

面向等离子体 SiC/C 功能梯度材料的研究

Investigation on SiC/C Functionally Graded Plasma-facing Material

武安华, 葛昌纯, 李江涛, 曹文斌

(北京科技大学特种陶瓷粉末冶金研究室, 北京 100083)

WU An-hua, GE Chang-chun, LI Jiang-tao, CAO Wen-bin

(Laboratory of Special Ceramics & PM, University of

Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 用热压制备了 SiC/C 功能梯度材料 (Functionally Graded Materials, FGM)。评估了 SiC/C FGM 的微观组织和物理性能。其中 SiC/C FGM 的耐等离子体冲刷行为显示了它们在核聚变实验装置中作为面向等离子体材料的良好应用前景。

关键词: 功能梯度材料; 面向等离子体材料; 耐等离子体冲刷

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2002) 06-0025-04

Abstract: SiC/C FGM was fabricated by hot pressing. The microstructures and physical properties of SiC/C FGM are evaluated. Some plasma-relevant performances of SiC/C FGM show their good application perspective as plasma-facing materials in fusion experimental facilities.

Key words: functionally graded material; plasma-facing material; plasma erosion resistance

石墨已广泛应用于当今的托卡马克 (Tokamak) 核聚变实验装置中, 碳-碳复合材料还被国际热核实验反应堆 (International Thermal-Nuclear Experimental Reactor, ITER) 遴选为候选材料之一^[1]。但碳基材料在 600~1000K 有太高的化学溅射产额以及在大于 1200K 的等离子体腐蚀条件下出现辐射增强的升华现象, 导致等离子体被碳严重污染, 为此人们正在采取不同的措施来解决这个问题。用含 Si 和 B 的无机化合物与 He 在托卡马克装置中通过原位辉光放电硅化和硼化制成的硅基、硼基膜能有效地减少等离子体中的轻杂质^[2], 但这种膜厚度有限, 只有 70~100nm, 使用寿命太短, 而且用于高热流部件 (如偏滤器等) 是无效的, 因为薄膜很快被腐蚀掉。

低 Z (原子序数) 材料 SiC 用于聚变堆有一系列优点, 如良好的高温性能、耐腐蚀、低密度, 特别是 SiC 辐照后的低活化。为减少等离子体被碳污染, 人们已尝试用各种方法在碳基底上敷以 SiC 涂层, 但由于热膨胀系数不同及高温加热/冷却循环, 在碳基体与涂层界面产生热应力从而导致 SiC 涂层出现裂纹, 甚至剥落。

日本科学家在 1986 年首先提出了功能梯度材料的概念^[3]。即选择两种不同性质的材料, 通过连续改变材料的组成和结构, 得到呈连续、平衡变化的非均

质材料, 因而减少了由于热膨胀系数失配造成的热应力, 避免裂纹生成及材料失效。

日本学者已用 CVD 或 CVI 方法制备出 SiC/C 复合材料和梯度材料^[4], 但这种方法有周期长 (常需要 100h), 成本高以及难以获得厚的梯度层等缺点。用粉末叠层-热压方法已制备出很多 FGM 体系, 但用热压法制备 SiC/C FGM 却鲜有报道。

本研究采用 FGM 这个材料新概念, 制备了结合石墨的高抗热冲击性和 SiC 的高耐等离子体腐蚀性能于一体的 SiC/C FGM, 并且研究了这些材料与等离子体冲刷相关特性的测试结果。

1 实验

实验所用原料采用市售 β -SiC 粉、活性 C 粉和 B 粉。原料的物理化学性能如表 1 所示, 其中活性 C 粉和 B 粉用作 SiC 的烧结助剂。配料置于玛瑙罐乙醇介质中球磨混合 6h, 在空气中烘干, 混合粉末过 100 目筛。制备 SiC 陶瓷时, 可将配料直接放入 $\phi 40\text{mm}$ 石墨模具中; 而制备 SiC/C FGM 时, 须按照不同的分布系数, 计算各梯度层的质量, 并将各梯度层的配料手工叠层布料置于 $\phi 40\text{mm}$ 石墨模具中, 在 Ar 气氛, 25MPa 压力、1950 高温下保温 1h 的条件下热压烧结, 获得 SiC/C FGM。试样大小均为 $\phi 40\text{mm} \times 6\text{mm}$ 。

