

## 核聚变第一壁用 W-ZrC 材料研究进展与展望

张 涛, 吴学邦, 谢卓明, 李祥艳, 刘 瑞, 王先平, 方前锋, 刘长松

(中国科学院固体物理研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘 要:** 核聚变能是利用氢同位素氘与氚进行聚变反应而释放出的巨大能量来发电。而材料问题尤其是面向等离子体材料(PFMs)一直是核聚变能发展面临的主要挑战之一。由于 PFMs 直接包围高温等离子体, 不但要承受高热负荷( $5 \sim 20 \text{ MW/m}^2$  稳态热流,  $\text{GW/m}^2$  级瞬态热流), 而且还经受高通量的高能中子辐照、等离子体燃料粒子等的轰击等。钨(W)具有高熔点、高溅射阈值/低溅射率和高热导率等优点, 而被认为是最有希望的面向等离子体第一壁的材料, 目前 ITER 及 EAST 已经选用纯 W 作为第一壁及偏滤器材料。而对于下一代聚变堆如中国聚变工程实验堆(CFETR), 其设计参数更高, PFMs 服役环境比 ITER 及 EAST 更加严峻。因此纯 W 由于一些自身的弱点如低温脆性( $\text{DBTT} \sim 400^\circ\text{C}$ )、再结晶脆化以及辐照脆化、高热负荷开裂熔化、等离子体刻蚀严重等不足将无法未来需求。因此研究材料的辐照损伤与氢氦效应机理, 揭示辐照引起材料微观结构与性能的变化以探索开发新型抗辐照 W 基第一壁材料变得十分迫切。近年来, 国内外研究人员针对上述问题开展了系统的研究工作, 研发了不同种类的 W 基复合材料, 如  $\text{W-Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W-La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W-TiC}$  及  $\text{W-ZrC}$  等, 性能及工艺均取得了一定的进展。其中基于计算模拟结果发展的 W-ZrC 材料具有较好的综合性能, 是未来聚变装置第一壁候选材料之一。本文系统介绍了 W-ZrC 材料研究进展, 包括: 钨中辐照损伤/氢氦效应机理、界面耦合强化的计算模拟结果、微结构分析测试及服役性能评估的研究, 通过全面的总结分析, 提出 W 基第一壁材料今后的主要研究方向, 以及研发高性能面向未来聚变堆第一壁材料应采取的策略及措施。

**关键词:** 核聚变第一壁材料; W-ZrC; 力学性能; 抗辐照性能; 抗高热负荷性能; 展望

**中图分类号:** TL34      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962 (2018)05-0321-10

## The Progress and Outlook of W-ZrC Alloy as Plasma Facing Component

ZHANG Tao, WU Xuebang, XIE Zhuoming, LI Xiangyan, LIU Rui,  
WANG Xianping, FANG Qianfeng, LIU Changsong

(Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** Nuclear fusion can generate electricity by using enormous energy released by hydrogen isotopes, deuterium and tritium fusion reactions. Nuclear fusion energy is not only the Chinese dream but also is the dream of mankind. And one of the key problems is the development of plasma facing materials (PFMs). Because the plasma facing components (PFCs) face extreme conditions, such as high levels of neutron irradiation, a high heat flux of energetic particles, sputtering erosion, and transient events like plasma disruptions, the comprehensive servicing performance of PFMs is closely related to the safety operation of fusion devices. The serving condition of PFMs in CFETR is much more harsh than that in current fusion device, so it is a big challenge for future PFMs. Tungsten is selected as the prime candidate for PFCs due to its melting temperature, high thermal conductivity, high neutron load capacity, low tritium retention and low sputtering yield. However, pure W exhibits serious embrittlement in several regimes, i. e., low-temperature embrittlement (relatively high ductile-brittle transition temperature DBTT), recrystallization embrittlement and radiation embrittlement, as well as the surface crack and melting under high thermal load, which will be not suitable for the future advanced fusion devices. Therefore, it is very

important to reveal the irradiation damage mechanism, hydrogen/helium effect and boundary strengthening by simulation, as well as to develop new W based PFMs.

Focusing on the above issues, in recent decades, many efforts have been devoted to improving the strength and ductility of W alloys by developing new W alloys such as oxide dispersion strengthening and carbide dispersion strengthening W alloy, whose some properties were improved compared with pure W. In which, bulk W-0.5wt% ZrC alloy developed by Institute of Solid

收稿日期: 2017-12-19

基金项目: 国家磁约束核聚变专项(No. 2015GB112000);  
国家重点研发计划(2017YFA0402800); 国家  
自然科学基金资助项目(11575241, 51771184)

第一作者: 张 涛, 男, 1977 年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 刘长松, 男, 1966 年生, 教授, 博士生导师,

Email: cslu@issp.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.05.01

State Physics, Chinese Academy of Sciences, has better performance, which is a very promising candidate PFCs for the future fusion devices. Therefore, this paper reviews the R&D experience, including simulation for designing, microstructure and servicing performance of W-0.5wt% ZrC alloy. The further research direction of this material as well as the strategies for R&D of other PFCs with high performance are proposed by comprehensive analysis and summary.

**Key words:** nuclear fusion plasma facing materials; W-ZrC alloy; mechanical properties; thermal shock resistance; plasma irradiation resistance; outlook

## 1 前言

随着传统化石能源的逐渐枯竭以及人类对能源需求的不断增长,能源问题已成为人类生存与发展的重大问题之一。核聚变能被认为是可以最终解决人类能源问题的重要途径之一。利用强磁场约束高温等离子体的托卡马克是最有希望实现受控核聚变反应的装置<sup>[1]</sup>。由于其技术复杂和条件苛刻,磁约束托卡马克装置仍面临一些急需解决的关键问题。其中,聚变堆材料问题,尤其是面向等离子体材料(PFM),是制约核聚变能发展的关键问题之一<sup>[2]</sup>。PFMs作为直接面对高温等离子体的第一壁、偏滤器等的护甲材料,其工作环境极其苛刻,遭受着高温、高热负荷、强束流粒子与中子辐照等综合作用。研究表明国际热核聚变实验堆(ITER)偏滤器要承受极高的热流( $10\sim 20\text{ MW/m}^2$ )、以及强束流( $10^{22}\sim 10^{24}\text{ m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )和低能( $<100\text{ eV}$ )离子流的辐照<sup>[3]</sup>。而未来的核聚变装置如中国聚变工程实验堆(CFETR)的偏滤器稳态热流达到 $40\text{ MW/m}^2$ 、瞬态毫秒级高达 $10\text{ MJ/m}^2$ ,承受 $14\text{ MeV}$ 中子辐射。

钨(W)以其高熔点、低溅射率和高热导率等优点而被视为未来聚变堆中最有前景的PFM<sup>[4-5]</sup>。ITER和中国东方超环(EAST,中科院等离子体物理研究所)装置中已经使用纯W作为偏滤器材料。然而,在聚变服役过程中,高能中子将对W基材料造成严重辐照损伤,导致材料中产生大量的辐照缺陷(如空位和自间隙原子)。这些缺陷可以迁移、聚集形成间隙团、堆垛四面体以及空洞等,进而引起材料宏观性能改变,如肿胀、硬化、脆化以及非晶化等,最终导致材料服役性能降低甚至失效<sup>[6-9]</sup>。此外,大量的低能高通量氢、氦粒子的辐照以及由嬗变反应而产生的大量氢、氦也会对材料的结构与性能造成严重影响。在聚变服役工况条件下,W基材料会同时受到高剂量离位损伤、氢氦效应以及嬗变效应的共同作用,造成材料服役性能严重退化。此外,高热会导致纯表面熔化开裂。因此纯W无法满足CFETR服役环境需求,如何提高W基材料的抗辐照性能、抗高热负荷性能及降低氢滞留性能是第一壁材料研发的焦点问题。

