

高温及等离子体环境下液态锡与 钨筛网的相容性研究

高英玮¹, 王 博¹, 郭恒鑫¹, 陈 波¹, 陈建军¹,
王宏彬¹, 韦建军², 叶宗标¹, 苟富均¹

(1. 四川大学原子核科学技术研究所, 成都 610064; 2. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064)

摘 要: 本文利用真空管式炉和四川大学直线等离子体与材料表面相互作用平台(SCU-PSI), 探究了静态高温以及高密度氢等离子体环境下液态锡(Sn)对钨基多孔筛网结构(CPS)的润湿及腐蚀行为。实验结果发现, 在静态高温环境下液态 Sn 润湿钨筛网(4 层 150 目)的阈值温度为 950 °C, 且随着实验温度升高, 润湿效果越好。当实验温度达到 1050 °C 时, 在钨筛网表面观察到大量 SnO₂ 棒状结构。这种棒状结构可能是由于管式炉中存在少量的氧气, 在高温作用下 Sn 和氧气发生反应生成 SnO₂ 纳米晶。当液态 Sn-CPS 结构进一步被离子通量为 $7.71 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 和热负荷为 $54.55 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 的氢等离子体辐照时, 钨筛网出现大面积断裂, 形成丝状结构; 而在没有液态 Sn 润湿的情况下, 钨筛网表面没有出现类似损伤。这可能是在高密度氢等离子体辐照作用下, 氢等离子体与 SnO₂ 的协同作用加剧了钨筛网的损伤, 造成了钨丝硬化断裂。本文的实验结果为未来液态 Sn-CPS 在聚变装置中的实际应用提供了一定的参考。

关键词: 液态锡; 氢等离子体; 润湿; 腐蚀; CPS

中图分类号: O04 **文献标识码:** A **DOI:** 10.19907/j.0490-6756.2022.054002

Study on compatibility of liquid Sn and tungsten mesh under high temperature and plasma environment

GAO Ying-Wei¹, WANG Bo¹, GUO Heng-Xin¹, CHEN Bo¹, CHEN Jian-Jun¹,
WANG Hong-Bin¹, WEI Jian-Jun², YE Zong-Biao¹, GOU Fu-Jun¹

(1. Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: In this paper, the wettability and corrosion behavior of liquid tin (Sn) on tungsten-based capillary porous meshes structure (CPS) under static high temperature and high density hydrogen plasma were investigated by vacuum tube furnace and Sichuan University plasma-material surface interaction platform (SCU-PSI). The experimental results show that the threshold temperature of liquid Sn wetted tungsten mesh (four layers 150 mesh) is 950 °C under static high temperature environment, and the wetting effect becomes better with the increase of experimental temperature. When the experimental tem-

收稿日期: 2022-03-07

基金项目: 四川省科技计划应用基础研究(2021YJ0510); 国家自然科学基金青年科学基金(11905151)

作者简介: 高英玮(1992-), 男, 四川成都人, 硕士研究生, 主要研究方向等离子体与液态金属相互作用。

通讯作者: 叶宗标. E-mail: zbye@scu.edu.cn

perature reached 1050 °C, a large number of stannic oxide rod-like structures were observed on the surface of the tungsten screen. This rod-like structure may be due to the presence of a small amount of oxygen in the tubular furnace. Sn reacts with oxygen at high temperature to form SnO_2 nanocrystals. When the liquid Sn-CPS structure was irradiated again by hydrogen plasma with an ion flux of $7.71 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ and a heat load of $54.55 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, a large area of fracture occurred in the tungsten sieve and a filamentous structure was formed. However, no similar damage occurred on the surface of the tungsten sieve without liquid Sn wetting. It is suggested that under the high density hydrogen plasma irradiation, the synergistic action of hydrogen plasma and SnO_2 may aggravate the damage of tungsten screen, resulting in tungsten wire hardening and fracture. The experimental results provide a theoretical basis for the future application of liquid Sn-CPS in fusion devices.

