

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



**Ли Кэ**

РАЗРАБОТКА РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  НА  
ОСНОВЕ ПРЕКЕРАМИЧЕСКОЙ БУМАГИ

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, профессор  
Лидер Андрей Маркович

Томск – 2023

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. Современная роль композитов SiC<sub>f</sub>/SiC в атомной отрасли.....</b>	<b>12</b>
1.1 Физические свойства керамики SiC.....	12
1.2 Применение композитов SiC <sub>f</sub> /SiC в ядерной промышленности .....	17
1.3 Технологии изготовления композитов SiC <sub>f</sub> /SiC .....	24
1.3.1 Процесс инфильтрации и пиролиза полимерных связующих .....	24
1.3.2 Процесс химической парофазной инфильтрации .....	26
1.3.3 Процесс реактивной инфильтрации .....	28
1.4 КМК SiC <sub>f</sub> /SiC на основе прекерамической бумаги .....	29
1.4.1 Прекерамическая бумага SiC .....	31
1.4.2 Керамическое волокно SiC <sub>f</sub> .....	35
1.4.3 Формирование КМК и спекание при высоком давлении.....	37
<b>Вывод и постановка задачи .....</b>	<b>39</b>
<b>Глава 2. Подготовка КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе прекерамической бумаги и методы исследования их свойств.....</b>	<b>40</b>
2.1 Подготовка КМК SiC <sub>f</sub> /SiC на основе прекерамической бумаги в качестве конструкционных материалов .....	40
2.2. Исследования свойств КМК SiC <sub>f</sub> /SiC .....	42
2.3 Метод для механических испытаний композитов SiC <sub>f</sub> /SiC.....	43
2.4 Экспериментальные методы для микроструктурного анализа композитов SiC <sub>f</sub> /SiC.....	45
2.4.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	45
2.4.2 Спектроскопия электрон-позитронной аннигиляции.....	46
2.5 Средство облучения полученных композитов SiC <sub>f</sub> /SiC для исследования радиационной стойкости.....	56
<b>Глава 3. Исследование свойств керамоматричных композитов SiC<sub>f</sub>/SiC .....</b>	<b>63</b>
3.1 Плотность и пористость .....	63
3.2 Характеристики микро- и макроструктуры .....	65

3.3 Механические испытания .....	70
Выводы по главе 3 .....	74
<b>Глава 4. Фазовый состав и дефектная структура КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе прекерамических бумаг .....</b>	<b>76</b>
4.1 Фазовый состав .....	76
4.2 Исследование дефектной структуры КМК SiC <sub>f</sub> /SiC .....	77
Выводы по главе 4 .....	89
<b>Глава 5. Исследование радиационной стойкости КМК SiC<sub>f</sub>/SiC.....</b>	<b>90</b>
5.1 Эксперимент по облучению КМК SiC <sub>f</sub> /SiC по основе ПкБ.....	91
5.2 Результаты и анализы исследования облученных КМК SiC <sub>f</sub> /SiC.....	92
5.2.1 Результаты измерения позитронной аннигиляции в облученных КМК .....	92
5.2.2 Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света .....	97
5.2.3 Результаты анализа просвечивающего электронного микроскопа ..	102
Выводы по главе 5 .....	107
<b>Заключение и выводы по диссертации.....</b>	<b>108</b>
<b>Список использованной литературы.....</b>	<b>110</b>

## Введение

### **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 SiC<sub>f</sub>, характеризуются квазипластичным поведением при механическом нагружении [2].

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<sub>f</sub>/SiC являются многообещающими кандидатами на роль материала оболочек ядерного топлива с повышенной устойчивостью к авариям [3].

Композиты на основе SiC имеют высокие значения твердости, не зависящие от геометрических особенностей [4]. Это означает, что композиты SiC<sub>f</sub>/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 [5, 6]. 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 [6, 7].

Изготовление керамоматричных композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  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.

Перспективность применения конкретных композитов в ядерных реакторах обусловлена стабильностью их микроструктуры при облучении. Во время облучения материалов происходит образование полостей, радиационное набухание, развитие трещин и других дефектов, что серьезно влияет на свойства конструкционных материалов. Эти дефекты являются фактором, ограничивающим время эксплуатации тепловыделяющей сборки [3]. Гелий образуется в процессе ( $n, \alpha$ )-реакции в нейтрон-индуцированных трансмутациях [8]. Облучение приводит к образованию и росту вакансионных кластеров и поглощению гелия в этих кластерах [9]. Это приводит к образованию полостей, вызывающих радиационное набухание материала. Локальные напряжения, вызванные радиационным набуханием, создают и расширяют микротрещины, что в конечном итоге приводит к разрушению конструкционного материала при радиационном воздействии.

Работа посвящена разработке композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ, как возможного конструкционного материала для ядерных реакторов, исследованию микро- и макроструктуры, механических свойств, радиационных эффектов и механизмов радиационного повреждения разработанных керамических 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 [5, 6]. Хрупкость керамических материалов до сих пор является основной причиной, препятствующей их использованию в качестве конструкционных материалов для ядерных реакторов [1–3]. Разработка способа армирования керамических материалов из прекерамической бумаги волокнами SiC<sub>f</sub> 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<sub>f</sub>/SiC на основе прекерамической бумаги для ядерной энергетики, исследование и тестирование их свойств.

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

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

### **Научная новизна исследования.**

1. Впервые изготовлены керамоматричные композиты SiC<sub>f</sub>/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<sub>f</sub>/SiC во время спекания и рекристаллизации во время облучения.

4. Исследована эволюция микроструктуры и выполнены оценки степени радиационно-индуцированного распухания керамоматричных композитов SiC<sub>f</sub>/SiC после облучения.

#### **Научная значимость работы.**

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

2. Выбраны оптимальная температура спекания (2100 °C) и время спекания (3 мин) для получения керамоматричных композитов SiC<sub>f</sub>/SiC.

3. Выявлено влияние условий спекания на пористость, фазовый состав, дефектную структуру керамоматричных композитов SiC<sub>f</sub>/SiC.

4. Показано, что углерод из органических компонентов в прекерамической бумаге диффундирует в волокна SiC<sub>f</sub> вдоль пор при процессе спекания с образованием турбостратного графита.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Разработаны и изготовлены новые керамоматричные композиты SiC<sub>f</sub>/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<sub>f</sub>/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<sub>f</sub>/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<sub>f</sub>/SiC. Плотность армированных волоконным композитов варьируется от 2,49 до 2,61 г/см<sup>3</sup>. Плотность спеченных композитов SiC<sub>f</sub>/SiC увеличивается при повышении давления искрового плазменного спекания, а пористость соответственно уменьшается.

2. Армирование волоконным SiC<sub>f</sub> способствует повышению прочности на изгиб керамики SiC примерно на 20%. Характеристика вязкого разрушения наблюдалась на поверхности излома композитов SiC<sub>f</sub>/SiC, армированных волокнами, по сравнению с чисто хрупким разрушением безволоконистой керамики SiC на основе прекерамической бумаги. Значение прочности на изгиб композита SiC<sub>f</sub>/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<sub>f</sub>/SiC.

3. Фазовый состав спеченных композитов SiC<sub>f</sub>/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 6H-SiC; по сравнению с 3 мин более длительное время спекания (10 мин) приводит к увеличению доли 6H-SiC. Более высокая температура спекания (2200 °С) приводит к чрезмерно высокой скорости фазового перехода, дополнительно вводя дефекты вакансионного типа. В волокнах керамоматричных

композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  наблюдается фаза, предположительно 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  $\sim 30$  сна. Рекристаллизация приводит к росту наноразмерных равноосных кристаллов со случайной ориентацией. Предварительная инъекция  $5000 \text{ млн}^{-1}$  гелия препятствует восстановлению дефектов и тормозит рекристаллизацию. Кристаллы разделены аморфными областями вдоль слоя упаковки. Композит  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  с предварительной инъекцией гелия демонстрирует низкую степень радиационного набухания ( $\sim 0,3 \%$ ), 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.

#### **Методология и методы исследования.**

В качестве объекта исследования выступали композиты из прекерамической бумаги, послойно армированные карбидокремниевыми волокнами  $\text{SiC}_f$ , и полученные после их спекания керамоматричные композиты  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ . Предметом исследования являлись закономерности влияния параметров искрового плазменного спекания на микроструктуру и свойства, а также механизмы формирования радиационных дефектов в структуре полученных керамоматричных композитов после облучения.

Синтез керамоматричных композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  проводили по методу ИПС на специализированной установке SPS 10-4. Плотность композитов измеряли методом Архимеда, прочность осуществлялась испытанием на 3-точечный изгиб [10]. Для анализа макроструктуры и выявления внутренних дефектов спеченных керамоматричных композитов выполняли рентгеновскую томографию (КИ) на микро-КТ сканере. Микроструктуру и полуколичественный химический состав анализировали по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов, оснащенных энергодисперсионной рентгеновской приставкой (EDX). Кристаллическую структуру композитов исследовали методом рентгеноструктурного анализа (XRD). Сбор спектров комбинационного рассеяния образцов осуществлялся по методу спектроскопии комбинационного рассеяния. Образцы для просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) были изготовлены со сфокусированным ионным пучком.

Дефектность кристаллической структуры анализировалась методом электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА) с использованием спектрометрического комплекса [2] времени жизни позитронов. Спектр доплеровского уширения аннигиляционной линии регистрировался Ge-детекторами высокой чистоты.

#### **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.

## Глава 1. Современная роль композитов SiC<sub>f</sub>/SiC в атомной отрасли

Авария на АЭС «Фукусима-дайити» в Японии 12 марта 2011 г. произошла главным образом из-за цунами, вызвавшего попадание морской воды в ядро реактора. Тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ) из сплава циркония реагировали с водой при высокой температуре, выделялось большое количество водорода, после чего последовал его взрыв. Безопасность атомной энергетики – это важная задача для ее развития: всегда стремиться использовать лучшие материалы для изготовления ТВЭЛа, то есть более безопасные, чем сплавы циркония. Керамические композиты на основе карбида кремния с армированием волокнами SiC<sub>f</sub> являются одним из перспективных возможных вариантов. В этой части кратко описаны процессы получения композитов на основе SiC, армированных волокнами SiC<sub>f</sub>, и их применение в области ядерной энергетики, а также перспективы дальнейшего развития данного направления.

### 1.1 Физические свойства керамики SiC

Керамический SiC представляет собой соединение, состоящее в основном из атомов углерода и кремния с ковалентной связью. Благодаря высокой энергии ковалентной связи SiC выделяется среди других материалов температурной стабильностью физических свойств, большой механической прочностью и высокой твердостью, химической и радиационной стойкостью [11].

Кристаллическая решётка SiC представляет собой тетраэдрическую структуру, состоящую из четырех атомов углерода и одного атома кремния (SiC<sub>4</sub>, атом Si расположен в центре правильного тетраэдра, а четыре атома C расположены в четырех вершинах правильного тетраэдра) или из четырех атомов кремния и одного атома углерода (CSi<sub>4</sub>, атом C расположен в центре правильного тетраэдра, а четыре атома Si расположены в четырех вершинах правильного тетраэдра), поочередно соединенных связями SP<sup>3</sup>. Ячейка представляет собой тетраэдр. Как показано на рисунке 1.1 в структурной единице SiC<sub>4</sub>, расстояние

между соседними атомами углерода составляет  $3,08 \text{ \AA}$ , расстояние между соседними атомами кремния и атомами углерода составляет  $1,89 \text{ \AA}$  [12].

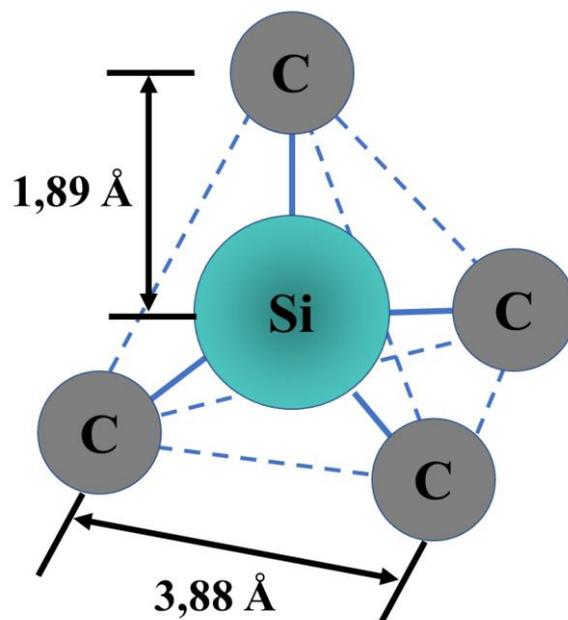


Рисунок 1.1 – Схема основного структурного блока для карбида кремния

В различных физических и химических условиях SiC может образовывать кристаллические структуры с различной морфологией, структурой и физическими свойствами. Доля ионной связи, обусловленной некоторым различием в электроотрицательностях атомов Si и C, не превышает  $\sim 10\%$  [13]. Известно примерно 250 кристаллических форм карбида кремния, таких как 2H-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC, 3C-SiC, 15R-SiC и так далее. Символы C, H и R представляют кубический (cubic) кристалл, гексагональный (hexagonal) кристалл и ромбический (rhombohedral) кристалл, соответственно. Число перед буквой представляет количество плотно упакованных слоев атомов SiC в цикле укладки. Гексагональный кристалл и ромбический кристалл принадлежат  $\alpha$ -SiC, а кубическая форма кристалла  $\beta$ -SiC. Эти различные структуры обусловлены расположением атомов с кубической симметрией и гексагональной симметрией вдоль оси  $c$ . Их можно рассматривать как слои, сложенные в стопку в определённой последовательности. [14]

Например, 3C указывает, что кристалл SiC имеет кубическую кристаллическую структуру, в которой атомы SiC плотно упакованы в период из 3 слоев; 6H указывает, что кристалл SiC имеет шестиугольную кристаллическую структуру, в которой атомы SiC плотно упакованы в период из 6 слоев; 15R указывает, что кристалл SiC имеет 15 слоев атомов SiC упакованных в ромбическую кристаллическую структуру. Среди них 4H, 6H из  $\alpha$ -SiC и 3C из  $\beta$ -SiC являются наиболее встречающимися кристаллическими структурами SiC. На рисунке 1.2 показаны плоские и трехмерные модели стеков кристаллических структур 4H-SiC, 6H-SiC и 3C-SiC. Как видно из приведенного выше рисунка: 4H-SiC укладывается на оси  $c$  (где  $c$  - постоянная решетки) в порядке ABCBABCВ (где А, В и С соответствует разным кристаллическим плоскостям); 6H-SiC укладывается на оси  $c$  в порядке ABCACВ ABCACВ; 3C-SiC укладывается на оси  $c$  в порядке ABCABC.

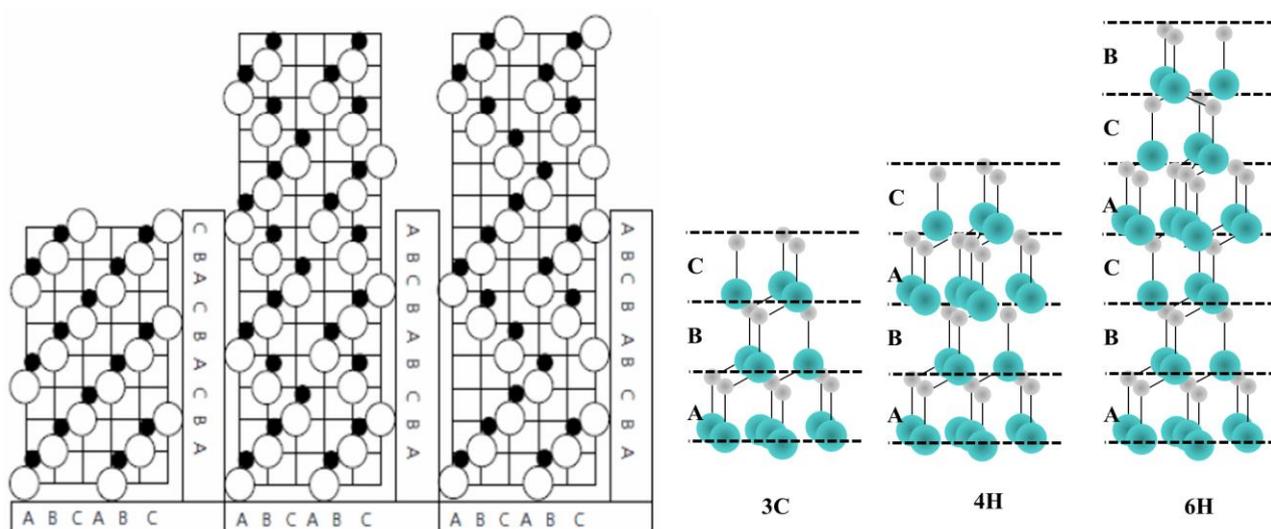


Рисунок 1.2 – Модели плоских стеков SiC с различными решеточными структурами.

На рисунке 1.3 приведена фазовая диаграмма равновесия системы Si-C, из фазовой диаграммы невозможно отличить  $\alpha$ -SiC и  $\beta$ -SiC. Структуры SiC в основном связаны ковалентной связью, а также частичной ионной связью. Только стабильные структуры могут образовывать кристаллы SiC со стехиометрическим соотношением 1:1. Термическое разложение кристаллов SiC зависит от

температуры. В настоящее время признанная температура термического разложения кристаллов SiC составляет  $\sim 2545$  °С. Продукты термического разложения в основном включают Si, SiC<sub>2</sub> и Si<sub>2</sub>C, в то время такие продукты разложения, как SiC, Si<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>, отсутствуют и почти не существуют [15].

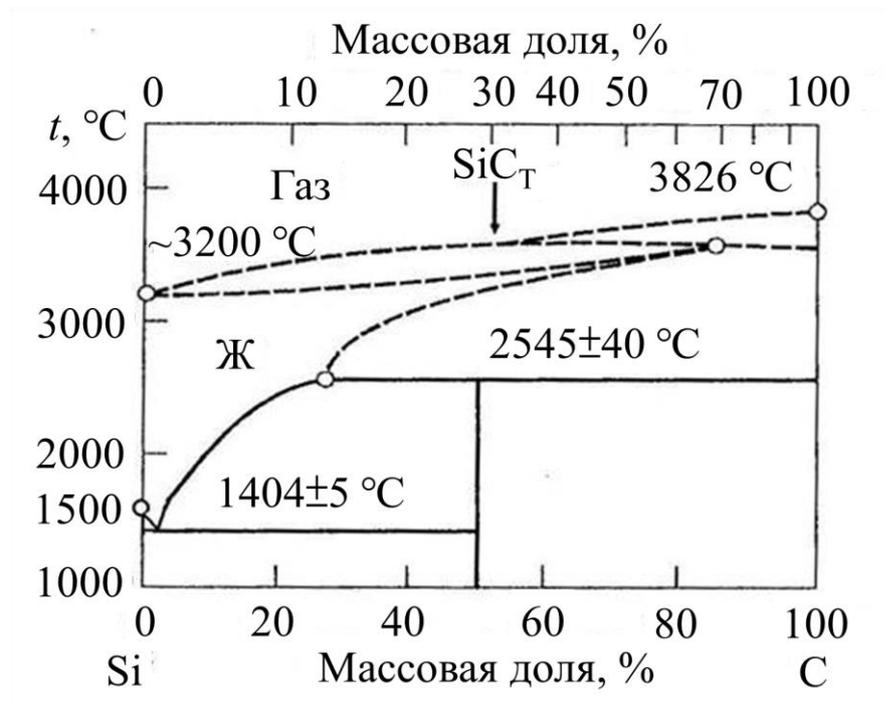


Рисунок 1.3 – Фазовая диаграмма равновесия системы углерод-кремний

На рисунке 1.4 показана фазовая диаграмма стабильной кристаллической структуры SiC в различных формах упаковки. Из рисунка видно, что стабильная структура в основном зависит от температуры. Когда температура ниже  $2100$  °С, кубическая структура 3C-SiC считается более стабильной, чем гексагональная структура 6H-SiC. Когда температура выше  $1600$  °С, кристаллическая структура 2H-SiC не существует [15].  $\beta$ -SiC, с кристаллической структурой типа цинковой обманки (аналог структуры алмаза), образуется при температурах ниже  $1700$  °С [16]. Нагревание бета-формы до температур свыше  $1700$  °С способно приводить к постепенному переходу кубической бета-формы в гексагональную (4H, 6H и т.д.) и ромбическую (15R).[17] При повышении температуры и времени процесса все образующиеся формы переходят в конечном итоге в гексагональный альфа-политип 6H [18].

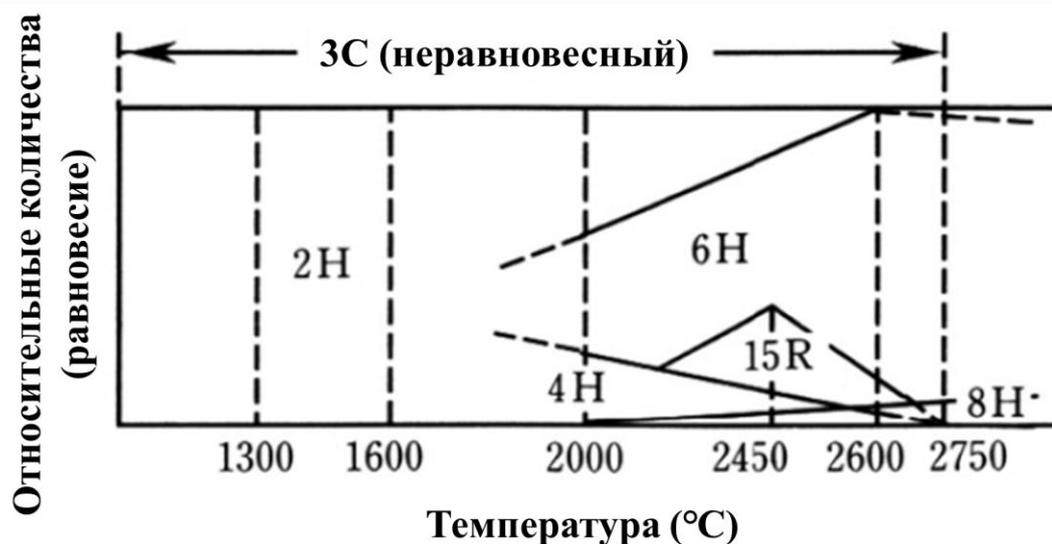


Рисунок 1.4 – Фазовые диаграммы SiC с различными структурами решетки [15]

Плотность и постоянная решетки SiC с различными решеточными структурами различны. В таблице 1.1 приведены постоянные решетки и плотности SiC при комнатной температуре [15]. Из таблицы видно, что серии кристаллической формы (кубический, гексагональный или ромбический) имеют одинаковую постоянную решетки  $a$ . Например, 2H, 4H и 6H SiC имеют одинаковую постоянную решетки  $a = 0,3081$ ; отношение между постоянной решетки 15R ( $c=3,770$ ) и постоянной решетки 21R ( $c=5,278$ ) равно  $\frac{15}{21}$ .

Таблица 1.1 – Постоянные решетки и плотности SiC при комнатной температуре

Кристаллическая форма	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Постоянная решетки (нм)
2H	3,219	$a=0,3081$ ; $c=0,5031$
4H	3,215	$a=0,3081$ ; $c=1,0061$
6H	3,215	$a=0,3081$ ; $c=1,5092$
3C	3,215	$a=0,43589$
15R		$a=0,3073$ ; $c=3,770$
21R		$a=0,3073$ ; $c=5,278$

## 1.2 Применение композитов SiC<sub>f</sub>/SiC в ядерной промышленности

Как и у других керамических материалов, высокая хрупкость керамики на основе SiC является недостатком для применения в качестве конструкционного материала. Композитная матрица SiC, армированная непрерывным волокном SiC, снижает хрупкость материала и обеспечивает квази-пластичность материала [1]. Как матрица SiC, так и волокно имеют высокие значения твердости, которые не зависят от геометрических особенностей [4]. Это означает, что композиты SiC<sub>f</sub>/SiC могут быть использованы для производства ядерных конструкционных материалов с более сложной геометрией. Благодаря этим характеристикам SiC, композитные тепловыделяющие элементы SiC<sub>f</sub>/SiC имеют широкие перспективы для применения в области ядерно-энергетических систем и считаются идеальными кандидатами для конструкционных материалов ядерных реакторов.

Тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ) – это главный конструктивный элемент активной зоны гетерогенного ядерного реактора, содержащий ядерное топливо. ТВЭЛ обеспечивает отвод тепла от топлива к теплоносителю и предотвращает распространение радиоактивных продуктов из топлива в теплоноситель. ТВЭЛ состоит из топливного сердечника, оболочки и установочных деталей. Конструкция и материалы ТВЭЛа определяются конструкцией реактора: гидродинамикой и химическим составом теплоносителя, температурными режимами, требованиями к нейтронному потоку. В большинстве реакторов ТВЭЛ представляет собой герметичную трубку внешним диаметром около сантиметра и длиной от десяти до сотни сантиметров, заполненную таблетками ядерного топлива.

ТВЭЛ работает в условиях высокой температуры, высокого давления и облучения, и условия эксплуатации очень требовательны. Конструкционные материалы должны обладать такими свойствами, как малое сечение поглощения нейтронов, высокая теплопроводность, высокая прочность, хорошая ударная вязкость, радиационная устойчивость, хорошая термостойкость и т. д.

Аустенитные нержавеющие стали, стабилизированные титаном, в основном используются для труб топливных элементов в реакторах на быстрых нейтронах [19]. Цирконий используется в качестве материала ТВЭЛов в тепловых (например, с водяным охлаждением) реакторах, поскольку эффективное поперечное сечение циркония для захвата нейтронов невелико, а материал обладает хорошими прочностными и коррозионными свойствами [20].

Циркониевые сплавы в настоящее время широко используются в качестве ТВЭЛ для ядерных реакторов второго и третьего поколения. Однако, циркониевый сплав претерпевает фазовый переход при температуре выше 450 °С, а также реагирует с водой при температуре выше 1000 °С [21]. Несколько сотен  $\text{млн}^{-1}$  твердого раствора водорода в циркониевом сплаве достаточно для формирования большого количества гидридов циркония, что вызывает существенное снижение механических свойств ТВЭЛ. В результате реакции насыщения водородом в течение длительного времени циркониевые материалы охрупчиваются. Оксид циркония и водород, образующиеся при взаимодействии водяного пара с материалом оболочки ТВЭЛ приводят к повышению давления в реакторе, а смешение водорода с кислородом воздуха и к взрыву, что серьезно ставит под угрозу целостность объектов ядерной энергетики [22].

Аварии на АЭС «Три Майл-Айленд» (США) и на АЭС «Фукусима-1» (Япония), произошедшие в результате потери теплоносителя и всплесков реактивности, показали реальную опасность высокотемпературной пароциркониевой реакции, ведущей к образованию взрывоопасного водорода. Произошедшие инциденты стали поводом во всех странах, имеющих развитую атомную энергетику, активизировать разработки, направленные на повышение стойкости циркониевых оболочек в условиях аварии с потерей теплоносителя (англ. loss-of-coolant accident, LOCA) и созданию топлива с повышенной устойчивостью к авариям (англ. accident-tolerant fuel, ATF) [4]. Этим направлением занимаются такие компании как Росатом, AREVA, Westinghouse, ORNL, GE, KAERI, а также КИТ. Тема толерантного топлива стала одной из ключевых на крупных международных конференциях по атомной энергетике (ASTM, TopFuel),

а также в зарубежных публикациях, посвящённых атомной энергетике (Journal of Nuclear Materials, Nuclear Engineering and Design и т.д).

В последние годы исследования направлены на создание защитных покрытий на циркониевые оболочки, стойких к окислению и наводороживанию для исключения паро-циркониевой реакции. Кроме того, разработки новых материалов ТВЭЛов активно ведутся всеми странами, имеющими развитую атомную энергетику, особенно разработка нового класса материалов ТВЭЛов на основе керамических композитов. Экспертной группой по ядерной энергии совместно с МАГАТЭ (международное агентство по атомной энергии) были выявлены основные направления в области создания толерантного топлива, среди которых особое место занимает разработка оболочечных труб из керамических композитов на основе карбида кремния [23]. Как самый подходящий кандидат, композиты SiC обладают меньшим сечением захвата нейтронов, более высокой температурой плавления, радиационной стойкостью, а также существенно большей стойкостью к окислению при высоких температурах (на 2-3 порядка) по сравнению с циркониевыми сплавами [23, 24]. Стоит также отметить, что использование карбида кремния в качестве материала оболочек ТВЭЛов позволит исключить возможность формирования взрывоопасной водородной смеси.

Одним из главных недостатков использования карбидокремниевых оболочек ТВЭЛов является их повышенная хрупкость. Для снижения хрупкости применяется технология армирования карбидокремниевым волокном с целью создания композиционных материалов SiC/SiC. На сегодняшний день предложены и апробированы разные технологии получения композитов SiC<sub>f</sub>/SiC.

По сравнению с конструкционными материалами из циркониевого сплава, композиты SiC<sub>f</sub>/SiC обладают следующими преимуществами в применении ТВЭЛ-материалов: (1) хорошая термостойкость, в качестве ТВЭЛ-материала, SiC может использоваться при температуре 800 °С в течение длительного времени в среде ядерного реактора и может выдерживать высокую температуру 1200 °С в течение короткого периода времени, что повышает безопасность реактора; (2) сечение поглощения нейтронов на 15% ниже, чем у циркониевого сплава, при

использовании того же топлива ( $U_{235}$ , концентрация 5%), расход топлива может быть увеличен с 60 000 до 70 000 мегаватт-дней на метрическую тонну урана; (3) высокая твердость, может эффективно уменьшить износ от охлаждающей жидкости, продлить срок времени эксплуатации ТВЭЛов и время работы реактора [25]. Матрица SiC, и волокно имеют значения твердости, которые не зависят от геометрических особенностей [26]. Это означает, что композиты  $SiC_f/SiC$  могут применяться для производства ядерных конструкционных материалов с более сложной геометрией и имеют потенциал для дальнейшего развития. Из-за этих характеристик  $SiC_f/SiC$  композитные ТВЭЛ имеют широкие перспективы применения в области ядерно-энергетических систем.

Исследования и разработка волокна SiC и композиционных материалов на его основе начались в начале 1980-х годов. Сегодня научные разработки в данной сфере ведутся во Франции, Японии, Южной Корее, Китае и США; в Российской Федерации работы по разработке композиционных материалов на основе SiC ведут ГК «Росатом» [27], и Томский политехнический университет (ТПУ) [1~3].

Министерство энергетики США разработало композитную топливную оболочку из сплава «Zircaloy-4» и композитов  $SiC_f/SiC$  для легко водных реакторов, чтобы улучшить факторы безопасности и подавить реакции циркония с водой. Вначале волокно Hi-Nicalon SiC наматывают на наружную сторону трубки из циркониевого сплава, а затем подготавливают с помощью процесса инфильтрации и пиролиза полимерных связующих (англ. Precursor infiltration and pyrolysis, PIP). [26].

«Вестингауз электрик» (англ. Westinghouse Electric Corporation, США) и Ок-Риджская национальная лаборатория (англ. Oak Ridge National Laboratory, США) провели исследование оболочек из композита  $SiC_f/SiC$  и разработали многослойную структуру оболочек из композитов  $SiC_f/SiC_m$  [28]. Оболочка  $SiC_f/SiC_m$  обладает более высокой прочностью, чем прочность оболочки на основе циркония, и сохраняет свою прочность при высоких температурах. Оценочная температура разрушения оболочек  $SiC_f/SiC_m$  превышает 2000 °С.

Теплопроводность после облучения все еще сравнима с теплопроводностью циркониевой оболочки.

В ответ на необходимость обеспечения безопасности топливных оболочек для водо-водяного ядерного реактора Массачусетский технологический институт провел исследование характеристик топливных оболочек из SiC и SiC<sub>f</sub>/SiC при облучении. Youho Lee и др. изучили распределение напряжений оболочечных трубок композитов SiC<sub>f</sub>/SiC с различными структурами путем создания термомеханической расчетной модели [29].

Дженерал Электрик (англ. General Electric Company, США) использовал процесс химической парофазной инфильтрации (англ. Chemical Vapor Infiltration, CVI) для подготовки оболочек из композита SiC<sub>f</sub>/SiC с различными слоистыми структурами. Stone и Deck и др. разработали расчетную модель, основанную на структуре оболочечной трубки SiC<sub>f</sub>/SiC, и изучили взаимосвязь между механическими свойствами, теплопроводностью и воздухонепроницаемостью оболочечной трубки SiC<sub>f</sub>/SiC и структурой [30].

Французская комиссия по атомной и альтернативной энергии (англ. The French Alternative Energies and Atomic Energy Commission, CEA) использует процесс химической парофазной инфильтрации для подготовки оболочек из композита SiC<sub>f</sub>/SiC с витыми, двумерными и трехмерными плетеными конструкциями. Rohmer, Vernachy-Barbe и др. изучали влияние двумерных переплетенных структур на осевую и окружную прочность при растяжении оболочек из композитов SiC<sub>f</sub>/SiC [31]. В кольцевом направлении наблюдается более слабое повреждающее механическое поведение вследствие геометрии волокнистой заготовки. Ожидается, что увеличение угла плетения повысит прочность в кольцевом направлении или улучшить механические характеристики путем добавления волокон вдоль оси трубки.

Корейский исследовательский центр по атомной энергии изучил взаимосвязь между прочностью обруча трехслойной структуры тройной оболочки ТВЭЛа композита SiC<sub>f</sub>/SiC и оплетенной волокнистой структурой. Исследования показали,

что прочность обруча трубки оболочки может быть улучшена путем увеличения объемной доли волокна и угла намотки [32].

Новицкая и др. [4] изучили микротвердость армированных волокнами SiC матричных композитов SiC, полученных с помощью процесса горячей прессовки с переходной фазой эвтектики. Результаты показывают, что значения твердости матрицы и волокон в композитах SiC<sub>f</sub>/SiC не зависят от геометрических характеристик. Это показывает, что его можно использовать для производства ядерных конструкционных материалов с более сложной геометрией.

Yu и др. [33] подготовили плотную композитную оболочку из SiC<sub>f</sub>/SiC диаметром 20 мм, длиной 50 мм и толщиной стенки 1,2 мм с помощью процесса электрофоретического осаждения (англ. Electrophoretic Deposition, EPD) и спекания в процессе горячего прессования (рисунок 1.5).

