

CNIC-00921  
SINRE-0049

CN9502568

# 中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE  
AND TECHNOLOGY REPORT

聚变堆第一壁 C+SiC 涂层微观结构研究

A MICROSTRUCTURE STUDY OF C+SiC COATING  
MATERIALS FOR FIRST WALL OF FUSION REACTOR

*(In Chinese)*



中国核情报中心  
原子能出版社

China Nuclear Information Centre  
Atomic Energy Press



潘 英:中国核动力研究设计院助理研究员, 1980年毕业于清华大学工程物理系反应堆材料专业。

Pan Ying: Researcher of Nuclear Power Institute of China. Graduated from Department of Engineering Physics, Tsinghua University in 1980, majoring in reactor materials.

# 聚变堆第一壁 C+SiC 涂层微观结构研究

潘 英 高榕华 卢怀昌 姚益民

(中国核动力研究设计院, 成都)

## 摘 要

用光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线波谱仪 (WDS) 和能谱仪 (EDAX), 观察研究了  $C_3H_6-CH_3SiCl_3-Ar$  混合气体在石墨基体上化学气相沉积 (CVD) 的 C+SiC 涂层的显微组织、晶体结构、SiC 含量及分布与制备工艺的关系, 以及氢离子 ( $H^+$ ) 化学溅射和高能电子束热冲击对 C+SiC 涂层微观结构和性能的影响。研究结果表明, 在 1600 C 下制备的 C+SiC 涂层, 具有良好的结合强度、抗化学溅射和抗热冲击性能。

# **A MICROSTRUCTURE STUDY OF C+SiC COATING MATERIALS FOR FIRST WALL OF FUSION REACTOR**

**Pan Ying Gao Dihua Lu Huaichang Yao Yiming**

**(NUCLEAR POWER INSTITUTE OF CHINA, CHENGDU)**

## **ABSTRACT**

By means of OM, SEM, XRD, WDS and EDAX, a microstructure study has been made of (1) the dependence of microstructure and crystal structure of C+SiC coating and content and distribution of SiC in it on technological process, the coating was deposited on graphite substrate by chemical vapour deposition (CVD) with  $C_2H_6$ ,  $CH_3SiCl_3$  and Ar mixture gases; (2) the influence of chemical sputting by hydrogen ions and thermal shock by electron beams with high energy on microstructure and performance of the coating. The results show that the C+SiC coating deposited at 1600 C has good adherence and is resistant to damage from chemical sputtering by hydrogen ions and resistant to thermal shock by electron beams.

# 前 言

聚变堆中的第一壁材料除受能量为 14.1 MeV 的聚变中子辐照外, 还受到来自等离子体的高热负荷和带电粒子流的作用<sup>[1,2]</sup>。第一壁材料的工作条件极为苛刻, 因此选择合适的第一壁材料成为聚变堆必须解决的问题之一。考虑到韧致辐射与原子序数  $Z^2$  成正比<sup>[3]</sup>, 故采用低  $Z$  材料 (如 Be、C、SiC、TiC 及低活性复合材料) 作第一壁材料, 可以减少等离子体能量的损失。美国 GA Technologies 公司研制的在石墨基体上涂覆 C+SiC (~10wt%) 涂层, 具有抗化学溅射及热冲击性能良好的特性<sup>[4-6]</sup>。用 CVD 方法制备的 C+SiC 涂层的结构与性能, 在高温气冷堆燃料颗粒的包覆涂层和生物工程方面研究较多<sup>[7-9]</sup>, 作为混合堆第一壁材料的研究是比较少的。本文研究了用  $C_2H_4-CH_4SiCl_4$  (MTS)-Ar 混合气体, 以石墨为基体, 用 CVD 方法制备的 C+SiC 涂层工艺与微观结构和性能之间的关系, 对能量为 1 kV 和 60 kV 氢离子 ( $H^+$ ) 化学溅射以及高能电子束热冲击对涂层微观结构的影响也进行了研究。

