

WTaTiCrV高熵合金涂层的制备及形貌分析

吴志杰¹, 李兴², 张汝超³, 许程程¹, 齐艳飞²

¹华北理工大学机械工程学院, 河北 唐山

²华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山

³华北理工大学体育部, 河北 唐山

收稿日期: 2023年10月25日; 录用日期: 2023年12月1日; 发布日期: 2023年12月12日

摘要

核聚变能凭借生产安全、高效、原料丰富及清洁等特点备受青睐。然而, 核聚变装置中面向等离子体材料的选择是个难题, 其要经受高热流辐照, 高通量氘离子、氚离子、氦离子辐照及高能中子辐照。WTaTiCrV高熵合金凭借优异的性能及低活化性成为最有前景的面向等离子体材料之一。本文采用磁控溅射技术制备了WTaTiCrV高熵合金涂层, 其涂层表面平整光滑无孔洞, 其表面的粗糙度极低。W、Ta、Ti、Cr和V五种元素均匀分布。

关键词

核聚变能, WTaTiCrV, 高熵合金涂层

Preparation and Morphological Analysis of WTaTiCrV High Entropy Alloy Coating

Zhijie Wu¹, Xing Li², Ruchao Zhang³, Chengcheng Xu¹, Yanfei Qi²

¹College of Mechanical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei

²College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei

³College of Physical Education, North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei

Received: Oct. 25th, 2023; accepted: Dec. 1st, 2023; published: Dec. 12th, 2023

Abstract

Nuclear fusion energy is highly favored by researchers due to its safe, efficient production, abundant raw materials, and cleanliness. However, the selection of plasma facing material in nuclear fusion devices is a challenge, as it must withstand high heat flux irradiation, high flux deuterium ion, tritium ion, helium ion irradiation, and high-energy neutron irradiation. WTaTiCrV high en-

tropy alloy has become one of the most promising plasma-facing materials due to its excellent properties and low activation. WTaTiCrV high entropy alloy coatings were prepared by magnetron sputtering technology. The coating surface was flat and smooth without holes, and its surface roughness was extremely low. The five elements (W, Ta, Ti, Cr, V) were evenly distributed.

Keywords

Nuclear Fusion Energy, WTaTiCrV, High Entropy Alloy Coating

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着高科技的迅猛发展, 各行各业对能源的需求与日俱增。仅依靠传统的不可再生能源(煤、石油、天然气等)不足以满足人类对能源的需求。因而, 多种新能源逐渐受到关注得到了研究者的青睐, 如风能、太阳能、潮汐能等, 但这些能源普遍存在的共性问题——这些能源受自然环境的影响较大, 使其转化率和利用率偏低。核能作为一种新能源走进了人类生活, 核能根据其反应特点, 主要分为核裂变能和核聚变能。其中, 核裂变能是指在一定的环境条件下, 由重核分裂成几个轻核, 并且释放出大量的能量。虽然现阶段所应用的核能主要是核裂变能, 但是其所产生的核废料和核污水的处理问题给人类带来了巨大的考验, 例如, 最近日本核污水排放的问题引起了国家的高度重视。核聚变能是指在一定的环境条件下, 由轻核聚变成重核, 并且释放出大量的能量。虽然现阶段核聚变能还未投入到商用, 但是其凭借生产安全、高效、原料丰富及清洁等特点未来的应用前景非常可观[1] [2]。

核聚变能给人类的新能源带来了新机遇, 也给研究者们带来了前所未有的新挑战。现阶段, 核聚变反应主要是指: $\text{氘(D)} + \text{氚(T)} \rightarrow \text{氦(He)} + \text{中子(n)} + \text{能量}$ 。由此公式可推测, 核聚变反应装置中对直接与反应接触的材料(面向等离子体材料)的性能要求极高。核聚变装置运行时, 面向等离子体材料将面临高通量氘离子、氚离子、氦离子的辐照, 中子辐照及高热流冲击(能量), 故其工作环境极其苛刻。传统合金几乎不能满足核聚变装置服役时的性能需求。金属钨(W)及其合金凭借高熔点、高导热率、低溅射产额、低氘氚滞留及低放射性等优异性能成为最有前景的面向等离子体材料的候选材料之一[3] [4] [5] [6]。然而, 钨及其合金较差的抗中子辐照性能及较高的韧脆转变温度仍是限制其应用的关键因素。在高温环境中, 难熔高熵合金(refractory high entropy alloys, RHEA), 一般是指熔点高于 2000°C 的金属元素所组成的合金, 具有优异的力学性能和抗腐蚀性能等, 更适用于先进核反应堆系统, 被认为是有前途的高温应用材料[7]。由于核聚变堆中面向等离子体材料在高中子辐照下会产生放射性核素, 且不同元素的半衰期不同。因此, 面向等离子体材料合金元素的选择条件非常苛刻, 应优选半衰期较短的元素, 即低活化元素如 Fe、Cr、V、Ti、W、Ta 和 C 等。由于核聚变产物氦具有低反应性, 长期滞留在材料中会导致材料肿胀或脆化, 对核聚变堆的正常运行造成很大隐患。聚变堆满负荷运行一年后, 对聚变装置内部的不同部位的不同金属元素的 He 浓度检测发现, Fe、Cr、V、Ti、W、Ta 等金属元素的产氦浓度较低[8]。因此, 考虑由 W、Ta、Ti、Cr 和 V 构成的难熔高熵合金在面向等离子体材料的候选元素中具有有利的竞争优势。

