

УДК 674.038

Д.В. Севастьянов¹, М.И. Дасковский¹, М.С. Дориомедов¹, С.Ю. Скрипачев¹

**БИОМОРФНЫЕ КОМПОЗИТЫ:
ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КЛАСС МАТЕРИАЛОВ (обзор)
Часть 1. История создания, методы получения**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-47-60

Приведены общие сведения и история разработки биоморфных композитов – перспективного класса материалов на основе древесины. Проведен обзор методов получения указанных композитов, которые включают инфильтрацию расплава кремния, инфильтрацию из газовой фазы паров кремния или монооксида кремния, а также инфильтрацию золь-гель прекурсора диоксида кремния с последующим карботермическим восстановлением. Для всех методов получения биоморфных композитов исходной стадией является пиролиз древесины с тщательным контролем температуры нагрева для получения требуемого древесного монолита без трещин.

Ключевые слова: биоморфные композиты, механические свойства, область применения биоморфных композитов, карбид кремния.

D.V. Sevastyanov¹, M.I. Daskovsky¹, M.S. Doriomedov¹, S.Yu. Skripachyov¹

**BIOMORPHIC COMPOSITES:
A PROMISING CLASS OF MATERIALS (review)
Part 1. History of creation, methods of the production**

Overview and history for biomorphic composites (a wood-based promising class of materials) were presented. Methods for the preparation of such composites (liquid silicon infiltration, gaseous Si or SiO infiltration, SiO₂ precursor infiltration with subsequent carbothermal reduction) were introduced. In all cases wood pyrolysis with strict control of operating temperature ensuring preparation of crack-free monoliths is used as the initial stage of the process.

Keywords: biomorphic composites, mechanical properties, application area of biomorphic composites, silicon carbide.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Одной из основных движущих сил при разработке новых материалов является возможность контроля их микро- и наноструктуры. Один из подходов к решению этой задачи заключается в установлении основных микроструктурных особенностей, определяющих требуемые свойства материала, с последующим получением материалов с заданной микроструктурой (керамические композиционные материалы, армированные непрерывными волокнами; пористая керамика; волокнистые керамические монолиты и пр.). Другой подход заключается в использовании природных материалов (в частности, древесины и полуфабрикатов на ее основе), механические свойства которых определяются главным образом микроструктурой, а не химическими особенностями. Интерес к природным материалам обусловлен тем, что их микроструктура является оптимальной,

поскольку прошла через эволюционный механизм естественного отбора. В реализации данного подхода существуют два основных направления. Первое направление связано с бионикой (в англоязычной литературе употребляется термин «биомиметика») – прикладной наукой о применении в технических устройствах и системах принципов организации, свойств, функций и структур живой природы. Исследователи, работающие в этом направлении, изучают основные микроструктурные особенности, которые характерны для природных материалов, с целью создания материалов, воспроизводящих такие особенности. Другое направление связано с биоморфными композитами, которые непосредственно получают из природных материалов таким образом, чтобы в биоморфном композите сохранялась микроструктура исходного природного материала (в частности, древесины).

В данной публикации (статья в двух частях) представлен анализ имеющейся в настоящее время литературы по биоморфным композитам. Биоморфные композиты представляют собой относительно новый класс композиционных материалов на основе древесины, который отличается необычными физическими свойствами и хорошими перспективами практического применения [1].

Биоморфные композиты также называют экокерамикой (*ecoceramics – environmentally conscious ceramics*) [2]. Выбор древесины в качестве исходного материала обусловлен главным образом характерной канальной микроструктурой и оптимальным соотношением «прочность–плотность», что позволяет получать широкий спектр композиционных материалов для различного применения. Кроме того, немаловажными факторами являются экологичность и доступность древесины, а также удобство и экономичность получения биоморфных композитов и керамики (в особенности SiC) на их основе [1, 3].

Общие сведения о древесине

Строение древесины

В связи с анизотропией структуры древесины для ее описания принято выделять три главных разреза и три главных направления (рис. 1).

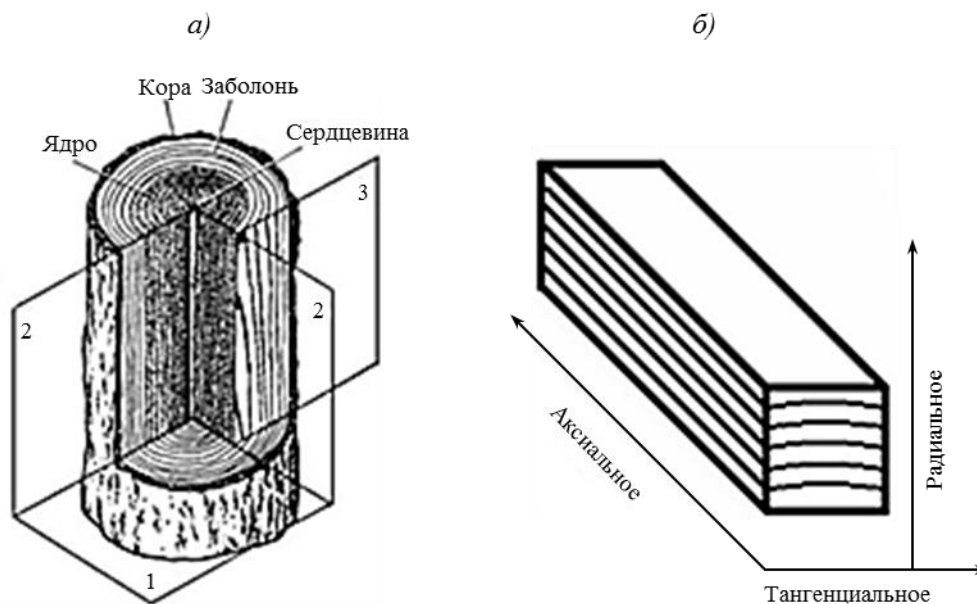


Рис. 1. Основные разрезы (а: 1 – поперечный или торцевой; 2 – радиальный; 3 – тангенциальный) и направления в древесине (б) [1, 4]

