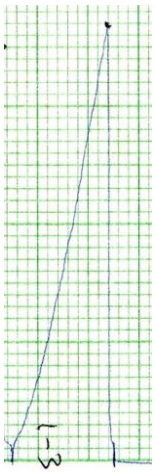


Рисунок 19 – Диаграмма разрушения биоморфного SiC/Si композита на основе бука при проведении испытания на изгиб (комнатная температура, скорость нагружения 0,2 мм/мин).

Измерения, представленные в таблице 4, показали, что по своим механическим характеристикам биоморфные SiC/Si композиты на основе березы и бука не уступают реакционносвязанным керамикам и заметно превосходят силицированные графиты и рекристаллизованный карбид кремния (см. таблицу 1), причем с увеличением температуры не наблюдается существенного изменения прочности. Также, на примере березы показано, что предварительное уплотнение древесины позволяет существенно повысить прочность биоморфных SiC/Si/C композитов за счет увеличения объемной доли карбида кремния.

Таблица 4 – 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
	Прессованная береза	20	361±45
Прочность на сжатие	Бук	20	1334±597
	Береза	20	1849±723
	Прессованная береза	20	2038±354

Для оценки возможности работы биоморфных SiC/Si композитов в условиях резких изменений температуры также была изучена их стойкость к термоудару. В качестве исследуемых материалов были выбраны биоSiC/Si композиты на основе бука, размеры образцов составляли 10·10·6 мм^3.

При проведении испытаний, образцы нагревали в печи до температуры 1100°С после чего погружали в холодную воду. На рисунке 20 показан процесс охлаждения, зафиксированный скоростной видеокамерой (240 кадров/сек).

После двадцати циклов «нагрев – охлаждение» образцы из биоморфного композита сохранили целостность, и на них не было заметно трещин (рисунок 21).

Для сравнения были проведены аналогичные испытания образцов из горячепрессованного и рекристаллизованного карбида кремния, которые разрушались после 3-5 циклов «нагрев – охлаждение» (рисунок 22).

Вероятной причиной повышенной стойкости исследуемых материалов к термоудару является их высокая прочность и наличие кремния в порах керамики, который повышает прочность материала, увеличивает его теплопроводность и уменьшает возникающие напряжения при высоких температурах, когда он становится пластичным [43].

Таким образом, проведенные исследования показали, что биоморфные SiC/Si композиты обладают высокими механическими характеристиками и стойкостью к термоудару, что позволяет использовать их для изготовления деталей, работающих в высоконагруженных конструкциях в широком диапазоне температур.

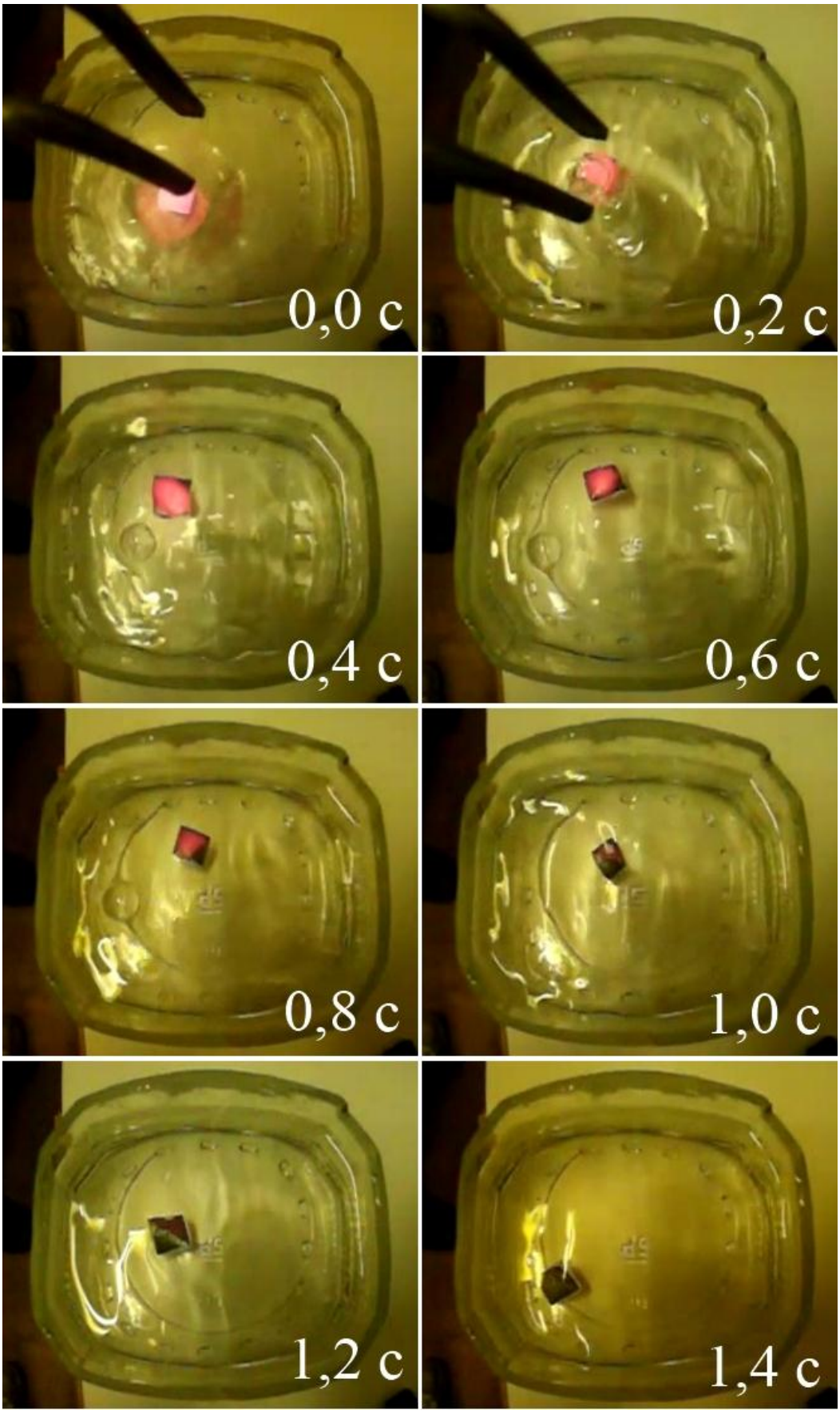


Рисунок 20 – Испытания термоударной прочности образца биоморфного SiC/Si/C композита на основе бука.

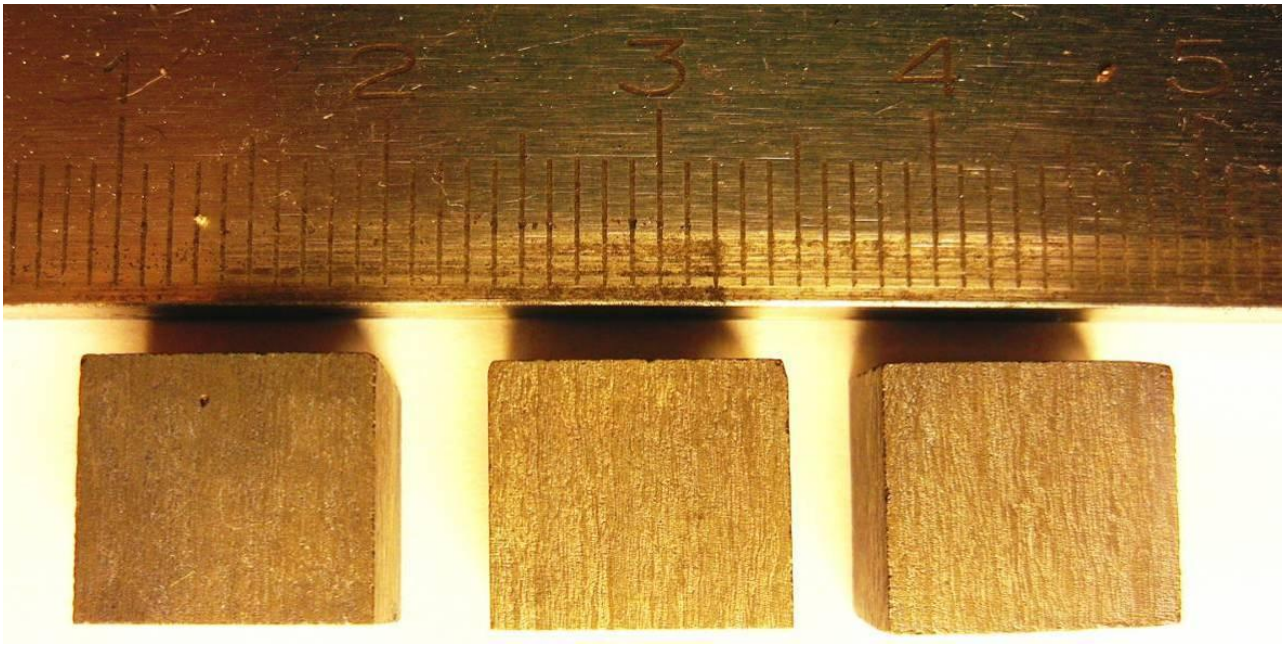


Рисунок 21 – Биоморфные SiC/Si композиты на основе бука после двадцати циклов "нагрев до 1100 °С – погружение в холодную воду".

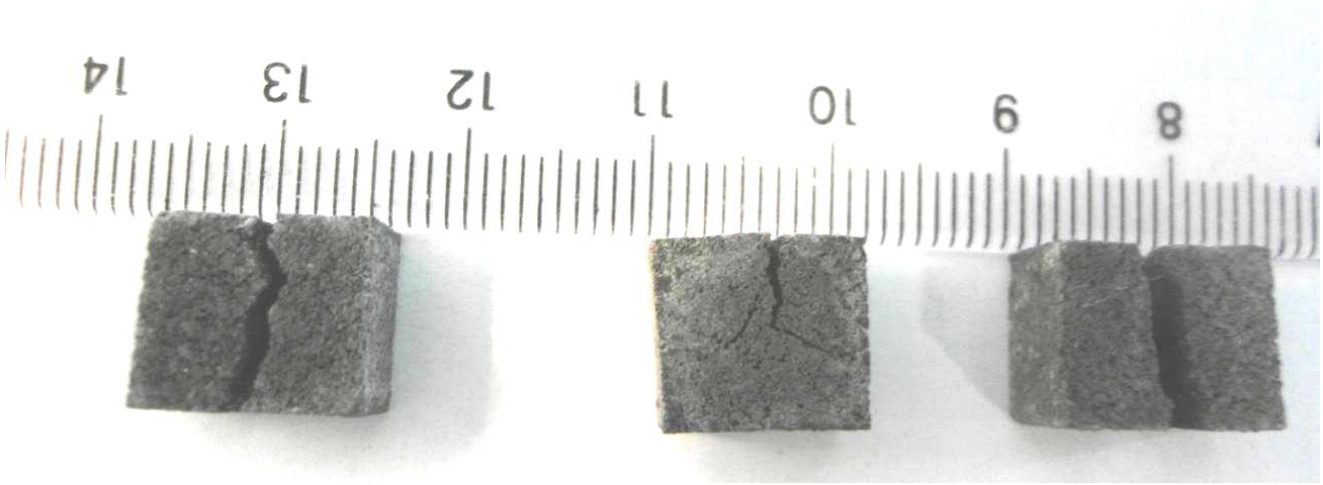


Рисунок 22 – Образцы рекристаллизованного карбида кремния после пяти циклов “нагрев до 1100 °С – погружение в холодную воду”.

2.4 Получение изделий сложных форм из биоморфных SiC/Si/C композитов

Разработанная методика получения биоморфных SiC/Si/C композитов и их высокие термомеханические характеристики позволили использовать такие

материалы для конструкционных применений. Сочетание возможности механической обработки исходных биоуглеродных матриц и отсутствия усадок при силицировании позволяет придавать заготовкам требуемую форму и минимизировать обработку конечного изделия из SiC/Si/C композита.

В данной работе для изготовления деталей сложных форм в качестве исходного материала была выбрана береза, что связано с равномерной структурой, высокой прочностью материалов на ее основе, а также доступностью и низкой стоимостью исходного сырья. Следует отметить, что изотропность структуры оказалась очень важным фактором при сверлении, распиловке и токарной обработке биоуглеродных матриц, позволяя избежать образования крупных сколов характерных, в частности, для хвойных пород.

На рисунке 23 показан изготовленный из биоморфного SiC/Si/C композита наконечник корпуса измерителей температур газового потока в газотурбинной камере, имеющий цилиндрическую форму с отверстием для размещения термопары вдоль оси длиной ~ 6 см и двумя наклонными отверстиями в стенках (камеры торможения). Дополнительно, для повышения химической стойкости, на детали наносили карбидокремниевое покрытие, о котором подробнее будет рассказано в главе 3. Успешные испытания таких наконечников в устройствах по измерению распределения температур в реактивной струе были проведены на базе ОАО НПО «Сатурн» (г. Рыбинск). При работе в мощных потоках раскаленного газа с температурой ~ 1400 °С, с отдельными забросами до 1600 °С требовалось сочетание высокой прочности на сжатие и высокотемпературной химической стойкости, которыми обладают биоморфные SiC/Si/C композиты.



Рисунок 23 – Наконечник корпуса измерителя температур газового потока в газотурбинной камере, изготовленный из биоморфного SiC/Si/C композита с SiC покрытием.

Дополнительной возможностью получения деталей сложных форм является сварка биоморфных SiC/Si/C композитов с различными типами карбидокремниевых керамик [44, 45]. Для получения сварного соединения детали склеивали смесью графитового порошка с бакелитовым лаком марки ЛБС-1. Затем заготовки сушили, после чего разогревали до температуры плавления кремния. При расплавлении кремния, находящегося в микроканалах, графит и углеродный остаток лака частично превращались в карбид кремния, образующий непрерывный каркас, соединяющий свариваемые детали (рисунки 24, 25), что позволяет сохранить прочность сварного шва в широком диапазоне температур.

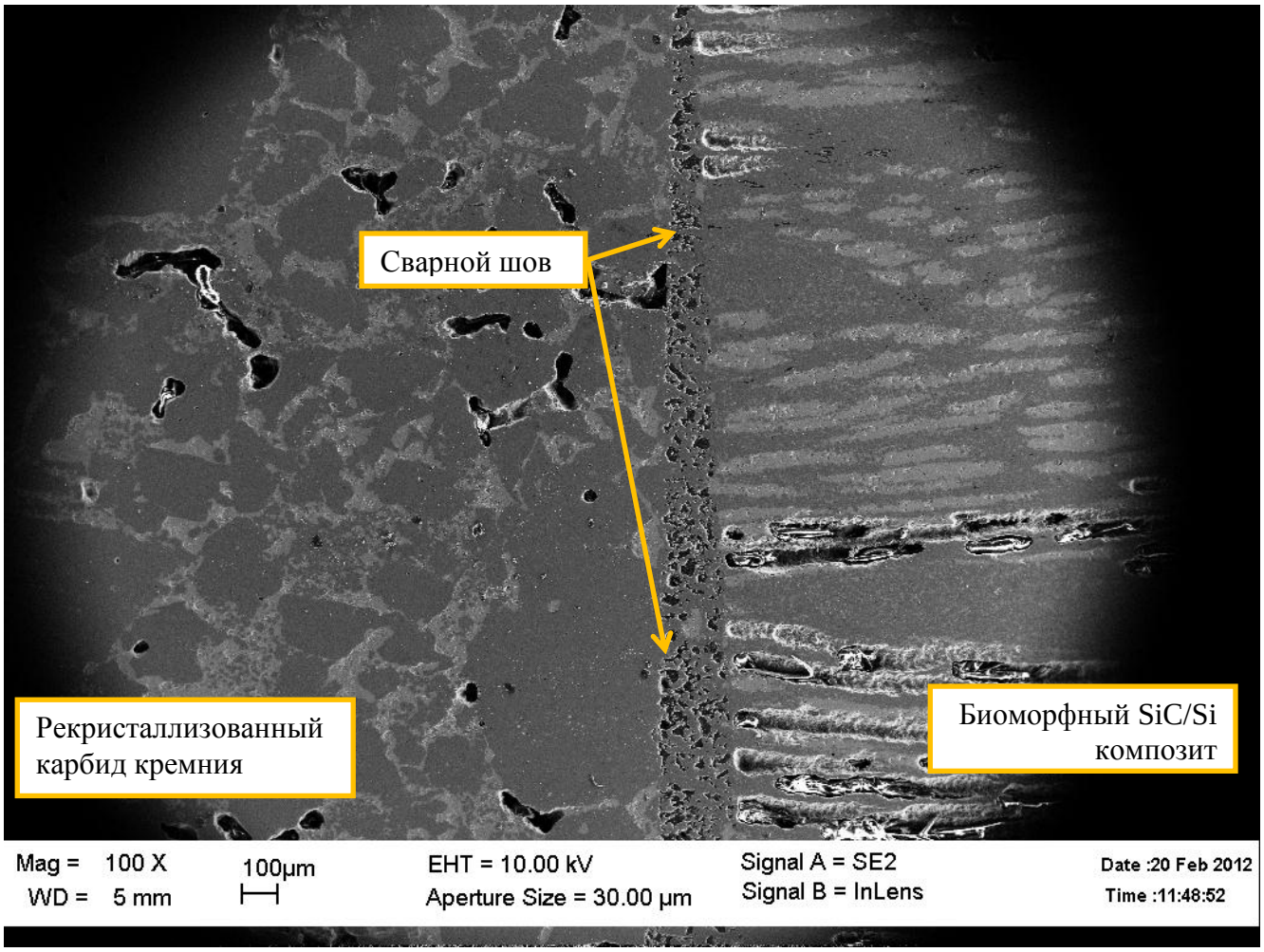


Рисунок 24 – Сварное соединение биоморфного SiC/Si композита с рекристаллизованным карбидом кремния

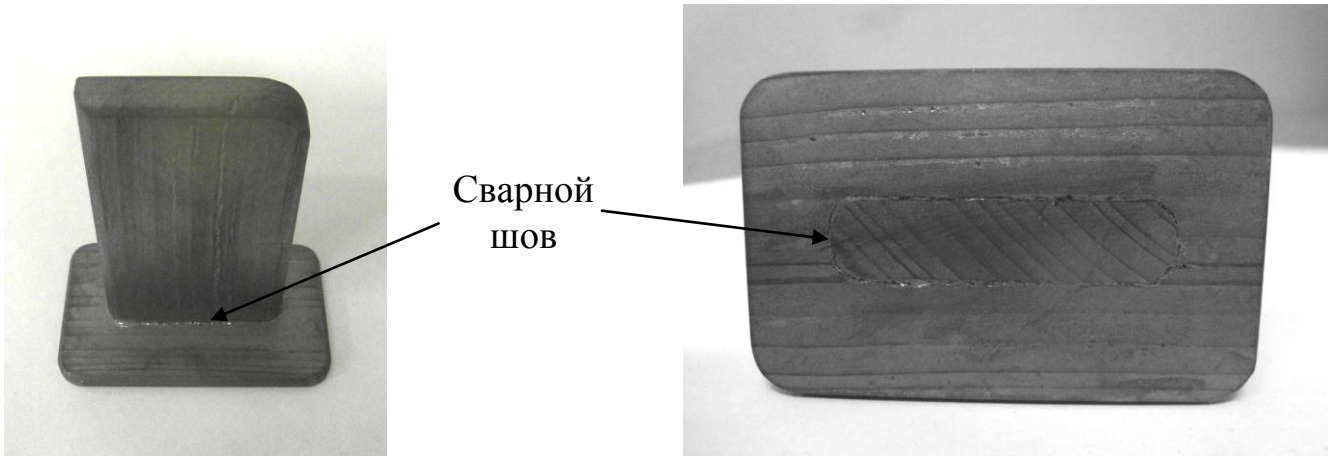


Рисунок 25 – Макетный образец, полученный сваркой деталей из биоморфного SiC/Si композита на основе сосны.

2.5 Сварка керамик с металлами

При эксплуатации изделий из карбида кремния возникают задачи получения неразъемных соединений керамических и металлических деталей, для чего широкое распространение получил метод диффузионной сварки [46]. Сварка керамик с металлами (сплавами) является заметно более сложной задачей, чем соединение карбидокремниевых деталей, по двум основным причинам. Во-первых, переходные слои должны обеспечить прочную связь с двумя разнородными материалами, что усложнят расчет химического взаимодействия между ними и элементами переходного слоя. Во-вторых, переходные слои должны компенсировать разность коэффициентов термического расширения (КТР), которые для керамик и металлов существенно различаются [46]. Несовпадение КТР приводит к появлению напряжения в сварном шве при изменении температуры, что является основной причиной разрушения соединения, например, при охлаждении деталей после проведения высокотемпературного процесса сварки.

В данной работе для получения сварного соединения было предложено [45, 47] использовать в качестве переходных слоев биоморфные композиты на основе градиентно-прессованной древесины согласно схеме, показанной на рисунке 26. Основная идея заключалась в том, что за счет равномерно изменяемой плотности фазовый состав и КТР переходного слоя будет изменяться от значений близких к чистому карбиду кремния до значений близких к металлу, позволяя скомпенсировать разницу между свариваемыми деталями.



Рисунок 26 – Схема сварки керамических и металлических деталей.

Для осуществления предложенной схемы требовалось решить такие вопросы как: удаление кремния из микроканалов, изготовление SiC матриц с градиентно-изменяемой пористостью, получение композитов с металлами и сварка переходных слоев с керамикой и металлом.

Для удаления остаточного кремния из биоморфных SiC/Si/C композитов его испаряли в вакууме при температурах 1650 – 1700 °С в течении 1 – 2 часов, в результате чего были получены микроканальные матрицы с хорошим сохранением микроканальной структуры исходной древесины (рисунок 27). Пористость матриц, в зависимости от типа древесины и ее плотности, изменялась от 40 до 70 %, что позволило в широких пределах управлять объемной долей металла в композитах на их основе.

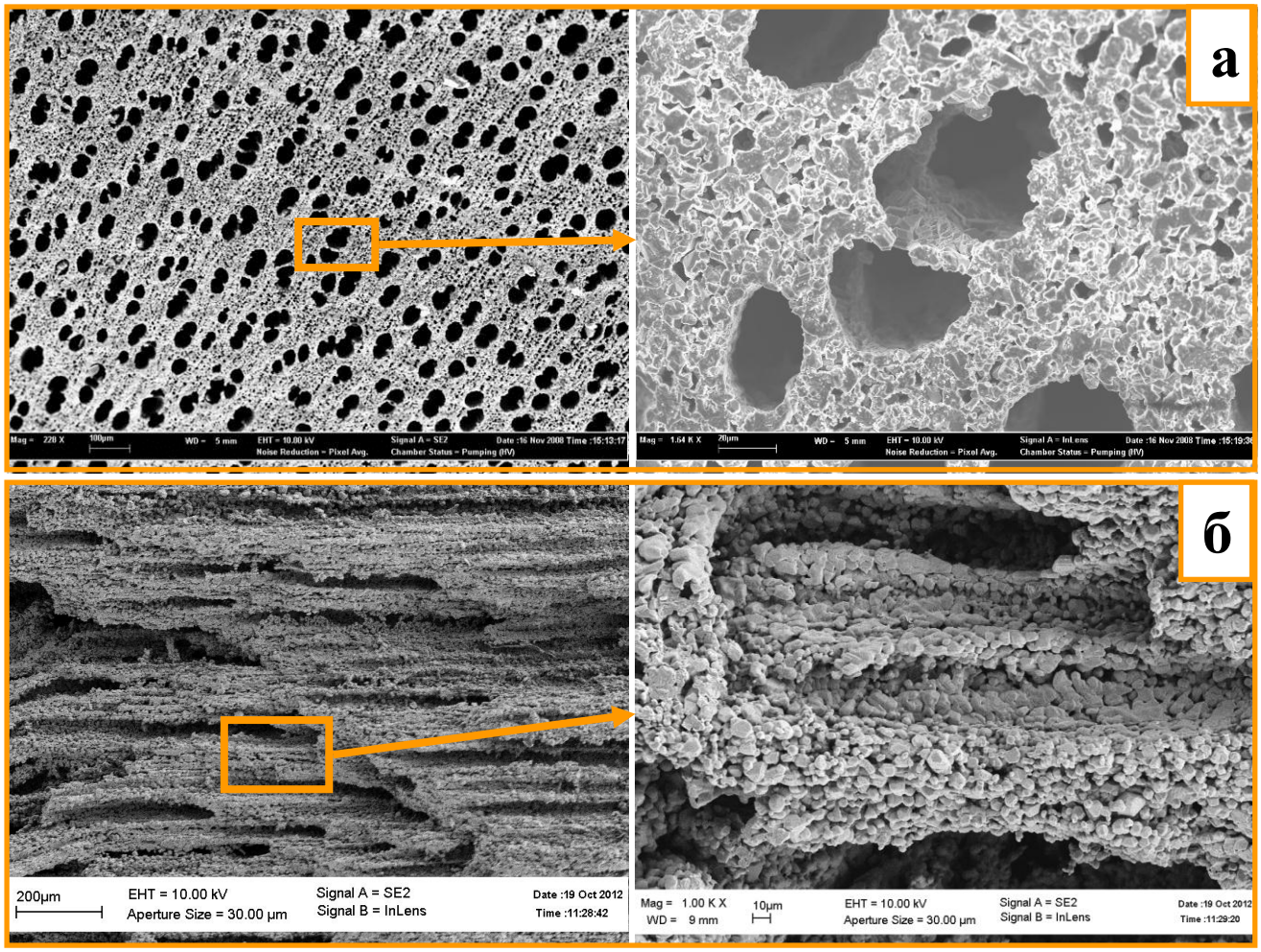


Рисунок 27 – Микроструктура биоморфных SiC матриц на основе березы: а – поперечный разрез; б – продольный разрез.