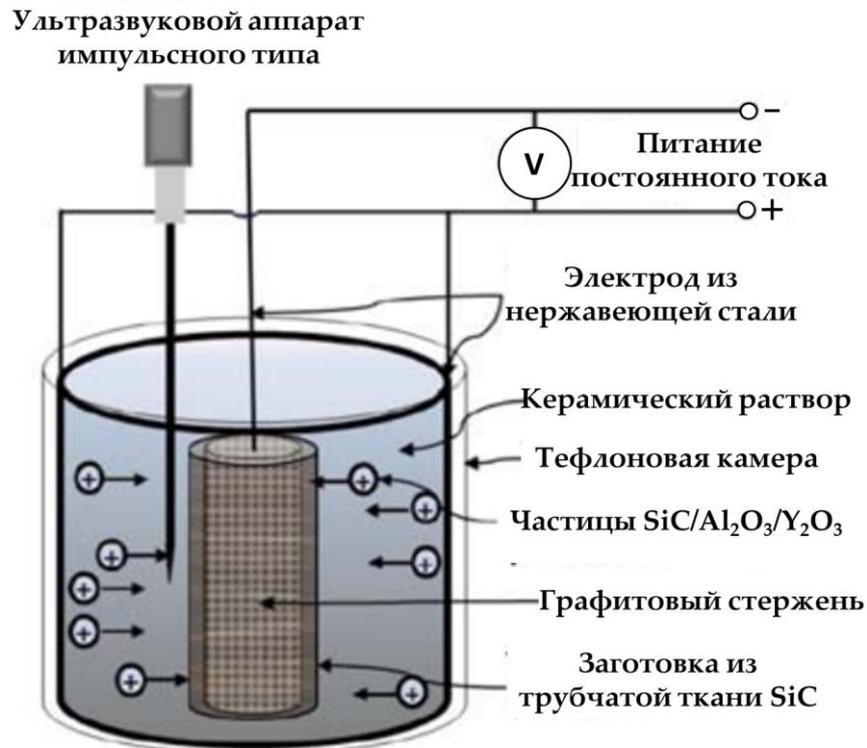


Рисунок 1.5 – Схема электрофоретического осаждения для подготовки композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

Ученые ГК «Росатом» проводили попытки по созданию композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  такими методами как: осаждения  $\text{SiC}$  из паровой фазы на подложки  $\text{SiC}$ , полученные методом изостатического прессования, пропитки основы карбидокремниевое волокна кремнийорганическими прекурсорами и т. д. При изучении были выявлены преимущества и недостатки методов: методом газофазного осаждения производятся материалы с наименьшим значением пористости (0,6 %), более высоким значением прочности (250 ~ 275 МПа), но склонность к хрупкому разрушению; метод пропитки волокнистого каркаса из  $\text{SiC}$  кремнийорганическими прекурсорами позволяет избегать хрупкого разрушения, но обеспечивает высокую пористость и низкую прочность [27].

Настоящее время разработка оболочек из композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  все еще находится на лабораторной стадии, и необходимо решить ряд ключевых вопросов, таких как герметичность и свариваемость. Кроме того, разработка инновационных

процессов изготовления композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  также является важным направлением исследований.

### 1.3 Технологии изготовления композитов $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

В настоящее время получения композитов армированных волокном в основном включают процесс инфильтрации и пиролиза полимерных связующих (polymer impregnation and pyrolysis, PIP) [34], процесс химической парофазной инфильтрации (Chemical Vapor Infiltration, CVI) [35] и процесс реактивной инфильтрации (Reaction Infiltration, RI) [36].

#### 1.3.1 Процесс инфильтрации и пиролиза полимерных связующих

Процесс инфильтрации и пиролиза полимерных связующих является быстроразвивающимся процессом подготовки композитов с керамической матрицей. Процесс имеет преимущества с точки зрения изготовления крупногабаритных компонентов сложной формы, контроля микроструктуры и низкой стоимости изготовления композита  $\text{SiC}/\text{SiC}$  [37]. Процесс инфильтрации и пиролиза полимерных связующих состоит в том, что прекурсор инфильтрируется в заготовку изделия из волокна под вакуумом, матрица  $\text{SiC}$  получается путем высокотемпературного крекинга в защитной атмосфере после сшивки и отверждения, а композиты уплотняются путем многократной инфильтрации и пиролиза. [34]

Традиционные процессы инфильтрации и пиролиза полимерных связующих обычно используют поликарбосилан в качестве прекурсора. Прекурсор представляет собой твердое вещество при нормальной температуре, и перед использованием его необходимо растворить в органическом растворителе, что снижает эффективность уплотнения процесса инфильтрации и пиролиза полимерных связующих, что приводит к недостаткам, связанным с более высокой пористостью (10% ~ 20%) и более продолжительным циклом производства

традиционного процесса инфильтрации и пиролиза полимерных связующих. С этой целью процесс инфильтрации и пиролиза полимерных связующих оптимизируется и улучшается с использованием новых видов прекурсоров и улучшенных методов пиролиза.

В исследовании Kotani и др. [38], используется жидкий поливинилсилан в качестве прекурсора, вводятся порошки SiC. Использование таких исходных материалов, хорошее смачивание и низкая вязкость поливинилсилана, обеспечивает значительное сокращение цикла подготовки. В результате получили плотные композиты PIP-SiC<sub>f</sub>/SiC с прочностью на изгиб 602 МПа.

В исследовании Kohyama и др. [39], использовался поливинилсилан с наполнителем SiC в качестве прекурсоров. В результате получили композит SiC<sub>f</sub>/SiC с матрицей SiC, близкой к стехиометрическому соотношению, посредством процесса инфильтрации и пиролиза полимерных связующих. Композит получали с силикатом циркония (ZrSiO<sub>4</sub>), он показывает хорошие механические свойства при высокой температуре, и его прочность на разрыв составляет 380 МПа при 1400°C.

В исследовании Nannetti и др. [40] использовали жидкий аллилгидридополикарбосилан в качестве прекурсора, для изготовления композитов SiC<sub>f</sub>/SiC, благодаря низкой вязкости при комнатной температуре и C/Si атомного соотношения 1:1. Термическая обработка этого композиционного материала при 1700°C улучшает кристалличность и теплопроводность достигает 30 Вт/мК.

Zheng и др. [41] использовали жидкий поливинкарбосилан в качестве прекурсора для получения композитов SiC<sub>f</sub>/SiC с плотностью 2,16 г/см<sup>3</sup> и вязкостью разрушения 29,8 МПа/м<sup>2</sup> с объемной долей волокна 50,4%.

На рисунке 1.6 показана микроморфология композитов SiC<sub>f</sub>/SiC, полученных с использованием двух прекурсоров: жидкий поливинкарбосилан и поликарбосилан, соответственно. Можно видеть, что пористость композитов, полученных с использованием жидкого поливинкарбосилана в качестве

прекурсора, значительно ниже, чем пористость композитов, полученных с помощью поликарбосилана.

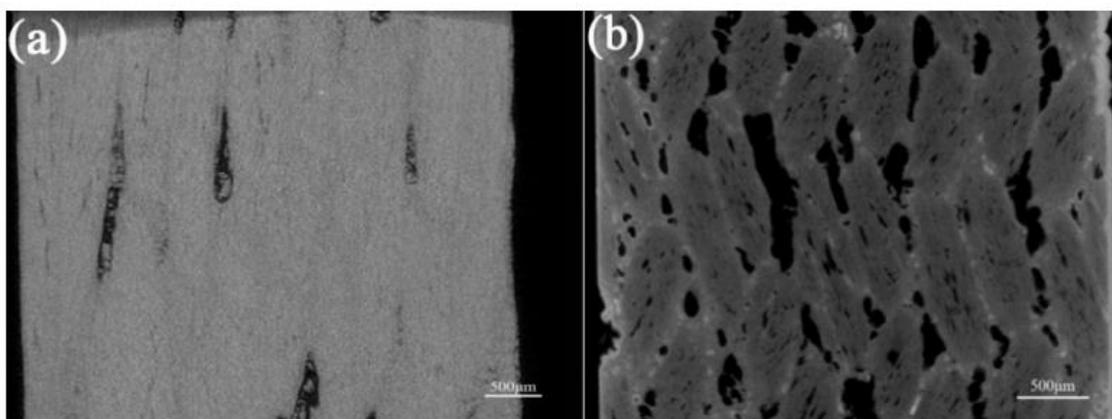


Рисунок 1.6 – Микроструктуры композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , изготовленного из разных полимеров: (а) LPVCS; (б) PCS [41]

### 1.3.2 Процесс химической парофазной инфильтрации

Процесс химической парофазной инфильтрации разработан на основе процесса химического парофазного осаждения. В процессе химической парофазной инфильтрации реализуются следующие процедуры: проникновение газа-носителя в реакционной камере в поры волокнистой заготовки посредством диффузии, и на поверхности волокна происходит химическая реакция для осаждения матрицы  $\text{SiC}$ . [35] Процесс химической парофазной инфильтрации имеет недостатки, связанные с высокой пористостью, неравномерной плотностью, длительным циклом подготовки и высокой стоимостью.

Riccardi и др. [42] показали, что прочность на растяжение и сдвиг европейских коммерческих 2D композитов CVI- $\text{SiC}/\text{SiC}$  составляет 272 МПа и 54 МПа соответственно; а 3D композитов CVI- $\text{SiC}/\text{SiC}$ , 198 МПа и 45 МПа, соответственно. Прочность на изгиб при комнатной температуре композитов Tyranno SA/CVI- $\text{SiC}$ , полученных Araki и др. [43], составляет ~ 640 МПа.

Kang и др. [44] ввели нанопроволоки  $\text{SiC}$  в матрицу  $\text{SiC}$  для улучшения эффективности пропитки матрицы для изготовления композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  и, таким

образом, приводит к более высокой плотности за более короткое время с помощью процесса химической парофазной инфильтрации. Прочность изгиба и прочности на растяжение композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  составляла 510 МПа и 253 МПа соответственно. В исследовании Deck и др. [45] разрабатывается компьютерная модель для моделирования диффузии реагентов через волокнистую заготовку и осаждения  $\text{SiC}$  на поверхности волокон. На рисунке 1.7 показано сравнение между моделируемой толщиной осаждения и фактической толщиной осаждения композитов CVI- $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ . Очевидно, методом химической парофазной инфильтрации трудно гарантировать эффект осаждения внутри материала.

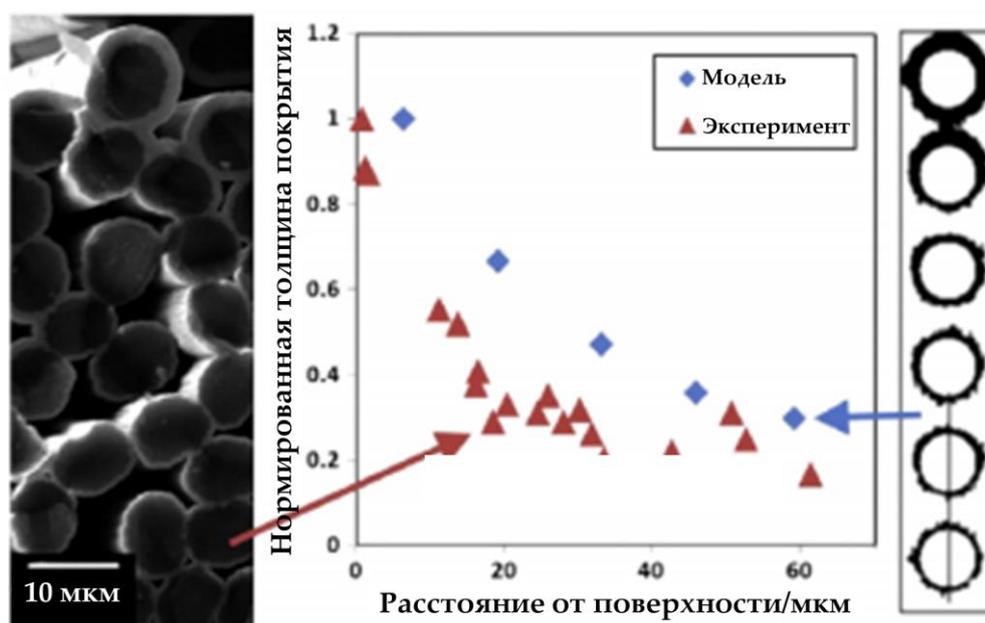


Рисунок 1.7 – Сравнение фактической толщины осаждения и смоделированной толщины осаждения композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , изготовленных методом химической парофазной инфильтрации [45]

Li и др. [46] с процессом химической инфильтрации паров низкого давления изготовили композиты  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  с 1 мкм интерфейсом  $\text{SiBN}$ . Предел прочности на растяжении составляет 550,8 МПа.

### 1.3.3 Процесс реактивной инфильтрации

Процесс реактивной инфильтрации был разработан на основе изготовления однофазной керамики SiC. Конкретный процесс заключается в следующем: получают пористый промежуточный продукт SiC<sub>f</sub>/C, потом получают композит SiC<sub>f</sub>/SiC путем взаимодействия промежуточного продукта с кремнием. Соответственно из-за разных видов сырья кремния, процесс делится на два типа: инфильтрация жидким кремнием (англ. Liquid Silicon Infiltration, LSI) и инфильтрация паров кремния (англ. Vapor Silicon Infiltration, VSI). Композиты SiC<sub>f</sub>/SiC, полученные методом реактивной инфильтрации, имеют высокую плотность, малую деформацию компонентов, легко достигают формы, близкой к заданной, они широко используются в аэрокосмической области. Однако из-за неизбежного присутствия свободного кремния в матрице SiC в некоторой степени теряется жаропрочность материала.

Sayano и др. [47] использовали процесс химического парофазного осаждения для подготовки покрытия BN на поверхности волокон SiC Hi-Nicalon, а затем получили пористое сырое тело, содержащее волокна SiC, порошок SiC и порошок C, путем пропитки под давлением; наконец, композиты SiC<sub>f</sub>/SiC с лучшей термостойкостью были получены методом реактивной инфильтрации. Lee и др. [48] использовали заготовки SiC-волокна Hi-Nicalon и Tyranno SA, соответственно, пропитанные вакуумом суспензии SiC и C, а затем формовали оплетку и, наконец, получали композиты SiC<sub>f</sub>/SiC с Tyranno SA имеют плотность 2,9 г/см<sup>3</sup> и прочность на изгиб 550 МПа.

Исследовательский центр Glenn (США) и Исследовательский центр ВВС США используют волокна SiC, такие как Hi-Nicalon, Hi-Nicalon-S, Sylramic-iBN и Sylramic, в качестве армирующих материалов, нанося покрытие BN на поверхность волокна методом химического парофазного осаждения процесса, а затем используют процесс химической парофазной инфильтрации для заполнения плетения волокна. Когда пористость волокнистой оплетки была уменьшена примерно до 30%, суспензия, содержащая порошок SiC, была использована для

пропитки волокнистой оплеткой; наконец, с помощью реактивной инфильтрации был получен композит  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ . Прочность на изгиб окончательно полученного композита Sylramic-iBN  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  достигает 512 МПа [49]. Кроме того, были дополнительно исследованы усталостная ползучесть и другие свойства композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  в условиях высоких температур [50].

На рисунке 1.8 показана микроструктура композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , полученного методом реактивной инфильтрации в Glenn Research Center [51]. Серые области на рисунке – это волокна  $\text{SiC}$ , частицы CVI- $\text{SiC}$  и  $\text{SiC}$ ; черные области — покрытие CVD-BN; белые области – остаточный  $\text{Si}$ . Из рисунка видно, остаточный  $\text{Si}$  в основном распределяется в матрице композитов в двух состояниях: в виде отдельного « $\text{Si}$  озера» (рисунке 1.8а); в состоянии смешанного с частицами  $\text{SiC}$  (рисунке 1.8б).

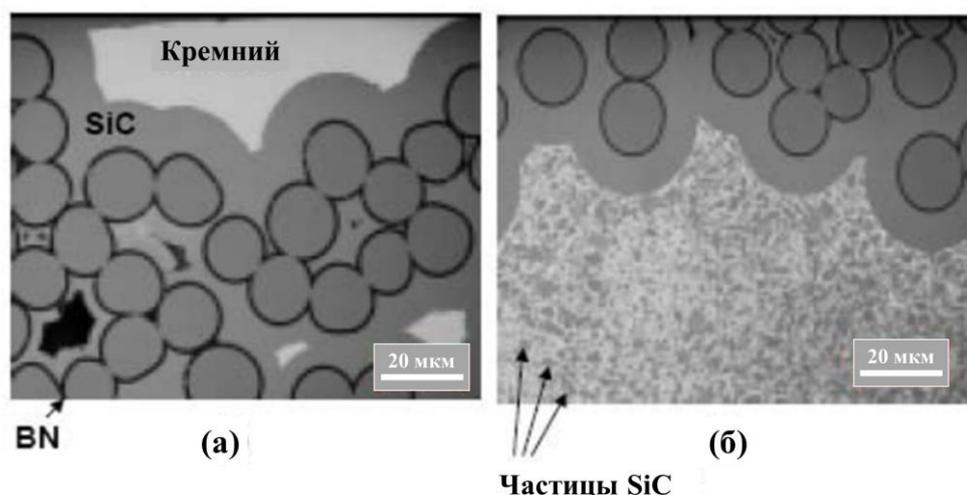


Рисунок 1.8 – Микроструктура композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , изготовленных процессом реактивной инфильтрации: а - остаточный  $\text{Si}$  в виде отдельного « $\text{Si}$  озера», б - остаточный  $\text{Si}$  в состоянии смешанного с частицами  $\text{SiC}$

#### 1.4 КМК $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ на основе прекерамической бумаги

Согласно анализу основных процессов подготовки КМК в предыдущем разделе, каждый процесс имеет свои преимущества и недостатки. Свойства кристалличности, чистоты и плотности матрицы  $\text{SiC}$  стали важными индикаторами

для применения КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  в ядерном реакторе, и они также являются узкими местами, которые необходимо срочно устранить. Вышеуказанные более распространенные решения состоят в том, чтобы сделать КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  состоящими из непрерывной или дисперсной волоконной фазы, непрерывной матричной фазы и интерфейсного слоя между ними [52]. Реализация так называемого покрытия интерфейсного слоя, например, таких как пиролитический углерод (PyC) или нитрид бора (BN), осажденных на поверхности волокон  $\text{SiC}$  ( $\text{SiC}_f$ ), могут улучшить макроскопические механические свойства КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , предотвращая интеграцию фаз [53].

Другой способ, основанный на слоистой структуре композита, может также улучшить механические свойства, такие как прочность на изгиб и вязкость разрушения [54]. Новые КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , полученные из ПкБ, позволяют найти решение этой проблемы. Новые КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ были изготовлены в ТПУ с целью применения в области конструкционных материалов ядерного реактора [1]. Характер его слоистой структуры и однородной пористости может также улучшить механические свойства, такие как прочность на изгиб и вязкость разрушения. Образцы представляют собой соответственно матрицу  $\text{SiC}$ , спеченную из ПкБ  $\text{SiC}$  [5, 6], и КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , состоящий из волокон карбида кремния Hi-Nicalon (Nippon Carbon Co., Токио, Япония) в матрице из карбида кремния, полученного из ПкБ. Волокно Hi-Nicalon  $\text{SiC}$  представляет собой классическое волокно  $\text{SiC}$  с низким содержанием кислорода и небольшим содержанием углерода, обладающее стабильностью при высоких уровнях нейтронного облучения [55]. После спекания в КМК органические компоненты в ПкБ разлагаются. На механическом испытании КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  демонстрируют квазипластичность по сравнению с матрицей из карбида кремния. Улучшенные механические свойства объясняются сочетанием различных механизмов закалки, таких как отклонение трещины, перекрытие трещины, разветвление и расслоение трещины, вытягивание и разрыв слоев. [1]

#### 1.4.1 Прекерамическая бумага SiC

Прекерамические бумаги могут служить преформой для производства многослойных керамических материалов [5, 6]. Высокое содержание керамических наполнителей и их равномерное распределение предполагает контроль взаимодействия коллоидных поверхностей, включая электростатическую, электростерическую и механическую ретенцию. Спекание ПкБ с наполнителем из карбида кремния плотные композиционные материалы получают путем реактивного инфльтрационного процесса. Анизотропные свойства прекерамической бумаги и интерфейсов склеивания в многослойной структуре обуславливают анизотропные механические свойства получаемых КМК. Не катастрофическое разрушение наблюдалось, при приложении растягивающего напряжения нагрузки параллельно интерфейсам (нагрузка в плоскости). Применяя хорошо зарекомендовавшие себя технологии обработки бумаги, в том числе производство ламинированных объектов, можно легко обрабатывать керамические структуры сложной формы и размера, предлагая высокий потенциал для экономичного производства [6-7]. Кроме того, в процессе спекания ПкБ для получения SiC не будет вводить примесные элементы, такие как добавки для спекания.

Производство прекерамической бумаги обычно включает использование бумагоделательной машины и может быть кратко разделено на: (i) приготовление водной питательной суспензии, содержащей наполнитель и древесную массу или целлюлозное волокно, (ii) коагуляция волокна и наполнителя в суспензии с использованием полимерных добавок, и (iii) формирование бумажного листа путем обезвоживания исходного сырья. Такие свойства бумаги, как гладкость, пористость, стабильность размеров, распределение пор по размерам, плотность, жесткость, прочность и сжимаемость, сильно зависят от связей между волокнами. Эти связи в основном представляют собой водородные связи. Высокое содержание органических наполнителей изменит сцепление волокон и, следовательно, свойства прекерамической бумаги. [6].

Волокна целлюлозы чаще всего используются в производстве бумаги. Волокна целлюлозы извлекаются из древесины, таких как ель, сосна, эвкалипт и многие другие, химическими, механическими или химико-механическими процессами. Типичные волокна, используемые в производстве бумаги, имеют длину около 1 ~ 4 мм и ширину примерно 10 ~ 30 мкм. Волокна имеют ячеистую структуру с полым просветом, окруженным клеточной стенкой типичной толщины 2 ~ 5 мкм, которая представляет собой композитную структуру с тремя слоями, в каждом из которых присутствует до 50 % преимущественно кристаллических микрофибрилл целлюлозы, погруженных в смесь аморфных биополимеров в основном состоят 25 ~ 40% гемицеллюлозы и 15 ~ 30% лигнина. Целлюлоза  $(C_6H_{10}O_5)_n$  является основным несущим компонентом в волокнах и способна достигать высокой жесткости и прочности на разрыв благодаря внутри- и межмолекулярным водородным связям.

Для изготовления прекерамической бумаги суспензия для производства бумаги, состоящая из волокон, наполнителей, удерживающих добавок и связующего вещества, подается в бумагоделательную машину, где затем путем обезвоживания формируется непрерывный лист бумаги.

Схема изготовления прекерамической бумаги представлена на рисунке 1.9. Вода удаляется дренажом через пустоты в проволоке путем создания вакуума под проволокой. В результате образуется влажное полотно, состоящее из волокон целлюлозы и частиц наполнителя. После этого начального обезвоживания полотно затем передается в прессовальную часть бумагоделательной машины, где содержание воды дополнительно снижается за счет механического прессования полотна между металлическими валками. После механического прессования бумажное полотно передается в сушильную часть бумагоделательной машины, где оно перемещается между металлическими цилиндрами и сушится теплым воздухом. После стадии сушки в бумажном листе обычно остается содержание воды около 5 мас.%. Кроме того, в сухом конце бумагоделательной машины проводится прессование, ПкБ может быть разглажена и отполирована между

наборами валков. Затем бумажный лист сматывается в рулоны для дальнейшей обработки/транспортировки.

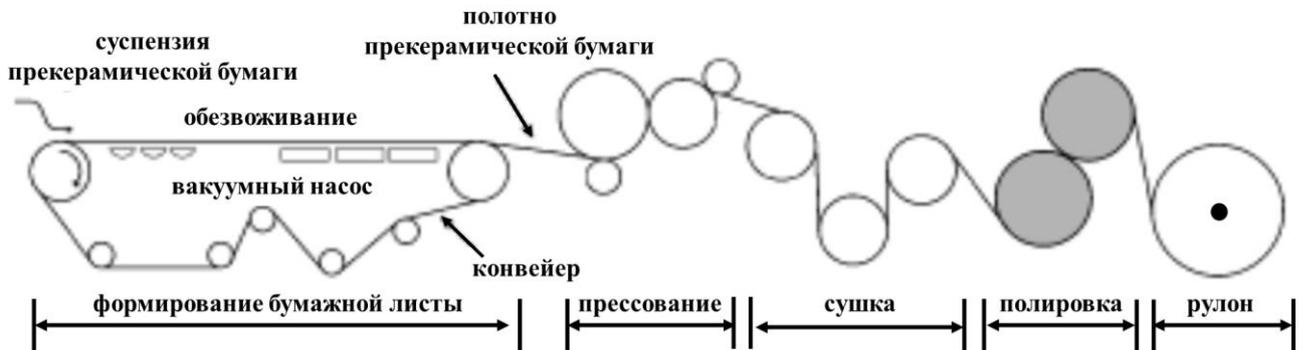


Рисунок 1.9 – Схема изготовления прекерамической бумаги [6]

Типичная толщина обычной бумаги колеблется от 100 до 300 мкм, а плотность бумаги, характеризуемая удельным весом (граммом), колеблется от 20 до 300 г/м<sup>2</sup> (например, типичная писчая бумага имеет плотность 70 ~ 80 г/м<sup>2</sup>). По сравнению с писчей бумагой прекерамическая бумага может содержать значительно более высокую долю наполнителя 500 ~ 1000 мас. % неорганического порошка, что обеспечивает плотность 4300 г/м<sup>2</sup> в сухом состоянии. Поскольку размер частиц наполнителя значительно меньше, чем средние поры ткани для изготовления бумаги (70 ~ 100 мкм), удержание наполнителя в бумажном листе представляет собой процесс фильтрации. Удержание, производимое посредством фильтрации или механического улавливания, включает улавливание наполнителей в матрице волокон по мере того, как ткань формируется на проволоке. По мере формирования волокнистого мата в более плотную сеть попадает больше наполнителя, что дает больше возможностей для захвата.

Тип используемой целлюлозы для прекерамической бумаги зависит от желаемой наполнителей керамического изделия. Для изготовления карбидной керамики предпочтение отдается волокнам целлюлозы, обеспечивающим более высокий выход углерода после пиролиза, чтобы увеличить общий выход керамики.

В зависимости от процесса производства бумаги, например, прокатки и прессования, пористость обычно составляет 35% ~ 55%. Если прекерамическую

бумагу спекать в воздушной атмосфере, волокна целлюлозы будут разлагаться и окисляться, оставляя дополнительную пористость с морфологией, распределением и ориентацией в соответствии с шаблоном волокна. На рисунке 1.10 показана композиционная диаграмма прекерамической бумаги с основными составляющими волокнами, наполнителями и пористостью. В то время как неорганические наполнители в количестве 20 ~ 30 мас. % (что соответствует 5 ~ 10 объем %) каолина, талька, глинозема, извести или диоксида титана используются для производства обычной бумаги для печати и письма, значительно более высокие доли наполнителя до 90 мас.% (30–40 об.%) необходимо в прекерамической бумаге для достижения консолидации, а также высоких выходов керамики при органо-неорганическом превращении. Неорганические наполнители включают оксиды, карбиды и нитриды, а также металлы или интерметаллиды. Размер частиц наполнителя не превышает 30 мкм во избежание оседания в процессе формирования листа, что приводит к градиентной структуре наполнителя в листе. Порошки твердого наполнителя имеют положительный поверхностный заряд в водной среде для надлежащего включения в микроструктуры бумаги с помощью механизмов удерживания, описанных выше. Органические и другие добавки, такие как пеногасители и агенты, повышающие прочность в сухом состоянии, добавляют для модификации структуры бумаги и улучшения механических свойств бумажного листа. В таблице II представлены типичные составы прекерамической бумаги по сравнению с обычной писчей бумагой.

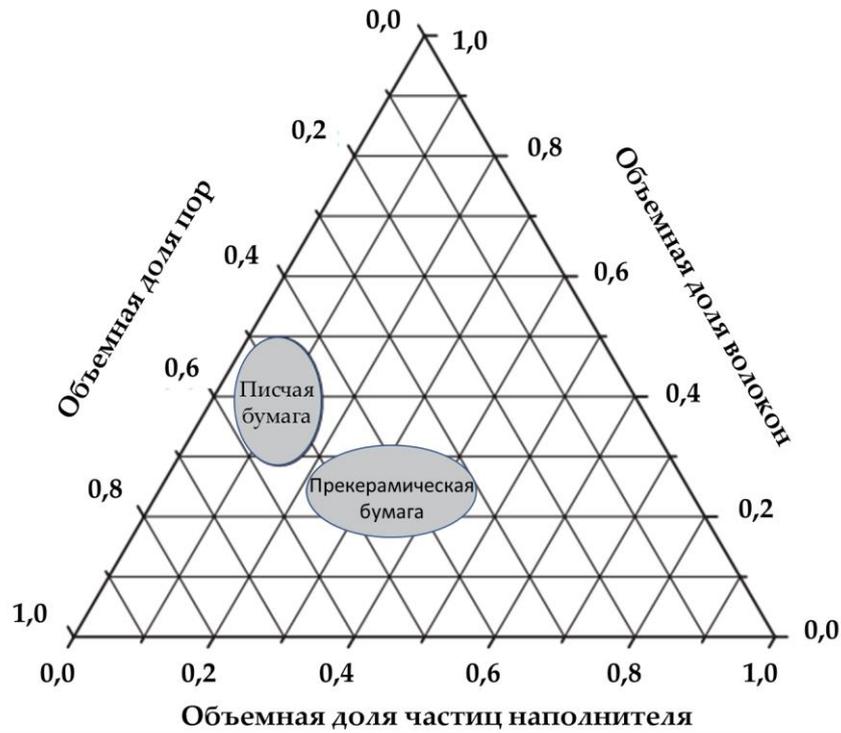


Рисунок 1.10. Композиционная диаграмма, показывающая сравнение ассортимента прекерамической бумаги и обычной писчей бумаги [6]

#### 1.4.2 Керамическое волокно $\text{SiC}_f$

Развитие волокон  $\text{SiC}$  играет важную роль в улучшении свойств материалов. Непрерывные волокна  $\text{SiC}_f$  обладают превосходными свойствами, такими как высокая прочность, высокий модуль упругости, отличная термостойкость и стойкость к окислению, низкая активность в условиях облучения и поглощения электромагнитных волн и т. д. Таким образом, волокна имеют широкие перспективы применения в области ядерной энергетики, аэрокосмической промышленности и т. д.

С тех пор как в 1975 г «Yajima group» получила непрерывные волокна  $\text{SiC}_f$  с использованием поликарбосилана, волокна  $\text{SiC}$  быстро развивались от первого поколения, содержащего дополнительный углерод и кислород, до третьего поколения, близкого к стехиометрическому и поликристаллическому [56]. Волокна  $\text{SiC}_f$  первого поколения представлены Nicalon NL202 производства Nippon Carbon и Tyranno Lox-M производства Ube Industries. Эти волокна имеют высокое

содержание кислорода (12 мас.% - 13 мас.%), при этом прочность на разрыв быстро снижается при температуре выше 1200 °С. [57]

Волокна SiC<sub>f</sub> второго поколения представлены Hi-Nicalon, Tyranno ZE, KD-II и др. Эти волокна SiC<sub>f</sub> улучшили процесс сшивания и значительно снизили содержание кислорода (не более 1 мас.%). Волокна могут поддерживать высокую прочность на растяжение и модуль упругости ниже 1500 °С в инертной атмосфере. Однако из-за высокого содержания в них свободного углерода (C/Si≈1,4) стойкость к окислению все еще не идеальна. [58]

Волокна SiC<sub>f</sub> третьего поколения имеют больше преимуществ и более широкие перспективы в инженерных приложениях. Эти волокна SiC<sub>f</sub> имеют почти стехиометрический состав ( C/Si = 1,05 ), также являются высококристаллическими и плотными, со значительно улучшенной термостойкостью, стойкостью к окислению и сопротивлением ползучести [56]. Волокна SiC<sub>f</sub> третьего поколения представлены Hi-Nicalon S производства Nippon Carbon, Tyranno SA производства Ube Industries и Sylramic производства Dow Corning. Когда температура была выше 1200 °С, прочность волокон SiC<sub>f</sub> первого поколения, таких как Nicalon и Tyranno LoxM, резко снижалась. Что касается SiC-волокна Hi-Nicalon второго поколения, то прочность быстро снижалась после обработки при температуре выше 1400°С. Для сравнения, волокна SiC<sub>f</sub> третьего поколения могут поддерживать прочность 2,0 ГПа при температуре 1600°С или выше. [59]

По сравнению с волокнами SiC первого и второго поколений волокна SiC<sub>f</sub> третьего поколения обладают очевидным улучшением термостойкости, стойкости к окислению и ползучести, что способствует разработке композитов SiC<sub>f</sub>/SiC. Таким образом, в этой работе волокно Hi-Nicalon S, которое относится к волокнам SiC<sub>f</sub> третьего поколения, было выбрано в качестве сырья для получения композитов SiC<sub>f</sub>/SiC.

Керамическое волокно Hi-Nicalon S однородно составлено из ультратонких кристаллитов SiC и аморфной смеси кремния, углерода и кислорода. Волокна сшиваются облучением электронным пучком для снижения содержания кислорода

и спекаются в атмосфере водорода для удаления избытка углерода. Волокна Hi-Nicalon S сохраняет свои свойства при высоких температурах, имеют высокую стойкость к окислению и химической атаке, стабильную структуру и производительность в условиях облучения, что делает возможным потенциальное применение в аэрокосмических и аэрокосмических тепловых конструкционных компонентах двигателей, конструкционных материалах в ядерных реакторах и в других областях [60].

