

超细晶/纳米晶钨——未来聚变堆面向等离子体材料*

刘 凤¹, 李 强¹, 王万景¹, 罗广南¹, 刘 伟²

(1 中科院等离子体物理研究所, 合肥 230031; 2 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要 钨为未来高参数准稳态运行聚变堆最有前景的面向等离子体材料。超细晶/纳米晶结构有可能提高钨材料的热力学性能和抗粒子辐照性能, 因而成为一个很有前途的研发方向。深度塑性变形和粉末冶金均已在制备超细晶/纳米晶钨方面开始了初步探索, 深度塑性变形的等通道角挤压法因能制备致密度高、韧性性能优异、大尺度的块体超细晶/纳米晶钨, 极有可能在钨基面向等离子体材料制备方面取得突破。

关键词 超细晶/纳米晶钨 深度塑性变形 粉末冶金 面向等离子体材料 聚变堆

Ultra-fine Grained/Nano-crystalline Tungsten—Plasma Facing Material for Future Fusion Reactors

LIU Feng¹, LI Qiang¹, WANG Wanjing¹, LUO Guangnan¹, LIU Wei²

(1 Institute of Plasma Physics, Chinese Academic Sciences, Hefei 230031; 2 Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Tungsten is the most promising plasma facing material (PFM) for future fusion reactors operated under high parameter, quasi-steady states. Ultra-fine grained/nano-crystalline (UFG/NG) microstructure, probably due to improvements on the thermal-mechanical properties and the anti-irradiation performance of tungsten, is among the potential directions towards future tungsten PFM. State of preparing the UFG/NG tungsten grades by means of severe plastic deformation (SPD) and powder metallurgy manufacturing methods is introduced in detail. Equal channel angular pressing, one of the SPD methods, may be a possible breakthrough method in preparing high density, good thermal-mechanical properties, bulk UFG/NG tungsten PFM grades.

Key words ultra-fine grained/nano-crystalline tungsten, severe plastic deformation, powder metallurgy, plasma facing materials, fusion reactors

0 引言

聚变堆材料的选择是聚变能开发中的关键问题之一。面向等离子体材料(Plasma-facing material, PFM)使聚变堆边界等离子体与真空室内壁及其他内部器件脱离接触, 保证了聚变堆的正常运行。因 PFM 直接与等离子体作用, 被刻蚀进入等离子体后影响芯部等离子体的品质, 关系到聚变能开发的可行性; 而来自等离子体的高通量粒子流和能流又影响其自身特性的改变和演化, 关系到聚变堆装置的安全性和工作效率, 所以 PFM 的选择倍受关注。

受高温等离子体辐照的工作环境要求, PFM 具有良好的热物理性能、热力学性能、抗粒子辐照性能、抗抗震性能及与等离子体具有良好的相容性等, 这对 PFM 来说是极为严峻的挑战。本文综述了超细晶/纳米晶钨(W)作为极具前景的面向等离子体材料的契机及其多种制备工艺的研究现状, 探讨了如何对工艺进行优化以制备满足聚变堆需要的 W 基材料。

1 超细晶/纳米晶 W 可能成为解决未来 PFM 问题的关键

1.1 聚变堆中的面向等离子体材料

聚变堆边界等离子体和 PFM 是一个强烈耦合的系统, 其中的相互作用过程从几个 eV 的原子间作用到上 100MJ 的等离子体破裂, 能量跨度达二三十个量级。相互作用机制包括等离子体作用下材料的溅射、蒸发、起弧; 等离子体在材料表面的解吸与表面起泡; 氢在晶界处的析出; 中子辐照引起的材料损伤等。复杂的相互作用过程和恶劣的服役环境对 PFM 的综合性能提出了极高的要求。

目前使用的 PFM 可分为低 Z 材料和高 Z 材料。低 Z 材料以 C 和 Be 为代表, 当刻蚀进入等离子体后其电子很快被完全剥离, 引起的等离子体能量辐射损失少, 与等离子体的相容性好; 然而因其物理溅射阈值低, 等离子体引起的溅射产额通常较高, 导致了 PFM 的服役寿命短; C 材料更有 H 的化学刻蚀问题——H 刻蚀加重了材料损失并导致严重的再

* 科技部国际热核聚变实验堆(ITER)计划专项(2009GB106005; 2010GB109004; 2010GB104005)

刘凤:女, 1985 年生, 硕士研究生, 从事聚变堆面向等离子体新材料的开发 E-mail: liufeng@ipp. ac. cn 罗广南:男, 1964 年生, 研究员, 从事聚变堆材料及其与等离子体相互作用研究 Tel: 0551-5592525 E-mail: gnluo@ipp. ac. cn

沉积效应,影响装置的安全性。高 Z 材料以难熔金属 W 和 Mo 为代表,其熔点高、物理溅射阈值高、不存在化学刻蚀;然而一旦其成为杂质原子进入芯部等离子体,将引起强烈的等离子体线性辐射;此外在不稳定等离子体导致的异常强热流作用下将熔化蒸发。因此,两类 PFM 各有优缺点,低 Z 材料适合开展高温等离子体研究,而高 Z 等离子体更适合未来聚变电站要求的稳态运行模式。作为折中方案,目前在建的国际热核聚变堆(ITER)启动阶段将在不同部位分别选用 CFC (Carbon fiber component)、Be、W 作为 PFM^[1,2]。

