

高熵合金抗高温氧化机理研究展望

王 鑫¹, 万义兴^{1,2}, 莫金勇^{1,2}, 胡振峰¹

(1. 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071)

(2. 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 近年来高熵合金因具有许多优于传统合金的性能备受瞩目, 而高温氧化问题大大限制了其发展应用。多元组成使高熵合金的高温氧化过程不同于单一金属, 不同氧化阶段的动力学规律有很大不同。氧化前期多种元素发生氧化反应, 氧化物种类和氧化膜结构随时间发生变化, 直到稳定氧化阶段氧化产物才固定存在。本文从初期选择性氧化、过渡态氧化和稳定氧化期 3 个阶段深入剖析高熵合金高温氧化各个过程的详细机理, 并总结相应的改善高温抗氧化性能的方法, 为高熵合金材料设计和性能调控提供重要的理论依据。

关键词: 高熵合金; 抗氧化; 高温氧化; 机理

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2986-07

高熵合金 (high entropy alloys, RHEAs) 是 2004 年首次提出的新型合金制备方法^[1], 由 4~5 种金属元素组成, 每种元素含量介于 5%~35%。受高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应的多机制耦合作用, 高熵合金表现出远超于传统合金的力学性能, “高熵”这一材料设计理念一经报道便引起广泛关注。2010 年美国空军实验室 Senkov^[2]等首次以高熔点金属合成了难熔高熵合金 NbMoTaW 和 NbMoTaWV, 这 2 种合金在 1600 °C 真空条件下具有优异的高温力学性能, 为高熵合金高温条件下的应用带来了希望。随后欧洲、日本、韩国等也积极开展了难熔高熵合金的研究, 目前已经开发了 NbMoTaW、MoNbTaWV、TiZrHfNbTa、HfMoTaTiZr、HfMoTiVZr 等多种高温合金材料体系^[3-6]。表 1 总结了部分见于报道的 1000 °C 以上含 Al、Cr、Si 元素的高温高熵合金的相组成、密度和屈服强度, 表中多种高熵合金具备优异的高温力学性能, 有望替代传统镍合金。

众所周知金属元素在高温氧环境中极易氧化腐蚀, 高熵合金在高温环境下的氧化腐蚀更加严重。这一方面与金属元素自身活泼性有关, 例如前文提到的 NbMoTaW 合金中, Ta 在超过 300 °C 的空气中极易吸氧; W 在 400 °C 左右时发生氧化, 900 °C 时氧化物开始升华^[23]; Nb 在 350 °C 时即发生剧烈氧化^[24,25], 氧化膜内产生很大的内应力, 导致氧化膜产生裂缝, 进而剥落^[26]; Mo 大约在 400 °C 开始轻微氧化, 当温度高

于 600 °C 时, Mo 的氧化物快速挥发^[27]。另一方面, 高熵合金处于多相腐蚀环境 (固体氧化产物-液相熔盐-氧化性气体) 中, 除了环境中的氧化气体以及固体氧化物腐蚀, 多主元组成使得不同氧化物之间生成低熔点共晶化合物, 使氧化物极易液化或挥发, 液化、挥发的氧化物可作为金属和氧快速扩散的通道^[28], 强烈腐蚀高熵合金。例如对于 Mo 合金而言, Brenner^[29,30]等发现 Ni-Mo 和 Fe-Mo 合金在 1000 °C 没有发生灾难性氧化, 而 Fe-Ni-Mo 和 Fe-Cr-Mo 却遭受了灾难性氧化, MoO₃ 熔点为 795 °C, 且可以和多种氧化物形成低熔点的共晶氧化物, 推测认为 MoO₂ 层被氧化为液态的 MoO₃, 熔融氧化物引起保护性氧化膜的融化和开裂。Peters^[31]等观察到 Mo 氧化物的高挥发性也会引起合金加速腐蚀, Ni-Cr-Mo 合金在 900 °C 静态空气中发生灾难性氧化, 而在流动空气中表面形成了保护性氧化膜, 氧化速率与不含 Mo 的 Ni-Cr 合金相当, 说明 Mo 的氧化物蒸气加速了氧化腐蚀。

高熵合金作为备受瞩目的材料新秀, 针对其力学性能、强化机制已经开展了广泛研究, 作为结构材料, 其耐环境腐蚀性也至关重要, 高熵合金的高温氧化问题已成为制约其发展应用的“瓶颈”。目前高熵合金高温抗氧化研究并未形成完整的理论体系, 抗氧化工艺方法也极为有限。本文从初期选择性氧化、过渡态氧化和稳定氧化期 3 个不同阶段深入分析高熵合金各个氧化过程的氧化行为机理, 并总结相应的抗氧化研究