近年来,欧洲、日本及中国针对提高W基材料的力学性能及抗热冲击性能、抗辐照性能等都开展了大量的相关研究,研发了一些新型W基合金。Kurishita<sup>[10]</sup>等通

过超塑性形变开发了具有优异高温力学性能的超细晶(晶粒尺寸 $\sim 200\text{ nm}$ )W-( $0\sim 1.5$ )%TiC合金材料,其室温抗弯强度达到 $\sim 3\text{ GPa}$ ,同时具有比纯W更好的抗中子辐照和抗He离子辐照性能,但由于其高密度的大角晶界增强了对自由电子的散射,使其热导率大幅度降低,室温下仅有ITER级纯W热导率的一半。欧洲研究机构制备了具有高强度、高再结晶温度及高抗热冲击性能的W-1% $\text{La}_2\text{O}_3$ 及W-1% $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[11-14]</sup>。德国Nemeth等发展了 $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚超细晶冷轧纯W箔,其韧脆转变温度大幅降低至 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[13]</sup>。德国Riesch等发展了W纤维增强/韧的W复合材料,提高了W的断裂韧性<sup>[14]</sup>。北科大Yan等制备了 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、TiC粉末弥散强化的W合金并研究了D在W基材料的滞留行为,发现与纯W相比, $\text{La}_2\text{O}_3$ 的添加增加了D在W中的滞留量,而TiC的添加降低D在W中的滞留量<sup>[15]</sup>。此外,她们采用表面打磨处理,在W表面形成纳米层状结构,通过纳米、亚微米及微米层共存、层间剩余压应力及平行裂纹的屏蔽共同提高了W基材料的塑性,为进一步提高W基材料的韧性提供了一种辅助方法。核工业西南物理研究院采用快速锻压技术制备了高强韧W- $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,其 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 弯曲强度达到 $2\text{ GPa}$ ,其抗热负荷性能大幅度提高。上述研究在设计和制备高性能W基合金方面取得了较大进展,但其综合性能仍需进一步提高,才能满足未来第一壁材料苛刻服役环境。

相对于以上材料设计方案,ZrC弥散强化W基合金具有自身的优势:ZrC具有更高的熔点,且与W材料有更好的相容性。能够形成纳米级的弥散强化体系,有效控制晶粒长大,使得材料在严苛的服役环境下,具有较好的稳定性能。目前国外在研究高性能面向第一壁用W-ZrC合金的涉足较少,基本上利用熔渗反应法制备W-ZrC的复合材料<sup>[16]</sup>。但这种方法容易引入低熔点的杂质,并且含Zr的陶瓷相质量分数较高( $\geq 10\%$ ),材料的传热性能大打折扣,不适合应用到核聚变装置条件下,适合用作航空航天应用。国内利用“溶胶-非均相沉淀-喷雾干燥-热还原”制备了W-ZrC复合粉末,通过烧结制备了W-ZrC块体,发现ZrC的添加使其烧结性能增加,材料强度及硬度比纯W提高,但第二相颗粒达到几个微米量级,降低了弥散强化效果。而且高含量的第二相颗粒导致材料脆性增加<sup>[17,18]</sup>。高热负荷冲击结果表明,吸收功率为 $300\text{ MW/m}^2$ 时,材料表面发生显著的网状

裂纹<sup>[19]</sup>。

中科院固体物理研究所核材料研究组采用多尺度计算模拟，深入研究了界面与辐照缺陷相互作用规律及机理和合金元素强化界面提高材料力学性能的物理机制，对新材料设计提出了科学建议，基于计算结果，发展多尺度界面调控<sup>[20-31]</sup>：研发了平均晶粒为 1 μm、晶粒内弥散颗粒尺寸为 50 nm 的大尺寸(厚度为 8.5 mm，10 kg/块) W-0.5%wt ZrC 板材，其性能如下：高强度(室温抗弯强度为 2.5 GPa、拉伸强度~580 MPa/500 ℃)及高塑性(TE~1.1%/室温，~45%/500 ℃)、低韧脆转变温度(DBTT ≤ 100 ℃)；高热负荷冲击开裂阈值(室温~4.4 MJ/m<sup>2</sup>)，200 ℃下 100 次(1 MJ·m<sup>-2</sup>/次)热冲击无裂纹；D 滞留低于 ITER 级纯 W；再结晶温度为 1400 ℃，比 ITER 级纯 W 提高了大约 200 ℃左右。本文重点介绍了中科院固体物理研究所对 W-0.5%wt ZrC 材料的设计思想，包括多尺度模拟方法研究 W 中辐照损伤、氢氦行为机理及合金元素

强化界面机制，制备工艺及性能评估方面的研究进展，以期为同类型材料的设计与制备提供有益借鉴。

2 材料设计：多尺度计算模拟

2.1 材料损伤自修复机理

近年来，人们逐渐认识到纳米结构材料通常具有较好的抗辐照损伤性能<sup>[32-35]</sup>，这与缺陷阱如表面、晶界(GB)等对辐照缺陷的捕获、进而促进其复合有关。基于分子动力学(MD)程序、温度加速动力学(TAD)程序、分子静力学(MS)程序、实体动力学蒙特卡洛(OKMC)程序、实时计算跃迁能垒的动力学蒙特卡洛程序和探索体系势能面的“弹性带”(NEB)程序、“两体”(dimer)程序以及辐照损伤结构可视化与分析等多尺度模拟程序，作者团队研究了 W、Fe 晶界附近辐照产生的自间隙和空位及其团簇的扩散、偏聚、复合过程，揭示了晶界促进的缺陷偏聚和复合、进而提高材料抗辐照损伤的机理<sup>[20-24]</sup>。

