

化学气相沉积法制备 SiC/SiO₂ 梯度复合涂层的 热力学分析

Thermodynamic Analysis of Chemical Vapor Deposition Process
for SiC/SiO₂ Graded Composite Coating

付志强¹, 周家斌^{1,2}, 王成彪¹,

唐春和³, 梁彤祥³, 赵宏生³, ROBIN Jean-charles⁴

(1 中国地质大学(北京) 工程技术学院, 北京 100083;

2 广西壮族自治区建设厅, 南宁 530028; 3 清华大学 核能与新能源技术研究院,

北京 102201; 4 DEN/DTN/STPA/LPC/CEA/Cadarache, 13108 Saint Paul Lez Durance, France)

FU Zhi-qiang¹, ZHOU Jia-bin^{1,2}, WANG Cheng-biao¹, TANG Chun-he³,

LIANG Tong-xiang³, ZHAO Hong-sheng³, ROBIN Jean-charles⁴ (1 School of

Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083,

China; 2 Department of Construction of Guangxi Zhuang Autonomous Region, Nanning

530028, China; 3 Institute of Nuclear Energy Technology, Tsinghua University, Beijing

100084, China; 4 DEN/DTN/STPA/LPC/CEA/Cadarache, 13108 Saint Paul Lez Durance, France)

摘要: SiC/SiO₂ 复合涂层是显著改善先进高温气冷用石墨抗氧化性能的一个理想涂层体系,但目前其优化的化学气相沉积工艺还未见诸报道。本研究利用 HSG-CHEMISTRY 4.1 分析了化学气相沉积工艺对制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层的影响。分析结果表明:载气中加入足够的氢气对制备不含杂质的 SiC/SiO₂ 复合涂层很有必要;合适的沉积温度为 1100~1200℃;最佳反应物浓度为:SiCl₄ 摩尔分数为 1%~2%,沉积 SiC 涂层时 CH₄ 与 SiCl₄ 的摩尔比为 1,沉积 SiO₂ 涂层时水蒸气与 SiCl₄ 摩尔比为 2,通过逐渐改变 CVD 气氛中的水蒸气与 CH₄ 的比例来沉积 SiC/SiO₂ 梯度过渡层。

关键词: SiC/SiO₂ 复合涂层; 化学气相沉积; 热力学分析

中图分类号: TB304 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)06-0068-04

Abstract: SiC/SiO₂ composite coating is an ideal coating system to greatly improve the oxidation resistance of graphite used in advanced high temperature gas-cooled reactor, but its optimum chemical vapor deposition process has not been reported. The influence of chemical vapor deposition process on the phase composition of SiC/SiO₂ composite coating was studied with HSG-CHEMISTRY 4.1. It is found that the addition of enough hydrogen into carrier gas is necessary to obtain SiC/SiO₂ composite coating without any impurities; the optimal deposition temperature is 1100-1200℃; and the optimal reactant concentration is: 1%-2% for SiCl₄, the concentration of CH₄ is same as that of SiCl₄ for depositing SiC and the concentration of H₂O is 2 times of that of SiCl₄ for depositing SiO₂; gradually changing the ratio of water vapor to CH₄ for depositing graded SiC/SiO₂ transition layers.

Key words: SiC/SiO₂ composite coating; chemical vapor deposition; thermodynamics analysis

高温气冷堆具有固有安全性好、经济性好、能提供用于高效率发电和高温工艺热的高温核热、可采用多种燃料循环等优点,国际上把高温气冷堆作为第四代先进反应堆的主要候选堆型进行研发^[1]。中国对高温气冷堆研发也给了与很大的投入,在 2000 年建成 10M W 高温气冷实验堆,目前正在开展 200M W 级(电功率)的高温气冷堆示范电站的研究、设计和建造。

石墨是建造高温气冷堆的关键材料,其性能对高温气冷堆的性能影响很大。石墨的缺点是在超过 500℃时容易与氧化性气体发生反应而失效,在反应堆出现一回路破口事故或蒸汽发生器管道破裂、甚至于断管事故时,石墨的氧化将会显著降低反应堆的安全性^[2]。因此,提高石墨的抗氧化性能对改善高温气冷堆的安全性具有非常重要的意义。

