

面向等离子体壁材料的腐蚀行为与涂层防护综述

龙海川¹, 邱长军¹, 郑鹏飞², 刘豪¹, 陈勇¹

(1.南华大学 机械工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2.核工业西南物理研究院, 成都 610225)

摘 要: 面向等离子体材料 (Plasma Facing Materials, PFMs) 可保护磁约束核聚变装置部件, 使此部件不受芯部边缘等离子体的影响, 但等离子体与壁相互作用 (Plasma-Wall Interactions, PWI) 所引起的高温腐蚀、辐射损伤和燃料滞留等问题已然成为先进核聚变装置的发展瓶颈。目前, 低 Z 材料 (C、Be) 掺杂元素合金化、高 Z 材料 (W、Mo) 掺杂元素合金化以及不锈钢防护涂层是面向等离子体壁材料缓解等离子体作用的首选防护涂层。阐述了固体等离子体壁材料的一般腐蚀机制和常见 PFMs 的主要特征, 发现热流等离子体作用下的壁蒸发和溅射是造成壁材料腐蚀的主要原因, 而粒子辐照带来的组织结构缺陷将增强氢同位素在壁材料中的溶解与扩散, 并随杂质共同沉积在壁材料表面。其次, 重点综述了国内外关于等离子体作用下碳壁、钨壁、铍壁材料蒸发与溅射引起的腐蚀和碳氢结合的化学腐蚀原理, 以及在此基础上开发出的碳基复合材料、钨基复合材料和不锈钢防护涂层等离子体壁材料的最新研究进展, 对比发现高 Z 合金化的防护涂层和制备技术具有巨大的应用前景。最后分析了当前已开发的耐热腐蚀和等离子体相容性良好的壁材料亟待解决的一些关键基础问题, 提出了未来 PFMs 的主要技术方向和发展趋势, 期望为极端工况下服役的聚变反应堆新型防护涂层材料的研发提供重要参考。

关键词: 面向等离子体材料; 高温腐蚀; 辐射损伤; 蒸发/溅射; 防护涂层

中图分类号: TL631; TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0123-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.013

Review on the Corrosion Behavior and Coating Protection of Plasma Facing Materials

LONG Hai-chuan¹, QIU Chang-jun¹, ZHENG Peng-fei², LIU Hao¹, CHEN Yong¹

(1.School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2.Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610225, China)

ABSTRACT: Plasma facing materials (PFMs) are used to protect the components of magnetic confinement nuclear fusion devices from the plasma at the core edge, but the problems of high temperature corrosion, radiation damage and fuel retention of plasma-wall interactions (PWI) have become the development bottleneck of advanced nuclear fusion devices. The alloying of

收稿日期: 2020-05-22; 修订日期: 2020-07-21

Received: 2020-05-22; Revised: 2020-07-21

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFE0301300)

Fund: Supported by National Key Research and Development Project (2017YFE0301300)

作者简介: 龙海川 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: LONG Hai-chuan (1995—), Male, Master, Research focus: material surface modification.

通讯作者: 邱长军 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面改性及激光增材制造。邮箱: qiuchangjun@hotmail.com

Corresponding author: QIU Chang-jun (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: material surface modification and laser additive manufacturing. E-mail: qiuchangjun@hotmail.com

引文格式: 龙海川, 邱长军, 郑鹏飞, 等. 面向等离子体壁材料的腐蚀行为与涂层防护综述[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 123-133.

LONG Hai-chuan, QIU Chang-jun, ZHENG Peng-fei, et al. Review on the corrosion behavior and coating protection of plasma facing materials[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 123-133.

doped elements of both low-Z materials (C, Be) and high-Z materials (W, Mo), and stainless steel are currently the preferred protective coatings for plasma wall materials to relieve the effect of plasma. This paper describes the general corrosion mechanism of solid plasma wall materials and the main characteristics of common PFMs, indicating that wall evaporation and sputtering under the action of hot plasma are the main corrosion behaviors of wall materials, and the structural defects caused by particle irradiation will increase the dissolution and diffusion of hydrogen isotopes in the wall material, deposited on the surface of the wall material along with impurities. Then, the paper focuses on the Chinese and international researches about the corrosion degree caused by the evaporation and sputtering of carbon wall, tungsten wall and beryllium wall materials under the action of plasma and the chemical corrosion principle of hydrocarbon combination, and the latest research progress of carbon-based composite materials, tungsten-based composite materials and stainless steel protective coating plasma wall materials developed on this basis, and the comparison shows that high-Z alloyed protective coatings and preparation technologies have huge application prospects. Finally, the paper analyzes some of the key basic problems that have to be solved in the current development of heat-resistant corrosion and good plasma compatibility wall materials, and proposes the main technical directions and development trends of PFMs in the future. It is expected to provide an important reference for the research and development of new protective coating materials used in extreme conditions of fusion reactors.

KEY WORDS: plasma facing materials; high temperature corrosion; radiation damage; evaporation/sputtering; protective coatings

随着能源危机和环境问题的出现, 清洁安全的核聚变能被认为是未来解决这些问题的有效途径之一^[1]。磁约束托卡马克 (Tokamak) 是实现氘氚反应 (D-T) 而释放能量的可控热核聚变装置, 但要实现高约束稳定运行的关键在于 PFMs 选择, 尤其是直接与等离子体接触的偏滤器/限制器和第一壁^[2]。处于等离子体不稳定事件时, PFMs 将承受来自芯部高通量粒子流 ($10^{22} \sim 10^{24}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$) 的冲击以及核聚变反应产物高能中子 (14 MeV) 的影响^[3,4]。例如, 在 1~3 ms 期间, 等离子体中断, 迫使偏滤器内壁的热负荷超过 $0.5 \sim 5 \text{ MJ/m}^2$, 受到粒子通量约为 $10^{23} \sim 10^{24}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 的氘 (氚) 离子和 $10^{22} \sim 10^{23}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 的氢离子冲击^[5,6]。壁表面将会发生机械疲劳、辐照损伤、材料腐蚀等行为, 增强了氢同位素在壁材料中的溶解与扩散, 并与其他杂质离子共同沉积在壁材料表面, 从而提高了氢同位素的滞留量^[7]。同时, 等离子体作用下的壁材料蒸发/溅射引起的腐蚀产物, 会成为污染芯部等离子体的主要来源之一, 无疑会给聚变反应堆的操作可行性带来巨大挑战。因此, 耐热腐蚀和抗辐照损伤的 PFMs 研究, 将会成为未来核聚变能能否稳定高效使用的首要前提。

目前, 我国聚变实验反应堆 (CFETR) 要求实现占空比 0.3~0.5 的稳态运行和自给自足的氚育种比 (Tritium Breeding Ratio, TBR) 大于 1.0, 偏滤器将承受超过 20 MW/m^2 的热负荷^[8]。近些年来, 国内外学者对应用于 JET、DIII-D、T-10、HL-2A 和 ASDEX-Upgrade 等聚变装置中的碳基复合材料、钨基材料、铍以及不锈钢防护涂层等离子体壁材料开展了大量研究^[9-12]。了解 PWI 引起壁材料蒸发与溅射的腐蚀行为与机理, 对开发新型防护涂层材料研究具有重大意义。

1 面向等离子体壁材料概述

1.1 面向等离子体壁材料的腐蚀机制

众所周知, PFMs 处于高热流与强磁场的极端环境中, 且直接与来自芯部的高能等离子体接触, 致使 PFMs 表面承受高能粒子流的冲击以及稳态或异常事件引起的瞬态热流。特别是核聚变装置中等离子体放电中断 (Disruption)、垂直不稳定性位移 (Vertical Displacement Effects, VDEs)、逃逸电子 (Run-away Electron, RE) 以及边缘局域模 (Edge Localized Modes, ELMs) 等事件中, PWI 引起的物理和化学溅射、蒸发和熔化、化学腐蚀以及辐射增强升华等现象^[13-15]。此外, 等离子体和高能中子辐照作用下, 固体材料组织结构将出现辐照脆化硬化、界面开裂、晶粒长大以及起泡等缺陷, 迫使 PFMs 发生腐蚀与再沉积。而在该过程中, 将不可避免地出现燃料滞留和降低聚变反应堆中等离子体品质问题^[16-18]。其中, PFMs 在热流等离子体作用下的腐蚀机制如图 1 所示, 壁原子蒸发与溅射是等离子体作用下壁材料腐蚀的主要因素。