随着 ITER 工程实验和物理研究的推进(DT 反应阶段),放电等离子体受到更好地控制,聚变堆将以准稳态高参数的形式运行;PFM 的寿命将主要取决于准稳态运行时材料的抗等离子体辐照(包括聚变中子辐照)效应和演化行为^[3]。CFC 的应用将受到碳氢共沉积导致 T 大量滞留的限制^[1]。此外,考虑到 14.1MeV 中子对材料的辐照效应,CFC、Be 也可能将不再满足应用的要求^[4];前者因为碳基材料即使在小剂量中子辐照下就表现出显著的热导率下降,将导致严重的材料刻蚀;后者因为在中子辐照下的严重脆化及嬗变产生大量氦滞留从而影响聚变能开发的环境安全。因此,尽管在中子辐照下仍具有较高的嬗变活化能^[4],作为高 Z 材料的 W 因其高熔点、低溅射率和无化学刻蚀而更具综合优势^[3],被认为是最具有前景的面向等离子体材料。

1.2 超细晶/纳米晶 W 研发的提出

未来聚变堆 PFM 将面临很大的准稳态热流负荷($>10\text{MW}/\text{m}^2$)^[3]。当强热负荷在 PFM 表层产生陡峻的温度梯度场,这种温度梯度场导致严重的热应力将使 PFM 表层开裂。如果受热作用时 PFM 的温度低于其韧脆转变温度(DBTT)(例如,未经中子辐照的 W 的 DBTT 约为 400°C),这种开裂效应将变得非常严重^[5]。开裂将导致材料大尺度失效,并加重材料刻蚀和灰尘形成,对材料寿命和等离子体品质产生严重影响。另外,当温升超过再结晶温度时,W 会发生再结晶,晶粒变得粗大,导致热力学性能降低,加重材料的脆性开裂。

当等离子体垂直位移或者破裂等瞬态热流加载事件发生时^[5],因持续时间极短,高能流密度的等离子体流作用在 W 上将使其迅速熔化。根据入射能流密度不同,熔化 W 在一段时间后或者因冷却而凝固,或者因其表层蒸汽压大而直接溅入等离子体中,甚至会在熔体内形成气泡。这些过程导致金属熔滴的生成,尤其在磁场的共同作用下,金属熔滴将污染等离子体,而源于再凝固过程的灰尘被认为是未来聚变装置重大的安全隐患^[5]。

此外,W 基材料与等离子体粒子(D、T、He)相互作用^[6]会导致各入射粒子不同程度地在材料中聚集,使材料表面起泡,甚至导致材料表层脱落。W 在一定条件的 He 等离子体辐照下^[7]发生表面纳米化,即生成纳米丝状结构,这种结构的生成将影响材料对粒子的滞留及其导热性能,导致更多 W 杂质的产生。因此,必须优化 W 基材料微观结构以改善其与等离子体相互作用行为。

目前 DEMO 中 PFM 主要在 W 基材料的基础上进行设

计,其中包括用于第一壁的 W 瓦和用于氦冷偏滤器的指状 W 合金单元^[8-10]。尽管 W 具有高熔点、高热导率、低热膨胀系数、低物理溅射系数等优异性能,然而,其应用仍受到较高的 DBTT 和较低的再结晶温度(CRT)(即低温脆化和再结晶脆化)的限制。为满足 W 基材料应用的要求,同时尽可能提高面向等离子体部件的运行温度以获得更高的反应堆能量转换效率,氦冷偏滤器拟将运行在 $600\sim 1300^\circ\text{C}$ 的温度区间^[8]。未经中子辐照的 W 的 DBTT 约为 400°C ^[11];然而中子辐照时材料的 DBTT 将提高,严重威胁到聚变堆的安全运行。因此,加快研发能缓解脆化行为的 W 基材料是聚变堆材料研究中的一项关键课题。

超细晶/纳米晶 W 的开发可能成为解决聚变堆 W 基材料问题的重要途径。近些年超细晶/纳米晶金属领域的研究发现,一方面,超细晶/纳米晶材料较多晶材料展现出更优异的延展性能,即材料的韧性提高^[12];另一方面,纳米材料表现出很好的抗辐照肿胀和抗辐照脆化性能^[13,14],纳米材料自修复机制的发现更为纳米材料的抗辐照性能提供了理论依据^[15]。因此,通过适当的方法获得超细晶/纳米晶 W 将提升 W 的延展性能和抗辐照性能,即改善 W 的脆化行为,拓展其使用条件范围,从而可能满足聚变堆 PFM 应用的要求。

2 超细晶/纳米晶 W 制备的两大工艺体系

制备块状超细晶/纳米晶金属的方法有许多,分为自上而下和自下而上两条途径^[12]。自上而下为直接对粗颗粒的金属进行晶粒细化处理,如深度塑性变形法;自下而上则先获得纳米尺度的颗粒然后对其进行固化成型,如粉末冶金法。

2.1 深度塑性变形法(Severe plastic deformation, SPD)

SPD^[16]是指使块体材料产生大量剪切应变从而使晶粒超细化的加工方法,可用于制备高致密度、不受杂质污染的块体超细晶/纳米晶材料。SPD 包括等通道角挤压(Equal channel angular pressing, ECAP)、高压扭转(High-pressure torsion, HPT)等多种工艺^[17],目前以这两种工艺最为成熟,见图 1^[17]。

