

# XPS分析高熵合金表面化学态

## XPS-044

**摘要：**根据核裂变反应堆燃料包壳管的要求和高熵合金的相形成规律，设计并制备了AlCrFeNiCu和AlCrFeNbMo高熵合金。通过XPS研究了不同球磨参数下粉末相的元素化学态情况。这项工作有助于核燃料包壳管的保护和适用涂层材料的开发。

**关键词：**核燃料元件包壳 高熵合金 XPS 化学态

### 技术特点：

- ❖ 通过 AXIS Supra<sup>+</sup> 自带 ESCApe 数据处理软件可以直接进行价态分析及定量计算。
- ❖ 分析研究了高熵合金粉末工艺中的氧元素的来源，有助于核燃料包壳管的保护和适用涂层材料的开发。

核燃料元件包壳作为核电站的重要部件，是反应堆安全的重要组成部分。锆合金以其优异的性能被广泛用于轻水反应堆的燃料包壳。然而，近年来燃料包壳管的安全问题导致了核电事故的增加。引入表面增强层可以提高燃料包壳管的安全性。

高熵合金 (High-entropy alloy, HEA) 是一种新型合金材料，由于其独特的原子结构和性能，受到了广泛的关注和研究。高熵合金具有优异的力学性能，如高强度、高硬度、良好的耐磨性和耐腐蚀性等。此外，高熵合金还具有良好的热稳定性和抗疲劳性

能，使其在高低温、高速、高辐射等极端环境下仍能保持稳定的性能。

根据核裂变反应堆燃料包壳管的要求和 HEA 的相形成规律，设计并制备了 AlCrFeNiCu 和 AlCrFeNbMo 高熵合金。采用了经典的粉末冶金工艺：“机械合金化”(MA)和“火花等离子烧结”(SPS)。本研究采用 MA-SPS 联合法制备了 AlCrFeNiCu 和 AlCrFeNbMo 高熵合金，通过 XPS 研究了不同球磨参数下粉末相的元素化学态情况。这项工作有助于核燃料包壳管的保护和适用涂层材料的开发。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS Supra<sup>+</sup>)



图 1 岛津 AXIS Supra<sup>+</sup> 型光电子能谱仪

### 1.2 分析条件

激发源：单色化 Al 阳极 (Al K $\alpha$  1486.69 eV)

X 射线电压：15 kV

通能：全谱 160 eV，精细谱 40 eV

扫描步长：全谱 1 eV，精细谱 0.1 eV

## ■ 结果与讨论

原材料为 Al、Fe、Cr、Cu、Ni、Nb、Mo 的金属粉末，纯度大于 99.95%，尺寸不超过 50  $\mu\text{m}$ 。采用行星球磨机对金属粉末进行研磨、混合和合金加工。为提高粉末化程度，采用直径分别为 5、8、12、15 mm (2:4:3:1) 的 4 种球磨球，球磨速度分别为 300 或 500 r/min，最长球磨时间为 100 h。球粉比为 10:1，采用乙醇或硬脂酸作为过程控制剂 (PCA)。为了避免氧化，在氩气保护手套箱中对等摩尔体积的原料粉末进行罐装。最后用 SPS 烧结合金粉末，烧结压力为 50 MPa，保温时间为 10 min，烧结温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

首先通过全谱分析制备粉末表面的元素组成。图 2a 是球磨时间为 60 h 的 AlCrFeNiCu 高熵合金粉末的 XPS 全谱图。从图中可以看出，粉末表面除了金属元素之外，含有氧元素和少量的污染碳元素，表明粉末表面可能存在氧化。之后通过精细谱研究化学键和状态 (图 2b-f)。从图中可以看出，金属元素主要由金属态与氧化态两部分组成。74.10 eV 和 71.95 eV 位置的谱峰归属于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和金属态 Al。575.93 eV 和 573.44 eV 位置的谱峰归属于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和金属态 Cr。709.91 eV 和 706.21 eV 位置的谱峰归属于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和金属态 Fe。855.90 eV 和 852.58 eV 位置的谱峰归属于 NiO 和金属态 Ni。934.70 eV 和 932.52 eV 位置的谱峰归属于 CuO 和金属态 Cu。

