

核用碳化硅纤维增强碳化硅复合材料研究进展

欧阳琴^{1,2}, 王艳菲^{1,2}, 徐剑^{1,2}, 李寅生¹, 裴学良^{1,2}, 莫高明^{1,2},
李勉^{1,2}, 李朋¹, 周小兵^{1,2}, 葛芳芳^{1,2}, 张崇宏^{2,3}, 何流^{1,2},
杨磊^{2,3}, 黄政仁^{1,2}, 柴之芳¹, 詹文龙^{2,3}, 黄庆^{1,2}

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 2. 先进能源科学与技术广东省实验室, 惠州 516000; 3. 中国科学院 近代物理研究所, 兰州 730000)

摘要: 碳化硅纤维增强碳化硅(SiC_f/SiC)复合材料具有低中子毒性、耐中子辐照和耐高温氧化等特性, 成为先进核能系统重要的候选结构材料。近年来, 国内外学术界和工业界针对核用 SiC_f/SiC 复合材料开展了大量研究工作, 取得了一系列重要的研究进展。针对 SiC_f/SiC 复合材料面向核用所关注的重点方向, 如核用 SiC 纤维、纤维/基体界面相、复合材料制备工艺、数值仿真、腐蚀行为和表面防护、连接技术以及辐照损伤等方面, 本文进行了综述和讨论, 并针对核用要求指出了 SiC_f/SiC 复合材料存在的主要问题和可能的解决思路, 希望对该材料的进一步研发和最终应用有所裨益。

关键词: 复合材料; 结构材料; 核材料; 碳化硅; 辐照损伤; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Research Progress of SiC Fiber Reinforced SiC Composites for Nuclear Application

OUYANG Qin^{1,2}, WANG Yanfei^{1,2}, XU Jian^{1,2}, LI Yinsheng¹, PEI Xueliang^{1,2}, MO Gaoming^{1,2},
LI Mian^{1,2}, LI Peng¹, ZHOU Xiaobing^{1,2}, GE Fangfang^{1,2}, ZHANG Chonghong^{2,3}, HE Liu^{1,2},
YANG Lei^{2,3}, HUANG Zhengren^{1,2}, CHAI Zhifang¹, ZHAN Wenlong^{2,3}, HUANG Qing^{1,2}

(1. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Huizhou 516000, China; 3. Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Silicon carbide fiber reinforced silicon carbide (SiC_f/SiC) composites have become the preferred candidate for structural applications in advanced nuclear energy systems, because of their low neutron toxicity, neutron irradiation tolerance and high-temperature oxidation resistance. In recent years, both academia and industry either domestic or abroad have carried out a lot of researches on SiC_f/SiC composites for nuclear application, and numerous important achievements have been made. This paper summarized and analysed some critical directions of SiC_f/SiC composites for nuclear applications, including nuclear-grade SiC fibers, fiber/matrix interfaces, composite processing,

收稿日期: 2022-03-16; 收到修改稿日期: 2022-05-11; 网络出版日期: 2022-05-15

基金项目: 宁波市“3315 计划”A 类创新团队和顶尖人才项目(2018A-03-A); 先进能源科学与技术广东省实验室创新团队(HND20TDTHGC00); 中国科学院战略性先导科技专项(A 类)(XDA21010205)
Ningbo “3315 Plan” Innovation Team Project and Top Talent Project (2018A-03-A); Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory (HND20TDTHGC00); CAS Priority Research Program (XDA21010205)

作者简介: 欧阳琴(1981-), 男, 副研究员. E-mail: ouyangqin@nimte.ac.cn

OUYANG Qin (1981-), male, associate professor. E-mail: ouyangqin@nimte.ac.cn

通信作者: 黄庆, 研究员. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

HUANG Qing, professor. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

modeling and simulation, corrosion behavior and surface protection, joining technology, as well as radiation damage. The key issues and potential solutions of SiC_f/SiC composites for nuclear applications have been pointed out in account to the requirements, anticipating to be beneficial to promoting further researches and final applications.

Key words: composite material; structural material; nuclear material; silicon carbide; radiation damage; review

能源是人类生存、发展以及构建美好生活的重要基石,而利用清洁能源将是人类社会实现可持续发展的关键。核能作为一种高效清洁能源,是实现“双碳”发展目标和应对全球气候变化的重要手段之一^[1]。而自 2011 年日本福岛第一核电站发生事故以来,安全成为核电发展的第一要素^[2]。核电行业将提升事故容错能力放在发展的首位,对压水堆用核材料在极端条件下的结构稳定性提出了更高要求^[2]。正在研发的先进核裂变堆型,如钍基熔盐堆、超高温反应堆、超临界水反应堆、铅冷快堆等第四代核反应堆和具有“吃干榨净”潜力的加速器驱动核能系统,都对核用结构材料的高温稳定性、耐高剂量中子辐照和耐腐蚀性能等提出了更严格的要求^[3-5]。

核用结构材料是先进核反应堆选型的基础,决定了反应堆最终运行的工况条件和安全冗余度。传统核用锆合金等结构材料不能满足包壳材料和其它结构件工作温度高和寿命周期长的要求^[6]。与金属材料相比,陶瓷材料具有优异的高温结构强度和耐腐蚀特性,其中立方相碳化硅($\beta\text{-SiC}$)陶瓷具有低中子活性、耐中子辐照、抗高温蠕变、耐氟盐和金属腐蚀、抗高温氧化、高热导率等优良特性,是下一代核燃料包壳、面向强辐照环境结构组件和散裂靶结构单元及核聚变堆流道插件等应用的理想材料之一^[7-8]。但是, SiC 陶瓷材料固有的脆性使其难以满足高可靠性的结构应用要求,而具有优异损伤容错能力的碳化硅纤维增强碳化硅(SiC_f/SiC)复合材料成为先进核能系统的重要候选结构材料^[6-9]。

近年来,国内外学术界和工业界针对核用 SiC_f/SiC 复合材料开展了大量研究工作,取得了诸多重要的研究进展^[8-9]。本文从先进核能系统对高安全结构材料的需求出发,对核用 SiC_f/SiC 复合材料所涉及的材料和工艺,如连续 SiC 纤维、纤维/基体界面相、复合材料制备工艺、数值仿真、腐蚀行为和表面涂层、连接密封技术与辐照损伤评价等方面,进行了较为全面的综述,并初步探讨了目前存在的主要问题和可能的解决思路。

1 连续 SiC 纤维

1.1 连续 SiC 纤维产品及特征

连续 SiC 纤维具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化、抗蠕变和耐辐照等优异性能,是制备先进陶瓷基复合材料的重要增强增韧相^[8,10]。连续 SiC 纤维的制备方法主要有化学气相沉积(CVD)法和先驱体转化法等,其中先驱体转化法是目前制备细直径连续 SiC 纤维的主要方法,已实现工业化生产并发展形成了三代系列化的产品^[11]。(1)第一代 SiC 纤维的代表产品为 Nicalon 纤维,特征是高氧含量($\sim 12\%$,质量分数)、高碳含量($\text{C}/\text{Si} \approx 1.3$)和低结晶度,因此其弹性模量较低,高温结构稳定性和抗氧化性较差,在空气中最高仅能承受 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 温度^[11]。(2)第二代 SiC 纤维的代表产品为 Hi-Nicalon 纤维,采用电子束辐照交联工艺大幅降低了氧含量($\leq 1\%$,质量分数),但碳含量仍然较高、偏离化学计量比($\text{C}/\text{Si} \approx 1.4$)。由于氧含量降低,第二代 SiC 纤维的弹性模量、耐高温和抗蠕变性能都有了大幅提高,但其抗氧化性能仍不足^[11]。(3)第三代 SiC 纤维的代表产品为 Hi-Nicalon Type S、Tyranno SA 和 Sylramic 纤维,通过电子束辐照交联或高温裂解除氧等工艺实现了低氧含量($< 1\%$,质量分数),具有近化学计量比组成($\text{C}/\text{Si} < 1.1$)和高结晶结构。与前两代纤维相比,第三代 SiC 纤维的弹性模量、耐高温、抗氧化和抗蠕变等性能都得到了显著提升^[11]。

1.2 连续 SiC 纤维核用研究

SiC_f/SiC 复合材料以其优异的高温强度、辐照稳定性、化学稳定性和低感生放射性^[11],成为聚变堆和先进裂变反应堆重要的候选结构材料^[12]。日本福岛核事故后, SiC_f/SiC 复合材料被认为是一种理想的事事故容错核燃料(ATF)包壳材料,受到核工业和学术界的广泛关注^[13]。

SiC_f/SiC 复合材料在核能领域的应用研究早期主要集中在含 SiC_xO_y 非晶相的第一代 Nicalon 纤维^[8],研究发现这种纤维的 SiC_f/SiC 复合材料被低剂量中子辐照后强度会发生明显下降。这是因为纤维中的

SiC_xO_y 非晶相在辐照过程中会转变为 SiC 和气相 CO , 导致纤维发生结晶和严重的体积收缩^[8]。与此同时, 采用化学气相渗透(CVI)工艺制备的 β - SiC 基体经辐照会发生肿胀。 SiC 纤维与 SiC 基体在辐照过程中发生不同的体积变化, 导致两相分离和复合材料最终力学性能降低^[9]。

Hasegawa 等^[14]采用低氧含量的第二代 Hi-Nicalon 纤维代替第一代 Nicalon 纤维, 发现能够显著提高 SiC_f/SiC 复合材料的耐辐照性能。在 $1040\text{ }^\circ\text{C}$ 、 43 dpa 辐照条件下, Hi-Nicalon 纤维表现出优异的微结构稳定性, 没有出现显著的晶粒生长^[14]。Osborne 等^[15]利用高通量同位素反应器对 Hi-Nicalon 纤维进行中子辐照, 发现辐照效应会减小纤维直径并提高致密化程度, 导致拉伸强度升高, 在 2 dpa 时达到峰值, 但是辐照还会导致纤维体积收缩 2.2% , 这对复合材料的整体性能不利。Henager 等^[16]也发现 Hi-Nicalon 纤维被辐照后拉伸强度略有提高, 但纤维收缩会造成其与基体脱粘, 降低复合材料性能。

进入 21 世纪以来, 随着第三代 SiC 纤维的问世, 核用 SiC_f/SiC 复合材料研究又迎来了新的发展机遇^[8]。利用第三代 SiC 纤维制备的 SiC_f/SiC 复合材料表现出良好的耐辐照性能, 经 10 dpa 剂量的中子辐照, 其力学性能没有显著降低^[17]。第三代 SiC 纤维在高温($1000\text{ }^\circ\text{C}$)和高辐照剂量(80 dpa)条件下仅发生轻微肿胀, 密度稍微降低($<1\%$), 与 β - SiC 基体具有较好的结构匹配性^[18]。

研究发现在轻水反应堆的常规工作温度($230\sim 340\text{ }^\circ\text{C}$)和辐照条件($2\sim 11\text{ dpa}$)下, Hi-Nicalon Type S 和 Tyranno SA 纤维增强的 SiC_f/SiC 复合材料均表现出优异的耐辐照性能^[19], 而 Sylramic 纤维增强的 SiC_f/SiC 复合材料会产生较大的肿胀, 力学性能下降明显^[20]。Sylramic 纤维由于含有质量分数 2.3% 的硼元素, 其中 ^{10}B 原子会俘获中子, 并嬗变成 He , 不适合用来制备核用 SiC_f/SiC 复合材料^[9]。因此, 目前核用 SiC_f/SiC 复合材料主要采用 Hi-Nicalon Type S 和 Tyranno SA 纤维, 这两种核用 SiC 纤维的主要性能如表 1 所示。

美国橡树岭国家实验室^[9]对 Hi-Nicalon Type S 和 Tyranno SA3 纤维增强 SiC 复合材料的辐照行为进行了深入的对比研究, 发现后者的辐照稳定性要优于前者。经过 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 44 dpa 剂量的中子辐照后, Hi-Nicalon Type S 纤维增强 CVI SiC 复合材料在纤维位置出现了孔洞, 发生了严重的纤维与基体界面脱粘(图 1(a)); 而 Tyranno SA3 纤维并未出现类似的脱粘问题(图 1(b))。这可能是由于 Hi-Nicalon

表 1 核用第三代 SiC 纤维的主要性能^[21-23]

Table 1 Key properties of the third-generation SiC fibers for nuclear application^[21-23]

	Hi-Nicalon	Type S	Tyranno	SA
Fiber diameter/ μm	12		10	
Tow number	800		800	
Linear density/ $(\text{g}\cdot\text{km}^{-1})$	195		170	
Bulk density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.85		3.10	
Tensile strength/GPa	3.1		2.4	
Tensile modulus/GPa	380		380	
Si content/(%, in mass)	69		67	
C content/(%, in mass)	31		31	
O content/(%, in mass)	0.8		<1	
C/Si	1.05		1.08	
Thermal conductivity/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	24		65	

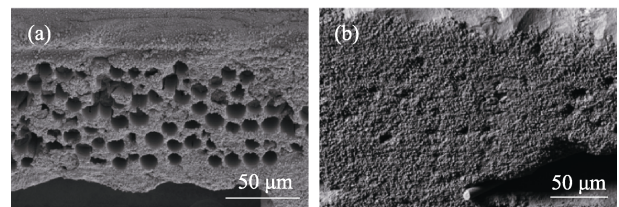


图 1 采用不同 SiC 纤维增强 CVI SiC 复合材料经中子辐照后的 SEM 照片^[9]

Fig. 1 SEM images of CVI SiC composites reinforced with different SiC fibers after neutron irradiation^[9]
(a) Hi-Nicalon Type S fiber; (b) Tyranno SA3 fiber

Type S 纤维晶粒较小, 其肿胀程度小于 CVI SiC 基体, 导致纤维与基体界面脱粘; 而 Tyranno SA3 纤维晶粒较大, 其肿胀程度与 CVI SiC 基体相当, 从而避免了脱粘^[9]。

SiC 纤维的中子辐照肿胀行为与其游离碳的含量和分布状态有关。虽然 Hi-Nicalon Type S 纤维和 Tyranno SA3 纤维中游离碳的含量相当, 但是 Hi-Nicalon Type S 纤维中的游离碳均匀地分布在粒径约为 50 nm 的 SiC 晶粒间, 而 Tyranno SA3 纤维中的游离碳主要集中在纤维芯部, 表面几乎无游离碳^[9]。尽管游离碳对 SiC 纤维耐辐照性能的影响机制还不完全清楚, 但是通过比较 Hi-Nicalon Type S 和 Tyranno SA3 纤维的辐照特征, 可以看出游离碳的石墨化程度可能会对辐照导致结构变化产生较大影响。与 Hi-Nicalon Type S 纤维相比, Tyranno SA3 纤维中游离碳的晶粒尺寸更大且石墨化程度更高, 因此辐照后的结构也更加稳定^[9]。并且, Tyranno SA3 纤维的导热性能也明显优于 Hi-Nicalon Type S 纤维。在相同工艺条件下, 采用前者制备的 SiC_f/SiC 复合材料的热导率为 $22\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 而使用后者制备的 SiC_f/SiC 复合材料的热导率仅为 $8.5\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[24]。

为了进一步提高损伤容限,最近法国科学家^[25]采用第三代 SiC 纤维 Tyranno SA4 纤维制备核用 SiC_f/SiC 复合材料。与 Tyranno SA3 纤维相比, Tyranno SA4 纤维具有更高的拉伸强度,与 Hi-Nicalon Type S 纤维相当。高强度有利于防止裂纹迅速扩展到表面导致失效,并提高复合材料在高应力水平下的耐疲劳性,同时有助于在中子辐照下保持强的界面剪切应力,从而延缓材料的失效^[25]。但有关 Tyranno SA4 纤维增强 SiC 复合材料的环境腐蚀和中子辐照实验还有待开展。