此外,石墨还是冶金、化工、电力、电子、航空航天、机械等工业部门的重要导电材料和结构材料,用于这些领域的石墨也需要对如何改善其抗氧化性能进行研究。另外,C/C 复合材料等新型炭材料在高温领域的应用也面临着与石墨相似的问题,并且改善其抗氧化性能的方法与石墨类似,改善石墨抗氧化性能的研究成果也可以为改善这类材料的抗氧化性能提供借鉴。

目前清华大学已经开发出利用反应涂覆法、泥浆凝胶法和先驱体转化法等石墨基体上制备 SiC 抗氧化涂层的工艺,使石墨在空气中的抗氧化性能得到明显提高^[3-5]。然而,SiC 的氧化行为研究表明,当气氛中的氧化性气体分压比较低时,SiC 会转变为气态的 SiO 而呈现活性氧化状态;涂覆 SiC 涂层的石墨需要长期在低氧分压气氛中服役,因此,SiC 涂层在正常工况下会发生损耗,不能保证在长期服役后的事故工况下保护石墨免于剧烈氧化^[6]。前期的理论分析和氧化实验表明 SiC/SiO₂ 复合涂层在高温气冷堆正常服役工况和事故工况下能够保证其长期热稳定性^[7-9],但利用目前方法制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层的 SiO₂ 层较薄^[9],不能满足未来超高温气冷堆的要求,因此需要探讨能够制备出厚 SiO₂ 层的 SiC/SiO₂ 复合涂层工艺。

化学气相沉积可以获得满足理想设计要求的 SiC/SiO₂ 复合涂层,但目前这方面的研究还未见诸报道。通过热力学计算可以获得给定系统在不同条件下的平衡相组成,为化学气相沉积(CVD)工艺的改进提供理论基础。本工作利用 HSG-CHEMISTRY 4.1(针对化学反应和平衡组成计算开发的集成化热力学数据库)分析了不同 CVD 工艺对应的涂层平衡相组成,并在此基础上探讨 CVD 工艺对 SiC/SiO₂ 复合涂层的影响。

1 HSG-CHEMISTRY 4.1 的计算原理及分析过程

HSG-CHEMISTRY 4.1 是 Outokumpu 研究中心针对化学反应平衡计算开发的集成化热力学数据库软件,集成了包括 15000 多种无机物热力学性质的热力学数据库和多元多相平衡计算软件。其计算原理是首先拟合出体系中各相的热力学性质表达式,在满足物料平衡方程的前提下使恒温、恒压体系的吉布斯自由能最小,从而得到体系的平衡相组成。在计算过程中,只需要输入原始物质(SiCl₄, CH₄, H₂O, H₂ 和 Ar)的数量和反应系统的总压,软件会自动调用数据库中相关相的热力学数据,根据系统吉布斯自由能最小原理给出一定总压和温度对应的平衡组成。

本工作利用 HSG-CHEMISTRY 4.1 计算了不同工艺条件下固相产物的各组分含量,通过比较不同工艺条件对应的涂层各组分含量来分析不同工艺条件的影响。

2 CVD 工艺参数的影响

前期的热力学分析表明在 CH₄ 与 SiCl₄ 的摩尔比为 1 时可以得到比较理想的 SiC 涂层;在水蒸气与 SiCl₄ 的摩尔比为 2 时可以获得比较理想的 SiO₂ 涂层,且此时 SiCl₄ 的转化率较高。通过逐步减少 CH₄ 与 SiCl₄ 的摩尔比,同时增加水蒸气与 SiCl₄ 的摩尔比,可以用 CVD 方法获得由 SiC 逐渐向 SiO₂ 过渡的 SiC/SiO₂ 梯度复合涂层。因而,本节的 CVD 工艺为:通过 CH₄ 与 SiCl₄ 的摩尔比由 1 逐步减少到 0 和水蒸气与 SiCl₄ 的摩尔比由 0 逐步增加到 2 来实现涂层的梯度过渡,每层的 CVD 工艺均使得 CH₄ 摩尔数与水蒸气摩尔数的 50% 之和等于 SiCl₄ 摩尔数,通过改变其他参数来探讨 CVD 参数对制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层的影响。