Keywords: Liquid Sn; Hydrogen plasma; Wettability; Corrosion; CPS

1 引言

为解决未来聚变堆中固态第一壁材料面临的中子辐照损伤和高热负荷冲击等问题,液态金属替代固体材料的研究方案受到广泛关注^[1,2]. 然而在聚变堆第一壁复杂的电磁环境下,流动的液态金属受到电磁场力的阻碍作用,即所谓的磁流体力学效应(MHD 效应),这会破坏液体表面的稳定性,也会导致液态金属飞溅到芯部等离子体中^[3,4]. 因此,Evtikhin 等人^[5,6]提出了基于毛细多孔结构(CPS)系统的概念,以提高液态金属在毛细结构中的润湿能力,抑制液态锂的飞溅行为. 近年来,锂(Li)-CPS 被广泛研究并应用于托卡马克^[7]和线性等离子体装置^[8]. 但是 Li 作为一种导流材料,存在蒸汽压高以及氢同位素在低温下滞留率高的缺陷^[9]. 因此,人们提出了基于液态锡(Sn)的 CPS 结构^[10-12]. 与 Li 相比,液态 Sn 具有饱和蒸汽压低和工作温度窗口较宽等优点^[13]. 而且与 Li 不同,它不会与水和空气发生爆炸性反应,因此更安全. 然而,液态金属 Sn 在聚变装置中的实际应用还需要考虑与其他应用材料的相容性. 已有的实验结果表明,液态金属 Sn 会溶解腐蚀超导腔体材料金属铌(Nb)^[14]和聚变堆基材不锈钢(SST)^[2];文献[2,15]则认为在液态 Sn 与 Mo 的界面可能会产生“small interlayer”,影响两者的相容性. 当液态 Sn 与块材 Nb、SST 和 Mo 接触后,在样品表面形成固液接触面,样品基底元素向液态 Sn 中溶解. 溶解物在浓度梯度驱动力作用下产生质量转移,这加速了固体材料在液态 Sn 中的溶解. 对于块材 W,由于 W 在液态 Sn 中溶解度很低(2273 K 温度下为 0.001 at%),液态 Sn 几乎与其不发生反应. 所以对于 Sn-CPS 结构,我们选择钨筛网作为约束材

料. 但是钨筛网的多孔结构有较大的比表面积,在液态金属 Sn 中有更多的接触界面,并且钨筛网在加工的过程中,会产生大量的结构应力及缺陷,而液态 Sn 可能对毛细多孔材料产生更强的腐蚀效应. 所以液态 Sn 与钨筛网的相容性研究是非常必要的. 然而现有的研究主要集中在 W 和 Mo 等较大的块材结构,缺乏针对 CPS 结构的相容性研究. 在研究方法方面,现有报道主要局限于高温稳定条件下液态 Sn 对基材的静态腐蚀,不能反映 Sn-CPS 结构在等离子体辐照环境下的腐蚀过程. 针对现有液态 Sn-CPS 结构在润湿和腐蚀方面研究对象不全面和研究方法不完善的问题,本文开展了在静态高温和高密度等离子体环境下对钨基 CPS 结构的相容性研究.

本文使用课题组自主搭建的真空管式炉和直线等离子体装置(SCU-PSI),构建了静态高温和高密度氢等离子体环境,探究了温度效应以及氢等离子体辐照对液态 Sn 与钨筛网的润湿和腐蚀效应的影响,为 Sn-CPS 结构未来能否作为偏滤器结构提供一定的参考.

2 实验

实验样品采用钨筛网(纯度 99.9%)作为 CPS 结构材料,纯 Sn(纯度 99.99%)为面向等离子体材料. 实验前,我们对钨筛网依次进行水、丙酮和酒精超声清洗以去除表面杂质;然后,将纯固态 Sn 块放入预先清洁的钨坩埚中,在充满 Ar 气的手套箱中进行处理;再将其放入可控温度电阻炉中加热 300 °C 至熔融状态,直到液态 Sn 完全充满坩埚;最后,用 4 层 150 目钨筛网覆盖其表面(丝径 60 μm , 孔径 106 μm),并用圆形钨坩埚盖固定,组成 Sn-CPS 结构,如图 1 所示.

