

硼对 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 难熔高熵合金组织 和高温氧化性能的影响

要玉宏¹, 梁霄羽¹, 金耀华¹, 王正品¹, 南條弘²

(1. 西安工业大学 陕西省光电功能与器件重点实验室, 西安 710021;

2. 日本国立产业技术综合研究所东北中心, 日本 仙台 983-8551)

摘要: **目的** 提高 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 难熔高熵合金的抗氧化性能。**方法** 采用非自耗真空电弧熔炼法制备了 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) 难熔高熵合金, 通过系列高温氧化试验、X 射线衍射分析和扫描电镜及能谱分析, 研究了微量 B 元素的添加对该合金组织结构和高温氧化性能的影响规律。**结果** 铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金具有典型的枝晶状凝固组织, 包括由黑色枝晶间区的富 Al-Ti-Zr 的 BCC_1 相、明亮枝晶区的富 Mo-Nb-Ta 的 BCC_2 相以及枝晶边缘灰色过渡区的富 Al-Zr 相。微量 B 的添加没有改变 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 相组成, 但使合金的枝晶组织明显细化。添加 B 以后, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金的放热峰强度由 0.95 W/g 降至 0.05 W/g, 氧化反应的峰值温度由 880 °C 升至 1020 °C; 添加适量的 B 可改善合金短时氧化过程中的氧化皮剥落现象, 并可防止合金在长时氧化过程中出现灾难性氧化。由于 B 的添加, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_{0.06}$ 合金表面在 800 °C 氧化 50 h 过程中形成了 $\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ 和 AlNbO_4 等具有保护性的复杂氧化物。**结论** 添加适量的 B 元素不仅可抑制 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金在 800~1200 °C 之间的氧化反应和氧化增重程度, 而且可以大幅提高合金在 800 °C+3 h 和 800 °C+50 h 条件下的氧化抗力。

关键词: 难熔高熵合金; 组织结构; 抗氧化性; 氧化膜; $\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$; AlNbO_4

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)02-0235-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.029

Effect of B Addition on Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ Refractory High-entropy Alloys

YAO Yu-hong¹, LIANG Xiao-yu¹, JIN Yao-hua¹, WANG Zheng-pin¹, NANJO Hiroshi²

(1. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China; 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Tohoku Center, Sendai 983-8551, Japan)

ABSTRACT: The work aims to improve the high temperature oxidation resistance of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ refractory high-entropy alloys, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) refractory high-entropy alloys were prepared by a non-consumable

收稿日期: 2019-08-14; 修订日期: 2019-10-29

Received: 2019-08-14; Revised: 2019-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51371132, 51571155)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51371132, 51571155)

作者简介: 要玉宏 (1967—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向: 高温结构材料、高熵合金等。邮箱: yaoyuhong@xatu.edu.cn

Biography: YAO Yu-hong (1967—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: high temperature structural materials, high entropy alloy. E-mail: yaoyuhong@xatu.edu.cn

引文格式: 要玉宏, 梁霄羽, 金耀华, 等. 硼对 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 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 Yu-hong, LIANG Xiao-yu, JIN Yao-hua, et al. Effect of B addition on microstructure and high temperature oxidation resistance of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ refractory high-entropy alloys[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 235-242.

vacuum arc melting technology and the effects of B on the microstructure and high temperature oxidation resistance were investigated by a series of high temperature oxidation experiments, XRD, SEM-BSE and EDS. The results show that the microstructures of as-cast $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy has the characteristic of dendritic morphology with Al-Ti-Zr rich BCC_1 phase in black interdendritic zone, Mo-Nb-Ta rich BCC_2 phase in bright dendritic zone and Al-Zr rich phase between the dendritic zone and the interdendritic zone. The addition of trace amounts of B ($x=0.02$ and $x=0.06$) does not change the phase composition but refine the dendritic structure of the alloy. For the addition of B with $x=0.06$, the exothermic peak value decreases from 0.95 W/g to 0.05 W/g, whereas the peak temperature for oxidation reaction increases from 880 °C to 1020 °C. B addition can alleviate the exfoliation of the oxidation film formed in the process of the short-term oxidation and prevent the disastrous oxidation of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy during long-term oxidation. Oxidized at 800 °C for 50 h, the complex protective oxidation layer with $\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ and AlNbO_4 are formed on the surface of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_{0.06}$. Therefore, B addition can not only obviously reduces the oxidation weight gain rate but also greatly enhance the oxidation resistance of the alloy oxidized at both 800 °C for 3 h and 800 °C for 50 h.

KEY WORDS: refractory high-entropy alloys; microstructure; oxidation resistance; oxidation film; $\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$; AlNbO_4

高熵合金因具有传统合金所不具备的特点和优异性能,如热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应和性能上的“鸡尾酒”效应,容易获得热稳定性高的固溶体相和纳米结构甚至非晶结构,通过适当的合金成分设计,或涂镀层工艺可以获得高强度、高硬度、高耐磨性、高抗氧化性、高耐腐蚀性等性能,而成为近些年来最有发展潜力的研究热点之一^[1-5]。而由 Ti、Nb、Ta、Mo、W 等高熔点金属元素组成的难熔高熵合金体系的强度、比强度以及使用温度可比拟镍基超合金,在极端温度和极端载荷下服役的潜力极大,有望在石油化工、航空航天以及火电核电等行业获得广泛应用^[6-8]。

目前,众多学者在难熔高熵合金的成分设计和性能方面做了大量的工作。Senkov 等^[9]成功开发了 NbMoTaW 和 VNbMoTaW 两种难熔高熵合金体系,其高温强度优于 Inconel 718。由韩志东等^[10]制备的 TiNbMoTaW 和 TiVNbMoTaV 合金体系以及 Juan 等^[11]制备的 HfMoTaTiZr 和 HfMoNbTaTiZr 两种难熔高熵合金的室温屈服强度均高达 1500 MPa,且在相同温度下 HfMoNbTaTiZr 合金的屈服强度比 Inconel 718 高 300 MPa。而 Sheikh 等^[12]对塑性难熔高熵合金 $\text{Hf}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Zr}$ 的氧化抗力的研究结果表明,这种合金在 600~1000 °C 范围内会出现加速氧化现象。Butler 等^[13]研究也表明,等摩尔比的 NbTiZrV 难熔高熵合金在 1000 °C 仅氧化 8 h 后全部转变为氧化物,而 NbTiZrCr 难熔高熵合金因在 1000 °C 空气中氧化形成了由 NbCrO_4 和 ZrO_2 构成的完整的内氧化层,比 NbTiZrV 合金有更好的抗氧化性。这类由难熔元素 Mo、Ti、Hf、V、Nb、Zr、Ta、W 组成的难熔高熵合金的密度往往都大于 10 g/cm³,制造成本较高,且存在合金中 Mo、W、V 等元素在高温下的氧化物易挥发的问题,不利于工业化应用^[14-17]。因此,研发密度小且抗氧化性好的难熔高熵合金成为了高熵合金研究的另一个重要方面^[18-19]。 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$

