

氦在钨铜复合材料中的渗透和滞留行为研究

严俊^{1,2}, 叶小球², 蒋春丽², 李强², 饶咏初², 吴吉良², 王雪峰^{1,2},
陈长安², 谌晓洪¹

(1. 西华大学 理学院, 四川 成都 610039)

(2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 621908)

摘要: 对钨铜复合材料中的氦同位素渗透和滞留行为进行了研究, 通过采用气体驱动渗透和热脱附谱测试获得了氦在钨及钨铜复合材料中的渗透率、扩散系数、溶解度及相关活化能数据, 并对氦在钨铜复合材料中的渗透和滞留性能进行了分析。结果表明: 1) 氦在钨铜复合材料中的渗透率比在纯钨中大 2~3 个数量级; 2) 在钨铜复合材料中的扩散系数比在纯钨中大 5~6 个数量级; 3) 随着复合材料中铜的含量增加, 氦的渗透率与扩散系数均呈现增大趋势; 4) 钨铜复合材料之间的相界面具有氦快扩散通道作用。氦在钨铜复合材料中的溶解度比起纯钨小很多, 溶解激活能也更大, 说明铜对氦在钨中的固溶可能具有减弱的作用, 这与氦在钨铜复合材料中快速扩散的结论一致。在气相热充实验中, 因为快速降温使钨铜复合材料中捕获的氦来不及释放, 所以钨铜复合材料中氦的表观滞留量比纯钨高约 1 个数量级。

关键词: 钨铜复合材料; 氦; 氦同位素渗透; 氦同位素滞留

中图分类号: TL62⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0223-06

通过受控热核聚变反应获得聚变能, 是国际上公认的最有希望能永久解决人类能源问题的方法^[1-3], 但是其反应条件苛刻, 对面向氦氖等离子体材料的各项性能也有极高的要求, 寻求合适的聚变工程材料是实现未来聚变堆工程的重要任务。钨具有高熔点、高硬度、低溅射率和低氦同位素滞留率等优点, 是目前聚变堆部件偏滤器的首选面向等离子体材料^[4-6], 不过钨的导热性和加工性较差, 需要在偏滤器的结构设计中采用铜合金或其他导热性强、易加工的材料作为热沉积包层材料进行高效导热。钨铜复合材料同时具有钨和铜的部分优点, 耐高温、导电性高且易加工, 在军用耐高温材料、微电子材料以及电工材料等方面已经得到了广泛的应用, 其在偏滤器热沉积包层材料或过渡层材料方面也存在较高的应用价值^[7,8]。

本工作选择钨铜复合材料作为研究对象, 采用气体驱动渗透实验和热脱附实验对氦在钨铜复合材料中的渗透和滞留进行了定量评估, 以期在实际工况下钨铜复合材料中氦同位素的滞留量评估提供有益参考。

1 实验

1.1 材料

实验所用的纯钨及钨铜复合材料均购自北京安泰

公司。钨铜复合材料(W-Cu: 90:10)原始样品为 100 mm×100 mm×0.5 mm 方片, 其余不同质量比的合金原始样品为 100 mm×100 mm×1 mm 方片。购买的方片样品经线切割, 切成 $\phi 12$ mm 的圆片, 纯钨是直接购买的 $\phi 12$ mm×0.5 mm 圆片, 样品的部分出厂参数如表 1 所示。

为了减少表面杂质和氧化层对后续实验的影响, 先后对样品进行打磨、抛光、丙酮超声、乙醇超声、去离子水清洗。样品经过打磨抛光后, 尺寸会发生少许变化, 实验时的样品具体参数如表 2 所示。

表 1 样品的部分原始参数

Table 1 Partial original parameters of the sample

W:Cu (mass ratio)	Density/g·cm ⁻³	Conductivity at 25°C /W·(m·K) ⁻¹
Pure W	19.2	-
(50:50)	12.2	310~340
(70:30)	14.9	220~230
(80:20)	15.6	200~210
(85:15)	16.4	190~200
(90:10)	17.0	180~190

收稿日期: 2020-04-02

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (2015GB109002); 装备预研重点实验室基金 (6142A02190207)