Древесина состоит из клеток, в которых живое содержимое (протопласт) заключено в оболочки. По форме растительные клетки делят на две основные группы – паренхимные и прозенхимные. Паренхимные клетки имеют округлую или многогранную форму с приблизительно одинаковыми размерами по трем направлениям (0,01–0,1 мм), оболочки клеток обычно тонкие. Прозенхимные клетки имеют сильно вытянутую, напоминающую волокно, форму (диаметр таких клеток 0,01–0,05 мм, длина 0,5–3,0, иногда – до 8 мм) и часто – утолщенные оболочки. Совокупность клеток одинакового строения, выполняющих одни и те же функции, образует ткани. В растущем дереве представлены следующие типы тканей: покровные, расположенные на самой поверхности растения; механические, придающие прочность телу растения; проводящие, служащие для проведения воды с растворенными в ней питательными веществами; запасающие, являющиеся хранилищами запасных питательных веществ (сахаров, крахмала и др.); образовательные, функция которых – образование новых клеток путем многократного деления; ассимиляционные, усваивающие углекислоту в процессе фотосинтеза. Древесина включает проводящую, механическую и запасающую ткани, в коре к ним присоединяется покровная ткань; между древесиной и корой находится тонкая прослойка образовательной ткани (камбия). Механические ткани занимают большую часть объема древесного вещества. Плотность древесины может меняться на порядок: от 0,12 г/см³ – для бальзового дерева до 1,3 г/см³ – у гваякового дерева [4].

Микроструктура древесины определяется тем, к какому отделу высших растений принадлежит та или иная порода – отделу голосеменных или покрытосеменных. Хвойные древесные породы относятся к отделу голосеменных, тогда как лиственные деревья – к отделу покрытосеменных.

Древесина хвойных пород состоит из двух взаимопроникающих систем клеток, расположенных вдоль и поперек оси ствола (рис. 2). Проводящую и механическую функции выполняют прозенхимные клетки с отмершим протопластом (трахеиды), которые в растущем дереве расположены главным образом вертикально. Они составляют основную долю (90% и более) объема древесины. Запасающую функцию выполняют живые паренхимные клетки.

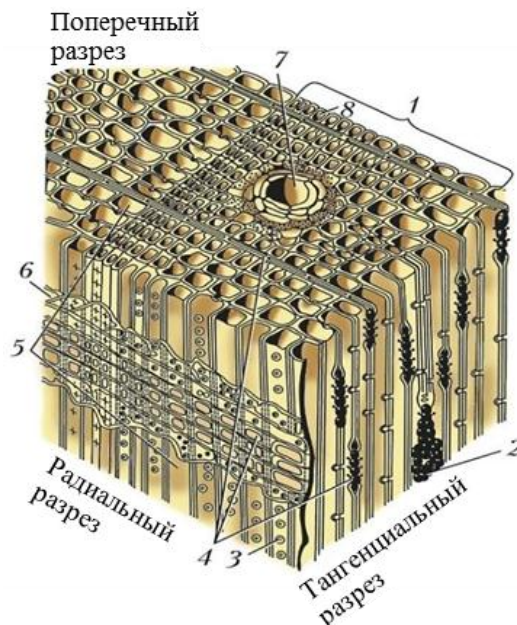


Рис. 2. Схема микроскопического строения древесины сосны (по В.Е. Вихрову) [4]:

1 – годичный слой; 2 – многорядный луч с горизонтальным смоляным ходом; 3 – окаймленная пора; 4 – лучи; 5 – ранние трахеиды; 6 – лучевая трахеида; 7 – вертикальный смоляной ход; 8 – поздняя трахеида

Древесина лиственных пород в отличие от хвойных пород состоит из большего набора основных анатомических элементов и их переходных форм, расположенных менее упорядоченно. Проводящую функцию у лиственных пород выполняют сосуды и трахеиды (сосудистые, а также волокнистые), механическую – волокна либриформа и (или) волокнистые трахеиды, запасующую – паренхимные клетки. Основная механическая ткань (либриформ) у многих лиственных пород занимает наибольшую часть объема древесины ствола, ее содержание у разных пород колеблется в пределах 35–75% [4].

Химический состав и наноструктура древесины

Древесина состоит в основном из органических веществ, на долю которых приходится не менее 99% общей массы. Элементный химический состав древесины всех пород практически одинаков. Органическая часть абсолютно сухой древесины содержит в среднем 49–50% углерода, 43–44% кислорода, ~6% водорода и 0,1–0,3% азота. При сжигании древесины остается ее неорганическая часть – зола (0,1–1,0%). В состав золы входят кальций, калий, натрий, магний, в меньших количествах – фосфор, сера и другие элементы. Они образуют минеральные вещества, большая часть которых (75–90%) нерастворима в воде. Среди растворимых веществ преобладают соли щелочных металлов – карбонаты калия и натрия, а из нерастворимых – соли кальция [4].

Схематически химический состав древесины можно представить в следующем виде – рис. 3 [4]. Древесина хвойных пород отличается от лиственных несколько большим содержанием лигнина, и особенно – гексозанов. У древесины лиственных пород среди гемицеллюлоз преобладают пентозаны.



Рис. 3. Химический состав древесины [4]

Целлюлоза – основное вещество, слагающее клеточную стенку и определяющее слоистость ее строения. При этом строение клеточной стенки практически совпадает как для голосеменных, так и для покрытосеменных пород. Именно структура клеточной стенки определяет свойства древесины и полученных на ее основе продуктов. Мельчайшим структурным образованием является элементарная фибрилла, представляющая собой пучок макромолекул целлюлозы (30–40 молекул). Условный диаметр элементарной фибриллы в среднем равен 3,5 нм. Основным структурным элементом стенки, хорошо видимым в электронный микроскоп, является микрофибрилла. Это лентоподобное образование толщиной 5–10 нм, шириной 10–30 нм и длиной несколько микрометров, включает элементарные фибриллы. Иногда выделяют более крупные структурные образования (фибриллы), имеющие поперечные размеры ~400 нм и более [4].