以该工艺分别制备了SiC 陶瓷, 两层的SiC/ C 非FGM 和4 层、7 层的SiC/ C FGM。其组成成分分别为:

SiC 陶瓷: 95SiC+ 5 (B+ C) (质量分数/ %)

SiC/ C 非FGM: 100SiC+ 100C

4 层SiC/ C FGM (T4): 100C+ (60C+ 40SiC) + (20C+ 80SiC) + 100SiC (体积分数/ %)

7 层SiC/ C FGM (T7): 100C+ (60C+ 40SiC) + (40C+ 60SiC) + (20C+ 80SiC) + (10C+ 90SiC) + (5C+ 95SiC) + 100SiC (体积分数/ %)

表1 原料的物理化学性能

Table 1 The characteristics of starting powders

粉末	粒度/μm	纯度/ %
βSiC	0.05~0.5	> 97
活性C	< 1	> 95
B	2~3	> 90

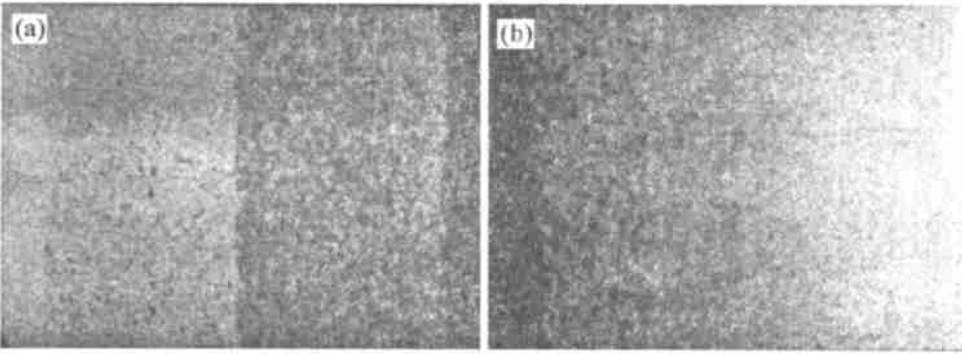


图1 SiC/ C FGM 的微观结构 (a) FGM T4 的微观结构; (b) FGM T7 的微观结构
Fig.1 Morphology of SiC/ C FGM (a) Morphology of FGM T4; (b) Morphology of FGM T7

力, 避免裂纹生成及材料失效。但是各过渡层之间的热膨胀系数必然有差异, 从而导致在制备或服役中出现热应力, 影响材料的整体性能。从微观结构来看, 在制备过程中产生的热应力不足以影响材料的整体性能。为检查热应力对材料服役过程的影响, 对SiC/ C 非FGM, T4 和T7 进行淬水实验, 样品在硅钼炉中加热到500 并保温2min, 然后在室温下循环淬水。

根据材料抗热冲击断裂的有关理论:

$$\Delta T_{\max} = R S \times \frac{1}{0.31r_m h}$$

式中: R 为热应力断裂抵抗因子, S 为材料的形状因子, r_m 是材料的半厚, 这些是材料固有特性, 测试条件对其不产生影响; h 是表面热传递系数, 淬水情况下, h 为0.4~4.1, 而从1000 和500 向0 辐射时, h 值分别为0.00398和0.0147^[5]。等离子体面对

以SCAN360 扫描电镜观察了T4 和T7 的微观结构; 用淬水实验检查了样品的抗热震性能。与等离子体冲刷性能有关的检测由核工业西南物理研究院检测。

2 结果与讨论

2.1 SiC/ C FGM 微观结构

图1 是SiC/ C FGM 的微观结构图。图1a, b 分别是T4 和T7 的微观结构图。从图中可见, SiC 呈梯度变化, 界面结合清晰, 没有微观裂纹。C 含量较高的层, C 明显表现出定向排列平行于层面, 这与定向加压有关。另外, 与T4 相比, T7 由于各梯度层成分差异较小, 其界面两侧结构组织的差异变小, 其整体的结构组织变化也表现出渐变的特点。

