

钨涂层及氧化镧合金面对等离子体材料研究

种法力¹, 陈俊凌², 郑学斌³

- (1. 徐州工程学院, 江苏 徐州 221000)
(2. 中国科学院合肥物质研究院, 安徽 合肥 230031)
(3. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 介绍了等离子体喷涂钨涂层和粉末冶金钨氧化镧合金面对等离子体材料的制备, 并对其进行了性能分析, 主要包括微观结构、杂质含量、气孔大小及气孔率分布、结合强度、热导率以及热负荷疲劳性能和承受能力。结果表明: 真空等离子体喷涂钨涂层性能比大气喷涂钨涂层性能优越, 是更为合适的钨涂层制备技术。真空喷涂钨涂层具有较低的气孔率、较高的热导率、较低的杂质含量和较优异的热负荷性能, 能够承受 10 MW/m²、100 周次疲劳测试。氧化镧弥散掺杂相具有钉扎作用, 能够抑制钨烧结过程中的长大, 有效提高钨材料强度, 改善热负荷性能, W-1%La₂O₃ (质量分数) 材料能够承受 6 MW/m² 的热负荷。

关键词: 钨; 氧化镧; 面对等离子体材料

中图分类号: TL34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0645-06

核聚变托卡马克又被成为“人造太阳”, 在聚变发生时等离子体芯部温度超亿度, 并持续把能量流和粒子流沉积到内壁上, 即面对等离子体材料上 (plasma facing materials, PFM)。高通量的能量沉积可能造成 PFM 的裂纹、溅射、熔化, 甚至失效, 因此, PFM 的研究被认为是制约核聚变实验发展的一个关键技术。

PFM 材料的发展经历了从低原子序数 (低 Z) 碳到高原子序数 (高 Z) 钨 (W) 的发展。虽然碳及其掺杂材料具有良好的热冲击性能和疲劳性能、不熔化特性, 但是它也有其致命的缺点, 比如高溅射率、较差的传热性能、氢及其同位素的起泡、滞留等问题^[1]。钨具有较高的热导率、较低的溅射率而被认为是最有前景的 PFM^[2-4], 而且钨的可行性在国内外很多托卡马克装置上得到验证^[5-7], 但是钨的比重大、脆韧转变温度高 (DBTT)、与热沉材料铜膨胀系数差异大、可加工性差是其作为 PFM 的不足之处, 在钨 PFM 复杂结构制造上存在一定困难^[8-9]。

本研究采用等离子体喷涂技术和弥散掺杂粉末冶金法技术则是解决钨上述不足的一个途径。等离子体喷涂技术具有实现大面积、复杂结构、原位修复的特点, 且涂层厚薄可控, 能巧妙解决比重大、加工性差的问题, 而且在一定程度上缓解了与热沉材料铜热膨胀系数差异大而导致的界面热应力问题^[10-13]。弥散掺

杂是改善钨热力学性能的一种有效方法, TiC、ZrC 等碳化物能够提高钨高温强度和韧性, 但对钨基材料致密化有不利影响, 降低力学性能^[14-15]。稀土氧化物具有掺杂细化晶粒改善复合材料性能的作用^[16-18], 如钨基体氧化镧 (La₂O₃) 掺杂, 则能够降低钨穿晶裂纹发生的几率, 提高钨 PFM 的热力学性能。同时, 对钨 PFM 的物理属性和热负荷性能进行了分析, 得出作为 PFM 适用条件, 为聚变面对等离子体的制备和选择提供数据。

1 实验

利用真空等离子体喷涂设备进行钨涂层 (VPS-W) 制备。首先进行喷砂粗化、乙醇超声波清洗去污、Ar 等离子体电弧溅射清洗, 然后再进行涂层制备。材料选择及喷涂参数如下: 钨粉纯度 99.9%, 平均粒径 40 μm, 喷涂功率 45 kW, 喷涂距离 250 mm, 送粉 Ar 气流量 2 L/min, 真空腔保护气体选择 Ar 气。为了分析喷涂环境对涂层性能影响, 进行了大气喷涂等离子钨涂层 (APS-W) 制备。

使用纯度 99.9%、平均粒径 3 μm 的 La₂O₃ 粉和纯度 99.9%、平均粒径 2 μm 的 W 粉烧结制备 La₂O₃ 弥散增强钨合金材料。首先 W、La₂O₃ 按照质量分数 1% 配比称量; 然后进行高能机械球磨和 300 MPa 冷压成