В первую очередь были изготовлены композиты со сплавом Sn(95)-Si(5), который начинал смачивать карбид кремния при температуре ~ 1400 – 1450°C и полностью заполнял микроканалы (рисунок 28). Вследствие незначительного уровня легирования, такие композиты оказались удобным модельным материалом для определения их КТР. Для этого на дилатометре NETZSCH DIL 402 C были измерены зависимости удлинения (в радиальном направлении) от температуры образцов композитов на основе сосны и бука с объемным содержанием сплава 62 и 43 %, соответственно (рисунок 29). Значения КТР более чем в два раза превосходили КТР карбида кремния, причем с увеличением пористости исходной матрицы эффект увеличивался [48], что подтвердило принципиальную возможность использования переходных слоев на основе биоморфных композитов.

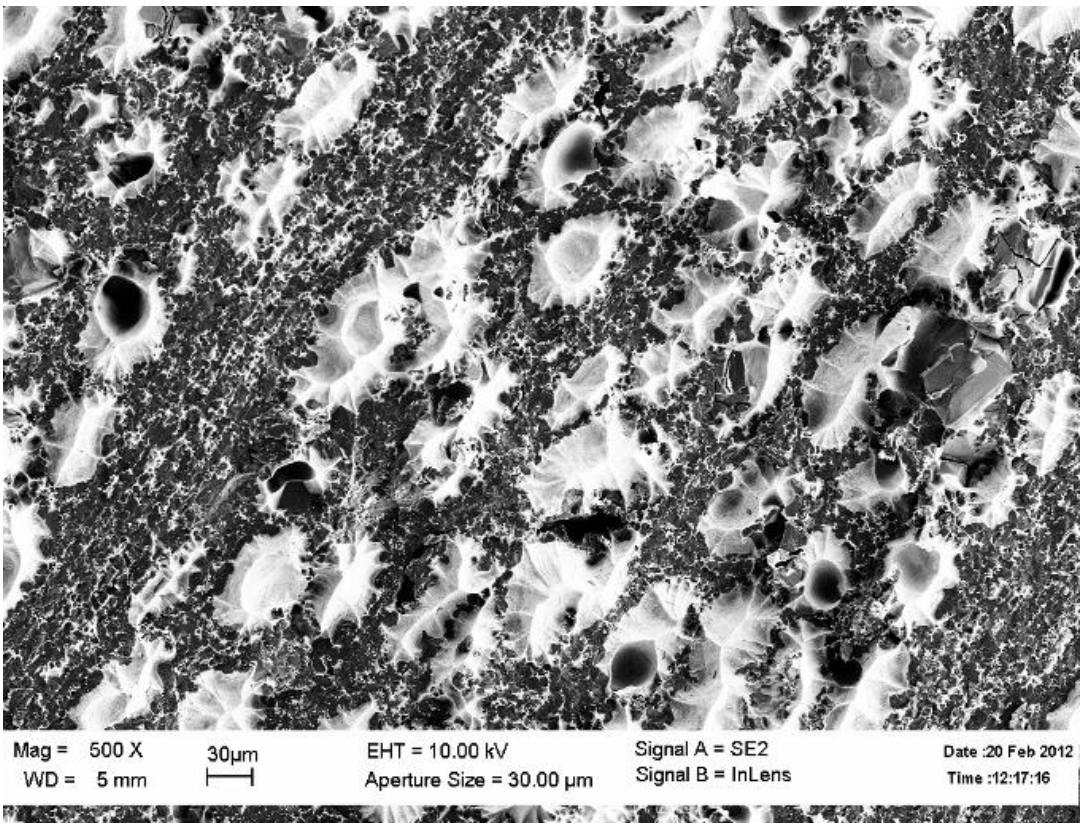


Рисунок 28 – Поверхность излома композита биоSiC/Sn(95)-Si(5) на основе березы.

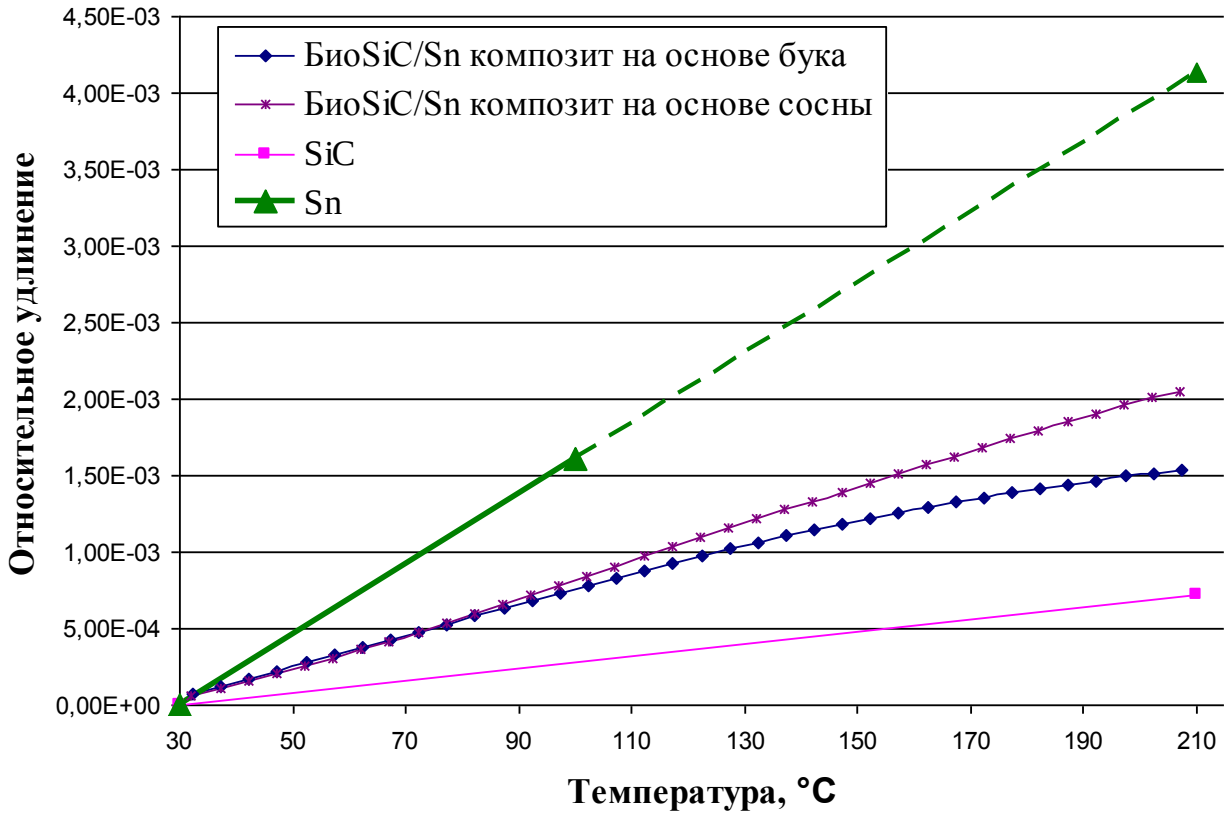


Рисунок 29 – Зависимость удлинения биоморфных композитов SiC/Sn(95)-Si(5) в зависимости от температуры. Графики удлинения SiC и Sn, рассчитаны по литературным данным [1, 49].

С целью расширения температурного диапазона применения биоморфных композитов была проведена работа по заполнению микроканалов металлами с высокой температурой плавления. Эта задача осложнялась активным взаимодействием карбида кремния с такими металлами, что и раньше отмечалось в исследованиях по изучению смачивания традиционных карбидокремниевх керамик расплавами [1, 50, 51] и также было подтверждено в проведенных экспериментах с биоморфными карбидокремниевыми матрицами. В частности, расплав меди во время заполнения микроканалов насыщался кремнием до области силицидов, т.е. меди в металлическом состоянии в образце не оставалось. Алюминий при взаимодействии с карбидом кремния образовывал карбид Al_4C_3, при этом разрушая SiC матрицу. Кобальт уже при температуре плавления полностью растворил биоморфный карбид кремния.

Для повышения стабильности карбида кремния были проведены опыты по заполнению микроканалов сплавом меди с титаном, соединения которого образуют защитный слой, который предотвращает дальнейшее взаимодействие расплава с карбидом кремния [50, 52, 53]. Тем не менее, проведенные эксперименты не подтвердили сохранение металлической меди в композите (рисунок 30 а) и, более того, в большинстве микроканалов титан отсутствовал.

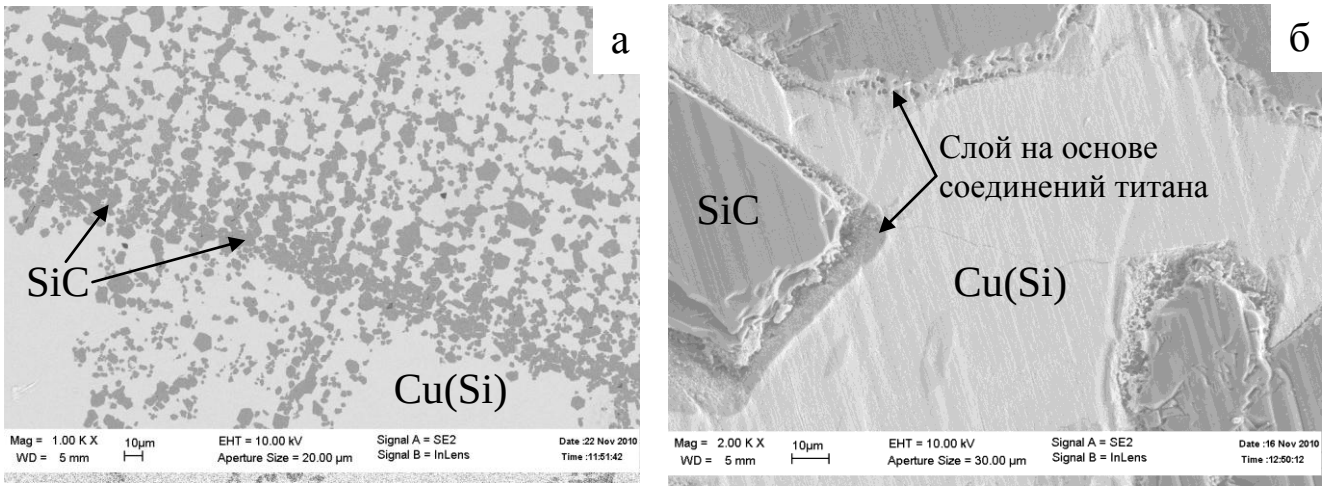


Рисунок 30 – Композиты SiC/Cu(95)-Ti(5) на основе: а – биоморфной матрицы; б – рекристаллизованного карбида кремния

Для сравнения были проведены опыты по заполнению таким сплавом рекристаллизованного карбида кремния, который при достаточно высоком уровне пористости (~ 15 – 20 %) имеет заметно более крупный размер пор и, как следствие, менее развитую внутреннюю поверхность. На рисунке 30 б хорошо заметен слой на основе соединений титана толщиной ~ 5 – 10 мкм. Это сопоставимо с диаметром и толщиной стенок микроканалов биоморфных матриц и может приводить к их разрушению. При этом, вследствие развитой поверхности матриц, титан отфильтровывается в приповерхностных слоях образца, что объясняет его отсутствие при изучении микроструктуры.

В связи с фильтрацией легирующих примесей из расплава требовалось подобрать состав, который хорошо смачивает карбид кремния и при этом с ним не взаимодействует. В данной работе для получения композитов был использован

сплав Al(76)-Si(19)-Ti(5), в котором химическая стабильность карбида кремния обеспечивается высоким содержанием кремния, а добавка титана улучшает смачивание (также известны работы других исследователей, в которых использовали похожий состав Al(76)-Si(13)-Mg(9) [35, 36], с аналогичными функциями легирующих элементов). Расплав полностью заполнял микроканалы биоморфных матриц при температуре ~ 1450 °C и не разрушал их микроканальную структуру (рисунок 31), что позволило использовать полученные композиты в качестве переходных слоев для сварки керамики с металлом.

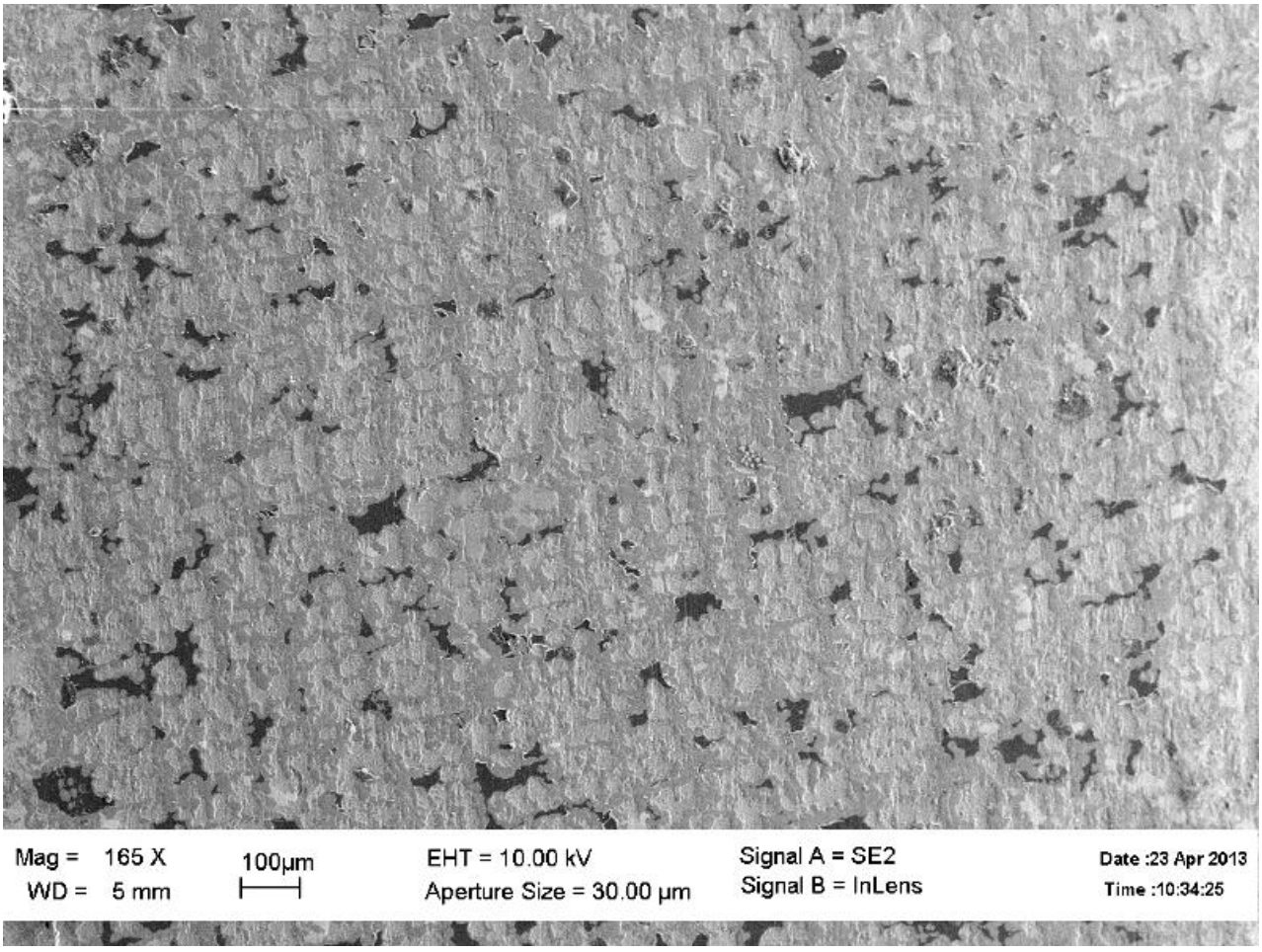


Рисунок 31 – Микроструктура биоморфного композита SiC/Al(76)-Si(19)-Ti(5) на основе бука.

Процесс получения сварного соединения состоял из нескольких этапов. В первую очередь были приготовлены SiC матрицы с градиентно-изменяемой

плотностью. Для этого исходную древесину прессовали, причем деформация происходила неравномерно за счет использования заготовок с переменным сечением (рисунок 32 а). Изменение структуры сохранялось и после пиролиза (рисунок 32 б), что позволило получить биоморфные SiC/Si/C композиты с равномерным изменением содержания карбида кремния.

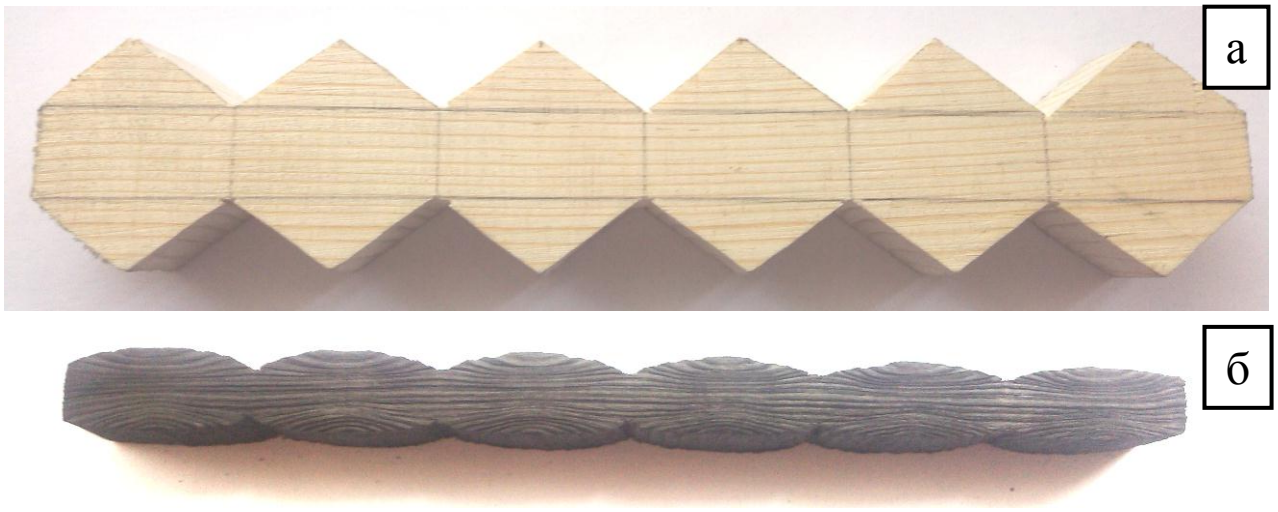


Рисунок 32 – Заготовка переменного сечения на основе древесины сосны для изготовления переходных слоев: а – исходная; б – после прессования и пиролиза.

Переходные слои своей более плотной частью были приварены к образцам горячепрессованного карбида кремния, после чего остаточный кремний из SiC/Si композита удаляли.

Такие заготовки сваривали со сплавом Al(76)-Si(19)-Ti(5) в индукционной печи «Кристалл» с возможностью перемещения образца, а также визуальным контролем рабочей зоны. В связи с тем что диффузионная сварка алюминиевых сплавов затруднена окислением алюминия с образованием Al_2O_3, заготовку опускали в расплав, и, после заполнения микроканалов, охлаждали, не вынимая из тигля, что позволило получить сварное соединение между керамикой и металлом. В приваренной части из горячепрессованного карбида кремния отсутствовали трещины (рисунок 33), что свидетельствует о хорошей компенсации разницы КТР

между сплавом и керамикой и показывает возможность применения предложенной схемы.

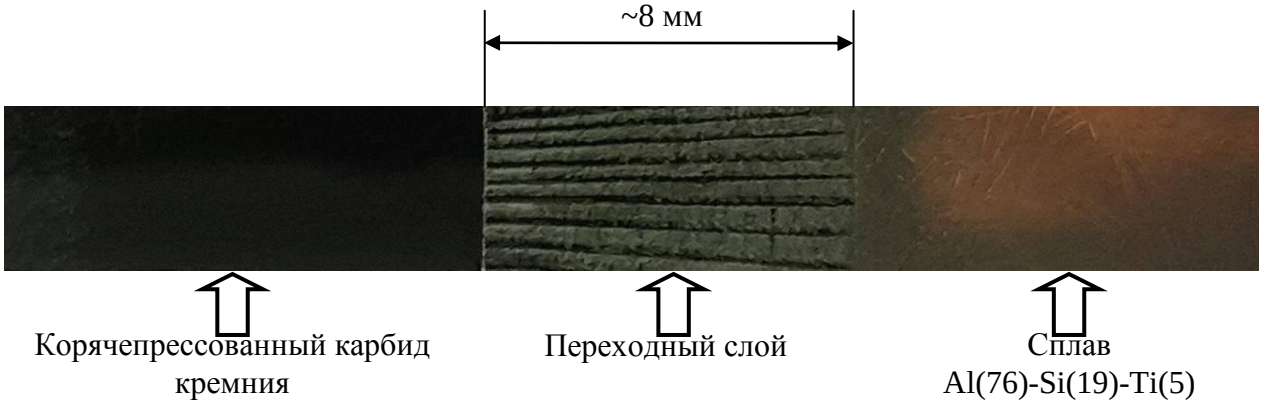


Рисунок 33 – Фотография сварного соединения горячепрессованного карбида кремния с алюминиевым сплавом через переходный слой на основе биоморфного композита.

2.6 Выводы

В данной главе были изучены особенности получения, структуры и свойств биоморфных материалов. Разработаны методики получения биоморфных углеродных и карбидокремниевых матриц, SiC/Si/C и SiC/Me композитов.

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.

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 значительно превосходят силицированные графиты, рекристаллизованный карбид кремния и не уступают реакционносвязанным керамикам. 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.

Впервые измерены коэффициенты термического расширения биоморфных SiC/Me композитов. Установлено, что введение металла значительно повышает значение КТР композитов, причем с увеличением исходной пористости биоморфной матрицы КТР возрастает.

Разработана методика сварки карбидокремниевых керамик различных типов с металлами и сплавами, в которой связь и компенсация разности КТР между деталями осуществляется за счет использования переходных слоев из биоморфных композитов на основе градиентно-прессованной древесины.

На основе механической обработки мягкой биоуглеродной матрицы с дальнейшим безусадочным силицированием разработаны методики формирования керамических изделия сложных форм, экспериментальные образцы которых показали высокие эксплуатационные характеристики при работе в условиях высоких температур и агрессивной среды. В частности, изготовлены и успешно прошли испытания экспериментальные образцы деталей корпусов измерителей температуры газового потока внутри горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД).

Глава 3. Разработка нагревательных элементов на основе биоморфных SiC матриц и SiC/Si/C композитов

Нагревательные элементы на основе рекристаллизованного карбида кремния широко используются в различных областях промышленности, благодаря их относительно низкой стоимости, возможности получения длинномерных изделий и высокому (>99%) содержанию карбида кремния [1]. В то же время такие нагреватели имеют ряд недостатков.

Во-первых, рекристаллизованный карбид кремния имеет крупнозеренную пористую структуру [1, 10, 12], что приводит к снижению прочности и термостойкости нагревателя. В связи с этим рекомендуемые скорости нагрева и охлаждения не превышают 400°C/час [54], и требуемое время разогрева до высоких температур может составлять несколько часов, что приводит к увеличению длительности процесса и повышенным затратам на электроэнергию. Увеличение скоростей нагрева/охлаждения и отключение нагрузки нагревателя, находящегося в рабочем режиме, резко повышают вероятность разрушения нагревательного элемента.

Во-вторых, для уменьшения потерь тепла и упрощения подвода напряжения такие нагреватели делают составными, приваривая к рабочей части расширенные токоподводящие части с пониженным электросопротивлением [54, 55]. Это снижает прочность нагревателя из-за термоупругих напряжений в месте контакта и за счет дополнительной технологической операции в процессе производства повышает его стоимость.