本文将采用磁控溅射技术制备 WTaTiCrV 高熵合金涂层, 分析涂层表面的平整性及元素的分布等,

从而为其作为未来面向等离子体材料的研究提供一定的理论参考。

2. WTaTiCrV 高熵合金涂层的制备

采用磁控溅射技术制备 WTaTiCrV 高熵合金涂层，在真空环境中，由电场发射出来的电子与氩原子发生碰撞，从而产生 Ar^+ 和新电子， Ar^+ 在电场作用下加速飞向阴极靶并且轰击靶表面，从而导致靶的原子被激发，发生溅射沉积到基底表面形成薄膜或涂层。在本实验中采用 JPG-450 型磁控溅射设备制备 WTaTiCrV 高熵合金涂层，其工作原理图见图 1 [9]。溅射涂层的纯度与靶材的纯度息息相关，因此，如果想制备高纯度的 WTaTiCrV 高熵合金涂层，那么应该选用高纯度的溅射靶材。本实验中，靶材是由高纯 W、高纯 Ta、高纯 Ti、高纯 Cr 和高纯 V 拼接而成的圆形靶(直径为 60 mm，厚度为 3 mm)，其纯度大于 99.5%。首先，将靶材和待沉积的衬底(单晶 Si)清洗干净且干燥处理后，放入磁控溅射的腔体内；其次，抽真空至真空度为 -3.5×10^{-4} Pa；再次，预溅射 10 min，以去除靶材表面的杂质，提高 WTaTiCrV 高熵合金溅射涂层的纯度；最后，正式溅射，溅射功率为 100 W，溅射气压为 1.0 Pa，溅射时间为 3 h。