Таблица 1.2 – Типичные свойства при комнатной температуре Hi-Nicalon S волокна SiC [59]

Предел прочности (ГПа)	Модуль Юнга (ГПа)	Содержание кислорода (мас.%)	Соотношение C/Si	Диаметр (мкм)	Плотность, г/см <sup>3</sup>
2,6	340	< 1	1,05	12	~2,5

Волокна Hi-Nicalon S могут быть использовано в качестве армирования керамических материалов для подготовки композитов с помощью обычных процессов, таких как, процесса инфильтрации и пиролиза полимерных связующих, процесса химической парофазной инфильтрации и процесса реактивной инфильтрации. Благодаря высокой термостойкости композиты также могут быть получены путем высокотемпературного спекания. Матрица-кандидат композитов включают карбид кремния, нитрид кремния, оксид алюминия, стекла и т. д.

#### 1.4.3 Формирование КМК и спекание при высоком давлении

Керамику SiC можно получить путем спекания ПкБ при высокой температуре (не менее 2100 °С) в течение нескольких десятков минут [1]. Высокая термостойкость волокон SiC третьего поколения обеспечивает возможность получения КМК SiC<sub>f</sub>/SiC путем высокотемпературного спекания. Укладка про керамических бумаг SiC и волокон SiC в соответствии с требованиями. затем

спекания при высокой температуре, можно получить КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  с волокнами и матрицей. В процессе спекания пористость КМК уменьшается за счет приложения давления. Изготовление заготовки перед спеканием показано на рисунке 1.9.

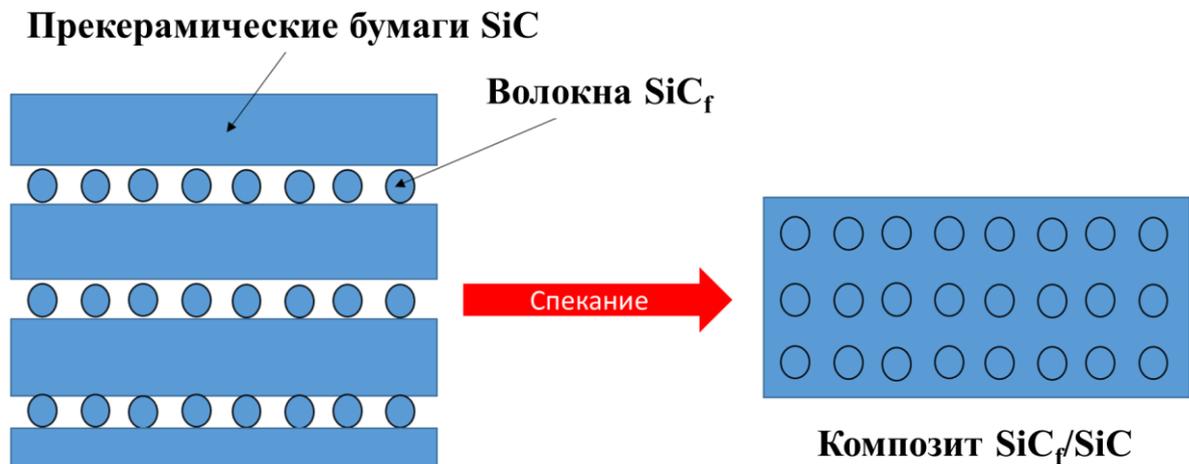


Рисунок 1.9 – Упрощенная схема спекания КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , полученные из ПкБ

ПкБ были разрезаны на диски. Разрезанные волокна располагаются параллельно на бумажном диске. Каждый из двух предшествующих слоев и один слой волокна служат одним циклом. ПкБ и волокна  $\text{SiC}$  последовательно укладываются в этом порядке. Агрегация множества волокон может уменьшить реакцию с матрицей [23], и можно сделать вывод, что она также может уменьшить сплавление с подложкой в процессе высокотемпературного спекания. Непрерывное армирование волокна обеспечивает более высокую прочность вдоль направления волокна, но поперек направления волокна дает плохие механические свойства [24]. Чтобы избежать недостатка непрерывного армирования волокон, угол между двумя соседними слоями волокон составляет 90 град.

Искровое плазменное спекание (ИПС) позволяет спекать сырье при высокой температуре и высоком давлении для получения идеальных композитов. Данный процесс обеспечивает быстрое спекание, чтобы избежать повреждения волокон  $\text{SiC}$  при высоких температурах. ИПС обеспечивает низкую стоимость и экономит время для внедрения непрерывных армирующих волокон в композит с

керамической матрицей SiC с заданной геометрической формой, позволяющей избежать хрупкого и катастрофического разрушения материала [1, 2]. Процесс проще и быстрее, чем такие процессы как химической парофазной инфильтрации, реактивной инфильтрации, инфильтрации и пиролиза полимерных связующих и т. д.

### **Вывод и постановка задачи**

КМК SiC<sub>f</sub>/SiC обладают требуемыми свойствами для применения в качестве оболочек ТВЭЛов. Анализируя основные процессы подготовки, такие как процесс инфильтрации и пиролиза полимерных связующих, процесс химического парофазного осаждения/инфильтрации, процесс реактивной инфильтрации, можно увидеть, что каждый процесс имеет свои преимущества и недостатки. Полученные композиты SiC<sub>f</sub>/SiC часто имеют крупные и неравномерно распределенные поры, сложный процесс изготовления снижает пористость, но вводит примеси. Ввиду требований высокой чистоты и высокой плотности матрицы SiC в среде ядерного реактора, необходимо срочно обновить процесс подготовки, чтобы свойства изготовленных КМК SiC<sub>f</sub>/SiC соответствовали среде ядерного реактора.

Различные процессы оказывают соответствующее влияние на полученные КМК. В данной работе представлены первые результаты по изготовлению КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ методом ИПС. Представленный здесь технологический маршрут состоит из упорядоченной укладки ПкБ со слоями волокон карбида кремния с последующим спеканием. Спекание ПкБ с волокнами с использованием ИПС обеспечивает экономичный подход к включению непрерывных армирующих волокон в керамическую матрицу SiC и к разработке слоистой структуры композита, препятствующей хрупкому и катастрофическому разрушению материала. Этот процесс проще и быстрее, чем другие традиционные методы.

Целью исследования является разработка и изготовление КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ, как конструкционного материала для ядерных реакторов; тестирование их механических свойств и исследования дефектной структуры, радиационной стойкости.

## Глава 2. Подготовка КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе прекерамической бумаги и методы исследования их свойств

### 2.1 Подготовка КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе прекерамической бумаги в качестве конструкционных материалов

Схема процесса подготовки КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ представлена на рисунке 2.1.

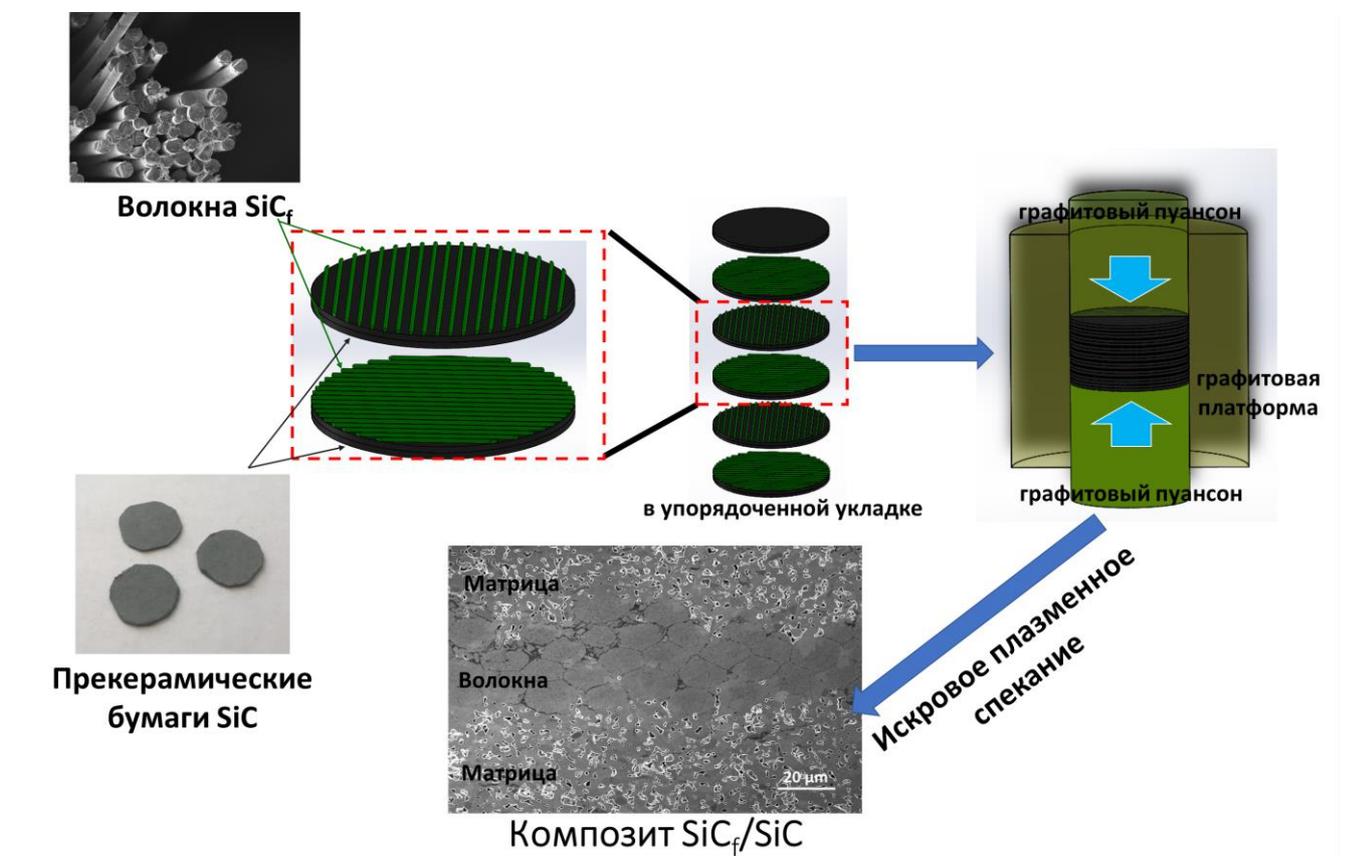
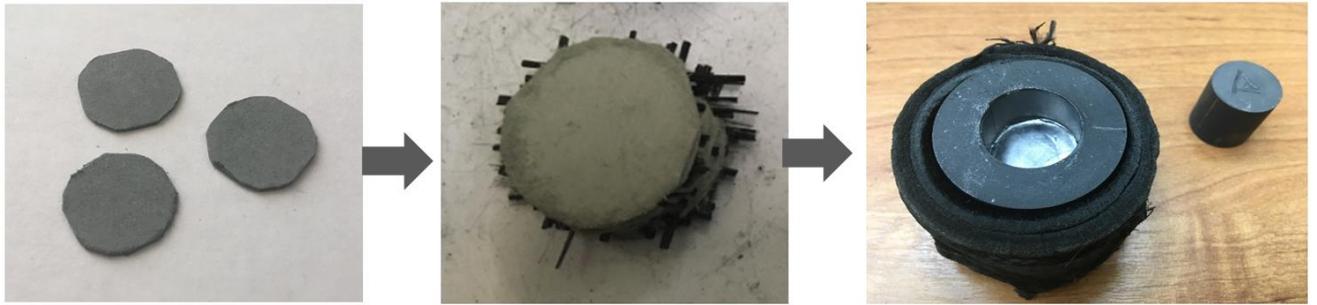


Рисунок 2.1 – Схема процесса подготовки КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ.

Этапы подготовки заготовки для КМК перед спеканием показаны на рисунке 2.2. ПкБ были нарезаны на диски диаметром 20 мм. Этот размер равен внутреннему диаметру пресс-формы, используемой для ИПС.

В качестве армирующего материала использовались волокна Hi-NICALON SiC. Эти керамические волокна однородно состоят из ультратонких кристаллитов

SiC и аморфной смеси кремния, углерода и кислорода [57]. Волокно обладает отличными прочностными и модульными свойствами для керамических волокон и сохраняет свои свойства при высоких температурах. Волокно обладает высокой устойчивостью к окислению и химическому воздействию. Волокна длиной до 500 м имеют линейную плотность около 0,21 г/м.



(а) Прекерамические бумаги

(б) Преформа композита

(в) Платформа для спекания

Рисунок 2.2 – Подготовка заготовок к электроискровому плазменному спеканию

Нарезанные волокна располагают параллельно поверхности прекерамических бумажных дисков. Волокна укладывали между слоями ПкБ периодически через каждые два слоя бумаги. Окончательный пакет ПкБ с волокнами SiC показан на рисунке 2.2б. Агрегация нескольких волокон может уменьшить реакцию со слоем SiC [61]. Армирование непрерывным волокном обеспечивает более высокую прочность вдоль направления волокна, но дает плохие механические свойства поперек направления волокна [62]. Во избежание этого эффекта между двумя соседними слоями волокон устанавливается угол 90°. Содержание волокон составляло 10 мас.%. Лишние волокна в заготовке отрезали и заготовку помещали в графитовую форму для спекания. Графитовые листы помещались между заготовкой, графитовой формой и двумя графитовыми пуансонами для предотвращения химических реакций и обеспечения хорошего электрического контакта в процессе спекания (рисунке 2.2в).

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. Это основано на предварительных испытаниях для выбора минимально возможной температуры и времени спекания, чтобы свести к минимуму разрушение волокон во время высокотемпературного спекания. Скорость нагрева составляла 5 °С/с, скорость охлаждения — 10 °С/с. Давление прикладывали до тех пор, пока образец не остынет до комнатной температуры, чтобы предотвратить чрезмерные остаточные напряжения в образце.

Пористость полученного композиционного материала контролируется путем изменения давления во время процесса спекания. Учитывая, что пористость может влиять на прочность на изгиб, сопротивление разбуханию и другие свойства композитов, давление спекания варьировали от 20 МПа до 100 МПа. Для изучения влияния добавления волокон SiC на механические свойства керамики SiC на основе ПкБ образцы без волокон были спечены при том же давлении, что и контрольная группа. Безволоконистые образцы были спечены только из пакетированных ПкБ методом ИПС.

## 2.2. Исследования свойств КМК SiC<sub>f</sub>/SiC

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), оснащенных энерго-дисперсионной рентгеновской приставкой (Oxford Instrument, Абингдон, Англия). Кристаллическую структуру композитов исследовали с помощью

рентгеноструктурного анализа с использованием XRD-7000S (Shimadzu, Киото, Япония). Параметры сканирования: Cu-K $\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0,154$  нм), диапазон  $2\theta$  сканирования от 10 по 90°, ускоряющее напряжение 40 кВ, ток 30 мА, скорость сканирования 10°/мин, шаг дискретизации 0,0143°.

### 2.3 Метод для механических испытаний композитов SiC<sub>f</sub>/SiC

Прочность на изгиб является важнейшим показателем для оценки механических свойств керамических конструкционных материалов [63]. Ожидается, что армирование волокном предотвратит хрупкое разрушение керамического материалов SiC и значительно повысит их прочность на изгиб. Таким образом, необходимо оценить эффективность армирования волокном прочностью и свойствами на излом.

Учитывая, что размер полученных образцов меньше минимального размера, необходимого для традиционного метода испытаний на прочность хрупких материалов (не менее 35 мм [64]), а волокна распределены в двумерной сетке внутри образца, образцы не подходят для обычных испытаний на трехточечный и четырехточечный изгиб. Позаимствовав дизайн Manahan и др. [65], в этой работе подготовлено специальное устройство для испытания на 3-точечный изгиб, которое особенно подходит для испытаний образцов очень малых размеров. Испытание на прочность проводилось на машине A1-7000M (GOTECH). Для каждой серии композитов испытывали по три круглых образца диаметром 7,9 мм. Схема этого устройства представлена на рисунке 2.3, в испытании дискообразный образец поддерживался и центрировался кольцом и помещался по центру направляющим пуансоном с полусферическим наконечником. Результирующее поле напряжений является осесимметричным. Прикладываемая нагрузка и перемещение направляющего пуансона регистрируются во время испытания.

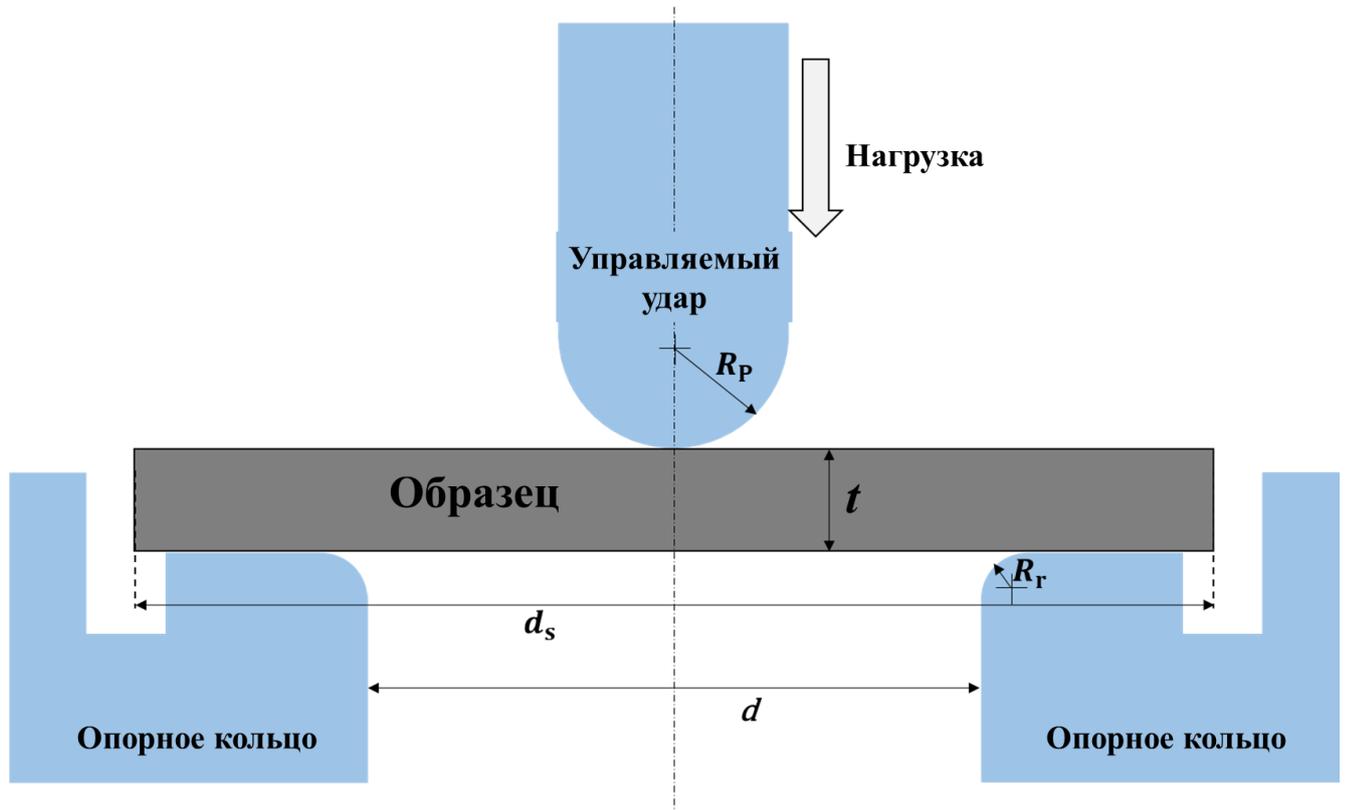


Рисунок 2.3 – Схема устройства, используемого для испытания композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на 3-точечный изгиб:  $R_p$  — радиус наконечника пуансона (1 мм);  $R_r$  — радиус галтели внутри опорного кольца (0,5 мм);  $d$  — внутренний диаметр опорного кольца (4 мм);  $t$  — толщина образца;  $d_s$  — диаметр образца

Максимальное напряжение на нагружаемой поверхности образца в момент разрушения определяется эмпирическим уравнением [66]:

$$\sigma_{\max} = \frac{F}{t^2} \left\{ (1 + \nu) \left[ 0.485 \ln \left( \frac{R_d}{t} \right) + 0.52 \right] + 0.48 \right\} \quad (2.1)$$

где  $F$  — разрушающая нагрузка;

$t$  — толщина диска;

$\nu$  — коэффициент Пуассона материала диска;

$R_d$  — радиус диска.

В данной работе,  $\nu = 0,2$ ,  $d_s = 7,9$  мм и  $R_d = 4$  мм [1].

## 2.4 Экспериментальные методы для микроструктурного анализа композитов $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

### 2.4.1 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Комбинационное рассеяние (КР) является неупругим рассеянием фотонов веществом, что означает обмен энергией и изменение направления света. Обычно этот эффект включает в себя колебательную энергию, приобретаемую молекулой, когда падающие фотоны от видимого лазера смещаются в сторону более низкой энергии. Это называется нормальным комбинационным рассеянием Стокса. В отличие от рэлеевского рассеяния, в случае комбинационного рассеяния в спектре рассеянного излучения появляются спектральные линии, которых нет в спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появившихся линий (пиков) определяется молекулярным строением вещества. Спектроскопия КР с использованием этого эффекта является эффективным средством исследования для получения информации о материалах различных назначений, чтобы исследовать состава и строения веществ. Поскольку  $\text{SiC}$  является соединением с сильной ковалентной связью и обладает высокой эффективностью комбинационного рассеяния света [67], спектроскопия комбинационного рассеяния света также использовалась для характеристики композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  в этой работе.

Образец освещают лазерным лучом. Электромагнитное излучение от освещаемого пятна собирается линзой и направляется через монохроматор. Упругое рассеянное излучение на длине волны, соответствующей лазерной линии, отфильтровывается полосно-заграждающим, краевым или полосовым фильтром, а остальная часть собранного света попадает в детектор.

В работе был использован микроскоп TESCAN™ RISE (Чехия, WITec GmbH, Германия). Новый метод RISE микроскопии сочетает в себе конфокальный микроскоп комбинационного рассеяния (англ. - confocal Raman microscope, CRM) и сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) в интегрированной микроскопической системе. Для анализа СЭМ напряжение электронной пушки

устанавливалось на 5 кэВ. Для микроскопа комбинационного рассеяния размер шага сканирования устанавливалось 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  $1/L_a$ .  $I_D$  и  $I_G$  являются интегральными интенсивностями пиков D и G, соответственно.  $L_a$  является размером кристалла вдоль оси  $a$ . Для длины волны лазера, использованной в данной работе (532 нм), можно использовать следующее эмпирическое уравнение для расчета размера кристалла вдоль оси  $a$  [68]:

$$L_a = 4.4[I_D/I_G]^{-1} \quad (2.2)$$

#### 2.4.2 Спектроскопия электрон-позитронной аннигиляции

Позитрон является первой античастицей, определяемой как  $e^+$  античастица электрона. Поскольку позитрон - античастица электрона, он неустойчив в веществе. Позитроны, рождаемые в реакции  $\beta$ -распада, проникая в материал, и испытывая процессы неупругого столкновения с другими частицами, быстро теряют кинетическую энергию (термализуются) до теплового уровня. Диффундируя по решетке, термализованные позитроны аннигилируют с окружающими его электронами, и производят два  $\gamma$ -кванта, имеющие в сумме ту же энергию, что и энергия электрон-позитронной пары. Локальная электронная плотность в месте аннигиляции влияет на скорость аннигиляции позитрона [69]. Кроме того, если позитроны захватываются дефектами, время жизни позитронов будет больше, также снизит вероятность его аннигиляции с внутренними электронами. Таким образом, методы электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА) могут быть использованы для исследования локальной электронной плотности твердых тел и дефектной структуры материалов, а также имеют самую высокую чувствительность к дефектам структуры (чувствительность  $10^{-7}$  вакансий/атом) [70].

ЭПА, в качестве чувствительного инструмента в материаловедении, зарекомендовали себя как эффективные методы неразрушающего определения характеристик дефектной и электронной структуры материалов, даже включая радиационные повреждения облученных частицами [71]. Были реализованы спектроскопия времени жизни позитрона (СВЖ позитронов) и спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ).

ВЖ позитронов может быть использован для прецизионного исследования дефектной структуры материала, определения концентрации, размера и типа дефектов материала [69]. Исследование дефектной структуры композитов SiC<sub>f</sub>/SiC до и после облучения проводилось с помощью спектроскопии ДУАЛа с глубинным разрешением, которая является очень мощным инструментом для изучения эволюции дефектной структуры облученных материалов и даже идентификации химической среды вокруг дефектов [71].

#### 2.4.2.1 Спектроскопия времени жизни позитрона

Для СВЖ позитрона в этом исследовании в качестве источника позитронов использовался изотоп <sup>22</sup>Na, нанесенный на полиамидную пленку (DuPont™ Kapton®). Интенсивность источника составляла около 13 мКи. Максимальная энергия позитронов от источника <sup>22</sup>Na составляет 1,275 МэВ, что соответствует средней глубине залегания позитронов около 500 мкм для образцов SiC. Пара сцинтилляционных детекторов BaF<sub>2</sub> использовалась для регистрации  $\gamma$ -квантов, высвобождаемых после генерации и аннигиляции позитронов, а спектр времени жизни позитронов измерялся с помощью технологии измерения быстро-медленных совпадений. Это обеспечивает точный выбор, соответствующих событию, при уменьшении фона. Для установки СВЖ позитронов, нужно оборудования, представленное ниже:

- детектор (сцинтиллятор + фотоэлектронный умножитель) - регистрирует гамма-кванты;
- дискриминатор постоянной составляющей (ДПС) – непосредственно

принимает стартовый сигнал с фотоэлектронного умножителя;

- время-амплитудный преобразователь (ВАП) – преобразует отрезок времени в амплитудный сигнал;

- многоканальный анализатор импульса (МАИ) - классифицирует и подсчитывает импульсы в разных каналах в зависимости от амплитуды;

- блок наносекундной задержки (БНЗ) – задерживает сигналы на несколько наносекунд.

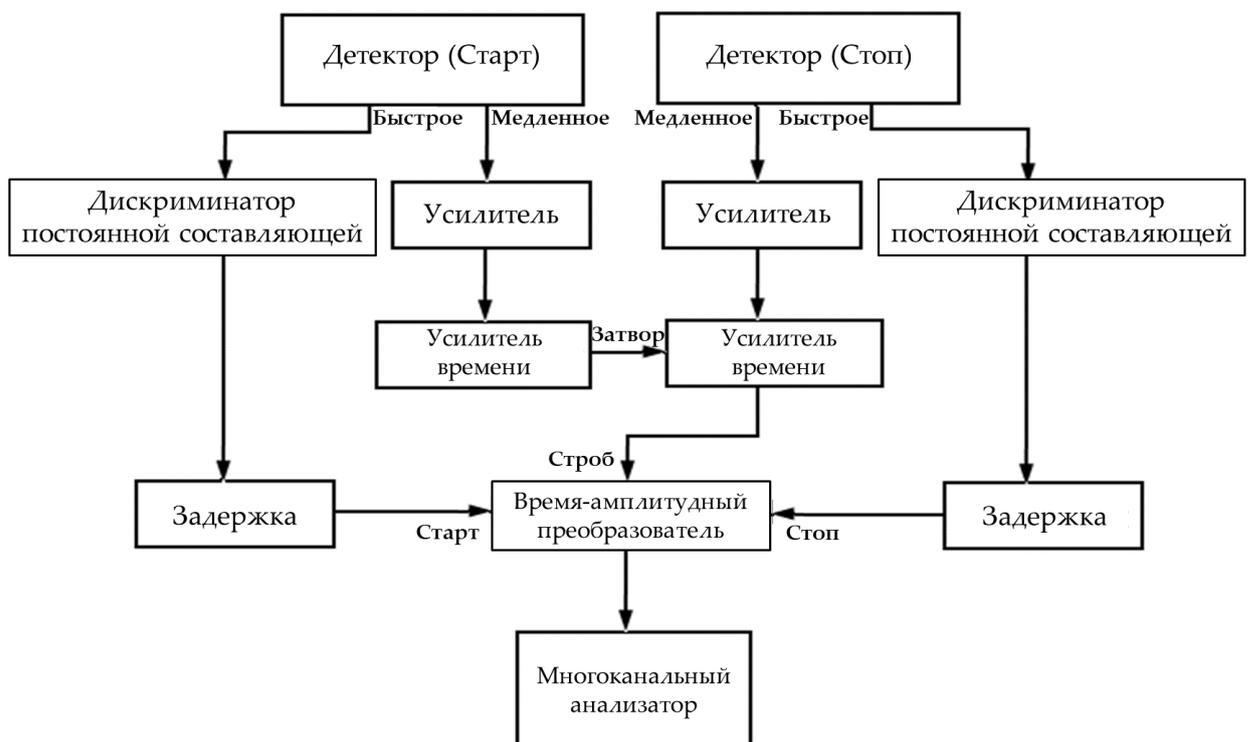


Рисунок 2.4 – Схема спектрометра для измерения времени жизни позитронов в материале

Схема используемого в данной работе спектрометра времени жизни позитронов представлена на рисунке 2.4. Спектрометр состоит из быстрых цепей и медленных цепей. При попадании гамма-фотонов в сцинтиллятор эффект Комптона происходит. Производимый электрон отдачи поглотившись, позволит сцинтиллятор излучить слабую и проходящую свету. Фотоэлектронный умножитель может усилить свет и преобразовать его сигнал в электрические

импульсы. Сцинтиллятор на основе  $BaF_2$  может уменьшить сложность в процесс дискриминации полезного сигнала из энергетического спектра. Быстрые цепи служат для получения прецизионной временной информации. С помощью дискриминаторов получают сигналы таймирования, которые поступают на стартовый и стоповый входы время-амплитудного преобразователя. Если сигналы соответствуют выбранным энергетическим диапазонам, и они совпадают в пределах выбранного в схеме совпадений времени, сигналы строба от схемы совпадения открывают выход время-амплитудного преобразователя. Сигналы время-амплитудного преобразователя поступают на вход многоканального анализатора импульса для получения временных спектров.

Для того, чтобы получить спектрометрии времени жизни позитрона, нужно обработать и анализировать данные с помощью программного обеспечения LT10. Он может получить долю позитрона, аннигилирующего в разных веществах, и время жизни позитрона в исследуемых материалах. Суть обработки состоит в аппроксимации экспериментального СВЖ математической моделью. Математическая модель является сверткой функции Гаусса и нескольких экспоненциальных компонент, соответствующих разным значениям времени жизни позитрона в исследуемом материале и имеющих разный вклад в суммарный спектр, представлено на рисунке 2.5, где синяя линия – 145,00 пс (Zn); зеленая линия – 142,92 пс (Ti капсула); красная линия – 318,03 пс (Соль источника  $^{44}TiCl_4$ ); фиолетовая линия – 2020,69 пс (Позитроний) [70].

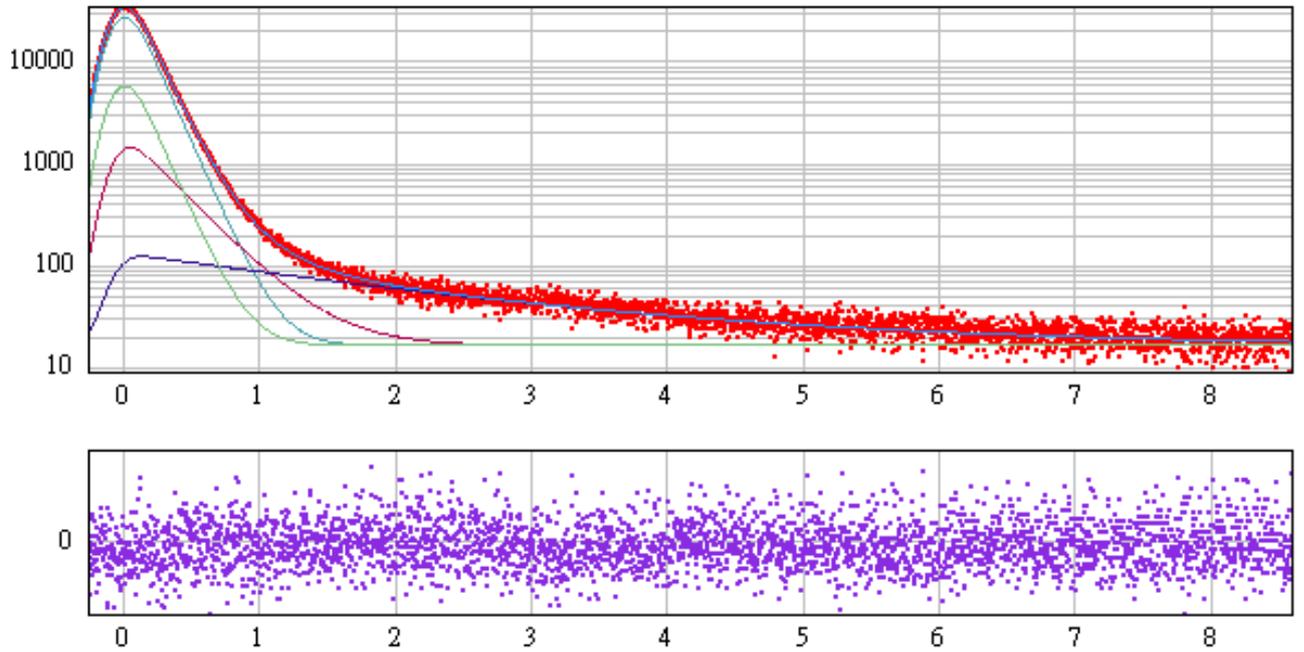


Рисунок 2.5 – Пример аппроксимации экспериментального спектра с применением программы LT 10 на образцах цинка [70]

В эксперименте СВЖ позитрона использовалась так называемая «сэндвич-геометрия», когда источник позитронов был «зажат» между двумя исследуемыми идентичными образцами [69]. Чтобы убедиться, что все испускаемые позитроны останавливаются и аннигилируют внутри материала, в этом исследовании использовались два идентичных образца. По этой причине были изготовлены два идентичных образца путем разрезания одного образца на две части.

СВЖ позитронов имел временное разрешение 195 пс. Кумулятивный счет каждого спектра времени жизни позитрона был суммирован до  $2 \times 10^6$  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  $\tau_{\text{источник}} = 0.382 \text{ ns}$ ,  $I_{\text{источник}} = 17.5\%$ .