Гемицеллюлозы характеризуются меньшей длиной полимерной цепи по сравнению с целлюлозой; как правило, гемицеллюлозы соединяют между собой различные микрофибриллы. Лигнин характеризуется аморфной структурой и представляет собой

смесь ароматических полимеров родственного строения. Мономерные звенья макромолекулы лигнина называют фенилпропановыми единицами, поскольку они являются производными фенилпропана. Лигнин выступает в качестве матрицы, которая заполняет пространство внутри сетки, образованной на основе целлюлозных микрофибрилл [3, 4]. По химическому составу лигнин, выделенный из древесины хвойных и лиственных пород, не одинаков [4].

Пиролиз древесины

Пиролиз древесины осуществляется при ее нагревании без доступа воздуха. При пиролизе древесины на первой стадии (стадия сушки), которая протекает при температуре 120–150°C, происходит потеря адсорбированной воды. На второй стадии при температуре 150–275°C полимерная структура древесины начинает распадаться за счет разложения главным образом гемицеллюлоз. При температуре 275–450°C осуществляется основной процесс разложения (а именно: деполимеризация целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина с разрывом связей С–С и С–О и выделением воды, СО, СО₂), который сопровождается бурным выделением тепла. В то же время, температура проведения пиролиза может достигать 1000°C с целью улучшения характеристик продукта, сохраняющего, несмотря на усадку, микроструктуру исходной древесины. В результате пиролиза образуются древесный уголь и жижка, а также выделяются газообразные продукты (главным образом СО и СО₂ – см. ранее) [3, 4].

Основным продуктом пиролиза является древесный уголь. Он содержит 80–97% углерода, при сжигании дает вдвое больше тепла, чем древесина, отличается малой зольностью, почти не содержит вредных примесей, обладает высокой сорбционной способностью. Жижка представляет собой раствор продуктов разложения древесины; при отстаивании образуются два слоя: верхний – водный и нижний – смоляной. Из отстаиванной и растворенной в сырой жижке смолы получают антиокислитель бензина, антисептики (креозот) и другие продукты. Из водного слоя жижки выделяют уксусную кислоту, метиловый спирт, ацетон и другие растворители.

При пиролизе древесины выход основных продуктов зависит от породы. Так, при пиролизе сосны выход угля, газов, уксусной кислоты, метилового спирта и смолы составляет (в процентах от массы абсолютно сухого сырья) 37,9; 18,2; 3,1; 0,85 и 7,0 соответственно. При пиролизе березы соответствующие цифры выглядят следующим образом: 33,0; 15,3; 6,9; 1,6 и 6,3 [4].

Степень усадки монолита при пиролизе определяется породой древесины. Показано, что усадка в радиальном и тангенциальном направлении сильно варьируется – в диапазоне 25–40% (линейный размер), в то время как в аксиальном направлении усадка практически постоянна для всех пород деревьев (~20%). В то же время приведенные величины зависят от температуры пиролиза [5].

Технические условия на сырье для пиролиза и углежжения в виде круглых или колотых поленьев регламентированы в России ГОСТ 24260–80 «Сырье древесное для пиролиза и углежжения».

История разработки биоморфных композитов

Первое упоминание

Первое упоминание в научно-технической литературе [6] об использовании древесины в качестве основы для перспективных материалов относится к 1995 г. (Лаборатория исследования керамики, Нагойский институт технологии, Япония). В работе [6] получен карбид кремния с канальной структурой путем вакуумной инфильтрации тетраэтоксисилана (ТЭОС) в микроканалы дубового древесного угля с последующим карботермическим восстановлением. Инфильтрацию ТЭОС в образец древесного угля размером 5×5×40 мм проводили в течение 1 ч, после чего осуществляли гидролиз 15%

(по массе) водным раствором аммиака с образованием SiO_2 *in-situ*. Древесный уголь, содержащий гель SiO_2 , прокаливали при температуре 1400°C в течение 2 ч в потоке аргона с образованием SiC .

Работы по изучению процесса пиролиза

В работах [7–9] (факультет материаловедения Университета Джона Хопкинса, г. Балтимор, США) был всесторонне изучен процесс пиролиза древесины – оптимизация скорости нагрева, плотности и коэффициента усадки, а также влияние условий пиролиза на механические свойства. Так, авторы работы [7] исследовали процесс пиролиза монолитной древесины различных пород с получением углеродного материала без макротрещин, сохраняющего ячеистую структуру исходной древесины. Пиролиз семи видов древесины (гваяковое дерево, клен сахарный, дуб красный, липа, сосна веймутова, калифорнийское мамонтовое дерево, бальзовое дерево) проводили при температуре 900°C в атмосфере азота (скорость нагрева $15^\circ\text{C}/\text{ч}$) на кубических образцах с размером ребра 2,5 см. Найдено, что объемная плотность пиролизованной древесины составляет в среднем 82% от объемной плотности исходных образцов. Установленная линейная зависимость между объемной плотностью исходных образцов и объемной плотностью образцов после карбонизации дает возможность подбора вида древесины для получения пиролизованных образцов с заданной объемной плотностью. Прочность при сжатии определяли для образцов тюльпанного дерева размером 2,5 см (радиальное направление)×2,5 см (тангенциальное направление)×7 см (аксиальное направление) до и после карбонизации, которую проводили при температуре 1550°C . Установлено, что прочность при сжатии карбонизированных образцов (76,9 МПа) на 28% выше таковой для исходных образцов (60,3 МПа), в то время как модуль упругости карбонизированных образцов (9,0 ГПа) на 37% ниже такового для исходных образцов (14,2 ГПа).

