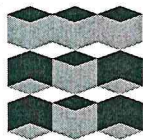


ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Ли

Ли Кэ

РАЗРАБОТКА РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ SiC_f/SiC НА ОСНОВЕ ПРЕКЕРАМИЧЕСКОЙ БУМАГИ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Томск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ), г. Томск.

Научный руководитель:

Лидер Андрей Маркович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий ФГАОУ ВО НИ ТПУ.

Официальные оппоненты:

Клопотов Анатолий Анатольевич

доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры прикладной механики и материаловедения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Томский государственный архитектурно-строительный университет», г. Томск.

Пантелеев Игорь Борисович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится «29» марта 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 2а строение 4, аудитория 245.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте dis.tpu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ.03



Гынгазов Сергей Анатольевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Карбид кремния (SiC) обладает привлекательными эксплуатационными характеристиками, такими как высокая удельная прочность при низкой плотности, высокий удельный модуль упругости, устойчивость к тепловому удару, низкий коэффициент теплового расширения и радиационная стойкость. Однако, как и у других керамических материалов, высокая хрупкость SiC создает определённые ограничения для его применения в качестве конструкционного материала [1-3].

Армирование керамики волокнами может улучшить как физические, так и механические свойства и привести к увеличению ее стойкости к разрушению композитов на основе SiC. Керамоматричные композиты (КМК), состоящие из матрицы SiC, армированные непрерывными карбидокремниевыми волокнами SiCf, характеризуются квазипластичным поведением при механическом нагружении [1].

Обладая высокой радиационной стойкостью при повышенной температуре, низким остаточным тепловыделением, малым значением эффективного сечения взаимодействия с нейтронами, низкой тритиевой проницаемостью, химической инертностью и низкой способностью выделять тепло и водород при высоких температурах по сравнению со сплавами циркония, композиты SiC_f/SiC являются многообещающими кандидатами на роль материала оболочек ядерного топлива с повышенной устойчивостью к авариям [2].

Композиты на основе SiC охарактеризуют высокие значения твердости, не зависящие от геометрических особенностей. Это означает, что композиты SiC_f/SiC могут быть использованы для производства ядерных конструкций с более сложной геометрией и имеют большой потенциал для будущего применения. Существуют различные способы изготовления керамических материалов из SiC, и одним из новых методов получения композитов является спекание прекерамической бумаги (ПкБ). ПкБ представляет собой листовой материал для подготовки многослойного композиционного материала. В состав ПкБ входит наполнитель в виде порошка, определяющий состав и структуру композиционного материала. ПкБ может быть использована в качестве исходного сырья для изготовления керамических материалов определенной формы и геометрии [1*]. По сравнению с другими способами формообразования керамики, ПкБ может быть преобразована в трехмерные объекты с помощью сложных методов обработки бумаги. Спеканием ПкБ методом изготовления ламинированных объектов получают материалы желаемой геометрии [1*].

Изготовление керамоматричных композитов SiC_f/SiC заключается в упорядоченной укладке ПкБ и волокон с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС) полученного бумажного композита. Данная технология обеспечивает экономичный подход к включению непрерывных армирующих волокон в SiC-матрицу с определенной формой и геометрией, препятствующий катастрофическому разрушению материала под нагрузкой [1].

Стабильность микроструктуры при облучениях является одной из основных проблем, связанных с применением композитов. Облучение материалов в ядерных реакторах приводит к образованию полостей, радиационному набуханию, трещинам и т. д., что серьезно влияет на свойства конструкционных материалов [3]. Эти дефекты являются фактором, ограничивающим время эксплуатации (life-limiting) тепловыделяющей сборки. Гелий может быть произведен в процессе (n, α)-реакции в нейтрон-индуцированных трансмутациях. Облучение приводит к образованию и росту

вакансионных кластеров и поглощению гелия в эти кластеры [3]. Это приводит к образованию полостей, вызывающих радиационное распухание материала. Локальные напряжения, вызванные радиационным распуханием, создают и расширяют микротрещины, что в конечном итоге приводит к разрушению конструкционного материала при радиационном воздействии.

В работе выполнена разработка и приготовление композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги, как возможного конструкционного материала для ядерных реакторов; изучены характеристики их микро/макроструктуры, произведено тестирование механических свойств, исследование радиационных эффектов и механизмов радиационного повреждения разработанных композитов.

Степень разработанности темы

К настоящему времени процесс изготовления керамики SiC на основе прекерамической бумаги исследован достаточно подробно. Большое внимание уделяется исследованиям в области разработки метода получения керамических материалов SiC путем высокотемпературного спекания прекерамической бумаги под давлением. Хрупкость керамических материалов до сих пор является основной причиной, препятствующей их использованию в качестве конструкционных материалов для ядерных реакторов. Разработка способа армирования керамических материалов из прекерамической бумаги волокнами SiC_f имеет решающее значение для применения таких материалов в ядерной области. Армирование волокном может придать композиту на основе SiC необходимую прочность. Исходя из этих соображений, были определены цель и задачи данной работы.

Целью диссертационной работы является разработка керамоматричных композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги для ядерной энергетики; исследование и тестирование их свойств.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие **научные задачи**:

1. изготовление преформ, включающих прекерамические бумаги SiC и волокна SiC_f с последующим превращением в керамоматричные композиты SiC_f/SiC методом искрового плазменного спекания;
2. проведение механических испытаний на изгиб полученных керамоматричных композитов SiC_f/SiC ;
3. экспериментальное изучение дефектной структуры керамоматричных композитов SiC_f/SiC и влияния условий спекания на дефектную структуру;
4. облучение керамоматричных композитов SiC_f/SiC ионами гелия и кремния с помощью ионного ускорителя для тестирования их радиационной стойкости.

Научная новизна исследования

1. Впервые изготовлены керамоматричные композиты SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги методом искрового плазменного спекания. Данный процесс обеспечивает технологически простой и быстрый подход к включению непрерывных армирующих волокон в керамическую матрицу SiC и созданию слоистой структуры композита.

2. С учетом чувствительности метода электрон-позитронной аннигиляции к дефектам вакансионного типа, исследована дефектная структура материала, в частности генерация и эволюция дефектов вакансионного типа при различных дозах облучения.

3. Выявлено образование турбостратного углерода в керамоматричных композитах SiC_f/SiC во время спекания и рекристаллизации во время облучения.

4. Исследована эволюция микроструктуры и выполнены оценки степени радиационно-индуцированного распухания керамоматричных композитов SiC_f/SiC после облучения.

Научная значимость работы

1. Экспериментально изучено влияние условий спекания на микро- и макроструктуру композитов SiC_f/SiC из прекерамической бумаги методом искрового плазменного спекания.

2. Выбраны оптимальная температура спекания (2100 °С) и время спекания (3 мин) для получения керамоматричных композитов SiC_f/SiC .

3. Выявлено влияние условий спекания на пористость, фазовый состав, дефектную структуру керамоматричных композитов SiC_f/SiC .

4. Показано, что углерод из органических компонентов в прекерамической бумаге диффундирует в волокна SiC_f вдоль пор при процессе спекания с образованием турбостратного графита.

Практическая значимость работы

1. Разработаны и изготовлены новые керамоматричные композиты SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги в качестве конструкционного материала ядерной энергетики.

2. Экспериментально изучено влияние условий спекания на механические свойства, фазовый состав и дефектную структуру керамоматричных композитов из прекерамической бумаги.

3. Разработана установка для исследования прочности на изгиб хрупких материалов SiC и керамоматричных композитов SiC_f/SiC малого размера.

4. Представлены подходы к исследованиям микро- и макроструктурных характеристик, механических свойств до и после облучения и определены критерии оценки пригодности полученных керамоматричных композитов SiC_f/SiC для ядерной отрасли.

Положения, выносимые на защиту

1. Прекерамические бумаги SiC , послойно армированные непрерывными волокнами SiC , могут быть использованы в качестве сырья для экспресс-синтеза высокопрочных композитов SiC_f/SiC . Плотность армированных волокном композитов варьируется от 2,49 до 2,61 г/см³. Плотность спеченных композитов SiC_f/SiC увеличивается при повышении давления искрового плазменного спекания, а пористость соответственно уменьшается с 21,2% до 16,6%.

2. Армирование волокном SiC_f способствует повышению прочности на изгиб керамики SiC примерно на 20%. Характеристика вязкого разрушения наблюдалась на поверхности излома композитов SiC_f/SiC , армированных волокнами, по сравнению с чисто хрупким разрушением безволокнистой керамики SiC на основе прекерамической бумаги. Значение прочности на изгиб композита SiC_f/SiC , спеченного при 60 МПа в течение 3 мин, составляет 430 МПа. Прочность на изгиб увеличивается с давлением спекания за счет формирования более плотной микроструктуры матрицы SiC . Увеличение времени спекания до 10 мин приводит к снижению прочности композитов SiC_f/SiC .

3. Фазовый состав спеченных композитов SiC_f/SiC соответствует составу исходной прекерамической бумаги SiC . Органические компоненты прекерамической бумаги удалялись в процессе спекания. По сравнению с 2100 °С более высокая температура спекания (2200 °С) ускоряет фазовый переход материала в 6Н- SiC ; по сравнению с 3 мин более длительное время спекания (10 мин) приводит к увеличению доли 6Н- SiC . Более высокая температура спекания (2200 °С) приводит к чрезмерно высокой скорости фазового перехода, дополнительно вводя дефекты вакансионного типа. В волокнах керамоматричных композитов SiC_f/SiC наблюдается фаза, являющаяся турбостратным графитом. Турбостратный графит может быть вызван

диффузией остаточного углерода от целлюлозы и других органических веществ в процессе спекания.

4. Дефекты вакансионного типа, индуцированные облучением ионами кремния с энергией 450 кэВ при температуре 400 °С, проявляются в виде множественных вакансий. Рекристаллизация, индуцированная ионным облучением, происходит при увеличении дозы облучения до ~ 30 сна. Рекристаллизация приводит к росту наноразмерных равноосных кристаллов со случайной ориентацией. Предварительная инжекция 5000 млн⁻¹ гелия препятствует восстановлению дефектов и тормозит рекристаллизацию. Кристаллы разделены аморфными областями вдоль слоя упаковки. Композит SiC_f/SiC с предварительной инжекцией гелия демонстрирует низкую степень радиационного набухания (~ 0,3 %), которое достигает насыщения набухания при увеличении дозы до 100 сна.