由上可见,通过发展高性能的连续 SiC 纤维, SiC_f/SiC 复合材料的耐辐照性能已经取得了长足进步,但仍面临着许多挑战^[26]。Hi-Nicalon Type S 纤维采用先进的电子束辐照不熔工艺,性能优异,工艺稳定,我国福建立亚新材料有限公司已经实现了量产。但如何进一步提高 SiC_f/SiC 复合材料的辐照稳定性和导热性能仍需要深入研究。与 Hi-Nicalon Type S 纤维相比, Tyranno SA 纤维增强 SiC 复合材料具有更高的辐照稳定性和导热性能。然而, Tyranno SA 纤维涉及的合成技术难度更高,它含有的微量铝元素,目前尚不清楚被中子轰击后是否会发生嬗变及其对 SiC_f/SiC 复合材料会产生何种影响。国防科技大学和中国科学院宁波材料技术与工程研究所等单位在开展含铝 SiC 纤维的研制工作,但仍处于工程化前期,尚未实现规模化生产。此外,对于 SiC 纤维中氧含量作用的研究多集中于 SiC_xO_y 非晶相的影响,而对于晶格氧和晶界氧的影响研究较少。

2 纤维/基体界面相

纤维与基体之间的界面相作为 SiC_f/SiC 复合材料的重要组成部分,决定了纤维和基体材料之间力、热、电等性质的耦合传递,对复合材料的强度、断裂韧性、耐辐照、耐腐蚀以及热导率等关键性能产生重要影响。SiC_f/SiC 复合材料的界面相主要有热解碳(Pyrolytic Carbon, PyC)、六方氮化硼(Hexagonal-BN, h-BN),以及(SiC/BN)_n和(SiC/PyC)_n多层结构等^[27-30]。然而,上述界面相在核用环境下都存在结构和性能失效的问题^[31]。例如,PyC 在中子辐照下会发生收缩-肿胀-无定型的结构演变,导致明显的界面脱黏^[32];h-BN 中的 B 元素具有极高的中子吸收截面,在中子辐照下会发生嬗变,生成 He,从而导致界面相失效^[32];PyC 和 h-BN 多层结构的界面相也存在类似的问题,辐照下界面相被破坏而导致界面剪切强度和界面摩擦应力减小^[33-34]。图 2 展

示了 SiC_f/SiC 复合材料经中子辐照前后的显微照片,从图中可以看出,辐照后的 PyC 界面相几乎完全消失,纤维和基体间发生明显的界面脱黏现象,这会导致复合材料的整体力学性能大幅度降低^[35],同时还会造成复合材料热导率下降、腐蚀加速和裂变气体溢出等问题^[9,36]。

针对核反应堆极端服役环境下 SiC_f/SiC 复合材料愈加突出的界面相失效问题,美国橡树岭国家实验室^[9]给出了核用界面相的设计要求(图 3):在辐照下具有良好的尺寸稳定性;能够实现界面处的裂纹偏转;纤维与基体间界面结合强度适中,使纤维能够从基体中拔出;与 SiC 和反应堆环境具有良好的化学相容性等。同时,核用界面相还应具备工艺上的可实施性,即在沉积过程中不与 SiC 纤维发生反应;在基体沉积过程中具有良好的化学稳定性;可以制得薄的界面相涂层等。近年来,国际上针对核用界面相开展了一些研究工作,主要包含两个方面:优化界面相结构和寻找新型界面相材料。

2.1 优化界面相结构

通过优化微结构来缓解辐照体积变化和调控应

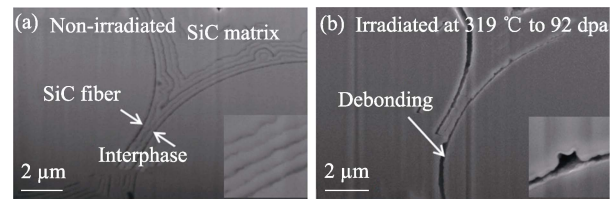


图 2 以 PyC 为界面相的 SiC_f/SiC 复合材料中子辐照前(a)和辐照后(b)的界面微观结构^[35]

Fig. 2 Interfacial microstructures of SiC_f/SiC composites with PyC as a interphase before (a) and after (b) neutron irradiation^[35]

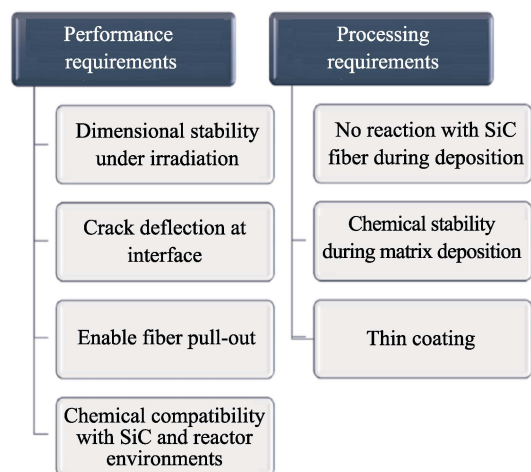


图 3 开发用于高剂量辐照环境的 SiC_f/SiC 复合材料对于界面相的性能和工艺要求^[9]

Fig. 3 Performance and processing requirements for development of the interphase between fiber and matrix in SiC_f/SiC composites for use in high-dose radiation environments^[9]

力是目前核级界面相的主要设计思路之一。美国橡树岭国家实验室的 Snead 等^[37]设计了具有多孔与多层结构 SiC 界面相的 SiC_f/SiC 复合材料, 并发现在快中子辐照下, 这些多孔或多层 SiC 界面相的显微结构变化较小, 说明多孔和多层结构对缓解辐照体积变化有一定帮助。但是, 辐照后多孔 SiC 界面相的 SiC_f/SiC 复合材料强度降低了约 35%, 而具有多层 SiC 界面相结构的复合材料强度降低 8%~20%。Koyanagia 等^[35]考察了 5 层交替沉积的 PyC-SiC 界面相多层结构, 其中每一层 PyC 的厚度为 10 nm, SiC 厚度为 100 nm。该多层结构界面相在 300 °C、100 dpa 辐照下, 硅原子会从 SiC 基体或纤维向 PyC 相扩散, 互扩散虽然使纤维-基体界面增强, 但也会造成复合材料脆性断裂。此外, 还有学者^[38]提出无界面相的 SiC_f/SiC 复合材料结构设计, 虽然这种复合材料不存在界面相耐辐照稳定性的问题, 但是其断裂韧性和抗热震性等力学性能还需综合评估。

2.2 新型界面相探索

新的界面相材料体系一直以来都是极端环境下复合材料研究的重点, 也是核用材料研究的全新课程。理论分析表明, 当基体与纤维的界面强度低于纤维自身强度时(约纤维强度的 60%), 裂纹会在界面处发生偏转而实现准韧性断裂^[39]。为此, 通过 CVD、溶胶-凝胶法等^[40-42]方法可以制备满足要求的氧化铝^[43]、氧化硅^[44]、氧化锆^[45]等氧化物界面相, 以及碳化硼^[46]、碳化钛^[47]等碳化物界面相, 对 SiC_f/SiC 复合材料的界面裂纹偏转能起到较好的促进作用^[40,46], 从而有助于提升复合材料的韧性。不过这类界面相材料的辐照稳定性报道并不多, 是否能够胜任新一代核用界面相的需求有待进一步研究。

近年来, 三元层状材料 MAX 相作为核用界面相材料受到了一定关注。MAX 相具有与 PyC 和 h-BN 相似的六方层状晶结构, 在外加应力作用下通常会出现滑移、曲屈、扭结等变形特征, 造成界面裂纹偏转, 从而提升复合材料的韧性。此外, MAX 相材料兼具高热导和耐辐照等特性^[48-50], 作为界面相材料可以对复合材料的导热性能和耐辐照性能发挥正面影响。德国埃朗根-纽伦堡大学的 Filber-Demut 等^[51]利用电泳沉积法将 Ti₃SiC₂ 颗粒包覆在 SCS-6 型 SiC 纤维表面, 并从理论上讨论了其作为陶瓷基复合材料界面相的可行性。但是所采用的 Ti₃SiC₂ 颗粒尺寸都在微米尺度, 而且电泳沉积法较难在 SiC 纤维织物中实现均匀沉积, 对沉积工艺的挑战较大。近期, 中国科学院宁波材料技术与工

程研究所^[52-54]通过熔盐法在碳纤维和 SiC 纤维表面原位生长了 Ti₂AlC、Ti₃SiC₂ 等 MAX 相涂层, 并利用聚合物浸渍裂解工艺将其制备成复合材料。研究表明 MAX 相涂层在高温下与先驱体转化陶瓷基体发生反应形成二元非化学计量比碳化物, 该二元非化学计量比碳化物界面相经离子模拟辐照后表现出良好的结构稳定性, 且与 SiC 具有良好的辐照肿胀匹配性^[55]。如何控制高温下 MAX 界面相的结构演变、减少与纤维的界面反应, 以及避免界面相在后续复合材料制备过程中的相变分解是下一步需要解决的问题。

满足核用要求的界面相设计仍是当前复合材料研究的一个热点与难点, 无论是传统 CVD 工艺制备的涂层新结构还是新发展的 MAX 相等涂层体系, 都需要综合评价界面相的辐照效应和结构演变规律。另外, 中子辐照下界面相材料嬗变产物的聚集和迁移也是未来研究的重点, 这将直接影响微裂纹的扩展和与热导相关的声子耦合。

3 复合材料制备工艺

在先进核能系统中, SiC_f/SiC 复合材料面临极端物理化学环境的考验, 如高温、高剂量中子辐照、强腐蚀、强磨损等, 对 SiC_f/SiC 复合材料的结构和组成提出了极大的挑战。例如, 复合材料需具备以下特点: 低孔隙率, 以防止裂变气体扩散; 高纯度, 以利于低放射化学处置; 高结晶度, 以增强热导率、耐腐蚀和耐磨损性能^[9]。随着陶瓷基复合材料在航空航天等非核领域的迅猛发展, SiC_f/SiC 复合材料制备方法也逐步成熟主要包括先驱体浸渍裂解法(Polymer infiltration and pyrolysis, PIP)、化学气相渗透法(Chemical vapor infiltration, CVI)、纳米浸渍与瞬时共晶法(Nano-infiltrated transient eutectoid, NITE)、反应熔渗法(Reactive melt infiltration, RMI)和多种工艺联用法。这些制备方法各有优缺点, 下面将分别予以讨论。

3.1 先驱体浸渍裂解法

PIP 工艺制备 SiC_f/SiC 复合材料的具体流程为: 在真空条件下将先驱体溶液浸渗入 SiC 纤维预制体中, 然后在一定条件下实现先驱体的原位交联固化, 再在高温下裂解形成 SiC 陶瓷基体, 如此反复, 通过多次浸渍/裂解过程实现复合材料的致密化。我国陶瓷基复合材料领域著名学者董绍明研究员常引用《庄子》中的一句话“一尺之棰, 日取其半, 万世不竭”来高度概括 PIP 技术的基本特征, 也形象指出了

该工艺存在难以实现复合材料完全致密化的难题。

传统 PIP 工艺虽然简便易行,但是由于采用了富碳的聚碳硅烷作为先驱体,在裂解过程中会释放出大量低分子量的气态产物,并伴随着较大的体积收缩。因此,该工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料存在残余碳含量高、 SiC 晶粒结晶度低、丝束间孔隙率高和热导率低等问题。针对上述问题,国内外学者通过优化先驱体组分和结构、改进裂解工艺等方法对 PIP 工艺进行了改进。在优化先驱体组分结构方面,采用具有近化学计量比的液态聚碳硅烷结合低温固化技术,可以获得致密度高、孔隙率低、近化学计量比的 SiC 基体^[56-57]。在改进裂解工艺方面,采用耐温性更好的第三代 SiC 纤维并提高裂解温度,可以有效提高 SiC 基体的结晶度,从而获得热导率和耐辐照性能更优异的 SiC_f/SiC 复合材料^[58-59]。在先驱体裂解工艺过程中引入热模压工艺可以显著提高 SiC_f/SiC 复合材料的致密度和力学性能,并缩短制备周期^[60]。

最新的研究表明电泳沉积(Electrophoretic deposition, EPD)能够很好地改善 PIP 工艺致密化问题,具体操作过程是先通过 EPD 技术将纳米 SiC 颗粒沉积到纤维编织件中,降低纤维束之间的空隙率,再经 PIP 工艺将陶瓷先驱体填充微小空隙,反复裂解浸渍后可制备得到高致密度的 SiC_f/SiC 复合材料^[61-62]。Ivekovi 等^[63]将 EPD 结合 PIP 技术,选用具有近化学计量比的前驱体 SMP-10(Starfire Systems Inc., USA),复合材料浸渍一次先驱体并在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 裂解后的热导率达到 $34\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,浸渍裂解三次后的热导率提高至 $42\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

PIP 工艺由于存在残余碳含量高、 SiC 结晶度低和热导率低等不足而没有得到核能研究领域的重视,这与聚碳硅烷先驱体的陶瓷化技术发展有很大的关系。随着具有近化学计量比转化特征的先驱体材料研发不断推进,基于 PIP 工艺制备 SiC_f/SiC 复合材料的成本优势与性能优势可能会使其逐步接近核能结构材料的应用要求。

3.2 化学气相渗透法

相较于 PIP 采用固态或者液态先驱体进行裂解的方法, CVI 法在高温下将小分子的含硅碳元素气体直接转化为 SiC 基体,对于高纯度复合材料的制备具有较大优势。CVI 工艺制备 SiC_f/SiC 复合材料的基本流程为:将 SiC 纤维编织件放入 CVI 反应室中,通入含有硅碳元素的气态先驱体(如三氯甲基硅烷等),气态先驱体被定向输送到编织件处,通过编织件的孔隙扩散到 SiC 纤维的表面,活化的气态先驱体在纤维表面成核生长生成 SiC 基体。

CVI 工艺的优势有:制备温度相对较低,对纤维和涂层的损伤较小;获得的 SiC 基体纯度高,杂质含量低;适合制备复杂形状构件。因此, CVI 已成为国内外广泛采纳的核用 SiC_f/SiC 包壳管部件的制备方法。然而通过 CVI 工艺制备复合材料仍存在孔隙率高、致密度不均匀、结晶度低、热导率低、制备周期长和工艺复杂等问题。

当前克服 CVI 工艺孔隙率高、制备周期长的研究思路之一,是在基体中引入 SiC 晶须或纳米线来填充孔隙。韩国原子能研究院 Kim 与 Kang 等^[64-65]发现在纤维预制件中引入 SiC 晶须可在纤维或纤维束之间获得更高的初始孔隙率并增大 SiC 沉积的表面积,提高基体的渗透效率和致密化速率,从而有效降低了 SiC_f/SiC 复合材料孔隙尺度和孔隙率,但表面的晶须数量密度较高,会造成早期堵塞,阻碍复合材料中心区域的有效渗透。因此,建议晶须数量密度沿复合材料厚度方向从低到高梯度分布,以实现均匀致密化。Tao 等^[66]通过在石墨芯棒上引入 SiC 纳米线(SiC_{NWs})形成了 SiC 管纤维预制体独特的谷峰结构,制备出致密的 SiC 包壳管,如图 4 所示。与传统工艺相比, SiC 纳米线有效填充了 CVI SiC_f/SiC