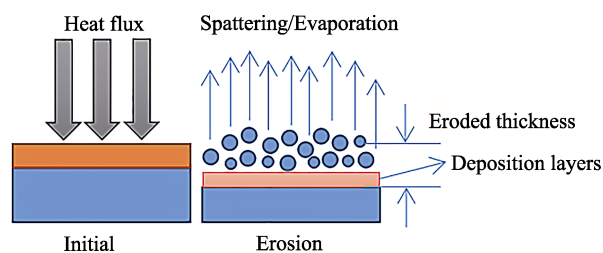


图 1 壁材料在热流等离子体作用下的一般腐蚀机制示意图
Fig.1 Schematic diagram of the general corrosion mechanism of wall materials under the action of hot plasma

1.2 面向等离子体壁材料的主要特征

目前,国内外学者对解决 PWI 引起的高温腐蚀、辐照损伤和燃料滞留等问题的研究主要集中在两个方面:一是提高 PFMs 本身的综合性能;二是增强核心等离子体稳定性。普遍认为,理想的 PFMs 需要同时具备耐高温腐蚀、热导率高、物理和化学溅射率低、燃料滞留量低、等离子体相容性良好以及使用寿命长等特点。目前,核聚变反应堆中的 PFMs 主要包括:低 Z 材料(C 、 Be)、高 Z 材料(W 、 Mo)以及合金化涂层。其中,碳及其复合材料具有耐高温、热导率高、等离子体相容以及机械性能良好等优点,但其缺点在于,碳与氢同位素易生成碳氢化合物而导致燃料滞留严重,且在高温下容易发生化学溅射^[19]。铍具有热导率高、中子吸收截面小且散射截面大、燃料滞留量低等特点,但本身固有的熔点低、抗热冲击性差、易腐蚀、有毒性、易爆性等缺点,限制了其在未来聚变反应中的应用^[20]。高 Z 材料的 W 和 Mo 都具有熔点高、物理溅射阈值高、热机械性能优异且燃料滞留量小等优点。然而,少量的高 Z 材料进入聚变堆芯部将会造成等离子体辐射,甚至可能导致等离子体放电停止,影响聚变反应堆装置的安全性^[21,22]。因此,掺杂单一或多种组元的合金化涂层成为近些年 PFMs 发展的重要方向之一。

2 碳壁

碳具有耐高温性、高热导率、较低的原子序数、良好的等离子体相容性和热机械性能,被广泛应用于核聚变装置中的 PFMs。但国内外研究发现,碳层存在严重的燃料滞留和热化学腐蚀^[23]。而通过制备掺杂元素的碳基复合涂层 B_4C 、 TiC 、 SiC 等,可有效抑制氢循环,能够大幅度减轻壁材料的蒸发/溅射和化学腐蚀^[24]。

2.1 等离子体作用下的碳壁腐蚀

2.1.1 蒸发/溅射

随着磁约束聚变装置的不断发展,国内外学者对等离子体与碳壁相互作用引起的腐蚀行为开展了大量的研究,而由高通量粒子流轰击造成的碳材料蒸发/溅射成为目前的研究重点。研究发现,在中断 100 μs 内,碳等离子体强度达到 $10^6 W/cm^2$ 辐射通量,这是造成偏滤器表面腐蚀的主要原因^[25]。对于 HL-2M 限制器,碳壁表面的粒子能量为 400 eV 时,所造成的总溅射产率为 0.02,此时碳壁腐蚀率达 0.2 nm/s^[26]。此外,为了避免碳材料发生脆性破坏,需要保持能量密度处于 100 mJ/($m^2 \cdot s^{1/2}$)的脆性破坏阈值以下^[27]。

Krauzv 等^[28]利用回旋加速器研究了剂量为 $10^{21} \sim 10^{22}$ ions/ m^2 的氘等离子体辐照对碳壁引起的腐蚀行为。研究发现,碳材料的腐蚀系数上升了 1 倍,SEP NB-31 碳复合材料的腐蚀系数上升了 2 倍,而热解石墨的腐蚀系数上升了 5 倍。Xu 等^[29]利用蒙特卡罗程序,模拟了 EAST 边缘等离子体参数($T_e=20$ eV 和 $n_e=10^{18} m^{-3}$)对未掺杂石墨腐蚀与再沉积的影响。发现在碳杂质含量(以原子数分数计) f_c 为 5%和碳溅射产额 Y_{ch} 为 2%时,材料表面以碳沉积为主,如图 2a 所示。值得一提的是,当等离子体中硅杂质 f_{Si} 达到 2%时,将导致碳沉积增多;并且在 f_c 为 2%或 Y_{ch} 为 5%时,也会导致碳材料表面腐蚀。此外,Sizyuk 等^[30]利用激光等离子体模拟磁聚变能反应中碳靶腐蚀情况,得到在 10 ns 激光脉冲、10 μm 光斑、能量密度为 $5 \times 10^{10} W/cm^2$ 和 $5 \times 10^{11} W/cm^2$ 条件下,碳腐蚀厚度与剖面形状如图 2b 所示。结果表明,等离子体强度增加了 10 倍,碳靶表面腐蚀深度增加了 2 倍。与文献[31]采用的三维蒙特卡罗程序计算出的聚变堆芯部等离子体强度与偏滤器内壁腐蚀的关系相吻合。

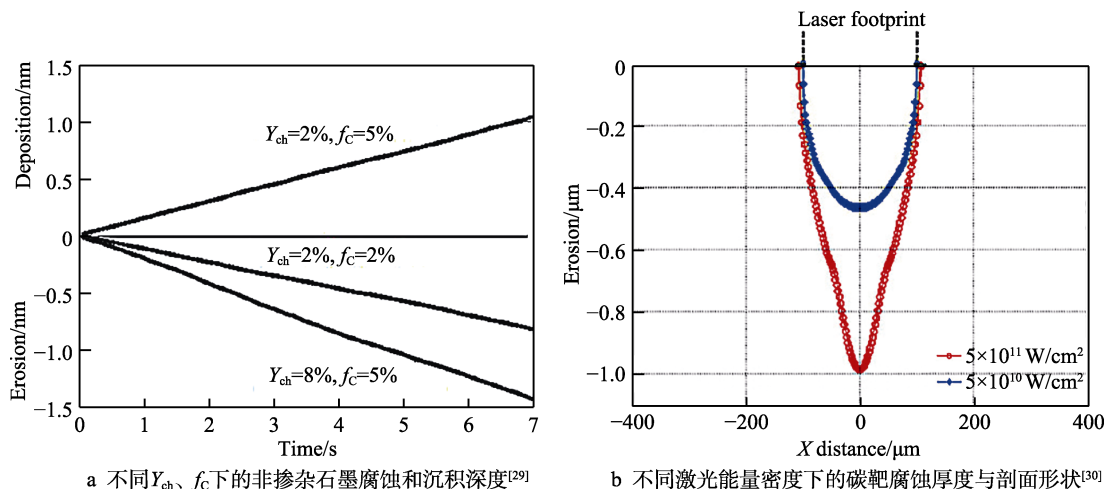


图 2 等离子体下石墨腐蚀情况

Fig.2 Graphite corrosion under plasma: a) Corrosion and deposition depth of undoped graphite under different Y_{ch} and f_c ; b) Corrosion thickness and cross-sectional shape of carbon target under different laser energy density

2.1.2 C_xH_y化学腐蚀

碳氢化合物的产生是碳壁发生燃料滞留和化学腐蚀的主要因素之一,因此研究碳氢结合机制对碳壁有着至关重要的作用。Svechnikov等^[32]研究了高D/C比的碳氘(C—D)薄膜在T-10托卡马克等离子体放电中的再沉积情况。研究表明,氘的保留与sp³振动模式有关,而氘的解吸伴随着C—D_o键的断裂。与a-C:H薄膜不同的是,碳氘(C—D)薄膜很难形成C=C线性链。而对T-10托卡马克中游离的再沉积碳氢薄片分析发现,D₂(H₂)的热解吸光谱(Thermal Desorption Spectroscopy, TDS)曲线是由450~800 K和900~1000 K两组峰组成,氢同位素存在结合能大约为0.65 eV/H的弱物理吸附态和结合能为1.25 eV/H的强化学吸附态,而解吸有原子跳跃扩散和共振机制两种^[33]。此外,Stankevich等^[34]发现,在T-10托卡马克等离子体放电形成的均匀CD_x($x \sim 0.5$)薄膜上具有类似的氘原子解析机制,并且铁杂质原子对弱束缚态没有明显影响,但强键氢解吸可使活化能减少1 eV。

