

Rivestimenti spessi di W su CuCrZr per applicazioni nei futuri reattori a fusione nucleare

R. Donnini, S. Kaciulis, A. Mezzi, R. Montanari, N. Ucciardello, R. Volterri

Sono stati realizzati simulacri per ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) depositando via Plasma Spraying rivestimenti di W su substrati tubolari di lega CuCrZr. E' stato ottimizzato uno strato intermedio di Ni, Al e Si per accrescere l'adesione del W sulla lega di Cu e fornire un'interfaccia con coefficiente di espansione termica intermedio. La struttura dello strato intermedio e la distribuzione degli elementi chimici al suo interno e nel rivestimento è stata studiata mediante SEM, EDS, XPS, AES e ICP-ES, nel materiale tal quale e dopo un trattamento termico di 24 ore a 550 °C. I risultati evidenziano che il materiale tal quale non ha macroporosità e che non c'è diffusione a lungo raggio degli elementi chimici dovuta al processo di deposizione. Il trattamento termico non sembra indurre migrazione di Al e Ni nel rivestimento di W. La caratterizzazione è stata completata mediante misure di diffrazione dei raggi X in temperatura fino a 425 °C che mostrano come il rivestimento possa sopportare le tensioni che insorgono per il diverso coefficiente di espansione termica di Cu e W.

PAROLE CHIAVE: Reattori a fusione nucleare, Rivestimenti, Lega CuCrZr, Plasma spray, EDS, XPS, AES, ICP-ES, Diffrazione, Metallurgia fisica, Energia

INTRODUZIONE

La lega CuCrZr indurita per precipitazione è stata utilizzata in passato come materiale strutturale per componenti, che si affacciano al plasma, di reattori nucleari (Tore Supra e JET) e selezionata come materiale dissipatore di calore per parti del divertore del futuro reattore a fusione ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) [1]. Questa lega tuttavia deve essere protetta dal contatto diretto col plasma ed il W, per l'alto punto di fusione e la buona conducibilità termica, risulta un materiale promettente per l'armatura.

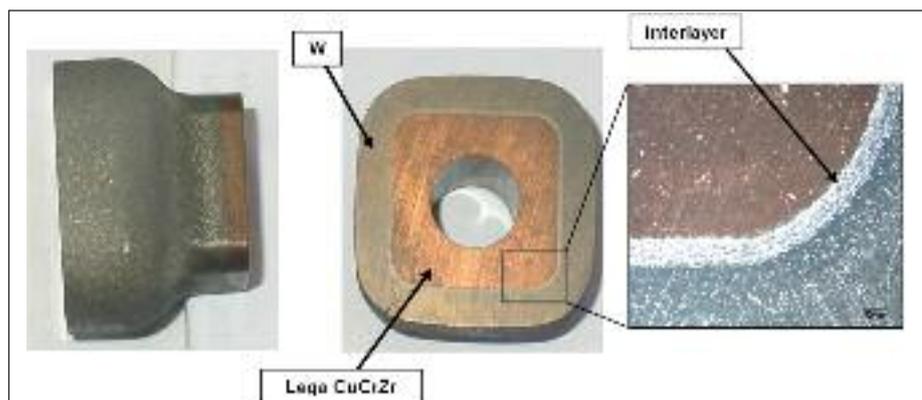
La giunzione W-Cu però presenta seri problemi per l'elevato divario tra i valori di conducibilità termica del W e delle leghe di Cu (α_{Cu} è circa $4\alpha_W$), per l'elevato modulo elastico e la fragilità del W. Inoltre un importante requisito per una armatura in W di elevata qualità risulta essere il basso contenuto di porosità ed impurità.

Per la realizzazione delle giunzioni è stato utilizzato il processo Plasma Spraying (PS), data la sua semplicità, la possibilità di ricoprire superfici estese e complesse ed il costo relativamente

basso. Per accrescere l'adesione tra il W e la lega di Cu è stato ottimizzato uno strato intermedio (interlayer) costituito da Ni, Al e Si, appropriato per i suddetti materiali, in modo da ottenere un'interfaccia tenera con un coefficiente di espansione termica intermedio al fine di garantire una miglior compatibilità termomeccanica. In questo modo è stato possibile realizzare simulacri per ITER (Fig. 1) mediante la deposizione di rivestimenti in W di almeno 5 mm di spessore su substrati tubolari in CuCrZr, che sono stati in grado di sostenere un notevole numero di cicli a fatica termica sotto l'azione di un flusso di calore di almeno 5 MW/m² [2-4]. La caratterizzazione microstrutturale e meccanica

FIG. 1 *Simulacro per ITER: rivestimenti in W di 5 mm di spessore su substrati tubolari in CuCrZr. Nella figura a destra è evidenziato lo strato intermedio (interlayer).*

Mock up for ITER: 5 mm-thick coatings on tubular substrates of CuCrZr. In the right hand figure the interlayer is shown.



R. Donnini, R. Montanari, N. Ucciardello, R. Volterri
Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Università di Roma "Tor Vergata",
Via del Politecnico 1,
00133 Roma, Italy

S. Kaciulis, A. Mezzi
Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, ISMN-CNR, P.O. Box 10,
00016 Monterotondo Stazione, Roma, Italy

del rivestimento ha confermato le sue buone proprietà [4,5]. Questo lavoro si prefiggeva due obiettivi.

1 - *Studiare la distribuzione degli elementi chimici sia nello strato intermedio che nel rivestimento.*

Di particolare importanza era verificare l'eventuale presenza di Ni nel rivestimento di W dato che il Ni presenta un'elevata attivazione indotta dal flusso neutronico e anche una minima quantità può risultare molto dannosa. Lo spettro neutronico di un reattore nucleare a fusione presenta una componente a 14 MeV, non presente nello spettro dei reattori a fissione, e può indurre trasmutazioni con conseguente radioattività. Il fenomeno è particolarmente significativo per il Ni per la sua grande sezione d'urto. Se il materiale dovesse diventare radioattivo le operazioni di manutenzione del reattore risulterebbero estremamente complicate. Questo aspetto ha un limitato impatto sui reattori sperimentali come ITER per il loro ridotto tempo di lavoro ma è una seria preoccupazione per i successivi reattori commerciali.

