

Si 对 AlCoCrFeNi 高熵合金热腐蚀行为的影响

张平, 李远田, 张金勇, 陈正, 樊宇, 沈宝龙

(中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 采用真空电弧熔炼法制备了 AlCoCrFeNiSi_x($x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$)高熵合金, 利用 75%Na₂SO₄ + 25%NaCl (质量分数, 下同)热盐涂覆的方法, 对比研究了 Si 的添加及其含量对等摩尔比 AlCoCrFeNi 高熵合金在 950 °C 下热腐蚀行为的影响。结果表明: 经 100 h 热腐蚀后, 由于发生 Al 的选择性氧化, 合金表层相组成由 bcc 转变为 fcc。适量 Si 的添加, 会促使合金表面快速生成单一 Al₂O₃ 膜, 提高合金的热腐蚀抗力。但随着 Si 含量的增加, 合金表面生成了由 Al₂O₃ 和富 Cr-Fe-Co-Si 的尖晶石氧化物组成的混合氧化产物, 且在氧化膜内应力和腐蚀性介质(氧化-硫化-氯化)的协同作用下, 组织疏松易脱落, 合金发生严重的内氧化和内硫化。

关键词: 高熵合金; AlCoCrFeNi; Si 合金化; 热腐蚀

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)10-3640-08

高熵合金是近十多年来材料领域的研究热点, 其新颖的多主元成分设计特点, 简单的固溶体相结构, 加之独特的四大效应, 使其呈现出传统合金材料无法比拟的优异的综合性能^[1]。其中, AlCoCrFeNi 高熵合金是一种具有代表性的合金体系, 被认为是有望成为新一代服役于航空航天及核工业等热端环境的高温金属结构材料^[2]。为满足应用需求, 除了良好的高温力学性能外, 合金还应具备优良的抗高温氧化和抗热腐蚀性能^[3]。与传统镍基高温合金相比, AlCoCrFeNi 高熵合金中含有较高的抗氧化、抗腐蚀有益元素 Al 和 Cr。但 Butler 等^[2]的研究发现, AlCoCrFeNi 高熵合金的高温抗氧化性能却不够理想, 经 1050 °C 氧化 50 h 后合金表面生成了由 Cr₂O₃ 外层和 Al₂O₃ 内层构成的复合氧化膜, 且氧化膜粘附性较差, 易发生剥落。

对于典型的形成 Al₂O₃ 膜或涂层合金来说, 已有研究表明, Si 元素的添加可改变氧化膜生长机制, 改善氧化膜粘附性, 从而提高其抗氧化和抗热腐蚀性能^[4-8]。Sudiro 等^[9]报道了在 NiCrAlY 合金中, 添加 1at%~2at% 的 Si 可以明显提高氧化膜的抗剥落能力。苗小锋等^[10]研究结果表明, 在 CoCrAlY 合金涂层中添加 Si 元素, 高温下通过促使表面 Al₂O₃ 膜的形成能提高涂层抗高温氧化及抗热盐腐蚀性能。Shirvani 等^[11]在 IN738LC 镍基高温合金表面制备硅改性铝化物涂层, 热腐蚀结果表明, 涂层中至少需要 10%~13% (质量分数) Si 才能提高铝化物涂层的耐蚀性。在 AlCoCrFeNi

高熵合金中添加非金属元素 Si 后, 合金组织结构由单一 bcc 转变成 bcc+硅化物, 合金硬度和强度显著提高^[12-17]。Chen 等^[18]对比考察了 Al_{0.6}CrFeCoNi 和 Al_{0.6}CrFeCoNiSi_{0.3} 高熵合金在 800~1000 °C 下的氧化行为, 发现 Si 的添加促进了合金表面 Al₂O₃ 膜的形成。然而, Si 的添加对等摩尔比 AlCoCrFeNi 高熵合金高温热腐蚀行为影响的研究鲜见报道。