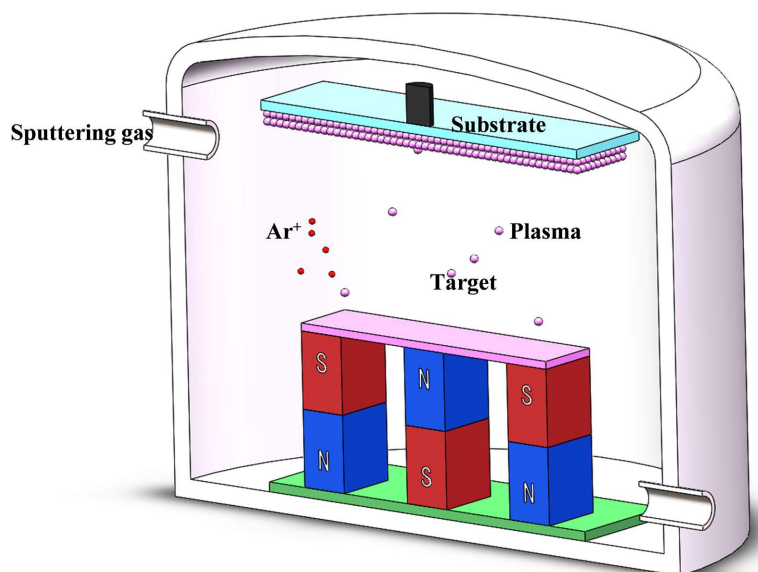


Figure 1. Schematic diagram of magnetron sputtering
图 1. 磁控溅射工作示意图

3. WTaTiCrV 高熵合金涂层的形貌

采用磁控溅射法在单晶 Si 片表面沉积出 WTaTiCrV 高熵合金涂层，通过电镜检测发现 WTaTiCrV 高熵合金涂层无孔洞且无大尺寸的球状突起，故其表面平整光滑。获得表面平整光滑的涂层一方面与磁控溅射的工艺参数有关，一方面与高熵合金结构上的强畸变效应有关。采用能谱分析此涂层表面的元素分布情况发现，五种元素均匀地分布在涂层的表面，无任何元素聚集偏析现象出现(见图 2)。然而，因为五种元素的原子质量、晶体结构、结合能及溅射能力等均存在差异，所以通过磁控溅射工艺制备的 WTaTiCrV 高熵合金涂层的实际成分将很难与预设成分完全匹配。此外，通过 3D 形貌分析仪对 WTaTiCrV 高熵合金涂层的表面三维形貌进行分析发现，涂层非常致密光滑，表面粗糙度极低(见图 3)，其算术平均高度(R_{Sa})和均方根高度(R_{Sq})仅为 $0.0889 \mu\text{m}$ 和 $0.175 \mu\text{m}$ 。因此，通过磁控溅射工艺可以制备出表面平整光滑的 WTaTiCrV 高熵合金涂层，此涂层可以用于 WTaTiCrV 高熵合金抗辐照行为的理论研究。但是所制备的高熵合金涂层中各个元素含量的精准控制问题将是下一步的研究重点及难点。

