

HT-7U 装置第一壁抗热冲击 SiC 厚膜涂层研究

207-212

TL631.24

TL631

陈俊凌, 梁荣庆, 何也熙, 隋毅峰
(中国科学院等离子体物理研究所, 安徽合肥 230031)

STUDY ON THICK SiC COATINGS WITH THERMAL SHOCK RESISTANCE ON THE FIRST WALL OF HT-7U DEVICE

CHEN Jun-ling, LIANG Rong-qing, HE Ye-xi, SUI Yi-feng

(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: In order to get the physical objective of the long pulse operation in HT-7U device, in the research of the doped graphite and in the control for most impurities and recycling in the steady state of the long flat period, a concept of developing functionally gradient coatings with the good sputtering resistance was presented. The methods of thick SiC gradient coatings by CVR and CVI are studied, SiC coatings by CVI are found thicker, more compact, better gradient and good thermal shock resistance, which is adaptable to protective coatings on the high heat flux components of HT-7U device.

Key words: long pulse operation; the first wall; SiC thick coatings; high heat flux components

摘要:为实现 HT-7U 装置长脉冲运行的物理目标,在碳石墨第一壁材料的改性研究和为保证在稳定的长平顶阶段对大部分杂质和再循环的控制,提出了研制抗等离子体溅射腐蚀的梯度功能涂层的概念。研究了通过化学气相转化 CVR 和化学气相渗透 CVI 2 种技术实现 SiC 厚膜梯度涂层的方法,通过实验研究发现 CVI 法实现的 SiC 涂层有 thicker、更致密、更好的梯度性和很好的抗热冲击等综合性能,适于作为 HT-7U 装置第一壁高通量部件上的保护层。

关键词:长脉冲运行;第一壁;SiC 厚膜涂层;高通量部件 HT-7U 装置,抗热冲击
中图分类号:TL631.2+4;O484.4 文献标识码:A 文章编号:1006-7086(2000)04-0207-06

碳纤维硅涂层

1 引言

在磁约束聚变等离子体中,等离子体壁上发生的过程、等离子体边缘的性质和主等离子体性质之间存在强的非线性关联。通过复杂的机制,它们改变着能量和粒子输运、等离子体约束和放电性能。等离子体边缘合适的结构是获得高性能热核聚变等离子体所必需的,通过沉积适当的化学组分与物理结构的膜来加以改善,将会使等离子体-表面相互作用发生变化,

收稿日期:1999年-11-01

作者简介:陈俊凌(1965-),男,安徽省肥西县人,博士,主要从事核聚变第一壁材料及涂层工艺研究。

从而能主动控制等离子体及其性能^[1]。

近年来,碳石墨材料具有诸多优良性能,使其广泛应用于大中型磁约束核聚变实验装置中,作为面向等离子体部件的第一壁材料 PFMs^[2],高性能的石墨和 C/C 复合材料作为聚变 PFMs,经受住了聚变实验装置实际运行的考验,证明其作为聚变 PFM 的可行性。在这些应用中,已经发现一般的纯碳石墨材料存在一些缺点:包括氚存贮量高、化学溅射和辐射增强升华损失大以及机械强度较低等。为克服碳石墨材料这些缺点,美、日、德和俄罗斯等国在碳石墨材料的改性研究方面开展了大量的工作,主要采用陶瓷粒子均质弥散法^[3],发展新型炭/陶复合材料。但这些材料的缺点是作为 PFM 的关键性参数的热导值较低。

在采用碳石墨材料作为聚变 PFMs 的磁约束核聚变实验装置中,第一壁原位硼化和硅化技术已成为常用的壁锻炼方法,特别是最近的原位硅化技术已显示出更多的优越性^[4]。但硅化膜(或硼化膜)较薄(一般只有几十纳米),在大功率、长脉冲运行的大型核聚变实验装置第一壁高通量部件上的硅化膜(或硼化膜),将在若干次甚至一次放电中即被腐蚀掉。为实现 HT-7U 装置长脉冲运行的物理目标,在炭石墨第一壁材料的改性研究中和为保证在稳定的长平顶阶段对大部分杂质和再循环的控制,本文作者提出了研制抗等离子体溅射腐蚀的 SiC(或 B₄C)梯度功能涂层概念。