本工作采用真空电弧熔炼法制备了不同 Si 含量的 AlCoCrFeNiSi_x($x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$)高熵合金, 利用 75% Na₂SO₄ + 25% NaCl 热盐涂覆的方法, 对比研究 Si 的添加及其含量对等摩尔比 AlCoCrFeNi 高熵合金在 950 °C 下热腐蚀行为的影响, 探讨 Si 对合金耐腐蚀性能的影响机制。

1 实验

采用真空电弧熔炼法制备不同 Si 含量的 AlCoCrFeNiSi_x($x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$)高熵合金 (分别表示为 Si₀, Si_{0.2}, Si_{0.5}, Si_{0.8} 和 Si_{1.0}), 合金设计成分如表 1 所示。实验中所选用的 Al、Co、Cr、Fe、Ni 和 Si 原材料纯度均大于 99.9% (质量分数)。为保证铸锭成分均匀, 熔炼过程中合金至少翻转并重熔 6 次。将合金铸锭采用线切割加工成尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的试样, 依次用 80#~1500#砂纸打磨光亮, 采用乙醇超声波清洗 15 min, 然后冷风吹干备用。

配置 75%Na₂SO₄ + 25%NaCl 的混合盐溶液, 采用

收稿日期: 2021-03-11

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB2001204); 中央高校基本科研业务费 (2019XKQYMS10)

作者简介: 张平, 男, 1984 年生, 博士, 讲师, 中国矿业大学材料与物理学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: zhangping0095@cumt.edu.cn

表 1 AlCoCrFeNiSi_x(*x*=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0)高熵合金名义成分

Table 1 Nominal composition of AlCoCrFeNiSi_x(*x*=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0) HEAs (at%)

Alloy	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Si
Si ₀	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	-
Si _{0.2}	19.23	19.23	19.23	19.23	19.23	3.85
Si _{0.5}	18.18	18.18	18.18	18.18	18.18	9.10
Si _{0.8}	17.24	17.24	17.24	17.24	17.24	13.80
Si _{1.0}	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67

涂盐法在合金试样表面均匀涂刷混合盐膜, 每次涂盐量约为 2 mg/cm²。热腐蚀实验是在 KSL-1500X 程控箱式电阻炉中进行的, 热腐蚀温度为 950 °C。采用不连续称重法测量合金的热腐蚀动力学曲线, 分别选取 5、10、20、50 和 100 h 为取样时间间隔。采用精度为 0.0001 g 的分析天平进行称重, 随后再次涂盐进行热腐蚀, 热腐蚀总时间为 100 h。

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 分析合金试样热腐蚀后的腐蚀产物, 通过配有能谱仪 (EDS) 的扫描电镜 (SEM, SU3500) 进行合金试样热腐蚀后的表面、横截面微观形貌及微区成分分析。

2 结果与讨论

2.1 热腐蚀动力学

图 1 为 AlCoCrFeNiSi_x(*x*=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0)高熵合金在 950 °C 下的热腐蚀动力学曲线及腐蚀 100 h 后的宏观形貌。可见, 5 种合金均呈现前 20 h 腐蚀增重显著, 而 20~100 h 期间腐蚀增重不同程度减缓, 其中 Si_{0.2} 合金增重最小, Si_{1.0} 合金增重相对较大, Si₀, Si_{0.5} 和 Si_{0.8} 合金的腐蚀增重相近。从腐蚀 100 h 后的宏观形貌也可以看出, 除了 Si_{0.2} 合金以外, 其他合金均出现不同程度的腐蚀产物剥落现象。可见, 适量 Si 的添加有利于提高 AlCoCrFeNi 高熵合金的抗热腐蚀性能。

采用下列方程对 5 种合金的热腐蚀动力学曲线进行拟合:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right) = k_p t^n \quad (1)$$

