

高温气冷堆燃料颗粒 SiC 包覆层性质研究

刘马林, 刘 兵, 邵友林, 房 超

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 高温气冷堆 (HTGR) 燃料颗粒中的 SiC 包覆层是阻挡裂变产物释放最为关键的一层。本文采用 XRD、Raman 光谱以及 SEM 等方法对不同温度下在大内径喷射流化床内通过化学气相沉积法制备的燃料颗粒 SiC 包覆层进行微观结构分析, 研究 SiC 包覆层在不同制备条件下的微观结构、成分以及密度变化的影响因素。结果发现, 在实验设定的 MTS (三氯硅烷) 浓度范围内, 在 1 520~1 600 °C 之间均可制备出 C、Si 等杂质不明显的 β -SiC 包覆层, 密度略有差异。通过微观结构分析发现, SiC 包覆层密度的变小主要是由包覆层内微孔引起, 且此微孔在包覆层内呈线性分布, 同时基本位于某一相同的沉积表面, 因此, 微孔的生成与颗粒流化状态密切相关。可见, 改善流化质量应是下一步工艺改进的主要方向。

关键词: 高温气冷堆; 核燃料颗粒; SiC 包覆层; 微观结构分析

中图分类号: TL352

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2012)09-1118-05

Properties of SiC Coated Layer for HTGR Fuel Particles

LIU Ma-lin, LIU Bing, SHAO You-lin, FANG Chao

(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The SiC coated layer of HTGR fuel particles is the most critical layer in hindering the release of fission products. In this paper, SiC coated layer was prepared in the jetting fluidized bed by chemical vapor deposition method under different temperatures and the microstructure was studied using different characterization methods, including XRD, Raman and SEM analysis. It can be found that β -SiC without the doped C, Si and other impurities can be prepared in the experimental MTS concentration, in different temperatures from 1 520 °C to 1 600 °C, and a slight change in density can be found. The microstructure analysis validates that the density change of the SiC coated layer is mainly due to the micro hole in the coated layer. The linear distribution of the micro hole is found, and all holes are located at the same deposition surface. It can be concluded that the formation of the micro hole in the coated layer is closely related to the particle fluidized state, which shall be focused on in the future.

Key words: HTGR; nuclear fuel particles; SiC coated layer; microstructure analysis

目前,核能在国内的研究和应用正处于一-新的发展时期,作为一种无二氧化碳排放的清洁能源,它已为世界各国所重视。其中,高温气冷核反应堆具有固有安全性、系统简单、发电效率高和用途广泛等优点,并具有潜在经济竞争性,因此在国际上受到广泛重视,是能够适应未来能源市场需要的第 4 代先进核反应堆堆型之一^[1]。我国政府已于 2006 年将球床模块式高温气冷堆核电站示范工程(HTR-PM)列入了国家科技中长期发展规划的重大专项,现已开始建设^[2]。高温气冷堆核电站安全性的第一道保证就是所使用的核燃料为 TRISO 型包覆颗粒,它由核燃料 UO_2 核芯陶瓷颗粒、疏松热解碳层、内致密热解碳层、碳化硅(SiC)层和外致密热解碳层组成。上述包覆层在设计温度下可很好地阻止裂变产物逸出燃料颗粒,是保证核电站安全的第一道屏障。因此,如何制备高质量的包覆颗粒是建设高温气冷堆核电站的首要任务,也是核燃料领域中的重大问题和关键技术之一^[3]。