Достоверность полученных результатов

Достоверность экспериментальных данных подтверждается согласованностью результатов, полученных разными современными методами, получении экспериментальных данных и их статистической обработки, в сравнениях результатов исследований с теоретическими и экспериментальными данными, опубликованными в отечественной и зарубежной литературе.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования осуществлялись соискателем совместно с научным руководителем, Лидером А. М.

Проведение большинства исследований (планирование экспериментов, подготовка заготовок для спекания, исследование микроструктуры и механических характеристик керамоматричных композитов до и после облучения), обработка результатов и их анализ, подготовка и сопровождение публикаций выполнялись соискателем лично.

Эксперименты по искровому плазменному спеканию и облучению полученных керамоматричных композитов проводились при содействии и консультировании сотрудников ТПУ и лаборатории Китайского института атомной энергии.

Апробация результатов исследования и публикации

Основные результаты, полученные в рамках работы над диссертацией, были представлены и обсуждались на следующих научных конференциях: «15-й национальной конференции по ЭПА» (Шаосин, КНР, 2021г); «2021 Ежегодной конференций Китайского ядерного общества» (Яньтай, КНР, 2021г); «2021 International Conference on Materials» (виртуальный/онлайн, 2021г).

Результаты диссертации опубликованы в 4 статьях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science (в журналах, входящих в 1 квартиль).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 121 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков и 7 таблиц. Список литературы состоит из 114 библиографических ссылок.

Содержание работы

Во введении представлена актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлены основные понятия о композитах SiC_f/SiC на основе литературных данных.

Описаны проблемы современных конструкционных материалов для ядерных реакторов. Описаны некоторые преимущества композитов SiC_f/SiC в качестве оболочек тепловыделяющего элемента реактора. Композиты SiC_f/SiC становятся основными кандидатами на роль новых конструкционных материалов. Представлены различные процессы приготовления композитов SiC_f/SiC армированных волокном, а также предложен новый процесс приготовления, а также готовые изделия, приготовленные зарубежными учеными с использованием вышеуказанных методов, предварительное спекание прекерамической бумаги для получения SiC_f/SiC композитов.

Во второй главе изложены изготовления композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги и методы исследования их свойств.

В качестве сырья использовалась прекерамическая бумага с порошковым наполнителем SiC . Этапы подготовки композитной заготовки перед спеканием показаны на рис. 1. В качестве армирующего материала использовались волокна NI-NICALON™ SiC .

Синтез КМК проводили на установке «SPS 10–4». Подготовленную заготовку помещали в графитовую форму диаметром 20 мм между двумя графитовыми пуансонами. Максимальная температура спекания составила 2100 °С. Время спекания составляло 3 и 10 мин. Давление спекания от 20 МПа до 100 МПа.

Плотность композитов измеряли методом гидростатического взвешивания на весовой машине CP 124S (Sartorius, Геттинген, Германия). Рентгеновскую компьютерную томографию (КТ) выполняли на микро-КТ сканере ТОЛМИ-150-10 (Томский политехнический университет, Томск, Россия) для анализа макроструктуры и дефектов спеченных композитов. Микроструктуру и полуколичественный химический состав анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов LYRA3 (Tescan, Брно, Чехия) и HITACHI™ TM3000 (Hitachi, Токио, Япония). Кристаллическую структуру композитов исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа с использованием XRD-7000S (Shimadzu, Киото, Япония). Параметры сканирования: $\text{Cu-K}\alpha$ -излучение ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$), диапазон 2 θ сканирования от 10 по 90°, ускоряющее напряжение 40 кВ, ток 30 мА, скорость сканирования

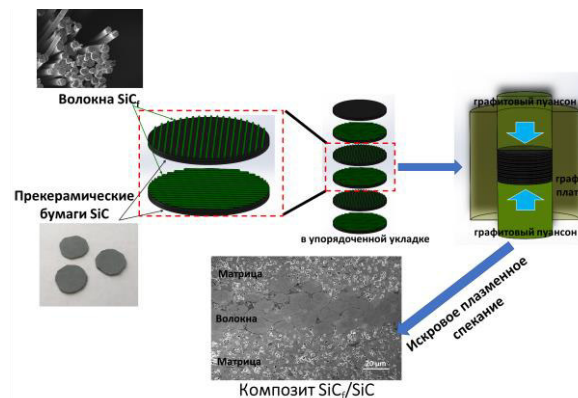


Рисунок 1 – Подготовка заготовок к электроискровому плазменному спеканию.

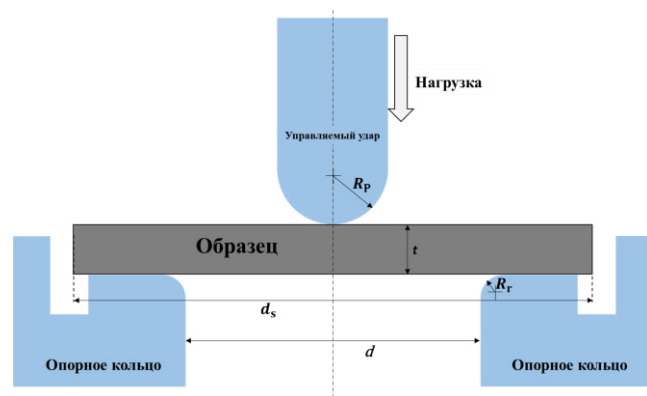


Рисунок 2 – Схема устройства, используемого для испытания композитов SiC_f/SiC на 3-точечный изгиб.

10°/мин, шаг дискретизации 0,0143°.

В работе разработано специальное устройство для испытания на прочность, которое особенно подходит для испытаний образцов очень малых размеров. Испытание на 3-точечный изгиб проводилось на машине AI-7000M (GOTECH).

Поскольку SiC является соединением с сильной ковалентной связью и обладает высокой эффективностью комбинационного рассеяния света, спектроскопия комбинационного рассеяния света также использовалась для характеристики композитов SiC_f/SiC в этой работе. В работе был использован микроскоп TESCAN™ RISE (Чехия, WITec GmbH, Германия). Новый метод микроскопии RISE сочетает в себе конфокальный микроскоп комбинационного рассеяния и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) в интегрированной микроскопической системе. Для анализа СЭМ напряжение электронной пушки установлено на 5 кэВ. Для микроскопа комбинационного рассеяния размер шага сканирования установлен на 50 мкм. Длина волны лазера составила 532 нм. Мощность и диаметр лазерного луча составляют 25 мВт и <400 нм соответственно. Информация о размере кристаллитов в образцах может быть получена через линейную зависимость между интегральным отношением интенсивностей I_D/I_G и $1/L_a$. Для длины волны лазера, использованной в данной работе (532 нм), можно использовать следующее эмпирическое уравнение для расчета размера кристалла вдоль оси a L_a

$$L_a = 4.4[I_D/I_G]^{-1} \quad (1)$$

Были реализованы спектроскопия времени жизни позитрона (СВЖ позитронов) и спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ).

Для СВЖ позитрона в этом исследовании в качестве источника позитронов использовался изотоп ^{22}Na , нанесенный на полиамидную пленку (DuPont™ Kapton®). Пара сцинтилляционных детекторов BaF₂ использовалась для регистрации γ -квантов, высвобождаемых после генерации и аннигиляции позитронов, а спектр времени жизни позитронов измерялся с помощью технологии измерения быстро-медленных совпадений. СВЖ позитронов имел временное разрешение 195 пс. Кумулятивный счет каждого спектра времени жизни позитрона был суммирован до 2×10^6 для обеспечения статистики. Электронной надстройкой измерительной системы служила стандартная NIM от EG&G (США). Разложение спектров проводили по кратным экспоненциальным составляющим по программе LT10 (Польша). Вклад источника был рассчитан путем замены $\tau_{\text{источник}} = 0.382 \text{ ns}$, $I_{\text{источник}} = 17.5\%$.

Для ДУАЛа в данном исследовании применялись переменные моноэнергетические пучки медленных позитронов. В качестве источника позитронов использовался источник излучения ^{22}Na , а энергия позитронов, падающих на образцы, плавно регулировалась в диапазоне 0 ~ 30 кэВ. Диаметр пучка позитронов составлял 5 мм. Спектр доплеровского уширения регистрировался Ge-детекторами высокой чистоты. Спектры суммировались до 2×10^6 отсчетов в доплеровском уширении аннигиляционной линии. Энергетическое разрешение спектров составило 1,2 кэВ при 511 кэВ.

В работе использовались ионы кремния для обеспечения радиационного повреждения на образцах. Эксперименты по облучению проводились на ионном имплантере. Ионы гелия (He^{1+}) и кремния (Si^{2+}), генерируемые имплантером, последовательно инжестировались в образцы. Энергия падающих ионов в эксперименте по облучению заряженными тяжелыми ионами намного превышает пороговую энергию смещения ($\text{Si} \sim 35$ эВ, $\text{C} \sim 20$ эВ в SiC соответственно), происходит каскад смещений. Поэтому для расчета степени радиационного повреждения тяжелыми ионами используется модель Кинчина-Пиза [3].

В третьей главе приведены результаты основных измерений и механического испытаний композитов SiC_f/SiC .

Во время процесса ИПС органические компоненты (такие как целлюлоза и т. д.) разлагаются и удаляются из прекерамической бумаги, а оставшийся SiC объединяется и уплотняется с волокнами SiC_f с образованием композитов SiC_f/SiC . Масса композита, полученного при различных условиях спекания, уменьшается примерно на 22 % по сравнению с неспеченной заготовкой, что согласуется с предыдущими результатами по спеканию керамике SiC на основе ПкБ [1*]. Плотность, водопоглощение и пористость композитов, полученных при различных условиях спекания, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства композитов SiC_f/SiC , спеченных при 2100°C .