SiC 涂层与碳石墨材料基体的化学相容性好,热膨胀系数接近^[5]。该涂层提供了稳定的耐熔表面,且具有优良的热力学性能和抗热冲击能力,并有很强的吸氧与抗氧化能力,被认为是核聚变装置第一壁高通量部件上最有希望的保护膜涂层之一。

2 实验

2.1 基体材料

所选取的 2 种基体材料分别为纯炭石墨材料和 B₄C(5% 质量分数)陶瓷粒子弥散改性的炭/陶复合材料(C/B₄C)。表 1 列出了这 2 种基体材料的部分物理和力学性能。

表 1 基体炭石墨材料的部分物理和力学性能

基体材料	密度 /(g·cm ⁻³)	孔隙率 /%	电阻率 /(μΩ·m)	弯曲强度 /MPa		压缩强度 /MPa	
				⊥	//	⊥	//
石墨	1.78	15.3	11.5	29	27	55	67
B ₄ C/石墨	2.01	6.0	7.0	65	31	102	65

2.2 碳石墨基体材料的 SiC 厚膜涂层

(1) 涂层原理

SiC 厚膜梯度涂层是分别通过化学气相反应转化 CVR 和化学气相渗透 CVI 两种技术实现的。

在 1 500~1 600 ℃, Si 蒸气将通过基体碳石墨材料的表面微孔渗入,与基体碳石墨材料发生如下式所示的 CVR 反应



在 1 380 ℃, SiO 气体将通过基体碳石墨材料的表面微孔渗入, 并与基体碳石墨材料发生如下式所示的 CVI 反应



从方程(1)可以看出, Si 蒸气在向基体碳石墨材料的表面微孔扩散渗入过程中, 因和基体碳颗粒发生了 CVR 反应, 生成了致密的 SiC 涂层, SiC 涂层的生成形成了 Si 蒸气的扩散阻挡层, 阻止 Si 蒸气向碳石墨材料基体的进一步扩散; 而从方程(2)可看出, SiO 气体与基体碳颗粒发生 CVI 反应过程中有 CO 气体的生成和放出, 使得 CVI 比 CVR 反应更易进行。

(2) 涂层的获得

将 2 种基体材料均加工成 10 mm × 10 mm × 10 mm 的试样, 然后将样品置于高温真空炉实验装置内的样品架上, 在高温真空条件下实现 SiC 厚膜梯度涂层, 实验装置示意图如图 1 所示。Si 蒸气和 SiO 气体向基体碳石墨材料内的渗透深度取决于基体温度、基体碳石墨材料的晶粒尺寸大小、表面微孔结构和孔隙率等。渗入基体碳石墨材料表面微孔内的 Si 蒸气和 SiO 气体将与基体碳石墨材料发生 CVR 和 CVI 反应, 从而实现 SiC 厚膜梯度涂层。Si 蒸气与 2 种基体碳石墨材料发生 CVR 反应分别得到 2 种复合材料: 石墨/SiC 涂层 (SC/G), B₄C-doped 石墨/SiC 涂层 (SC/BG); SiO 气体与 2 种基体碳石墨材料发生 CVI 反应分别得到另外 2 种复合材料: 石墨/SiC 涂层 (GSC/G), B₄C-doped 石墨/SiC (GSC/BG)。

2.3 物理和力学性能测试

需对 4 种涂层复合材料的部分物理和力学性能进行测试, 在此基础上评价 SiC 涂层对碳石墨基体材料物理和力学性能的影响。

2.4 热冲击实验

将 SC/BG 和 GSC/BG 2 种复合材料在高温真空炉内升温至 1 020 ℃, 然后迅速置于室温 (20 ℃) 的水中, 经 10 次热冲击 ($\Delta T = 1\ 000\ \text{℃}$) 后, 观察 SiC 涂层与基体碳石墨材料的结合情况。

