

低能高通量氦离子辐照下 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金损伤行为研究

王亚锋¹, 陈志鸿¹, 徐云凤¹, 罗来马^{1,2,3}, 咎祥^{1,2}, 朱晓勇², 吴玉程^{1,2,3}

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

(2. 有色金属与加工技术国家地方联合工程研究中心, 安徽 合肥 230009)

(3. 教育部铜合金及成形加工工程研究中心, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用放电等离子烧结技术制备了 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金, 研究了高熵合金在低能量、高通量氦离子辐照下的损伤行为。结果表明, 在相同 He 离子辐照参数下, 高熵合金表现出比纯 W 更优异的抗辐照损伤性能。不同 He 离子能量条件下, 高熵合金中出现严重 Fuzz 结构时的 He 离子能量阈值远高于纯 W。在相同辐照参数下, 高熵合金有着明显小于纯 W 的 Fuzz 层厚度。 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金中不同相区在辐照后表现出不同的表面形貌特点, 这与构成相区主要元素的 He 离子辐照行为有关。通过设计高熵合金的显微组织, 可以获得优良的抗辐照材料。

关键词: 高熵合金; He 离子辐照; Fuzz 结构; He 离子能量

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0339-06

受控热核聚变能因其原料来源广、无核废料、无长期放射性且具有较高的能量密度等特点, 有望成为人类实现永续发展的能源之一^[1]。目前认为, 利用托卡马克 (Tokamak) 装置来限制和控制等离子体是最有希望实现聚变能应用的方法^[2]。然而, 想要真正实现聚变能的利用还有很多难题亟待解决, 选择和开发性能可靠的面向等离子体材料 (plasma-facing materials, PFMs) 就是其中一个重要的技术难题^[3]。为满足 PFMs 性能要求, 研究者们先后开发尝试了钨材料, 碳基材料, 以及钨材料等, 但都不能完全满足服役要求^[4]。目前, 钨合金被认为是最具前景的 PFMs, 其抗辐照性能被广泛研究, 但是其辐照脆性问题仍难以解决^[5-6]。

近年来, 高熵合金概念的出现极大拓宽了金属材料领域, 又因具有良好的室温和高温力学性能、耐腐蚀和耐辐照等优点而引发了人们的关注^[7-11]。在高熵合金概念的基础上, Senkov 等人^[12]选取 Nb、Ta、V、Mo、W 等难熔合金元素进行等原子比例的混合, 制备出 MoNbTaW 等难熔高熵合金, 这种难熔高熵合金具有良好的抗高温软化能力, 拥有比传统 Inconel718 和 Haynes230 合金等更高的服役上限。在随后难熔高熵合金的开发中, 研究者们^[13-16]引入了 Hf、Zr、Ti、Al 等熔点相对较低的元素, 在尽可能保留难熔高熵合金 (RHEAs) 高温强度的前提下, 极大提升了其塑性, 这

表明 RHEAs 在高温领域有着广阔的开发前景。此外, 研究者发现高熵合金具有良好的辐照承受能力, 且高熵合金独特的晶体结构在这种抗辐照性能中起到重要的作用^[17]。Zhang 等人^[18]认为高熵合金在抗辐照材料的发展中有着三大优势: 辐照下良好的相稳定性、辐照后稳定的力学性能、辐照时独特的“自愈”过程 (“self-healing” process in HEAs)。

以往对于高熵合金抗辐照性能的报道主要集中在对于高熵合金晶格内注入离子的行为及晶格和性能变化进行探究^[19-21], 并基于高熵合金独特的晶格结构进行相关的模拟^[22-23]。然而, 对于高熵合金与典型抗辐照材料的对比, 以及区别性探究较少。因此, 明确高熵合金与钨材料在辐照下的区别性行为, 可以对高熵合金, 以及传统 W 材料的性能优化起到促进作用。本工作选取低活化元素制备 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金, 并以其为研究对象, 通过与纯 W 材料在相同 He 离子辐照条件下不同损伤行为的对比, 研究了多主元的高熵合金与单主元的 W 材料在一系列低能量 He 离子辐照下损伤的差异性。