Образцы	Давление ИПС (МПа)	Время ИПС (мин)	Волокно	Кажущаяся плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)	Впитывание воды (%)	Пористость (%)
SiC_f/SiC 20-3	20	3	да	2,49	7,0	21,2
SiC_f/SiC 20-10	20	10	да	2,49	7,6	21,2
SiC 20-10	20	10	нет	2,53	6,5	20,0
SiC_f/SiC 40-3	40	3	да	2,50	6,4	20,9
SiC_f/SiC 40-10	40	10	да	2,51	6,4	20,7
SiC 40-10	40	10	нет	2,64	5,8	16,6
SiC_f/SiC 60-3	60	3	да	2,54	6,9	19,6
SiC_f/SiC 60-10	60	10	да	2,61	5,8	17,3

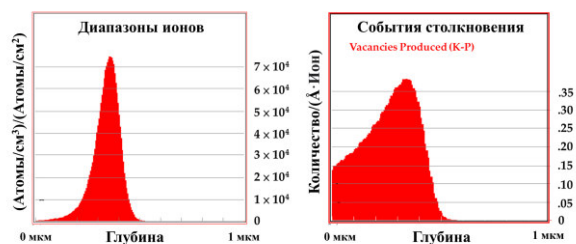


Рисунок 3 – Профили распределения ионов гелия с энергией 70 кэВ по глубине и радиационно-смещающего повреждения ионов кремния с энергией 450 кэВ в композите SiC

Можно заметить, что добавление волокон SiC_f приводит к более высокой плотности композитов SiC_f/SiC по сравнению с образцами без волокон, спеченными при тех же давлениях. Плотность композитов SiC_f/SiC увеличивается с увеличением давления спекания. Наибольшая плотность $2,61 \text{ г/см}^3$ была достигнута для композита SiC_f/SiC , спеченного под давлением 60 МПа в течение 10 мин. Результаты показывают, что с увеличением давления спекания пористость композитов уменьшается, что приводит к более низким значениям водопоглощения.

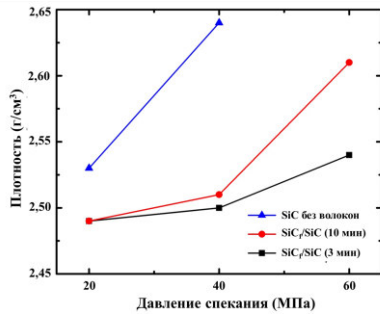


Рисунок 4 – Плотность образцов в зависимости от давления спекания.

Плотность композитов можно выразить следующей формулой:

$$r_f \times \rho_f + (1 - r_f) \times \rho_m = \rho_c, \quad (2)$$

где ρ_f , r_f — плотность области волокна и его объемная доля после спекания соответственно; ρ_m — плотность матрицы SiC ; ρ_c — плотность композита SiC_f/SiC . Учитывая, что пористость области, содержащей волокно, составляет всего $\sim 5\%$ (согласно изображениям СЭМ), мы используем плотность области волокна как $0,95$ плотности волокон SiC_f . Волокна составляют только 10%

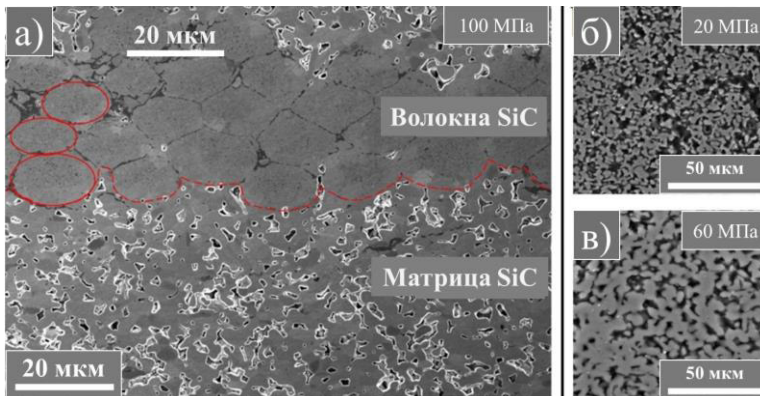


Рисунок 5 – СЭМ-изображение композитов SiC_f/SiC , спеченных при 100 МПа (а); матрицы SiC при 20 МПа (б) и 60 МПа (в).

массовой доли композита; поэтому массовая доля используется вместо объемной доли r_f для приблизительных расчетов. Результаты расчетов показывают, что плотности области матрицы ρ_m , спеченных в течение 3 мин при давлении 20 и 40 МПа, составляют $2,51 \text{ г/см}^3$ и $2,62 \text{ г/см}^3$ соответственно. Рассчитанная ρ_m

согласуется с измеренной плотностью образца без волокон, спеченного в тех же условиях – $2,53$ и $2,64 \text{ г/см}^3$ соответственно (см. табл. 1). Это означает, что добавление волокон не изменяет плотность матрицы SiC , сформированной из прекерамической бумаги. Присутствие волокон карбида кремния сильно влияет только на плотность матрицы, армированной волокнами.

На рис. 5 показаны СЭМ-изображения композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги. На

СЭМ-изображении отчетливо видны область, содержащая волокна (верхний слой) и область матрицы (нижний слой). Морфология композитов имеет

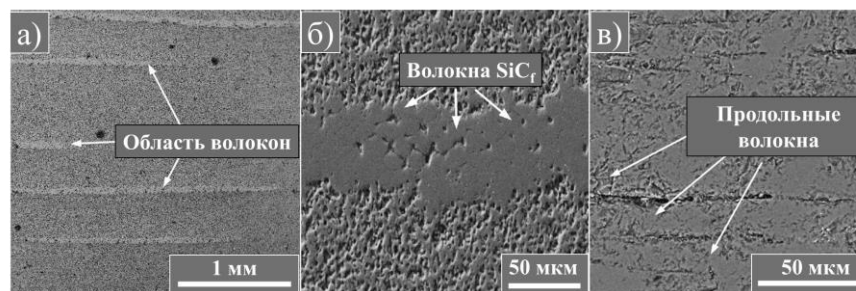


Рисунок 6 – СЭМ-изображения композитов SiC_f/SiC : слои волокон (а), поперечное сечение волокон SiC_f (б), продольное расположение волокон

равномерную пористую структуру в матрице SiC, образованную путем консолидации частиц порошка со средним линейным размером 4,5 мкм, что согласуется с распределением частиц SiC по размерам в исходной прекерамической бумаге. СЭМ-анализ композитов SiC_f/SiC показывает, что композиты, спеченные при более низких давлениях (20 ~ 60 МПа), имеют более высокую объемную долю остаточной пористости по сравнению с материалами, спеченными при давлениях 100 МПа [2].

СЭМ-изображения композитов SiC_f/SiC показаны на рис. 6. Видно, что области волокон (светлая область на рис. 6а) распределены между слоями SiC бумажного происхождения и содержат зону агрегации волокон поперечного направления (Рис. 6б) и волокно в продольном направлении (Рис. 6в). Хорошо видно, что волокна, сосредоточенные в каждом слое, плотно прижаты друг к другу. Соответственно, микроструктура в волокнистом слое более плотная по сравнению с безволоконным слоем SiC и содержит только поры между волокнами.

Увеличенные СЭМ-изображения поперечного сечения области волокна показаны на рис. 7. Пунктирная линия указывает контур волокна и границу между областью волокна и безволоконистыми слоями SiC. Частичное спекание волокон SiC_f между собой можно наблюдать в композите, спеченном при 60 МПа в течение 10 мин (рис. 7а). Тем не менее, волокна имеют границу раздела и слабо связаны в композите, полученном методом ИПС в течение 3 мин (рис. 7б).

Подробные микроструктурные наблюдения показали различную пористость безволоконистых слоёв SiC в зависимости от давления спекания: чем выше давление спекания, тем ниже становится пористость (рис. 8). Поры имеют преимущественно вертикально вытянутую форму.

Прочность на изгиб измеряли для оценки механических свойств композитов SiC_f/SiC. Результаты испытаний на 3-точечный изгиб для образцов приведены в табл. 2. Для анализа влияния армирования волокнами мы сравнили результаты для композита SiC_f/SiC и керамики SiC на основе прекерамической бумаги, спеченной при том же давлении (40 МПа) в течение 10 мин. Было показано, что добавление волокон приводит к улучшению механических свойств керамики SiC, полученной из прекерамической бумаги. Композит SiC_f/SiC имеет прочность на изгиб 360 МПа, что на 20 % выше, чем у безволоконистой керамики SiC (300 МПа). Это означает, что введение армирующего волокна оказывает желаемое влияние на механические свойства композитов на основе прекерамической бумаги. Увеличение давления спекания повышает механическую прочность композитов за счет формирования более плотной микроструктуры.

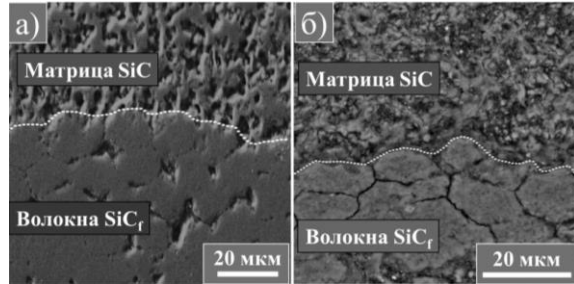


Рисунок 7 – СЭМ-изображения композитов SiC_f/SiC, спеченных при 60 МПа в течение 10

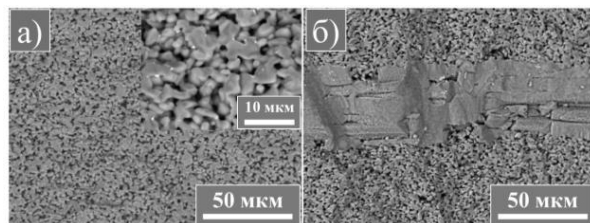
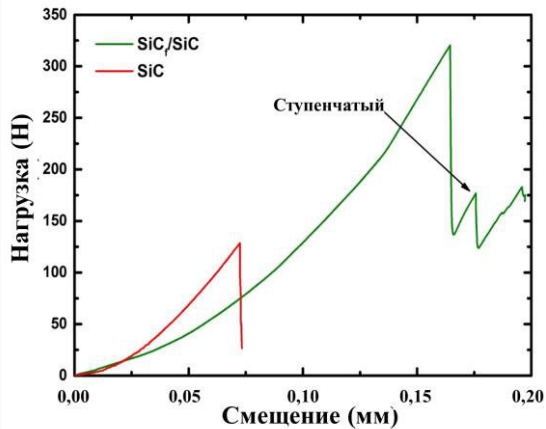


Рисунок 8 – СЭМ-изображения SiC матрицы композитов, спеченных при 20 МПа (а) и 60 МПа (б) в течение 10 мин.

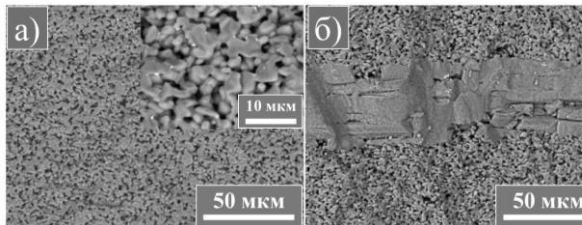
Таблица 2 – Прочность на изгиб композитов SiC_f/SiC и безволоконистой керамики SiC .

