

# FeCrNiMoCu 高熵合金涂层的多靶磁控共溅射制备及微结构分析

刘春海<sup>1,2</sup>, 蒲国<sup>1,2</sup>, 张伟<sup>1</sup>, 颜成杰<sup>3</sup>, 崔学军<sup>1,2</sup>, 陈昶<sup>4</sup>, 金永中<sup>1,2</sup>

(1. 四川理工学院, 四川 自贡 643000)

(2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

(3. 宜宾红星电子有限公司, 四川 宜宾 644001)

(4. 乐山师范学院, 四川 乐山 614000)

**摘要:** 采用多靶磁控共溅射技术的单靶功率可调特点, 在 304 不锈钢基体上, 制备出了 FeCrNiMoCu 高熵合金涂层。通过纳米压入 (Nanoindentation)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 等对不同组分含量的 FeCrNiMoCu 高熵合金涂层的纳米硬度、微观结构及形貌进行了表征。结果表明: 磁控共溅射法制备的 FeCrNiMoCu 涂层具有简单的 fcc 结构和高的纳米硬度, 表面硬度随铁元素含量上升而增加。

**关键词:** 磁控共溅射; 高熵合金涂层; 微结构; 纳米硬度

中图分类号: TN305.92

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1578-05

2004 年台湾清华大学 J. W. Ye 教授, 提出了至少 5 种组元且每种组元均在 5at% 到 35at% 的新型合金设计, 定义为高熵合金<sup>[1,2]</sup>。由于高混合熵的存在, 高熵合金通常呈现出固溶态的简单 fcc 或 bcc 结构, 不同于传统复杂脆性相结构。高熵合金通过适当的合金设计, 可获得诸多优于传统合金的独特性能, 如高热稳定性<sup>[3-5]</sup>, 高硬度<sup>[1,6]</sup>, 优异的抗磨损性能<sup>[7,8]</sup>、耐腐蚀<sup>[9]</sup>、耐高温氧化<sup>[10,11]</sup>等性能。

目前, 为获得具备简单固溶相的高性能高熵合金块体, 主要工艺方法有电弧熔炼法、铸造法、等离子体烧结等<sup>[12-15]</sup>。但要抑制第二相的形成, 制备简单相结构的高熵合金, 需要极高的热预算和极快的冷却速率, 以实现元素的合金化和控制合金的微观结构<sup>[8, 16-18]</sup>。这些因素极大的限制了高熵合金块体材料的尺寸。另外, 高熵合金块体制备需要大量高纯的金属粉末, 也使得高熵合金的制备以及后继的加工成本高昂, 限制了高熵合金材料应用范围的拓展。因此, 在低值基体材料上, 尝试用简单和低成本的技术, 制备具有优异性能的高熵合金涂层, 对研究者极具吸引力。为获得具有应用价值的高熵合金涂层, 至今为止, 高熵合金涂层制备主要采用激光涂覆、热喷涂和单靶磁控溅射等表面处理技术。但这些技术均存在一定的缺点, 如

激光涂覆技术由于表面的急热和急冷, 使得表面产生开裂敏感性<sup>[19,20]</sup>; 而热喷涂技术获得的涂层, 由于含有不同程度的孔隙, 将会对涂层的诸多性能产生不利影响<sup>[21]</sup>。

相对于以上 2 种技术, 单靶磁控溅射制备涂层, 虽有致密性好和纯度高, 但有沉积速率过低和组分调控不便的缺点<sup>[22]</sup>。Dolique 等人<sup>[23]</sup>和张立东等人<sup>[24]</sup>采用多靶磁控溅射技术, 通过调节靶的溅射功率改变薄膜的化学元素计量比, 得到了结晶度高和热稳定性好的高熵合金涂层。

本实验在总结传统单靶磁控溅射优缺点的基础上, 采用多靶磁控共溅射技术, 充分利用单靶功率可调的特点, 在 304 不锈钢基体上, 制备不同组分的 FeCrNiMoCu 高熵合金涂层, 并对其微观结构进行对比研究。

## 1 实验

实验采用成都齐兴真空镀膜技术有限公司研制的 QX-550 高真空磁控溅射设备。样品台位于真空腔上方, Ni、Fe、Cu、Cr、Mo 5 种金属靶材, 分别单独放置于下方 5 个溅射靶台上。靶材纯度均为 99.995%, 工作氛围为高纯氩气, 纯度为 99.999%。为便于具有

收稿日期: 2017-05-03

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51201111); 自贡市科技局资助项目 (2013X05); 四川理工学院人才引进项目 (2011RC05); 四川理工学院大学生创新基金 (CX20141020); 四川理工学院科研培育项目 (2014PY10)