В-третьих, в рекристаллизованном карбиде кремния в процессе работы происходит окисление стыков между зернами («старение нагревателя») [1, 54, 55], за счет чего возрастает тепловыделение в межзеренных стыках и увеличивается общее сопротивление материала. Это приводит к уменьшению срока службы и снижению максимальных рабочих температур нагревателей из рекристаллизованной керамики, которые не превышают 1400 – 1450 °C.

Четвертой проблемой является сильное (в 4 – 5 раз) снижение сопротивления карбида кремния при повышении температуры [1, 54], что требует различий в режимах работы при низких и высоких температурах и повышает требования к источникам питания.

Вышеуказанные недостатки нагревателей на основе рекристаллизованного карбида кремния стимулируют поиск новых материалов для изготовления нагревательных элементов. Биоморфные карбидокремниевые композиты, благодаря их высокой механической прочности и термоударной стойкости, являются хорошими кандидатами для разработки нагревателей с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Получение нагревательных элементов является комплексной задачей, при решении которой необходимо учитывать все особенности и недостатки карбидокремниевых нагревателей, перечисленные выше. В связи с этим в данной главе был применен ряд подходов, направленных на управление электрическим сопротивлением биоморфных материалов (в том числе отдельных частей нагревателя), стабилизацию сопротивления с ростом температуры и повышение химической и температурной стойкости за счет нанесения газоплотных карбидокремниевых покрытий.

3.1 Изучение электрических характеристик биоморфных SiC/Si/C композитов и фаз, входящих в их состав

Одним из главных параметров, определяющих геометрию и условия работы нагревателя, является электрическое сопротивление. В структуре нагревательных элементов выделяют три основные части с различными электрическими характеристиками. Во-первых, это центральная рабочая часть, которая обладает высоким сопротивлением для обеспечения максимального тепловыделения. Во-вторых, это два токоподводящих конца, обладающих существенно более низким сопротивлением, что уменьшает их разогрев во время работы, снижает теплопотери и упрощает подключение нагревателей к источнику питания.

В связи с тем, что в печах используют сразу несколько нагревателей, одним из ключевых требований является равенство сопротивлений их рабочих частей. В противном случае разогрев происходит неравномерно, что сокращает срок эксплуатации. При этом даже однородные по составу нагреватели из рекристаллизованного карбида кремния имеют некоторый разброс по характеристикам, и производители рекомендуют проводить дополнительную проверку и разбивать их на группы с близким сопротивлением [54, 56].

В связи с многофазным составом и вариативностью исходной древесины задача получения биоморфных нагревателей с заданным сопротивлением рабочей части усложняется, и для прогнозирования их характеристик необходимо знать сопротивления фаз и их распределение в объеме материала.

В опубликованных исследованиях для описания структуры биоморфных материалов использовали модель идеальной микроканальной матрицы (углеродной или карбидокремниевой), в которой стенки каналов сплошные и имеют постоянную толщину. Такое приближение позволяет рассчитать удельное сопротивление материала $r^{уд}$ при измерении в аксиальном направлении с учетом пористости p по формуле [57, 58]:

$$r^{уд} = r^{обр} \cdot (1 - p) = r^{обр} \cdot \frac{\rho^{обр}}{\rho^{уд}} \qquad (4)$$

где $\rho^{обр}$ –геометрическая плотность образца; а $\rho^{уд}$ – плотность материала.

Подобная модель достаточно точно описывает биоуглеродные матрицы, однако для карбидокремниевых матриц в связи с микрокристаллическим строением их стенок данное предположение подходит хуже, приводя к получению завышенных значений.

Для определения удельного сопротивления кремния биоморфный SiC/Si композит представляют в виде параллельно связанных сопротивлений карбидокремниевой матрицы и заполняющего каналы кремния [57, 58]. Это позволяет по изменениям массы и общего сопротивления образца при удалении кремния оценить его удельное сопротивление $r_{Si}^{уд}$ по формуле:

$$r_{Si}^{уд} = X_V^{Si} \cdot \frac{r_0^{уд} \cdot r_{SiC}^{уд}}{r_{SiC}^{уд} - r_0^{уд}} \quad (5)$$

где $r_0^{уд}$, $r_{SiC}^{уд}$ – удельное сопротивление биоморфного SiC/Si/C композита до и после удаления кремния соответственно; X_V^{Si} – объемная доля кремния.

Исследования показали, что по своим электрическим характеристикам фазы в биоморфных материалах заметно различаются. Удельное сопротивление карбида кремния при комнатной температуре составляло 0,08 – 0,2, 0,2 и 0,75 Ом·см для образцов на основе МДФ (в структуре присутствовал остаточный углерод), бука и эвкалипта, соответственно [57, 58, 59]. В связи с тем, что карбид кремния является типичным полупроводником с широкой зоной, с ростом температуры его сопротивление заметно падало [59]. Некоторый разброс характеристик при комнатной температуре может быть объяснен примесной проводимостью, характерной для карбида кремния. С ростом температуры до 1000 °С, когда собственная проводимость за счет термической активации электронов возрастает, разница сопротивлений должна значительно уменьшиться [54, 56].

Биоморфный углерод показывает полуметаллический характер проводимости [60] и его сопротивление, как показано на рисунке 34, быстро уменьшается с повышением температуры пиролиза [61], что связано с увеличением подвижности носителей заряда [41, 60]. Значения удельного электрического сопротивления биоуглерода, полученного при высоких температурах пиролиза, хорошо совпадали в работах различных авторов. Типичные сопротивления биоуглерода, пиролизованного при температурах 1000 и 2400 °С, составили 17 и 5 мОм·см, соответственно [62]. Это на два порядка ниже, чем сопротивление карбида кремния, и может быть использовано для снижения сопротивления токоподводящих концов нагревателей.

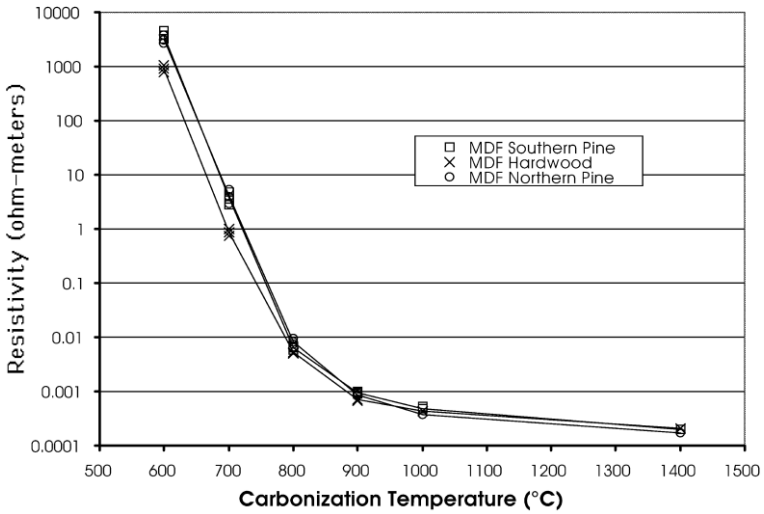


Рисунок 34 – Зависимость электрического сопротивления биоуглерода в зависимости от температуры пиролиза [61].

Сопротивление биоморфных SiC/Si композитов варьировалось в пределах от 3 до 18 мОм·см [63, 64, 65] и преимущественно было обусловлено кремнием, заполняющим микроканалы. Рассчитанные значения сопротивления кремния также имели заметный разброс, и изменялись от ~ $2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см до ~ $4 \cdot 10^{-3}$ Ом·см [57, 58]. Низкий уровень сопротивления был обусловлен высокой концентрацией (~ 10^{16} $см^{-3}$) носителей заряда в исходном кремнии, которая вдобавок возрастала после силицирования почти на четыре порядка (до уровня 10^{19} – 10^{20} $см^{-3}$), в связи с растворением примесей из биоуглеродной матрицы [58]. Более того, высокая концентрация носителей заряда привела к тому, что при разогреве биоморфные SiC/Si композиты показали металлический характер проводимости, т.е. сопротивление увеличивалось с ростом температуры [66].

Полученные результаты показывают, что наибольшую неопределенность в характеристики биоморфных SiC/Si/C композитов вносит присутствие кремния, и для более точного управления электрическим сопротивлением композитов необходимо уделять особое внимание содержанию в нем примесей. В связи с этим в данной диссертации для получения SiC/Si/C композитов применяли кремний с различным уровнем легирования, начиная от высокочистого (удельное

сопротивление ~ 1000 Ом, что соответствует содержанию носителей заряда ~ 10^{12} $см^{-3}$ [67]) и заканчивая кремнием, дополнительно легированным бором.

Для измерения вольтамперных характеристик биоморфных образцов их размещали между токоподводящими контактами, которые поджимали винтом. Для улучшения контакта между образцом и токоподводами их поверхность была дополнительно покрыта графитовой бумагой. В качестве источника тока использовался ТЕС-42. Силу тока варьировали в пределах 0,5 – 2 А таким образом, чтобы не привести к разогреву образцов. Потенциальные контакты крепились непосредственно на образец, разность потенциалов измерялась комбинированным милливольтметром Щ-300. Расчет удельных сопротивлений фаз биоуглерода, карбида кремния и кремния проводили по формулам 4 и 5. Дополнительно были проведены высокотемпературные измерения, для чего образцы разогревали в специально сконструированной для этих целей экспериментальной установке, схема которой показана на рисунке 35. Измерения проводили на образцах SiC/Si/C композитов на основе березы, бука и, для сравнения, рекристаллизованного карбида кремния.

Результаты измерений при комнатной температуре, представленные в таблице 5 [39] показали, что сопротивление биоуглерода и биоморфного карбида кремния находится в хорошем согласии с литературными данными, в то время как результаты по сопротивлению SiC/Si/C композитов резко от них отличались. Несмотря на то, что удельное сопротивление кремния высокой чистоты заметно снизилось, оно осталось достаточно высоким, и было сопоставимо с сопротивление карбида кремния. Это привело к значительному повышению удельного сопротивления композитов, причем максимальный разброс значений для различных пород был относительно невелик (~ 1,6 раза). Кроме того, дополнительное легирование кремния бором позволило получить значения сопротивления композитов ниже, чем данные, приведенные в литературе.

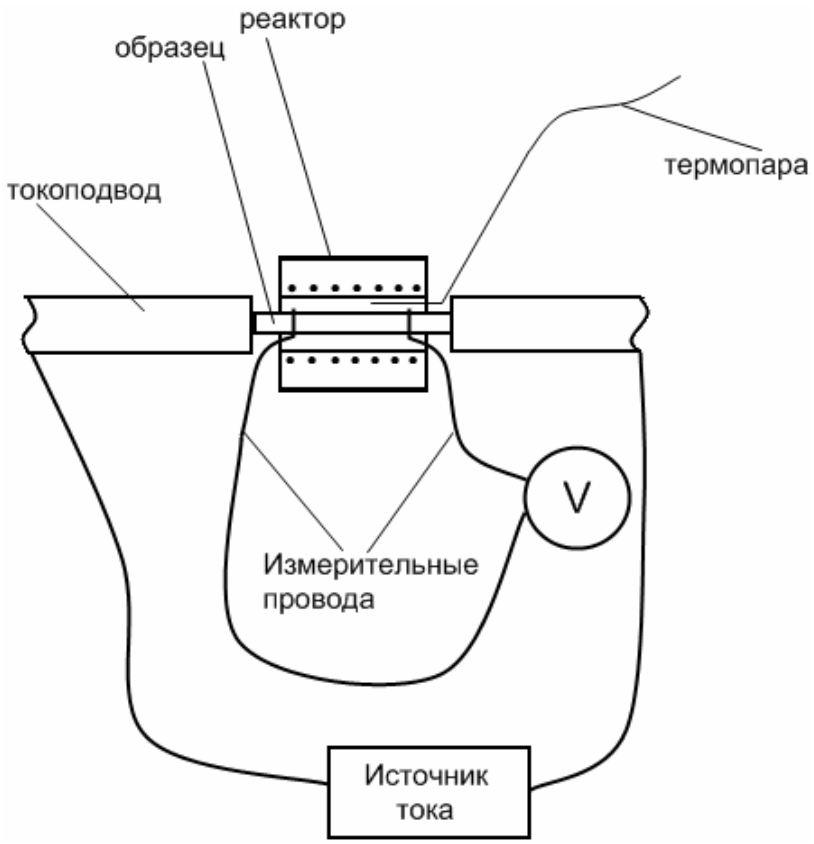


Рисунок 35 – Схема установки для высокотемпературных измерений электрического сопротивления.

Таблица 5 – Электрическое сопротивление биоморфных материалов и фаз, входящих в их состав.

Материал	Удельное сопротивление, мОм·см	Комментарий
Биоуглерод, температура пиролиза 800 °С	47 – 99	Скорость пиролиза 10 – 20°С/час. Древесина: ель, береза, сосна.
Биоуглерод, температура пиролиза 1450 °С	4,0 – 4,3	Отжиг при 1450 °С в течении 1 часа. Древесина: ель, береза.
SiC/Si/C композиты	57 – 93	Для силицирования использовался нелегированный кремний. Древесина: ель, сосна, береза, бук
	3,5	Для силицирования использовался сплав Si+0,5% B
	0,62	Для силицирования использовался сплав Si+3,6% B
	0,66	Для силицирования использовался сплав Si+5% B
Биоморфный карбид кремния	210	Древесина: береза.
Кремний после силицирования	45	Древесина: береза. (исходное сопротивление кремния ~ 10^3 Ом·см)
	106	Древесина: сосна. (исходное сопротивление кремния~ 10^3 Ом·см)

Относительно высокая чистота кремния в каналах позволила сохранить полупроводниковый характер проводимости биоморфных SiC/Si композитов в высокотемпературных испытаниях, показанных на рисунке 36. В отличие от литературных данных, сопротивление материала уменьшалось с увеличением температуры, причем величина падения сопротивления (в 3 раза) была заметно ниже, чем у рекристаллизованного карбида кремния (в 5 раз).

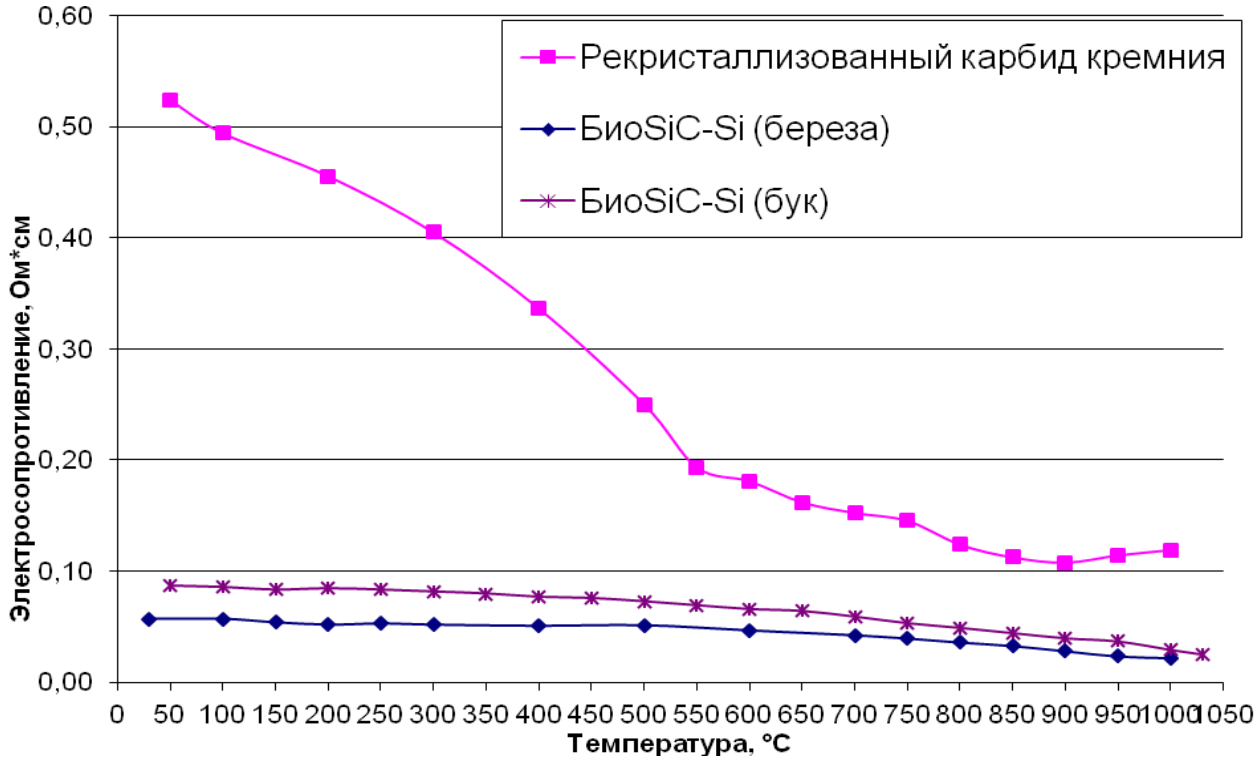


Рисунок 36 – Температурная зависимость электросопротивления биоморфных SiC/Si композитов и рекристаллизованного карбида кремния.

Анализ полученных результатов показывает, что управление сопротивлением различных частей нагревательных элементов может быть осуществлено путем подбора их фазового состава. Для снижения сопротивления токоподводящих концов необходимо увеличить в них содержание остаточного углерода и/или заполнять микроканалы кремнием с высоким содержанием примесей. Рабочая часть должна состоять преимущественно из карбида кремния, обладающего максимальным сопротивлением. Также возможно повысить

сопротивление рабочей части за счет удаления кремния и повышения ее пористости.

Присутствие кремния в рабочей части имеет свои достоинства и недостатки. С одной стороны его присутствие повышает стойкость материала к термоудару и позволяет увеличить скорости нагрева и охлаждения нагревателей. Также, результаты высокотемпературных испытаний показывают принципиальную возможность за счет кремния с определенным уровнем легирования скомпенсировать падение сопротивления карбида кремния с ростом температуры, т.е. стабилизировать электрические характеристики нагревателя. При этом использование кремния высокой чистоты позволило снизить разброс удельного сопротивления биоморфных композитов и сохранить его относительно высокий уровень. Главным недостатком является то, что разброс характеристик все-таки сохранился, что усложняет прогнозирование сопротивления нагревателей.

Таким образом, для получения нагревателя с требуемыми характеристиками необходимо уметь управлять фазовым составом отдельных его частей. Относительно просто можно изменить пористость и содержание кремния, для чего его можно вытравить или испарить. Незаполненные каналы можно повторно заполнить кремнием с требуемым уровнем легирования, например, для изготовления токоподводящих концов нагревателя. Такие методы, однако, не позволяют изменить объемные доли карбида кремния и остаточного углерода, которые зависят в первую очередь от исходной структуры и плотности биоуглеродных матриц. В связи с этим была проведена по изучению влияния предварительного прессования древесины на структуру и свойства биоморфных материалов.

3.2 Влияние прессования на структуру и свойства древесины, биоуглеродных матриц и карбидокремниевых материалов на их основе

Одним из наиболее перспективных методов управления характеристиками биоморфных материалов является предварительная деформация древесины,

которая позволяет в широких пределах управлять плотностью биоуглеродных матриц. За счет этого можно изменять фазовый состав биоморфных SiC/Si/C композитов и SiC матриц на их основе, повышая прочность и химическую стойкость материалов и управляя их электрическими характеристиками. Вследствие высокой пластичности древесины, образец может быть сжат неравномерно, что позволяет управлять сопротивлением рабочей и токоподводящих частей нагревателя. К настоящему времени, однако, данная тематика остается практически неизученной и на момент начала исследований существовала всего одна работа [68], в которой получали биоморфные SiC/Si/C композиты на основе прессованной древесины березы.

При этом сам процесс деформации древесины активно изучали в первой половине XX века при поиске новых материалов для авиационной промышленности, для изготовления челноков в ткацких станках и других применений. Было показано [69, 70], что при прессовании, как в направлении роста, так и перпендикулярно ему, можно выделить три основных этапа (рисунок 37). На первом (I) этапе происходит упругая деформация материала до величины напряжения близкой к пределу прочности древесины на сжатие в направлении прессования. На втором (II) этапе происходит основная деформация, приводящая к повышению плотности за счет смятия клеточных стенок и уменьшения пористости древесины. Когда пористость древесины становится минимальна, происходит переход к третьей (III) стадии, которая характеризуется резким ростом напряжения в древесине в зависимости от деформации при практически постоянной плотности.

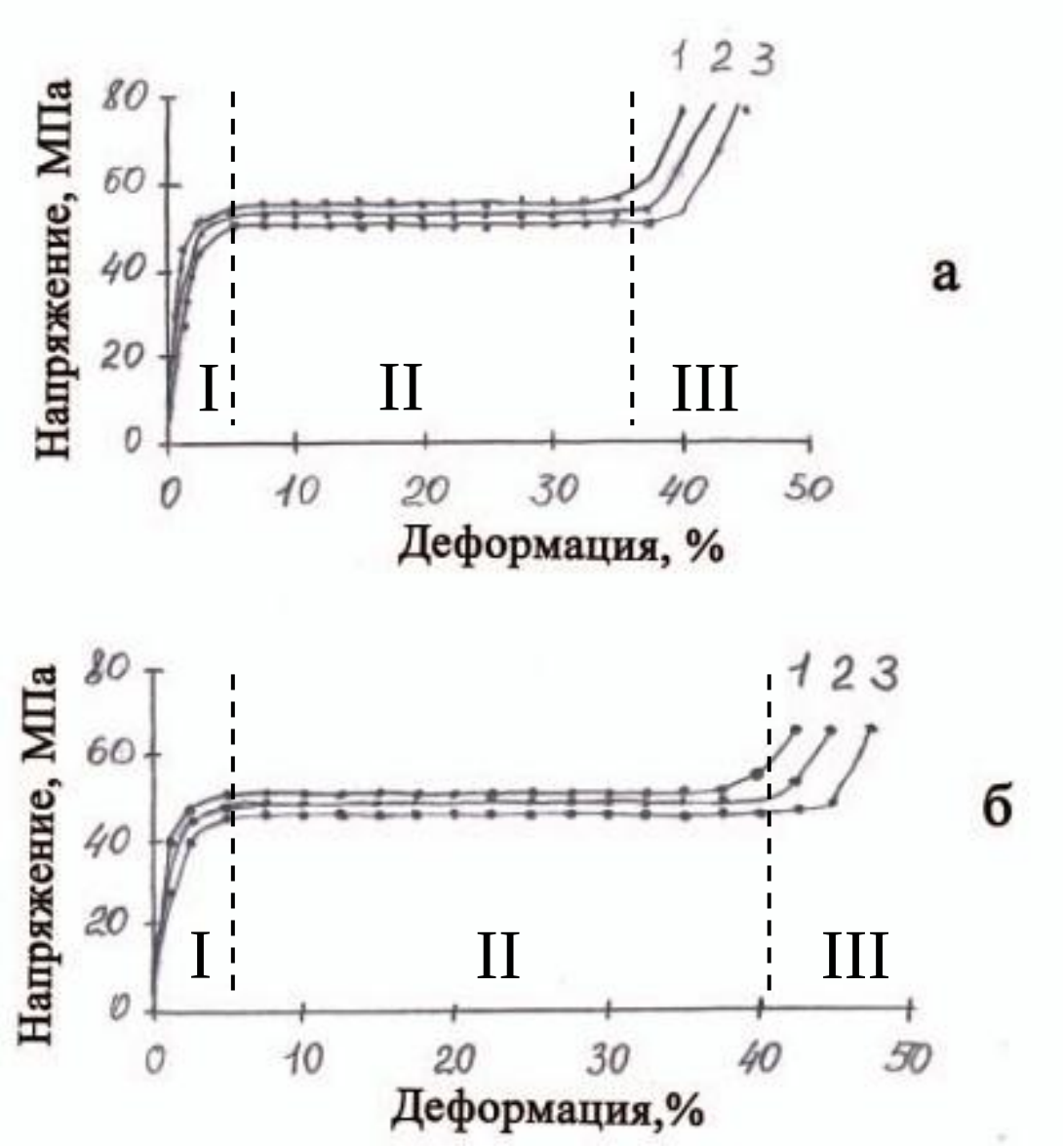


Рисунок 37 – Диаграммы сжатия древесины: а) – дуба; б) – березы при влажности 1 – 6, 2 – 9, 3 – 12 % [70].

Предварительное прессование может быть использовано для решения двух противоположных задач. При увеличении плотности биоуглеродных матриц можно повысить содержание карбида кремния, за счет чего увеличить химическую стойкость, уменьшить влияние кремния и повысить сопротивление материала для изготовления рабочей части. При этом одновременно с ростом содержания карбида кремния, по достижении определенный плотности также начинает увеличиваться объем остаточного углерода [68], что снижает сопротивление и стойкость материала. В связи с этим для нахождения

оптимальной плотности необходимо исследовать образцы, прессованные в условиях II участка деформации.