2 - *Verificare le tensioni residue di substrato, strato intermedio e rivestimento e la loro evoluzione in temperatura.*

L'attenzione era focalizzata sull'evoluzione delle tensioni nel complesso sistema stratificato al crescere della temperatura per comprendere se esiste un rischio di rottura e distacco del rivestimento.

MATERIALE E METODI SPERIMENTALI

La composizione della lega di Cu che costituisce il substrato [6] è: Cr 0.65, Zr 0.05, Cu il resto (% in peso). L'interfaccia di giunzione (spessore ~800 µm) è stata realizzata mantenendo la temperatura di deposizione sotto 157 °C per prevenire un eccessivo invecchiamento della lega CuCrZr [7]. Il processo PS prevedeva i seguenti passi:

1 - il primo strato (~100 µm) di Ni puro direttamente sulla lega CuCrZr;

2 - il secondo strato (~350 µm) composto da una miscela di polveri di Al-12%Si e Ni-20%Al (100% di Al-12%Si vicino al Ni puro, 100% di Ni-20%Al sul lato opposto; le quantità relative sono state progressivamente variate del 5% nelle passate successive della torcia),

3 - il terzo strato (~350 µm) formato da una miscela di polveri con proporzioni gradualmente variate di Ni-20%Al e W (da 0 a 100% con passi del 5%).

Infine è stato spruzzato W puro fin quando non è stato raggiunto lo spessore finale del rivestimento. Le polveri di W spruzzate erano costituite da una miscela di particelle con distribuzione bimodale delle dimensioni: piccole (~2 µm) e grandi (30 ÷ 50 µm). Lo spessore totale del rivestimento (strato intermedio + W) è risultata essere tra 4.5 e 5 mm in tutti i pezzi realizzati.

Quattordici campioni per gli esami micro-chimici sono stati ottenuti tagliando il materiale perpendicolarmente alla superficie libera del rivestimento e lucidandolo poi meccanicamente. La metà dei campioni è stata anche trattata a 550 °C per 24 ore in ultra alto vuoto (UHV) per studiare l'estensione della diffusione di Al e Ni all'interno del rivestimento di W.

Sono state preliminarmente eseguite osservazioni SEM e mappe EDS in modo da valutare la morfologia e la distribuzione degli elementi chimici attraverso l'interfaccia di stratificazione. L'emissione dei raggi X per la spettroscopia di fotoemissione (XPS) e gli spettri Auger sono stati raccolti usando uno spettrometro ESCALAB Mk II equipaggiato con 5 moltiplicatori di elettroni Channeltron per il sistema di rilevazione. I fotoelettroni sono stati eccitati mediante una sorgente di eccitazione standard Al/K_α, mentre la sperimentazione Auger è stata eseguita con l'uso di un cannone ad elettroni LEG 200, operante a 10 keV con corrente da 1-10 nA. Gli spettri XPS sono stati registrati a passi costanti di 20 eV mentre gli spettri AES sono stati registrati nella

modalità CRR = 1:2 (Constant Retard Ratio). Tutti gli esperimenti sono stati realizzati ad una pressione base di circa 1×10^{-10} mbar, mentre la scala delle energie di legame (BE) è stata calibrata prendendo come riferimento il segnale del carbonio grafittico (BE = 284.6 eV).

Lo strato esterno di W è stato esaminato mediante ICP-ES (Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy) per verificare la possibile presenza di altri elementi chimici, in particolare Ni, ed il loro contenuto. Per la realizzazione delle misure ICP-ES, sono stati dissolti 30 mg di W in 4 ml di soluzione HNO₃ + 4 ml HF + 4 ml H₂O. Dopo la dissoluzione, è stata aggiunta H₂O in modo da raggiungere un volume totale di 100 ml. Tale soluzione è stata analizzata mediante uno strumento Perkin Elmer Plasma 400.

Le misure di diffrazione dei raggi X sono state eseguite a temperature crescenti fino a 425 °C in atmosfera di Ar mediante una camera Anton Paar HT-16. Gli spettri sono stati registrati usando la radiazione Mo-K_α ($\lambda = 0,071$ nm) con scansione passo-passo (passo 2θ di 0.05°, tempo di conteggio 2 s per passo) nell'intervallo angolare 15°-45°. I picchi di precisione delle riflessioni più intense sono stati acquisiti con passo angolare (2θ) di 0.005° e tempo di conteggio di 20 s per passo.

I campioni per le misure di diffrazione dei raggi X sono stati ricavati con un taglio eseguito ortogonalmente all'asse del supporto tubolare e avevano uno spessore di 2 mm. Sono stati posizionati sul portacampioni riscaldante in modo che il fascio dei raggi X colpisse simultaneamente la lega CuCrZr, lo strato intermedio ed il rivestimento di W (vedi Fig. 2). Dallo spostamento delle posizioni centrali dei picchi si è potuto ricavare un'indicazione delle tensioni.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Distribuzione degli elementi chimici nello strato intermedio e nel rivestimento

All'esame microscopico il rivestimento di W appare compatto e privo di macro-porosità, tuttavia la densità misurata mediante il picnometro ad acqua risulta di 17.8 g cm⁻³ (~92% della densità del materiale massivo) [4] per cui si ritiene che sia comunque presente una certa porosità residua caratterizzata da pori molto piccoli.

La micrografia SEM in Fig. 3 (a) e le mappe EDS in Fig. 3 (b-d) mostrano invece la struttura complessa dello strato intermedio vicino alla lega CuCrZr.