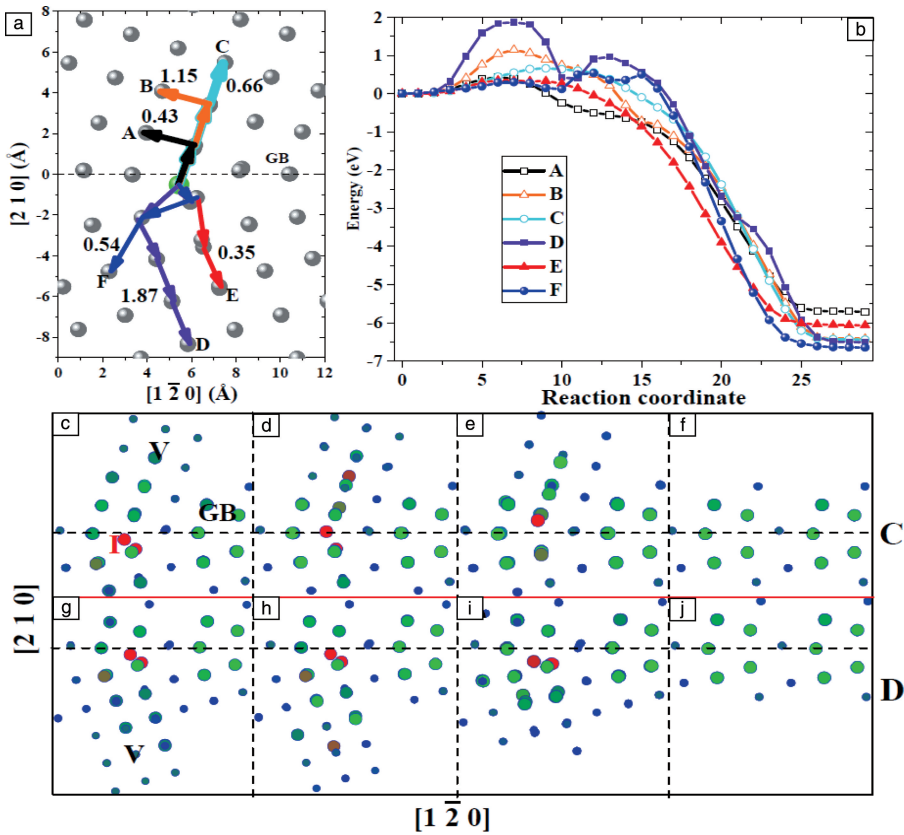


图 1 钨倾侧对称晶界  $\Sigma 5(210)/[001]$  附近间隙发射诱导的空位复合：(a) 复合路径示意图，复合能垒标注在复合路径上；(b) 典型复合路径上能量变化曲线；(c~j) 处于 C 和 D 处空位复合原子过程快照

Fig. 1 Illustration of the annihilation paths induced by the thermally-activated interstitial emission(IE) near  $\Sigma 5(210)/[001]$  in W (a), the annihilation energy barrier is marked on the path, the annihilation path is given by connecting the initial positions to the final positions of the atoms involved, the atoms with displacements less than 0.5 Å are considered to be immobile during the annihilation, the large green sphere represents a self-interstitial atom(SIA) trapped at the GB; Energy landscapes for V-SIA annihilation (b), the energy of the system prior to annihilation acts as reference; Snapshots for the annihilation process near the GB (c~j)

使用 MD 和 MS 方法,考察了晶界在修复纳米结构 W 中辐照损伤方面扮演的能量学和动力学角色。研究发现,在辐照过程中,相对于空位而言,自间隙原子被晶界优先吸收,从而在级联碰撞冷却后形成晶界附近富含空位而晶界内部复合自间隙的缺陷结构。晶界通过降低其附近空位/自间隙的形成能和扩散能垒而作为缺陷阱,特别是自间隙原子在晶界附近不需要克服能垒即可迁入晶界。优先进入晶界内的间隙可与附近的空位以低能垒、多原子协同参与的方式复合。同时我们发现,晶界增强空位扩散、复合的区域较为有限(1~1.5 nm),使得该区域体积分数较小(几个百分点)<sup>[22,24]</sup>。

采用 MS 方法考察了 W 晶界处自间隙原子发射诱导的空位复合机理。研究发现,围绕自间隙原子形成空位-自间隙自发复合区域,在该区域内空位-自间隙通过自发的间隙发射而复合。在此区域之外,空位或者自间隙需

要克服较低的能垒复合,具体的原子过程涉及到空位扩散与间隙发射的耦合(图 2)。进一步计算不同发射程度的间隙周围空位-自间隙复合动力发现,自间隙原子的局域激发诱导复合区域向邻近区域拓展或传播,该图像适用所考察的钨、铁、铜金属的表面以及晶界。作者课题组提出了“发射阻力”(势阱深度除以势阱半宽度)表征间隙原子从缺陷阱处发射的难易程度,其物理含义为自间隙从缺陷阱处激发单位长度时所须克服的能量,即采取三角势近似实际的间隙势阱时势阱的斜率。基于此,作者推测自间隙发射诱导的复合机理适合所有的纳米金属。

综合分子动力学、静态计算和实体动力学蒙特卡洛方法,模拟分析了 W 纳米晶中自间隙原子及其团簇复合空位的动态图像<sup>[19]</sup>。研究发现,辐照诱导的自间隙原子团簇缺陷在靠近局域紧凑的晶界结构时被反射进晶粒内部,可与晶粒内部空位进行复合(图 2);自间隙团簇被

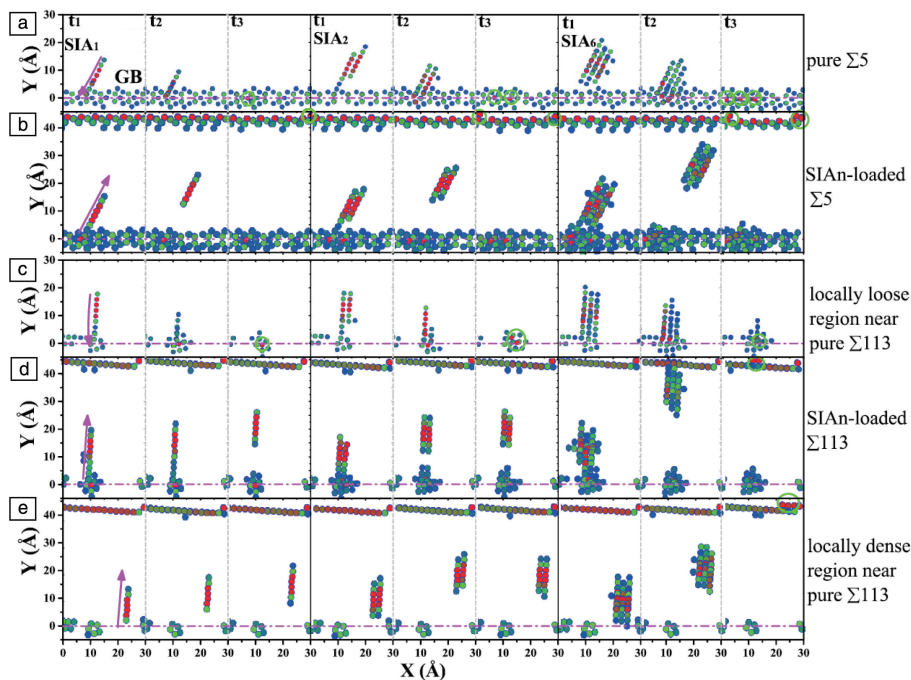


图 2 分子动力学模拟观察到的局域紧凑的晶界结构反射自间隙原子团簇与局域疏松的晶界结构吸收间隙型缺陷间相互作用过程

Fig. 2 Representative snapshots of the single SIA and SIA<sub>n</sub> near the GB from MD simulations at 300 K within one nano-second; For the single SIA, SIA<sub>2</sub> and SIA<sub>6</sub>, three frames of the animation are presented, e. g. the snapshots at t1, t2 and t3 for the SIA, the results near the pure and a SIA<sub>n</sub>-loaded  $\Sigma 5(3\ 1\ 0)$  GB, respectively (a) and (b), the motion snapshots of the SIA, SIA<sub>2</sub> and SIA<sub>6</sub> near the pure and SIA<sub>n</sub>-loaded  $\Sigma 113(8\ 7\ 0)$ , respectively (c) and (d), the results near the intrinsic dense region of  $\Sigma 113(8\ 7\ 0)$  (e); In (a~e), the GB position is indicated by the pink colored dashed line, atoms are colored according to their potential energy, atoms with the energy deviation from the bulk energy value less than 0.1 eV are not shown, the green circle marks the SIA after it is absorbed by the GB or the surface, in (a) and (c), the pink colored arrow directed towards the vacant site at the GB illustrates the trapping of the SIA by the GB, in (b), (d) and (e), the pink colored arrow that is along the main axis of the SIA and directed towards the surface indicates the reflection of the SIA by the GB in the subsequent evolution, in (a) and (b), axes X and Y are along directions  $[1\ \bar{3}\ 0]$  and  $[3\ 1\ 0]$ , respectively for  $\Sigma 5(3\ 1\ 0)$  GB, while in (c~e), are respectively along directions  $[7\ \bar{8}\ 0]$  and  $[8\ 7\ 0]$  for  $\Sigma 113(8\ 7\ 0)$  GB