2.1 载气的影响

当 SiCl₄ 摩尔分数为 1% 和沉积温度为 1100 °C 时,不同载气中(纯 Ar, 纯 H₂, H₂ 摩尔分数为 50% 的 Ar-H₂ 混合气体)制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层的 SiC, SiO₂, 游离碳和游离硅含量见图 1。当载气为氩气时,CVD 气氛中的水蒸气与 CH₄ 摩尔比较小时涂层中存在较多的游离碳和游离硅;且随着水蒸气与 CH₄ 摩尔比的增加,涂层中的 SiC 含量不是单调变化,这不利于 SiC/SiO₂ 复合涂层的制备。当载气含有足够的氢气时,涂层中的游离碳和游离硅为 0,涂层的 SiC 和 SiO₂ 含量随 CVD 气氛中的水蒸气和 CH₄ 摩尔比的变化而单调变化,适合于 SiC/SiO₂ 复合涂层的制备。因此,为了获得理想的 SiC/SiO₂ 复合涂层,载气中必须含有足够的氢气;在下面的讨论中,载气均选择为氢气。

2.2 CVD 温度的影响

当载气为氢气和 SiCl₄ 摩尔分数为 1% 时,不同温度下制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层的 SiC 和 SiO₂ 含量见图 2。当沉积温度低于 1000 °C 或者高于 1300 °C 时,SiC/SiO₂ 复合涂层的 SiC 和 SiO₂ 含量随水蒸气与 CH₄ 摩尔比的变化速率较大,过高的沉积温度和过低的沉积温度都不利于 SiC/SiO₂ 复合涂层的组织分布控制,理想沉积温度为 1100~1200 °C。

2.3 反应物浓度的影响

当载气为氢气和沉积温度为 1100 °C 时,反应物浓度对制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层的 SiC 和 SiO₂ 含量的

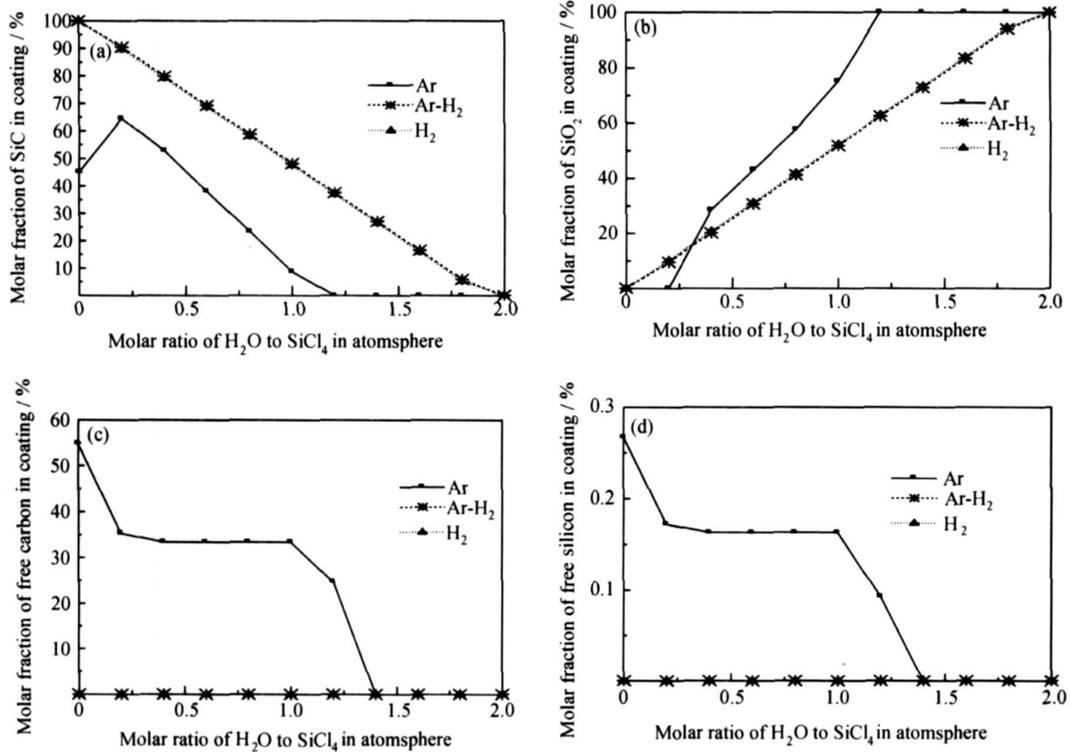


图 1 在不同载气中制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层相组成 (a) SiC; (b) SiO₂; (c) 游离碳; (d) 游离硅

Fig. 1 Phase composition of SiC/SiO₂ composite coatings deposited in different carrier gas