收稿日期: 2020-08-20

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1902400)

作者简介: 王 鑫, 女, 1986 年生, 博士, 助理研究员, 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071, E-mail: wangxina401@163.com

方法。本文对于高熵合金组分设计及抗氧化性能调控具有理论指导意义。

1 初期选择性氧化

高熵合金氧化初期, 合金表面与氧气接触, 发生化学反应。氧化过程中, 氧分子扩散到合金内部, 与活泼元素生成氧化物, 合金元素以金属氧化物的形式发生富集, 即内氧化。当内氧化物富集到一定

程度, 到达临界体积分数, 形成连续的氧化物膜, 内氧化转变为外氧化。选择性氧化实质是由内氧化向外氧化转变现象提出的概念。不同于单一主元的合金, 高熵合金中多主元含量相近, 在氧化过程中存在着竞争与协同的关系。在氧化初期, 受氧化活化能、扩散速率、平衡氧分压、微观组织结构等因素影响, 高熵合金表现为选择性氧化, 包括元素选择性氧化和相选择性氧化。

表 1 部分已报道的高温高熵合金相组成、密度、测试温度和屈服强度

Table 1 Phase composition, density, test temperature and yield strength of part of reported high temperature high entropy alloys

| Material | Phase | Density/g cm ⁻³ | Test temperature/°C | Yield strength/MPa |
|--|------------------------------------|----------------------------|---------------------|--------------------|
| AlTiVCr0.5Nb ^[7] | bcc | 5.6 | 1000 | 40 |
| AlTiVCrNb ^[7] | bcc+Laves | 5.8 | 1000 | 65 |
| AlTiVCr _{1.5} Nb ^[7] | bcc+Laves | 5.9 | 1000 | 75 |
| Al _{0.5} Ti ₂ V _{0.5} CrNb ^[8] | bcc+Laves | 5.8 | 1000 | 90 |
| TiCrZrNb ^[9] | bcc+Laves | 6.6 | 1000 | 115 |
| AlTiVNb ^[10] | bcc | 5.5 | 1000 | 158 |
| Al _{0.3} Ti _{1.4} V _{0.2} Zr _{1.3} NbTa _{0.8} ^[11] | bcc | 7.7 | 1000 | 166 |
| Al _{0.5} Ti _{1.5} V _{0.2} ZrNbTa _{0.8} ^[11] | bcc+B2 | 7.6 | 1000 | 220 |
| Al _{0.3} Ti _{1.4} Zr _{1.3} NbTa ^[11] | bcc+B2 | 8.1 | 1000 | 236 |
| TiVNbHfSi _{0.5} ^[12] | bcc+M ₅ Si ₃ | 7.8 | 1000 | 240 |
| TiVCrZrNb ^[9] | bcc+Laves | 6.6 | 1000 | 259 |
| Al _{0.25} TiZrNbTa ^[13] | bcc+B2 | 8.6 | 1000 | 366 |
| AlTi _{1.5} Zr _{0.5} Nb _{1.5} Ta _{0.5} ^[11] | bcc | 6.8 | 1000 | 403 |
| AlTiZr _{0.5} NbTa _{0.5} ^[13] | B2 | 6.9 | 1000 | 535 |
| Al _{0.5} TiZrNbMo _{0.5} Ta _{0.5} ^[13] | bcc+B2 | 7.6 | 1000 | 579 |
| AlTiZr _{0.5} NbMo _{0.5} Ta _{0.5} ^[13] | B2 | 7.2 | 1000 | 935 |
| Al _{0.5} CrFeCoNiCu ^[14] | fcc | 7.9 | 1100 | 80 |
| Al _{0.4} TiZrNbHf _{0.6} Ta ^[15] | bcc | 9.1 | 1200 | 89 |
| AlTiCrMo ^[16] | bcc | 6 | 1200 | 100 |
| AlTiCrNbMo ^[17] | bcc | 6.6 | 1200 | 105 |
| TiV _{0.5} NbMo _{0.5} HfSi _{0.3} ^[18] | bcc+M ₅ Si ₃ | 8.5 | 1200 | 166 |
| TiCrZrNbMo _{0.5} Ta _{0.5} ^[19] | 2 bcc+Laves | 8 | 1200 | 170 |
| TiV _{0.5} NbMo _{0.5} HfSi _{0.5} ^[18] | bcc+M ₅ Si ₃ | 8.2 | 1200 | 188 |
| AlTiNbMo ^[16] | bcc | 6.5 | 1200 | 200 |
| TiV _{0.5} NbMo _{0.5} HfSi _{0.7} ^[18] | bcc+M ₅ Si ₃ | 7.9 | 1200 | 235 |
| AlTiZrNbMo _{0.5} Ta _{0.5} ^[20] | bcc+B2 | 7.1 | 1200 | 250 |
| Ti _{0.33} VCrTaW ^[21] | bcc+Laves | 12.3 | 1200 | 586 |
| Ti _{0.17} VCrTaW ^[21] | bcc+Laves | 12.6 | 1200 | 750 |
| VCrTaW ^[21] | bcc+Laves | 13 | 1200 | 979 |
| NbMoTaW ^[22] | bcc | 13.7 | 1600 | 405 |
| NbMoTaWV ^[22] | bcc | 12.2 | 1600 | - |