В работе [9] предложен метод получения керамики, полимерных композитов, армированных углеродными волокнами, и углерод-углеродных композитов на основе древесины. На первом этапе проводили контролируемое термическое разложение древесины. Полимерные композиты получали посредством вакуумной инфузии полимера в пиролизованную древесину, обработанную до заданных размеров. Образцы керамики (в частности, SiC) получали путем инфильтрации расплавленного кремния в пиролизованные древесные монолиты (1×0,5×2,5 дюйма), помещенные в графитовую лодочку. Процесс протекает согласно реакции (1) в трубчатой печи при температуре $\sim 1450^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Количество остаточного кремния зависит от объемной плотности образца карбонизированной древесины. Так, при использовании карбонизированной древесины калифорнийского мамонтового дерева с объемной плотностью $\sim 0,94$ г/см³ удастся получить плотный монолит β - SiC , не содержащий остаточного кремния. При использовании образцов с меньшей объемной плотностью получают композиты SiC/Si . Для получения карбида кремния также использовали бамбук. Кроме того, карбид кремния получали золь-гель методом путем инфильтрации прекурсора в исходную древесину с последующим карботермическим восстановлением по реакции (2). Показана возможность получения композита $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$ на основе композита SiC/Si путем взаимодействия с азотом при высоких температурах.



Углерод-углеродные композиты получали при помощи CDC-процесса (CDC – Cellulose Derived Composite) путем пропитки пиролизованной монолитной древесины (тюльпанное дерево, сосна болотная) фенольной смолой с последующей карбонизацией.

На рис. 4 представлены фотографии углерод-углеродных композитов на основе тюльпанного дерева (слева) и сосны болотной (справа). Поскольку полученные композиты характеризуются относительно низкой плотностью (не указана), авторы работы [9] рассматривают два метода повышения плотности:

- уплотнение пиролизованной углеродной преформы с использованием изотермического варианта метода CVI (ICVI);
- пропитка исходной древесины фенольной смолой или пеком с последующей одностадийной карбонизацией.

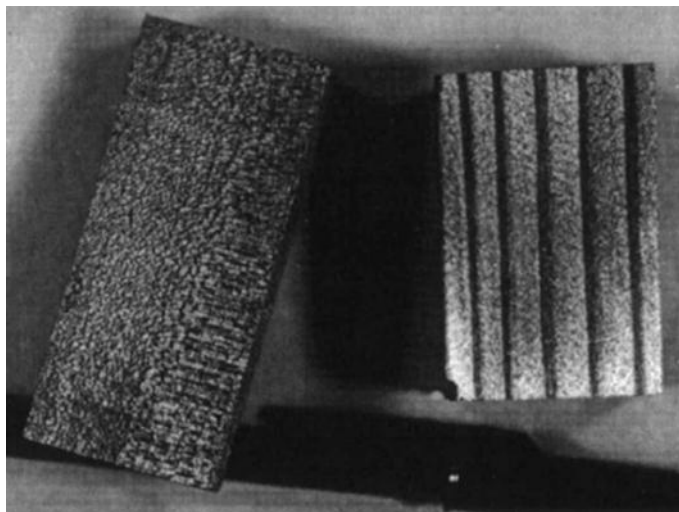


Рис. 4. Углерод-углеродные композиты на основе тюльпанного дерева (слева) и сосны болотной (справа) [9]

При использовании обоих методов на последнем этапе проводится высокотемпературная обработка при температуре $\sim 2500^{\circ}\text{C}$.

Работы по получению и изучению биоморфного карбида кремния

Первые работы по получению и исследованию свойств биоморфного карбида кремния были опубликованы в 1998 г. группой авторов из Университета Эрлангена-Нюрнберга (ФРГ) [10, 11].

Биоморфные композиты

Типы биоморфных материалов, получаемых на основе древесины

Основным биоморфным материалом, получаемым на основе древесины, является карбид кремния. На рис. 5 представлена схема получения различных биоморфных материалов на базе SiC. Существует три основных метода получения керамики на основе карбида кремния [5]:

1 – инфильтрация расплава кремния в пиролизованную углеродную преформу с последующим получением карбида кремния по реакции (1); проводят в вакууме при температуре $1500\text{--}1650^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч;

2 – инфильтрация из газовой фазы паров кремния или кремнийсодержащих соединений в пиролизованную углеродную преформу с последующим получением карбида кремния; проводят в атмосфере аргона при температуре $1400\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ в течение 4–16 ч;

3 – инфильтрация золь-гель прекурсора SiO_2 в углеродную преформу или исходную древесину с последующим карботермическим восстановлением по реакции (2) с образованием SiC; карботермическое восстановление проводят в атмосфере аргона при температуре $800\text{--}1400^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч.