作者简介: 严俊, 男, 1994 年生, 硕士生, 西华大学理学院, 四川 成都 610039, Email: yanjun153125@sina.com

表 2 钨铜复合材料及纯钨实验参数

Table 2 Parameters of W-Cu compound material and pure W

W:Cu (mass ratio)	D ₂ absorption	Gas-driven permeation
Pure W	φ 12mm×0.5 mm D ₂ : 500 kPa, 773 K	0.310mm, 773~973 K D ₂ : 100 kPa
50:50	φ 12mm×0.876 mm D ₂ : 500 kPa, 773 K	0.483 mm, 773~973 K D ₂ : 100 kPa
70:30	φ 12mm×0.888 mm D ₂ : 500 kPa, 773 K	0.934 mm, 773~973 K D ₂ : 100 kPa
80:20	φ 12mm×0.832 mm D ₂ : 500 kPa, 773 K	0.887 mm, 773~973 K D ₂ : 100 kPa
85:15	φ 12×0.846 mm D ₂ : 500 kPa, 773 K	0.928 mm, 773~973 K D ₂ : 100 kPa
90:10	φ 12mm×0.408 mm D ₂ : 500 kPa, 773 K	0.409 mm, 773~973 K D ₂ : 100 kPa

此外,为了减小机械抛光产生的应力并去除杂质气体,将样品置于优于 10⁻⁵ Pa 的高真空下,以 10 °C/min 升温至退火温度,保温 2 h 后自然冷却^[9]。需要注意的是,由于钨铜复合材料中铜的存在,为避免铜在高温下熔化,将钨铜复合材料的退火温度定为 973 K;纯钨的退火温度选择为其再结晶温度以下的 1273 K。

为表征样品在实验之前的微观形貌,使用了 Siron 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 分辨率: 2 nm, 加速电压: 15 kV; 能谱分辨率: 126 eV) 观察了样品在实验之前的表面和断口形貌。

为了分析实验前样品的物相状态,使用了 X 射线衍射仪(光源为 Cu 靶 X 射线管,测试角度为 20°~90°),对退火后的样品进行了 X 射线衍射分析。

1.2 气相驱动渗透实验

纯钨和钨铜复合材料的渗透实验在气相驱动渗透实验系统上开展。实验的温度选择在钨铜复合材料退火温度范围之内,并且能明显观测到渗透信号(573~973 K),渗透实验的气体压强选择 100 kPa。渗透系统示意图和渗透实验具体过程在可参照之前的工作基础^[10]。

1.3 气相热充和热脱附实验

为了评估钨铜复合材料中氙的滞留量,进行了气相热充实验和随后的热脱附谱(TDS)实验。气相热充实验是在高压热充系统上进行,将制备好的样品置于反应器中,抽真空优于 10 Pa,然后在反应器中充入 500 kPa 氙气,并在 723 K 温度下保持 4 h^[11]。从渗透实验的结果看来,氙气在钨铜复合材料中的渗透在 30 min 的时候,就基本达到稳态渗透,因此 4 h 的保温可以确保氙气完全渗透到样品内部。气相热充实验结束后,快速冷却反应器后,立即将样品取出,进行热脱附实验。热脱附实验是在高真空-气固反应系统上进行^[12]。在真空优于 10⁻⁵ Pa 的条件下,以 20 °C/min 的升温速率,将样品升温至 1273 K,其间脱附信号由四极质谱

仪实时记录。

2 结果与讨论

2.1 SEM 表征

图 1 是通过 SEM 观察到的钨铜复合材料和纯钨的表面和截面。经过打磨、抛光、退火后,纯钨表面较为平整,未观察到裂纹、孔洞或表面杂质。从断口形貌可以看出,纯钨断口是致密的脆性截面。从钨铜复合材料的表面形貌可以观察到,随铜质量比的增大,样品表面越来越粗糙,铜的分布区域也逐渐增大,钨和铜之间有明显的相界。随着铜的质量比增大,钨铜复合材料的断口由脆性逐渐变为韧性,与纯钨横截面相比,钨铜复合材料渐渐出现韧性断裂的韧窝。

2.2 XRD 结果

图 2 是样品退火后 XRD 实验结果。在 41°、58°、74°和 87°的衍射角附近,观察到纯钨的(110)、(200)、(211)、(220)晶面衍射峰。在 44°、51°和 75°的衍射角附近,观察到铜的(110)、(200)和(220)晶面的衍射峰。钨铜复合材料中没有形成钨铜以外的其他相,这直接反映了钨和铜在钨铜复合材料中完全不溶。