元素选择性氧化主要与元素自身性质有关，例如氧结合能、扩散速率等。钱金泰^[32]等研究了 CoCrFeNiAl_x 高熵合金在 900 °C 的氧化行为，直观展现了氧化初期的元素选择性氧化。如表 2 所示，合金中 Al 的氧结合能最负，Cr 次之，氧化初期 Al 最先被氧化，而 Cr 的扩散系数为 $2.0 \times 10^{-15} \text{ mm}^2/\text{s}$ ，大于 Al 的扩散系数 $7 \times 10^{-16} \text{ mm}^2/\text{s}$ ，氧化初期 Al 的氧化和 Cr 的向外扩散同时发生，Al 含量较高时，生成致密的 Al₂O₃ 氧化膜，阻止 Cr 向外扩散，材料最外层是 Al₂O₃ 氧化膜；Al 含量较低时，生成的 Al₂O₃ 氧化膜不够致密，而 Cr 扩散速率较快，突破 Al₂O₃ 层扩散至最外层，生成 Cr₂O₃ 氧化膜。合金组分设计中常利用元素的选择性氧化，依据第三元素效应^[33]，通过添加活性介于基体元素之间的元素，降低形成完整致密氧化膜所需的临界元素浓度。例如 NiAl 合金中添加适量 Cr，Cr 的氧化活性介于 Ni、Al 之间。Cr 起到除氧剂的作用，在合金表面生成一层 Cr₂O₃ 氧化膜，降低了氧化膜/金属界面的氧活度，使合金中的 Al 在较低浓度下就可以形成连续的 Al₂O₃ 膜。高温和高氧压下 Cr₂O₃ 继续被氧化为 CrO₃，CrO₃ 易挥发，留下连续完整的 Al₂O₃ 保护膜。该方法减少了形成 Al₂O₃ 保护膜所耗费的 Al 含量。Daoud 等^[34]发现高熵合金中通过调控 Cr 和 Al 的含量也能促使其在高温氧化中快速形成保护性氧化膜，研究发现 Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃、Al₂₃Co₁₅Cr₂₃Cu₈Fe₁₅Ni₁₅ 和 Al₁₇Co₁₇Cr₁₇Cu₁₇Fe₁₇Ni₁₇ 在 1000 °C 下只有 Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃ 表面形成致密保护膜，另外 2 种合金表面氧化膜脱落急剧氧化。对比发现，形成完整氧化膜的合金中 Al 含量最低， $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Al}}=2$ ，另外 2 种合金中 Al 含量高， $n_{\text{Cr}}:n_{\text{Al}}=1$ ，该结果表明合金中 Al 含量高不一定形成完整的 Al₂O₃ 保护膜，调节 Cr 和 Al 的比例可以实现 Al 含量较低时生成完整的氧化膜。Al 会降低高熵合金的高温力学性能，该方法降低合金中 Al 含量的同时又保证生成具有保护性的氧化铝膜，具有重要意义，推导形成完整氧化膜的临界条件是该方法应用的关键。

相选择性氧化在高熵合金的高温氧化中也占据重要地位。氧在合金内的扩散分 2 种，体扩散，通过点缺陷（晶格缺陷）扩散；短路扩散，沿着线缺陷、面缺陷（位错、晶界）进行。高熵合金中不同相的密排程度不同导致氧的内扩散速率不同，错配度较大的相