收稿日期: 2022-02-23

基金项目: 国家自然科学基金 (11875230)

作者简介: 种法力, 男, 1977 年生, 博士, 教授, 徐州工程学院, 江苏 徐州 221000, 电话: 0516-83105630, E-mail: flch@xzit.edu.cn

型,为了防止粉末氧化,选择在 Ar 气保护气体下球磨;最后在真空炉上烧结制备合金。球磨参数如下:球料比 10:1,球磨速度 400 r/min,球磨时间 20 h;烧结参数如下:烧结温度 1500 °C、气压 1.3×10^{-3} Pa,烧结压力 30 MPa,烧结时间 1 h。

借助电子束热负荷实验平台进行钨涂层和合金材料热负荷试验,表面温度由红外相机测定;钨材料组织形貌借助扫描电镜 (SEM),涂层氧含量借助能谱分析 (EDS);利用压汞仪进行涂层气孔率大小和分布的测定;在万能电子拉伸试验机上进行涂层与基体的结合强度以及抗弯强度测定;通过激光热导测定涂层室温下热导率。

2 结果与讨论

2.1 钨涂层物理属性

等离子体喷涂钨涂层微观结构如图 1 所示,层状结构是涂层的基本特征,薄层直径平均 30 μm 左右,厚度 5 μm ,同时层与层之间会存在气孔。在喷涂功率一定情况下,送粉 Ar 气流量大则钨熔融粒子飞行速度快,沉积时撞击力大,熔融粒子向四周展开充分,薄层大而薄,反之薄层则小而厚。增大喷涂距离,则会降低沉积时速度,撞击力减小,涂层薄层向外展开受限。因此 Ar 气流量和喷涂距离是决定涂层薄层大小厚薄的主要因素。薄层内钨凝固呈现柱状晶状,如图 1a

所示,这主要是与粒子凝固时散热有关,由于薄层厚度相比面积而言较小,所以沿薄层径向传热基本可以忽略,而沿纵向传热是主动,所以出现定向凝固形成柱状晶。进一步研究发现,涂层表面存在“薄饼状”形状和“花瓣状”形状。在合适的喷涂功率下,钨粒子充分熔化,沉积时受基体阻碍向四周挤压展开形成薄饼状外观,如图 1b 所示。而如果喷涂粒子熔化不充分,即没有完全熔化,钨粒子内部存在“硬芯”,则在撞击基体会时硬芯及其周围熔融粒子不能很好地展开,甚至有的硬芯会出现弹跳再沉积现象,形成如图 1c 所示花瓣状结构。研究发现,45 kW 喷涂功率对钨等离子涂层是比较合适的。

涂层层间气孔影响钨 PFM 传热和涂层结合强度,因此作为 PFM 材料而言涂层气孔越少越好,但是涂层工艺决定了无法消除气孔。喷涂功率决定钨粒子熔融状态和沉积状态,所以是气孔率主要影响因素,一般而言薄饼状涂层气孔率较低,而花瓣状涂层气孔率较高。喷涂压力 (Ar 流量) 是影响涂层气孔率的又一个因素。增大喷涂压力有助于增强熔融粒子与薄层的撞击,提高层间气体挤压力,但过大的喷涂压力也会造成沉积粒子溅射,形成颗粒沉积,抬高涂层气孔率。

利用压汞仪对钨涂层气孔率及其分布进行测定,如图 2 所示。在 45 kW 喷涂功率下,钨涂层气孔率为 7.6%,气孔直径较小主要集中在 0.08~1 μm ,而在 39 kW

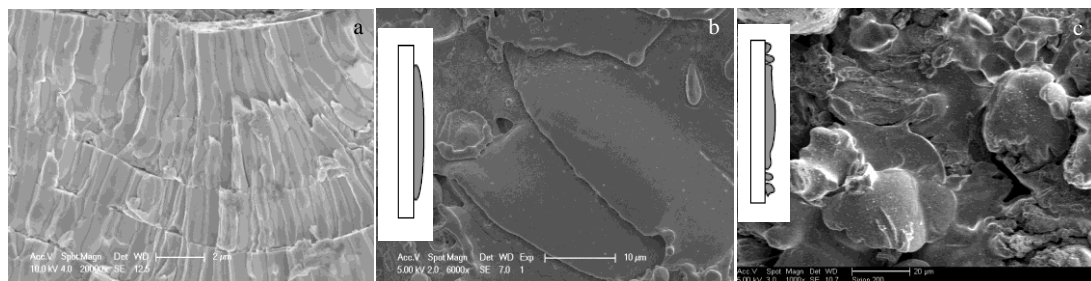


图 1 等离子体喷涂钨涂层微观结构

Fig.1 SEM images of PS-W coatings: (a) W coating cross section, (b) pancake morphology, and (c) flower morphology