## 2.4.2.2 Спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии

Захват позитронов дефектами объемного типа оказывает влияние не только на время жизни позитрона, но и на форму спектра Доплеровского уширения, как показано на рисунке 2.6. Есть два параметра для описания доплеровского уширения аннигиляционной линии. S параметр, так называемый валентный параметр аннигиляции, рассчитывается как количество событий центральной области низких импульсов спектра,  $N_S$ , деленная на общую площадь всей кривой  $N_0$  после вычитания фона:

$$S = \frac{N_S}{N_0}, N_S = \int_{E_0 - E_S}^{E_0 + E_S} N_D dE \quad (2.3)$$

Кроме того, параметр W, или параметр аннигиляции ядра, рассматривается в области высокого импульса спектра, как показано на рисунке 2.6. Он определяется как число событий в фиксированном интервале энергий  $N_W$ , разделенной на  $N_0$ :

$$W = \frac{N_W}{N_0}, N_W = \int_{E_1}^{E_2} N_D dE \quad (2.4)$$

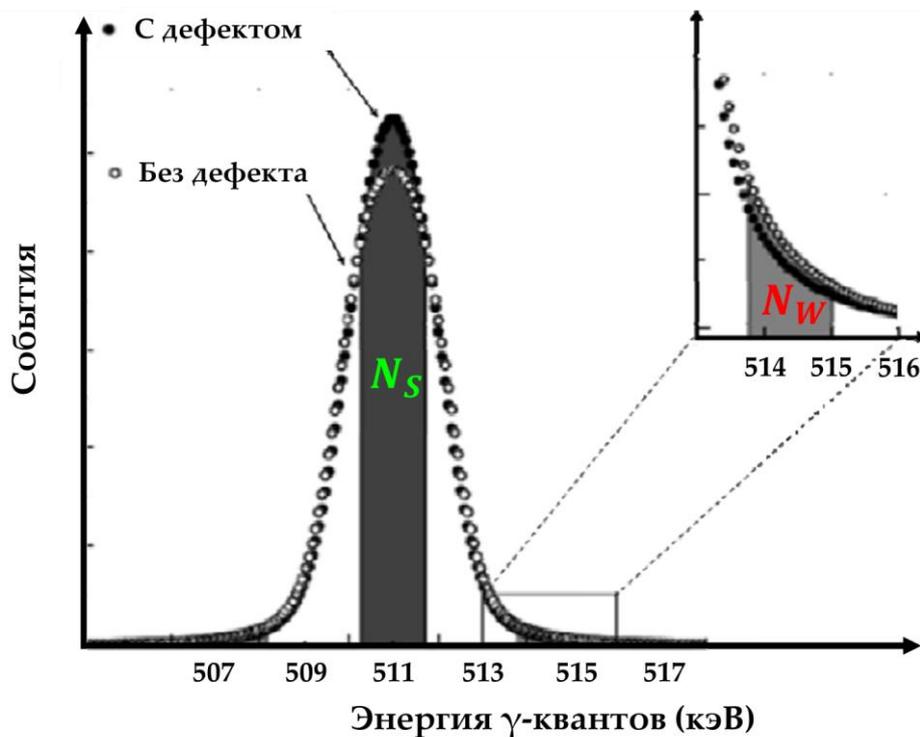


Рисунок 2.6 – Сравнение формы спектров Доплеровского аннигиляционной линии, S и W параметры были оценены по показанным областям, деленные на

площадь под всей кривой, оба спектра нормированы на одну площадь [70]

S и W параметры также называются параметром формы и параметром крыла, соответственно. S параметр рассчитывается исходя из того, что пределы интервала выбраны вокруг центра энергии аннигиляционной линии  $E_0 = 511$  кэВ,  $E_0 \pm E_S$ . Пределы для оценки W параметра,  $E_1$  и  $E_2$ , должны быть выбраны далеко за пределами центра, так что не будет никакого влияния валентных электронов больше.

Выбранные пределы должны оставаться постоянными для всех спектров в оценке и сравнении. На рисунке 2.6, показаны точки пересечения двух кривых (бездефектного и пластически деформированного образца) и взяты как пределы интервала для определения параметра S. Таким образом, максимальная чувствительность к изменению дефектов, выраженная в изменении формы линии может быть получена. Часто, пределы интервала выбираются так, чтобы S параметр принял значение 0,5 в бездефектном, справочном, образце. После этого параметр W должен быть оценен, начиная с предела значительно отдаленного от пределов параметра S. Как правило, S и W параметры нормированы на их соответствующие значения для бездефектного материала,  $S_b$  и  $W_b$ . Это приводит к надежному сравнению полученных значений. Это справедливо только для спектров, измеренных том же спектрометре, т. к. нормированные параметры формы линии зависят от энергетического разрешения системы. S и W параметры реагируют на тип и концентрацию дефектов. Но параметр W является более чувствительным к химическому окружению места аннигиляции позитрона. Это связано с тем, что остовные электроны имеют высокие импульсы и соответствуют в основном параметру W. Химическое окружение места аннигиляции можно получить, используя высоко-импульсную часть распределения по импульсам. Это позволяет идентифицировать вакансии и вакансионные дефекты, связанные с атомами примеси.

После этого концентрация дефектов может быть оценена. Зависимость S-параметра от энергии позитронов  $S(E)$  представляет собой суперпозицию S-параметров на поверхности и внутри образца

$$S(E) = F_s(E)S_s + [1 - F_s(E)]S_i \quad (2.5)$$

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.

Облучения ионами в основном создают дефекты вакансионного типа в образцах композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ . В частности, это оказывает существенное влияние на S-параметр ДУАЛа. Образование дефектов вызывает увеличение S-параметра, которое увеличивается с увеличением размера вакансионного кластера [72], что позволяет S-параметру использовать для характеристики генерируемых дефектов. Пробег имплантированных ионов в композите  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  не превышает 500 нм ниже поверхности образцов. Поэтому в этой работе позитроны генерируются ускорителем позитронов. На рисунке 2.7 представлена фотография ускорителя позитрона. Ускоритель состоит из позитронного замедлителя, ускорительной трубки и терминала (вакуумной камеры).

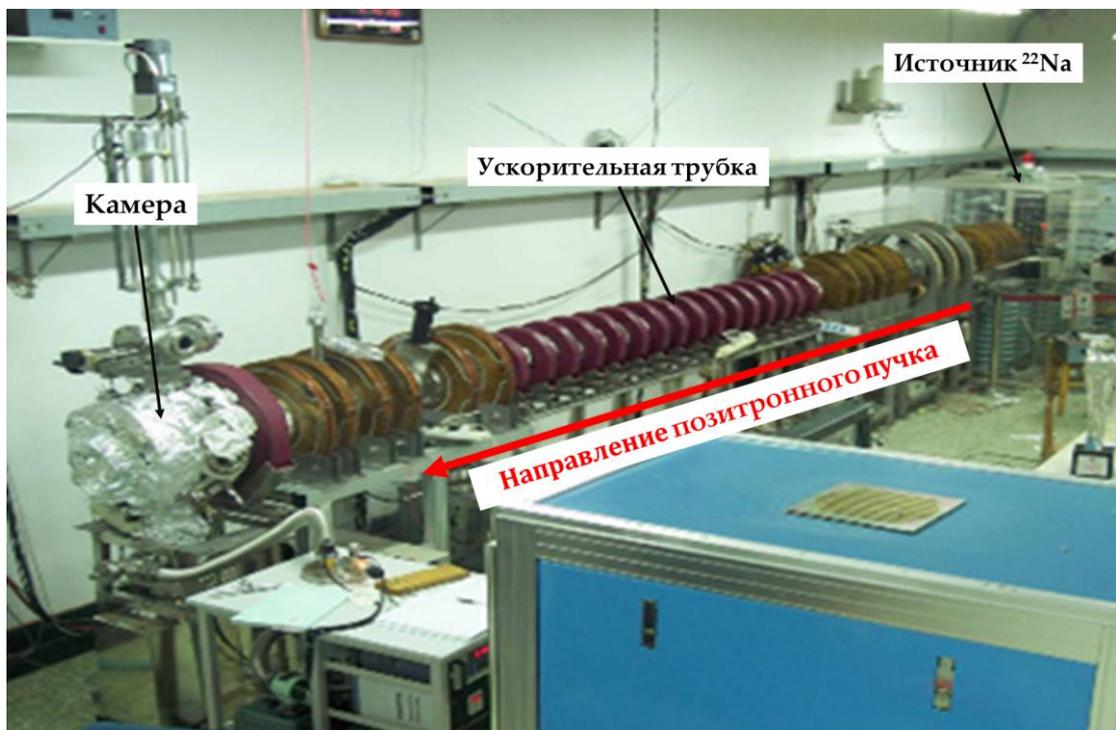


Рисунок 2.7 – Фотография ускорителя позитрона

Ускоритель позитронов использует вольфрам в качестве замедлителя для

быстрых позитронов. Вольфрам является наиболее часто используемым материалом замедлителя позитронов, который имеет большой коэффициент диффузии позитронов, долгое время жизни позитронов и высокую вероятность испускания позитронов со своей поверхности. Принципиальная схема всего модератора показана на рисунке 2.8.

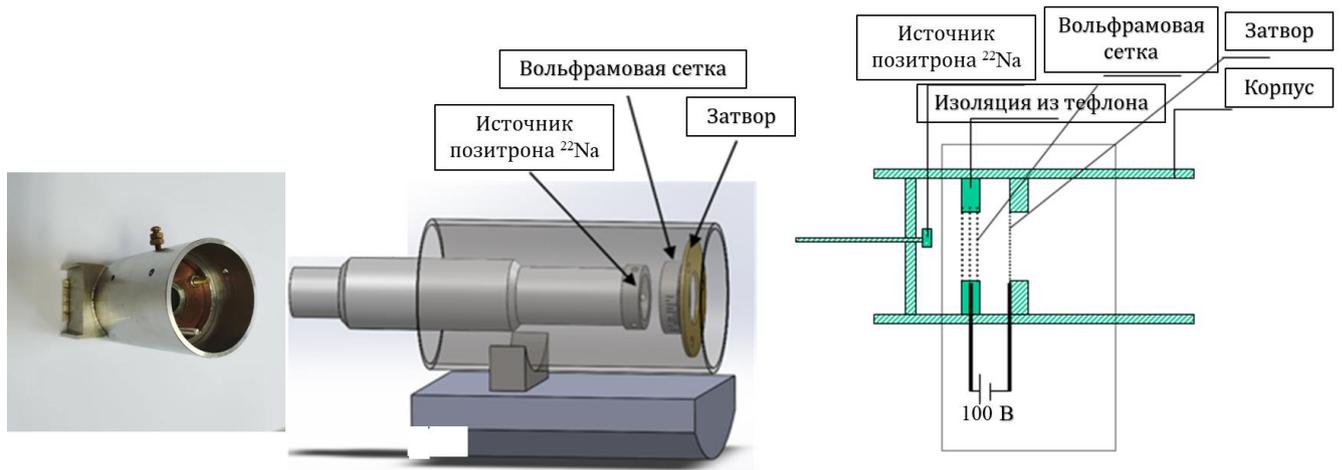


Рисунок 2.8 – Физическая карта и принципиальная схема замедлителя позитронов

Геометрия замедлителя спроектирована так, чтобы быть пропускающей. Позитроны от распада источника ( $^{22}\text{Na}$ ) десантируются на замедлитель, входят с одной стороны замедлителя и выходят с другой стороны. Вольфрам перерабатывается в замедлитель с многослойной наложенной сетевой структурой. Для устранения дефектов внутри вольфрамовой сетки и предотвращения захвата позитронов внутри вольфрама с образованием связанного состояния и снижения эффективности замедления вольфрам был отожжен при более высокой температуре рекристаллизации.

Замедлитель состоит из 12-слойной вольфрамовой сетки с диаметром 6 мм. Каждый слой проволочных сеток имеет размер ячеек 120 мкм, и диаметр проволоки 20 мкм. Сетка настроена для извлечения термализованных позитронов. Замедлитель расположена между источником позитронов и затвором, вольфрамовая проволочная сетка рядом с источником для повышения

эффективности замедления. Источник позитронов и замедлитель имеют одинаковый потенциал (100 В), сетка имеет относительно отрицательный потенциал. Позитроны, генерируемые источником, термализуются многослойной вольфрамовой проволочной сеткой, а затем извлекаются с поверхности вольфрама в ускорительную трубку затвором, находящимся в относительно отрицательном потенциале. Эффективность данного замедлителя достигает  $2 \times 10^{-4}$ .

Ускорительная трубка обеспечивает максимальное ускоряющее напряжение 25 кВ. Позитроны ускоряются высоким напряжением и поступают в камеру и в конечном итоге десантируются на поверхность образца. Два комплекта двухступенчатых вакуумных устройств (первая ступень – Винтовой вакуумный насос, от нормального давления до  $10^{-1}$  Па, вторая ступень – молекулярный насос, от  $10^{-1}$  Па до  $10^{-4}$  Па) обеспечивает вакуум лучше  $10^{-5}$  Па во внутрь устройства. Вакуумные насосы, используемые во всей вакуумной системе, являются безмасляными для предотвращения загрязнения вакуумной камеры и образцов.

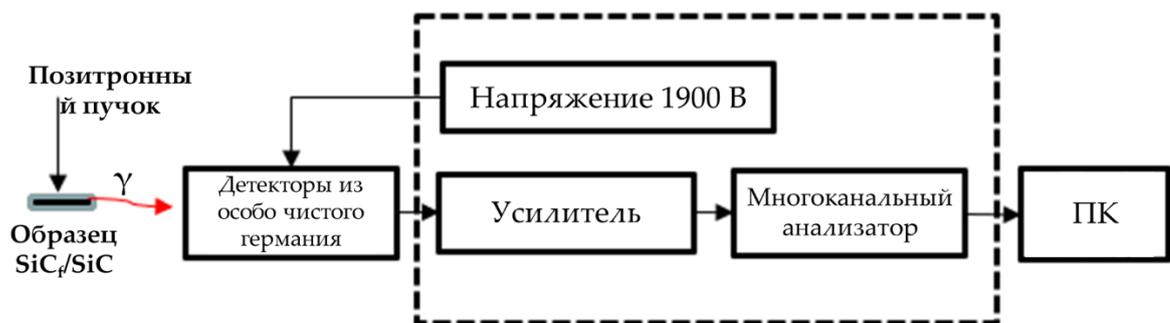


Рисунок 2.9 – Схема цепи для спектрометра ДУАЛа

На рисунке 2.9 представлена схема цепи для сбора спектрометра ДУАЛа. Применяются детекторы из особо чистого германия (ОЧГ) с системой охлаждения из жидкого азота. Детекторы находятся под высоким напряжением, создающим обедненную область, являющуюся рабочей областью детектора. При прохождении частиц в обедненной области детектора образуются электронно-дырочные пары, движущиеся в разных направлениях и создающие электрический импульс во

внешней цепи детектора. Амплитуда этого импульса пропорциональна энергии зарегистрированного фотона. После усиления и оцифровки в многоканальном анализаторе импульсов, этот сигнал сохраняется в виде файла и может быть использован для набора энергетического спектра.

Общий диапазон составлял 499,5 ~ 522,5 кэВ для ДУАЛа. S-параметр определялся как отношение между счетом в диапазоне энергий 510,2 ~ 511,8 кэВ и полным пиковым (499,5 ~ 522,5 кэВ) счетом. S-параметры формы линии (line shape S parameters) измерялись в зависимости от энергии позитронного пучка, которая может влиять на глубину имплантации позитрона. Эмпирическая формула для оценки глубины падения позитрона выглядит следующим образом:

$$R = \frac{40}{\rho} E^{1.6} \quad (2.6)$$

где  $R$  — глубина падения (нм);

$\rho$  — плотность вещества (г/см<sup>3</sup>);

$E$  — энергия падающего позитрона (кэВ) [71].

## **2.5 Средство облучения полученных композитов SiC<sub>f</sub>/SiC для исследования радиационной стойкости**

Облучение частиц в ядерных реакторах приводит к образованию вакансий, полостей, радиационных распуханий, трещины и т. д., что серьезно влияет на свойства конструкционных материалов. Эти дефекты являются наиболее ограничивающим фактором тепловыделяющих сборок (ТВС) [73]. Поэтому стабильность микроструктуры во время облучения является одной из основных проблем при применении композитов SiC<sub>f</sub>/SiC.

Необходимо исследовать свойства композитов SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ после ионного облучения, в том числе устойчивость к накоплению радиационных повреждений и влияние этих дефектов на физико-механические свойства этих композитов.

Эксперименты по нейтронному облучению делятся от нескольких месяцев до нескольких лет из-за их малых мощностей доз и высокой радиоактивности образцов после облучения [74]. По этим причинам облучение тяжелыми ионами активно используется для моделирования радиационных повреждений материалов реакторов [75]. Кроме того, эксперименты по облучению заряженными частицами имеют характерные преимущества, такие как точный и индивидуальный контроль большинства важных условий облучения (например, дозы, мощности дозы, температуры и т. д.), и могут быть применены к керамическим материалам [76].

Гелий может быть произведен в процессе ( $n$ ,  $\alpha$ )-реакции в нейтрон-индуцированных трансмутациях [17]. Облучение приводит к образованию и росту вакансионных кластеров и поглощению гелия в этих кластерах [9]. 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. [3]

Многолучевое ионное облучение на основе ускорителя в настоящее время является единственной технологией, позволяющей быстро имитировать высокодозное радиационное повреждение материалов в реальных внутриреакторных условиях, при этом образцы находятся в нерадиоактивном состоянии, и последующие работы по тестированию могут быть проведены немедленно после облучения. Ионное облучение на ускорителе может генерировать серию повреждений смещения за счет облучения тяжелыми ионами, имитируя эффект повреждения материалов нейтронным облучением; имплантированные ионы гелия до или во время облучения тяжелыми ионами могут имитировать продукт трансмутации в реакторе.



Рисунок 2.10 – Физическая фотография оборудования для ионного облучения

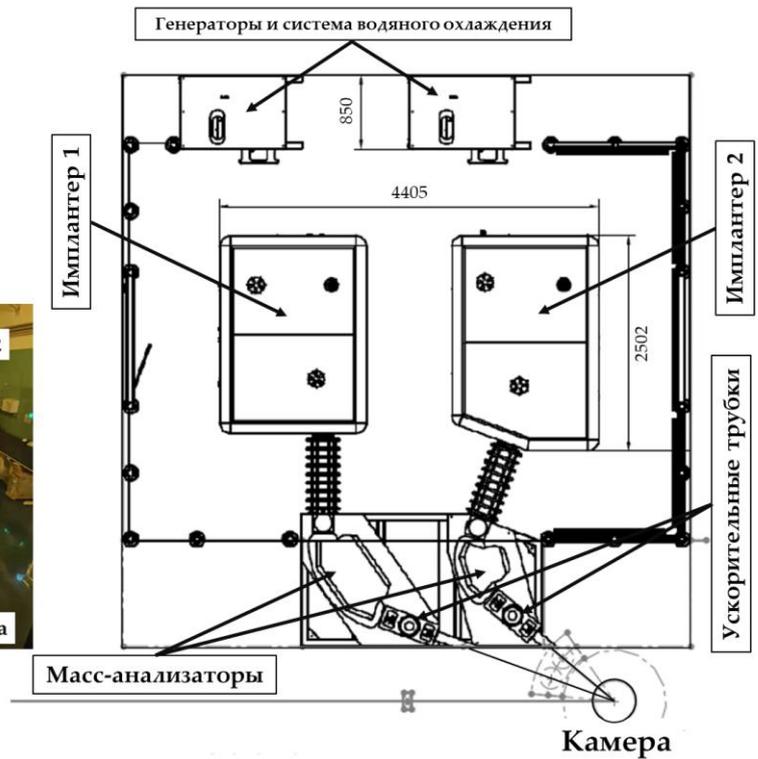


Рисунок 2.11 – Схема система имплантов

Данная работа выполнялась на терминале системы ионного имплантера Китайского института атомной энергии (China Institute of Atomic Energy, CIAE), которую можно использовать для экспериментов по многолучевому облучению или экспериментов по имплантации одиночных ионов. На рисунке 2.10 представлена фотография оборудования для ионного облучения. Эксперименты включали предварительную имплантацию ионов гелия и облучение ионов кремния в образцы композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ .

Схема система имплантов представлена на рисунке 2.11. В системе облучения ионы кремния и ионы гелия генерируются отдельными модулями ионной имплантации. Имплантер включает в себя набор из системы источника ионов, системы извлечения, системы ускорения, анализа и камера, в которой находится облучаемый образец. Имплантер может обеспечить максимальное ускоряющее напряжение 380 кВ (из которых напряжение извлечения составляет 80

кВ, и напряжение на ускорительной трубке составляет 300 кВ). Лучи от двух имплантов находятся в одной горизонтальной плоскости с включенным углом  $20^\circ$ .

Используются источник ионов Пеннинга или непрямой источник ионов с горячим катодом (Indirect hot cathode, ИНС), который можно заменить в соответствии с экспериментальными потребностями. Газовый бокс источника ионов имеет два газовых тракта, один из которых — гелий высокой чистоты (или силан для генерации ионов кремния), другой — аргон, который используется для вспомогательной ионизации. Два газа вводятся в дуговую камеру ионного источника через трубы из нержавеющей стали.

Ионизированные частицы в источнике ионов извлекаются через щель для извлечения в ускорительную трубку с помощью устройства извлечения ионов. Максимальное напряжение извлечения составляет 80 кВ. Для того чтобы исключить влияние ошибок проектирования и монтажа на центрирование щели для извлечения и получить идеальный ионный пучок при различных энергиях извлечения и тип иона, электрод извлечения выполнен в виде регулируемой конструкции.

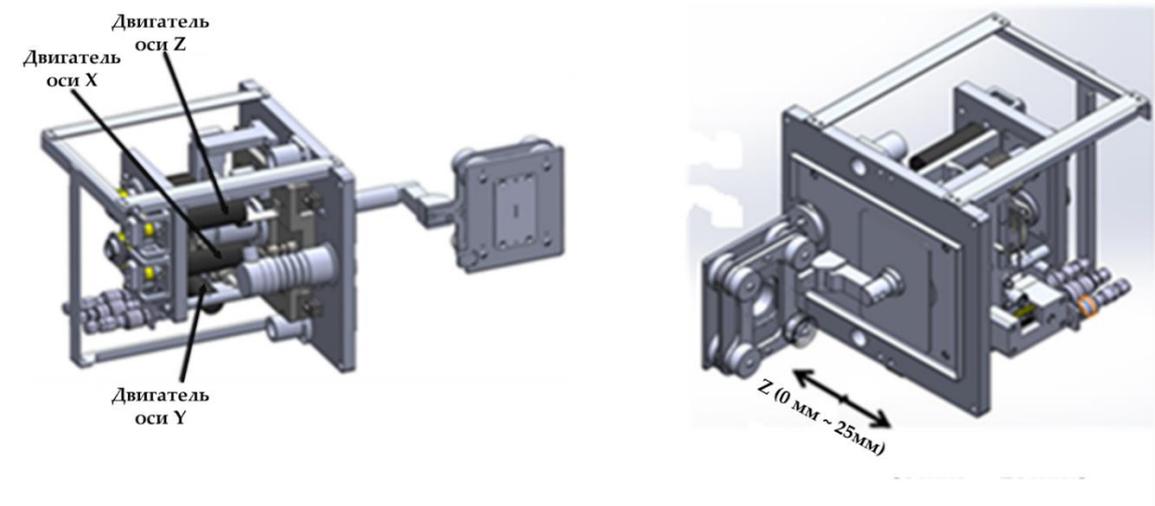
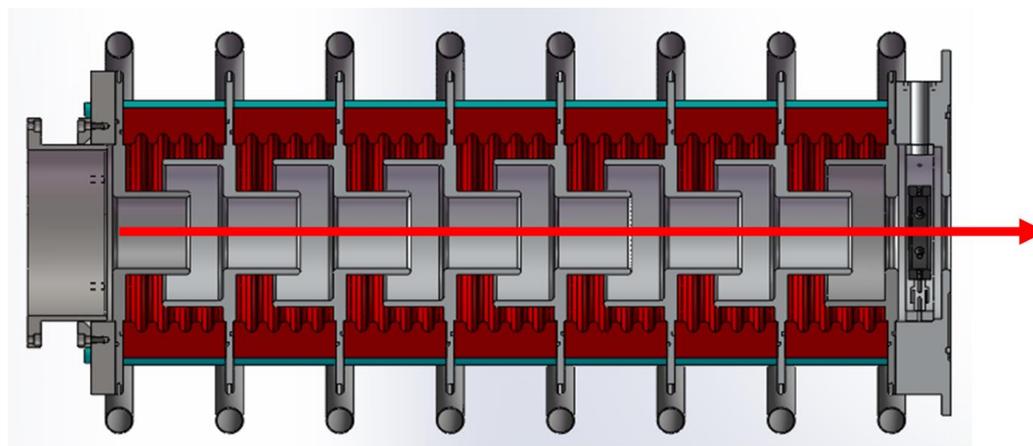


Рисунок 2.12 – Схема электрода извлечения

Как показано на рисунке 2.12, различные положения и расстояния электродов могут быть реализованы путем регулировки в направлениях осей X, Y и Z с

помощью шагового двигателя, и затем можно отрегулировать эффект фокусировки, чтобы максимизировать эффективность извлечения пучка. Устройство регулировки электрода использует систему поршневых уплотнений для обеспечения степени вакуума в системе в подвижном состоянии.



**Направление ионного пучка**

Рисунок 2.13 – Схема ускорительной трубки

На рисунке 2.13 представлена схема ускорительной трубки. В ускорительной трубке используется 7-ступенчатая электростатическая изогradientная ускорительная трубка с максимальным ускоряющим напряжением 300 кВ. Ионы ускоряются высоким давлением и поступают в масс-анализатор. На выходе из магнитного анализатора установлен цилиндр Фарадея для измерения интенсивности пучка ионов, проходящих через анализатор.

Для получения идеально равномерного луча на выходе из ускорительной трубки и за магнитным анализатором разработан набор электрических квадрупольных линз, которые могут фокусировать пучок в горизонтальном и вертикальном направлениях для регулировки формы пятна луча. За анализатором также имеется набор электростатических направляющих для центрирования луча по осям X и Y. На входе в камеру установлен набор апертур в виде четверти пластины для контроля стабильности тока луча путем измерения его

интенсивности в верхнем, нижнем, левом и правом положениях апертуры во время эксперимента.

Двухступенчатое вакуумное устройство (первая ступень – механический вакуумный насос, от нормального давления до  $10^{-1}$  Па, вторая ступень – крионасос, ниже  $10^{-1}$  Па) обеспечивает вакуум лучше  $10^{-5}$  Па в камере для облучения. Подложка образца в камере может регулировать горизонтальные и вертикальные углы образца благодаря своей собственной механической конструкции. Система нагрева обеспечивает образец стабильной температурой до  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  через нагревательный лист, контролируемый измерениями термопары и ПИД-регулятором. Доза облучения в эксперименте подсчитывалась интегратором тока, подключенным к подложке, удерживающей образец в камере, экранированными проводами.

В работе использовались ионы кремния для обеспечения радиационного повреждения на образцах. Эксперименты по облучению проводились на ионном имплантере. Ионы гелия ( $\text{He}^{1+}$ ) и кремния ( $\text{Si}^{2+}$ ), генерируемые имплантером, последовательно инжестировались в образцы. Энергия падающих ионов в эксперименте по облучению заряженными тяжелыми ионами намного превышает пороговую энергию смещения ( $\text{Si} \sim 35\text{ эВ}$ ,  $\text{C} \sim 20\text{ эВ}$  в  $\text{SiC}$  соответственно [77]), происходит каскад смещений. Поэтому для расчета степени радиационного повреждения тяжелыми ионами используется модель Кинчина-Пиза [78].

На рисунке 2.14 представлены профили распределения по глубине ионов  $\text{He}$  с энергией  $70\text{ кэВ}$  и радиационного смещения ионов  $\text{Si}$  с энергией  $450\text{ кэВ}$  в композите  $\text{SiC}$  от поверхности до глубины  $600\text{ нм}$ , рассчитанные с помощью SRIM (установлены пороговые энергии смещения  $35\text{ эВ}$  и  $20\text{ эВ}$  для  $\text{Si}$  и  $\text{C}$  соответственно). Пик Брэгга иона  $\text{Si}$  с энергией  $450\text{ кэВ}$  расположен на глубине  $\sim 300\text{ нм}$ , а максимальный пробег составляет  $\sim 450\text{ нм}$  в композитах  $\text{SiC}$ . Пик Брэгга  $70\text{ кэВ He}$  также находится на глубинах  $\sim 300\text{ нм}$ , а максимальные диапазоны составляют  $500\text{ нм}$ . Очевидно, что область инъекции ионов  $\text{He}$  перекрывает область радиационного повреждения ионов  $\text{Si}$ . Так как синергетический эффект облучения хорошо прослеживается на глубине  $\sim 300\text{ нм}$ .

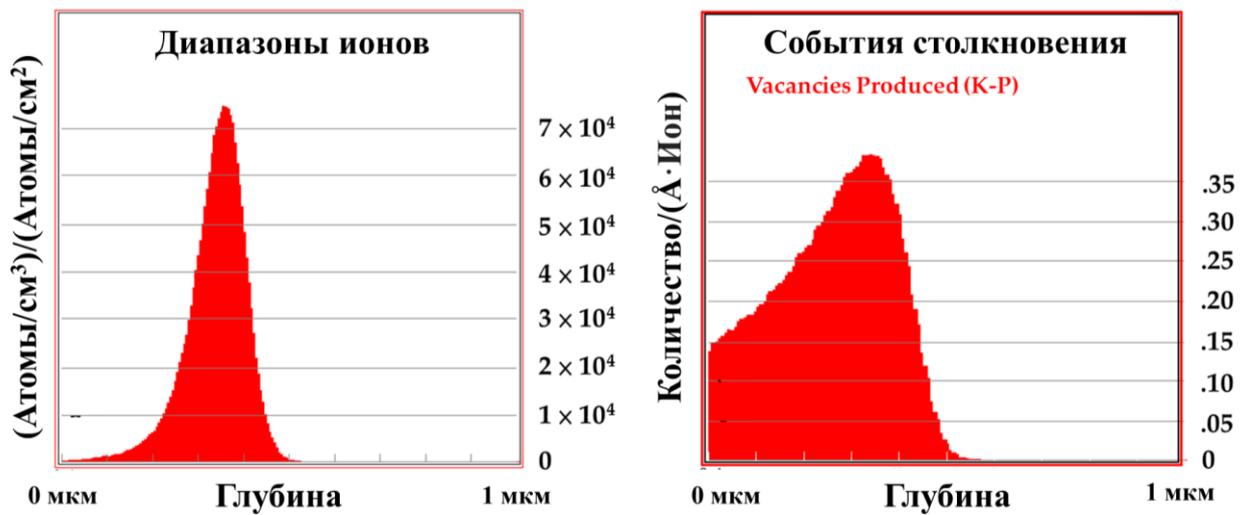


Рисунок 2.14 – Профили распределения ионов гелия с энергией 70 кэВ по глубине и радиационно-смещающего повреждения ионов кремния с энергией 450 кэВ в композите SiC

В зависимости от расстояния от облучаемой поверхности значение числа столкновений  $\nu$ , рассчитанное с помощью SRIM, составляет 0,3 числа/(Å × ион) для облучения ионов кремния на SiC (рисунка 2.4 справа). Плотность излучения ионов He составляет  $5,5 \times 10^{15}$  ион/см<sup>-2</sup> на 5000 млн<sup>-1</sup>; ионов Si –  $3,2 \times 10^{17}$  ион/см<sup>-2</sup> на 100 сна соответственно. Скорость повреждения смещения при облучении ионами Si в этой работе была рассчитана как  $\sim 3 \times 10^{-4}$  сна/с.

## Глава 3. Исследование свойств керамоматричных композитов $\text{SiC}_f/\text{SiC}$

### 3.1 Плотность и пористость

Внешний вид композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , спеченного при температуре 2100 °С и давлении 40 МПа, представлен на рисунке 3.1. Образец представляет собой плотную таблетку диаметром 20 мм без видимых трещин и расслоений. Поверхность синтезированного образца покрыта слоем графита (100–150 мкм), который впоследствии удалялся механической полировкой образцов.