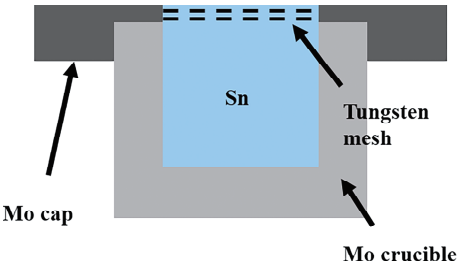


图 1 Sn-CPS 结构
Fig. 1 Sn-CPS structure

润湿实验在真空管式炉中进行。我们将组装好的 Sn-CPS 结构放入真空度为 10 Pa 左右的管式炉(型号)中央加热区中加热,管式炉实验温度为 900~1100 ℃。加热时,以 5 ℃/min 升温并保温 2 h,然后自然冷却到室温。

辐照实验在团队自主研发的直线等离子体装置(SCU-PSI)中进行^[16],如图 2 所示。我们在 1050 ℃下制备了一批 Sn-CPS 结构,利用高密度氢等离子体对其进行辐照。直线装置放电电流为 210 A,磁场为 0.25 T,氢气流量为 1500 sccm,氢等离子体离子通量为 $7.7 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,热负荷为 $54.55 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

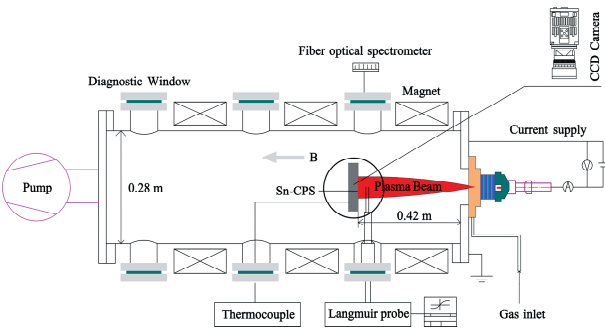


图 2 高通量氢等离子体辐照 Sn-CPS 结构装置示意图
Fig. 2 Device diagram of high-flux hydrogen plasma for irradiating Sn-CPS

实验所得样品用盐酸和去离子水配制成的稀盐酸(浓度为 36%~38%)去除钨筛网表面的 Sn。我们利用 JSM-6460LV 扫描电子显微镜(SEM)观察样品形貌,然后利用 PHI-5702 多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析成分组成。

3 实验结果分析与讨论

3.1 静态高温环境下液态 Sn 与钨筛网的相容性

图 3 展示了当实验温度为 900、950、1000、1050 和 1100 ℃时,液态 Sn 润湿钨筛网的光学照片。在 900 ℃的实验温度下,钨筛网上没有液态

Sn 的存在,表示液态 Sn 没有润湿钨筛网;在 950 ℃的实验温度下,钨筛网边缘出现液态 Sn,表明液态 Sn 开始润湿钨筛网;当实验温度达到 1000 ℃时,液态 Sn 继续向上爬升,覆盖钨筛网表面四周;当实验温度达到 1050 ℃时,液态 Sn 爬升到钨筛网表面中心位置;当实验温度达到 1100 ℃时,液态 Sn 覆盖钨筛网的表面积扩大。

