

化学气相沉积法制备 ZrC 涂层的热力学分析

付志强¹, 唐春和², 梁彤祥², 李自强², 王成彪¹, 周家斌¹

(1. 中国地质大学(北京) 工程技术学院, 北京 100083; 2. 清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: ZrC 涂层可能在新一代 TRISO 包覆颗粒上被用作阻挡裂变产物和承受主要载荷的关键层, 是先进高温气冷堆燃料元件研究的一个重要方向。文章利用 HSC-CHEMISTRY 4.1 软件分析化学气相沉积工艺参数对所制备的 ZrC 涂层的影响。分析结果表明, 在载气中加入足够的氢气对制备单一 ZrC 涂层很有必要。ZrCl₄ 的转化率随着沉积温度的升高而增加, 当温度过高时, 其影响不明显; 较佳的沉积温度范围为 1 400~1 600 °C。随着反应物浓度的增加, 获得单一 ZrC 涂层对应的最低 ZrCl₄ 与 CH₄ 的摩尔分数比增加; 反应物摩尔分数的最佳范围可选为: 甲烷, 1.0%~2.0%; ZrCl₄, 为甲烷的 1.5 倍。

关键词: ZrC; 化学气相沉积; 热力学分析

中图分类号: TL349

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2007)03-0297-04

Thermodynamic Analysis of Chemical Vapor Deposition Process for ZrC Coating

FU Zhi-qiang¹, TANG Chun-he², LIANG Tong-xiang², LI Zi-qiang²,
WANG Cheng-biao¹, ZHOU Jia-bin¹

(1. School of Engineering and Technology, China University of Geoscience at Beijing, Beijing 100083, China;
2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: ZrC coating, which may be a key layer to prevent the diffusion of fission products and bear the load in the next-generation TRISO coated particles, is an important research field of the advanced fuel element for high temperature gas-cooled reactor. The influence of chemical vapor deposition process on the phase composition of ZrC coating was studied with HSC-CHEMISTRY 4.1 code. It is found that the addition of enough hydrogen into carrier gas is necessary to obtain pure ZrC coating. Deposition at higher temperature increases with the concentration of ZrC and decreases with the concentration of free carbon in ZrC coatings. Moreover, the conversion rate of ZrCl₄ is increased also. But the influence is not obvious at higher temperature. the optimal deposition temperature is 1 400-1 600 °C. The lowest concentration ratio of ZrCl₄ and CH₄ to obtain pure ZrC increases with the increase of the concentration of reactant. The reactant optimal concentration is 1.0%-2.0% for methane and more than 1.5 times of the concentration of methane for ZrCl₄.

Key words: ZrC; 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,是一种新型的先进动力反应堆^[1]。高温气冷堆燃料元件由 TRISO 包覆颗粒弥散分布在石墨基体中制成。目前的 TRISO 包覆颗粒是在 UO_2 核芯上包覆 4 层包覆层,从内向外分别为疏松热解碳层、内致密热解碳层、热解 SiC 层和外致密热解碳层^[2],其中, SiC 涂层是 TRISO 包覆颗粒阻挡裂变产物和承受载荷的关键包覆层^[3]。为满足未来高温热源的需求,国外提出了超高温气冷堆的概念^[4],要求高温气冷堆材料必须在更高温度范围内保持其优良性能。由于 SiC 涂层在高温下的稳定性较差,有研究提出用 ZrC 或 NbC 涂层取代 SiC 涂层,并对其制备工艺进行了初步研究^[5,6],但目前的研究还不够深入。因此,系统、深入地研究 ZrC 涂层的制备工艺对发展先进高温气冷堆燃料元件有重要意义。

通过热力学计算可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 HSC-CHEMISTRY 4.1 软件分析在不同 CVD 工艺下涂层的平衡相组成,并在此基础上探讨 CVD 工艺对 ZrC 涂层的影响。