2.2 热震实验

尽管FGM 是组成和结构呈连续、平衡变化的非均质材料, 减少了由于热膨胀系数失配造成的热应

材料的工作条件是面对500~1500 的高温热流辐射, 所以淬水实验条件远比材料服役条件苛刻, 有益于检测热应力对材料性能影响状况。

实验结果表明, 对于两层SiC/ C 非FGM 淬水5 次后就已出现裂纹并剥落, 而SiC/ C FGM T4 淬水33 次后出现裂纹并剥落, 而T7 淬水52 次以后, 尚完好无缺, 宏观上未见任何裂纹。证明随着梯度层的增加, 热应力的影响逐渐减小, 当材料层数增加到7 层以上时, 热应力对材料服役性能已无明显影响。

2.3 化学溅射

将SiC 陶瓷放入分析室 (极限真空: 1.33×10^{-8} Pa), 加热至800 , 保温20~30min 除气, 降至室温后, 重新升温, 并用3keV, $4.6 \times 10^{15} (s^{-1} \cdot cm^{-2})$ 的离子束辐照样品, 同时用置于样品前方1cm 处的四极质谱计采用载波技术原位检测 D^+ 束辐照样品感生的 SiD_4^+ / CD_4^+ 随温度的变化情况。

化学溅射的实验结果如图 2 所示。以 B+C 为烧结助剂的 SiC 陶瓷在 D^+ 辐照下化学溅射率在 500K 时, SiD_4 和 CD_4 分别为 2.8 和 10 (arb.), $SiD_4 + CD_4$ 产额为 SMF-石墨的 CD_4 产额的 47%; 700K 时, SiC 陶瓷 $SiD_4 + CD_4$ 产额为 SMF-石墨的 CD_4 产额的 47%; 温度继续提高, SiC 陶瓷的化学溅射产额只有 SMF-石墨的 20% ~ 30%。这一结果与 HL-1M 中现在采用的原位硅化涂层一致, 但由于 SiC/C FGM 厚度为毫米量级 (如 1mm), 按 HL-1M 中每次放电对 PFM 的刻蚀率 0.5nm 计算, SiC/C FGM 可经历 2×10^6 次放电。这与原位硅化涂层可经历几次放电相比是有很大提高的^[6]。

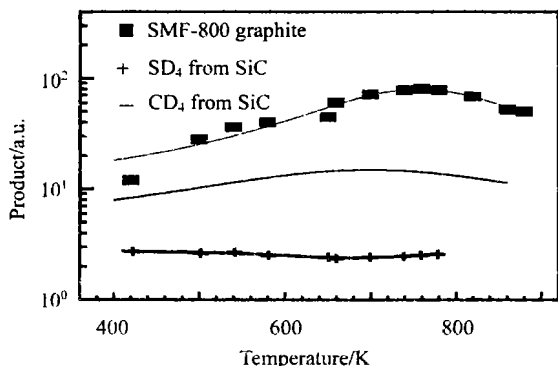


图 2 SiC 陶瓷与 SMF-800 石墨的化学溅射产额与温度的关系
Fig. 2 The chemical sputtering yields of SiC and graphite SMF-800

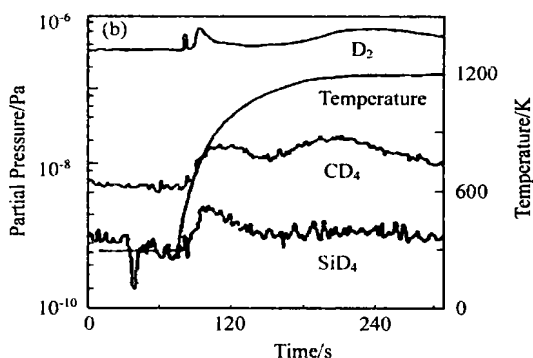
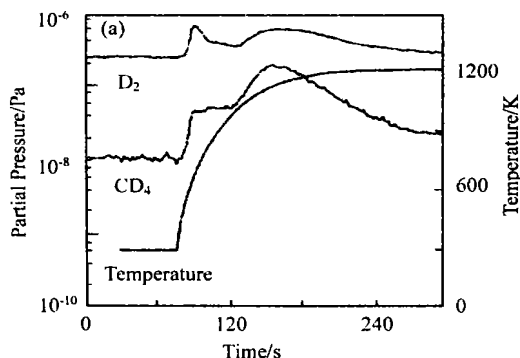


