

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.06.021

# 高通量氢等离子体对 CX-2002U 碳复合材料的化学侵蚀研究

郭恒鑫<sup>1</sup>, 叶宗标<sup>2</sup>, 王博<sup>2</sup>, 陈建军<sup>2</sup>, 陈波<sup>2</sup>, 张坤<sup>2</sup>, 韦建军<sup>1</sup>, 苟富均<sup>2</sup>

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064;

2. 四川大学原子核科学技术研究所, 成都 610064)

**摘要:** 针对 HL-2M 偏滤器等离子体对碳材料的侵蚀问题, 通过使用直线等离子体装置 (SCU-PSI) 模拟偏滤器的工况以探究高通量氢等离子体对 CX-2002U 碳纤维复合材料的侵蚀行为, 从而为此材料能否用于 HL-2M 装置的偏滤器提供依据. 在通量恒定 ( $1.48 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 的条件下, 通过研究不同辐照时间下氢等离子体对样品的化学侵蚀发现, 氢等离子体对样品的侵蚀是一个随时间周期变化的过程. 此外, 通过在氢气中混入杂质气体探究了杂质对氢等离子体侵蚀样品的影响, 并发现氢等离子体中的杂质通过侵蚀沉积在样品表面的碳颗粒以增强其对样品的侵蚀.

**关键词:** 碳纤维复合材料; 氢等离子体; 杂质; 化学侵蚀; 再沉积

**中图分类号:** O53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)06-1152-05

## Erosion of CX-2002U composites under high-flux hydrogen plasma

GUO Heng-Xin<sup>1</sup>, YE Zong-Biao<sup>2</sup>, WANG Bo<sup>2</sup>, CHEN Jian-Jun<sup>2</sup>,

CHEN Bo<sup>2</sup>, ZHANG Kun<sup>2</sup>, WEI Jian-Jun<sup>1</sup>, GOU Fu-Jun<sup>2</sup>

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** Aiming at the erosion of CX-2002U carbon composite under the hydrogen plasma of HL-2M divertor, the influence of hydrogen plasma on it is investigated by using the linear plasma device (SCU-PSI) to simulate the operating environment of HL-2M. Under the condition of constant flux, it is found that the erosion of samples by hydrogen plasma is a cycle process through studying the chemical erosion of samples by hydrogen plasma with different irradiation time. In addition, it is found that the impurities in the hydrogen plasma can enhance the erosion of samples as the impurity gases are injected into hydrogen gas.

**Keywords:** Carbon fiber composite; Hydrogen plasma; Impurity; Chemical erosion; Redeposition

## 1 引言

偏滤器是托卡马克装置重要的部件之一<sup>[1]</sup>, 其

抗热冲击能力和热导率既要良好<sup>[2]</sup>, 又需承受高达  $10 \text{ MW/m}^2$  的热负荷. 由于碳原子序数低, 碳材料的抗热冲击能力好, 因此碳基材料被认为是偏滤器

收稿日期: 2019-11-11

基金项目: 国家自然科学基金 (11875198); 国家自然科学基金青年科学基金 (11905151); 四川大学专职博士后研发基金 (2019SCU12072)

作者简介: 郭恒鑫 (1995-), 男, 河南商丘人, 硕士研究生, 主要研究方向为核技术及应用.

通讯作者: 韦建军. E-mail: weijianjun@scu.edu.cn; 叶宗标. zbye@scu.edu.cn

靶板的备选材料之一。HL-2M(中国环流器二号 M 装置)是中国新一代托卡马克装置,其偏滤器的备选材料之一便是 CX-2002U 碳纤维复合材料<sup>[3]</sup>。CX-2002U 碳纤维复合材料作为一种以树脂碳(含量为 90%)为基体,以聚丙烯腈纤维为增强材料的二维毛毡型碳纤维复合材料,与石墨相比,其热导率更高,机械性能更好。

