

材料与成形性能

纳米晶 NbMoTaW 难熔高熵合金薄膜力学性能及其热稳定性

冯晓斌, 张金钰, 刘刚, 孙军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: **目的** 研究高熵合金薄膜的形貌、结构、力学性能和热稳定性, 并探究其潜在的应用价值。**方法** 选取不同厚度的纳米晶 NbMoTaW 难熔高熵合金薄膜作为研究对象, 通过直流磁控溅射制备薄膜样品, 采用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)进行薄膜形貌观测, 利用能谱分析仪(EDS)和X射线衍射(XRD), 对薄膜成分和结构进行分析, 采用高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)观测内部结构, 利用纳米压痕仪和真空退火炉进行力学性能和热稳定性的检测。**结果** NbMoTaW 高熵合金薄膜为单相 BCC 结构, 表面形貌和晶粒尺寸随薄膜厚度的变化而变化, 随着薄膜厚度的减小, 其硬度先增加后减小, 在膜厚为 250 nm 时出现最大值(16.0 GPa)。薄膜经过 800 °C、2 h 的真空退火后, 晶粒尺寸没有明显长大, 同时硬度也没有明显下降, 呈现出良好的热稳定性。**结论** 成功制备出热稳定性优异的纳米晶 NbMoTaW 难熔高熵合金薄膜, 并通过调控薄膜的厚度来改变晶粒尺寸, 从而研究高熵合金薄膜结构与性能之间的联系。

关键词: 纳米晶; 高熵合金; 薄膜; 硬度; 热稳定性

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2017.06.021

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2017)06-0111-06

Mechanical Properties and Thermal Stability of Nanocrystalline NbMoTaW Refractory High Entropy Alloy Thin Films

FENG Xiao-bin, ZHANG Jin-yu, LIU Gang, SUN Jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

ABSTRACT: The paper aims to research morphology, structure, mechanical property, thermal stability and potential application values of high entropy alloy thin films (HEAFs). Nanocrystalline NbMoTaW refractory high entropy alloy thin films (HEAFs) with a series of film thicknesses were selected to be fabricated by direct current magnetron sputtering. The scanning electron microscope (SEM) and Atomic force microscope (AFM) were used to observe the surface morphologies. The energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD) experiment were carried out to identify the composition and phase structure separately. High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) was performed to observe the internal features. Nanoindentation and vacuum annealing instrument were conducted to detect the mechanical properties and thermal stabilities respectively. HEAFs were single BCC structure. The surface morphologies and the grain sizes varied with film thicknesses. The hardness decreased firstly and then increased with the increase of the film thickness. The maximum hardness (16.0 GPa) occurred to the 250 nm-thick HEAF. After vacuum heat treatment at 800 °C for 2 h, the grain size and the hardness of NbMoTaW HEAFs remained almost unchanged, indicating excellent thermal stability. Nanocrystalline NbMoTaW refractory HEAFs of good thermal stability are fabricated successfully. In addition, the grain sizes were adjusted by varying film thicknesses to study the relationship between structure and properties of HEAFs.

KEY WORDS: nanocrystalline; high entropy alloys; thin films; hardness; thermal stability

高熵合金又称为多主元合金, 以其优异的性能和潜在实用价值得到人们的广泛关注。高熵合金具有 4

收稿日期: 2017-10-07

基金项目: 国家自然科学基金 (51621063, 51625103, 51571157)

作者简介: 冯晓斌 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高熵合金薄膜的力学行为和热稳定性。

通讯作者: 张金钰 (1982—), 男, 副教授, 主要研究方向为非均质纳米结构金属材料强韧化及其变形损伤机制。

大效应,即热力学的高熵效应、动力学的迟滞扩散效应、结构上的严重晶格畸变以及性能上的鸡尾酒效应^[2]。高熵效应有助于高熵合金形成单相体心立方(BCC)^[3-4]、面心立方(FCC)^[5-6]甚至密排六方(HCP)^[7]结构,同时在高温条件下可以有效抑制复杂第二相的形成,从而具有优异的热稳定性。相比于传统由一个主元所组成的合金,高熵合金中不同原子半径的主元等概率占据晶格,因此会造成严重的晶格畸变,并导致很强的固溶强化效应。这些特点使高熵合金通常表现出高强度、高硬度^[8-9]和优异的高温性能^[4,10]。然而高熵合金薄膜,特别是难熔高熵合金薄膜的力学性能和热稳定性鲜有报道。