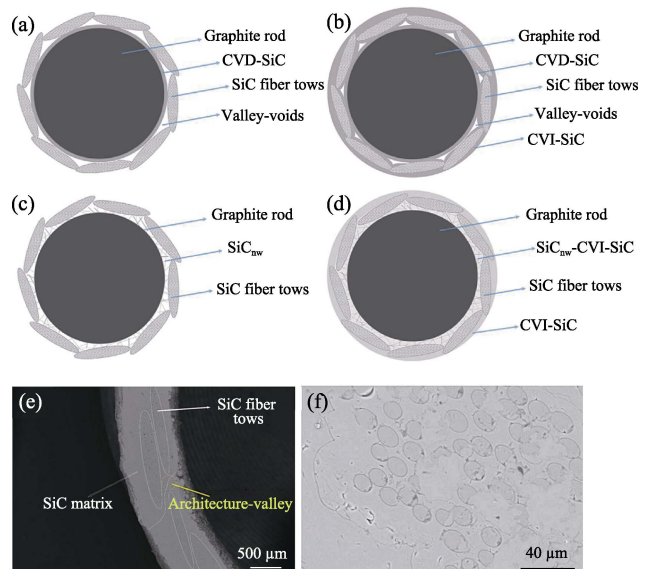


图 4 两种类型的包壳管致密化过程示意图(a~d), 纳米线增强 SiC 包壳管的微观结构((e)低倍率 SEM 照片, (f)纤维束间的 SEM 照片)^[66]

Fig. 4 Schematic illustration of densification process of two types of cladding tubes (a-d) and microstructures of as-obtained three-layer-NWs SiC cladding tube (at low magnification (e) and intrabundle area (f) of the SiC_f/SiC composite layer)^[66]

(a) Preform structure of the three-layer SiC cladding tube before CVI process; (b) Structure of the three-layer SiC cladding tube after CVI process; (c) Preform structure of the three-layer-NWs SiC cladding tube before CVI process; (d) Structure of the three-layer SiC_{NWs} cladding tube after CVI process

复合材料的孔隙,使包壳管的密度由 2.63 g/cm^3 提升至 2.78 g/cm^3 。

CVI 法制备复合材料的 SiC 基体具有高纯度的特点,这对于提高包壳管的耐腐蚀和耐辐照性能非常有利。同时还应该注意到 CVI 工艺所采用的原料和工艺条件与 SiC 纤维以及界面相有较大的区别,这会造成基体、界面相、纤维的晶体结构和物理化学性质有较大差异,这些差异有可能造成界面处的理化性能失配,需要开展更深入的研究。

3.3 纳米浸渍与瞬时共晶法

2002 年,日本科学家 Akira Kohyama 等^[67]首次提出了 NITE 工艺。该工艺是将 SiC 纤维预制体浸渍到由纳米 SiC 颗粒与烧结助剂(如 Y_2O_3 、 Al_2O_3)混合制成的浆料中,干燥后再经热压烧结实现致密化。NITE 工艺制备的 SiC_f/SiC 复合材料具有致密度高、结晶度高、热导率高、制备周期短等优点,但制备过程中的高温高压条件容易对 SiC 纤维造成损伤,且基体中残余的烧结助剂可能含有中子毒物。

NITE 工艺中的烧结助剂的种类与用量、烧结温度及压力等因素会显著影响 SiC_f/SiC 复合材料的致密度、微观结构和性能^[68]。为了获得满足核用要求的 SiC_f/SiC 复合材料,探索不含中子毒物的烧结助剂体系至关重要。Kohyama 等^[69]用 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 烧结助剂制备 SiC_f/SiC 复合材料,并进行核用环境考核,发现该工艺制备的复合材料的 He 气渗透率比其他工艺低 2~6 个数量级。Konishi 等^[70]研究了烧结助剂体系对 SiC_f/SiC 复合材料辐照肿胀行为的影响,并发现 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系的肿胀率($\sim 0.2\%$)远小于钇铝石榴石(YAG)体系(3.86%)。Parish 等^[71]系统研究了三种烧结助剂体系($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)对 SiC 陶瓷耐水热腐蚀性能的影响规律,发现 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 烧结助剂体系表现出最优的耐水热腐蚀性能。

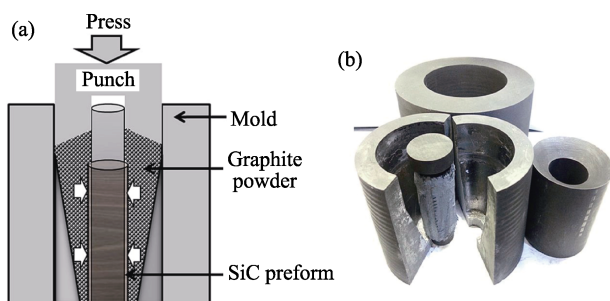


图 5 NITE 工艺制备管状 SiC_f/SiC 复合材料的新模具结构示意图(a)和模具及管状样品实物图片(b)^[72]

Fig. 5 Schematic diagram of new graphite mold for preparing tubular SiC_f/SiC composites via NITE process (a), and photograph of new graphite mold and tubular specimen (b)^[72]

Yu 等^[72]针对 NITE 工艺制备管状 SiC_f/SiC 复合材料,提出了一种新型石墨模具结构,如图 5 所示。使用填充石墨粉的模具进行热压,可以将轴向压力转变为径向压力,有效促进管状 SiC_f/SiC 复合材料的致密化,获得了相对密度为 94%、弯曲强度达 185 MPa 的 SiC_f/SiC 复合材料包壳管。

由此看出,NITE 工艺需要通过加压辅助实现致密化,这对于核能应用的 SiC_f/SiC 复合材料包壳管等特殊形状工件的制备和加工提出了巨大挑战。开发低中子毒物烧结助剂有可能降低 NITE 工艺的烧结温度并实现无压烧结,但是不可避免会形成高体积分数的晶界相,有可能增大中子辐照下的缺陷和裂纹尺寸。

3.4 反应熔渗法

反应熔渗法利用原位固液反应来制备陶瓷基复合材料。RMI 工艺制备 SiC_f/SiC 复合材料的基本流程为:首先制备出多孔的连续 SiC 纤维增强碳基中间体,随后将硅熔液或硅蒸汽通过中间体的空隙渗透进中间体,与预先形成的碳基体反应生成 SiC 基体。

RMI 工艺的优势是复合材料的孔隙率低,力学性能和热导率高。此外,RMI 工艺构件变形量小,易实现近净成型。硅与碳反应的厚度大约为 $10 \mu\text{m}$,只有合适的孔径分布及孔隙率才能使渗硅达到一定厚度并制备出性能优异的 SiC 复合材料^[73-74]。胡建宝等^[75]基于国产 KD-II 型 SiC 纤维,利用 RMI 工艺制备了高致密的 SiC_f/SiC 复合材料,气孔率仅为 1.6%,室温弯曲强度达 521 MPa,热导率达 $41.7 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

RMI 法存在的最大问题是 SiC_f/SiC 复合材料中存在大量未反应的游离硅(体积分数通常为 12%~18%)。由于硅的熔点是 $1410 \text{ }^\circ\text{C}$,因此基于 RMI 工艺制备的复合材料通常适合在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的应用。而当服役温度高于 $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,基体中残留 Si 的扩散能力加强,沿 SiC 晶界扩散进而侵蚀 SiC 纤维及涂层,严重降低了复合材料的性能^[76]。此外,RMI 工艺还会造成复合材料基体中残余未反应完全的碳^[66],使得复合材料耐氧化、耐腐蚀性能降低。考虑到核能系统的高温、强腐蚀、强辐照、强氧化等极端环境,RMI 法尚未应用于制备核用复合材料。未来围绕 RMI 工艺,无论是核用还是非核用,都需要从实现硅和碳完全反应,转化为近化学计量比 SiC 来设计反应路径并优化工艺条件。

3.5 多种工艺联用

多种工艺联用是通过有效结合各种工艺在制备 SiC_f/SiC 复合材料过程中的优势,规避劣势,从而提高致密度、优化微观结构并改善样件性能。具有

代表性的联用工艺有 PIP+CVI 和 CVI+NITE 等。

美国国家航空航天局(NASA)^[77]采用 PIP 联用 CVI 制备 SiC_f/SiC 复合材料,前期采用液态先驱体浸渍预制件,待毛细管力无法驱动液态先驱体进入细小孔隙后再采用 CVI 工艺渗透小分子气态先驱体,从而获得较高的致密化程度。

Liu 等^[78]研究了 CVI SiC 的沉积量和沉积速率对 CVI 联用 PIP 制备 SiC_f/SiC 复合材料性能的影响。对于 CVI 沉积 SiC 基体,沉积速率相对较低是有利的,而且对于给定的纤维预制件,存在最佳的 SiC 基体沉积量。在该沉积量下,最终制备的复合材料的力学性能达到峰值,几乎是单一 PIP 或 CVI 路径的两倍。

李鸣等^[79]提出了 CVI 联用 NITE 的复合材料制备技术,首先通过短时间的 CVI 沉积强化 SiC 纤维预制体结构,并为陶瓷浆料浸渍预留浸渗孔隙;再以纳米 SiC 粉末、烧结助剂和陶瓷先驱体 PCS 为原料,通过真空浸渗和电泳浸渗相结合的方法获得结构紧密的复合材料坯体;最后经过热等静压烧结制备出密度为 2.77 g/cm³ 的 SiC_f/SiC 薄壁管状样品。该方法在制备长尺寸的 SiC_f/SiC 复合材料包壳管中展现出应用潜力。

综上所述可以看出,无论是简单易行的 PIP 工艺还是结晶度高的 CVI 工艺,甚至高致密化的 NITE 和低成本 RMI 工艺,各自都存在优缺点,也都难以同时满足核用环境对 SiC_f/SiC 复合材料高致密、高纯度、高结晶度和低成本化要求。未来发展需要对各自工艺进行优化改进,并在此基础上综合利用各种工艺的优势,开发多工艺联用新技术。另外,目前陶瓷烧结技术出现的一些新方向也值得借鉴和关注,如闪烧技术和冷烧技术等。新的陶瓷烧结机制和工艺有可能为核用 SiC_f/SiC 复合材料发展带来新的契机。

4 复合材料构件数值仿真

为了改善 SiC_f/SiC 复合材料设计和制造的经济局限性,降低与制造、设计和认证有关的成本至关重要,也是当今需要迫切解决的技术问题之一。而降低成本的有效解决途径之一就是开发可靠的有限元数值模拟方法,通过这种方法,可以精确预测 SiC_f/SiC 复合材料从损伤到失效的全过程以及该过程中不同阶段的力学性能,反馈优化工艺制造过程,缩短产品的研发制造周期,从而最终达到降低成本的目的。其中,建立可靠分析模型的关键在于考虑

SiC_f/SiC 复合材料各组分以及各组分间的微观力学参量(主要包括纤维与基体的模量、韧性,界面结合强度等)对于宏观力学性能的影响,但受限于 SiC_f/SiC 复合材料表现出的脆性和微观力学参数测试水平,微观力学研究工作进展缓滞。近年来,随着微观测试样品的制备技术和微观力学测试技术水平提升, SiC_f/SiC 复合材料的微观力学研究工作取得了显著进步^[80]。但到目前为止, SiC_f/SiC 复合材料构件的整体力学性能评估仍然面临着微观参量缺失的问题,主要原因在于一些原位微观力学参量难以通过现有的力学实验途径精确获取^[81-83]。而微观参量缺失又将导致宏观力学性能计算无法实现,所以建立可靠的数值分析模型势在必行。

在对自动化需求不断增加的情况下,诸如编织、缠绕等复杂成型过程被不断应用于制备 SiC_f/SiC 复合材料,并且在复杂的环境工况加载下,编织、缠绕等构件的力学性能也因其独特的介观结构而异于层合板构件。其中,用于先进核能系统的 SiC_f/SiC 复合材料包壳管状预制体成型工艺主要分为缠绕成型和编织成型(图 6(a,b))。对于最终构件的宏观性能来说,影响因素包括但不限于基体/纤维本征属性和界面、纤维体积分数、纤维空间分布、孔隙率^[84]以及纤维的交叠方式等。

为了对 SiC_f/SiC 复合材料包壳管的力学行为进行数值分析,必须建立与实际情况相匹配的数值分析模型。由于编织、缠绕等成型纤维位于陶瓷基体内部的几何位置复杂,难以对 SiC_f/SiC 复合材料的基体进行准确建模,即使有连续性建模,其后续的网格划分质量也不理想。考虑到计算的时间成本,现有的分析计算模型多采用层合板模型对其进行力学性能分析,但这些计算模型都未考虑真实的介观结构(如纤维编织、缠绕)对于构件宏观力学性能的影响。与材料性能设计成熟度较高的纤维-树脂体系复合材料不同,目前 SiC_f/SiC 复合材料既没有完善的材料性能设计标准,又缺少大量计算数据对比验证的可靠细观力学分析方法^[85],其力学性能评估的标准还有待于整个研究领域形成主流的评价体系。

近年来,一种面向微观参量获取的多尺度力学分析方法为复杂微观结构影响下的复合材料构件的有限元计算分析提供了参考。这种方法假设基体是均质、各向同性的,纤维纱线束是各向异性的,其微观力学参量由微观代表性体积单元(RVE)模型计算获取^[86-87]。该方法将微观 RVE 模型获取的单层力学性能参量作为宏观力学性能仿真的参数输入,从而实现参数由微观、介观再到宏观层级传递的多尺度

的有限元数值仿真。Feng 等^[88]在微观尺度开发了具有周期性边界条件的三维 RVE 模型来预测横向拉伸/压缩和面内/面外剪切性能作为编织管力学性能的参数输入, 其张力与扭转力被施加到管子上, 表现为微观力学参量对于宏观力学性能的影响。该研究还与使用层压板简化的管的性能进行了比较, 结果如图 7(a)所示, 图中面内剪切损伤因子定义为剪切应力与剪切强度的比值。显而易见, 在同一个阶段, 编织管比层合管具有更高的损伤因子, 这意味着在同等应力下编织管将提前达到损伤破坏的阈值。而两种分析模型的计算偏差是编织管波纹引入的应力集中导致的。Tang 等^[89]也在研究中使用了多尺度计算分析法对包壳管的失效进行了准确的预测, 并将计算结果与使用层压板简化管的性能进行了比较。结果如图 7(b)所示, 安全系数定义为剪切应力与剪切强度的比值, 由于层合板管状模型未考虑构件真实的介观缠绕结构并忽略了纱线之间的重叠效应所引起的应力集中, 导致层压管模型高估了结构强度, 其安全系数相差 36.7%。

有限元仿真是降低 SiC_f/SiC 复合材料制造成本, 缩短开发周期的有效工具。进行有效有限元仿真的关键在于考虑微观参量对于宏观力学性能的影响。采用多尺度的数值分析方法, 将微观参量与宏观力学性能关联起来, 使计算更加准确与可靠。但是, 目前使用有限元数值仿真 SiC_f/SiC 复合材料构件的力学性能评估体系仍不够完善, 还需要更多的研究者参与探索, 以形成完整统一的评价标准。针对核能应用的有限元仿真技术至今还未得到足够重视, 这主要是由于缺乏辐照条件下有限元分析数据库, 对于多尺度条件下辐照缺陷的演化和传递也没有足够的数据库支撑, 这个领域的研究仍然存在着空白。

