

FeCrNiAl 系高熵合金高温氧化行为及组织演变研究

刘 勇^{1,2}, 朱景川^{1,2}, 赵晓亮^{1,2}, 周 易^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 金属精密热加工国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 研究了 FeCrNiAl 系高熵合金的高温氧化行为, 建立了合金的氧化动力学模型, 同时借助 XRD、SEM 和能谱分析, 对合金氧化物相结构及形貌和成分进行表征, 分析了合金的氧化机理。结果表明合金在 800~1000 °C 都是完全抗氧化的, 随着氧化温度的提高, 合金氧化速率先增加后减小, 1000 °C 的平均氧化速率小于 800 °C 的平均氧化速率; 各个温度下试样单位面积的氧化增重与氧化时间的关系满足抛物线规律, 计算得到合金的氧化激活能为 167.507 kJ/mol; 800 °C 下枝晶内的氧化产物全部是棒状的金红石结构 TiO₂, 而枝晶间氧化产物则主要是片层状、紧密相连的 Cr₂O₃ 和 TiO₂; 900 和 950 °C 下形成的氧化膜中主要氧化物均为 TiO₂, 900 °C 还含有 Cr₂O₃ 和 Fe₂O₃, 950 °C 氧化膜中还含有 α-Al₂O₃。在 1000 °C 合金表面仅形成致密的 α-Al₂O₃ 薄膜, 使合金表现出更为优异的抗氧化性能。

关键词: 高熵合金; FeCrNiAl 系高熵合金; 高温氧化

中图分类号: TG151.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2743-06

近年来发展起来的高熵合金为寻求多种性能匹配的合金设计提供了新的思路。该合金高熵效应及动力学上的迟滞扩散效应决定了合金凝固后的组织为简单的体心立方或面心立方固溶体, 而不会形成像传统合金那样的金属间化合物^[1-4]。同时这类新型的合金在铸态下就可表现出高硬度和高强度、优异的抗高温蠕变性能、抗高温氧化性能以及耐磨耐腐蚀性能^[5-8]。高熵合金的研究具有重要的理论意义和工程价值。

高熵合金具有广阔的应用前景, 其中用作高温构件是一个非常重要的方面。高温合金构件在高温环境中服役, 除了要满足热强性和热稳定性的要求外, 为避免构件长时间暴露于高温大气环境而失效, 还要具有良好的抗高温氧化性能。因此考察高熵合金的高温氧化行为, 对其抗氧化性能做正确的评估具有重要的意义。其中, CoCrNiAl 系合金是研究比较多的一类高熵合金^[9,10]。FeCrNiAl 系高熵合金因使用 Fe 元素取代 Co 元素, 成本较低, 有较好的实际应用推广价值。针对 FeCrNiAl 系高熵合金的制备、组织结构和力学性能, 已经进行了较系统的研究^[11-13], 但对该合金氧化行为的研究还有待于进一步深入进行^[14,15]。针对此, 本实验研究 FeCrNiAl 系合金的高温氧化行为, 研究氧化行为的热力学和动力学, 对不同温度下合金氧化物相结构及形貌和成分进行系统表征, 并分析合金的抗氧化机理。

1 实 验

本合金采用纯度大于 99% 的 Fe、Cr、Ni、Al 等元素纯金属经真空熔炼制备而获得。熔炼设备采用 VIM/L-50 真空感应熔铸炉。

抗氧化试验标准依据 HB5258-2000《钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法》。先采用线切割切取尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样, 用机械研磨的方式将试样表面打磨光亮, 采用游标卡尺测定试样尺寸并计算表面积。采用乙醇超声清洗试样表面, 静置 0.5 h 后称量试样质量。称重设备为 JS120 型分析天平, 感量为 0.1 mg。高温氧化增重试验采用高温箱式电阻炉。采用 XRD 和 SEM 进行形貌和物相分析。

分别在 800, 900, 950 和 1000 °C 进行恒温氧化试验。分别在 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 h 下取样, 冷却到室温称重, 计算合金单位面积的增重 ΔG 。

$$\Delta G = (m_2 - m_1) / S \quad (1)$$

式中, m_1 为试验前试样与坩埚的总质量, 单位 g; m_2 为试验后试样与坩埚的总质量, 单位 g; S 为试样的总面积, 单位 m^2 。

平均氧化速度(\bar{K}^+)的计算方法:

$$\bar{K}^+ = \Delta G / t \quad (2)$$

式中, \bar{K}^+ 为平均氧化速率; ΔG 为氧化增重; t 为氧化时间。

收稿日期: 2017-09-14

作者简介: 刘 勇, 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86413792, E-mail: lyonghit@hit.edu.cn

