

硼对 AlFeCoNi 高熵合金组织和高温氧化性能的影响

侯丽丽¹, 郭强², 高雨雨³, 要玉宏⁴, 刘江南⁴

(1. 陕西工业职业技术学院, 陕西 咸阳 712000)

(2. 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

(3. 陕西国防工业职业技术学院, 陕西 西安 710300)

(4. 西安工业大学, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用真空电弧熔炼炉制备了 AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$)高熵合金, 并对其微观组织和高温氧化行为进行了研究。结果表明:随 B 含量的增加, AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$)合金组织从单一的 B2 结构转变为 B2 结构+(fcc₁+fcc₂)共晶组织。AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$)合金于 900 °C 高温氧化后, 随 B 含量的增加, 合金外层 CoFe₂O₄ 氧化物的厚度增加较快, 而内层 Al₂O₃ 氧化物的厚度基本不变, 但当 B 含量超过 0.15%(原子分数)时, 氧化膜连续性变差。当 B 含量为 0.15% 时, AlFeCoNiB_{0.15} 高熵合金的氧化增重最小, 氧化膜与合金基体结合良好, 抗氧化性最优。

关键词: 硼; 高熵合金; 微观组织; 高温氧化

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3342-11

传统合金的设计思路通常基于一种主要元素, 添加其它次要元素以进一步优化合金的性能。近年来, 台湾学者 Ye^[1]提出了一种全新的合金设计理念, 即高熵合金, 其基本思想是以等摩尔或近等摩尔比多个主元素进行合金化, 以增加组态熵来稳定合金的结构。这种新的合金家族因其独特的性能受到广泛科研者的关注^[2-5]。由于它们的混合熵很高, 所以这些合金往往形成具有高度对称性的单相固溶体结构, 如面心立方、体心立方和密排六方^[6-10], 且高熵合金可以容纳更多能形成保护性氧化膜的元素。此外, 高熵合金还表现出缓慢扩散的特性, 可抑制非保护性瞬态氧化物的形成, 从而提高合金的抗高温氧化能力。因此, 高熵合金在高温应用中潜力巨大。

Zuo 等人^[11]的研究结果表明 AlFeCoNi 合金为单一组织 B2 结构, 其室温压缩性能较差, 屈服强度和断裂应变仅为 805 MPa 和 0.07。Chen 等人的研究表明^[12], 在温度高于 727 °C 时, Al_xCoCrFeNi 合金的热膨胀系数为 $27.26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而 Al₂O₃ 氧化物的热膨胀系数不超过 $12.00 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 二者的热膨胀系数相差较大, 进而它们之间的热应力也会变大。因此, 合金表面氧化物会有剥落现象。

Klein 教授^[13]研究了 B 含量对钴基高温合金高温氧化行为的影响。其研究表明, B 原子富集在内

氧化层中, 会使氧化层与基体合金之间的粘附性更好。此外, B 也有利于在合金/氧化物层界面形成连续的 Al₂O₃ 氧化层^[14]。B 元素能够提高 Nb-Si 基合金的高温力学性能的同时还可以有效地改善合金的抗高温氧化性能^[15]。因此, 本工作研究了硼原子对 AlFeCoNi 合金微观组织及高温氧化行为的影响规律, 以期对含 B 高熵合金高温氧化有一定的指导作用。

1 实验

实验采用纯度高于 99.99% 的铝、铁、铬、钴、镍元素和铁硼合金 (5%B, 质量分数), 在氩气气氛保护下采用真空电弧熔炼炉制备了 AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$)高熵合金。所制备高熵合金的具体成分如表 1 所示。

合金熔炼的具体操作步骤为: 首先留 1 个空坩埚放钛锭, 将不同的原料按照一定顺序放入坩埚中, 低

表 1 AlFeCoNiB_x 合金的化学组成

Table 1 Chemical composition of AlFeCoNiB_x high entropy alloy (at%)

Alloy	Co	Fe	Ni	Al	B
AlFeCoNi	25	25	25	25	0
AlFeCoNiB _{0.15}	24.10	24.10	24.10	24.10	3.61
AlFeCoNiB _{0.20}	23.81	23.81	23.81	23.81	4.76

收稿日期: 2021-03-04

作者简介: 侯丽丽, 女, 1983 年生, 博士, 讲师, 陕西工业职业技术学院材料工程学院, 陕西 咸阳 712000, 电话: 029-86173318, E-mail: houliili1983@126.com

熔点和易挥发的原料放在底部。准备工作完成后, 关闭炉门, 打开机械泵和预抽阀将炉内真空度抽至 -1×10^{-1} Pa。然后再打开真空计, 将电阻单位抽至 6×10^{-3} Pa, 关闭截止阀, 抽至 5×10^{-3} Pa, 关闭预抽阀, 打开分子泵和主抽阀, 将电离单位抽至 1×10^{-3} Pa, 关闭真空计, 关闭主抽阀。最后再打开充气阀, 往炉内充入氩气, 当气压值为 5×10^{-1} Pa 时, 关闭充气阀。分子泵显示为待启动, 等待 20 min 左右, 即可开始熔料。在熔料的过程中, 先熔炼坩埚里的纯钛, 目的是吸收多余的氧气, 降低铸锭的氧化。

在熔炼的过程中应该注意的事项为: 首先电弧枪保持离原料一定的距离 (3~5 mm), 熔炼电流保持在 500 mA 以下。其次在熔炼的过程中电流逐步调大, 保持电弧枪的摆动状态。在原料全部熔化后, 可打开电磁搅拌, 使合金成分更加均匀。最后每熔完一次, 进行一次翻料, 反复进行 4~5 次。熔炼完成后, 等待 30 min, 铸锭冷却之后取出铸锭。

所用的 X 射线衍射仪是日本岛津 6000X 射线衍射仪, 波长为 $\lambda=0.154$ nm, 管电压为 50 kV, 管电流为 50 mA, 扫描速度为 2°/min, 步长为 0.02°, 扫描范围为 20°~100°。在 XRD 测试之前, 将线切割好的试样依次用 400#~2000# 的砂纸进行打磨, 然后用乙醇清洗吹干。

高温氧化实验的步骤为: (1) 先用 200#~2000# 的砂纸对线切割加工好的试样表面进行研磨, 使之表面光滑, 然后用金刚石研磨膏辅以抛光。(2) 先准备一些干净的坩埚, 然后用乙醇和超声波清洗坩埚, 最后将坩埚放进烘干箱进行烘干。(3) 把试样和坩埚一起称重 (精度为 0.0001 g 的电子天平) 并测出试样的长、宽、高。(4) 将预处理好的试样放入高精度 (± 2 °C) 硅钼棒加热电阻炉内。高温氧化的氧化温度选择 900、1000 和 1100 °C, 每隔 10 h 取出试样并与坩埚一起称重, 直到试样氧化 100 h。

本实验使用的是 FEI QUANTA.400F 型热场发射扫描电镜, 使用背散射电子信号进行微观组织分析, 通过该扫描电子显微镜观察不同成分的高熵合金在高倍下的微观组织形貌及高温氧化后表面形貌和高温氧化横截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 B 对 AlFeCoNi 合金组织结构的影响

图 1 为合金 AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$) 的 XRD 图谱。由图 1 可以看到, 未加 B 时, AlFeCoNi 合金的 XRD 图谱显示全部为 B2 结构衍射峰, 这与 Zuo 等人的实验结果一致^[11]。而 B 含量为 0.15% 时, 其 XRD 图谱中出现了 2 个 fcc 结构衍射峰 (标记为 fcc1 和 fcc2

峰)。经计算可知, AlFeCoNiB_{0.20} 合金中的 fcc1 结构和 fcc2 结构的晶格常数为 0.3588 和 0.3619 nm, 此实验结果与 Li 等人所报道的相似^[16]。因此, 随 B 含量的增加, 合金组织由单一的 B2 结构转变为 B2 结构+fcc 结构。