局域疏松的晶界结构捕获后可通过动态发射复合晶界附近的空位：单个自间隙原子偏聚至晶界后，沿晶快速运动，聚集成双间隙；其活性与晶界附近空位活性相当时，晶界附近空位通过双间隙沿晶运动和空位向晶界偏聚的耦合过程而消除。

此外，研究还表明，晶界或表面除了作为点缺陷(空位和间隙)的阱外，还可以作为小型空位团簇(所含空位数 1~9)的阱。空位团簇在晶界附近具有较高的活性。其经过块体扩散、局部吸收和局部沿晶扩散过程而被晶界吸收<sup>[22,36]</sup>。

为了深入考察晶界对辐照缺陷产生和演化的影响，基于晶界与缺陷作用的一系列参数：缺陷形成能、偏聚能、扩散-复合能垒以及相应的作用范围<sup>[22]</sup>，采用 OKMC 评估了纯 W 与纳米晶 W 抗辐照损伤性能。结果表明，纳米 W 中缺陷存活比例远低于纯 W(图 3)。

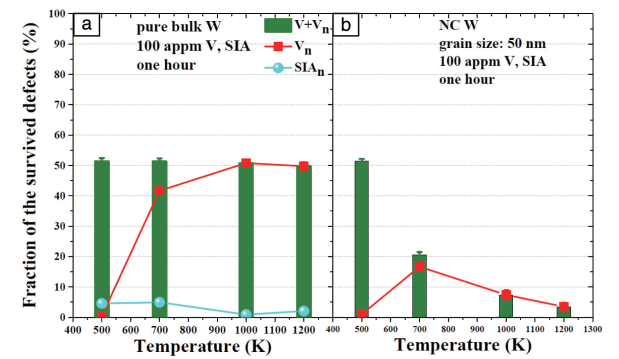


图 3 不同温度下纯 W 与纳米 W 中初始 100 appm 空位-自间隙对演化 1 h 后存活比例

Fig. 3 Fraction of the survived vacancies ( $V_s$ ), V-clusters ( $V_n$ ) and self-interstitial atom clusters (SIA $n$ ) in pure W (a) and in a nano-W system (b) as a function of temperature, the system with 100 appm of  $V_s$  and SIA $n$  evolved for one hour

理论模拟结果表明，通过复杂的微观过程(如反射自间隙及其团簇、自间隙沿晶运动、团簇化与空位偏聚的耦合、自间隙发射与空位扩散、偏聚的耦合)，引入晶界能有效捕获或者复合 W 材料中的辐照诱导缺陷，增强 W 纳米晶的抗辐照损伤性能。这为通过细化 W 晶粒提高 W 基材料抗辐照损伤性能提供了理论依据。同时近期研究表明晶界捕获缺陷、复合缺陷的能力与晶界结构有关。除了细化晶粒外，有必要通过晶界工程优化晶界类型，以取得更佳的抗辐照损伤性能。

2.2 W 中合金元素偏聚与强化界面机制研究

引起 W 低温脆性的主要原因之一是杂质元素偏聚在晶界，造成晶界结合强度降低，导致晶间脆断。而微合金化和晶界优化设计是提高材料力学性能的重要途径，通过添加一些有益的合金元素来强化界面、降低界面能，

不仅可有效提高材料的强度与韧性，而且还能提高晶界结构的热稳定性。然而，目前合金元素强化 W 晶界的作用规律与机制尚未清楚。例如，哪些元素易强化/脆化晶界？合金元素强化晶界能力与晶界的结构与类型是否存在关系？因此，人们需要全面认识合金元素强化 W 晶界能力与合金元素自身以及晶界结构之间的关系，进而为 W 基材料合金元素的优化选择以及晶界结构的调控提供理论指导。

基于 DFT 方法，作者团队研究了 19 种过渡族合金元素(3d: Ti~Ni; 4d: Zr~Pd; 5d: Hf~Pt)在不同类型 W 对称倾侧晶界(倾侧轴为[100]、[110]、[111])中的偏聚和强化/脆化效应<sup>[25]</sup>。通过能量学方法(偏聚能和强化能)和动力学拉伸模拟(拉伸强度)来定量描述元素偏聚引起的晶界结合强度的变化，获得强化能与晶界结构以及与合金元素自身性质(金属半径/最外层价电子数)之间的关系。研究结果表明合金元素强化/脆化晶界能力与晶界结构密切相关。合金元素易强化晶界能较大的晶界，而易脆化晶界能较小的晶界。此外，合金元素强化晶界能力与元素自身的金属半径成正相关(如图 4 所示)。研究结果表明，尺寸效应在其偏聚强化界面过程中起主导作用，即金属半径比 W 小的合金元素，易在晶界面处偏聚并能强化界面。该研究为高性能 W 基材料合金元素的优化选择以及晶界的优化设计提供了理论指导：在晶界处添加 Zr, Hf, Ta, Re 及 Ru 等元素可有效提高晶界的结合强度，从而改善材料的力学性能。

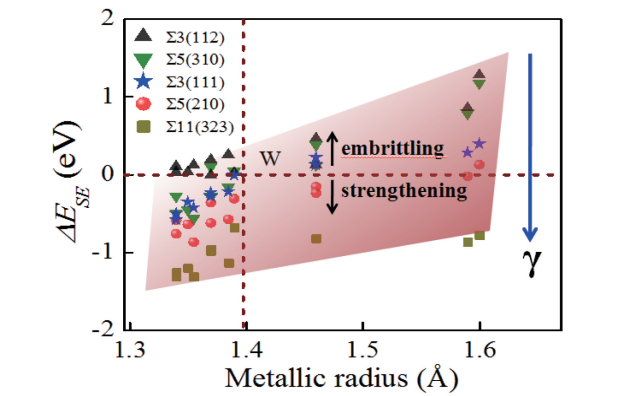


图 4 不同晶界结构中合金元素的强化能与元素金属半径及晶界能之间的关系图<sup>[25]</sup>

Fig. 4 Dependences of strengthening energies  $\Delta E_{SE}$  of alloying solutes on the metallic radii of solutes and the grain boundary energy for different tungsten grain boundary structures<sup>[25]</sup>