1 实验

实验以粉末冶金方法制备难熔高熵合金, 按照 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ (原子比) 合金的名义成分配置原料,

收稿日期: 2022-01-10

基金项目: 国家重点研发计划磁约束聚变能发展专项 (2019YFE03120002)

作者简介: 王亚锋, 男, 1996 年生, 博士生, 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009, E-mail: yafeng0505@foxmail.com

在氩气气氛下将配好的原料置于三维运动混合机 (SYH-15) 中进行混合, 混合机转速为 20~25 r/min, 为保证混合效果, 在原始粉末中加入适量 WC 球辅助混合, 混粉时间为 5 h (50 g 粉末)。采用放电等离子烧结设备 (SPS, LABOX-350) 对混合后的粉体进行烧结, 烧结温度为 1500 °C, 并在 1500 °C 保温 5 min, 升温速度为 100 °C/min。为确保烧结坯体的致密化, 在 800 °C 保温 10 min 以确保材料内部多余气体的排出。烧结的初始压力为 20 MPa, 并在 800 °C 保温时均匀加压至 50 MPa, 烧结结束后获得 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金样品。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, X' Pert PRO MPD) 对样品进行物相分析, 并使用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, SU8020) 观察合金组织和辐照后损伤情况。采用直线等离子体设备 (PSIEC, Hefei University of Technology) [24] 对 10 mm×10 mm×1 mm 规格的样品进行一系列不同参数的 He 离子辐照实验, 等离子体产生气压为 3.0×10^{-2} Pa, 放电功率为 0.9~1 kW, 样品背端热电偶连续追踪所测温度在 500~540 °C。Langmuir 探针 [25] 测得等离子体参数为: 离子通量 $Flux=2.1 \times 10^{21}$ ions/m² s, 电子温度 $T_e=12$ eV, 电子密度 $n_e=7.6 \times 10^{16}$ m⁻³, 辐照时间均为 15 min, 剂量为 2.1×10^{24} ions/m²。样品台所施加负电压分别为 30, 40 和 50 V, 对应的 He 离子能量依照 Nishijima 等人 [26] 和 Ni 等人 [27] 报道的计算方法分别为 54.95 eV (48.45 eV)、68.0 eV (63.6 eV) 和 73.6 eV (76.8 eV)。主要的辐照参数如表 1 所示。

2 结果和讨论

2.1 微观结构与组织形貌

图 1a 为 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金的混合粉体和烧结态块体的 XRD 图谱。XRD 图谱显示, 混合的高熵合金粉体中各种金属粉体独立存在 (Sc 由于含量过少, 未能在 XRD 上表现出明显的特征峰)。烧结态高熵合金呈现单一的体心立方 (bcc) 结构, 说明在 1500 °C 的 SPS 烧结中, 高熵合金的各种粉体在高温的作用下, 由于高熵效应对金属间化合物形成的抑制, 形成了具有 bcc 结构的简单固溶体。图 1b 是高熵合金的 SEM 形貌, 可以看出, 合金主要由 2 个相区域组成: WTaV 均匀分布的高熵区域和 Sc/Zr 富集的富 Sc/Zr 区。这种区域的形成主要是因为较 Sc 而言较高的烧结温度, 以及 Zr 和 Sc 区别于 W、Ta、V 的六方结构, 导致 Zr、Sc 更容易富集形成第二相。

2.2 辐照后表面形貌

图 2 是负偏压为 30 V 的 He 离子辐照条件下 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金和纯 W 的表面损伤情况, 此时 He 离子能量约为 55 eV。由图 2a 和 2c 可以看出, 在这种条件下, 高熵合金的宏观表面并未发现明显的损伤, 在更高的倍数下, 发现高熵合金表面出现的不规则的沟壑状花样, 这说明高熵合金在这个能量的 He 离子下表面受到了损伤, 但 He 离子的能量并不足以进入到表面下的深处, 并以 He 泡的形式存在和生长, 造成垂直于表面方向的形貌变化。而纯 W 表面, 如图 2b 和 2d 所示, 已经开始出现比较严重的损伤, 在图 2d 的微观形貌中可以发现, 纯 W 的表面已经生长出一层珊瑚状的 Fuzz 结构, 且在 Fuzz 结构之间可以看到下面的纯 W 基体, 这说明在这个 He 离子辐照条件