图 3 SiC 陶瓷和石墨的热解吸谱 (a) SMF-800 石墨; (b) SiC 陶瓷

Fig. 3 The thermal desorption spectra of SiC ceramic and graphite (a) graphite SMF-800; (b) SiC ceramic

变宽, 表明晶体缺陷明显增加。

3 结论

- (1) 在 25MPa 压力、1950 高温下热压烧结制备了块体 SiC/C FGM, 其 SiC 层的厚度大于 1mm。
- (2) 随着 SiC/C FGM 梯度层的层数增加, 其残

2.4 热解吸

热解吸实验流程为: 实验样品 ($\phi 10mm$) 机械抛光 超声清洗 化学溅射装置主真空室 除气处理 注入 H 离子 测样品的热解吸性能, 具体参数如下:

真空除气: 1273K, 2h, $10^{-6}Pa$;

注入 H 离子: T_{room} , $E = 2.5kV$, $I = 10\mu A$, 用束流积分器记录注入剂量;

热解吸: 在连续升温过程中 ($T_r \sim 1300K$), 用四极场质谱仪测试其气体释放量随温度的变化关系。

热吸附的实验结果如图 3 所示。SiC 陶瓷的 CD_4 放气率远远低于 SMF 石墨的 CD_4 放气率, 同时 SiC 陶瓷的 SiD_4 放气率远小于 SiC 陶瓷的 CD_4 放气率, 它们均相差一个数量级。SiC 陶瓷的 D_2 和 CD_4 的峰值温度也明显大于石墨的 D_2 和 CD_4 的峰值温度, 证明 SiC 陶瓷的 D_2 和 CD_4 的升华激活能远远高于石墨。

2.5 原位辐照

将 SiC/C FGM T7 和 SMF-800 石墨置入 HL-1M 装置进行综合性能测试, 其辐照参数为: $30eV$, $3.6 \times 10^{20} H^+ \cdot cm^{-2}$ 。经 HL-1M 等离子体原位辐照后, SEM 观察表明, SiC/C FGM 的 SiC 层完好无损, 如图 4c 和 d 所示。显示了良好的耐辐照和热冲击性能, X 射线衍射表明其衍射峰没有变化, 辐照前后 SiC 层组织结构无明显变化。而 SMF-800 石墨的微观结构则有明显变化, X 射线衍射显示辐照后石墨衍射峰

余热应力对材料服役状况下性能的影响逐渐减小, 当梯度层为 7 层以上时, 热应力对在聚变堆服役条件下的材料性能无明显影响。

- (3) SiC/C FGM 的等离子体冲刷性能检测结果显示该材料体系能够满足核聚变堆苛刻的工作条件, 可望用作下一代等离子体面对材料。

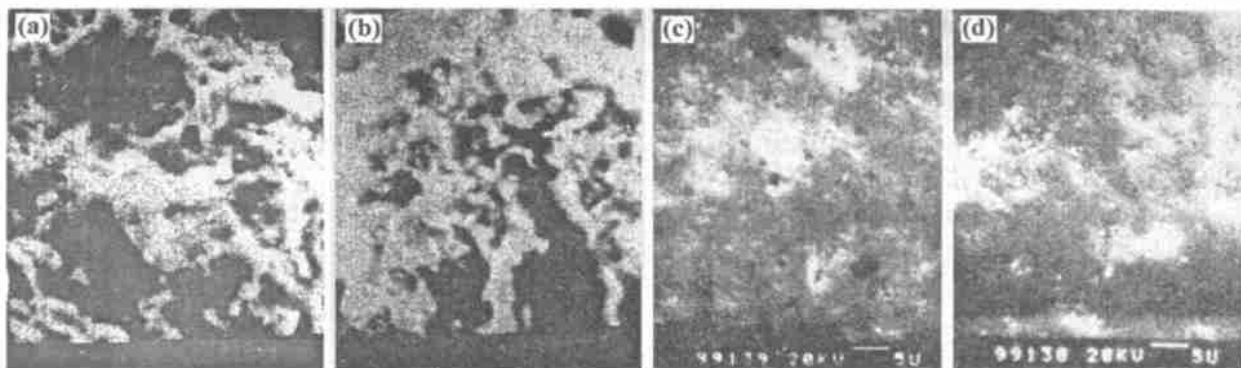


图4 SMF-800 石墨和 SiC/C FGM T7 辐照前后的微观结构

(a) 辐照前的石墨; (b) 辐照后的石墨; (c) 辐照前的 T7; (d) 辐照后的 T7

Fig. 4 SEM micrographs of graphite SMF-800 and SiC/C FGM before and after plasma irradiation