图 2 为图 1 中 B2 结构 (002) 晶面衍射峰的放大图。从图 2 可以看到, 合金中加入 B 原子后, (002) 晶面的衍射峰向左偏移, 这说明 B 会以间隙原子形式固溶到 B2 结构的晶格中, 产生晶格畸变, 引起 B2 结构晶格常数的增大。这是由于合金中 Al 原子的半径比其它原子的半径大很多^[17], 合金晶格之间的间隙膨胀导致更多的 B 原子固溶在晶体中^[18-20]。

图 3 为 AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$) 合金的微观组织。图 4 为 AlFeCoNiB_{0.15} 合金的放大图。由图 3a1、3b1 和 3c1 可以看到, 随着 B 含量的增加, 合金中的枝晶组织逐渐减少, 枝晶间组织逐渐增多。由图 1 的 XRD 分析可知, 随 B 含量的增多, fcc1 和 fcc2 结构的衍射峰强度逐渐增强, 表明枝晶间组织为 fcc1 和 fcc2 结构, 而枝晶组织为 B2 结构^[18]。从图 3b2、3c2 可以看出, 当 B 含量为 0.15% 和 0.20% 时, 合金皆由 B2 枝晶 (DR) 和 fcc 枝晶间 (ID) 组织组成, 其中

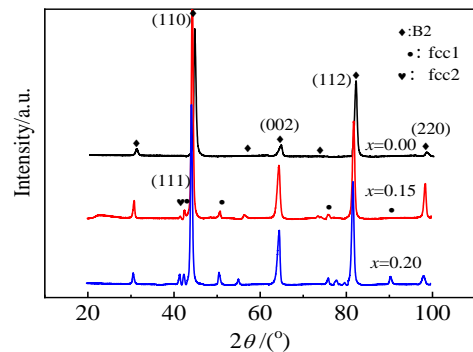


图 1 AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$) 合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$) alloys

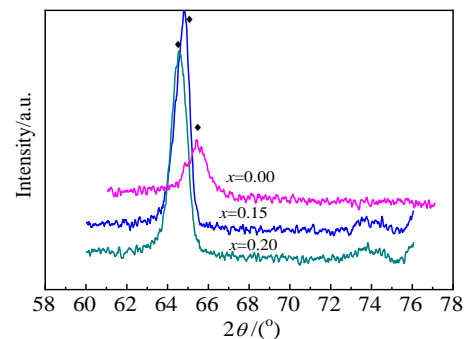


图 2 AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$) 合金 (002) 晶面放大峰 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of (002) amplification peak of AlFeCoNiB_x ($x=0.00, 0.15, 0.20$) high entropy alloys

枝晶间组织为共晶组织,如图 4 所示。表 2 为采用电子探针分析了合金 $\text{AlFeCoNiB}_{0.15}$ 各区域的化学成分。由表 2 可以看到,合金枝晶组织富 Al 和 Ni 元素,枝晶间组织 fcc1 富 Fe 元素, fcc2 富 Fe、Co 和 B 元素。图 5a、5b 和 5c 为 AlFeCoNiB_x 合金 ($x=0.00, 0.15, 0.20$) 的 EBSD 照片。从图 5a、5b、和 5c 可以看到,随 B 含量的增加,合金晶粒尺寸先减小后又增大。 AlFeCoNi 、 $\text{AlFeCoNiB}_{0.15}$ 和 $\text{AlFeCoNiB}_{0.20}$ 合金的平均晶粒尺寸分别为 400、50 和 200 μm , 其中 $\text{AlFeCoNiB}_{0.15}$ 合金的晶粒尺寸最小。

2.2 B 对 AlFeCoNi 合金高温氧化行为的影响

2.2.1 氧化动力学曲线分析

图 6 为 $\text{AlFeCoNiB}_x(x=0.00, 0.15, 0.20)$ 合金于 900 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化 100 h 后单位面积的氧化增重与时间的关系曲线。从图 6 中可以看到,随 B 含量的增加,合金氧化增重先降低后又升高。当氧化 60 h, B 含量

为 0.15% 时,合金的氧化增重最小,达到稳态时的氧化增重为 6.395 mg cm^{-2} 。与未加 B 原子的合金相比,合金氧化增重减少了 16.81%。

利用公式 (1) 对 $\text{AlFeCoNiB}_x(x=0.00, 0.15, 0.20)$ 合金氧化速率进行计算,如表 3 所示。由表 3 可以看到,随 B 含量的增加,合金的氧化速率先降低后又增大,当 B 含量为 0.15% 时,合金的氧化速率最慢,抗氧化性最好。这与氧化动力学曲线一致。

$$x^2 = 2k't \tag{1}$$

式中, x 为氧化增重, k' 为抛物线速率常数, t 为氧化时间。

2.2.2 氧化产物物相分析

图 7 为 900 $^{\circ}\text{C}$ 高温氧化 60 h 后 $\text{AlFeCoNiB}_x(x=0.00, 0.15, 0.20)$ 合金的 XRD 图谱。由图 7 可以看出,未加 B 原子时, CoFeNiAl 合金的 XRD 图谱显示为 Al_2O_3 相衍射峰+ B_2 结构衍射峰,这表明合金于

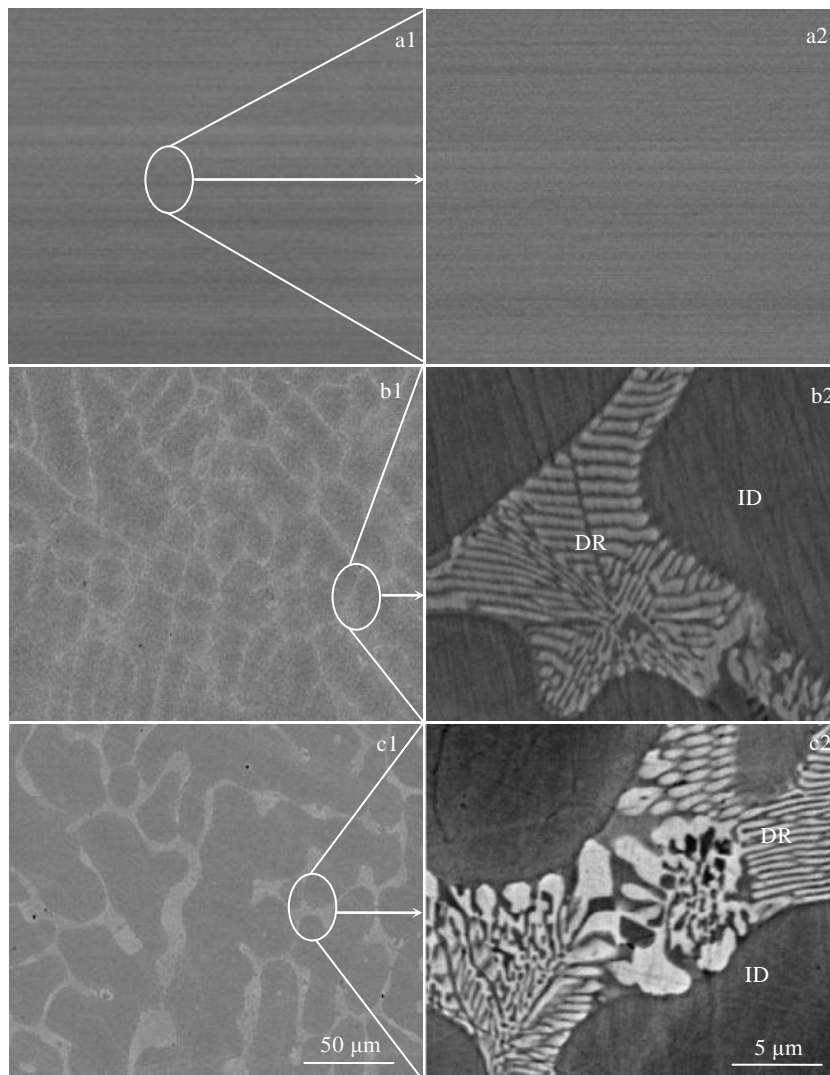


图 3 $\text{AlFeCoNiB}_x(x=0.00, 0.15, 0.20)$ 合金微观组织

Fig.3 Microstructures of as-cast $\text{AlFeCoNi}_x(x=0.00, 0.15, 0.20)$ alloys: (a1, a2) $x=0.00$, (b1, b2) $x=0.15$, and (c1, c2) $x=0.20$