В данной диссертации задача повышения химической стойкости была решена за счет защитных карбидокремниевых покрытий, о которых будет рассказано в разделе 3.3. При их нанесении расходовался кремний, находящийся в порах, что снижало его объемную долю и уменьшало влияние на электрическое сопротивление. В связи с этим прессование рассматривали в первую очередь как способ повышения содержания остаточного углерода для изготовления токоподводящих концов нагревательных элементов, и преимущественно изучали влияние на структуру и свойства биоморфных материалов III стадии деформации древесины [39], причем прессование проводили как в аксиальном, так и в радиальном направлении.

Прессование образцов сосны в аксиальном направлении производили в цилиндрических пресс-формах. По мере увеличения степени деформации смятие клеточных стенок и годичных колец начиналось у одного из краев образца и далее распространялось в его объем, как показано на рисунке 38. Дальнейшее увеличение давления (до 200 Мпа) и температуры (до 250 °С) переводило в режим прессования, соответствующий III участку деформации, в результате которого наблюдалось трехкратное увеличение плотности древесины за счет уменьшения ее пористости.

После пиролиза было проведено сравнение усадок и плотностей полученных углеродных матриц с контрольным непрессованным образцом. Результаты измерений представлены в таблице 6.

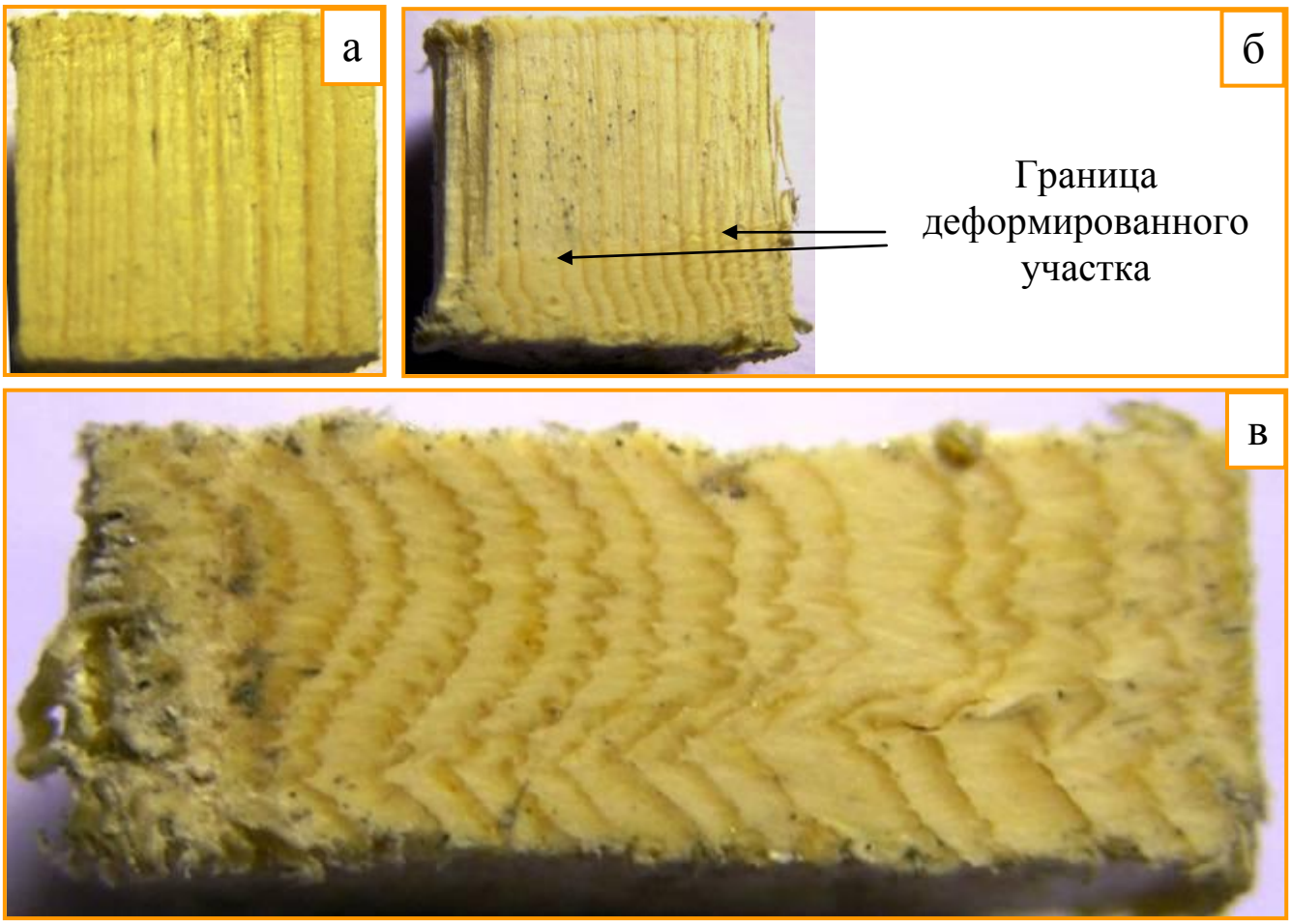


Рисунок 38 – Изменение структуры древесины при прессовании в аксиальном направлении: а – I стадия; б – II стадия; в – III стадия деформации.

Таблица 6 – Характеристики непрессованных и прессованных в аксиальном направлении образцов древесины.

Тип образца	Плотность, г/см3	Усадки при пиролизе в направлениях, %			Плотность биоуглеродной матрицы, г/см3
		Радиальном	Тангенциальном	Аксиальном	
Сосна без обработки	0,42	29	35	22	0,33
Сосна прессованная	1,19	27	29	30	1,01
	1,24	27	29	31	1,08

Измерения показали, что прессование заметно уменьшило разницу усадок в различных направлениях, что объясняется искажением клеточных стенок и уплотнением структуры древесины, как показано на рисунке 39. При высоких степенях деформации наблюдалось наличие полостей и глубоких складок в материале (рисунок 39 б).

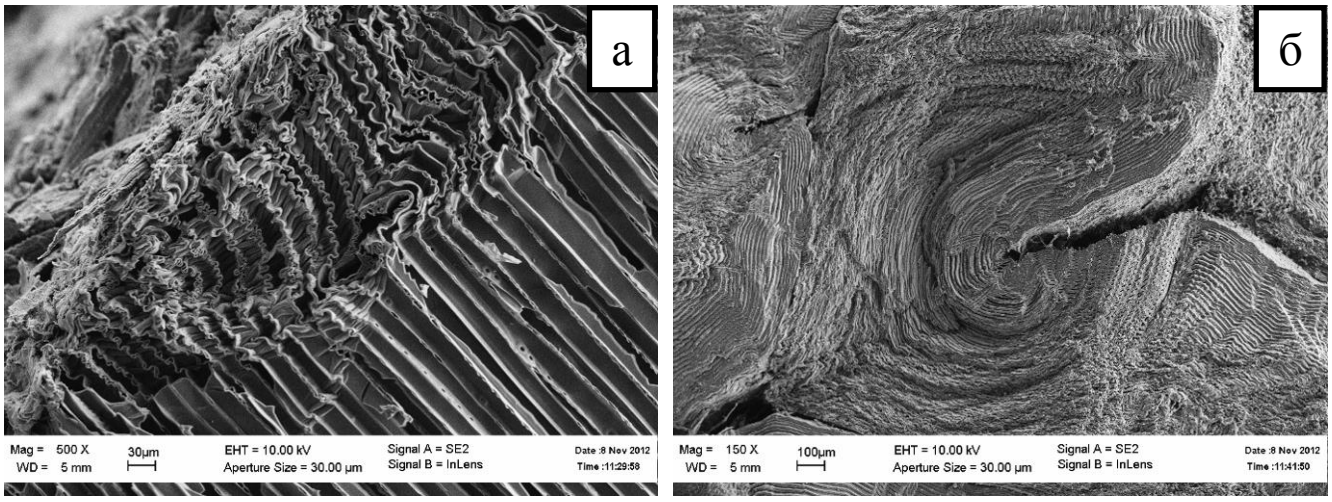


Рисунок 39 – Биоуглеродные матрицы на основе древесины сосны, прессованной в аксиальном направлении: а –начало II стадии деформации; б – III стадия деформации.

Такое искажение структуры, а также значительное повышение плотности привело к нарушению связности микроканальной пористой системы и затруднило проникновение расплава кремния в образец при силицировании. В результате процесс силицирования происходил крайне неравномерно и в центральной части образцов возникали крупные (~ 0,1 – 1 мм) области, состоящие только из остаточного углерода и пор, что приводило к большому разбросу значений плотности и значительно затрудняло прогнозирование характеристик биоморфных материалов.

Для сравнения проводилось прессование образцов березы и сосны в радиальном направлении с последующим пиролизом и силицированием. Образцы размещали в пресс-форме прямоугольного сечения, которую помещали в печь и выдерживали при заданной температуре (115 °С или 140 °С) в течение одного часа. Затем пресс-форму извлекали из печи, образцы нагружали гидравлическим прессом и охлаждали при постоянном давлении 125 МПа.

Такая обработка значительно повысила плотность образцов (таблица 7), причем с ростом температуры прессования эффект возрастал, несмотря на более высокие потери массы, связанные с испарением связанной влаги.

Таблица 7 – Изменение характеристик образцов древесины при радиальном прессовании.

Тип древесины	Исходная плотность, г/см^3	Температура прессования 115 °С		Температура прессования 140 °С	
		Потери массы за счет испарения влаги, %	Плотность, г/см^3	Потери массы за счет испарения влаги, %	Плотность, г/см^3
Береза	0,65	2,8	1,22	4,6	1,24
Сосна	0,51	3,8	1,26	6,8	1,27

После пиролиза плотность биоуглеродных матриц (таблица 8) заметно возросла по сравнению с контрольными образцами, однако была ниже, чем у матриц на основе аксиально-прессованной древесины. Усадки в тангенциальном и аксиальном направлениях практически не изменились, однако в радиальном направлении они заметно уменьшились, что отличалось от результатов, представленных в работе [68], где усадки контрольных и прессованных в радиальном направлении образцов были одинаковыми.

Таблица 8 – Изменение характеристик образцов при пиролизе.

Описание образца		Характеристики материала			
Порода	Тип предварительной обработки древесины	Средние усадки образцов в различных направлениях, %			Плотность, г/см3
		Тангенциальном	Радиальном	Аксиальном	
Береза	Без обработки. Исходная древесина	34	29	20	0,49
	Прессование при 115 °С	34	23	21	0,83
	Прессование при 140 °С	34	21	20	0,84
Сосна	Без обработки. Исходная древесина	38	32	22	0,42
	Прессование при 115 °С	37	23	22	0,94
	Прессование при 140 °С	36	22	22	0,93

Дополнительные эксперименты по отжигу деформированных образцов показали, что размеры в направлении прессования увеличиваются при температурах до 200 °С, т.е. до начала разложения компонентов древесины. Таким образом, изменение усадок можно объяснить наличием в прессованной древесине внутренних напряжений (например, в виде упруго деформированных волокон целлюлозы), которые были «заморожены» при охлаждении образцов под постоянным давлением после прессования. В процессе разогрева пластичность

древесины повышается, что приводит к релаксации напряжений и деформации образца, за счет чего измеряемые после пиролиза значения усадок снижаются.

Прессование привело к заметному искажению клеточных стенок, сужению микроканалов и уменьшению пористости биоуглеродных матриц, но при этом не нарушалась связность каналов и не возникали макроскопические складки и полости, характерные для аксиально-прессованных образцов (рисунок 40). Кроме того, в стенках микроканалов были обнаружены микродефекты (рисунок 41). Появление таких дефектов оказало влияние на удельное сопротивление биоуглерода, которое увеличилось на ~ 10 и ~ 30 % для образцов на основе древесины, прессованных при температуре 115 и 140 °С, соответственно.

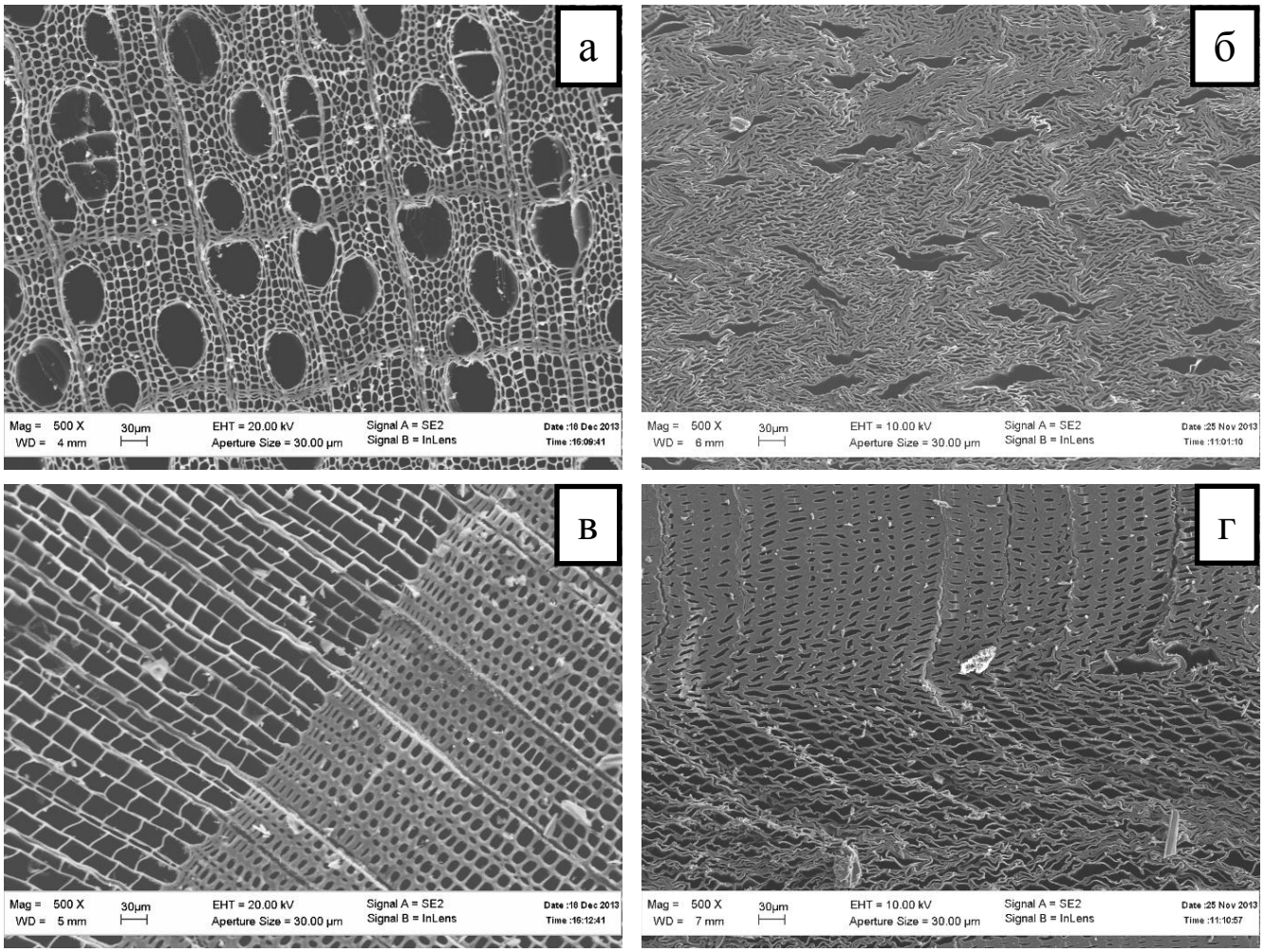


Рисунок 40 – Структура биоуглеродных матриц на основе: а – непрессованной; б – прессованной березы; в – непрессованной; г – прессованной сосны.

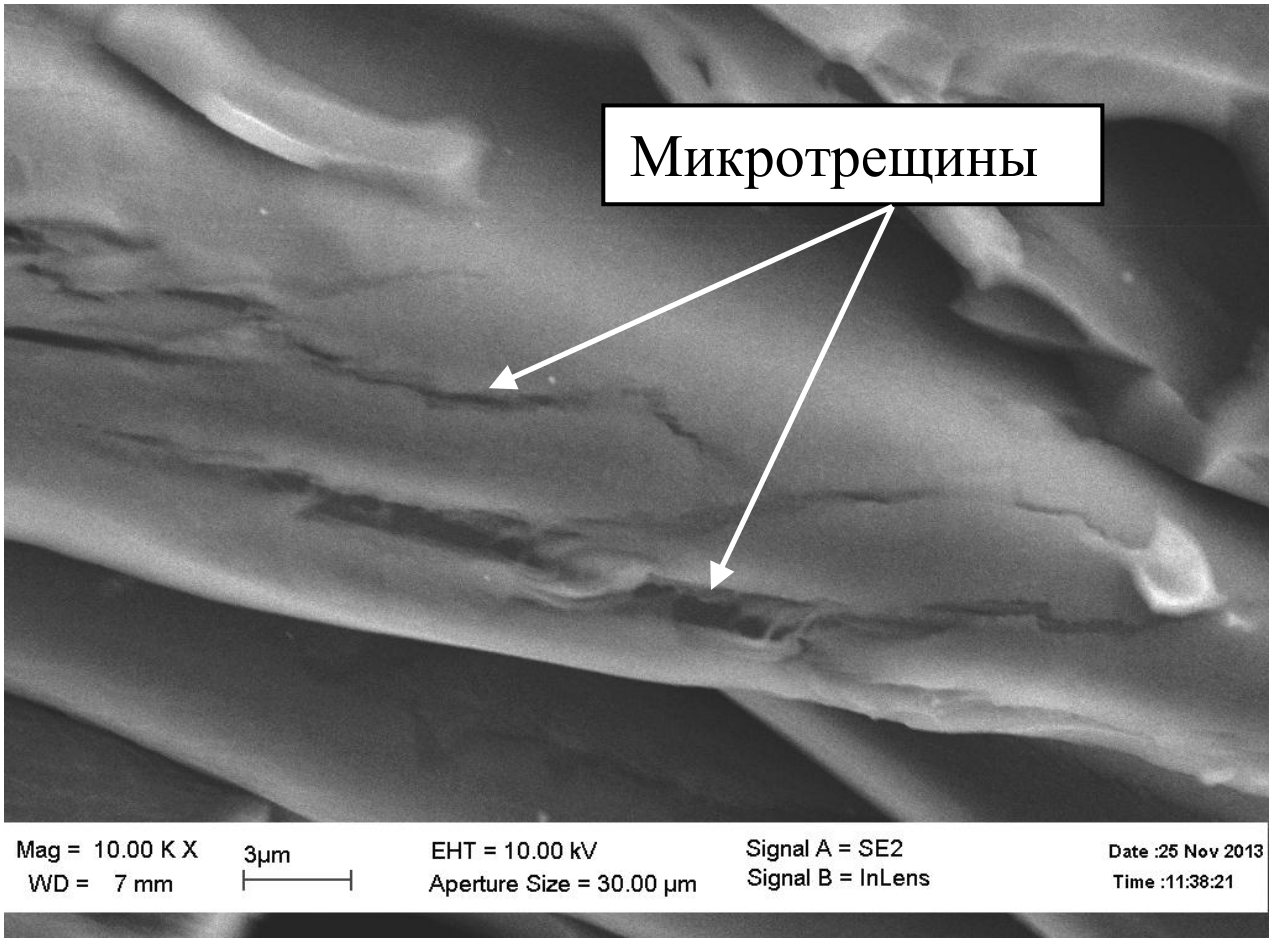


Рисунок 41 – Микротрещины в пиролизованной клеточной стенке биоуглеродной матрицы на основе прессованной сосны.

Повышение плотности биоуглеродных матриц значительно повлияло на структуру материала после силицирования, приводя к снижению содержания кремния и увеличению объемных долей углерода и карбида кремния. В образцах также присутствовали поры, о чем свидетельствует отклонение плотности SiC/Si/C композитов от значений, рассчитанных по формуле 2, однако, по сравнению с аксиально-прессованными образцами структура была заметно более равномерной (рисунок 42). Содержание кремния в материале заметно снизилось, о чем свидетельствует незначительное уменьшение массы образцов (2 – 3 %) в процессе его удаления по сравнению с контрольными непрессованными образцами (40 и 51 % для образцов на основе березы и сосны, соответственно).

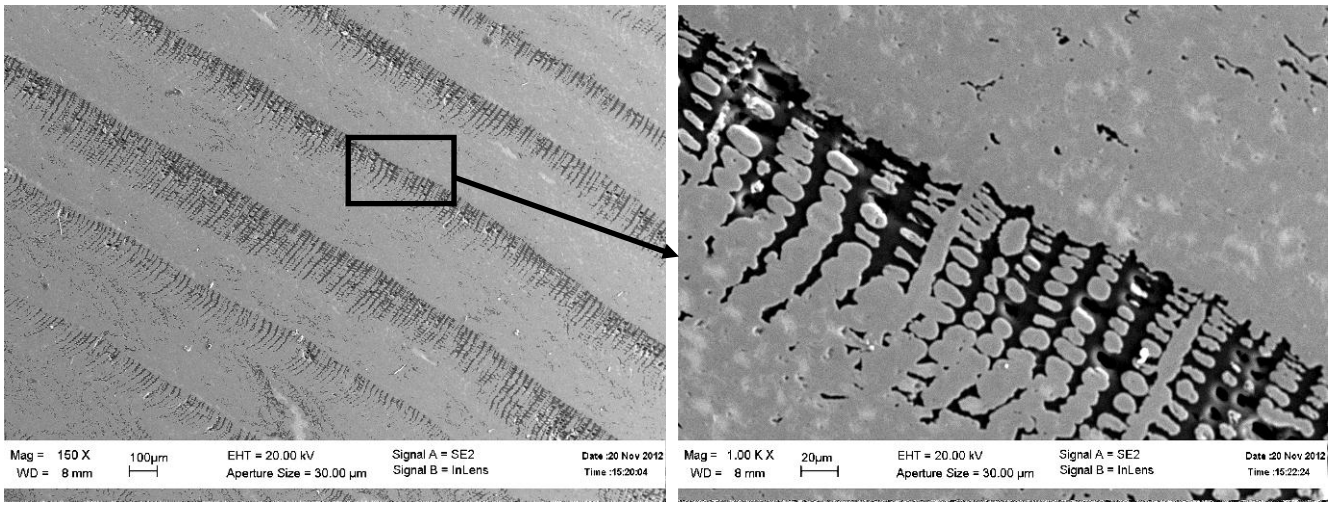


Рисунок 42 – Микроструктура биоморфного SiC/Si/C композита на основе сосны прессованной в аксиальном направлении.

После удаления кремния из SiC/Si/C композитов (рисунок 43) хорошо заметно увеличение общего содержания фаз карбида кремния и углерода. При этом объемная доля и распределение углерода для березы и сосны заметно различались.

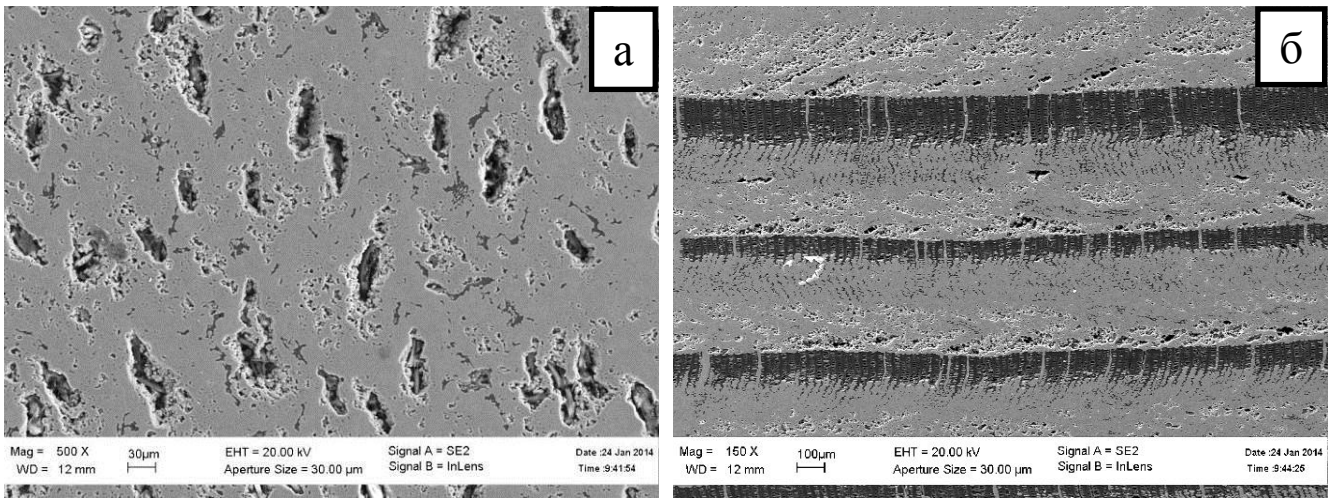


Рисунок 43 – Микроструктура биоморфной матрицы после силицирования и удаления кремния на основе прессованных в радиальном направлении: а – березы; б – сосны.