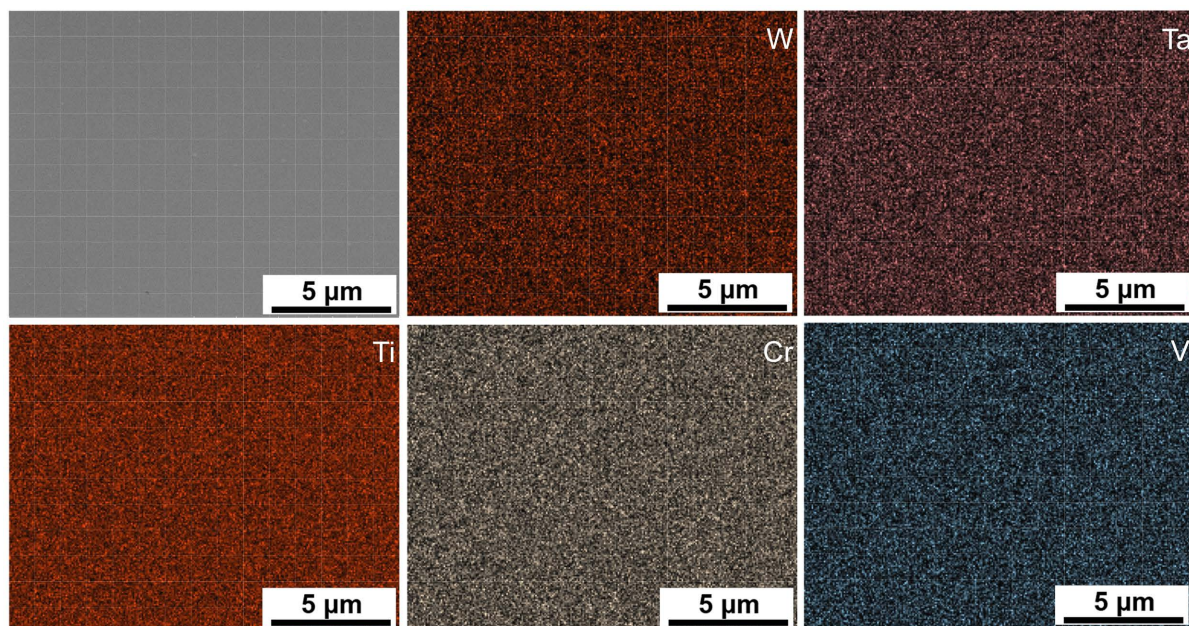


Figure 2. Elements distribution map in WTaTiCrV high entropy alloy coating

图 2. WTaTiCrV 高熵合金涂层中的元素分布图

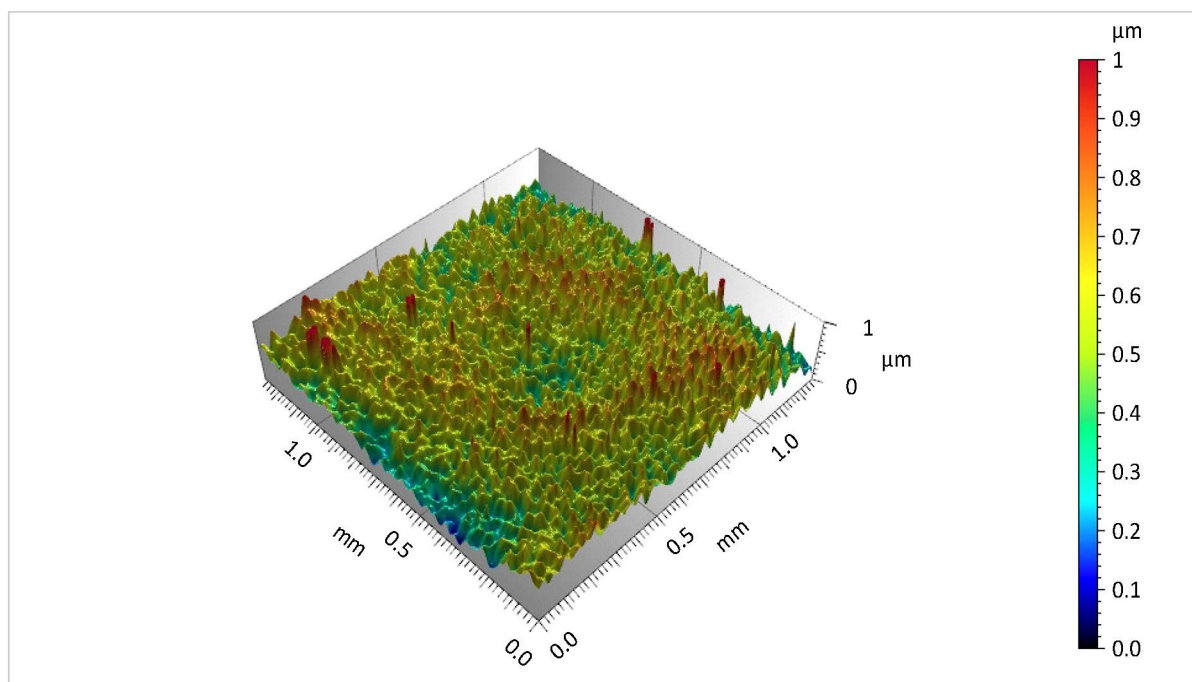


Figure 3. 3D morphology of WTaTiCrV high entropy alloy coating

图 3. WTaTiCrV 高熵合金涂层的 3D 形貌图

4. 结论

核聚变能凭借生产安全、高效、原料丰富及清洁等特点成为未来非常有前景的新能源之一，若此能源投入商用，将有效解决现阶段人类所面临的能源短缺问题。核聚变能给人类的新能源带来新机遇，也给研究者们带来前所未有的新挑战。由 W、Ta、Ti、Cr 和 V 构成的难熔高熵合金，既满足面向等离子体

材料对其性能的需求,又具有低活性,成为未来最有前景的面向等离子体材料之一。本文采用磁控溅射技术制备了表面平整光滑、元素均匀分布的 WTaTiCrV 高熵合金涂层,涂层表面粗糙度极低, R_{Sa} 和 R_{Sq} 仅为 $0.0889\ \mu\text{m}$ 和 $0.175\ \mu\text{m}$ 。

基金项目

河北省中央引导地方科技发展资金项目(项目号: 236Z1004G)。

参考文献

- [1] Sadik-Zada, E.R., Gatto, A. and Weißnicht, Y. (2023) Back to the Future: Revisiting the Perspectives on Nuclear Fusion and Juxtaposition to Existing Energy Sources. *Energy*, Article ID: 129150. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129150>
- [2] 张微, 杜广, 徐国飞. 中国核聚变研究现状与发展趋势[J]. 科技视界, 2019(5): 148-150.
- [3] Palacios, T., Reiser, J., Hoffmann, J., *et al.* (2015) Microstructural and Mechanical Characterization of Annealed Tungsten (W) and Potassium-Doped Tungsten Foils. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **48**, 145-149. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.005>
- [4] Chen, W.W., Tojo, T. and Miyamoto, Y. (2012) Tungsten Cladding of New Carbon Composite with AlN Ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, **420**, 136-140. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.09.022>
- [5] Zhao, X.M., Song, J.P., Yu, Y., *et al.* (2016) Surface Topography of CVD-W Coatings on Graphite Substrate with a PVD-Si Intermediate Layer after Thermal Fatigue Testing. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **57**, 134-138. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.03.003>
- [6] 刘凤, 罗广南, 李强, 等. 钨在核聚变反应堆中的应用研究[J]. 中国钨业, 2017, 32(2): 41-48+55.
- [7] Senkov, O.N., Miracle, D.B., Chaput, K.J., *et al.* (2018) Development and Exploration of Refractory High Entropy Alloys—A Review. *Journal of Materials Research*, **33**, 3092-3128. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.153>
- [8] Gilbert, M., Dudarev, S., Nguyen-Manh, D., *et al.* (2013) Neutron-Induced Dpa, Transmutations, Gas Production, and Helium Embrittlement of Fusion Materials. *Journal of Nuclear Materials*, **442**, S755-S760. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.03.085>
- [9] 齐艳飞, 任喜强, 周景一, 王波, 李运刚. 高熵合金涂层制备工艺的研究现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(2): 735-742.