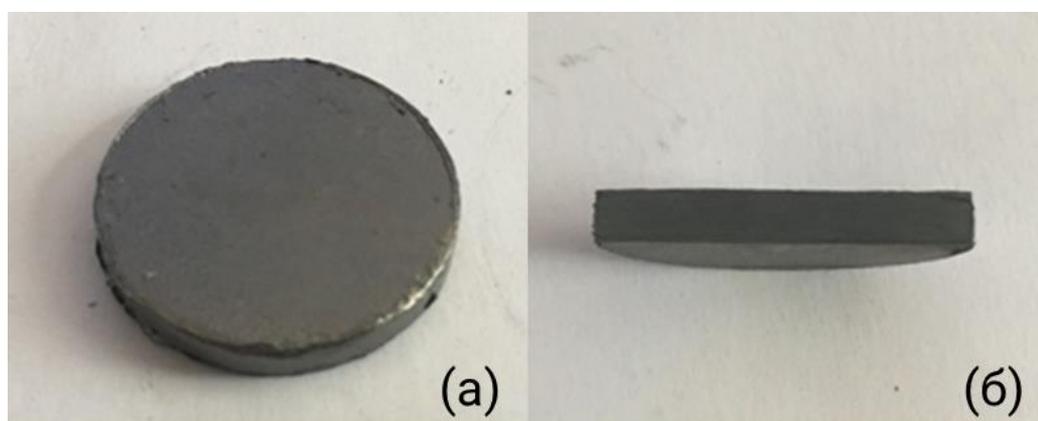


Рисунок 3.1 – Внешний вид композита на основе ПкБ ( $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ ), спеченного при 2100 °С и 40 МПа в течение 10 мин. а) вид сверху; (б) поперечное сечение

Во время процесса ИПС органические компоненты (такие как целлюлоза и т. д.) разлагаются и удаляются из ПкБ, а оставшийся  $\text{SiC}$  объединяется и уплотняется с волокнами  $\text{SiC}_f$  с образованием композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ . Масса композита, полученного при различных условиях спекания, уменьшается примерно на 22 % по сравнению с неспечённой заготовкой, что согласуется с предыдущими результатами по спеканию керамике  $\text{SiC}$  на основе ПкБ [6]. Плотность, водопоглощение и пористость композитов, полученных при различных условиях спекания, приведены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Свойства композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , спеченных при  $2100^\circ\text{C}$ 

Образец	Давление ИПС (МПа)	Время ИПС (мин)	Волокно	Кажущаяся плотность ( $\text{г}/\text{см}^3$ )	Водопоглощение (%)	Пористость (%)
1	20	3	да	2,49	7,0	21,2
2	20	10	да	2,49	7,6	21,2
3	20	10	нет	2,53	6,5	20,0
4	40	3	да	2,50	6,4	20,9
5	40	10	да	2,51	6,4	20,7
6	40	10	нет	2,64	5,8	16,6
7	60	3	да	2,54	6,9	19,6
8	60	10	да	2,61	5,8	17,3

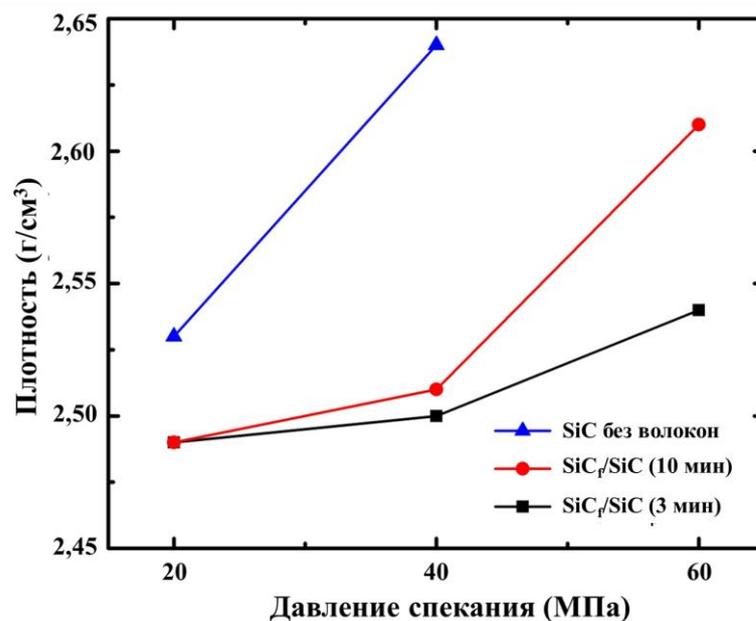


Рисунок 3.2 – Плотность образцов в зависимости от давления спекания

Плотность композитов была построена как функция давления спекания (рисунок 3.2). Можно заметить, что добавление волокон  $\text{SiC}_f$  приводит к более высокой плотности композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  по сравнению с образцами без волокон, спеченными при тех же давлениях. Это будет дополнительно подтверждено наблюдениями СЭМ. Для каждого набора различных давлений спекания плотность

образцов, полученных после спекания в течение 10 мин, была выше, чем у образцов, спеченных в течение 3 мин. Плотность композитов SiC<sub>f</sub>/SiC увеличивается с увеличением давления спекания. Наибольшая плотность 2,61 г/см<sup>3</sup> была достигнута для композита SiC<sub>f</sub>/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.

Плотность композитов можно выразить следующей формулой:

$$r_f \times \rho_f + (1 - r_f) \times \rho_m = \rho_c \quad (3.1)$$

где  $\rho_f$ ,  $r_f$  — плотность области волокна и его объемная доля после спекания соответственно;

$\rho_m$  — плотность матрицы SiC;

$\rho_c$  — плотность композита SiC<sub>f</sub>/SiC.

Учитывая, что пористость области, содержащей волокно, составляет всего ~ 5% (согласно изображениям СЭМ), мы используем плотность области волокна как 0,95 плотности волокон SiC<sub>f</sub>. Волокна составляют только 10% массовой доли композита; поэтому массовая доля используется вместо объемной доли  $r_f$  для приблизительных расчетов. Результаты расчетов показывают, что плотности области матрицы  $\rho_m$ , спеченных в течение 3 мин при давлении 20 и 40 МПа, составляют 2,51 г/см<sup>3</sup> и 2,62 г/см<sup>3</sup> соответственно. Рассчитанная  $\rho_m$  согласуется с измеренной плотностью образца без волокон, спеченного в тех же условиях – 2,53 и 2,64 г/см<sup>3</sup> соответственно (см. таблицу 3.1). Это означает, что добавление волокон не изменяет плотность матрицы SiC, сформированной из ПкБ. Присутствие волокон карбида кремния сильно влияет только на плотность матрицы, армированных волокнами.

### 3.2 Характеристики микро- и макроструктуры

На рисунке 3.3 показаны СЭМ-изображения композитов SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ. На СЭМ-изображении отчетливо видны область, содержащая волокна (верхний слой) и область матрицы (нижний слой). Морфология композитов имеет

равномерную пористую структуру в матрицах SiC, образованную путем консолидации частиц порошка со средним линейным размером 4,5 мкм, что согласуется с распределением частиц SiC по размерам в исходной ПкБ.

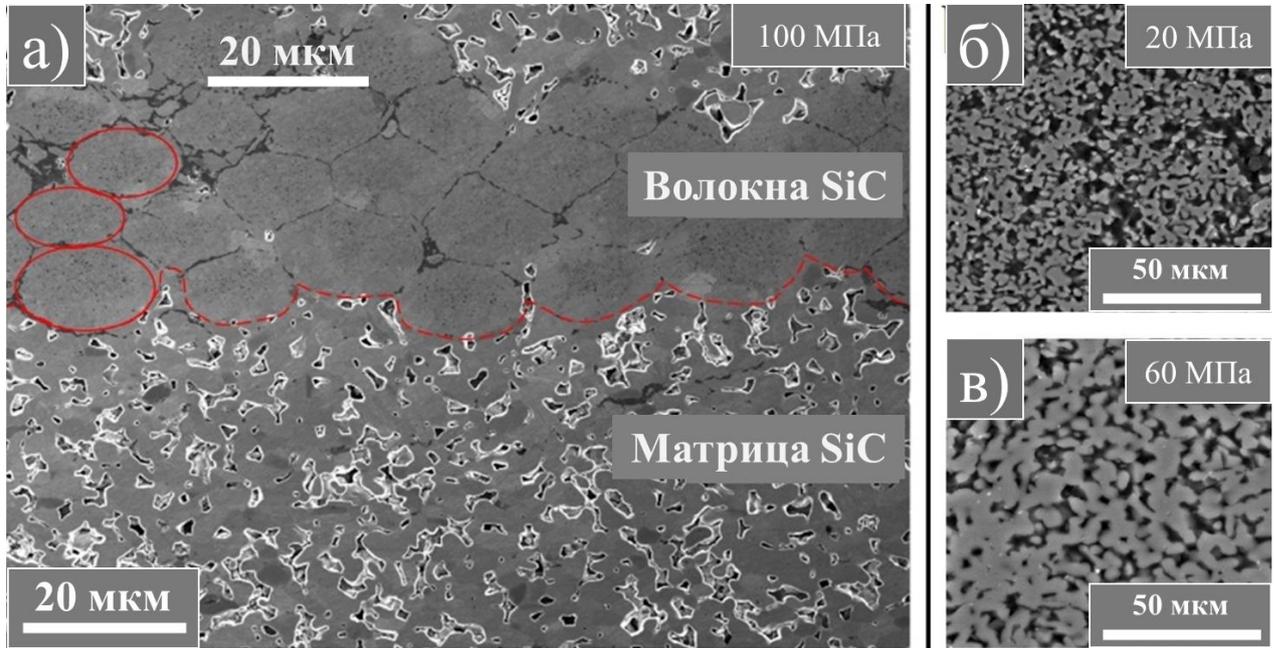


Рисунок 3.3 – СЭМ-изображение композитов SiC<sub>f</sub>/SiC, спеченных при 100 МПа (а); матрицы SiC при 20 МПа (б) и 60 МПа (в).

СЭМ-анализ композитов SiC<sub>f</sub>/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 [1].

На рисунке 3.4 представлены результаты рентгеновской компьютерной томографии (КТ) композитов SiC<sub>f</sub>/SiC. Реконструированные данные КТ содержат изображения в оттенках серого, отражающие затухание рентгеновских лучей в материале. Анализ параллельных и поперечных срезов показал более светлые полосы в композитах, что соответствует волокну-содержащей области. Области волокна расположены параллельно композитной поверхности, как и ожидалось. Пористость при разрешении около 6 мкм наблюдается не во всех спеченных

образцах. Также было обнаружено, что волокна  $\text{SiC}_f$  сохраняются в спеченных композитах.

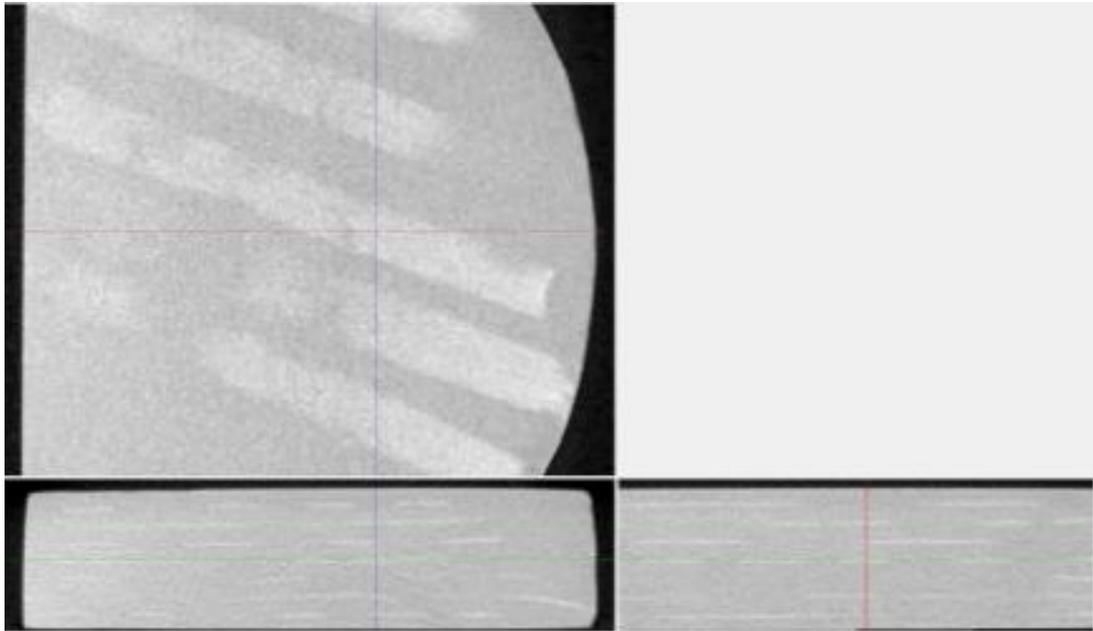


Рисунок 3.4 – КТ-срезы композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ : параллельный (вверху) и поперечный (внизу)

Сравнение рентгеновской плотности образцов по интегральному профилю не показывает видимой разницы между композитами  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , спеченными при 40 и 60 МПа, за исключением того, что при 60 МПа средняя плотность несколько выше (рис. 3.5). Область, содержащая волокно, имеет более высокую плотность рентгеновского излучения по сравнению со слоями  $\text{SiC}$ , полученной из ПкБ.

Для анализа микроструктуры композитов образцы подвергались поперечной резке и полировке, а затем исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображения композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  показаны на рисунке 3.5. Видно, что области волокон (светлая область на рисунке 3.5а) распределены между слоями  $\text{SiC}$  бумажного происхождения и содержат зону агрегации волокон поперечного направления (рисунка 3.5б) и волокно в продольном направлении (рисунка 3.5в). 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.

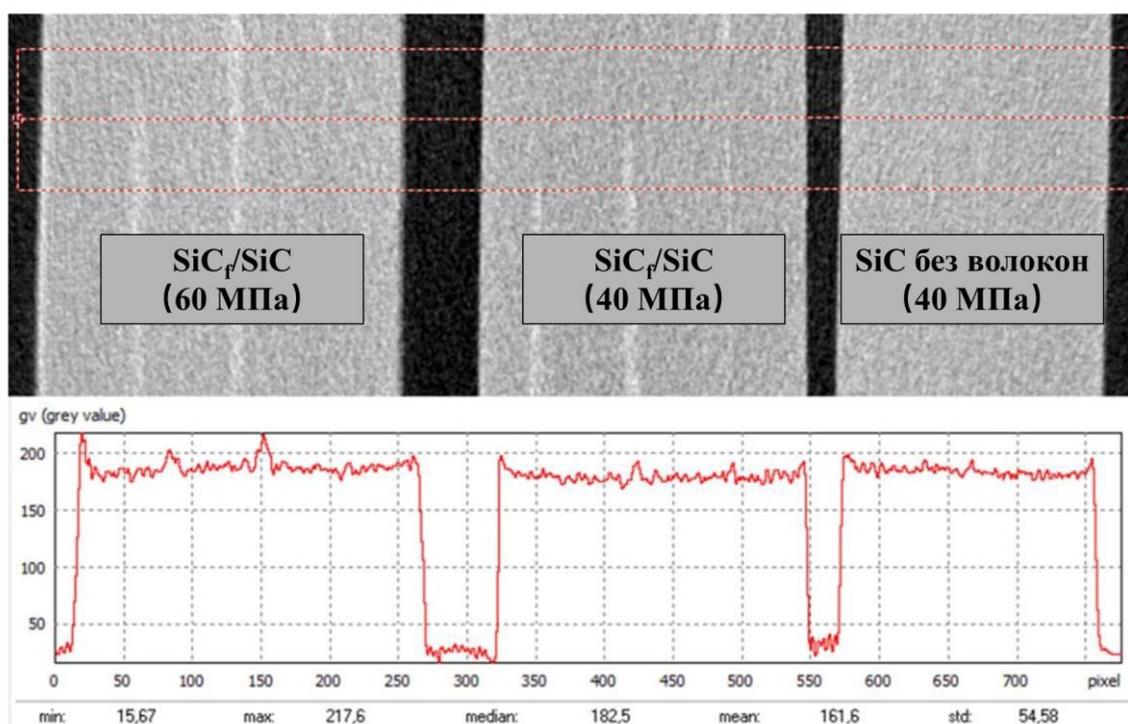


Рисунок 3.5 – Рентгеновская плотность образцов по интегральному профилю

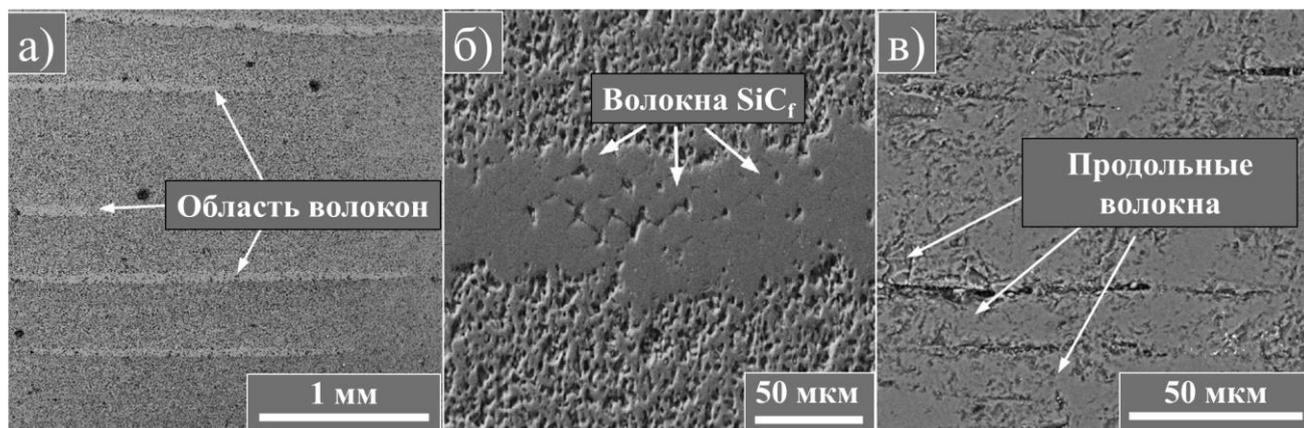


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображения композитов SiC<sub>f</sub>/SiC: матрицы волокон (а), поперечное сечение волокон SiC<sub>f</sub> (б), продольное расположение волокон (в)

Увеличенные СЭМ-изображения поперечного сечения области волокна показаны на рисунке 3.7. Пунктирная линия указывает контур волокна и границу между областью волокна и безволоконистыми слоями SiC. Частичное спекание

волокон  $\text{SiC}_f$  между собой можно наблюдать в композите, спеченном при 60 МПа в течение 10 мин (рис. 3.7а). Тем не менее, волокна имеют границу раздела и слабо связаны в композите, полученном методом ИПС в течение 3 мин (рис. 3.7б).

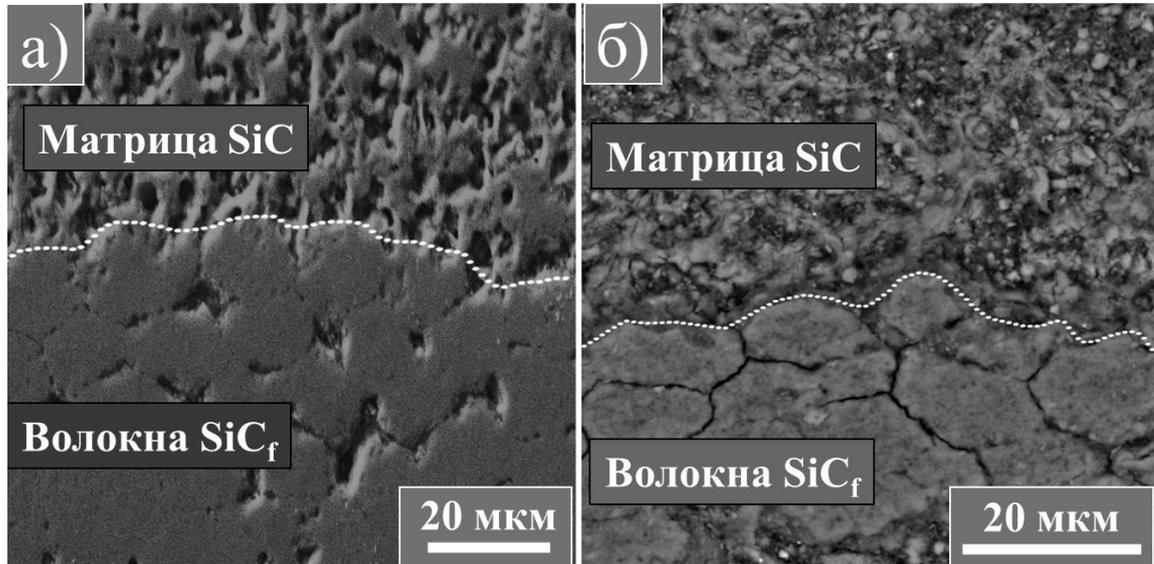


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , спеченных при 60 МПа в течение 10 мин (а) и 3 мин (б)

Подробные микроструктурные наблюдения показали различную пористость безволоконистых слоёв  $\text{SiC}$  в зависимости от давления спекания: чем выше давление спекания, тем ниже становится пористость (рисунка 3.8). Поры имеют преимущественно вертикально вытянутую форму. Из-за применения более высокого давления спекания частицы  $\text{SiC}$  намного легче сплавляются и уплотняются в этом направлении.

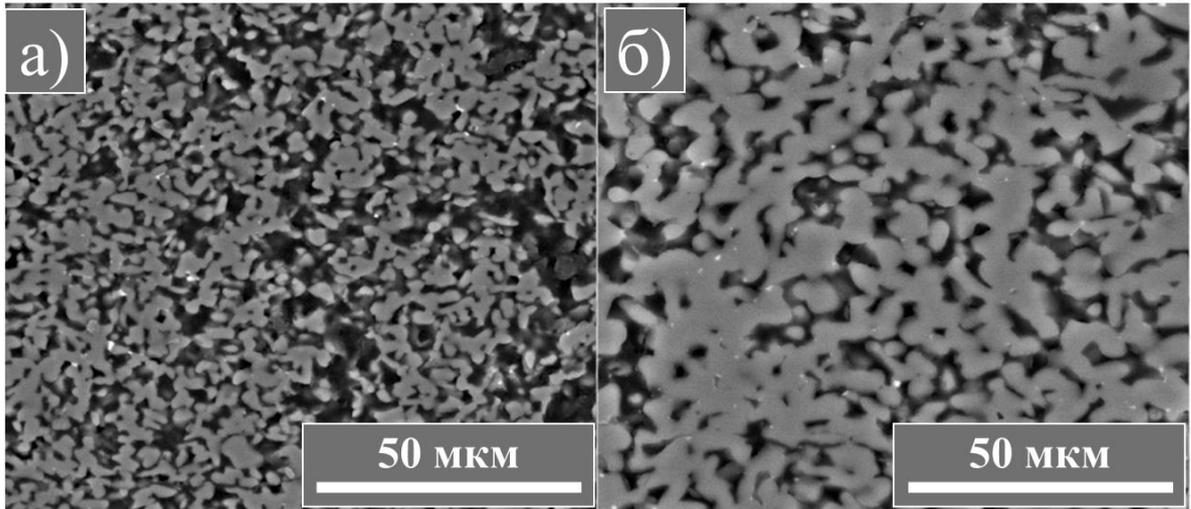


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображения SiC матрицы композитов, спеченных при 20 МПа (а) и 60 МПа (б) в течение 10 мин

### 3.3 Механические испытания

Прочность на изгиб измеряли для оценки механических свойств композитов SiC<sub>f</sub>/SiC. Результаты испытания композитов SiC<sub>f</sub>/SiC на 3-точечный изгиб приведены в таб. 3.2. Для анализа влияния армирования волокнами мы сравнили результаты для композита SiC<sub>f</sub>/SiC и керамики SiC на основе ПкБ, 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 ПкБ. Композит SiC<sub>f</sub>/SiC имеет прочность на изгиб 360 МПа, что на 20 % выше, чем у безволоконистой керамики SiC (300 МПа). Это означает, что процесс производства многослойного армирующего волокна оказывает желаемое влияние на механические свойства композитов на основе ПкБ. Увеличение давления спекания повышает механическую прочность композитов за счет формирования более плотной микроструктуры.

Таблица 3.2 – Прочность на изгиб композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  и безволокнистой керамики  $\text{SiC}$

Образцы #	Давление ИПС (МПа)	Время ИПС (мин)	Волокно	Прочность на изгиб (МПа)
$\text{SiC}$ -40-10	40	10	нет	300
$\text{SiC}_f/\text{SiC}$ -40-10	40	10	да	360
$\text{SiC}_f/\text{SiC}$ -60-10	60	10	да	380
$\text{SiC}_f/\text{SiC}$ -60-3	60	3	да	430

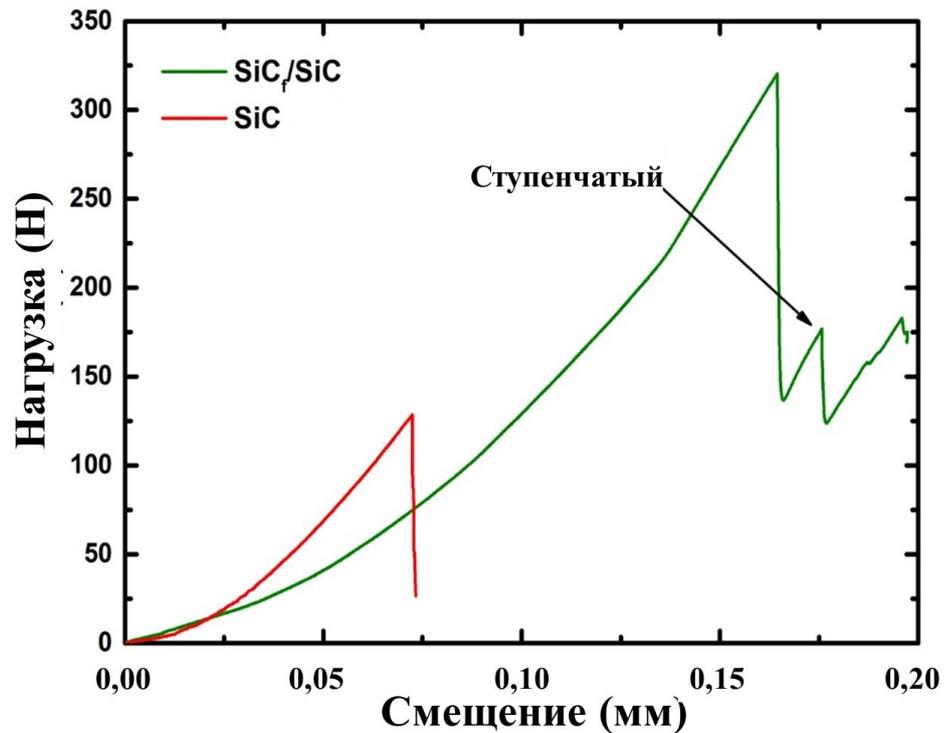


Рисунок 3.8 – Кривые нагрузка-перемещение для безволокнистой керамики  $\text{SiC}$  и композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , полученного из ПкБ и спеченного при 40 МПа в течение 10 мин

Кривые нагрузки-смещения безволокнистой керамики, полученной из ПкБ, и композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  показаны на рисунке 3.8. Можно заметить, что кривая безволокнистой 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. Квазипластичность композита обусловлена добавлением волокон и слоистой структурой композита, что согласуется с результатами Nakazato et al. [53] и Nozawa et al. [73]

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  $\text{SiC}_f$  и, как следствие, привело к ухудшению их механических свойств. Максимальная прочность 430 МПа соответствует уровню прочности обычной реактивной спеченной керамики SiC [79] 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 [80]. Время спекания 3 мин предпочтительно для синтеза высокопрочных композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ методом ИПС.

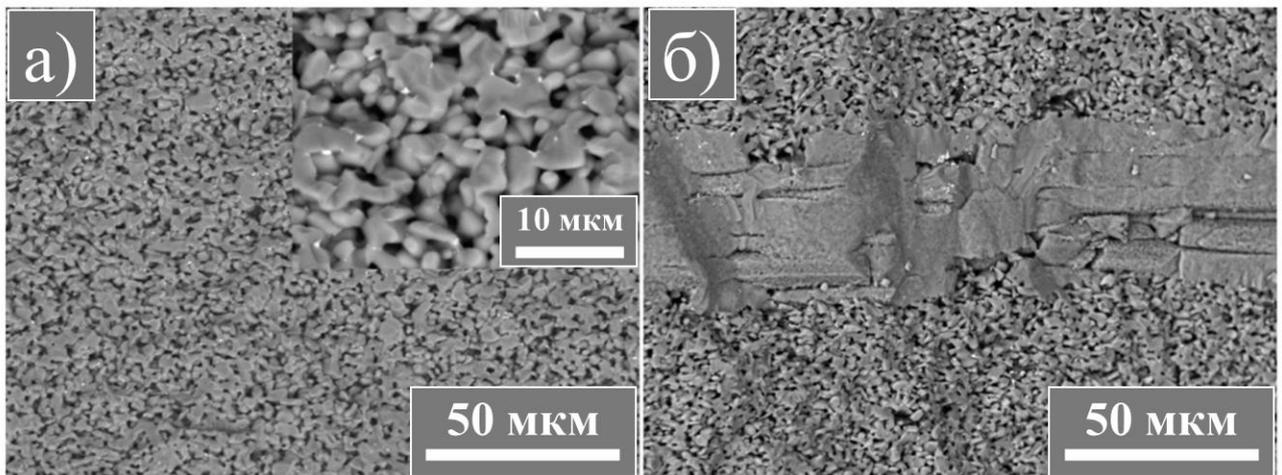


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения поверхности излома безволокнутого SiC (а) с увеличенным изображением (вставка) и композита  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , спеченного при 40 МПа в течение 10 мин (б)

СЭМ-изображения поверхности излома композитов показаны на рисунке 3.9. Поверхность излома безволоконистой SiC-керамики характеризуется очень ровным изломом без какой-либо явной локальной пластической деформации (рисунок 3.9а). Напротив, на поверхности излома композита SiC<sub>f</sub>/SiC (рисунок 3.9б) можно наблюдать пластичные разрывные гребни, образованные локальной пластической деформацией, что указывает на квазипластический механизм разрушения [81].

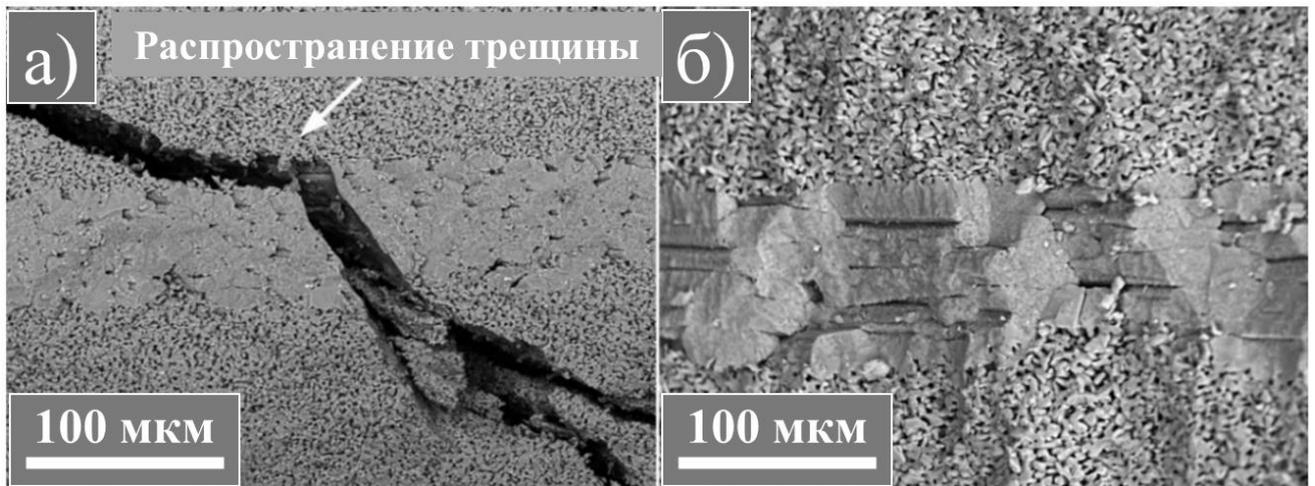


Рисунок 3.10 – РЭМ-изображения поверхностей излома композита SiC<sub>f</sub>/SiC: а — распространение трещины по поверхности поперечного сечения; (б) поверхность разрушения

На поверхности излома композита SiC<sub>f</sub>/SiC наблюдаются микротрещины под напряжением, возникшие при тестировании (рисунок 3.10а). 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 безволоконистыми слоями и волокном по мере приближения к границе раздела, а затем «преломляется» при входе в область волокна из области безволоконистого слоя. Когда микротрещина покидает область волокна и входит в безволоконистый слой, она «преломляется» обратно в исходное направление и разделяется на две трещины. Это означает что, когда микротрещина растет от слоя 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. [82]: 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 (рисунке 3.10б).

Таким образом, частичное спекание волокон со матрицей SiC препятствует отделению волокна от матрицы. Возможными механизмами разрушения, ответственными за повышенную прочность на изгиб и ступенчатое разрушение композита SiC<sub>f</sub>/SiC, являются отклонение трещины, разветвление трещины и т. д. Будущие исследования будут сосредоточены на формировании защитного покрытия (P<sub>u</sub>C) для дальнейшего улучшения механических свойств таких композитов за счет вытягивающего эффекта.

### Выводы по главе 3

Керамоматричные композиты SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ были успешно изготовлены методом ИПС. Выявлено влияние армирования непрерывным волокном SiC, а также давления и времени спекания на структуру и механические свойства композитов. По результатам были сделаны следующие выводы:

1. ПкБ SiC, послойно армированные непрерывными волокнами SiC, могут быть использованы в качестве сырья для экспресс-синтеза высокопрочных композитов SiC<sub>f</sub>/SiC.
2. Волокна SiC уложены компактно друг к другу, обеспечивая образование плотных армированных слоев между слоями безволоконистой SiC полученного из ПкБ. Последнее способствует повышению прочности на изгиб керамики SiC, полученной из ПкБ, на ~20%. Плотность композитов варьируется от 2,49 до 2,61 г/см<sup>3</sup>. Наличие волокон не изменяет плотность матрицы SiC, сформированной из ПкБ.

3. Прочность на изгиб увеличивается с увеличением давления спекания за счет формирования более плотной микроструктуры матрицы SiC. Значение прочности 430 МПа было достигнуто для композита SiC<sub>f</sub>/SiC, спеченного при 60 МПа в течение 3 мин. Из-за частичного спекания волокон SiC в течение 10 мин спекания более короткое по времени (3 мин) предпочтительнее для получения высокопрочных композитов SiC<sub>f</sub>/SiC.

4. Характеристика вязкого разрушения наблюдалась на поверхности излома композитов SiC<sub>f</sub>/SiC, армированных волокнами, по сравнению с хрупким разрушением безволоконистой керамики SiC на основе ПкБ. Улучшенная прочность на изгиб и ступенчатое разрушение композита SiC<sub>f</sub>/SiC объясняются механизмами упрочнения, такими как отклонение трещины, разветвление трещины и т. д.

## Глава 4. Фазовый состав и дефектная структура КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе прекерамических бумаг

### 4.1 Фазовый состав

Основная цель исследования данной части состояла в том, чтобы проанализировать микроструктуру КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе изготовленных бумаг. Для того чтобы выполнить данную задачу, проведен эксперимент рентгеноструктурного анализа на полученные образцы для исследования состава и изменений фазового состава материала до и после спекания.

Спектр подобран путем сравнения с несколькими картами PDF (Moissanite 4H, 29-1127; Moissanite 6H, 29-1131) с использованием программы JADE 6. Как показано на рисунке 4.1, в спеченных КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ не наблюдалось аморфной фазы, что свидетельствует о полном разложении органических компонентов в ПкБ в процессе спекания. КМК SiC<sub>f</sub>/SiC состоят из двух кристаллических полиморфных фаз с гексагональной решеткой с плотной упаковкой (4H и 6H). Фазовый состав и размер кристаллитов, полученных КМК, представлены в таблице 4.1.