## 1 实验方法

(1) 采用  $C_2H_4-CH_4SiCl_4$  (MTS)-Ar 混合气体, 在  $10 \times 10 \times 1.5 \text{ mm}^3$  的石墨片上, 用高频感应加热静态 CVD 方法制备 C+SiC 涂层。沉积温度为  $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ , 沉积时间为  $0.5 \sim 2.0 \text{ h}$ 。

(2) 用 OM 观测涂层的表面形貌、截面的微观结构并测量其厚度。

(3) 用 SEM、WDS 和 EDAX 观测涂层的微观结构、表面形态和孔隙结构, 测定涂层的 SiC 含量及其分布。

(4) 用 XRD 测量涂层的晶体结构。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 涂层的表面形貌

沉积温度为  $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$  时, C+SiC 涂层的表面为近圆形瘤状颗粒 (图 1)。随着沉

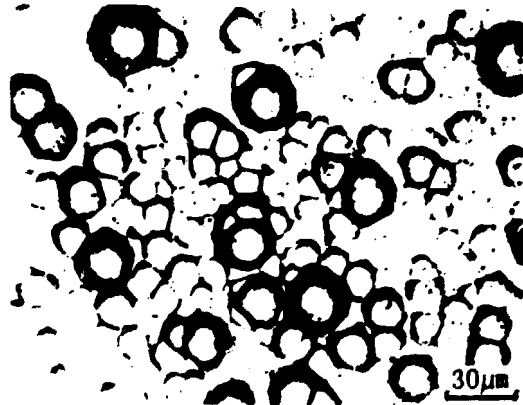


图 1 C+SiC 涂层的表面形貌

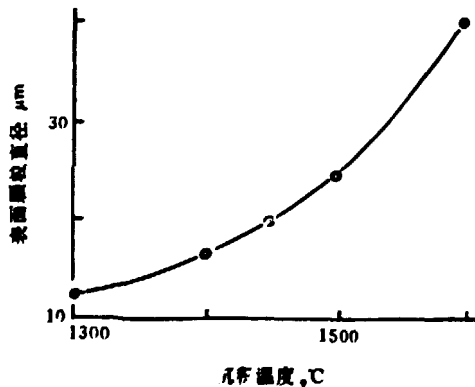


图 2 沉积温度对涂层表面瘤状颗粒直径的影响

积温度 and 时间的增加，圆形瘤状颗粒的直径将增大（图 2），涂层表面从平整变得粗糙。沉积温度为 1300℃ 时，涂层的密度较低，孔隙较多（图 3）。随着沉积温度的升高，涂层的密度增加，孔隙减少。

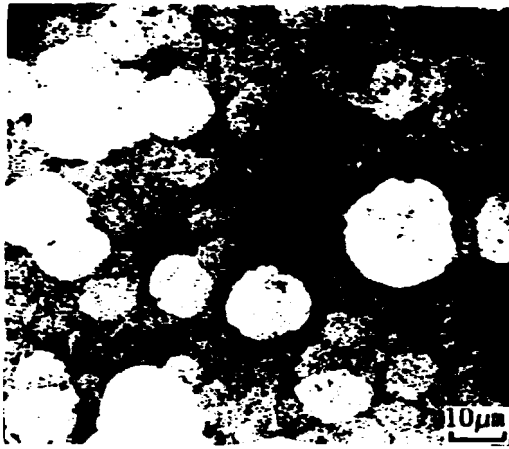


图 3 C+SiC 涂层表面的孔隙结构 (SEM)  
沉积温度: 1300℃

## 2.2 涂层的微观结构

沉积温度在 1300~1600℃ 范围内，C+SiC 涂层的微观结构大致可分为五种类型：即层状组织（图 4a）、细柱状组织（图 4b）、粗大柱状（图 4c 和 4d）、各向同性的粒状组织（图 4e）和柱状加上各向同性的粒状组织（图 4f）。其微观分析结果列于表 1。随着沉积温度的升高和时间的增加，柱状变得粗大，涂层与基体之间存在过渡层。图 5 是扫描电镜下观察到的涂层断面形貌。