Образцы #	Давление ИПС (МПа)	Время ИПС (мин)	Волокно	Прочность на изгиб (МПа)
SiC -40-10	40	10	нет	300 ± 12
SiC_f/SiC -40-10	40	10	да	360 ± 8
SiC_f/SiC -60-10	60	10	да	380 ± 10
SiC_f/SiC -60-3	60	3	да	430 ± 8

Рисунок 9 – Кривые нагрузка-перемещение для безволоконистого материала SiC и композита SiC_f/SiC , полученного из прекерамической бумаги и спеченного при 40 МПа в течение 10 мин.

прочность композита, спеченного при 60 МПа в течение 10 мин, ниже (380 МПа), что, по-видимому, связано с частичным спеканием волокон SiC_f и, как следствие, привело к ухудшению их механических свойств. Максимальная прочность 430 МПа соответствует уровню прочности обычной реактивной спеченной керамики SiC и примерно 80% прочности на изгиб полностью плотной керамики SiC (550 МПа). Тем не менее, учитывая остаточную пористость в композите (относительно низкую плотность), значения прочности достаточно высоки по сравнению с результатами, полученными другими авторами. Время спекания 3 мин предпочтительно для синтеза высокопрочных композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги методом искрового плазменного спекания.

СЭМ-изображения поверхности излома композитов показаны на рис. 10.

Рисунок 10 – СЭМ-изображения поверхности излома неволоконистой SiC (а) с увеличенным изображением (вставка) и композита SiC_f/SiC , спеченного при 40 МПа в течение 10 мин (б).

Кривые нагрузки-смещения карбида кремния, полученного из прекерамической бумаги, и композита SiC_f/SiC показаны на рис. 9. Можно заметить, что кривая керамики карбида кремния указывает на хрупкое разрушение материала. Хотя кривая нагрузки армированного волокном композита ведет себя аналогично, кривая не падает сразу после достижения максимальной точки нагрузки. Тип разрушения в этом случае – не катастрофический (ступенчатый), композиционные материалы проявляют квазипластичность.

Максимальная прочность на изгиб 430 МПа была достигнута для композита, спеченного при 60 МПа в течение 3 мин. Интересно, что прочность композита, спеченного при 60 МПа в течение 10 мин, ниже (380 МПа), что, по-видимому, связано с частичным спеканием волокон SiC_f и, как следствие, привело к ухудшению их механических свойств. Максимальная прочность 430 МПа соответствует уровню прочности обычной реактивной спеченной керамики SiC и примерно 80% прочности на изгиб полностью плотной керамики SiC (550 МПа). Тем не менее, учитывая остаточную пористость в композите (относительно низкую плотность), значения прочности достаточно высоки по сравнению с результатами, полученными другими авторами. Время спекания 3 мин предпочтительно для синтеза высокопрочных композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги методом искрового плазменного спекания.

Поверхность излома безволоконистой SiC -керамики характеризуется очень ровным изломом без какой-либо явной локальной пластической деформации (рис. 10а). Напротив, на поверхности излома композита SiC_f/SiC (рис. 10б) можно наблюдать пластичные разрывные гребни, образованные локальной пластической деформацией, что указывает на квазипластический механизм разрушения.

На поверхности излома композита SiC_f/SiC наблюдаются микротрещины под напряжением, возникшие при тестировании (рис. 11а). Во время испытания на разрушение микротрещина образовалась сверху вниз. Можно заметить, что путь раскрытия микротрещины затруднен областью волокна: микротрещина отклоняется по касательной к границе раздела между матрицей и волокном по мере приближения к границе раздела, а затем «преломляется» при входе в область волокна из области безволоконного слоя. Когда микротрещина покидает область волокна и входит в безволоконный слой, она «преломляется» обратно в исходное направление и разделяется на две трещины. Это означает что, когда микротрещина растет от матрицы к границе раздела, трещина отклоняется и расщепляется на границе раздела фаз, что значительно увеличивает путь распространения микротрещины и рассеивает энергию. Это согласуется с теорией, описанной в литературе Masuda и др. [3*]: микротрещина, инициированная поверхностным образцом, распространяется в области волокон, и трещина останавливается ориентированными волокнами. Микротрещина должна прорезать волокна или трещина распространяется между границами раздела. Наблюдалось лишь частичное растяжение волокон между соседними волокнами (рис. 11б). Таким образом, частичное спекание волокон с матрицей SiC препятствует отделению волокна от матрицы. Возможными механизмами разрушения, ответственными за повышенную прочность на изгиб и ступенчатое разрушение композита SiC_f/SiC , являются отклонение трещины, разветвление трещины и т. д.

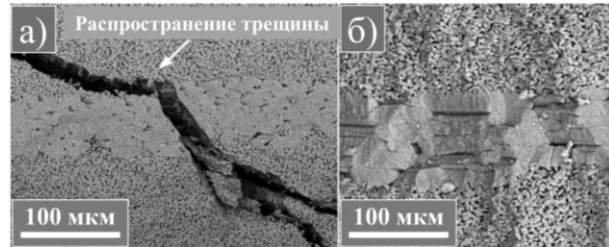


Рисунок 11 – РЭМ-изображения поверхностей излома композита SiC_f/SiC : а — распространение трещины по поверхности поперечного сечения; (б) поверхность разрушения.

Во четвертой главе представлены результаты микроструктурной характеристики КМК SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги, полученных методом искрового плазменного спекания при различных условиях спекания, выявлено влияние давления и времени спекания на дефектную структуру композитов.

Спектр подобран путем сравнения с несколькими картами PDF (Moissanite 4H, 29-1127; Moissanite 6H, 29-1131) с использованием программы JADE 6. Как показано на рис. 12, в спеченных КМК SiC_f/SiC на основе прекерамических бумаги не наблюдалось аморфной фазы, что свидетельствует о полном разложении органических компонентов в прекерамических бумагах в процессе спекания. КМК SiC_f/SiC состоят из двух кристаллических полиморфных фаз с гексагональной решеткой с плотной упаковкой (4H и 6H).

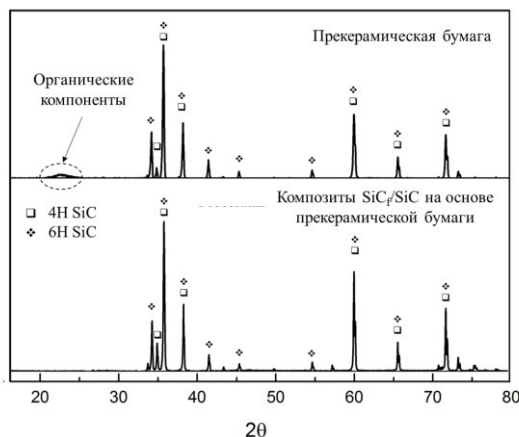


Рисунок 12 – Рентгеновские дифрактограммы прекерамической бумаги (вверху), композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги (внизу).

Таблица 3 – Результаты рентгеноструктурного анализа композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги

Образец спекания	Давление спекания (МПа)	Время спекания (мин)	Температура спекания (°С)	Соотношение фаз (вес. %)		Размер кристаллита (нм)
				4Н	6Н	
1	60	10	2100	19,5	80,5	180 ± 10
2	100	10	2100	18,4	81,6	195 ± 10
3	100	3	2100	28,1	71,9	110 ± 10
4	100	3	2200	27,4	72,6	155 ± 10

Фазовый состав и размер кристаллитов полученных композитов представлены в табл. 3. При сравнении образцов, полученных спеканием при 60 МПа и 100 МПа (при 2100 °С в течение 10 мин), существенных изменений фазового состава не наблюдалось. При меньшей продолжительности спекания (2100 °С в течение 3 мин) для образца, полученного в течение 10 мин в тех же условиях, доля 4Н-SiC снижается с 28,1 % до ~19 %; соответственно увеличивается доля фазы 6Н-SiC с 71,9% до ~80%. В образце, спеченном при 2200 °С, доля фазы 4Н-SiC несколько снижается, а доля 6Н-SiC соответственно увеличивается. Более длительное время спекания и более высокая температура спекания также приводят к более высокой степени кристаллизации и большему размеру кристаллитов. Более длительное время спекания позволяет преобразовать больше 4Н-SiC в 6Н-SiC.

В табл. 4 приведены долгоживущие компоненты позитронов для всех образцов. Результаты показывают, что спектр времени жизни для каждого образца КМК характеризуется доминирующей короткоживущей составляющей τ_1 , равной 139 пс, что соответствует объемному состоянию SiC. Для образца, спеченных при 2100 °С, преобладающая составляющая τ_1 имеет интенсивность I_1 более 99%, и ~87% при 2200 °С.

Таблица 4 – Измеренное время жизни позитронов в композитах SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги

Образец спекания	Давление спекания (МПа)	Время спекания (мин)	Температура спекания (°С)	τ_1 (ps)	I_1 (%)	τ_2 (ps)	I_2 (%)	τ_3 (ns)	I_3 (%)	$\bar{\tau}$ (ps)
2	100	10	2100	139	99,5	-	-	2,6	0,5	149
3	100	3	2100	139	99,6	-	-	2,7	0,4	148
4	100	3	2200	139	87,2	190	11,7	2,1	1,1	164

Во всех образцах наблюдалась долгоживущая компонента τ_3 (>2 нс) с чрезвычайно низкой интенсивностью, что может быть связано с аннигиляцией орто-позитрония (o-Ps), захваченного на пористых поверхностях. Значение τ_3 уменьшается, а его интенсивность I_3 увеличивается в образце, полученном при 2200 °С. В основном это связано с большим количеством очень мелких пор внутри композита, что согласуется с результатами анализа СЭМ (рис. 5). Кроме того, более длительное время спекания (10 мин) также приводит к некоторому увеличению значения I_3 , но влияние гораздо меньше, чем влияние температуры. Кроме того, в композитах, полученных при 2100 °С, долгоживущих компонентов не наблюдалось, т. е. нет признаков наличия в этих образцах дефектов вакансионного типа.

Другая долгоживущая компонента ($\tau_2 = 190$ пс) появилась только в композитах, полученных при 2200 °С, что согласуется с теоретическим значением кремниевой

вакансии V_{Si} в 6H-SiC. По результатам рентгеноструктурного анализа превращение 4H-SiC в 6H-SiC происходит при 2200 °С. Следовательно, это превращение, сопровождаемое внешним нагружением, может вызвать искажения на когерентных границах, приводящие к образованию дефектов вакансионного типа.

