

УДК 666.3-127.7; 54.057

Разработка SiC-Zr композитов на основе прекерамических бумаг

З.В. Воронцов

Научный руководитель: ассистент, к.т.н. Е.П. Седанова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zv2@tpu.ru

Preparation of SiC-Zr composites based on preceramic papers

Z.V. Vorontsov

Scientific Supervisor: Ph.D., E.P. Sedanova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: zv2@tpu.ru

Abstract. *In this study, laminated SiC-Zr composites were prepared at sintering temperatures of 1800 and 1900 °C. From the microstructure of these samples, three layers can be distinguished: 1 – metallic zirconium, 2 – reacted layer and 3 – porous SiC ceramics. From the EDS analysis it was revealed that the first layer is zirconium oxide, the second is a compound of the Zr-C-O system, and the third is unreacted silicon carbide.*

Key words: SiC, Zr, composites, spark plasma sintering.

Введение

Опыт аварии на АЭС Фукусима показал, какую опасность представляет возникновение паро-цирконевой реакции в активной зоне реактора, тем самым подчеркнув риск от использования цирконий-ниобиевых сплавов в качестве материалов оболочек топливных элементов. Среди основных направлений разработок по предотвращению подобных аварий важную роль занимает создание оболочечных труб твэлов из керамических композитов на основе карбида кремния (SiC) [1, 2]. Высокие эксплуатационные характеристики демонстрируют ламинированные композиты SiC-Zr [3]. Комбинируя два материала в слоистые композиты, возможно достичь оптимального сочетания их свойств.

В данной работе рассмотрен новый подход к формированию ламинированных композитов SiC-Zr с использованием прекерамических бумаг. Прекерамические бумаги – это композиты, состоящие из целлюлозной матрицы и заключенного в нее порошкового наполнителя. Применение таких материалов позволяет создавать многослойные композиции для спекания, контролируя состав, форму и толщину каждого слоя [4]. Таким образом при чередовании слоев бумаги на основе порошка SiC с фольгой Zr и варьировании условий спекания станет возможным создание композитов с требуемыми структурой и свойствами.

Целью данной работы являлось установление влияния температуры спекания на формирование микроструктуры ламинированных композитов SiC-Zr, полученных из прекерамических бумаг на основе SiC и фольги Zr.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- получение ламинированных композитов SiC-Zr путем искрового плазменного спекания прекерамических бумаг на основе SiC и фольги Zr;
- анализ микроструктуры полученных композитов.

Материалы и методы исследования

Для создания ламинированных композитов использовались высоконаполненные (90 масс. %) прекерамические бумаги, состоящие из целлюлозной матрицы и порошкового наполнителя SiC (ESK-SiC, Германия) с фракцией 4,0–5,5 мкм. Также использовалась циркониевая фольга (Россия) толщиной 40 мкм. Для получения композитов был использован

подход, основанный на формировании многоуровневых структур, состоящих из слоев прекерамической бумаги и фольги, с их последующим спеканием.

Синтез композитов осуществлялся по технологии искрового плазменного спекания на установке SPS 10–4 (GT Advanced Technologies, США). Образцы спекались в вакууме (~ 10 Па) при давлении 60 МПа в течении 10 минут. Первая серия образцов спекалась при температуре 1800 °С, а вторая при 1900 °С. Бумажные диски SiC и диски из циркониевой фольги, полученные в результате механической обработки просечкой диаметром 20 мм, были уложены в стопку и помещены в прессформу из высокопрочного графита в определенной последовательности: 6 слоев SiC – 1 слой Zr – 6 слоев SiC (рис. 1).

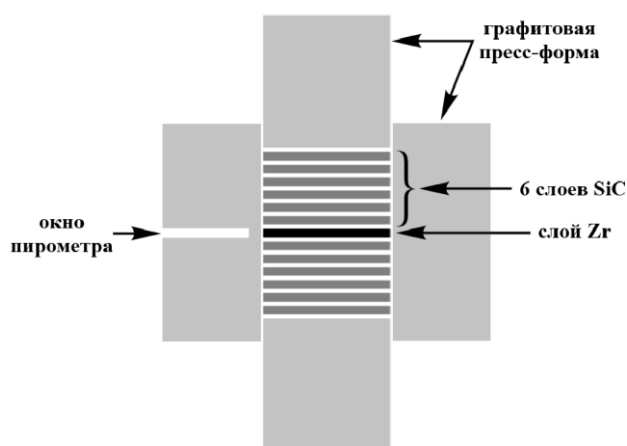


Рис. 1. Схема собранной прессформы с архитектурой образцов

Полученные после спекания прекерамической бумаги образцы керамики представляют собой плотные диски диаметром ~ 20 мм и высотой 2,0–2,5 мм без видимых расслоений и трещин. Поверхность образцов покрыта графитовой оболочкой. Оболочка из графитовой фольги, образованная при спекании материала, была удалена с поверхности образцов при механическом шлифовании алмазным диском и карбидокремниевыми бумагами.

Исследование микроструктуры синтезированных материалов проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (TESCAN, Чехия), оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС, Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты

На рисунках 2 и 3 представлены СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов композитов SiC-Zr, спеченных при температурах 1800 °С и 1900 °С соответственно.