在碳纤维复合材料应用于 HL-2M 偏滤器前,等离子体对材料的化学侵蚀是需要考虑在内的重要问题。通过与氢等离子体对石墨的化学侵蚀相比发现,C/C 复合材料的化学侵蚀产额较低<sup>[4]</sup>。除此之外,之前的工作在高热负荷环境下的等离子体对 C/C 复合材料的化学侵蚀<sup>[5-6]</sup>,高能氢/氘等离子体对 C/C 复合材料的溅射<sup>[7-8]</sup>,低能氢等离子体对石墨材料的侵蚀<sup>[9-10]</sup>,以及氢原子在 C/C 复合材料的中的滞留<sup>[11-12]</sup>等方面也做出了很多研究,而高通量氢等离子体对 C/C 复合材料的研究却极为有限。针对氢等离子体对碳材料的化学侵蚀问题,本文通过使用直线等离子体装置(SCU-PSI)模拟 HL-2M 偏滤器运行的工作环境,探究了高通量( $1.48 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )氢等离子体对 CX-2002U 碳纤维材料的化学侵蚀作用,从而为 CX-2002U 碳纤维材料能否作为 HL-2M 装置的偏滤器材料提供一定的依据。

## 2 实验

实验所用的样品是由东洋碳素株式会社生产的方区块体 CX-2002U 碳纤维复合材料,经机械切割后,每个样品的尺寸为  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 。在对 CX-2002U 碳纤维复合材料进行辐照前,依次用丙酮、酒精、水对其进行超声波清洗以洗除切割以及长时间存放引入的杂质。清洗完成后,把样品置于  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  的鼓风干燥箱中放置一夜,第二天早晨取出以确保样品完全干燥。

在实验中以三阴极级联弧直流放电的方式来产生线性氢等离子体。根据级联弧放电产生氢等离子体特性的研究<sup>[13]</sup>,通过调节装置的直流源电流( $0 \sim 240 \text{ A}$ ),系统的磁场强度( $0 \sim 0.45 \text{ T}$ ),通入腔室的气体流量( $0 \sim 5\,000 \text{ sccm}$ )来调控氢等离子体束的密度、能量<sup>[14]</sup>以及等离子束束斑的大小;通过朗缪尔探针的测量<sup>[15]</sup>和等离子体通量公式<sup>[13]</sup>的计算,得出氢等离子体通量为  $1.48 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  时对应的实验参数。

在此基础上,分别对样品辐照 3、10、30、60 和

180 min 以探究高通量氢等离子在不同辐照时间下对 CX-2002U 碳纤维复合材料的化学侵蚀效应。除此之外,在辐照时间恒定的条件下,通过在氢气中混合氦气、氩气来分析等离子体杂质对氢等离子体侵蚀 CX-2002U 碳纤维复合材料的影响,并通过扫描电镜来分析样品微观形貌在不同实验条件下的变化。

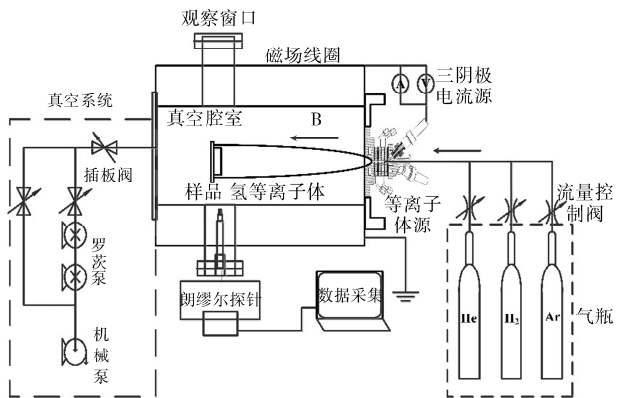


图 1 高通量氢等离子体辐照样品的装置示意图

Fig. 1 Device diagram of high-flux hydrogen plasma for irradiating sample

如图 1,样品被放置在距离等离子体源  $0.39 \text{ m}$  的基板上进行氢等离子体辐照,并通过热电偶检测样品的表面温度。通气管道里的氢气与钨针尖端聚集的电子发生碰撞形成氢等离子体。由于通气管道和真空腔室之间存在巨大的压强差,产生的等离子体从喷口喷出并快速向真空腔室扩散<sup>[16]</sup>。在系统磁场的的作用下,氢等离子体被约束成线性等离子体束辐照到材料表面并与材料相互作用。