2.3 钨铜复合材料中氙的渗透参数

图 3 为不同质量比的钨铜复合材料和纯钨中氙渗透率(P)与温度倒数的变化关系图。图 3a 可以看出,

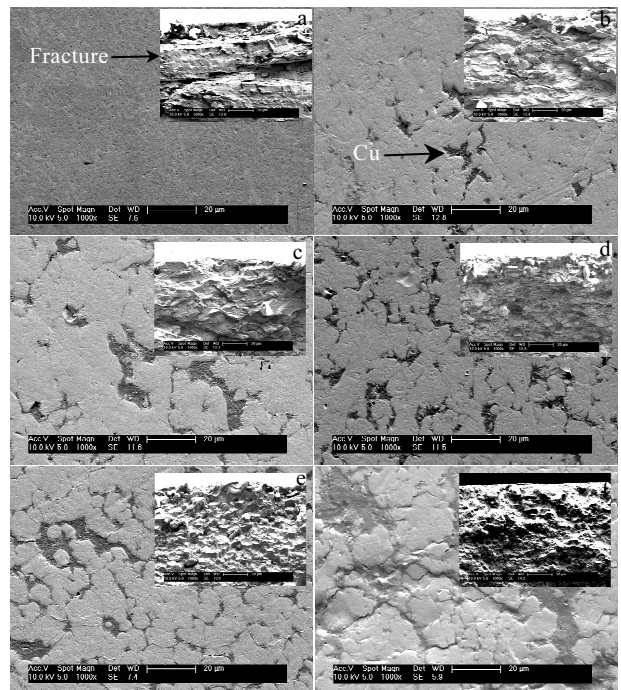


图 1 钨铜复合材料和纯钨 SEM 下的表面和断口形貌

Fig.1 SEM surface and fracture morphologies of pure W (a) and W-Cu composites: (b) W-Cu(90:10), (c) W-Cu(85:15), (d) W-Cu(80:20), (e) W-Cu(70:30), and (f) W-Cu(50:50)

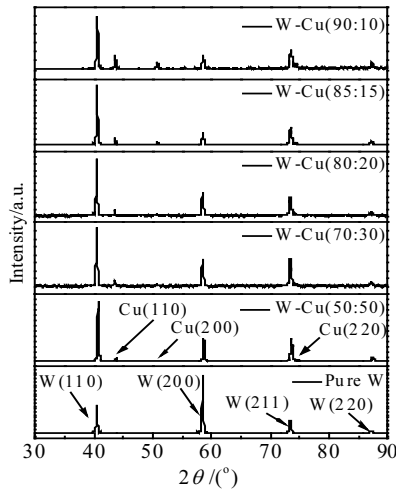


图 2 钨铜复合材料和纯钨的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of W-Cu composites and pure W

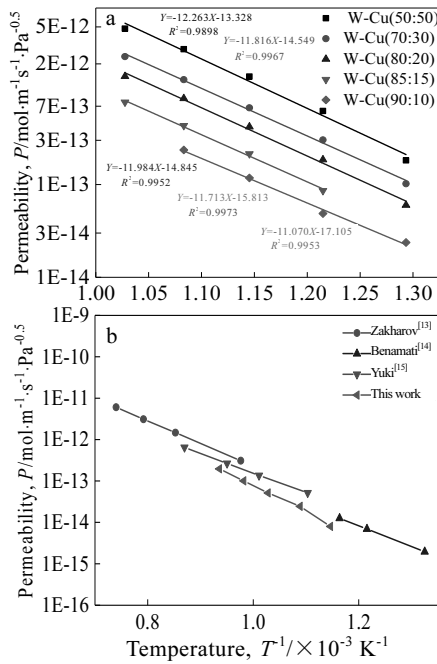


图 3 钨铜复合材料和纯钨中氘渗透率与温度的变化关系
Fig.3 Variation of the deuterium permeability of W-Cu composites (a) and pure W (b)