另外，已有研究表明 W 的低温脆性主要是因为 O, N, P 等间隙杂质元素(特别是 O)沿晶界分布，这些元素在 W 中溶解度很低，大部分偏聚在晶界形成脆化层膜，造成晶界结合强度降低，引起晶间脆断，并显著升高材

料的 DBTT<sup>[37]</sup>。因此,如能降低晶界自由氧、使其形成稳定的氧化物,则可以净化晶界,同时这些稳定的氧化物又可以钉扎晶界,细化晶粒;在晶粒内弥散分布高热稳定性的纳米颗粒,可强化相界;上述晶界净化/强化及相界强化协同作用则可大幅提高 W 基材料的韧性和强度。具有高熔点、高热稳定性的 ZrC 可作为微量的添加相。第一性原理计算结果表明因为 Zr-O 的结合能大于 Zr-C<sup>[38]</sup>,W 基体中添加微量的 ZrC 可以与基体中的自由氧反应形成稳定 Zr-C-O 颗粒,降低自由氧对晶界的脆化作用;同时 ZrC(111)晶格常数与 W 基体的(110)的晶格常数相同( $\sim 0.22$  nm),弥散相与 W 基体界面处可以形成共格或半共格 Kurdjumov-Sachs (K-S)晶向关系,界面处的 K-S 晶向关系能够强化纯 W 中较弱的晶界<sup>[36]</sup>。共格界面的独特结构使其既可阻碍位错穿越界面,又可作为位错的滑移面在变形过程中吸纳和储存位错,从而增加 W 基合金的强度及低温韧性。

### 3 W-0.5wt% ZrC 微结构及性能

在上述计算模拟结果基础上,通过从小试样(几十克)到公斤级棒材及薄板再到大块体(10~15 kg) W-ZrC

合金的工艺探索及组分优化,最后确定工艺及组分:采用粉体机械合金化、冷压成型及高温烧结、高温轧制工艺,制备了厚度为 8.5 mm、每块重量为 10~15 kg 左右的 W-0.5wt ZrC 板材。作者团队对上述 W-0.5wt ZrC (WZrC)板材的微结构、力学性能、热学/抗热负荷性能、抗等离子体辐照性能及氢同位素滞留做了系统的分析、评估。

#### 3.1 微结构

众所周知,材料的性能与其微结构如晶粒尺寸、晶粒取向、第二相颗粒的分布等密切相关,因此微结构是决定性能的主要因素。高倍背散射扫描电子显微镜照片(图 5a)显示 WZrC 由等轴的亚晶构成,亚晶尺寸分布范围为 0.3~3.5  $\mu\text{m}$ ,平均晶粒尺寸为 1.03  $\mu\text{m}$ ,统计结果如图 5b 所示。晶粒内的第二相颗粒(ZrC)粒径分布范围为 29~200 nm,平均尺寸 51 nm,且占颗粒总量的 79% (如图 5c 所示)。晶界处的第二相颗粒分为 ZrC 颗粒和 Zr-C-O 颗粒,其中大部分为 ZrC 颗粒,其粒径分布范围为 40~200 nm,平均尺寸 60 nm,与晶粒内的 ZrC 粒径相差不大;还有少量 Zr-C-O 颗粒,其粒径分布范围为 250~400 nm,平均尺寸 385 nm (如图 5d 所示)。

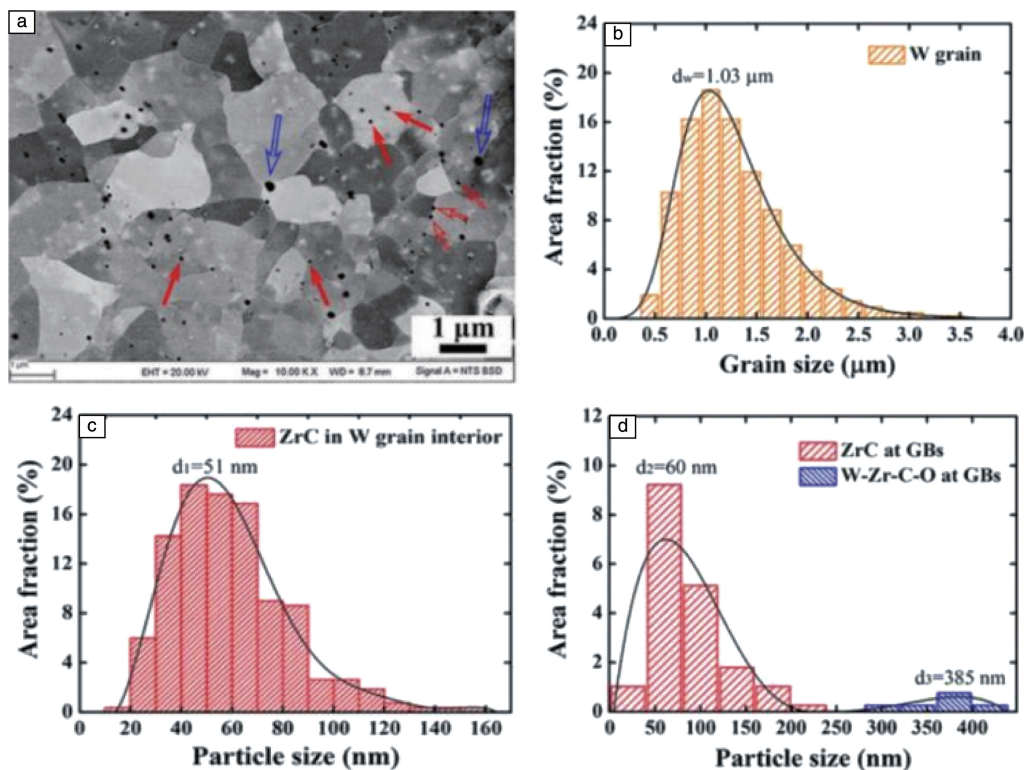


图 5 WZrC 合金微结构的扫描电镜照片(a), W 晶粒尺寸分布(b), W 晶粒内 ZrC 颗粒尺寸分布(c), 晶界处的 ZrC 及 W-Zr-C-O 颗粒尺寸分布(d)<sup>[29]</sup>

Fig. 5 SEM image of WZrC alloy (a), the distribution of W grain size (b), the distribution of ZrC particle size inside W grain (c), the size distribution of ZrC particles and W-Zr-C-O particles at grain boundary (d)<sup>[29]</sup>

同时利用高分辨球差校正电镜分析了 ZrC 颗粒与 W 基体。选区电子衍射照片(图 6a~6d)显示, ZrC 为面心立方结构。从选区电子衍射照片和高分辨傅里叶变换图像(图 6c 和 6d)可以看出  $[001]\text{ZrC} // [001]\text{W}$ 。从相界面高分辨图像(图 6e)可以看出 ZrC 的  $(110)\text{ZrC}$  晶面平行于 W 的  $(100)\text{W}$  晶面:  $(110)\text{ZrC} // (100)\text{W}$ 。相界面处没有观察到位错, ZrC 与 W 具有很好的共格界面关系。在 W 晶界处, ZrC 与 W 基体的共格界面关系同样存在。计算结果显示, 这种相界面能量最低, 最稳定。这正是 ZrC 颗粒能在 W 基体中维持稳定、不团聚长大的原因。这种共格相界面既维持了纳米 ZrC 的稳定, 使其充分发挥钉扎位错和晶界的作用, 强化晶粒和晶界(位错通过 Orowan 机制绕过颗粒); 同时共格相界面还可能成为位错滑移通道(相对