1 HSC-CHEMISTRY 4.1 软件的计算原理及分析过程

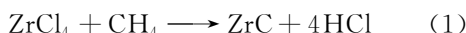
HSC-CHEMISTRY 4.1 软件是 Outokumpu 研究中心针对化学反应平衡计算开发的集成化热力学数据库软件,集成了包括 15 000 多种无机物热力学性质的热力学数据库和多元多相平衡计算软件。该软件的计算原理是:首先拟合出体系中各相的热力学性质表达式,在满足物料平衡方程的前提下,使恒温、恒压体系的吉布斯自由能最小,从而得到体系的平衡相组成。在计算过程中,只需输入原始物质($ZrCl_4$ 、 CH_4 、 H_2 和 Ar)的数量和反应系统的总压,软件将自动调用数据库中相关相的热力学数据,根据系统吉布斯自由能最小原理给出一定总压和温度对应的平衡组成。

本工作利用 HSC-CHEMISTRY 4.1 软件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下的各组分含量和反应产物转变成固相产物的百分比来分析不同工艺条件的影响。

2 CVD 反应的热力学分析

在 CVD 制备 ZrC 涂层的过程中,存在两个相互制约的反应,即生成 ZrC 的反应和使 ZrC 分解的反应。

ZrC 的生成反应为:



ZrC 的分解反应为:



上述两反应的吉布斯自由能示于图 1。在反应 2 中, ZrC 转变为气态的 $ZrCl_4$ 和游离碳,使涂层中的 ZrC 含量下降,游离碳含量增加。从图 1 可看出,温度升高, ZrC 的生成反应易于进行,且 HCl 与 ZrC 反应的平衡常数减小,因此,升高 CVD 温度有利于获得更多的 ZrC 和减少涂层中的游离碳,对消除 ZrC 涂层的游离碳有利。

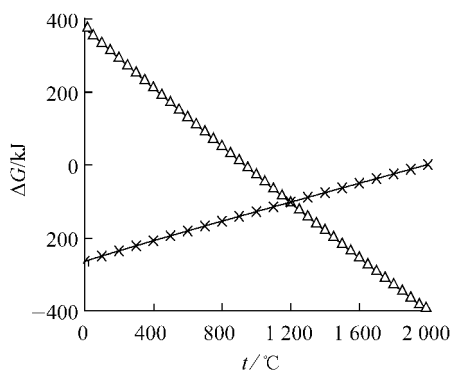


图 1 CVD 反应的吉布斯自由能
Fig. 1 Gibbs free energy of reactions
for chemical vapor deposition
△——反应 1; ×——反应 2

通过分析不同 CVD 工艺下的固相物质平衡组成可知,当 $ZrCl_4$ 和 CH_4 为 CVD 的先驱体时,固相产物中存在的平衡相为 ZrC 和游离碳,影响涂层中 ZrC 含量和游离碳含量的主要

因素为载气种类、反应温度和反应物浓度等,采用合适的 CVD 工艺可获得单一 ZrC 涂层。

3 CVD 工艺参数的影响

3.1 载气的影响

当甲烷浓度为 1% 时,在 1 400 °C 下制备的 ZrC 涂层中的 ZrC 含量示于图 2。当载气为氩气时,制备的涂层中 ZrC 含量较低,尽管 ZrC 含量随气氛中 ZrCl₄ 和 CH₄ 浓度比的增加有所增加,但增加速率很低,即使气氛中 ZrCl₄ 与 CH₄ 浓度比增加到 10,涂层中的 ZrC 含量仍低于 40%,制备单一 ZrC 涂层极其困难。当载气为氢气时,涂层的 ZrC 含量随着气氛中 ZrCl₄ 与 CH₄ 浓度比的增加迅速增加,气氛中 ZrCl₄ 与 CH₄ 浓度比增加到 0.9 后,在很宽工艺范围内均可获得单一 ZrC 涂层。这是因为,在沉积 ZrC 涂层时,反应 1 在获得 ZrC 涂层的同时,又使得气氛中的 HCl 含量增加,HCl 通过反应 2 刻蚀 ZrC,使涂层中部分 ZrC 转变为游离碳,因而难以获得单一的 ZrC 涂层。当载气中含有足够的氢气时,反应 2 受到显著抑制,避免了涂层中的 ZrC 分解转变为游离碳,因而可较容易地获得单一 ZrC 涂层,这与利用 ZrCl₄ 和丙烯为原料制备 ZrC 涂层的实验结果相一致^[5]。因此,本工作选氩气为工艺载气。

