

Al 含量对 TiZrNbMoAl_x 难熔高熵合金 薄膜高温抗氧化的影响

王林青^a, 蒲春林^a, 张艳^b, 王军军^{b*}

(重庆理工大学 a.理学院 b.材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要: **目的** 探讨 Al 含量对 TiZrNbMoAl_x 难熔高熵合金 (Refractory High-entropy Alloys, RHEAs) 薄膜结构和高温抗氧化性能的影响, 并讨论 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的氧化机理。**方法** 利用双靶磁控共溅射技术, 以 90°扇形的 Ti、Zr、Nb、Mo 靶拼接而成的靶材和 Al 靶材作为溅射靶材, 通过调节 Al 靶溅射功率, 制备不同 Al 含量 (原子数分数 0%、14%、18%、24%、28%) 的 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜, 并将这些薄膜置于 600 °C 大气环境中进行氧化试验。采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、能量色散光谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等, 对氧化前后薄膜的物相组成和微观结构进行分析。对比不同 Al 含量的 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的抗氧化性能, 并分析其氧化机理。**结果** 薄膜的微观结构和高温抗氧化性能与 Al 含量密切相关。不含 Al 时, 薄膜呈现出 (110) 择优取向的 BCC 单相固溶体结构; Al 原子数分数为 14%~24% 时, 薄膜表现为无定形相结构; Al 含量较高 (原子数分数为 28%) 时, 薄膜中出现了 AlZr₃ 二次相。在 600 °C 环境退火后, Al 氧化生成了 Al₂O₃, 这有效提升了 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的抗氧化性能。然而, 过量的 Al 含量 (原子数分数为 28%) 会导致应力集中并产生裂纹, 降低薄膜的高温抗氧化性能。**结论** Al 含量对 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的高温抗氧化性能具有重要影响, 适量的 Al 含量可改善 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的抗氧化性能。

关键词: 难熔高熵合金薄膜; 高温抗氧化性能; Al 含量; 相组成; 微观结构

中图分类号: TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2025)01-0053-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.01.005

Effect of Al Content on High-temperature Oxidation Resistance of TiZrNbMoAl_x Refractory High Entropy Alloy Thin Films

WANG Linqing^a, PU Chunlin^a, ZHANG Yan^b, WANG Junjun^{b*}

(a. School of Science, b. School of Materials Science and Engineering, Chongqing
University of Technology, Chongqing 400054, China)

ABSTRACT: Refractory high-entropy alloys (RHEAs), which exhibit excellent mechanical properties at high temperature, are being developed for potential applications in high-temperature environments. However, their poor high-temperature oxidation resistance significantly restricts their practical application. This work aims to investigate the oxidation resistance behavior of

收稿日期: 2024-09-18; 修订日期: 2024-12-31

Received: 2024-09-18; Revised: 2024-12-31

基金项目: 国家自然科学基金 (52475177); 重庆市科技局科技项目/重庆市自然科学基金 (CSTB2023NSCQ-MSX0439)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52475177); Natural Science Foundation of Chongqing (CSTB2023NSCQ-MSX0439)

引文格式: 王林青, 蒲春林, 张艳, 等. Al 含量对 TiZrNbMoAl_x 难熔高熵合金薄膜高温抗氧化的影响[J]. 表面技术, 2025, 54(1): 53-61.
WANG Linqing, PU Chunlin, ZHANG Yan, et al. Effect of Al Content on High-temperature Oxidation Resistance of TiZrNbMoAl_x Refractory High Entropy Alloy Thin Films[J]. Surface Technology, 2025, 54(1): 53-61.

*通信作者 (Corresponding author)

TiZrNbMoAl_x RHEAs films with different Al contents, and provide theoretical supports for improving the oxidation resistance of TiZrNbMoAl_x RHEAs films. In this study, TiZrNbMoAl_x RHEAs films were prepared using a magnetron co-sputtering system with a spliced target ($\phi 76.2$ mm \times 5 mm) composed of 90° fan-shaped Ti, Zr, Nb and Mo (99.95% purity), and an Al target ($\phi 76.2$ mm \times 5 mm, 99.95% purity) as the sputtering targets. TiZrNbMoAl_x RHEAs films with different Al contents (0at.%, 14at.%, 18at.%, 24at.% and 28at.%) were obtained by adjusting the sputtering power of the Al target. The as-deposited TiZrNbMoAl_x RHEAs films were subjected to oxidation tests at 600 °C in air. The phase composition and microstructure of the films before and after oxidation were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray Diffraction (XRD). The oxidation resistance of TiZrNbMoAl_x RHEAs films with different Al contents was compared, and the oxidation mechanisms of the films were analyzed. It was found that the microstructure and high-temperature oxidation resistance of the films were strongly dependent on the Al content. The TiZrNbMoAl_x RHEAs films without Al content presented a (110) preferred orientation BCC single-phase solid solution structure. The TiZrNbMoAl_x RHEAs films with low Al contents (14at.%-24at.%) exhibited an amorphous phase structure. When the Al content was high (28at.%), an AlZr₃ secondary phases were found in the films. After oxidation at 600 °C, in the absence of Al content, cellular protrusions appeared on the film surface, accompanied by fissures. Notably, some protrusions detached easily when manipulated with tweezers. Simultaneously, the film thickness increased from an initial 1.20 μ m to 2.20 μ m, representing an accelerated thickness growth rate of 83%, ultimately leading to complete oxidation of the film. The introduction of Al effectively improved the oxidation resistance characteristics of the TiZrNbMoAl_x RHEAs films, attributed to the presence of an oxide layer containing Al₂O₃ on the film surface. The higher the Al content, the denser the oxide layer containing Al₂O₃, and the better the oxidation resistance of the film. When the Al content increased from 14at.% to 24at.%, the thickness growth rate decreased from 83% to 28%. However, excessive Al content (28at.%) led to stress concentration, resulting in cracks that worsened the high-temperature oxidation resistance of the films. In conclusion, Al content has a significant influence on the high-temperature oxidation resistance properties of TiZrNbMoAl_x RHEAs films. Appropriate Al content can improve the oxidation resistance properties of TiZrNbMoAl_x RHEAs films.

KEY WORDS: refractory high entropy alloy thin film; high temperature oxidation resistance; Al content; phase composition; microstructure

高熵合金打破了以单一元素为主的传统合金设计理念,是一种由 5 种或 5 种以上元素组成的多元合金,且每种元素的原子数分数在 5%到 35%之间。与传统合金相比,高熵合金因其独特的化学组分设计呈现了优异的性能,如高硬度、高强度、抗磨损等^[1-2],引起了人们的极大关注。其中,主要由难熔金属元素,如 Ti、Zr、W、Ta、Gr、Mo、Nb、Hf、V 等构成的难熔高熵合金具有优异的耐高温性能,如 NbMoTaW RHEAs 和 VNbMoTaW RHEAs 在 1 600 °C 下仍具有高于 400 MPa 的屈服强度^[3],HfMoNbTaTiZr RHEAs 在 1 200 °C 下的屈服强度为 556 MPa^[4],有望成为一种潜在的高温金属结构材料。然而,尽管 RHEAs 成分复杂,但大多数合金仍呈现典型的 BCC 结构。根据形变机制,这种结构摩擦应力高,很难促发主导塑性变形的螺型位错,这使得该类合金的室温脆性高、塑性低(往往不足 2%),难以进行塑性加工^[3,5-6]。同时,由于组成 RHEAs 的难熔元素在高温下会发生不利的氧化,如形成易挥发、不稳定的氧化物等,难以生成致密连续的氧化膜,导致质量显著变化,氧化层剥落,甚至完全氧化等,高温抗氧化性能极差^[7]。如, NbTiZrV RHEAs 在 1 000 °C 氧化 8 h 后完全氧化^[8];