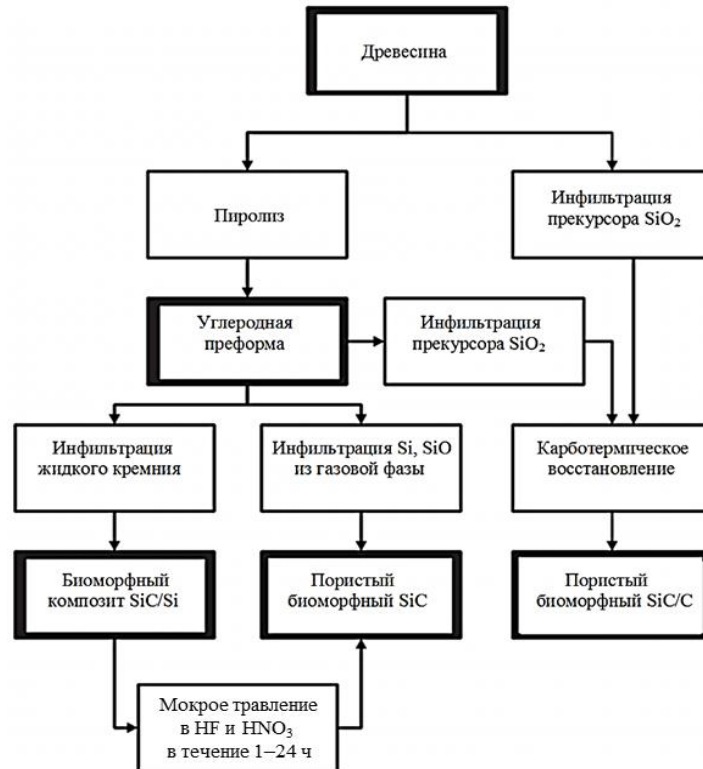


Рис. 5. Различные варианты синтеза биоморфных SiC материалов [5]

Для всех трех методов исходной стадией является пиролиз древесины в инертной атмосфере (аргон, азот) при температуре 800–1400°C в течение ~ 4 ч [5]. Поскольку для получения SiC керамики требуются древесные монолиты без трещин, пиролиз должен тщательно контролироваться; нагрев до температур 400–500°C должен проводиться с низкими скоростями (~1°C/мин).

Такая низкая скорость нагрева связана с тем, что до 500°C протекают основные процессы, связанные с термическим разложением составляющих древесину полимеров (см. ранее). Низкая скорость нагрева обеспечивает удаление газообразных продуктов разложения через поры без повышения давления, которое может привести к появлению трещин. Дальнейший нагрев может осуществляться при более высоких скоростях (10–20°C/мин). Выход пироуглерода при таком процессе может достигать 25–30% от массы исходной древесины.

Древесину выбирают в соответствии с требуемыми свойствами конечного материала. В некоторых случаях сначала проводят пропитку древесины прекурсором SiO₂ (рис. 5). При этом карбонизация и карботермическое восстановление осуществляются на одной стадии.

Все три метода приводят к получению материалов с формой, близкой к заданной, поскольку размер и форма конечного материала соответствуют таковым для древесной преформы. При этом любые изменения объема, связанные с протекающими в процессе получения реакциями, компенсируются пористостью пиролизованного каркаса. Кроме того, любая механическая обработка может быть проведена на стадии пиролизованной углеродной преформы. Все это обеспечивает высокую экономичность процесса получения биоморфной керамики на основе карбида кремния исходя из древесины в сравнении с типовыми методами получения керамики (спекание, горячее прессование), которые требуют существенной обработки конечного изделия дорогостоящими алмазными инструментами.

На основе пористого биморфного карбида кремния могут быть также получены композиты состава SiC/Me (главным образом Me: Al, Cu) путем заполнения каналов расплавами различных металлов или сплавов. В частности, композиты SiC/Al получают при использовании алюминиевого сплава состава Al–13% (по массе) Si–9% (по массе) Mg [12, 13].

Биоморфные композиты SiC/Si

Получение композита

Инфильтрацию жидкого кремния в углеродную преформу, полученную в результате пиролиза исходной древесины, осуществляют посредством нагревания порошка кремния в вакууме до температур, превышающих его температуру плавления. Как правило, процесс проводят при температуре 1500–1650°C. При этом кремний берут в избытке по сравнению со стехиометрией реакции (1) с целью обеспечить как можно более полное превращение углеродного каркаса в карбид кремния. В ходе реакции (1) углеродный каркас преформы преобразуется в β -SiC, а небольшие поры (до диаметра ~50 мкм) заполняются остаточным кремнием. Таким образом, полученный композит состоит из SiC, остаточного кремния и остаточного углерода, причем содержание остаточного кремния и углерода, а также размер и распределение оставшихся пор зависят от условий проведения процесса, количества избыточного кремния и микроструктуры преформы.

Как упоминалось ранее, при инфильтрации расплава размеры конечного материала совпадают с размерами пиролизованной преформы, поскольку объемное расширение, связанное с преобразованием углерода в карбид кремния, компенсируется за счет присутствующих в структуре каналов (пор).

Установлено, что образование карбида кремния при инфильтрации расплава кремния в углеродную преформу может протекать по двум механизмам, причем выбор механизма зависит от толщины стенок углеродного каркаса в преформе и топологии. Основным механизмом заключается в растворении углерода в расплаве с последующим осаждением зерен β -SiC микронного размера (~10 мкм) на поверхности раздела углерод/кремний. Кремний проникает в углеродную преформу за счет капиллярных сил и реагирует с углеродом с выделением тепла. В более плотных областях углеродного каркаса плотность углерода может превысить предельное значение ~0,97 г/см³, что приводит к забиванию пор, предотвращая тем самым дальнейшее образование SiC. В этом случае образование карбида кремния регулируется твердофазной диффузией и реакцией (1) на поверхности раздела SiC/углерод, что приводит к формированию наноразмерной фазы SiC (<100 нм) [5].

Микроструктура композита

Основные микроструктурные особенности биоморфного композита SiC/Si приведены на рис. 6. На микрофотографиях (рис. 6, а–в) можно выделить три фазы: поликристаллический карбид кремния (темно-серый цвет), непрореагировавший кремний (светло-серый цвет), остаточный углерод (черный цвет). Зерна карбида кремния микронного размера расположены внутри крупных каналов (диаметром >5 мкм), заполненных кремнием. В небольших каналах, где кремний, как правило, отсутствует ввиду расходования по реакции (1), можно наблюдать слой наноразмерных SiC-зерен, который расположен на границе раздела между остаточным углеродом и зернами карбида кремния микронного размера (рис. 6, г). Следует отметить, что наноразмерные зерна SiC не наблюдаются на поверхностях раздела SiC/Si. Микроструктурные параметры биоморфных материалов SiC/Si определяются типом исходной древесины и могут варьироваться в значительных пределах. Получение биоморфного композита с требуемыми параметрами может быть обеспечено путем подбора прекурсора.