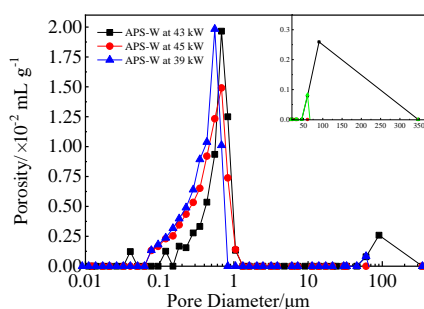


图 2 钨涂层气孔率及其分布

Fig.2 Porosity and distribution of tungsten coating

功率下,气孔率升高到 10.8%。为了对比真空和大气环境对涂层气孔率影响,进行了大气喷涂钨涂层测试,结果显示:在 43 kW 大气喷涂功率下钨涂层气孔率为 12.9%,气孔直径分布向右偏移且存在较大的气孔 (直径约 100 μm),较大气孔的存在应该是导致气孔率增大的主要原因。由于喷涂功率是钨粒子熔化的能量源,决定熔化状态的主要因素,大气压下 43 kW 喷涂功率与真空下 45 kW 喷涂功率相差不大,因此粒子加热熔化状态是相似的,即喷涂功率不是造成大气喷涂涂层大气孔出现的原因。但与真空喷涂相比,大气环境

下钨粒子冷却速度快, 受空气阻力大、粒子飞行时间长等因素, 导致沉积时对上一层涂层挤压力降低, 造成层与层之间空隙出现。

利用 EDS 能谱对涂层氧含量分析发现, 真空下钨涂层氧含量为 0.35%, 大气喷涂钨涂层则为 1.2%, 虽然 2 种环境下含氧量有差异, 但都不高, 这可能与钨不易氧化有关。拉伸试验显示, 真空喷涂钨涂层结合强度为 44.8 MPa, 约为大气喷涂涂层结合强度的 2 倍, 且断裂位置为靠近铜基体的涂层处, 即铜基体处涂层在服役过程中将会是最容易失效的, 因此后续钨/铜界面研究是提高钨涂层性能的一个方向。室温下, 真空喷涂钨涂层热导率超过 59 W/m K, 而大气喷涂钨涂层热导率要低很多, 约为 32 W/m K。总体而言, 真空下钨涂层各种性能均比大气环境下优越, 气孔率、微观形貌(薄饼状、花瓣状)是影响钨涂层性能的主要因素, 氧含量对结合强度和热导率也会产生一定的影响。从喷涂参数角度分析, 则喷涂功率和 Ar 气流量是影响涂层性能的制备因素。

2.2 钨涂层热负荷疲劳性能

钨涂层疲劳性能试验参数及结果如表 1 所示。热负荷能量密度为 10 MW m², 持续时间 200 s, 电子束沉积面积约为 20 mm×20 mm, 每周疲劳测试间歇 300 s, 表面温度由红外相机测定。钨涂层/铜试验模块如图 3 所示, 铜基体水冷通道 10 mm, 水流速度 10 m/s, 进水温度 20 °C^[19]。

钨涂层热负荷疲劳测试后微观形貌如图 4 所示。随着疲劳周次增加, 柱状晶长大、层间微裂纹出现, 图 4a 所示表面温度仅从 1200 °C 升高到 1300 °C, 这

说明在 20 周次疲劳之前涂层微观结构变化对传热能力影响较小。当疲劳周次到 50 时, 表面温度升至 1500 °C, 通过 SEM 发现表面裂纹长大, 侧面微裂纹也出现了, 而且层间气孔出现聚集现象, 如图 4b 所示。当疲劳周次达 100 时, 表面温度超过 2000 °C, 涂层分层, 表面大裂纹沿纵向(平行柱状晶方向)延伸,