界更容易引起内氧化。台湾清华大学 Yeh^[35]研究了难熔高熵合金 TiZrNbHfTaAl_x 在不同温度下的氧化行为，发现材料中树枝晶富含 Ta 和 Nb，Al、Ti、Zr、Hf 则主要分布在枝晶间位置。氧化第 1 阶段，氧在枝晶间快速扩散，氧化其中的活性元素，短时间迅速生成多种氧化物，第 2 阶段，氧进入树枝晶区域氧化其中的活性元素，最后阶段剩余的元素被氧化完成氧化过程。美国空军实验室 Senkov 等^[36]报道了 NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr 合金在 1000 °C 下的氧化行为，这种合金具有良好的高温力学性能，在 1000 °C 真空条件下具有 546 MPa 的抗压缩强度。该合金由 2 种 bcc 相和 Laves 相构成，如图 1a 所示，其中 1、2 号标志的 bcc1 相氧化程度最低；3、4 标志的 bcc2 相被氧化成层状，以 Zr、Ti 的氧化物为主；5 号标志的 Laves 相氧化较为均匀，但其中存在裂纹的生长。由氧在材料中的高斯分布分析发现，氧在 bcc1 中的扩散速率比在 bcc2 和 Laves 中低的多，如图 1b 所示，这很好地解释了不同相结构中氧化行为差异的原因。目前关于微观结构影响氧化行为的机理并无深入论述，晶粒尺寸、元素组成、体积分数、相分布等对高熵合金高温氧化行为的影响机制依然有待研究。

表 2 900 °C 下各组元与氧的结合能

Table 2 Binding energy of each constituent element and oxygen at 900 °C (kJ mol⁻¹)^[32]

| Al ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | CoO | NiO |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|---------|
| -871.97 | -542.29 | -356.87 | -288.55 | -261.61 |

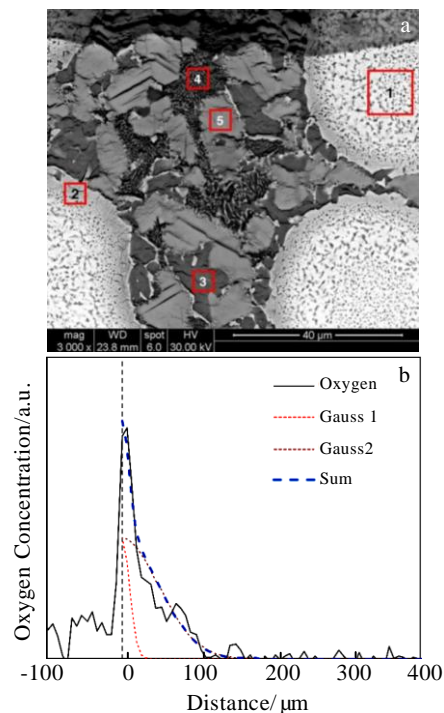


图 1 NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr 在 1000 °C 下氧化 100 h 后氧化过渡区的背散射电子图像和氧化过渡区氧浓度分布

Fig.1 Backscattered electron image of oxidation transition zone (a) and oxygen concentration distribution in oxidation transition zone (b) of NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr oxidated at 1000 °C for 100 h^[36]

初期选择性氧化的产物可作为活性中心, 激发后续氧化反应, 它们与剩余的其他金属元素以及后来生成的氧化物继续反应, 开启后续的氧化过程, 因此初期选择性氧化的产物种类和生成顺序很大程度决定了整个氧化反应的进程, 初期氧化过程是高熵合金高温氧化的重要研究方向。研究发现^[37], 高熵合金 NbTiZrCr 在 1000 °C 下氧化速率缓慢, 抗氧化性能好。氧化反应中, 最先发生氧化的元素是与氧亲和力最强的 Ti、Zr, 氧化生成的 TiO₂ 和 ZrO₂ 作为活性中心激发后续的氧化反应, 二者与其他金属元素以及后来生成的氧化物进一步结合, 最终决定了 NbTiZrCr 合金的整个氧化进程。后续氧化阶段 NbTiZrCr 合金内部生成的 NbCrO₄, 与尖晶石结构相似, 覆盖在材料表面, 阻碍了氧向内扩散, 从而减缓氧化速率。Zheng 等^[38]研究发现高熵合金 NbTiVCrAlWMoHf 在 800~1200 °C 的氧化过程中, 最外层首先生成 Nb 和 Ti 的氧化物, 这些氧化物与内层迁移出来的 Ti⁴⁺ 继续反应, 使最外层氧化膜增厚, 该过程与氧无关。该研究也表明初期选择性氧化的产物是激发进一步氧化反应的活性中心, 对后续的氧化反应进程至关重要。利用选择性氧化, 通过调控合金组分进而调控氧化进程是高熵合金抗氧化设计的重要依据, 各元素性质及元素间化合趋势是材料设计所必需的数据支持。