(a) SiC; (b) SiO₂; (c) free carbon; (d) free silicon

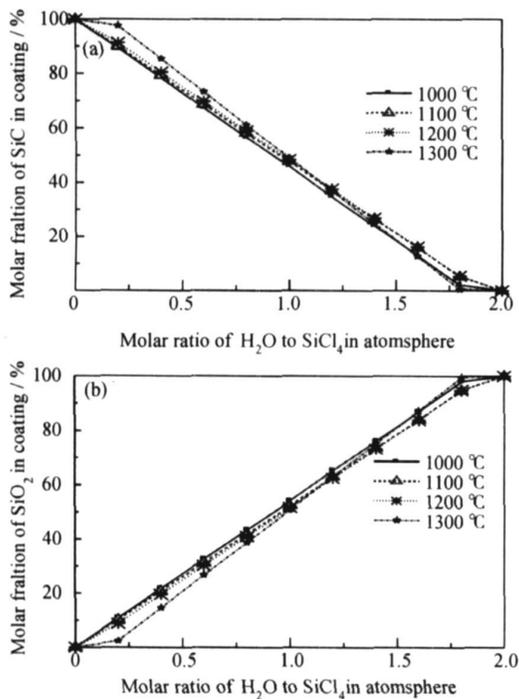


图 2 在不同温度下制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层相组成 (a) SiC; (b) SiO₂

Fig. 2 Phase composition of SiC/SiO₂ composite coatings deposited at different temperature

(a) SiC; (b) SiO₂

影响见图 3, 图例中的数字为 SiCl₄ 在氢气中的摩尔分数。当反应物浓度较高时 (SiCl₄ 摩尔分数为 5%), SiO₂ 倾向于在水蒸气与 CH₄ 浓度比值较低时就开始生成纯 SiO₂ 层, 且在涂层中出现游离碳和游离硅, 这些不利于涂层组织分布的控制和性能的改善。当反应物摩尔分数较低时, SiC/SiO₂ 复合涂层中没有杂质相出现, 且组织分布的控制较容易; 但反应物浓度太低会导致涂层的沉积速率过低, 为了获得合适的沉积速率, 在保证涂层具有理想组织分布和性能的前提下应采用较高的反应物浓度。因此, SiCl₄ 摩尔分数在 1%~2% 范围内比较理想。

从上述讨论可知, 当载气为氢气且 SiCl₄ 摩尔分数为 1%~2% 时, 通过逐渐改变 CVD 气氛中的水蒸气与 SiCl₄ 摩尔比 (从 0 到 2) 和 CH₄ 与 SiCl₄ 的摩尔比 (从 1 到 0), 在 1100~1200 °C 范围内可以获得具有理想组织分布的 SiC/SiO₂ 梯度复合层。

3 结论

(1) 载气中加入足够的氢气对制备不含杂质的 SiC/SiO₂ 复合涂层很有必要。

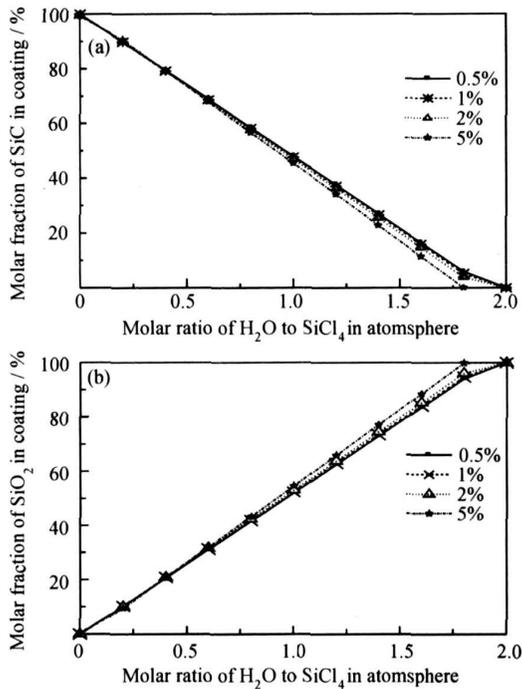


图3 反应产物浓度对制备的 SiC/SiO₂ 复合涂层相组成的影响 (a) SiC; (b) SiO₂

Fig 3 Influence of the reactant concentration in CVD atmosphere on the phase composition of SiC/SiO₂ composite coatings (a) SiC; (b) SiO₂