## 3 实验结果分析与讨论

### 3.1 辐照时间对化学侵蚀的影响

当等离子体的能量为  $1 \text{ eV}$  左右时,其中各类粒子( $\text{H}_2$ 、 $\cdot\text{H}$ 、 $\text{H}_2^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{H}^-$ )<sup>[17]</sup>的能量远小于石墨材料的物理溅射阈值( $\sim 35 \text{ eV}$ )。相比于物理溅射,此时氢等离子体对样品的化学侵蚀占据了主导地位,所以本文采取 Roth 等人建立的模型<sup>[18-20]</sup>来解释氢等离子体对碳材料的化学侵蚀过程,其简单模型如图 2 所示。

氢等离子体辐照后的样品,其净化学侵蚀产额与辐照前后的质量损失、辐照时间以及氢等离子体束的通量有着密切的联系,表达式<sup>[21]</sup>如下:

$$Y_{\text{net}} = \frac{N_A \cdot \Delta m / M_c}{\Phi \cdot t} \quad (1)$$

其中  $Y_{\text{net}}$  为净化学侵蚀产额,  $N_A$  为阿伏伽德罗常

数,  $\Delta m$  为辐照前后样品的质量差,  $M_c$  为碳的摩尔质量数,  $\Phi$  为氢等离子体的通量,  $t$  为辐照时间. 通过计算得出样品在不同辐照时间下的净化学侵蚀产额, 见表 1.

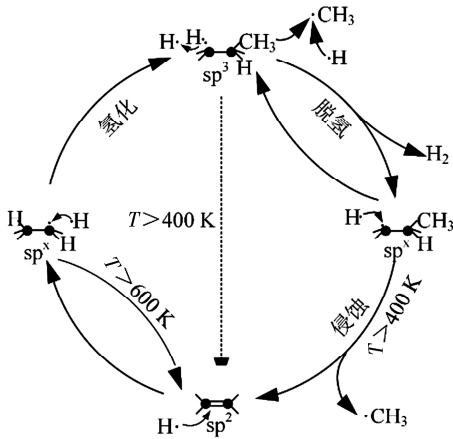


图 2 Roth 等人<sup>[18-20]</sup>提出的氢等离子体侵蚀碳材料的简单模型  
Fig. 2 The model of chemical erosion described by Roth *et al.*<sup>[18-20]</sup>

后的净化学侵蚀产额低于 3 min 的重要原因.

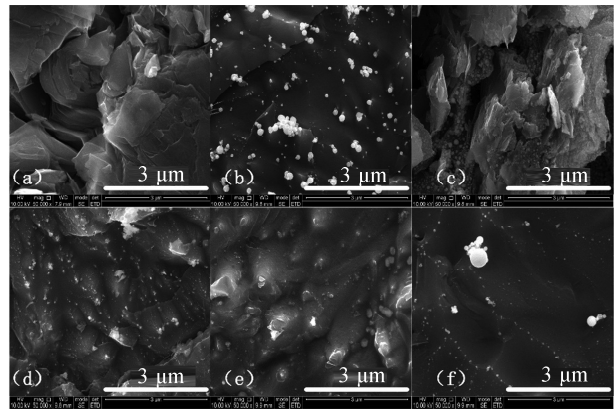


图 3 (a~f) 分别为样品被辐照 0、3、10、30、60 和 180 min 的微观结构形貌  
Fig. 3 (a~f) The SEM images of samples irradiated by hydrogen for 0, 3, 10, 30, 60 and 180 min, respectively

表 1 不同辐照时间下, 氢等离子体对样品的侵蚀

Tab. 1 The erosion of samples by hydrogen plasma under different irradiation time

$\Phi / (m^{-2} \cdot s^{-1})$	$t / min$	$T / ^\circ C$	$\Delta m / mg$	$Y_{net} / (atom/ions)$
$1.48 \times 10^{23}$	3	433	12.4	$2.34 \times 10^{-5}$
	10	486	1.6	$9.07 \times 10^{-7}$
	30	555	28.0	$5.29 \times 10^{-6}$
	60	521	34.7	$3.28 \times 10^{-6}$
	180	530	37.3	$1.17 \times 10^{-6}$

表 1 显示, 样品表面温度均大于  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 从图 2 可以推断出在不同辐照时间下氢等离子体侵蚀样品的化学过程是一致的. 随着辐照时间的增加, 样品净化学侵蚀产额的变化趋于稳定. 但在辐照时间为 10 min 时, 样品的质量损失突然降低约两个数量级, 本文通过结合样品 SEM 图片来分析了这一异常现象, 如图 3.