TiZrNbHfTa RHEAs 因其高氧溶解度导致氧扩散区扩展,形成严重的裂纹,致使表面氧化物层剥离,加速了氧化^[9];Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr RHEAs 在 800 °C 氧化 5 h 后,氧在表面富集、溶解,导致晶格常数增加、体积膨胀、内应力升高,随氧化时间延长,应力释放形成裂纹^[10]。此外,在 304SS 基体上沉积的 WNbMoTaV RHEAs 薄膜在温度高于 700 °C 时生成的难熔氧化物将与基体中的铁物质进一步发生反应,形成含 Fe 的难熔氧化物,从而降低对基体的保护作用^[11]。

在 RHEAs 体系中加入 Al 元素能够在合金表面形成致密稳定的 Al₂O₃ 层,阻止氧在高温下向内扩散,从而提高合金的抗氧化性能。此外,Al 与大多数难熔金属元素之间具有较大的负混合焓,容易在 RHEAs 中形成金属间化合物,从而提高合金的强度,并且 Al 的加入有利于保持 RHEAs 的 BCC 单相固溶体结构^[12]。Gorr 等^[13]研究发现,在 TaMoCrTiAl RHEAs 中加入 Al 氧化后能生成致密连续的 Al₂O₃ 层,氧化动力学遵循抛物线规律和低质量增益,展现出较好的抗氧化性。Zhang 等^[14]发现,Al 的加入能够促进 Al_xCrTaTi RHEAs 中 Cr₂Ta 层相的形成,提高合金的显微硬度和屈服强度,改善合金的高温抗氧化性。在

1 000 °C 下氧化 100 h 后, Al_{0.25} 和 Al_{0.35} 合金的氧化增重均小于 10 mg/cm², 氧化膜的生长符合抛物线规律, 但过量添加 Al 会降低氧化层表面的黏附性, 导致氧化层在外力作用下剥离, 削弱其抗氧化性能。Lu 等^[15]研究发现, Al 的加入能够降低 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr RHEAs 钝化氧化层的质量增益和生长速率, 延长其钝化时间, 提高抗氧化性能。

近来, Wong 等^[16]成功制备了 TiZrNbMo RHEAs, 研究表明, TiZrNbMo RHEAs 具有优异的力学特性——高屈服强度 (1 381~1 754 MPa), 低弹性模量 (86.4~109.6 GPa) 以及高回复力 (> 11 MJ/m³), 这些性能均优于传统的 Co-Cr-Mo 合金, 且没有出现偏析现象。Wang 等^[17-18]使用磁控溅射技术制备了 TiZrNbMo RHEAs 薄膜, 研究发现, TiZrNbMo RHEAs 薄膜同样具有优异的力学特性——硬度高 (21.3 GPa), 韧性好 (约 0.968 MPa), 同时薄膜还呈现了极好的抗磨损特性, 磨损率为 5.223×10^{-7} mm³/(N·m)。但是, TiZrNbMo RHEAs 的高温抗氧化性能仍不理想, 这严重限制了其应用范围。

基于 TiZrNbMo RHEAs 优异的力学特性和抗磨损特性, 结合 Al 元素在提升 RHEAs 高温抗氧化性能中的积极作用。本研究采用磁控共溅射技术制备一系列不同 Al 含量的 TiZrNbMoAl_x ($x=0\%$ 、14%、18%、24%、28%) RHEAs 薄膜, 通过研究 Al 含量对 TiZrNbMoAl_x 薄膜结构和高温抗氧化性能的影响, 旨在保持 TiZrNbMoAl_x 薄膜优异力学特性和抗磨损特性的同时, 进一步提高其高温抗氧化性能, 从而拓宽其在高温环境中的应用范围。

1 试验

1.1 试样制备

以 304 不锈钢和单晶硅片 (111) 作为基底, 以由 90°扇形 Ti、Zr、Nb、Mo 靶 (纯度均为 99.95%) 组成的拼接靶 ($\phi 76.2 \times 5$ mm) 和 Al 靶 (纯度为 99.99%, $\phi 76.2 \times 5$ mm) 作为靶材, 采用磁控溅射系统 (FJL560A 型) 制备 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜。溅射过程中, 靶材与基体的距离设置为 45 mm, 待样品室真空度达到 3×10^{-3} Pa 后, 通入流量为 100 mL/min 的氩气 (纯度为 99.99%)。工作气压、基底负偏压和工作温度分别设置为 0.8 Pa、200 V 和 200 °C。TiZrNbMo 拼接靶的溅射功率恒定为中频 150 W, Al 靶的溅射功率分别设置为直流 0、10、20、30、40 W, 以获得不同 Al 含量的 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜, Al 含量由能量色散光谱仪 (EDS) 确定。此外, 为了确保沉积薄膜厚度一致, 当 Al 靶功率为 0 W 时, 沉积时间设置为 90 min, Al 靶功率为 10~40 W 时, 沉积时间设置为 60 min。

1.2 氧化试验

TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的氧化试验在经过温度校准后的管式退火炉中进行。试验过程中, 先将 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜放入管式退火炉中, 以 10 °C/min 的升温速率加热至 600 °C 的氧化温度, 在此温度下保温 1 h。随后, 样品随炉冷却至室温, 并对氧化后的薄膜厚度进行测量。

1.3 表征与分析测试

使用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, SIGMA HDTM) 观察 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜表面形貌和截面特征。使用配置在扫描电镜上的 EDS 分析薄膜化学成分。使用 X 射线衍射光谱仪 (XRD, PANalytical Empyren Series 2) 表征薄膜的相组成。使用 X 射线光电谱仪 (XPS, Thermo Fisher Scientific ESCALAB Xi⁺) 检测薄膜表面元素的化学键合状态。

2 结果与讨论

2.1 沉积态薄膜结构

不同 Al 靶溅射功率下沉积的 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的元素含量如图 1 所示。当 Al 靶溅射功率从 0 W 增加到 40 W 时, TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的 Al 含量 (原子数分数) 从 0% 增加到了 28.8%。在相同的 Al 靶溅射功率条件下, 薄膜中 Ti、Zr、Nb 和 Mo 元素的原子数分数均在 13.5%~33.3% 之间波动, 符合高熵合金定义。所有薄膜中, 各元素在薄膜中分布均匀, 未见明显的元素偏聚现象。此外, 所有薄膜中 Mo 元素含量最多, Ti 元素含量最少。这可能是由于 Mo 的溅射速率高 (0.652), Ti 的溅射速率低 0.465 和原子质量轻所致^[19]。

TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的 XRD 图谱如图 2 所示。不含 Al 时, TiZrNbMoAl_x 薄膜在 2θ 为 38° 附近出现了明显的衍射峰, 在 55°、70° 以及 82° 附近有非