合金就是低密度难熔高熵合金的代表之一^[19]。研究表明,由于组织中 BCC/B_2 相的共格强化作用, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金在室温、800 °C 以及 1000 °C 下的压缩屈服强度均高于传统的 Ni 基超合金 IN718 和 MarM247,但其抗氧化能力的研究未见报道。有研究表明,添加适量的 B 元素可以有效地改善 Nb-Ti-Si 基超高温合金^[20]、Ti-7Al 合金^[21]、 Ni_3Al 合金^[22]、CuZnAl 形状记忆合金^[23]的抗高温氧化能力。因此,本文以具有优异力学性能的 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 难熔高熵合金为研究对象,探究微量 B 的添加对其组织和性能,特别是抗氧化性能的影响,为难熔高熵合金合金化研究提供试验基础。

1 试验材料及方法

1.1 合金的制备

试验原材料选择高纯度的 Al、Mo、Nb、Ta、Ti、Zr (纯度均大于 99.9%) 及铌硼中间合金 (Nb-B, B 质量分数为 10%)。表 1 为 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金 ($x=0, 0.02, 0.06$, 分别记为 B_0 、 $\text{B}_{0.02}$ 和 $\text{B}_{0.06}$) 的名义成分,利用 Sartorius BS224S 型电子天平 (精度为 ± 0.1 mg) 称量所需合金组元的质量,单个合金的总质量约为 100 g。称量结束后,在无水乙醇溶液中对原料进行超声波清洗,除去原材料表面附着的油污或其他杂质。

表 1 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) 合金的名义成分

Tab.1 Nominal composition of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) alloys

| at. % | | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| x | Al | Mo | Nb | Ta | Ti | Zr | B |
| 0 | 20.00 | 10.00 | 20.00 | 10.00 | 20.00 | 20.00 | 0.00 |
| 0.02 | 19.92 | 9.96 | 19.92 | 9.96 | 19.92 | 19.92 | 0.40 |
| 0.06 | 19.76 | 9.88 | 19.76 | 9.88 | 19.76 | 19.76 | 1.20 |

本文采用非自耗真空电弧熔炼配合水冷铜模制备母合金锭, 所使用的电弧炉为沈阳好智多新材料制备技术有限公司生产的真空电弧熔炼炉。装料前, 先用砂纸将电弧炉内的铜坩埚打磨光亮, 再用脱脂棉和无水乙醇将铜坩埚搽洗干净。为降低熔炼难度, 装料过程要遵守以下两条原则: ①熔点较低的原料优先放入坩埚底部, 以利于高熔点原料熔化; ②元素之间混合熔较负的原料尽量分开装入, 以避免生成难熔的化合物。装料后, 先抽真空至电弧炉腔内气压低于 3×10^{-3} Pa, 然后充入高纯氩气至 0.05 MPa, 以确保合金在熔炼过程中不被氧化。熔炼合金前, 先对纯金属 Ti 进行熔炼来降低炉腔内残余氧的浓度。由于含有难熔金属元素, 合金锭至少翻转熔炼 10 次, 每次熔炼时长不少于 5 min, 以确保合金成分均匀。

1.2 X 射线衍射分析

先采用 400#、600#、800#、1000#、1500#、2000# 金相砂纸依次对试样表面打磨, 再用酒精清洗试样, 吹干后用橡皮泥将试样固定在测试载体板上, 采用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行测试, 并用 Jade 软件分析测试结果。测试参数为: 扫描范围 $20^{\circ} \sim 140^{\circ}$, 扫描速度 $2 (^{\circ})/\text{min}$, 扫描步长 0.02° 。

1.3 抗氧化性测试

1.3.1 短时氧化试验

短时氧化试验包括动态升温 and 短时恒温两种, 试样均取自铸态合金, 数量为 3 个, 初始尺寸为 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。先用 400#—1000# 砂纸将试样打磨平整, 再用无水乙醇超声波清洗并烘干, 最后经游标卡尺测量试样尺寸和电子天平称量后备用。动态升温 and 短时恒温氧化试验在 TGA/DSC1 型热重及同步热分析仪上进行。试验介质为 50 mL/min 的流动空气 (合成空气: $21.0\% \text{O}_2 + 79.0\% \text{N}_2$), 动态升温范围为 $100 \sim 1200^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。短时恒温氧化温度为 800°C , 氧化时长为 3 h。

1.3.2 长时氧化试验

长时氧化试验在 MXX1400-25 型程控高温箱式炉中进行, 试验温度为 800°C , 试验时间为 50 h。试样同样取自铸态合金, 数量为 3 个, 初始尺寸为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 试样制备方法同 1.3.1 节。为了保证试验数据的准确性, 试验开始前, 将空坩埚放入箱式炉中并在 850°C 下焙烧, 每次焙烧 3 h, 出炉冷却后, 在干燥皿中放置 1 h, 后称量, 直至前后两次称量值不大于 0.2 mg。将制备好的试样和焙烧好的坩埚逐个配对称量并记录, 而后放入到已升到试验温度的高温箱式炉中进行氧化试验, 待炉温回升到试验温度时开始计时。