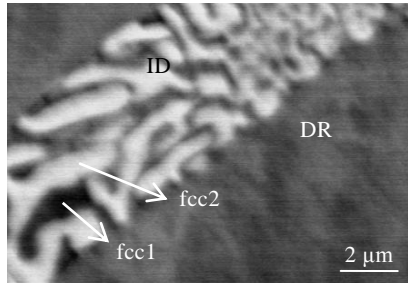


图 4 AlFeCoNiB_{0.15} 合金微观组织

Fig.4 Microstructure of as-cast AlFeCoNiB_{0.15} alloy

表 2 图 4 中 AlFeCoNiB_{0.15} 合金各区域化学成分

Table 2 Chemical composition of different regions of as cast AlFeCoNiB_{0.15} alloy in Fig.4 (at%)

Region	Al	Fe	Co	Ni	B
DR	50.22±1.60	5.85±0.13	5.16±0.25	34.3±2.1	4.38±0.42
fcc1	4.93±0.32	81.0±0.78	4.0±1.43	10.5±1.34	1.32±0.23
fcc2	1.23±0.36	30.3±1.43	50.89±2.09	3.66±0.87	15.09±1.02

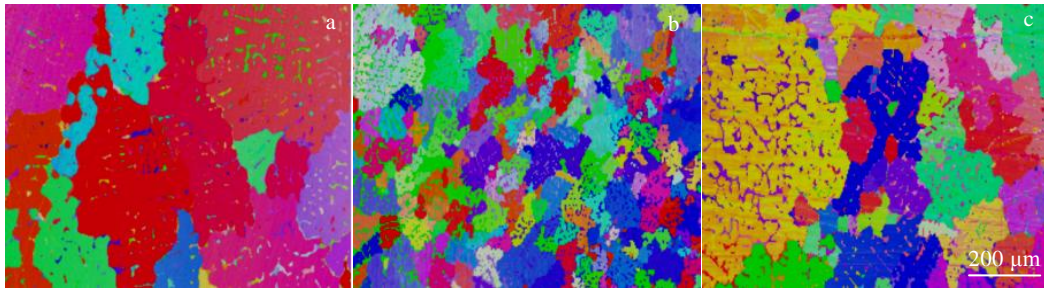


图 5 AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20)合金 EBSD 照片

Fig.5 EBSD images of AlFeCoNiB_x alloys: (a) x=0.00, (b) x=0.15, and (c) x=0.20

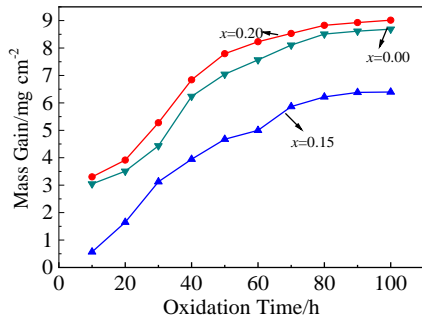


图 6 AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20)合金氧化动力学曲线

Fig.6 Oxidation kinetics curves of AlFeCoNiB_x (x=0.00, 0.15, 0.20) high entropy alloys

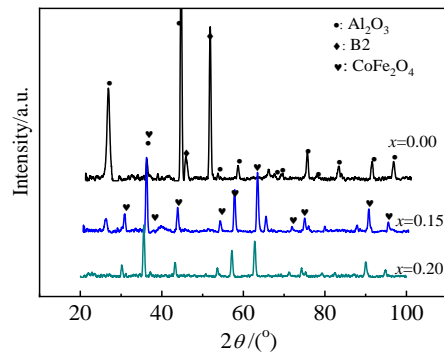


图 7 900 °C 高温氧化 60 h 后 AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20) 合金 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20) alloys after oxidation at 900 °C for 60 h

表 3 AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20)合金氧化速率

Table 3 Oxidation $K_{p(1)}$ rate of AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20) high entropy alloys

x	t/h	$K_{p(1)}/\text{mg}^2 \text{cm}^{-4}$	t/h	$K_{p(1)}/\text{mg}^2 \text{cm}^{-4}$	t/h	$K_{p(1)}/\text{mg}^2 \text{cm}^{-4}$
0.00	10~40	8.94×10^{-5}	40~80	5.81×10^{-5}	80~100	4.37×10^{-5}
0.15	10~60	6.70×10^{-5}	60~80	4.51×10^{-5}	80~100	1.89×10^{-5}
0.20	10~40	1.62×10^{-4}	40~80	1.43×10^{-4}	80~100	1.12×10^{-4}

900 °C 高温氧化 60 h 后氧化表面出现 Al₂O₃ 氧化物，且合金未被全部氧化。当 B 含量为 0.15% 和 0.20% 时，合金的 XRD 图谱显示全部为 CoFe₂O₄ 衍射峰。即，合金中加入 B 原子后，合金氧化表面几乎无 Al₂O₃ 氧化物，

而是出现了大量的 CoFe₂O₄ 尖晶石氧化物 (PDF#: 021045)。

2.2.3 氧化膜表面形貌分析

由 2.1 可知，AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20)合金未氧化时，合金的枝晶与枝晶间组织同时被氧化，合金氧化表面整体呈粗大的树枝状。随 B 含量的增加，合金氧化表面的沟壑逐渐被填充平整。当未加 B 时，合金氧化表面分布着白色的团絮状氧化物，如图 8b 所示。由综合能谱分析结果 (见图 9) 和 XRD 分析结果可知，未添加 B 的 AlFeCoNi 合金中，图 9 中 SEM 照片中 1 区域白色团絮状氧化物为富 Al 和 O 元素的

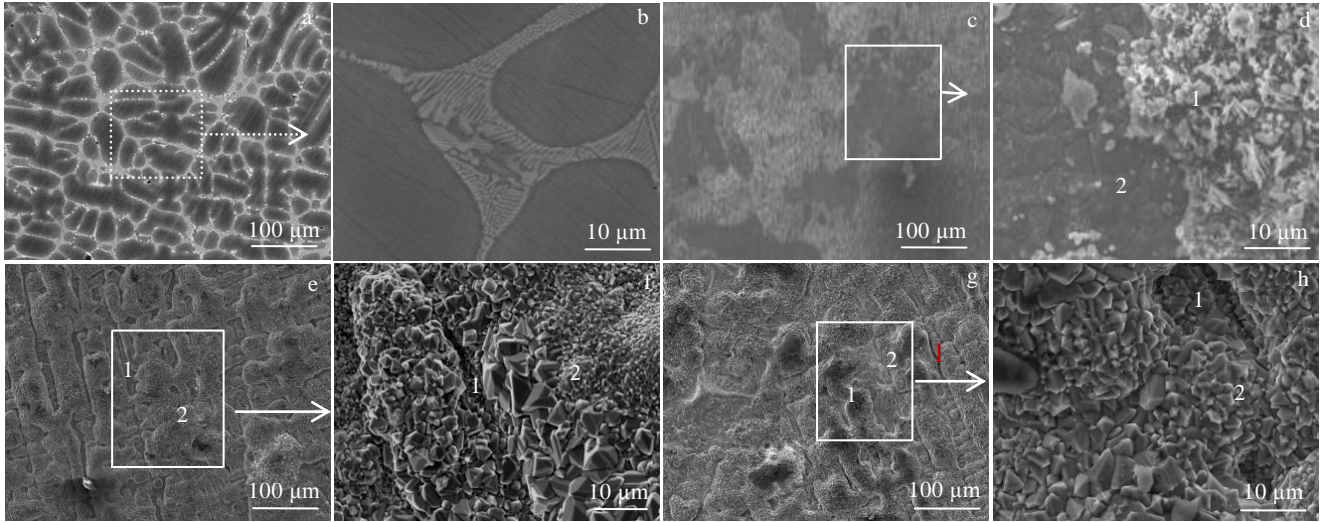


图 8 铸态 AlFeCoNiB_{0.15} 合金和 AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$)合金经 900 °C 高温氧化 60 h 后表面形貌