Anche nello strato intermedio (Fig. 3 a) non si osservano macro-porosità; si vedono invece alcune particelle non fuse, indicate dalle frecce.

Le mappe micro-analitiche EDS, registrate nella medesima area del campione, evidenziano la distribuzione di Ni (b), Al (c) e Si (d), risultante dalle successive spruzzate di polveri con differente composizione. La polvere è una miscela di particelle di me-

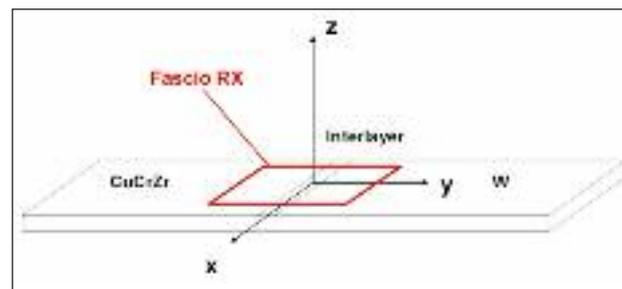


FIG. 2 **Rappresentazione schematica del posizionamento dei campioni sotto il fascio dei raggi X.**

Schematic view of the X-ray beam on the sample.

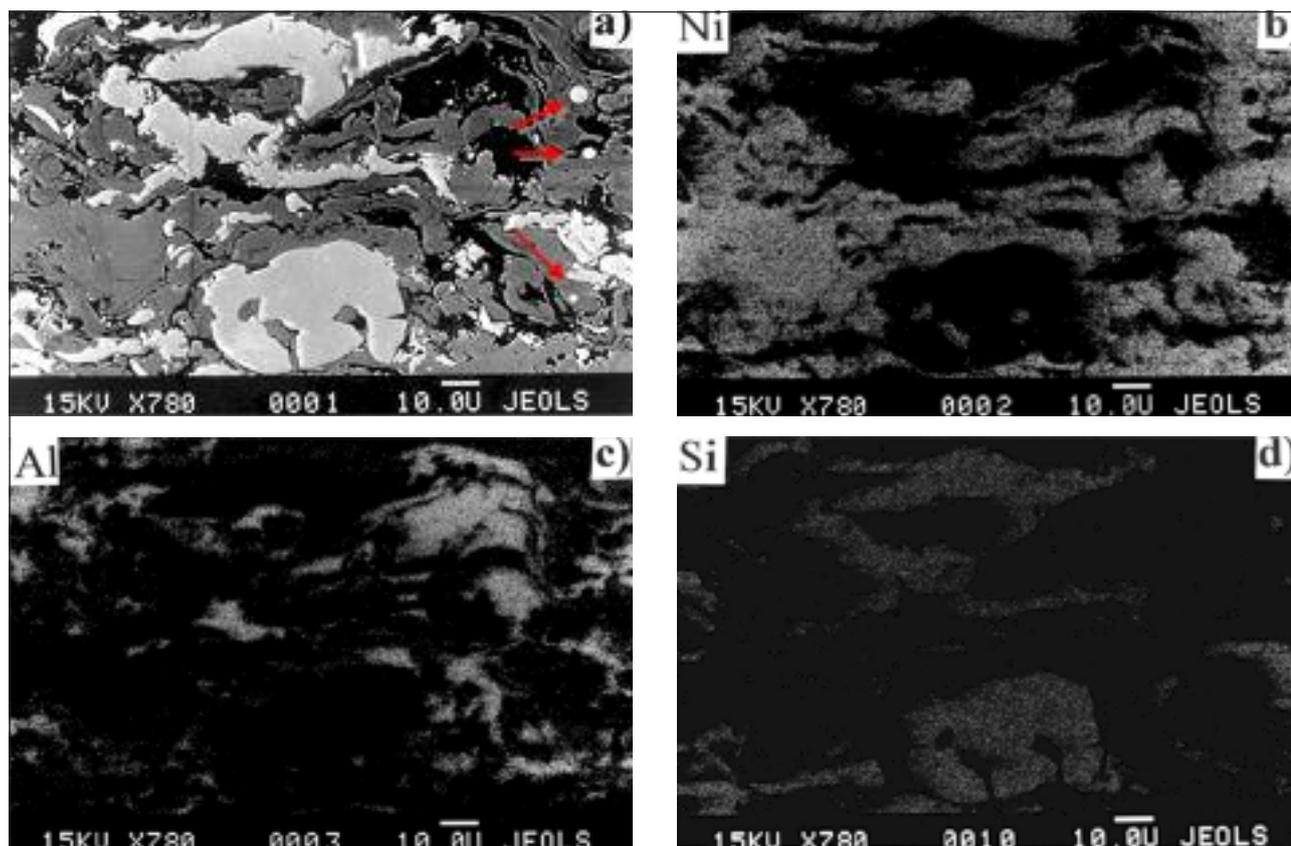


FIG. 3 *Struttura dello strato intermedio vicino alla lega CuCrZr: immagine SEM (a), mappe EDS di Ni (b), Al (c) e Si (d). In (a) alcune particelle non fuse sono indicate con le frecce.*

Structure of the interlayer near the CuCrZr alloy: SEM micrograph (a), EDS maps of Ni (b), Al (c) and Si (d). In (a) some not molten particles are indicated by the arrows.

talli diversi. In generale, anche se alcune gocce possono coalescere durante il volo, ogni goccia corrisponde ad una singola particella ed ha la medesima composizione. Quando le gocce si spandono sul substrato solidificano e, nel caso in cui la temperatura del substrato sia sufficientemente alta, potrebbe aver luogo diffusione allo stato solido a lungo raggio. Nel caso in questione la distribuzione chimica dei singoli elementi nelle mappe EDS ben corrisponde alla forma delle singole gocce e non si osservano effetti di sfumatura ai bordi tra gocce vicine. Il risultato indica che sostanzialmente non si verifica interdiffusione degli elementi chimici. La bassa temperatura del substrato garantisce un raffreddamento sufficientemente veloce del metallo solidificato sopprimendo la diffusione a lungo raggio.

