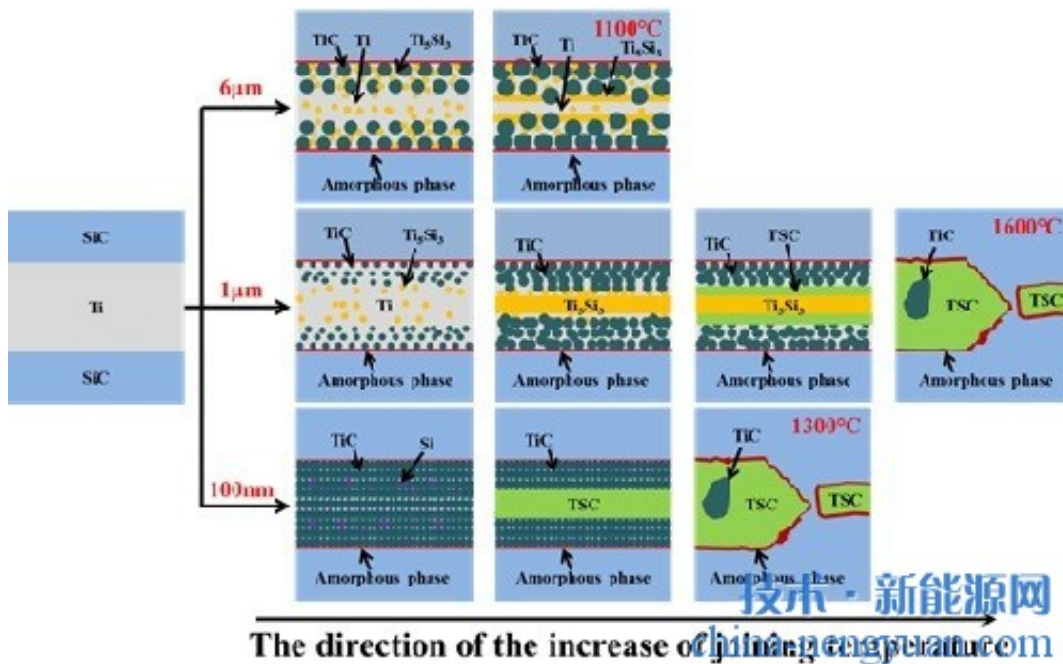


宁波材料所在核用碳化硅连接的尺度效应研究中取得进展



碳化硅及其复合材料（Silicon carbide and its composite material, SiC and SiC based composite）以其低中子吸收截面、良好的抗辐照性能、高温稳定性好以及优异的耐腐蚀抗氧化能力成为新一代事故容错型核燃料包壳材料的候选之一。

在实际应用中，由于陶瓷材料的本征脆性和不可变形性，制造形状复杂的碳化硅构件非常困难，采用较小尺寸的零部件连接成大尺寸复杂形状的器件是解决碳化硅及其复合材料加工难问题的方法之一。目前，碳化硅及其复合材料的连接方法有钎焊、扩散连接、玻璃相连接、瞬态共晶相连接等。电场辅助烧结技术（electric current field assisted sintering technology,

FAST）是在低温下烧结高致密精细陶瓷的有效方法，已在超高温陶瓷烧结等领域得到广泛的应用。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所核能材料团队与表面技术团队合作，通过FAST瞬态产生的等离子体子体加热样品，实现了碳化硅块体的连接。研究发现，高电流或高场强条件下，复合材料的连接具有局部烧结机制，温度分布只局限在界面附近，可有效控制热影响区，保护体材料。局部加热导致界面附近具有很高的温度梯度，可以促进元素扩散，最终达到平衡，所以可以在很短的时间内实现样品的连接。该技术可以有效避免非连接区域的高温损伤，对于核用碳化硅基复合材料包壳有重要的借鉴意义。