完全不共格或半共格相界来说, 共格相界对位错阻力小), 即位错切过颗粒, 减小位错塞积, 提高材料塑性<sup>[29]</sup>。

3.2 力学性能

图 7a 是 WZrC 的变温三点弯工程应力-应变曲线。室温下, WZrC 展现出一定的抗弯韧性, 应变量~3%, 且抗弯强度高达 2.5 GPa。100 ℃, WZrC 板的弯曲应变变为 5%, 说明其韧脆转变温度为 100 ℃, 比商业纯 W 低了 300 ℃左右。当测试温度由 100 ℃ 提高到 600 ℃ 时, WZrC 抗弯强度(最大抗弯强度和屈服强度)随温度的升高而下降。图 7b 是 WZrC 的变温拉伸工程应力-应变曲线。WZrC 室温拉伸强度和延伸率分别为 991 MPa 和 1.1%; 100 ℃ 时, 拉伸强度和延伸率分别为 1.1 GPa 和 3%; 500 ℃ 时, 拉伸强度为 583 MPa, 延伸率高达 45%。

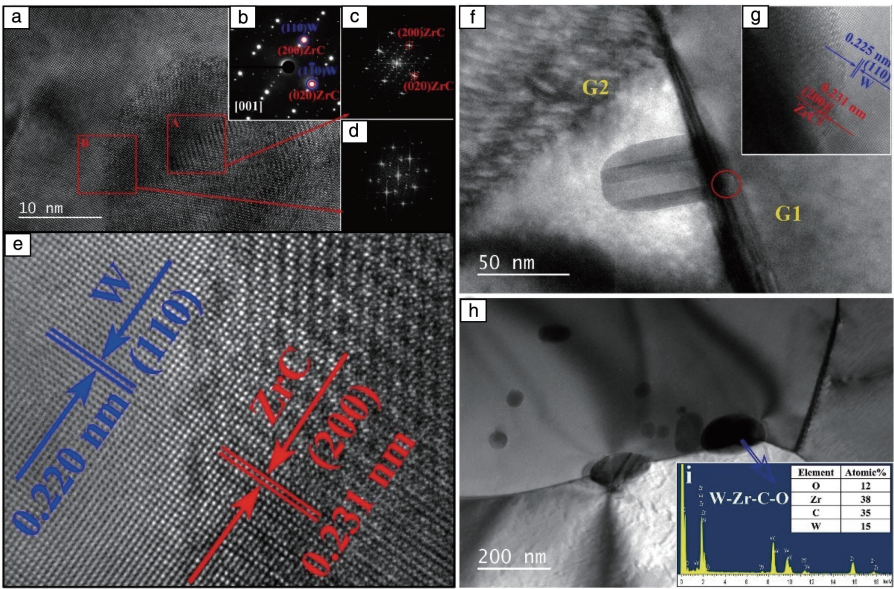


图 6 WZrC 合金中 ZrC 与 W 相界面关系分析<sup>[29]</sup>

Fig. 6 Interface relationships between W matrix and ZrC<sup>[29]</sup>

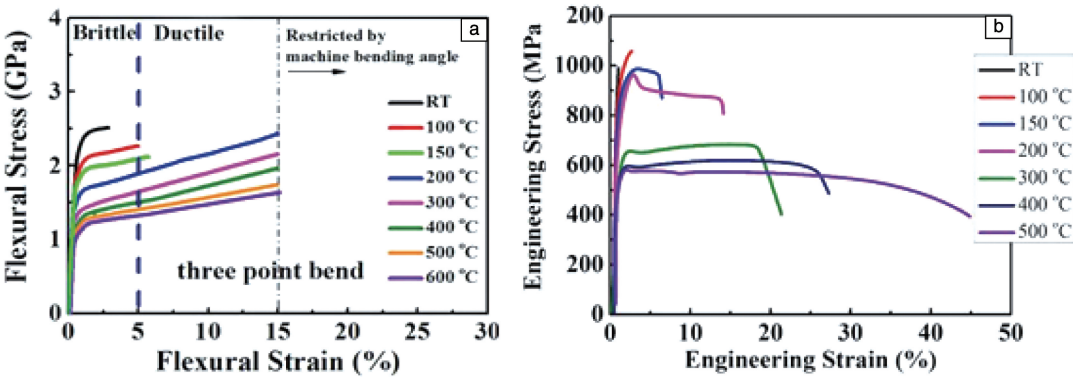


图 7 WZrC 的综合力学性能: (a) 三点弯曲工程应力应变曲线; (b) 拉伸工程应力应变曲线<sup>[29]</sup>

Fig. 7 Mechanical behaviors of WZrC at different temperatures; (a) flexural stress-strain curves of WZrC and (b) tensile stress-strain curves of WZrC<sup>[29]</sup>

### 3.3 热导率及抗热冲击性能

W 合金的热导率直接关系到其热传输性能、温度梯度产生的热应力等,是聚变第一壁材料重要的性能参数。作者团队测试了 WZrC 合金的热导率,并与 ITER 级纯 W、日本的超细晶 W-TiC 材料对比,结果如图 8a 所示。WZrC 合金的室温热导率为  $157 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,随温度的升高热导率下降,500 °C 时的热导率为  $124 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。可以看到 WZrC 合金的热导率略低于 ITER 级纯 W,这可能由于 WZrC 中晶界及相界密度高,界面散射强,所以热导率低于 ITER 级纯 W。但是, WZrC 的热导率远大于超细晶 W-TiC 材料 ( $<90 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )<sup>[10]</sup>。

抗热负荷性能是第一壁材料尤其是偏滤器材料的主要性能之一,其性能优劣直接关系到聚变装置安全稳态

运行。第一壁/偏滤器材料不但要承受  $5 \sim 20 \text{ MW}/\text{m}^2$  稳态热负荷,还要考虑到聚变装置运行时等离子体破裂时瞬态热冲击,所以作者团队采用吸收功率密度为  $0.22 \sim 1.1 \text{ GW}/\text{m}^2$ 、脉冲时长 5 ms 的电子束轰击试样表面(对应试样吸收电子束能量密度为  $1.1 \sim 5.5 \text{ MJ}/\text{m}^2$ )评估材料抗热负荷冲击性能。图 8b 显示了室温下,不同功率密度电子束轰击 WZrC 试样时,表面开裂和熔化情况。当吸收能量低于  $3.3 \text{ MJ}/\text{m}^2$  时, WZrC 合金表面观测不到任何损伤现象;当吸收能量为  $4.4 \text{ MJ}/\text{m}^2$  时, WZrC 合金辐照区域表面熔化,但仍未出现裂纹;当吸收能量为  $5.5 \text{ MJ}/\text{m}^2$  时, WZrC 合金表面熔化,并且熔区及其周围出现主裂纹。说明 WZrC 瞬态热冲击开裂阈值为  $4.4 \sim 5.5 \text{ MJ}/\text{m}^2$ ;熔化阈值为  $3.3 \sim 4.4 \text{ MJ}/\text{m}^2$ 。