Pardanaud等^[35]使用拉曼显微技术表征了氢原子(保留同位素)与碳原子的化学键结合。对于碳或碳基复合材料,等离子体中,D参与C(sp³)—H和C(sp²)—H化学键,形成含D非晶态碳沉积(a-C:D)。Svechnikov等^[36]研究了T-10托卡马克装置中氘等离子体对石墨的腐蚀作用。研究表明,在壁温300~400 K的真空壁上沉积了高氘含量($x \sim 0.5$)的非晶态CD_x薄膜($x \sim 0.5$, 20~30 μm),CD_x膜的结构是一个复杂的非晶态碳氢-氘体系,其氢同位素(H+D)/C=1含量较高,碳原子处于sp³+sp²态(sp³的原子数分数大于60%)。类似的,Brzhezinskaya等^[37]对碳氢化合物($x \sim 0.5$)CD_x薄膜的TDS进行表征,发现H/C为0.6,sp²/sp³为0.37/0.63,而且sp³+sp²网络形成积累了大量的氢同位素和C_xH_y烃。

2.2 碳壁防护涂层

2.2.1 B/C涂层

硼可以有效降低杂质作用和氢循环,减轻壁材料的热化学腐蚀。与碳相比,虽然C/B涂层导热系数并不高(~20 W/(m·K)),但具有低化学物理溅射和离子激发解吸等优点。从20世纪90年代起,人们就已经对C/B涂层开展了大量的研究^[38,39]。例如,厚度170 μm和孔隙率3%的VPS-B₄C涂层,在TEXTOR限制器8 MW/m²的热负荷条件下,未出现明显的裂纹和脱落现象^[40]。Begrambekov等^[41]研究了在托卡马克装置上制备的晶态碳化硼涂层壁材料的腐蚀特性,发现碳化硼涂层的化学溅射、离子诱导解吸与辐射增强升华受到强烈抑制,说明其具有良好的耐高温腐蚀性。作为第一壁时,总腐蚀系数估计为0.01~0.03,并且在氢入射通量为10²³ atoms/m²时,B₄C涂层中氢的保留量达到饱和^[42]。值得一提的是,当壁材料表面

粒子通量为10²⁰/(m²·s)时,高腐蚀区域的腐蚀速率约为(1~3)×10¹⁸/(m²·s)。此外,Buzhinskij等^[43]介绍了在温度20~150 °C,等离子体电流为70 kA,氘/氢(H/D)=1,沉积速率为25 nm/sd的条件下,托卡马克T-11等离子体射击(8 s)渗硼(C₂H₁₂B₁₀)实验,获得了显微硬度为H10-600的可再生致密薄膜,可以有效抑制壁表面杂质行为和提高等离子体稳定性。对于原位渗硼后达100 nm厚度的非晶薄膜,在等离子体射击1~10 s内,腐蚀速率约为3~10 nm/s^[44]。

2.2.2 其余元素掺杂碳涂层

目前,Si和Ti等元素掺杂的石墨已广泛用于核聚变装置中面向等离子体壁材料^[45,46]。其中,SiC防护涂层是通过抑制化学溅射来减少等离子体壁材料的腐蚀量,以及增强碳反射来减少碳沉积^[47,48]。Li等^[49]采用化学蒸气反应(Chemical Vapor Reaction, CVR)和化学气相渗透(Chemical Vapor Infiltration, CVI)在石墨(成分为1%B₄C,2.5%Si,7.5%Ti)上制备SiC涂层,研究了离子通量在1.3×10¹⁸/(m²·s)时,氘离子轰击SiC涂层的保留行为。结果表明,氘容易被Si和C捕获,随氘离子注入量的增加,Si比C捕获的D量更多,并在离子通量为1.5×10²² D⁺/m²时,氘保留达到饱和。Liu等^[50]在温度为300~553 K时,研究了入射离子通量为(1~2)×10²⁰/(m²·s)的EAST氘离子在SiC涂层中的保留行为与涂层表面形貌变化。发现SiC涂层中具有较高的D保留量,而在EAST中,SiC涂层的D解吸峰值为810 K和940 K,且其表面形貌变化不明显。

TiC具有高熔点(~3473 K)、高热稳定性和化学稳定性等特点,也可用作核聚变装置中等离子体壁材料腐蚀的防护涂层。Gusev等^[51]检测了Globus-M托卡马克装置中Ti掺杂的再结晶石墨(RGTi)第一壁的化学成分和结构。发现部分区域遭到强烈腐蚀,表面出现明显的织构现象,并在RGTi中,检测到D占氢原子总含量(以原子数分数计)的0.002%,但壁成分中氘(氘)的保留量低于5%。值得一提的是,Coburn等^[52]发现Ti₃SiC₂和Ti₂AlC在电热等离子体流(He,0.9~1 GW/m²)中存在明显的表面破裂和材料喷射,腐蚀速率分别达到80~775 μm/s和85~470 μm/s,而β-3C化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)的碳化硅表面未破裂,平均腐蚀速率为23~128 μm/s。Ciupina等^[53]采用热离子真空电弧法(Thermionic Vacuum Arc, TVA)制备了C-W和C-Be纳米复合材料。C-W薄膜的平均晶粒直径为5 nm,具有明显的石墨化倾向和优异的摩擦学性能;C-Be薄膜为多晶结构,平均晶粒直径为8.6 nm,存在高碳区以及氧在表层的沉积。采用CVD在316L不锈钢上制备的C/W薄膜,经过300次氢等离子体轰击后,表面出现裂纹、空洞和线条,并且表面粗糙度也有所降低,但失重率比无碳化钨薄膜样品低^[54]。

3 钨壁

钨具有高熔点 ($\sim 3410^\circ\text{C}$)、物理溅射阈值高 ($\sim 200\text{ eV}$)、热机械性能优良且与氢同位素的亲活性较低等优点, 可有效减少燃料滞留, 降低热化学腐蚀, 近些年已被用于核聚变装置中, 并逐渐取代了全碳壁材料。然而, 钨表面暴露在低能 ($< 200\text{ eV}$)、高粒子通量 ($> 10^{21}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$) 的氢离子中, 组织结构不可避免地产生气泡、空洞和绒毛等缺陷, 甚至存在由蒸发和物理溅射产生的少量高 Z 杂质钨, 这些杂质进入芯部将会造成等离子体污染^[55-57]。

3.1 等离子体作用下的钨壁腐蚀

3.1.1 蒸发

处于瞬态热流等离子体中的钨, 将会出现烧蚀、熔层移动、液滴喷射和气化等现象。研究表明, 0.5 ms 内吸收 $1.5\text{ mJ}/\text{m}^2$ 的热能后, 每次脉冲都可观察到 $0.07\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 厚度的钨腐蚀现象^[58]。对于 ASDEX-U、TEXTOR、C-Mod 等装置, VDEs 造成的钨材料热腐蚀厚度达到 1 mm ^[26]。值得一提的是, 等离子体中断 1 ms , 将产生深度为 $100\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 的熔体层, 并伴随着几微米的熔体层蒸发。能量密度为 $30\text{ mJ}/\text{m}^2$ 的等离子体冲击 0.36 ms 后, 由钨材料蒸发而造成的钨损失小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ ^[59]。Jing 等^[60]研究了 EAST 偏滤器中 ELMs 引起的等离子体与钨壁的相互作用。发现当 $T_{\text{ELM}} < 2000\text{ eV}$ 和 $n_{\text{ELM}} < 5 \times 10^{19}\text{ m}^{-3}$ 时, 壁表面的饱和温度峰值将远小于钨熔点。随着 ELMs 的参数不断提高, 钨壁近表面将会发生熔化和蒸发。Ibano 等^[61]利用新开发的蒸气屏蔽粒子模拟程序 PIXY 对持续时间 0.2 ms 、热流密度 $1\sim 20\text{ GW}/\text{m}^2$ 的钨壁腐蚀进行表征。结果表明, 当 $t \approx 250\text{ }\mu\text{s}$ 时, 钨表面温度达到最大值; 当热流大于 $15\text{ GW}/\text{m}^2$ 时, W 蒸气消除了进入材料热流的 25%; 在 $2\text{ mJ}/\text{m}^2$ 时, 钨的总腐蚀厚度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。