作者简介: 刘春海, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 四川理工学院材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000, 电话: 0813-55056207, E-mail: lch0957@163.com

铁磁性的 Ni 和 Fe 溅射, 实验将该两靶材放置于强磁靶台。基片采用尺寸为  $\Phi 16$  mm 的 304 不锈钢, 经 400#~2000# 水砂纸打磨后, 依次放入纯度为 99.5% 的丙酮和纯度为 99.7% 的无水乙醇中, 利用超声波清洗机分别清洗 15 min。为去除表面吸附物和研磨损伤层, 在本底真空优于  $2 \times 10^{-4}$  Pa 条件下, 对基片进行直流反溅清洗, 反溅功率为 80 W, 气压为 2 Pa, 时间为 30 min。FeCrNiMoCu 涂层在沉积时, 各金属靶溅射功率范围为 30~80 W, 通过功率调节以获得厚度约 1  $\mu$ m 的不同元素比涂层, 沉积气压为 0.4 Pa。用 TESCAN 扫描电子显微镜(SEM, VEGA 3SBU)附带的 EDS 能谱仪测试所制备涂层的元素含量, 结果如表 1 所示。

用瑞士 CSM 公司的 NHT2 纳米压痕测试仪测试样品表面纳米硬度, 压入深度小于涂层厚度的 10% (约 50nm); 利用德国布鲁克 X 射线衍射仪 (XRD, D2 PHASER)检测涂层晶体结构 (Cu-K $\alpha$ , 30 kV, 10 mA); 日本精工原子力显微镜 (AFM, SPM3800N-SPA400) 和 TESCAN 扫描电子显微镜(SEM, VEGA 3SBU)及附带能谱仪对涂层的微观形貌及成分进行检测。

## 2 结果与讨论

图 1 为 FeCrNiMoCu 涂层表面硬度与 Fe 含量的关系。从图可见, 随 Fe 含量增加, 涂层硬度从约 6 GPa

表 1 各样品的元素含量

Table 1 Element contents of samples (at%)

Sample	Fe	Cr	Ni	Mo	Cu
1#	5.77	26.33	24.55	16.98	26.33
2#	10.87	23.00	24.08	13.38	28.67
3#	11.43	17.39	19.17	30.64	21.36
4#	13.87	23.62	20.43	23.27	18.81

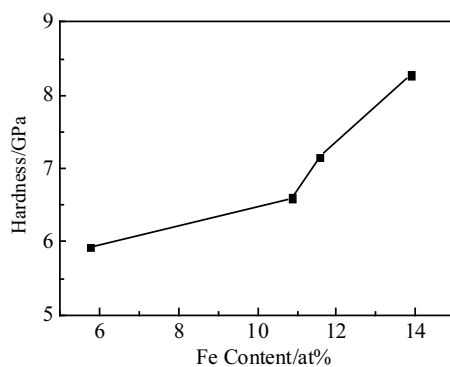


图 1 FeCrNiMoCu 涂层表面硬度与 Fe 含量的关系

Fig.1 Hardness of FeCrNiMoCu coatings as a function of Fe content

增加到 8.3 GPa, 与大多数块体的 Fe 系高熵合金随 Fe 含量增加表面硬度降低的结果相反<sup>[25]</sup>。这可能由于 Fe 含量增加, 导致更多 Fe 原子固溶到其它原子的晶格中, 因为 Fe、Ni、Cu 具有非常相近的原子半径<sup>[26]</sup>。根据换算, 涂层纳米硬度相当于维氏硬度 5.26~7.28 GPa, 优于大多数 Fe 系高熵合金的 3~6 GPa<sup>[27-29]</sup>。与 304 不锈钢基体不高于 2.3 GPa 的表面硬度相比, 提高了 3~4 倍<sup>[29,30]</sup>。

图 2 为基体和不同 Fe 含量条件下 FeCrNiMoCu 涂层 XRD 谱图。从图可见, 304 不锈钢基体呈现了 fcc 的  $\gamma$  相和 bcc 的  $\alpha$  相衍射峰, 这与常规的 304 不锈钢 XRD 谱是一致的。但涂层在基体表面形成后, 在基体  $\gamma$  相位出现强衍射峰, 其强度远超过了基体衍射峰。此外, 基体  $\alpha$  相衍射峰完全消失, 说明谱图已经完全避开基体衍射干扰。主要原因在于, 实验采用 X 射线功率较小 (30 kV, 10 mA), 无法穿过涂层达到基体产生衍射。这些都证明涂层具有 fcc 晶体结构。采用 Scherrer 公式计算, 1#~4#样品随 Fe 含量的增加, 平均晶粒尺寸减小, 分别为 44.4, 40.5, 36.8, 34.5 nm。由于涂层仅有 fcc 相结构存在, 根据细晶强化原理, 结合图 1 分析结果, 表明晶粒纳米化是 FeCrNiMoCu 涂层获得高硬度的主要原因<sup>[31]</sup>。