5 腐蚀行为与表面涂层

核用包壳材料与冷却剂之间的化学反应是影响安全性和寿命的重要因素。SiC 在热水中发生腐蚀主要是由于 SiC 和热水反应形成 SiO₂, 而 SiO₂ 在水热环境中不稳定, 易与 H₂O 反应生成 Si(OH)₄ 而溶解。因此, SiC 的腐蚀速率主要取决于 SiO₂ 的形成速率^[90-95]。美国橡树岭国家实验室 Terrani 等^[96]使用带有水溶液数据库(AQS2)的 thermo calc 软件包提取热力学参量并进行了平衡计算, 如图 8 所示, 在 573 K 和 15 MPa 条件下, SiC 将与 H₂O 反应, 通过多种路径形成 SiO₂, 如反应式(1)~(4)所示。

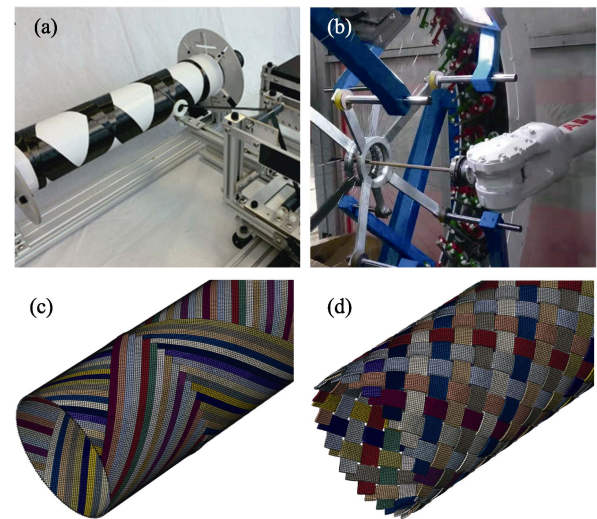
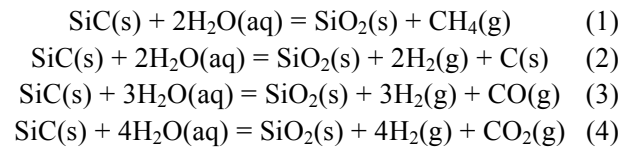


图 6 包壳管成型工艺
Fig. 6 Cladding tube forming technology
(a) Winding technology^[88]; (b) Braiding technique^[89]; (c) Winding mesostructure^[88]; (d) Braided mesostructure^[89]

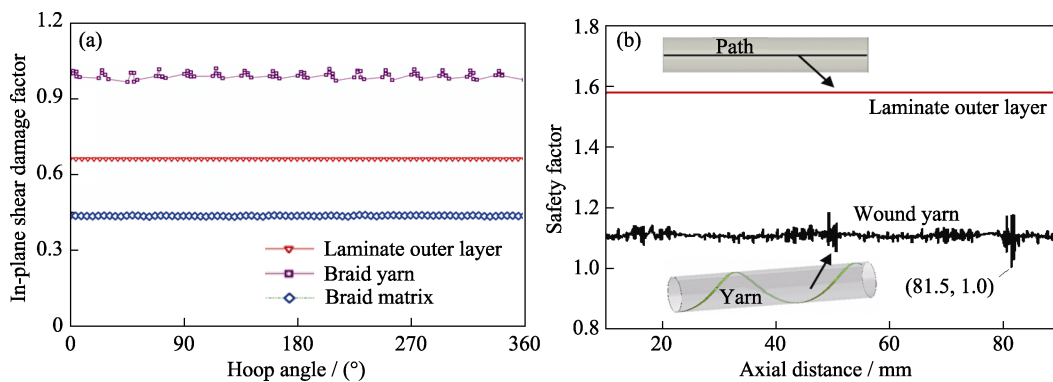


图 7 编织管与层合管在轴向的面内损伤系数(a)^[88]和缠绕管与层合管在轴向的剪切安全系数(b)^[89]
Fig. 7 In-plane damage factors of the braided tube yarn, braided tube matrix, and laminated tube in the hoop direction (a)^[88] and safety factor of shear stress of the winding tube and laminated tube (b)^[89]

SiC 的耐蚀性与制备工艺紧密相关。韩国原子能研究所 Kim 等^[97]比较了不同制备工艺 SiC 在热水环境中的质量变化,如图 9 所示。研究表明, CVD SiC 材料比其他工艺的单相 SiC 具有更加优异的抗腐蚀性能。在相同的热水环境中, NITE SiC 的失重率要比 CVD SiC 高一个量级^[71],这主要是因为晶界处残余的 Si 和烧结助剂等杂质元素会加速腐蚀^[98-99]。在相同腐蚀环境下, CVD SiC 腐蚀 210 d 后的失重率约为 0.011%, 而双层 SiC 复合材料管腐蚀 90 d 后的失重率为 17.5%, 三层结构 SiC 复合材料管腐蚀 60 d 后的失重率高达 11.9%。不同实验结果均证明三层 SiC 复合管的重量损失远大于 CVD SiC 复合管^[96,100],这显然同复合材料的气孔率大有很大关系。另外, CVD SiC 的耐蚀性受到致密度、结晶度、纯度、应力和电化学性能等因素的影响。美国威斯康星大学 Tan 等^[101]研究了残余应变、晶粒尺寸、晶界类型和表面取向对 CVD SiC 在 500 °C、25 MPa 下腐蚀的影响,发现与其它因素相比,小晶粒的残余应变对 CVD SiC 腐蚀的影响更明显。韩国原子能研究所 Shin 等^[102]研究了 CVD SiC 在 360 °C、18.5 MPa 模拟压水堆水回路中的热水腐蚀行为,结果表明大电流密度使 $\text{SiO}_2/\text{Si}(\text{OH})_4$ 更易在 SiC 表面形成和快速溶解。对 SiC_f/SiC 复合材料的耐蚀性研究中,美国西屋公司联合橡树岭国家实验室合作开展了第四代核能系统的高性能燃料包壳材料研究,研发出多层结构的 SiC_f/SiC 复合材料包壳管,如图 10 所示^[103]。Kim 等^[97,104]采用化学气相法制备了多层结构 SiC_f/SiC 复合材料包壳管,对其进行热水腐蚀实验,结果表明 SiC_f/SiC 复合材料包壳管的耐热水腐蚀行为同样受制备工艺的影响,如图 11 所示,腐蚀 60 d 后三层结构 SiC_f/SiC 复合材料包壳管仍保持管状几何形状,而双层结构 SiC_f/SiC 复合材料管外层 SiC 纤维大量脱落,腐蚀严重。 SiC_f/SiC 复合材料耐

热水腐蚀性强烈依赖于工艺温度,尤其是影响结晶度的温度,因为水会优先侵蚀 SiC 中的非晶相,这是导致三层结构 SiC 复合管失重率高的原因。我国西北工业大学 Qin 等^[105]也指出提高沉积温度可以增大 CVD SiC 涂层的晶粒尺寸和结晶度,是缓解 SiC_f/SiC 复合材料早期热水腐蚀的有效途径。Yang 等^[106]研究了 SiC_f/SiC 复合材料在 360 °C、18.6 MPa 的静态热水腐蚀行为,发现在腐蚀初期, SiC_f/SiC 复合材料晶界优先发生腐蚀,环向强度没有发生明显变化,而当腐蚀时间足够长, SiC_f/SiC 复合材料表面会出现腐蚀凹坑和裂纹且环向应力显著降低,进一步指出热水腐蚀产物由非晶 SiC_xO_y 和 SiO_2 组成,在水热环境中 SiC_xO_y 和 SiO_2 与水分子发生反应溶解在水中,是导致样品质量损失的直接原因。

影响 SiC 腐蚀的环境参数还有温度、氧浓度、氢浓度和 pH 等。一般而言,溶解 O 加速 SiC 腐蚀,而溶解 H 减缓腐蚀,起到钝化作用^[94,100,107]。美国田纳西大学 Doyle 等^[108]通过研究 CVD SiC 在高温水中的腐蚀行为,得到一个预测 SiC 高温水腐蚀的通用方程。结果表明,在没有氧气的条件下, SiC 晶界腐蚀速率较低,而在氧气存在的条件下,晶界相发

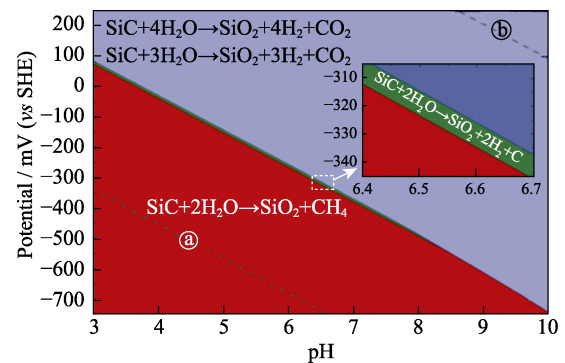


图 8 SiC 在 573 K 和 15 MPa 水中的 Pourbaix 图^[96]

Fig. 8 Pourbaix diagram of SiC in water at 573 K and 15 MPa
① and ② are water dissociation lines^[96]

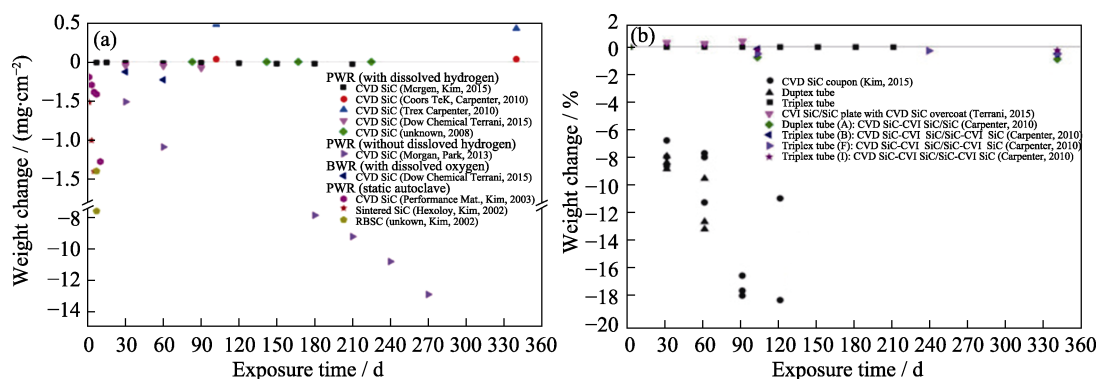


图 9 不同类型 SiC 在热水腐蚀环境中的重量变化(a)和模拟 PWR 冷却环境的重量变化(b)^[97]

Fig. 9 Weight changes of monolithic SiC ceramics in the hydrothermal corrosion environments (a) and corrosion rate of SiC ceramics in simulated PWR coolant environment without irradiation (b)^[97]

生了剧烈反应。但是, 美国威斯康星大学 Xi 等^[109]却发现 O 和 H 对 SiC 早期腐蚀起相反作用: O 在表面形成稳定化合物, 而 H 则会破坏 SiC 键, 产生化学侵蚀效应。

另外, 辐照是核用环境中不可避免的一个作用因素。实验结果证明, 辐照会加剧 SiC 的热水腐蚀^[108,110-112], 辐照后 SiC 的溶解速率随着辐照缺陷的数量增加而升高。美国橡树岭国家实验室 Snead 等^[113]认为, 辐照增加了水中的 O 活度并使 SiC 形成高缺陷的微观结构, 从而提高了 SiC 腐蚀动力学。Lin 等^[114]证明辐照诱导的点缺陷团簇是富含 C 空位的团簇。日本京都大学 Maeda 等^[115]进一步提出, 点缺陷增强的电化学活性是 SiC 腐蚀加剧的根源, 引入缺陷使腐蚀电位发生变化, 腐蚀电流增加, 同时证明掺 Al 的 SiC 具有较好的耐蚀性。

目前, 提高 SiC 耐蚀性主要有两种途径: 一是优化改进传统制备工艺, 提高 SiC 的致密度、结晶度和纯度等; 二是在 SiC 表面沉积环境障碍涂层。在各种途径制造的 SiC 材料中, CVD SiC 尽管表现出优异的耐腐蚀性, 但在含溶解氢或溶解氧的情况下, 仍易受到热水腐蚀。美国橡树岭国家实验室^[116-117]通过在 SiC_f/SiC 表面沉积环境障碍涂层(Cr, CrN, TiN, ZrN, NiCr 和 Ni)来提高其耐热水腐蚀性和密封裂变气体, 如图 12 所示, 并在 288 °C, 2 wppm 溶解氧(DO)模拟沸水堆常规水化学(BWR-NWC)的水环境中进行了 400 h 入堆试验。与 SiC_f/SiC 样品相比, 除 ZrN 和 NiCr 涂层大量损失样品表现出明显的缺陷外, 其余涂层样品均表现出良好的耐腐蚀性能, 如镀 Cr 涂层样品腐蚀 400 h 后失重率仅有 0.026 mg/cm²。实验初步证明涂层在 Light Water Reactor (LWR)中作为缓蚀涂层的潜力。美国麻省理工学院 Wagih 等^[118]论证了在 SiC 复合材料上沉积 Cr 涂层的可行性, 并指出包壳管涂层技术的发展潜力。日本日立公司^[119]为提高 SiC 在沸水堆环境中的耐蚀性, 研发以 Cr 为过渡层的金属 Ti 涂层, 并证明该涂层在未辐照热水环境中具有良好的耐腐蚀性能。美国橡树岭国家实验室 Doyle 等^[108]在高电阻率 CVD SiC 上采用物理气相沉积法制备了 TiN、Cr、CrN 和多层 Cr/CrN 四种商用涂层, 在 300 °C 下进行 4.8×10^{24} n/m² (>0.1 MeV) 中子辐照并在模拟压水堆环境中连续腐蚀 127 d, 实验结果却表明涂层易发生开裂和脱落现象, 这是由于 SiC 膨胀使涂层与 SiC 基体之间产生应力, 最终导致涂层产生裂纹。这种裂纹会造成涂层暴露在水中时防护性能快速失效。随后该团队^[120]将这四种未辐照涂层样品在高温

(288~350 °C)、高纯度液态水含溶解氧($(1\sim 2) \times 10^{-6}$)环境中腐蚀长达 2600 h, 结果发现在含氧条件下, 所有涂层均失去保护作用, 其中一个重要原因是氧气通过完全氧化涂层或从涂层表面缺陷等地方进入到涂层与基体界面, 进而氧化 SiC 基体, 随后从涂层裂纹或其它缺陷处进入界面的水可以迅速溶解 SiO₂, 导致膜基开裂分层, 这种现象在 Cr 涂层中尤为明显。总体来说, 核用 SiC 基材料的表面环境障碍涂层工作处于起步状态, 还有许多关键技术有待突破。



图 10 西屋双层 SiC 包壳管^[103]

Fig. 10 Westinghouse duplex SiC cladding tube^[103]

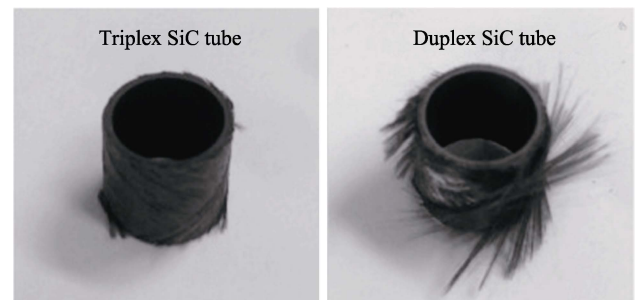


图 11 多层 SiC 复合管腐蚀 60 d 后的宏观照片^[97]

Fig. 11 Macro photographs of the multi-layered SiC composite tubes after corrosion for 60 d^[97]