I dati XPS dopo pulitura della superficie mediante sputtering di ioni Ar⁺ e dopo il riscaldamento del campione in UHV sono riportati in Tabella 1.

Il picco di Al 2p non è stato incluso in tabella poiché non è stato

possibile risolverlo a causa della sovrapposizione con i picchi Cu 3p, W 5s e Cr 3s.

Siccome si è trovato che Cu, W e Ni sono nello stato metallico, i componenti del picco O 1s devono essere attribuiti all'ossido di Al [8].

Le aree del campione, analizzate dopo sputtering e trattamento termico, sono differenti per cui il piccolo aumento del segnale del Ni dopo riscaldamento è esclusivamente dovuto alla non uniforme distribuzione di questo elemento.

Dal momento che l'area dell'analisi XPS (circa 1 mm di diametro) è molto più grande di quella dell'analisi AES (circa 1 μm di diametro), la possibile diffusione degli elementi costituenti lo strato intermedio può essere meglio valutata utilizzando la seconda tecnica.

In Fig. 4 sono riportate l'immagine SEM e l'analisi puntuale AES dello strato di interfaccia del materiale tal quale dopo sputtering. In Fig. 4 a) sono indicati i 10 punti in cui è stato rilevato lo

TAB. 1

Composizione chimica dello strato intermedio dopo sputtering e trattamento termico in UHV.

Chemical composition of the interlayer after sputtering and heat treatment in UHV.

Composizione della superficie dopo sputtering con ioni Ar ⁺ (2 keV)						
	C 1s	Cu 2p _{3/2}	Ni 2p _{3/2}	O 1s		W 4f
at. %	28.6	12.5	11.2	14.2	9.3	24.2
BE (eV)	285.0	933.1	853.3	531.6	533.4	31.4
Legame	Contaminazione	CuO	NiO	Ossido	H ₂ O ads.	WO
Composizione della superficie dopo trattamento termico in UHV (550 °C, 24 ore)						
at. %	35.5	7.6	12.4	18.7	9.5	16.3
BE (eV)	285.0	933.2	853.3	531.9	533.2	31.4
Legame	Contaminazione	CuO	NiO	Ossido	H ₂ O ads.	WO

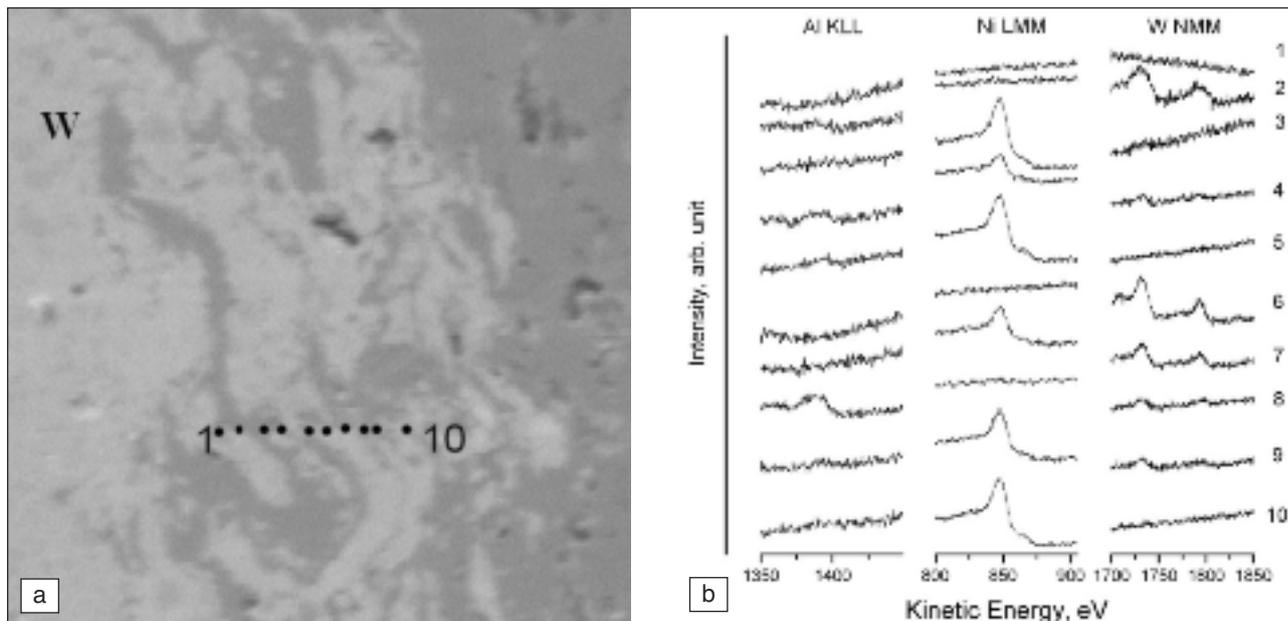


FIG. 4 Immagine SEM (0.32 mm x 0.32 mm) del rivestimento di W e dell'interfaccia dopo sputtering (a) e spettri AES rilevati nei punti 1-10 (b).

SEM micrograph (0.32 mm x 0.32 mm) of W coating and interface after sputtering (a), AES spectra collected in the points 1-10 (b).