图 3 为 FeCrNiMoCu 涂层在不同 Fe 含量条件下的表面形貌, 相对应的元素含量见表 1。从图中可见, 所制备的涂层表面致密、连续, 在较大范围内未曾观察到明显的缺陷存在。但随着 Fe 含量的增加, 涂层表面突出的颗粒数量逐渐减少, 当 Fe 含量达到 13.87% 时 (见图 3d), 表面已无明显大颗粒存在, 表明 Fe 含量的增加, 有抑制大颗粒在表面生成的作用, 有利于提高涂层表面平整度。此外, 涂层表面方向一致的条纹, 主要来自于研磨后 304 不锈钢基底。

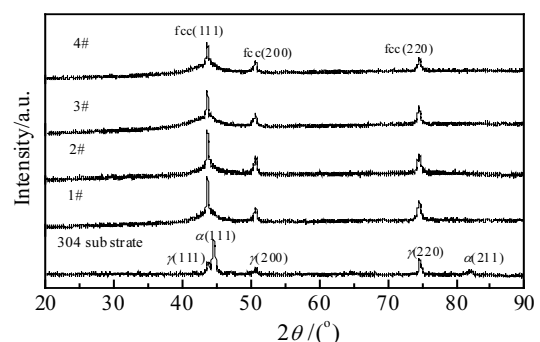


图 2 FeCrNiMoCu 涂层的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of FeCrNiMoCu coatings

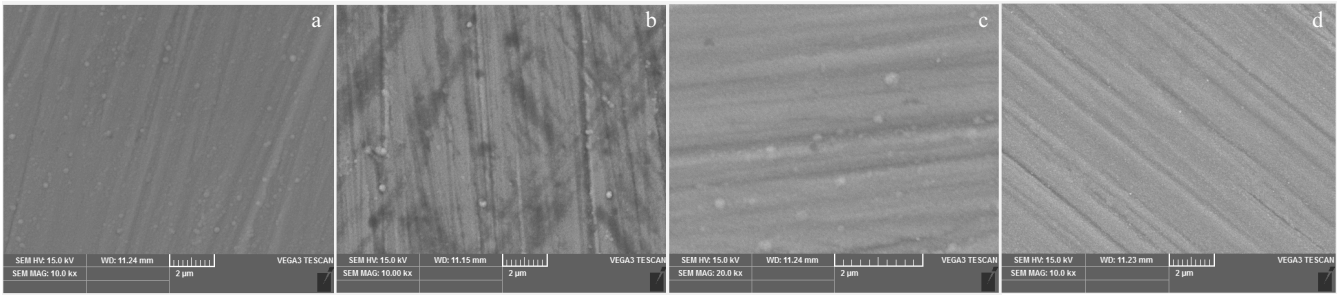


图 3 FeCrNiMoCu 涂层的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of FeCrNiMoCu coatings: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, and (d) 4#

图 4 为轻敲模式下 FeCrNiMoCu 涂层 AFM 形貌图和相图。从形貌图上看，涂层的颗粒尺寸在 40 nm 左右，与 XRD 计算的晶粒尺寸基本一致。但表面颗粒的分布和颗粒尺寸存在差别。图 4a 中，在 Fe 含量为 5.77% 时，样品表面分布有少量大颗粒，而相对应的相图（图 4b），则显示内部分布大量成片黄色软质相和深色硬质相，尺寸与大颗粒尺寸相当。当 Fe 含量增加到 10.87%，在图 4c 中，可见表面颗粒明显细化，分布均匀，但颗粒有柱状生长的趋势。图 4d 中的相图显示，硬相颗粒与图 4c 中颗粒尺寸一致，但被软相均匀的分割开。随 Fe 含量增加到 11.43%（见图 4e），表

面颗粒尺寸再次减小，无明显柱状生长。值得关注的是，与之在相对应的相图（见图 4f）中硬相所占比重增加，软相比重明显下降，但仍将硬相隔离开。但在图 4g 和 4h 中，Fe 含量增加到 13.87% 时，颗粒尺寸变化不大，但颗粒之间的致密度有所提高，颗粒形状变为椭圆型，与低 Fe 浓度的涂层表面相比，软相仍然存在，但硬相颜色变得更深，颗粒间有明显的交联现象。由此可见，随 Fe 含量的增加，对涂层表面颗粒有细化作用，同时表面硬相的量增加和交联，有利于涂层表面整体硬度的提升。