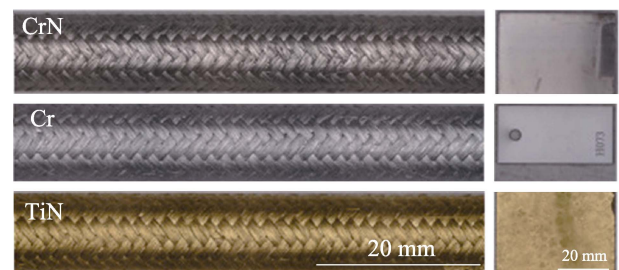


图 12 SiC_f/SiC 复合棒上(左)和 CVD 试样(右)沉积的 CrN、Cr 和 TiN 涂层的光学照片^[116]

Fig. 12 Optical images of the as-deposited CrN, Cr and TiN coatings on SiC/SiC composite rods (left) and CVD samples (right)^[116]

6 核用连接技术

SiC_f/SiC 复合材料包壳管装入核燃料之后需要通过端塞实现密封,该连接的可靠性已经成为制约 SiC_f/SiC 复合材料最终应用的关键技术问题之一,并直接关系到反应堆的安全问题,如高放射性裂变产物的泄漏、裂变气体的逸出和冷却剂与核燃料的隔离等。SiC_f/SiC 复合材料在航空航天等领域的应用中,大部分连接依靠机械铆合,无法达到金属材料焊接的无缝连接。在非核应用中 SiC_f/SiC 复合材料的连接也使用合金焊接工艺,科研人员对焊接界面的润湿性和相容性等开展过详细的研究^[121-122]。但是在核环境应用时,必须考虑到连接层材料自身的耐辐照特性、低中子活性以及耐水热和高温水蒸气腐蚀等,否则连接层材料将成为 SiC_f/SiC 复合材料构件中最薄弱环节,最早失效。

国内外围绕 SiC 陶瓷以及 SiC_f/SiC 复合材料的连接已开展了大量的研究工作,比较常见的连接方法有活性金属钎焊、扩散连接、玻璃陶瓷连接、Si-C 反应连接、陶瓷先驱体连接、瞬态共晶相连接和 MAX 相连接等。国内有中国科学院上海硅酸盐研究所、哈尔滨工业大学、西北工业大学、国防科技大学、上海交通大学、西安交通大学、江苏大学和中国科学院宁波材料技术与工程研究所等,国外有美国橡树岭实验室、日本东京大学与京都大学、韩国岭南大学与韩国原子能研究所、意大利都灵理工大学、英国伦敦玛丽皇后大学以及斯洛伐克科学院等机构,都采用不同连接方法与连接层材料开展了卓有成效的研究工作^[123-138]。

早在 2000 年,Colombo 等^[139]就针对聚变堆包层用 SiC_f/SiC 复合材料的连接问题,采用陶瓷先驱体与 Al-Si 粉体为连接层实现了 SiC_f/SiC 复合材料的连接,其剪切强度最高可达 31.6 MPa。意大利都灵理工大学 Ferraris 等^[140]在 2008 年就针对核用 SiC_f/SiC 复合材料的连接开展研究,并开发出 SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ 玻璃相连接层材料,所得连接结构的弯曲强度可达 120 MPa。近期我国西北工业大学 Fan 等^[141-142]研究了 Y-Al-Si-O 玻璃无压连接 SiC_f/SiC 复合材料,并探索了 Y-Al-Si-O 玻璃组成对其界面润湿性的影响,优化了连接工艺参数,在 1400 °C 不用保温获得的 SiC_f/SiC 复合材料连接件的剪切强度最高可达 38.85 MPa。随后,该团队又开发出与 SiC_f/SiC 复合材料热膨胀系数更接近的 CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃相连接层材料,在 1400 °C 保温 30 min 获得了剪切强度高达 57.1 MPa 的 SiC_f/SiC 复合材料连接件^[143]。美国橡树岭实验室与日本京都大学合作开展了基于

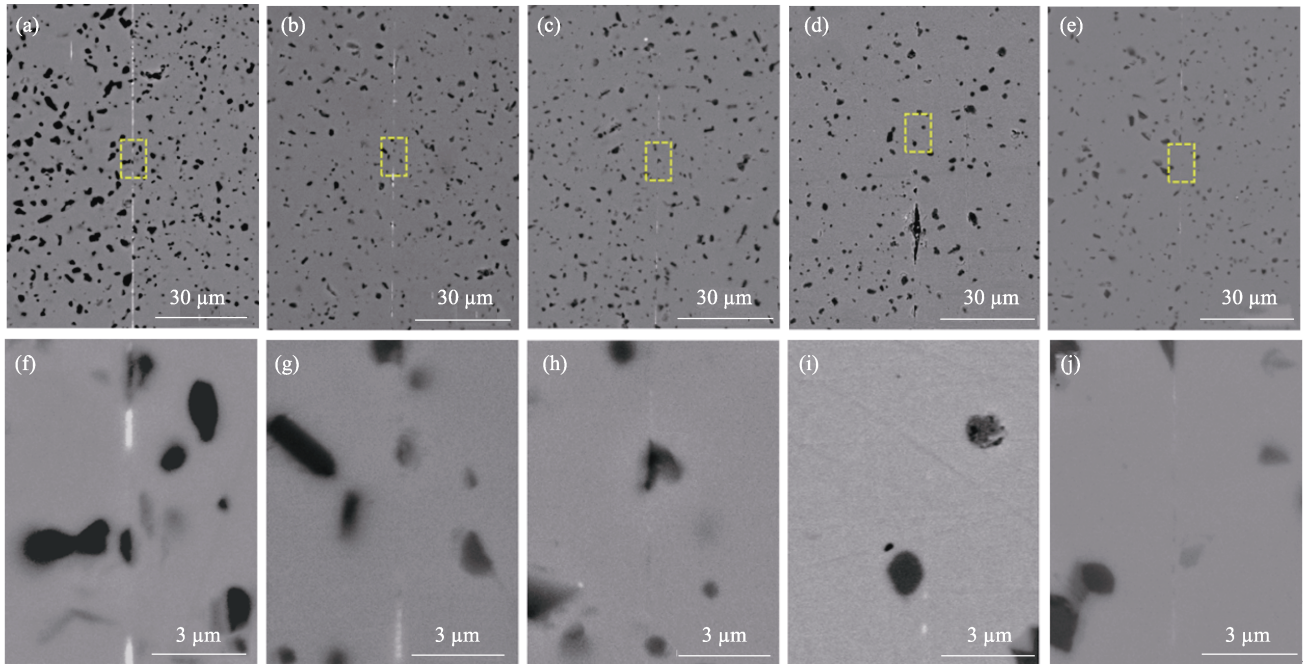
NITE 工艺的核用 SiC_f/SiC 复合材料的连接工作,1800 °C 在 5~20 MPa 压力的辅助下,以 SiC-Y₂O₃-Al₂O₃ 混合浆料为连接层材料实现了 SiC_f/SiC 复合材料的连接,其剪切强度达到 209 MPa,经辐照后仍然能保持在 182 MPa^[137]。基于 NITE 工艺的连接方法是核用 SiC_f/SiC 复合材料连接的优选方法之一,但是连接温度过高会对复合材料中的纤维造成一定的损伤。

近年来,MAX 相陶瓷以其各种优异的性能(表 2),作为 SiC 的连接层也受到了广泛的关注与研究^[144-150]。中国科学院宁波材料技术与工程研究所^[148]采用电场辅助烧结技术,以 Ti₃SiC₂ 流延膜为连接层,在 1300 °C 实现了 SiC 陶瓷的低温连接。英国伦敦玛丽皇后大学与斯洛伐克科学院 Peter 等^[144]以 Ti₃SiC₂ 预烧薄片为连接层在 1300 °C,50 MPa 的压力辅助下,采用 SPS 技术实现了 SiC_f/SiC 复合材料的连接,其剪切强度为(18.3±5.8) MPa。韩国岭南大学^[146,151-153]随后以 Ti₃SiC₂、SiC_w/Ti₃SiC₂ 以及 Ti₃AlC₂ 为连接层,采用高温热压工艺实现了 SiC_f/SiC 复合材料的连接。但是通过 Raman 光谱和有限元模拟计算,发现基体 SiC(热膨胀系数 CTE≈4.4×10⁻⁶ K⁻¹)与连接层 Ti₃SiC₂(CTE≈9.1×10⁻⁶ K⁻¹)之间存在热失配,在界面处会残余热应力,导致 SiC/Ti₃SiC₂/SiC 连接偶的弯曲强度较低^[149]。基于此,中国科学院宁波材料技术与工程研究所^[150-154]又设计出 TiC/Ti₃SiC₂ 全碳化物梯度连接层,通过在 SiC 表面修饰一层 500 nm 的 Ti,并控制原位反应温度为 1500 °C,实现了 TiC/Ti₃SiC₂ 全碳化物梯度连接层连接 SiC,从而在一定程度上缓解了界面热应力问题。随后,该团队又发展了与 SiC 热膨胀系数接近的 Al₄SiC₄ 连接层材料,获得高强度 SiC 连接结构。然而,Al₄SiC₄(CTE=6.2×10⁻⁶ K⁻¹)与 SiC(CTE=4.4×10⁻⁶ K⁻¹)仍然存在一定程度的热失配,在高温及辐照环境下,易发生肿胀失配。

为了最大限度地解决连接层与基体的热失配问题,中国科学院宁波材料技术与工程研究所开发出一种新型的近似无缝连接技术^[155-156],该技术通过界面原位反应获得 RE₃Si₂C₂(RE 为稀土元素)过渡相,高温下 RE₃Si₂C₂ 又与 SiC 的共晶反应转化为液相,该液相一方面润湿连接界面,另一方面又促进界面原子扩散。同时,在外加压力的作用下,含有稀土元素的液相又逐渐被挤出 SiC 连接面,从而实现了 SiC 的无缝连接。近期,该团队通过设计原位反应生成 RE₃Si₂C₂ 过渡相,以 Yb 为初始连接层,通过原位反应,在 1400~1500 °C 实现了 SiC 陶瓷的无缝连接(图 13),所得连接结构的弯曲强度可达 257 MPa^[157]。由于该

表 2 几种典型的 MAX 相及其性能对比^[158-162]Table 2 Comparison of related properties of several typical MAX phases^[158-162]

Material	Vickers hardness/ GPa	Flexural strength/ MPa	Fracture toughness/ (MPa·m ^{1/2})	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Electrical conductivity/ (×10 ⁶ , S·m ⁻¹)
Ti ₃ SiC ₂	10.4	881(//c-axis)	14.1(//c-axis)	32.4	0.49(//c-axis)
Ti ₃ AlC ₂	9.1	1261(//c-axis)	13.1(//c-axis)	14.6(//c-axis)	1.01(//c-axis)
Ti ₂ AlC	7.9	735(//c-axis)	8.5(//c-axis)	27	2.5
Nb ₄ AlC ₃	7.0	789(⊥c-axis)	9.3(⊥c-axis)	21.1	0.81

图 13 不同温度下连接的 SiC/Yb/SiC 的低倍和高倍背散射(BSE)图^[157]Fig. 13 Low and high magnification back-scattered electron (BSE) images of the SiC/Yb/SiC joints joined at different temperatures^[157]

(a, f) 1200 °C; (b, g) 1400 °C; (c, h) 1500 °C; (d, i) 1700 °C; (e, j) 1500 °C (dwell time of 15 min)

自牺牲型连接材料在连接后几乎无残留, 因此可有效解决传统第二相连接层材料与基体 SiC 之间固有的热膨胀失配以及辐照肿胀失配等关键问题, 为 SiC/SiC 复合材料核燃料包壳管的端塞连接密封问题提供了一种新的解决思路。

针对实际应用中薄壁(壁厚仅 1 mm)SiC_f/SiC 包壳管的端塞连接, 未来需要发展无压无缝连接技术, 以满足 SiC_f/SiC 包壳管与端塞连接的实际应用需求。此外, 对于 SiC_f/SiC 包壳管与端塞连接结构的耐高温、抗氧化、耐辐照、气密性、连接界面沿管轴向拉伸/剪切强度等模拟服役性能研究还须加强, 这需要基础研究、工程技术研究以及实际用户三方协作, 开展工程技术应用研究的协同攻关。

7 辐照损伤

在先进核能系统高温强中子辐照条件下,

SiC_f/SiC 复合材料的辐照损伤及其对力学性能的影响是人们关心的重要问题。一般来说, 能量高于 0.1 MeV 的中子可以通过弹性碰撞导致材料原子离开原来的晶格位置, 造成位移损伤。近二十年来, 美国和日本等国家研究机构开展的裂变中子辐照实验结果表明, 在 300~1400 °C 温区, 近化学计量比的第三代 SiC 纤维以及 CVI 法制备的 SiC 基体显示出高辐照稳定性; 相比之下, PyC 界面相更易受辐照的影响, 随着辐照剂量增加表现出收缩→膨胀→非晶化的过程, 在 1~3 dpa 剂量区间界面脱附, 剪切强度和界面摩擦应力显著降低, 导致材料宏观拉伸强度降低^[27]。因此, 如前述关于界面相的讨论, 含 BN 和 PyC 的界面相体系难以胜任 SiC_f/SiC 在核用环境下的长期服役需求。

具有天然层状结构的 MAX 相材料以其诸多优良特性而受到研究工作者的关注^[163-165], 前文已经初步讨论其在界面相和连接材料上的应用潜力。美

国麻省理工学院的 Tallman 等^[51,166]经过中子嬗变分析表明 MAX 相(如 Ti_3SiC_2 、 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 等)在热中子和快中子辐照 10、30、60 a 后的比活性同 SiC 材料相近,比 Alloy 617 型镍基合金低 3 个数量级。中国科学院宁波材料技术与工程研究所与北京大学重离子物理研究所合作研究发现,即便当 50 keV He 离子辐照剂量高达 31.3 dpa 时, Ti_3AlC_2 等 MAX 相材料仍未发生明显的非晶化转变^[167-168]。上述数据有力支持了 MAX 相材料应用于核用领域的可能性。

建立辐照引起的微观结构缺陷对力学性能影响的构效关系,是 SiC_f/SiC 复合材料结构设计和评价的基础。在核能装置内部辐照环境中,除了高能中子在材料中通过弹性碰撞产生的位移损伤,通过核反应和核嬗变还会在材料中产生惰性气体原子的积累。其中,通过(n, α)核反应产生 He 的核反应截面随着中子能量的增大而显著增大,在先进核能系统比如聚变堆包层的 SiC 材料中 He 产生率会达到 2000 appm/(MW·m²)(值得说明的是,在相同高能中子辐照条件下, SiC 中的 He 产生率高于钢铁材料 4~5 倍)^[169];作为核燃料包壳管或者核废料容器的 SiC 材料还会受到来自核嬗变产物的辐照,其中包括重惰性气体离子 Kr、Xe 等。He 或重惰性气体原子与空位型缺陷之间发生强相互作用,会稳定位移损伤产生的缺陷,从而加速材料的失效。在实际工作温度范围(300~1300 °C),受高能中子、He 或重惰性气体离子辐照,在 SiC 中会产生自间隙子聚集体、空位和空位聚集体、惰性气体原子/空位复合体等多种缺陷。根据实验报道,较大的 He/空位复合体或 He 泡(即纳米尺寸上 He/空位的聚集体)会在材料纳米尺度产生较大的应力,引发微裂纹,从而降低 SiC 材料韧性^[170]。另外,由(n, p)核反应产生的 H 对于辐照损伤的加速作用也是人们关注的问题,早期对 CVD 法制备 SiC 的 H 离子注入实验表明,注入 H 会导致 SiC 沿主晶面解离^[171],还会加速随后注 He 过程中 He 泡长大^[172]。但是,人们对 SiC_f/SiC 复合材料的 H/He 离子注入以及重离子辐照实验表明, H 对于辐照损伤的加速作用没有 He 显著; He 的预注入会加速 SiC 晶界处形成空洞,造成材料肿胀和拉伸强度的损失^[173]。目前有关 H、He 预注入条件下 SiC_f/SiC 复合材料辐照损伤的研究仍然不足,尤其对于纤维/界面相/基体界面缺陷演化及界面微纳力学缺乏系统的研究。