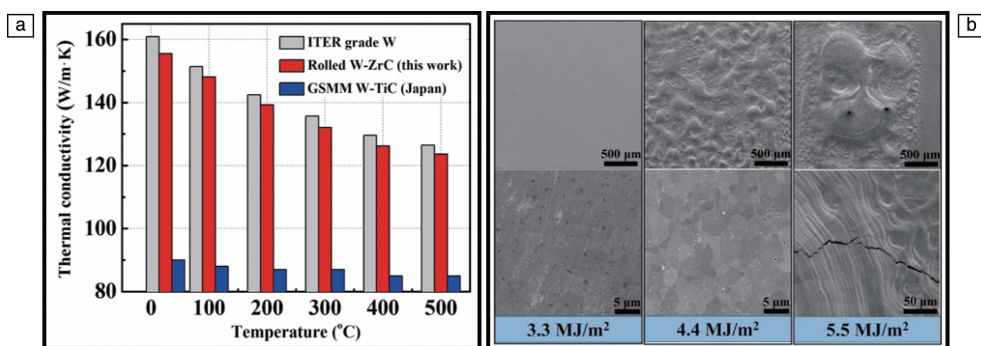


图 8 WZrC、ITER 级纯钨及 W-TiC 合金的热导率(a); 室温下不同能量电子束轰击 WZrC 试样表面损伤情况(b)

Fig. 8 Thermal conductivities of WZrC, ITER grade W and W-TiC alloy (a); SEM images showing the thermal shock resistance property of WZrC (b)

### 3.4 抗等离子刻蚀能力

由于聚变堆中第一壁材料面临  $\sim 10^{24} \text{ ions}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  低能等离子流辐照,会造成表面起泡、刻蚀,造成材料性能严重退化,因此第一壁材料的抗等离子辐照性能至关重要。分别使用  $\text{D}^+$ 、 $\text{He}^+$  离子辐照进行了辐照实验。辐照试样表面直径 8 mm 的圆形区域,辐照条件为 100 eV  $\text{He}^+$ 、90 eV  $\text{D}^+$ ,通量为  $1.2 \times 10^{21} \text{ ions}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ,基底温度  $180 \sim 600 \text{ °C}$ 。剂量  $6 \times 10^{23} \sim 1 \times 10^{25} \text{ ions}/\text{m}^2$  范围时, WZrC 的离子刻蚀造成的质量损失明显小于纯 W、WL10、W-TiC、W-Zr- $\text{Y}_2\text{O}_3$  等材料,且随着辐照剂量的增加, WZrC 的优势越明显(图 9a 和 9b),当剂量高达  $1 \times 10^{25} \text{ ions}/\text{m}^2$  时, WZrC 的质量损失为 0.32 mg,而商业 WL10 的质量损失为 1.39 mg(是 WZrC 的 4.3 倍)。表面形貌显示(图 9c),经过剂量为  $10^{25} \text{ ions}/\text{m}^2$  100 eV 的  $\text{He}^+$  辐照后,商业纯 W、WL10 表面刻蚀严重,而 ITER 级纯 W 虽然没有严重的表面刻蚀行为,但起泡严重。WZrC 表面看不到刻蚀,没有大尺寸的 He 泡出现。

### 3.5 氢同位素滞留

聚变过程中氚滞留关系到聚变堆能否安全经济运

行,因此要尽可能降低第一壁材料内的氚滞留。由于 Zr 极易吸氢,所以人们会担心 ZrC 的加入会不会导致 WZrC 内氢滞留严重。为此,作者团队通过 EAST 等离子体放电实验材料考核平台及不同温度下  $\text{D}^+$  辐照两种方式研究了 WZrC 的氢同位素滞留行为,辐照热脱附谱如图 10 所示, W-0.5%wt ZrC 中的  $\text{D}_2$  滞留量比纯 W 中低一个量级。这充分说明虽然 W-0.5%wt ZrC 合金中含有 Zr,但由于 Zr 是以高热稳定氧化物或碳化物形式存在,并没有出现通常想像的 Zr 的添加会造成氢滞留增加的现象。

## 4 结 语

在计算模拟指导下,基于界面调控设计制备了高性能、适合工程应用的 W-0.5%wt ZrC 材料。此外,此合金粉体也可用来通过 3D 打印或注射成型技术制造第一壁部件。同时由于其高强、高硬、高密度、耐高温及细晶的特性,在动能武器弹如穿甲弹弹头、破甲弹药型罩及航空航天方面有重要的应用前景。

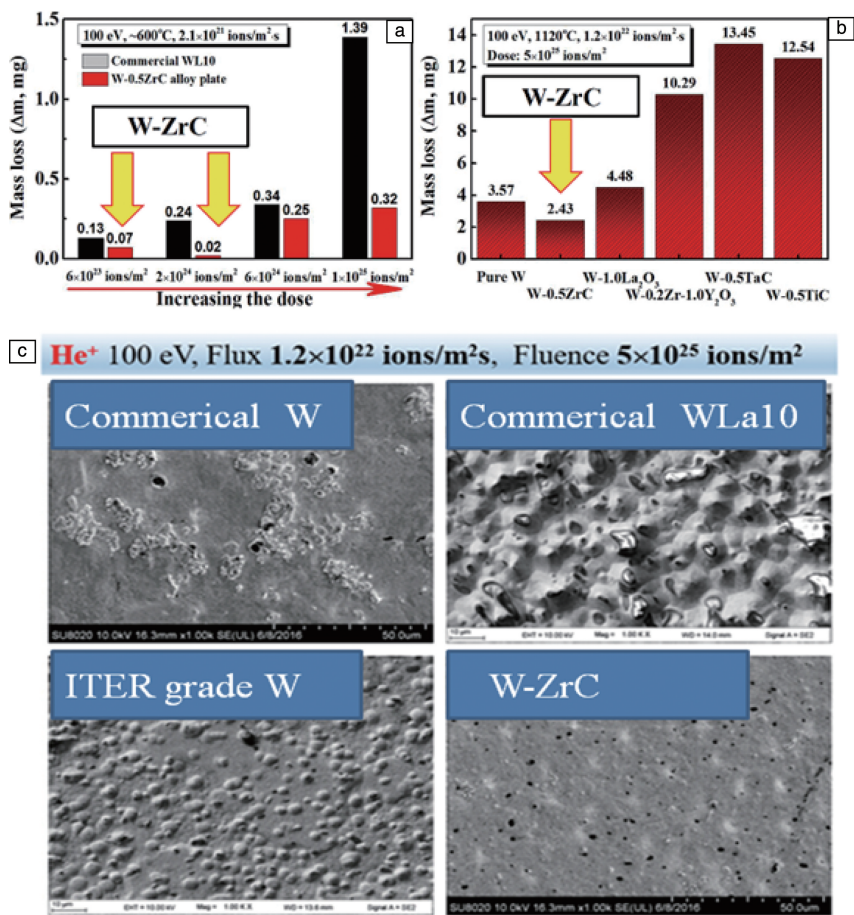


图 9 不同 W 基材料在能量为 100 eV 的 He<sup>+</sup> 等离子辐照后质量损失 (a) 和 (b)；不同 W 基材料在能量为 100 eV 的 He<sup>+</sup> 等离子辐照后材料表面形貌 (c)