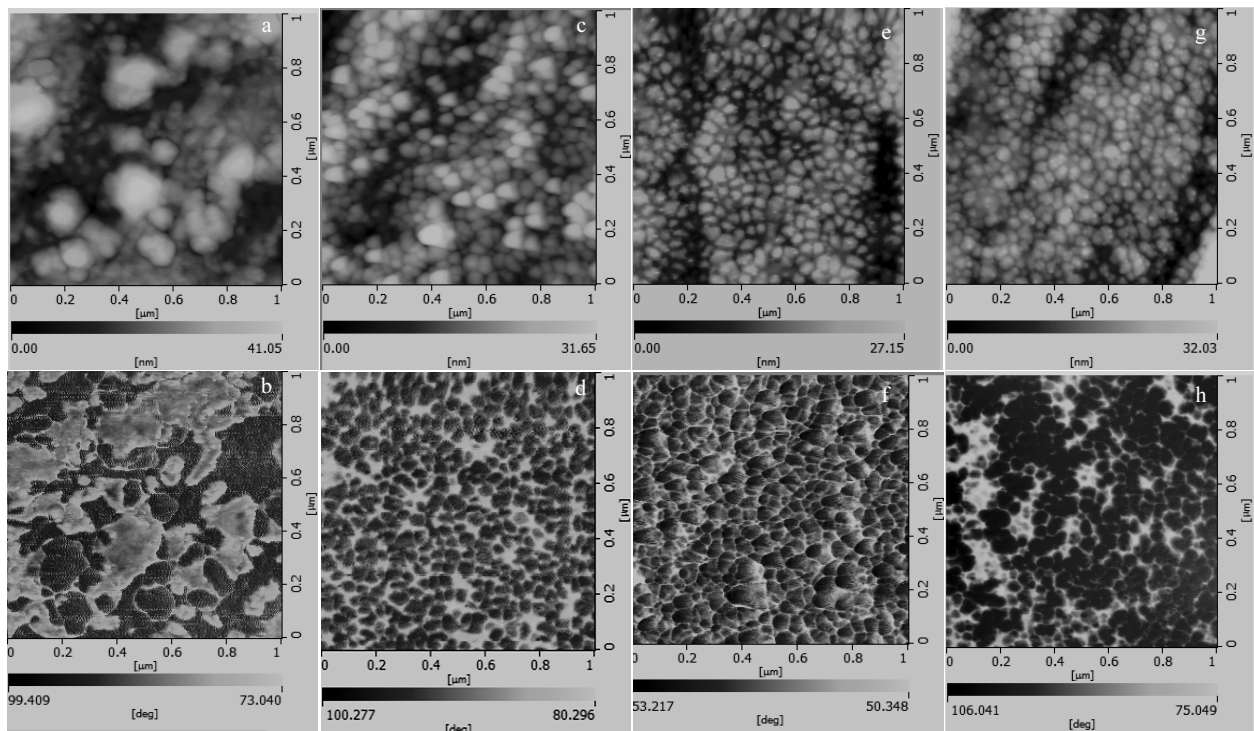


图 4 FeCrNiMoCu 涂层的 AFM 形貌和相图

Fig.4 AFM topography (a, c, e, g) and phase images (b, d, f, h) of FeCrNiMoCu coatings: (a, b) 1#, (c, d) 2#, (e, f) 3#, and (g, h) 4#

### 3 结论

1) 利用多靶磁控共溅射技术的单靶功率可调特点, 制备出了高于 304 不锈钢基体表面硬度 3~4 倍的 FeCrNiMoCu 高熵合金涂层。

2) 随着 Fe 含量从 5.77% 增加到 13.87%, FeCrNiMoCu 高熵合金涂层表面纳米硬度, 从约 6 GPa 增加到 8.3 GPa, 优于大多数 Fe 系高熵合金块体。Fe 含量增加导致的晶粒尺寸减小和交联是涂层表面硬度提升的主要原因。