1.4 扫描电镜分析

采用 VEGA3-SBH 和 FEI Quanta 400F 型扫描电

镜观察高熵合金的微观组织和氧化皮形貌, 并通过其自带的 X 射线能谱分析仪对合金相和氧化皮的成分进行分析。

2 结果与分析

2.1 B 对 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金组织结构的影响

图 1 为铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 难熔高熵合金的 XRD 图谱。从图 1a 中可以看出, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金均存在明显的晶态衍射峰, 标定结果表明所有合金均具有单相 BCC 晶体结构, 并且添加 B 以后, 合金的 XRD 图谱中并没有明显出现其他相的衍射峰, 即添加微量的 B 并不会导致合金中出现大量的脆性硼化物。但从图 1b 可以看出, $36^{\circ} \sim 41^{\circ}$ 之间的衍射峰左侧出现一个比较低的肩峰, 这表明该合金中有两种晶格常数十分接近的 BCC 相存在。Poletti 等^[24]研究表明, 与该合金成分相似的 AlNbTaTiZr 合金在铸态下的相组成物为两种 BCC 相以及一种富 Al-Zr 相。对图 1b 中 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的 (110) 晶面的衍射峰进行拟合分峰, 结果也显示合金的 XRD 图谱中除了两种 BCC 相的衍射峰外, 最左侧还存在一个强度非常低的衍射峰 (见图 2)。这和 Poletti 等^[24]研

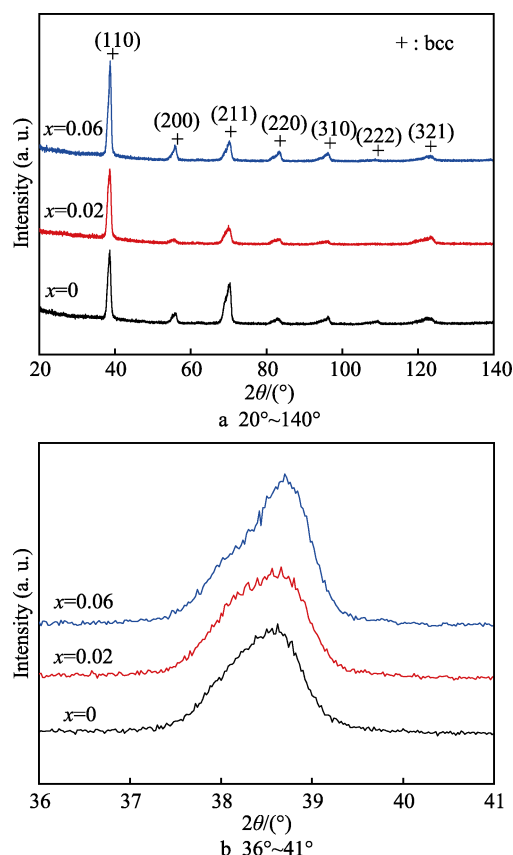


图 1 铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) alloys

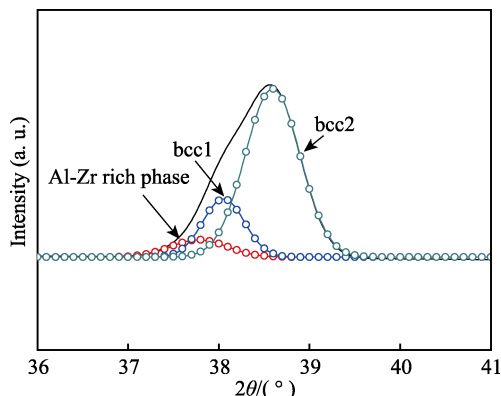


图2 铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金 XRD 图谱的拟合分峰图
Fig.2 Curve-fitted for XRD patterns of as-cast $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy

究结果一致。

图3为铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金的背散射电子图像。从图3a、c、e可以看出, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金具有典型的枝晶状凝固组织,随着B含量的不断增加,枝晶发生了一定程度的细化。Cahn等^[25]认为,硼是一种强内吸附元素,其固溶于合金中后,优先在晶界处富集,形成一种晶界移动时所拖着“气团”,增加晶界移动的阻力,从而达到细化晶粒的效果。通常,硼在合金中以固溶或形成硼化物两种形式存在。研究表明,当硼含量超过合金的溶解度极限后,就会形成硼化物。随硼含量的增加,硼化物增多,合金晶粒尺寸基本不变,所以主要起细化作用的不是硼化物而是固溶于基体中的硼^[23]。

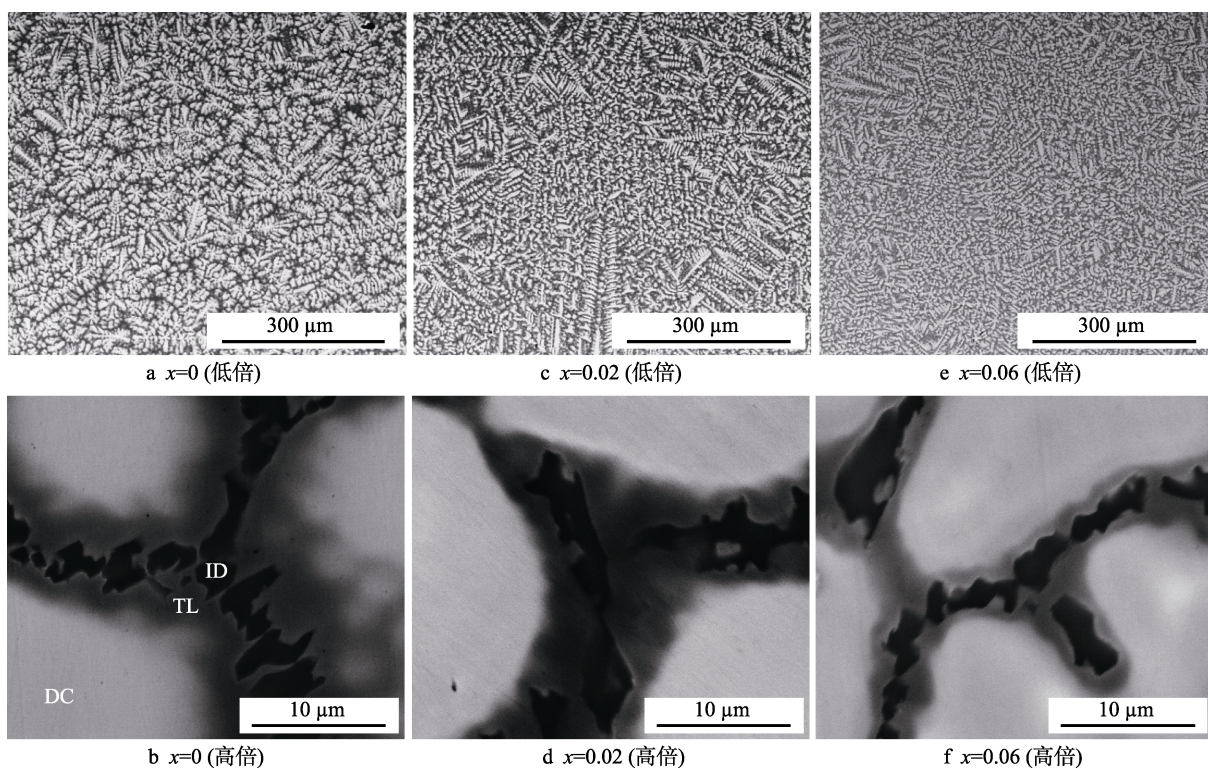


图3 铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$)合金的背散射电子图像
Fig.3 BSE images of as-cast $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) alloys