На рис. 13 представлены измеренные значения зависимости S- и W-параметров спектра ДУАЛа от глубины инжекции позитронов для образцов, полученных в различных условиях. S-параметр обычно используется для изучения размера и концентрации дефектов, таких как вакансии, дислокации и вакантные кластеры. W-параметр играет ключевую роль при изучении междоузельных и примесных атомов и выделений фаз [44].

Зависимость S-параметра от энергии позитронов $S(E)$ представляет собой суперпозицию S-параметров на поверхности и внутри образца

$$S(E) = F_s(E)S_s + [1 - F_s(E)]S_i \quad (3)$$

где S_s — характеристические S-параметры на поверхности образца; S_i — S-параметры внутри образца; $F_s(E)$ — коэффициент аннигиляции инжектированных позитронов, аннигилирующих на поверхности. При низкой энергии инжекции позитронов (соответствующий диапазон глубин 0–160 нм или 0–5 кэВ) S-параметры почти всех образцов быстро падают с увеличением энергии инжекции. Поскольку инжектируемая энергия продолжает расти, S-параметры не зависят от энергии инжектируемых

позитронов в диапазоне выше ~10 кэВ.

Из кривых S-E видно, что композиционный материал, полученный при спекании в течение 3 мин, имеет более низкий S-параметр, чем композиты,

спекенные в течение 10 мин. Это объясняется тем, что большая выдержка при высокой температуре приводит к большей степени фазового превращения и образованию дефектов. Кроме того, более высокое давление спекания (100 МПа) также приводит к более низкому S-параметру. Считается, что разница в S-параметрах в основном связана с разницей в пористости и размерах зерен, поскольку изолированные кремниевые вакансии исчезают уже ниже 1000 °С, что значительно ниже температуры спекания. Это также соответствует результатам по спектру времени жизни позитронов для образцов, т. е. долгоживущие компоненты не обнаружены в различных образцах.

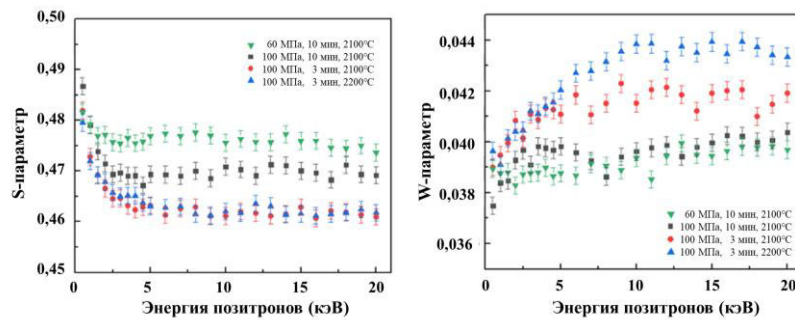


Рисунок 13 – Зависимость S- и W-параметров спектров ДУАЛа от глубины инжекции позитронов в образцы.

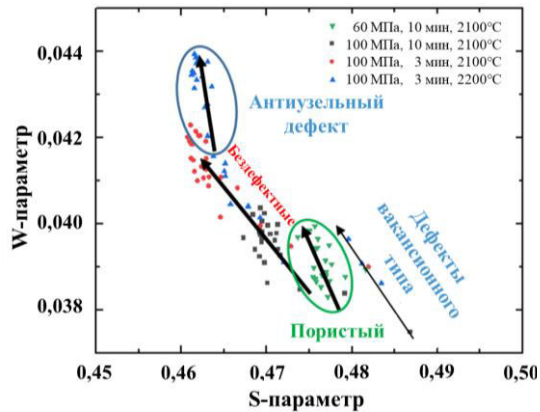


Рисунок 14 – Зависимость S-параметров спектров ДУАЛа от W-параметров.

образцом, изготовленным за 10 мин при 100 МПа, размер пор меньше из-за более высокого давления спекания.

Для образца, спеченного при 2200 °С, поры в основном отражаются на нанометровом уровне, S-параметр существенно не увеличивается по сравнению с керамическим слоем. Таким образом, по сравнению с образцом, изготовленным при 2100 °С (при тех же других условиях спекания), различия в S-параметрах не видно. Учитывая, что значение W-параметра образца, изготовленного при 2200 °С, выше, чем у образца, изготовленного при 2100 °С, можно сделать вывод, что дефект был создан атомами С, заполняющими вакансии кремния в процессе спекания, что увеличивало вероятность аннигиляции позитрона с электронами с большим импульсом.

Информацию о стехиометрии материалов можно получить с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния,

характеристики насыщения углеродом волокон SiC_f становятся ключом к различению волокна и матрицы, а характеристика углерода является одной из наиболее выгодных возможностей спектроскопии комбинационного рассеяния. Как показано на рис. 15, цвет линии спектра комбинационного рассеяния совпадает с цветом соответствующих областей на изображении RISE микроскопа. На изображении можно четко различить волокна карбида кремния (синий) и матрицу карбида кремния (зеленый) в образце. Несколько красных областей в матрице представляют собой углерод, оставшийся после разложения органики в ПкБ во время спекания. На изображении RISE микроскопа видно, что этот свободный углерод находится в порах матрицы SiC.

Из спектра (а) видно, что спектр в области от 200 см^{-1} до 2800 см^{-1} имеет несколько ярко выраженных полос КР. SiC в волокнах дает полосы при $\sim 830 \text{ см}^{-1}$ и

Измеренные значения линейчатых S-параметров спектра ДУАЛа в зависимости от W-параметров для образцов, полученных в различных условиях, представлены на рис. 14. На S-W диаграмме представлены результаты энергетического распределения аннигиляционных фотонов в зависимости от дефектности образцов. Было замечено, что позитроны аннигилируют в керамическом материале для большинства образцов. Однако для образца, спеченного при 60 МПа, позитроны в основном аннигилируют в порах из-за большего размера пор (зеленый кружок). По сравнению с

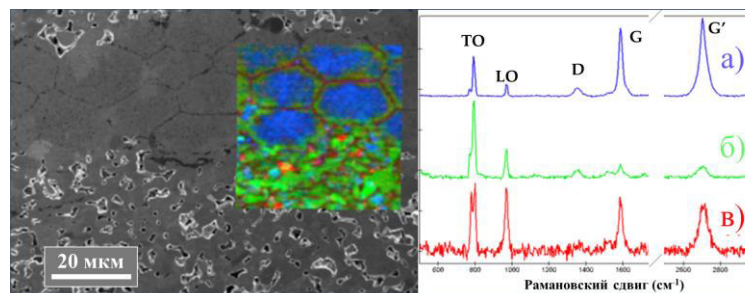


Рисунок 15 – Распределение положения спектра комбинационного рассеяния образца SiC_f/SiC : левое RISE-изображение; правый спектр комбинационного рассеяния: где (а) — область волокна, (б) — область бумаги и (в) — поры.

$\sim 930 \text{ см}^{-1}$, а в спектре видны основные особенности КР графитового типа: D-полоса $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, полоса G $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$, полоса G* $\sim 2450 \text{ см}^{-1}$ и полоса G' $\sim 2680 \text{ см}^{-1}$.

Наблюдаемые явные характеристические пики комбинационного рассеяния углерода обусловлены тем, что стехиометрическое соотношение Si/C в волокнах составляет менее 1:1, а избыток углерода образует структуру связи C–C. Следовательно, эти пики отражают наличие углеродных пакетов в волокнах [2]. Учитывая, что дипольные моменты продольного оптического и поперечного оптического колебаний связи C–C не изменяются, эффективность комбинационного рассеяния связи C–C на порядок выше, чем у связи Si–C. Даже если доля структуры связи C–C меньше, чем доля связи Si–C, пики комбинационного рассеяния связи C–C могут наблюдаться отчетливо. Спектр показывает очевидную полосу G и очень сильную полосу G', которые являются характерными особенностями в спектрах комбинационного рассеяния монослойного графена или турбостратного графита [4*].

Сравнивая спектр комбинационного рассеяния света SiC-волокна до спекания (рис. 16), можно заметить, что C в исходном SiC-волокне находится в основном в форме аморфного углерода, а не турбостратного графита (или графена) как в SiC-волокно из спеченных КМК SiC_f/SiC. Турбостратный графит (или графен) может быть вызван диффузией углерода из ПкБ к поверхности волокна во время процесса спекания. В высокотемпературной среде атомы кремния из SiC возгоняются и отрываются, оставшиеся атомы C, включая проникшие атомы C, объединяются, образуя графит на поверхности SiC [2]. Результаты Malard показали, что графит, термо-обработанный при $\sim 2200 \text{ }^\circ\text{C}$, имеет типичный спектр турбостратного графита, который состоит только из одной лоренцевской компоненты [4*], что согласуется с пиком G' на рис. 15. Учитывая, что температура спекания материала $2100\text{--}2200 \text{ }^\circ\text{C}$, делается вывод, что наблюдаемый G' может с высокой вероятностью быть типичным пиком турбостратного графита.

Во пятой главе представлены результаты радиационных испытаний композитов SiC_f/SiC.

Образцы КМК были предварительно инжесктивированы ионами гелия с дозой 5000 млн^{-1} , а затем облучены на экспериментальном стенде облучения в Китайском институте атомной энергии (СИАЕ) до 10 сна, 30 сна и 100 сна. Образцы с шириной 3 мм помещали в графитовый держатель. Облучение образцов проводили последовательно ионами гелия с энергией 70 кэВ и кремния с энергией 450 кэВ при $400 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно.

Микроскопическая эволюция, вызванная облучением, характеризуется методами электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА), электронной спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирования и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

На рис. 17 показаны измеренные значения S-параметров в зависимости от глубины инъекции позитронов для необлученных и облученных образцов в различных условиях. Для необлученного образца при низкой энергии инъекции позитронов (соответствующий диапазон глубин 0–160 нм или 0–5 кэВ) S-параметр быстро падает с

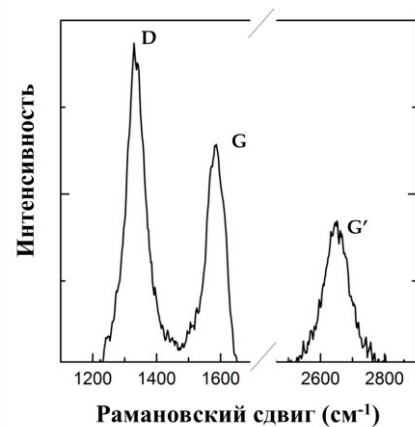


Рисунок 16 — Спектр комбинационного рассеяния углерода в неспекнутом волокне SiC.