钛硅碳（Ti₃SiC₂）具有优异的耐高温和耐腐蚀性能，在高温下具有准塑性，并且它的晶格参数与碳化硅非常匹配（6H-SiC： $a=3.079$, $c=15.12$ ；Ti₃SiC₂： $a=3.068$, $c=17.669$ ），是碳化硅及其复合材料焊接层候选材料之一。近期，宁波材料所核能团队成功用FAST技术将Ti₃SiC₂流延膜做中间层实现了碳化硅陶瓷及其碳纤维增强碳复合材料的连接（Journal of Nuclear Materials, 466 (2015)：322-327；Carbon, 102 (2016)：106-115）。除了直接用Ti₃SiC₂做中间层之外，还可以用Ti做中间层在界面上原位生成Ti₃SiC₂相，实现连接。已有文献报道用Ti箔做中间层连接碳化硅及其复合材料，但是在反应区均有Ti-Si脆性相生成。Ti-Si脆性相在中子辐照条件下容易非晶化，并且它的热膨胀系数各向异性非常明显（例如Ti₃Si₃在a轴和c轴方向上的热膨胀系数分别为 $\alpha_c=5.98 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_a=16.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，两者之比可达到 $\alpha_c/\alpha_a \approx 2.7$ ），会严重削弱连接接头的力学性能。通过研究文献中的数据发现，使用的中间层Ti箔越厚，在界面上越容易生成Ti-Si脆性相，并且已有研究中所使用的Ti箔大多在微米级。

宁波材料所团队利用物理气相沉积（Physical vapor deposition, PVD）技术控制碳化硅表面Ti膜的厚度（100nm、500nm、1 μm、6 μm），用FAST技术实现了碳化硅的连接。研究表明，中间层的厚度对连接界面相组成和力学性能有重要影响。结果显示，用1 μm Ti膜做中间层时在600℃的低温下20min即可实现碳化硅的连接，其四点抗弯强度可达169.7(±37.5)MPa。深入的机理研究表明中间层的厚度决定了从基体碳化硅中扩散进来的Si原子和C原子在中间层中的浓度，因为在相同的连接温度下，能量是一定的，浓度的差异会对形核和晶粒长大动力学产生影响。在反应最开始的阶段，界面上的碳化硅分解成Si原子和C原子，并且向中间层Ti中扩散。由于C原子半径比较小，扩散速度快，会优先

扩散到中间层上，在界面上生成一层TiC。中间层厚度的影响具体可以分为以下两种情况：

(I) 纳米尺度的Ti膜做中间层

中间层比较薄，C原子在中间层中的浓度比较高，形核占主导地位，所以在界面上生成的TiC很致密，这层致密的TiC作为扩散壁垒会阻止Si原子从SiC基体一侧继续向未反应的Ti膜扩散，从而防止了Ti₅Si₃这种脆性相的生成。随着连接温度的升高，新形成的TiC、在致密的TiC层形成之前扩散进来的少量Si原子以及未反应的Ti原子反应生成三元化合物Ti₃SiC₂，反应方程式为 $2\text{TiC} + \text{Ti} + \text{Si} =$

Ti₃SiC₂。所以纳米尺度Ti膜做中间层时随着连接温度的升高，中间层上相的演变顺序为：Ti→TiC→Ti₃SiC₂。

(II) 微米或者亚微米尺度的Ti膜做中间层

中间层比较厚，C原子在中间层中的浓度降低，形核比较少，所以在界面上形成的TiC层不致密，从碳化硅中分解出来的Si原子会穿过这层不致密的TiC进入到中间层中形成Ti₅Si₃。随着连接温度的升高，反应生成的TiC和Ti₅Si₃以及扩散进来的Si原子反应生成三元化合物Ti₃SiC₂，反应方程式为 $10\text{TiC} + \text{Ti}_5\text{Si}_3 + 2\text{Si} = 5\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 。所以微米或者亚微米尺度的Ti膜做中间层时随着连接温度的升高，中间层上相的演变顺序为：Ti→TiC+Ti₅Si₃→TiC+Ti₃SiC₂。

当温度增加到1500 °C或者更高时，少量Ti₃SiC₂会发生分解生成TiC： $\text{Ti}_3\text{SiC}_2 \rightarrow \text{Si(g)} \uparrow + 3\text{TiC}_{0.67}$ ，同时Ti₃SiC₂分解得到的Si原子会向界面扩散并且捕获C原子，在界面上形成SiC相或者富Si的Si_{1+x}C非晶相，实现部分无缝连接。

以上研究结果表明传统碳化硅的连接中，通过控制原始中间层的厚度，可控制中间层与SiC的界面反应以及界面相组成，从而实现SiC的低温快速有效连接。辐照条件下连接层的耐腐蚀、耐辐照、耐高温取决于中间连接层的相组成和分布，因此该研究对于核用碳化硅连接技术有重要的借鉴作用，并得到审稿人的高度评价。该工作已在国际期刊《欧洲陶瓷学会杂志》（Journal of the European Ceramic Society）上在线出版。

该研究获得国家自然科学基金项目（NO.91226202，NO.91426304和NO.51502310）、中科院战略先导专项（NO.XD A03010305）的支持。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/103091.html>