从图3b、d、f可以看出,在更高的放大倍数下, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金组织在微观上可以分为三个亮度不同的区域:明亮的枝晶区(DC)、黑色的枝晶间区(ID)和枝晶边缘灰色的过渡区(TL)。添加B以后,合金的微观组织形貌变化不大,但枝晶间区域(ID)和枝晶边缘的过渡区域(TL)逐渐变窄,枝晶变细。通常,在背散射电子图中不同区域的明暗程度和该区域的平均原子序数高低成正比,即亮度高的区域平均原子序数高,而亮度暗的区域平均原子序数低,表明枝晶心部、枝晶间以及枝晶边缘过渡区的化学成分不同。以 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 为例,图4为该合金枝晶心部、枝晶间以及过渡区在扫描电镜下的元素面分布图。而表2为 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、

0.02、0.06)合金三个区域的能谱分析结果。从图4和表2可以看出, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金的枝晶心部区域富集Mo、Nb、Ta元素,枝晶间区域富集Al和Zr元素,枝晶边缘过渡区域富集Ti、Al、Zr元素。无论是否添加B,该合金都包含富Mo-Nb-Ta相、富Al-Ti-Zr相以及富Al-Zr相,这与XRD分析的结果一致。图2中bcc1相和bcc2相分别为富Al-Ti-Zr相和富Mo-Nb-Ta相。

2.2 B对 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金高温氧化行为的影响

图5和图6分别为 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$)合金在升温过程中的DSC曲线和TG曲

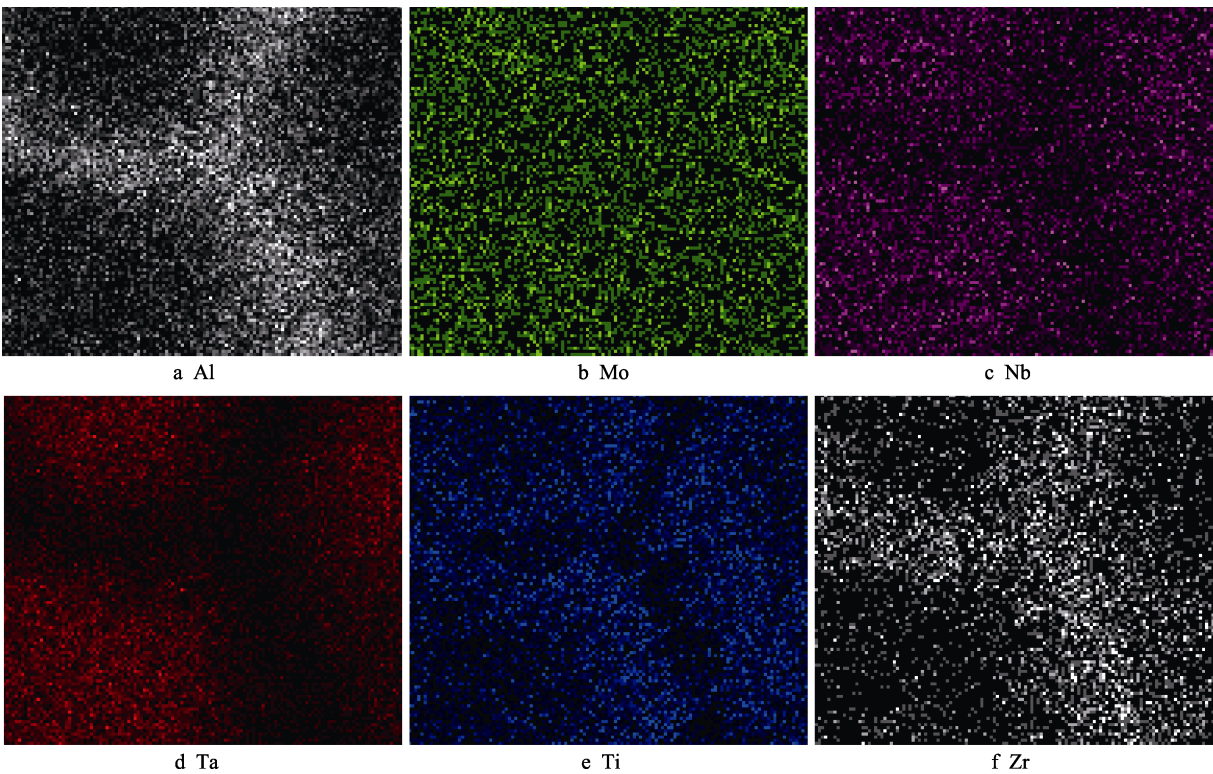


图 4 铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的元素面分布
Fig.4 Element area profile of as-cast $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy

表 2 铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$)合金组织中不同区域化学成分分析
Tab.2 Chemical composition of DC, ID and TL region of as-cast $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) alloys

| | | at. % | | | | | | |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| x | Region | Al | Mo | Nb | Ta | Ti | Zr | B |
| 0 | Normal | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 20 | 0 |
| | DC | 14.58 | 12.40 | 26.14 | 16.16 | 20.89 | 9.83 | 0 |
| | TL | 24.64 | 3.72 | 13.39 | 4.01 | 23.30 | 30.93 | 0 |
| | ID | 33.64 | 1.04 | 9.45 | 2.34 | 13.85 | 39.69 | 0 |
| 0.02 | Normal | 19.92 | 9.96 | 19.92 | 9.96 | 19.92 | 19.92 | 0.40 |
| | DC | 14.88 | 12.71 | 26.62 | 15.43 | 20.43 | 9.94 | |
| | TL | 24.00 | 4.78 | 13.51 | 4.04 | 23.32 | 30.35 | |
| | ID | 34.51 | 1.38 | 9.31 | 2.29 | 12.45 | 40.06 | |
| 0.06 | Normal | 19.76 | 9.88 | 19.76 | 9.88 | 19.76 | 19.76 | 1.20 |
| | DC | 15.39 | 13.49 | 24.96 | 15.38 | 20.24 | 10.54 | |
| | TL | 24.19 | 5.45 | 13.20 | 4.53 | 21.66 | 30.97 | |
| | ID | 34.76 | 1.66 | 10.11 | 1.86 | 9.31 | 42.30 | |