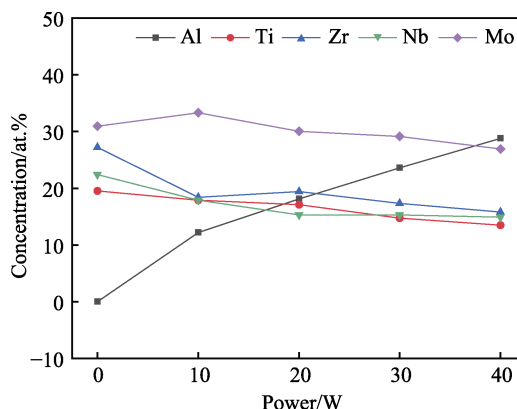


图 1 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的元素组成
Fig.1 Elemental Composition of TiZrNbMoAl_x RHEAs films

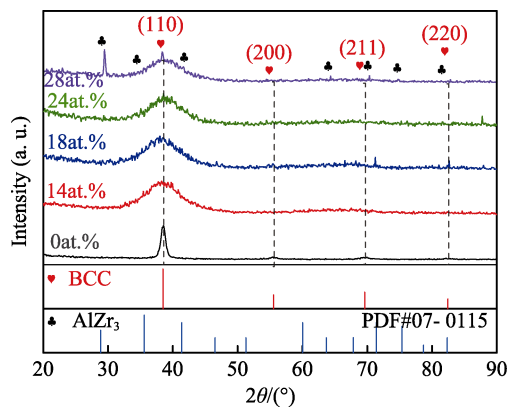


图 2 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD Patterns of TiZrNbMoAl_x RHEAs films

常弱的峰出现，表明薄膜形成了(110)择优取向的 BCC 单相固溶体结构。Al 原子数分数为 14%~24% 的薄膜的 XRD 图谱相似，均在 2θ 为 $35^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 的范围内呈现强度较低、峰型较宽的衍射峰，表明薄膜的结晶度较低，为准非晶结构。这源于加入的 Al 元素增加了薄膜的晶格畸变^[20]。Al 原子数分数为 28% 时，薄

膜除了在 2θ 为 $35^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 的范围内呈现强度较低、峰型较宽的衍射峰外，还在 2θ 为 29° 和 39° 附近出现了明显的衍射峰，在 71° 和 75° 附近有非常弱的衍射峰，表明薄膜内出现了 AlZr₃ 的二次相。此时，薄膜中 Al 含量较高，且 Al-Zr 的负混合焓 (-44) 大于 Al-Mo (-5)、Al-Ti (-30) 和 Al-Nb 的混合焓 (-18)，所以 Al 很容易与 Zr 结合形成 Al-Zr 二次相，而不是与 Mo、Ti 和 Nb 结合形成其他相^[21]。这与 Lu 等^[15]和 要玉宏等^[22]的研究结果相一致，在合金 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 和 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x ($x = 0, 0.02, 0.06$) 的 XRD 图谱中，除了单相结构外，还形成了 Al-Zr 相。

TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的表面和横截面形貌如图 3 所示。从图 3 可以看出，所有薄膜与基底之间无明显的空隙和分层。不含 Al 时 (图 3a)，薄膜截面呈柱状结构，表面为柱状端头结构，这与典型的金属晶体结构特征一致；加入 Al 元素后 (图 3b—e)，薄膜截面变为无特征结构，薄膜表面较为光滑，这是典型的非晶结构，即 Al 元素的加入使 TiZrNbMoAl_x

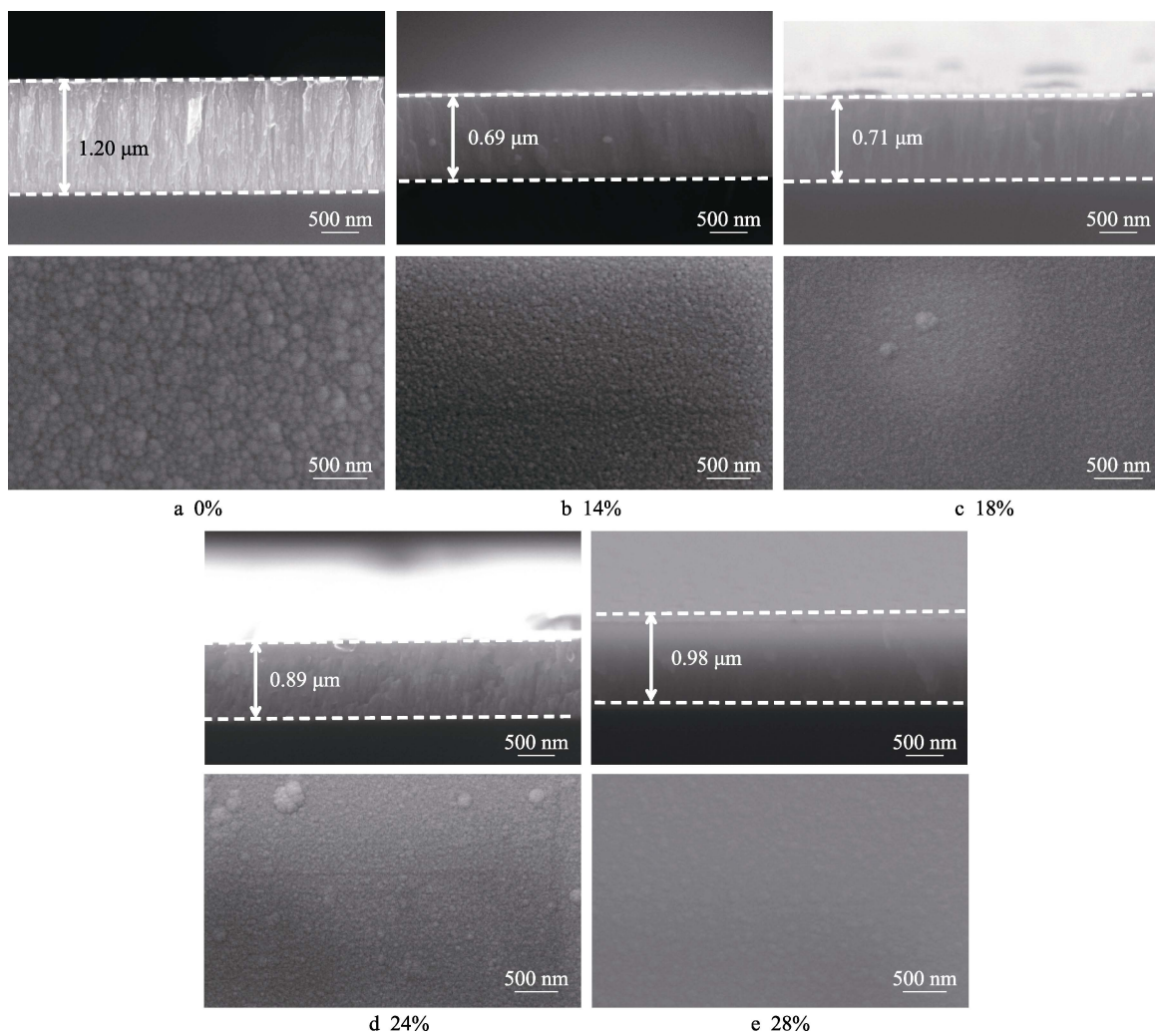


图 3 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的横截面及表面形貌
Fig.3 Cross-sectional and surface morphology of TiZrNbMoAl_x RHEAs films