3.1.2 溅射

等离子体作用下的溅射是钨离子进入芯部等离

子体的主要原因, 通过研究钨溅射引起的材料腐蚀, 对降低等离子体污染具有重要意义。采用高时空分辨率的 ASDEX Upgrade 测量发现^[62], 高密度条件下的溅射量是 ELMs 造成钨腐蚀的 90%。Brezinsek 等^[63]研究了 JET 偏滤器钨壁在连续 H 模式放电过程中(等离子体流为 $(5\sim 6) \times 10^{26}\text{ D}^+/\text{m}^2$ 溅射 900 s) 的腐蚀速率, 并通过 ERO 模拟了准稳态 H 模式下铍离子引起的钨溅射和再沉积。结果表明, ELMs 间钨腐蚀的极向分布主要遵循撞击离子通量分布, 腐蚀发生在 OSP 附近区域。ELMs 内腐蚀情况与 ELMs 间类似, 不过更靠近 SOL 区域, 且 ELMs 内的腐蚀范围更宽, 原子穿透深度更浅。此外, 等离子体中的铍离子浓度决定了钨溅射产额, 对偏滤器钨壁的腐蚀产生影响。例如, 当 C_{Be} 从 0.5% 增加到 1.0% 时, 钨的净腐蚀主要出现在 ISP 上, ELMs 内的再沉积比 ELMs 间要低。值得关注的是, 等离子体辐照会使钨产生界面损伤及硬化脆化现象。Books 等^[64]研究了两种不同尺寸的钨样品(直径 1 mm 和直径 1 cm) 暴露在 DIII-D 托卡马克偏滤器 (DiMES) 等离子体 ($T_e = 20\text{ eV}$, $n_e = 4.5 \times 10^{19}\text{ m}^{-3}$) 中, 在含 3% 的碳杂质条件下的腐蚀情况。结果表明, 直径 1 cm 样品的平均净腐蚀为 5.9 nm , 净/总腐蚀比为 0.26 ; 直径 1 mm 样品的总腐蚀速率为 1.90 nm/s , 净/总腐蚀比为 0.29 。同时, 发现偏滤器径向和环向的腐蚀情况存在一定程度的差异。Schmid 等^[65]采用一种测量 Be 迁移的欧姆射击 (80295) 和一种基于 ELM 间的 H-Mode 射击 (83559)^[66] 等离子体, 利用 WALLDYN 计算 JET-ILW 中的钨腐蚀和沉积。结果表明, 钨腐蚀主要由自溅射引起的杂质所决定, 其中 H 模式下的钨的总腐蚀速率峰值为 $1.4 \times 10^{19}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$, 比欧姆模式低 10 倍。而偏滤器靶接近 80% 时, H 模式下, 钨的净腐蚀率峰值为 $4 \times 10^{18}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$, 如图 3 所示。

Hu 等^[67]采用一种二维空间和三维速率 ($2\text{d}3\text{v}$) 粒子单元代码 (Particle-In-Cell, PIC) 和蒙特卡罗程序, 模拟了 EAST 偏滤器瓷砖间隙中的等离子体行为和钨腐蚀。将 Li^+ 、 C^+ 、 C^{2+} 、 C^{3+} 、 Ne^+ 、 Ne^{2+} 、 Ar^+ 、

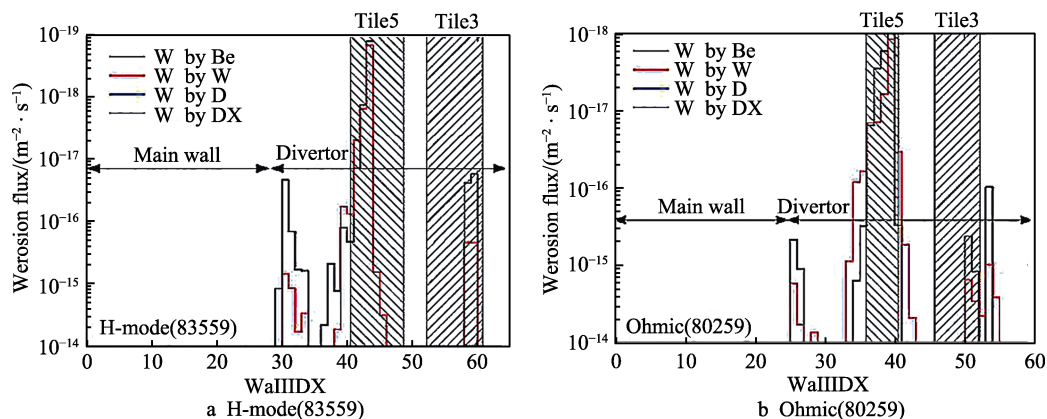


图 3 不同杂质离子对钨腐蚀的极向变化^[65]

Fig.3 Polar changes in tungsten corrosion with different impurity ions^[65]

Ar²⁺作为杂质处理, 杂质密度为 D 等离子体密度的 1% ($n_{\text{imp}}=1.0 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$), 得到偏滤器偏远处顶部表面间隙 (Loc A) 和右侧最大腐蚀区 (Loc B) 的腐蚀速率, 如表 1 所示。数据表明, 杂质离子对钨的物理溅射明显高于 D 离子作用, 并且杂质离子的质量和电荷数对钨腐蚀具有很大影响。同时, 利用沿靶面的平均物理溅射产额, 给出了相应腐蚀速率的计算公式, 如公式 1 所示。

$$R_{\text{Ero}} = \frac{Y^{\text{phy}} \Gamma M}{\rho N} \quad (1)$$

式中: R_{Ero} 为钨靶腐蚀率, Y^{phy} 为平均物理溅射产额, Γ 是杂质离子通量, M 是钨原子的摩尔质量, ρ 是靶材料密度, N 为阿伏伽德罗常数。根据 WI 谱线 (400.9 nm) 测得钨腐蚀通量的径向分布, 发现钨的总腐蚀主要是由碳杂质和氦等离子体产生的钨自溅射现象造成^[68]。

表 1 不同杂质离子对应于 Loc A 和 Loc B 处的腐蚀速率^[67]
Tab.1 Corrosion rates of different impurity ions at Loc A and Loc B^[67]

Impurity ion	Physical sputtering threshold energy/eV	Erosion rate/(nm·s ⁻¹)	
		Loc A	Loc B
D ⁺	209	0.05	0.04
Li ⁺	61	0.80	1.41
C ⁺	41	2.98	7.89
C ²⁺	41	4.37	12.33
C ³⁺	41	5.57	15.43
Ne ⁺	33	7.72	24.41
Ne ²⁺	33	10.17	32.87
Ar ⁺	33	23.85	82.03
Ar ²⁺	33	29.45	95.44

3.2 钨基材料防护涂层

国内外研究发现, 引入合金元素 (Ta、Y、Re 等) 以及采用氧化物/碳化物弥散强化 (Dispersion Strengthened, DS) 的方式, 可提高钨基材料机械性能、热疲劳性能和再结晶温度, 但部分钨合金在中子辐照下易产生脆性破坏, 如表 2 所示^[69-71]。研究表明, W-Ta 合金可以降低高能中子带来的辐照硬化、脆化, 缓解瞬态热负荷带来的冲击损伤^[72]。Wirtz 等^[73]利用电子束装置 (JUDITH), 在 ELMs 能量密度为 0.16~1.27 GW/m² 范围内, 对钨含量 (以质量分数计) 分别为 1% 和 5% 的 W-Ta 合金热震性能进行分析。结果表明, 5% 的 W-Ta 合金性能优于纯钨和 1% 的 W-Ta 合金, 并发现合金的晶粒尺寸、温度、应变率都是导致裂纹扩展的因素。Gonderman 等^[74]在 873、1023、1173 K 三种温度下, 研究了 W-Ta 合金 (1%, 3%, 5%Ta) 暴露在低能氦离子 (100 eV, 离子通量 $1.15 \times$

$10^{21} \text{ (m}^{-2} \cdot \text{s)}$) 中的结构性能变化。结果表明, 氦离子引起的合金表面退化与温度、钨浓度有关。与纯钨相比, 由于 W-Ta 合金存在轻微的晶格膨胀, 同时表面温度也升高, 使合金表面出现绒毛缺陷, 进一步说明了 W-Ta 合金表面形貌差异与不同钨浓度下的晶体结构有关。