Fig.8 Surface morphologies of the as-cast AlFeCoNiB_{0.15} alloy (a, b) and AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$) alloys (c-h) after oxidation at 900 °C for 60 h: (c, d) $x=0.00$; (e, f) $x=0.15$; (g, h) $x=0.20$

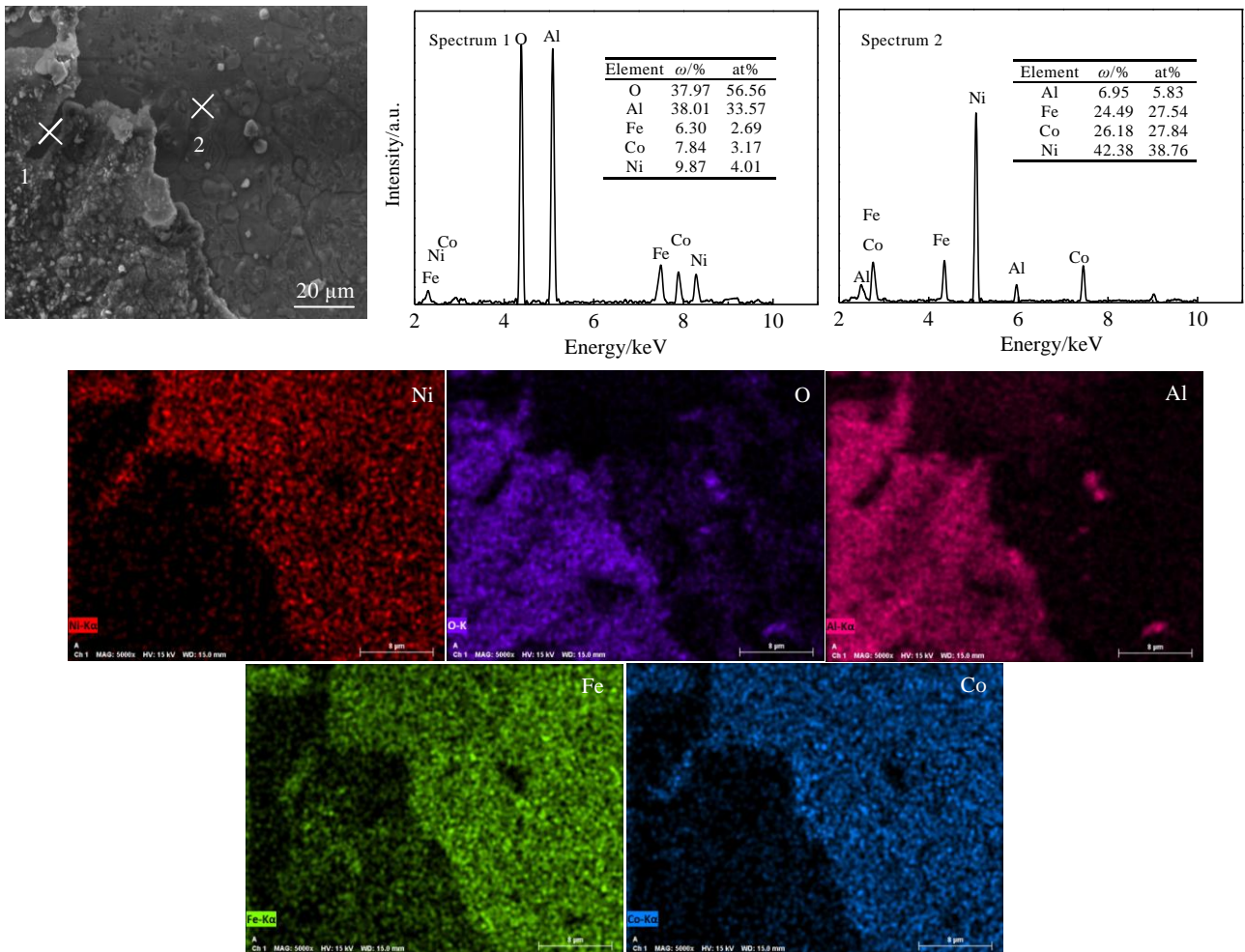


图 9 AlFeCoNi 合金经 900 °C 氧化 10 h 后表面 SEM 照片和 EDS 能谱分析及 EDS 元素面扫描

Fig.9 SEM image, EDS analysis results and EDS element mapping of AlFeCoNi alloy after oxidation at 900 °C for 10 h

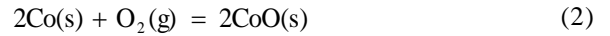
Al₂O₃ 氧化物, 图 9 中 SEM 照片中 2 区域为富 Fe、Co 和 Ni 元素的未氧化的基体。当 B 含量增加至 0.15% 和 0.20% 时, 由于沟壑逐渐被填充, 表面树枝状形貌逐渐变得模糊, 枝晶间氧化物为 CoFe₂O₄ 相 (见图 10 和图 11), 枝晶氧化物为 Al₂O₃ 相 (见图 10)。且枝晶间氧化物 CoFe₂O₄ 逐渐变多, 枝晶氧化物 Al₂O₃ 逐渐变少。这主要来自 2 个方面的原因: 一方面, 随 B 含量的增加, 铸态合金枝晶间组织变多, 枝晶组织减少, 故 900 °C 氧化 60 h 后枝晶间组织表面的 CoFe₂O₄ 氧化物变多, 枝晶组织表面的 Al₂O₃ 氧化物减少; 另一方面, 枝晶间组织表面的 CoFe₂O₄ 氧化物垂直生长速度比枝晶组织表面的 Al₂O₃ 氧化物生长速度快, 因此 Al₂O₃ 氧化物被 CoFe₂O₄ 氧化物逐渐覆盖。

表 4 为 900 °C 时, Al、Fe、Co、Ni 原子与 O 原子结合形成氧化物的吉布斯自由能计算结果^[21]。由表 4 可以看到, Al₂O₃ 的吉布斯自由能最低, 为 -871.97 kJ mol⁻¹。NiO 的吉布斯自由能最高, 为 -261.61 kJ mol⁻¹。因此, 合金枝晶组织表面最容易形成 Al₂O₃

氧化物, 而不易形成 NiO 氧化物。

下面计算了合金表面形成 CoFe₂O₄ 尖晶石氧化物的吉布斯自由能^[22]。

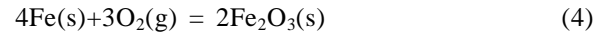
Co 原子与 O 原子形成 CoO:



形成 CoO 的吉布斯自由能为:

$$\Delta G_{\text{CoO}} = -477810 + 171.96T \quad (3)$$

Fe 原子与 O 原子形成 Fe₂O₃:



形成 Fe₂O₃ 的吉布斯自由能为:

$$\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -540570 + 170.29T \quad (5)$$

CoFe₂O₄ 尖晶石氧化物的吉布斯自由能的变化就是反应前 CoO 氧化物和 Fe₂O₃ 氧化物的吉布斯自由能变化之和:

$$\Delta G_{\text{CoFe}_2\text{O}_4} = -1018380 + 342.25T \quad (6)$$

由式 (6) 计算所得, 900 °C 条件下形成 CoFe₂O₄ 尖晶石氧化物的吉布斯自由能为 -616.92 kJ mol⁻¹。与 CoO 氧化物的吉布斯自由能相比, CoFe₂O₄ 的吉布斯自由能更低。因此, 合金氧化表面会形成 CoFe₂O₄ 尖晶石氧化物。

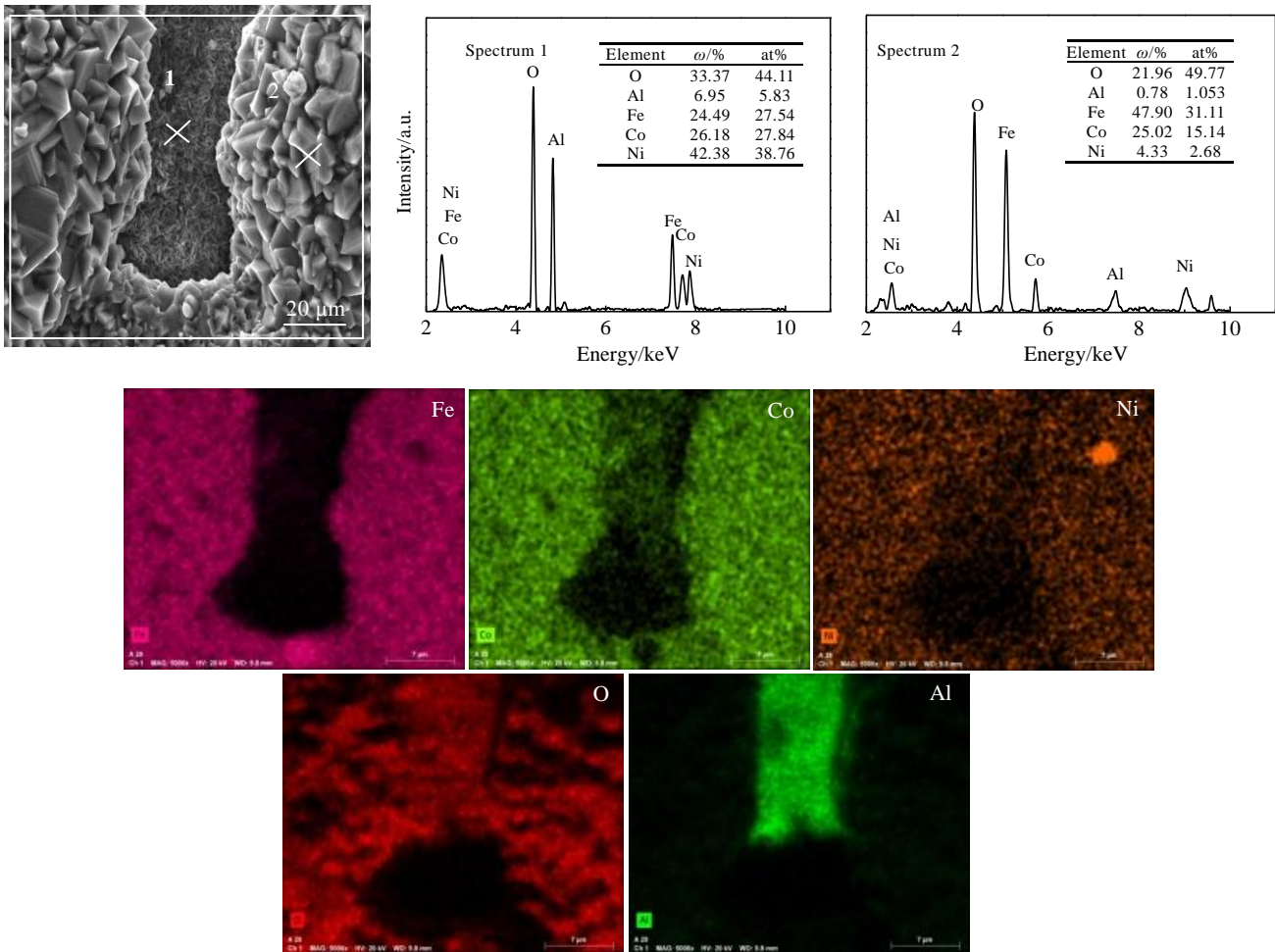


图 10 AlFeCoNiB_{0.15} 合金经 900 °C 氧化 10 h 后表面 SEM 照片和 EDS 能谱分析及 EDS 元素面扫描
 Fig.10 SEM image, EDS analysis results and EDS element mapping of AlFeCoNiB_{0.15} alloy after oxidation at 900 °C for 10 h