2 过渡态氧化

过渡态氧化指高熵合金从氧化初期形成薄氧化膜到形成一种稳态发展的氧化膜的过程, 该过程中氧和金属离子通过氧化膜扩散, 使氧化膜厚度持续增加。

高熵合金高温氧化初期主要通过化学反应生成薄氧化膜, 关于接下来氧化膜如何生长, 受到广泛认可的是 Wagner 的氧化电池理论。该理论认为过渡态氧化过程中金属向外扩散, 在氧化物/气体界面反应, 氧向内扩散, 在氧化物/金属界面反应, 金属与氧在氧化物中相遇发生反应。如图 2 所示, 离子与电子同时在膜内迁移, 在金属/氧化物界面发生阳极反应: $M=M^{n+}+ne^{-}$, 氧化物/氧气界面发生阴极反应: $O_2+4e^{-}=2O^{2-}$, 电池总反应: $2M+n/2O_2=M_2O_n$ 。氧化膜充当着离子传输的固体电解质和电子传输的半导体, 由于电子迁移比离子迁移快得多, 离子在氧化膜中的迁移速率决定了氧化进程速率, 因此降低离子在氧化膜中的迁移速率可作为提高金属抗氧化性的切入点。

大多数金属氧化物是非当量化合的, 晶体中存在缺陷, 为保持电中性, 必然存在数目相当的自由电子或电子空位。根据 Hauffle 原子价规律, 金属过剩型氧化物, 如 ZnO, 缺陷通常为间隙金属阳离子和自由电

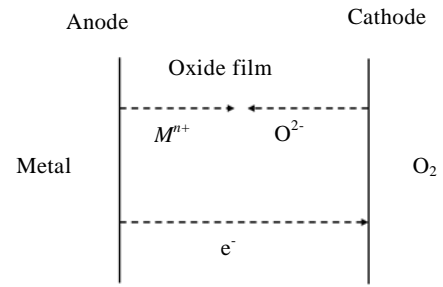


图 2 氧化膜中离子、电子迁移示意图

Fig.2 Schematic of ion and electron migration in oxide film

子, 添加高价金属元素提高自由电子浓度, 减少间隙金属阳离子数目, 可提高金属材料的抗氧化性能。对于金属不足型氧化物, 如 NiO, 缺陷为金属阳离子空位和自由电子, 添加低价金属元素可减少阳离子空位, 降低氧化速率。例如核工业中 Zr 合金也存在高温氧化问题, Zr 位于第 IVB 族, 加入同族或第 VB、VIB、VIIB、VIIIB 族元素, 将增加膜内电子浓度, 减少膜内阴离子空位, 从而抑制氧离子扩散, 降低氧化速率。Zr 合金中添加 Fe、Cr、Ni 对于高温抗氧化有利, N 污染则危害很大, 因为 N³⁻ 置换氧化物晶格中的氧离子, 产生附加空位, 加速氧化速率^[39]。高熵合金的多元组成决定了其缺陷种类也呈现多元化, 但通过元素合金化添加适当的外来离子, 调节离子缺陷浓度, 依然是提高其高温抗氧化性能的有效途径。

3 稳定氧化期

高熵合金氧化后期形成的稳定氧化产物取决于合金元素的活性和其在合金中的含量。氧化产物的性质决定了其是否能够阻挡氧化侵蚀, 发挥抗氧化作用。

(1) 氧化产物的稳定性

设计制备保护性氧化膜时, 首先要参考氧化物的熔点和挥发性预估其高温下的固态稳定性, 其次持久的抗氧化性要求合金表面需持续保有完整的氧化膜。氧化膜生成过程中可产生多种应力, 其中最主要的是生成的氧化物与所消耗金属的体积差产生的应力, 该应力水平与氧化物体积 (V_{MO})- 金属体积 (V_M) (Pilling-Bedworth) 比 PBR 相关:

$$PBR = \frac{V_{MO}}{V_M} \quad (1)$$

结合文献报道^[40]和课题组模拟计算结果, 表 3 列出了部分氧化物的 PBR。研究经验表明, $1 < PBR < 2$ 时, 氧化物中产生压应力, 说明金属-氧化物界面的氧化物向金属内生长, 氧化膜与基体结合紧密, 可保持氧化

膜的完整性，发挥抗氧化作用；PBR<1 时氧化物内产生拉应力，不能形成完整的保护性氧化膜；PBR>2 时氧化膜易破裂，丧失保护性。氧化膜中产生的应力可通过氧化膜开裂、剥落、基体或氧化膜的塑性变形释放。基体或氧化膜的塑性变形可保持氧化膜完整性，对抗氧化有益。若氧化膜开裂、剥落，则导致新鲜的金属表面暴露于氧化环境中，产生严重的氧化结果。