3) 在高熵合金涂层制备上, 该工艺具有操作简单、组分易控特点, 在涂层工业上具有潜在的应用前景。

#### 参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al.* *Adv Eng Mater*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Huang P K, Yeh J W. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2009, 42(11): 115 401
- [3] Senkov O N, Senkova S V, Miracle D B. *Mater Sci Eng A*[J], 2013, 565(3): 51
- [4] Hsu C Y, Juan C C, Wang W R *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2011, 528(10-11): 3581
- [5] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R *et al.* *Acta Mater*[J], 2011, 59 (16): 6308
- [6] Wu W H, Yang C C, Yeh J W. *European Journal of Control*[J], 2006, 31(6): 737
- [7] Wu J M, Lin S J, Yeh J W *et al.* *Wear*[J], 2006, 261(5-6): 513
- [8] Hus C Y, Sheu T S, Yeh J W *et al.* *Wear*[J], 2010, 268(5-6): 653
- [9] Chen Y Y, Hong U T, Yeh J W *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(12): 1997
- [10] Tsai M H, Wang C W, Tsai C W *et al.* *Electrochem Soc*[J], 2011, 158: H1161
- [11] Liu W H, Wu Y, He J Y *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 68 (7): 526
- [12] Chen Y Y, Hong U T, Shih H C *et al.* *Corrosion Science*[J], 2005, 47(11): 2679
- [13] Chou Y L, Wang Y C, Yeh J W *et al.* *Corrosion Science*[J], 2010, 52(10): 3481
- [14] Lee C P, Chen Y Y, Hsu C Y *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2007, 154(8): C424
- [15] Hsu Y J, Chiang W C, Wu J K. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2005, 92(1): 112
- [16] Jenabali Jahromi S A, Khajeh A, Mahmoudi B. *Mater and Desgin*[J], 2012, 34: 857
- [17] Zhang H, Pan Y, He Y Z. *Materials and Design*[J], 2011, 32(4): 1091
- [18] Wen L H, Kou H C, Li J S *et al.* *Intermetallics*[J], 2009, 17(4): 266
- [19] Song Wulin(宋武林). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 1996
- [20] Zhang Guangjun(张光钧), Wu Peigui(吴培桂), Xu Jianing(许佳宁) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2011, 36(1): 7
- [21] Yin Zhijian(尹志坚), Wang Shubao(王树保), Fu Wei(傅卫) *et al.* *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2011, 36(3): 225
- [22] Chang H W, Huang P K, Yeh J W *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2008, 202(14): 3360
- [23] Dolique V, Thomann A L, Brault P *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2009, 117(1): 142
- [24] Zhang Lidong(张立东), Wang Fei(王飞), Chen Shunli(陈顺礼) *et al.* *Acta Metallurgica Sinca*(金属学报)[J], 2013, 49(12): 1611
- [25] Weng Yuanhui(翁远辉), Fan Jianlei(范建磊), Zhang Weiwu(张卫文) *et al.* *Special Casting & Nonferrous Alloys* (特种铸造及有色合金)[J], 2014, 34(1): 108
- [26] Liu Liang(刘亮). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2012
- [27] Tung C C, Yeh J W, Shun T T *et al.* *Mater Lett*[J], 2007, 61: 1
- [28] Hsua U S, Hung U D, Yeh J W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 460-461: 403
- [29] Wang Chunliang(王春亮). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Research Institute of Materials, 2007
- [30] Wen Bingquan(温秉权), Wang Bin(王宾), Lu Xuecheng(路学成). *Handbook of Metallic Materials*(金属材料手册)[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2012
- [31] Guo Wei(郭伟), Liang Xiubing(梁秀兵), Chen Yongxiong(陈永雄) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2011, 24(2): 70

## Preparation of FeCrNiMoCu High-entropy Alloy Coating by Magnetron Co-sputtering and Its Microstructure

Liu Chunhai<sup>1,2</sup>, Pu Guo<sup>1,2</sup>, Zhang Wei<sup>1</sup>, Yan Chengjie<sup>3</sup>, Cui Xuejun<sup>1,2</sup>, Chen Chang<sup>4</sup>, Jing Yongzhong<sup>1,2</sup>

(1. Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

(2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

(3. YiBin Red-Star Electronics Co. LTD, Yibin 644001, China)

(4. Leshan Normal University, Leshan 614000, China)

**Abstract:** FeCrNiMoCu high-entropy alloy coatings were prepared on 304 stainless steel by taking advantage of power adjustability of multi-target magnetron co-sputtering. Nano hardness, microstructure and morphology of the as-deposited coatings were investigated by Nano indentation, X-ray diffraction (XRD), atom force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the coatings have a simple fcc structure and high nano-hardness, and their surface hardness increases with the Fe content increasing.

**Key words:** magnetron co-sputtering; high-entropy alloy coating; microstructure; nano-indentation hardness

---

Corresponding author: Liu Chunhai, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, P. R. China, Tel: 0086-813-55056207, E-mail: lch0957@163.com