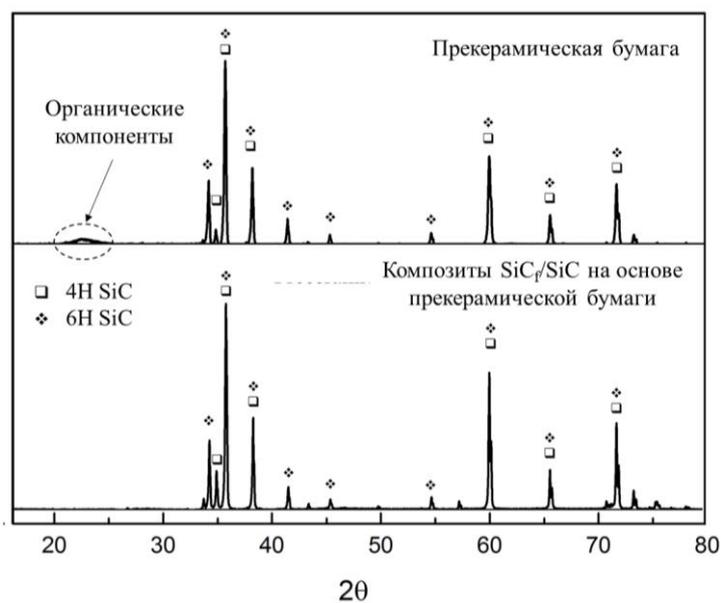


Рисунок 4.1 – Рентгеновские дифрактограммы ПкБ (вверху), КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ (внизу)

Таблица 4.1 – Результаты рентгеноструктурного анализа КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ

	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	181,3
2	100	10	2100	18,4	81,6	194,2
3	100	3	2100	28,1	71,9	112,5
4	100	3	2200	27,4	72,6	156,1

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 того, 6Н-SiC очень стабилен даже при температуре выше 2200 °С [83]. Следовательно, температура спекания выше 2100 °С приводит к увеличению доли 6Н-SiC, а более длительное время спекания позволяет преобразовать больше 4Н-SiC в 6Н-SiC.

#### 4.2 Исследование дефектной структуры КМК SiC<sub>f</sub>/SiC

Для того чтобы исследовать дефектную структуру полученных КМК SiC<sub>f</sub>/SiC, были проведены эксперименты на полученных образцах методами неразрушающего контроля, в том числе методом ЭПА и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Демонстрация экспериментальных спектров с применением программы LT 10 на образце КМК SiC<sub>f</sub>/SiC представлена на рисунке 4.2. Суммарный спектр состоит из вкладов различных значений времени жизни позитрона в образце, где красная линия – 137 пс (SiC); фиолетовая линия – 190 пс (моновакансия); зеленая линия – 2700 пс (позитроний); синяя линия – 382 пс (источник).

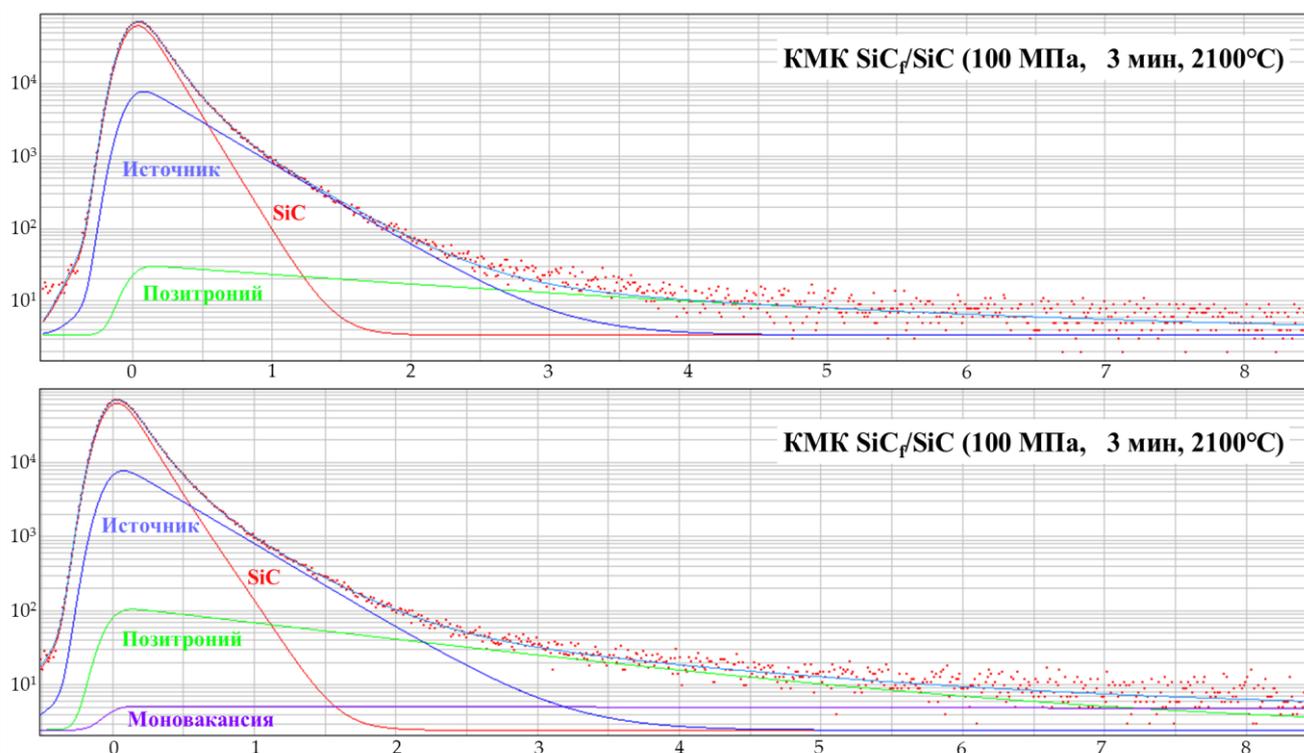


Рисунок 4.2 – Демонстрация экспериментальных спектров с применением программы LT 10 на образце КМК SiC<sub>f</sub>/SiC

В таблице 4.2 приведены долгоживущие компоненты позитронов для всех образцов. Результаты показывают, что спектр времени жизни для каждого образца КМК характеризуется доминирующей короткоживущей составляющей  $\tau_1$ , равной 139 пс, что соответствует объемному состоянию SiC [84]. Для образца, спеченных при 2100 °С, преобладающая составляющая  $\tau_1$  имеет интенсивность  $I_1$  более 99%, и ~87% при 2200 °С.

Таблица 4.2 – Измеренное время жизни позитронов в КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ

Образец	Давление спекания (МПа)	Время спекания (мин)	Температура спекания (°C)	$\tau_1$ (ps)	$I_1$ (%)	$\tau_2$ (ps)	$I_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$I_3$ (%)	$\bar{\tau}$ (ps)
1	60	10	2100	139	99,5	-	-	2,8	0,5	149
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  $\tau_3$  ( $>2$  нс) с чрезвычайно низкой интенсивностью, что может быть связано с аннигиляцией орто-позитрония (o-Ps), захваченного на пористых поверхностях. Значение  $\tau_3$  уменьшается, а его интенсивность  $I_3$  увеличивается в образце, полученном при 2200 °C. В основном это связано с большим количеством очень мелких пор внутри композита, что согласуется с результатами анализа СЭМ (рисунке 3.3). 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 °C, 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 °C, что согласуется с теоретическим значением кремниевой вакансии  $V_{Si}$  в 6H-SiC [85]. По результатам рентгеноструктурного анализа превращение 4H-SiC в 6H-SiC происходит при 2200 °C. Следовательно, это превращение, сопровождаемое внешним нагружением, может вызвать искажения на когерентных границах, приводящие к образованию дефектов вакансионного типа.

Энергия образования углеродных вакансий  $V_C$  ( $\sim 20$  эВ) значительно ниже, чем у кремниевых вакансий  $V_{Si}$  ( $\sim 35$  эВ) [86]. Однако ни в одном композите в этом эксперименте не наблюдалось долгоживущих компонентов, соответствующих

углеродным вакансиям около 145 пс [85]. Энергия связи позитрона с углеродной вакансией составляет менее 50 мэВ [84]. Сильное кулоновское отталкивание от ближайших соседних атомов кремния может приводить к слабой локализации позитронов на углеродных вакансиях. Это может вызвать проблемы при обнаружении углеродных вакансий с помощью СВЖ позитронов. Это объясняет, почему в данном эксперименте не обнаружена компонента времени жизни, соответствующая углеродным вакансиям.

Спектры ДУАЛа получены из информации об энергии гамма-квантов, генерируемых аннигиляцией позитронов в образцах, собранном детектором от ОЧГ. Позитроны производятся ускорителем позитронов с энергиями в диапазоне до 25 кэВ. (Конкретное содержание описано в 2.4.2.2.) Диаметр пучка позитронов составлял 5 мм. Спектры ДУАЛ суммировались до  $2 \times 10^6$  отсчетов. Энергетическое разрешение спектров составило 1,2 кэВ при 511 кэВ.

На рисунке 4.3 представлены измеренные значения зависимости S- и W-параметров спектра ДУАЛа от глубины инъекции 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 [69].

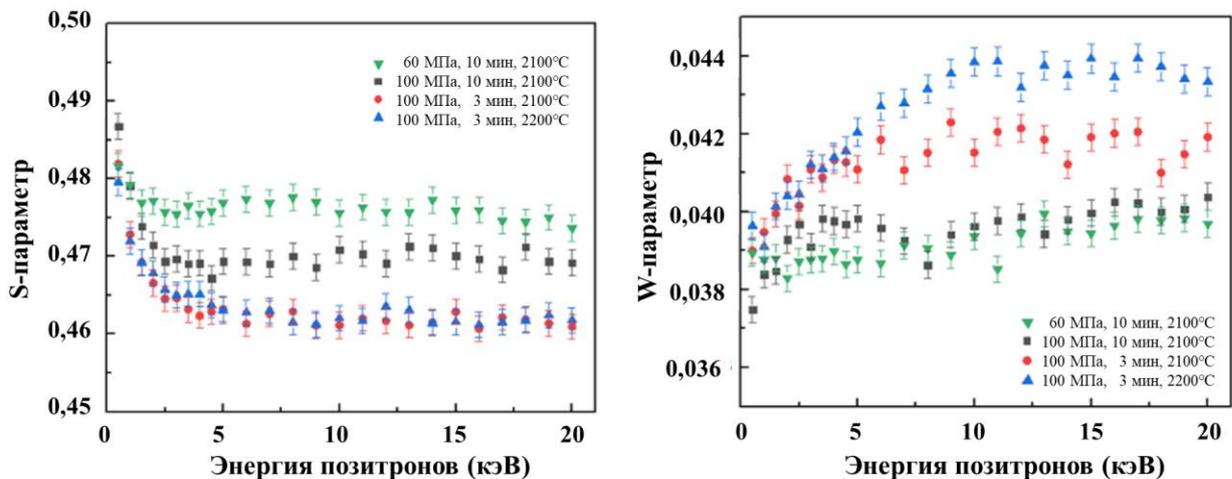


Рисунок 4.3 – Зависимость S- и W-параметров спектров ДУАЛа от глубины инъекции позитронов в образцы

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

$$S(E) = F_s(E)S_s + [1 - F_s(E)]S_i \quad (4.1)$$

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 инъекции позитронов (соответствующий диапазон глубин 0–160 нм или 0–5 кэВ) S-параметры почти всех образцов быстро падают с увеличением энергии инъекции. Это в основном связано с диффундированием части позитронов обратно к ближней поверхности и образованием ортопозитрония (o-Ps), что приводит к уменьшению S-параметра. Кроме того, приповерхностная область часто имеет сложную структуру, и диффундировавшие к поверхности позитроны аннигилируют в поверхностном состоянии, как правило, с большими S-параметрами [87]. 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, спеченные в течение 10 мин. Это объясняется тем, что большая выдержка при высокой температуре приводит к большей степени фазового превращения и образованию дефектов [88]. 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 [84], 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.

Образец, изготовленный при 60 МПа, имеет самый высокий S-параметр, и по сравнению с другими образцами, спеченными при давлении 100 МПа, его S-

параметр достиг постоянного значения при меньшей энергии позитрона. Поскольку наличие большого количества пор делает длину диффузии позитронов намного короче (около нескольких нм), вероятность диффузии позитронов обратно к поверхности ниже, что, в свою очередь, снижает влияние поверхностных эффектов на S-параметры. Считается, что значение S-параметра определяется размером пор - S-параметр тем больше, чем больше размер пор [89].

Измеренные значения линейчатых S-параметров спектра ДУАЛа в зависимости от W-параметров для образцов, полученных в различных условиях, представлены на рисунке 4.4.

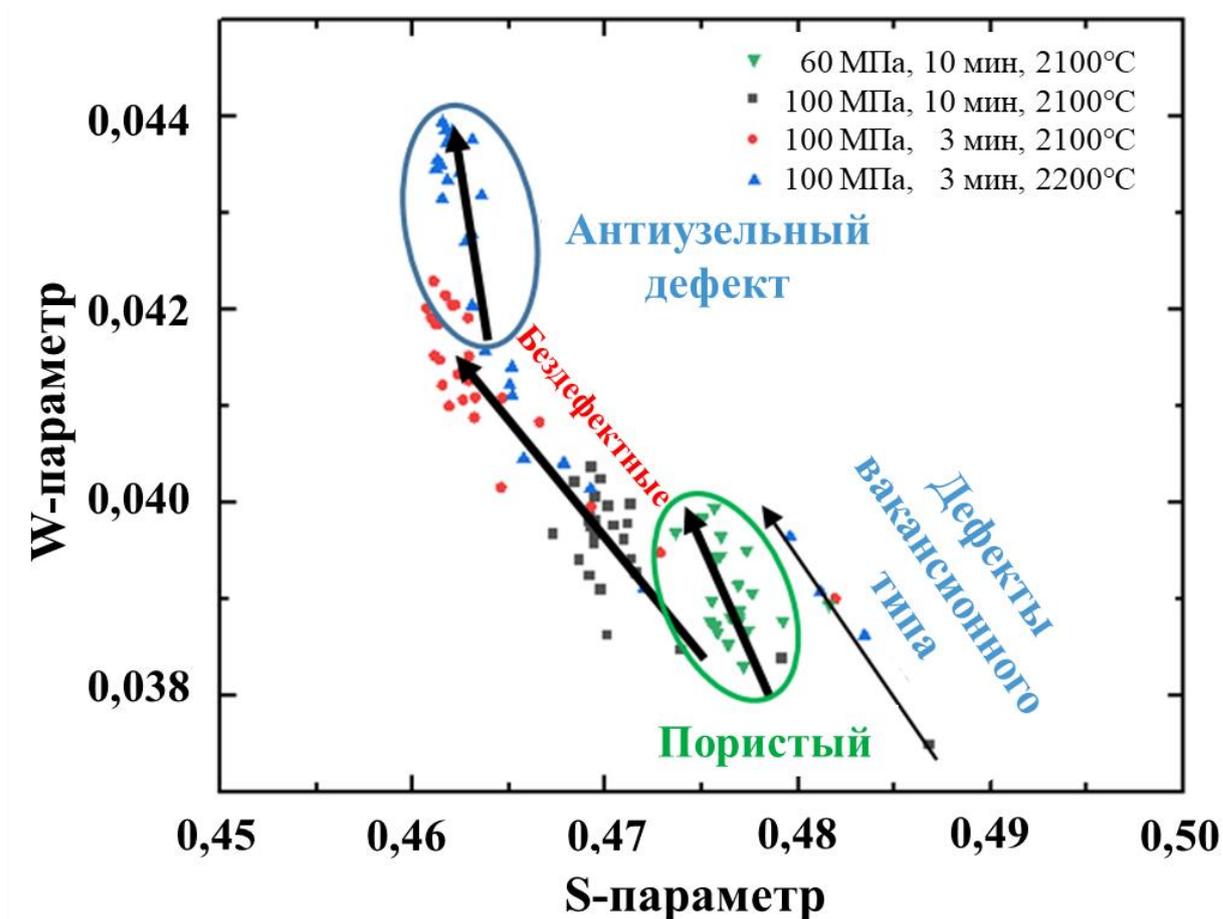


Рисунок 4.4 – Зависимость S-параметров спектров ДУАЛа от W-параметров.

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 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), разницы 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 антиузельный дефект был создан атомами С, заполняющими вакансии кремния в процессе спекания, что увеличивало вероятность аннигиляции позитрона с электронами с большим импульсом. В этом также можно убедиться, сравнивая кривую отношения [90] или энергетические спектры углерода [91] и SiC [92], т. е. в энергетическом спектре кристаллы графита имеют большую долю интегральной площади области, соответствующей высокомоментным электронам. Время жизни позитрона существенно не меняется при трансформации кремниевой вакансии в антиузельные дефекты [85], поэтому компоненты антиузельных дефектов в результате времени жизни позитрона не отличаются от компонент кремниевой вакансии. Этот вывод согласуется с выводами СВЖ позитрона и рентгеноструктурного анализа из предыдущего раздела — т. е. скорость фазового перехода SiC увеличивается при 2200 °С — давление спекания вызывает искажение на когерентной границе раздела, что приводит к дефектам. Антиузельный дефект отражен синей круглой областью на кривой W-S. Было замечено, что позитроны в образце, изготовленном при 2200 °С, аннигилируют соответственно в решетке из делокализованного состояния и антиузельном дефекте.

Спектроскопию комбинационного рассеяния можно использовать для получения информации о микроструктуре материалов с использованием различных спектральных характеристик, таких как положение пика, интенсивность

пика, полная ширина на уровне половины высоты (полуширина) пика и т. д. [93]. Кроме того, за исключением 2H и 3C-SiC, все политипы SiC построены из смеси кубической и гексагональной укладки двойных слоев SiC, из которых можно получить специфические спектры комбинационного рассеяния [94], информацию о наличии различных политипов в образцах SiC могут быть получены [67]. Для данных сканирования, собранных RISE микроскопа, полученные спектры комбинационного рассеяния сопоставляются с положениями СЭМ изображений, чтобы получить распределение положений спектра комбинационного рассеяния. Изображение RISE микроскопа показано на рисунке 4.5.

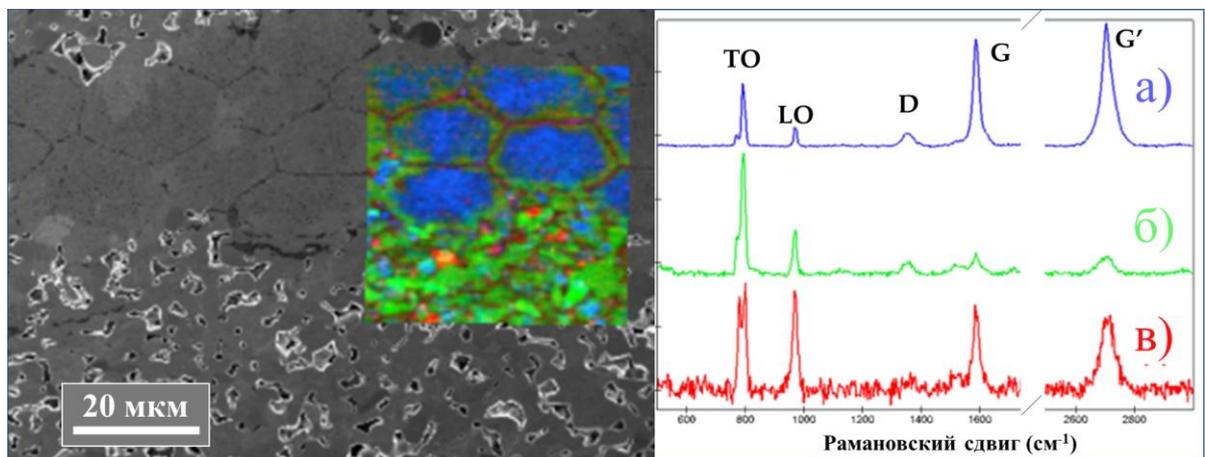


Рисунок 4.5 – Распределение положения спектра комбинационного рассеяния образца SiC<sub>f</sub>/SiC: левое RISE-изображение; правый спектр комбинационного рассеяния: где (а) — область волокна, (б) — область бумаги и (в) — пористость

Информацию о стехиометрии материалов можно получить с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, характеристики насыщения углеродом волокон SiC<sub>f</sub> становятся ключом к различению волокна и матрицы, а характеристика углерода является одной из наиболее выгодных возможностей спектроскопии комбинационного рассеяния. Как показано на рисунке 4.7, цвет линии спектра комбинационного рассеяния совпадает с цветом соответствующих областей на изображении RISE микроскопа. На изображении можно четко различить волокна карбида кремния (синий) и матрицы 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  $200\text{ см}^{-1}$  до  $2800\text{ см}^{-1}$  имеет несколько ярко выраженных полос КР. SiC в волокнах дает полосы при  $\sim 830\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 930\text{ см}^{-1}$  [95], а в спектре видны основные особенности КР графитового типа [96]: 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 (carbon packets) в волокнах [97]. Учитывая, что дипольные моменты продольного оптического (longitudinal optical, LO) и поперечного оптического (transverse optical, TO) колебаний связи C–C не изменяются, эффективность комбинационного рассеяния связи C–C на порядок выше, чем у связи Si–C [98]. 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 [96].

Сравнивая спектр комбинационного рассеяния света SiC-волокна до спекания (рисунке 4.6), можно заметить, что C в исходном SiC-волокне находится в основном в форме аморфного углерода [99], а не турбостратного графита (или графена) как в SiC-волокно из спеченных КМК SiC<sub>f</sub>/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 [100]. Результаты Malard

показали, что графит, термо-обработанный при  $\sim 2200$  °С, имеет типичный спектр турбостратного графита, который состоит только из одной лоренцевской компоненты [96], что согласуется с пиком G' на рисунке 4.6. Учитывая, что температура спекания материала 2100~2200 °С, делается вывод, что наблюдаемый G' может с высокой вероятностью быть типичным пиком турбостратного графита.

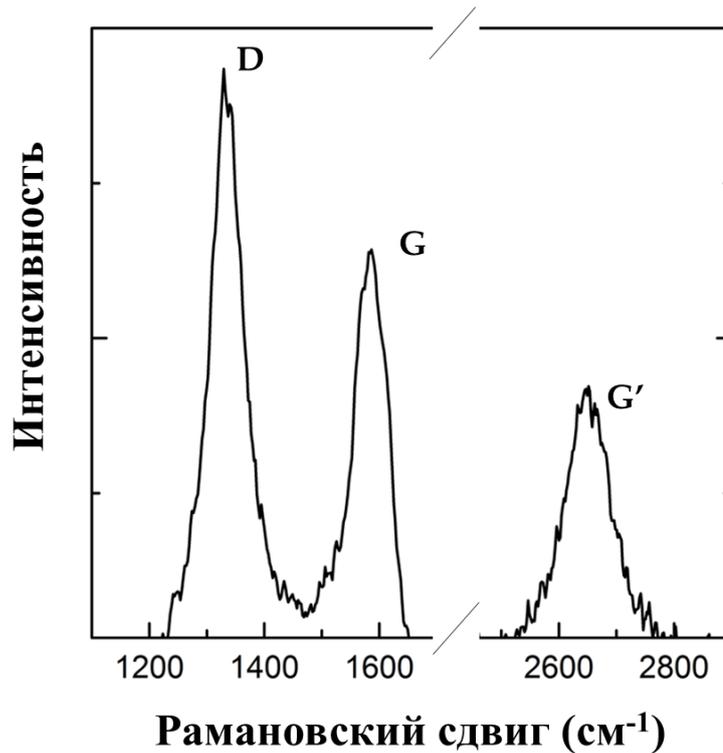


Рисунок 4.6 – Спектр комбинационного рассеяния углерода в неспеченном волокне SiC

Средний размер кристаллов вдоль а-оси графита в волокне КМК SiC<sub>f</sub>/SiC, рассчитанный по приведенной выше формуле, составляет  $\sim 41$  нм.

На рисунке 4.7 представлены СЭМ-изображения SiC-волокна при различных увеличениях. На СЭМ-изображениях можно наблюдать частицы SiC, измеренный размер которых не превышает  $\sim 100$  нм. Поры между частицами карбида кремния обеспечивают каналы для диффузии углерода во время процесса спекания, образуя турбостратный графит в бескислородной высокотемпературной среде.

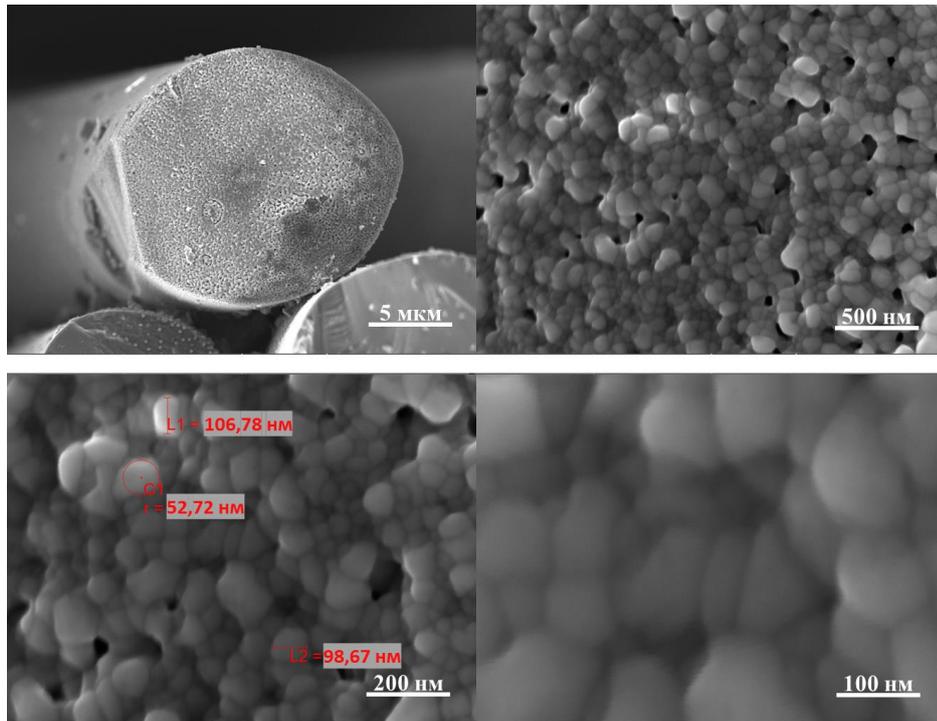


Рисунок 4.7 – СЭМ-изображения SiC-волокна при различных увеличениях

В таблице 4.3 показано положение пиков ТО SiC в каждом образце.

Таблица 4.3 – Положение пика формы колебаний ТО композитов SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ

Образец	Давление спекания (МПа)	Время спекания (мин)	Температура спекания (°С)	Положение пика ТО для SiC-волокна (см <sup>-1</sup> )	Положение пика ТО для матрицы SiC (см <sup>-1</sup> )
1	60	10	2100	770	772
				798	793
2	100	10	2100	770	772
				798	792
3	100	3	2100	770	779
				798	799
4	100	3	2200	770	772
				798	793

На рисунке 4.8 показаны подробные профили пиков ТО для матрицы SiC (а и б) и волокна SiC<sub>f</sub> (в) композитов. Пик ТО для матрицы SiC явно расщеплен, и общий профиль ближе к 6H-SiC, в то время как деталь для композита, спеченного при 2100 °С в течение 3 мин, отчетливо наблюдается для 4H-SiC [101], что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

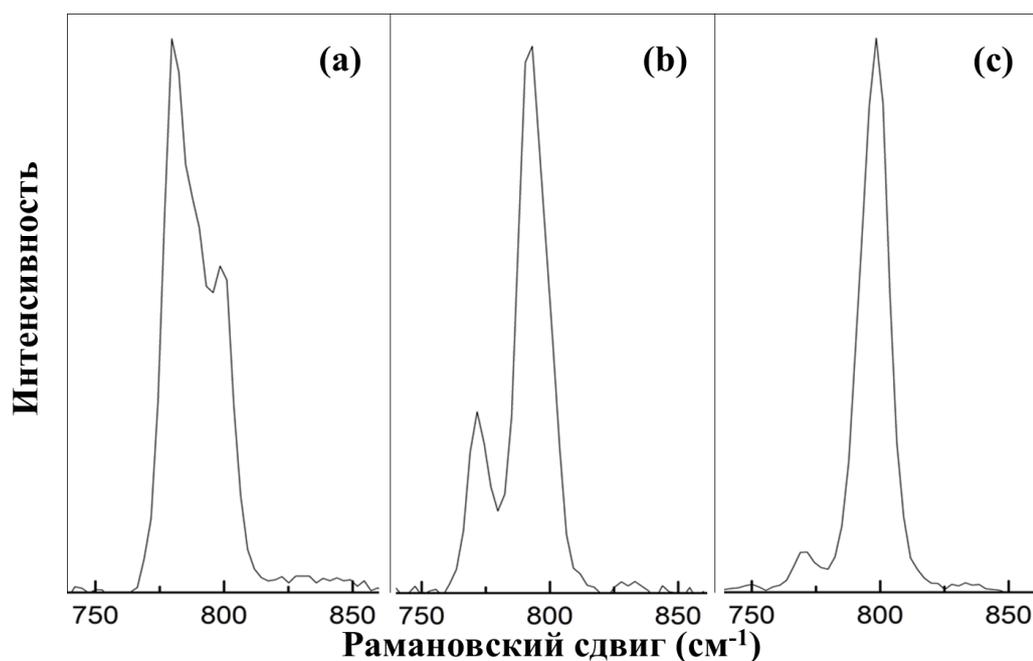


Рисунок 4.8 – Детали пиков ТО для матрицы SiC композитов SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ при спекании при 2100 °С в течение 3 мин (а); для матрицы с другими условиями спекания (б); и для волокна SiC<sub>f</sub> (с)

Для 3С-SiC имеется два пика: один при 796 см<sup>-1</sup>, который соответствует ТО фонному пику (двойное вырождение), а другой при 972 см<sup>-1</sup> —ЛО фонный пик [94]; для 4H-SiC – пики ТО при 775 и 795 см<sup>-1</sup> и ЛО при 967 см<sup>-1</sup> [101]; а для 6H-SiC имеются пики ТО при 767 и 788 см<sup>-1</sup> и ЛО при 967 см<sup>-1</sup> [101]. По спектру волокна можно определить, что волокна в КМК SiC<sub>f</sub>/SiC в основном состоят из 6H-SiC. Положения пика ТО для 4H- и 6H-SiC равны 794, 796 и 788 см<sup>-1</sup> соответственно. За исключением композита, спеченного при 2100°С в течение 3 мин, положение ТО пика для матрицы в других образцах находится на уровне 792 см<sup>-1</sup>, что значительно смещено в красную область по сравнению с таковым для

композита, изготовленного при  $2100^{\circ}\text{C}$  в течение 3 мин ( $\sim 799 \text{ см}^{-1}$ ). Это красное смещение связано с более длительным временем спекания или температурой спекания  $2200^{\circ}\text{C}$ , которые вызывают больший фазовый переход в  $6\text{H-SiC}$ . Это согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа и ЭПА. Кроме того, положение пика каждого образца слегка смещено в сторону синего цвета по сравнению со стандартным значением, что вызвано сжимающим напряжением, возникающим в процессе спекания.

#### Выводы по главе 4

Проведена оценка микроструктуры новых КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ, полученных методом ИПС при различных условиях спекания. Выявлено влияние давления и времени спекания на дефектную структуру композитов. По полученным результатам были сделаны следующие выводы:

1. Фазовый состав спеченных композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  соответствует составу исходных ПкБ  $\text{SiC}$ . Органические компоненты ПкБ удалялись в процессе спекания.

2. Различные условия спекания изменяют фазовый состав полученных КМК. По сравнению с  $2100^{\circ}\text{C}$  более высокая температура спекания ( $2200^{\circ}\text{C}$ ) ускоряет фазовый переход материала в  $6\text{H-SiC}$ ; по сравнению с 3 мин более длительное время спекания (10 мин) приводит к увеличению доли  $6\text{H-SiC}$ . Нанопоры образуются в образце, спеченном при  $2200^{\circ}\text{C}$ .

3. В процессе спекания в материале удаляются дефекты вакансионного типа. Однако более высокая температура спекания ( $2200^{\circ}\text{C}$ ) приводит к чрезмерно высокой скорости фазового перехода, дополнительно вводя дефекты вакансионного типа.

4. В волокнах КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  наблюдается фаза, предположительно являющаяся турбостратным графитом. Турбостратный графит (или графен) может быть вызван диффузией остаточного углерода от целлюлозы и других органических веществ в процессе спекания.

## Глава 5. Исследование радиационной стойкости КМК SiC<sub>f</sub>/SiC

КМК SiC<sub>f</sub>/SiC являются многообещающим кандидатом в качестве материала для топлива с повышенной устойчивостью к авариям благодаря высокой радиационной стойкости при повышенных температурах, низким активационным и остаточным тепловыделениям, низкому сечению тепловых нейтронов, низкой тритиевой проницаемости, химической инертности и уменьшенному образованию водорода в высокотемпературной паре по сравнению со сплавами циркония [102].

В предыдущих работах, новый КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ со слоистой структурой был получен методом ИПС [1,2], и использование ИПС для изготовления данных композитов не приводит к повреждению волокон Hi-Nicalon SiC. Данные волокна обычно используются в качестве армирующего материала, проявляющего стабильность при высоких уровнях облучения [55]. КМК SiC<sub>f</sub>/SiC обладают очевидными преимуществами в качестве конструкционного материала для ядерных реакторов, такими как высокая прочность и квазипластичность [1].

Облучение частиц в ядерных реакторах приводит к образованию вакансий, полостей, радиационного распухания, трещины и т. д., что серьезно влияет на свойства конструкционных материалов. Эти дефекты являются наиболее ограничивающим фактором тепловыделяющих сборок (ТВС) [73]. Поэтому стабильность микроструктуры во время облучения является одной из основных проблем при применении КМК SiC<sub>f</sub>/SiC.

В исследовании КМК SiC/SiC, изготовленных с использованием процесса химической парофазной инфильтрации с облучением ионами Si при высокой температуре, Сюй и др. наблюдали аморфизацию при 10 сна (смещения на атом) и рекристаллизацию, вызванную облучением, при 115 сна [102]. Исследование Katoh и др. показали, что радиационное распухание SiC не чувствительно к мощности дозы, но значительно уменьшается с повышением температуры и имеет тенденцию к насыщению при более низких дозах облучения в случае высокой температуры [103].