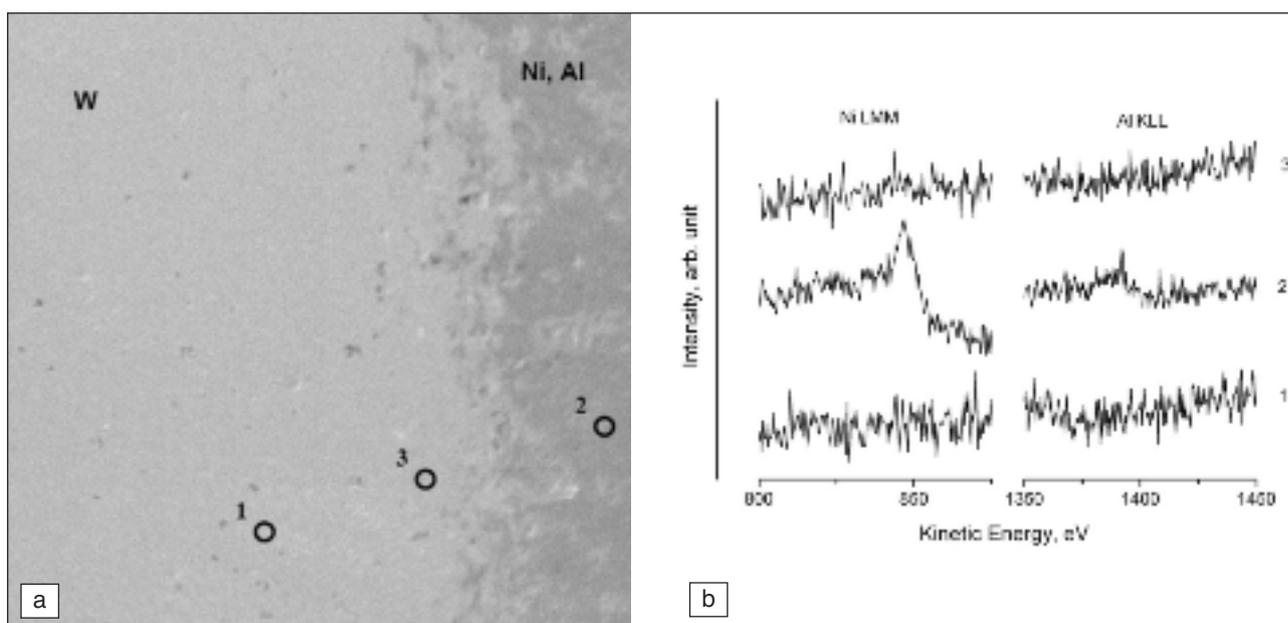


FIG. 5 Immagine SEM (1.6 mm x 1.6 mm) del rivestimento di W e dell'interfaccia dopo trattamento termico in UHV (a) e spettri AES rilevati nei punti 1-3: Ni LMM a 846.0 eV e Al KLL a 1390.0 eV (b).

SEM micrograph (1.6 mm x 1.6 mm) of W coating and interface after heat treatment in UHV (a); AES spectra collected in the points 1-3: Ni LMM at 846.0 eV and Al KLL at 1390.0 eV (b).

spettro dei segnali Al KLL, Ni LMM e W MNN (Fig. 4b). Gli spettri Auger confermano come non ci sia evidenza di diffusione di specie chimiche tra gocce solidificate adiacenti. In Fig. 5 (a) viene mostrata la struttura dell'interfaccia dopo il trattamento termico a 550 °C per 24 ore in UHV. Gli spettri AES di Ni e Al, rilevati nei punti 1-3, sono invece riportati in Fig. 5 (b). Essendo trascurabile l'intensità dei picchi di Ni e Al nei punti 1 e 3, si può dedurre che il trattamento termico non causa una migrazione a lungo raggio dei due elementi dentro il rivestimento di W. Tali risultati sono in buon accordo con le distanze di migrazione, dell'ordine di 10 nm, di Al e Ni nel W massivo,

calcolate mediante le equazioni della diffusione nelle condizioni del trattamento termico considerato.

Per accertare l'eventuale presenza di altri elementi nel rivestimento di W dopo la deposizione, è stata impiegata la tecnica ICP-ES per la sua elevata sensibilità, che permette di rilevare quantità fino a 1 ppm. I risultati ottenuti mostrano che il contenuto totale di Ni risulta 0.4% in peso mentre Al e Si si trovano al di sotto del limite di rilevabilità.

Come mostrato dalle misure AES la presenza di Ni nel rivestimento esterno non può essere attribuita alla diffusione del medesimo elemento dall'interfaccia per cui la si deve imputare al

grado di purezza, di livello commerciale, delle polveri di W impiegate nelle operazioni di spruzzatura. Si può pertanto concludere che, se si vuole evitare la presenza di Ni nel rivestimento, il processo di deposizione deve prevedere l'utilizzo di polveri di più elevata purezza.

Tensioni residue nel substrato, strato intermedio e rivestimento

Fig. 6 mostra lo spettro dei raggi X del sistema substrato-strato intermedio-rivestimento, registrato a temperatura ambiente (25 °C) come illustrato in Fig. 2. Nella figura di diffrazione sono presenti le riflessioni di W, Al, Ni e Cu; quelle del Si sono troppo deboli e vengono mascherate dalle riflessioni di maggior intensità degli altri metalli.

Per studiare le tensioni residue indotte dal processo di deposizione PS e la loro evoluzione a seguito di riscaldamento, si è focalizzata l'attenzione sulla porzione di spettro da 16° a 21° (2 θ) perché qui sono presenti i principali picchi di tutti i metalli. In questo intervallo angolare sono state eseguite misure di grande precisione e le posizioni dei picchi sperimentali sono state confrontate con quelle calcolate prendendo le distanze interplanari d_{hkl} del database JCPDS-ICDD e tenendo conto dell'espansione termica dovuta alla variazione di temperatura ΔT :

$$\Delta d_{hkl} / d_{hkl} = \alpha \Delta T \quad (1)$$

dove α è il coefficiente di espansione termica. Il calcolo dell'incremento totale Δd_{hkl} a 425 °C rispetto al valore di temperatura ambiente è stato fatto sfruttando le curve che descrivono per i metalli esaminati la variazione di α in funzione della temperatura. In Tabella 2 sono riportati i valori iniziali e finali di α . In Fig. 7 si confrontano gli spettri di precisione misurati a temperatura ambiente (25 °C) e a 425 °C; le barre rappresentano le posizioni (calcolate) che avrebbero i picchi a temperatura ambiente se non ci fossero tensioni residue.