2 结果及讨论

2.1 氧化动力学

采用 50~100 h 时间间隔内试样的质量增加值, 按照式 (1) 计算平均氧化速率, 计算结果见表 1。可见, 该合金在 800~1000 °C 下都是完全抗氧化的。随着氧化温度的提高, 合金 100 h 单位面积平均氧化速率先增加后减小, 1000 °C 的平均氧化速率小于 800 °C 下的平均氧化速率。

合金在不同温度下单位面积氧化增重与氧化时间关系如图 1 所示。由图可见, 1000 °C 与其它温度的增重曲线比较, 合金的增重主要集中在 10 h 以前, 10 h 以后氧化层质量几乎没有增加。分析 950 °C 下的氧化增重曲线得出, 合金的氧化过程在氧化 50 h 之后基本已经完成; 而在 1000 °C 下, 合金在氧化 10 h 后, 合金氧化增重量也基本不变。因而在借助氧化增重曲线分析合金的高温氧化动力学时, 仅选取合金发生氧化过程的阶段。对于 950 °C, 选取 0~50 h; 1000 °C 选取 0~10 h。同时从图 1 也可以看出, 氧化试验温度从 800 到 950 °C 时, 合金 100 h 单位面积氧化增重增大, 而 1000 °C 长时间氧化后单位面积氧化增重小于 900 和 950 °C 下的增重, 显示了在该温度下具有较好的抗氧化性能。

从图 1 可以看出, 各个温度下试样单位面积的氧化增重与氧化时间的关系满足抛物线规律, 即氧化增重的平方与时间成正比, 可写为:

$$y^2 = K_T t + C \quad (3)$$

式中, y 为单位面积的增重; K_T 为速度常数; C 为常数。

利用试验得到的数据, 做出氧化增重平方 $(\Delta G)^2$ 与氧化时间 t 的关系图, 如图 2 所示。二者符合线性关系。

采用线性拟合得到拟合直线的斜率和截距分别对应式 (3) 中的氧化速率常数 K_T 和常数 C , 具体数值见表 2。

表 1 合金在不同温度下抗氧化性能评定

Table 1 Oxidation resistance of alloys at various temperatures

Temperature/°C	Rate/g·m ⁻² ·h ⁻¹	Evaluation
800	0.018	Completely oxidation-resistant
900	0.065	Completely oxidation-resistant
950	0.031	Completely oxidation-resistant
1000	0.009	Completely oxidation-resistant