Необходимо исследовать свойства КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ после ионного облучения, в том числе устойчивость к накоплению радиационных повреждений и влияние этих дефектов на физико-механические свойства этих КМК.

### 5.1 Эксперимент по облучению КМК $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ по основе ПкБ

Образцы КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  были вырезаны на низкоскоростном прецизионном резаке Buehler IsoMet™, отшлифованы и отполированы на шлифовальном станке-полировщике Buehler EcoMet™ 300 Pro до средней шероховатости поверхности 0,05 мкм. Затем образцы промывались ацетоном и спиртом в ультразвуковой ванне по 15 мин каждый, и, наконец, 15 мин плазменной очистки. Как показано на рисунка 5.1, на графитовом диске сделаны прорезы для размещения образцов. Образцы разрезаны на полоски шириной 2 мм. Поперечное сечение разреза перпендикулярно волокнам в КМК, поэтому на облучаемой поверхности присутствуют области как матрицы, так и волокна.



Рисунок 5.1 – На графитовом диске прорезы для размещения образцов

Образцы КМК были предварительно инжектированы ионами гелия с дозой

5000 млн<sup>-1</sup>, 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 °С, соответственно.

## 5.2 Результаты и анализы исследования облученных КМК SiC<sub>f</sub>/SiC

Микроскопическая эволюция, вызванная облучением, характеризуется методами электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА), электронной спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирования [2] и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

### 5.2.1 Результаты измерения позитронной аннигиляции в облученных КМК

Для того чтобы анализировать влияние облучения на дефектную структуру КМК SiC<sub>f</sub>/SiC, был проведен эксперимент спектроскопии позитронной аннигиляции на облученных образцах. Общий диапазон составлял 499,5 ~ 522,5 кэВ для ДУАЛа. S-параметр определялся как отношение между счетом в диапазоне энергий 510,2 ~ 511,8 кэВ и полным пиковым (499,5 ~ 522,5 кэВ) счетом. S-параметры формы линии измерялись в зависимости от энергии позитронного пучка, которая может влиять на глубину имплантации позитрона. Эмпирическая формула для оценки глубины проникновения позитрона выглядит следующим образом:

$$R = \frac{40}{\rho} E^{1.6} \quad (5.1)$$

где  $R$  — глубина проникновения (единица: нм);

$\rho$  — плотность вещества (ед.: г/см<sup>3</sup>);

$E$  — энергия падающего позитрона (единица: кэВ) [71].

S-параметры ДУАЛа позволяют исследовать размер и концентрацию дефектов, таких как вакансии, дислокации и вакансионные кластеры [69].

Демонстрация экспериментальных спектров ДУАЛа на образце композитов  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  представлена на рисунке 5.2. Значения  $S$ -параметров определяются путем подсчета площадей центральной и краевой областей аннигиляционного пика в энергетических спектрах. Из рисунка видно, что площадь, соответствующая  $S$ -параметру для облученных образцов (черные), значительно больше площади для необлученного образца (синий). После облучения площадь, соответствующая  $S$ -параметру образцов, значительно увеличивается.

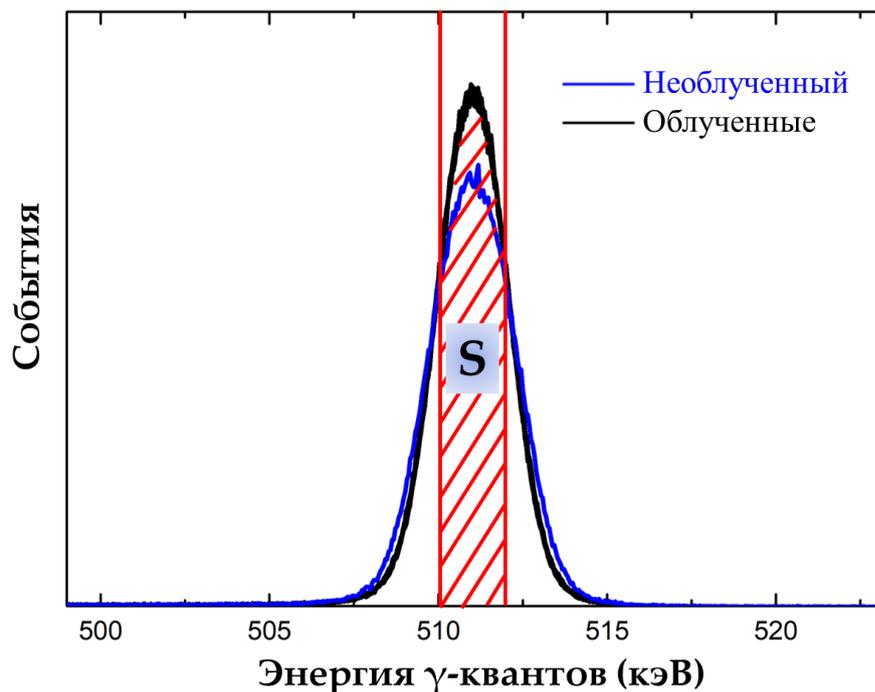


Рисунок 5.2 – Сравнение формы спектров Допплеровского аннигиляционной линии для образцов до (синий) и после облучения (черный),  $S$ -параметры были оценены по показанным областям, деленные на площадь под всей кривой, спектры нормированы на одну площадь

На рисунке 5.3 показаны измеренные значения  $S$ -параметров в зависимости от глубины инъекции позитронов для необлученных и облученных образцов в различных условиях. Глубина инъекции позитронов рассчитывается по уравнению 5.1. Зависимость  $S$ -параметра от энергии позитронов  $S(E)$  представлена

суперпозицией линейчатых  $S$ -параметров на поверхности и внутри образца (формула 4.1).

Для необлученного образца при низкой энергии инъекции позитронов (соответствующий диапазон глубин 0–160 нм или 0–5 кэВ)  $S$ -параметр быстро падает с увеличением энергии инъекции. 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 [87]. Поскольку инжектируемая энергия продолжает расти,  $S$ -параметры не зависят от энергии инжектируемых позитронов в диапазоне выше  $\sim 10$  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 [87]. 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 [87]. 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 (5), расчетная энергия позитрона, соответствующая области повреждения, составляет  $8 \sim 10$  кэВ. Однако на рисунке 5.3 отчетливо видно, что  $S$ -параметры не начинают уменьшаться в указанной области. Это связано с тем, что профиль имплантации позитронов уширяется с увеличением энергии позитронов [104], поэтому  $S$ -параметры более высоких энергий позитронов содержат информацию о большем диапазоне глубин.

Для образцов без предварительной инъекции гелия значение  $S$ -параметра явно выше, чем у исходного образца, и начинает уменьшаться при 15 кэВ (рисунка 5.3а).  $S$ -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 инъекции гелия начинается при достижении дозы облучения 30 сна. Это согласуется с результатами экспериментов по одноионному облучению композитов SiC, проведенных в статье [102]. На рисунке 5.3б показаны результаты аннигиляции позитронов в облученных образцах с предварительно инжесктивированным He. Можно заметить, что  $S$ -параметр в облученных образцах все еще оставался насыщенным, когда глубина инъекции, 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. Аналогичное наблюдение было обнаружено для SiC при дозах выше  $2 \times 10^{17}/\text{см}^2$  в работе. [105].

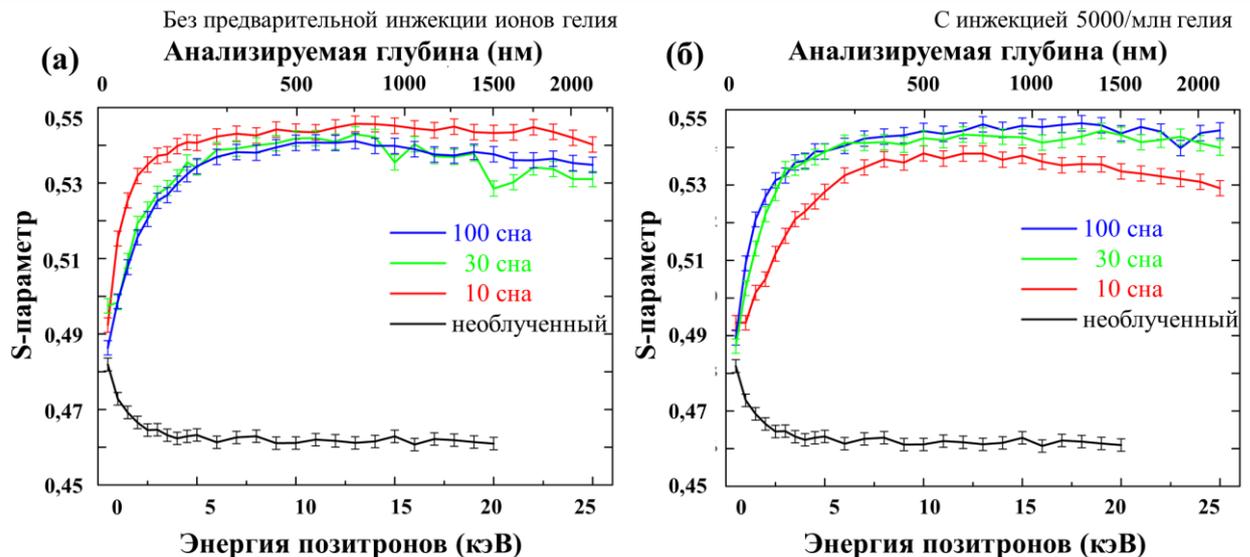


Рисунок 5.3 – Глубинный профиль  $S$ -параметров для облученных образцов КМК SiC<sub>f</sub>/SiC без предварительной инъекции ионов гелия (а) и с инъекции 5000 млн<sup>-1</sup> гелия (б) Видно, что  $S$ -параметр образца 10 сна с предварительной инъекцией гелия ниже, чем у образца без предварительной инъекции гелия, это

связано с поглощением гелия кластерами вакансий (рисунка 5.3). Кроме того, для облученных образцов с прединжекцией гелия S-параметры имеют тенденцию к увеличению с увеличением облучения. Этот результат связывают с введением дефектов вакансионного типа в образцы при облучении [87]. 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.

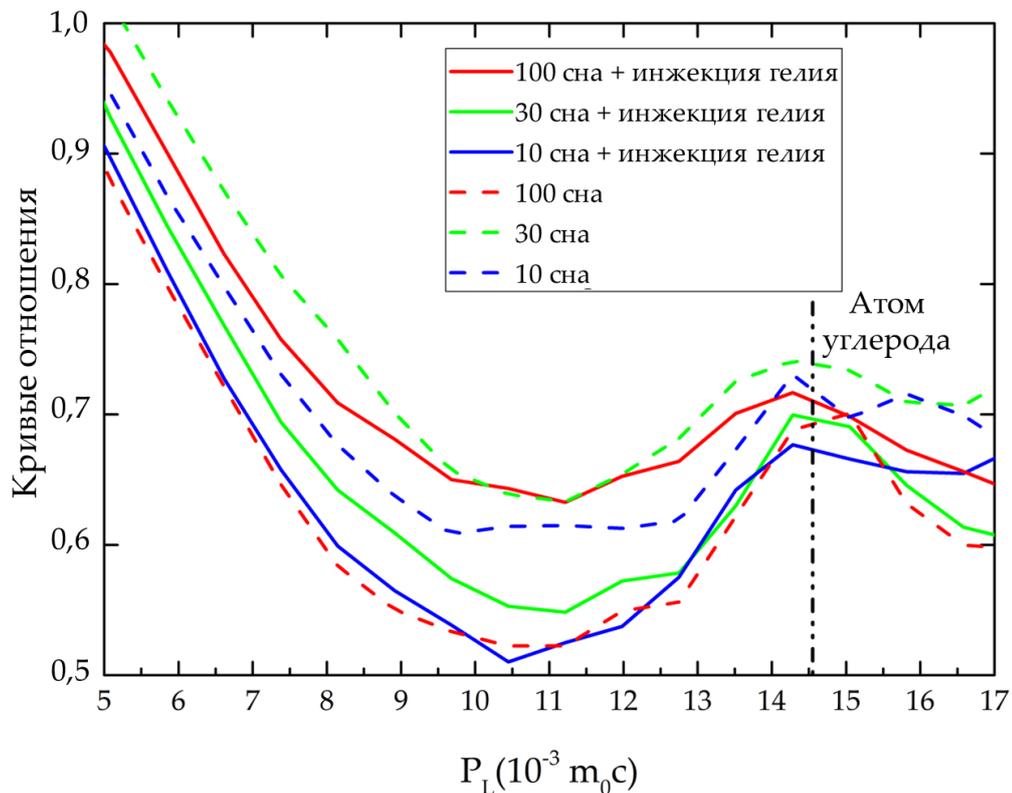


Рисунок 5.4 – Кривые коэффициента Доплеровского уширения для облученных КМК SiC<sub>f</sub>/SiC.

На рисунке 5.4 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 [106]. 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 [107]. 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 [84].

### 5.2.2 Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света

Для того чтобы исследовать влияние облучения на микроструктуру различных частей внутри КМК  $SiC_f/SiC$ , был проведен эксперимент спектроскопии комбинационного рассеяния света на облученных образцах. Мощность и диаметр лазерного излучения спектроскопии составляют 25 мВт и <400 нм соответственно. Время объединения: 5,2 с и количество накоплений: 20. Для необлученного исходного образца спектр в основном показывает хорошо выраженные рамановские особенности связи Si-C (TO при  $\sim 792 \text{ см}^{-1}$  и LO при  $\sim 971 \text{ см}^{-1}$ ) [95] и типа графита (полоса D  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ , полоса G  $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$  и полоса G'  $\sim 2680 \text{ см}^{-1}$ ) в волокнах и связи Si-C в матрице. Наблюдаемые характеристические пики комбинационного рассеяния углерода (полоса G и очень сильная полоса G') обусловлены стехиометрическим соотношением Si/C в волокнах менее 1:1 и избытком углерода, образующим структуру связи C-C. Это характерные особенности спектров комбинационного рассеяния турбостратного графита [96], который образуется аморфным углеродом в процессе спекания КМК [2]. Дипольные моменты LO и TO колебаний связи C-C не изменяются, эффективность комбинационного рассеяния света связи C-C на порядок выше, чем у связи Si-C [98]. Это объясняет, что пики комбинационного рассеяния связи C-C могут

отчетливо наблюдаться, хотя доля структуры связи С-С меньше, чем доля связи Si-C.

На рисунке 5.5 показаны спектры комбинационного рассеяния света образцов КМК SiC<sub>f</sub>/SiC до и после облучения ионами кремния с энергией 450 кэВ с предварительной инъекцией гелия и без нее.

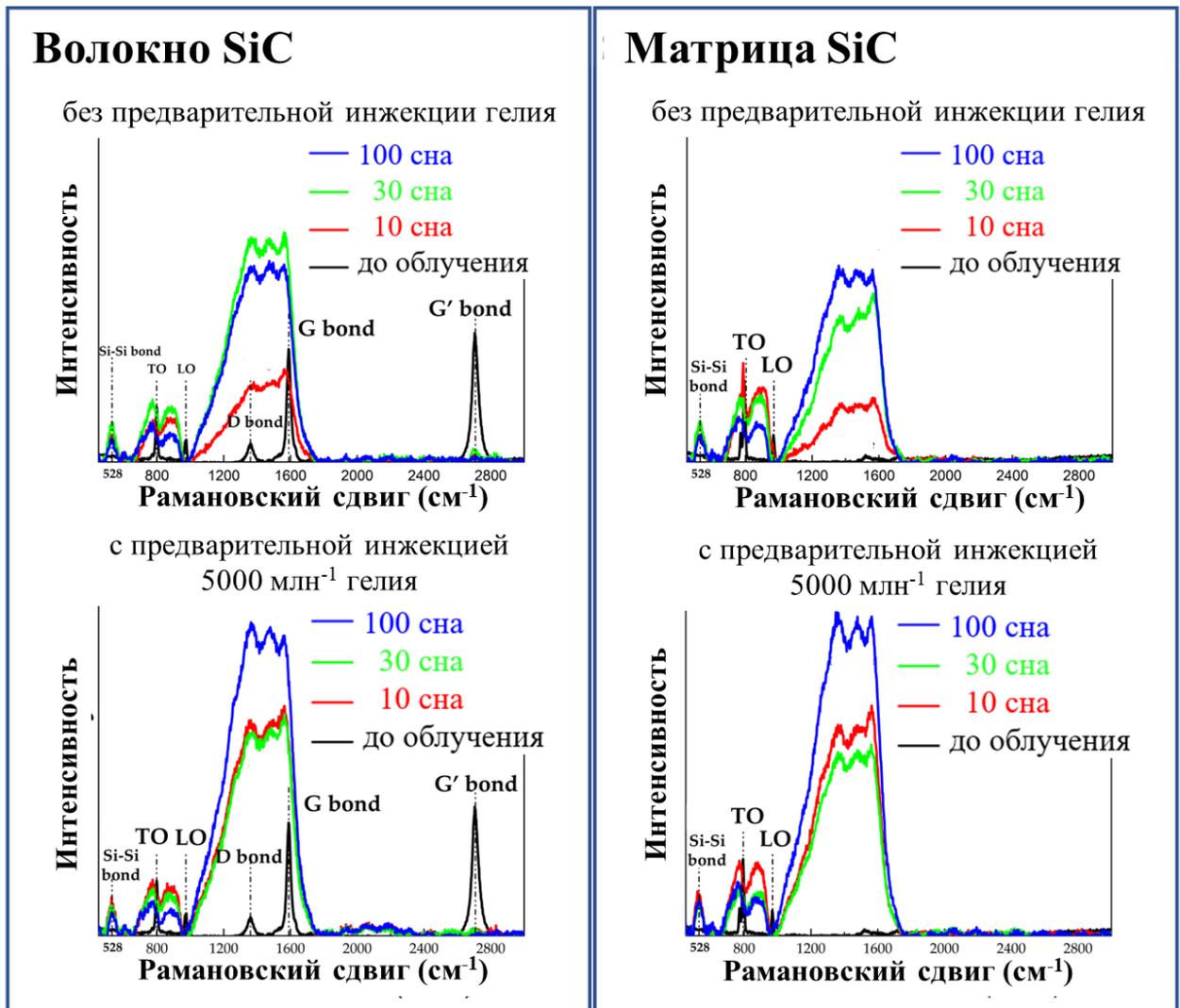


Рисунок 5.5 – Спектр комбинационного рассеяния света образцов КМК SiC<sub>f</sub>/SiC до и после облучения (слева – волокно, справа – матрица)

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 матрице наблюдаются характерные пики графита, все спектры комбинационного рассеяния волокна и матрицы станут похожими. После облучения как в волокне SiC<sub>f</sub>, так и в

матрице SiC композитов появляются характерные пики графитового типа и Si-Si (при  $\sim 528 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому облучение вызывает осаждение углерода на границе зерен SiC [108], 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  $\sim 520 \text{ см}^{-1}$ ) [109]. Это связано с тем, что атомы кремния занимают исходные положения смещенных атомов C и образуют связи Si-Si с соседними атомами Si. Длина связи Si-Si составляет  $\sim 0,236 \text{ нм}$  [110], что больше, чем длина исходной связи Si-C  $0,185 \text{ нм}$  [111], в результате чего связь Si-Si подвергается сжимающему напряжению, что уменьшает длину связи. и вызывает синее смещение соответствующего характеристического пика [95].

Характерные пики C-C в спектре образцов 10 сна демонстрируют наибольшую степень аморфизации (форма пика вырождается и высота пика сильно уменьшается) [97], 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 C и радиационно-индуцированной аморфизацией.

Детали площади характеристических пиков связи Si-C увеличены на рисунке 5.6, 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 ПкБ, более устойчивы к облучению, чем волокно. Острые пики TO и LO (при  $788$  и  $964 \text{ см}^{-1}$  соответственно) все еще наблюдаются в матрицах после облучения 10 сна без инъекции гелия, хотя это явление больше не проявляется в случае предварительной инъекции гелия. Наблюдаемый пик TO 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 результатами S-параметров ДУАЛа с разрешением по глубине (рисунке 5.3), указывая на то, что конкуренция между рекристаллизацией, вызванной облучением, и аморфизацией внутри материала имеет тенденцию к уравниванию.

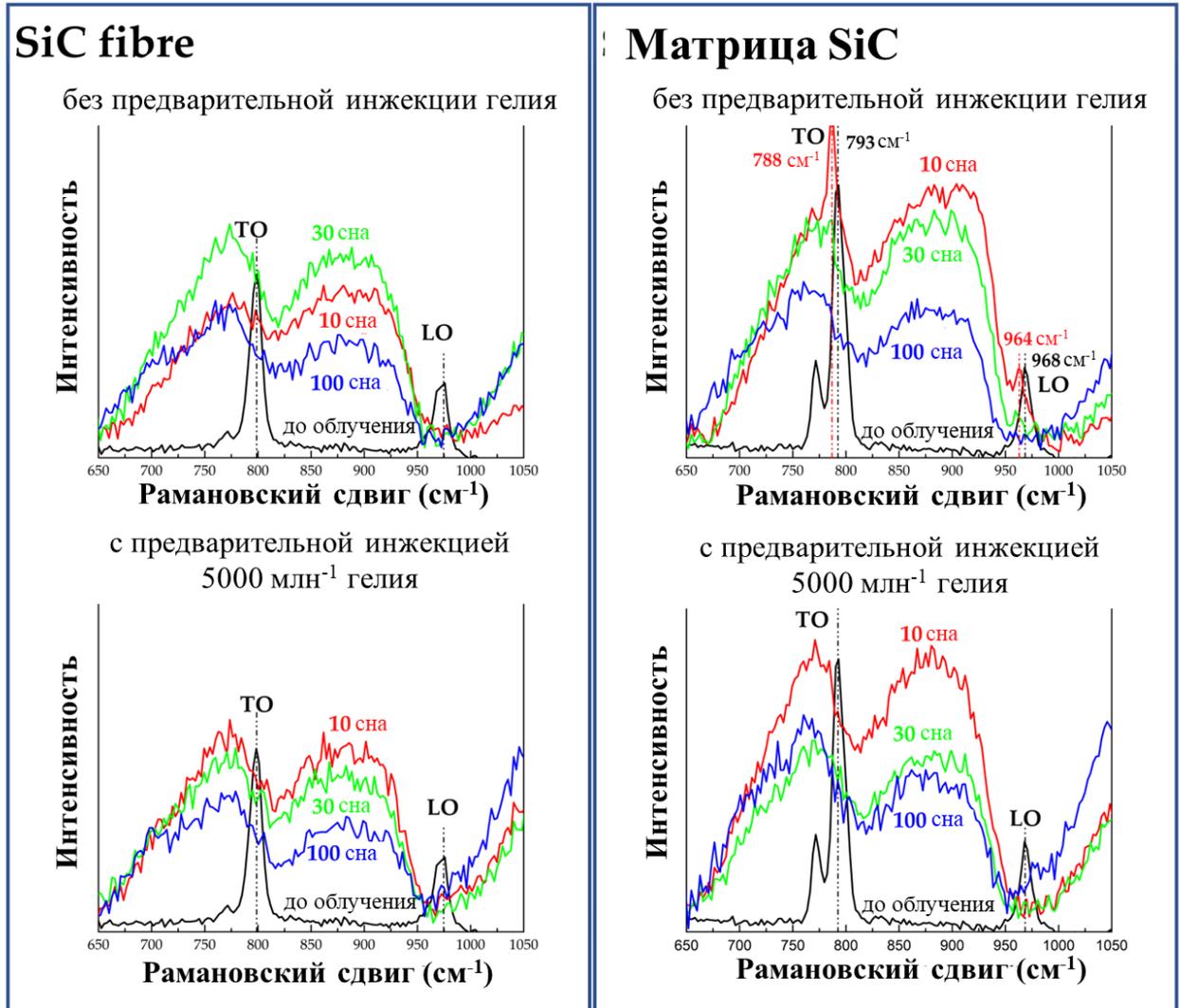


Рисунок 5.6 – Детальное увеличение области характерных пиков связи Si-C

На рисунке 5.7 показана подгонка характеристического пика связи Si-C в матрице SiC. Спектр был разложен на два слабых пика при  $\sim 766 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 873 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует сильно разупорядоченному или аморфному SiC (цвета хаки) [109]; и два слабых пика при  $\sim 918 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 938 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует слегка неупорядоченному/искаженному SiC (синий) [112]. Появление необычного

характеристического пика связывают с дефектами и аморфизацией, вызванными облучением, что приводит к нарушению периодической трансляционной симметрии кристаллической решетки [113]. Для исследования влияния дозы облучения на степень беспорядка в образцах было рассчитано отношение общей площади  $R_{s/h}$  характеристических пиков слабоупорядоченного SiC к пикам сильно разупорядоченного или аморфного SiC с использованием следующего выражения:

$$R_{s/h} = \frac{\sum A_s}{\sum A_h} \quad (5.2)$$

где  $A_s$  — площадь каждого характерного пика слабоупорядоченного SiC;

$A_h$  — площадь каждого характерного пика сильно неупорядоченного или аморфного SiC.

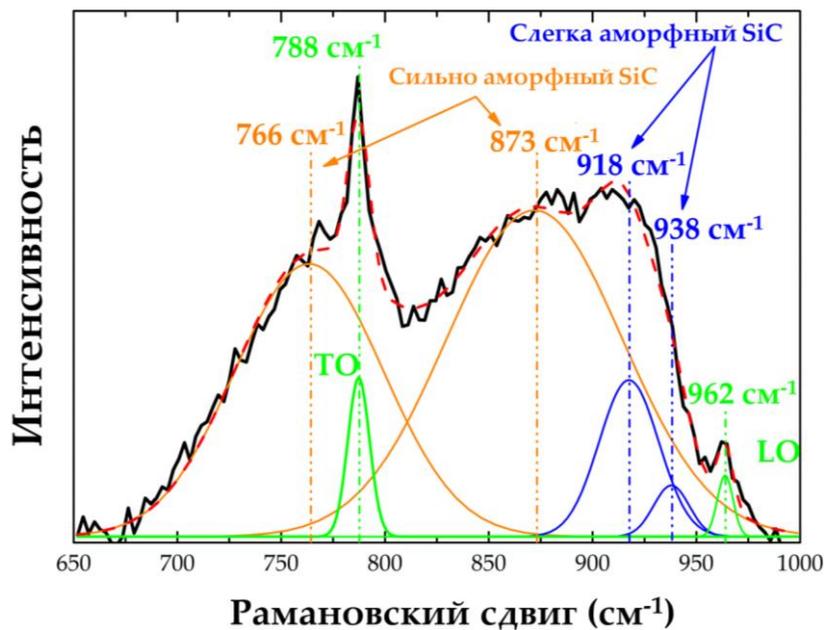


Рисунок 5.7 – Аппроксимация кривой по площади характеристического пика связи Si-C

Значение  $R_{s/h}$  увеличивается с дозой облучения (рисунок 5.8). 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 инжесктивированного гелий ниже на 6 ~ 10 % по сравнению с образцами без предварительного инжескции гелий.

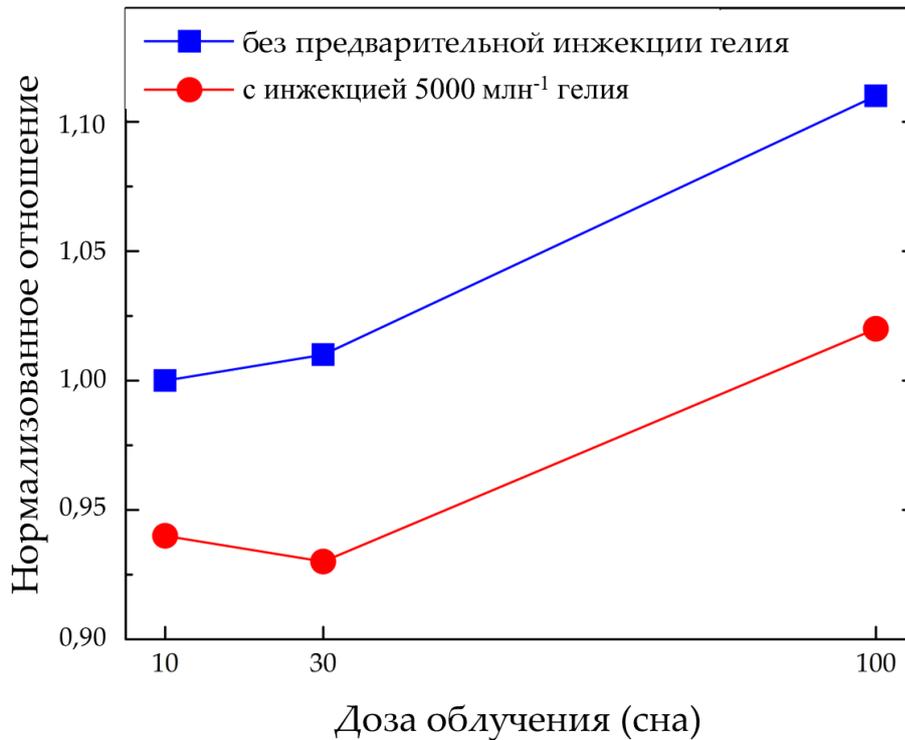


Рисунок 5.8 – Профиль облучения отношения суммарной площади характеристических пиков слабо разупорядоченного SiC к площади сильно разупорядоченного или аморфного SiC в матрице КМК SiC<sub>f</sub>/SiC

### 5.2.3 Результаты анализа просвечивающего электронного микроскопа

Размер рекристаллизованных зерен, индуцированных облучением, должен быть на уровне нанометров [102], и нельзя не учитывать, что нарушение трансляционной симметрии размером нанокристаллических зерен, которое может привести к проявлению спектроскопии комбинационного рассеяния аморфный признак. По этой причине мы попытались найти больше доказательств в результатах быстрого преобразования Фурье (БПФ) ПЭМ высокого разрешения. Образцы ТЭМ были изготовлены по стандартной методике жизненного цикла с использованием системы FEI Helios G4 DualBeam FIB. Наблюдения с помощью

ПЭМ проводились с помощью JEM-ARM300F, оснащенного корректором сферических aberrаций и работающего на 300 кэВ

Эволюция микроструктуры и вызванная облучением нестабильность объема КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , полученного из ПкБ, после облучения были исследованы с помощью ПЭМ. На рисунке 5.9 показаны ПЭМ-изображения волокна КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ: (верхнее) волокно исходного композита; (в) волокно композита, облученное 100 сна; (г) волокно композита, облученное 100 сна с предварительным впрыском гелия.

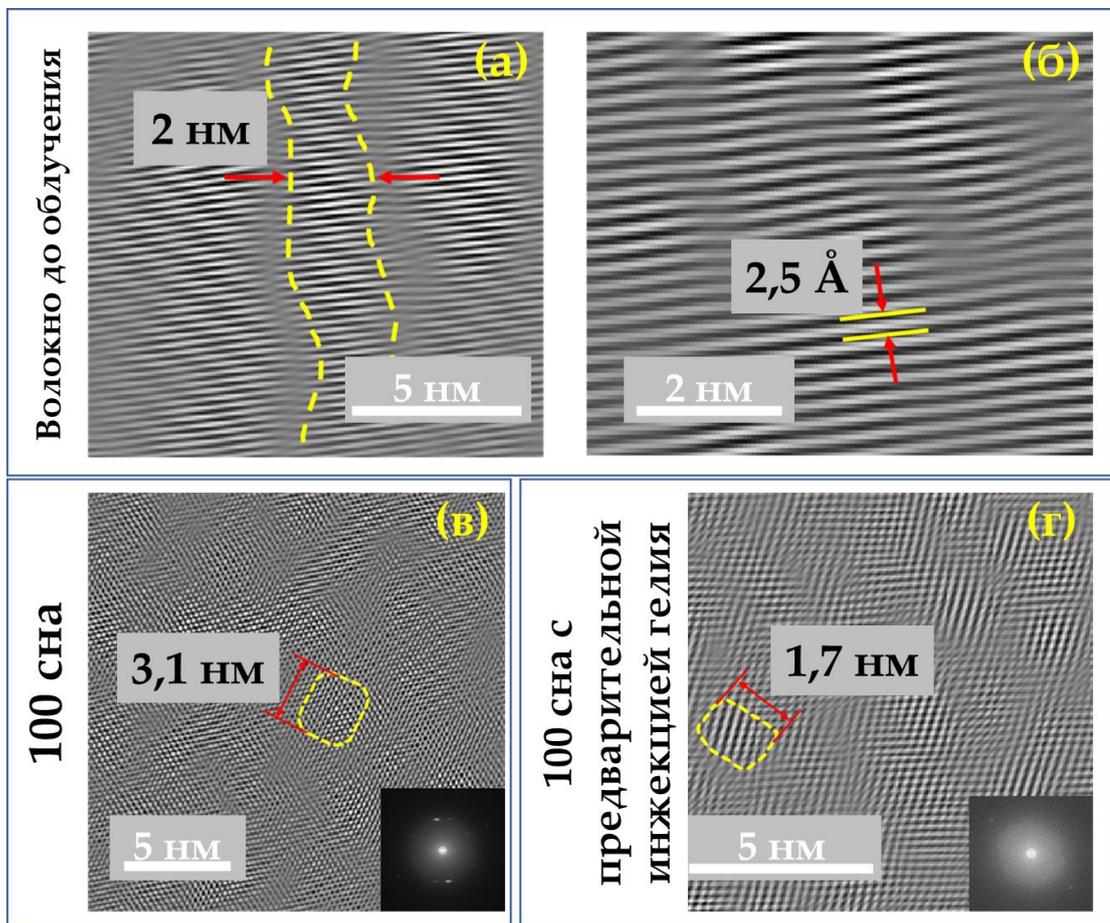


Рисунок 5.9 – Обратные изображения БПФ ПЭМ волокна КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ до и после облучения

Для исходного КМК волокна имеют высокую кристалличность, межплоскостное расстояние составляет 2,5 Å (рисунка 5.9б), что соответствует {111}, наблюдается высокая плотность дефектов упаковки, которые имеют размер ~ 2 нм (рисунка 5.9а). После облучения 100 сна волокно сильно аморфизовано и

наблюдаются равноосные кристаллы размером несколько нм с различной ориентацией (рисунка 5.9в и 5.9г). 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 точечные дефекты, междоузельные кластеры и антиузельные дефекты, не могли быть обнаружены с помощью ПЭМ. Результаты БПФ показали, что волокно с предварительно инжектированным 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 (рисунка 5.9в и 5.9г).