随着近年来微电子元器件与封装、智能结构的蓬勃发展。伴随着微器件结构向微型化、薄型化和轻质化发展,其所用薄膜材料的特征尺寸,逐渐由微米减至亚微米量级甚至到纳米量级。现有研究表明,材料微尺度化带来不同的性能特点,同时微器件结构材料的性能变化对器件设计、制造、封装以及服役寿命产生很大的影响,因此研究微尺度薄膜是很有意义的。

Zou 等^[9]制备出一系列不同直径(200~2000 nm)的 NbMoTaW 高熵合金单晶微柱,发现其强度随微柱直径的减少而单调升高,呈现出“越小越强”的趋势,最高强度为 4~4.5 GPa 是相应块体的 3~3.5 倍,同时 NbMoTaW 高熵合金块体相对应其他商用高温合金,在 1600 °C 依然保持很高的屈服强度。由于纳米晶材料具有大量高能量的晶界,高温下晶粒迅速粗化^[11],因此纳米晶 NbMoTaW 高熵合金薄膜的力学特性以及其变形机理和热稳定性亟需研究。

1 材料与方法

将(110)取向单晶硅基片分别用乙醇、丙酮超声 10 min,将高纯(≥99.99%)NbMoTaW 四元合金靶,通过直流磁控溅射沉积一系列不同厚度($h=100\sim2000$ nm)的 NbMoTaW 高熵合金薄膜到单晶硅基片上,并通过改变溅射时间来调控薄膜厚度。溅射腔内真空度 $\leq 4\times 10^{-4}$ Pa,基片旋转速度为 15 r/min,工作气压为 1.0 Pa,功率为 200 W。采用 Bruker D8 Discover powder 型 XRD 检测薄膜的相结构,Hitachi-SU6600 型 SEM 和 Bruker AFM 观测薄膜表面形貌,EDS 进行薄膜成分分析,JEM2100F 型 HR-TEM 观测薄膜内部结构。

将沉积态厚度为 250 nm 高熵合金薄膜,放入真空退火炉进行 200, 350, 500, 650, 800 °C 真空退火实验,来研究高熵合金薄膜的热稳定,真空度 $\leq 3\times 10^{-4}$ Pa,加热速率为 5 °C/min,保温 2 h 后随炉冷却。采用 Ti950 型纳米压痕仪,并选用尖端曲率半径为 50 nm 的标准 Berkovich 压头对沉积态和退火后的薄膜,

采用室温下恒力控制模式,并使用 Oliver-Pharr 方法^[12]进行力学性能测试,应变速率为 0.1 s^{-1} 。采用扫描探针显微镜(SPM)进行压痕形貌观测。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

NbMoTaW 高熵合金薄膜随膜厚变化的 XRD 图谱见图 1。XRD 结果表明,不同厚度的 NbMoTaW 高熵合金薄膜呈现出很强的(110)与较弱的(200)面外晶粒取向,并随着薄膜厚度的减少衍射峰没有明显的宽化。

薄膜厚度为 2000 nm 的 SEM 见图 2。可以看出,

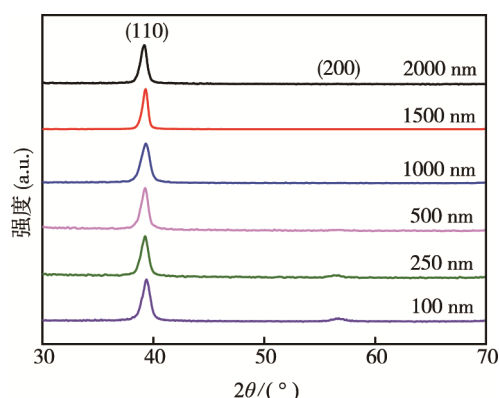


图1 不同膜厚(100~2000 nm)的 NbMoTaW 高熵合金薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of NbMoTaW HEAFs with different h from 100 to 2000 nm