这种具有 4 层复合结构的核燃料颗粒是在一种高性能多孔喷射流化床中采用化学气相沉积的方法制备得到的,在上述 4 层包覆结构中,最关键的一层是 SiC 层。SiC 包覆层主要制备方法由甲基三氯硅烷(MTS)裂解生成^[4]。它起着阻碍裂变产物释放的作用,其关键设计指标为密度和厚度。一般而言,厚度较易控制,其受包覆时间的影响较为明显,较难控制的是 SiC 包覆层的密度。引起密度变化的因素较多,包括裂解气体浓度、包覆反应温度、喷射流化床内的流化状态等。本工作主要考察在不同温度(1 520~1 600 $^{\circ}\text{C}$)下制备的 SiC 包覆层的性质,研究微观形貌以及密度之间的关系。已发表的文献中虽有一些研究涉及了温度变化对 SiC 包覆层的影响,但仅局限于小型实验,例如内径 25 mm 的小型单喷嘴石墨管^[5]等,其中的颗粒流化状态和本研究中 150 mm 工程规模的喷射流化床差异明显。在相关报道^[3]中明确指出, SiC 包覆层的碳硅原子比、微观形态是影响阻碍裂变产物释放效果的重要指标,因此,本研究将采用 XRD、Raman 光谱以及 SEM 等手段,对在 150 mm 内径的喷射流化床反应器中采用化学气相沉积方法制备的 SiC 包覆层进行

材料微观形貌表征,明确 SiC 包覆层的物理特性与制备工艺的关系,进而得出对 SiC 包覆层制备工艺有指导意义的结论。

1 实验条件和样品制备

高温气冷堆燃料颗粒 SiC 包覆层的制备流程如图 1 所示。制备过程中通常采用氩气和氢气作为喷射流化床反应器的流化气体。常温常压下甲基三氯硅烷为液体,而化学气相沉积需要气体形式的甲基三氯硅烷通入包覆反应器,因此采用气体载带的方式供给甲基三氯硅烷液体,载带气体选用氢气。在包覆过程中,载带氢气进入罐内,以气泡形式逸出液面,MTS 储液罐外加热至一定温度,因此 MTS 气体由 H_2 载带进入流化床反应器。流化管周围用电发热体进行加热,用红外高温计进行温度在线测量。反应过程中的流化气体流量由流量计 1 和 2 控制,载带气体流量由流量计 3 控制。本研究中保持供给气量不变,流化气体约 300 L/min,以使得颗粒在流化床中流化状态较好,载带气体流量约为 5.8 L/min,因此进入炉内气体浓度基本不变。

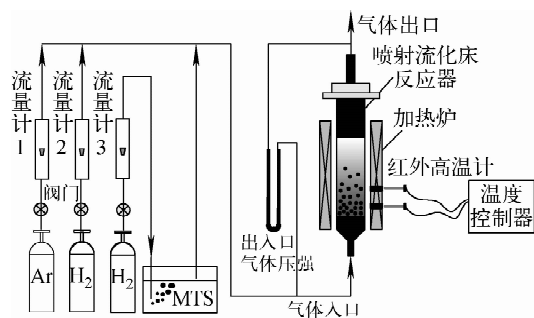


图 1 高温气冷堆燃料颗粒 SiC 包覆层制备流程示意图

Fig.1 Sketch map of SiC coating layer preparation process for HTGR fuel particles

实验过程中每次投入一定量已包覆疏松热解碳层、内致密热解碳层的 UO_2 核芯陶瓷颗粒,采用温度控制器控制加热功率,保持某一恒定温度不变,实验中测试温度点为 1 520、1 540、1 560、1 580、1 600 $^{\circ}\text{C}$ 。当包覆反应完成时停止加热,直至流化床反应器冷却至合适温度,取出包覆颗粒产品。然后小心挤压包覆颗

粒,直至压碎 SiC 包覆层得到薄壳,将 SiC 薄壳小心收集,即得到某一反应温度下在喷射流化床中通过化学气相沉积方法制备的 SiC 薄壳层。制得的 SiC 包覆层薄壳样品的外观形貌如图 2 所示。