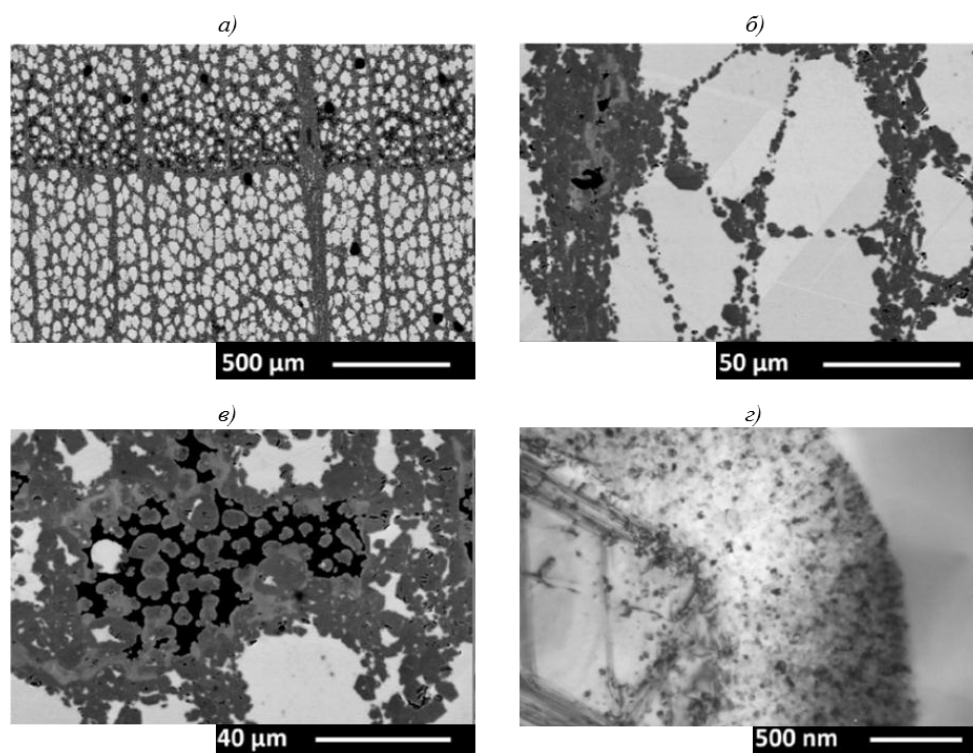


Рис. 6. Микрофотографии биоморфного SiC/Si композита, полученного из древесины бука [5]:
a – малое увеличение (СЭМ); *б* – большое увеличение поверхностей раздела SiC/Si (СЭМ);
в – большое увеличение поверхностей раздела SiC/C (СЭМ); *з* – поверхность раздела SiC/C с наноразмерными зёрнами (ПЭМ)

В табл. 1 приведены некоторые параметры биоморфных SiC/Si композитов в сравнении с пиролизованными углеродными преформами [5].

Таблица 1

Свойства углеродных преформ и биоморфных SiC/Si композитов, полученных из различных типов древесины [5]

Свойства	Значения свойств для древесины								
	Бальзовое дерево	Сосна	Дуб	Клен	Бук	Эбеновое дерево	Павловния	Древесно-волокнистая плита	
Потеря массы при пиролизе, %	73,5	73,8	70,4	74,9	74,2	64,6	70,17	71,6	
Усадка при пиролизе, %, в направлении:									
	аксиальном	21	23	17	20	22	14	20,06	24,75
	радиальном	22	28	28	30	32	25	20,81	23,95
тангенциальном	22	31	33	40	38	30	36,55	45,77	
Плотность, г/см ³ :									
	преформы	0,06	0,31	0,50	0,51	0,55	0,87	0,17	0,72
композита	2,02	2,22	2,16	2,58	2,57	–	2,26	2,94	
Пористость, % (открытая/закрытая):									
	преформы	22/70	21/57	30/40	43/22	42/21	23/20	–	42,55/–
композита	11/14	11/14	8/5	3/5	3/2	3/–	14/–	3/–	
Средний диаметр пор, не занятых Si, мкм	40	20	170	35	30	–	–	–	
Содержание Si, % (по массе)	67	50	27	23	37	–	57	10	

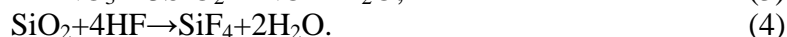
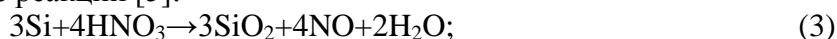
Макропористый биоморфный карбид кремния

Получение карбида кремния

В соответствии со схемой, представленной на рис. 5, пористый биоморфный карбид кремния может быть получен тремя путями. Первый, наиболее очевидный, способ заключается в удалении избыточного кремния из биоморфного композита SiC/Si. Второй способ включает химическую инфильтрацию паров в углеродную преформу. Наконец, третий способ включает инфильтрацию в углеродную преформу золь-гель прекурсора SiO₂ (в частности, ТЭОС) с последующим карботермическим восстановлением.

Удаление остаточного кремния из композита SiC/Si

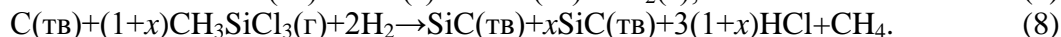
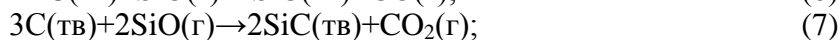
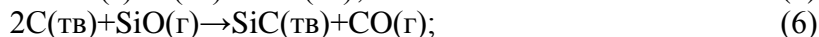
Чаще всего для удаления остаточного кремния из биоморфного композита SiC/Si используют химическое травление смесью HNO₃ и HF в мольном отношении 1,67. При этом протекают следующие реакции [5]:



Пористость биоморфного SiC после удаления непрореагировавшего кремния чуть меньше (на ~10%) пористости углеродной преформы. Вследствие объемного расширения, связанного с протеканием реакции C(тв)+Si(ж)→SiC, поры размером менее ~1 мкм закрываются на этапе инфильтрации расплава кремния и, следовательно, не присутствуют в пористом биоморфном карбиде кремния [5].