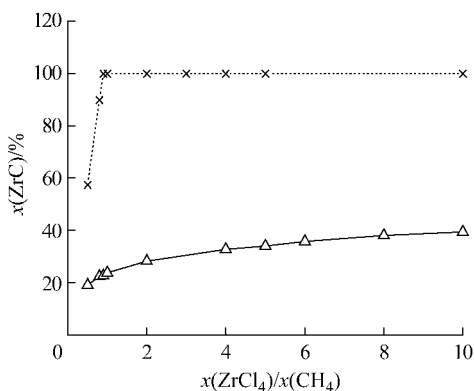


图 2 载气对 ZrC 涂层成分的影响

Fig. 2 Influence of carrier gas on ZrC content in coatings
载气: Δ —Ar; \times —H₂

3.2 反应物浓度的影响

当载气为氢气、沉积温度为 1 400 °C 时,

在不同反应物浓度下采用 CVD 工艺制备的 ZrC 涂层中的 ZrC 含量示于图 3。从图 3 可看出,随着反应物浓度的增加,获得单一 ZrC 涂层对应的最低 ZrCl₄ 与 CH₄ 摩尔分数比增加;当甲烷的摩尔分数为 5% 时,即使 ZrCl₄ 与 CH₄ 摩尔分数比达到 5,仍不能获得单一的 ZrC 涂层;在反应物浓度较低的 CVD 气氛中较易获得单一 ZrC 涂层。由于涂层的沉积速率随着反应物浓度的下降而降低^[8],为保证适当的沉积速率,反应物的浓度应尽量选择适当的高浓度。因此,CVD 气氛的反应物浓度可选范围为:甲烷摩尔分数 1.0%~2.0%,ZrCl₄ 摩尔分数为 CH₄ 的 1.5 倍以上,这与在 Ar、H₂、ZrCl₄ 和 CH₄ 的气氛中获得 ZrC 涂层的工艺范围相近^[8]。

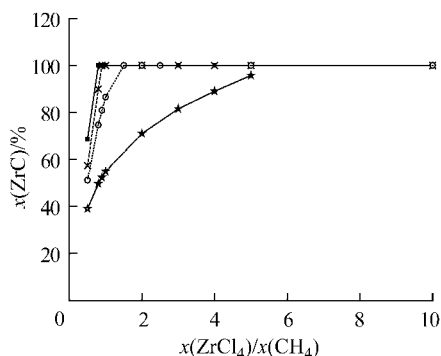


图 3 反应物浓度对 ZrC 涂层中的 ZrC 含量的影响

Fig. 3 Influence of reactive gas composition on ZrC content in coatings
CVD 气氛中甲烷的摩尔百分比: \blacksquare —0.5%;
 \times —1%; \circ —2%; \star —5%

3.3 CVD 温度的影响

当载气为氢气、CH₄ 和 ZrCl₄ 的浓度分别为 1% 和 1.5% 时,不同温度下制备的 ZrC 涂层的相组成及反应物的转化率示于图 4。从图 4 可看出,只要载气和反应物的浓度适当,在很宽的温度范围(250~2 000 °C)内皆可获得单一 ZrC 涂层,CVD 温度对 ZrC 涂层的组成没有影响。另外,ZrCl₄ 的转化率随着温度升高而单调增加,但超过 1 500 °C 后,温度的影响很小,过高的沉积温度导致对设备的要求太高,涂层制备成本显著增加。因此,合适的沉积温度选为 1 400~1 600 °C。