不同铜含量合金的渗透率存在明显差异。随着铜含量的增加，材料的渗透率增加。对于纯钨，由于在 500 °C 左右钨的渗透率较小，渗透信号难以分析，所以钨的起始渗透温度比钨铜复合材料高 100 °C。图 3b 中描绘了本研究与其他研究者测试的纯钨渗透率，在相同的温度范围内，纯钨的渗透率比钨铜复合材料低 2~3 个数量级。从纯钨的实验结果来看，本研究与其他研究者得到的数据都较为吻合^[13-15]，这进一步证实了我们

所用测试方法的可靠性。

图 4 为不同质量比的钨铜复合材料和纯钨中氘扩散系数(D)与温度的变化关系图^[13-15]。氘在钨铜复合材料中的扩散系数表明，除了钨铜复合材料 W-Cu(50:50) 的扩散系数明显较大之外，铜比例小于 50% 的钨铜复合材料的扩散系数没有明显的变化规律。与纯钨的扩散系数相比，钨铜复合材料的扩散系数比纯钨高 5~6 个数量级，这表明氘在钨铜复合材料中的扩散通道更多、更大，这与钨铜形成复合材料，有更多扩散通道的分析一致。这也说明，钨铜连接件缝隙处将成为氘的快速扩散通道，需引起重视。

图 5 是根据溶解度、渗透率和扩散系数之间的关系计算得到的溶解度 (S)。从图中可以得出，在相同温度下钨铜复合材料的溶解度比纯钨低 4 个数量级 (所计算出纯钨的溶解度约为 $6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$)。值得注意的是，溶解度并不随铜的质量比的增大而增大。而且，随着温度降低，钨铜复合材料的溶解度会慢慢接近一个值。这说明，随着温度降低，钨铜复合材料扩散速率降低，钨铜复合材料中固溶的氘因扩散而逃逸造成的差别趋小。

表 3 总结了钨、铜和钨铜复合材料的渗透活化能 (E_p)、扩散活化能 (E_d) 和溶解能 (E_s)，其中铜的渗透参数 (P) 摘自 Haishan Zhou 等人的研究结果^[16]。从渗透活化能来看，3 种材料的数据相差不大，在 28.9 kJ/mol

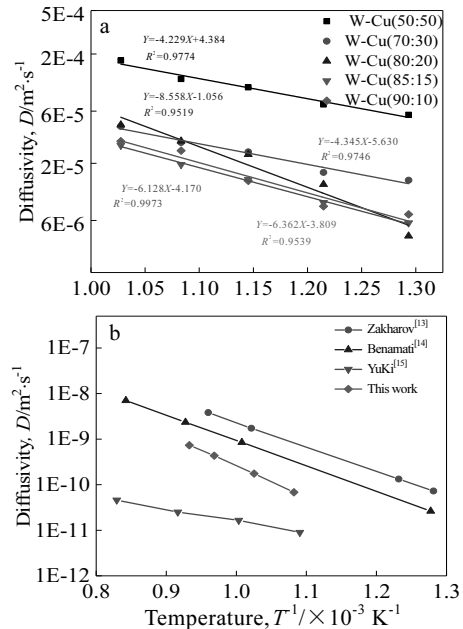


图 4 钨铜复合材料和纯钨中氘扩散系数与温度的变化关系
Fig.4 Variation of the deuterium diffusivity of W-Cu composites (a) and pure W (b)

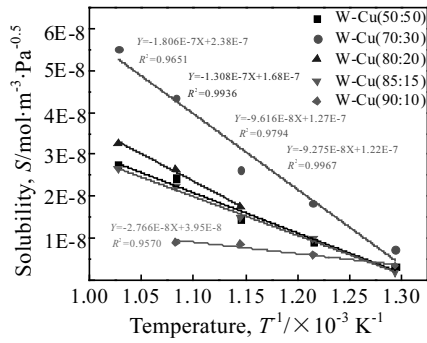


图 5 钨铜复合材料溶解度与温度的变化关系

Fig.5 Variation of the deuterium solubility of W-Cu compound material

以内。钨铜复合材料中氘的扩散活化能明显比在纯钨小，氘的溶解活化能则明显增大，氘在材料中的溶解更少，这种变化则可能是由铜引起的。

2.4 气相热充后的热脱附

为了进一步评估钨铜复合材料中氘的滞留量，进行了氘气的气相热充实验和热脱附实验，热脱附谱(TDS)如图 6 所示。从图 6b~6f 中看出，虽然样品的钨铜质量比不同，但氘的脱附温区都在 700 K 到 800 K 之间，从脱附峰的位置可以大致判断氘在样品中捕获位的类型，由此可见氘在钨铜复合材料中的氘捕获位基本是相同的^[17]。钨铜(90:10)的脱附温度范围比其他样品略低，这可能与样品的厚度有关。同时，由于钨铜(90:10)的铜含量最低，所以样品中的氘滞留量最低，脱附峰最大值约为 1×10^{21} atom/($m^3 \cdot s^{-1}$)。随着铜的质量