式中, $\Delta m/A$ 表示单位面积上的质量变化 (mg cm⁻²), t 是腐蚀时间 (h), k_p 是腐蚀速率 (mg cm⁻² h⁻¹), n 是时间系数, 拟合结果如表 2 所示。可见, 5 种合金的热腐蚀动力学曲线均遵循类抛物线法则, 即合金热腐蚀进程分为 2 个阶段, 腐蚀氧化速度较快的起始阶段 (k_{in}) 和较为平稳的增长阶段 (k_{fi})。但结合合金实际热腐蚀过程发现, 部分合金在热腐蚀进程后段会出现腐蚀产物开裂、剥落或挥发等现象, 因此后阶段的腐蚀增重放缓并不能直接说明是因为合金表面生成了具有一定保护能力的氧化物膜。

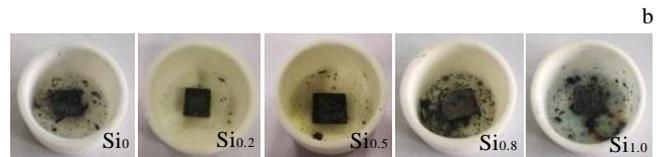
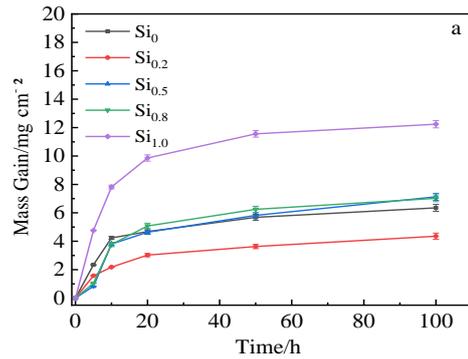


图 1 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金的热腐蚀动力学曲线及腐蚀 100 h 后的宏观形貌

Fig.1 Dynamic curves (a) and macroscopic morphologies after 100 h corrosion (b) of AlCoCrFeNiSi_x HEAs during hot corrosion

表 2 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金热腐蚀动力学曲线的 n 和 k_p 拟合值

Table 2 Fitted k_p (mg cm⁻²h⁻¹) and n values of dynamic curves of AlCoCrFeNiSi_x HEAs during hot corrosion

Alloy	$k_{in}/\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$	n	$k_{fi}/\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$
Si ₀	1.38±0.53(0~20 h)	0.42±0.15	≤0.03(20~100 h)
Si _{0.2}	0.73±0.01(0~20 h)	0.47±0.01	≤0.03(20~100 h)
Si _{0.5}	1.01±0.55(0~50 h)	0.46±0.16	≤0.03(50~100 h)
Si _{0.8}	1.06±0.52(0~50 h)	0.47±0.14	0.02(50~100 h)
Si _{1.0}	2.39±0.50(0~20 h)	0.48±0.08	≤0.06(50~100 h)

2.2 热腐蚀产物及结构

图 2 为 AlCoCrFeNiSi_x(*x*=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0)高熵合金铸态和经 950 °C 热腐蚀 100 h 后的 XRD 图谱。由图 2a 可见, 5 种合金的铸态组织均主要由 bcc 相组成, 但当 $x \geq 0.8$ 时, 开始检测到硅化物相的衍射峰, 且随 Si 含量的增加, 硅化物相的特征峰增强。由图 2b 可见, 腐蚀 100 h 后, 合金表面的腐蚀产物主要为 Al₂O₃, 尖晶石相 (NiCr₂O₄, FeCr₂O₄ 等) 以及硫化物 Cr₂S₃ 等。由于部分腐蚀产物的脱落, 还检测到了残余基体的相结构, 为 fcc 和 Cr₃Ni₅Si₂ 硅化物相。Zhu 等^[16] 报道了 AlCoCrFeNiSi_x(*x*=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)高熵