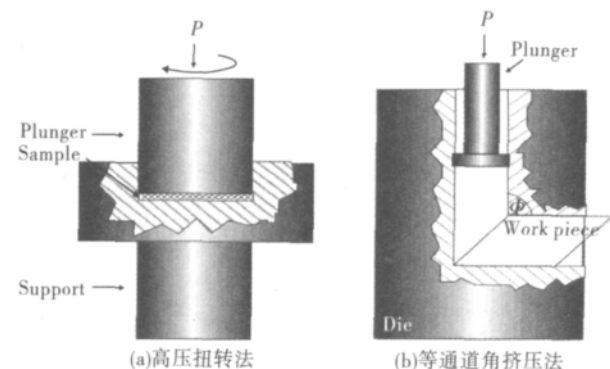


图 1 深度塑性变形法原理图^[17]

Fig. 1 Principles of severe plastic deformation^[17]

SPD 制备的 W 因为在动态加载时发生局部剪切变形而

非整体均匀变形,已在反装甲动能穿甲弹应用方面进行了研究^[18,19],然而基本上没有将其应用于 PFM 的系统报道;但也可以看到可喜的进展。

(1) SPD 对 W 韧脆性能的影响

M. Faleschini^[20]对 3 种商业 W 基材料(99.98% 的纯 W、W+1%La₂O₃、W+0.005%K;均为粉末冶金法制备)进行 HPT 处理发现:3 种材料的室温断裂强度均提高了 2~3 倍。Q. Wei^[18,19]通过 ECAP 获得的超细晶 W 较多晶 W 不仅强度提高,而且延展性能显著增强。Y. Zhang^[21]对一系列温度下 W 材料的显微硬度测试表明,晶粒度约 0.9 μ m 的 ECAP 处理 W 的 DBTT 为 350 $^{\circ}$ C,而未经 ECAP 处理的粗晶 W 的 DBTT 至少高于 480 $^{\circ}$ C,说明 ECAP 处理不仅能获得超细晶块状 W,并且其 DBTT 显著低于粗晶 W。

上述研究充分表明,SPD 是改善 W 低温脆化性能的一条有效途径。经 SPD 处理的材料具有高强度和高韧性的超常结合^[18,19](即经 SPD 处理后材料不仅强度提高而且更好地保持了粗颗粒的韧性),与传统处理方法不能同时获得高强度和高韧性不同,其中机理尚在探讨中^[17]。Q. Wei^[18,19]指出,对粗晶 W 进行 SPD 处理后,W 中产生了大量非平衡大角晶界,杂质通过扩散沿这些晶界重新分布,降低了杂质原子在晶界处的平均浓度,从而使材料的延展性能提高。R. Z. Valiev^[12]提出,经 SPD 处理后材料非平衡的大角晶界是导致材料同时具有高强度和高韧性的原因。具有大角度晶界的超细等轴晶阻碍了位错的运动从而增加了材料的强度;并且这样的晶粒可能有助于其它的变形机制(如晶界滑动和晶粒转动)的发生,而这些机制能提高材料的延展性。同时,通过 SPD 获得的晶界常处于非平衡状态,晶界及其附近具有大量的位错,这将有助于晶界的滑动和晶粒的转动,从而提高材料的延展性能。SPD 处理后材料同时具有高强度和高韧性的机理研究至今仍是材料界研究的一个热点^[17]。

(2) SPD 对 W 热稳定性的影响

由于 SPD 处理后材料具有高能非平衡的微观结构^[16,18,19],其是否具有优异的热稳定性能对高温应用的 PFM 来说相当重要。

迄今可见报道中分别从晶粒尺寸^[22]和大角晶界所占比例^[23]对纳米晶 W 的热稳定性进行了研究。Vorhauer^[22]对 HPT(7GPa、<370 $^{\circ}$ C)处理的 W、W-La₂O₃、W-Re 的研究表明,在 835 $^{\circ}$ C 进行约 1h 保温处理后,W、W-La₂O₃ 的晶粒结构均有一定程度的增大,仅 W-Re 晶粒基本维持不变,说明 W-Re 合金具有明显优于纯 W 的热稳定性,而 W-La₂O₃ 的热稳定性则与纯 W 相当。Y. Zhang^[23]对不同 HPT 处理温度(450 $^{\circ}$ C、900 $^{\circ}$ C)获得的纯 W 在 900 $^{\circ}$ C 进行了退火,发现在 450 $^{\circ}$ C 进行 HPT 处理的样品其大角晶界所占的比例仅减少了 20%,即 900 $^{\circ}$ C 退火后仍然保持了样品 70% 以上的大角晶界。

因为 SPD 处理材料的微观特征是晶粒为超细晶/纳米晶及晶界主要为大角晶界^[17],上述报导说明不同的掺杂物及不同的工艺条件会在 W 的回复过程中产生不同影响,适当地