Наличие в структуре SiC/Si/C композитов и SiC/C матриц включений углерода значительно повлияло на электрические характеристики материала,

причем в зависимости от породы и условий прессования эффект различался (таблица 9). Во-первых, деформированные образцы сосны, после пиролиза имевшие более высокую плотность по сравнению с образцами на основе прессованной березы, после силицирования и удаления кремния имели меньшую плотность и меньшее электрическое сопротивление. Во-вторых, образцы, прессованные при 115 °С, показывали более высокую плотность и электрическое сопротивление по сравнению с прессованными при 140 °С вне зависимости от породы древесины.

Таблица 9 – Характеристики биоморфных образцов после силицирования и удаления кремния.

Описание образца		Характеристики образцов			
		После силицирования		После удаления кремния	
Порода	Тип предварительной обработки древесины	Плотность, г/см^3	Удельное сопротивление, мОм·см	Плотность, г/см^3	Удельное сопротивление, мОм·см
Береза	Без обработки. Исходная древесина	2,72	78	1,62	425
	Прессование при 115 °С	2,74	37	2,66	62
	Прессование при 140 °С	2,58	29	2,57	54
Сосна	Без обработки. Исходная древесина	2,56	93	1,27	181
	Прессование при 115 °С	2,52	20	2,44	21
	Прессование при 140 °С	2,25	15	2,2	14

Также можно отметить, что при испарении кремния сопротивление образцов на основе прессованной березы заметно изменилось, притом, что сопротивление образцов на основе сосны осталось практически постоянным. Это можно объяснить тем, что в сосне углеродные включения образуют плотные слои толщиной 0,1 – 0,3 мм, к которым доступ кремния затруднен, в то время как в березе, остаточный углерод находился в виде равномерно распределенных включений в местах локальных уплотнений биоуглеродных матриц (см. рисунок 43). При высокотемпературном испарении кремния процесс образования карбида кремния в образцах на основе березы мог продолжаться диффузионным путем [71], что снижало количество остаточного углерода и приводило к повышению сопротивления.

Важным практическим результатом является то, что соотношение сопротивлений отдельных образцов непрессованной и прессованной древесины достигало 12:1 и 14:1 для образцов с удаленным кремнием на основе березы и сосны, соответственно. Это близко к отношению сопротивлений токоподводящей и рабочей части, например, нагревательных элементов фирмы I Squared R. Element Co., Inc. [72], у которых этот параметр равняется 20.

Полученные результаты показывают, что предварительное прессование древесины, как в аксиальном, так и в радиальном направлении, позволяет значительно увеличить плотность биоуглеродных матриц. Это, в свою очередь, приводит к существенному перераспределению содержания карбида кремния, кремния и углерода в биоморфных SiC/Si/C композитах после силицирования. Главным преимуществом прессования в радиальном направлении является равномерное и бездефектное изменение плотности древесины, что позволяет контролируемым образом управлять структурой, фазовым составом и электрическими характеристиками биоморфных материалов. Важной особенностью древесины является возможность создавать в пределах одного образца области с отличающимися свойствами, что может применяться для изготовления токоподводящих концов нагревательных элементов.

3.3 Разработка методики нанесения защитных покрытий на биоморфные карбидокремниевые композиты

Присутствие в структуре биоморфных SiC/Si/C композитов остаточного кремния и углерода снижает их температурную и химическую стойкость. Для повышения эксплуатационных характеристик изделий из таких материалов была разработана методика нанесения на их поверхность плотных защитных покрытий на основе карбида кремния [44].

Метод нанесения был основан на взаимодействии расплава и паров кремния с углеродом, получающимся в результате высокотемпературного расщепления метана. Процесс проводили в высокотемпературной вакуумной печи. Образцы на

подставке размещали в тепловой зоне, расположенной в водоохлаждаемой камере, как показано на рисунке 44. Затем печь откачивали и разогревали до температуры ~ 1500 °С. В разогретую печь подавали метан, причем подачу газа производили либо в камеру, либо непосредственно в тепловую зону (вариант, изображенный на рисунке 44).

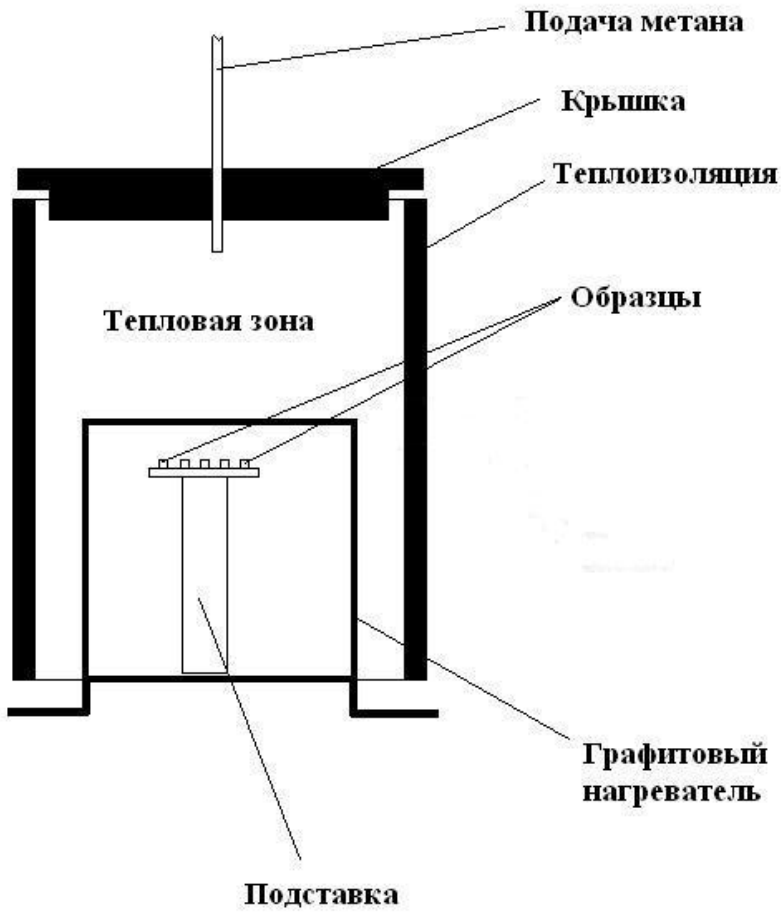


Рисунок 44 – Схема рабочей зоны установки для нанесения карбидокремниевых покрытий.

В связи с большими размерами тепловой зоны установка обладала достаточно большой инерционностью, т.е. выход на постоянную температуру при изменении подаваемой мощности занимал длительное время. Кроме того, в связи с тем что процесс нанесения SiC покрытия проводился в вакууме, на температуру сильно влияло давление газов в камере – величина, которая резко изменялась в момент напуска метана. Это затрудняло точную оценку влияния параметров

процесса на структуру и свойства получаемых покрытий, однако некоторые качественные и количественные оценки были проведены. В частности была определена типичная скорость роста толщины покрытия, которая составляла ~ 80 мкм/час.

Во время процесса метан при контакте с разогретой поверхностью образцов распадался на водород и углерод, и на поверхности биоморфных SiC/Si/C композитов появлялись покрытия, структура которых показана на рисунке 45. На поперечном шлифе хорошо видна связь между карбидом кремния покрытия и образца, за счет чего обеспечивалась хорошая адгезия.

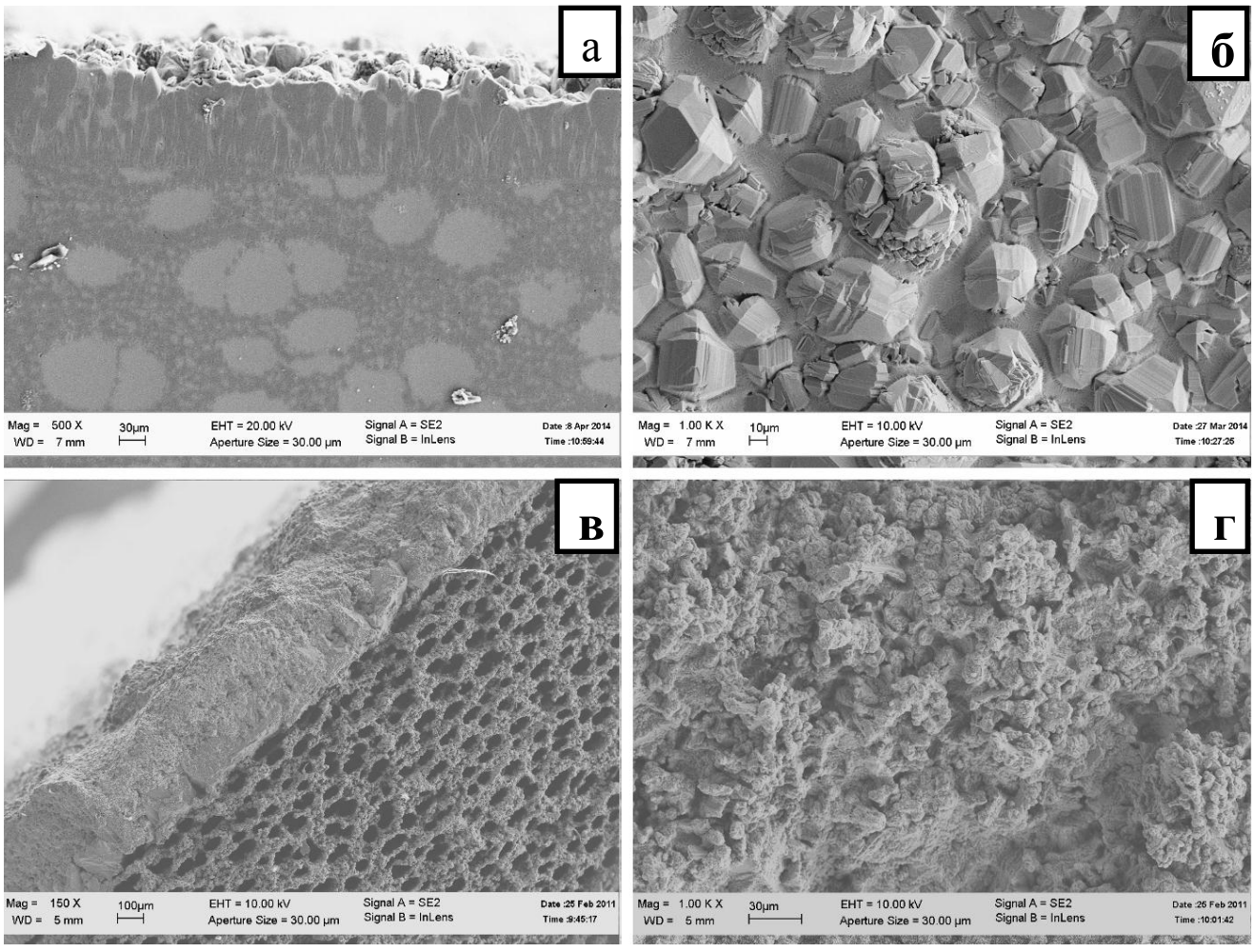


Рисунок 45 – Покрытие на биоморфных материалах. а – SiC/Si покрытие поперечное сечение, б – SiC/Si покрытие поверхность, в – SiC покрытие поперечное сечение, г – SiC покрытие поверхность

При небольших временах процесса, вне зависимости от скорости способа подведения метана, в покрытиях присутствовал кремний (см. рисунок 45 а, б), однако за счет увеличения времен выдержки и использования биоморфных SiC/Si/C композитов с частично удаленным кремнием удалось получить покрытия, практически полностью состоящие из карбида кремния (см. рисунок 45 в, г).

Такие покрытия позволили значительно повысить химическую и температурную стойкость материала, что было экспериментально подтверждено при испытаниях наконечников корпусов измерителей температур газового потока, о которых было рассказано в разделе 2.4, и нагревательных элементов из биоморфных SiC/Si/C композитов.

Были изготовлены опытные образцы нагревательных элементов с термостойкими покрытиями, которые позволяют работать в окислительной атмосфере при температурах до 1600 – 1650 °C. Для проверки термоударной стойкости таких нагревателей проводили термоциклирование, т.е. повторяющийся цикл быстрого нагрева – охлаждения, как показано на рисунке 46. Скорость разогрева составляла 100 – 150 °C/сек, что на 3 порядка быстрее рекомендуемых скоростей разогрева [54] традиционных нагревательных элементов на основе рекристаллизованного карбида кремния. Многократное термоциклирование не привело к разрушению нагревателя или изменению его характеристик.

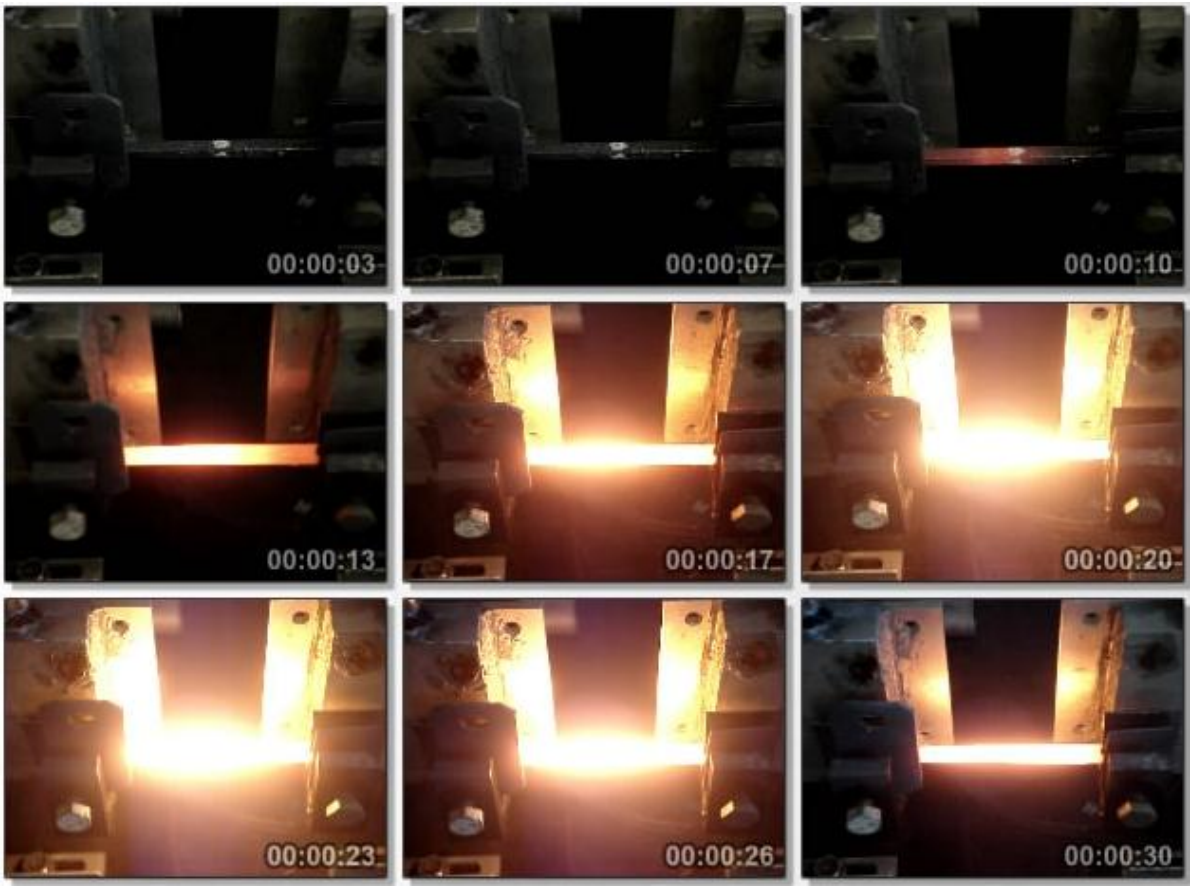


Рисунок 46 – Разогрев и охлаждение нагревательного элемента на основе биоморфного SiC/Si композита с покрытием (справа внизу показано время).

Также были получены образцы нагревательных элементов с пониженным сопротивлением токоподводящих концов на основе неравномерно прессованной древесины. Для этого образцам древесины придавали гантелеобразную форму, после чего прессовали, получая заготовку с уплотненными концами. После пиролиза и шлифовки образец силицировали и наносили защитное карбидокремниевое покрытие. На рисунке 47 показаны стадии изготовления таких нагревателей и хорошо видно, как меняется плотность материала по длине образца, причем на краях существуют макроскопические высокоплотные области с существенно уменьшенным электросопротивлением, что требуется для получения эффективных токоподводящих частей нагревательных элементов без использования дополнительных операций по их приготовлению и сварке

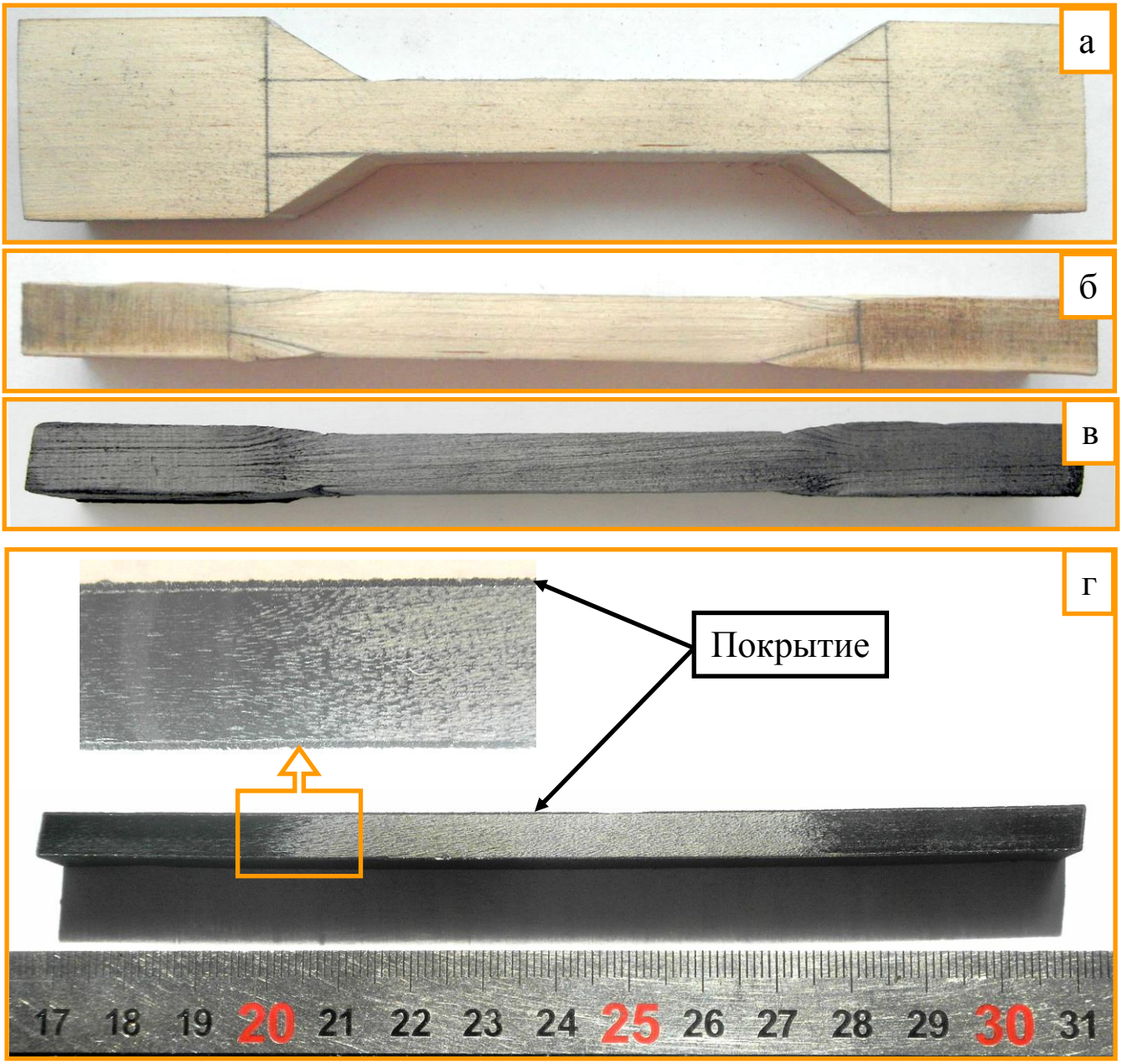


Рисунок 47 – Изготовление нагревательных элементов с изменяемым сопротивлением. а – образец древесины переменной толщины; б – после прессования; в – пиролиза; г – шлифовки, силицирования и нанесения покрытия.

3.4 Перспективные методы повышения рабочих температур биоморфных материалов для электротехнических и конструкционных целей

Биоморфные SiC/Si композиты обладают высокой химической и температурной стойкостью, однако уступают изделиям из высокоплотного карбида кремния, в связи с наличием в их структуре сравнительно легкоплавкого

кремния. Повышение содержания карбида кремния за счет предварительного прессования, а также нанесение покрытий позволяет заметно повысить их химическую и температурную стойкость, однако при работе в окислительной среде она ограничена температурой ~ 1650 °C, что связано с развитием реакции взаимодействия карбида кремния с защитным слоем диоксида кремния на его поверхности [1]. Это обуславливает необходимость разработки методов повышения рабочих температур за счет нанесения защитных покрытий или заполнения микроканалов более тугоплавкими соединениями.

В качестве материала для заполнения микроканалов был выбран дисилицид молибдена ($MoSi_2$). Достоинством этого материала является высокая стойкость при работе до температур ~ 1500 °C в восстановительных и ~ 1700 °C в окислительных средах, что позволяет использовать его для изготовления нагревателей [55].

Недостатками дисилицида молибдена является низкая прочность материала, а также низкое электрическое сопротивление, в связи с чем типичные значения силы тока при работе составляют ~ 100 – 200 А [55]. Это, вместе с высокотемпературной пластичностью материала [73], может приводить к деформации нагревательных элементов под действием электромагнитных сил, что усложняет размещение нагревательных элементов в объеме камеры печи [55].

Заполнение микроканалов биоморфных карбидокремниевых матриц проводили в среде аргона в индукционной печи «Кристалл». Во время эксперимента, порошок $MoSi_2$ помещали в графитовый тигель и нагревали до температуры плавления, после чего образцы опускали в расплав. Смачивание образца происходило уже при температуре плавления дисилицида молибдена. Процесс заполнения микроканалов длился менее минуты. После выдержки образца в течение пяти минут печь охлаждали.

В результате был получен биоморфный $SiC/MoSi_2$ композит, структура которого показана на рисунке 48 Хорошо видно, что дисилицид молибдена практически полностью заполнил пористое пространство матрицы. Присутствие в структуре незначительного количества пор может быть объяснено

выкрашиванием дисилицида молибдена при подготовке шлифа для изучения, вызванного его хрупкостью.

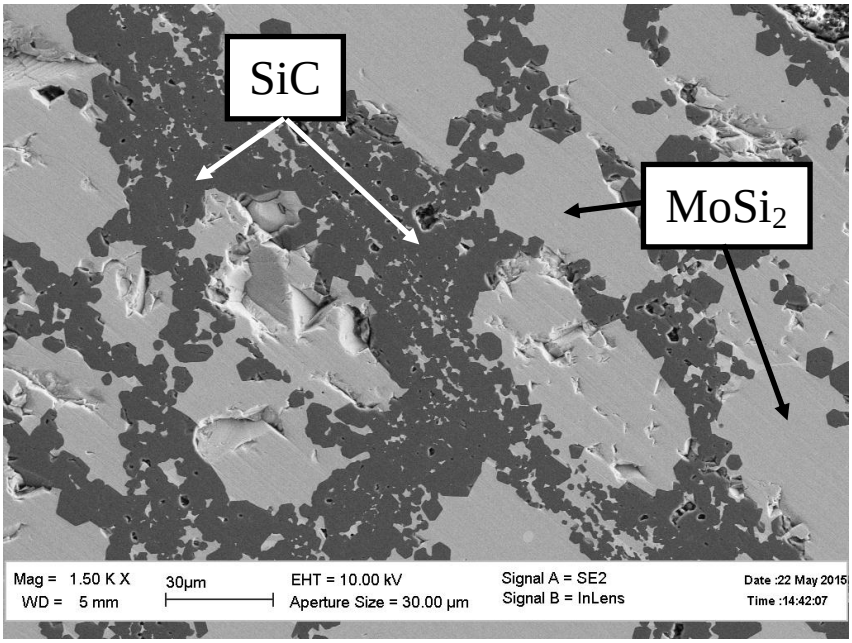


Рисунок 48 – Биоморфный композит $SiC/MoSi_2$ на основе березы.