Инфильтрация паров в углеродную преформу

Одноэтапное получение пористого биоморфного карбида кремния из углеродной преформы включает инфильтрацию паров кремния или кремнийсодержащих соединений при высоких температурах. Наиболее широко используются следующие соединения: Si, SiO и метилтрихлорсилан CH₃SiCl₃. В зависимости от вида прекурсора, могут протекать следующие реакции:

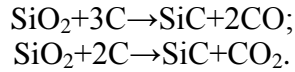


Следует отметить, что мольное отношение образующегося карбида кремния к участвующему в процессе углероду зависит от типа кремнийсодержащего соединения. Так, в случае паров кремния мольное отношение SiC/C составляет 1:1, в случае паров SiO отношение варьируется от 1:2 до 2:3, а в случае паров метилтрихлорсилана указанное отношение составляет (1+x):1. Таким образом, при инфильтрации паров метилтрихлорсилана образуется дополнительный по сравнению со стехиометрией карбид кремния в количестве *x* молей. Исходя из этого, заданная микроструктура образующегося по реакциям (5)–(8) пористого биоморфного карбида кремния, а также такие параметры, как толщина стенки каркаса и плотность, могут быть получены путем направленного подбора газофазного кремнийсодержащего реагента.

Аналогичным способом могут быть получены биоморфные карбиды металлов. В частности, в случае биоморфного карбида титана для синтеза используют смесь TiCl₄, метана и водорода [14].

Карботермическое восстановление

Еще один способ получения биоморфного карбида кремния заключается в инфильтрации SiO₂-геля или золь-гель прекурсора SiO₂ (в частности, ТЭОС) в углеродную преформу с последующим карботермическим восстановлением при высоких температурах (как правило, 800–1400°C) в инертной атмосфере по следующим реакциям (впервые данный способ был предложен в работе [6]):



Карбид кремния, получаемый по данному способу, сохраняет канальную структуру углеродной преформы и в то же время обладает некоторыми особенностями микро-структуры благодаря, в частности, наличию нитевидных кристаллов карбида кремния. Следует отметить, что данным способом можно также получить биоморфные карбиды титана и циркония (TiC, ZrC), а также биоморфные композиты TiC/C, ZrC/C. Для этого в качестве исходных соединений применяют золь-гель прекурсоры TiO₂ и ZrO₂ [15, 16].

Микроструктура карбида кремния

В табл. 2 приведены некоторые параметры пористого биоморфного карбида кремния в сравнении с пиролизованными углеродными преформами и исходной древесиной. Микроструктура пористого карбида кремния приведена на рис. 7.

Таблица 2

Свойства биоморфного карбида кремния на основе древесины сосны [17]

Свойства	Значения свойств				
	Древесина	Углеродная преформа	Соединение SiC с реагентом		
			Si	SiO	CH ₃ SiCl ₃
Плотность, г/см ³ : геометрическая каркаса	0,47	0,34	0,6	1,0	1,2
	1,4	1,4	2,5	3,1	3,1
Пористость, %	67	76	80	70	60
Удельная поверхность, м ² /г	–	46	16,1	3,3	0,5
Толщина стенки каркаса, мкм	2*	1,5	1	2	4

* Толщина клеточной стенки.

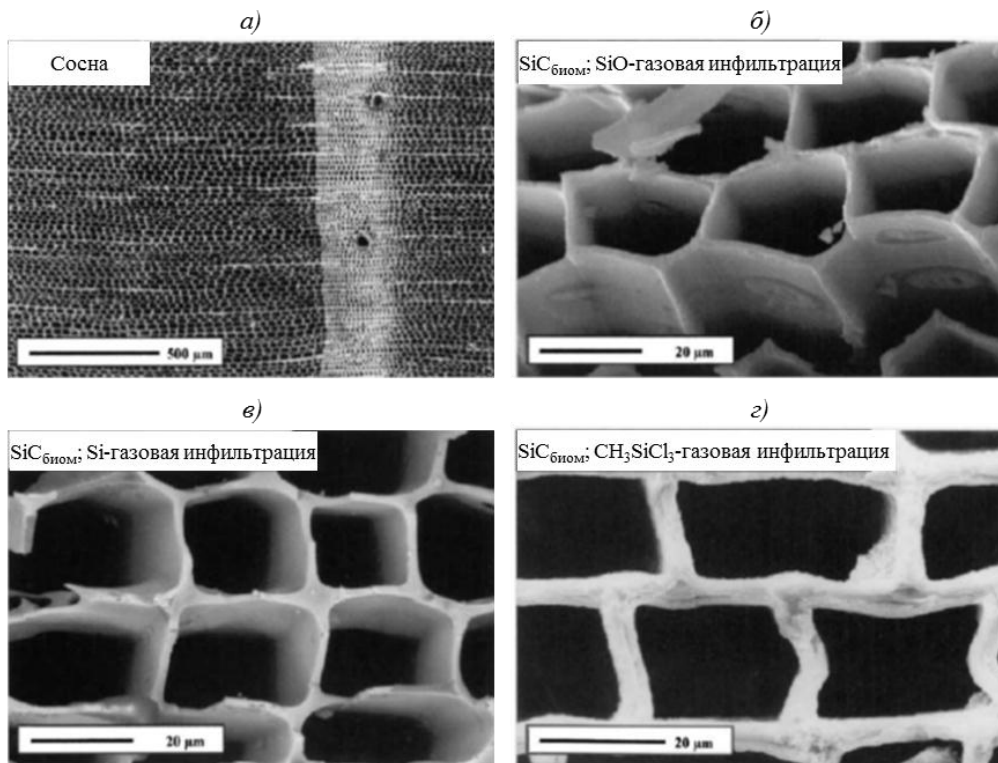


Рис. 7. Микрофотографии (СЭМ) биоморфного SiC композита, полученного из древесины сосны путем инфильтрации паров в углеродную преформу [17]