2.5 结构表征

对 4 种 SiC 涂层复合材料样品分别进行 X 射线衍射 XRD 物相分析及横断面扫描电镜 SEM 分析, 以评价复合材料的物相组成、组分分布及微观结构。

3 实验结果与分析讨论

3.1 部分物理和力学性能测试结果分析

从表 2 可见, 碳石墨材料 G 和碳/陶复合材料 BG, 在高温真空条件下, 经与 Si 蒸气和 SiO 气体发生化学气相反应, 实现 SiC 厚膜梯度涂层所得到的 4 种复合材料, 它们的物理和机械性能发生了明显的变化。密度增大、抗弯和抗压强度明显提高, 同时电阻率有所降低, 而孔隙率则有较大降低。从 SC/G 和 SC/BG、GSC/G 和 GSC/BG 两组复合材料的比较来看, CVI 法实现

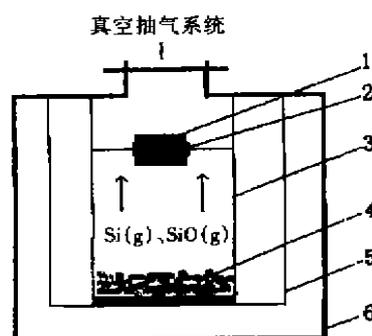


图 1 高温真空炉实验装置示意图

1. 样品; 2. 样品架; 3. 石墨坩埚;
4. 硅粉或二氧化硅与炭的混合粉末 (质量分数 1:1); 5. 石墨发热体; 6. 隔热层。

的 SiC 涂层比 CVR 法实现的 SiC 涂层更厚,更致密,且抗弯和抗压强度等性能均有增强。

表 2 4 种 SiC 涂层复合材料的一些物理和力学性能

基体材料	密度 /(g·cm ⁻³)	孔隙率 /%	电阻率 /(μΩ·m)	弯曲强度 /MPa		压缩强度 /MPa	
				⊥	//	⊥	//
SC/G	1.84	12	8.7	37.2	33.3	56.1	71.6
GSC/G	1.91	9	11.3	38.4	34.7	57.4	72.4
SC/BG	2.03	5	5.9	72.2	41.6	123.2	81.6
GSC/BG	2.14	2	9.1	75.3	44.4	137.4	85.9

3.2 热冲击实验结果分析

经高温淬火($\Delta T = 1\ 000\ ^\circ\text{C}$)实验后,用光学显微镜和扫描电镜对样品表面进行观察。发现 BG 复合材料经 Si 蒸气 CVR 法实现 SiC 涂层的 SC/BG 复合材料,其表面有孔洞和微裂纹等缺陷。这是因为 CVR 过程中, SiC 粒子主要是在试样表面生成,并没有完全覆盖碳基体材料的孔隙,只是这些孔隙尺寸略有降低(SiC 生成是体积膨胀的过程), SiC 涂层与基体碳材料热膨胀系数的差异导致升降温过程中微裂纹的产生;而经 SiO 气体 CVI 法得到的 GSC/BG 复合材料,则观察不到明显的孔洞和裂纹的存在,这主要归因于 CVI 过程中 SiC 涂层不仅在表面生成,而且基体材料表层的孔壁上也有 SiC 粒子的生成(由于 SiO 气体在基体材料中进行 CVI 扩散所致),涂层中 SiC 从外向内呈梯度分布,使 SiC 涂层与碳基体材料间无明显界面存在。这一方面促进了二者的化学结合,提高了相界面间的结合强度,另一方面极大地缓解了热应力,避免了表面裂纹的产生。

3.3 XRD 分析

图 2 为 4 种复合材料的 XRD 物相分析结果。从图 2 可以看出,4 种复合材料的 XRD 分析均显示出明显的 SiC 晶体衍射峰,而未观察到石墨晶体的衍射峰。这说明 4 种复合材料的表面均被 SiC 粒子所覆盖。从 4 种复合材料试样的 SiC 晶体衍射峰位置来看,通过 CVR 或 CVI 2 种反应得到的 SiC 涂层的化学性质是相同的;从衍射峰的强度和丰度来看,不同试样表面的 SiC 晶体衍射峰的强度和丰度还存在一定的差异。这说明复合材料表面的 SiC 涂层的厚度及分布存在一定的差异。