В связи с тем что прочность карбида кремния при высоких температурах падает заметно медленнее, чем у дисилицида молибдена [1, 73, 74], упрочнение за счет микроканальной биоморфной матрицы может позволить сохранить высокие механические характеристики при уменьшении сечения нагревателя. Это снизит величину тока, требуемую для его использования, упростит конструкцию печи и уменьшит требования к источнику питания.

Такие материалы представляют интерес и для конструкционных применений, в связи с более высокими рабочими температурами по сравнению с кремнийсодержащими керамиками и, вероятно, меньшей хрупкостью композита по сравнению с высокоплотными карбидокремниевыми керамиками.

Еще одним материалом, способным значительно повысить рабочие температуры биоморфных материалов является диоксид циркония (ZrO_2). В настоящее время, нагреватели на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием, используются для разогрева до температур свыше 2000 °C. Основным недостатком такого материала является то, что при комнатной температуре он

имеет крайне высокое сопротивление, в связи с чем требуется производить дополнительные операции по предварительному разогреву нагревательных элементов, что значительно усложняет конструкцию печи [55].

Заполнение микроканалов и нанесение защитных покрытий на основе состава Y_2O_3(15мол.%)-ZrO_2(60мол.%)-HfO_2(25мол.%) проводили [75] с использованием золь-гель методики, предложенной в работе [76]. Образование нанодисперсных частиц твердого раствора оксидов происходило в результате термической обработки геля, полученного при гидролизе раствора алкоксоацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия. Процесс повторяли несколько (20 – 50) раз. При этом, варьируя параметры гидролиза, можно добиться как преимущественного осаждения частиц на поверхности образца (Рисунок 49 а), так и более глубокого проникновения в пористое пространство SiC матрицы, приводящее к уплотнению приповерхностного слоя (Рисунок 49 б).

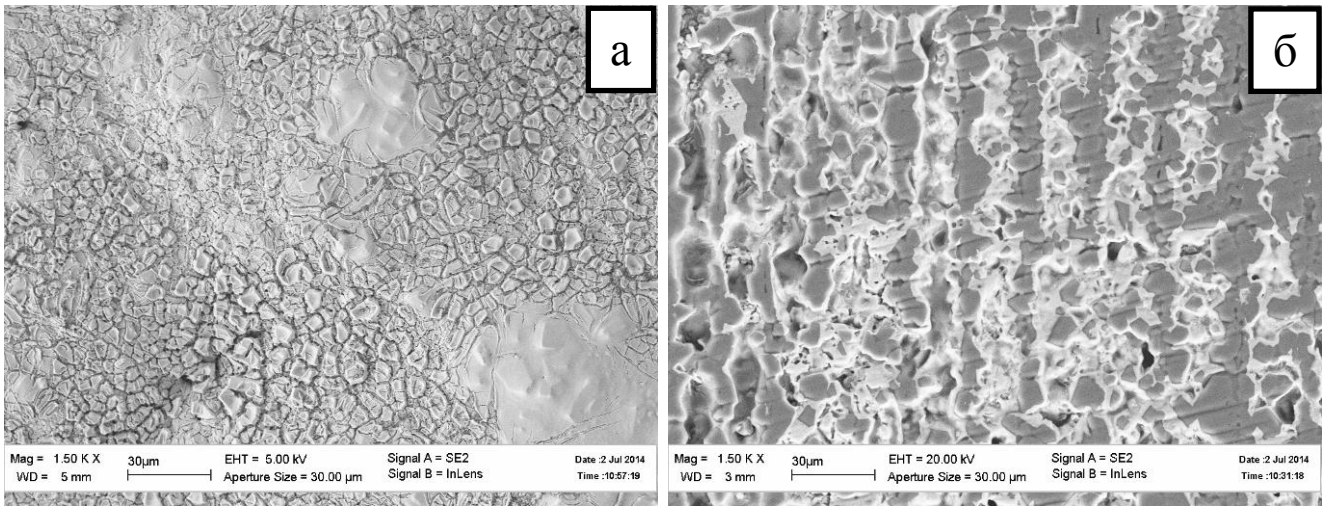


Рисунок 49 – Оксид циркония а – на поверхности; б – внутри микроканалов биоморфных карбидокремниевых матриц.

Такой метод позволяет значительно повысить рабочие температуры карбидокремниевых материалов для конструкционных и электротехнических применений. В частности, такие материалы могут быть использованы для создания нового класса нагревательных элементов. В связи с более низким сопротивлением карбида кремния такой композитный нагреватель даже при

комнатной температуре может быть разогрет непосредственным протеканием электрического тока через карбидокремниевый каркас. При этом, в связи с тем что сам каркас в рабочей зоне будет отделен от внешней атмосферы защитным слоем на основе диоксида циркония, можно ожидать сохранение работоспособности нагревателя вплоть до температур ~ 2000 °C и выше.

3.5 Выводы

В данной главе были изучены электрические характеристики биоморфных материалов и фаз, входящих в их состав. Измеренные значения сопротивления биоуглерода и биоморфного карбида кремния хорошо соответствуют известным литературным данным. Было показано, что сопротивление биоморфных SiC/Si/C композитов сильно зависит от уровня легирования исходного кремния, что позволяет изменять его в пределах $10^{-4} – 10^{-1}$ Ом·см. Показано, что при использовании кремния высокой чистоты, удельное сопротивление композитов сохраняет полупроводниковый характер и уменьшается с ростом температуры. Это отличается от полученных ранее результатов других авторов и показывает принципиальную возможность стабилизировать сопротивление биоморфных композитов в широком температурном диапазоне.

Было изучено влияние деформироапния древесины на структуру и характеристики биоморфных углеродных и карбидокремниевых материалов. Показано, что предварительное прессование древесины повышает плотность биоуглеродных матриц в 2 – 3 раза, что приводит к заметному увеличению содержания карбида кремния и углерода и снижению содержания остаточного кремния в материале после силицирования. Показано, что прессованием можно варьировать распределение плотности в пределах одного образца, причем в зависимости от характера деформации изменение может быть, как монотонным, так и скачкообразным.

Разработан способ нанесения защитных газоплотных покрытий на основе карбида кремния, что позволило значительно увеличить термоокислительную стойкость и рабочие температуры изделий из биоморфных SiC/Si/C композитов.

На основании проведенных исследований из биоморфных материалов были получены опытные образцы нагревательных элементов с пониженным сопротивлением токоподводящих концов, высокой химической стойкостью. Скорости нагрева и охлаждения разработанных нагревателей достигали ~ 150 град/сек, что на три порядка превосходит характеристики традиционных нагревателей на основе рекристаллизованного карбида кремния.

Разработаны способы повышения рабочих температур биоморфных материалов за счет получения композитов с дисилицидом молибдена и нанесения защитных покрытий на основе оксидов гафния и циркония, стабилизированного иттрием.

Глава 4. Устройство для прямого преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию на основе биоморфных матриц

Радиационная энергия распада короткоживущих изотопов является одним из перспективных источников получения электроэнергии. Помимо широко распространенных атомных электростанций, в которых энергия распада расходуется на разогрев теплоносителя с последующим ее преобразованием в электричество с использованием системы турбин, был разработан ряд мобильных устройств меньшей мощности [77]. В первую очередь это радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РИТЭГ) [77, 78], в которых тепловая энергия короткоживущих изотопов преобразуется в электричество посредством термоэлектрических элементов и радиоизотопные термоэмиссионные преобразователи (РИТЭП), в которых тепловая энергия приводит к термоэмиссии электронов с катода и последующей их адсорбцией анодом [77, 79]. Главными достоинствами таких устройств являются отсутствие движущихся частей, большой объем запасенной в изотопах энергии и, как следствие, длительные сроки эксплуатации, что и определило их использование в качестве источников энергии, используемых в космических полетах, на маяках и прочих местах с ограниченным доступом к энергетической инфраструктуре. Основным недостатком таких устройств является низкий КПД до 8 и до 15 % для РИТЭГов и РИТЭПов, соответственно [77, 79, 80].

В настоящее время большой интерес проявляется к преобразователям радиации, принцип действия которых основан на непосредственном разделении положительных и отрицательных электрических зарядов в средах, подвергаемых воздействию ионизирующих излучений (например, гамма-квантов) [77]. При попадании гамма-квантов в материал со структурой, схематично изображенной на рисунке 50, за счет фотоэффекта и комптоновского рассеяния из тяжелого проводника (эмиттера) выбиваются электроны, часть из которых может

поглотиться легким проводником (коллектором), заряжая его отрицательно. В том случае, когда эмиттер и коллектор разделены слоем изолятора, препятствующим возврату вылетевших электронов, формируется источник ЭДС.

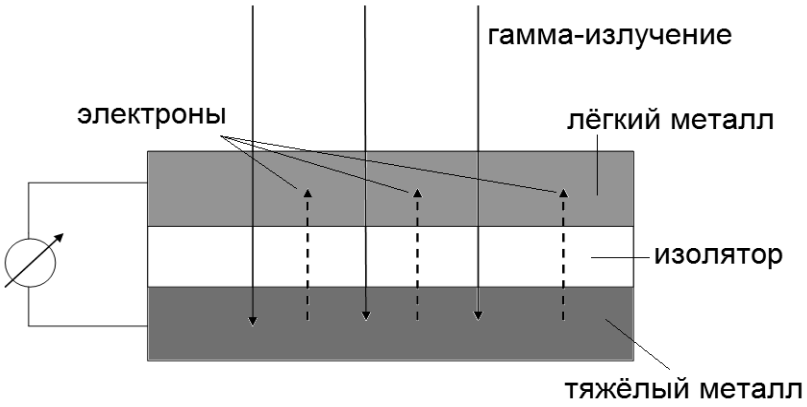


Рисунок 50 – Схема генерации радиационной ЭДС при попадании гамма – квантов в трехслойную структуру «тяжелый проводник – изолятор – легкий проводник» [77].

В перспективе разработка преобразователей, работающих по такому принципу, позволит создать новый класс атомных батарей, обладающих длительными временами работы и большим объемом запасаемой энергии. Такие устройства могут применяться совместно с термоэлектрическими преобразователями, позволяя изготавливать комбинированные РИТЭГи с повышенным КПД. Кроме того, разрабатываемые устройства могут работать в качестве детектора радиационных потоков или служить источником электроэнергии в местах с повышенным уровнем радиации, например в хранилищах радиоактивных отходов или бассейнах-отстойниках ТВЭЛ.

При этом проектирование и изготовление высокоэффективных устройств такого типа является сложной задачей. Это связано с возможностью протекания различных процессов электрон-электронного и электрон-фотонного взаимодействия в материале, их вероятностным характером, влиянием на эти процессы геометрии и фазового состава материала [81]. В то же время можно выделить несколько основных факторов, влияющих на КПД преобразования.

1) Для эффективной генерации электронов гамма-кванты должны преимущественно поглощаться эмиттером и свободно проходить сквозь материал коллектора. Так как коэффициент поглощения гамма-квантов сильно зависит от атомного номера вещества ($\sim Z^5$ при фотоэффекте и $\sim Z$ для комптоновского рассеяния [81]), наиболее подходящими материалами для коллектора являются проводящие элементы II и III периода (Be, C, Al,..), в то время как эмиттер должен состоять из более тяжелых элементов (Bi, Pb,..).

2) Для того чтобы выбиваемые электроны могли достичь коллектора и не поглощались материалом эмиттера, его толщина должна быть сопоставима с характерной длиной пробега электронов (0,5 – 10 нм при энергиях электронов до 2 КэВ [82]).

3) Рекомендуемая для эффективного сбора электронов толщина эмиттера поглощает лишь незначительную долю энергии излучения, т.к. длина пробега высокоэнергетических гамма-квантов может составлять десятки сантиметров [81]. Для полного преобразования энергии пучка устройство должно состоять из множества подобных преобразующих ячеек, связанных между собой, и не иметь коротких замыканий между эмиттером и коллектором.

4) Направление движения выбиваемых электронов может не совпадать с направлением распространения излучения [81]. При планарной структуре преобразователя это приводит к увеличению расстояния до коллектора и повышению вероятности поглощения электрона эмиттером (Рисунок 51). В связи с этим для повышения эффективности устройства, эмиттер должен иметь цилиндрическую или, в идеале, сферическую форму.

5) Требования к изолятору, разделяющему коллектор и эмиттер, противоречивы. С одной стороны он должен быть достаточно тонким, чтобы выбиваемые электроны могли пройти сквозь него. С другой стороны его толщина должна обеспечивать высокое сопротивление между эмиттером и коллектором для предотвращения возврата электронов.

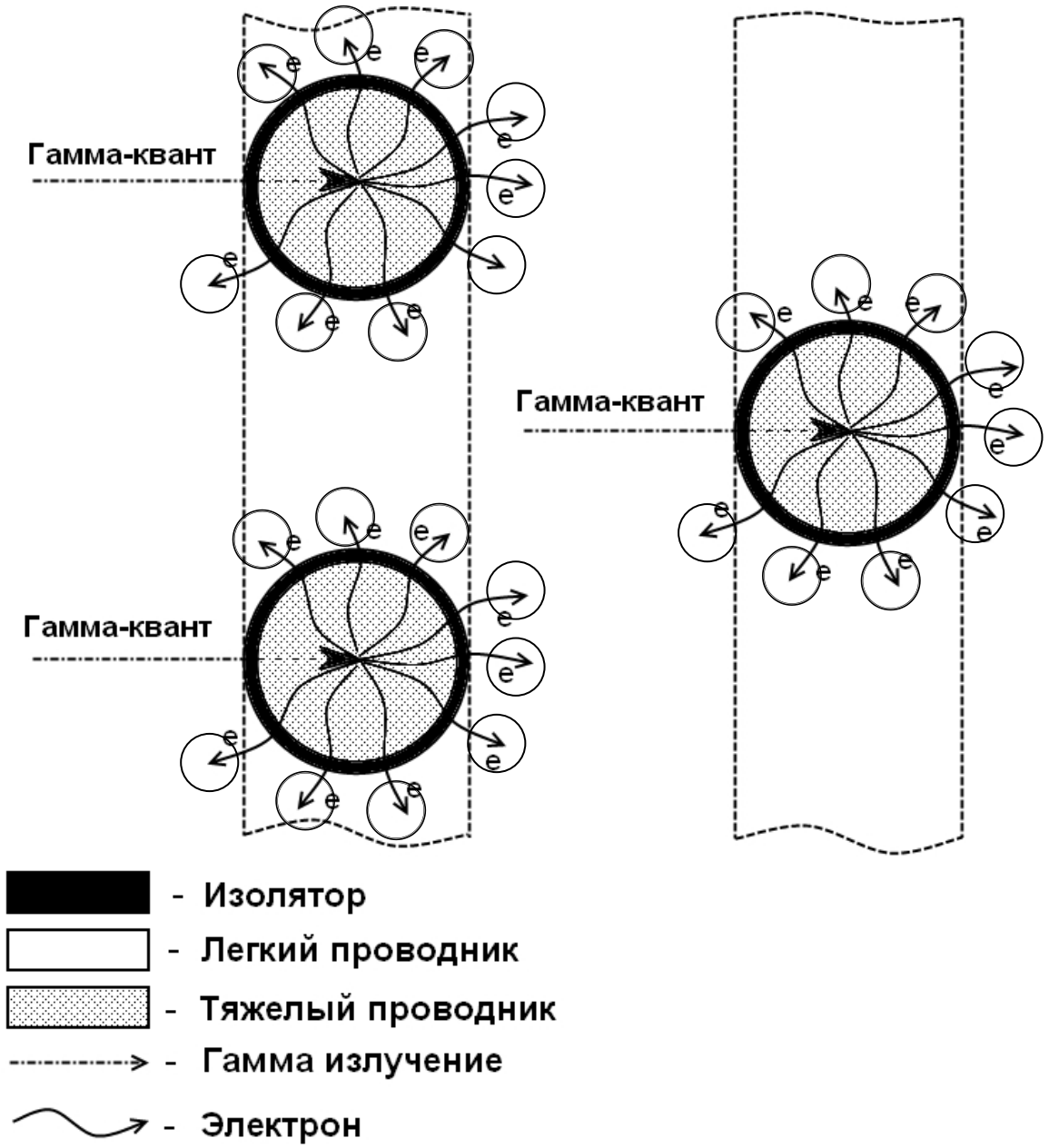


Рисунок 51 – Сравнение планарной и микроцилиндрической геометрии преобразователя радиации.

Согласно расчетам теоретическая эффективность преобразователей такого типа может доходить до 76 % [83], однако на практике выполнить все вышеперечисленные требования крайне сложно, и КПД реально существующих устройств заметно ниже.

В частности, в работе [84] эффективность устройств, состоящих из множества относительно толстых стальных и алюминиевых пластин, разделенных промасленной бумагой, составила $\sim 10^{-5}$ %. В работах [77, 85] методом

послойного напыления в вакууме получали единичные преобразующие ячейки с КПД преобразования ~ 25 %. Однако, в связи с низкой производительностью и высокой стоимостью, применение такого метода для изготовления крупногабаритных многослойных преобразователей, способных обеспечить полное поглощение энергии пучка, затруднено.

Таким образом, в настоящее время примеры преобразователей, обладающих приемлемыми техническими параметрами, отсутствуют, и поиск новых подходов к решению этой задачи является актуальным. В связи с этим основной целью данной главы было изготовления подобных устройств на основе биоморфных карбидокремниевых матриц, структура и свойства которых по многим параметрам оптимально подходят для эффективного преобразования радиации.

4.1 Оценка эффективности использования биоморфных матриц для изготовления преобразователей радиации в электрическую энергию

В данной работе биоморфные матрицы рассматриваются в качестве коллектора электронов, который обладает целым рядом преимуществ, положительно влияющих на эффективность преобразования радиации в электрическую энергию [86, 87, 88, 89].

1. Малые атомные номера углерода и кремния, что минимизирует вероятность поглощения излучения биоSiC матрицами, а высокая проводимость карбида кремния позволяет осуществить съем накапливаемого заряда.

2. Микронный размер каналов, а также возможность его изменения за счет предварительного прессования древесины, что позволяет увеличить число электронов, доходящих до коллектора.

3. Способность карбида кремния окисляться при отжиге в воздушной атмосфере с образованием SiO_2, который является хорошим изолятором. Это может быть использовано для получения диэлектрического слоя, разделяющего эмиттер и коллектор.

Кроме того, можно отметить некоторые технологические преимущества:

1. Возможность получения крупногабаритных матриц для полного поглощения высокоэнергетических гамма-квантов с большой длиной пробега.

2. Связанная структура карбидокремниевых матриц, а также связанная структура системы микроканалов, соединенных порами в их стенках. В связи с этим не требуется подключать токосъемные провода к каждой преобразующей ячейке.

Непосредственный расчет эффективности преобразования является сложной задачей, однако ее можно оценить, исходя из следующих соображений. В связи с тем, что электроны выходят через поверхность эмиттера, вероятность их выхода должна быть пропорциональна площади этой поверхности в объеме, в котором поглощается ионизирующее излучение, т.е. удельной поверхности карбидокремниевой матрицы. Зная эффективность преобразования единичной площади, можно оценить эффективность преобразователя на основе биоморфных матриц.

Такие измерения были проведены для опытного планарного образца, принципиальная схема которого представлена на рисунке 50. В качестве коллектора, эмиттера и изолятора выступали алюминиевая фольга, свинцовая пластина и воздушная прослойка соответственно. Источником гамма квантов выступала рентгеновская трубка с медным анодом. Эффективность преобразования такого устройства была на уровне ~ 10^{-3} – 10^{-2} %.

Рассматривая взаимодействие излучения с биоморфным композитом SiC/Pb, с содержанием свинца ~ 50 об. %, можно оценить длину экстинкции CuK_{α} излучения ~ 8 – 10 мкм [90]. Область поглощения, ограниченная тремя длинами экстинкции, соответствует 1 – 2 рядов микроканалов, что позволяет увеличить площадь и эффективность преобразования на порядок.

Дополнительно КПД можно повысить за счет использования матриц на основе предварительно прессованной древесины. При этом увеличивается удельная поверхность карбидокремниевых матриц и снижается содержание свинца, что приводит к повышению экстинкционной длины. За счет этих факторов увеличивается объем, в котором происходит поглощение излучения, а

также возрастает суммарная поверхность раздела между эмиттером и коллектором. Таким образом, прессование может дополнительно повысить эффективность преобразования еще на 1 – 2 порядка, и расчетное КПД устройства достигает уровня $10^0 – 10^1$ %.

Схема изготовления преобразователей состоит из нескольких этапов, каждый из которых требовал проведения дополнительных исследовательских работ.

1. Нанесение слоя изолятора на внутреннюю поверхность микроканалов, для чего матрицы отжигали в воздушной атмосфере.

2. Заполнение микроканалов металлом, для чего была разработана методика пропитки расплавом в пресс-форме под давлением. Микроканалы заполняли сплавами Pb-Bi и Pb-Sn эвтектического состава.

3. Подключение токосъемных проводов. Для этого после заполнения эвтектикой образцы извлекали из слитка расплава, и их поверхность шлифовали для удаления наплывов металла. В связи с тем, что при шлифовке поверхность образцов повреждалась, для предотвращения замыкания, металл из приповерхностного слоя вытравливали разбавленной азотной кислотой, согласно схеме, изображенной на рисунке 52. К металлической части и части с вытравленным металлом подключали токосъемные провода, как показано на схеме, после чего измеряли сопротивление между контактами, для определения характеристик изолирующего слоя.

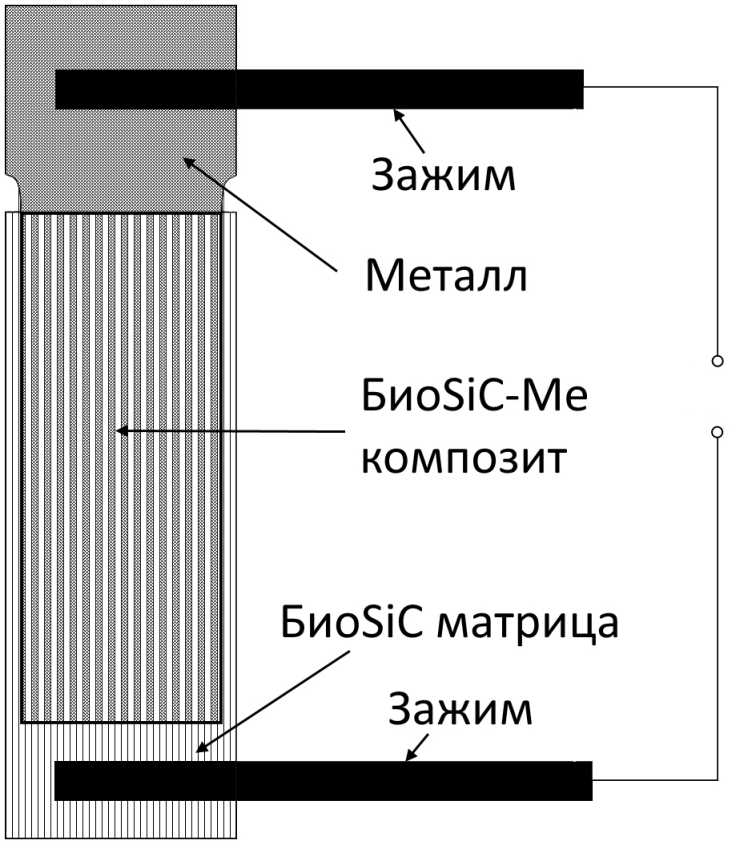


Рисунок 52 – Схема устройства для преобразования радиации на основе биоморфных композитов.

4.2 Изучение влияния режимов термообработки на изолирующие свойства SiO_2 на поверхности карбида кремния

Ключевыми параметрами, влияющими на эффективность преобразования, являются толщина и сопротивление изолирующего слоя. В связи с тем, что прямые методы определения сопротивления изолятора на внутренней поверхности микроканалов отсутствуют, в качестве исходного материала использовали плоские фрагменты нагревателя из рекристаллизованного карбида кремния, имевшие форму кольца с площадью $\sim 1\,см^2$. В связи с крупным размером зерна из такого материала удавалось получать образцы с гладкой и ровной полированной поверхностью. Для подбора оптимальных параметров оксидирования образцы отжигали в воздушной атмосфере при температурах 700 – 900 °C. Выбор температуры был обусловлен тем, что при таких условия скорость

окисления карбида кремния мала, и образующиеся слои оксида кремния имеют небольшую толщину ~ 10^0 – 10^2 нм [91, 92].

Электрическое сопротивление образцов измеряли на установке, описанной в главе 3. Для определения сопротивления измеряли силу тока, проходящую через образцы при заданном напряжении. Таким образом, в результаты измерений входило удвоенное значение сопротивления слоя оксида, а также контактная разность потенциалов между слоем оксида и токоподводами. Также было замечено, что измеренные значения сильно ~ ±30 % зависели от силы прижатия токоподводящих контактов, которую количественно не контролировали. Это не позволяло строго определить значения электрического сопротивления изолятора, однако уровень точности давал возможность сравнить порядки величины сопротивления между образцами, отожженными при различных условиях.