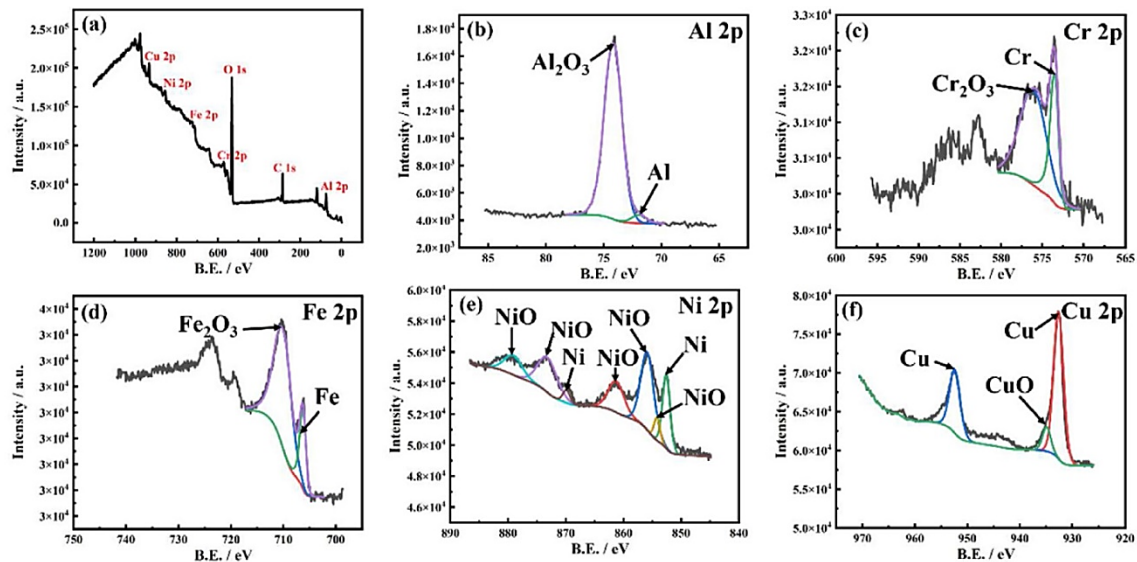
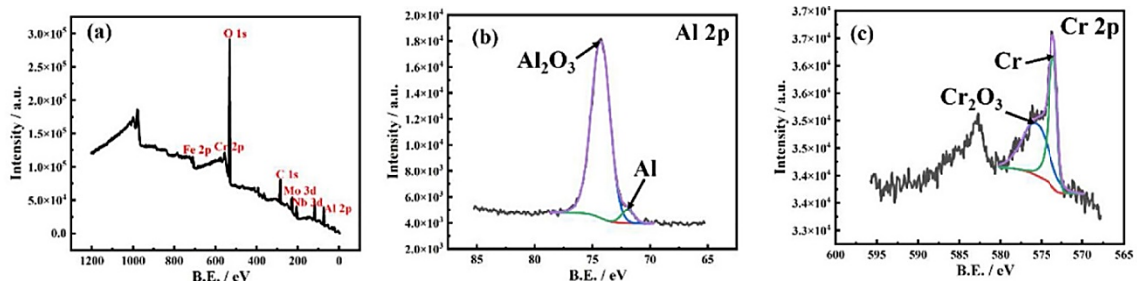


图 2 AlCrFeNiCu 高熵合金粉末 XPS 全谱图 (a) 和 Al 2p(b)、Cr 2p(c)、Fe 2p(d)、Ni 2p(e)、Cu 2p(f) 精细谱

图 3a 是球磨时间为 60 h 的 AlCrFeNbMo 高熵合金粉末的 XPS 全谱图。与 AlCrFeNiCu 高熵合金粉末类似，粉末表面除了金属元素之外，含有氧元素和少量的污染碳元素。之后通过精细谱研究化学键和状态 (图 3b-f)。从图中可以看出，金属元素主要由金属态与氧化态两部分组成。74.20 eV 和 71.94 eV 位置的谱峰归属于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和金属态 Al。575.54 eV 和 573.46 eV 位置的谱峰归属于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和金属态 Cr。709.77 eV 和 706.17 eV 位置的谱峰归属于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和金属态 Fe。206.82 eV 和 202.11 eV 位置的谱峰归属于  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和金属态 Nb。232.17 eV、227.87 eV 和 227.08 eV 位置的谱峰归属于  $\text{MoO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$  和金属态 Mo。