(2) 氧化产物的结构

金属氧化产物结构多样，具有刚玉结构(α - Al_2O_3 、 Cr_2O_3 等，如图 3a)、 SiO_2 结构（硅氧四面体，如图 3b）和尖晶石结构 (AB_2O_4 ，例如 MgAl_2O_4 ，如图 3c, 3d) 的氧化物中离子密排，氧在其中扩散速率非常小，能够阻止外界氧的入侵，阻断氧化进程，氧化动力学规律呈抛物线型，表明氧化速率随时间逐渐降低。改善高熵合金高温抗氧化性能方面，目前最常用的做法是将具备高温强度和热稳定性的高熔点元素 (Hf, Mo, Nb, Ta, W, Zr) 与抗氧化性元素 (Al, Cr, Ti, Si) 结合^[3, 15, 35, 37, 41-52]，抗氧化元素形成致密的氧化物保护膜 (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , SiO_2)，阻碍氧向内扩散，从而降低氧化速率，提高抗氧化性能。德国锡根大学 Gorr^[41-43]将难熔高熵合金 AlCrMoTi-X ($X=\text{Nb, W, Ta}$)和添加了 1at% Si 的 AlCrMoTiNb 在 900~1100 °C 氧化 48 h，发现这几种合金均表现出较好的抗氧化性能，其中 AlCrMoTiTa 合金抗氧化性能最佳，经研究发现该合金材料表面形成了复杂的氧化层：最外层 TiO_2 ，中间层 Al_2O_3 ，以及最内层富含 Cr, Ta, Ti 的氧化层，氧化层中的 CrTaO_4 也具备抗氧化能力。 WMoCrTiAl 高熵合金氧化速率最快，研究发现，氧化初期生成的 Al_2O_3 本可以形成致密保护膜，然而长时间暴露使 W 被氧化为 WO_3 ， WO_3 与 Al_2O_3 继续反应生成 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ ，该反应速率较快，不断消耗 Al_2O_3 使得合金表面无法形成致密保护膜，因而无法阻挡氧向内扩散，造成合金内部不断氧化。王康等^[53]研究了 NbMoTaW 的高温氧化性能，800 °C

下合金元素迅速氧化为最高价氧化物， WO_3 固溶进入 Nb_2O_5 ，当达到固溶极限后反应后形成三元复合氧化物 $\text{Nb}_{14}\text{W}_3\text{O}_{44}$ ，改变了 Nb_2O_5 的晶格结构和 Nb_2O_5 形成时的应力， WO_3 固溶进入 Ta_2O_5 并形成三元复合氧化物 $\text{Ta}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ ，固溶和随后的反应减少了 WO_3 的挥发，且三元氧化物 $\text{Nb}_{14}\text{W}_3\text{O}_{44}$ 和 $\text{Ta}_{16}\text{W}_{18}\text{O}_{94}$ 形成的氧化层具有一定的保护性，所以 NbMoTaW 合金 800 °C 下的氧化行为表现为抛物线规律，抗氧化性良好。Mo 的氧化物不能与其他氧化物固溶，900 和 1000 °C 下 Mo 的氧化物挥发，造成氧化膜产生气孔，破坏了具有保护性的氧化层，氧化动力学规律呈直线型。

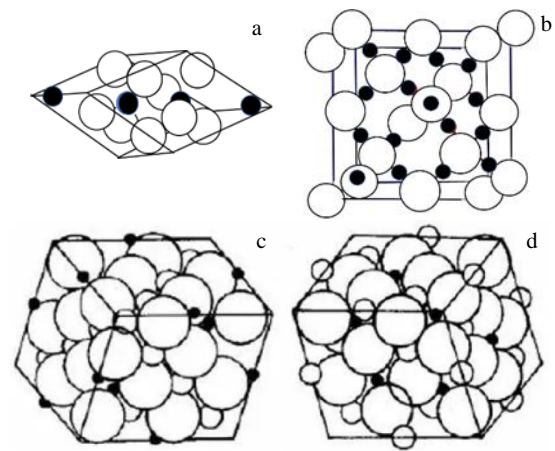


图 3 氧化物密排结构

Fig.3 Close packed oxide structure: (a) corundum, (b) silica tetrahedron, (c) spinelle, and (d) inverse spinel