线。从图 5 可以看出,升温过程中, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金在 $800\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有一个明显的放热峰,这和图 6 中该温度区间合金氧化增重显著相对应,说明合金在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上会与空气中的氧发生比较剧烈的氧化反应。图 5 和图 6 还显示,随着 B 含量的增加, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金 DSC 曲线中的放热峰强度由 0.95 W/g 降至 0.05 W/g ,氧化反应的峰值温度由 $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $1020\text{ }^{\circ}\text{C}$,相应的, TG 的曲线斜率降低,氧化反应速率明显减小。这表明 B 的添加能有效抑制

该合金发生剧烈的氧化反应,并能提高氧化反应的温度和降低氧化反应的剧烈程度,进而有效提高该合金的高温氧化抗力。

图 7 和图 8 分别为 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温氧化 3 h 后的 TG 曲线和表面氧化层形貌。从图 7 可以看出, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金的恒温氧化曲线均呈抛物线型,在氧化初始阶段,氧化速度较快,随着氧化时间的延长,氧化速度趋于减小。这主要是因为起始阶段,合金中的 Ti、Al、Nb、

Zr 等元素会与空气中的氧气快速发生氧化反应, 生成 TiO_2 、 Al_2O_3 和 Nb_2O_5 等氧化物^[26], 而随着氧化时间的增加, 在合金表面形成了一定厚度的氧化层, 只有这些元素的外扩散和氧原子的内扩散才能继续发生氧化反应, 并且氧化层的厚度增加, 原子扩散自由程距离增加, 氧化增重速度减缓。随着氧化时间的增加, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金增重较快, 曲线上升明显。与之相比, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0.02$ 、 0.06) 合金氧化增重缓慢, 且随着硼元素含量的增加而逐渐降低。这同样表明, 微量 B 含量能提高 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的抗氧化性。从图 8 中同样可以看出, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温氧化 3 h 后, 随着 B 含量的增加, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金的氧化皮剥落程度减轻, 抗高温氧化能力增强。

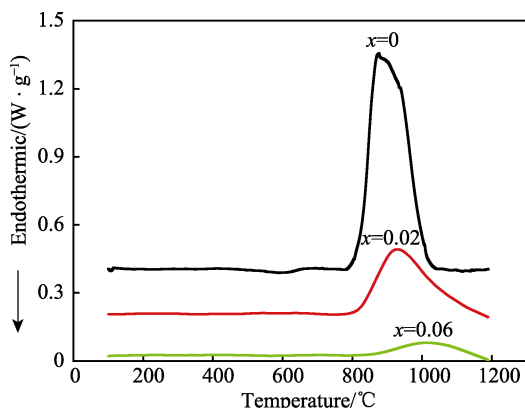


图 5 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.06) 合金升温过程中 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.06) during the heating process

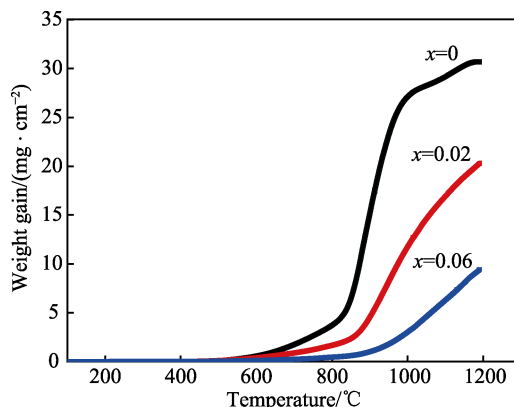


图 6 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.06) 合金升温过程中的 TG 曲线
Fig.6 TG curves of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.06) alloys during the heating process

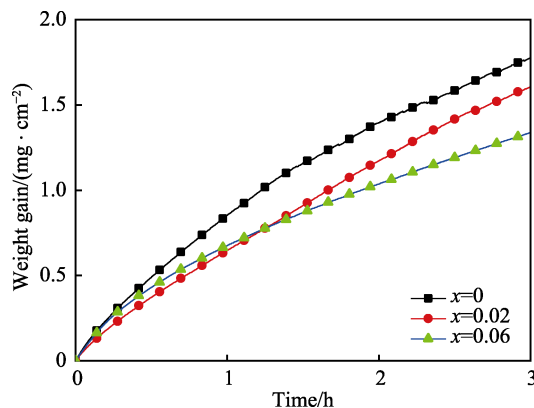


图 7 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.06) 合金经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 3 h 的 TG 曲线
Fig.7 TG curves of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.06) alloys oxidized at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h

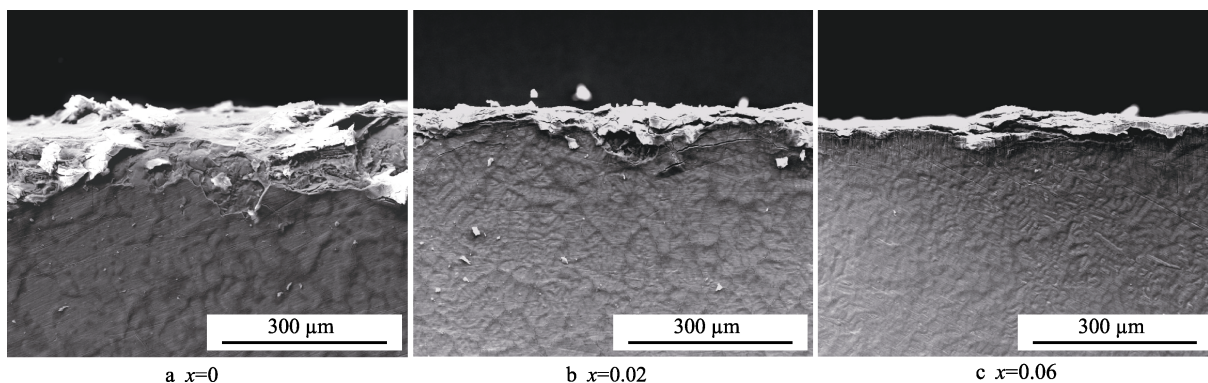


图 8 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.06) 合金经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化 3 h 后的表层形貌
Fig. 8 Oxide scale morphology of $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0$ 、 0.02 、 0.06) alloys oxidized at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h