控制掺杂及工艺可能提高 SPD 处理 W 的热稳定性。

(3) SPD 对 W 再结晶温度的影响

材料的再结晶温度与多种因素有关,包括预变形量(冷加工时的变形量或加工率)、初始晶粒尺寸等。一般来说,预变形量越大,则再结晶温度越低;初始晶粒越细,再结晶温度也越低^[24]。SPD 处理在材料中产生了大量的剪切变形,这种大量的剪切变形是否会成为材料再结晶的驱动力,从而使再结晶温度降低?超细晶或纳米晶微结构是否导致材料的再结晶温度降低?S. N. Mathaudhu^[25]对经 ECAP 处理获得的 W 样品进行了再结晶温度测试,研究表明,ECAP 处理 W 的再结晶温度与 ECAP 处理时的总塑性变形量(工序道数)及 ECAP 的热处理温度(1000 $^{\circ}$ C、1200 $^{\circ}$ C)均无关,约为 1400 $^{\circ}$ C。从这也可以看出,SPD 处理时施加的剪切变形同冷加工的预变形是有区别的,W 的再结晶温度并不随剪切变形量的增加而降低。然而,目前为止,尚未见有关 SPD 处理前后 W 再结晶温度对比的报导。

2.2 粉末冶金(Powder metallurgy, PM)

PM 是用金属粉末(或金属粉末与非金属粉末的混合物)作为原料,经过成形和烧结,制造金属材料、复合材料以及各种类型制品的工艺技术。传统的 PM 技术已经相当成熟,然而其只能获得粗晶粒材料。为了制备超细晶/纳米晶 W,一方面可在烧结前对粉体进行机械合金化处理,获得所需的先驱粉体;另一方面,需采用适当的方法进行烧结。因为纯 W 的熔点为 3410 $^{\circ}$ C,且扩散系数极低,纯 W 的烧结极其困难,要求在尽可能高的温度下烧结;又 W 的再结晶温度低,约为 1250 $^{\circ}$ C,高温烧结纯 W 的晶粒一般都很粗大,所以烧结方法极为关键。目前针对超细晶/纳米晶 W 的烧结技术中,主要有热等静压烧结^[26]、超高压通电烧结^[27]、放电等离子体烧结^[28]。

(1) 热等静压烧结(HIP sintering)

热等静压烧结是一种集高温、高压于一体的加工技术,其产品致密度高、均匀性好。H. Kurishita 采用热等静压(HIP)烧结对 TiC 掺杂 W 进行了一系列研究^[26,29,30]。具体步骤如下:先在一定的气氛下(Ar 或 H₂)掺和 W 和 TiC 粉体并进行机械合金化处理,以获得高畸变的纳米粉体,充分处理后在真空中加热一段时间以除去保护气体,然后进行热等静压处理。

经上述步骤处理虽获得了超细晶 W,但样品并没有展现出显著的延展性^[29],他们继续对样品进行热塑性加工。虽然晶粒尺寸明显增大,但材料在室温时的断裂强度远大于其屈服强度,即具有良好的室温延展性。

同时,尽管进行热塑性处理后晶粒的尺寸明显增大(即材料发生再结晶转变),依据 Hall-Petch 关系,晶粒尺寸增大后材料的断裂强度会有所下降;但实验表明热塑性加工处理并没有导致材料的断裂强度降低,相反,断裂强度还出现大幅的上升。这是因为再结晶强化了弱晶界,即材料的再结晶脆化现象减弱。至于再结晶导致弱晶界强化的原因,尚在研究之中^[26]。

HIP 烧结的超细晶 W-TiC 在各种等离子体(D、He、D+

He)辐照中表现出了优异的抗等离子体辐照行为^[31-33]。在 D 等离子体辐照下,超细晶 W-1.1TiC 样品的表面起泡行为明显优于粗晶粒的应力释放 W(stress relief W)和再结晶 W(recrystallized W),其导致的 D 滞留量甚至只达到应力释放 W 中 D 滞留量的 1%,这可能是由于超细晶 W 较粗晶 W 具有更高的晶界密度,粒子沿晶界的扩散速度比在晶格内扩散快很多,在等离子体辐照时更多的注入到样品中的 D 原子沿晶界扩散回表面并逃离了表面的缘故^[32]。晶粒度为 150nm 的 W-0.3TiC 在 3-MeV He 离子辐照下也同样表现出较晶粒度为几十微米的 K 掺杂 W 及纯 W 更优异的抗 He 离子辐照起泡和表层脱落行为;同时,550℃的 He 辐照下,W-0.3TiC 也具有更好的抗辐照硬化和肿胀行为^[32]。H. Kurishita^[33]通过聚焦离子束和 SEM 对 3MeV He 辐照后的超细晶 W-TiC 样品和粗晶 W 的内部结构进行了研究,指出晶界能够容纳 He,超细晶 W 因为具有更多的晶界面从而减少了 He 的比界面密度,因而能抑制 He 辐照对样品表面破坏。

(2) 超高压通电烧结(Resistance sintering under ultra-high pressure,RSUHP)

通电烧结具有快速加热和冷却、热转化速率快、烧结时间短等优点,对制备超细晶/纳米晶 W 来说,具有很大的优势。超高压的施加更提高了烧结 W 的致密度^[34]。Z. Zhou 等^[27]利用超高压通电烧结的方法对粒度分别为 0.1 μ m、1 μ m、10 μ m 的商业纯 W 进行烧结。相关的性能测试结果列于表 1。

表 1 不同粒度 W 粉超高压通电烧结后性能
(据 Zhou 实验结果重新制表^[27])