表 3 钨、钨铜复合材料和铜的渗透参数

Table 3 Permeability parameters of W-Cu compound material and pure W

Sample	Temperature/K	$P_0/\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$	$E_p/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_0/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$E_d/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$S_0/\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$	$E_s/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Pure-W	873~1073	2.00×10^{-7}	124.4	6.80×10^{-5}	111.9	2.90×10^{-3}	12.5
W-Cu (50:50)	773~973	1.63×10^{-6}	102.2	1.25×10^{-2}	34.7	1.34×10^{-4}	67.5
W-Cu (70:50)	773~973	4.80×10^{-7}	98.4	3.59×10^{-3}	35.7	1.34×10^{-4}	61.7
W-Cu (80:50)	773~973	1.11×10^{-7}	90.7	9.5×10^{-3}	42.4	1.17×10^{-5}	48.2
W-Cu (85:50)	773~973	9.37×10^{-6}	129.2	1.55×10^{-2}	51.1	6.05×10^{-4}	78.1
W-Cu (90:50)	773~973	1.38×10^{-6}	116.7	2.22×10^{-2}	53.0	6.22×10^{-5}	63.7
Cu	873~1073	8.70×10^{-7}	81.0	1.70×10^{-6}	46.3	5.12×10^{-1}	34.7