图 9 为 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温氧化 50 h 后的表面形貌。从图 9 可以看出, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金发生灾难性的氧化, 试样几乎完全与氧发生反应, 形成大量松散的氧化物粉末, 类似试验结果在许多难熔高熵合金的研究中被报道^[13,27]。当 B 添加量 $x=0.02$ 时, 合金虽没有被氧化成粉末, 但表面大部分区域的氧化物出现大片剥落现

象; 当 B 添加量 $x=0.06$ 时, 合金试样表面的氧化膜近乎完整, 只观察到少许颗粒状的氧化剥落物。因此, 无论是 3 h 的短时氧化, 还是 50 h 的长时氧化, 微量硼的添加均大大增强了 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下的抗氧化能力。

表 3 是 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0.02$ 、 0.06) 合金氧化膜的能谱分析结果。从表 3 可以看出, 在表层

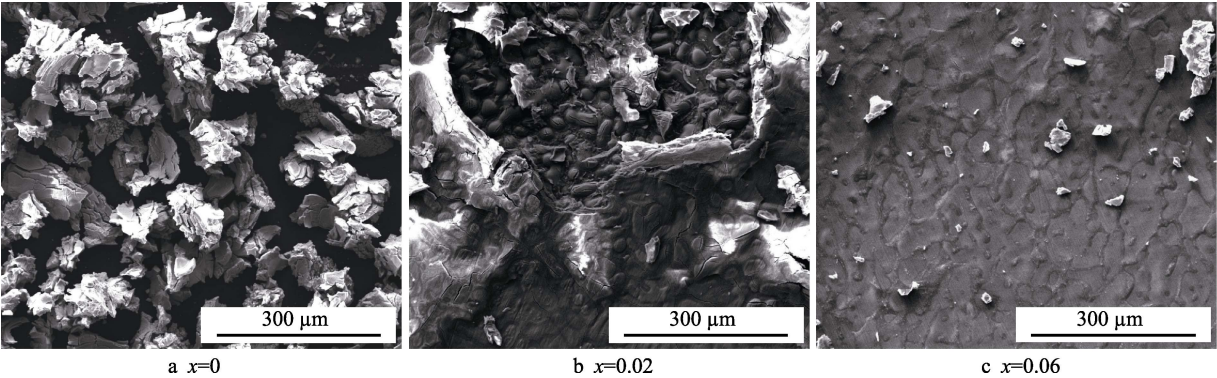


图 9 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x (x=0, 0.02, 0.06) 合金经 800 °C 氧化 50 h 后氧化膜的形貌
Fig.9 Oxide scale morphology of AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x (x=0, 0.02, 0.06) alloys oxidized at 800 °C for 50 h

表 3 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x (x=0.02, 0.06) 合金经 800 °C 氧化 50 h 后表层氧化膜能谱分析
Tab.3 EDS analysis for the oxide scale of AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x (x=0, 0.02, 0.06) alloys oxidized at 800 °C for 50 h

| | | | | | | | | at. % |
|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| x | Al | Mo | Nb | Ta | Ti | Zr | O | |
| 0.02 | 5.18 | 1.30 | 6.98 | 4.21 | 5.20 | 3.47 | 73.66 | |
| 0.06 | 6.11 | 0.64 | 7.02 | 3.34 | 5.86 | 3.27 | 73.76 | |

氧化物中，除 O 外，Nb、Al、Ti、Ta 的含量较高，Mo 含量较低，而且当 B 含量从 0.02 增加到 0.06 时，Al 含量进一步提高，Mo 含量减少了近一半。这表明 B 添加不仅抑制了 Mo 元素通过氧化膜从内向外扩散，进而降低了形成挥发性 Mo₂O₃ 的可能性，而且促进了具有保护性的且富含 Nb、Al、Ti、Ta 等元素氧化膜的形成，使合金的氧化抗力提高。

图 10 为 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x (x=0.02、0.06) 合金在 800 °C 下恒温氧化 50 h 后表层氧化膜的 XRD 图谱。AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金在 800 °C 下经过 50 h 恒温氧化后虽然变成了氧化粉末，但其氧化产物的成分还是相当复杂，氧化膜中存在 Nb₄Ta₂O₁₅、AlNbO₄、TiZrO₄、TiO₂ 等氧化物，其中复杂氧化物 AlNbO₄ 的形成被认为是 Nb₂O₅ 和 Al₂O₃ 反应的结果，同样，Nb₄Ta₂O₁₅ 氧化物的形成是由于 Nb₂O₅ 和 TaO₂ 之间的反应所致。这与 Butler^[28]等对 Al₂₀Nb₃₀Ta₁₀Ti₃₀Zr₁₀ 难熔高熵合金的研究结果相吻合。众所周知，合金在氧化过程中所生成的氧化物类型主要和合金中各元素氧化物的标准生成吉布斯自由能大小有关。在 800 °C 下，Al、Mo、Nb、Ta、Ti、Zr 等元素分别形成稳定氧化物 Al₂O₃、MoO₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅、TiO₂、ZrO₂ 的吉布斯自由能均为负值，按绝对值排序：Ta₂O₅>Nb₂O₅>Al₂O₃>ZrO₂>TiO₂>MoO₃。这表明，80 °C 下 Ta、Nb、Al 与氧的亲合力强，Zr、Ti、Mo 与氧的亲合力相对较弱。因此，该合金在 800 °C 下的氧化产物应以 Ta、Nb 和 Al 的氧化物为主。另外，当合金中含有较多易形成挥发性氧化物的元素（如 Mo 和 V）时，会导致氧化层的孔隙增加，而且伴随