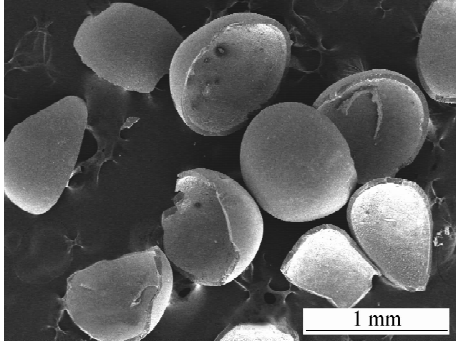


图 2 压碎后的 SiC 包覆层样品外观

Fig. 2 Appearances of SiC coating layer after crushing

2 结果与讨论

用液体密度梯度滴定法测定不同温度下制备的 SiC 包覆层样品的密度。实验结果显示,在不同温度下制备的 SiC 密度略有差异($3.177 \sim 3.207 \text{ g/cm}^3$),但在实验温度下,密度的变化和温度无显著关系。SiC 包覆层理论密度为 3.21 g/cm^3 ,实际制备的 SiC 密度均接近此理论值。实际生产中包覆层密度低于理论值的可能原因是多方面的,主要包括:1) SiC 包覆层内 Si/C 原子个数比不为 1:1,即沉积过程中有积炭或硅析出;2) 包覆层内有微孔存在。为研究密度变化的原因以及 SiC 的晶型是否为设计要求的 β -SiC,进一步进行了 SiC 包覆层的微观结构分析。

2.1 XRD 表征

本研究中 XRD 表征分析采用 Rigaku D/MAX 2200PC 型衍射仪测量。SiC 包覆层的 XRD 表征结果如图 3 所示,不同温度下生产的 SiC 样品断面和表面的 XRD 分析结果基本相同。从图中可看出,位于 36° 、 60° 和 72° 的峰为 SiC 的三强峰,分别对应 SiC 的(111)、(220)和(311)晶面衍射峰位,位于 41° 和 75° 的峰为 SiC 的(200)、(222)晶面衍射峰位。由此表征结果可见,样品结晶度较好,基本为纯净的 SiC

产物^[6],C 和 Si 等杂质峰不明显,前述密度的变化基本可排除碳等杂质的影响。因此可推定,在实验气体浓度下, $1\ 520 \sim 1\ 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,在 150 mm 内径的喷射流化床反应器中采用化学气相沉积方法均可制备出 C、Si 等杂质不明显的纯 SiC 包覆层。

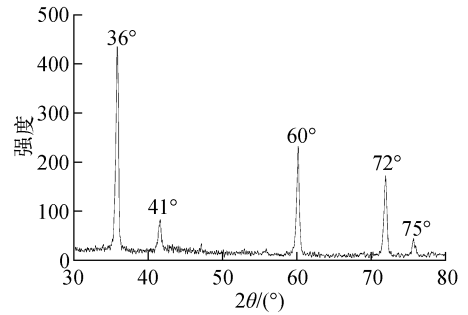


图 3 包覆颗粒 SiC 包覆层样品 XRD 表征结果
Fig. 3 XRD characteristic results of SiC coating layer

2.2 Raman 表征分析

本研究中拉曼谱图采用 Renishaw 2000 型显微拉曼光谱仪测量。激发光波长为 514.5 nm,样品表面功率为 5 mW,利用 50 倍长焦物镜,180°背向散射配置。通光狭缝宽度为 $30 \mu\text{m}$,光谱的积分时间为 20 s,叠加 2 次。光斑直径为 $10 \mu\text{m}$ 。实验测量中使光斑尽量位于断面中心,而非 SiC 壳层内外球面,即对 SiC 壳层的横截断面进行 Raman 表征分析,这样表征分析结果更能反映出 SiC 包覆层的实际生成过程。测量得到的不同温度下 SiC 包覆层的 Raman 谱如图 4 所示。