表 2 常见钨基材料防护涂层

Tab.2 Common tungsten-based protective coatings

Type of reinforcement	Doped composition	Tungsten-based material system
Alloying	Cu	W-Cu alloy
	Ta	W-Ta alloy
	Ra	W-Ra alloy
	V	W-V alloy
	La	W-La alloy
	Y	W-Y alloy
	Ni	W-Ni alloy
Add second phase particles	TiC	W-DS alloys
	ZrC	
	Y ₂ O ₃	
	La ₂ O ₃	
	ThO ₂	

近些年的研究发现, 等离子体中少量的低 Z 杂质 (Be 和 C) 会影响到钨材料表面微结构的形成, 是因为在钨表面形成了一层 W-C 或 W-Be 保护涂层^[75]。Tokunaga 等^[76]采用电子束辐照系统, 在稳态 (1937 K, 1830 s) 和反复热载荷 (723~1524 K, 380 次) 下, 对钨和 W-1.1TiC 的辐照损伤行为进行研究。发现在稳态辐照下, 钨出现再结晶和晶粒长大, 在反复热载荷下, 出现粗糙度增加、界面开裂以及表面脱落等现象。然而, W-1.1TiC 在相同情况下没有出现类似现象, 表现出对热流更好的耐受性。Zhang 等^[77]通过旋压-轧制工艺制备了热导率为 159.1 W/(m·K), 韧脆转变温度为 873 K 的 W-K 合金, 利用电子束装置研究了吸收功率密度 (0.22~1.1 GW/m²) 对 W-K 合金抗热震性的影响。发现 W-K 合金的开裂阈值为 0.44~0.66 GW/m², 热流系数为 15.56~77.78 MW/(m²·s^{1/2})。对于能量密度超过 0.66 GW/m² 的合金, 其亚表面将发生再结晶行为, 而能量密度高于 1.1 GW/m² 的合金表面将产生裂纹。同样, Xie 等^[78]利用烧结-轧制工艺制备了 W-0.5%ZrC 合金 (W 质量分数为 0.5%), 在功率密度为 0.66 GW/m² 条件下热冲击 5 ms 后, 合金表面没有出现裂纹和熔化现象。但在能量密度为 0.44 GW/m² 下热冲击 5 ms 后, W-0.5%ZrC 合金表面出现了原生晶界裂纹。此外, 在能量密度高达 1.1 GW/m² 时, 合金表面才出现裂纹, 这是因为 W-0.5%ZrC 合金比 W-K 和 W-L₂O₃ 合金具有更高的裂纹阈值。

4 铍壁

铍属于低 Z 材料, 具有吸氧能力强、热导率高、中子吸收截面小且散射截面大、燃料滞留量低等优点, 但本身存在熔点低、抗热冲击能力差、高溅射、有毒性等缺陷, 限制了其在聚变装置中的广泛使用^[79]。目前, 铍壁在高通量等离子体的冲击下会产生物理溅射和蒸发现象, 这是铍壁异常腐蚀的主要因素。

4.1 溅射引起的铍壁腐蚀

众所周知, 由于铍拥有比碳壁更低的燃料滞留, 已成为核聚变装置中面向等离子体壁的候选材料之一。然而, 铍在高热流等离子体冲击下, 易发生溅射而出现腐蚀现象。Brezinsek 等^[80]利用光学发射光谱法在 JET 限制器区内观察到了 BeII 和 $\text{D}\gamma$, 发现 JET 中的有效铍腐蚀率约为碳的 2 倍。有研究表明, 与纯物理溅射相比, 通过高温化学辅助物理溅射 (Chemically Assisted Physical Sputtering, CAPS), 铍的腐蚀量增加了 $1/3$ ^[81]。在 JET-ILW 限制器运行期间, 铍的总腐蚀率为 4.1×10^{18} Be-atoms/s, 在正常状态下, 限制器中平面的净腐蚀率为 2.3×10^{18} Be-atoms/s, 相当于 0.8 g 的净腐蚀。此外, 在限制器中间, 发现铍的腐蚀最严重, 净腐蚀/总腐蚀的系数为 2, 说明至少存在 $10 \mu\text{m}$ 的腐蚀厚度。另外, 根据 RBS 测得第一次 ILW 等离子体放电过程中造成的铍壁局部腐蚀速率为 0.78×10^{18} Be-atoms/s, 约为 JET-C^[82]获得的腐蚀速率 (3.14×10^{19} C-atoms/s) 的 $1/4$, 主要原因是氘引起的碳化学腐蚀。Zhou 等^[83]采用热离子真空电弧沉积法, 在 JET 托卡马克限制器上制备了 Ni 层 ($2 \sim 3 \mu\text{m}$) 和铍涂层 ($7 \sim 9 \mu\text{m}$) 的夹层结构, 使用弹性背散射光谱 (Elastic Backscattering Spectrometry, EBS) 和扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 观测了样品在第一次 JET-ILW 运行期间的腐蚀情况。结果表明, 铍涂层发生严重的不均匀腐蚀, 存在大量铍液滴。当铍靶暴露在 D 或 He 等离子体中, 铍表面会形成密集的锥状结构, 并且氘离子产生的锥状结构更加清晰^[84]。

4.2 蒸发引起的铍壁腐蚀

除了溅射引起的腐蚀行为, 铍壁还存在高热负荷下的铍材料蒸发, 但目前针对铍蒸发的研究数据相对缺乏。Ibano 等^[61]利用 PIXY 程序, 计算了铍壁在热流密度为 10 GW/m^2 和有无蒸气屏蔽情况下蒸发引起的总腐蚀与铍壁表面温度随时间的变化曲线, 如图 4 所示。由于有效的蒸气屏蔽作用, 铍壁并没有达到沸点 ($\sim 3243 \text{ K}$), 并且一部分热流随蒸发散失导致表面温度有所下降。结果表明, 当热流小于 8 GW/m^2 时, 铍壁的腐蚀量较大; 当热流大于 15 GW/m^2 时, Be 蒸气消除了进入材料的 60% 热流。此外, 在 2 MJ/m^2

下, 铍的总腐蚀厚度约为 $5 \mu\text{m}$, 与等离子体枪 QSPA-Be 测试铍第一壁的实验观察值在相同范围内^[85]。2015—2016 年, 在 ILW-3 运行期间^[86], 采用了二次离子质谱法 (SIMS) 测量了 ILW-3 上内偏滤器 (Upper Inner Divertor, UID) 的铍沉积量, 发现至少存在 $10 \mu\text{m}$ 厚度, 比 2013—2014 年 ILW-2 运行期间外偏滤器上的铍沉积量明显降低。同时与以往放电运动相比, 除 UID 中的氘保留量无明显变化, 其余偏滤器中的氘保留量都有所降低, 可能是高功率等离子体放电引起的壁表面温度升高。

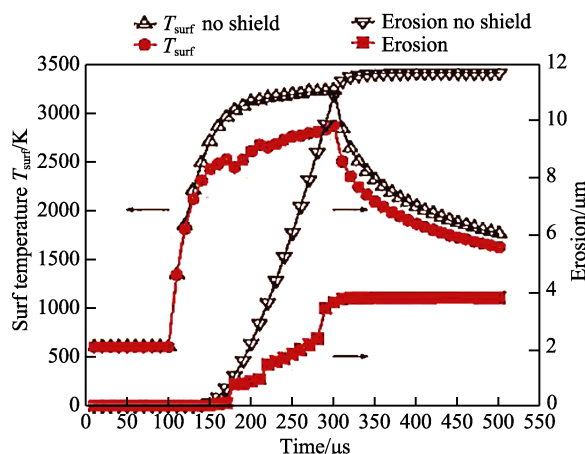


图 4 10 GW/m^2 热流下有无蒸气屏蔽情况下铍蒸发引起的总腐蚀与壁表面温度的时间关系^[61]

Fig.4 Time relationship between total corrosion caused by beryllium evaporation and wall surface temperature with heat flow of 10 GW/m^2 and with or without steam shield^[61]