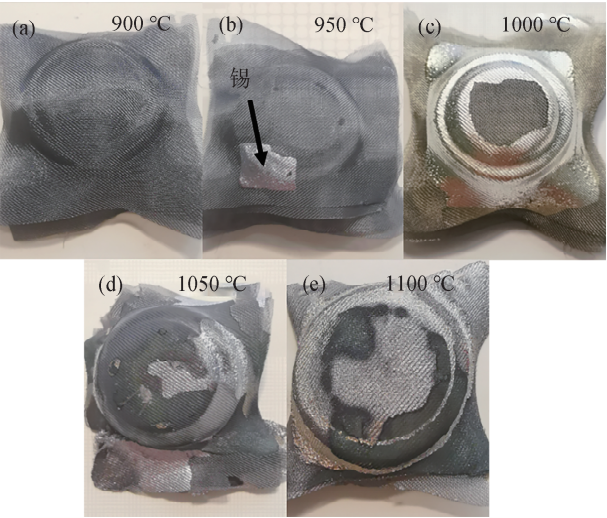


图 3 不同实验温度下的 Sn-CPS 结构
Fig. 3 Sn-CPS structures at different experimental temperatures

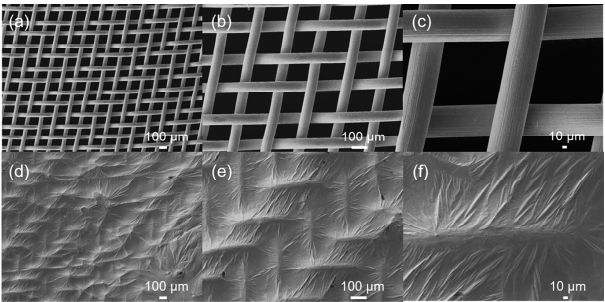


图 4 不同处理方式下的钨筛网 SEM 图像
(a, b, c)超声清洗后的原始钨筛网;(d, e, f)950 ℃液态 Sn 润湿后的钨筛网
Fig. 4 SEM images of tungsten mesh under different processing methods
(a, b, c)Original tungsten mesh after ultrasonic cleaning; (d, e, f) 950 ℃ tungsten mesh wetted by liquid Sn

图 4 为原始钨筛网和 950 ℃下液态 Sn 覆盖钨筛网的 SEM 图像,液态 Sn 由于毛细作用力而吸附在钨丝上并润湿钨筛网。在 950 ℃下,SEM 图像表明在液态 Sn 覆盖钨筛网的位置,液态 Sn 完整地包裹钨筛网。因此,液态 Sn 覆盖钨筛网的位置表明液态 Sn 成功润湿钨筛网。随着实验温度的升高,液态 Sn 爬升到钨筛网表面的范围持续扩

大,表明液态 Sn 对钨筛网的润湿效果越好.

以上实验结果表明,液态 Sn 润湿 4 层 150 目钨筛网的阈值温度为 950 ℃. 且随着温度升高,液态 Sn 爬升到钨筛网表面的范围持续增大,液态 Sn 对钨筛网的润湿性越好. 液体表面张力与温度的关系^[17]

$$\sigma=\frac{K(T_0-T-\tau)}{A_m^{2/3}}\tag{1}$$

式中, A_m 为一个摩尔液态分子的表面积; K 为常数; T_0 为表面张力为零时的临界温度; τ 为温度常数. 由式(1)可知,温度和液体表面张力成正比,温度升高,毛细管中的液态 Sn 表面张力减小. 而毛细作用力与钨筛网的毛细管半径成反比,钨筛网的毛细作用力不变^[18]. 所以当温度超过 950 ℃时,钨筛网的毛细作用力大于液态 Sn 自身的重力和表面张力,使液态 Sn 爬升至钨筛网表面并润湿钨筛网.