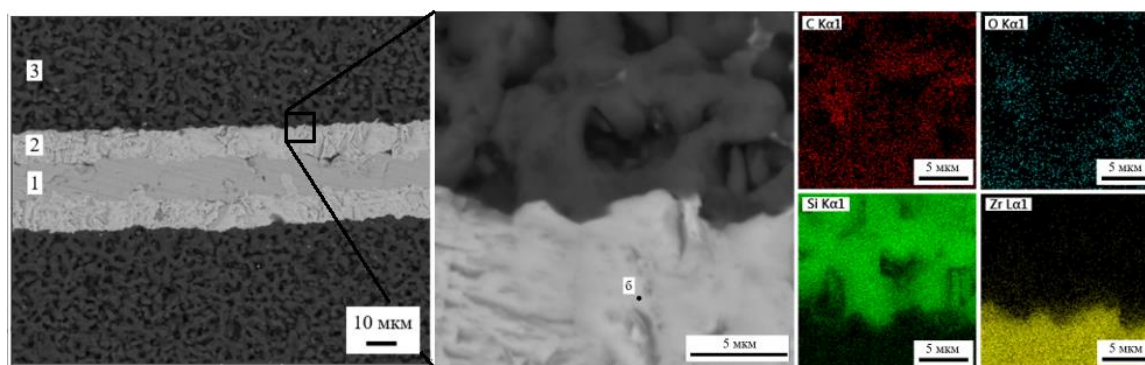


Рис. 2. Микроструктура и карты распределения элементов образца, спеченного при температуре 1800 °С

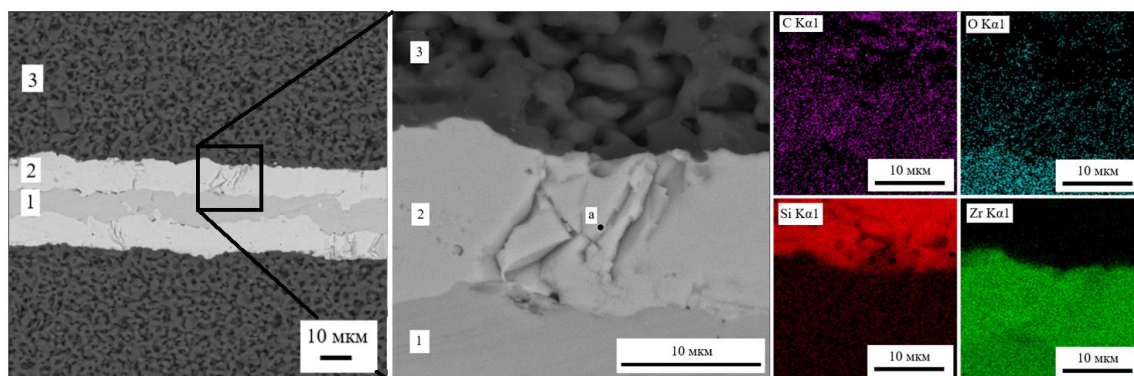


Рис. 3. Микроструктура и карты распределения элементов образца, спеченного при температуре 1900 °С

По микрографиям можно выделить три вида слоев в структуре материала. Слой 1 по своему расположению соответствует металлическому Zr. Область 2 по своей структуре соответствует участку взаимодействия между слоями 1 и 3. Можно отметить, что при увеличении температуры спекания с 1800 °С до 1900 °С, толщина 2 слоя осталась не прежней ~15 мкм. Слой 3 однозначно определяется, как пористая SiC керамика, полученная при ИПС прекерамических бумаг. Частицы порошка карбида кремния соединены перешейками, также отмечается наличие агломератов из частиц порошка. Поры имеют неправильную форму и связаны между собой. Можно отметить, что для температуры 1800 °С размер пор соответствует значениям (3–10) мкм, а при 1900 °С не превышают 5 мкм. Это говорит о большей плотности слоя SiC.

Из результатов ЭДС анализа выявлено, что реакционный первый слой представляет собой оксид циркония с некоторыми включениями углерода, слой 2 представляет соединение системы Zr-C-O, а третий слой непрореагировавший карбид кремния.

Заключение

В рамках проделанной работы были получены ламинированные SiC–Zr композиты из прекерамических бумаг на основе SiC и фольги Zr при разных температурах спекания 1800 °С и 1900 °С.

Установлено, что повышение температуры изотермической выдержки при ИПС с 1800 °С до 1900 °С ведет к уменьшению размера пор в структуре SiC слоя и, следовательно, к увеличению плотности. При этом влияния температуры ИПС на элементный состав и толщину слоев композита не было выявлено. Методом энергодисперсионной спектроскопии определен элементный состав каждого из слоев полученного композита. Первый слой представлен непрореагировавшим цирконием, второй слой – слой карбида циркония, и третий слой – пористой SiC-керамики.

Список литературы

1. Qiu B., Wang J., Deng Y., Wang M., Wu Y., Qiu S. Z. A review on thermohydraulic and mechanical-physical properties of SiC, FeCrAl and Ti₃SiC₂ for ATF cladding // Nuclear Engineering and Technology. – 2020. – Vol. 52, № 1. – P. 1–13.
2. Макаров Ф. Создание труб-оболочек твэлов из композиционных материалов на основе карбида кремния // Наноиндустрия. – 2017. – № 3. – С. 60–67.
3. Naslain R.R. SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2005. – Vol. 2, № 2. – С. 75–84.
4. Windsheimer H., Travitzky N., Hofenauer A., Greil P. Laminated object manufacturing of preceramic-paper-derived Si-SiC composites // Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19, № 24. – P. 4515–4519.