表 1 钨涂层热负荷疲劳试验条件和结果

Table 1 Heat fatigue test conditions and results of W coatings

Test parameters	Value & results			
Heat flux/ MW m ⁻²	10	10	10	
Heat load time/s	200	200	200	
Interval time/s	300	300	300	
Fatigue cycles	20	50	100	
Surface Temperature/°C	1200→1300	1300→1500	>2000	
Results	Surface Cross section	Micro-cracks Crystal growing; micro-cracks	Crack; large pores	Macro-cracks Delamination



图 3 钨/铜热负荷性能测试模块

Fig.3 W/Cu mock-up for heat fatigue test

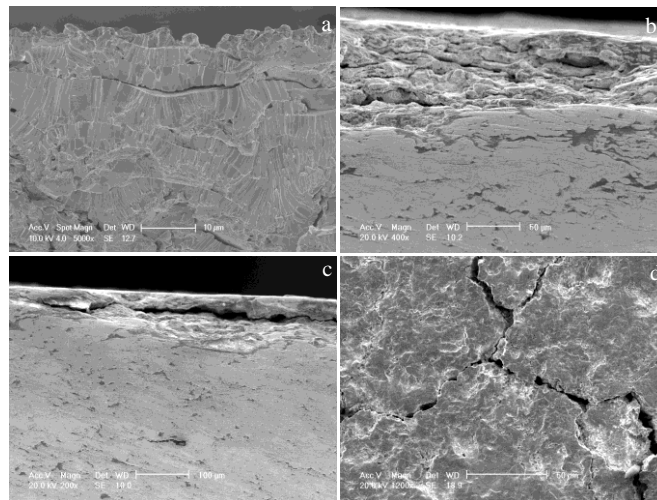


图 4 钨涂层热负荷疲劳试验后 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of W coating after the heat fatigue test: (a) 20 cycles for the crossing section, (b) 50 cycles for the crossing section, (c) 100 cycles for the crossing section, and (d) 100 cycles for the surface

材料失效，如图 4c 和图 4d 所示。虽然整个疲劳试验过程中，涂层表面和内部都有损伤出现，都会影响材料整体热移除能力，但是考虑到表面裂纹沿柱状晶方向延伸，对热量纵向传导影响较小，所以一般认为表面裂纹不是造成材料失效的主要原因，甚至有人认为纵向裂纹出现阻止了层间横向裂纹扩展，在某种程度上有延缓材料失效的作用，而层间横向裂纹阻碍热量传导，显著抬高表面温度，是材料失效的主要因素。进一步研究发现，钨涂层能够承受 6 MW/m^2 、持续加载 200 s、150 周次疲劳测试，涂层内部没有出现裂纹和分层，仅仅表面微裂纹被发现。

2.3 W-La₂O₃ 合金性能

La₂O₃ 弥散增强钨合金微观形貌如图 5 所示。弥散相 La₂O₃ 良好嵌入钨基体中，分散均匀，没有出现团聚现象，W-1%La₂O₃ 合金表面无裂纹和气孔等损伤形式。La₂O₃ 颗粒呈现近圆形或椭圆形，平均尺寸在 $4 \mu\text{m}$ 左右，弥散相长大不明显。钨晶粒为细等轴晶，平均晶粒尺寸为 $5 \mu\text{m}$ 左右，是纯钨烧结材料的 $1/3$ ，这主要与 La₂O₃ 弥散相在烧结过程中抑制钨晶粒长大机理有关。同时，La₂O₃ 还具有活化烧结增强钨基材强度的作用。

制备尺寸为 $30 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的试样测试抗弯强度，并分析断口形貌结构特征。测试数据显示，W-1%La₂O₃ 合金抗弯强度达到 470 MPa ，与纯钨的 350 MPa 相比提高了 35%。通过室温下抗弯载荷与挠度关系（如图 6 所示）曲线可以看出，钨及其合金塑性变形能力都较差。但 W-1%La₂O₃ 合金抗弯载荷与挠度曲线在断裂前发生了弹性变形，而纯钨未有弹性变形的迹象。抗弯强度测试后断口形貌如图 7 所示。纯钨断裂主要以穿晶解理断裂为主，而 W-1%La₂O₃ 合金中基体断裂面是穿晶断裂和沿晶混合断裂形式，La₂O₃ 较多的发生了直接断裂，少部分出现直接拔出现象^[20]。