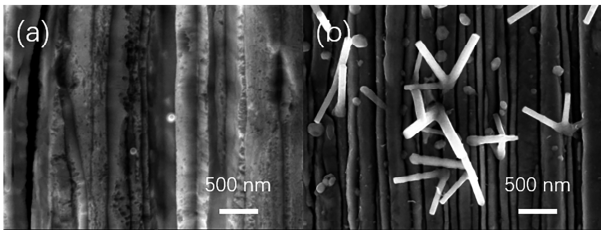


图 5 (a)原始钨筛网;(b)1050 ℃下液态 Sn 润湿后的钨筛网
Fig. 5 (a) Original tungsten mesh; (b) tungsten mesh wetted by liquid Sn at 1050 ℃

随后我们对实验温度 1050 ℃下被液态 Sn 润湿的钨筛网进行稀盐酸处理,洗去钨筛网表面附着的液态 Sn. 图 5 分别为原始钨筛网和润湿后经稀盐酸处理后钨筛网的 SEM 图像. 我们发现,与原始钨筛网相比,经液态 Sn 润湿后的钨筛网在钨丝表面出现大量的棒状结构,分布范围宽广,棒状结构的长度约 500 nm 左右,并且与钨丝基底相连.

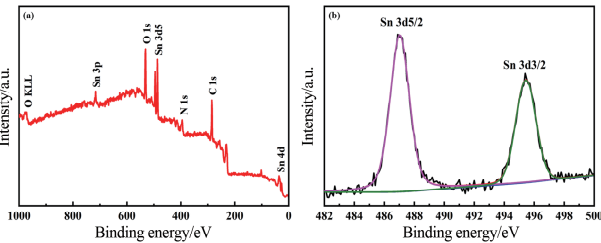


图 6 棒状结构 XPS 谱图
Fig. 6 XPS spectrum of rod structure

为探究棒状结构的成分组成,用 X 射线光电

子能谱仪(XPS)对棒状结构进行分析. 图 6a 为 XPS 的全谱图,图 6b 和 6c 分别为 Sn 元素和 O 元素的精细谱. 由 XPS 全谱可知,样品仅有锡(Sn)、氧(O)、碳(C)、氮(N)四种元素的特征峰,没有其他元素的特征峰. 图 6b Sn 光谱显示了两个特征峰,结合能分别为 487. 0 和 495. 4 eV,分别对应 Sn3d_{3/2}和 Sn3d_{5/2} 轨道信号,峰间距为 8. 4 eV. 结合标准 XPS 谱图^[19],我们可以得出,棒状结构为 SnO₂ 纳米晶. 这是因为实验所用管式炉的真空度只有 10 Pa,管式炉中存在少量氧气,管式炉中氧含量约为 1. 77 ppm. 当实验温度达到 1050 ℃时,在高温作用下,液态 Sn 与管式炉中的氧气反应生成 SnO₂ 纳米棒.

3. 2 高密度等离子体环境下液态 Sn 对 CPS 结构的腐蚀

我们将润湿后的 Sn-CPS 结构放到直线装置中,利用高密度氢等离子体对其进行辐照;然后用稀盐酸洗去钨筛网表面附着的 Sn,将辐照结果与液态 Sn 润湿后未经氢等离子体辐照的钨筛网进行对比,结果见图 7.

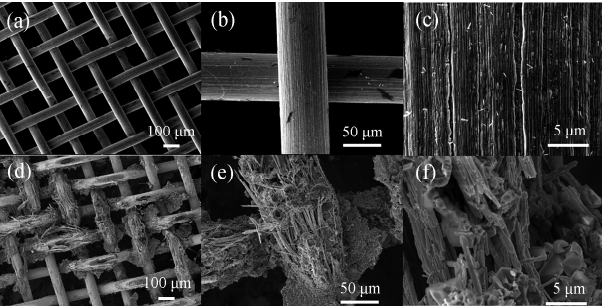


图 7 不同方式处理液态 Sn 润湿后的钨筛网
(a, b, c) 液态 Sn 润湿后未处理的钨筛网; (d, e, f) 液态 Sn 润湿后经氢等离子体辐照的钨筛网
Fig. 7 Tungsten mesh wetted by liquid Sn in different ways
(a, b, c) Untreated tungsten mesh after liquid Sn wetting; (d, e, f) tungsten mesh irradiated by hydrogen plasma after liquid Sn wetting