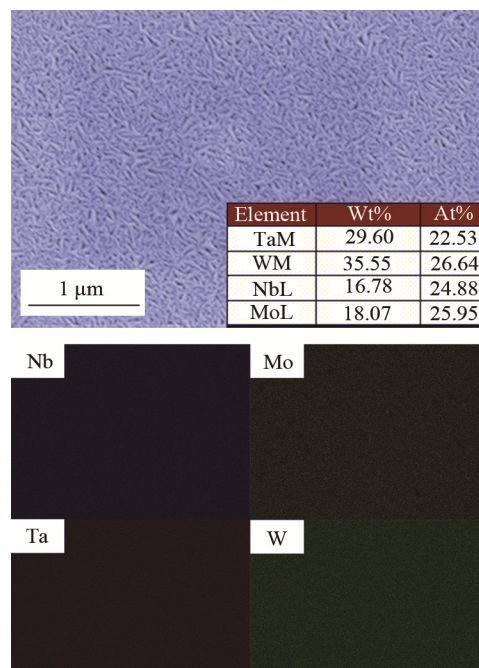


图2 膜厚为 2000 nm 的 NbMoTaW 高熵合金薄膜的 SEM 和 EDS 面扫描图

Fig.2 SEM image and EDS maps of $h=2000$ nm NbMoTaW HEAFs Note: The inserted table is element composition of HEAF

薄膜表面形貌为针状，表面致密无孔洞。嵌入的 EDS 分析结果表明 Ta, W, Nb, Mo 为近似等原子比。EDS 面扫描图片表明 4 主元(Nb, Mo, Ta, W)在薄膜表面均匀分布。通过热力学解释上述结果。Zhang 等^[2]提出 2 种重要参数：无量纲参数(Ω)和原子尺寸失配度(δ)。

$$\Omega = \sum_{i=1}^N c_i (T_m)_i \Delta S_{\text{mix}} / |\Delta H_{\text{mix}}| \quad (1)$$

式中： ΔS_{mix} 为体系的混合熵； ΔH_{mix} 为体系的混合焓，分别表示如下：

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{\text{AB}}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (3)$$

式中： R 为气体常数， $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； c_i, c_j 分别为第 i 个和第 j 个主元的摩尔含量； $\Delta H_{\text{AB}}^{\text{mix}}$ 是 A, B 两元素的混合焓。

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - r_i / \left(\sum_{i=1}^N c_i r_i \right) \right)^2} \quad (4)$$

式中： T_m 和 r_i 分别是材料的熔点和第 i 个元素的原子半径。形成固溶体的标准是 $\Omega \geq 1.1$, $\delta \leq 6.6\%$ 。

同时价电子浓度(C_{VEC})可以有效预测高熵合金的 BCC 和 FCC 晶体结构，表示如下^[13]：

$$C_{\text{VEC}} = \sum C_i (C_{\text{VEC}_i}) \quad (5)$$

式中： C_i 是第 i 个元素的原子分数； C_{VEC_i} 是第 i 个元素的 C_{VEC} 。具体来说，当 $C_{\text{VEC}} < 6.87$ ，为 BCC 结构；当 $C_{\text{VEC}} \geq 8$ ，为 FCC 结构；当 C_{VEC} 处于 6.87 和 8 之间，为 BCC 和 FCC 的两相结构^[13]。

文中的 NbMoTaW 高熵合金薄膜的 ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , Ω , δ 和 C_{VEC} 分别为 $11.53 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, $-6.50 \text{ kJ}/\text{mol}$, 5.60, 2.31%, 5.5。可以看出，NbMoTaW 高熵合金薄膜处于单相 BCC 固溶体区域，这和实验结果相吻合。

原子力显微镜图片见图 3，可以看出，随膜厚的增加，在膜厚为 1000 nm 时发生了表面形貌由“球状”到“针状”的转变。高于该临界值表面形貌为包含几个晶粒的针状结构，当低于该尺寸时表面形貌为单个球状晶粒。由此可以推测，在岛状合并的过程中，通过表面原子扩散和晶界移动，从而得到很大的粗化驱动力。合并其他岛来降低能量，即形成新的单晶岛来降低总的表面能和界面能^[14]。同时 SPM 测试结果表明，高熵合金薄膜压痕形貌呈现出“sink-in”，表明 NbMoTaW 高熵合金薄膜具有很强的加工硬化行为。