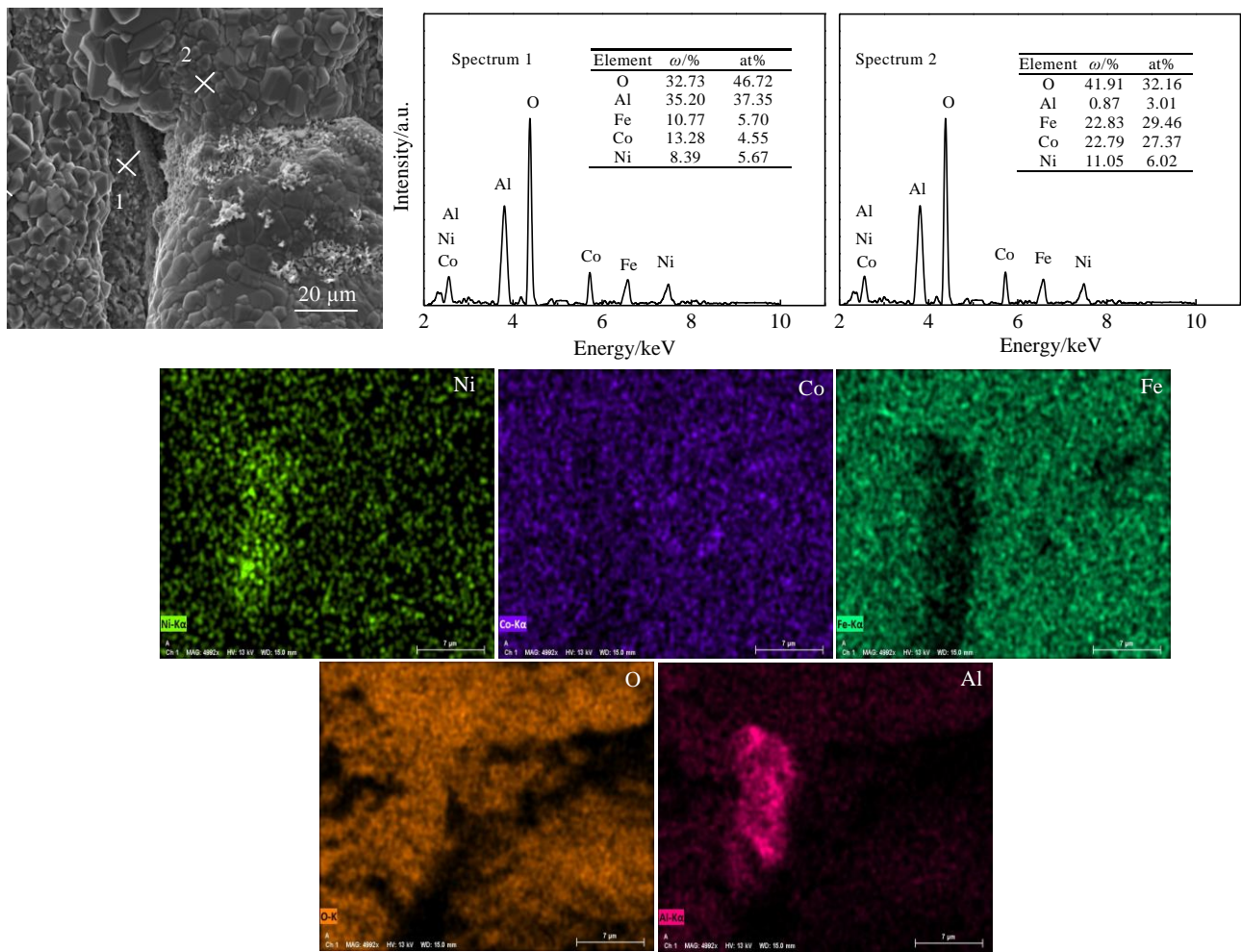


图 11 AlFeCoNiB_{0.20} 合金经 900 °C 氧化 10 h 后表面 SEM 照片及 EDS 能谱分析、EDS 元素面扫描

Fig.11 SEM image, EDS analysis results and EDS element mapping of AlFeCoNiB_{0.20} alloy after oxidation at 900 °C for 10 h

表 4 900 °C 下氧化物吉布斯自由能

Table 4 Gibbs free energy of oxide at 900 °C

Oxide	Gibbs free energy/kJ mol ⁻¹
Al ₂ O ₃	-871.97
Fe ₂ O ₃	-240.82
CoO	-288.55
NiO	-261.61

2.2.4 氧化膜截面形貌演变规律

图 12a 为 AlFeCoNi 合金 900 °C 氧化 60 h 的氧化膜的截面形貌。图 12b 为截面处氧化物 EDS 元素线扫描。由图 12a 可以看到，未加 B 时，氧化膜截面脱落。随着 B 含量的增加，氧化膜截面与合金基体结合较好。图 13 为 AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20)合金 900 °C 氧化 60 h 后氧化层截面图。

由图 13 可以看到，当 B 含量为 0.15% 时，合金氧化膜厚度为 16~22 μm；当 B 含量为 0.20% 时，合金氧化膜厚度为 45~50 μm，且有内氧化物形成。由氧化动力学曲线可以看到，随 B 含量的增加，合金氧化增重

先降低后又增加，当 B 含量为 0.15% 时氧化增重最小为 6.395 mg cm⁻²，这与合金氧化膜厚度增加幅度是一致的。因此，B 含量为 0.15% 时，合金的高温抗氧化性最好。

未加 B 原子的合金在 900 °C 下氧化 60 h 时，氧化膜脱落，综合 EDS 元素线扫描分析结果（见图 12b）和 XRD 分析结果（见图 7）可知，该氧化层为富 Al 和 O 元素的 Al₂O₃ 氧化物。Al₂O₃ 氧化物脱落源于其和合金基体的热膨胀系数相差较大^[10]，合金表面氧化物会有剥落现象。但是，合金中加入 B 元素后，其氧化膜截面处未见剥落的氧化物，故 B 原子的加入可以促进氧化铝与基体合金的粘附。

当 B 含量为 0.15% 时，氧化膜形貌中未发现内部氧化，外部氧化仍分为 2 层，即，厚度基本均匀的氧化膜外层和亮色连续的内层，综合能谱面扫描分析（见图 13a）和 XRD 分析结果（见图 7）知，该氧化膜深色内层为富 Al 和 O 元素的 Al₂O₃ 氧化物，浅色外层为

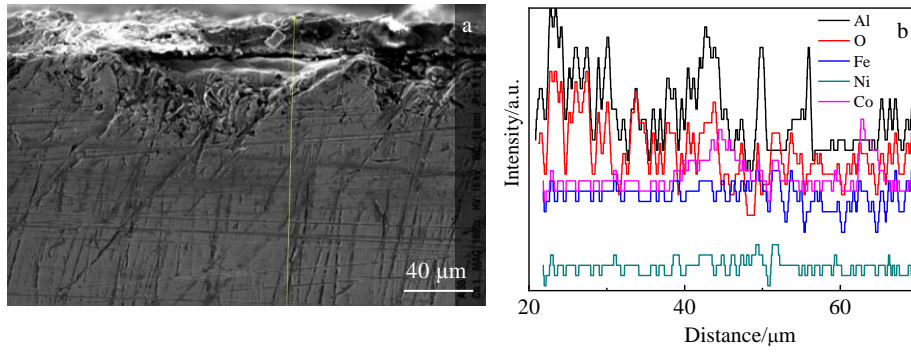


图 12 AlFeCoNi 合金在 900 °C 氧化 60 h 后氧化层截面 SEM 照片及 EDS 元素线扫描

Fig.12 Oxidation layer section SEM image (a) and EDS element line scanning (b) of AlFeCoNi alloy after oxidation at 900 °C for 60 h

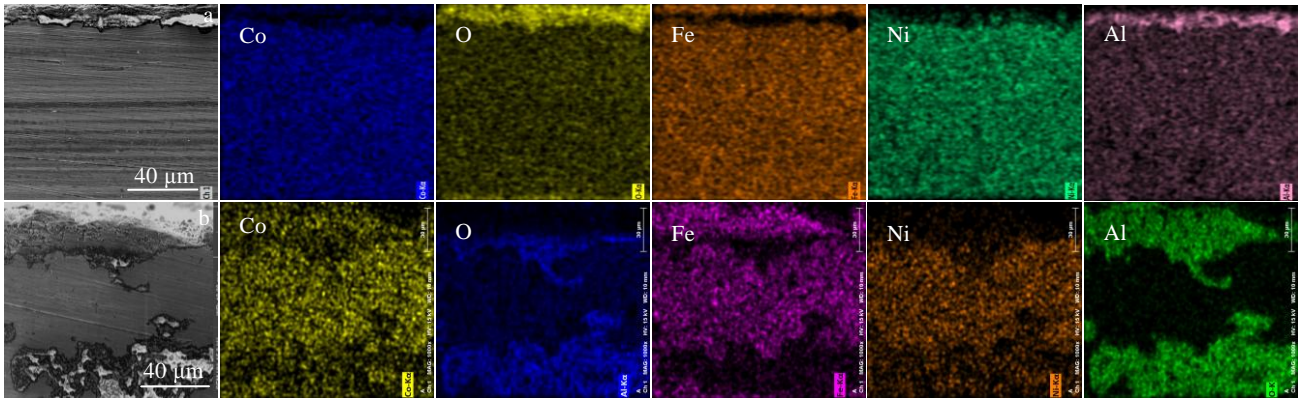


图 13 AlFeCoNiB_x(x=0.15, 0.20)合金 900 °C 氧化 60 h 后氧化层截面 SEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.13 Section SEM images of oxidation layer and EDS element mapping of AlFeCoNiB_x alloy after oxidation for 60 h at 900 °C: (a) x=0.15 and (b) x=0.20

富 Fe、Co 和 O 元素的 CoFe_2O_4 氧化物。外部氧化层 CoFe_2O_4 氧化物较 Al_2O_3 氧化物厚约 20 μm, Al_2O_3 氧化物无明显孔洞。当 B 含量为 0.20% 时, 氧化膜形貌中发现内部氧化现象, 外部氧化仍分为 2 层, 厚度仍不均匀, 综合 EDS 元素面扫描分析 (见图 13b) 和 XRD 分析结果 (见图 7) 可知, 该合金氧化层中深色内层为富 Al 和 O 元素的 Al_2O_3 氧化物, 浅色外层为富 Fe、Co 和 O 元素的 CoFe_2O_4 氧化物。外层 CoFe_2O_4 氧化物较内层 Al_2O_3 氧化物厚约 30 μm, Al_2O_3 氧化物层破裂。