图 7a~7c 是未经氢等离子体辐照的液态 Sn 润湿后的钨筛网,钨丝表面出现 SnO₂ 棒状结构,但并没有出现明显损伤. 但是润湿后的钨筛网经氢等离子体辐照后出现较为严重损伤,如图 7d~7f 所示,在被液态 Sn 润湿又经过氢等离子体辐照的钨筛网表面,出现钨丝破裂的现象. 在液态 Sn 润湿钨筛网过程中,考虑到液态 Sn 对钨的溶解度极为有限(2273 K 温度下为 0. 001 at%),钨很难被液态 Sn 溶解腐蚀. 此外,在没有氧气的存在下,液

态 Sn 在筛网中的滞留不足以造成钨筛网的断裂。例如 Morgan 等人的研究结果表明, Sn-CPS 结构在氢等离子体的辐照下没有观察到钨筛网断裂的现象^[11]。因此,本实验中的筛网断裂可能存在另一种作用机制。钨丝在制造过程中会在表面形成大量缺陷和孔隙,在润湿过程中液态 Sn 会通过筛网表面的微结构进入到筛网表层基体中;结合环境存在一定量的氧氛围,氧的存在会对筛网中渗入的液态 Sn 发生氧化作用,而氧化形成的 SnO_2 则进一步挤压微米筛网表面的孔隙。在氢等离子体辐照环境下,氢等离子体可以有效地与筛网孔隙中滞留的液态 Sn 以及 SnO_2 反应,导致氢更容易进入筛网基体中,产生氢致硬化效应^[20]。此外,筛网在辐照过程中会产生蒸汽屏蔽作用下的温度振荡^[21],发生一定的膨胀收缩^[22]。在上述挤压、硬化和膨胀收缩等综合作用下,钨筛网最终发生局部断裂。上述协同损伤机理解释尚未得到实验验证,后续将进行进一步的实验研究。

4 结 论

本文利用课题组真空管式炉以及等离子体直线装置,研究了静态高温环境下,液态 Sn 与钨筛网的相容性,高密度氢等离子体环境下液态 Sn 对钨筛网的腐蚀,得出结论如下:

(1) 在少量氧气存在的条件下,液态 Sn 润湿 4 层 150 目钨筛网所需的阈值温度为 950 °C,完全润湿的温度为 1050 °C;温度越高,液态 Sn 润湿钨筛网的面积越大,润湿效果越好。

(2) 在 1050 °C 和少量氧气存在的条件下,液态 Sn 润湿后的钨筛网,由于管式炉中少量氧气的存在,液态 Sn 与氧气发生氧化反应在钨丝表面生成 SnO_2 棒状结构。

(3) 在经离子通量为 $7.7 \times 10^{-22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、热负荷为 $54.55 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 的氢等离子体辐照后,液态 Sn 润湿后的钨筛网表面出现较为严重的断裂现象。这可能是由氢等离子体与 SnO_2 纳米棒之间的挤压、硬化和膨胀收缩等的协同作用导致的。

参考文献:

[1] Morgan T W, Rindt P, van Eden G G, *et al.* Liquid metals as a divertor plasma-facing material explored using the Pilot-PSI and Magnum-PSI linear devices Plasma [J]. Phys Control Fusion, 2018, 60: 014025.

[2] Coenen J W, De Temmerman G, Federici G, *et al.* Liquid metals as alternative solution for the power exhaust of future fusion devices: status and perspective [J]. Phys Scr, 2014, T159: 014037.

[3] Miloshevsky G V, Hassanein A. Modelling of Kelvin-Helmholtz instability and splashing of melt layers from plasma-facing components in tokamaks under plasma impact [J]. Nucl Fusion, 2010, 50: 115005.

[4] Bühler L, Mistrangelo C, Najuch T. Magneto-hydrodynamic flows in model porous structures [J]. Fusion Eng Des, 2015, 98-99: 1239.

[5] Evtikhin V A, Vertkov A V, Lyublinski I E, *et al.* Research of lithium capillary-pore systems for fusion reactor plasma facing components [J]. J Nucl Mater, 2002, 307-311: 1664.