4 总结与展望

高熵合金的高温氧化过程影响因素众多，氧化机理非常复杂。在氧化过程中，(1) 氧化初期的选择性氧化与元素性质和材料组织结构有关，选择性氧化的产物很大程度决定了后续氧化反应的进程，这为高熵合金抗氧化材料设计提供重要思路；(2) 过渡态氧化是氧化膜增厚的过程，根据 Wagner-Hauffle 定律，可以通过合金化特定元素调变离子缺陷浓度，从而减缓金属离子/氧离子扩散速率，改善抗氧化性能；(3) 稳定氧化期生成的氧化产物是否具有抗氧化性由产物本身性质决定，完整致密、具有密排结构的氧化膜能够阻挡氧化介质的入侵，发挥抗氧化作用。

高熵合金的高温氧化机理研究目前并未形成完整的理论体系，该领域研究仍需解决的问题包括：(1) 如何从优化组分设计出发，通过调变元素和相组成，

表 3 常见金属的氧化物-金属体积比

Table 3 Pilling-Bedworth ratio of well known metals

| Oxide | PBR | Oxide | PBR |
|--------------------------------|-----------|--------------------------------|------|
| $\text{K}_2\text{O}^{[40]}$ | 0.45 | $\text{Cr}_2\text{O}_3^{[40]}$ | 2.07 |
| $\text{MgO}^{[40]}$ | 0.81 | IrO_2 | 2.26 |
| $\text{Na}_2\text{O}^{[40]}$ | 0.97 | $\text{SiO}_2^{[40]}$ | 2.27 |
| $\text{Al}_2\text{O}_3^{[40]}$ | 1.28 | $\text{Ta}_2\text{O}_5^{[40]}$ | 2.50 |
| $\text{ZrO}_2^{[40]}$ | 1.56 | $\text{Nb}_2\text{O}_5^{[40]}$ | 2.68 |
| HfO_2 | 1.62 | $\text{V}_2\text{O}_5^{[40]}$ | 3.19 |
| $\text{NiO}^{[40]}$ | 1.65 | $\text{WO}_3^{[40]}$ | 3.30 |
| $\text{TiO}_2^{[40]}$ | 1.70~1.78 | MoO_2 | 3.40 |
| $\text{CoO}^{[40]}$ | 1.86 | Re_2O_7 | 4.48 |

使高熵合金在氧化过程中倾向于快速生成具备抗氧化性质的致密保护膜,这需要大量数据支持。高通量设计与制备将成为高熵合金材料设计的重要方法。(2)改善高熵合金抗氧化性能的同时兼顾其力学性能以及其他环境耐受性,这是高熵合金作为结构材料的必然要求,找到性能调变的临界条件,实现微量精细调控是关键。(3)高温氧化过程中氧在合金内部的扩散、合金元素迁移、组织结构的微观变化等实时监测对于揭示高熵合金高温氧化机理具有重要意义,发展原位检测手段可提供不同时间和空间尺度下物相转化与迁移的准确信息,具有重要价值。