表 1 PSIEC 系统下不同 He 离子能量的等离子体参数

Table 1 Plasma parameters of different He ion energies in PSIEC system

Sample	Negative bias/V	Plasma potential/V	Flux/ $\times 10^{21}$ ions m ⁻² s ⁻¹	Electron temperature/eV	He ion energy/eV		Temperature/°C
					Ref.[26]	Ref.[27]	
1	-30	-18.45	1.93	10.6	54.95	48.45	500
2	-40	-23.6	2.07	12.9	68.0	63.6	525
3	-50	-26.8	2.46	12.6	73.6	76.8	531

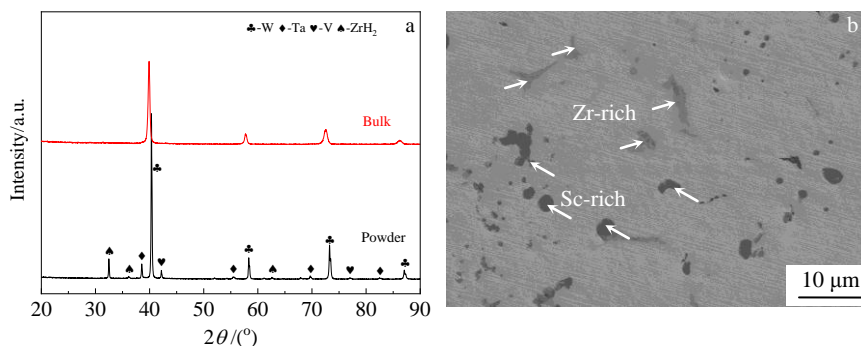


图 1 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金的 XRD 图谱和 SEM 形貌

Fig.1 XRD patterns (a) and SEM morphology (b) of $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ high-entropy alloy

下, 纯 W 表面已经开始出现 Fuzz 结构, 即纯 W 中 Fuzz 结构在此等离子体条件下的产生阈值在 55 eV 以下, 这与 Hammond^[28]所统计的只有少数 W 材料在 30 eV 以上不产生 Fuzz 结构的结论是相符的。

图 3 是负偏压为 40 V 的 He 离子辐照条件下 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金和纯 W 的表面损伤情况, 由于等离子体电势和电子温度的波动, 此时 He 离子能量的增加量高于 10 eV, 约为 68 eV。在图 3a 和 3c 所示高熵合金的宏观和微观形貌中, 其表面特征与偏压为 30 V 的 He 离子辐照条件下高熵合金的表面特征相似, 没有出现明显的损伤特征。于纯 W 而言, 在

He 离子能量增加的情况下, 表面的 Fuzz 结构产生了更加明显的增长, 如图 3b 和 3d 所示。

图 4 是负偏压为 50 V 的 He 离子辐照条件下 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金和纯 W 的表面损伤情况, 此时 He 离子能量约为 73.6 eV。如图 4a 和 4c 所示, 当 He 离子能量提高至 73.6 eV 时, 高熵合金表面已经遍布珊瑚状的 Fuzz 结构, 且在高熵区域也呈现不同的生长高度, 这应该和 Fuzz 结构在高熵合金中生长的取向性有关。此时图 4b 和 4d 的纯 W 中仍显示严重的 Fuzz 结构。该 He 离子能量下的实验表明高熵合金的 Fuzz 结构产生阈值在 68~73.6 eV 之间, 远高于纯 W。