Fig. 9 Mass losses of different W alloys irradiated by He<sup>+</sup> plasma with energy of 100 eV (a) and (b) ; Surface morphologies of different W alloys irradiated by He<sup>+</sup> plasma with energy of 100 eV(c)

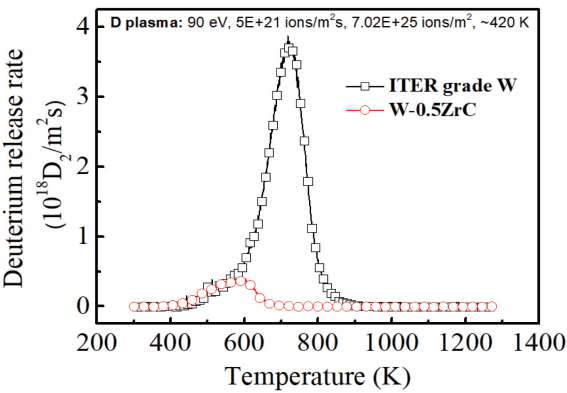


图 10 W-0.5%wt ZrC 和纯 W 材料 D<sub>2</sub> 滞留

Fig. 10 D<sub>2</sub> retention of pure W and W-0.5%wt ZrC alloy

W-0.5%wt ZrC 相关服役性能虽然有了大幅提高，但服役性能还有进一步提升的空间。首先力学性能：由于弥散颗粒的平均尺寸均大于或等于初始颗粒尺寸，降低了强化效果，未来可借助 ODS 钢中的固溶析出沉淀机

制，通过高能球磨及合适的热处理工艺实现第二相在 W 中的固溶析出，进一步细化纳米颗粒尺寸，提高材料强度、韧性及抗辐照性能；其次降低氦滞留、提高热导率；通过设计类似柱状晶提供氦扩散逸出通道，降低氦滞留，同时为减小大角晶界对自由电子的散射，提供自由电子迁移通道，提高材料热导。基于上述设计思想，可发展多尺度界面结构的 W 合金，协同提高力学性能、热导率/抗热负荷性能及降低氦滞留。

另外，上述 W-0.5%wt ZrC 性能只是在单场环境下的表征结果，并没有针对某一种聚变装置尤其是未来 CFETR 进行模拟工况多场耦合条件下系统的性能评价及损伤、失效机理研究。而这种多物理场协同耦合作用会导致第一壁材料服役性能的退化可能远比单一场作用下的性能退化严重得多。多场耦合作用下的基础数据和服役性能评价是预测第一壁材料服役窗口寿命的必要手段、及 CFETR 第一壁选材的重要依据。因此，下一步工作重点开展多场耦合作用下的服役性能评价、寿命评估及

其演化规律研究,建立材料近似工况条件下的服役性能数据库。这不仅对 W-0.5%wt ZrC 材料,其他第一壁候选材料同样也要进行此方面的研究。

**致谢:**感谢国家重点研发计划(2017YFA0402800)、国家磁约束核聚变专项(2015GB112000)及国家自然科学基金项目(11735015, 11575241, 11374299)资助。感谢核工业西南物理研究院刘翔研究员在热负荷测试方面的大力帮助,感谢北京航空航天大学吕广宏教授及大连民族大学刘东平教授分别在 D<sup>+</sup>及 He<sup>+</sup>辐照方面的大力帮助。

## 参考文献 References

- [1] Li Jiangang(李建刚). *Physics*(物理)[J], 2016, 45(02): 88–97.
- [2] Lv Guanghong(吕广宏), Luo Guangnan(罗广南), Li Jiangang(李建刚). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010, 29(07): 42–48.
- [3] Zinkle S J, Snead L L. *Annual Review of Materials Research*[J], 2014 (44): 241–267.
- [4] Rieth M, Dudarev S L, De Vicente S M G, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1): 482–500.
- [5] Wurster S, Baluc N, Battabyal M, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2013, 442(1): S181–S189.
- [6] Schulson E M, Carpenter G J C, Howe L M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1979, 82(1): 140–147.
- [7] Makin M J, Minter F J. *Acta Metallurgica* [J], 1960, 8(10): 691–699.
- [8] Tyagi A K, Nandedkar R V, Krishan K. *Journal of Nuclear Materials* [J], 1984, 122(1–3): 732–736.
- [9] Condon J B, Schober T. *Journal of Nuclear Materials* [J], 1993 (207): 1–24.
- [10] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 398(1): 87–92.
- [11] Blagoeva D T, Opschoor J, Van der Laan J G, et al. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 442(1): S198–S203.
- [12] Pintsuk G, Blagoeva D, Opschoor J. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1): S282–S286.
- [13] Németh A A N, Reiser J, Armstrong D E J, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015(50): 9–15.
- [14] Riesch J, Almanstötter J, Coenen J W, et al. *Properties of Drawn W Wire Used as High Performance Fibre in Tungsten Fibre-Reinforced Tungsten Composite* [C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2016, 139(1): 012043.
- [15] Yan Q, Zhang X, Wang T, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 442(1): S233–S236.
- [16] Roosta M, Baharvandi H. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013 (37): 29–32.
- [17] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016(45): 2970–2974.
- [18] Li Pengfei(李鹏飞), Fan Jinglian(范景莲), Zhang Man(章曼), et al. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2016(09): 1952–1958.
- [19] Fan J, Han Y, Li P, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455(1): 717–723.
- [20] Li X, Liu W, Xu Y, et al. *Data in Brief*[J], 2016 (7): 798–813.
- [21] Li X, Duan G, Xu Y, et al. *Nuclear Fusion* [J], 2017, 57(11): 116055–116070.
- [22] Li X, Liu W, Xu Y, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2014, 444(1): 229–236.
- [23] Li X, Xu Y, Liu C S, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 440(1): 250–256.
- [24] Li X, Liu W, Xu Y, et al. *Nuclear Fusion* [J], 2013, 53(12): 123014–123024.
- [25] Wu X, You Y W, Kong X S, et al. *Acta Materialia*[J], 2016(120): 315–326.
- [26] Yang X D, Xie Z M, Miao S, et al. *Fusion Engineering and Design* [J], 2016(106): 56–62.
- [27] Xie Z M, Liu R, Miao S, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2015(464): 193–199.
- [28] Xie Z M, Zhang T, Liu R, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015 (51): 180–187.
- [29] Xie Z M, Liu R, Miao S, et al. *Scientific Reports* [J], 2015(5): 16014–16025.
- [30] Xie Z M, Liu R, Miao S, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2016(469): 209–216.
- [31] Xie Z M, Miao S, Liu R, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2017(496): 41–53.
- [32] Rose M, Balogh A G, Hahn H. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 1997(127): 119–122.
- [33] Chimi Y, Iwase A, Ishikawa N, et al. *Journal of Nuclear Materials* [J], 2001, 297(3): 355–357.
- [34] Yu K Y, Liu Y, Sun C, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2012, 425(1): 140–146.
- [35] Kurishita H, Kobayashi S, Nakai K, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 377(1): 34–40.
- [36] Duan G, Li X, Xu Y, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [J], 2018 (414): 29–37.
- [37] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H, et al. *Physica Scripta*[J], 2014 (T159): 014032.
- [38] Liu X, Lian Y Y, Greuner H, et al. *Nuclear Materials and Energy* [J], 2017 (000): 1–5.