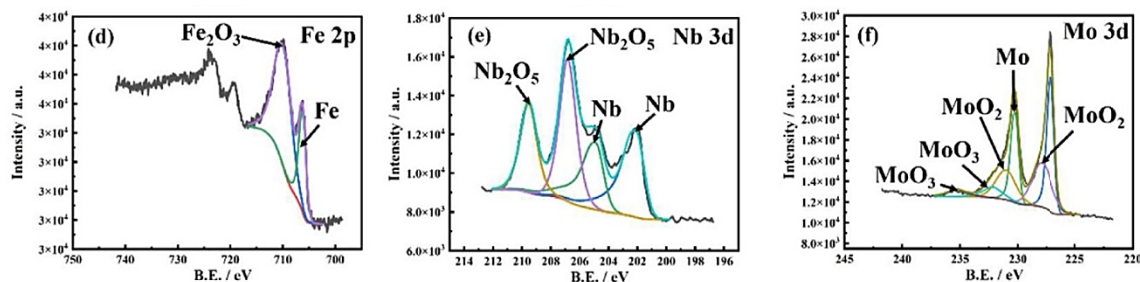


图3 AlCrFeNbMo 高熵合金粉末 XPS 全谱图 (a) 和 Al 2p(b)、Cr 2p(c)、Fe 2p(d)、Nb 3d(e)、Mo 3d(f) 精细谱

粉末中的氧污染有两种可能的原因，初始粉末的氧污染和 PCA 的分解。因为粉末是在氩气气氛中研磨的，氧气很可能来自 PCA 的分解。图 4 为不同球磨参数下粉末氧浓度随球磨时间的变化情况。当硬脂酸作为 PCA 时，氧含量基本没有变化，而当乙醇作为 PCA 时，随着时间的推移，氧含量略有增加，主要原因是乙醇在球磨过程中的分解。因此氧含量需要通过优化 PCA 选择、球磨时间和转速来综合调控。

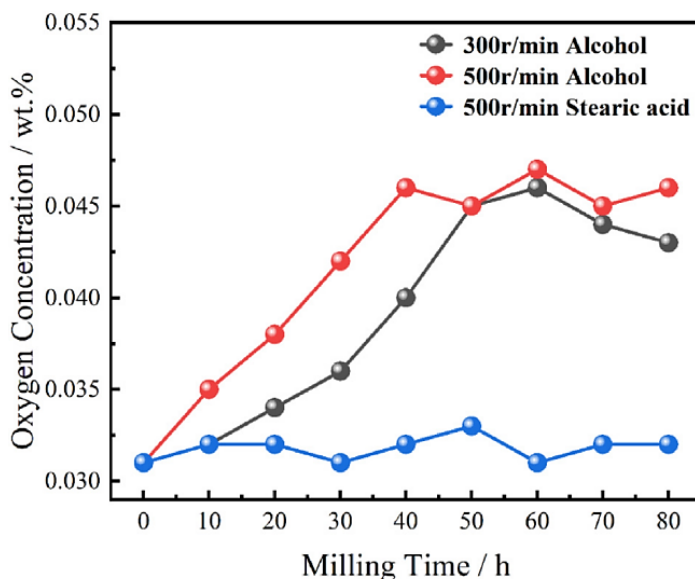


图4 不同球磨时间下合金粉末的氧含量

## ■ 结论

高熵合金具有优异的力学性能，如高强度、高硬度、良好的耐磨性和耐腐蚀性等，可以作为表面增强层提高核燃料包壳管的安全性。通过 XPS 分析了 AlCrFeNiCu 和 AlCrFeNbMo 高熵合金粉末的表面化学态，结果表明，金属元素主要由金属态与氧化态两部分组成。粉末中的氧主要来自 PCA 的分解，氧含量需要通过优化 PCA 选择、球磨时间和转速来综合调控。

岛津应用云