膜厚分别为 250 nm 和 1500 nm 的 NbMoTaW 高熵合金薄膜横截面的高分辨透射照片见图 4。所有的高熵合金薄膜为柱状晶结构。SADPs 显示了很强的 (110) 取向，同时证实了 XRD 的结果。图 5 表明当膜厚从 100 nm 增加到 2000 nm 时，晶粒尺寸由约 7 nm 增加到约 35 nm，同时高径比由约 1.8 nm 增加到约 9

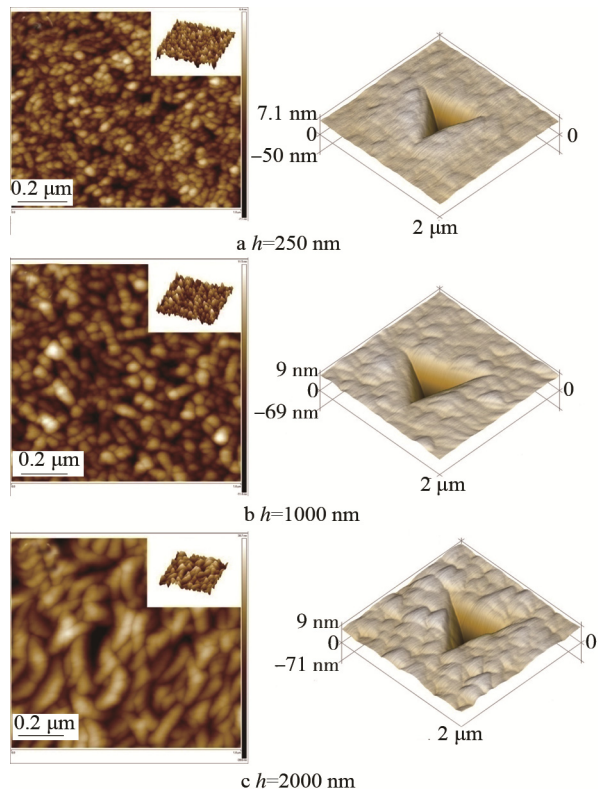


图3 NbMoTaW 高熵合金薄膜 AFM 和 SPM 图片
Fig.3 AFM images and SPM images of NbMoTaW HEAFs with different h

nm，表明随着薄膜的生长晶粒不断伸长。

2.2 力学性能

图 6 表示在 0.1 s^{-1} 的应变速率下，当膜厚由 2000 nm 降低到 250 nm 时，硬度由约 10.8 GPa 单调增加到约 16.0 GPa，随后硬度在膜厚为 100 nm 时略微降低。

这是由于随着晶粒尺寸的减少，位错芯发射位错在柱状晶约束层内弓出滑移所需应力增大，材料强度升高^[15]。当晶粒尺寸进一步减小，晶粒的高径比不断降低晶粒形状，趋近于等轴晶，此时晶界对位错约束作用逐渐下降，发生晶界协调塑性变形，材料出现软化。

2.3 热稳定性

膜厚为 250 nm 高熵合金薄膜 800 °C 退火后的高分辨透射照片见图 7。通过统计发现，经过 800 °C、2 h 的真空退火后，晶粒尺寸由原来的 8.6 nm 仅上升到 9.5 nm。相应的纳米晶 Nb 在 700 °C 退火后晶粒尺寸增加了一个数量级^[16]。EDS 面扫描照片表明元素依然均匀分布。对膜厚为 250 nm 的高熵合金薄膜在 250, 350, 500, 650, 800 °C 退火 2 h 后进行了力学性能测试，如图 8 所示。随着退火温度的升高，薄膜的硬度略微下降，800 °C 退火后硬度为 15.5 GPa，表现出良好的热稳定性。