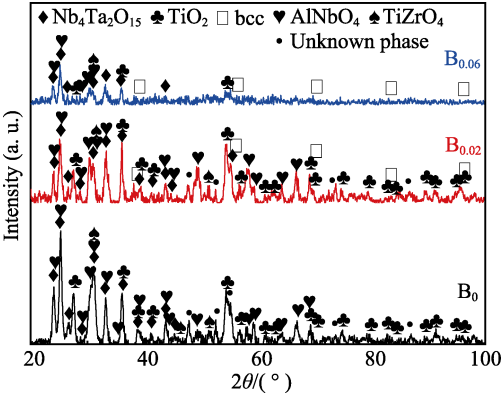


图 10 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x (x=0, 0.02, 0.06) 合金经 800 °C 氧化 50 h 后表层氧化膜的 XRD 图谱
Fig.10 XRD patterns of the oxidation film of AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x (x=0, 0.02, 0.06) alloys oxidized at 800 °C for 50 h

氧化过程的进行，氧化层的内应力增加，更易从基体剥落，致使内部基体暴露出来。如此往复，合金不断被氧化侵蚀成如图 9a 所示的粉末状。

从图 10 还可以看出，B 添加量 x=0.02 时，由于氧化皮的大片剥落及氧化膜较薄，合金的 XRD 图谱上出现了基体 BCC 相的衍射峰；当 B 添加量 x=0.06 时，除了出现 BCC 相的衍射峰外，Nb₄Ta₂O₁₅ 和 AlNbO₄ 相的衍射峰远高于其他相的衍射峰，即 800 °C 下 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金中添加适量的 B 可以促进 Nb₄Ta₂O₁₅ 和 AlNbO₄ 等复杂氧化物的形成。文献[26]指出，合金表面在氧化过程中形成了这种复杂氧化物，会大大降低合金的氧化速率，进而提高合金的抗氧化能力。AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZrB_x (x=0.02、0.06) 合金在 800 °C 下的抗氧化机理是由于优先形成了更简单的氧化物，如 TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅，由于 B 对金属原子扩散具有阻碍作用，这些形成的简单氧化物会发生二次反应并生成复合氧化物，如 AlNbO₄ 和 Nb₄Ta₂O₁₅。随着氧化时间的延长，合金氧化膜中 AlNbO₄ 和 Nb₄Ta₂O₁₅ 复杂氧化物的含量提高，阻止 O²⁻ 向内扩散和基体内金属阳离子向外扩散的能力进一步增强，氧化速率降低，氧化质量增量减小。

3 结论

1) 铸态 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金具有典型的枝晶状凝固组织, 由明亮枝晶区的富 Mo-Nb-Ta 相、黑色枝晶间区的富 Al-Ti-Zr 相以及枝晶边缘灰色过渡区的富 Al-Zr 相组成。微量 B 的添加没有改变 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ ($x=0, 0.02, 0.06$) 的相组成, 但可使合金的枝晶细化。

2) 添加微量 B 不仅可以降低 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金在升温过程中所发生的氧化反应的剧烈程度, 而且可以使发生氧化反应的温度向高温方向迁移, 从而有效提高该合金的高温氧化抗力。

3) 随着 B 添加量的增加, $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZrB}_x$ 合金经 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 短时氧化 3 h 后的氧化皮剥落程度减轻, 氧化增重减少。

4) $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氧化 50 h 后发生了灾难性氧化而变成了粉末。当 B 添加量 x 为 0.06 时, 合金试样表面氧化膜近乎完整, 形成了以 AlNbO_4 和 $\text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ 复杂氧化物为主的氧化膜层, 大大降低了合金的氧化速率, 提高了合金的抗氧化能力。

参考文献:

- [1] YE H J W. Recent progress in high entropy alloys[J]. *Annales de chimie-science des materiaux*, 2006, 31(6): 633-648.
- [2] TSAI M H, YE H J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. *Materials research letters*, 2014, 2(3): 107-123.
- [3] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in materials science*, 2014, 61: 1-93.
- [4] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [5] 彭佳, 颜子博. 多元高熵合金涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2013, 42(6): 73-77.
PENG Jia, YAN Zi-bo. Research progress of high entropy alloy coatings[J]. *Surface technology*, 2013, 42(6): 73-77.
- [6] 李荣斌, 李旻旭, 蒋春霞, 等. AlCrTaTiZrMo 高熵合金氮化物扩散阻挡层的制备与表征[J]. *表面技术*, 2019, 48(6): 125-129.
LI Rong-bin, LI Min-xu, JIANG Chun-xia, et al. Preparation and characterization of AlCrTaTiZrMo -nitride diffusion barrier layer[J]. *Surface technology*, 2019, 48(6): 125-129.
- [7] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-entropy alloy: Challenges and prospects[J]. *Materials today*, 2016, 19(6): 349-362.
- [8] CHEN J, ZHOU X Y, WANG W L, et al. A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2018, 760: 15-30.
- [9] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698-706.
- [10] 韩志东. 含 Ti 高熵合金的结构与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
HAN Zhi-dong. Research on the structures and properties of Ti-containing high entropy alloys[D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [11] 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.
- [12] SHEIKH S, BIJAKSANA M K, MOTALLEBZADEH A, et al. Accelerated oxidation in ductile refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2018, 97: 58-66.
- [13] 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.
- [14] GULBRANSEN E A, ANDREW K F, BRASSAT F A. Oxidation of molybdenum $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1963, 110(9): 952-959.
- [15] LIU C M, WANG H M, ZHANG S Q. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 583: 162-169.
- [16] SENKOV O N, ISHEIM, SEIDMAN D N, et al. Development of a refractory high entropy superalloy[J]. *Journal of entropy*, 2016, 18(3): 102-114.
- [17] SENKOV O N, WOODWARD C F. Microstructure and properties of a refractory $\text{NbCrMo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy[J]. *Materials science and engineering: A*, 2011, 529: 311-320.
- [18] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys[J]. *Acta materialia*, 2014, 68: 214-228.
- [19] SENKOV O N, WOODWARD C, MIRACLE D B. Microstructure and properties of aluminum containing refractory high-entropy alloys[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2014, 66(10): 2030-2042.
- [20] WANG J, GUO X P, GUO J M. Effects of B on the microstructure and oxidation resistance of Nb-Ti-Si-based ultrahigh-temperature alloy[J]. *Chinese journal of aeronautics*, 2009, 22(5): 544-550.
- [21] 姬连峰. Ti-7Al-xB 合金的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
JI Lian-feng. Preparation and properties of Ti-7Al-xB alloys[D]. Changchun: Jilin University, 2016.