[6] Pistunovich V I, Vertkov A V, Evtikhin V A, *et al.* Research of the capillary structure heat removal efficiency under divertor conditions [J]. J Nucl Mater, 1996, 233-237: 650.

[7] Tabarés F L, Oyarzábal E, Tafalla D, *et al.* Generation and transport of atomic lithium during the exposure of liquid metals to hot plasmas in TJ-II [J]. Nucl Mater Energy, 2018, 17: 314.

[8] Rindt P, Korving S Q, Morgan T W, *et al.* Performance of liquid-lithium-filled 3D-printed tungsten divertor targets under deuterium loading with ELM-like pulses in Magnum-PSI [J]. Nucl Fusion, 2021, 61: 066026.

[9] Lyublinski I, Vertkov A, Evtikhin V, *et al.* Module of lithium divertor for KTM tokamak [J]. Fusion Eng Des, 2012, 87: 1719.

[10] Vertkov A, Lyublinski I, Zharkov M, *et al.* Liquid tin limiter for FTU tokamak [J]. Fusion Eng Des, 2017, 117: 130.

[11] Morgan T W, van den Bekerom D C M, De Temmerman G. Interaction of a tin-based capillary porous structure with ITER/DEMO relevant plasma conditions [J]. J Nucl Mater, 2015, 463: 1256.

[12] Kvon V, Al R, Bystrov K, *et al.* Tin re-deposition and erosion measured by cavity-ring-down-spectroscopy under a high flux plasma beam [J]. Nucl Fusion, 2017, 57: 086040.

[13] Nygren R E, Tabarés F L. Liquid surfaces for fusion plasma facing components-a critical review. Part I: Physics and PSI [J]. Nucl Mater Energy, 2016, 9: 6.

[14] Lyublinski I E, Vertkov A V, Zharkov M Y, *et al.*

Selection of materials for tokamak plasma facing elements based on a liquid tin capillary pore system [J]. J Phys: Conf Ser, 2016, 748: 012014.

[15] Lyublinski I E, Vertkov A V. Comparative assessment of application of low melting metals with capillary pore systems in a tokamak [J]. Fusion Eng Des, 2014, 89: 2953.

[16] 陈波, 王宏彬, 韦建军, 等. 氢等离子体特性及其对钨的辐照行为研究[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2021, 58: 054001.

[17] 王旭艳, 薛松柏, 禹胜林, 等. 温度与镀层对 Sn-Ag-Cu 无铅钎料润湿性的影响[J]. 焊接学报, 2005 (10): 93.

[18] Ye Z, Ma X, He P, *et al.* The investigation of plasma-induced wettability of liquid tin-capillary porous system [J]. Nucl Mater Energy, 2019, 20: 100694.

[19] Wang Y, Ma C, Sun X, *et al.* Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles with a surfactant-mediated method [J]. Nanotechnology, 2002, 13: 565.

[20] Li Y, Morgan T W, Terentyev D, *et al.* Three mechanisms of hydrogen-induced dislocation pinning in tungsten [J]. Nucl Fusion, 2020, 60: 086015.

[21] van Eden G G, Kvon V, van de Sanden, *et al.* Oscillatory vapour shielding of liquid metal walls in nuclear fusion devices [J]. Nat Commun, 2017, 8: 192.

[22] Ou W, Brochard F, Morgan T W. Bubble formation in liquid Sn under different plasma loading conditions leading to droplet ejection [J]. Nucl Fusion, 2021, 61: 066030.

引用本文格式:

中 文: 高英玮, 王博, 郭恒鑫, 等. 高温及等离子体环境下液态锡与钨筛网的相容性研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2022, 59: 054002.

英 文: Gao Y W, Wang B, Guo H X, *et al.* Study on compatibility of liquid Sn and tungsten mesh under high temperature and plasma environment [J]. J Sichuan Univ: Nat Sci Ed, 2022, 59: 054002.