NbMoTaW 高熵合金薄膜良好的热稳定性可以归因于一下因素：① 热力学，高熵效应稳定了固

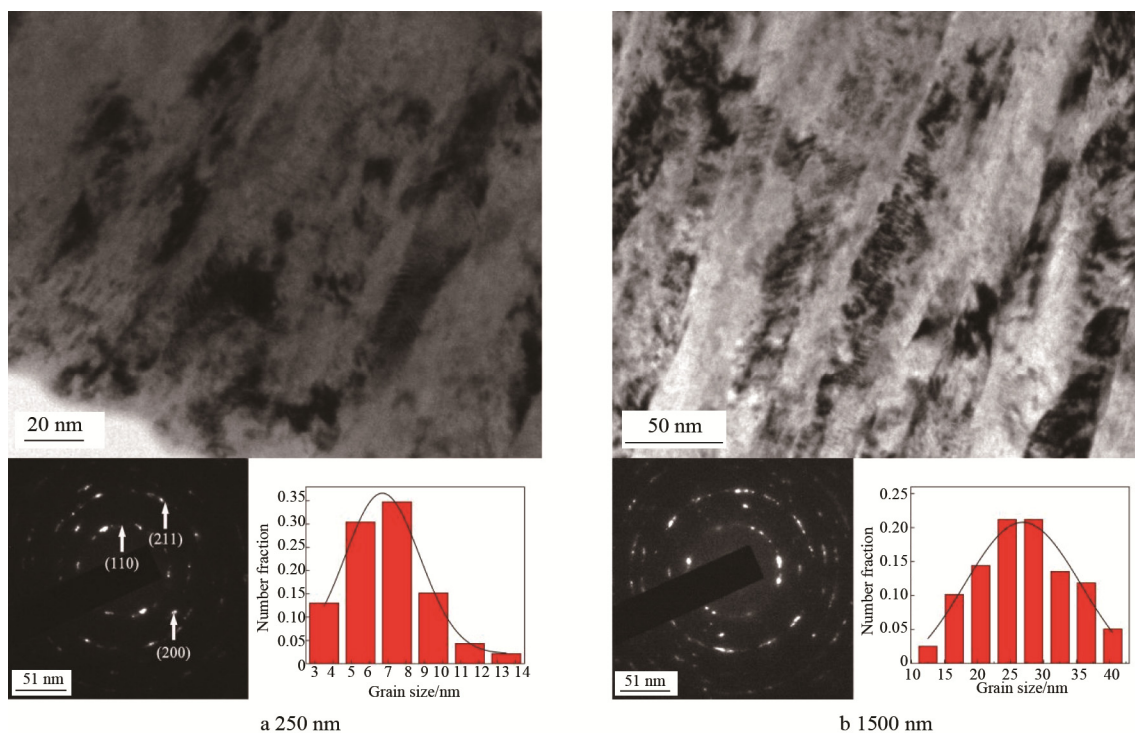


图4 不同厚度下沉积态 NbMoTaW 高熵合金薄膜的 TEM 图片

Fig.4 (a) and (b) TEM images of as-deposited NbMoTaW HEAFs with a thickness $h=250$ nm and 1500 nm respectively. Note: Inserts in (a) and (b) are selected electron diffraction patterns (SADP) and the grain size distribution

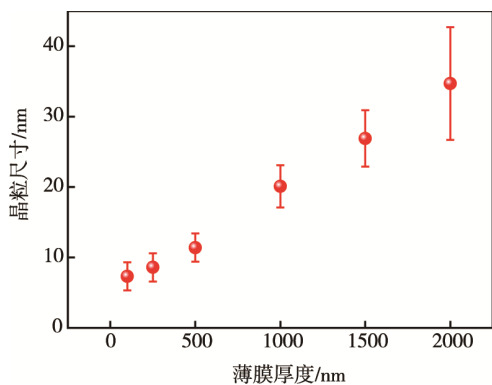


图5 晶粒尺寸与晶粒的高径比随膜厚的关系

Fig.5 Relationship between film thickness and grain size and corresponding plot of grain aspect ratios as a function of film thickness

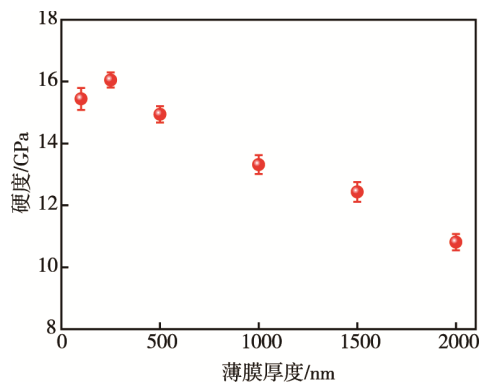


图6 在 0.1 s^{-1} 应变速率下测得高熵合金薄膜的硬度随膜厚的变化关系

Fig.6 Hardness of present HEAFs as a function of film thickness measured at the strain rate of 0.1 s^{-1}