RHEAs 薄膜从结晶状态变为非晶状态, 这与 XRD 结果一致。

2.2 薄膜的高温氧化行为

TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜在 600 °C 退火后的表面和横截面形貌如图 4 所示。与沉积态薄膜相比, 不含 Al 的 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜, 氧化后表面形貌发生了显著变化, 出现了胞状凸起颗粒并伴有裂纹, 部分凸起颗粒已剥落, 尚未剥落的颗粒用镊子很容易将其剥离。同时, 薄膜的断面结构变得疏松多孔, 裂纹明显, 薄膜与基体之间出现明显间隙。薄膜厚度从沉积态的 1.20 μm 增加到 2.20 μm, 厚度增长率为 83%, 薄膜已完全氧化; Al 原子数分数为 14% 和 18% 的薄膜表面和断面形貌变化不明显, 薄膜厚度分别从沉积态的 0.69 μm 和 0.71 μm 增加到 1.11 μm 和 1.13 μm, 厚度增长率分别为 61% 和 59%。Al 原子数分数为 24% 和 28% 的薄膜表面均从沉积态较光滑的结构转变为精细的纳米晶结构。但 2 种薄膜的断面结构不同, Al 原子数分数为 24% 的薄膜由较致密

的上层薄膜 (0.33 μm) 和柱状结构的下层薄膜 (0.81 μm) 组成, 总厚度为 1.14 μm, 厚度增长率为 28%; Al 原子数分数为 28% 的薄膜中间出现了平行于表面的裂纹, 薄膜与基体间也出现缝隙, 总厚度为 1.18 μm, 厚度增长率为 21%。综上所述, Al 元素的加入可有效改善 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的高温抗氧化性能, 但不同 Al 含量对薄膜的氧化行为产生的影响不同。

为更好地理解 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的氧化行为, 使用 XRD、EDS 和 XPS 等手段进一步表征了高温氧化后薄膜的结构和成分变化。图 5 显示了 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜在 600 °C 下氧化 1 h 后的 XRD 图谱。从图中可以看出, 不含 Al 元素的薄膜在 600 °C 下氧化 1 h 后, 生成的氧化产物主要为 Zr(MoO₄)₂、TiMoO₅ 和 MoO₃。Al 原子数分数为 14% 的薄膜氧化产物主要为 Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、TiNb₂O₇。Al 原子数分数为 18% 的薄膜氧化产物与 Al 原子数分数为 14% 时相似, 还出现了 MoO₃ 和 TiMoO₅。Al 原子数分数 24% 的薄膜氧化产物主要为

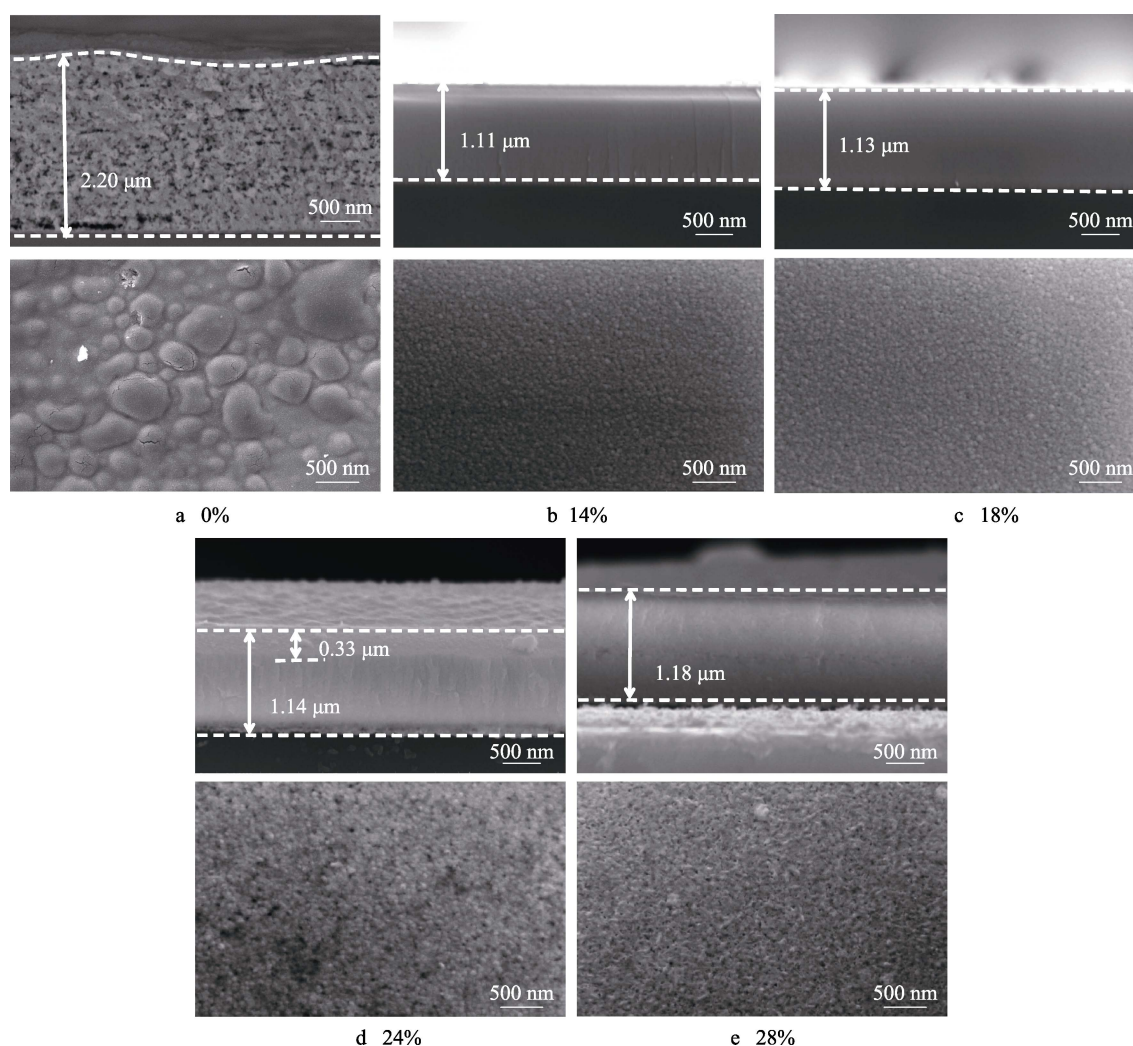


图 4 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜在 600 °C 氧化后的横截面及表面形貌

Fig.4 Cross-sectional and surface morphology of TiZrNbMoAl_x RHEAs films after oxidation at 600 °C

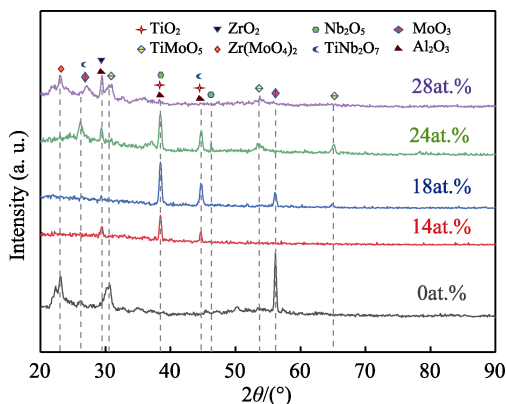


图 5 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜在 600 °C 氧化后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD Patterns of TiZrNbMoAl_x RHEAs films after oxidation at 600 °C