5 不锈钢防护涂层等离子体壁材料

随着涂层制备技术的不断发展, 采用 PVD、激光熔覆、等离子喷涂、粉末冶金等工艺可制备出具有高温耐腐蚀性与抗辐照性能的涂层^[87]。TiN 因具有硬度高、耐腐蚀、化学稳定性良好等优点, 已被用作面向等离子体的表面材料。Jafari 等^[88]采用直流磁控溅射法在 316L 不锈钢 (SS316L) 上沉积 TiN 薄膜, 研究了经过退火温度 700°C 处理, 在 500 次氢等离子体辐照后, TiN/SS316L 薄膜的结构性能变化。结果表明, SS316L 样品受到严重的辐照损伤, 而 TiN/SS316L 样品表面无明显裂纹和线条。TiN/SS316L 薄膜经过三种不同退火温度 (500 、 600 、 700°C) 处理, 以及在 300 次氢等离子体辐照后, 均表现出类似的结构性能^[89], 进一步证实了 TiN/SS316L 具有作为托卡马克第一壁材料的潜在应用价值。此外, Xu 等^[90]研究了低能 (80 eV) 高通量氦离子 ($>10^{25} \text{ He/m}^2$) 在 $773 \sim 873 \text{ K}$ 下, 对低活化铁素体/马氏体钢 (Reduced Activation Ferritic/Martensitic, RAFM) F82H 性能的影响。研究表明, 暴露在高通量氦离子中的截面区出现了不同形状和尺寸的空洞, 深度大约为 $3.5 \mu\text{m}$; 根

据该实验结果和溅射产额 0.02 atom/ion , 估算了相同情况下氦离子对纯铁的腐蚀深度, 约为 $2.4 \mu\text{m}$ 。针对不同工况下的材料综合性能, 采用不同的表面改性技术与制备方法研发的不锈钢防护涂层将是未来 PFMs 的又一重要研究方向。

6 结论

核聚变装置中壁材料的腐蚀研究, 是减少氦气燃料滞留和降低芯部等离子体污染的关键。目前, 针对 PWI 引起的燃料滞留、高温腐蚀、辐照损伤问题, 掺杂部分 B、Ti、Si 可有效降低碳壁材料的化学腐蚀率并减少碳原子溅射产额。而采用与氢同位素结合的低化学活性元素制备成的钨基复合材料, 将显著减少钨壁材料中的储氦量, 并且可以显著提高钨的抗辐照损伤能力与热机械性能。因此, 低 Z、高 Z 合金化的新型防护涂层材料和制备技术将是未来固体 PFMs 的主要发展趋势。尽管国内外研究学者对面向等离子体壁材料的腐蚀行为及涂层防护开展了相关工作, 但当前实验采用的等离子体壁材料与实际工况要求的材料仍存在较大差异, 尤其在 PFMs 的耐热腐蚀和辐照损伤方面, 一些关键的技术和问题仍需进一步探讨和研发:

1) 探讨基于低 Z 和高 Z 材料的掺杂元素种类、成分含量、晶粒状态对复合涂层材料耐热腐蚀性的影响机制。考虑抗辐照损伤、耐蚀性能、高热负荷下的力学性能, 确定复合涂层材料成分与组织结构之间的关系, 从而发现性能最优的 PFMs。

2) 采用先进的表面涂层改性技术, 提高 PFMs 在不同极端工况下的耐热腐蚀性和抗辐照损伤的能力, 选择综合性能更适用于核聚变装置环境下的 PFMs 制备工艺和方法。例如, 热离子真空电弧法 (TVA)、等离子喷涂技术 (APS)、脉冲激光沉积法 (Pulsed Laser Deposition, PLD)、化学气相沉积法 (CVD) 和物理气相沉积法 (Physical Vapor Deposition, PVD) 等。

3) 研究杂质离子与壁材料原子结合、离子解吸对腐蚀的影响机制, 确定不同温度下面向等离子体壁材料与氢 (包括同位素)、氧和其他杂质离子所造成的化学腐蚀的机理, 以此建立基于低 Z、高 Z 及合金材料的化学腐蚀规律, 进一步通过添加部分元素 (例如 Cr、Si、Cu) 开发出耐热化学腐蚀的优异防护涂层。

4) 确定不同杂质离子质量、有效电荷数、冲击能对等离子体壁材料辐照损伤的影响, 特别是引起的微观结构效应对氢同位素溶解和扩散的影响规律。例如, 确定再结晶、界面破坏、空洞、疲劳裂纹等缺陷的能量阈值。

5) 中子辐照损伤是固体 PFMs 的一个关键问题, 应研究中子辐照材料表面温度、晶粒度、合金元素成分对材料辐照脆化硬化的影响, 结合优化的制备工艺

与强化手段, 研发出具有较高抗中子辐照性能的复合防护涂层材料。

6) 探索杂质粒子输运沉积在等离子体壁表面产生的混合层和化合物对固体壁材料力学性能和微观组织结构的影响, 综合考虑等离子体的各种物理机制及其协同作用下的杂质腐蚀、迁移、再沉积, 进一步了解聚变反应堆中 PWI 的行为, 为研发低成本、优良耐高温腐蚀性、抗辐照损伤、低燃料滞留率的工业化应用防护涂层材料提供重要参考价值。

参考文献:

- [1] NIE B J, NI M Y, LI F C, et al. Insights into fuel start-up and self-sufficiency for fusion energy: The case of CFETR[J]. Energy science and engineering, 2019, 7(2): 457-468.
- [2] SPILKER B, LINKE J, PINTSUK G, et al. Experimental study of ELM-like heat loading on beryllium under ITER operational conditions[J]. Physical scripta, 2016, 167: 014024.
- [3] FAN H Y, SUN T, WU Z J. Morphology and crystalline evolution of tungsten induced by low-energy helium ions irradiation[J]. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 2019, 319(1): 75-81.
- [4] JOFFRIN S, ABDUALLEV S, ABHANGI M, et al. Overview of the JET preparation for deuterium-tritium operation with the ITER like-wall[J]. Nuclear fusion, 2019, 59(11): 112021.
- [5] SKOVORODIN D I, PSHENOV A A, ARAKCHEEV A S, et al. Vapor shielding models and the energy absorbed by divertor targets during transient events[J]. Physics of plasmas, 2016, 23(2): 1-8.
- [6] DELZANNO G L, TANG X Z. Survivability of dust in Tokamaks: Dust transport in the divertor sheath[J]. Physics of plasmas, 2014, 21(2): 1-16.
- [7] 吴宝珍, 陈鸿, 孙森, 等. 氧化物陶瓷阻氦涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 132-140.
WU Bao-zhen, CHEN Hong, SUN Sen, et al. A review on oxide ceramics for tritium permeation barriers[J]. Surface technology, 2020, 49(4): 132-140.
- [8] WAN Y X, LI J G, LIU Y, et al. Overview of the present progress and activities on the CFETR[J]. Nuclear fusion, 2017, 57(10): 1-17.
- [9] CHEN C L, SUTRISNA. Influence of alloying elements, in-situ dispersoids and fabrication on microstructure and properties of W-(Ta,V,Ti) ODS alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 834: 154952.
- [10] CAI L Z, WANG J B, WU T, et al. Characterized the pattern of the material deposition in the HL-2A Tokamak[J]. Journal of nuclear materials, 2017, 485: 67-73.
- [11] DIEZ M, FIRDAOUSS M, RICHOU M, et al. Tungsten coatings repair: An approach to increase the lifetime of plasma facing components[J]. Fusion engineering and