从图 3(b) 可以看出, 样品表面布满了纳米级的球形颗粒, 经 EDS 分析, 如图 4, 其主要组成元素为碳元素, 它们紧紧依附在样品表面, 缓解了氢等离子体对样品的进一步侵蚀. 辐照 10 min 时, 如图 3(c), 样品表面的碳颗粒沿着纤维表面的纹路密集分布. 这些再沉积碳颗粒降低了样品整体的侵蚀产额, 也是样品被氢等离子体辐照 10 min

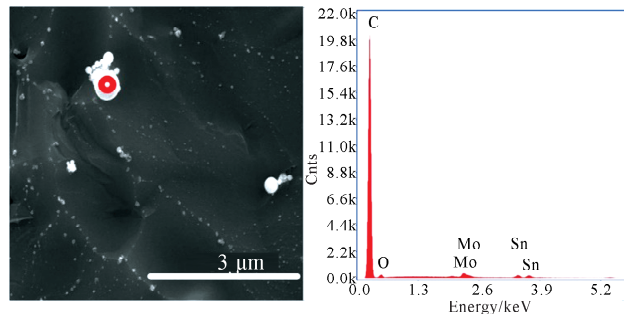


图 4 沉积颗粒的能谱图  
Fig. 4 The energy spectrum diagram of deposited particles

当辐照时间达到 30 min 时, 样品表面的尺寸较大的球形颗粒已经消失不见, 只在样品表面的沟壑和隆起的地方集中分布着一些尺寸较小的颗粒. 辐照时间达到 60 min 后, 样品表面的颗粒数量再次减少, 这说明随着辐照时间的增加, 再沉积的碳颗粒逐渐被氢等离子体侵蚀. 除此之外, 样品表面的侵蚀痕迹更加明显. 当辐照时间达到 180 min 时, 样品的表面再次出现纳米级的球形颗粒, 其形态与样品被辐照 3 min 时表面的颗粒形态相同, 这意味着此时氢等离子体对样品又进行着新一轮的化学侵蚀.

### 3.2 等离子体杂质对化学侵蚀的影响

为探究等离子体杂质对氢等离子体侵蚀 CX-2002U 碳纤维复合材料的影响, 在通气流量恒定 (1 200 sccm) 的条件下, 分别在氢气中混入少量的氩气 (1 128 sccm  $H_2 + 72$  sccm Ar)、氦气 (1 128 sccm  $H_2 + 72$  sccm He) 以产生混合等离子体, 经过

朗缪尔探针系统的检测得出,混合等离子体的通量均在  $10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  这一量级,其具体参数以及样品的净化学侵蚀产额如表 2.

表 2 通入混合气体产生的等离子体参数及样品的净化学侵蚀产额

Tab. 2 The erosion yields of samples irradiated by hydrogen plasma injected with impurity gas

$Q_m/\text{sccm}$	$T/^\circ\text{C}$	$\Phi/(\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	$\Delta m/\text{mg}$	$Y_{\text{net}}/(\text{atom}/\text{ions})$
1 200	555	$1.48 \times 10^{23}$	28.0	$5.29 \times 10^{-6}$
1 128 $\text{H}_2 + 72 \text{ Ar}$	540	$1.29 \times 10^{23}$	36.8	$7.96 \times 10^{-6}$
1 128 $\text{H}_2 + 72 \text{ He}$	516	$1.65 \times 10^{23}$	38.0	$6.43 \times 10^{-6}$

从表 2 可以得出,样品被氢等离子体以及混合等离子体辐照后,其净化学侵蚀产额均处于同一数量级,这说明样品的净化学侵蚀产额在这些条件下处于饱和的状态. 但从样品的质量损失上看,混合等离子体对碳材料造成的质量损失比纯氢等离子体大了许多,这就说明通入杂质气体会增强氢等离子体束侵蚀碳材料. 除此之外通入杂质气体的氢等离子体对样品微观结构破坏也更加明显,如图 5 所示.