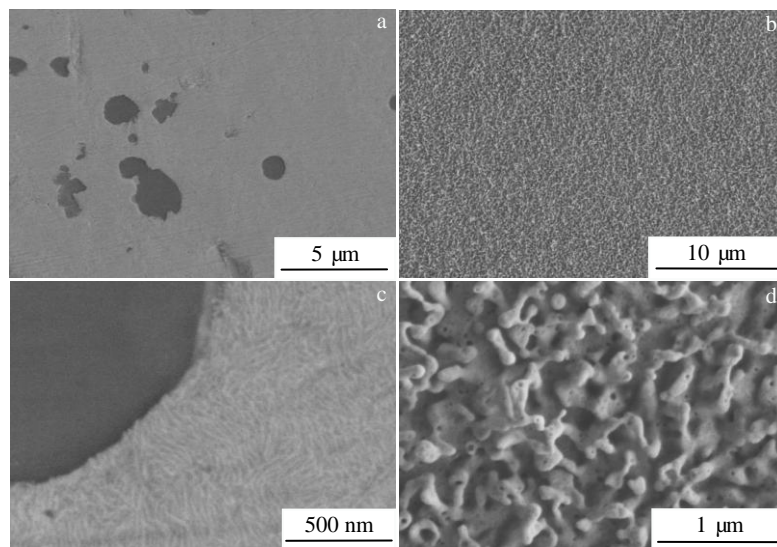


图 2 负偏压为 30 V 条件下高熵合金和纯 W 的表面损伤

Fig.2 Surface damage of high-entropy alloy (a, c) and pure W (b, d) under 30 V negative bias

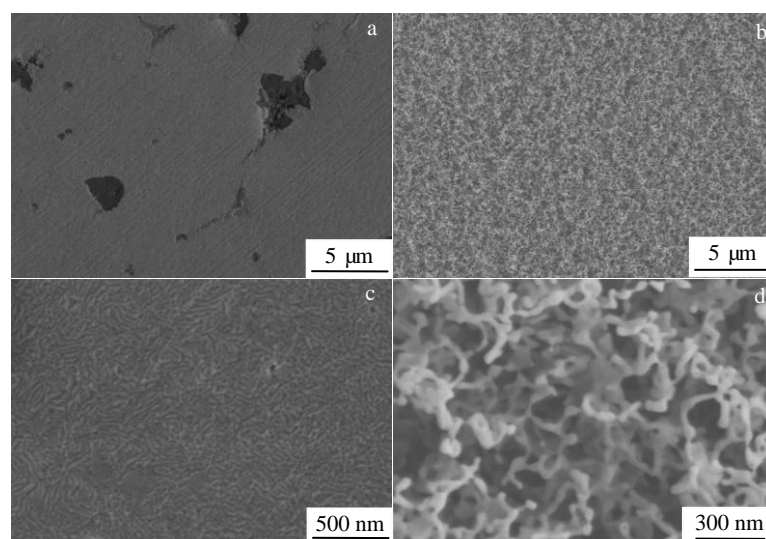


图 3 负偏压为 40 V 条件下高熵合金和纯 W 的表面损伤

Fig.3 Surface damage of high-entropy alloy (a, c) and pure W (b, d) under 40 V negative bias

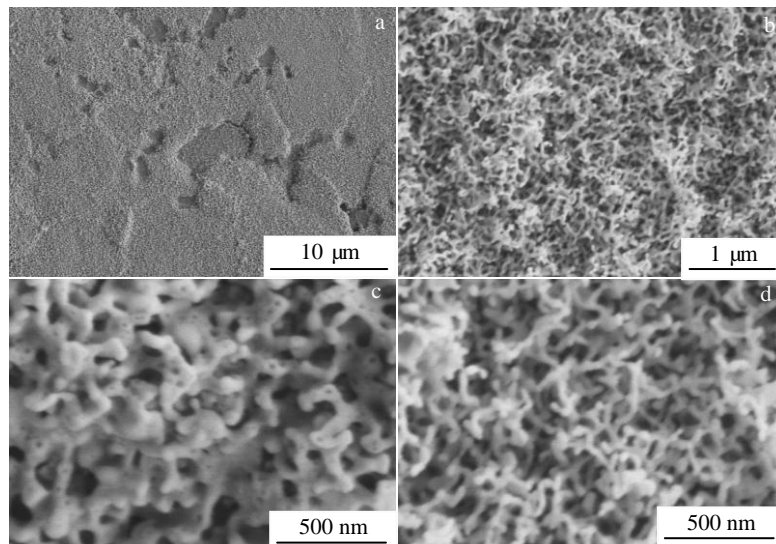


图 4 负偏压为 50 V 条件下高熵合金和纯 W 的表面损伤

Fig.4 Surface damage of high-entropy alloy (a, c) and pure W (b, d) under 50 V negative bias