MoO₃、Al₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅、TiO₂、TiNb₂O₇ 以及 TiMoO₅。Al 原子数分数为 28% 的薄膜氧化产物主要为 Zr(MoO₄)₂、Al₂O₃、ZrO₂。以上结果表明,不同 Al 含量对 TiZrNbMoAl_x 薄膜的氧化产物及其组成有显著影响。

Al 原子数分数分别为 0%、14%、24% 的 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜在 600 °C 下氧化 1 h 后的截面形貌和 EDS 线扫描分析图谱如图 6、图 7、图 8 所示。从图 6 可以看出,不含 Al 时,金属和氧元素均匀分布在整個薄膜中,薄膜完全氧化。结合 XRD 结果(图 5),此时生成的氧化物主要为 Mo 的氧化物。当 Al 原子数分数为 14% 时,从薄膜表面到基底,氧元素先稍微增加,然后快速下降,而金属元素先略微增加后几乎不变,这表明 Al 的加入在一定程度上抑制了薄膜的氧化过程。当 Al 原子数分数为 24% 时,

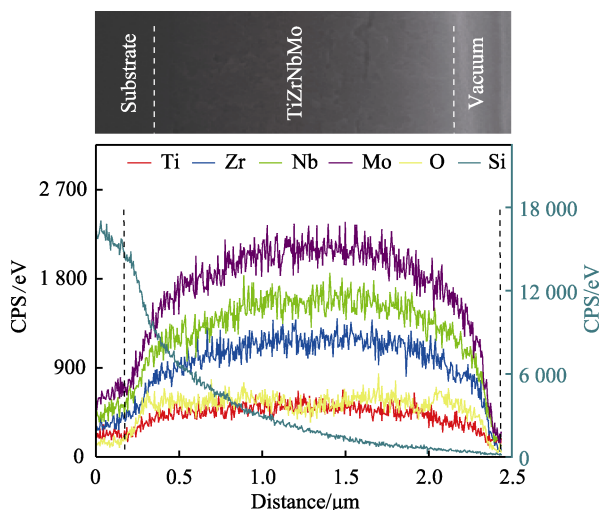


图 6 不含 Al 的 TiZrNbMo RHEAs 薄膜在 600 °C 氧化后的截面形貌和相应的 EDS 线扫描分析

Fig.6 Cross-sectional morphology and corresponding EDS line scan analysis of TiZrNbMo RHEAs films without Al after oxidation at 600 °C

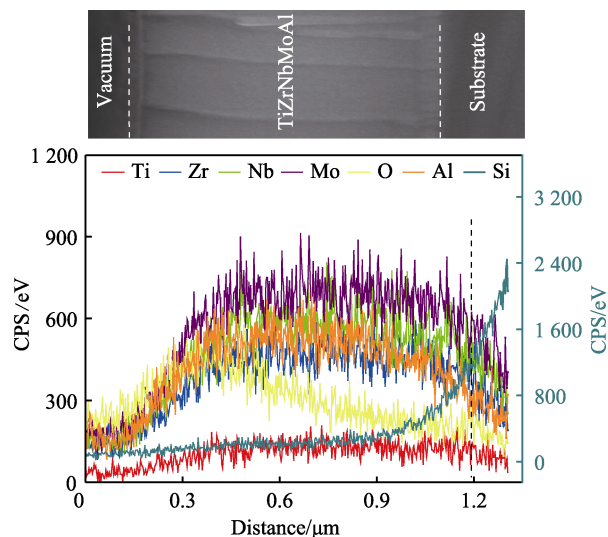


图 7 Al 原子数分数为 14% 的 TiZrNbMoAl RHEAs 薄膜在 600 °C 氧化后的截面形貌和相应的 EDS 线扫描分析

Fig.7 Cross-sectional morphology and corresponding EDS line scan analysis of TiZrNbMoAl RHEAs films with 14at.% Al after oxidation at 600 °C

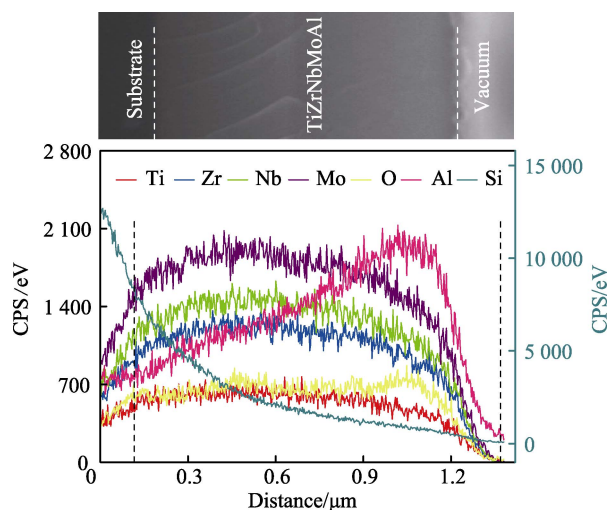


图 8 Al 原子数分数为 24% 的 TiZrNbMoAl RHEAs 薄膜在 600 °C 氧化后的截面形貌和相应的 EDS 线扫描分析

Fig.8 Cross-sectional morphology and corresponding EDS line scan analysis of TiZrNbMoAl RHEAs films with 24at.% Al after oxidation at 600 °C

越远离薄膜表面,Al 元素含量越低,氧元素也呈现相同趋势。结合 SEM 断面形貌(图 4d)及 XRD 结果(图 5)可知,此时薄膜表层氧化物主要是 Al₂O₃,而底层的氧化物则以其他金属元素的氧化物为主。

Al 原子数分数为 0% 和 24% 的 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜在 600 °C 下氧化 1 h 后的 XPS 图谱如图 9 所示。由图可知,无 Al 添加的薄膜包含 Ti、Zr、Nb、Mo、O 及 C 元素。其中,C 元素的出现可能是由于碳污染物吸附在涂层表面造成的。有 Al 添加的薄膜除包含 Ti、Cr、Nb、Mo、O 及 C 元素外还含有 Al 元素。为更深入理解薄膜表面金属元素的存在状态,图 9b—f 给出了薄膜表面金属元素的精细谱。拟