参考文献 References

- [1] Cantor I B, Chang T H, Knight P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [2] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [3] Couzini é J Ph, Lilensten L, Champion Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 645: 255
- [4] Tsai M H, Yeh J W. *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107
- [5] Qi L, Chrzan D C. *Phys Rev Lett*[J], 2014, 112(11): 115 503
- [6] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(20): 6043
- [7] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Skibin D V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 652: 266
- [8] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Panina E S *et al. Materials Letters*[J], 2017, 188: 162
- [9] Senkov O N, Senkova S V, Miracle D B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 565: 51
- [10] Stepanov N D, Shaysultanov D G, Salishchevet G A *et al. Materials Letters*[J], 2015, 142: 153
- [11] Senkov O N, Woodward C, Miracle D B. *JOM*[J], 2014, 66(10): 2030
- [12] Zhang Y, Liu Y, Li Y X *et al. Materials Letters*[J], 2016, 174: 82
- [13] Senkov O N, Jensen J K, Pilchak A L *et al. Materials & Design*[J], 2018, 139: 498
- [14] Tong C J, Chen M R, Yeh J W *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36A: 1263
- [15] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C. *Acta Materialia*[J], 2014, 68: 214
- [16] Chen H, Kauffmann A, Laube S *et al. Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2017, 49(3): 772
- [17] Chen H, Kauffmann A, Gorr B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 661: 206
- [18] Liu Y, Zhang Y, Zhang H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 869
- [19] Senkov O N, Woodward C F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 311
- [20] Senkov O N, Isheim D, Seidman D *et al. Entropy*[J], 2016, 18(3): 102
- [21] Waseem O A, Lee J, Lee H M *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 87
- [22] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [23] Zhang Qixiu(张启修), Zhao Qinsheng(赵秦生). *Tungsten Molybdenum Metallurgy*(钨钼冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 66
- [24] Bai Xinde(白新德), Qiu Qinlun(邱钦伦), Gan Wendong(甘文东) *et al. Journal of Tsinghua University*(清华大学学报)[J], 1998(6): 71
- [25] Hellwig O, Zabel H. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2000, 283(1-3): 228
- [26] Ren Jiasong(任家松), Guo Xiping(郭喜平). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2006, 34(2): 44
- [27] Parthasarathy T A, Mendiratta M G, Dimiduk D M. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(7): 1857
- [28] Bokshstein V V, Bokshstein B S. *Oxidation of Metals*[J], 1998, 50: 389
- [29] Brenner S S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1955, 102: 7
- [30] Brenner S S. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 1955, 102: 16
- [31] Peters K R, Whittle D P, Stringer J. *Stringer Corrosion Science*[J], 1976, 16(11): 797
- [32] Qian Jintai(钱金泰), Tian Quanwei(田权伟), Zhang Guojin(张国璉) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2019, 47(5): 69
- [33] Young D J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*[M]. Oxford: United Kingdom, 2008
- [34] Daoud H, Manzoni A, Völkl R *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2015, 17(8): 1134
- [35] Chang C H, Titus M S, Yeh J W. *Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(6): 32
- [36] Senkov O N, Senkova S V, Dimiduk D M *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(18): 6522
- [37] Butler T M, Chaput K J, Dietrich J R *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 729: 1004

- [38] Zheng J S, Wang H X, Meng X B *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 322
- [39] Zhou Mingsheng(周明胜), Tian Minbo(田民波), Dai Xingjian(戴兴建). *Nuclear Materials and Applications(核材料与应用)*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2017
- [40] Fontana, Staehle M G, Roger W. *Advances in Corrosion Science and Technology*[J], 1974(1): 1
- [41] Iqbal Nida, Iqbal Saman, Iqbal Tanveer *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(1): 123
- [42] Gorr B, Müller F, Christ H J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 688: 468
- [43] Gorr B, Müller F, Azim M *et al.* *Oxidation of Metals*[J], 2017, 88(3-4): 339
- [44] Liu C M, Wang H M, Zhang S Q *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 583: 162
- [45] Senkov O N, Miracle D B, Chaput K J *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2018, 33(19): 3092
- [46] Müller F, Gorr B, Christ H J *et al.* *Materials at High Temperatures*[J], 2017, 35(1-3): 168
- [47] Liu Y Z, Hu X B, Zheng S J *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 80: 63
- [48] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(5): 1545
- [49] Chen L J, Zhou Z, Tan Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 845
- [50] Cao Y K, Liu Y, Liu B *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(7): 1476
- [51] Seth A, Van Ooij W J, Puomi P *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2007, 60: 170
- [52] Erdogan A, Doleker K M, Zeytin S. *JOM*[J], 2019, 71(10): 3499
- [53] Wang Kang(王康), Chen Yuhong(陈宇红), Wang Hongye(王鸿业) *et al.* *Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)*[J], 2018, 38(6): 661

Research Prospect on High Temperature Oxidation Mechanism of High Entropy Alloys

Wang Xin¹, Wan Yixing^{1,2}, Mo Jinyong^{1,2}, Hu Zhenfeng¹

(1. Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences PLA China, Beijing 100071, China)

(2. School of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: High entropy alloys have attracted more and more attention in recent years due to their performance superior to that of conventional alloys, but the high temperature oxidation limits the application development. Multiple composition makes the high temperature oxidation process of high entropy alloys quite different with pure metal. Dynamics of different oxidation periods differ a lot. During the early oxidation stage, several elements undergo oxidation reactions, the species of oxide and the structure of oxidation film change with time, and the oxidation products will not become unchanging until the stable oxidation stage. This paper will dissect the detailed mechanism of each oxidation stage during the initial selective oxidation, transition oxidation and stable oxidation, and summarize the corresponding approaches to improve high temperature antioxidation property, hence providing theoretical reference for material design and performance control of high entropy alloys.

Key words: high-entropy alloys; antioxidation; high temperature oxidation; mechanism

Corresponding author: Hu Zhenfeng, Ph. D., Associate Professor, Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences PLA China, Beijing 100071, P. R. China, Tel: 0086-10-66716379, E-mail: hu_zhenfeng@sina.com