在托卡马克装置中，一般认为高能的 He 核在磁场中运动，当与偏滤器相互作用时，He 核能量在 20~100 eV 之间，基于此状况，产生了许多关于 20~100 eV 的 He 离子能量对 W 材料造成损伤的研究^[29]。而大多数 W 材料的 Fuzz 产生阈值是较低的，这表明 Fuzz 结构产生阈值在 68~73.6 eV 之间的高熵合金在抗 He 离子辐照领域极具潜力。

图 5 为负偏压为 50 V 条件下高熵合金的表面损伤，图 5a 中显示有辐照后的高熵区域和富 Sc 区域，两者形貌有着明显的区别。图 5b 为图 5a 中 A 区域的放大 SEM 像，可以看出，富 Sc/Zr 区域表现出区别于高熵区域的形貌，即无 Fuzz 结构的产生。但富 Sc/Zr 区域中仍出现区别于 30 V 负偏压和 40 V 负偏压条件下的状况，这种现象出现的原因应该是在高能 He 离子轰击下，富 Sc 区域发生了少量的溅射，由于 Zr、W、Ta 的原子质量远大于 Sc，其抵抗溅射的能力不同，从而裸漏出呈白色颗粒的凸起。通过设计高熵合金的显微组织，可以获得优良的抗辐照材料。

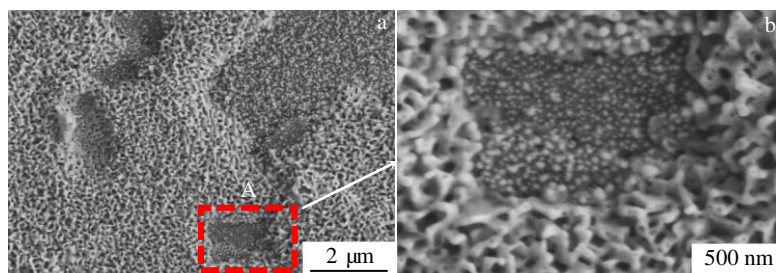


图 5 负偏压为 50 V 条件下高熵合金的表面损伤

Fig.5 Surface damage of high-entropy alloys under 50 V negative bias: (a) matrix and (b) Zr/Sc-riched phase

2.3 辐照后截面形貌

图 6 为 He 离子辐照后高熵合金和纯 W 的截面形貌，在图 6a 和 6c 中可以发现，高熵合金的表面层出现了明显的损伤区，基体处的穿晶断裂行为在表面处受到了阻碍，表面层和基体有着明显的形貌区别。这应该由于部分进入基体的 He 离子对高熵合金表面起到了硬化作用，使其体现出与基体不同的力学行为。这种形貌与图 2c 和图 3c 中高熵合金的表面形貌有着良好的对应，说明在偏压为 30 和 40 V 的情况下，高熵合金表面受到了一定的损伤。

图 6b、6d、6e 和 6f 中均可以看到明显的 Fuzz 结构，其中图 6f 中由于 Fuzz 结构区域较宽，靠近截面处的 Fuzz 结构有部分损伤，但仍可以看见离截面稍远处的 Fuzz 结构。高熵合金在负偏压为 50 V 时，才能观察到 Fuzz 结构，此时 Fuzz 结构的厚度约为 321 nm。而纯 W 在负偏压为 30 V 时已经产生明显的 Fuzz 结构，随着 He 离子能量的增加，Fuzz 结构的厚度明显增加，在 30、40、50 V 的负偏压下 Fuzz 结构的厚度分别为