Измерения (рисунок 53) показали сильную зависимость сопротивления изолятора, как от температуры, так и от времени выдержки. Повышение температуры повышало изоляционные свойства образующегося оксида, однако вплоть до температур 800 °C эффект был относительно мал и не превышал ~ 10^3 Ом, не зависимо от времени выдержки. Увеличение температур до 850 и 900 °C привело к резкому повышению сопротивления, что качественно совпадает с известными данными об ускорении кинетики окисления карбида кремния при таких условиях [92]. Максимальное сопротивление было получено на образцах, отожженных в течение четырех часов при температуре 850 °C, что, исходя из литературных данных [91], соответствует толщине слоя SiO_2 около 50 нм.

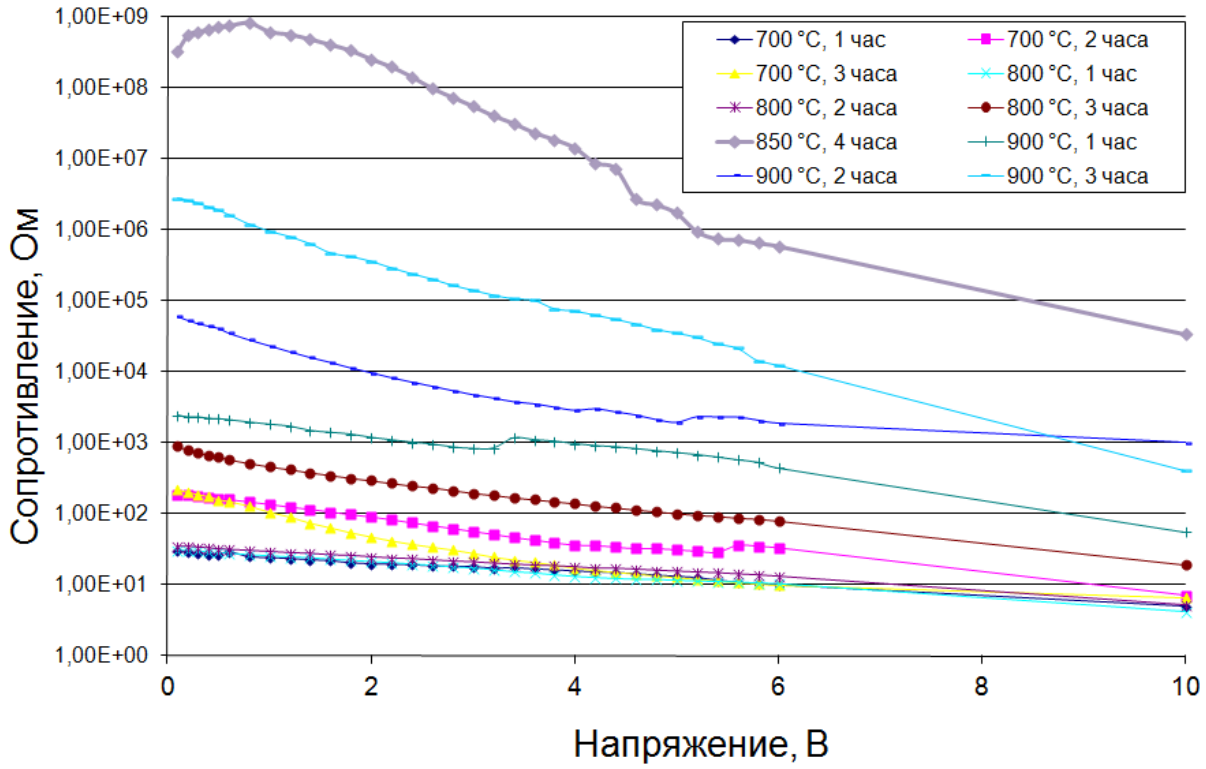


Рисунок 53 – Сопротивление оксидных слоев на поверхности карбида кремния.

Также стоит отметить, что сопротивление нелинейно уменьшалось при повышении напряжения. Вероятно, это было связано с эффектом Зенера, т.е. наклоном зон в сильных электрических полях [93], за счет чего вероятность забрасывания электронов из валентной зоны в зону проводимости возрастает, что приводит к увеличению концентрации носителей заряда и увеличению тока.

Дополнительно был изготовлен макетный образец на основе пластины из горячепрессованного карбида кремния, оксидированной при температуре 850 °C в течение 4 часов, на который помещали каплю расплавленной эвтектики. Сопротивление между металлом и керамикой составляло ~ 10^9 Ом при площади капли ~ 1 $см^2$, т.е. при контакте оксида с расплавом не происходило коротких замыканий и слой оксида не разрушался.

Полученные результаты покали, что, несмотря на значительное (четыре порядка) увеличение удельной поверхности микроканальных карбидокремниевых матриц, внутреннее сопротивление крупных (~ 1 $см^3$) образцов преобразователей

на их основе может достигать 10^5 Ом. Такое высокое значение сопротивления эффективно предотвращает сток электронов через слой изолятора, и, кроме того, позволяет производить дополнительную оптимизацию толщины изолятора с целью повышения вероятности прохождения через него выбиваемых электронов при сохранении приемлемого сопротивления.

4.3 Изготовление преобразователей радиации и изучение их характеристик

Для получения эмиттера из тяжелого металла микроканалы заполняли сплавом Pb-Bi эвтектического состава. Для этого применяли метод пропитки под давлением, что связано с необходимостью сохранения оксидной пленки на поверхности микрокристаллов карбида кремния.

В первой серии экспериментов биоSiC матрицы помещали в емкость с расплавом свинца, которую затем помещали в газостат, разогревали в вакууме и напускали аргон под давлением. Предельное допустимое давление газостата составляло 10 атмосфер и позволяло заполнить только крупные (>30 мкм в диаметре) каналы матриц, как показано на рисунке 54.

В связи с этим была разработана методика пропитки под давлением в стальной герметичной пресс-форме, с фторопластовыми уплотнениями, схема которой показана на рисунке 55.

На дно пресс-формы помещали образец, после чего свободное пространство заливали сплавом Pb-Bi или Pb-Sn эвтектического состава. Собранную пресс-форму прессовали при температуре 200 – 250 °C на машине для механических испытаний Instron, оборудованной печью. Верхний шток опускали до момента достижения давления 150 атм, после чего пресс-форму охлаждали, поддерживая нагрузку постоянной.

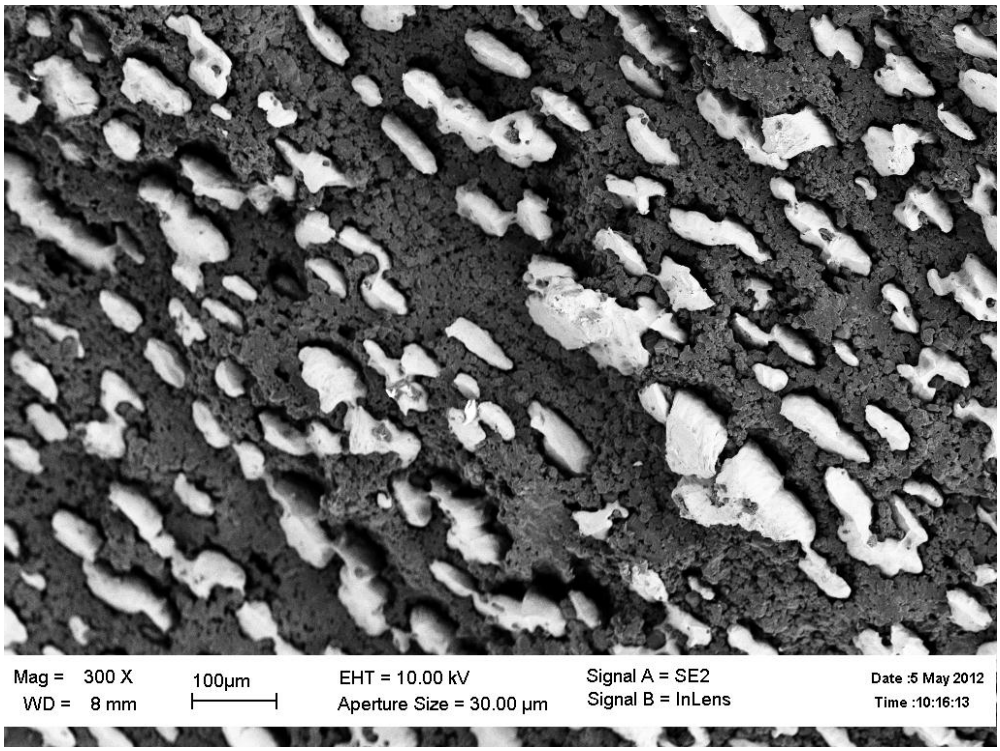


Рисунок 54 – Микроструктура поверхности излома композита биоSiC/Pb, полученного при давлении 10 атм.

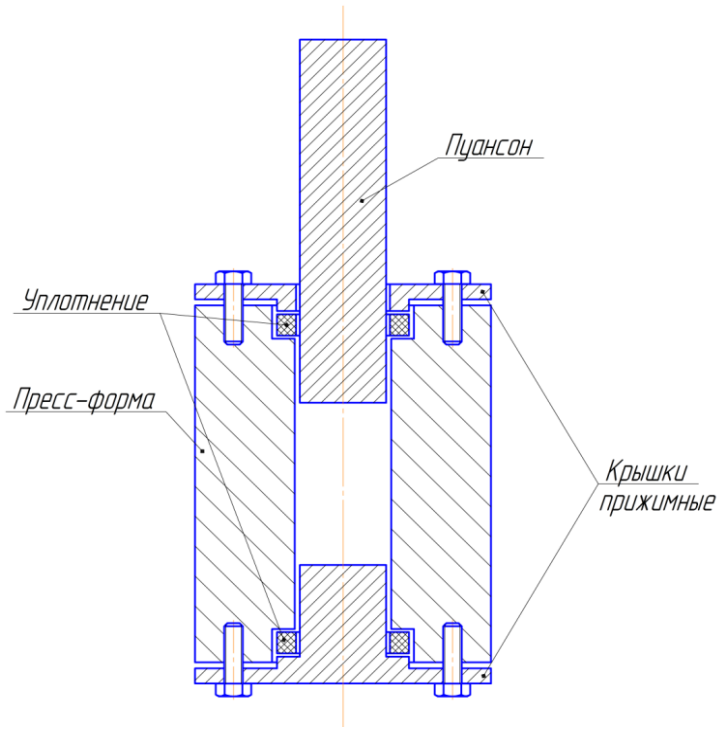


Рисунок 55 – Схема герметичной пресс-формы для пропитки биоморфных матриц под давлением.

Использование данного метода позволило получить полностью заполненные композиты на основе карбидокремниевых матриц (рисунок 56).

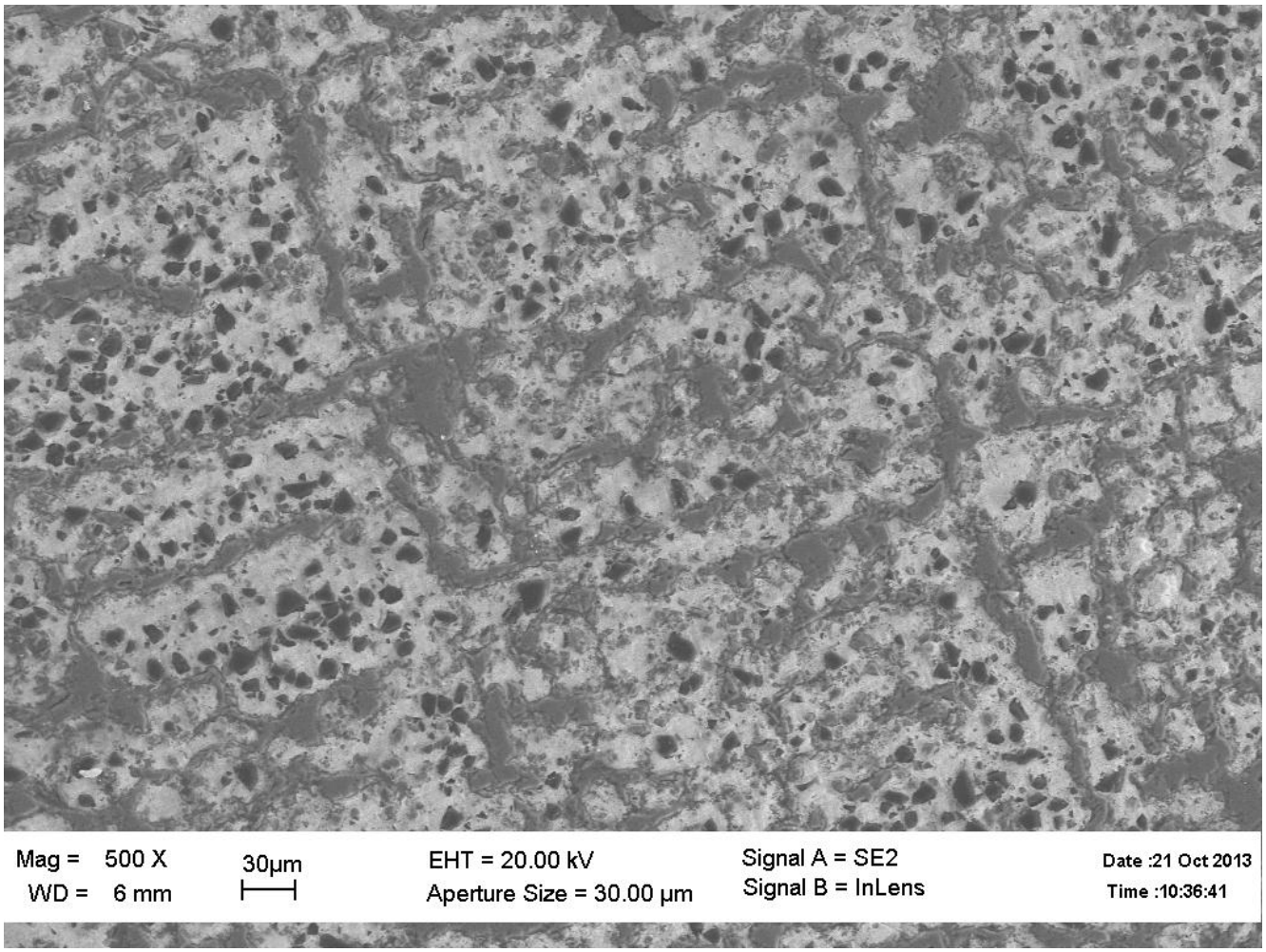


Рисунок 56 – Микроструктура композита биоSiC/Pb-Bi на основе бука (черная фаза – частички шлифовального порошка).

Внутреннее сопротивление преобразователей на основе эвтектики Pb-Bi составляло ~ 0,1 – 1 Ом вне зависимости от условий заполнения. Для уменьшения площади, разделяющей эмиттер и коллектор и увеличения внутреннего сопротивления, дополнительно были изготовлены образцы преобразователей на основе тонких пластин из биоSiC с размерами 25·10·0,8 мм. После проведения процесса и извлечения образцов из слитков они были искривлены, что свидетельствует о наличии внутренних напряжений. Такие напряжения приводят

к частичному разрушению карбидокремниевого каркаса и, соответственно, нарушению сплошности оксидного слоя. Это, вероятно, является причиной коротких замыканий, объясняющих низкое внутреннее сопротивление образцов.

Анализ данной проблемы привел к выводу, что вероятность появления коротких замыканий наиболее высока в начальный момент охлаждения образца, и связана с расширением висмута при кристаллизации [94]. Это может повысить давление внутри образца как на макро- (при кристаллизации от поверхности, при сохранении жидкой эвтектики в центральной части образца), так и на микроуровне (при кристаллизации в порах), что приводит к разрушению матрицы и затеканию расплава в трещины.

В связи с этим схема получения преобразователей была изменена. Для повышения общей прочности образца, в качестве основы были использованы SiC матрицы на основе прессованной древесины. Вместо сплава Pb-Bi использовали эвтектику Pb-Sn, оба компонента которой при кристаллизации уменьшаются в объеме. Также, для предотвращения кристаллизации от поверхности, были сымитированы условия направленной кристаллизации, для чего при выключении печи нижний пуансон дополнительно охлаждали водой. Такое изменение процесса позволило предотвратить возникновение коротких замыканий, и внутреннее сопротивление полученных образцов преобразователей составляло ~ 500 Ом.

В целом можно сказать, что в связи со сложностью задачи получения преобразователей радиации в электричество для ее решения требуются дополнительные комплексные исследования. Тем не менее, проведенные эксперименты показали принципиальную возможность изготовления преобразователей радиации на основе биоморфных матриц и позволили определить факторы риска, которые необходимо учитывать при производстве подобных устройств.

4.4 Выводы

Проведены модельные эксперименты по прямому преобразованию ионизирующих излучений в электрическую энергию на планарных структурах. Проведена оценка эффективности и показано, что использование биоморфных матриц в качестве основы для изготовления преобразователей радиации в электричество позволяет значительно повысить их КПД за счет развитой внутренней поверхности и микроцилиндрической геометрии. Дополнительного повышения эффективности можно достичь за счет использования матриц на основе предварительно прессованной древесины.

Разработан способ заполнения микроканалов расплавами металлов в пресс-форме под давлением, что позволило получить композиты биоSiC/Pb-Bi и биоSiC/Pb-Sn.

Разработана схема изготовления преобразователей и выявлены основные факторы, приводящие к возникновению коротких замыканий между эмиттером и коллектором. Проведена модификация методики для уменьшения влияния этих факторов, что позволило получить опытный образец преобразователя с внутренним сопротивлением ~ 500 Ом.

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/Si/C 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/$MoSi_2$ 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.

Список использованных источников

1. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. М: «Металлургия», 1977. 216 с.

2. NSM Archive – Physical Properties of Semiconductors. URL: http://matprop.ru/SiC_mechanic (дата обращения: 19.06.2014).

3. Химическая энциклопедия: в 5 т.: т. 2 [под ред. И.Л. Кнунянца]. М.: Сов. энцикл., 1990. 671 с.

4. Kim Y., Lee J. Effect of polycarbosilane addition on mechanical properties of hot-pressed silicon carbide // Journal of material science. 1992. V. 27. P. 4746–4750.

5. Zhang X. F., Yang Q., Jonghe L. Microstructure development in hot-pressed silicon carbide: effects of aluminum, boron, and carbon additives // Acta Materialia. 2003. V. 51. I. 13. P. 3849–3860.

6. Житнюк С. В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М. 2014. 174 с.

7. Ness J. N., Page T. F. Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide // Journal of Materials Science. 1986. V. 21. I. 4. P. 1377–1397.

8. Sawyer G. R., Page T. F. Microstructural characterization of “REFEL” (reaction-bonded) silicon carbides // Journal of Materials Science. 1978. V. 13. I. 4. P. 885–904.

9. Kim W. J., Hwang H. S., Park J. Y. Corrosion behavior of reaction-bonded silicon carbide ceramics in high-temperature water //Journal of materials science letters. 2002. V. 21. I. 9. P. 733–735.

10. Разработка мелкозернистого силицированного графита с улучшенными свойствами / Сорокин О. Ю. [и др.] // Химия и химическая технология. 2012. Т.55. В. 6, С. 12–16.

11. Prediction of strength of recrystallized silicon carbide from pore size measurement. Part I. The bimodality of the distribution. / Orlovskaja N. [et al.] // Journal of Materials Science. 2000. V. 35. I. 3. P. 699–705.

12. A new design for preparation of high performance recrystallized silicon carbide / Guo W. [et al.] //Ceramics International. 2012. V. 38. I. 3. P. 2475–2481.

13. Corman G. S., Luthra K. L. Silicon Melt Infiltrated Ceramic Composites (HiPerComp™) // Handbook of Ceramic Composites. Springer US, 2005. P. 99–115

14. Fabrication of SiC/SiC composites for fuel cladding in advanced reactor designs / Deck C.P. [et al.] //. Back Progress in Nuclear Energy. 2012. V. 57. P. 38–45.

15. Greil P., Lifka T., Kaindl A. Biomorphic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. Processing and Microstructure // Journal of the European Ceramic Society. 1998. V. 18. P. 1961–1973.

16. Уголев Б. Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. 4-е изд. М.: ГОУ ВПО МГУЛ 2005. 340 с.

17. Byrne C. E., Nagle D.C. Carbonization of wood for advanced materials applications // Carbon. 1991. V. 35. I. 2. P. 259–266.

18. Effects of microstructure on flexural strength of biomorphic C/SiC composites / Park H. S. [et al.] // International Journal of Fracture. 2008. V. 151. P. 233–245.

19. Reaction–formation mechanisms and microstructure evolution of biomorphic SiC / Varela-Feria F. M. [et al.] // Journal of materials science. 2008. V. 43. P. 933–941.

20. Hou G., Jin Z., Qian J, Effect of holding time on the basic properties of biomorphic SiC ceramic derived from beech wood // Materials Science and Engineering A. 2007. V. 452. P. 278–283.

21. Chakrabarti P., Maiti H. S., Majumdar R. Biomimetic synthesis of cellular SiC based ceramics from plant precursor // Bulletin of Materials Science. 2004. V. 27. I 5. P. 467–470.

22. Singh M., Salem J. A. Mechanical properties and microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics fabricated from wood precursors // Journal of the European Ceramic Society. 2002. V. 22. P. 2709–2717.

23. Biomorphic SiC: A New Engineering Ceramic Material / Arellano-López A. R. [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2004. V. 1. I. 1. P. 56–67.

24. Biomorphic Cellular Ceramics / Sieber H. [et al.] // Advanced engineering materials. 2000. V. 2. I. 3. P. 105–109.

25. Microstructure–mechanical properties correlation in siliconized silicon carbide ceramics / Martrınez-Fernrandez J. [et al.] //Acta Materialia. 2003. V. 51. P. 3259–3275.

26. Effect of pyrolyzation temperature on wood-derived carbon and silicon carbide / Pappacena K. E. [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2009. V 29. P. 3069–3077.

27. Synthesis and properties of porous SiC ceramics / Kiselov V. S. [et al.] // Journal of applied physics. 2010. V. 107, I. 9.

28. Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications [Edited by Scheffler M., Colombo P.]. WILEY-VCH, 2005. 670 p.

29. The role of carbon biotemplate density in mechanical properties of biomorphic SiC / Calderon N.R. [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2009. V. 29. P. 465–472.

30. Microstructural and mechanical evaluation of porous biomorphic silicon carbide for high temperature filtering applications / Bautista M.A. [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2011. V. 31. I. 7. P. 1325–1332.

31. Processing of wood-derived copper–silicon carbide composites via electrodeposition / Pappacena K. E. [et al.] // Composites Science and Technology. 2010. V. 70. P. 485–491.

32. Thermal properties of wood-derived copper–silicon carbide composites fabricated via electrodeposition / Pappacena K. E. [et al.] // Composites Science and Technology. 2010. V. 70. P. 478–484.

33. Thermal Conductivity of Porous Silicon Carbide Derived from Wood Precursors / Pappacena K. E. [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. 2007. V 90. I. 9. P. 2855–2862.

34. Aluminium Metal Matrix Composites Based on Biomorphic Silicon Carbide Herzog A. [et al.] // Advanced Engineering Materials. 2006. V. 8. I. 10. P. 980–983.

35. Wilkes T. E., Young M. L., Sepulveda R. E. Composites by aluminium infiltration of porous silicon carbide derived from wood precursors // Scripta Materialia. 2006. V. 55. P. 1083–1086.

36. Load partitioning in honeycomb-like silicon carbide aluminum alloy composites / Wilkes T. E. [et al.] // Acta Materialia. 2009. V. 57. I. 20. P. 6234–6242.

37. Precursor Selection for Property Optimization in Biomorphic SiC Ceramics / Varela-Feria F. M. [et al.] // 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. 2008. V. 23, I. 4.

38. Nagle D. C., Byrne C. E. Carbonized wood and materials formed therefrom. US Patent. 2000. № 6124028.

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

40. Тарабанов А. С., Костиков В. И. Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.

41. Тепловые и электрические свойства биоуглеродной матрицы белого эвкалипта для экокерамики SiC/Si / Парфеньева Л.С. [и др.] // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. №. 3. С. 415–420.

42. Золотаревский В.С. Механические свойства металлов 3-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС, 1998. 400 с.

43. Pearson G. L., Read W. T., Feldmann W.L. Deformation and fracture of small silicon crystals // Acta Metallurgica. 1957. V. 5 I. 4. P. 181–191.

44. Новые композиционные керамические материалы и покрытия на основе карбида кремния / Ершов А. Е. [и др.] // Сборник материалов конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» URL: http://nru.spbstu.ru/scientific_events/conference_nanotechnology/conference_nanotechnology-2010/collection/ (дата обращения 05.07.2015).