(2) 过高的沉积温度和过低的沉积温度均不利于 SiC/SiO₂ 复合涂层的组织分布控制, 合适的沉积温度为 1100~1200 °C。

(3) 过高的反应物浓度导致涂层中容易出现杂质相和不利于浓度控制, 最佳反应物浓度为: SiCl₄ 摩尔分数为 1%~2%, 沉积 SiC 涂层时 CH₄ 与 SiCl₄ 的摩尔比为 1, 沉积 SiO₂ 涂层时水蒸气与 SiCl₄ 摩尔比为 2, 通过逐渐改变 CVD 气氛中的水蒸气与 SiCl₄ 摩尔比 (从 0 到 2) 和 CH₄ 与 SiCl₄ 的摩尔比 (从 1 到 0) 来沉积 SiC/SiO₂ 梯度过渡层。

参考文献

[1] ION S, NICHOLLS D, MATZIE R, et al. Pebble bed modular reactor—the first generation IV reactor to be constructed[J]. Nuclear Energy, 2004, 42(1): 55–62.

[2] LUO X W, ROBIN J C, YU S Y. Effect of temperature on graphite oxidation behavior[J]. Nuclear Engineering and Design, 2004, 227: 273–280.

[3] TANG C H, GUAN J. Improvement in oxidation resistance of the nuclear graphite by reaction-coated SiC coating[J]. Journal of Nuclear Materials, 1995, 224: 103–108.

[4] ZHU Q S, QIU X L, MA C W. The oxidation resistance improvement of matrix graphite of spherical fuel element by slip-generation process[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 254: 221–225.

[5] FU Z Q, TANG C H, LIANG T X. Structure of SiC coatings from polycarbosilane on graphite for fuel element matrix of high temperature gas-cooled reactor[J]. Surface and Coating Technology, 2006, 200: 3950–3954.

[6] 朱庆山. 高温气冷堆球形燃料元件基体石墨抗氧化研究(博士学位论文)[D]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 1997.

[7] FU Z Q, LIANG T X, ROBIN J C, et al. The stability of SiC coating and SiO₂/SiC multilayer on the surface of graphite for HTGRs at normal service condition[J]. Applied Surface Science, 2005, 240(1–4): 349–354.

[8] FU Z Q, TANG C H, LIANG T X, et al. Oxidation of SiC and decomposition of SiO₂ at low partial pressure of oxygen in He-O₂ system[J]. Nuclear Engineering and Design, 2004, 234(1–3): 45–49.

[9] 付志强. 高温气冷堆燃料元件基体石墨的 SiC/SiO₂ 抗氧化涂层研究(博士学位论文)[D]. 北京: 清华大学核能技术设计研究院, 2005.

基金项目: 中国地质大学(北京) 科学技术基金(200503); 科学钻探国家专业实验室开放课题(NLSD200605)

收稿日期: 2007-09-17; 修订日期: 2008-03-25

作者简介: 付志强(1970—), 男, 副教授, 博士, 主要从事表面工程及新型能源材料研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路 29 号中国地质大学(北京) 工程技术学院(100083)。E-mail: fuzq@cugb.edu.cn

(上接第 67 页)

参考文献

[1] 陶春虎, 颜鸣皋, 张卫方, 等. 定向凝固和单晶叶片的损失与预防[J]. 材料工程, 2003, (suppl): 15–20.

[2] 陶春虎, 张卫方, 李运菊, 等. 定向凝固和单晶高温合金的再结晶[J]. 失效分析与预防, 2006, 1(4): 1–9.

[3] 张卫方, 李运菊, 赵爱国, 等. 定向凝固合金叶片裂纹与断裂综合分析[J]. 航空材料学报, 2003, (23): 127–131.

[4] 张卫方, 李运菊, 刘高远, 等. 机械预变形对定向凝固合金持久寿

命的影响[J]. 稀有金属材料科学与工程, 2005, 34(4): 569–572.

[5] 张宏伟, 陈荣章. 表面再结晶对 DZ25G 合金薄壁性能的影响[J]. 材料工程, 1996, (suppl): 98–101.

[6] 郑运荣, 阮中慈, 王顺才. DZ22 合金的表层再结晶及其对持久性能的影响[J]. 金属学报, 1995, 31(suppl): 325–329.

收稿日期: 2007-10-28; 修订日期: 2008-04-10

作者简介: 贾波(1966—), 男, 高工, 博士生, 主要从事定向凝固高温合金的再结晶研究, 联系地址: 北京市 81 信箱 4 分箱 李春光 转(100095)。