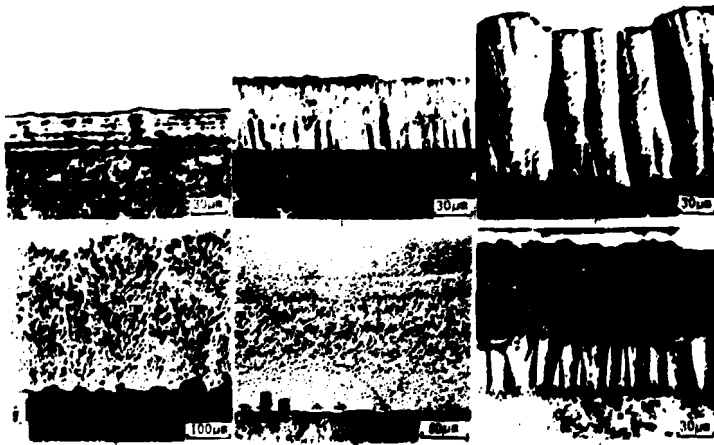


图 4 沉积温度对涂层微观结构的影响 (截面)

a—沉积温度 1300℃, b—沉积温度 1450℃; c, d, e 和 f—沉积温度 1600℃;  
a, b, c 和 f—OM (偏振光); d 和 e—SEM.

表 1 C+SiC 涂层的微观分析结果

沉积温度, °C	沉积时间, h	涂层厚度, μm	SiC 含量, wt%	SiC 的分布	微观结构
1300	1	13~15	7.80~20.59	均匀	层状、柱状、粗大柱状、各向同性的粒状组织、柱状加各向同性粒状组织
1450		27~50	11.91~27.42	较均匀	
1500		50~74	12.90~31.50	较均匀	
1600		90~175	17.12~42.33	不均匀	

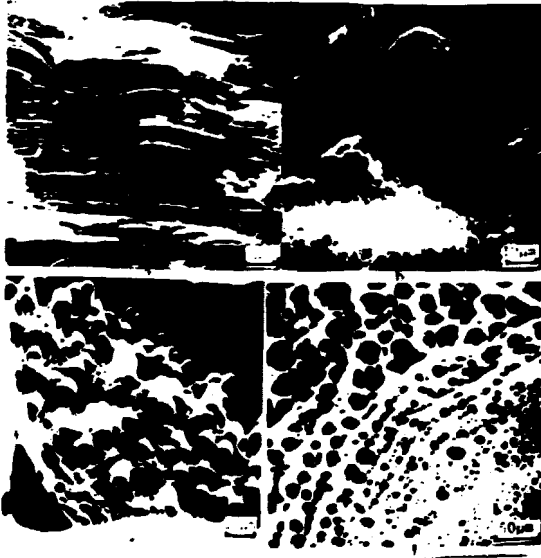


图 5 涂层的断面形貌 (SEM)

a——层状 (1300°C); b——柱状 (1500°C); c——粒状 (1600°C);  
d——柱状生长结构 (沉积方向: 右下方到左上方)。

### 2.3 涂层的晶体结构和微晶尺寸

X 射线衍射表明, 沉积温度为 1300~1600°C, C+SiC 涂层中的碳化硅都为立方结构的  $\beta$ -SiC, 其晶格常数为 0.4359 nm。沉积温度低于 1500°C, C 和 SiC 的结晶都不完整, 晶粒细小, 衍射线峰宽化并漫散, 强度低 (图 6a), C 和 SiC 的微晶尺寸分别约为 3 nm 和 30~50 nm。沉积温度在 1500°C 及其以上温度, 衍射线峰明显变锐, 强度增大 (图 6b), SiC 的微晶尺寸可达到几百 nm 到约 1μm。随着沉积温度的升高, C 和 SiC 的结晶也越完整。

### 2.4 游离硅及氧含量

沉积温度为 1300~1600°C 时, 涂层中没有游离 Si 存在。如果存在游离 Si, 将影响 C+SiC 涂层的抗热冲击性能。EDAX 发现, 沉积温度为 1300~1450°C 时, C+SiC 涂层内含有少量的氧 (图 7)。氧的存在将对涂层的使用性能产生不利的影晌。随着沉积温度升高, 涂层内的氧含量减少。当沉积温度达到 1500°C 时, 涂层内的氧消失。