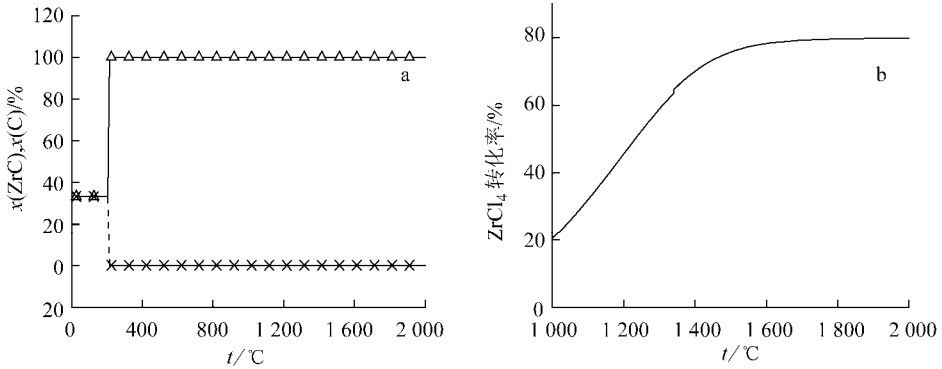


图4 CVD温度对ZrC涂层的影响

Fig. 4 Influence of CVD temperature on ZrC coatings

a.平衡成分:△——ZrC,×——C;b:ZrCl₄转化率

4 结论

利用 HSC-CHEMISTRY 4.1 软件对 ZrC 涂层的 CVD 工艺进行了分析,结果表明,载气中加入足够的氢气对制备单一 ZrC 涂层很有必要。随着反应物浓度的增加,获得单一 ZrC 涂层对应的最低 ZrCl_4 与 CH_4 浓度比增加;最佳反应物浓度范围为: CH_4 摩尔分数为 1.0% 到 2.0%, ZrCl_4 摩尔分数为 CH_4 的 1.5 倍以上。在较宽的沉积温度范围内均可获得单一 ZrC 涂层, ZrCl_4 的转化率随着沉积温度的升高而增大,但在 1500 °C 以上变化不大;合适的沉积温度范围应为 1400~1600 °C。

参考文献:

- [1] 王大中,吕应运. 我国能源前景与高温气冷堆[J]. 核科学与工程,1993,13(4):2-7.
WANG Dazhong, LU Yingyun. China's energy and prospect and HTR[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1993, 13(4): 2-7(in Chinese).
- [2] TANG Chunhe, TANG Yaping, ZHU Junguo, et al. Design and manufacture of the fuel element for the 10 MW High Temperature Gas-Cooled Reactor[J]. Nuclear Engineering and Design, 2002,218:91-102.
- [3] 唐春和,徐世江,徐志昌,等. 10 MW 高温气冷实验堆燃料元件研制[J]. 核科学与工程,1993,13

(4):45-51.

TANG Chunhe, XU Shijiang, XU Zhichang, et al. R & D of 10 MW HTR-TM fuel element[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 1993, 13(4): 45-51(in Chinese).

- [4] OGAWA M, von LENZA W. Very high temperature gas cooled reactor (VHTR)[C]// Generation IV R&D Scope Meeting. Boston; [s. n.], 2002.
- [5] 朱钧国,杜春飙,张秉忠,等. 碳化锆涂层的化学气相沉积[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2000,40(12):59-62.
ZHU Junguo, DU Chunbiao, ZHANG Bingzhong, et al. Chemical vapor deposition of zirconium carbide coating[J]. Journal of Tsinghua University (Science & Technology), 2000, 40(12): 59-62(in Chinese).
- [6] MINATO K, OGAWA T, KOYA T, et al. Retention of fission product caesium in ZrC-coated fuel particles for high-temperature gas-cooled reactors[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000,279(2-3):181-188.
- [7] 乔芝郁,许志宏,刘洪霖. 冶金和材料计算物理化学[M]. 北京:冶金工业出版社,1999:1-47.
- [8] WAGNER P, WAIMAN L A, WHITE R W, et al. Factors influencing the chemical vapor deposition of ZrC[J]. Journal of Nuclear Materials, 1976,62:221-228.