由以上分析可知, 随 B 含量的增加, 外层 CoFe_2O_4 氧化物的厚度增加较快。而内层 Al_2O_3 氧化物的厚度基本没变化。这是由于在铸态组织中, 随 B 含量的增加, 富 Co 和 Fe 元素的枝晶间组织变多。但氧化膜连续性逐渐变差, 由“连续”(B 含量为 0.15%) 变为“不连续”(B 含量为 0.20%)。这是由于 B 含量增加至 0.20% 时, 合金富 Fe、Co 的枝晶间组织连在一起形成网状结构, 粗大网状的枝晶间组织中因 Fe 和 Co 含量较高而直接形成 CoFe_2O_4 氧化层, 相反, 在 Al 含量较

高的枝晶组织表面形成 Al_2O_3 氧化膜。这样 Al_2O_3 氧化膜不连续的分布在氧化内层。加之 CoFe_2O_4 氧化层较疏松, O 原子进入到合金内部并选择 Al 含量比较高的枝晶区域继续与 Al 氧化形成内氧化物 Al_2O_3 。

2.3 氧化机理

综合合金氧化膜表面的形貌分析、能谱分析和 XRD 分析, 以及氧化膜截面的 EDS 元素面扫描分析结果, 认为合金在 900 °C 下的氧化过程包括枝晶组织表面的氧化和枝晶间组织表面的氧化。如图 14 所示, 氧化过程包括以下 3 个阶段:

第 1 阶段, 枝晶组织表面为 Al_2O_3 氧化物。枝晶间组织表面为 CoFe_2O_4 氧化物。因 2 种氧化物的长大速度有所差异导致 CoFe_2O_4 氧化物为凸起, 而 Al_2O_3 氧化物为沟壑。故合金氧化表面整体呈粗大的树枝状。

第 2 阶段, 合金表面 CoFe_2O_4 氧化物沿平面生长的速度大于垂直生长的速度, 这将导致更多的 CoFe_2O_4 氧化物填充到沟壑中, 从而将 Al_2O_3 氧化物覆盖。此外, 临近枝晶组织旁边的枝晶间组织表面的 Fe 和 Co 元素也会以一定方式扩散到 Al_2O_3 氧化膜附近,

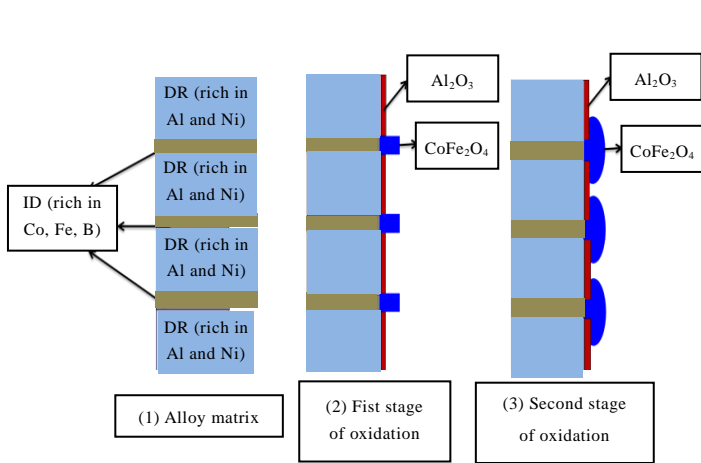


图 14 AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20)合金在 900 °C 高温氧化机理物理模型

Fig.14 Physical model of high temperature oxidation mechanism of AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20) alloy at 900 °C

并通过氧化膜扩散到氧化膜/氧界面处反应形成 CoFe₂O₄ 氧化物。故合金氧化表面逐渐变得平整。

为了更进一步分析氧化机理,将图 14 中第 2 阶段的氧化过程放大并进行详细分析,如图 15 所示。枝晶组织中富 Al 和 Ni 元素,贫 Fe、Co 和 B 元素,那么该区域的氧化过程就类似于 Al-Ni 二元合金的氧化过程。根据选择性氧化机理可知,Al₂O₃ 氧化物的形成吉布斯自由能最低。因此,O 原子优先与 Al 发生氧化。枝晶表面的氧化过程如下:

(1) Al 元素在合金中扩散至表面并与 O 原子反应形成很薄的 Al₂O₃ 薄膜。

(2) Al 元素在合金/Al₂O₃ 氧化物界面上游离为阳离子和电子。

(3) Al³⁺阳离子与游离的 O²⁻离子继续发生反应形成 Al₂O₃ 氧化膜后,Al³⁺阳离子可以在氧化膜中进行扩散并与氧化膜/氧界面上吸附的 O²⁻离子继续发生反应。这样氧化膜进一步增厚。

(4) 当 Al₂O₃ 氧化膜增厚到一定程度后,由于合金表面 Al 浓度急剧降低而使氧化膜厚度趋于稳定。但此时,临近枝晶组织旁边的枝晶间组织表面的 Fe 和 Co 元素也会以一定方式扩散到 Al₂O₃ 氧化膜附近,并通过氧化膜扩散到氧化膜/氧界面处。

(5) 氧吸附在氧化物表面上并游离为 O²⁻离子。

(6) Fe 和 Co 的金属阳离子与 O²⁻离子发生氧化反应,形成 CoFe₂O₄ 氧化物。

(7) 游离为 O²⁻离子也可以在氧化膜中向内扩散。

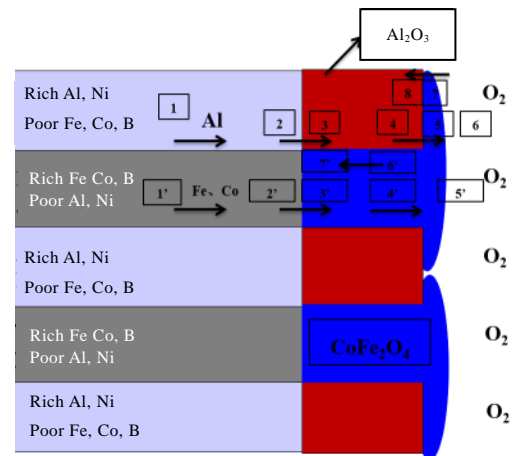


图 15 AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20)合金 900 °C 高温氧化机理第 2 阶物理模型

Fig.15 Physical model of the second stage of high temperature oxidation process of AlFeCoNiB_x(x=0.00, 0.15, 0.20) alloy at 900 °C

(8) 游离为 O²⁻离子在氧化膜中与相向而来的金属阳离子相遇并发生反应。

2.4 分析与讨论

由以上分析可知,当 B 含量为 0.15% 时,合金截面氧化膜厚度最小,合金抗氧化性最好。为了进一步研究 B 原子在提高抗高温氧化性能中起到的作用,对合金 AlFeCoNiB_{0.15} 合金进行了 EPMA 分析,如图 16 所示。图 16a 为截面图,图 16b~16g 分别为 B 原子、Ni 原子、O 原子、Fe 原子、Al 原子和 Co 原子。其中从图 16a 中可以看到, B 原子偏聚在内层氧化物中。

Klein 教授^[13]研究了 B 含量对钴基高温合金高温氧化行为的影响。其研究表明,钴基高温合金于 900 °C 高温氧化 500 h 后,当 B 含量为 0.12% 时,合金的氧化膜最薄,抗氧化性最好。这是由于当 B 含量为 0.12% 时, B 原子富集在合金的内氧化层中的,在合金外氧化层中几乎未发现 B 原子。即 B 原子富集在内氧化层中,导致氧化层与基体合金之间的粘附性更好。此外, B 也有利于在合金/氧化物层界面形成连续的 Al₂O₃ 氧化层。在本试验中,在抗氧化性能最好的 CoFeNiAlB_{0.15} 合金中同样发现了 B 原子富集在合金内部氧化层中,如图 16 所示。因此,适量的 B 含量确实可以增加 Al₂O₃ 氧化膜与合金基体的附着力。