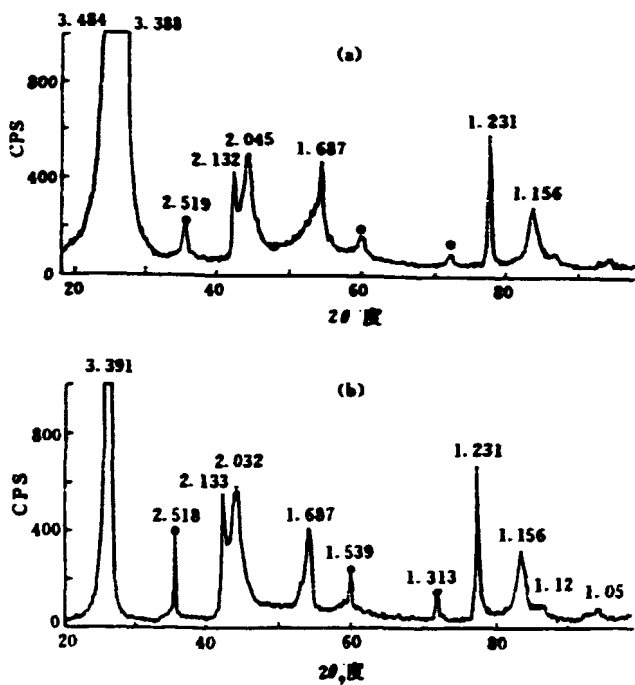


图 6 C+SiC 涂层的 XRD 谱

a—沉积温度 1300°C；b—沉积温度 1500°C；○—SiC；其余—C。

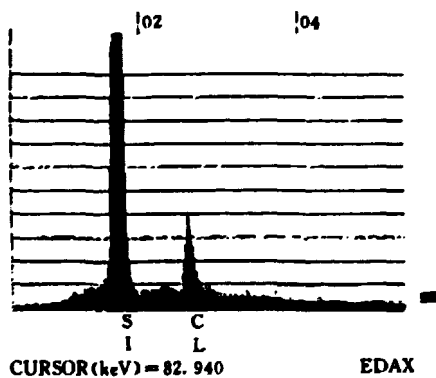


图 7 1300°C 下沉积的 C+SiC 涂层中的氧含量

## 2.5 制备条件对涂层微观结构的影响

### 2.5.1 沉积温度

在气体流量和沉积时间一定的情况下，沉积温度对涂层的沉积速率有明显的影响，对涂层的生长和微观结构也有影响。当沉积时间为 1 h， $C_2H_4$  用量为 20~50 ml/min、MTS 为 7~16 ml/h 时，沉积温度与沉积速率（用涂层厚度表示）和涂层的平均 SiC 含量的关系如



图 8 和图 9 所示。当沉积温度低于 1500℃ 时，沉积速率低，颗粒之间的空穴未能填满，涂层内部和表面留下了孔隙。当沉积温度为 1300℃ 时，涂层表面的孔隙大小约为 1~3μm。随着沉积温度升高，扩气速度和生长速率增大，颗粒间的空穴很快被填平，当沉积温度为 1500~1600℃ 时，涂层的孔隙变少。