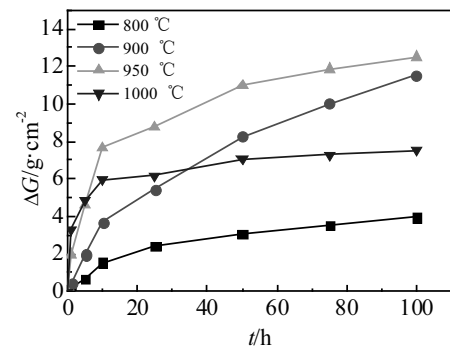


图 1 合金不同温度下单位面积氧化增重曲线

Fig.1 Oxidation increment of mass in unit area at various temperatures

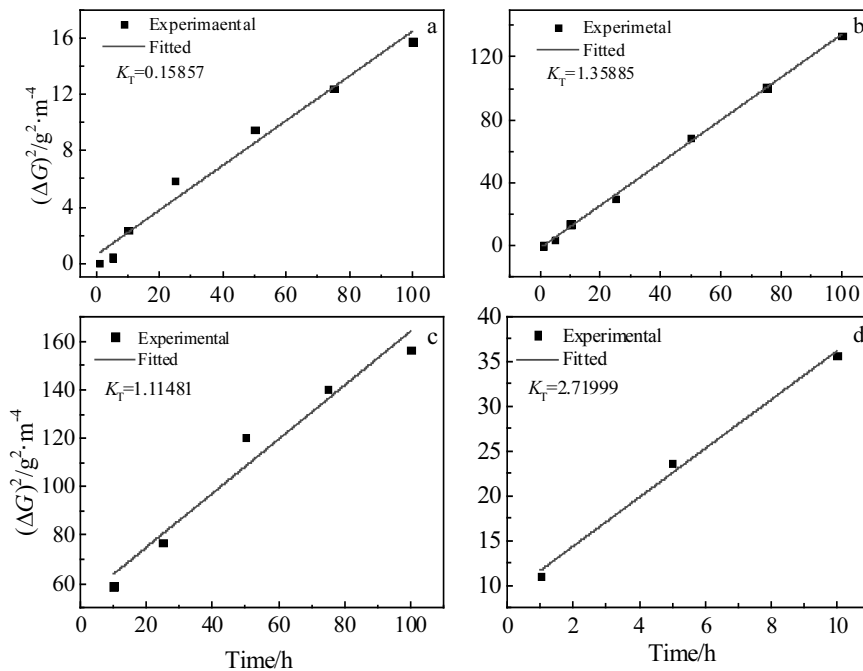


图 2 合金不同温度下高温氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation dynamics curves at high temperatures: (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, and (d) 1000 °C

2.2 氧化激活能的计算

氧化膜的生长符合抛物线规律, 满足 Arrhenius 规律, 即氧化速率常数满足以下关系:

$$K_T = A \exp(-Q/RT) \quad (4)$$

式中, A 为指前因数; Q 为氧化反应激活能; R 为气体常数; T 为热力学温度。

对式 (4) 两边取对数, 得到:

$$\ln K_T = \ln A - Q/RT \quad (5)$$

对不同温度下拟合得到的氧化速率常数求对数, 绘制 $\ln K_T - (1/T)$ 关系图, 如图 3 所示。通过线性拟合计算得到氧化速率常数满足关系式:

$$K_T = 2.745 \exp(-167507/RT) \quad (6)$$

可以得到合金的氧化激活能 Q 为 167.507 kJ/mol。

2.3 氧化组织

对于 800, 900, 950, 1000 °C 氧化 100 h 后的合金试样的氧化膜进行 XRD 物相分析和能谱分析, 研究不同温度下合金的氧化产物的组成和形貌及其对合金抗氧化性能的影响。图 4、图 5 分别为不同状态下氧化膜的 XRD 分析结果和微观形貌图。

2.3.1 800 °C 氧化层分析

从图 4a 中 XRD 结果可知, 800 °C 下氧化膜的成分主要是 Cr_2O_3 和 TiO_2 。同时由于 800 °C 下, 合金的氧化速率较低, 使得形成的氧化膜厚度很薄, 在 XRD 分析中, 金属基体两种 bcc 结构特征峰也会显现出来。从图 5a 可以明显地看出 800 °C 下, 氧化膜可以分成 A、B、C 3 个区域, A 区域对应于合金铸态的枝晶间组织,

B 区域对应合金铸态的枝晶内组织, C 区域代表未被氧化的区域。同时 A 区域形成的氧化物厚度明显大于 B 区域的厚度。采用能谱分析, 进一步研究 A、B 区域分别对应的氧化产物。能谱分析区域和结果如图 6 和表 3 所示。图 6a 为图 5a 中 A 区域高倍下的图片, 图 6b 为图 5a 中 B 区域高倍下的图片, 成分分析具体

表 2 合金在不同温度的氧化动力学方程

Table 2 Oxidation dynamics equations of alloys at various temperatures

Temperature/°C	Oxidation dynamics equations
800	$\Delta G^2 = 0.15857t + 0.60588$
900	$\Delta G^2 = 1.35885t - 1.62133$
950	$\Delta G^2 = 2.20827t + 16.13195$
1000	$\Delta G^2 = 2.71999t + 8.89508$