Si può osservare come le posizioni dei picchi di Cu e W a 25 °C di fatto coincidano con quelle calcolate mentre spostamenti significativi interessano i picchi di Al e Ni. Questo significa che le tensioni sono concentrate nello strato intermedio mentre ne sono sostanzialmente privi substrato e rivestimento. I picchi di Al e Ni sono spostati verso angoli più bassi quindi, con riferimento a Fig. 2, c'è uno stato di dilatazione lungo l'asse Z. Nella ragionevole ipotesi di una sostanziale isotropia degli stati di tensione nel piano XZ dello strato intermedio, la dilatazione lungo la direzione Z implica una analoga dilatazione lungo X e una compressione lungo Y, cioè la direzione di deposizione. Tale ipotesi dovrà comunque essere verificata in futuro da ulteriori misure.

Alla temperatura di 425 °C i picchi si spostano verso angoli minori. Per capire se lo spostamento è dovuto, oltre che all'espansione termica, anche ad una variazione delle tensioni residue è necessario confrontare le posizioni dei picchi sperimentali con quelle calcolate in quanto queste ultime tengono conto solo dell'espansione termica. Tabella 3 riassume i risultati del confronto e riporta le deformazioni dovute a tensioni residue

TAB. 2
Parametro di cella "a", corrispondente file JCPDS-ICDD, e coefficiente di espansione termica α dei metalli che costituiscono substrato, strato intermedio e rivestimento, a 25 e 425 °C.

Metallo	Al	Cu	Ni	W
a (nm)	0.40494	0.36150	0.35238	0.31648
JCPDS-ICDD file	4-787	4-836	4-850	4-806
α [°C ⁻¹] a 25 °C	22.2 x 10 ⁻⁶	16.6 x 10 ⁻⁶	13.0 x 10 ⁻⁶	4.3 x 10 ⁻⁶
α [°C ⁻¹] a 425 °C	31.6 x 10 ⁻⁶	20.0 x 10 ⁻⁶	15.7 x 10 ⁻⁶	4.8 x 10 ⁻⁶

Cell parameter "a" from JCPDS-ICDD files and thermal expansion coefficient α at 25 and 425 °C of the metals forming substrate, interlayer and coating.

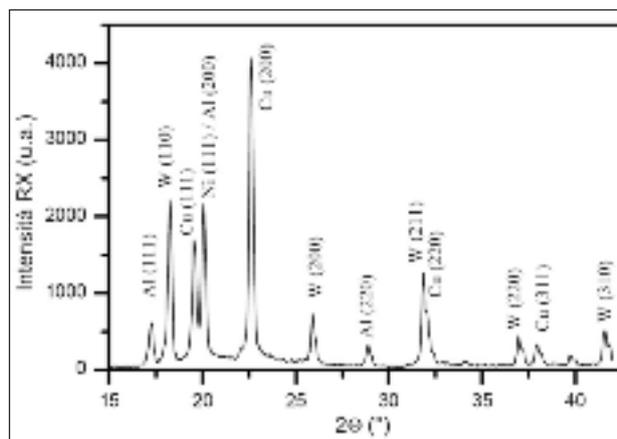


FIG. 6 Spettro di diffrazione dei raggi X di substrato, strato intermedio e rivestimento.

X-ray diffraction spectrum of substrate, interlayer and coating.

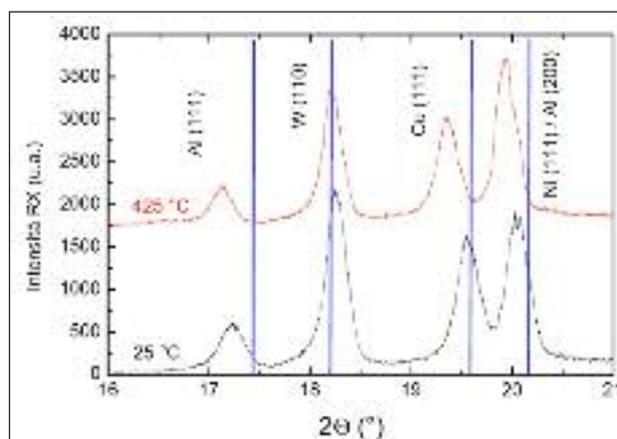


FIG. 7 Spettri di diffrazione a 25 °C e 425 °C. Le barre rappresentano le posizioni a 25 °C dei picchi calcolati.

X-ray diffraction spectra at 25 °C and 425 °C. Markers indicate the positions of calculated peaks at 25 °C.

determinate come variazioni relative delle distanze interplanari misurate sperimentalmente (d_{Sper}) rispetto a quelle calcolate (d_{Calc}):

$$\epsilon = (d_{Sper} - d_{Calc}) / d_{Calc} \quad (2)$$

Tabella 3 mostra chiaramente come la deformazione di Al, sia a temperatura ambiente che a 425 °C, sia circa di 2 ordini di grandezza superiore a quelle di Cu e W.