- design, 2019, 146: 800-804.
- [12] MARTYNENKO Y V. Metal droplet erosion and shielding plasma layer under plasma flows typical of transient processes in Tokamaks[J]. Plasma physics reports, 2017, 43(3): 324-329.
- [13] YANG Z D, SHU S B, GAN K F, et al. Calculation of the heat flux on the first wall during disruption on Tokamak[J]. Journal of fusion energy, 2017, 36(1): 15-20.
- [14] LEHNEN M, ALONSO A, ARNOUX G, et al. Disruption mitigation by massive gas injection in JET[J]. Nuclear fusion, 2011, 51(12): 1-12.
- [15] HOPF C, JACOB W. Bombardment of graphite with hydrogen isotopes: A model for the energy dependence of the chemical sputtering yield[J]. Journal of nuclear materials, 2005, 342(1-3): 141-147.
- [16] DOERNER R P, RUDAKOV D L, CHROBAK C P, et al. Investigation of He-W interactions using DiMES on DIII-D[J]. Physical scripta, 2016, 167: 014054.
- [17] LIU X, LIAN Y Y, GREUNER H, et al. Irradiation effects of hydrogen and helium plasma on different grade tungsten materials[J]. Nuclear materials and energy, 2017, 12: 1314-1318.
- [18] ZHAO X M, SONG J P, YU Y, et al. Surface topography of CVD-W coatings on graphite substrate with a PVD-Si intermediate layer after thermal fatigue testing[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2016, 57: 134-138.
- [19] PITTS R A, COAD J P, COSTER D P, et al. Material erosion and migration in Tokamaks[J]. Plasma physics and controlled fusion, 2005, 47(12): 303-322.
- [20] ROTH J, TSITRONE E, LOARER T, et al. Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures[J]. Plasma physics and controlled fusion, 2008, 50(10): 103001.
- [21] KLEPPER C C, BORODIN D, GROTH M, et al. Estimates of RF-induced erosion at antenna-connected beryllium plasma-facing components in JET[J]. Physical scripta, 2016, 167: 014035.
- [22] PHILIPPS V. Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices[J]. Journal of nuclear materials, 2011, 415(1): 2-9.
- [23] LI J G, LUO G G, DING R, et al. Plasma facing components for the experimental advanced superconducting Tokamak and CFETR[J]. Physical scripta, 2014, 159: 014001.
- [24] 王凯凯, 李争显, 汪欣, 等. 石墨和 C/C 复合材料表面 ZrB_2 -SiC 陶瓷涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 103-112.
WANG Kai-kai, LI Zheng-xian, WANG Xin, et al. Research progress of ZrB_2 -SiC ceramic coating on graphite and C/C composites[J]. Surface technology, 2020, 49(1): 103-112.
- [25] HASSANEIN A, SIZYUK V, MILOSHEVSKY G, et al. Can Tokamaks PFC survive a single event of any plasma instabilities[J]. Journal of nuclear materials, 2013, 438: 1266-1270.
- [26] CAI L Z, LI J X. Preliminary investigation on the requirements of the first wall and limiter of HL-2M prior to its detailed design[J]. Physical scripta, 2015, 90(2): 25601-25609.
- [27] LOARTE A, LIPSCHULTZ B, KUKUSHKIN A S, et al. Chapter 4: Power and particle control[J]. Nuclear fusion, 2007, 47(6): 203-263.
- [28] KRAUZV I, MARTYNENKO Y V, SVECHNIKOV N Y, et al. Nanostructures in controlled thermonuclear fusion devices[J]. Physics-uspekhi, 2011, 53(10): 1015-1038.
- [29] XU Q, OHYA K, YANG Z S, et al. Monte carlo simulation of erosion and deposition behavior on SiC-coated graphite tiles in EAST[J]. Journal of nuclear materials, 2011, 415(1): 153-156.
- [30] SIZYUK T, HASSANEIN A. Scaling mechanisms of vapour/plasma shielding from laser-produced plasmas to magnetic fusion regimes[J]. Nuclear fusion, 2014, 54(2): 1-9.
- [31] SIZYUK V, HASSANEIN A. Damage to nearby divertor components of ITER-like devices during giant ELMs and disruptions[J]. Nuclear fusion, 2010, 50(11): 115004.
- [32] SVECHNIKOV N Y, STANKEVICH V G, LEBEDEV A M, et al. Temperature and spectroscopic characteristics of homogeneous co-deposited carbon-deuterium films produced in the T-10 Tokamak[J]. Plasma devices and operations, 2006, 14(2): 137-157.
- [33] SVECHNIKOV N Y, STANKEVICH V G, SUKHANOV L P, et al. Investigations of adsorption states of protium and deuterium in redeposited carbon flakes formed in Tokamak T-10[J]. Journal of nuclear materials, 2008, 376(2): 152-159.
- [34] STANKEVICH V G, SUKHANOV L P, SVECHNIKOV N Y, et al. Experimental and theoretical investigation of Fe-catalysis phenomenon in hydrogen thermal desorption from hydrocarbon plasma-discharge films from T-10 Tokamak[J]. European physical journal applied physics, 2017, 80(2): 20301.
- [35] PARDANAUD C, ADDAB Y, MARTIN C, et al. Raman microscopy as a defect microprobe for hydrogen bonding characterization in materials used in fusion applications[J]. Physica status solidi, 2015, 12(1-2): 98-101.
- [36] SVECHNIKOV N Y, STANKEVICH V G, KOLBASOV B N, et al. Cluster-type structure of amorphous smooth hydrocarbon CD_x films ($x \sim 0.5$) from T-10 Tokamak[J]. Journal of surface investigation X-ray synchrotron and neutron techniques, 2017, 11(6): 1208-1215.
- [37] BRZHEZINSKAYA M, SVECHNIKOV N Y, STANKEVICH V G, et al. Characterization of amorphous hydrocarbon CD_x films ($x \sim 0.5$) for energy storage applications[J]. Fullerene science and technology, 2020, 28(3): 173-178.
- [38] ALIMOV V K, SCHWÖRER R, SCHERZER B M U, et al. Thermal desorption of D_2 and CD_4 from bulk-boronized graphites[J]. Journal of nuclear materials, 1992, 187(3): 191-196.

- [39] WONG C P C. Innovative Tokamak DEMO first wall and divertor material concepts[J]. *Journal of nuclear materials*, 2009, 390: 1026-1028.
- [40] POSPIESZCZYK A, SCHWEER B, PHILIPPS V, et al. B₄C-limiter experiments at TEXTOR[J]. *Journal of nuclear materials*, 2003, 313: 223-229.
- [41] BEGRAMBEKOV L B, BUZHINSKIY O I. Features and advantages of boron carbide as a protective coating of the Tokamak first wall[J]. *Plasma devices and operations*, 2007, 15(3): 193-199.
- [42] BEGRAMBEKOV L, BUZHINSKY O, GORDEEV A, et al. TDS Investigation of hydrogen retention in graphites and carbon based materials[J]. *Physical scripta*, 2006, 108: 72-75.
- [43] BUZHINSKIY O I, BARSUK V A, OTROSHCHENKO V G, et al. Renewable boron carbide coating in plasma shots of Tokamak T11-M[J]. *Journal of nuclear materials*, 2009, 390: 996-999.
- [44] BUZHINSKIY O I, BARSUK V A, OTROSHCHENKO V G. Renewed first wall coating in plasma shots at the T-11M Tokamak[J]. *Fusion engineering and design*, 2010, 85(7-9): 1615-1617.
- [45] LIU Z J, GUO Q G, LIU L, et al. Improvements in performance and microstructure of doped graphites as plasma-facing materials by a new process[J]. *Fusion engineering and design*, 2007, 82(1): 55-59.
- [46] LUO G N, LIU G H, LI Q, et al. Overview of decade-long development of plasma-facing components at ASIPP[J]. *Nuclear fusion*, 2017, 57(6): 065001-065009.
- [47] GUO H Y, GAO X, LI J, et al. Recent progress on divertor operations in EAST[J]. *Journal of nuclear materials*, 2011, 415(1): 369-374.
- [48] CHEN J L, GAO F, LI J G, et al. Limiter material experiments towards long pulse operation in the HT-7 superconducting Tokamak[J]. *Journal of nuclear materials*, 2007, 363-365(1): 1334-1339.
- [49] LI Q, WANG W J, YANG Z S, et al. Deuterium retention in SiC coated graphite by D²⁺ implantation[J]. *Fusion engineering and design*, 2011, 86(9-11): 1689-1692.
- [50] LIU H D, ZHOU H S, ZHAO M Z, et al. A study on deuterium retention behavior of plasma-facing materials for EAST[J]. *IEEE transactions on plasma science*, 2018, 46: 2198-2202.
- [51] GUSEV V K, ALIMOV V K, ARKHIPOV I I, et al. Recrystallized graphite behavior as the first wall material in Globus-M spherical Tokamak[J]. *Journal of nuclear materials*, 2009, 386-388(2): 708-711.
- [52] COBURN J D, GEBHART T E, PARISH C M, et al. Surface erosion of plasma facing materials using an electro-thermal plasma source and ion beam micro-trenches[J]. *Fusion science and technology*, 2019, 75(7): 1-15.
- [53] CIUPINA V, MORJAN I, LUNGU C P, et al. Electron microscopy characterization of some carbon based nanostructures with application in divertors coatings from fusion reactor[J]. *Proceedings of SPIE-The international society for optical engineering*, 2011, 8104: 11-20.
- [54] JAFARI A, FAYAZ V, MESHKANI S, et al. Interaction between plasma and tungsten carbide thin films coated on stainless steel as Tokamak reactor first wall[J]. *Philippine journal of science*, 2018, 147(3): 537-543.
- [55] SUN F, NAKATA M, LEE S E, et al. Synergistic effects of high energy helium irradiation and damage introduction at high temperature on hydrogen isotope retention in plasma facing materials[J]. *Journal of nuclear materials*, 2020, 533: 152122.
- [56] GRIGOREV P Y, DUBINKO V I, TEREITYEV D A, et al. Deuterium accumulation in tungsten under low-energy high-flux plasma exposure[J]. *Journal of surface investigation X-ray synchrotron and neutron techniques*, 2014, 8(2): 234-238.
- [57] 齐艳飞, 王波, 周景一, 等. 核聚变装置中钨材料损伤行为的研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(7): 2262-2268.
- QI Yan-fei, WANG Bo, ZHOU Jing-yi, et al. Research progress in damage of tungsten and tungsten-base materials for nuclear fusion device[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2018, 47(7): 2262-2268.
- [58] FEDERICI G, ZHITLUKHIN A, ARKHIPOV N, et al. Effects of ELMs and disruptions on ITER divertor armour materials[J]. *Journal of nuclear materials*, 2005, 337-339: 684-690.
- [59] MILOSHEVSKY G, HASSANEIN A. Stability and erosion of melt layers developed on plasma facing components of Tokamaks[J]. *Nuclear fusion*, 2014, 54(4): 43016-43023.
- [60] OU J, LIN B B, ZHAO X Y. Numerical investigation of plasma-wall interaction during burst of ELMs in a Tokamak device[J]. *Physics of plasmas*, 2017, 24(1): 1-8.
- [61] IBANO K, KIKUCHI Y, TOGO S, et al. Estimation of suppressed erosion by vapor shielding at Be and W walls under transient loads[J]. *Nuclear fusion*, 2019, 59(7): 76001-76013.
- [62] NEU R. Benefits and challenges of the use of high-Z plasma facing materials in fusion devices[J]. *AIP conference proceedings*, 2010, 1237(1): 62-77.
- [63] BREZINSEK S, KIRSCHNER A, MAYER M, et al. Erosion, screening, and migration of tungsten in the JET divertor[J]. *Nuclear fusion*, 2019, 59(9): 1-38.
- [64] BROOKS J N, ELDER J D, MCLEAN A G, et al. Analysis of a tungsten sputtering experiment in DIII-D and code/data validation of high redeposition/reduced erosion[J]. *Fusion engineering and design*, 2015, 94: 67-71.
- [65] SCHMID K, KRIEGER K, LISGO S W, et al. WALLDYN simulations of global impurity migration in JET and extrapolations to ITER[J]. *Nuclear fusion*, 2015, 55(5): 053015.
- [66] SCHMID K, KRIEGER K, LISGO S W, et al. Quantitative modeling of fuel retention in the JET-C and JET-ILW wall configurations by WallDYN and predictions for