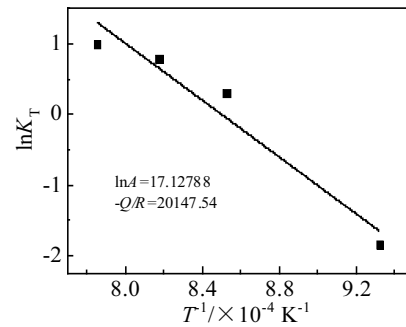


图 3 合金的 $\ln K_T - (1/T)$ 关系图

Fig.3 $\ln K_T$ as a function of $1/T$ in alloy

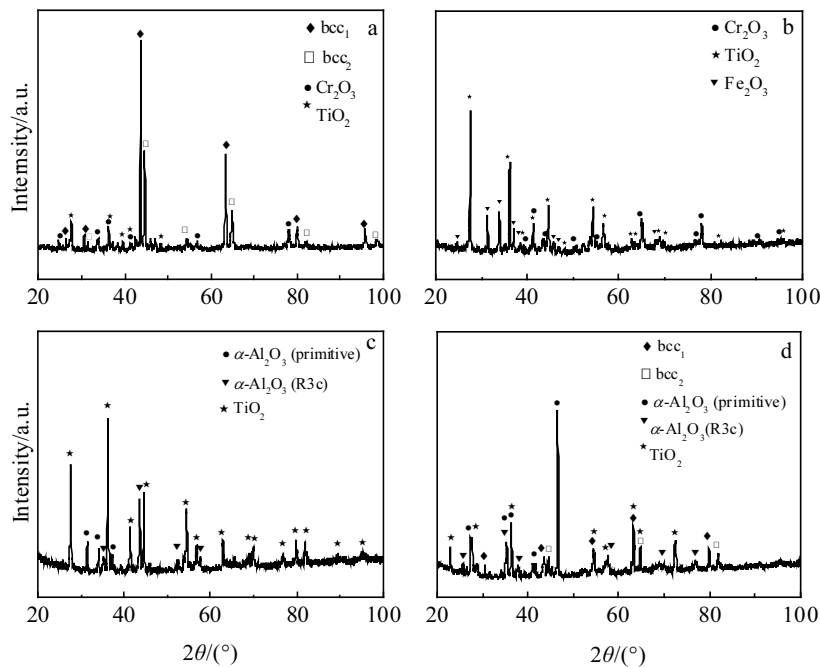


图 4 不同温度下合金氧化 100 h 后氧化物的 XRD 分析结果

Fig.4 XRD patterns of the oxides after oxidation at 100 h at various temperatures: (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, and (d) 1000 °C

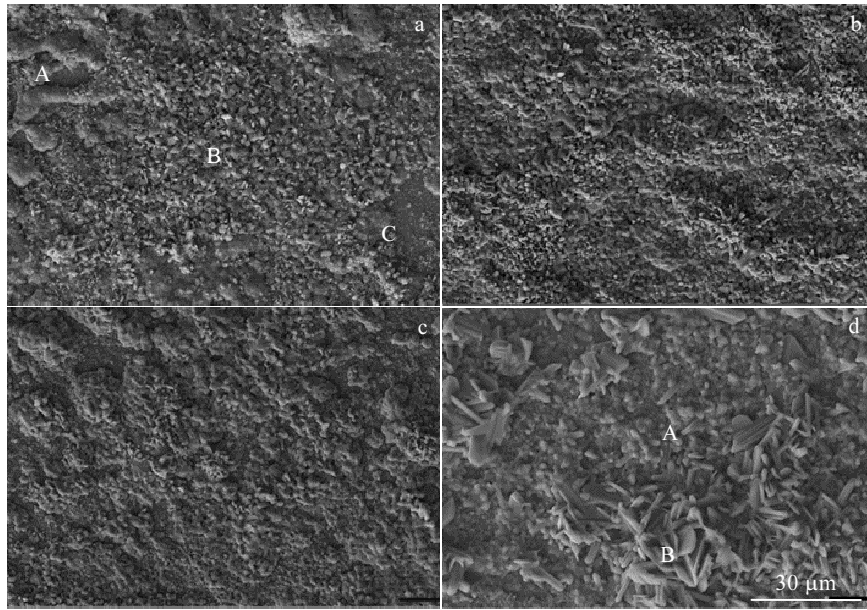


图 5 不同温度下合金氧化 100 h 后氧化物的形貌

Fig.5 Oxide morphologies after oxidation for 100 h: (a) 800 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C, and (d) 1000 °C

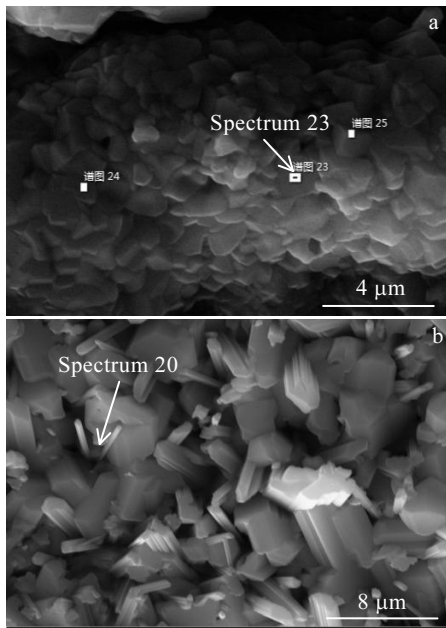


图 6 合金 800 °C 下氧化 100 h 后不同区域氧化物的成分分析区域

Fig.6 SEM images of the oxides in area A (a) and B (b) of Fig.5a

表 3 对应图 6 的 800 °C 下合金氧化物 EDS 分析
Table 3 Composition of oxide after oxidation at 800 °C in Fig.6 (ω/%)