基于纳米压痕技术的微纳力学技术对于研究 SiC_f/SiC 复合材料的界面强度及滑移特性非常有

效。纤维顶出(Push-out)技术是一种常见的纤维/基体界面力学性能测试技术,测试需要预先使用聚焦离子束设备(Focused Ion Beam, FIB)制备 SiC_f/SiC 复合材料截面试样,其厚度控制在 30~200 μm 范围。基于纤维顶出技术,国际上 Udayakumar^[174]、Buet^[175]、Rebillat^[176]等已对 PyC、BN 界面相改性 SiC_f/SiC 界面强度开展了大量工作,发现引入界面相可以有效减小 SiC 纤维和 SiC 基体在复合材料高温制备过程中的界面反应,且典型 PyC、BN 等界面相调控的界面剪切强度均小于 50 MPa,为弱界面结合,从而对 SiC_f/SiC 复合材料起到增强和增韧的效果。国内在 SiC_f/SiC 复合材料界面性能研究方面也开展了初步研究工作,如国防科技大学 Haijiao Yu 等^[177]采用纤维顶出技术对比了单层 PyC、SiC 界面相以及多层 PyC/SiC 界面相对 SiC_f/SiC 复合材料界面剪切强度的影响,发现多层界面相结合可以有效促进微裂纹在多层界面相之间的偏转,从而明显改善复合材料的断裂韧性。由于纤维顶出薄片样品厚度较小,制样难度较大,且薄片制样过程易在试样表面造成界面损伤甚至纤维脱粘,因此,纤维顶出测试结果的重复性往往较差,实验失败率较高。为了解决这一难题,国际上发展了一种纤维顶入技术(Push-in),该技术与纤维顶出技术的差别在于纤维顶入试样为复合材料块体,避免了复杂薄片样品的制备。杨玲伟基于纤维顶入技术系统开展了典型陶瓷基复合材料界面力学性能研究工作,截止目前已测试了 SiC_f/SiC ^[178]、 C_f/SiC ^[179]、 $C_f/Mullite$ ^[180]、 $SiC_f/Mullite$ ^[181]、 AS_f/SiC ^[182]、 AS_f/SiO_2 ^[183]、 AS_f/Al_2O_3 ^[183]等典型陶瓷基复合材料的界面剪切强度。由于纤维顶入测试引入的应力场主要集中在被测试纤维周围几十微米的范围内,对于辐照的 SiC_f/SiC 复合材料,测试结果可以精确反映辐照界面损伤,因此,纤维顶入技术是研究 SiC_f/SiC 复合材料界面辐照力学损伤机制较为理想的微纳力学实验方法。然而,该方法在辐照 SiC_f/SiC 体系中的应用尚不多见, SiC_f/SiC 复合材料的辐照界面力学损伤机制仍然缺乏系统研究。

我国对 SiC_f/SiC 复合材料的中子辐照损伤效应开展的研究工作相对较少,这主要是因为国内可供核能结构材料基础研究的中子实验堆资源相对紧缺。相反,离子辐照研究的加速器资源相对比较丰富,因此相关的研究工作比较多。但是,离子模拟辐照对于准确模拟中子环境下的离位损伤、电离损伤和嬗变效应等仍有很大的差异,因此等效评价的有效性需要仔细分析。

8 总结与展望

SiC_f/SiC 复合材料在核能领域被认为是下一代先进核能系统关键结构材料的候选材料,也被认为是未来改变核能游戏规则的事故容错型包壳材料。综上所述,尽管学术界和工业界已有很多关于核用 SiC_f/SiC 复合材料制备和评价的研究报道,但该材料离核反应堆极端环境应用要求还有相当的距离。由于中子辐照环境与非核极端环境条件对材料的影响有着本质的区别,核用 SiC_f/SiC 复合材料的组分选择和结构设计面临着更大的挑战和更高的要求,无论是中子辐照下的结构损伤还是失效机制都需要开展大量工作。

在基础材料方面,研制具有高强度、高结晶度和低中子毒性的核用 SiC 纤维仍是重中之重,虽然第三代 SiC 纤维已经显示出高中子辐照剂量下的结构稳定性,但是高弹性模量造成编织和缠绕薄壁包壳管难度加大,包壳管的物理化学性质与基体材料和界面相之间的匹配性降低,因此需要平衡力学性质和物理化学性质对于 SiC 纤维的研发要求。此外,经济性的优先考量使得核工业界对低成本要求日益增加,这可能是制约 SiC 纤维增强复合材料最终应用的关键因素。同常规复合材料失效的机制相似,中子环境下最容易受到损伤部位是界面相,这意味着不能简单借鉴航空航天等领域普遍接受的复合材料界面相的组成和结构,需要将界面相材料的中子辐照损伤行为考虑进去。一旦界面相失效,不仅力学和热导性能急剧恶化,而且裂变元素和气体将从高体积分量的界面相向外扩散,因此亟需开发具有良好辐照肿胀匹配性和化学相容性的核用界面相体系。

复合材料的基体材料制备主要受制于工艺方法,制备高致密度、高纯度、高结晶度的 SiC 基体需要联用 PIP 和 CVI 等多种工艺。与此同时,复合材料表面可靠的涂层材料也是延缓被冷却剂化学腐蚀的有效手段,需要根据具体的堆型和冷却剂种类(如重水、铅铋、高温熔盐等)来确定合适的涂层材料,并加强腐蚀环境下的考核评价。作为核燃料包壳结构中最后一个环节——端塞的可靠连接,是最为棘手的工程化难题之一。 SiC 材料表面连接问题同金属材料焊接有着本质的不同,可靠的连接意味着初始表面共价键断裂和连接界面处共价键重构,这需要发展全新连接材料和低温固相反应机制。与此同时,加速器驱动核能系统面临着核废料的燃料装载,因此包壳管的连接都需远程自动化控制装备完成,工程化难度巨大。

此外,我国的中子辐照资源极为短缺,这对于系统和长期开展核能结构材料的考核评价非常困难,因此,载能离子辐照损伤研究仍将在我国核材料研发中发挥重要的作用。由于离子辐照一般仅在材料表面微米级的深度产生原子移位效应和注入效果,这对于准确分析辐照后材料力学和物理性质的变化是一种挑战,对于具有多相多尺度特征的陶瓷基复合材料而言更加困难。发展新的辐照损伤评价技术和分析方法,并通过多尺度耦合和传递,较为准确地预测复合材料的损伤和寿命,将是核技术领域面临的重大科学问题。

一种全新的结构材料应用于反应堆核燃料组件中应该满足相关的设计基准要求,如燃料系统损伤、燃料棒失效和燃料可冷却性等。 SiC_f/SiC 复合材料应该参照锆合金包壳管的设计基准进行仔细评估,如氢化行为、包壳坍塌、包壳过热、失水时包壳爆破等。考虑到 SiC_f/SiC 复合材料是多相多尺度材料,其辐照失效和腐蚀行为与传统锆合金材料将有较大区别,使得设计基准的设定具有很高挑战性。因此,核用 SiC_f/SiC 复合材料的研发需要特别注意导致材料失效的初始现象(如界面相的非晶化和微裂纹的萌生条件等),为核安全评审提供理论和实验依据。

总而言之,核用 SiC_f/SiC 复合材料研发涉及到多学科协同攻关,如材料科学、化学、力学、材料计算、核技术、反应堆物理、机械自动控制等,因此迫切需要学术界和工业界共同参与,以尽快突破关键科学和技术难题,从而尽早实现 SiC_f/SiC 复合材料在先进核能系统中的应用。

参考文献:

- [1] 荆春宁,高力,马佳鹏,等.“碳达峰、碳中和”背景下能源发展趋势与核能定位研判.核科学与工程,2022,42: 1-9.
- [2] YANG Z, LI F, CHAI G. Status and perspective of China's nuclear safety philosophy and requirements in the post-Fukushima era. *Frontiers in Energy Research*, 2022, 9: 819634.
- [3] 詹文龙,杨磊,闫雪松,等.加速器驱动先进核能系统及其研究进展.原子能科学技术,2019,53(10): 1809-1815.
- [4] 荣健,刘展.先进核能技术与展望.原子能科学技术,2020,54(9): 1638-1643.
- [5] 王建强,戴志敏,徐洪杰.核能综合利用研究现状与展望.中国科学院院刊,2019,34(4): 460-468.
- [6] PHAM H V, KURATA M, STEINBRUECK M. Steam oxidation of silicon carbide at high temperatures for the application as accident tolerant fuel cladding, an overview. *Thermo*, 2021, 1(2): 151-167.
- [7] DECK C P, JACOBSEN G M, SHEEDER J, et al. Characterization of SiC - SiC composites for accident tolerant fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 466: 667-681.
- [8] KATO H, SNEAD L L. Silicon carbide and its composites for nuclear applications-historical overview. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, 526: 151849.

- [9] TAKAACKI K, YUTAI K, TAKASHI N. Design and strategy for next-generation silicon carbide composites for nuclear energy. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **540**: 152375.
- [10] STEIBEL J. Ceramic matrix composites taking flight at GE Aviation. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 2019, **98(3)**: 32–36.
- [11] 陈代荣, 韩伟健, 李思维, 等. 连续陶瓷纤维的制备、结构、性能和应用: 研究现状及发展方向. *现代技术陶瓷*, 2018, **39(3)**: 151–222.
- [12] IDRIS M I, KONISHI H, IMAI M, *et al.* Neutron irradiation swelling of SiC and SiC/SiC for advanced nuclear applications. 4th International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-4), 2015, **71**: 328–336.
- [13] TERRANI K A. Accident tolerant fuel cladding development: promise, status, and challenges. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **501**: 13–30.
- [14] HASEGAWA A, YOUNGBLOOD G E, JONES R H. Effect of irradiation on the microstructure of Nicalon fibers. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, **231(3)**: 245–248.
- [15] OSBORNE M C, HUBBARD C R, SNEAD L L, *et al.* Neutron irradiation effects on the density, tensile properties and microstructural changes in Hi-Nicalon (TM) and Sylramic (TM) SiC fibers. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **253**: 67–77.
- [16] HENAGER C H, YOUNGBLOOD G E, SENOR D J, *et al.* Dimensional stability and tensile strength of irradiated Nicalon-CG and Hi-Nicalon fibers. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **253**: 60–66.
- [17] HINOKI T, KATOH Y, KOHYAMA A. Effect of fiber properties on neutron irradiated SiC/SiC composites. *Materials Transactions*, 2002, **43(4)**: 617–621.
- [18] YOUNGBLOOD G E, JONES R H, KOHYAMA A, *et al.* Radiation response of SiC-based fibers. *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **258**: 1551–1556.
- [19] KOYANAGI T, KATOH Y. Mechanical properties of SiC composites neutron irradiated under light water reactor relevant temperature and dose conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **494**: 46–54.
- [20] NEWSOME G, SNEAD L L, HINOKI T, *et al.* Evaluation of neutron irradiated silicon carbide and silicon carbide composites. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, **371(1/2/3)**: 76–89.
- [21] Introducing Nicalon™ silicon carbide to benefit evolving industries (2020-04-24) <http://ngs-advanced-fibers.com/eng/item/index.html>.
- [22] Tyranno Fiber® Chemicals: Continuous Inorganic Fiber (2022-04-24) https://www.ube.com/contents/en/chemical/continuous_inorganic_fiber/tyranno_fiber.html.
- [23] ICHIKAWA H. Polymer-derived ceramic fibers. *Annual Review of Materials Research*, 2016, **46**: 335–356.
- [24] KATOH Y, SNEAD L L, NOZAWA T, *et al.* Thermophysical and mechanical properties of near-stoichiometric fiber CVI SiC/SiC composites after neutron irradiation at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, **403(1/2/3)**: 48–61.
- [25] BRAUN J, SAUDER C. Mechanical behavior of SiC/SiC composites reinforced with new Tyranno SA4 fibers: effect of interphase thickness and comparison with Tyranno SA3 and Hi-Nicalon S reinforced composites. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, **558**: 153367.
- [26] WANG P R, GOU Y Z, WANG H. Third generation SiC fibers for nuclear applications. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(5)**: 525–531.
- [27] KATOH Y, OZAWA K, SHIH C, *et al.* Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: properties and irradiation effects. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **448(1/2/3)**: 448–476.
- [28] NGUYEN B N, HENAGER C H. Fiber/matrix interfacial thermal conductance effect on the thermal conductivity of SiC/SiC composites. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **440(1/2/3)**: 11–20.
- [29] JACQUES S, LOPEZ-MARURE A, VINCENT C, *et al.* SiC/SiC minicomposites with structure-graded BN interphases. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, **20(12)**: 1929–1938.
- [30] CAO X Y, YIN X W, FAN X M, *et al.* Effect of PyC interphase thickness on mechanical behaviors of SiBC matrix modified C/SiC composites fabricated by reactive melt infiltration. *Carbon*, 2014, **77**: 886–895.
- [31] NASLAIN R R, PAILLER R J F, LAMON J L. Single and multilayered interphases in SiC/SiC composites exposed to severe environmental conditions: an overview. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, **7(3)**: 263–275.
- [32] SNEAD L L, BURCHELL T D, KATOH Y. Swelling of nuclear graphite and high quality carbon fiber composite under very high irradiation temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **381(1/2)**: 55–61.
- [33] KATOH Y, NOZAWA T, SHIH C H. High-dose neutron irradiation of Hi-Nicalon Type S silicon carbide composites. Part 2: Mechanical and physical properties. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **462**: 450–457.
- [34] NOZAWA T, KATOH Y, SNEAD L L. The effects of neutron irradiation on shear properties of monolayered PyC and multilayered PyC/SiC interfaces of SiC/SiC composites. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, **367–370(Part A)**: 685–691.
- [35] KOYANAGI T, NOZAWA T, KATOH Y, *et al.* Mechanical property degradation of high crystalline SiC fiber-reinforced SiC matrix composite neutron irradiated to ~100 displacements per atom. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(4)**: 1087–1094.
- [36] 程唯珈. 从 1%到 95%, “吃干榨净”核废料! 中国科学报社, 2020-01-20: 4.
- [37] SNEAD L L, LARA-CURZIO E. Interphase integrity of neutron irradiated SiC composites. *MRS Online Proceedings Library*, 1998, **540(1)**: 273–278.
- [38] KOYANAGI T, KATOH Y, NOZAWA T, *et al.* Recent progress in the development of SiC composites for nuclear fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **511**: 544–555.
- [39] POMPIDOU S, LAMON J. Analysis of crack deviation in ceramic matrix composites and multilayers based on the cook and gordon mechanism. *Composites Science and Technology*, 2007, **67(10)**: 2052–2060.
- [40] LI H, MORSCHER G N, LEE J, *et al.* Tensile and stress-rupture behavior of SiC/SiC minicomposite containing chemically vapor deposited zirconia interphase. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87(9)**: 1726–1733.
- [41] UTKIN A V, MATVIENKO A A, TITOV A T, *et al.* Multiple zirconia interphase for SiC/SiC_f composites. *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205(8/9)**: 2724–2729.
- [42] PROKIP V, LOZANOV V, MOROZOVA N, *et al.* The zirconia-based interfacial coatings on SiC fibers obtained by different chemical methods. *Materials Today: Proceedings*, 2019, **19(Part 5)**: 1861–1864.
- [43] CALLENDER R L, BARRON A R. Novel route to alumina and aluminate interlayer coatings for SiC, carbon, and Kevlar® fiber-reinforced ceramic matrix composites using carboxylate-alumoxane nanoparticles. *Journal of Materials Research*, 2011, **15(10)**: 2228–2237.
- [44] IGAWA N, TAGUCHI T, YAMADA R, *et al.* Preparation of silicon-based oxide layer on high-crystalline SiC fiber as an interphase in SiC/SiC composites. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **329–333(Part A)**: 554–557.
- [45] SHI Y, LUO F, DING D, *et al.* Effects of ZrO₂ interphase on mechanical and microwave absorbing properties of SiC_f/SiC composites. *Physica Status Solidi (A)*, 2013, **210(12)**: 2668–2673.
- [46] RUGGLES-WRENN M, BOUCHER N, PRZYBYLA C. Fatigue of three advanced SiC/SiC ceramic matrix composites at 1200 °C in air and in steam. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, **15(1)**: 3–15.
- [47] JACQUES S, JOUANNY I, LEDAIN O, *et al.* Nanoscale multi-layered and porous carbide interphases prepared by pressure-