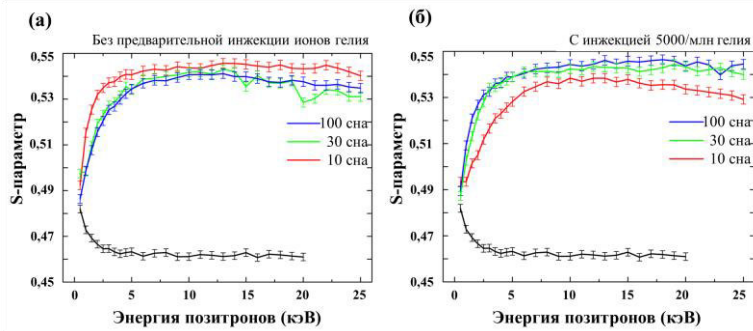


Рисунок 17 – Глубинный профиль S -параметров для облученных образцов композитов SiC_p/SiC без предварительной инжекции ионов гелия (а) и с инжекции 5000 млн^{-1} гелия (б).

увеличением энергии инжекции. Это в основном связано с диффундированием части позитронов обратно к ближней поверхности и образованием орто-позитрония ($o\text{-Ps}$), что приводит к уменьшению S -параметра. Кроме того, приповерхностная область часто имеет сложную структуру, и диффундировавшие к поверхности позитроны аннигилируют в поверхностном состоянии, обычно с большими S -параметрами. Поскольку инжектируемая энергия продолжает расти, S -параметры не зависят от энергии инжектируемых позитронов в диапазоне выше ~ 10 кэВ.

Для облученных образцов значение S -параметра значительно выше по сравнению с исходным образцом – с 0,46 до 0,53. Известно, что отношение характерного S -параметра для аннигиляции позитронов, захваченных дефектами (S_d), к параметру свободной аннигиляции в объеме (S_b) дает информацию о разновидности дефектов вакансионного типа. Отношение значения S_i для облученных образцов в настоящей работе к необлученному образцу составляет $\sim 1,15$, что значительно больше, чем 1,025, соответствующее моновакансиям, и 1,04, соответствующее бивакансиям. Таким образом, дефекты вакансионного типа, вызванные ионным облучением, являются множественными вакансионными дефектами. Объединяя радиационное смещение ионов кремния с энергией 450 кэВ в SiC , рассчитанное с помощью SRIM; и используя выражение (1), расчетная энергия позитрона, соответствующая области повреждения, составляет $8 \sim 10$ кэВ. Однако на рис. 17 отчетливо видно, что S -параметры не начинают уменьшаться в указанной области. Это связано с тем, что профиль имплантации позитронов уширяется с увеличением энергии позитронов [3], поэтому S -параметры более высоких энергий позитронов содержат информацию о большем диапазоне глубин.

Для образцов без предварительной инжекции гелия значение S -параметра явно выше, чем у исходного образца, и начинает уменьшаться при 15 кэВ (рис. 17а). S -параметр 10 сна имеет наибольшее значение, с увеличением дозы облучения (30 и 100 сна) стабилизируется на более низком уровне. Это связано с тем, что рекристаллизация в SiC без предварительной инжекции гелия начинается при достижении дозы облучения 30 сна. Это согласуется с результатами экспериментов по одноионному облучению композитов SiC , проведенных в статье [5*]. На рис. 17б показаны результаты аннигиляции позитронов в облученных образцах с предварительно инжектированным He. Можно заметить, что S -параметр в облученных образцах все еще оставался насыщенным, когда глубина инжекции, соответствующая энергии позитронов, значительно превышала глубину радиационного смещения, за исключением образца, облученного до 10 сна, который демонстрирует уменьшение S -параметра при 15 кэВ и выше. Таким образом, для композитов, облученных дозой 30 сна и выше ($\geq 10^{17} \text{ см}^{-2}$), все позитроны захватываются дефектами вакансионного типа в зоне радиационного повреждения.

Видно, что S-параметр образца 10 сна с предварительной инъекцией гелия ниже, чем у образца без предварительной инъекции гелия, это связано с поглощением гелия кластерами вакансий (рис. 17). Кроме того, для облученных образцов с инъекцией гелия S-параметры имеют тенденцию к увеличению с увеличением облучения. Этот результат связывают с введением дефектов вакансионного типа в образцы при облучении. Атомы гелия, распределенные в области радиационно-смещенного повреждения, занимают вакансии в ходе каскадного процесса, подавляющего восстановление дефектов Френкеля. Это вызывает рост кластеров вакансий с увеличением дозы облучения. Разница в S-параметрах не очевидна для образцов, облученных до 30 и 100 сна с предварительной инъекцией гелия. Это показывает, что дефекты в SiC достигли насыщения при 30 сна.

На рис. 18 представлены кривые отношения распределения электронов по импульсам доплеровского уширения, чувствительного к локальному составу в области дефекта. Можно наблюдать пик при $\sim 14.5 \times 10^{-3} m_0 c$ (где m_0 — масса покоя позитрона/электрона, а c — скорость света). Атомы углерода влияют на кривые доплеровского уширения при этом импульсе [3]. Считается, что образование кремниевых вакансий (V_{Si}) вызывает увеличение S-параметра. Это связано со слабой локализацией позитронов на углеродных вакансиях из-за сильного кулоновского отталкивания от ближайших атомов Si. Когда дефекты вакансионного типа имеют положительный заряд, захват термализованных позитронов дефектами сильно снижается из-за отталкивающего кулоновского потенциала [3]. Напротив, из-за отрицательного заряда V_{Si} и достаточно высокой энергии связи для локализации позитронов в кремниевых вакансиях, в экспериментах по аннигиляции позитронов предпочтительно обнаруживались кремниевые вакансии [3].

На рис. 19 показаны спектры комбинационного

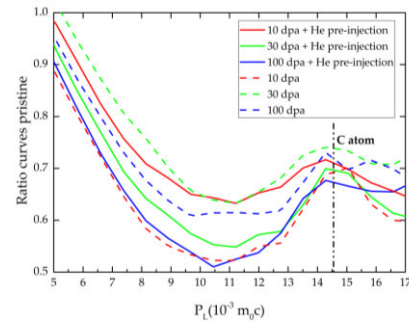


Рисунок 18 – Кривые коэффициента Доплеровского уширения для облученных композитов SiC_f/SiC.

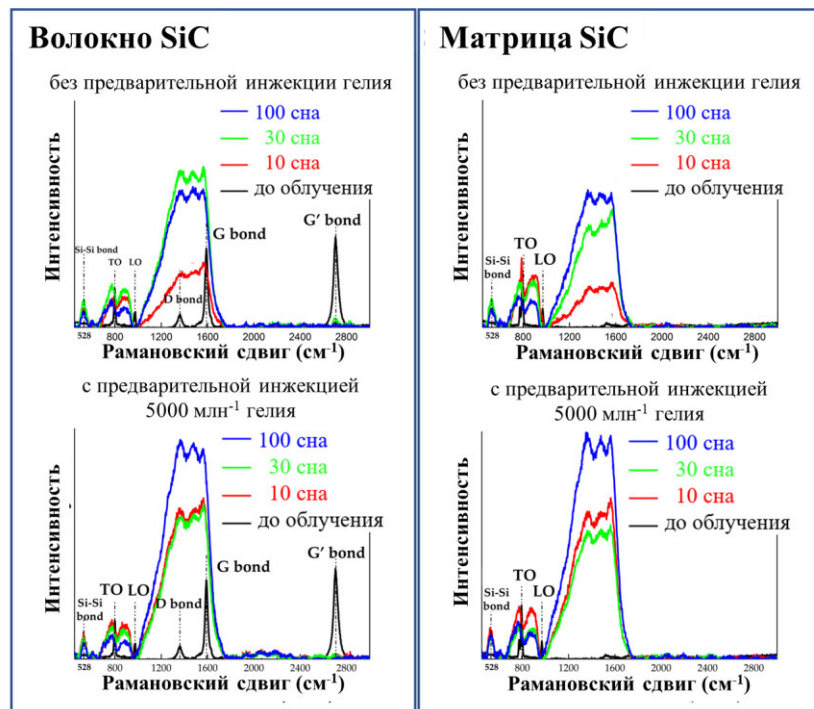


Рисунок 19 – Спектр комбинационного рассеяния света образцов композита SiC_f/SiC до и после облучения (слева – волокно, справа –

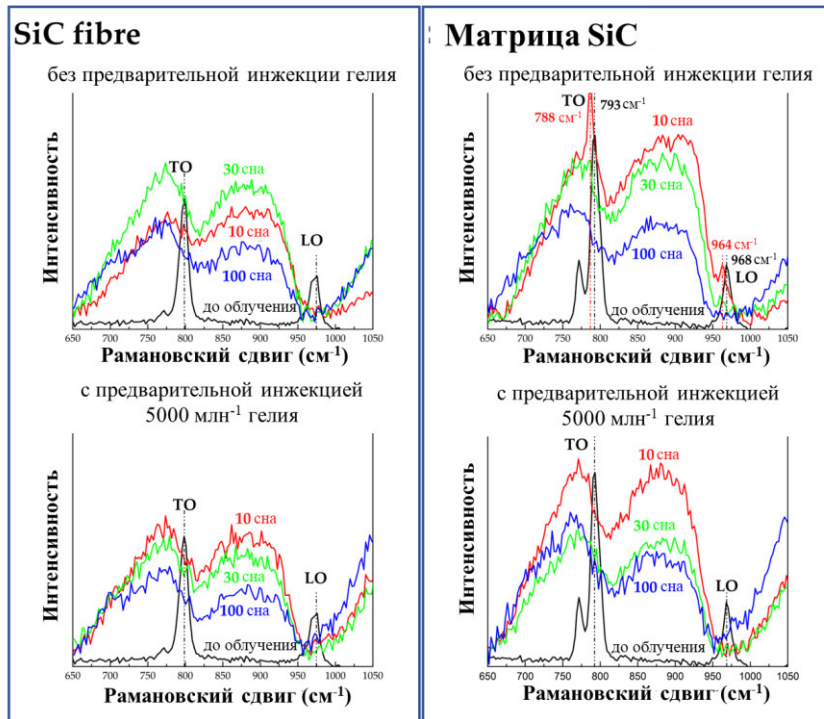


Рисунок 20 – Детальное увеличение области характерных пиков связи Si-C.