从文献[7]可得知, β -SiC 的两个特征峰是

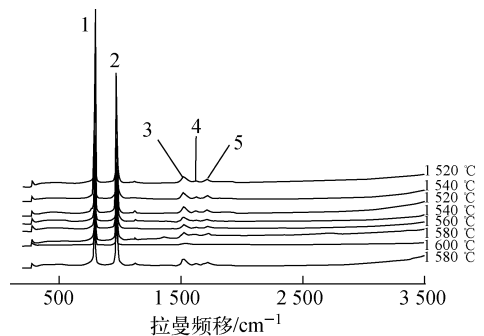


图 4 包覆颗粒 SiC 包覆层样品 Raman 光谱
Fig. 4 Raman spectra of SiC coated layer

Brillouin 区 Γ 点的两个光学模(主峰): 796 cm^{-1} , TO(横光学模); 972 cm^{-1} , LO(纵光学模)。从图 4 可看出,实验测得的一级拉曼光谱特征峰为 1 号峰(796 cm^{-1})和 2 号峰(972 cm^{-1}),可认为是这两个特征峰,因此可断定是 β -SiC(3C-SiC),晶型结构即为闪锌矿结构。谱图中无 $760\sim 770\text{ cm}^{-1}$ 的平台,亦无 α -SiC 的特征峰,说明单晶性很好^[7],由此可判断该样品中几乎全是 β -SiC 结构。因此可得出结论,在实验温度范围内,无其他晶型的 SiC 掺杂生成。所有样品的 Raman 谱中也未发现 C、Si 等可能杂质的明显特征峰(如 $1\ 360$, $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ 等),说明 SiC 包覆层在生长过程中不含 C 和 Si 等可能杂质,这和前述 XRD 分析结果是一致的。

从图 4 还可看出拉曼二级峰:3 号峰($1\ 520\text{ cm}^{-1}$)、4 号峰($1\ 620\text{ cm}^{-1}$)、5 号峰($1\ 720\text{ cm}^{-1}$),这和文献中理论计算得到的 β -SiC 的 Raman 谱一致^[8]。通常晶体的缺陷或微孔的存在会导致拉曼二级峰的差异^[9]。因此需继续分析上述拉曼二级光谱的 3、4、5 号峰,以期得到 SiC 微观结构的一些信息。进一步分析结果发现,5 号峰($1\ 720\text{ cm}^{-1}$)随着样品密度的减小而出现蓝移趋势,即密度小的样品 5 号峰的峰位偏大(图 5)。根据文献[10]可推知,这是由于密度小的样品存在微观孔隙结构,导致 SiC 的完整晶格被破坏,使晶格振动频率升高而引起的。因此根据拉曼光谱二级峰的解析,可初步判断由于 SiC 包覆层内存在着微孔结构,从而导致 SiC 包覆层测量表观密度较理论值偏低。

2.3 SEM 分析

根据上述 Raman 表征分析结果,可初步判断密度的变化主要是由 SiC 包覆层内部有部分微孔造成,为了更直观地分析微孔的成因和规律,对低密度 SiC 包覆层($\rho=3.177\text{ g/cm}^3$)的横断面进行了扫描电镜分析,采用 JSM 7401F SEM 分析仪进行测试,结果如图 6 所示。从图中可看出,低密度 SiC 包覆层内的确有微孔存在,这与上述 Raman 光谱分析结果一致。以上结果表明,微孔结构应为 SiC 包覆层表观密度较理论值低的主要原因。