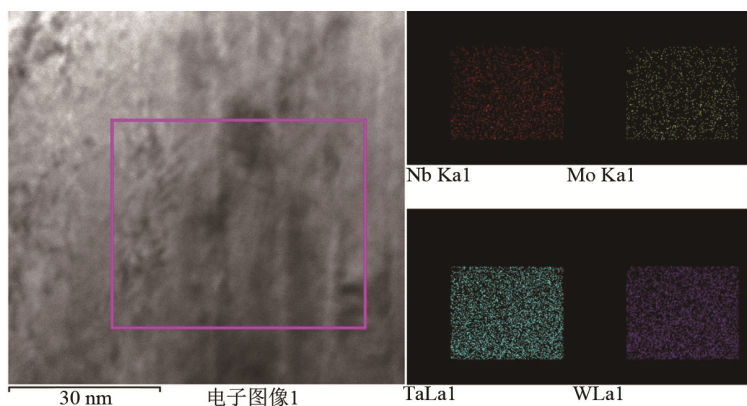


图7 膜厚为 250 nm 的高熵合金薄膜 800 °C 退火后的高分辨图片和粉色方框处的 EDS 面扫描图片

Fig.7 HRTEM images of 250 nm-thick HEAFs after annealing at 800 °C and the area scanning images of the selected pink square

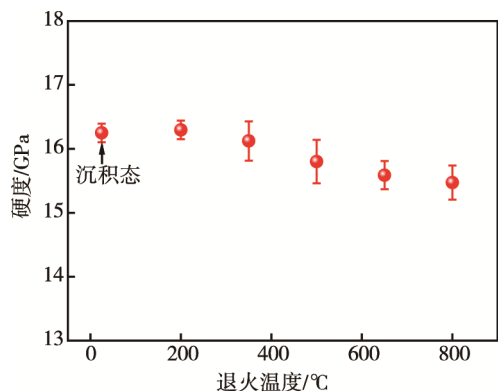


图8 膜厚为250 nm的高熵合金薄膜硬度随退火温度的变化关系

Fig.8 Hardness of 250 nm-thick HEAFs as a function of annealing temperature measured at the strain rate of 0.1 s^{-1}

溶体结构,同时降低了晶界移动的热力学驱动力^[17]; ② 动力学,一方面 NbMoTaW 高熵合金薄膜具有相对高的熔点,导致了低的移动速率,同时高熵合金往往具有相对于其主元更低的扩散系数^[18],晶界和晶内缓慢的扩散系数阻碍了元素的扩散和晶界的移动; ③ 独特的结构,严重的晶格畸变导致晶界上无序的原子排布,由于本文研究的柱状晶结构的高熵合金薄膜具有较大的高径比,刚性的界面阻碍了晶界的移动,此外择优取向在稳定结构方面也起到了重要作用。

3 结论

采用磁控溅射的方法制备出不同膜厚(100~2000 nm)的纳米晶 NbMoTaW 高熵合金薄膜。高熵合金薄膜由单相的体心立方结构组成,薄膜沿(110)面择优生长,晶粒尺寸和高径比随膜厚的增加而变大。其力学性能具有很强的尺寸效应,在膜厚为250 nm时硬度达到最大值(约16.0 GPa),呈现出非单调的尺寸效应。在强化阶段遵从“越小越强”的变化趋势,提出了位错源强化为主导作用强化机制,在软化阶段晶界调节塑性机制起到了关键作用。将高熵合金薄膜进行不同温度(200~800 °C)等时间(2 h)真空退火实验来研究其热稳定性。高熵合金薄膜在不同温度退火后晶粒并没有出现明显长大,随着退火温度升高薄膜硬度略微下降,因此纳米晶 NbMoTaW 高熵合金薄膜具有优异力学性能和热稳定性,将在涂层工业中有很大的应用价值。

参考文献:

[1] MEYERS M A, MISHRA A, BENSON D J. Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51(4): 427—556.
[2] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and Properties of High-entropy Alloys[J]. *Progress in*