W-1%La₂O₃ 合金热负荷寿命测试能量密度从 2 MW/m^2 升高的 8 MW/m^2 ，采用 2 MW/m^2 台阶式能量增加方式，持续时间 200 s，作用面积约 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。W-1%La₂O₃ 模块间接水冷如图 8a 所示，通过机械螺钉固定到铜热沉上，合金与热沉中间使用石墨纸增加传热，冷却水流速 10 m/s ，进水温度 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

W-1%La₂O₃ 合金能够承受 4 MW/m^2 热负荷沉积，没有发现任何损伤现象。在 6 MW/m^2 热负荷下，W-1%La₂O₃ 合金表面温度达到 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ，表面 La₂O₃ 熔化并析出表面，表面仍然没有裂纹产生，如图 8b 所示。热负荷能量增加到 8 MW/m^2 时，表面温度上升到 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ，La₂O₃ 熔化加剧，微观裂纹出现，如图 8c 所示。因此，在间接水冷（机械螺钉固定）条件下，

W-1%La₂O₃ 能够承受的热负荷为 6 MW/m^2 ，在更高的服役热负荷下，采用直接水冷是必须的。

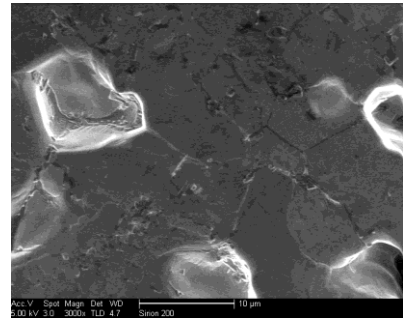


图 5 W-1%La₂O₃ 表面 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphology of W-1%La₂O₃ surface

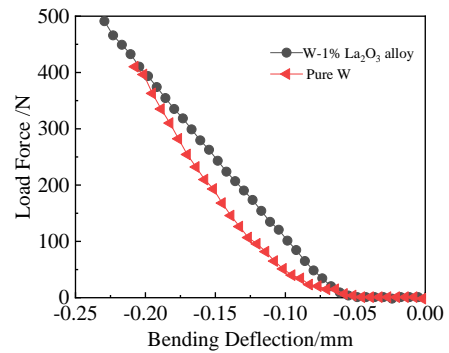


图 6 室温下 W 和 W-1%La₂O₃ 合金抗弯载荷与挠度曲线

Fig.6 Flexural load-deflection curves of W and W-1%La₂O₃ at room temperature

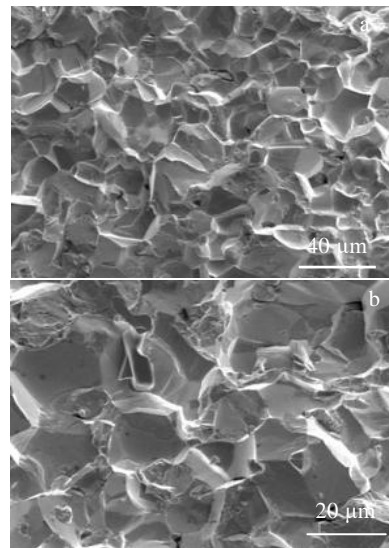
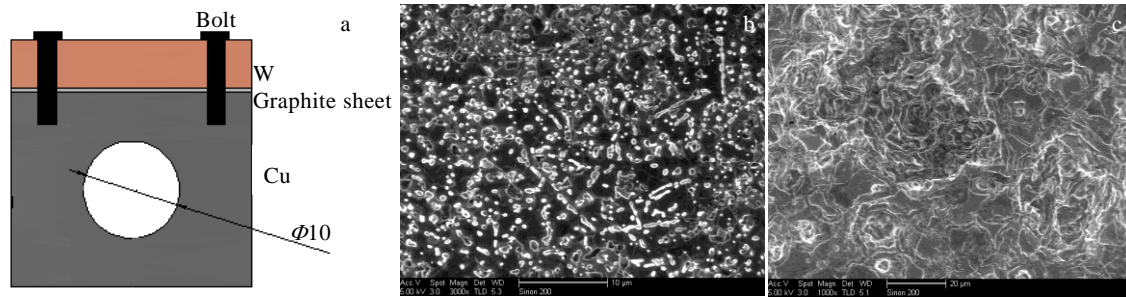


图 7 W-1%La₂O₃ 与 W 断面形貌

Fig.7 SEM morphologies of fracture surfaces for W-1%La₂O₃ (a) and W (b)