0602006.
WU Guo-long, REN Fang-cheng, YAO Jian-hua, et al. Abrasion resistance mechanism of new Co-based alloy by diode laser cladding[J]. Chinese journal of lasers, 2017, 44(6): 0602006.
- [6] 刘霞, 李玉艳, 芦凤桂, 等. 堆焊层化学成分对 9CrMoV 钢熔敷金属性能影响的研究[J]. 焊接技术, 2007, 36(5): 24-26.
LIU Xia, LI Yu-yan, LU Feng-gui, et al. Effect of chemical composition of surfacing layer on deposited metal properties of 9CrMoV steel[J]. Welding technology, 2007, 36(5): 24-26.
- [7] 乔尚飞. 620 °C 汽轮机 X13CrMoCoVNbNB9-2-1 钢转子轴颈堆焊层性能分析[J]. 热力透平, 2015, 44(2): 147-150.
QIAO Shang-fei. Properties of surfacing layers deposited on X13CrMoCoVNbNB9-2-1 rotor for 620 °C steam turbines[J]. Thermal turbine, 2015, 44(2): 147-150.
- [8] 郑亮亮, 曹天兰. 超超临界汽轮机 12Cr 转子耐磨层堆焊[J]. 金属加工(热加工), 2013(4): 24-24.
ZHENG Liang-liang, CAO Tian-lan. Supercritical turbine 12Cr rotor wear layer surfacing[J]. Metal processing (thermal processing), 2013(4): 24-24.
- [9] 王宏立. 65Mn 钢表面激光熔覆铁基合金组织及摩擦磨损性能[J]. 应用激光, 2016, 36(4): 385-390.
WANG Hong-li. Microstructure and tribological behavior of iron-based alloy coating on surface 65Mn steel by laser cladding[J]. Applied laser, 2016, 36(4): 385-390.
- [10] 毛加成, 冯爱新, 程宝义, 等. 激光熔覆铁基合金涂层的组织及摩擦磨损性能[J]. 热加工工艺, 2017, 46(2): 139-142.
MAO Jia-cheng, FENG Ai-xin, CHENG Bao-yi, et al. Microstructure and friction and wear properties of Fe-based alloy coatings by laser cladding[J]. Hot working technology, 2017, 46(2): 139-142.
- [11] 易湘斌, 梁泽芬, 郭小汝, 等. 扫描速度对不锈钢激光熔覆铁基合金涂层组织与性能的影响[J]. 热处理技术与装备, 2017, 38(6): 7-11.
YI Xiang-bin, LIANG Ze-feng, GUO Xiao-ru, et al. Effect of scanning speed on microstructure and properties of laser cladding Fe based alloy coating on stainless steel[J]. Heat treatment technology and equipment, 2017, 38(6): 7-11.
- [12] 张晓东, 朱晓亮. 中锰铁基合金激光熔覆层组织和冲击磨料磨损性能研究[J]. 应用激光, 2018, 38(1): 19-25.
ZHANG Xiao-dong, ZHU Xiao-liang. Microstructure and impact abrasive wear properties of the medium manganese iron based alloy laser cladding coating[J]. Applied laser, 2018, 38(1): 19-25.
- [13] 王新林, 石世宏, 郑启光. 激光熔覆层凝固特征与凝固组织控制研究[J]. 应用激光, 2001, 21(3): 164-166.
WANG Xin-lin, SHI Shi-hong, ZHENG Qi-guang. Study on solidification feature and the solidification microstructure control of laser cladding[J]. Applied laser, 2001, 21(3): 164-166.
- [14] ZHANG M, WANG X H, QU K L, et al. Effect of rare earth oxide on microstructure and high temperature oxidation properties of laser cladding coatings on 5CrNiMo die steel substrate[J]. Optics and laser technology, 2019, 119: 105597.
- [15] DING Kai, WANG Peng, LIU Xia, et al. Formation of lamellar carbides in alloy 617-HAZ and their role in the impact toughness of alloy 617/9%Cr dissimilar welded joint[J]. Journal of materials engineering and performance, 2018, 27(11): 6027-6039.
- [16] PANDEY Chan-dan, MAHAPATRA M M, KUMAR P, et al. A brief study on δ -ferrite evolution in dissimilar P91 and P92 steel weld joint and their effect on mechanical properties[J]. Archives of civil and mechanical engineering, 2018, 18(3): 713-722.

(上接第 242 页)

- [22] 孙超, 李辉, 郭建亭. 硼含量对 Ni_3Al 合金抗氧化性能的影响[J]. 机械工程学报, 1990, 26(4): 2-6.
SUN Chao, LI Hui, GUO Jian-ting. The effect of boron content on oxidation resistance of Ni_3Al alloys[J]. Chinese journal of mechanical engineering, 1990, 26(4): 2-6.
- [23] 赵旭, 齐民, 王凤庭, 等. 微量硼对 CuZnAl 形状记忆合金性能的影响[J]. 材料科学进展, 1990, 4(6): 514-518.
ZHAO Xu, QI Min, WANG Feng-ting, et al. Effect of small amount of boron on the property of CuZnAl shape memory alloy[J]. Materials science progress, 1990, 4(6): 514-518.
- [24] POLETTI M G, FIORE G, SZOST B A, et al. Search for high entropy alloys in the X-NbTaTiZr systems (X=Al, Cr, V, Sn)[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 620: 283-288.
- [25] CAHN J W. The impurity-drag effect in grain boundary motion[J]. Acta metallurgica, 1962, 10(9): 789-798.
- [26] JAYARAJ J, PRAMOTE T, JUNHEE H, et al. Microstructure, mechanical and thermal oxidation behavior of AlNbTiZr high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2018, 100: 9-19.
- [27] YURCHENKO N, PANINA E, ZHEREBTSOV S, et al. Oxidation behavior of refractory $\text{AlNbTiVZr}_{0.25}$ high-entropy alloy[J]. Materials, 2018, 11(12): 2526-2540.
- [28] BUTLER T M, CHAPUT K J. Native oxidation resistance of $\text{Al}_{20}\text{Nb}_{30}\text{Ta}_{10}\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{10}$ refractory complex concentrated alloy (RCCA)[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 787: 606-617.
- [29] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 第二版. 魏俊发译. 北京: 科学出版社, 2003.
DEAN J A. Lange's handbook of chemistry[M]. Second edition. WEI Jun-fa, translated. Beijing: Science Press, 2003.