此外,从 GSC/G 和 GSC/BG 试样的 XRD 物相分析还可观察到较弱的 Si 晶体衍射峰,说明这 2 种复合材料试样表面均存在着少量的游离硅,但是在 SC/G 和 SC/BG 试样上却未观察到。GSC/G 和 GSC/BG 试样表面的游离硅可能是通过以下反应产生的



即首先通过式(3)在试样表面生成 SiC 涂层,然后过量的 SiO 气体再与试样表面的 SiC 涂层通过式(4)的反应导致游离硅的产生。

3.4 SEM 断面分析

图 3 和图 4 为 SiC 涂层复合材料试样横断面 SEM 图像。由图 3 可见,对于石墨基体材料, CVR 法实现的 SiC 涂层主要分布在 SC/G 复合材料的表层,涂层厚度为 20~30 μm。而用 CVI

工艺实现的 SiC 涂层厚度为 40 ~ 50 μm 。SiC 涂层不仅在表面生成, 而且在 GSC/G 复合材料表层相当宽的范围内呈现为梯度分布。这种涂层的梯度分布特征, 是在 CVI 硅化工艺过程中逐渐形成的: SiO 气体一方面与石墨基体材料表面的碳颗粒反应生成 SiC 晶体颗粒, 另一方面又通过石墨基体材料表层的微孔向其内部进行化学气相渗透。在渗透过程中, 与孔隙周围的碳颗粒发生反应生成 SiC 粒子, SiC 的生成又形成了 SiO 气体的扩散阻挡层, 导致 SiC 组分在碳石墨材料基体的表层呈梯度分布。由于基体碳石墨材料表面的较高开孔率, SiC 组分在基体表面的含量就比较高, 而且分布在相当宽的范围内, 这也是造成 SiC 涂层的 XRD 分析结果中强度及丰度都比较高的原因。