合金的组织结构, Si_0 , $Si_{0.2}$, $Si_{0.4}$ 和 $Si_{0.6}$ 合金的铸态组织均为单一的 bcc 相, 而 $Si_{0.8}$ 和 $Si_{1.0}$ 合金主要由 bcc+硅化物相组成, 且随 Si 含量的增加, 硅化物相在晶界处富集的趋势增大。Cheng 等^[12]的研究结果也表明, $Al_{0.3}CoCrFeNiSi_x(x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0)$ 高熵合金中 Si 的添加促进了 fcc 向 bcc/B2 相的转变, 且随着 Si 含量的增加, 合金内元素偏析严重, $Si_{0.8}$ 和 $Si_{1.0}$ 合金中观察到大量沿晶界分布的针状或板条状硅化物。本研究中 Si 的添加对等摩尔比 AlCoCrFeNi 高熵合金的组织结构也呈现出类似的影响。但经 950 °C 热腐蚀 100 h 后发现, 合金原基体相 bcc 的衍射峰消失, fcc 相出现, 这表明合金的相结构发生了 bcc 向 fcc 的转变。Wang 等^[19]在分析 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金的组织时发现, 当 Al 含量较低时 ($Al_0 \sim Al_{0.4}$), 合金组织为 fcc 相; Al 含量超过 $Al_{0.5}$ 时, bcc 相开始出现, 且随 Al 含量的增加, bcc 相增多; Al 含量较高时 ($Al_{0.9} \sim Al_{2.0}$), 合金由单一的 bcc 相组成。Chen^[18]等在考察 $Al_{0.6}CrFeCoNi$ 高熵合金的氧化行为时也发现, 合金表面富 Al 的 bcc 相会发生选择性氧化, 由于 Al 的消耗导致相变的发生。

图 3 是 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金 950 °C 热腐蚀 100 h 后的表面形貌。 Si_0 合金表面的腐蚀产物发生严重剥落, 如图 3a 所示, EDS 分析结果表明腐蚀产物主要是 Al_2O_3 和富 Cr-Fe-Co 的尖晶石氧化物, 而裸露基体 (标记 P₁) 的化学成分为 27.7Al-25.4Ni-24.6Co-9.8Fe-6.7O-2.8S-2.3Cr-0.4Na -0.3Cl (at%), 可见发生了明显的内腐蚀现象。由图 3b 可见, $Si_{0.2}$ 合金表面覆盖了一层相对致密的腐蚀产物膜 (标记 P₂), EDS 分析结果表明其化学成分为 60.8O-35.4Al-1.2Cr-1.2Na-0.5Si-0.3Fe-0.3S-0.2Ni-0.1Cl (at%), 可确定为 Al_2O_3 。此外, 在该 Al_2O_3 膜表面还观察到了大量针状或晶须状氧化物, 推测其为 $\theta-Al_2O_3$ 。 $\theta-Al_2O_3$ 是一种亚稳态氧化物, 氧化过程中会再转化为稳定的 $\alpha-Al_2O_3$ ^[20]。如图 3c 所示, $Si_{0.5}$ 合金表面的腐蚀产物也有明显的脱落, 对未脱落腐蚀产物 (标记 P₃) 进行 EDS 成分分析, 结果为 50.3O-43.0Al-5.1Cr-0.7S-0.3Co-0.2Fe-0.2Cl-0.1Ni-0.1Si (at%), 可见为 Al_2O_3 。而凸起处 (标记 P₄) 的成分为 28.2Cr-17.2O-15.1Fe-14.7Co-14.0Si-8.0Ni-2.1Al-0.4Na-0.3S (at%), 为含 Cr, Fe, Co 和 Si 的混合氧化物。此外, 在裸露的金属基体上还观察到了大量的蚀坑。由图 3d 和 3e 可知, $Si_{0.8}$ 和 $Si_{1.0}$ 合金表面生成的腐蚀产物比 $Si_{0.5}$ 合金的剥落更为严重。由于熔盐中的 S 和 Cl 向基体内部的侵入, 残留合金表面出现了大量环形凹坑及点状蚀坑。EDS 结果表明蚀坑内的腐蚀产物主要由 Al_2O_3 , 混合尖晶石氧化物 (标记 P₅, 30.0O-18.2Cr-15.2Si-13.1Ni-12.3Co-7.7Fe-2.9Al-0.5S-0.1Na, at%) 和