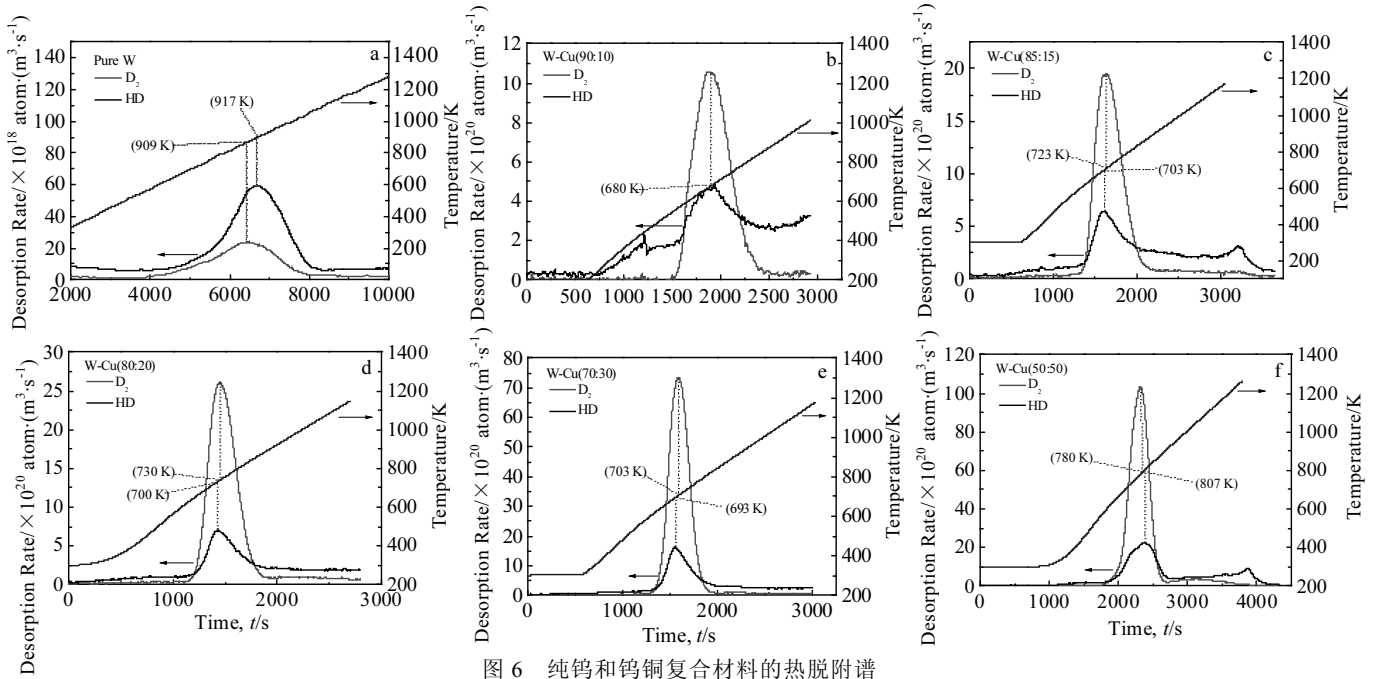


图 6 纯钨和钨铜复合材料的热脱附谱

Fig.6 TDS patterns of pure W (a) and W-Cu composites: (b) W-Cu(90:10), (c) W-Cu(85:15), (d) W-Cu(80:20), (e) W-Cu(70:30), and (f) W-Cu(50:50)

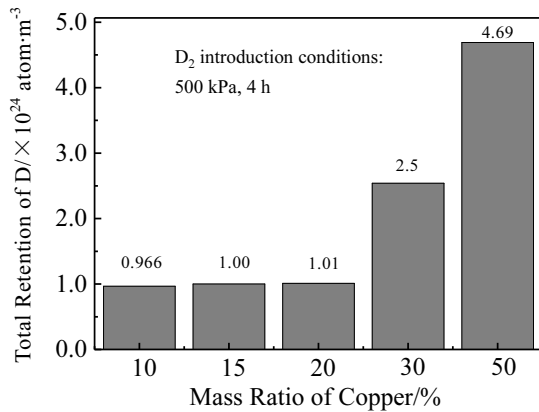


图7 钨铜复合材料中氘的滞留量

Fig.7 Deuterium retention in W-Cu composites

比的增大, 氘在样品中的滞留量明显增大。钨铜(50:50)的脱附峰值比钨铜(90:10)的脱附峰值大1个数量级。图6a为纯钨的脱附速率, 比钨铜复合材料的脱附速率小2个数量级。显然, 随着铜的加入, 氘的捕获位大大增加, 大量的氘被新的缺陷所捕获, 而这些新的缺陷是由铜的加入引起的。

将以上脱附谱图对时间积分得到样品中氘的中滞留量, 如图7所示。当铜的质量比在10~20之间时, 氘在钨铜复合材料中的滞留量差别不大, 当铜的质量比大于20时, 氘的滞留量明显增多。与纯钨相比, 钨铜复合材料的氘滞留量增加了1个数量级(钨铜复合材料滞留量 $\geq 1.0 \times 10^{24} \text{ atom/m}^3$; 钨滞留量为 $1.5 \times 10^{23} \text{ atom/m}^3$)。

通过扫描电镜的结果可以看出, 在钨铜复合材料中, 钨与铜之间的相面分布在整个样品之中, 这些相面成为了复合材料中区别于空位、晶界、位错的新缺陷。从渗透的角度来说, 氘在钨铜复合材料中扩散时, 这些新缺陷成为了氘扩散的通道, 使得氘的扩散系数显著增大; 从滞留的角度来说, 氘气在钨铜复合材料中热充时, 复合材料中的大量新缺陷成为了氘滞留的位置, 由于气相热充实验后对样品进行快速冷却, 以至于大量的氘滞留在材料中。

3 结论

1) 氘在钨铜复合材料中的渗透率比在纯钨中大2~3个数量级, 扩散系数比在纯钨中大5~6个数量级; 随着铜的质量分数增加, 氘的渗透率和扩散系数均呈现增大趋势。钨铜复合材料之间的相界面起到了氘快扩散通道作用。

2) 钨铜复合材料中氘溶解度比起纯钨小很多, 溶解激活能也更大, 铜对氘在钨中的固溶具有减弱的作用, 这与氘在钨铜复合材料中快速扩散的结论一致。

3) 热脱附测试显示, 钨铜复合材料中氘的滞留量

为 $\geq 1.0 \times 10^{24} \text{ atom/m}^3$, 纯钨中氘的滞留量为 $1.5 \times 10^{23} \text{ atom/m}^3$, 钨铜复合材料中捕获氘的缺陷更多; 快速降温是钨铜复合材料中捕获的氘来不及释放, 显示出钨中氘的表观滞留量增多。