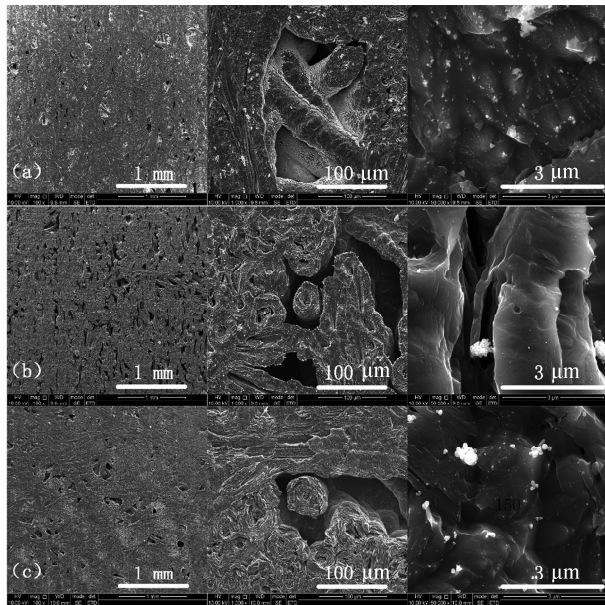


图 5 (a~c)分别为样品被氢等离子体、混合(1 128 $\text{H}_2 + 72\text{Ar}$ , 1 128 $\text{H}_2 + 72\text{He}$ )等离子体辐照后不同放大倍率的 SEM 图

Fig. 5 (a~c) The SEM images of samples irradiated by hydrogen plasma and hydrogen plasma containing impurities, respectively

图 5(a)为氢等离子体辐照后的样品的微观形貌图,其中可以看到大面积的沉积颗粒(化学侵蚀

过程中再沉积的烃类碳氢化合物)聚集在样品的沟壑处. 通过对比图 5(a)与图 5(c),可以很明显的看出在通入杂质气体后,沉积颗粒集中分布在样品表面的现象已经消失,纤维编制的方式更加清晰. 由于氩气或氦气电离产生等离子体不能与样品发生反应,所以杂质气体电离产生的等离子体仅对样品表面进行清洗,减少了碳氢化合物的再沉积量,导致样品的净化学侵蚀产额  $Y_{\text{net}}$  增高. 因此从样品被辐照后的微观形貌来看,杂质气体产生的等离子体通过溅射沉积在样品表面的碳氢化合物来增强氢等离子体对 CX-2002U 碳纤维复合材料的侵蚀.

## 4 结 论

通过模拟偏滤器工作环境的等离子体条件,分析了高通量( $1.48 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )氢等离子体对 CX-2002U 碳纤维复合材料的化学侵蚀作用. 除此之外,通过在氢气中混入杂质气体(氩气、氦气),探究了杂质对氢等离子体侵蚀样品的影响,并得出以下结论:

(1) 通量为  $1.48 \times 10^{23} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  的氢等离子体对 CX-2002U 碳纤维复合材料的侵蚀是一个随时间周期循环的过程. 氢等离子体侵蚀样品时,样品表面先会形成再沉积颗粒以缓解氢等离子体的侵蚀. 随着时间的增长,再沉积颗粒逐渐被侵蚀,侵蚀完成后,样品表面会重新出现再沉积颗粒.

(2) 氢气中混入氩气或氦气时,混合等离子体中的杂质元素会对样品表面的再沉积颗粒形成溅射,从而增强氢等离子体对样品的化学侵蚀.