На рисунке 5.10 показаны ПЭМ-изображения области пузырьков гелия в матрице КМК SiC<sub>f</sub>/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 рисунке 5.10 (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 (рисунка 5.9г). Увеличение площади одиночного пузыря гелия (желтая рамка на рисунке 5.10 (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 инжектированной гелием, дифрактограмма на рисунке 5.10 (а) и (б) показывает значительно более высокую кристалличность, и не было обнаружено никаких признаков наличия полостей в КМК SiC<sub>f</sub>/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.

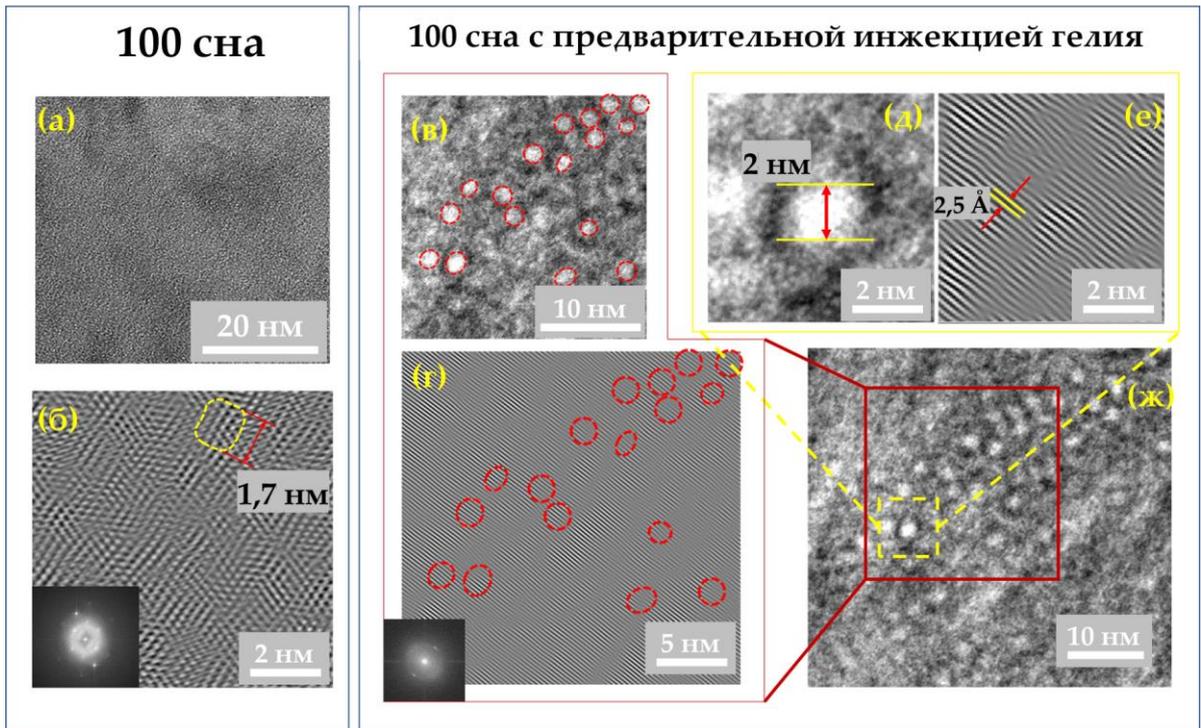


Рисунок 5.10 – ПЭМ-изображения матрицы КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ, облученных до 100 сна: (а) в светлом поле без предварительного введения гелия; (б) НТРЕМ-изображение поврежденного участка с рекристаллизованными зернами произвольной ориентации; (в) изображение, иллюстрирующее образование пузырьков гелия; (г) инверсное БПФ-изображение области Непузырьков; (д) изображение одиночного пузыря He; (е) Инверсное БПФ-изображение одиночного пузыря He; (ж) светлопольное изображение КМК с предварительной инъекцией гелия

В матрице SiC, полученной из ПкБ, без предварительной имплантации гелия не наблюдается ни полости, ни распухания, вызванного облучением. В предварительно инжестированной атомов гелия матрице SiC, полученной из ПкБ, наблюдается гелий-пузырьки размером около 1 ~ 2 нм. Пузырьки гелия

приближенно рассматриваются как сферические полости, объемы которых используются для оценки степени радиационного распухания:

$$R_{\text{распухание}} = \frac{\sum V_i}{S \times h - \sum V_i} \quad (5.3)$$

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 [114]:

$$\frac{h}{\lambda} = \ln \frac{I_t}{I_0} \quad (5.4)$$

где  $\lambda$  — полная неупругая длина свободного пробега;

$I_t$  и  $I_0$  — это 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 распухания в области введения гелия составляет 0,3 %, а высокая доза облучения существенно не увеличивает степень распухания. Степень распухания матрицы практически такая же, как и у волокон, что позволяет КМК SiC<sub>f</sub>/SiC обеспечивать стабильность свойств интерфейса при облучении. Результат показывает ту же общую тенденцию между степенью распухания и дозой облучения, что и результат нейтронного облучения, полученный Katoh [103]: радиационное распухание достигает насыщения при крайне малой дозе и не увеличивается с увеличением дозы. Однако степень распухания 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 [73].

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 [103]. Таким образом, степень распухания почти не зависит от скорости смещения.

### Выводы по главе 5

Были исследованы свойства облучения новых КМК SiC<sub>f</sub>/SiC на основе ПкБ при 400 °С. Выявлено влияние облучения ионами Si и предварительной инъекции He на дефектную структуру данных композитов. По результатам были сделаны следующие выводы:

1. Вакансионного типа дефекты, индуцированные облучением ионами Si с энергией 450 кэВ, проявляются в виде множественных вакансий.

2. Рекристаллизация, индуцированная ионным облучением, происходит при увеличении дозы облучения до ~ 30 сна, что сопровождается уменьшением S-параметра ДУАЛа и увеличением отношения слабо разупорядоченного SiC к сильно разупорядоченному SiC, наблюдаемом с помощью спектроскопия комбинационного рассеяния. Рекристаллизация приводит к росту наноразмерных равноосных кристаллов со случайной ориентацией.

3. Предварительная инъекция гелия препятствует восстановлению дефектов и тормозит рекристаллизацию. Кристаллы разделены неупорядоченными областями вдоль поверхности упаковки.

4. Новый КМК SiC<sub>f</sub>/SiC с предварительно инжесктированным гелием демонстрирует низкую степень радиационного распухания (~ 0,3 %) и, по-видимому, достигает насыщения при увеличении дозы до 100 сна.

## Заключение и выводы по диссертации

В результате данной работы были успешно получены новые КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ методом искрового плазменного спекания. Выявлено влияние армирования непрерывным волокном  $\text{SiC}_f$ , а также давления, времени спекания и высокотемпературного облучения на микроструктуру и механические свойства композитов.

Установлено, что органические компоненты ПкБ удаляются в процессе спекания. ПкБ  $\text{SiC}$ , армированные непрерывными волокнами  $\text{SiC}_f$ , могут быть использованы в качестве сырья для экспресс-синтеза высокопрочных КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  и устройств из КМК методом изготовления слоистых объектов.

Определено, что плотность армированных волокном композитов варьируется от  $2,49 \text{ г/см}^3$  до  $2,61 \text{ г/см}^3$ . Армирование волокном  $\text{SiC}$  способствует повышению прочности на изгиб керамики  $\text{SiC}$ , полученной из ПкБ, прибл. 20 %. Характеристика вязкого разрушения наблюдалась на поверхности излома КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ , армированных волокнами, по сравнению с чисто хрупким разрушением безволокнутой керамики  $\text{SiC}$  на основе ПкБ.

Максимальное значение прочности (430 МПа) на изгиб было достигнуто для КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  спеченного при 60 МПа в течение 3 мин. Установлено, что прочность на изгиб увеличивается с давлением спекания за счет формирования более плотной микроструктуры матрицы  $\text{SiC}$ . Из-за частичного спекания волокон  $\text{SiC}$  в течение 10 мин спекания более короткое время (3 мин) предпочтительнее для получения высокопрочных КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$ .

При исследовании свойств после облучения новых КМК  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  на основе ПкБ при температуре  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  было выявлено влияние облучения кремниевыми ионами и предварительной инъекции ионов гелия на дефектную структуру композитов. Дефекты вакансионного типа, индуцированные облучением кремниевыми ионами с энергией 450 кэВ, проявляются в виде множественных вакансий.

Определено, что рекристаллизация, индуцированная ионным облучением, происходит при увеличении дозы облучения до  $\sim 30$  сна, что сопровождается уменьшением S-параметра ДУАЛа и увеличением отношения слабо разупорядоченного SiC к сильно разупорядоченному SiC, наблюдаемому с помощью RISE микроскопа. Рекристаллизация приводит к росту nano размерных равноосных кристаллов со случайной ориентацией.

Показано, что предварительная инжекция  $5000 \text{ млн}^{-1}$  He препятствует восстановлению дефектов и тормозит рекристаллизацию. Кристаллы разделены неупорядоченными областями вдоль поверхности упаковки. Подвергнутая воздействию ионов гелия ПкБ, демонстрирует низкое радиационное распухание ( $\sim 0,3 \%$ ) до увеличения дозы облучения до 100 сна.

Соискатель выражает благодарность за помощь в данной работе Кашкарову Е. Б., Травицкому Н., Крючкову Ю. Ю. и Седановой Е. П.

### Список использованной литературы

1. Li, K., Kashkarov E., Syrtanov M., Sedanova E., Ivashutenko A., Lider A., Fan P., Yuan D., Travitzky N. Pre-ceramic Paper-Derived SiC<sub>f</sub>/SiC<sub>p</sub> Composites Obtained by Spark Plasma Sintering: Processing, Microstructure and Mechanical Properties //Materials. – 2020. – Vol. 13, 607620.
2. Li K., Kashkarov E., Ma H., Fan P., Zhang Q., Zhang P., Zhang J., Wu Z., Wahl L., Laptev R., Lider A., Travitzky N., Yuan D. Microstructural Analysis of Novel Pre-ceramic Paper-Derived SiC<sub>f</sub>/SiC Composites //Materials. – 2021. – Vol. 14, 6737.
3. Li K., Kashkarov E., Ma H., Fan P., Zhang Q., Zhang P., Cao X., Zhang J., Wu Z., Lider A., Travitzky N., Yuan D. Irradiation Resistance of Pre-ceramic Paper-derived SiC<sub>f</sub>/SiC Laminated Composites //Journal of Materials Science. – 2022. – Vol. 57. – P. 10153–10166.
4. Novitskaya E., Khalifa H. E., Graeve O. A. Microhardness and microstructure correlations in SiC/SiC composites //Materials Letters. – 2018. – Vol. 213. – P. 286–289.
5. Dermeik B., Lorenz H., Bonet A., Travitzky N. Highly Filled Papers, on their Manufacturing, Processing, and Applications //Advanced Engineering Materials. – 2019. – Vol. 21. – N. 6. – 1900180.
6. Travitzky N., Windsheimer H., Fey T., Greilz P. Pre-ceramic Paper-Derived Ceramics //J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91. – N. 11. – P. 3477–3492.
7. Yang J., Dong S., Xu C. Mechanical response and microstructure of 2D carbon fiber reinforced ceramic matrix composites with SiC and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> fillers //Ceram. Int. – 2016. – Vol. 42. – P. 3019–3027.
8. Wang H., Gao S., Peng S., Zhou X., Zhang H., Zhou X., Li B. KD-S SiC<sub>f</sub>/SiC composites with BN interface fabricated by polymer infiltration and pyrolysis process //Journal of Advanced Ceramics. – 2018. – Vol. 7, – P. 169–177.
9. Sato, K. / Sato K., Kinomura A., Omura T., Xu Q., Yoshiie T., Kasada R. Positron Annihilation Lifetime Measurements of He-ion-Irradiated Fe Using Pulsed Positron Beam //Journal of Physics: Conference Series. – 2011. – Vol. 262. – 012053.

10. Rasche S., Strobl S., Kuna M., Bermejo R., Lube T. Determination of Strength and Fracture Toughness of Small Ceramic Discs Using the Small Punch Test and the Ball-on-three-balls Test //Procedia Mater. Sci. – 2014 – Vol. 3. – P. 961–966.
11. Nozawa T., Katoh Y., Kohyama A. Evaluation of Tensile Properties of SiC/SiC Composites with Miniaturized Specimens //Materials Transactions. – 2005. – Vol. 46, – P. 543–551.
12. Tian, S. Monte Carlo simulation of ion implantation in crystalline SiC with arbitrary poly-types //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2008. V.55, – N. 11. – P. 1991–1996
13. Hall L. H., Kier L. B., Hall L. M. Topological Quantitative Structure–Activity Relationship Applications: Structure Information Representation in Drug Discovery //Comprehensive Medicinal Chemistry II. – 2007. – Vol. 4. – P. 537–574
14. Morkoç H., Strite S., Gao G. B., Lin M. E., Sverdlov B., Burns M. Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies //Journal of Applied Physics. – 1994. – Vol. 76. – N. 3. – P. 1363 –1398.
15. Snead L. L., Nozawa T., Katoh Y. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling //Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 371. – P. 329–377.
16. Muranaka T., Kikuchi Y., Yoshizawa T., Shirakawa N., Akimitsu J. Superconductivity in carrier-doped silicon carbide: free download //Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – Vol. 9. – N. 4. – 044204.
17. стр. 119—128 в «Карбид кремния» под ред. Г.Хенита и Р.Рол, пер. с англ.; М. Мир: 1972 349с., с ил.
18. Г. Г. Гнесин «Карбидокремниевые материалы» М. Metallurgia: 1977, 216с, с ил.
19. Maziasz P. J., Busby J. T. Properties of Austenitic Steels for Nuclear Reactor Applications //Comprehensive Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 2. – P. 267–283.
20. Lemaignan C. Zirconium Alloys: Properties and Characteristics Comprehensive //Nuclear Materials. –2012. – Vol. – 2. – P. 217–232.

21. Syrtanov M. S., Kashkarov E. B., Abdulmenova A. V., Sidelev D. V. High-temperature oxidation of Zr-1Nb zirconium alloy with protective Cr/Mo coating //Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 439, 128459.
22. Allen T., Burlet H., Nanstad R.K. Advanced structural materials and cladding //MRS Bulletin. – 2009. – Vol. 34. – P. 20–27.
23. Katoh Y., Snead L. L. Silicon carbide and its composites for nuclear applications–Historical overview //Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Vol. 526, – P. 151849.
24. Yun D., Lu C., Zhou Z., Wu Y., Liu W., Guo S., Shi T., Stubbins F. Current state and prospect on the development of advanced nuclear fuel system materials: a review //Materials Reports: Energy. – 2021. – Vol. 1, – P. 69–87.
25. Yoshida K., Akimoto H., Yano T. Mechanical properties of unidirectional and crossply SiC<sub>f</sub>/SiC composites using SiC fibers with carbon interphase formed by electrophoretic deposition process //Progress in Nuclear Energy. – 2015. – Vol. 82. – P. 148–152.
26. Griffith, G. U.S. Department of Energy Accident Resistant SiC Clad Nuclear Fuel Development //Enlarged Halden Programme Group Meeting 2011. – 2011. – INL/CON-11-23186.
27. Макаров Ф., Пономаренко А., Захаров Р., Дзюбинский И., Иванов С., Глебов А., Лебедев М. Создание труб-оболочек твэлов из композиционных материалов на основе карбида кремния //Наноиндустрия. – 2017. – Т. 3, – С. 60–67.
28. Hallstadius L., Johnson S., Lahoda E. Cladding for high performance fuel //Progress in Nuclear Energy. – 2012. – Vol. 57. – P. 71–76.
29. <http://canes.mit.edu/research/nsuf-irradiation-novel-sic-cladding-advanced-lwrs>.
30. Deck C. P., Jacobsen G. M., Sheeder J. Characterization of SiC/SiC composites for accident tolerant fuel Cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 466. – P. 667–681.
31. Rohmer E., Martin E., Lorrette C. Mechanical properties of SiC/SiC braided tubes for fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 453. – P. 16–21.

32. Kim D., Lee H. G., Park J. Y. Fabrication and measurement of hoop strength of SiC triplex tube for nuclear fuel cladding applications //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 458. – P. 29–36.
33. Yu H. W., Fitriani P., Lee S. Fabrication of the tube-shaped SiC<sub>f</sub>/SiC by hot pressing //Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – P. 7890–7896.
34. Li Q., Dong S., Wang Z., Shi G. Fabrication and properties of 3-D Cf/ZrB<sub>2</sub>-ZrC-SiC composites via polymer infiltration and pyrolysis //Ceram. Int. – 2013. – Vol. 39. – P. 5937–5941.
35. Paul A., Venugopal S., Binner J.G.P., Vaidhyanathan B., Heaton A.C.J., Brown P.M. UHTC–carbon fibre composites: preparation, oxyacetylene torch testing and characterization //J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – Vol. 33. – P. 423–432.
36. Chen S., Zhang C., Zhang Y., Hu H. Influence of pyrocarbon amount in C/C preform on the microstructure and properties of C/ZrC composites prepared via reactive melt infiltration //Mater. Des. – 2014. – Vol. 58. – P. 570–576.
37. Kohyama A., Kotani M., Katoh Y., Nakayasu T., Sato M., Yamamura T., Okamura K. High-performance SiC/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers //Journal of Nuclear Materials. – 2000. – V. 283–287. – P. 565–569.
38. Kotani M., Inoue T., Kohyama A. Consolidation of polymer-derived SiC matrix composites: processing and microstructure //Composites Science and Technology, – 2002. – Vol. 62. – N. 16. – P. 2179–2188.
39. Kohyama A., Kotani M., Katoh Y. High-performance SiC<sub>f</sub>/SiC composites by improved PIP processing with new precursor polymers //Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol. 283–287. – P. 565–569.
40. Nannetti C. A., Ortona A., de Pinto D. A., Riccardi B. Manufacturing SiC-fiber-reinforced SiC matrix composites by improved CVI/slurry infiltration/polymer impregnation and pyrolysis //Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – Vol. 87. – P. 1205–1209.

41. Zheng L. High-performance 3D SiC/Py/SiC composites fabricated by an optimized PIP process with a new precursor and a thermal molding method //Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – 65256532.
42. Riccardi B., Trentini E., Labanti M., Leuchs M., Roccella S., Visca E. Characterization of commercial grade Tyranno SA/CVI-SiC composites //Journal of Nuclear Materials. – 2007. – Vol. 672. – 367370.
43. Araki H., Yang W., Suzuki H., Hu Q., Busabok C., Noda T. Fabrication and flexural properties of Tyranno SA/CVI-SiC composites with carbon interlayer by CVI //Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 567. – 329333.
44. Kang S. M., Kim W. J., Yoon S. G. Effects of the PyC interface coating on SiC nanowires of SiC<sub>f</sub>/SiC composite //Journal of Nuclear Materials. – 2011. – Vol. 417. – 367370.
45. Deck C.P., Jacobsen G. M., Sheeder J., Gutierrez O., Zhang J., Stone J., Khalifa H.E., Back C.A. Characterization of SiC–SiC composites for accident tolerant fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2015. Vol. 466, – P. 667–681.
46. Liu Y., Chai N., Qin H. Tensile fracture behavior and strength distribution of SiC<sub>f</sub>/SiC composites with different SiBN interface thicknesses //Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – P. 1609–1616.
47. Sayano A., Sutoh C., Suyama S. Development of a reaction-sintered silicon carbide matrix composite //Journal of Nuclear Materials. – 1999. – Vol. 271–272. – P. 467–471.
48. Lee S.P., Jin J. O., Park J. S. High temperature characterization of reaction sintered SiC based materials //Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 329–333. – P. 534–538.
49. Morscher G.N., Hurst J., Brewer D. Intermediate-temperature stress rupture of a woven Hi-Nicalon, BN-interphase, SiC-matrix composite in air //Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83. – N. 6. – P. 1441–1449.
50. Morscher G. N., John R., Zaeada L. Creep in vacuum of woven silyramic-iBN melt-infiltrated composites //Composites Science and Technology. – 2011. – Vol. 71. – P. 52–59.

51. Bhatt R. T., Hurst J., Gyekenyesi J. Z. Silicon effects on properties of melt infiltration SiC/SiC composites //24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2008. – Vol. 21. – N. 3. –NASAFFM–2000-210034.

52. Perez-Bergquis A.G. t, Nozawa T., Shih C., Leonard K.J., Snead L.L., Katoh Y. High dose neutron irradiation of Hi-Nicalon Type S silicon carbide composites, Part 1: Microstructural evaluations //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 462. – P. 443–449.

53. Nakazato N., Kishimoto H., Park J.-S. Appropriate thickness of pyrolytic carbon coating on SiC fiber reinforcement to secure reasonable quasi-ductility on NITE SiC/SiC composites //Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44. – P. 19307–19313.

54. Sun M., Bai Y., Li M., Fan S., Cheng L. Improved toughness and electromagnetic shielding-effectiveness for graphite-doped SiC ceramics with a net-like structure //J. Eur. Ceram. Soc. – 2018. – Vol. 38. – P. 5271–5281.

55. Katoh Y., Snead L.L., Henager Jr. CH, Hasegawa A., Kohyama A., Riccardi B., Hegeman H. Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications //J Nucl Mater. – 2007. – Vol. 367–370. – P. 659–671.

56. Wang P., Liu F., Wang H., Li H., Gou Y. A review of third generation SiC fibers and SiCf/SiC composites //Journal of Materials Science & Technology. – 2019. – Vol. 35. – P. 2743–2750.

57. Ishikawa T. Recent developments of the SiC fibre Nicalon and its composites, including properties of the SiC fibre Hi-Nicalon for ultra-high temperature //Composites Science and Technology. – 1994. – Vol. 51. – N. 2. – P. 135–144.

58. Bunsell A. R., Paint A. A review of the development of three generations of small diameter silicon carbide fibres //Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 41. – P. 823–839.

59. Naslain R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview //Composites Science and Technology. – 2004. – Vol. 64. – P. 155–170.

60. Snead L., Nozawa T., Ferraris M., Katoh Y., Shnavski R., Sawan M. Silicon carbide composites as fusion power reactor structural materials //Journal of Nuclear Materials. – 2011. – Vol. 417. – N. 1–3. – P. 330–339.

61. Lagos M., Pellegrini C., Agote I., Azurmendi N., Barcena J., Parco M., Silvestroni L., Zoli L., Sciti D.  $Ti_3SiC_2-C_f$  composites by spark plasma sintering: Processing, microstructure and thermo-mechanical properties //J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 39. – P. 2824–2830.

62. Demir A. Effect of Nicalon SiC fibre heat treatment on short fibre reinforced  $\beta$ -sialon ceramics //J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – Vol. 32. – P. 1405–1411.

63. Amutio M., Lopez G., Aguado R., Artetxe M., Bilbao J., Olazar M. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis //Fuel. – 2012. – Vol. 95. – P. 305–311.

64. ISO 14704:2016 standard. Fine ceramics (advanced ceramics; advanced technical ceramics)—Test Method for Flexural Strength of Monolithic Ceramics at Room Temperature. Available online: <https://www.iso.org/standard/65411.html> (accessed on 31 December 2019).

65. Manahan M., Argon A., Harling O. The development of a miniaturized disk bend test for the determination of postirradiation mechanical properties //Journal of Nuclear Materials. – 1981. – Vol. 104. – P. 1545–1550.

66. Börger A., Supancic P., Danzer R. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc //J. Eur. Ceram. Soc. – 2002 – Vol. 22. – P. 1425–1436.

67. Fu C., Yang Y., Huang Z., Liu G., Zhang H., Jiang D., Wei Y., Jiao Z. Investigation on the laser ablation of SiC ceramics using micro-Raman mapping technique //J. Adv. Ceram. – 2016. – Vol. 5. – P. 253–261.

68. Jawhari T., Roid A. Casado Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials //Carbon. – 1995. – Vol. 33. – P. 1560–1565.

69. 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. – Vol. 798. – P. 685–694.

70. Бордулев Ю. С. Реализация и применение методов электрон-позитронной аннигиляции для исследования дефектной структуры материалов / Ю. С. Бордулев // - Физико-технический институт, Томский политехнический университет, Томск, 2013.

71. Wang P., Ma Y., Qin X., Zhang Z., Cao X., Yu R., Wang B. Performance of the plugged-in  $^{22}\text{Na}$  Based slow positron beam facility // *Chin. Phys. C.* – 2008. – Vol. 32. – P. 243–246.

72. Yuan D. Synergistic Effect of Triple Ion Beams on Radiation Damage in CLAM Steel // *Chinese Physics Letters.* – 2014. – Vol. 31. – N. 4. – 046101.

73. Du A., Feng W., Ma H., Liang T., Yuan D., Fan P., Zhang Q., Huang C. Effects of Titanium and Silicon on the Swelling Behavior of 15–15Ti Steels by Heavy-Ion Beam Irradiation // *Acta Metallurgica Sinica.* – 2017. – Vol. 11. – P. 19–24.

74. Abromeit C. Aspects of simulation of neutron damage by ion irradiation // *Journal of Nuclear Materials.* – 1994. – Vol. 216. – P. 78–96.

75. Chai Y., Zhang H., Zhou X., Zhang Y. Effects of silicon ion irradiation on the interface properties of  $\text{SiC}_f/\text{SiC}$  composites // *Ceramics International.* – 2018. – Vol. 44. – P. 2165–2169.

76. ASTM E521-16 (2016) Standard Practice for Investigating the Effects of Neutron Radiation Damage Using Charged-Particle Irradiation. <https://www.astm.org/e0521-16.html>. Accessed 22 February 2022. Nozawa T., Tanigawa H., Park J.-S., Kohyama A. Fracture Resistance of Silicon Carbide Composites Using Various Notched Specimens // *Ceram. Mater. Energy Appl. IV.* – 2010. – Vol. 30. – P. 65–76.

77. Devanathan R., Weber W. J. Displacement energy surface in 3C and 6H SiC // *Journal of Nuclear Materials.* – 2000. – Vol. 278. – P. 258–265.

78. Kinchin G. H., Pease R. S. Displacement of Atoms in Solid by Radiation // *Reports on Progress in Physics.* – 1955. – Vol. 18. – N. 1. – P. 1–51.

79. Aroati S., Cafri M., Dilman H., Dariel M., Frage N. Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon //J. Eur. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 31. – P. 841–845.

80. Kowbel W., Bruce C., Tsou K., Patel K., Withers J., Youngblood G. High thermal conductivity SiC/SiC composites for fusion applications //Journal of Nuclear Materials. 2000, 283, 570–573. – 2011. – Vol. 31. – P. 841–845.

81. Umanath K., Selvamani S. T., Natarajan K., Palanikumar K. Influence of silicon carbide particulate reinforcement on the Fracture toughness of Al 6061 alloy composites produced by stir casting method //Frontiers in Automobile and Mechanical Engineering. – 2010. – Vol. 25–27. – P. 25–27.

82. Masuda C., Tanaka Y. Fatigue properties and fatigue fracture mechanisms of SiC whiskers or SiC particulate-reinforced aluminium composite //J. Mater. Sci. – 1992. – Vol. 27. – P. 413–422.

83. Ogbuji L. U., Mitchell T. E., Heuer A. H. The beta-alpha transformation in polycrystalline SiC: 3, the thickening of alpha plates //J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64. – P. 91–99.

84. Kawasuso A., Yoshikawa M., Itoh H., Krause-Rehberg R., Redmann F., Higuchi T., Betsuyaku K. Positron study of electron irradiation-induced vacancy defects in SiC //Phys. B. – 2006. – Vol. 376–377. – P. 350–353.

85. Bockstedte M., Mattausch A., Pankratov O. Ab initio study of the annealing of vacancies and interstitials in cubic SiC: Vacancy-interstitial recombination and aggregation of carbon interstitials //Phys. Rev. B. – 2003– Vol. 69. – 235202.

86. Gao F., Weber W. J. Recovery of close Frenkel pairs produced by low energy recoils in SiC //J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94. – 4348.

87. Itoh H., Yoshikawa M., Nashiyama I. Defects in electron-irradiated 3C-SiC epilayers observed by positron annihilation //Hyperfine Interact. – 1993. – Vol. 79. – P. 725–729.

88. Syvajrvi M., Yakimova R., Glans P. A., Henry A., MacMillan M. F., Johansson L. I., Janzén E. Morphology and polytype disturbances in sublimation growth of SiC epitaxial layers //J. Cryst. Growth. – 1999. – Vol. 198. – P. 1019–1023.

89. Patil P. N., Sudarshan K., Sharma S. K., Dutta D., Maheshwari P., Pujari P. K. Microstructural studies of poly (perfluorosulfonic acid) membrane doped with silver nanoparticles using positron annihilation spectroscopy //J. Phys.: Conf. Ser. – 2011. – Vol. 262. – 012045.
90. Sachdeva A., Sudarshan K., Pujari P. K., Goswami A., Sreejith K., George V. C., Pillai C. G. S., Dua A. K. Identification of nitrogen decorated vacancies in CVD diamond films using positron annihilation coincidence Doppler broadening spectroscopy //Diam. Relat. Mater. – 2004– Vol. 13. – P. 1719–1724.
91. Chirayath V. A., Chrysler M. D., McDonald A. D., Gladen R. W., Fairchild A. J., Koymen A. R., Weiss A. H. Investigation of graphene using low energy positron annihilation induced Doppler broadening spectroscopy //IOP Conf. Ser. J. Phys. Conf. Ser. – 2017– Vol. 791. – 012032
92. Reino A., Kimmo S., Björn M., Erik J. Clustering of vacancies in semi-insulating SiC observed with positron spectroscopy //Mater. Sci. Forum. – 2006– Vol. 527. – P. 575–578
93. Perova T. S., Moore R. A., Berreth K., Maile K., Lyutovich A. MicroRaman spectroscopy of protective coatings deposited onto C/C–SiC composites //Mater. Sci. Technol. – 2007– Vol. 23. – P. 1300–1304
94. Okumura H., Sakuma E., Lee J. H., Mukaida H., Misawa S., Endo K., Yoshida S. Raman scattering of SiC: Application to the identification of heteroepitaxy of SiC polytypes //J. Appl. Phys. – 1987– Vol. 61. – P. 1134–1136.
95. Qiu W., Kang Y. L. Mechanical behavior study of microdevice and nanomaterials by Raman spectroscopy: A review //Chin. Sci. Bull. – 2014– Vol. 59. – P. 2811–2824.
96. Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy in graphene //Phys. Rep. – 2009– Vol. 473. – P. 51–87.
97. Agarwal S., Chen Q., Koyanagi T., Zhao Y., Zinkle S. J. Weber W. J. Revealing irradiation damage along with the entire damage range in ion-irradiated SiC/SiC composites using Raman spectroscopy //Journal of Nuclear Materials. – 2019– Vol. 526. – 151778.

98. Havel M., Colombaro P. Rayleigh and Raman images of the bulk/surface nanostructure of SiC based fibres //Compos. Part B Eng. – 2004– Vol. 35. – P. 139–147.
99. Zhang R., Yang Y., Wang C., Shen W., Luo X. Microstructure of SiC fiber fabricated by three-stage chemical vapor deposition //Journal of Inorganic Materials – 2010. – Vol. 25. – P. 1281–1285.
100. Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper //J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 3324–3334.
101. Nienhaus H., Kampen T. U., Mönch W. Phonons in 3C-, 4H-, and 6H-SiC //Surf. Sci. – 1995. – Vol. 324. – P. 328–332.
102. Xu S., Li X., Zhao Y., Liu C., Mao Q., Cheng L., Zhang L. Micromechanical properties and microstructural evolution of Amosic-3 SiC/SiC composites irradiated by silicon ions //Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40. – P. 2811–2820.
103. Katoh Y., Kishimoto H., Kohyama A. Low Temperature Swelling in Beta-SiC Associated with Point Defect Accumulation //Materials Transactions. – 2005. – Vol. 43. – N. 4. – P. 612–616.
104. Li C., Cao X., Ning X., Liu F., Wang B., Zhang P., Wei L., Li D. Implantation profiles and depth distribution of slow positron beam simulated by Geant4 toolkit //Physica Scripta. – 2018. – Vol. 94. – P. 4.
105. Dannefaer S., Craigen D., Kerr D. Carbon and silicon vacancies in electron-irradiated 6H-SiC //Physical Review B. – 1995. – Vol. 51. – P. 1928–1930.
106. Asoka-Kumar P., Alatalo M., Ghosh V. J., Kruseman A. C., Nielsen B., Lynn K. G. Increased elemental specificity of positron annihilation spectra //Phys Rev Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 2097.
107. Itoh H., Yoshikawa M., Wei L., Tanigawa S., Nashiyama I., Misawa S., Okumura H., Yoshida S. Positron Annihilation and Electron Spin Resonance of Electron-Irradiated 3C-SiC //Materials Research Society. – 1992. – Vol. 262. – P. 331–336.
108. Wang X., Zhang H., Baba T., Jiang H., Liu C., Guan Y., Elleuch O., Kuech T., Morgan D., Idrobo J., Voyles P. M., Szlufarska I. Radiation-induced segregation in a ceramic //Nature Materials. – 2020. – Vol. 19. – P. 992–998.

109. Zhang L., Jiang W., Pan C., Fadanelli R. C., Ai W., Chen L., Wang T. Raman study of amorphization in nanocrystalline 3C-SiC irradiated with C<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> ions //Journal of Raman Spectroscopy jrs.5631. – 2019. – Vol. 50. – N. 8. – P. 1197–1204.

110. Meidanshahi R.V., Bowden S., Goodnick S. M. Electronic structure and localized states in amorphous Si and hydrogenated amorphous Si //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21. – N. 24. – P. 13248–13257.

111. 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.

112. Sorieul S., L. Costantini J-M, Gosmain L. T., Grob J. Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated  $\alpha$ -SiC //J Phys: Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 5235.

113. Rohmfeld S., Hundhausen M., Ley L. Raman scattering in polycrystalline 3C-SiC: Influence of stacking faults //Physical Review B. – 1998. – Vol. 58. – P. 9858–9862.

114. Malis T. , Cheng S. C., Egerton R. F. EELS log-ratio technique for sample-thickness measurement in the TEM //Journal of Electron Microscopy Technique. – 1988. – Vol. 8. – N. 2. – P. 193–200.