(a) graphite before plasma irradiation; (b) graphite after plasma irradiation;

(c) T7 before plasma irradiation; (d) T7 after plasma irradiation

参考文献

- [1] 钱家溥. 96 中国材料研讨会论文集, 1998, 3 (2): 209- 215.
- [2] QIAN J P, ROTH J, SONG J R, et al. Development of multi-element doped graphite and its modification of chemical erosion [J] · J Nucl Mater, 1998, 706: 258- 263.
- [3] 新野正之, 平井敏雄. 日本复合材料学会志, 1987, 13 (6): 257 - 264.
- [4] TOSHI Hirai. Functionally graded materials, Materials Science and Technology. A comprehensive Treatment, V.17B, Processing of Ceramics, part 2, edited by Richard J. Brook, 1996.

[5] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能 [M] . 北京: 清华大学出版社, 1992, 155- 157.

[6] 曹文斌: 博士后出站报告, 北京理工大学, 2000.

基金项目: 国家“863”计划资助项目 (863-715-011-0230)

收稿日期: 2001-02-26

作者简介: 武安华 (1969-), 男, 河南, 博士生, 现从事先进陶瓷和粉末冶金方面的研究, 联系地址: 北京科技大学特种陶瓷粉末冶金研究室 (100083)。

清华大学朱宏伟、吴德海

等人首次直接合成 20cm 超长 CNTs

清华大学机械工程系博士研究生朱宏伟与指导教师吴德海教授于 2002 年 5 月 3 日在世界著名杂志《Science》(美国《科学》) 上发表了题为《Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands》的学术论文, 该文标志着清华大学在世界上首次直接合成了 20 cm 超长单壁碳纳米管束。

为实现高纯超长单壁碳纳米管的批量制备, 该课题组对立式催化裂解设备进行改进并精确控制工艺参数, 首次直接合成了 20cm 超长单壁碳纳米管束。超长单壁碳纳米管束, 看上去类似头发丝, 在 1150 的氢气中催化裂解正己烷、二茂铁和步吩的混合溶液, 得到这种超长产物。管束中的单壁碳纳米管定向性良好, 纯度高达 85 %, 且生长连续, 长径比 > 108 是迄今为止世界上最长的碳纳米管。同时, 该方法设备简单、成本低、产物纯度高、产量大, 适于实现工业化。

与传统的化学气相沉积(CVD)方法相比较, CVD

合成 CNTs 仍然处于实验室阶段, 存在产量低、纯度差、定向性不好、工艺参数难以控制等缺点, 导致单壁碳纳米管的价格居高不下, 为科研与应用带来极大的障碍。此外, CVD 方法所制备的单壁碳纳米管的长度均为微米量级。立式浮动催化裂解法是大批量连续制备多壁碳纳米管和碳纳米纤维的一种有效方法。该方法设备简单、成本低、产量大, 可实现连续生产。

由于单壁碳纳米管束的本征超长性和结构完整性, 使其具有独特的电学、力学性能和化学稳定性, 在气体储存、复合材料、量子导线、电子器件和催化剂载体等方面将具有广泛的应用。例如, 其密度仅为钢的六分之一, 抗拉强度为钢的 100 倍; 载流密度为铜线的 1000 倍。通过优化工艺参数, 可以进一步控制超长单壁碳纳米管束的直径和长度, 从而用作宏观“纳米管电缆”, 甚至可以制成宏观碳纳米管超导线。另外, 单壁碳纳米管电机制动器产生的应力比普通肌肉高, 应变比高模量的铁电体大很多, 能够获得更高的能量转换效率, 将使人造肌肉梦想成为现实。

(曹茂盛)