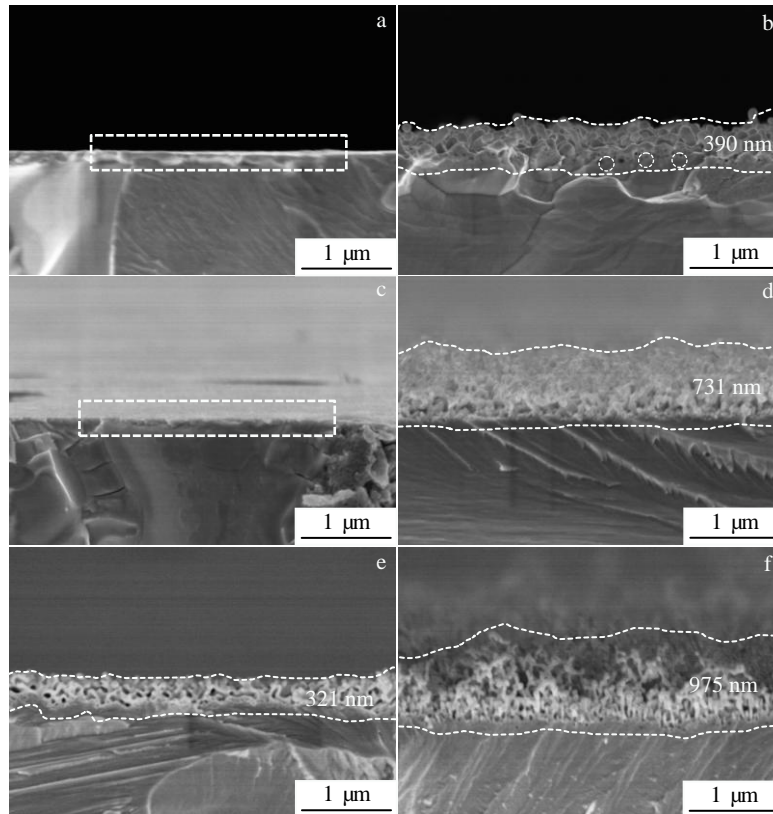


图6 $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金和纯 W 在负偏压为 30、40 和 50 V 下的截面形貌

Fig.6 Cross-section morphologies of $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ high-entropy alloy (a, c, e) and pure W (b, d, f) at negative bias voltage of 30 V (a, b), 40 V (c, d) and 50 V (e, f)

390, 731 和 975 nm。73.6 eV 的 He 离子辐照时, Fuzz 结构的厚度仅为纯 W 的 1/3。说明高熵合金抵抗 Fuzz 结构形成和生长的能力远高于纯 W。

图 6b 中可以观察到, 在 Fuzz 结构底部和基体之间, 存在有 13~70 nm 附近大小的 He 泡, 这在前人对珊瑚状 Fuzz 结构形成过程已有论述^[30]。而对于高熵合金, 在图 6e 中并未观察到有明显的 He 泡, 这应该是高熵合金强烈畸变的晶格对 He 离子在晶粒内的传输和 He 泡的生长起到了限制作用所导致的。

3 结 论

1) $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金在 He 离子辐照下产生 Fuzz 结构, 但产生 Fuzz 结构的 He 离子能量阈值在 68.0~73.6 eV 之间, 远高于纯 W 的 Fuzz 产生阈值 (55 eV 以下)。在相同条件下高熵合金的损伤比纯 W 更轻微, 且 73.6 eV 的 He 离子辐照时, Fuzz 结构的厚度仅为纯 W 的 1/3。

2) $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ 高熵合金中不同的成分区表现出不同的损伤行为。以 WTaV 为主的高熵区基体呈

现 Fuzz 结构类型的损伤, Zr、Sc 富集的第二相区域并未产生 Fuzz 结构, 但表面也发生了相应的损伤。

3) 在 Fuzz 结构产生的过程中, 高熵合金与纯 W 材料表现出区别性, 即纯 W 在产生 Fuzz 结构时, 基体上可以观察到有十几到几十纳米大小的 He 泡存在, 而高熵合金在 Fuzz 结构产生时, 基体上未发现明显的 He 泡。