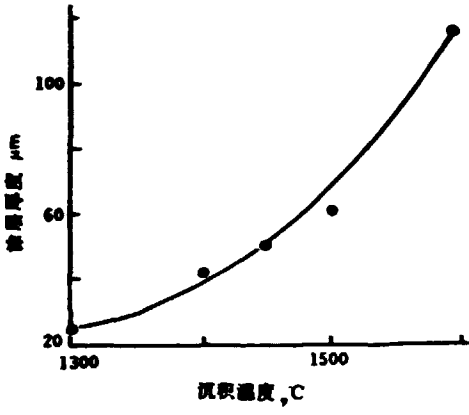


图 8 沉积温度对涂层厚度的影响

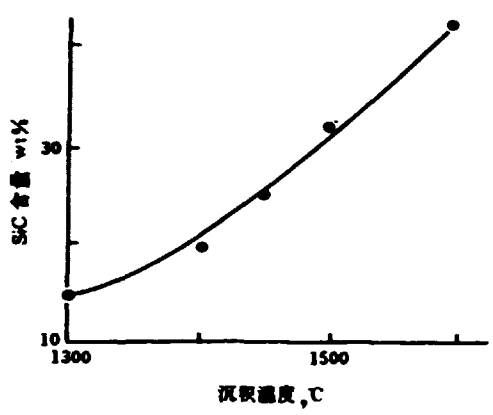


图 9 沉积温度对 SiC 含量的影响

在气体流量和沉积时间一定的情况下，随着沉积温度的提高，反应速度和沉积速率增加，涂层的平均 SiC 含量增大，涂层中 SiC 的分布也逐渐变得不均匀。用 WDS 和 EDAX 分析表明，当沉积温度在 1300℃ 时，涂层中的 SiC 分布均匀；在 1450~1500℃，SiC 的分布比较均匀（图 10a）；在 1600℃，SiC 的分布不均匀（图 10b）。沉积温度在 1450~1600℃，靠碳基体处的 SiC 含量偏低，涂层与基体之间存在成分渐变的过渡层。一般说来，锥柱上的 SiC 含量较低。Si 含量低时（~10wt%），涂层的微观结构类似于纯碳，SiC 颗粒（~20 nm）分布在碳生长锥的中心；Si 含量较高时（16~34wt%），SiC 在碳中的分布不均匀，碳生长锥聚集的区域不含有 SiC，在碳中存在大约 1 μm 左右的 SiC 区域<sup>[1]</sup>。

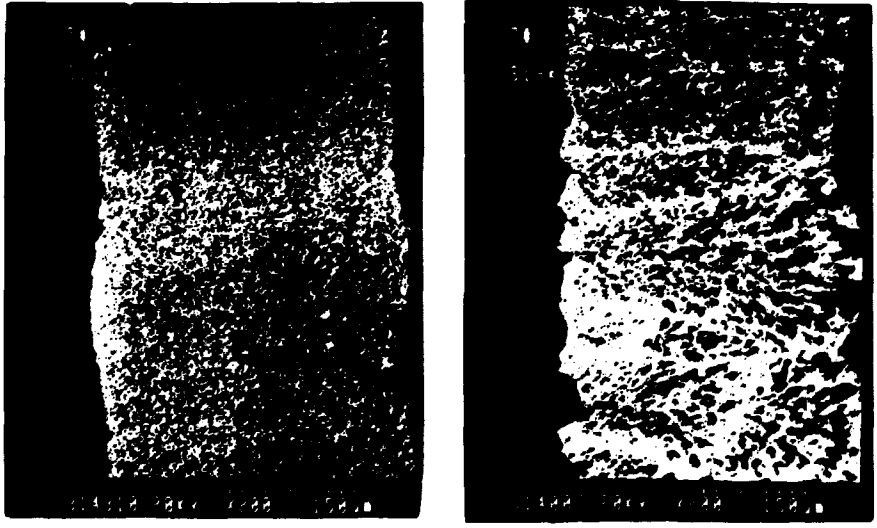


图 10 C+SiC 涂层中 SiC 的分布 (SiK<sub>L</sub>)

a—沉积温度为 1450℃；b—沉积温度为 1600℃；

### 2.5.2 沉积时间

沉积温度为  $1500^{\circ}\text{C}$ ， $\text{C}_2\text{H}_6$  为  $20\text{ ml/min}$ ，MTS 为  $15\text{ ml/h}$ ，沉积时间和涂层厚度的关系如图 11 所示。随着沉积时间增加，涂层的厚度增大，这有利于提高涂层的抗化学喷射和热冲击性能。