матрице наблюдаются характерные пики графита, все спектры комбинационного рассеяния волокна и слоев станут похожими. После облучения как в волокне SiC_f, так и в матрице композитов появляются характерные пики графитового типа и Si-Si (при ~ 528 см⁻¹). Поэтому облучение вызывает осаждение углерода на границе зерен SiC, что приводит к образованию связей Si-Si между атомами кремния. Положение пика связи Si-Si смещено в сторону синего цвета по сравнению с положением пика стандартного монокристаллического кремния (при ~ 520 см⁻¹). Это связано с тем, что атомы кремния занимают исходные положения смещенных атомов С и образуют связи Si-Si с соседними атомами Si. Длина связи Si-Si составляет ~ 0,236 нм, что больше, чем длина исходной связи Si-C 0,185 нм [6*], в результате чего связь Si-Si подвергается сжимающему напряжению, что уменьшает длину связи. и вызывает синее смещение соответствующего характеристического пика.

Характерные пики C-C в спектре образцов 10 сна демонстрируют наибольшую степень аморфизации (форма пика вырождается и высота пика сильно уменьшается), а с увеличением дозы облучения (30 сна, 100 сна) интенсивность характерного пика постепенно увеличивается, и форма пика становится более четкой. Это показывает, что общая степень аморфизации уменьшилась примерно с 30 сна, что вызвано конкуренцией между двумя механизмами — радиационно-индуцированным осаждением атомов С и радиационно-индуцированной аморфизацией.

Детали площади характеристических пиков связи Si-C увеличены на рис. 20, из которого видно, что с увеличением дозы облучения интенсивность характеристических пиков Si-C уменьшается, а их ширина увеличивается. Это связано с деградацией кристаллов SiC из-за разрушения ковалентных связей Si-C, вызванного облучением. Матрицы карбида кремния, полученные из прекерамической бумаги, более устойчивы к облучению, чем волокно. Острые пики TO и LO (при 788 и 964 см⁻¹ соответственно) все еще наблюдаются в матрицах после облучения 10 сна без инъекции гелия, хотя это

рассеяния света образцов КМК SiC_f/SiC до и после облучения ионами кремния с энергией 450 кэВ с предварительной инъекцией гелия и без нее. В целом спектры комбинационного рассеяния матрицы и волокна для облученных образцов показывают резкое ухудшение характеристик, а характерные пики турбостратного графита в волокнах полностью исчезают. В

явление больше не проявляется в случае предварительной инъекции гелия. Наблюдаемый пик ТО претерпевает красное смещение по сравнению с нетронутыми слоями, вызванное растягивающим напряжением, возникающим из-за осаждения атомов углерода на границах зерен SiC. Для матрицы с дозой облучения 30 и 100 сна с инъекцией гелия характерные пики относительно близки. Это согласуется с

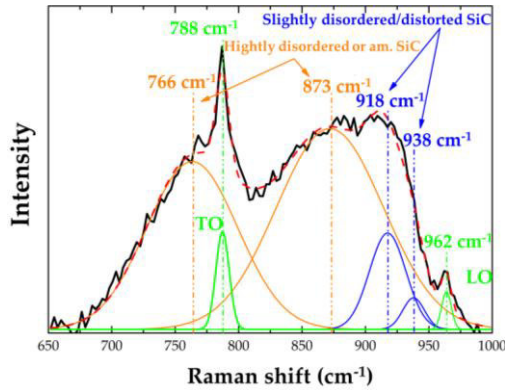


Рисунок 21 – Аппроксимация кривой по площади характеристического пика связи

неупорядоченному/искаженному SiC (синий). Появление необычного характеристического пика связывают с дефектами и аморфизацией, вызванными облучением, что приводит к нарушению периодической трансляционной симметрии кристаллической решетки. Для исследования влияния дозы облучения на степень беспорядка в образцах было рассчитано отношение общей площади $R_{s/h}$ характеристических пиков слаборазупорядоченного SiC к пикам сильно разупорядоченного или аморфного SiC с использованием следующего выражения:

$$R_{s/h} = \frac{\sum A_s}{\sum A_h} \quad (4)$$

где A_s — площадь каждого характерного пика слаборазупорядоченного SiC, а A_h — площадь каждого характерного пика сильно неупорядоченного или аморфного SiC.

Значение $R_{s/h}$ увеличивается с дозой облучения (рис. 22). Это указывает на рекристаллизацию SiC, вызванную облучением, что согласуется с анализом ДУАЛа с разрешением по глубине. Введение гелия подавляет рекристаллизацию при облучении тяжелыми ионами, так как значение $R_{s/h}$ для образцов предварительно инжескированного гелий ниже на 6 ~ 10 % по сравнению с образцами без предварительного инжески гелий.

Эволюция микроструктуры и вызванная облучением нестабильность объема КМК SiC_f/SiC, полученного из прекерамической бумаги, после облучения были исследованы с помощью ПЭМ. На рис. 23 показаны ПЭМ-изображения волокна композита SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги: (верхнее) волокно исходного композита; (в) волокно композита, облученное 100 сна; (г) волокно композита, облученное 100 сна с предварительным впрыском гелия.

результатами S-параметров ДУАЛа с разрешением по глубине (рис. 17), указывая на то, что конкуренция между рекристаллизацией, вызванной облучением, и аморфизацией внутри материала имеет тенденцию к уравниванию.

На рис. 21 показана подгонка характеристического пика связи Si-C. Спектр был разложен на два слабых пика при ~ 766 cm⁻¹, ~ 873 cm⁻¹, что соответствует сильно разупорядоченному или аморфному SiC (цвета хаки); и два слабых пика при ~ 918 cm⁻¹, ~ 938 cm⁻¹, что соответствует слегка

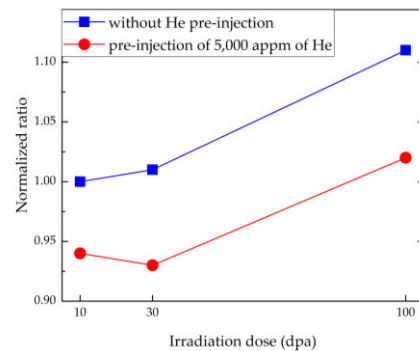


Рисунок 22 – Профиль облучения отношения суммарной площади характеристических пиков слаборазупорядоченного SiC к площади сильно разупорядоченного или аморфного SiC в матрице композита SiC_f/SiC.

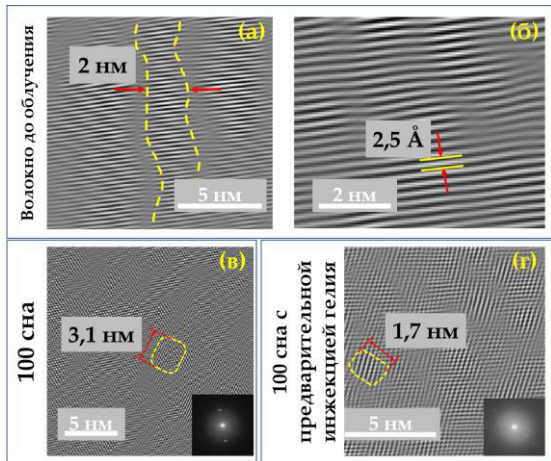


Рисунок 23 – Обратные изображения БПФ ПЭМ волокна композита SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги до и после облучения.

точечные дефекты, междуузельные кластеры и антиузельные дефекты, не могли быть обнаружены с помощью ПЭМ. Результаты БПФ показали, что волокно с предварительно инжестированным гелием показало более высокую степень аморфизации при ионном облучении, чем без инъекции гелия. Предварительная инъекция гелия, очевидно, тормозит рост рекристаллизованных зерен, которые показали картину дифракции ПЭМ, близкую к аморфизованной, размер равноосного кристалла уменьшился с $\sim 3,1$ нм до $\sim 1,7$ нм (рис. 23в и 23г).

На рис. 24 показаны ПЭМ-изображения области пузырьков гелия в матрице КМК SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги, облученных до 100 сна. Положение пузырьков гелия определяется на ПЭМ-изображении (алая рамка) и соответствующее положение отмечается на его обратном БПФ-изображении. Пузыри отмечены красными пунктирными кружками на рис. 24 (в) и (г). Видно, что область пузырьков гелия «разрезает» кристалл вдоль направления слоя упаковки. Даже если доза облучения достигает 100 сна, КМК SiC еще не полностью аморфизован. Дифрактограмма ПЭМ также показывает значительно лучшую кристалличность, чем волокно в тех же условиях (рис. 23г). Увеличение площади одиночного пузыря гелия (желтая рамка на рис. 24 (д) и (е)) показывает, что присутствие пузыря гелия вызывает высокую плотность беспорядка, дефектов упаковки и дислокаций вокруг него и существует большие площади аморфных островов. Однако ориентация кристаллических зерен постоянна, без анизотропии, как в волокне. По сравнению с матрицей, предварительно инжестированной гелием, дифрактограмма на рис. 24 (а) и (б) показывает значительно более высокую кристалличность, и не было обнаружено никаких признаков наличия полостей в КМК SiC_f/SiC , облученных ионами кремния без имплантации гелия. Однако зерна разной ориентации имеют размер около 1 нм. На соответствующей дифрактограмме видно поликристаллическое кольцо, отличное от такового в матрице, предварительно инжестированной атомов гелия. Очевидно, пузырьки гелия тормозят рост новых рекристаллизованных зародышей, заставляя кристаллы расти с исходной ориентацией. В образцах без инъекции гелия рекристаллизованные кристаллы имеют случайную ориентацию и одинаковый размер.

Для исходного КМК волокна имеют высокую кристалличность, межплоскостное расстояние составляет $2,5 \text{ \AA}$ (рис. 23б), что соответствует $\{111\}$, наблюдается высокая плотность дефектов упаковки, которые имеют размер ~ 2 нм (рис. 23а). После облучения 100 сна волокно сильно аморфизовано и наблюдаются равноосные кристаллы размером несколько нм с различной ориентацией (рис. 23в и 23г). Это означает, что в процессе облучения в аморфных слоях SiC происходит рекристаллизация. Не обнаружено никаких доказательств существования полостей в волокне, облученном без инъекции гелия, а дефекты, вызванные облучением, такие как

В матрице SiC, полученной из прекерамических бумаги, без предварительной имплантации гелия не наблюдаются ни полости, ни набухания, вызванного облучением. В предварительно инжектированной атомов гелия матрице SiC, полученной из прекерамических бумаги, наблюдаются гелий-пузырьки размером около 1 ~ 2 нм. Пузырьки гелия приблизительно рассматриваются как сферические полости, объемы которых используются для оценки степени радиационного набухания:

$$R_{\text{swelling}} = \frac{\sum V_i}{S \times h - \sum V_i} \quad (5)$$

где V_i — объем каждого пузырька гелия, рассчитанный по измеренному диаметру каждого пузырька гелия d_i : $V_i = \left(\frac{4}{3}\pi \frac{d_i^3}{2}\right)$; S — площадь статистического района; h — толщина статистической области, которая рассчитывается по логарифмическому соотношению:

$$\frac{h}{\lambda} = \ln \frac{I_t}{I_0} \quad (6)$$

где λ — полная неупругая длина свободного пробега; I_t и I_0 — то общие площади и области нулевых потерь в спектре потерь энергии электронов, полученные с помощью спектроскопии потерь энергии электронов.