Table 1 Properties of tungsten with different grain size fabricated by resistance sintering under ultra-high pressure(rescheduled from zhou' experiments)

样品名	W02	W10	W100
原颗粒尺寸/ μ m	~0.1	~1	~10
晶粒尺寸/ μ m	~0.2	~1	~10
相对密度/%	95.25	97.93	99.05
热导率/(W/(m·K))	105	128	140

从表 1 中可以看出:①烧结后晶粒并没有生长,这是由于 RSUHP 的烧结时间极短,烧结效率高,晶粒来不及长大;②相对密度和热导率均随晶粒尺寸的减小而降低;③纯 W 的相对致密度均达 95%以上,甚至达到理论密度的 99%,保证了材料的高热导率,但也可以看到,热导率随致密度的降低而急剧下降。

此外,Z. Zhou 研究了这 3 种材料的抗热震性能,并将实验结果与 I. Uytendhouwen^[35]商业纯 W 抗热震性能进行比较,发现在同样的实验条件下 RSUHP 处理的纯 W 的开裂情况反而更严重,晶粒小的烧结纯 W 样品比晶粒大的烧结样品开裂严重。他们分析这可能是由于 RSUHP 处理的纯 W 中杂质过高和致密度不高引起的。晶粒越小,样品的致密度越低(见表 1),导致材料的热导率降低,在同等条件的热加载下热应力增加,材料开裂更严重;同时,致密度不高则气体

的含量高,在热加载条件下气体膨胀,从而在材料中导致更大的应力,材料开裂。杂质含量过高也可能导致晶界处材料的熔点下降。

进一步研究晶粒尺寸与抗热震能力之间的关系可能需要制备高纯度和高致密度(均大于 99%)的样品。晶粒尺寸减少后,一方面材料韧性提高,另一方面材料热应力增加,开裂增强。韧性的增加能否抵消热应力增加导致的开裂增强则需进一步实验。

(3) 放电等离子体烧结(Sparking plasma sintering, SPS)

SPS 的优点与 RSUHP 相同,然而,其施加的压力为 MPa,远低于 RSUHP 的 GPa。Y. Kim^[28]对不同稀土氧化物掺杂 W 的微观结构、致密度及部分力学性能进行了测试,然而尚处在初步探索之中。

2.3 超细晶/纳米晶 W 制备的可能途径

表 2 对超细晶/纳米晶 W 的不同制备工艺进行了比较,可以看出:

(1)晶粒尺寸。各工艺均能制备超细晶 W,其中,HPT 因施加压力大,达几个 GPa,晶粒可达纳米量级。超细晶/纳米晶晶粒 W 是同时改善 W 韧脆性能和抗辐照性能的出发点,各工艺必须保证超细晶/纳米晶 W 的获得。

(2)致密度。适当控制工艺及掺杂,均可获得全致密的 W 样品。高致密度 W 是作为 PFM 应用的必备条件,因为 W 致密度不高时其热导率严重下降。当其用于反应堆时,热导率下降一方面会导致材料表面的热量不能及时带走而使表面温度升高,加重材料的熔化刻蚀;另一方面,热导率降低会使材料在热加载条件下的热应力增加,使得材料的表面开裂加重,裂纹扩展加速。

PM 制备的 W 样品中^[27,33],致密度随晶粒尺寸的减小均有一定程度的降低,不过致密度仍在 95%以上。这两者之间是否有必然的联系还需要研究。

(3)力学性能。SPD 制备的超细晶/纳米晶 W 同时具有高强度和高韧性,HIP 烧结的 W-TiC 也测得了较纯 W 更低的韧脆转变温度;然而,RSUHP 和 SPS 制备的 W 样品的韧性尚未进行研究。此外,仅 HIP 烧结的 W-TiC 再结晶性能曾有报道^[36],各种工艺处理 W 的再结晶温度尚需研究。

(4)热加载性能/等离子体辐照性能。经 RSUHP 制备的纯 W 在瞬态热流加载中并没有取得进展;经 HIP 制备的超细晶 W-TiC 比粗晶 W 在 D 滞留方面表现明显优异,超细晶也更好地抑制了等离子体辐照下材料的表面起泡和脱落行为;然而其它方法制备的超细晶/纳米晶 W 的辐照性能尚需进一步考验。

(5)生产工艺。

①ECAP 的一个重要优点是具有大规模工业生产的潜力。HPT 通过圆盘状样品和旋转柱塞之间的摩擦在样品中产生大的剪切应变,但是它仅应用于生产薄样品(≤ 1 mm)^[12]。然而,因为 HPT 可以通过增大压力使材料产生很大的应变,所以即使在较低的温度下也能加工难以加工的材料,如难熔系列金属。较低的温度能导致材料更好的细化,这也是目前

报道中,HPT 处理通常获得纳米晶 W^[20]而 ECAP 处理仅获得超细晶 W^[19]的原因。为了更好地使晶粒超细化,ECAP 处理完后,材料通常还必须在一定温度下进行冷轧^[19]。

为了能够提高 W 材料的性能,ECAP 还可以从以下几个方面进行调整:

A、ECAP 处理时通道转角。通道转角直接影响了施加于材料的应变,同时,它对材料的微观结构有本质的影响。微观结构主要取决于通道转角的大小而非施加于材料的总应变;在一定范围内,减小通道转角将使晶粒尺寸变小^[37]。然而,通道转角过小可能导致低延性材料的开裂。