## 参考文献:

- [1] 才来中, 崔学武, 刘健, 等. HL-2M 偏滤器的综合模拟技术初步研究[J]. 核聚变与等离子体物理, 2016, 36: 1.
- [2] Wu C H, Alessandrini C, Bonal P, *et al.* Overview of EU CFCs development for plasma facing materials [J]. J Nucl Mater, 1998, 258: 833.
- [3] Zheng G Y, Cai L Z, Duan X R, *et al.* Investigations on the heat flux and impurity for the HL-2M divertor [J]. Nucl Fusion, 2016, 56: 126013.
- [4] Goebel D M, Bohdansky J, Conn R W, *et al.* Erosion and redeposition of graphite by hydrogen plasmas [J]. Fusion Technol, 1989, 15: 102.
- [5] Akiba M, Araki M, Suzuki S, *et al.* Experimental and analytical studies on thermal erosion of carbon-based materials with high thermal conductivity [J].

- J Nucl Mater, 1992, 191: 373.
- [6] Nakamura K, Suzuki S, Satoh K, *et al.* Erosion of CFCs and W at high temperature under high heat loads [J]. J Nucl Mater, 1994, 212: 1201.
- [7] Nakamura K, Nagase A, Dairaku M, *et al.* Sputtering yields of carbon based materials under high particle flux with low energy [J]. J Nucl Mater, 1995, 220: 890.
- [8] Krstić P S, Stuart S J, Reinhold C O. Chemical sputtering of fusion plasma-facing carbon surfaces [J]. AIP Conference Proc, 2006, 876: 201.
- [9] Scaffidi-Argentina F, Safronov V, Arkipov I, *et al.* Erosion mechanisms and products in graphite targets under simulated disruption conditions [J]. J Nucl Mater, 2000, 283: 1111.
- [10] Khripunov B I, Petrov V B, Martynenko Y V, *et al.* Erosion of carbon-based materials in a steady-state deuterium plasma [J]. J Nucl Mater, 1998, 258: 700.
- [11] Tokunaga K, Yagi H, Fukuda S, *et al.* Effects of deuterium ion irradiation on gas emission and sublimation of graphite by pulse high heat load [J]. J Nucl Mater, 1994, 212: 1467.
- [12] Atsumi H, Iseki M, Shikama T. Hydrogen behavior in carbon-based materials and its neutron irradiation effect [J]. J Nucl Mater, 1996, 233: 1128.
- [13] 张志艳, 曹小岗, 韩磊, 等. 三阴极级联弧源下氦等离子体的特性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37: 1102.
- [14] 牛田野, 曹金祥, 金革, 等. 便携式等离子体 Langmuir 探针数据采集处理系统的研制[J]. 核电子学与探测技术, 2008, 28: 470.
- [15] 高飞, 毛明, 丁振峰, 等. 射频感应耦合 Ar-N 等离子体物理特性的 Langmuir 探针测量及理论研究[J]. 物理学报, 2008, 57: 5123.
- [16] 夏文星, 贺平逆, 舒磊, 等. 液态锂与 316L 不锈钢焊缝的相容性初步研究[J]. 材料导报, 2018, 32: 324.
- [17] 李艳阳, 杨仕娥, 陈永生, 等. 甚高频电容耦合氢等离子体特性研究[J]. 物理学报, 2012, 61: 335.
- [18] Roth J, Garciarosales C. Analytic description of the chemical erosion of graphite by hydrogen ions [J]. Nuclear Fusion, 2002, 36: 1647.
- [19] Westerhout J, Borodin D, Al R S, *et al.* Chemical erosion of different carbon composites under ITER-relevant plasma conditions [J]. Physica Scripta, 2009, T138: 014017.
- [20] Clark R E H, Reiter D H. Nuclear fusion research: understanding plasma-surface interactions [J]. Ultrafast Phenomena XIV, 2004, 543: 399.
- [21] Bystrov K, Westerhout J, Matveeva M, *et al.* Erosion yields of carbon under various plasma conditions in Pilot-PSI [J]. J Nucl Mater, 2011, 415: S149.

#### 引用本文格式:

中文: 郭恒鑫, 叶宗标, 王博, 等. 高通量氢等离子体对 CX-2002U 碳复合材料的化学侵蚀研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2020, 57: 1152.

英文: Guo H X, Ye Z B, Wang B, *et al.* Erosion of CX-2002U composites under high-flux hydrogen plasma [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2020, 57: 1152.