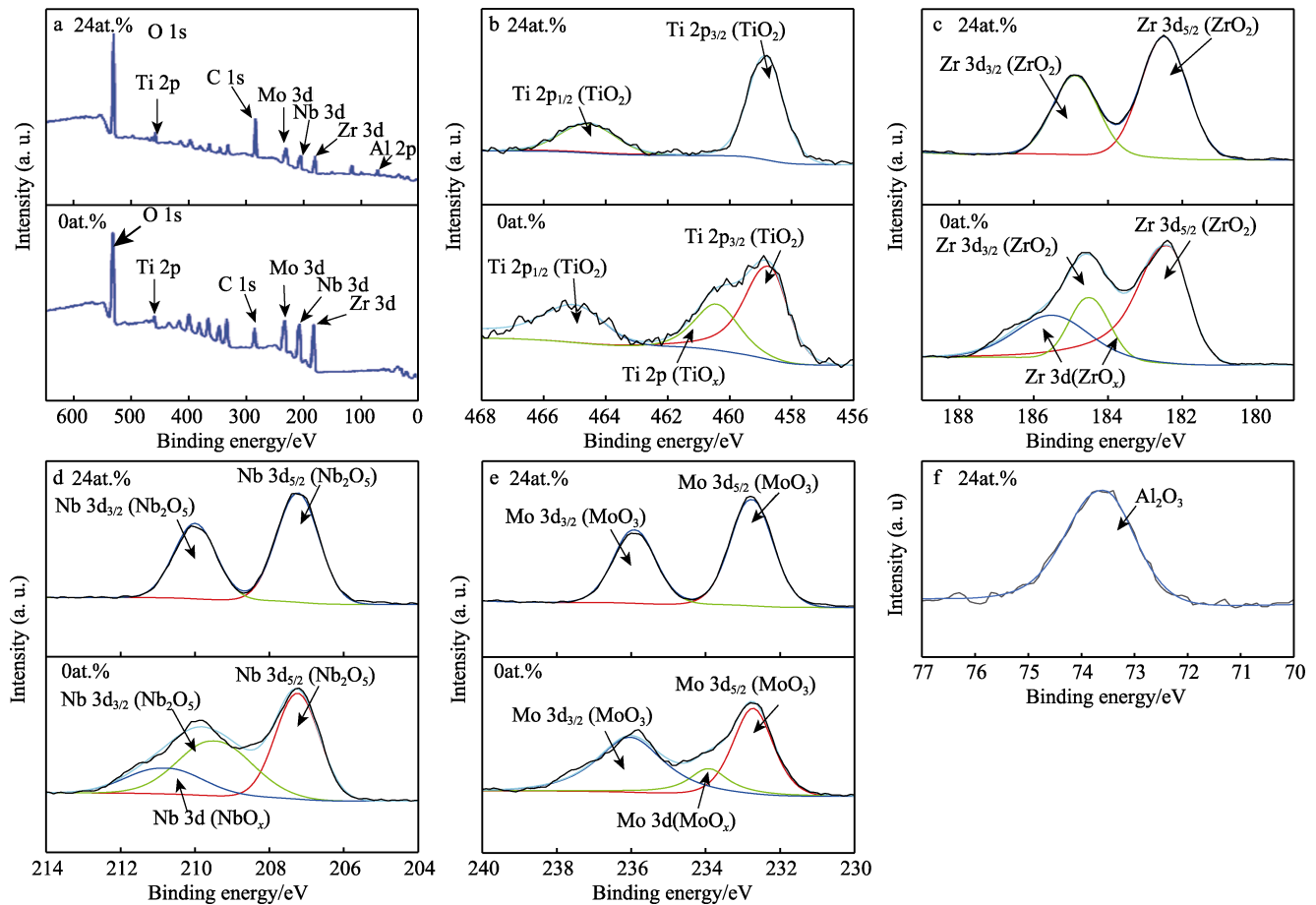


图 9 Al 原子分数为 0% 和 24% 的 TiZrNbMoAl_x RHEAs 在 600 °C 氧化后薄膜的 XPS 全谱和 Ti 2p、Zr 3d、Nb 3d、Mo 3d、Al 2p XPS 精细谱

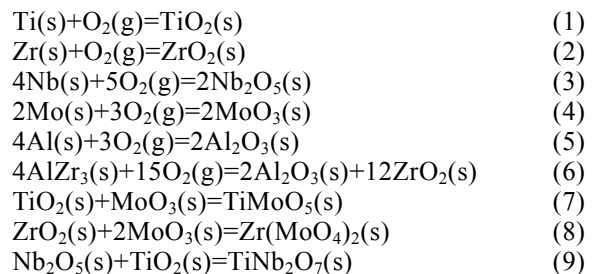
Fig.9 XPS survey and high-resolution Ti 2p, Zr 3d, Nb 3d, Mo 3d, and Al 2p spectra of TiZrNbMoAl_x RHEAs films with 0at.% and 24at.% Al after oxidation at 600 °C

合结果表明, 无 Al 时, Ti、Zr、Nb、Mo 元素的峰均为氧化态峰, 未发现金属态峰。Ti 2p 可分解为结合能为 458.8、464.6、460.4 eV 的 3 个峰, 对应于 TiO₂ 和 TiO_x, Zr 3d 可分解为结合能为 182.5、184.3、184.9、185.5 eV 的 4 个峰, 对应于 ZrO₂ 和 ZrO_x, Nb 3d 可分解为结合能为 210.0、207.3、210.8 eV 的 3 个峰, 对应于 Nb₂O₅ 和 NbO_x, Mo 3d 可分解为结合能为 232.7、236.0、234 eV 的 3 个峰, 对应于 MoO₃ 和 MoO_x。与不含 Al 的薄膜相似, 含 Al 薄膜表面所有金属元素 (Ti、Nb、Mo、Zr、Al) 的峰均由氧化态峰组成, 未发现金属态峰。此外, 除了 Al₂O₃, 薄膜表面其他金属氧化物均为标准化学计量比的二元氧化物, 如 TiO₂、ZrO₂、MoO₃、Nb₂O₅, 未出现其他形式的氧化物。这表明 Al 元素的存在能够有效抑制 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜中 Ti、Nb、Mo 及 Zr 元素形成非化学计量比的氧化物, 有效地改善了薄膜的氧化稳定性。

2.3 薄膜的高温氧化机制

上述结果表明, Al 元素对 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的微观结构有一定的影响, 加入 Al 后, 薄膜晶格畸变增加, 从 BCC 单相固溶体转变为非晶相。当

Al 含量超过一定值时, 薄膜中还出现了 AlZr₃ 二次相。此外, Al 的加入能够有效改善 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的高温抗氧化性。在氧化物层发现了 Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、TiNb₂O₇ 等氧化物, 结合氧化产物和薄膜的初始相, 在高温下可能发生的氧化反应如下:



根据反应金属的纯相和单位活性, 计算了 600 °C 下氧化后所生成氧化物的标准吉布斯自由能 (ΔG)^[23], 相应的值见表 1。TiMoO₅、Zr(MoO₄)₂、Ti-Nb₂O₇ 的 ΔG 采用 Nishiyama 等^[24-25]提出的公式 (10) — (12) 计算。由表 1 可知, 在 Ti、Zr、Nb 和 Mo 元素中, Zr 与氧的亲合力最强, Ti 次之。结合 XRD、XPS 等结果可推断, 不含 Al 时, 薄膜表面最先形成 ZrO₂ 和 TiO₂ 氧化物。随着氧化时间的延长, 生成 Nb₂O₅ 和 MoO₃。由于 Zr(MoO₄)₂、TiNb₂O₇、TiMoO₅ 等氧化物

的稳定性优于 Nb₂O₅ 和 MoO₃，Nb₂O₅ 和 MoO₃ 生成后，优先与 ZrO₂ 和 TiO₂ 反应生成 Zr(MoO₄)₂、TiNb₂O₇、TiMoO₅ 等氧化物。此外，薄膜中 Mo 元素含量最多，薄膜的氧化产物主要以 Zr(MoO₄)₂、TiNb₂O₇、TiMoO₅ 及 MoO₃ 为主。这些氧化物与形成它们所消耗金属的体积比（Pilling-Bedworth Ratio，简称 PBR）值较大，如 MoO₃ 的 PBR 值为 3.08，导致氧化薄膜局部应力高，最终在薄膜内形成大量裂纹。PBR 值小于 1 时，合金生成的氧化层无法完全覆盖基体；PBR 值大于 3 时，内应力较大，生成的氧化层容易剥落，不能有效保护基体；PBR 值在 1~2 时，氧化物形成的氧化层具有较好的保护性^[26]。因此，未添加 Al 的 TiZrNbMoAl_x RHEA 在长期高温条件下抗氧化性能较差。

$$\Delta G(\text{TiMoO}_5)=[\Delta G(\text{TiO}_2)+\Delta G(\text{MoO}_3)]/2 \quad (10)$$

$$\Delta G(\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2)=[\Delta G(\text{ZrO}_2)+2\Delta G(\text{MoO}_3)]/2 \quad (11)$$

$$\Delta G(\text{TiNb}_2\text{O}_7)=[\Delta G(\text{Nb}_2\text{O}_5)+\Delta G(\text{TiO}_2)]/2 \quad (12)$$