B、ECAP 处理温度。在样品不产生开裂的情况下,ECAP 处理温度越低,能获得的晶粒尺寸越小,且大角晶界所占的比例越高^[38]。

C、ECAP 处理时施加背景压力。ECAP 处理时背景压力的增加能阻止样品断裂^[39]。因此,通过施加适当的压力,

低延性材料可以进行 ECAP 处理。

②PM 的关键在于合理控制工艺过程,减少杂质对样品的污染。W 为体心立方金属,极易受到间隙杂质的污染从而在拉伸或压缩时发生晶间断裂^[40];自下而上的工艺要求先获得先驱粉体,然后对其进行烧结,此两步骤均有可能给样品带来杂质(即使工业生产时是在氢气的保护氛围下),从而使 W 的延展性能降低;因此有人并不赞同通过 PM 获得超细晶/纳米晶 W^[19]。但 PM 制备 W-TiC 的系列研究因为改进工艺,控制了有害弥散物 W₂C 相的生成,同时对材料进行了热锻处理,测试表明样品的延展性能得到了很好的提升;甚至测得 DBTT 降低至 260K^[41]。实验尚未对 RSUHP 制备 W 及 SPS 制备 W 的延展性能进行测试,杂质对性能的影响及如何控制样品中的杂质尚需要研究。

此外,RSUHP 能否在大尺度样品制备方面取得突破亦需要研究。

表 2 不同工艺制备超细晶/纳米晶 W 的比较

Table 2 Comparison between ultra-fine grained/nano-crystalline tungsten fabricated by different methods

	深度塑性变形法 (SPD)		粉末冶金法 (PM)		
	等通道角挤压法 (ECAP)	高压扭转法 (HPT)	热等静压烧结 (HIP)	超高压通电烧结 (RSUHP)	放电等离子体烧结 (SPS)
晶粒大小	UFG	NC	UFG	UFG	UFG
致密度	适当控制工艺,均可达到 100% 的理论密度				
低温韧脆/再结晶性能	+ / ...	+ / ...	+ / +	... / / ...
热加载性能/等离子体辐照性能	... / / / +	- / / ...
工艺优势	高致密度、无杂质污染,可连续处理,具有大规模工业生产的潜力	高致密度、无杂质污染,压力大,晶粒尺寸最小,可低温加工难熔金属	样品致密度高,均匀性好	快速加热和冷却、热转化速率快、烧结时间短,超高压有利于致密化	快速加热和冷却、热转化速率快、烧结时间短
用于制备超细晶/纳米晶 W 的局限性	通常需在一定温度下轧制处理	处理工艺不连续,成本高,制备大尺度样品困难	对先驱粉体的要求高,必须结合适当的热处理工艺才能获得所需的性能	会引入杂质	会引入杂质

注:①“+”“-”分别表示相对于粗晶 W 样品性能提升和降低,“...”表示尚未见报道;②UFG 为超细晶;NC 为纳米晶

3 结语

能否解决聚变堆面向等离子体材料的问题关系到聚变这种清洁、安全的新能源为人类造福的可行性。超细晶/纳米晶 W 的开发极有可能改善 W 基材料的脆化行为和抗辐照性能,从而满足聚变堆应用的需要。

多种工艺可以用于制备超细晶/纳米晶 W,部分工艺亦开始针对 W 的聚变堆应用进行了探索。深度塑性变形工艺的等通道角挤压法因为能制备致密度高、韧脆性能优异、大尺度的块体超细晶/纳米晶 W 在聚变材料的开发中展现出广阔的前景,然而针对其在聚变堆面向等离子体材料应用方面尚需进行全面研究。

参考文献

- 1 Federici G, Skinner C H, Brooks J N, et al. Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors[J]. Nuclear Fusion, 2001, 41(12): 1967
- 2 Joachim Roth, Tsitrone E, Loarte A, et al. Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER[J]. J Nucl Mater, 2009, 390-391: 1
- 3 Bolt H, Barabash V, Federici G, et al. Plasma facing and high heat flux materials-needs for ITER and beyond [J]. J Nucl Mater, 2002, 307-311: 43