采用 CVR 和 CVI 所得到的 SiC 组分的结构分布特征在以 BG 复合材料作为基体的 SC/BG 和 GSC/BG 2 种复合材料试样上也同样表现出来。

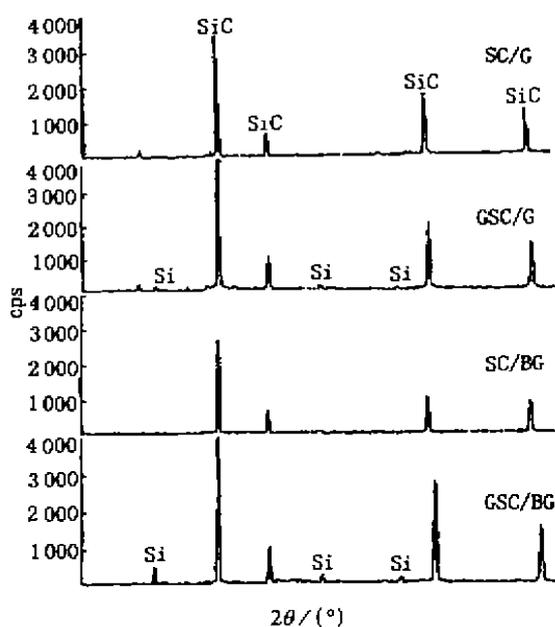


图 2 4 种 SiC 涂层复合材料的 XRD 物相分析

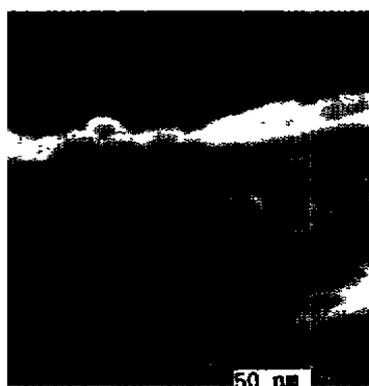


图 3 CVR 法实现的 SiC 涂层 SEM 断面

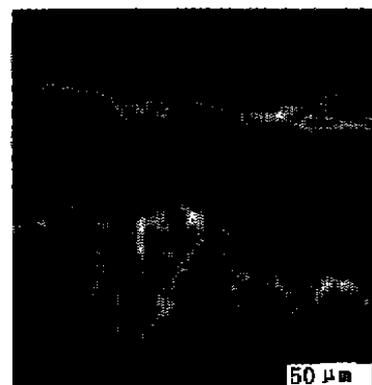


图 4 CVI 法实现的 SiC 涂层 SEM 断面

4 结 论

在碳石墨第一壁材料的改性研究中和为保证在稳定的长平顶阶段对大部分杂质及再循环的控制, 提出了研制抗等离子溅射腐蚀的 SiC (或 B_4C) 梯度功能涂层的概念, 并通过化学气相转化和化学气相渗透 2 种技术实现了 SiC 厚膜梯度涂层。通过实验研究发现: 碳石墨材料经 SiC 涂层后部分机械和物理性能发生了明显的变化, 密度、抗弯和抗压强度等物理性能得到明显提高, 同时电阻率有所降低, 孔隙率则有较大降低。其中 CVI 法实现的 SiC 涂层更厚、更致密、有更好的梯度性和抗热冲击等综合性能, 适于作为 HT-7U 装置第一壁高通量部件上的保护膜涂层。

参考文献:

- [1] WINTER J. Modification of plasma-surface interactions in fusion devices by wall coatings[J]. *Fusion Technology*, 1996, 29: 278.
- [2] LINKE J, BOLT H, DOERNER R, *et al.* Performance of boron/carbon first wall materials under fusion relevant conditions[J]. *J Nucl Mater*, 1990, 176~177: 856.
- [3] 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, 258~263: 706.
- [4] WINTER J. Proc improvement of the oxidation resistance of a graphite material by compositionally gradient SiC/C layer [C]. 20th Conf on Controlled Fusion and Plasma Physics, Lisbon, Portugal, 1993, 26~30.
- [5] LYNCH J F, MOROSIN B. Developing silicon-containing coatings of the tokamak first wall [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1972, 55: 409.

欢迎订阅 2001 年大 16 开本《真空与低温》杂志

《真空与低温》杂志是中国航天科技集团公司中国空间技术研究院兰州物理研究所主办的兼顾学术与技术类刊物,是国家级工业技术类核心期刊、《中国学术期刊(光盘版)》入网期刊、《中国导弹与航天文摘》入选期刊。1999年12月本刊获得中国学术期刊综合评价数据库来源期刊证书及《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录证书。1982年创刊,从1995年起,向国内外公开发行。国内统一刊号:CN62-1089/O4,国际标准刊号:ISSN 1006-7086。本刊旨在尽快向广大读者介绍国内外真空与低温的发展动态;介绍与之有关的新设备、新工艺、新材料、新途径;着重反映真空与低温这两门学科在现代科学技术中的应用与发展;介绍它们在国民经济各部门中的最新应用。

《真空与低温》下设“综述”、“研究报告”、“知识与进展”、“市场信息”等专栏。其中有著名真空与低温专家撰写的综述论文,涉及到真空与低温前沿学科发展,起导向性作用。“知识与进展”专栏的学科性介绍和所列的最新应用颇受读者好评。本刊2001年度现已开始征订,欢迎广大读者订阅。

《真空与低温》杂志为季刊,大16开本,每期64页,定价6.00元,全年24.00元(包括邮资费)。每季度的第三月开始发行。需订阅者,请与编辑部樊兰兰联系。电话:(0931)8267121-5329。电传:(0931)8265391。或直接通过邮局汇款:兰州94号信箱《真空与低温》编辑部,邮政编码:730000。编辑部收款后办理订阅手续。天津半导体杂志社继续办理联合征订。银行信汇:兰州工行高新技术开发区办事处渭源路分理处航天科技集团公司五一〇研究所,帐号:03924900683。

(本刊编辑部)