参考文献 References

- [1] Xie Yudong(解玉栋), Yang Zhongshi(杨钟时), Puyang Shouan(濮阳寿安) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2019, 40(11): 30
- [2] Wan Yuanxi(万元熙). *Modern Physics(现代物理)*[J], 1999(5): 17
- [3] Wu Yichan(吴宜灿), Wang Hongyan(王红艳), Ke Yan(柯严). *Nuclear Physics Review(原子核物理评论)*[J], 2006, 2(23): 89
- [4] Sun Zhaoxuan(孙兆轩), Li Qiang(李强), Wang Wanqing(王万景) et al. *Nuclear Fusion and Plasma Physics(核聚变与等离子体物理)*[J], 2017, 37(4): 446
- [5] Hirai T, Escourbiac F, Carpentier-Chouchana S et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2013, 88: 1798
- [6] Ezato K, Suzuki S, Seki Y et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2015, 98-99: 1281
- [7] Li Zhixiang, Yang Xiaoqing. *Engineering Materials*[J], 2005, 32(8): 53
- [8] Gao Hongmei(高红梅). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2017
- [9] Wang Wei(王维). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Chengdu: Sichuan University, 2018
- [10] Yan Jun(严俊), Liu Qingyuan(刘清元), Ye Xiaoqiu(叶小球) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2019, 40(11): 85
- [11] Wang Zhanlei, Chen Changan, Song Yaqi et al. *Fusion Engineering and Design*[J], 2018, 126: 139
- [12] Wang Xuefeng(王雪峰), Ye Xiaoqiu(叶小球), Feng Chunrong(冯春蓉) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2019, 40(11): 91
- [13] Zakharov A P, Sharapov V M, Evko E I. *Fiziko Khimicheskaya Mekhanika Materialov*[J], 1973, 9(2): 29
- [14] Benamati G, Serra E, Wu C H. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2000, 283(287): 1033
- [15] Yuki Uemura, Shodai Sakurada, Hiroe Fujita. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 490: 242
- [16] Zhou Haishan, Liu Haodong, An Zhongqing. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 493: 398
- [17] Wang Wei(王维), Zhang Xuexi(张学希), Ye Xiaoqiu(叶小球) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(12): 3735

Permeation and Retention Behavior of Deuterium in Tungsten-Copper Composites

Yan Jun^{1,2}, Ye Xiaoqiu², Jiang Chunli², Li Qiang², Rao Yongchu², Wu Jiliang², Wang Xuefeng^{1,2},
Chen Changan², Chen Xiaohong¹

(1. School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China)

(2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, China)

Abstract: The permeation and retention of hydrogen isotopes in tungsten-copper composites were studied. The permeability, diffusion coefficient, solubility and activation energy of deuterium in tungsten and tungsten-copper composites were obtained by gas driven permeation and thermal desorption spectroscopy, and the permeation and retention properties of deuterium in tungsten-copper composites were also analyzed. The results show that the permeability of deuterium in tungsten-copper composite material is 2~3 orders of magnitude larger than that of pure tungsten, and the diffusion coefficient of deuterium in tungsten-copper composite material is 5~6 orders of magnitude larger than that of pure tungsten. With the increase of copper content in the composite, the permeability and diffusion coefficient of deuterium increase. The phase interface between tungsten-copper composites acts as a deuterium fast diffusion channel. The solubility of deuterium in tungsten-copper composites is much smaller than that of pure tungsten, and the dissolution activation energy is also larger, indicating that copper may have a weakened effect on the solid solution of deuterium in tungsten, which is consistent with the conclusion that deuterium diffuses rapidly in tungsten-copper composites. The apparent retention of deuterium in tungsten-copper composites is approximately 1 order of magnitude higher than that in pure tungsten because the deuterium trapped in the tungsten-copper composites cannot be released in time due to rapid cooling in the gas absorption experiment.

Key words: W-Cu composites; deuterium; hydrogen isotope permeation; hydrogen isotope retention

Corresponding author: Li Qiang, Ph. D., Research Assistant, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, P. R. China, Tel: 0086-816-3620127, Email: liqiang_caep@163.com