- 4 Barabash V, Federici G, Linke J, et al. Material/plasma surface interaction issues following neutron damage [J]. *J Nucl Mater*, 2003,313-316;42
- 5 Linke J. Plasma facing materials and components for future fusion devices—development, characterization and performance under fusion specific loading conditions[J]. *Phys Scr*, 2006,123:45
- 6 Naruaki Enomoto, Shunsuke Muto, Tetsuo Tanabe, et al. Grazing-incidence electron microscopy of surface blisters in single- and polycrystalline tungsten formed by H⁺, D⁺ and He⁺ irradiation[J]. *J Nucl Mater*, 2009,385:606
- 7 Baldwin M J, Doerner R P. Helium induced nanoscopic morphology on tungsten under fusion relevant plasma conditions[J]. *Nucl Fusion*, 2008,48:035001
- 8 Norajitra P, Boccaccini L V, Diegele E, et al. Development of a helium-cooled divertor concept; Design-related requirements on materials and fabrication technology[J]. *J Nucl Mater*, 2004,329-333:1594
- 9 Norajitra P, Boccaccini L V, Gervash A, et al. Development of a helium-cooled divertor; Material choice and technological studies [J]. *J Nucl Mater*, 2007,367-370:1416
- 10 Norajitra P, Giniyatulin R, Hirai T, et al. Current status of He-cooled divertor development for DEMO[J]. *Fusion Eng Des*, 2009,84:1429
- 11 Davis J W, Barabash V R, Makhankov A, et al. Assessment of tungsten for use in the ITER plasma facing components 1[J]. *J Nucl Mater*, 1998,258-263:308
- 12 Valiev R Z, Alexandrov I V. Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation[J]. *J Mater Res*, 2002,17(1):5
- 13 Chimi Y, Iwase A, Ishikawa N, et al. Accumulation and recovery of defects in ion-irradiated nanocrystalline gold [J]. *J Nucl Mater*, 2001,297:355
- 14 Samaras M, Derlet P M, Van Swygenhoven H, et al. Computer simulation of displacement cascades in nanocrystalline Ni[J]. *Phys Rev Lett*, 2002,88:125505
- 15 Graeme Ackland. Controlling Radiation Damage[J]. *Science*, 2010,327:1587
- 16 Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [J]. *Prog Mater Sci*, 2000,45:103
- 17 Ruslan Valiev. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties [J]. *Nature Mater*, 2004,3:511
- 18 Wei Q, Jiao T, Ramesh K T, et al. Mechanical behavior and dynamic failure of high-strength ultrafine grained tungsten under uniaxial compression[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54:77
- 19 Wei Q, Zhang H T, Schuster B E, et al. Microstructure and mechanical properties of super-strong nanocrystalline tungsten processed by high-pressure torsion[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54:4079
- 20 Faleschini M, Kreuzer H, Kiener D, et al. Fracture toughness investigations of tungsten alloys and SPD tungsten alloys[J]. *J Nucl Mater*, 2007,367-370:800
- 21 Zhang Yue, Artur V Ganeev, Jing Tao Wang, et al. Observations on the ductile-to-brittle transition in ultrafine-grained tungsten of commercial purity[J]. *Mater Sci Eng A*, 2009, 503:37
- 22 Vorhauer A, Knabl W, Pippin R. Microstructure and thermal stability of tungsten based materials after severe plastic deformation[C]//Zehetbauer M, Valiev R Z. *Nanomaterials by severe plastic deformation (SPD): Fundamentals-Processing-Application - NanoSPD2*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. K GaA, 2002:648
- 23 Zhang T, Gameev A V, Gao X, et al. Influence of HPT deformation temperature on microstructures and thermal stability of ultrafine-grained tungsten [J]. *Mater Sci Forum*, 2008, 584-586:1000
- 24 潘金生. 核材料物理基础[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2007:219
- 25 Mathaudhua S N, deRosset A J, Hartwig K T, et al. Microstructures and recrystallization behavior of severely hot-deformed tungsten[J]. *Mater Sci Eng A*, 2009,503:28
- 26 Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H, et al. Development of re-crystallized W-1.1%TiC with enhanced room-temperature ductility and radiation performance[J]. *J Nucl Mater*, 2010, 398:87
- 27 Zhou Zhangjian, Gerald Pintsuka, Jochen Linke, et al. Transient high heat load tests on pure ultra-fine grained tungsten fabricated by resistance sintering under ultra-high pressure[J]. *Fusion Eng Des*, 2010,85:115
- 28 Youngmoo Kima, Kyong Ho Lee, Eun-Pyo Kim, et al. Fabrication of high temperature oxides dispersion strengthened tungsten composites by spark plasma sintering process [J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2009,27:842
- 29 Ishijima Y, Kurishita H, Yubuta K, et al. Current status of ductile tungsten alloy development by mechanical alloying [J]. *J Nucl Mater*, 2004,329-333:775
- 30 Kurishita H, Amano Y, Kobayashi S, et al. Development of ultra-fine grained W-TiC and their mechanical properties for fusion applications[J]. *J Nucl Mater*, 2007,367-370:1453
- 31 Miyamoto M, Nishijima D, Ueda Y, et al. Observations of suppressed retention and blistering for tungsten exposed to deuterium-helium mixture plasmas[J]. *Nucl Fusion*, 2009, 49:065035
- 32 Takayuki Ogawa, Akira Hasegawa, Hiroaki Kurishita, et al. Improvement of surface exfoliation behavior by helium bombardment of a tungsten alloy fabricated by mechanical alloying[J]. *J Nucl Sci Techn*, 2009,46(7):717

(下转第 71 页)

SiO₂、Na₂CO₃、BaCO₃、CaF₂ 为助溶剂,在 Ar 气氛,1700℃ 的温度条件下,得出助溶剂 CaO、SiO₂、CaF₂ (质量比为 60 : 30 : 10) 为渣系的除硼效果最好。经过初步的探索,对 CaO-SiO₂-CaF₂ 体系的造渣剂进行优化实验,得出在 CaF₂ 含量小于 10% 情况下,可以将硅中的硼杂质从 7.26×10^{-6} 降至 0.23×10^{-6} 。

根据式(5)可知,CaO/SiO₂ 比值随着反应进行而增加,在添加 CaF₂ 含量相对较小的情况下,渣系中参与反应的 CaO 和 SiO₂ 有效含量将增加,所以硼的分配系数 (L_B) 有明显的提高。如图 6 所示,实验结果与 K. Morita 等^[15] 的研究结论一致。