45. Получение и использование новых карбидокремниевых материалов для различных применений / Шикунов С.Л. [и др.] // Материаловедение. 2012. № 5. С. 51–57.

46. Люшинский А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов. М.: Академия, 2006. 208 с.

47. Ershov A. E., Klassen N. V., Kurlov V. N. New applications of biomorphic composites. URL: http://paginas.fe.up.pt/~icnmmcs/abstracts/442.pdf (дата обращения: 20.08.2015)

48. Ершов А. Е., Классен Н. В., Курлов В. Н. Особенности создания композитов на основе биоморфных карбидокремниевых керамик. VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Тезисы докладов) Иваново, Издательство «Иваново», 2012.

49. Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник. 3-е изд., доп. и перераб. М.: Металлургия, 1974. 488 с.

50. Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B. Wettability at High Temperatures. Pergamon, 1999. 415 p.

51. Survey on wetting of SiC by molten metals / Liu G.W. [et al.] // Ceramics International, 2010. V. 36 P. 1177–1188.

52. Yupko V. L. Wetting of silicon carbide by Cu-Ti and Cu-Sn-Ti alloys. // Journal Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. V. 16. I. 9. P. 718–720.

53. Wetting of silicon carbide by copper alloys / Martinez V. [et al.] // Journal of materials science. 2003. V. 38. P. 4047– 4054.

54. Карбидкремниевые нагреватели (SiC), изготовление нагревательных элементов. URL: http://keramomix.net/nagrevateli.html (дата обращения: 11.08.2015).

55. Материалы для электротермических установок: Справочное пособие. [под ред. Гутмана М.Б.] М.: Энергоатомиздат, 1987. 296 с.

56. Типы карбидкремниевых электронагревателей производства ОАО "Подольскогнеупор". URL: http://www.podolskogneupor.ru/kken.html (дата обращения: 13.09.2015)

57. Электрические свойства композита SiC/Si и биоморфной SiC-керамики, полученных на основе испанского бука / Попов В.В. [и др.] // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 10. С. 1748–1753.

58. Электрические свойства био-SiC и Si, составляющих биоморфный композит SiC/Si / Орлова Т. С. [и др.] // Физика твердого тела. 2007. Т. 49. № 2. С. 198–203.

59. Electrical properties of biomorphic SiC ceramics and SiC/Si composites fabricated from medium density fiberboard / Orlova T. S. [et al.] //Journal of the European Ceramic Society. 2011. V. 31. I. 7. P. 1317-1323.

60. Попов В. В., Орлова Т. С., Ramirez-Rico J. Особенности электрических и гальваномагнитных свойств биоуглерода дерева сосны //Физика твердого тела. 2009. Т. 51. – №. 11. С. 2118–2122.

61. Kercher A. K., Nagle D. C. Evaluation of carbonized medium-density fiberboard for electrical applications // Carbon. 2002. V 40. P. 1321–1330.

62. Структура, удельное электросопротивление и теплопроводность биоуглерода дерева бука, полученного при температуре карбонизации ниже

1000°C / Парфеньева Л.С. [и др.] // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 11. С. 2278–2286.

63. Anisotropy of electric resistivity of Sapele-based biomorphic SiC/Si composites / Orlova T. S. [et al.] //Physics of the Solid State. 2005. V. 47. I. 2. P. 229–232.

64. Теплопроводность биоморфного композита SiC/Si – новой экокерамики канального типа / Парфеньева Л.С. [и др.] // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. № 7. С. 1175–1179.

65. Анизотропия теплопроводности и удельного электросопротивления биоморфного композита SiC/Si, полученного на основе биоуглеродной матрицы белого эвкалипта / Парфеньева Л. С. [и др.] //Физика твердого тела. 2006. Т. 48. №. 12. С. 2157–2163.

66. Электрические и термоэлектрические свойства биоморфного композита SiC/Si при высоких температурах / Шелых А. И. [и др.] //Физика твердого тела. 2006. Т. 48. №. 2. С. 214–217.

67. Теплопроводность твердых тел. Справочник. / Охотин А.С. [и др.] М.: Энергоатомиздат, 1984. 320 с.

68. Comparative Study of Biomorphic Silicon/Silicon Carbide Ceramic from Birch and Compressed Birch / Zili Yan [et al.] // Key Engineering Materials. 2010. V. 434–435. P. 609–612.

69. Хухрянский П. Н. Прессование древесины / 3 изд. М.: Лесная пром-сть, 1964. 351 с.

70. Шамаев В. А., Никулина Н.С., Медведев И.Н. Модифицирование древесины: монография. М.: ФЛИНТА, 2013. 448 с.

71. Zhou H., Singh R. N. Kinetics Model for the Growth of Silicon Carbide by the Reaction of Liquid Silicon with Carbon // Journal of the American Ceramic Society V. 78. I. 9, P. 2456–2462.

72. Type RR, Silicon Carbide Heating Elements URL:http://heatingelements.isquaredrelement.com/viewitems/starbar-silicon-carbide-

sic-heating-elements/type-rr-silicon-carbide-heating-elements (дата обращения 02.04.2015).

73. Fabrication and mechanical properties of monolithic $MoSi_2$ by spark plasma sintering / Shimizu H. [et al.] //Materials research bulletin. 2002. V. 37. I. 9. P. 1557–1563.

74. Lim C. B., Yano T., Iseki T. Microstructure and mechanical properties of RB-SiC/$MoSi_2$ composite //Journal of materials science. 1989. V. 24. I. 11. P. 4144–4151.

75. Получение высокотемпературного биоморфного композиционного материала SiC/(15мол.%Y_2O_3-60мол.%ZrO_2-25мол.%HfO_2) Симоненко Н.П. [и др.] URL: http://www.microctconf.com/images/documents/kazanthesis2013.pdf (дата обращения 02.04.2015).

76. Функционально градиентный композиционный материал SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3), полученный с применением золь-гель метода / Симоненко Е.П. [и др.] // Композиты и наноструктуры. 2011. №4. С. 52–64.

77. Преобразователи ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах / Ануфриенко В. Б. [и др.] //Российский химический журнал. 2006. Т. 50. №. 5. С. 120–125.

78. ГОСТ 18696-90 Генераторы радионуклидные термоэлектрические. Типы и общие технические требования.

79. Основы термоэмиссионного преобразования энергии. Ушаков Б.А. [и др]. М.: Атомиздат, 1974. 288 с.

80. Худяков С. А. Космические энергоустановки. М.: Знание, 1984. 64 с.

81. Защита от ионизирующих излучений в 2-х томах. Том 1. Физические основы защиты от излучений Учебное пособие. 3-е изд., перераб. и доп. [под ред. Гусева Н.Г.] М.: Энергоатомиздат, 1989. 512 с.

82. Sommerjai G., Chemistry in Two Dimensions: Surfaces. Cornell University Press, Ithaca, New York, 1981.

83. Popa-Simil L. Pseudo-capacitor structure for direct nuclear energy conversion. US Patent. 2010. № 0061503 A1.

84. Yoshida T., Tanabe T., Chen A. Method for generating electric power and electric battery. US Patent. 2005. № 0077876 A1.

85. Использование сверхмногослойных наноструктур для прямого преобразования ядерной энергии в электрическую / Ануфриенко В. Б. [и др.] // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 8. С. 30–38.

86. Новые радиационно–прочные устройства для контроля ионизирующих излучений и прямого преобразования радиации в электроэнергию на основе наноструктурированных материалов / Классен Н.В. [и др.] // Ядерные измерительно – информационные технологии. 2011. Т. 38. №4. С. 36-41.

87. Об эффективности прямых преобразователей радиации в электроэнергию / Ершов А.Е [и др.] // Ядерные измерительно-информационные технологии. 2012. Т. 43. №3. С. 32–37.

88. Nanostructured Materials and Shaped Solids for Essential Improvement of Energetic Effectiveness and Safety of Nuclear Reactors and Radioactive Wastes / Klassen N.V. [et al.] // Current Research in Nuclear Reactor Technology in Brazil and Worldwide. 2013. ISBN 978-953-51-0967-9.

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

90. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия Уманский Я.С. [и др.]. М.: Металлургия, 1982, 632 с.

91. Morphology of SiC nanowires grown on the surface of carbon fibers / Kudrenko E. [et al.] // RSC Advances. 2012. I. 11, P. 4913–4919.

92. Presser V., Nickel K. Silica on Silicon Carbide. // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2008. V. 33. I. 1. P. 99.

93. Гершунский, Б. С. Основы электроники и микроэлектроники: учебник для средних специальных учебных заведений по специальности 0612

"Электронные вычислительные машины, приборы и устройства" 3-е изд., перераб. и доп. Киев: Вища школа, 1987. 422 с.

94. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1 / [под ред. Кнунянца И. Л.] М.: Сов. энцикл., 1988. 623 с.

Приложение А. Моделирование процесса силицирования углеродных заготовок

А1. Плотность материала после силицирования

Дано: углеродная заготовка с плотностью ρ_C и плотностью углеродного материала ρ_C^0. Кремний для силицирования берется в избытке.

Начальная масса образца m_C^0 равна:

$$m_C^0 = \rho_C \cdot V_0; \quad \text{(A1)}$$

где V_0 – объем образца.

Масса углерода после силицирования m_C^k рассчитывается по формуле:

$$m_C^k = k \cdot m_C^0, \quad \text{(A2)}$$

где $k = m_C^k / m_C^0$ – доля непрореагировавшего углерода.

Масса карбида кремния m_{SiC} рассчитывается исходя из уменьшения массы углерода по формуле:

$$m_{SiC} = (m_C^0 - m_C^k) \cdot M_{SiC} / A_C = |A2| = m_C^0 (1-k) \cdot l; \quad \text{(A3)}$$

где $l = M_{SiC} / A_C = 3{,}34$ – отношение молекулярной массы карбида кремния к атомной массе углерода.

Объем образца после силицировании может измениться и быть равен V_k.

$$V_k = \beta \cdot V_0; \quad \text{(A4)}$$

где $\beta = V_k / V_0$ – объемный коэффициент усадки.

Образец после силицирования состоит из объемов, занимаемых остаточным углеродом V_C, карбидом кремния V_{SiC}, кремнием V_{Si} и порами V_P.

$$V_k = V_C + V_{SiC} + V_{Si} + V_P$$

$$V_{Si} = V_k - V_C - V_{SiC} - V_P = V_k - V_P - m_C^k / \rho_C^0 - m_{SiC} / \rho_{SiC} \quad \text{(A5)}$$

Масса остаточного кремния m_{Si} равна:

$$m_{Si} = V_{Si} \cdot \rho_{Si} = |A2, A3, A5| = (V_k - V_P) \cdot \rho_{Si} - \rho_{Si} \cdot (\frac{k \cdot m_C^0}{\rho_C^0} + \frac{m_C^0 \cdot (1-k) \cdot l}{\rho_{SiC}}); \text{(A6)}$$

где ρ_{Si} – плотность кремния.

Во время силицирования часть кремния также тратиться на реакцию образования карбида кремния. Массу этого кремния $m_{Si}^{C \to SiC}$ можно определить по формуле:

$$m_{Si}^{C \to SiC} = m_{SiC} + m_C^k - m_C^0 = |A2, A3| = m_C^0 (1-k) \cdot l + k \cdot m_C^0 - m_C^0 =$$

$$= m_C^0 (l - k \cdot l + k - 1) \qquad \text{(A7)}$$

По определению плотность ($\rho_{SiC/Si/C}$) равна отношению массы материала к его объему. Тогда после силицирования

$$\rho_{SiC/Si/C} = \frac{m_{Si}^{\Sigma} + m_C^0}{V_k} = \frac{m_{Si} + m_{Si}^{C \to SiC} + m_C^0}{V_k} = |A6, A7| =$$

$$= \frac{(V_k - V_P) \cdot \rho_{Si} - \rho_{Si} \cdot (\frac{k \cdot m_C^0}{\rho_C^0} + \frac{m_C^0 \cdot (1-k) \cdot l}{\rho_{SiC}}) + m_C^0 (l - k \cdot l + k - 1) + m_C^0}{V_k} =$$

$$= |A1, A4| =$$

$$= \rho_{Si} - \frac{V_P \cdot \rho_{Si}}{\beta \cdot V_0} - \rho_{Si} \cdot (\frac{k \cdot \rho_C}{\beta \cdot \rho_C^0} + \frac{\rho_C \cdot (1-k) \cdot l}{\beta \cdot \rho_{SiC}}) + \frac{\rho_C \cdot (l - k \cdot l + k - 1)}{\beta} + \frac{\rho_C}{\beta} =$$

$$= \rho_{Si} - \rho_{Si} \cdot X_V^P - k \cdot \frac{\rho_C}{\beta} \cdot (\frac{\rho_{Si}}{\rho_C^0} - \frac{l \cdot \rho_{Si}}{\rho_{SiC}} + l - 1) + \frac{\rho_C}{\beta} \cdot (l - \frac{l \cdot \rho_{Si}}{\rho_{SiC}}) =$$

$$= \rho_{Si} - \rho_{Si} \cdot X_V^P - \frac{\rho_C}{\beta} \cdot (k \cdot (\frac{\rho_{Si}}{\rho_C^0} - \frac{l \cdot \rho_{Si}}{\rho_{SiC}} + l - 1) - l + \frac{l \cdot \rho_{Si}}{\rho_{SiC}})$$

где $m_{Si}^{\Sigma} = m_{Si} + m_{Si}^{C \to SiC}$ - общая масса кремния, израсходованная в процессе силицирования, $X_V^P = \frac{V_P}{V_k}$ - пористость материала после силицирования.

Если подставить константы, то получим.

$$\rho_{SiC/Si/C} = 2{,}33 - 2{,}33 \cdot X_V^P - \frac{1}{\beta} \cdot k \cdot \rho_C \cdot ((\frac{2{,}33}{\rho_C^0} - \frac{l \cdot 2{,}33}{3{,}21} + 3{,}34 - 1) -$$

$$-\rho_C \cdot (3{,}34 - \frac{3{,}34 \cdot 2{,}33}{3{,}21})) =$$

$$= 2{,}33 - 2{,}33 \cdot X_V^P - \frac{1}{\beta} \cdot (k \cdot \rho_C \cdot (\frac{2{,}33}{\rho_C^0} - 0{,}085) - 0{,}915 \cdot \rho_C) \qquad \text{(A8)}$$

В случае, когда пористость и содержание остаточного углерода равняются нулю, и усадок во время силицирования не происходит, то, получается SiC/Si материал, расчетная плотность которого ($\rho_{SiC/Si}^{Calc}$) равна:

$$\rho_{SiC/Si}^{Calc} = 2{,}33 + 0{,}915 \cdot \rho_C \qquad \text{(A9)}$$

A2. Расчет объемной доли компонентов в беспористых биоморфных SiC/Si/C композитах в зависимости от доли остаточного углерода

В биоморфных композитах усадки при силицировании отсутствуют, т.е. $\beta = 1$.

Тогда $V_k = V_0$.

Объемная доля углерода:

$$X_V^C = \frac{V_C}{V_0} = \frac{m_C^k}{\rho_C^0 \cdot V_0} = \frac{k \cdot m_C^0}{\rho_C^0 \cdot V_0} = \rho_C \cdot \frac{1}{\rho_C^0} \cdot k$$

Объемная доля карбида кремния:

$$X_V^{SiC} = \frac{V_{SiC}}{V_0} = \frac{m_{SiC}}{V_0 \cdot \rho_{SiC}} = \frac{m_C^0 \cdot (1-k) \cdot l}{V_0 \cdot \rho_{SiC}} = \frac{\rho_C \cdot V_0 \cdot (1-k) \cdot l}{V_0 \cdot \rho_{SiC}} = \frac{\rho_C \cdot (1-k) \cdot l}{\rho_{SiC}} =$$

$$= \rho_C \cdot \frac{l}{\rho_{SiC}} - \rho_C \cdot \frac{l}{\rho_{SiC}} \cdot k$$

При нулевой пористости ($X_V^P = 0$) объемная доля кремния:

$$X_V^{Si} = 1 - X_V^C - X_V^{SiC} = 1 - \rho_C \cdot \frac{1}{\rho_C^0} \cdot k - \rho_C \cdot \frac{l}{\rho_{SiC}} + \rho_C \cdot \frac{l}{\rho_{SiC}} \cdot k =$$

$$= 1 - \rho_C \cdot \frac{l}{\rho_{SiC}} + \rho_C \cdot \left(\frac{l}{\rho_{SiC}} - \frac{1}{\rho_C^0} \right) \cdot k$$

Подставляя численные значения получим:

$$X_V^C = \rho_C \cdot \frac{1}{\rho_C^0} \cdot k \qquad \text{(A10)}$$

$$X_V^{SiC} = 1{,}04 \cdot \rho_C - 1{,}04 \cdot k \cdot \rho_C \qquad \text{(A11)}$$

$$X_V^{Si} = 1 - 1{,}04 \cdot \rho_C + (1{,}04 - \frac{1}{\rho_C^0}) \cdot \rho_C \cdot k \qquad \text{(A12)}$$

А3. Расчет объемного содержания фаз по экспериментальным значениям плотности биоморфных SiC/Si/C композитов.

Формула А9 представляет собой плотность материала в случае отсутствия пор, остаточного углерода и нулевых усадок, что не всегда выполняется при силицировании реальных углеродных матриц, в связи с чем экспериментальная плотность ($\rho_{SiC/Si/C}^{Exp}$) может оказаться ниже расчетной. Рассматриваем процесс силицирования биоморфных матрицы, т.е. $\beta = 1,\ X_V^P = 0$. Для уменьшения объема формул оказывается удобно ввести понятие отклонения плотности от расчетной $\Delta\rho_{SiC/Si}$.

$$\Delta\rho_{SiC/Si} = \rho_{SiC/Si}^{Calc} - \rho_{SiC/Si/C}^{Exp} = |A8, A9| =$$

$$= 2{,}33 + 0{,}915 \cdot \rho_C - (2{,}33 - k \cdot \rho_C \cdot (\frac{2{,}33}{\rho_C^0} - 0{,}085) + 0{,}915 \cdot \rho_C) =$$

$$= k \cdot \rho_C \cdot (\frac{2{,}33}{\rho_C^0} - 0{,}085)$$

Отсюда:

$$k = \frac{\Delta\rho_{SiC/Si}}{\rho_C \cdot (\frac{2{,}33}{\rho_C^0} - 0{,}085)} = \frac{\rho_C^0}{(2{,}33 - 0{,}085 \cdot \rho_C^0) \cdot \rho_C} \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

Подставляя значение для k в формулы А10, А11, А12 можно вычислить объемную долю фаз:

$$X_V^C = \rho_C \cdot \frac{1}{\rho_C^0} \cdot k = \rho_C \cdot \frac{1}{\rho_C^0} \cdot \frac{\rho_C^0}{(2{,}33 - 0{,}085 \cdot \rho_C^0) \cdot \rho_C} \cdot \Delta\rho_{SiC/Si} =$$

$$= \frac{1}{(2{,}33 - 0{,}085 \cdot \rho_C^0)} \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

$$X_V^{SiC} = 1{,}04 \cdot \rho_C - 1{,}04 \cdot k \cdot \rho_C = 1{,}04 \cdot \rho_C - 1{,}04 \cdot \frac{\rho_C^0}{(2{,}33 - 0{,}085 \cdot \rho_C^0)} \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

$$X_V^{Si} = 1 - 1{,}04 \cdot \rho_C + (1{,}04 - \frac{1}{\rho_C^0}) \cdot \rho_C \cdot k =$$

$$= 1 - 1{,}04 \cdot \rho_C + \frac{1{,}04 \cdot \rho_C^0 - 1}{(2{,}33 - 0{,}085 \cdot \rho_C^0)} \cdot \Delta\rho_{SiC/Si}$$

При плотности биоуглерода $\rho_C^0 = 1{,}6$ г/см^3 получим:

$$X_V^C = 0{,}456 \cdot \Delta\rho_{SiC/Si} \qquad \text{(A13)}$$

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

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

А4. Расчет количества кремния для силицирования углеродных матриц.

Выражения для плотности $\rho_{SiC/Si/C} = \frac{m_{Si}^{\Sigma} + m_C^0}{V_k}$ можно переписать как:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \rho_{SiC/Si/C} \cdot V_k - m_C^0 \qquad \text{(A14)}$$

Введем коэффициент силицирования R, который представляет собой отношение массы кремния к исходной массе заготовки;

$$R = \frac{m_{Si}^{\Sigma}}{m_C^0} = |(A14)| = \frac{\rho_{SiC/Si/C} \cdot V_k - m_C^0}{m_C^0} = \frac{\rho_{SiC/Si/C} \cdot V_k}{m_C^0} - 1 = |(A1), (A4)| =$$

$$= \frac{\beta \cdot \rho_{SiC/Si/C}}{\rho_C} - 1$$

Подставляя в эту формулу выражение для $\rho_{SiC/Si/C}$, полученное в формуле А8, получим коэффициент силицирования в виде:

$$R = \frac{2{,}33 \cdot \beta \cdot (1 - X_V^P)}{\rho_C} - k \cdot (\frac{2{,}33}{\rho_C^0} - 0{,}085) - 0{,}085$$

Это общая формула для расчета коэффициента силицирования углеродных материалов разного типа.

В случае биоморфных материалов на основе матриц с низкой плотностью можно принять, что усадки не происходит ($\beta = 1$), а остаточная пористость и содержание остаточного углерода стремятся к нулю. Тогда формула сильно упрощается:

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

Такое значение R позволяет оценить максимальную массу кремния, которая может быть потрачена в процессе силицирования (при нулевых усадках), т.к. любое отклонение от предложенных допущений, в частности присутствие остаточного углерода или пор в материале после силицирования, будут уменьшать значение R.

Приложение Б. Акт внедрения.

САТУРН
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ

Публичное акционерное общество
«Научно-производственное объединение «Сатурн»
(ПАО «НПО «Сатурн»)
пр. Ленина, 163, г. Рыбинск,
Ярославская обл., Россия, 152903
телефон: +7 (4855) 29-61-00 (для справок)
факс: +7 (4855) 29-60-00
E-mail: saturn@npo-saturn.ru
www.npo-saturn.ru
ОГРН 1027601106169
ИНН 7610052644, КПП 761001001

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный конструктор
ПАО «НПО «Сатурн», д.т.н.
_____ Ю. Н. Шмотин
«____»_____2016 г.

Дата 28.09.2016 Исх. № 120/014-1045

На №

АКТ
о внедрении в производство научных результатов
диссертационной работы
Ершова Антона Евгеньевича
«Получение пространственно-упорядоченных биоморфных композитов, их свойства и применение»

Комиссия в составе:

– помощник генерального конструктора по научной работе и развитию персонала, кандидат технических наук Томилина Т.В.;

– начальник КО Камер сгорания и выходных устройств, Ташкинов В.А.;

– руководитель проекта службы главного конструктора, Гришихин С.А.

составила настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Ершова А.Е., выполненной в федеральном государственном бюджетном учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН) переданы для использования в инженерно-технической деятельности при испытаниях камер сгорания энергетических установок и газотурбинных двигателей.

В период 2013-2014 гг. ПАО «НПО «Сатурн» были использованы высокотемпературные термозонды из биоморфного SiC/Si композита с газоплотным SiC покрытием для измерения температуры газового потока при стендовых испытаниях газотурбинной техники. Данные изделия были получены в ИФТТ РАН с использованием технологий, являющихся результатом диссертационной работы А.Е. Ершова, представленной на соискание степени кандидата технических наук.

Термозонд представляет собой вставку в виде цилиндрической трубки с размещенной в ней термопарой, на одном конце вставки имеется осевая камера торможения и отводящие каналы в области спая термопары, на

противоположном конце вставки имеется фланец для фиксации в водоохлаждаемом корпусе измерителя температур. Высокотемпературные термозонды были применены для стендовых измерений температуры газового потока в заднем мерном участке отсека камеры сгорания энергетической установки большой мощности. Полученную конструкцию устанавливали в рабочее положение в просвете камеры сгорания.

Керамика на основе карбида кремния, с нанесенным газоплотным карбидокремниевым покрытием, способна выдерживать повышенные температуры без ухудшения физико-химических свойств, по сравнению с жаропрочными никелевыми сплавами. Применение биоморфных SiC/Si керамических композитов в качестве материала вставки позволяет увеличить диапазон измеряемых температур до 1750°C, при кратковременном повышении до 2000°C. Карбидокремниевое покрытие обеспечивает термоокислительную стойкость при сохранении целостности покрытия в условиях испытаний. Кроме того, покрытие обеспечивает повышенные механические характеристики за счет снижения вклада поверхностных дефектов при изгибе, сжатии и растяжении, которые испытывает вставка в процессе работы термозонда.

Помощник генерального конструктора
по научной работе и развитию персонала,
кандидат технических наук Т.В. Томилина

Начальник КО КС и ВУ В.А. Ташкинов

Руководитель проекта С.А. Гришихин