- pulsed reactive chemical vapor deposition for ceramic matrix composites. *Applied Surface Science*, 2013, **275**: 102–109.
- [48] ANG C, ZINKLE S, SHIH C, *et al.* Phase stability, swelling, microstructure and strength of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-TiC}$ ceramics after low dose neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **483**: 44–53.
- [49] ANG C, SILVA C, SHIH C, *et al.* Anisotropic swelling and microcracking of neutron irradiated $\text{Ti}_3\text{AlC}_2\text{-Ti}_3\text{Al}_2\text{C}_3$ materials. *Scripta Materialia*, 2016, **114**: 74–78.
- [50] TALLMAN D J, HOFFMAN E N, CASPI E N, *et al.* Effect of neutron irradiation on select MAX phases. *Acta Materialia*, 2015, **85**: 132–143.
- [51] FILBERT-DEMUT I, BEI G P, HOSCHEN T, *et al.* Influence of Ti_3SiC_2 fiber coating on interface and matrix cracking in an SiC fiber-reinforced polymer-derived ceramic. *Advanced Engineering Materials*, 2015, **17(8)**: 1142–1148.
- [52] LI M, ZHOU X B, YANG H, *et al.* The critical issues of SiC materials for future nuclear systems. *Scripta Materialia*, 2018, **143**: 149–153.
- [53] LI M, WANG K, WANG J, *et al.* Preparation of $\text{TiC/Ti}_2\text{AlC}$ coating on carbon fiber and investigation of the oxidation resistance properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(11)**: 5269–5280.
- [54] WANG K, LI M, LIANG Y Q, *et al.* Interface modification of carbon fibers with $\text{TiC/Ti}_2\text{AlC}$ coating and its effect on the tensile strength. *Ceramics International*, 2019, **45(4)**: 4661–4666.
- [55] WANG J, WANG K, PEI X L, *et al.* Irradiation behavior of C_f/SiC composite with titanium carbide (TiC)-based interphase. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **523**: 10–15.
- [56] ZHONG H, WANG Z, ZHOU H, *et al.* Properties and microstructure evolution of C_f/SiC composites fabricated by polymer impregnation and pyrolysis (PIP) with liquid polycarbosilane. *Ceramics International*, 2017, **43(10)**: 7387–7392.
- [57] LI X, PEI X, ZHONG X, *et al.* Highly effective free-radical-catalyzed curing of hyperbranched polycarbosilane for near stoichiometric SiC ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(3)**: 1041–1048.
- [58] RAHMAN A, ZUNJARRAO S C, SINGH R P. Effect of degree of crystallinity on elastic properties of silicon carbide fabricated using polymer pyrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(14)**: 3285–3292.
- [59] KATOH Y, KOTANI M, KISHIMOTO H, *et al.* Properties and radiation effects in high-temperature pyrolyzed PIP-SiC/SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, **289(1/2)**: 42–47.
- [60] LUO Z, ZHOU X, YU J, *et al.* High-performance 3D SiC/PyC/SiC composites fabricated by an optimized PIP process with a new precursor and a thermal molding method. *Ceramics International*, 2014, **40(5)**: 6525–6532.
- [61] YIN J, LEE S H, FENG L, *et al.* Fabrication of SiC_f/SiC composites by hybrid techniques of electrophoretic deposition and polymer impregnation and pyrolysis. *Ceramics International*, 2016, **42(14)**: 16431–16435.
- [62] LI M, YANG D, WANG H, *et al.* Fabrication of a 3D4d braided SiC_f/SiC composite via PIP process assisted with an EPD method. *Ceramics International*, 2019, **45(9)**: 11668–11676.
- [63] IVEKOVIĆ A, DRAŽIĆ G, NOVAK S. Densification of a SiC-matrix by electrophoretic deposition and polymer infiltration and pyrolysis process. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(5)**: 833–840.
- [64] KIM W J, KANG S M, PARK J Y, *et al.* Effect of a SiC whisker formation on the densification of Tyranno SA/SiC composites fabricated by the CVI process. *Fusion Engineering and Design*, 2006, **81(8-14)**: 931–936.
- [65] KANG S M, PARK J Y, KIM W J, *et al.* Densification of SiC_f/SiC composite by the multi-step of whisker growing and matrix filling. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, **329-333**: 530–533.
- [66] TAO P, WANG Y. Fabrication of highly dense three-layer SiC cladding tube by chemical vapor infiltration method. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102(11)**: 6939–6945.
- [67] KOHYAMA A, KATOH Y. Advanced SiC/SiC ceramic composites: developments and applications in energy systems. *Ceramic Transactions*, 2002, **144**: 3–18.
- [68] 高晔, 焦健. NITE 工艺制备 SiC_f/SiC 复合材料的研究进展. 材料工程, 2019, **47(8)**: 33–39.
- [69] KOHYAMA A, DONG S, KATOH Y. Development of SiC/SiC composites by Nano-Infiltration and Transient Eutectoid (NITE) process. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2002, **23(3)**: 8.
- [70] KONISHI H, IDRIS M I, IMAI M, *et al.* Neutron irradiation effects of oxide sintering additives for SiC_f/SiC composites. *Energy Procedia*, 2015, **71**: 306–312.
- [71] PARISH C M, TERRANI K A, KIM Y J, *et al.* Microstructure and hydrothermal corrosion behavior of NITE-SiC with various sintering additives in LWR coolant environments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(4)**: 1261–1279.
- [72] YU H W, FITRIANI P, LEE S, *et al.* Fabrication of the tube-shaped SiC_f/SiC by hot pressing. *Ceramics International*, 2015, **41(6)**: 7890–7896.
- [73] MARGIOTTA J C, ZHANG D, NAGLE D C. Microstructural evolution during silicon carbide (SiC) formation by liquid silicon infiltration using optical microscopy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, **28(2)**: 191–197.
- [74] 焦健, 杨金华, 李宝伟. 熔渗法制备陶瓷基复合材料的研究进展. 航空制造技术, 2015(52): 1–6, 11.
- [75] 胡建宝, 杨金山, 张翔宇, 等. 高致密反应烧结 SiC_f/SiC 复合材料的微观结构与性能. 航空制造技术, 2018, **61(14)**: 16–21.
- [76] DICARLO J A, YUN H M, MORSCHER G N, *et al.* SiC/SiC composites for 1200 °C and above. In: Bansal N P. (eds) Handbook of Ceramic Composites. Springer, Boston, MA, 2005: 77–98.
- [77] JE G. CMC Research at NASA Glenn in 2019: Recent Progress and Plans. NASA: Ceramic & Polymer Composites Branch, 2019.
- [78] LIU R, WANG F, ZHANG J, *et al.* Effects of CVI SiC amount and deposition rates on properties of SiC_f/SiC composites fabricated by hybrid chemical vapor infiltration (CVI) and precursor infiltration and pyrolysis (PIP) routes. *Ceramics International*, 2021, **47(19)**: 26971–26977.
- [79] 李鸣, 张瑞谦, 何宗倍, 等. 耐事故 SiC_f/SiC 复合材料包壳管 CVI+无模具 NITE 制备技术研究. 核动力工程, 2020, **41(S1)**: 169–173.
- [80] 刘海韬, 程海峰, 王军, 等. SiC_f/SiC 复合材料界面相研究进展. 材料导报, 2010, **24(1)**: 10–14, 30.
- [81] WANG L, WANG Z, DONG S, *et al.* Finite element simulation of stress distribution and development of C_f/SiC ceramic-matrix composite coated with single layer SiC coating during thermal shock. *Composites Part B: Engineering*, 2013, **51**: 204–214.
- [82] LI L, SONG Y, SUN Y C. Modeling the tensile behavior of unidirectional C/SiC ceramic-matrix composites. *Mechanics of Composite Materials*, 2014, **49(6)**: 659–672.
- [83] MEYER P, WAAS A. FEM predictions of damage in continuous fiber ceramic matrix composites under transverse tension using the crack band method. *Acta Materialia*, 2016, **102**: 292–303.
- [84] WANG J, CHEN Y, FENG Y, *et al.* Influence of porosity on anisotropic thermal conductivity of SiC fiber reinforced SiC matrix composite: a microscopic modeling study. *Ceramics International*, 2020, **46(18)**: 28693–28700.
- [85] MITAL S K, BEDNARCYK B A, ARNOLD S M, *et al.* Modeling of melt-infiltrated SiC/SiC composite properties. 2009: NASA/TM-2009-215806.
- [86] VAJARI D A, GONZALEZ C, LLORCA J, *et al.* A numerical study of the influence of microvoids in the transverse mechanical response of unidirectional composites. *Composites Science and Technology*, 2014, **97(16)**: 46–54.
- [87] VAJARI D A. A micromechanical study of porous composites under longitudinal shear and transverse normal loading.

- Composite Structures*, 2015, **125**: 266–276.
- [88] FENG Y, WANG J, SHANG N, *et al.* Multiscale modeling of SiC_f/SiC nuclear fuel cladding based on FE-simulation of braiding process. *Frontiers in Materials*, 2021, **7**: 634112.
- [89] TANG J, ZHAO G, WANG J, *et al.* Computational geometry-based 3D yarn path modeling of wound SiC_f/SiC-cladding tubes and its application to meso-scale finite element model. *Frontiers in Materials*, 2021, **8**: 701205.
- [90] BICKMORE B R, WHEELER J C, BATES B, *et al.* Reaction pathways for quartz dissolution determined by statistical and graphical analysis of macroscopic experimental data. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2008, **72(18)**: 4521–4536.
- [91] DOVE P M, HAN N Z, DE YOREO J J. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2005, **102(43)**: 15357–15362.
- [92] GERYA T V, MARESCH W V, BURCHARD M, *et al.* Thermodynamic modeling of solubility and speciation of silica in H₂O-SiO₂ fluid up to 1300 °C and 20 kbar based on the chain reaction formalism. *European Journal of Mineralogy*, 2005, **17(2)**: 269–283.
- [93] HACKLEY V A, PAIK U, KIM B H, *et al.* Aqueous processing of sintered reaction-bonded silicon nitride. 1. Dispersion properties of silicon powder. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80(7)**: 1781–1788.
- [94] HIRAYAMA H, KAWAKUBO T, GOTO A, *et al.* Corrosion behavior of silicon carbide in 290 °C water. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72(11)**: 2049–2053.
- [95] JACOBSON N S, GOTOTSI Y G, YOSHIMURA M. Thermodynamic and experimental study of carbon formation on carbides under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Chemistry*, 1995, **5(4)**: 595–601.
- [96] TERRANI K A, YANG Y, KIM Y J, *et al.* Hydrothermal corrosion of SiC in LWR coolant environments in the absence of irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **465**: 488–498.
- [97] KIM D, LEE H J, JANG C, *et al.* Influence of microstructure on hydrothermal corrosion of chemically vapor processed SiC composite tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **492**: 6–13.
- [98] KIM W J, HWANG H S, PARK J Y. Corrosion behavior of reaction-bonded silicon carbide ceramics in high-temperature water. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, **21(9)**: 733–735.
- [99] KIM W J, HWANG H S, PARK J Y, *et al.* Corrosion behaviors of sintered and chemically vapor deposited silicon carbide ceramics in water at 360 °C. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, **22(8)**: 581–584.
- [100] KIM D, LEE H G, PARK Y, *et al.* Effect of dissolved hydrogen on the corrosion behavior of chemically vapor deposited SiC in a simulated pressurized water reactor environment. *Corrosion Science*, 2015, **98**: 304–309.
- [101] TAN L, ALLEN T R, BARRINGER E. Effect of microstructure on the corrosion of CVD-SiC exposed to supercritical water. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **394(1)**: 95–101.
- [102] SHIN J H, KIM D, LEE H G, *et al.* Factors affecting the hydrothermal corrosion behavior of chemically vapor deposited silicon carbides. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **518**: 350–356.
- [103] HALLSTADIUS L, JOHNSON S, LAHODA E. Cladding for high performance fuel. *Progress in Nuclear Energy*, 2012, **57**: 71–76.
- [104] KIM D, LEE H G, PARK J Y, *et al.* Fabrication and measurement of hoop strength of SiC triplex tube for nuclear fuel cladding applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **458**: 29–36.
- [105] QIN Y M, LI X Q, LIU C X, *et al.* Effect of deposition temperature on the corrosion behavior of CVD SiC coatings on SiC_f/SiC composites under simulated PWR conditions. *Corrosion Science*, 2021, **181**: 109233.
- [106] YANG H, LI X Q, LIU C X, *et al.* Hydrothermal corrosion behavior of SiC_f/SiC composites candidate for PWR accident tolerant fuel cladding. *Ceramics International*, 2018, **44(18)**: 22865–22873.
- [107] PARK J Y, KIM I H, JUNG Y I, *et al.* Long-term corrosion behavior of CVD SiC in 360 °C water and 400 °C steam. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **443(1/2/3)**: 603–607.
- [108] DOYLE P J, KOYANAGI T, ANG C, *et al.* Evaluation of the effects of neutron irradiation on first-generation corrosion mitigation coatings on SiC for accident-tolerant fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 2020, **536**: 152203.
- [109] XI J Q, LIU C, MORGAN D, *et al.* An unexpected role of H during SiC corrosion in water. *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, **124(17)**: 9394–9400.
- [110] KONDO S, LEE M, HINOKI T, *et al.* Effect of irradiation damage on hydrothermal corrosion of SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **464**: 36–42.
- [111] KONDO S, MOURI S, HYODO Y, *et al.* Role of irradiation-induced defects on SiC dissolution in hot water. *Corrosion Science*, 2016, **112**: 402–407.
- [112] LIU G L, LI Y P, HE Z B, *et al.* Investigation of microstructure and nanoindentation hardness of C⁺ & He⁺ irradiated nanocrystal sic coatings during annealing and corrosion. *Materials (Basel)*, 2020, **13(23)**: 5567.
- [113] SNEAD L L, NOZAWA T, KATOH Y, *et al.* Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, **371(1/2/3)**: 329–377.
- [114] LIN Y R, CHEN L G, HSIEH C Y, *et al.* Atomic configuration of point defect clusters in ion-irradiated silicon carbide. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 14635.
- [115] MAEDA Y, FUKAMI K, KONDO S, *et al.* Irradiation-induced point defects enhance the electrochemical activity of 3C-SiC: an origin of SiC corrosion. *Electrochemistry Communications*, 2018, **91**: 15–18.
- [116] MOUCHE P A, ANG C, KOYANAGI T, *et al.* Characterization of PVD Cr, CrN, and TiN coatings on SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **527**: 151781.
- [117] RAIMAN S S, ANG C, DOYLE P, *et al.* Hydrothermal corrosion of SiC materials for accident tolerant fuel cladding with and without mitigation coatings. 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, 2017: 259–267.
- [118] WAGIH M, SPENCER B, HALES J, *et al.* Fuel performance of chromium-coated zirconium alloy and silicon carbide accident tolerant fuel claddings. *Annals of Nuclear Energy*, 2018, **120**: 304–318.
- [119] ISHIBASHI R, ISHIDA K, KONDO T, *et al.* Corrosion-resistant metallic coating on silicon carbide for use in high-temperature water. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, **557**: 153214.
- [120] DOYLE P J, ANG C, SNEAD L, *et al.* Hydrothermal corrosion of first-generation dual-purpose coatings on silicon carbide for accident-tolerant fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, **544**: 152695.
- [121] HE Z, LI C, SI X, *et al.* Wetting of Si-14Ti alloy on SiC_f/SiC and C/C composites and their brazed joint at high temperatures. *Ceramics International*, 2021, **47(10)**: 13845–13852.
- [122] HE Z, SUN L, LI C, *et al.* Wetting and brazing of C_f/C composites with Si-Zr eutectic alloys: the formation of nano- and coarse-SiC reaction layers. *Carbon*, 2020, **167**: 92–103.
- [123] LUO Z, JIANG D, ZHANG J, *et al.* Development of SiC-SiC joint by reaction bonding method using SiC/C tapes as the interlayer. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32(14)**: 3819–3824.
- [124] DENG J, LU B, HU K, *et al.* Thermodynamics equilibrium analysis on the chemical vapor deposition of HfC as coatings for ceramic matrix composites with HfCl_x(x=2–4)-C₂H₂(CH₄, C₂H₄ and C₃H₆)-H₂-Ar system. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2018, **2(1)**: 102–114.
- [125] LI J, LIU L, WU Y, *et al.* A high temperature Ti-Si eutectic braze