2 结语

随着世界各国对环境问题的日益重视,冶金法提纯多晶硅已成为太阳能级多晶硅最具竞争力的制备方法,备受企业界及研究者的高度关注,继续对冶金法进行更深入、更全面的研究是未来研究工作的重点。其中,造渣氧化精炼是冶金法除硼的最佳选择,CaO-SiO₂ 基渣系是一类常见的廉价造渣剂,具有成本低,原料易得的特点,因此在造渣除 B 方面应该加大研究力度,摸清除 B 机理,提高分凝系数,解决工艺上的关键问题。本实验室已初步掌握了造渣除硼技术,可将工业硅中的硼稳定降低到 0.3×10^{-6} 以下,满足了太阳能级多晶硅对硼杂质的要求。

参考文献

- European Photovoltaic Industry Association. Global Market Outlook for Photovoltaics until 2014 [EB/OL]. [2010-05-15]. <http://www.epia.org/publications/epia-publications.html>.
- Morita K, Mikib T. Thermodynamic of solar-grade silicon refining[J]. Intermetallics, 2003, 11(12): 1111
- NIIST-JANAF. Thermochemical tables[M]. 4th ed. US: American Institute of Physics, 1998: 1885
- Khattack C P, Joyce D B, Schmid F. A simple process to remove boron from metallurgical grade silicon[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2002, 74: 77
- Teixeira L A V, Morita K. Thermodynamics of boron removal from molten silicon with CaO-SiO₂ slag[J]. Curr Adv Proc, 2007, 20(1): 83
- Teixeira L A V, Tokuda Y, Morita K, et al. Behavior and state of boron in CaO-SiO₂ slags during refining of solar grade silicon[J]. ISIJ Int, 2009, 49(6): 777
- Du L S, Stebbins J F. Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses[J]. J Non-Crystalline Solids, 2003, 315(3): 239-255
- Suzuki K, Sano N. Thermodynamic for removal of boron from metallurgical silicon by flux treatment[R]. 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference Lisbon, Portugal, 1991: 273
- Anders Schei. Method for refining of silicon; US, 5788945 [P]. 1998-08-04
- Fujiwara H, Otsuka R, Wada K, et al. Silicon purifying method, slag for purifying silicon and purified silicon; Japan, 066523 [P]. 2003-08-14
- Enebakk Erik Tranell, Tronstadet G M, et al. Calcium-silicon based slag for treatment of molten silicon; US, 20080156145 [P]. 2008-03-07
- Dial J Michael. Process for purifying metallurgical-grade silicon; US, 4304763 [P]. 1981-12-08
- Noguchi R, et al. Thermodynamics of boron in a silicon melt [J]. Metallurg Mater Trans B, 1994, 25: 903
- Sommerville I D, Kay D A R. Activity determinations in the CaF₂-CaO-SiO₂ system at 1450℃ [J]. Metall Trans, 1971, 2: 1727
- Teixeira L A V, Morita K. Removal of boron from molten silicon using CaO-SiO₂ based slags [J]. ISIJ Int, 2009, 49(6): 783
- Morita K, Kume K, Sano N. Activity measurement of silicate slags equilibrated with molten silicon alloys [J]. Scandinavian J Metall, 2002, 31: 178
- (责任编辑 王 炎)
- Nakashima K, Horita Z, et al. Influence of channel angle on the development of ultrafine grains in equal-channel angular pressing [J]. Acta Mater, 1998, 46: 1589
- Wang Y Y, Sun P L, Kao P W, et al. Effect of deformation temperature on the microstructure developed in commercial purity aluminum processed by equal channel angular extrusion [J]. Scripta Mater, 2004, 50: 613
- Lapovok R Y E. The role of back-pressure in equal channel angular extrusion [J]. J Mater Sci, 2005, 40: 341
- Keeskes L J, Cho K C, et al. Grain size engineering of bcc refractory metals: Top-down and bottom-up-Application to tungsten [J]. Mater Sci and Eng A, 2007, 467: 33
- Ishijima Y, Kannari S, et al. Processing of fine-grained W materials without detrimental phases and their mechanical properties at 200-432K [J]. Mater Sci Eng A, 2008, 473: 7
- (责任编辑 林 芳)
- 33 Kurishita H, Kobayashi S, Nakai K, et al. Development of ultra-fine grained W-(0.25-0.8) wt% TiC and its superior resistance to neutron and 3 MeV He-ion irradiations [J]. J Nucl Mater, 2008, 377: 34
- 34 Zhou Zhangjian, Ma Yao, Du Juan, et al. Fabrication and characterization of ultra-fine grained tungsten by resistance sintering under ultra-high pressure [J]. Mater Sci Eng A, 2009, 505: 131
- 35 Uytendhouwen I, Decréton M, Hirai T, et al. Influence of recrystallization on thermal shock resistance of various tungsten grades [J]. J Nucl Mater, 2007, 363-365: 1099
- 36 Yuji Kitsunai, Hiroaki Kurishita, Hideo Kayano, et al. Microstructure and impact properties of ultra-fine grained tungsten alloys dispersed with TiC [J]. J Nucl Mater, 1999, 271-272: 423

(上接第 48 页)