Area	O	Ti	Cr	Al	Fe	Ni
A (spectrum 23)	36.2	19.5	26	0.7	15.6	2.0
B (spectrum 20)	49.7	47.3	1.5	0.8	0.6	0.2

结果见表 3。成分分析结果结合 XRD 的物相分析结果发现，枝晶内的氧化产物全部是棒状的金红石结构 TiO₂，而枝晶间氧化产物则主要是片层状、紧密相连的 Cr₂O₃ 和 TiO₂。形成的刚玉型 Cr₂O₃，是一种致密的氧化膜，金属离子在其中的扩散系数非常小，可有效阻止合金进一步氧化。这是 800 °C 下合金表现出完全抗氧化性和单位面积氧化增重质量很小的重要原因。

2.3.2 900 和 950 °C 氧化层分析

从图 5b 和图 5c 可以看出，900 和 950 °C 氧化 100 h 后形成的氧化膜基本已经完全覆盖在合金表面。采用 EDS 能谱分析得到氧化膜的成分分布如图 7 和表 4 所示。能谱分析结果结合 XRD 物相分析可以得到，900 和 950 °C 下形成的氧化膜中主要氧化物均为 TiO₂。此外，900 °C 下氧化膜中还包括 Cr₂O₃ 和 Fe₂O₃；而 950 °C 下氧化膜中还出现 α-Al₂O₃。α-Al₂O₃ 在所有的氧化产物中具有最优的热力学稳定性，且形成的膜致密，最大限度的阻碍离子在氧化膜中的传输。950 °C 在 50 h 具有较 900 °C 更优异的抗氧化性，主要原因就是在 950 °C 氧化 50 h 后，α-Al₂O₃ 逐渐覆盖住合金表面，阻碍了合金的进一步氧化。而随温度的升高 Cr₂O₃ 和 Fe₂O₃ 逐渐消失，主要是因为二者热力学稳定性较差，在高温空气中容易分解，以蒸气的形式散失。

2.3.3 1000 °C 氧化层分析

从图 1 合金单位面积氧化增重曲线可以看出，1000 °C 下合金的氧化增重集中在前 10 h，之后氧化物质量只有微量的增加。按照国标 HB5258-2000 的抗氧

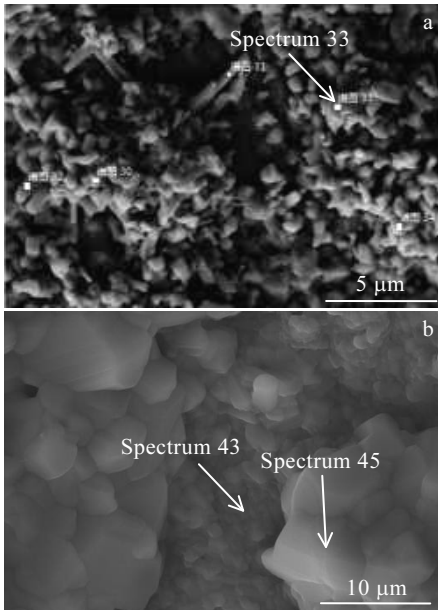


图 7 合金 900 和 950 °C 下氧化 100 h 后氧化物的成分分析区域
Fig.7 SEM images of the oxides in various areas after oxidation for 100 h: (a) 900 °C and (b) 950 °C

表 4 对应图 7 的合金氧化物成分分析

Table 4 Composition of oxide after oxidation at 900 and 950 °C in Fig.7 (at%)

Spectrum	O	Ti	Cr	Al	Fe	Ni
33(900 °C)	71.36	17.3	2.32	2.32	5.93	0.66
43(950 °C)	39.7	9.3	9.8	32.2	7.9	1.2
45(950 °C)	67.8	26.7	1.8	1.8	1.5	0.3