- for joining SiC. *Materials Letters*, 2008, **62(17/18)**: 3135–3138.
- [126] DONG H, LI S, TENG Y, *et al.* Joining of SiC ceramic-based materials with ternary carbide Ti_3SiC_2 . *Materials Science and Engineering: B*, 2011, **176(1)**: 60–64.
- [127] DONG H, YU Y, JIN X, *et al.* Microstructure and mechanical properties of SiC-SiC joints joined by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2016, **42(13)**: 14463–14468.
- [128] SINGH M, MATSUNAGA T, LIN H T, *et al.* Microstructure and mechanical properties of joints in sintered SiC fiber-bonded ceramics brazed with Ag-Cu-Ti alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, **557**: 69–76.
- [129] GRASSO S, TATARKO P, RIZZO S, *et al.* Joining of β -SiC by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(7)**: 1681–1686.
- [130] RIZZO S, GRASSO S, SALVO M, *et al.* Joining of C/SiC composites by spark plasma sintering technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(4)**: 903–913.
- [131] FERRARIS M, SALVO M, CASALEGNO V, *et al.* Joining of SiC-based materials for nuclear energy applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, **417(1/2/3)**: 379–382.
- [132] FERRARIS M, CASALEGNO V, RIZZO S, *et al.* Effects of neutron irradiation on glass ceramics as pressure-less joining materials for SiC based components for nuclear applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2012, **429(1/2/3)**: 166–172.
- [133] SINGH M. Joining of sintered silicon carbide ceramics for high-temperature applications. *Journal of Materials Science Letters*, 1998, **17(6)**: 459–461.
- [134] SINGH M. A reaction forming method for joining of silicon carbide-based ceramics. *Scripta Materialia*, 1997, **37(8)**: 1151–1154.
- [135] LEWINSOHN C A, JONES R H, COLOMBO P, *et al.* Silicon carbide-based materials for joining silicon carbide composites for fusion energy applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, **307–311**: 1232–1236.
- [136] JEONG D H, SEPTIADI A, FITRIANI P, *et al.* Joining of SiC_f/SiC using polycarbosilane and polysilazane preceramic mixtures. *Ceramics International*, 2018, **44(9)**: 10443–10450.
- [137] KATOH Y, SNEAD L L, CHENG T, *et al.* Radiation-tolerant joining technologies for silicon carbide ceramics and composites. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **448(1/2/3)**: 497–511.
- [138] JUNG H C, PARK Y H, PARK J S, *et al.* R&D of joining technology for SiC components with channel. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, **386–388**: 847–851.
- [139] COLOMBO P, RICCARDI B, DONATO A, *et al.* Joining of SiC/SiC_f ceramic matrix composites for fusion reactor blanket applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, **278(2/3)**: 127–135.
- [140] FERRARIS M, SALVO M, CASALEGNO V, *et al.* Joining of machined SiC/SiC composites for thermonuclear fusion reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, **375(3)**: 410–415.
- [141] FAN S, LIU J, MA X, *et al.* Microstructure and properties of SiC_f/SiC joint brazed by Y-Al-Si-O glass. *Ceramics International*, 2018, **44(7)**: 8656–8663.
- [142] WANG L, FAN S, SUN H, *et al.* Pressure-less joining of SiC_f/SiC composites by Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 glass: microstructure and properties. *Ceramics International*, 2020, **46(17)**: 27046–27056.
- [143] WANG L, FAN S, YANG S, *et al.* Microstructure and properties of SiC_f/SiC composite joints with CaO- Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 interlayer. *Ceramics International*, 2021, **47(12)**: 16603–16613.
- [144] TATARKO P, CASALEGNO V, HU C, *et al.* Joining of CVD-SiC coated and uncoated fibre reinforced ceramic matrix composites with pre-sintered Ti_3SiC_2 MAX phase using spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(16)**: 3957–3967.
- [145] TATARKO P, CHLUP Z, MAHAJAN A, *et al.* High temperature properties of the monolithic CVD β -SiC materials joined with a pre-sintered MAX phase Ti_3SiC_2 interlayer via solid-state diffusion bonding. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(4)**: 1205–1216.
- [146] FITRIANI P, SEPTIADI A, HYUK J D, *et al.* Joining of SiC monoliths using a thin MAX phase tape and the elimination of joining layer by solid-state diffusion. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38(10)**: 3433–3440.
- [147] ZHOU X, YANG H, CHEN F, *et al.* Joining of carbon fiber reinforced carbon composites with Ti_3SiC_2 tape film by electric field assisted sintering technique. *Carbon*, 2016, **102**: 106–115.
- [148] ZHOU X, HAN Y H, SHEN X, *et al.* Fast joining SiC ceramics with Ti_3SiC_2 tape film by electric field-assisted sintering technology. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, **466**: 322–327.
- [149] ZHOU X, LI Y, LI Y, *et al.* Residual thermal stress of SiC/ Ti_3SiC_2 /SiC joints calculation and relaxed by post-annealing. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2018, **15(5)**: 1157–1165.
- [150] ZHOU X, LIU Z, LI Y, *et al.* SiC ceramics joined with an *in-situ* reaction gradient layer of TiC/ Ti_3SiC_2 and interface stress distribution simulations. *Ceramics International*, 2018, **44(13)**: 15785–15794.
- [151] SEPTIADI A, FITRIANI P, SHARMA A S, *et al.* Low pressure joining of SiC_f/SiC composites using Ti_3AlC_2 or Ti_3SiC_2 MAX phase tape. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2017, **54(4)**: 340–348.
- [152] FITRIANI P, KWON H, ZHOU X, *et al.* Joining of SiC_f/SiC using a layered Ti_3SiC_2 -SiC_w and TiC gradient filler. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(4)**: 1043–1051.
- [153] FITRIANI P, YOON D H. Joining of SiC_f/SiC using a Ti_3AlC_2 filler and subsequent elimination of the joining layer. *Ceramics International*, 2018, **44(18)**: 22943–22949.
- [154] YANG H, ZHOU X, SHI W, *et al.* Thickness-dependent phase evolution and bonding strength of SiC ceramics joints with active Ti interlayer. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(4)**: 1233–1241.
- [155] ZHOU X, LIU J, ZOU S, *et al.* Almost seamless joining of SiC using an *in-situ* reaction transition phase of $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(2)**: 259–266.
- [156] WAN P, LI M, XU K, *et al.* Seamless joining of silicon carbide ceramics through a sacrificial interlayer of $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(16)**: 5457–5462.
- [157] SHI L K, ZHOU X, XU K, *et al.* Low temperature seamless joining of SiC using a ytterbium film. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(15)**: 7507–7515.
- [158] ZHANG Z, DUAN X, JIA D, *et al.* On the formation mechanisms and properties of MAX phases: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(7)**: 3851–3878.
- [159] ZHOU X, JING L, KWON Y D, *et al.* Fabrication of SiC_w/ Ti_3SiC_2 composites with improved thermal conductivity and mechanical properties using spark plasma sintering. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9(4)**: 462–470.
- [160] ZHANG H B, HU C F, SATO K, *et al.* Tailoring Ti_3AlC_2 ceramic with high anisotropic physical and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(1)**: 393–397.
- [161] BAI Y, HE X, ZHU C, *et al.* Microstructures, electrical, thermal, and mechanical properties of bulk Ti_2AlC synthesized by self-propagating high-temperature combustion synthesis with pseudo hot isostatic pressing. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95(1)**: 358–364.
- [162] HU C, SAKKA Y, NISHIMURA T, *et al.* Physical and mechanical properties of highly textured polycrystalline Nb_4AlC_3 ceramic. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, **12(4)**: 044603.
- [163] BARSOUM M W. The $\text{M}_{N+1}\text{AX}_N$ phases: a new class of solids: thermodynamically stable nanolaminates. *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28(1–4)**: 201–281.
- [164] SUN Z M. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 2011, **56(3)**: 143–166.
- [165] EL-RAGHY T, ZAVALIANGOS A, BARSOUM M W, *et al.* Damage mechanisms around hardness indentations in Ti_3SiC_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80(2)**: 513–516.
- [166] TALLMAN D J, HE L, GARCIA-DIAZ B L, *et al.* Effect of neutron irradiation on defect evolution in Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC .

- Journal of Nuclear Materials*, 2016, **468**: 194–206.
- [167] YANG T, WANG C, TAYLOR C A, *et al.* The structural transitions of Ti_3AlC_2 induced by ion irradiation. *Acta Materialia*, 2014, **65**: 351–359.
- [168] WANG C, YANG T, KONG S, *et al.* Effects of He irradiation on Ti_3AlC_2 : damage evolution and behavior of He bubbles. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **440(1/2/3)**: 606–611.
- [169] SNEAD L L, SCHOLZ R, HASEGAWA A, *et al.* Experimental simulation of the effect of transmuted helium on the mechanical properties of silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, **307-311**: 1141–1145.
- [170] CHEN J, JUNG P, TRINKAUS H. Evolution of Helium platelets and associated dislocation loops in α -SiC. *Physical Review Letters*, 1999, **82(13)**: 2709–2712.
- [171] GREGORY R B, WETTEROTH T A, WILSON S R, *et al.* Effects of irradiation temperature and dose on exfoliation of H^+ -implanted silicon carbide. *Applied Physics Letters*, 1999, **75(17)**: 2623–2625.
- [172] HOJOU K, FURUNO S, KUSHITA K N, *et al.* EELS analysis of SiC crystals under hydrogen and helium dual-ion beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1998, **141(1-4)**: 148–153.
- [173] MIWA S, HASEGAWA A, TAGUCHI T, *et al.* Cavity formation in a SiC/SiC composite under simultaneous irradiation of hydrogen, helium and silicon ions. *Materials Transactions*, 2005, **46(3)**: 536–542.
- [174] UDAYAKUMAR A, SRI GANESH A, RAJA S, *et al.* Effect of intermediate heat treatment on mechanical properties of SiC_f/SiC composites with BN interphase prepared by ICVI. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(6)**: 1145–1153.
- [175] BUET E, SAUDER C, SORNIN D, *et al.* Influence of surface fibre properties and textural organization of a pyrocarbon interphase on the interfacial shear stress of SiC/SiC minicomposites reinforced with Hi-Nicalon S and Tyranno SA3 fibres. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(2)**: 179–188.
- [176] REBILLAT F, LAMON J, NASLAIN R, *et al.* Interfacial bond strength in SiC/C/SiC composite materials, as studied by single-fiber push-out tests. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81(4)**: 965–978.
- [177] YU H, ZHOU X, ZHANG W, *et al.* Mechanical behavior of SiC_f/SiC composites with alternating PyC/SiC multilayer interphases. *Materials & Design*, 2013, **44**: 320–324.
- [178] YANG L W, LIU H T, CHENG H F. Processing-temperature dependent micro- and macro-mechanical properties of SiC fiber reinforced SiC matrix composites. *Composites Part B: Engineering*, 2017, **129**: 152–161.
- [179] LIU H T, YANG L W, SUN X, *et al.* Enhancing the fracture resistance of carbon fiber reinforced SiC matrix composites by interface modification through a simple fiber heat-treatment process. *Carbon*, 2016, **109**: 435–443.
- [180] YANG L W, LIU H T, JIANG R, *et al.* Weak interface dominated high temperature fracture strength of carbon fiber reinforced mullite matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(8)**: 2991–2996.
- [181] LIU H T, YANG L W, HAN S, *et al.* Interface controlled micro- and macro-mechanical properties of aluminosilicate fiber reinforced SiC matrix composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(3)**: 883–890.
- [182] YANG L W, WANG J Y, LIU H T, *et al.* Sol-Gel temperature dependent ductile-to-brittle transition of aluminosilicate fiber reinforced silica matrix composite. *Composites Part B: Engineering*, 2017, **119**: 79–89.
- [183] JIANG R, YANG L, LIU H, *et al.* A multiscale methodology quantifying the sintering temperature-dependent mechanical properties of oxide matrix composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(7)**: 3168–3180.

我与郭景坤先生

郭景坤先生是我国著名的无机材料科学家，为我国高温结构陶瓷材料领域的发展做出了卓越贡献。2002–2005 年间，我在中国科学院上海硅酸盐研究所师从高濂研究员攻读博士学位，常常会去 4 号楼的图书馆和实验室，我清晰记得每层电梯出口处都挂有研究所老一辈科学家重要科研场景的照片，印象特别深刻的是记录郭景坤先生和同事们成功试车无水冷陶瓷发动机的照片。2010 年，我从美国加州大学戴维斯分校回国来到中国科学院宁波材料技术与工程研究所工作，在时任所长崔平研究员的建议下，我考虑开展核能结构材料的研究，

确定了碳化硅纤维增强碳化硅复合材料和三元层状陶瓷两种事故容错型结构材料作为科研团队主要的研究对象。而我最早是从郭景坤先生一系列纤维(晶须)补强陶瓷基复合材料的研究工作了解到复合材料这个概念，郭先生提出的纤维与陶瓷在化学上的相容和物理上的匹配思路一直启迪着我的研究。更加荣幸的是，我从 2018 年起担任郭景坤先生创办的《无机材料学报》副主编，能够更加近距离地感受老一辈科学家为了无机非金属材料学科的发展做出的巨大努力。

郭景坤先生已经离开我们近一年了，但从老师和朋友们的交流中仍然能回想起他的音容笑貌，仿佛看到他依旧穿着西装背带裤在工作园区忙碌，依旧在与我们热切交流着学术观点，大师的科学精神将薪火相传。

(黄 庆)