Materials Science, 2014, 61(8): 1—93.
[3] MAITI S, STEURER W. Structural-disorder and Its Effect on Mechanical Properties in Single-phase TaNbHfZr High-entropy Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 106: 87—97.
[4] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical Properties of Nb25Mo25Ta25W25, and V20Nb20Mo20Ta20W20, Refractory High Entropy Alloys[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698—706.
[5] FU Z, CHEN W, WEN H, et al. Microstructure and Strengthening Mechanisms in an FCC Structured Single-phase Nanocrystalline Co25Ni25Fe25Al7.5Cu17.5 High-entropy Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 107: 59—71.
[6] ZHU C, LU Z P, NIEH T G. Incipient Plasticity and Dislocation Nucleation of FeCoCrNiMn High-entropy Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(8): 2993—3001.
[7] FEUERBACHER M, HEIDELMANN M, THOMAS C. Hexagonal High-entropy Alloys[J]. *Materials Research Letters*, 2015, 3(1): 1—6.
[8] GANJI R S, KARTHIK P S, RAO K B S, et al. Strengthening Mechanisms in Equiatomic Ultrafine Grained AlCoCrCuFeNi High-entropy Alloy Studied by Micro and Nanoindentation Methods[J]. *Acta Materialia*, 2017, 125: 58—68.
[9] ZOU Y, MAITI S, STEURER W, et al. Size-dependent Plasticity in an Nb25Mo25Ta25W25, Refractory High-entropy Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2014, 65(6): 85—97.
[10] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C, et al. Low-density, Refractory Multi-Principal Element Alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr System: Microstructure and Phase Analysis[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(5): 1545—1557.
[11] PENG H R, GONG M M, CHEN Y Z, et al. Thermal Stability of Nanocrystalline Materials: Thermodynamics and Kinetics[J]. *International Materials Reviews*, 2016: 1—31.
[12] OLIVER W C, PHARR G M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments[J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564—1583.
[13] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of Valence Electron Concentration on Stability of fcc or bcc Phase in High Entropy Alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(10): 213.
[14] PETROV I, BARNA P B, HULTMAN L, et al. Microstructural Evolution During Film Growth[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 2003, 21(5): 117—128.
[15] FENG X B, ZHANG J Y, WANG Y Q, et al. Size Effects on the Mechanical Properties of Nanocrystalline NbMoTaW Refractory High Entropy Alloy Thin Films[J]. *International Journal of Plasticity*, 2017, 95:

- 264—277.
- [16] POPOVA E N, POPOV V V, ROMANOV E P, et al. Thermal Stability of Nanocrystalline Nb Produced by Severe Plastic Deformation[J]. Physics of Metals & Metallography, 2006, 101(1): 52—57.
- [17] ZHOU N, HU T, HUANG J, et al. Stabilization of Nanocrystalline Alloys at High Temperatures Via, Utilizing High-entropy Grain Boundary Complexions[J]. Scripta Materialia, 2016, 124: 160—163.
- [18] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J Y. Sluggish Diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni High-entropy Alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(13): 4887—4897.

A Bimonthly Opened Door to Metalforming & Manufacturing Industry in Chinese
开启行业之门的钥匙

CMET

原《锻压机械》杂志

since 1958

CHINA METALFORMING EQUIPMENT & MANUFACTURING TECHNOLOGY

锻压装备与制造技术

创立于1958年,是我国最早的科技期刊之一,双月刊。由中国机床工具工业协会与济南铸造锻压机械研究所有限公司共同主办,中央级期刊,是我国锻压行业科技成果、产品信息交流的重要园地,中国锻压装备与制造技术领域知名权威期刊。1981年以来曾多次荣获机械工业部优秀科技成果奖;1992年荣获机械电子工业部优秀科技期刊一等奖;国家科技期刊二等奖;历届山东省优秀期刊;历届华东地区优秀期刊。

主要栏目:

CMET 视点、锻压情报网、综述、专题报道、装备、工业炉、数控、锻造、冲压、特种成形、试验研究、模具、材料、制造业信息化、企业风采等

邮发代号: 24-7

定价: 12.00元/本 全年价: 72.00元

全国各地邮政局、所均可订阅,漏订请联系编辑部

地址: 济南市长清区凤凰路500号 邮政编码: 250306 电话: 0531-87979298 传真: 0531-87979298/87972242
<http://www.cmet.org.cn> E-mail: cmet2003@163.com(编辑部) cmet_ad@163.com(广告部/发行部)