La deformazione del W è molto bassa (4.4×10^{-4}) a temperatura ambiente e non cambia a seguito del riscaldamento a 425 °C mentre quella del Cu aumenta limitatamente. Questi risultati in-

	Al				W			
	25 °C		425 °C		25 °C		425 °C	
	Sper	Calc	Sper	Calc	Sper	Calc	Sper	Calc
2 Θ	17.235	17.450	17.135	17.281	18.245	18.236	18.210	18.222
d (nm)	0.2369	0.2338	0.2383	0.2363	0.2239	0.2238	0.2243	0.2242
ϵ	1.3×10^{-2}		8.5×10^{-3}		4.4×10^{-4}		4.4×10^{-4}	
	Cu				Ni			
	25 °C		425 °C		25 °C		425 °C	
	Sper	Calc	Sper	Calc	Sper	Calc	Sper	Calc
2 Θ	19.555	19.558	19.365	19.437	20.070	20.083	19.950	19.984
d (nm)	0.2090	0.2088	0.2111	0.2103	0.2037	0.2034	0.2049	0.2046
ϵ	9.6×10^{-4}		3.8×10^{-3}		1.5×10^{-3}		1.5×10^{-3}	

TAB. 3 Posizioni angolari dei picchi sperimentali e calcolati di Al, W, Cu e Ni a 25 °C e 425 °C. Sono anche riportate le corrispondenti distanze interplanari e la deformazione dovuta a tensioni residue.

Angular positions of experimental and calculated peaks of Al, W, Cu and Ni at 25 °C and 425 °C. The corresponding interplanar distances and the strain due to residual stresses are also reported.

dicano chiaramente come l'interfaccia tenera svolga correttamente la sua funzione nell'intervallo di temperatura esaminato.

CONCLUSIONI

Lo studio del sistema substrato (CuCrZr) - strato intermedio (Ni-Al-Si) - rivestimento (W) ha evidenziato i seguenti aspetti.

- 1 - Rivestimento e strato intermedio depositati mediante PS non mostrano macro-porosità.
- 2 - Nel materiale tal quale non risulta esserci diffusione atomica a lungo raggio tra gocce adiacenti dopo solidificazione.
- 3 - Nemmeno il trattamento termico a 550 °C per 24 ore in UHV causa una migrazione a lungo raggio di Al e Ni all'interno del rivestimento di W.
- 4 - I risultati ICP-ES indicano la presenza di Ni (0.4 % in peso) nel rivestimento dovuto alla bassa purezza delle polveri di W usate nel processo di spruzzatura.
- 5 - Le misure di diffrazione dei raggi X mostrano che, nell'intervallo di temperatura da 25 a 425 °C, le tensioni residue sono concentrate nello strato intermedio mentre non riguardano substrato e rivestimento. Lo strato intermedio tenero svolge adeguatamente la sua funzione.

Si può pertanto concludere che la tecnica PS è idonea alla produzione di rivestimenti in W su componenti in lega CuCrZr per i futuri reattori a fusione nucleare. L'eliminazione della dannosa presenza del Ni dal rivestimento può essere realizzata usando polveri di elevata purezza.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il Sig. Benedetto Iacovone e il Sig. Piero Plini del Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Roma-Tor Vergata per la preparazione meccanica dei provini da esaminare.

BIBLIOGRAFIA

- 1) M. LIPA, A. DUROCHER, R. TIVEY, TH. HUBER, B. SCHEDLER, J. WEIGERT, Fusion Engineering Design 469 (2005), p. 75.
- 2) B. RICCARDI, A. PIZZUTO, L. BERTAMINI, M. DIOTALEVI, G. VIEDIER, Atti del 16th IEEE/NPSS Symposium on Fusion Engineering, San Diego, USA (1997), p. 910.
- 3) B. RICCARDI, A. PIZZUTO, A. ORSINI, S. LIBERA, E. VISCA, L. BERTAMINI, F. CASADEI, E. SEVERINI, R. MONTANARI, R. VESPRINI, P. VARONE, G. FILACCHIONI, N. LITUNOVSKY, Fusion Technology (1998), p. 223.
- 4) B. RICCARDI, R. MONTANARI, M. CASADEI, G. COSTANZA, G. FILACCHIONI, A. MORIANI, Journal of Nuclear Materials 352 (2006), p. 29.
- 5) R. MONTANARI, B. RICCARDI, R. VOLTERRI, L. BERTAMINI, Materials Letters 52 (2002), p. 100.
- 6) ELBRODUR® Eigenschaften, Kabel Metal Europa Metal AG, D-49023 Osnabrueck, Germany.
- 7) A.D. IVANOV, A.K. NIKOLAEV, G.M. KALININ, M.E. RODIN, Journal of Nuclear Materials 673 (2002), p. 307.
- 8) J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, USA 1995.

Abstract

W thick coatings on CuCrZr for applications in future nuclear fusion reactors

Keywords: Nuclear fusion reactors, W coatings, CuCrZr alloy, Plasma spray, EDS, XPS, AES, ICP-ES, Diffraction, Physical metallurgy, Energy

The precipitation hardened CuCrZr alloy has been used in the past as a structural material for actively cooled plasma facing components of nuclear reactors (Tore Supra and JET) and selected as the heat sink material for divertor parts of the future International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) [1]. Because of its high melting point and good thermal conductivity, W is a promising material to use as protection (armour) for thermal shields made of CuCrZr. However, W-Cu joining is really challenging for the high thermal expansion mismatch between W and Cu alloys ($\alpha_{Cu} \approx 4 \alpha_W$), the high elastic modulus and brittleness of W. Important requirements for high quality W-armours are low porosity and low impurity content.

For realizing the joints, plasma spraying (PS) has been used for its simplicity, the possibility to cover complex and extended sur-

faces and the relatively low cost. An appropriate interlayer was optimized to increase the adhesion of W on the Cu alloy and to provide a soft interface with intermediate thermal expansion coefficient for better thermo-mechanical compatibility. It was possible to manufacture mock-ups for ITER by depositing up to 5-mm thick W-coatings on tubular substrates of CuCrZr (Fig.1), which were able to sustain a remarkable number of thermal fatigue cycles under high heat flux (up to 5 MW/m²) [2-4]. Microstructural and mechanical characterization confirmed the good properties [4,5].