### 2.5.3 涂层厚度

沉积温度为  $1450^{\circ}\text{C}$ ，沉积时间为  $1\text{ h}$ ， $\text{C}_2\text{H}_6$  为  $20\text{ ml/min}$ ，MTS 为  $15\text{ ml/h}$ ，涂层厚度和  $\text{SiC}$  含量的关系如图 12 所示。随着涂层厚度增加， $\text{SiC}$  含量增大。接近涂层表面的  $\text{SiC}$  含量高，靠基体处的  $\text{SiC}$  含量低 ( $\sim 10\text{ wt}\%$ )，涂层与基体之间存在一个结构和成分渐变的过渡层，有利于提高涂层与基体之间的结合强度，也有利于提高涂层的抗化学喷射和抗热冲击性能。

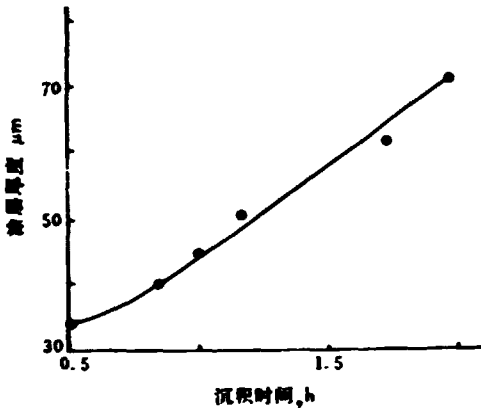


图 11 沉积时间对涂层厚度的影响

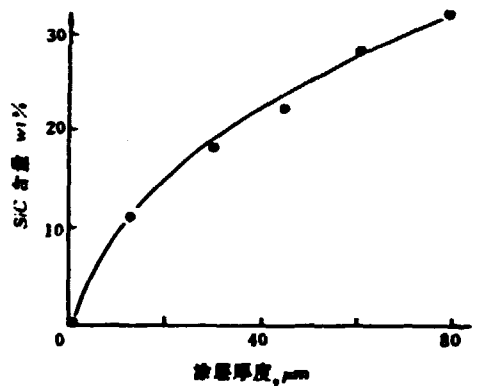


图 12 涂层厚度对  $\text{SiC}$  含量的影响

### 2.5.4 MTS 流量

沉积温度为  $1500^{\circ}\text{C}$ ，沉积时间为  $1\text{ h}$ ， $\text{C}_2\text{H}_6$  为  $20\text{ ml/min}$  时，MTS 流量与涂层的平均  $\text{SiC}$  含量的关系如图 13 所示。随着 MTS 流量增大，涂层中的  $\text{SiC}$  含量增加。MTS 流量过大时，涂层中会出现游离  $\text{Si}$ ，对涂层的抗热冲击性能产生不利影响；靠基体处的  $\text{SiC}$  含量过高，涂层与基体之间不存在结构和成分渐变的过渡层，因而涂层与基体的结合强度变低。