Заключение

С момента публикации первых работ, посвященных получению биоморфных материалов на основе древесины [6–9], прошло 20 лет. В настоящее время отработана экономически эффективная технология получения биоморфных композитов SiC/Si и биоморфного карбида кремния в малых и средних объемах. Несмотря на широкий спектр областей применения (см. Часть 2 данной статьи) и многочисленные достоинства, более глубокому внедрению биоморфных материалов препятствует ограничение по габаритным размерам. Это вызвано двумя причинами:

– в процессе пиролиза древесины могут появляться трещины, если скорость нагрева не поддерживается на достаточно низком уровне;

– инфильтрация кремния в углеродную преформу в некоторых случаях может приводить к растрескиванию получаемого биоморфного композита вследствие большого температурного градиента (реакция образования карбида кремния является сильно экзотермической).

Для решения этой проблемы может быть использовано несколько подходов, один из которых заключается в изготовлении изделия из нескольких частей с последующим их соединением (после инфильтрации) [18–24]. Второй подход заключается в применении аддитивных технологий (3D-печать) для послойного изготовления пористой углеродной преформы с последующей инфильтрацией кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ершов А.Е. Получение пространственно-упорядоченных биоморфных композитов, их свойства и применение: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Черноголовка, 2016. 22 с.
2. Singh M., Martinez-Fernandez J., De Arellano-Lopez A.R. Environmentally conscious ceramics (ecoceramics) from natural wood precursors // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2003. Vol. 7. P. 247–254.
3. De Arellano-Lopez A.R., Martinez-Fernandez J., Gonzalez P. et al. Biomimetic SiC: A new engineering ceramic material // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2004. Vol. 1. No. 1. P. 56–67.
4. Уголев Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение: учеб. М.: МГУЛ, 2007. 351 с.
5. Ramirez-Rico J., Martinez-Fernandez J., Singh M. Biomimetic ceramics from wood-derived precursors // *International Materials Reviews*. 2017. Vol. 62. No. 8. P. 465–485.
6. Ota T., Takahashi M., Hibi T. et al. Biomimetic process for producing SiC «wood» // *Journal of American Ceramic Society*. 1995. Vol. 78. No. 12. P. 3409–3411.
7. Byrne C.E., Nagle D.C. Carbonization of wood for advanced materials applications // *Carbon*. 1997. Vol. 35. No. 2. P. 259–266.
8. Byrne C.E., Nagle D.C. Carbonized wood monoliths – characterization // *Carbon*. 1997. Vol. 35. No. 2. P. 267–273.
9. Byrne C.E., Nagle D.C. Cellulose derived composites – a new method for materials processing // *Materials Research Innovations*. 1997. Vol. 1. No. 3. P. 137–144.
10. Greil P., Lifka T., Kaindl A. Biomimetic cellular silicon carbide ceramics from wood: I. Processing and microstructure // *Journal of the European Ceramic Society*. 1998. Vol. 18. No. 14. P. 1961–1973.
11. Greil P., Lifka T., Kaindl A. Biomimetic cellular silicon carbide ceramics from wood: II. Mechanical properties // *Journal of the European Ceramic Society*. 1998. Vol. 18. No. 14. P. 1975–1983.
12. Шлейзман В.В., Песчанская Н.Н., Орлова Т.С., Смирнов Б.И. Микропластичность биоморфного композита SiC/Al при одноосном сжатии // *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. №12. С. 2315–2319.
13. Wilkes T.E., Harder B.J., Almer J.D., Faber K.T. Load partitioning in honeycomb-like silicon carbide aluminum alloy composites // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57. No. 20. P. 6234–6242.

14. Popovska N., Almeida-Streitwieser D., Xu C. et al. Kinetic analysis of the processing of porous biomorphic titanium carbide ceramics by chemical vapor infiltration // *Chemical Vapor Deposition*. 2005. Vol. 11. No. 3. P. 153–158.
15. Rambo C.R., Cao J., Rusina O., Sieber H. Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing // *Carbon*. 2005. Vol. 43. No. 6. P. 1174–1183.
16. Rambo C.R., Cao J., Sieber H. Biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide synthesized through sol-gel process. // *Ceramic Transactions*. 2005. Vol. 166. P. 49–55.
17. Greil P., Vogli E., Fey T. et al. Effect of microstructure on the fracture behavior of biomorphous silicon carbide ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. No. 14–15. P. 2697–2707.
18. Munoz A., Martinez-Fernandez J., Singh M. High temperature compressive mechanical behavior of joined biomorphic silicon carbide ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. No. 14–15. P. 2727–2733.
19. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
20. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения // *Защита и безопасность*. 2014. №4. С. 28–29.
21. Дасковский М.И., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Систематизация базисных факторов, препятствующих внедрению полимерных композиционных материалов в России (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2016. №5. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.07.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-6-6.
22. Севастьянов Д.В., Дориомедов М.С., Дасковский М.И., Скрипачев С.Ю. Самоармированные полимерные композиты – классификация, получение, механические свойства и применение (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2017. №4. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-12-12.
23. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №2. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 31.07.2018).
24. Оспенникова О.Г., Каблов Е.Н., Шункин В.Н. Разработка и исследование пластификатора для модельных композиций на основе природных восков // *Авиационные материалы и технологии*. 2002. №3. С. 68–70.