对图 6 作进一步分析,还可发现微孔大致

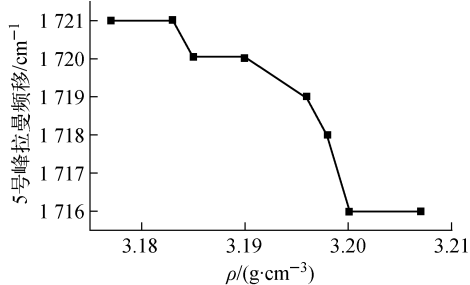


图 5 SiC 包覆层拉曼二级谱频移和密度对应变化关系

Fig. 5 Secondary Raman spectrum of SiC coating layer vs density

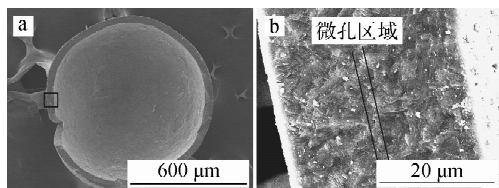


图 6 包覆颗粒 SiC 包覆层样品壳层断面形貌

Fig. 6 SEM appearances of shell cross-section of SiC coating layer

呈线状分布,同时与 SiC 包覆层内外壳层基本平行,即微孔大致位于 SiC 包覆层生长过程中的某同一沉积表面。因此可推定,在 SiC 包覆层生长过程中, SiC 从内壳层逐渐向外层生长,当生长到某一时间点,此颗粒的流化状态或颗粒所处的温度区域出现波动,从而导致 SiC 晶体的连续生长出现不连续或中断现象,在这一时间点的沉积表面附近生长的 SiC 晶体便产生了微孔,因此这些微孔均为线状分布,且基本与内外壳层平行。很显然这种微孔的存在降低了 SiC 包覆层阻碍裂变产物的性能,在实际生产中是需要避免的。因此,下一步工作应对颗粒在喷动流化床中运动行为和流化状态进行深入研究,对不同风速下颗粒在高温包覆区域的循环次数和循环时间等关键参量进行定量分析,以期给出进一步改善流化质量、优化包覆层性能的工艺措施。

3 结论

本文对 150 mm 内径喷动流化床中,在 $1\ 520\sim 1\ 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下通过化学气相沉积方法进行颗粒包覆制备的 SiC 层进行了微观结构表征,对

密度的变化进行了深入分析,可得出如下结论。

1) XRD 表征结果证明,SiC 包覆层中 C 和 Si 等可能的杂质不明显,基本都是纯净的 SiC 晶体。

2) Raman 光谱一级峰分析结果表明,SiC 包覆层为 β -SiC,基本无其他晶形的 SiC 存在。通过 Raman 二级峰的位移变化和密度的关系可推断 SiC 包覆层密度的减小主要归因于包覆层内微孔的存在。

3) SEM 表征结果进一步证实了 SiC 的密度降低主要和微孔的存在有关。同时发现微孔基本呈线性分布,即一串微孔大致位于某同一沉积表面,因此可推断微孔的产生与 SiC 包覆层生长过程中的颗粒流化状态密切相关,这应是下一步工艺优化的主要研究方向。

参考文献:

- [1] ZHANG Z, YU S. Future HTGR developments in China after the criticality of the HTR-10[J]. Nuclear Engineering and Design, 2002, 218(1-3): 249-257.
- [2] 国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)[S]. 北京:中华人民共和国国务院, 2006.
- [3] HÉLARY D, BOURRAT X, DUGNE O, et al. Microstructures of silicon carbide and pyrocarbon coatings for fuel particles for high temperature reactors[C]// 2nd International Topical Meeting on HTR Technology. Beijing: [s. n.], 2004.
- [4] REZNIK B, GERTHSEN D, ZHANG W, et al. Microstructure of SiC deposited from methyltrichlorosilane[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(9): 1 499-1 508.
- [5] WEON-JU K, JEONG N P, MOON S C, et al. Effect of coating temperature on properties of the SiC layer in TRISO-coated particles[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 392(2): 213-218.
- [6] LOPEZ-HONORATO E, TAN J, MEADOWS P, et al. TRISO coated fuel particles with enhanced SiC properties [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 392(2): 219-224.
- [7] NAKASHIMA S, HARIMA H. Raman investigation of SiC polytypes[J]. Physica Status Solidi A: Applied Research, 1997, 162(1): 39-64.
- [8] FENG Z C. Second order Raman scattering of cubic silicon carbide[M/OL]. (2004). http://www.publish.csiro.au/?act=view_file&file_id=SA0402105. pdf.
- [9] WINDL W, KARCH K, PAVONE P, et al. 2nd-order Raman-spectra of SiC: Experimental and theoretical results from ab-initio phonon calculations[J]. Physical Review B, 1994, 49(13): 8 764-8 767.
- [10] ROHMFELD S, HUNDHAUSEN M, LEY L. Raman scattering in polycrystalline 3C-SiC: Influence of stacking faults[J]. Physical Review B, 1998, 58(15): 9 858-9 862.