另外, B 原子加入到合金中会细化合金的晶粒尺寸,当 B 含量为 0.15% 时,合金的晶粒尺寸最小,晶界最多。当合金中晶界增加后,这些晶界可以作为空位的沉积位置,降低空位在气体~氧化膜界面处的沉

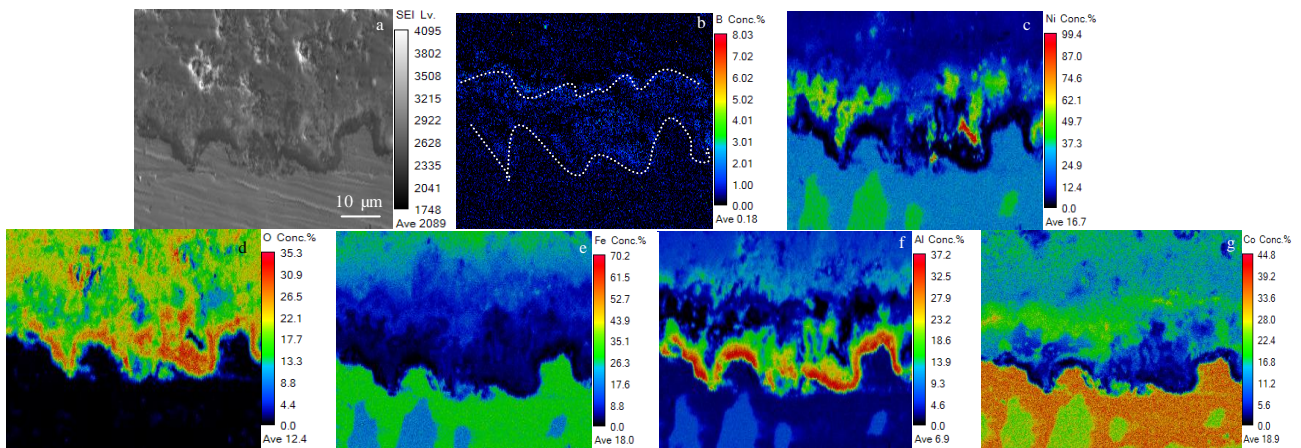


图 16 AlFeCoNiB_{0.15} 合金 900 °C 氧化 60 h 后氧化层截面 EPMA 照片及不同原子分布图

Fig.16 EPMA image (a) and atomic distributions (b~g) of oxidation layer of AlFeCoNiB_{0.15} alloy at 900 °C for 60 h: (b) B, (c) Ni, (d) O, (e) Fe, (f) Al, and (g) Co

积, 从而阻碍界面处可引发氧化膜剥落的大尺寸空洞形成, 提高合金的高温抗氧化性能^[13]。

3 结 论

1) 随 B 含量的增加, AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$)合金中的枝晶组织逐渐减少, 枝晶间组织逐渐增多。枝晶间组织由富 Fe 的 fcc1 和富 Fe、Co 和 B 的 fcc2 结构组成的共晶组织, 而合金枝晶组织为富 Al 和 Ni 元素的 B2 结构。当 B 含量为 0.15% 时, 合金的晶粒尺寸最小。

2) 900 °C 下 AlFeCoNiB_x($x=0.00, 0.15, 0.20$)高熵合金中随 B 含量的增加, 合金外层 CoFe₂O₄ 氧化物的厚度增加较快, 而内层 Al₂O₃ 氧化物的厚度基本不变, 但当 B 含量超过 0.15% 时, 氧化膜连续性变差。

3) 当 B 含量为 0.15% 时, AlFeCoNiB_{0.15} 高熵合金的氧化增重最小, 氧化膜与合金基体结合良好, 抗氧化性最优。此时, AlFeCoNiB_{0.15} 高熵合金的氧化模式为: 枝晶和枝晶间组织同时氧化且枝晶间组织 CoFe₂O₄ 氧化物的生长速率比枝晶组织中 Al₂O₃ 氧化物的生长速率快。

参考文献 References

[1] Ye J W, Chang S Y, Hong Y D *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2007, 103: 41
 [2] Hou Lili(侯丽丽), Liang Xiaoyu(梁霄羽), Yao Yuhong(要玉宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(10): 3203
 [3] Hou Lili(侯丽丽), Yao Yuhong(要玉宏), Liang Xiaoyu(梁霄羽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料

料与工程)[J], 2019, 48(1): 111

[4] Bhattacharjee T, Wani I S, Sheikh S *et al. Scientific Reports*[J], 2018, 8: 3276
 [5] Chuan Z, Michael C, Shih K L. *The Minerals, Metals and Materials Society*[J], 2019, 71(10): 3417
 [6] Cantor B, Chang I T, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375: 213
 [7] Vaidya M, Muralikrishna G M, Murty B S. *Journal of Materials Research*[J], 2019, 34(5): 664
 [8] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al. Journal of Alloy and Compounds*[J], 2011, 509: 6043
 [9] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C F. *Acta Materialia*[J], 2014, 68: 214
 [10] Youssef K M, Zaddach A J, Niu C *et al. Materials Research Letters*[J], 2014(3): 1
 [11] Zuo T T, Li R B, Ren X J *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2014, 371: 60
 [12] Chen J, Zhou X Y, Wang W L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 760: 15
 [13] Klein L, Bartenwerffer B, Killian M S *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 79: 29
 [14] Klein L, Shen Y, Killian M S *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53: 2713
 [15] Sha J, Hirai H, Tabaru T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 364: 151
 [16] Zuo T T, Li R B, Ren X J *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2014, 371: 60
 [17] Takeuchi A, Inoue A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 46: 2817

- [18] Guerra L F V, Bedolla A, Mejía I. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 648: 193
- [19] Peng Y C, Jin H J, Liu J H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 321
- [20] Fan J T, Zhang L J, Yu P F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 728: 30
- [21] Lin Panpan(林盼盼). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012
- [22] Zhang H, Tang H, He Y Z *et al.* *The Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*[J], 2017, 69(11): 1

Effect of Boron on Microstructure and High Temperature Oxidation Properties of AlFeCoNi High Entropy Alloy

Hou Lili¹, Guo Qiang², Gao Yuyu³, Yao Yuhong⁴, Liu Jiangnan⁴

(1. Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

(2. Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

(3. Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China)

(4. Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: AlFeCoNiB_x (x=0.00, 0.15, 0.20) high entropy alloy was prepared by vacuum arc melting, and its microstructure and high temperature oxidation behavior were studied. The results show that the increase of B content leads to the transformation of the alloy from “pure B2 phase” to “B2 phase +(fcc₁+fcc₂)_{eutectic}”. After oxidation of AlFeCoNiB_x (x=0.00, 0.15, 0.20) at 900 °C, with the increase of B content, the thickness of outer CoFe₂O₄ oxide increases rapidly, while that of inner layer Al₂O₃ remains unchanged. However, when the content of B exceeds 0.15at%, the continuity of oxide film becomes worse. When the content of B is 0.15at%, the oxidation mass gain is the smallest, the oxide film is well bonded with the alloy substrate, and the oxidation resistance is the best.

Key words: B atom; high entropy alloy; microstructure; high temperature oxidation

Corresponding author: Hou Lili, Ph. D., Lecturer, School of Materials Engineering, Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, P. R. China, Tel: 0086-29-86173318, E-mail: houlili1983@126.com