参考文献 References

- [1] Kodama R, Shiraga H, Shigemori K *et al. Nature*[J], 2002, 418(6901): 933
- [2] Li Jiangang(李建刚). *Physics(物理)*[J], 2016, 45(2): 88
- [3] Smith D L, Majumdar S, Billone M *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 283-287(4): 716
- [4] Ding Xiaoyu(丁孝禹), Li Hao(李浩), Luo Laima(罗来马) *et al. Materials for Mechanical Engineering(机械工程材料)*[J], 2013, 37(11): 6
- [5] Chen Hongyu, Xu Qiu, Wang Jiahuan *et al. Nuclear Engineering and Technology*[J], 2022, 54(6): 1947
- [6] Tan Xiaoyue, Luo Laima, Chen Hongyu *et al. Scientific*

- Reports*[J], 2015, 5(1): 12 755
- [7] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张骁勇), Hou Shuo(侯 硕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 333
- [8] Li Yanchao(李延超), Li Laiping(李来平), Gao Xuanqiao(高选乔) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4365
- [9] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [10] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [11] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [12] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [13] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(20): 6043
- [14] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(9): 4062
- [15] Han Zhidong, Chen Na, Zhao Shaofan *et al. Intermetallics*[J], 2017, 84: 153
- [16] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C. *Acta Materialia*[J], 2014, 68: 214
- [17] Yang Lixin, Ge Hualong, Zhang Jian *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(3): 300
- [18] Xia Songqin, Wang Zhen, Yang Tengfei *et al. Journal of Iron and Steel Research International*[J], 2015, 22(10): 879
- [19] Lu Chenyang, Yang Taini, Jin Ke *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 127: 98
- [20] Sadeghilaridjani M, Ayyagari A, Muskeri S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 529: 151 955
- [21] Xu Qiu, Guan Huaqing, Zhong Zhihong *et al. Scientific Reports*[J], 2021, 11: 608
- [22] Zhao Shijun. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 44: 133
- [23] Li Yangen, Li Rui, Peng Qing. *Nanotechnology*[J], 2020, 31(2): 25 703
- [24] Xu Yue, Xu Yunfeng, Wu Zuosheng *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2021, 164: 112 198
- [25] Xu Jichan(许吉禅). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019
- [26] Nishijima D, Ye M Y, Ohno N *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 313-316: 97
- [27] Ni Weiyuan, Liu Lu, Zhang Yang *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2019, 527: 151 800
- [28] Hammond, K D. *Materials Research Express*[J], 2017, 4: 104 002
- [29] Federici G, Skinner C H, Brooks J N. *Nuclear Fusion*[J], 2001, 41: 1967
- [30] Kajita S, Sakaguchi W, Ohno N *et al. Nuclear Fusion*[J], 2009, 49(9): 95 005

Study on $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ High-Entropy Alloy Irradiation Damage Induced by Low-Energy and High-Flux Helium Ions

Wang Yafeng¹, Chen Zhihong¹, Xu Yunfeng¹, Luo Laima^{1,2,3}, Zan Xiang^{1,2}, Zhu Xiaoyong², Wu Yucheng^{1,2,3}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. National-Local Joint Engineering Research Centre of Nonferrous Metals and Processing Technology, Hefei 230009, China)

(3. Copper Alloy and Forming Engineering Research Center of Ministry of Education, Hefei 230009, China)

Abstract: The damage behavior under low-energy and high-flux helium ions irradiation condition of the $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ high-entropy alloy, prepared by spark plasma sintering (SPS), was studied. The results show that the high-entropy alloy reveals better resistance to irradiation damage than pure W under the same He ions irradiation condition. Under different He ion energies, the He ions threshold energy when the serious “Fuzz” structure appears in high-entropy alloy is much higher than that of pure W. With the same irradiation parameters, the “Fuzz” layer thickness of high-entropy alloy is obviously smaller than that of pure W. After irradiation, the different phase regions of $W_{28}Ta_{28}V_{28}Zr_8Sc_8$ high-entropy alloy show different surface morphology characteristics, which are related to the He ion irradiation behavior of the main elements constituting the phase region. An excellent irradiation damage resistant material could be achieved by designing the microstructure of the high entropy alloy.

Key words: high-entropy alloy; He ion irradiation; Fuzz structure; He ion energy

Corresponding author: Luo Laima, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, Tel: 0086-551-62902604, E-mail: luolaima@126.com