- ITER[J]. Journal of nuclear materials, 2015, 463: 66-72.
- [67] HU W P, SANG C F, SUN Z Y, et al. Divertor tungsten tiles erosion in the region of the castellated gaps[J]. Fusion engineering and design, 2016, 109: 330-334.
- [68] GUTERL J, ABRAMS T, JOHNSON C A, et al. ERO modeling and analysis of tungsten erosion and migration from a toroidally symmetric source in the DIII-D divertor[J]. Nuclear fusion, 2020, 60(1): 016018.
- [69] 王浩楠, 李争显, 华云峰, 等. W/ODS 铁素体钢功能梯度材料热应力分析[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 257-262. WANG Hao-nan, LI Zheng-xian, HUA Yun-feng, et al. Analysis of thermal stress for functionally graded material of W/ODS ferrite steel[J]. Surface technology, 2019, 48(8): 257-262.
- [70] DAOUSH W, ELSAYED A, KADY O, et al. Enhancement of physical and mechanical properties of oxide dispersion-strengthened tungsten heavy alloys[J]. Metallurgical and materials transactions part A, 2016, 47(5): 2387-2395.
- [71] 罗来马, 施静, 咎祥, 等. 掺杂合金元素面向等离子体钨基材料的研究现状与发展趋势[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 1899-1911. LUO Lai-ma, SHI Jing, ZAN Xiang, et al. Current status and development trend on alloying elements-doped plasma-facing tungsten-based materials[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2016, 26(9): 1899-1911.
- [72] LINKE J, LOEWENHOFF T, MASSAUT V, et al. Performance of different tungsten grades under transient thermal loads[J]. Nuclear fusion, 2011, 51(7): 600-606.
- [73] WIRTZ M, LINKE J, PINTSUK G, et al. Comparison of the thermal shock performance of different tungsten grades and the influence of microstructure on the damage behaviour[J]. Physical scripta, 2011, 145: 014058.
- [74] GONDERMAN S, TRIPATHI J K, NOVAKOWSKI T J, et al. The effect of low energy helium ion irradiation on tungsten-tantalum (W-Ta) alloys under fusion relevant conditions[J]. Journal of nuclear materials, 2017, 491: 199-205.
- [75] NEFF A L, ALLAIN J P, BEDOYA F, et al. High flux irradiations of Li coatings on polycrystalline W and ATJ graphite with D, He, and He-seeded D plasmas at Magnum PSI[J]. Journal of nuclear materials, 2015, 463: 1147-1151.
- [76] TOKUNAGA K, KURISHITA H, ARAKAWA H, et al. High heat load properties of nanostructured, recrystallized W-1.1TiC[J]. Journal of nuclear materials, 2013, 442: 297-301.
- [77] ZHANG X, YAN Q, LANG S, et al. Basic thermal-mechanical properties and thermal shock, fatigue resistance of swaged rolled potassium doped tungsten[J]. Journal of nuclear materials, 2014, 452(1-3): 257-264.
- [78] XIE Z M, LIU R, MIAO S, et al. High thermal shock resistance of the hot rolled and swaged bulk W-ZrC alloys[J]. Journal of nuclear materials, 2016, 469: 209-216.
- [79] AFANASIEVA T V, FEDORUS A G, NAUMOVETS A G, et al. Coadsorbed oligolayers of beryllium and oxygen on molybdenum(112) surface: Formation and chemical composition, atomic structure and evaporation[J]. Surface science, 2019, 682: 14-24.
- [80] BREZINSEK S, WIDDOWSON A, MAYER M, et al. Beryllium migration in JET ITER-like wall plasmas[J]. Nuclear fusion, 2015, 55(6): 063021.
- [81] BREZINSEK S, BORODIN D, KIRSCHNER A, et al. Study of physical and chemical assisted physical sputtering of beryllium in the JET ITER-like wall[J]. Nuclear fusion, 2014, 54(10): 103001.
- [82] MAYER M, KRAT S, COAD J P, et al. Erosion at the inner wall of JET during the discharge campaigns 2001—2009[J]. Journal of nuclear materials, 2013, 438: 780-783.
- [83] ZHOU Y, BERGSÄKER H, BYKOV I, et al. Micro ion beam analysis for the erosion of beryllium marker tiles in a Tokamak limiter[J]. Nuclear instruments and methods in physics research section B, 2019, 450: 200-204.
- [84] DOERNER R P, BALDWIN M J, NISHIJIMA D. Plasma-induced morphology of beryllium targets exposed in PISCES-B[J]. Journal of nuclear materials, 2014, 455(1-3): 1-4.
- [85] KLIMOV N S, PODKOVYROV V L, ZHITLUKHIN A M, et al. Plasma-facing materials erosion under ITER-like transient loads at QSPA plasma gun facility[J]. Fusion science and technology, 2014, 66(1): 118-124.
- [86] LAHTINEN A, LIKONEN J, KOIVURANTA S, et al. Deuterium retention on the tungsten-coated divertor tiles of JET ITER-like wall in 2015—2016 campaign[J]. Fusion engineering and design, 2019, 146: 1979-1982.
- [87] 王占雷, 向鑫, 闫晶, 等. 氘、氚与 RAFM 钢相容性研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(11): 1782-1786. WANG Zhan-lei, XIANG Xin, YAN Jing, et al. Research progress of deuterium and tritium compatibility issues on reduced activation ferritic/martensitic steel[J]. Materials review, 2019, 33(11): 1782-1786.
- [88] JAFARI A, MESHKANI S, GHORANNEVISS M. The study of surface properties of Tokamak first wall using TiN coated on stainless steel[J]. Journal of fusion energy, 2016, 35(2): 235-239.
- [89] GHORANNEVISS M, MESHKANI S, JAFARI A. The study of plasma-TiN interaction in Tokamak[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 656: 318-325.
- [90] XU Y P, ZHOU H S, PENG Y K M, et al. Surface modification of F82H steel exposed to low energy, high flux He plasmas[J]. Nuclear fusion, 2017, 57(5): 056038.