化评级标准计算得到 1000 °C 下的抗氧化性较 800 °C 更加优异。能谱点分析结果如图 8 和表 5 所示。能谱分析的结果印证了 XRD 结果, 1000 °C 下氧化膜组成只有 α -Al₂O₃ 和 TiO₂, 同时从氧化膜形貌可以看出, α -Al₂O₃ 几乎致密地分布于合金整个表面。图 9 是选取图 8 中致密氧化膜区域进行 EDS 面扫描分析的结果。从中可以看出, α -Al₂O₃ 膜致密地分布于合金表面。致密的 α -Al₂O₃ 在金属表面大面积的分布是合金在 1000 °C 下具有优异抗氧化性能的原因。

通过对合金在 800~1000 °C 下暴露 100 h 的氧化层 XRD 和能谱分析可知, TiO₂ 在每个温度下, 均有产生, 随着温度的升高 Cr₂O₃ 和 Fe₂O₃ 逐渐消失, Al₂O₃ 逐渐增多。这与各个组元纯金属的化学活泼性趋势是不一致的。这主要是因为高熵合金的高温氧化行为与纯金属的氧化行为是有差异的。对于纯金属的氧化过程, 金属与氧气的化学反应过程是氧化产物生成的主要控制因素, 因而对于纯金属而言, 氧化产物的生成顺序与金属的化学活泼性密切相关。但对于本研究的合金

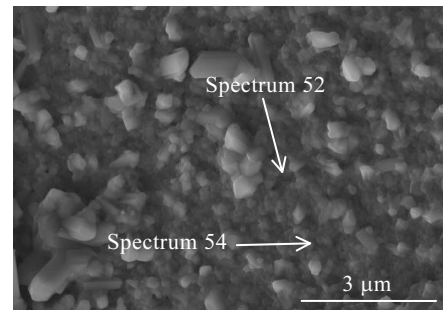


图 8 合金 1000 °C 下氧化 100 h 后氧化膜的成分分析区域
Fig.8 SEM image of the oxide in various fields after oxidation at 1000 °C for 100 h

表 5 对应图 8 的 1000 °C 下合金氧化物的成分分析

Table 5 Composition of oxide after oxidation at 1000 °C in Fig.8 (at%)

Area	O	Ti	Cr	Al	Fe	Ni
Spectrum52	74.0	18.0	1.0	5.8	0.4	0.2
Spectrum54	49.0	5.5	5.1	37.3	0.6	0.2

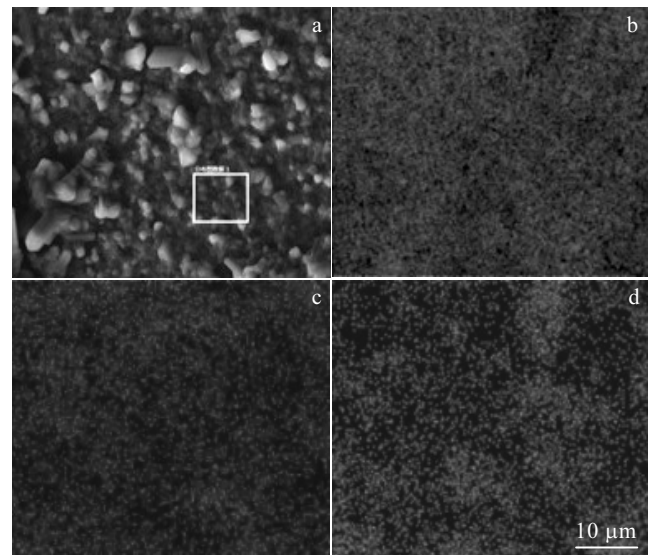


图 9 合金 1000 °C 下氧化 100 h 后氧化膜微区及 EDS 面扫描分析
Fig.9 Oxidation layer (a) and after EDS map scanning oxidation at 1000 °C for 100 h: (b) Al, (c) O, and (d) Ti

体系, 合金由简单的两相固溶体组成, Fe、Cr、Ni、Al 等以原子的形式固溶于固溶体晶格之中。高温氧化过程的控制因素不再是金属与氧气的化学反应难易程度, 而是金属离子通过晶格向金属表面的扩散速率。由于 Al 的原子尺寸比其它组元大, Al 在晶格中的迁移具有更大的势垒, 需要更高的激活能。因而对于该合金体系, Al₂O₃ 只有在较高的温度才能大量产生, 形成致密的氧化膜, 起到保护基体的作用。