图 8 W-1%La₂O₃ 热负荷试验结构示意图及表面形貌Fig.8 Joint structures (a) and SEM morphologies of W-1%La₂O₃ surface at 6 MW/m² (b) and 8 MW/m² (c)

3 结 论

1) 利用等离子体喷涂技术和粉末冶金法制备了 W 涂层和 La₂O₃ 弥散增强钨合金面对等离子体材料。

2) 与大气等离子体喷涂钨涂层相比, 真空等离子体喷涂钨涂层具有良好的性能。VPS-W 涂层具有较低的气孔率、较高的热导率, 能够承受 10 MW/m²、100 周次的疲劳和 8 MW/m²、150 周次的疲劳。

3) La₂O₃ 弥散增强相具有钉扎作用, 能够抑制钨烧结过程中长大, 增强钨材料强度, 改善 W-La₂O₃ 合金热负荷性能。在间接水冷条件下, W-1%La₂O₃ 能够承受 6 MW/m² 热负荷沉积, 但在更大热负荷下, La₂O₃ 弥散相出现熔化、析出, 表面温度升高等损伤现象, 必须采用直接水冷模块增强热移除。

参考文献 References

- [1] Tanabe T. *Plasma Physics Reports*[J], 2019, 45(4): 300
- [2] Pitts R A, Bonnin X, Escourbiac F *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2019, 20: 100 696
- [3] Zhou Haishai, Liu Haodong, Wang Lu *et al. Nuclear Fusion*[J], 2019, 59(1): 014 003
- [4] Pan Xindong, Xu Yuping, Lu Tao *et al. Nuclear Fusion*[J], 2021, 61(3): 036 004
- [5] Zhao Yiluo(赵乙楞), Lei Ming(雷鸣), Zhang Xu(张旭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(9): 3399
- [6] Byeon W J, Noh S J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2021, 544: 152 675
- [7] Sestan A, Zavasnik J, Krzmann M M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 524: 135
- [8] Tokunaga K, Yoshida N, Kubota Y *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2000, 49-50: 371
- [9] Matejcek J, Yoza Y, Weinzettl V. *Fusion Engineering and Design*[J], 2005, 77-79: 395
- [10] Chong Fali, Chen Junling. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 861: 158 422
- [11] Kim Ho Seok, Kang Bo Ram, Lim Hyeon Mi *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2017, 17(11): 8457
- [12] Matejcke J, Musalek R, Veverka J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 371: 3
- [13] Moon Se Youn, Choi Chea Hong, Kim Ho Seok *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 280: 225
- [14] Wang Dong, Wei Boxin, Wang Yujin *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 138: 89
- [15] Chen Jingbo, Huang Limei, Luo Laima *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(2): 447
- [16] Chen Yong(陈勇), Wu Yucheng(吴玉程), Yu Fuwen(于福文) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2008, 25(5): 1
- [17] Xie X F, Jing K, Xie Z M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 819: 141 496
- [18] Lakshmi Prasad B S, Annamalai A R. *Journal of Superhard Materials*[J], 2019, 41: 1
- [19] Chong Fali(种法力), Chen Junling(陈俊凌), Zheng Xuebin(郑学斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(7): 1765
- [20] Chen Yong(陈勇), Wu Yucheng(吴玉程), Yu Fuwen(于福文) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(5): 822

Research of PS-W Coating and Lanthanum Oxide Alloy as Plasma Facing Material

Chong Fali¹, Chen Junling², Zheng Xuebin³

(1. Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221000, China)

(2. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Fabricating technology of tungsten plasma facing material (W-PFM) was introduced, such as plasma spraying technology and powder metallurgy with dispersed Lanthanum oxide (La_2O_3). And it was studied that the microstructure and the main performances of tungsten materials as PFM. The results indicate that VPS-W coating has the better properties compared to APS-W coating: the lower porosity, the better thermal conductivity, the lower impurity content and the better heat flux performance. It can withstand 100 fatigue cycles under the heat flux of 10 MW/m^2 and is more appropriate for plasma facing material. La_2O_3 particles can hold back W particle growing and enhance the strength of tungsten, which are helpful to improve thermal performance of W PFM. And W-1wt% La_2O_3 as PFM is suitable under the heat flux of no more 6 MW/m^2 .

Key words: tungsten; lanthanum oxide; plasma facing material

Corresponding author: Chong Fali, Ph. D., Professor, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221000, P. R. China, Tel: 0086-516-83105630, E-mail: flch@xzit.edu.cn