С учетом области с наибольшей концентрацией пузырьков гелия верхний предел степени набухания в области введения гелия составляет 0,3 %, а высокая доза облучения существенно не увеличивает степень набухания. Степень набухания матрицы

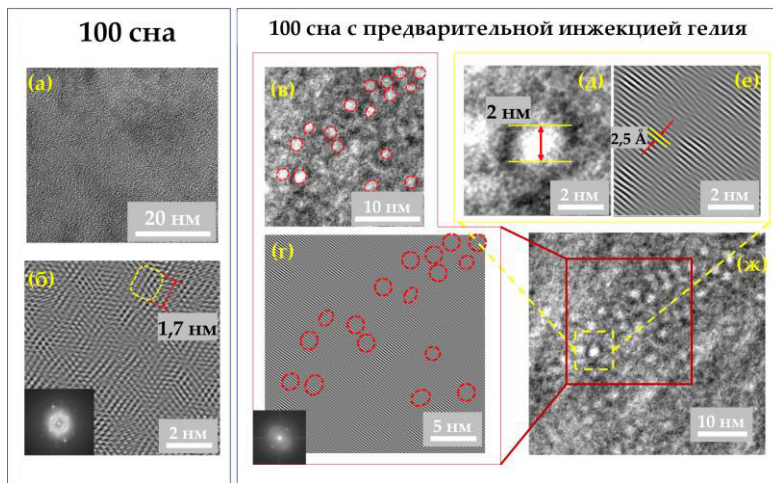


Рисунок 24 – ПЭМ-изображения матрицы композита SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги, облученных до 100 сна: (а) ПЭМ-изображение композита в светлом поле без предварительного введения гелия; (б) НТРЕМ-изображение поврежденного участка с рекристаллизованными зернами произвольной ориентации; (в) ПЭМ-изображение, иллюстрирующее образование пузырьков гелия; (г) Инверсное БПФ-изображение области гелий-пузырьков; (д) ПЭМ-изображение одиночного гелий-пузыря; (е) Инверсное БПФ-изображение одиночного гелий-пузыря; (ж) Светлопольное ПЭМ-изображение композита с предварительным впрыском гелия.

практически такая же, как и у волокон, что позволяет КМК SiC_f/SiC обеспечивать стабильность свойств интерфейса при облучении. Результат показывает ту же общую тенденцию между степенью набухания и дозой облучения, что и результат нейтронного облучения, полученный Katoh [7*]: радиационное набухание достигает насыщения при крайне малой дозе и не увеличивается с увеличением дозы. Однако степень набухания ниже, чем в результате нейтронного облучения при той же температуре (~ 1 %).

Близость глубины имплантации ионов кремния к области имплантации гелия в определенной степени способствует возникновению этого явления. Зарождение полостей представляет собой скопление вакансий. Инжектированные ионы кремния заполняют вызванные облучением вакансии, недоступные для стабилизации зародышей полости, подавляя зарождение и рост полости. Насыщенная концентрация вакансий определяется равновесием образования вакансий и рекомбинации дефектов

Френкеля за счет миграции собственных межузельных атомов (СМА). Равновесная концентрация СМА в режиме насыщенного распухания пропорциональна скорости вытеснения. Миграция вакансий практически запрещена при 400 °С, скорость рекомбинации дефектов Френкеля намного выше, чем скорость аннигиляции СМА на других стоках, и ее условия не сильно зависят от скорости смещения. Таким образом, степень распухания почти не зависит от скорости смещения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В результате данной работы были успешно получены новые КМК SiC_f/SiC на основе прекерамических бумаг методом искрового плазменного спекания. Выявлено влияние армирования непрерывным волокном SiC_f , а также давления, времени спекания и высокотемпературного облучения на микроструктуру и механические свойства композитов.

Органические компоненты прекерамической бумаги разлагаются в процессе спекания. Прекерамические бумаги SiC , армированные непрерывными волокнами SiC_f , могут быть использованы в качестве сырья для экспресс-синтеза высокопрочных композитов SiC_f/SiC и устройств из КМК методом изготовления слоистых объектов.

Плотность армированных волокном композитов варьируется от 2,49 до 2,61 г/см³. Армирование волокном SiC_f способствует повышению прочности на изгиб SiC -керамики, полученной из прекерамической бумаги, прибл. 20 %. Характеристика вязкого разрушения наблюдалась на поверхности излома композитов SiC_f/SiC , армированных волокнами, по сравнению с чисто хрупким разрушением безволоконистой керамики SiC на основе прекерамической бумаги.

Значение прочности на изгиб 430 МПа было достигнуто для композита SiC_f/SiC , спеченного при 60 МПа в течение 3 мин. Прочность на изгиб увеличивается с давлением спекания за счет формирования более плотной микроструктуры матрицы SiC . Из-за частичного спекания волокон SiC_f в течение 10 мин спекания более короткое время предпочтительнее для получения высокопрочных композитов SiC_f/SiC .

При исследовании свойств облучения новых композитов SiC_f/SiC на основе прекерамической бумаги при температуре 400 °С было выявлено влияние облучения ионами кремния и предварительной инъекции ионов гелия на дефектную структуру композитов. Дефекты вакансионного типа, индуцированные облучением ионами кремния с энергией 450 кэВ, проявляются в виде множественных вакансий.

Рекристаллизация, индуцированная ионным облучением, происходит при увеличении дозы облучения до ~ 30 сна, что сопровождается уменьшением S-параметра ДУАЛа и увеличением отношения слаборазупорядоченного SiC к сильно разупорядоченному SiC , наблюдаемому с RISE микроскопом. Рекристаллизация приводит к росту наноразмерных равноосных кристаллов со случайной ориентацией.

Предварительная инъекция 5000 млн⁻¹ He препятствует восстановлению дефектов и тормозит рекристаллизацию. Кристаллы разделены неупорядоченными областями вдоль поверхности упаковки. Предварительно впрыснутая гелий прекерамическая бумага, полученная из карбида кремния, демонстрирует низкое радиационное распухание (~ 0,3 %) и, по-видимому, достигает насыщения при увеличении дозы до 100 сна.

Список цитируемой литературы

1*. Travitzky, N.; Windsheimer, H.; Fey, T.; Greil, P. Preceramic Paper-Derived Ceramics. J.

- Am. Ceram. Soc. 2008, 91, 3477–3492.
- 2*. Bruchhausen, M.; Holmström, S.; Lapetite, J.-M.; Ripplinger, S. On the determination of the ductile to brittle transition temperature from small punch tests on Grade 91 ferritic-martensitic steel. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 2017, 155, 27–34.
 - 3*. Masuda, C.; Tanaka, Y. Fatigue properties and fatigue fracture mechanisms of SiC whiskers or SiC particulate-reinforced aluminium composites. *J. Mater. Sci.* 1992, 27, 413–422.
 - 4*. Malard, L.M.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* 2009, 473, 51–87, doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
 - 5*. Xu S, Li X, Zhao Y, Liu C, Mao Q, Cheng L, Zhang L (2020) Micromechanical properties and microstructural evolution of Amosic-3 SiC/SiC composites irradiated by silicon ions. *J Eur Ceram Soc* 40:2811–2820. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.023
 - 6*. Kaloyeros A. E., Rizk R. B., Woodhouse J. B. Extended x-ray-absorption and electron-energy-loss fine-structure studies of the local atomic structure of amorphous unhydrogenated and hydrogenated silicon carbide // *Physical Review B.* – 1988. – Vol. 38. – P. 13099–13106.
 - 7*. Katoh Y, Ozawa K, Shih C, Nozawa T, Shinavski RJ, Hasegawa A, Snead LL (2014) Continuous SiC fibre, CVI SiC layers composites for nuclear applications: properties and irradiation effects. *J Nucl Mater* 448:448–476. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.040>

Список публикаций по теме диссертации

1. Li K. Preceramic Paper-Derived SiC_f/SiC_p Composites Obtained by Spark Plasma Sintering: Processing, Microstructure and Mechanical Properties / K. Li, E. Kashkarov, M. Syrtanov, E. Sedanova, A. Ivashutenko, A. Lider, P. Fan, D. Yuan and N. Travitzky // *Materials.* – 2020. – V. 13. – С. 607–620. DOI: 10.3390/ma13030607
2. Li K. Microstructural Analysis of Novel Preceramic Paper-Derived SiC_f/SiC Composites / K. Li, E. Kashkarov, H. Ma, P. Fan, Q. Zhang, P. Zhang, J. Zhang, Z. Wu, L. Wahl, R. Laptev, A. Lider, N. Travitzky and D. Yuan // *Materials.* – 2021. – V. 14. – 6737. DOI: 10.3390/ma14226737
3. Li K. Irradiation Resistance of Preceramic Paper - derived SiC_f/SiC Laminated Composites / K. Li, E. Kashkarov, H. Ma, P. Fan, Q. Zhang, P. Zhang, X. Cao, J. Zhang, Z. Wu, A. Lider, N. Travitzky and D. Yuan // *Journal of Materials Science.* – 2022. DOI: 10.1007/s10853-022-07294-6
4. Bordulev, I.; Kudiiarov, V.; Svyatkin, L.; Syrtanov, M.; Stepanova, E.; Čížek, J.; Vlček, M.; Li, K.; Laptev, R.; Lider, A. Positron annihilation spectroscopy study of defects in hydrogen loaded Zr-1Nb alloy. *J. Alloy. Compd.* 2019, 798, 685–694

Ли Кэ

**РАЗРАБОТКА РАДИОЦИОННОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ SiC_f/SiC НА ОСНОВЕ
ПРЕКЕРАМИЧЕСКОЙ БУМАГИ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Подписано к печати 20.01.2023 г.

Усл.п.л. 1.0

Уч.-изд. л. 0.8

Формат 60×84/16.

Тираж 100 экз.

Заказ № 1