Al 的加入有效改善了 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的高温抗氧化性能，这主要归因于氧化产物中 Al₂O₃ 的存在。表 1 显示，Al₂O₃ 和 ZrO₂ 具有最低的 ΔG。随着 Al 含量的增加，薄膜中 Al 的浓度梯度提高，Al 元素扩散增强，且 Al 具有更低的价电子数，氧化过程中 Al₂O₃ 将优先形成。有研究已证实 Al₂O₃ 的存在能够抑制 O 原子向薄膜内部扩散，同时阻止金属

阳离子向外扩散，避免非防护性氧化物的形成，从而增强合金的抗氧化性能^[9,14]。因此，Al₂O₃ 的形成有效地改善了 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜（Al 原子数分数为 14%~24%）的高温抗氧化性能。

当 Al 元素含量较低（原子数分数为 14%和 18%）时，薄膜的断面形貌以及相应的 EDS 线扫描（图 7）结果表明，此时生成的 Al₂O₃ 不够连续，不能完全阻止 O 原子扩散，但 Al₂O₃ 仍在一定程度上抑制了具有较高 PBR 值的 MoO₃ 和三元氧化物的形成，提升了 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的高温抗氧化性能。Al 原子数分数为 24%时，600 °C 氧化后的薄膜表面形成了一层致密连续的 Al₂O₃ 氧化层（图 8），这更有效地阻止了 O 原子向内扩散，进一步抑制了 MoO₃ 及三元氧化物的生成，薄膜的厚度增长率降至 28%。Al 原子数分数为 28%时，薄膜仍保持较低的厚度增长率，但薄膜中部出现了平行于表面的裂纹（图 4e）。随着 Al 含量的增加，薄膜表面的 Al₂O₃ 也增加，Al₂O₃ 具有较低的 PBR 值，表层氧化层的 PBR 总值减小，表层氧化层和底层氧化层的 PBR 值差异增大，致使界面处应力集中，从而出现裂纹。裂纹的出现为 O 原子及金属离子的扩散提供了更多通道，随着氧化时间延长，薄膜高温抗氧化性能将进一步恶化。综上分析，图 10 呈现了 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜在高温氧化过程中的微结构演变及高温氧化机理示意图。

表 1 在 600 °C 下形成的氧化物的标准自由能（ΔG）
Tab. 1 Standard free energy (ΔG) of oxides formed at 600 °C

kJ/mol							
TiO ₂	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	MoO ₃	Al ₂ O ₃	TiMoO ₅	Zr(MoO ₄) ₂	TiNb ₂ O ₇
-786	-935	-604	-344	-935	-565	-811.5	-695

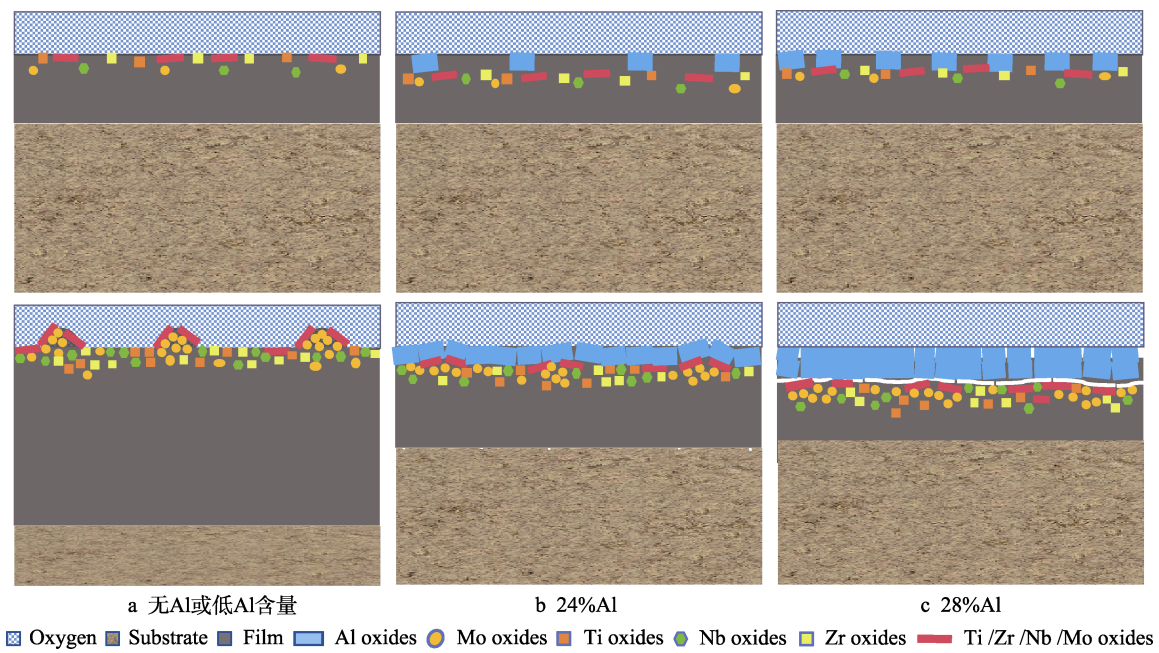


图 10 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的氧化机理

Fig.10 Oxidation mechanism of TiZrNbMoAl_x RHEAs films: a) no Al or low Al content; b) 24at.% Al; c) 28at.% Al

3 结论

1) 随着 Al 含量的增加, TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜由 (110) 择优取向的 BCC 单相固溶体结构转变为无定形相结构, 且过高的 Al 含量会导致 AlZr₃ 相的生成。

2) 高温抗氧化试验表明, Al 元素的引入会形成 Al₂O₃ 保护层, 增强 TiZrNbMoAl_x RHEAs 薄膜的抗氧化性能。适量增加 Al 含量有助于 Al₂O₃ 层的连续性, 进一步提升薄膜的抗氧化性能。但过量的 Al 含量会引起应力集中, 导致出现裂纹, 降低薄膜的高温抗氧化性能。

参考文献:

- [1] TANG Z, YUAN T, TSAI C W, et al. Fatigue Behavior of a Wrought Al_{0.5}CoCrCuFeNi Two-Phase High-Entropy Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2015, 99: 247-258.
- [2] XIA S Q, YANG X, YANG T F, et al. Irradiation Resistance in Al_xCoCrFeNi High Entropy Alloys[J]. *JOM*, 2015, 67(10): 2340-2344.
- [3] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory High-Entropy Alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [4] JUAN C C, TSAI M H, TSAI C W, et al. Enhanced Mechanical Properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr Refractory High-Entropy Alloys[J]. *Intermetallics*, 2015, 62: 76-83.
- [5] 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.
- [6] GORSSE S, MIRACLE D B, SENKOV O N. Mapping the World of Complex Concentrated Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 135: 177-187.
- [7] GORR B, SCHELLERT S, MÜLLER F, et al. Current Status of Research on the Oxidation Behavior of Refractory High Entropy Alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(5): 2001047.
- [8] BUTLER T M, CHAPUT K J, DIETRICH J R, et al. High Temperature Oxidation Behaviors of Equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr Refractory Complex Concentrated Alloys (RCCAs)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 1004-1019.
- [9] CHANG C H, TITUS M S, YEH J W. Oxidation Behavior between 700 and 1 300 °C of Refractory TiZrNbHfTa High-Entropy Alloys Containing Aluminum[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(6): 1700948.
- [10] SHEIKH S, BIJAKSANA M K, MOTALLEBZADEH A, et al. Accelerated Oxidation in Ductile Refractory High-Entropy Alloys[J]. *Intermetallics*, 2018, 97: 58-66.
- [11] CHEN Y, HUNG S B, WANG C J, et al. High Temperature Electrical Properties and Oxidation Resistance of V-Nb-Mo-Ta-W High Entropy Alloy Thin Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 375: 854-863.
- [12] 要玉宏, 梁霄羽, 金耀华, 等. 新型 NbMoCrTiAl-1Si-xB(x=0, 1)难熔高熵合金的微观组织及高温氧化行为研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(6): 224-235.
- [12] YAO Y H, LIANG X Y, JIN Y H, et al. Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of New NbMoCrTiAl-1Si-xB(x=0, 1) Refractory High-Entropy Alloy[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(6): 224-235.
- [13] GORR B, MÜLLER F, AZIM M, et al. High-Temperature Oxidation Behavior of Refractory High-Entropy Alloys: Effect of Alloy Composition[J]. *Oxidation of Metals*, 2017, 88(3): 339-349.
- [14] ZHANG H J, DU Y H, LAI L M, et al. The As-Cast Al_xCrTaTi Refractory Medium Entropy Alloys with Good Room-Temperature Mechanical Properties and High-Temperature Oxidation Resistance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 932: 167675.
- [15] LU S D, LI X X, LIANG X Y, et al. Effect of Al Content on the Oxidation Behavior of Refractory High-Entropy Alloy AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr at Elevated Temperatures[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 105: 105812.
- [16] WONG K K, HSU H C, WU S C, et al. Structure and Properties of Ti-Rich Ti-Zr-Nb-Mo Medium-Entropy Alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 868: 159137.
- [17] 刘鑫宇, 张艳, 蔡吴敏, 等. (CrNbTiMoZr)C 薄膜在人工海水环境中的摩擦腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2022, 35(2): 35-44.
- [17] LIU X Y, ZHANG Y, CAI W M, et al. Friction and Corrosion Properties of (CrNbTiMoZr)C Coating in Artificial Seawater[J]. *China Surface Engineering*, 2022, 35(2): 35-44.
- [18] WANG J J, LIU X Y, ZHANG Y, et al. Effect of Substrate Bias on the Microstructure and Mechanical and Tribological Properties of ZrNbTiMo Refractory High Entropy Alloy Film[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 455: 129214.
- [19] YASUNORI Y, HIRO T. Energy Dependence of ion-Induced Sputtering Yields from Monatomic Solids at Normal Incidence[J]. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1996, 62(2): 149-253.
- [20] XU Y, LI G, XIA Y. Synthesis and Characterization of Super-Hard AlCrTiVZr High-Entropy Alloy Nitride Films Deposited by HiPIMS[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 523: 146529.

(下转第 73 页)

- Evaluation Methods of Interfacial Bonding Strength of Film/Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 50-65.
- [23] ANDERS A. Discharge Physics of High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: S1-S9.
- [24] 左潇, 孙丽丽, 汪爱英, 等. 高功率脉冲磁控溅射制备非晶碳薄膜研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 53-63. ZUO X, SUN L L, WANG A Y, et al. Research Progress on Preparation of Amorphous Carbon Thin Films by High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 53-63.
- [25] PAULEAU Y. Residual Stresses in DLC Films and Adhesion to Various Substrates[M]// DONNET C, ERDEMIR A, eds. Tribology of Diamond-Like Carbon Films. Boston, MA: Springer US, 2007: 102-136.
- [26] LIU Y, ERDEMIR A, MELETIS E I. An Investigation of the Relationship between Graphitization and Frictional Behavior of DLC Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86: 564-568.
- [27] SARAKINOS K, MARTINU L. Synthesis of Thin Films and Coatings by High Power Impulse Magnetron Sputtering[M]//High Power Impulse Magnetron Sputtering. Amsterdam: Elsevier, 2020: 333-374.
- [28] SARAKINOS K, ALAMI J, KONSTANTINIDIS S. High Power Pulsed Magnetron Sputtering: a Review on Scientific and Engineering State of the Art[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(11): 1661-1684.
- [29] RITTIHONG U, TUNMEE S, SUPRUANGNET R, et al. Structural, Mechanical Properties and Corrosion Performance of Multilayer Ti Doped-DLC/Ti Films Deposited on Low-Carbon Steel[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2023, 2431(1): 012059.
- [30] SHARIFAHMADIAN O, MAHBOUBI F, YAZDANI S. Comparison between Corrosion Behaviour of DLC and N-DLC Coatings Deposited by DC-Pulsed PACVD Technique[J]. Diamond and Related Materials, 2019, 95: 60-70.
- [31] 胡杨, 何沐阳. 氮气流量对 CrN-DLC 薄膜的摩擦学性能及腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2023, 56(12): 36-43. HU Y, HE M Y. Effect of Nitrogen Flow Rate on Tribological Properties and Corrosion Behavior of CRN-DLC Coating[J]. Materials Protection, 2023, 56(12): 36-43.
- [32] REN L Y, LIU X H, CAO H S, et al. Mechanical and Corrosion Properties of Hydrogen-Free DLC Coatings Prepared on Degradable As-Extruded WE43 Alloy Using FCVA Technology[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 476: 130293.

(上接第 61 页)

- [21] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [22] 要玉宏, 梁霄羽, 金耀华, 等. 硼对 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 难熔高熵合金组织和高温氧化性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 235-242. YAO Y H, LIANG X Y, JIN Y H, et al. Effect of B Addition on Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr Refractory High-Entropy Alloys[J]. Surface Technology, 2020, 49(2): 235-242.
- [23] SAMSONOV G V. The Oxide Handbook[M]. Switzerland: Springer Science & Business Media, 2013.
- [24] NISHIYAMA K, ABE T, SAKAGUCHI T, et al. Damping Properties of YNbO₄-Nb₂O₅-Y₂O₃ Ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 355(1/2): 103-107.
- [25] CABRAL R F, PRADO DA SILVA M H, DE CAMPOS J D, et al. Study of the Sintering of Mixtures Al₂O₃-Nb₂O₅ and Y₂O₃-Nb₂O₅[J]. Materials Science Forum, 2012, 727/728: 799-803.
- [26] 丁一, 胡振峰, 梁秀兵, 等. 高熵合金高温抗氧化性的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 162-172. DING Y, HU Z F, LIANG X B, et al. Research Progress in Antioxidation of High Entropy Alloys at High Temperatures[J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 162-172.