The chemical composition of the Cu alloy of the substrate [6] is: Cr 0.65, Zr 0.05, Cu to balance (% wt). The interface (thickness ~ 800 μ m) was realized by keeping the deposition temperature below 157 °C to prevent overaging of CuCrZr alloy [7]. PS process involved the following steps:

- 1- the first layer (~ 100 μ m) of pure Ni directly on the CuCrZr alloy,
 - 2- the second layer (~ 350 μ m) composed of a grading mixture of Al-12%Si and Ni-20%Al powders (100% of Al-12%Si near pure Ni, 100% of Ni-20%Al at the opposite side, the relative quantity has been progressively modified with steps of 5 % in successive torch passes),
 - 3- the third layer (~ 350 μ m) formed of a grading mixture of Ni-20%Al and W (content varying from 0 to 100% with steps of 5%).
- Finally, pure W was sprayed; the total thickness of the coatings (layered interface + W) ranged from 4.5 to 5.0 mm in all the manufactured mock-ups.

The investigated samples (14) have been obtained by cutting the material perpendicularly to the free surface of the coating. A set of 7 samples has been heat treated at 550 °C for 24 hours in ultra high vacuum (UHV) to investigate the extension of Al and Ni diffusion into W coating.

SEM observations and EDS mapping have been carried out to investigate morphology and distribution of chemical elements across the layered interface, which has been then studied in more detail by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy (AES) [8].

The external W layer has been examined by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP-ES) to assess the possible presence of other chemical elements, in particular Ni, and to measure their content.

X-ray diffraction measurements have been carried out at increasing temperatures up to 425 °C in Ar atmosphere by means of a Anton Paar HT-16 camera with Mo-K α (λ = 0,071 nm) radiation. As shown in Fig. 2, the X-ray beam was simultaneously focused on CuCrZr alloy, interlayer and W coating. Peak shifts are correlated to residual stresses.

Distribution of chemical elements in interlayer and coating

The SEM micrograph and EDS maps in Fig. 3 show the structure of the interface near the CuCrZr alloy. Fig.3 (a) manifests the complex shape of the interface layers: the material appears compact and no macro-porosity is observed. EDS micro-analytical maps, recorded in the same sample area, evidence the distribution of Ni (b), Al (c) and Si (d), resulting from the successive spraying of powders with different chemical composition. The sprayed powder is a mixture of particles of different metals. In general, even if some droplets may coalesce during the flight, each droplet corresponds to a single particle and has the same composition. When the droplets splat on the substrate they solidify and, in the case that the temperature of the substrate is sufficiently high, long-range solid state diffusion may occur. In the present case the chemical distribution of single elements in EDS maps well corresponds to the shape of the single droplets and no nuance effect across the boundaries between neighbour droplets is observed. The result indicates that no long-range elemental interdiffusion takes place. Therefore, the low temperature of the substrate guarantees a fast cooling of the solidified metal and suppresses the long-range diffusion.

XPS data after surface cleaning by Ar ion sputtering and after sample heating in UHV are reported in Table 1. Since the area of XPS analysis (about 1 mm of diameter) is much larger than that of AES analysis (less than 1 μ m of diameter), the possible diffusion of constituent elements can be evaluated only by using AES. SEM image and multipoint AES analysis of the layered interface are reported in Fig. 4. The spectra of Al KLL (b), Ni LMM (c) and W MNN (d) were collected in the points 1-10 marked in Fig. 4 a). Auger spectra confirm that there is no evident diffusion of the chemical species between neighbour solidified droplets.

The interface structure after UHV heat treatment is displayed in Fig. 5 a). Auger spectra of Ni and Al, collected in the points 1-3, are reported in Fig. 3 b). The heat treatment does not cause a long-range migration of Al and Ni into the W coating, since the intensity of Al and Ni peaks is negligible in the points 1 and 3.

The ICP-ES results show that the total content of Ni in the external W layer of as-prepared material is 0.4 (wt%) whereas Al and Si are below the detection limit. As shown by AES measurements, the presence of Ni in the external layer can not be ascribed to the diffusion from the layered interface, thus it is clearly due to the low purity (commercial grade) of W powders used in spraying operations. Therefore, it is concluded that coating process requires W powders of higher purity.

Residual stresses in substrate, interlayer and coating

Fig. 6 shows the X-ray diffraction spectrum of the system substrate-interlayer-coating, collected at room temperature (25 °C). High precision measurements have been carried out at different temperatures and experimental peak positions have been compared with those calculated from interplanar distances d_{hkl} of JCPDS-ICDD database taking into account the thermal expansion due to the temperature change T:

$$(1) \Delta d_{hkl} / d_{hkl} = \alpha \Delta T$$

being the thermal expansion coefficient (see Table 2).

In Fig. 7 the spectra collected at 25 and 425 °C are compared; the markers indicate the positions (calculated) of the peaks at room temperature without residual stresses.

The peak positions of Cu and W at 25 °C correspond to the calculated ones whereas remarkable shifts occur in Ni and Al peaks. This demonstrates that residual stresses are present in the interlayer but not in the substrate and coating.

At 425 °C all the peaks shift towards lower angles. To understand whether the shift is also due to residual stresses, in addition to thermal expansion, experimental peak positions have been compared to the calculated ones. Table 3 summarizes the results and reports the strains depending by residual stresses, which have been determined by:

$$(2) \epsilon = (d_{\text{Sper}} - d_{\text{Calc}}) / d_{\text{Calc}}$$

Table 3 clearly shows how the strain of Al at 25 °C is about two orders of magnitude higher than those of Cu and W. The strain of W is negligible, that of Cu low. Therefore, it is concluded that the soft interlayer properly serves its purpose in the temperature range examined here.