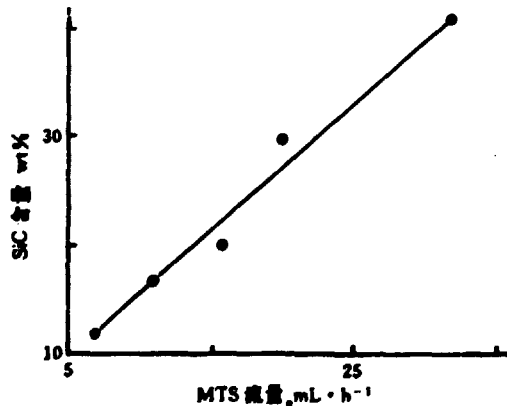


图 13 MTS 流量对  $\text{SiC}$  含量的影响

## 2.6 氢离子化学溅射

用考夫曼 (Korffman) 离子源 (加速电压 1 kV) 和高压加速器离子 (加速电压 60 kV), 对涂层进行了氢离子化学溅射实验。实验结果表明, 溅射后的涂层表面变得光亮 (图 14a), 圆形瘤状物周围的沟纹加深 (图 14c)。低温沉积的涂层, 由于其密度偏低, SiC 含量也低, 因而很容易产生溅射效应而使碳蒸发。对于沉积温度低于 1500°C 制备的涂层, 用 60 kV 氢离子溅射涂层表面后, 涂层表面出现了蒸发、气化和微裂纹 (图 15), 但涂层没有从石墨基体上脱落, 其原因是涂层与基体之间存在有一个成分渐变的过渡层, 使涂层与基体之间的机械附着力增强。对于沉积温度为 1500°C 以上制备的涂层, 经 60 kV 氢离子溅射后, 没有出现损伤。高温沉积的涂层密度和 SiC 含量都较高, 除了涂层与基体之间存在成分渐变的过渡层外, 涂层的 SiC 含量高有助于抗氢离子化学溅射。因此, 合适的涂层结构、SiC 含量及分布、厚度等, 对提高涂层的性能起重要作用。

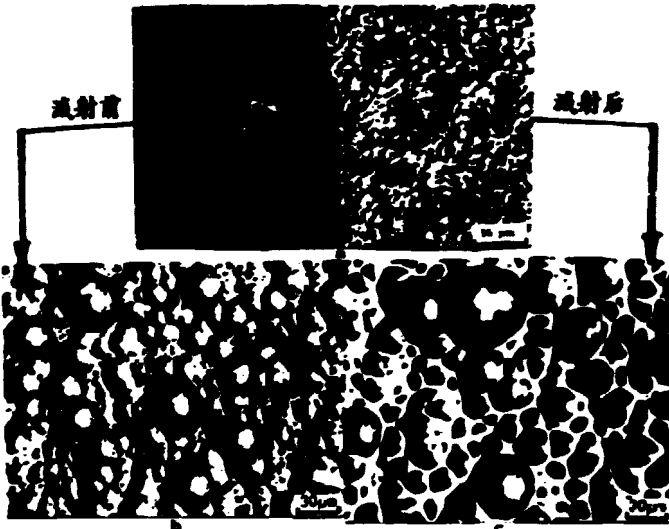


图 14 氢离子溅射前后的表面形貌 (沉积温度 1300°C)



图 15 60 kV 氢离子溅射后涂层的表面形貌  
a——沉积温度 1300°C, b——沉积温度 1450°C,

## 2.7 电子束热冲击

电子束热冲击实验用的电子束流直径为 2 mm, 电子束的加速电压为 24 kV, 功率密度为 40、80、160、256 MW/m<sup>2</sup>, 电子束与样品作用时间约为 0.07, 0.3 和 0.5s, 被冲击的试样是在 1300~1600℃制备的。用 OM 和 SEM 观察热冲击后的涂层表面形貌和截面结构(见图 16)。沉积温度为 1300~1500℃制备的涂层, 经电子束热冲击后均出现不同程度的损伤, 但未剥落的涂层与基体之间没有出现裂纹。对于沉积温度为 1600℃制备的涂层, 经电子束热冲击后没有出现损伤(图 16c)。这是由于此涂层具有圆形瘤状的粗糙表面, 抗热冲击性能优于平整和光滑的表面; 涂层的密度和 SiC 含量较高, 且 SiC 分布不均匀, 涂层与基体之间存在成分渐变的过渡层, 以及低 SiC 区域密度偏低, 这些都有利于减轻剧烈热负荷产生的热应力, 使涂层不剥落、损伤。沉积温度为 1600℃制备的涂层, 再用 40 MW/m<sup>2</sup>、0.3 s、20 次循环电子束热冲击后, 未出现任何损伤。此涂层用于现行的 Tokamak 装置的第一壁材料是很有希望的。