3 结 论

1) FeCrNiAl 系高熵合金在 800~1000 °C 下都是完全抗氧化的, 随着氧化温度的提高, 合金 100 h 单位面积平均氧化速率先增加后减小, 在 1000 °C 的平均氧化速率小于 800 °C 的平均氧化速率。

2) 合金各个温度下试样单位面积的氧化增重与氧化时间的关系基本满足抛物线规律, 计算得到合金的氧化激活能 Q 为 167.507 kJ/mol。

3) 合金 800 °C 下枝晶内的氧化产物全部是棒状的金红石结构 TiO_2 , 而枝晶间氧化产物则主要是片层状、紧密相连的 Cr_2O_3 和 TiO_2 。

4) 900 和 950 °C 下形成的氧化膜中主要氧化物均为 TiO_2 , 900 °C 还含有 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 , 950 °C 氧化膜中则含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在 1000 °C 合金表面快速形成致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜, 使合金表现出更为优异的抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Zhang Yong, Qiao Junwei, Peter K Liaw. *Journal of Iron and Steel Research, International*[J], 2016, 23(1): 2
- [2] Lee Che-Fu, Shun Tao-Tsung. *Materials Characterization*[J], 2016, 114: 179
- [3] Li jinshan, Jia Wenjuan, Wang Jun. *Materials Design*[J], 2016, 95: 183
- [4] Sriharitha R, Mury B S, Kottada Ravi S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 583: 419
- [5] Yu Yuan(于 源), Xie Faqin(谢发勤), Zhang Tiebang(张铁邦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 862
- [6] Liu Yuan(刘 源), Chen Min(陈 敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [7] Pi Jinhong(皮锦红), Pan Ye(潘 冶). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 0232
- [8] Fan Yuhu(范玉虎), Zhang Yunpeng(张云鹏), Guan Hongyan(关红艳). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1127
- [9] Xie Hongbo(谢红波), Liu Guizhong(刘贵仲), Guo Jingjie(郭景杰). *Rare Metal*(稀有金属)[J], 2016, 40(4): 315
- [10] Fu Zhiqiang(付志强), Chen Weiping(陈维平), Fang Sicong(方思聪). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2412
- [11] Wei Ting(魏 婷), Chen Jian(陈 建), Wang Zhaoqiang(王兆强) *et al. Journal of Xi'an Technological University*(西安工业大学学报)[J], 2015, 35(2): 162
- [12] Lin Chun-Ming, Tsai Hsien-Lung. *Intermetallics*[J], 2011, 19: 288
- [13] Zhi Tang, Oleg N Senkov, Parish Chad M *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 647: 229
- [14] Butler Todd M, Weaver Mark L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 674: 229
- [15] Wu Bo(吴 波), Zhao Chunfeng(赵春凤), Yang Shangjin(杨上金). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3228

Oxidation Behaviors of FeCrNiAl High Entropy Alloy and Its Microstructure Evolution

Liu Yong^{1,2}, Zhu Jingchuan^{1,2}, Zhao Xiaoliang^{1,2}, Zhou Yi^{1,2}

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. National Key Laboratory for Metal Precision Hot Processing of Metals, Harbin 150001, China)

Abstract: The oxidation behaviors of FeCrNiAl high entropy alloy at high temperature were investigated, and the oxidation kinetics model was constructed. The phase structure, morphology and composition of the alloy were characterized by XRD, SEM and EDS, and the oxidation mechanisms were analyzed. The results show that the alloy is fully oxidation-resistant at 800~1000 °C. The average oxidation rate in 100 h increases with increasing temperature at first and then decreases; it at 1000 °C is smaller than the one at 800 °C. The relationship between mass increment and oxidation time for all temperatures meets the parabola function, and the oxidation active energy is calculated to be 167.507 kJ/mol. The oxidation products in dendrite at 800 °C are bar-shaped TiO_2 with rutile structure, while the interdendritic products are Cr_2O_3 and TiO_2 which is plate shaped. The oxidation products at 900 °C are TiO_2 , Cr_2O_3 and Fe_2O_3 , while TiO_2 and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 950 °C are observed. Only tight $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ film is obtained on the surface at 1000 °C, which results in excellent oxidation resistance.

Key words: high entropy alloy; FeCrNiAl alloy; high temperature oxidation

Corresponding author: Liu Yong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86413792, E-mail: lyonghit@hit.edu.cn