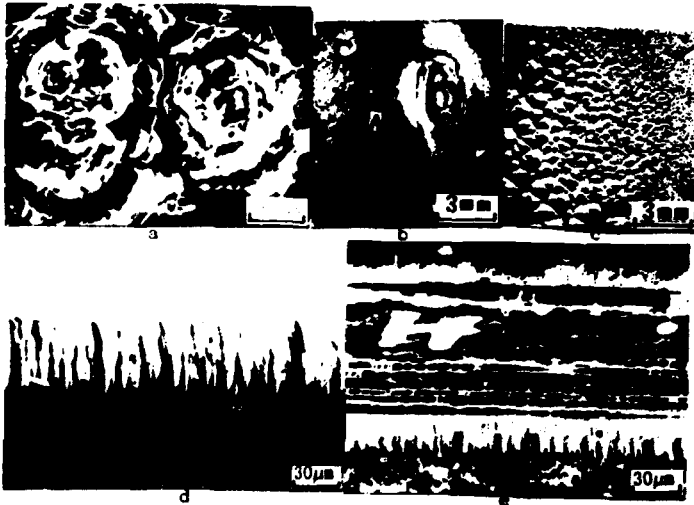


图 16 电子束热冲击后涂层的微观结构

a—沉积温度 1300℃; b—沉积温度 1450℃; c—沉积温度 1600℃;

d—b 图中 A 位置截面; e—b 图中 B 位置。

## 3 结 论

(1) 用 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>-Ar 系统静态 CVD 方法, 在石墨基体上沉积的 C+SiC 涂层, 碳化硅为立方结构的 β-SiC。

(2) 涂层的结构可分为五种类型, 即层状、细柱状、粗大柱状、各向同性的粒状组织和柱状加上各向同性的粒状组织。

(3) 沉积温度对涂层的表面形貌、孔隙结构、厚度、SiC 含量和分布等有较大影响。随着沉积温度升高, 涂层的表面变得粗糙、厚度增加、孔隙减少、C 和 SiC 的结晶更完整、涂层的 SiC 含量增加, 沉积温度为 1600℃下制备的涂层, SiC 的分布不均匀。

(4) 延长沉积时间和提高 MTS 的浓度, 涂层的厚度和 SiC 含量将增加。

(5) 沉积温度为 1300~1500℃ 范围制备的涂层, 经氢离子溅射和电子束热冲击后, 产生蒸发、气化、起泡、微裂纹和局部剥落。沉积温度为 1600℃ 下制备的涂层, 具有良好的结合强度、抗化学溅射和抗热冲击性能, 用于现行的 Tokamak 装置是有希望的。为了进一步考验涂层材料的性能, 还应在 Tokamak 装置中进行考验。

### 参 考 文 献

- [1] Clinard F W. J. Nucl. Mater. , 1979, 85~86, 393~404
- [2] Pells G P. J. Nucl. Mater. , 1984, 122~123, 1338~1351
- [3] Hopkins G R. J. Nucl. Mater. , 1984, 122~123, 1165~1169
- [4] Hopkins G R, et al. J. Nucl. Mater , 1984, 128~129, 802~811
- [5] Trester P W, et al. J. Nucl. Mater. , 1984, 122~123, 1298~1303
- [6] Hau C Y, et al. J. Nucl. Mater. , 1986, 141~143, 131~138
- [7] Kane J L, et al. J. Nucl. Mater. , 1975, 58, 237~240
- [8] Kaae J L, Carbon, 1975, 13, 51~53
- [9] Förthmann R, et al. J. Nucl. Mater. , 1981, 99, 331~333

(京)新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚变堆第一壁 C + SiC 涂层微观结构研究 = A MICROSTRUCTURE STUDY OF C + SiC COATING MATERIALS FOR FIRST WALL OF FUSION REACTOR/  
潘英著. —北京: 原子能出版社, 1995. 3

ISBN 7-5022-1266-3

I. 聚… I. ①潘… ②高… III. 聚变堆-聚变堆材料 IV.  
①TL627②TL35

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 11171 号



原子能出版社出版发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷



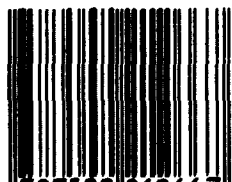
开本 787 × 1092 1/16 · 印张 1/2 · 字数 13 千字

1995 年 3 月北京第一版 · 1995 年 3 月北京第一次印刷

# CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1266-3



9 787502 212667 >