Cr_2S_3 硫化物 (标记 P₆, 35.4Cr-35.3S-15.9O-11.9Al-0.5Co-0.5Fe-0.3Ni-0.2Si, at%)。

图 4 为 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金 950 °C 热腐蚀 100 h 后的截面 BSE 像。图 5 为其截面元素面分布。为避免金相样品制备时表面腐蚀产物的脱落, 对样品表面进行镀镍保护。由图 4a 可见, Si_0 合金表面的腐蚀产物主要由不连续的 Al_2O_3 和尖晶石氧化物组成, 且该层组织疏松, 与基体粘附性差, 易发生脱落, 在腐蚀过程中对基体的保护性较差。在基体中观察到了一层厚度约为 300 μm 的内腐蚀区, 其内分布着大量深灰色颗粒状腐蚀产物, EDS 结果表明其主要为富 Cr 的硫化物 (Cr_2S_3)。结合图 5a 所示的该合金横截面元素面分布情况可知, 不连续的 Al_2O_3 膜下存在一层厚度约为 120 μm 的贫 Al 区。该贫 Al 区的存在说明热腐蚀过程中, 合金表面发生了 Al 的选择性氧化, Al 优先外扩散出去参与氧化, 并导致合金表面区域的组织由原来的 bcc 转变为 fcc^[18,19]。 $Si_{0.2}$ 合金经 100 h 热腐蚀后表面的腐蚀产物膜厚约 25 μm , 组织致密连续, 且与基体结合牢固, 如图 4b 所示。结合图 5b 所示的该合金横截面元素面分布情况可知, 该腐蚀产物膜主要由 Al 和 O 元素组成, 为单一的 Al_2O_3 膜。在该 Al_2O_3 膜下的基体内部也分布有少量的富 Cr 和 S 的内腐蚀产物。根据图 4c 和 4d 可知, $Si_{0.5}$ 和 $Si_{0.8}$ 合金的表面腐蚀产物也表现为以 Al_2O_3 为主, 夹杂尖晶

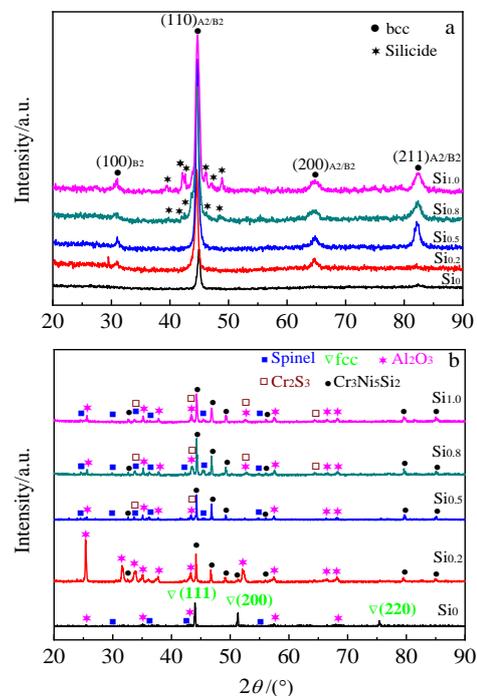


图 2 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金铸态和 950 °C 腐蚀 100 h 后表面的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of AlCoCrFeNiSi_x HEAs of as-cast state (a) and after 100 h corrosion at 950 °C (b)

石氧化产物的混合氧化物层,且在该氧化物层下的合金内部观察到大量的环形及点状蚀坑。结合 Si_{0.5} 合金腐蚀 100 h 后的横截面元素面分布 (如图 5c 所示) 可知,该混合氧化物层对腐蚀介质 O 和 S 的阻碍作用有限,合金内发生了较为严重的内氧化及内硫化。Si_{1.0} 合金在腐蚀 100 h 后的被腐蚀情况最为严重,如图 4e 和图 5d 所示。合金表面生成的混合氧化物层呈层片状剥落,而

合金内的内氧化区也是沿层片分布,内氧化产物主要以 Al₂O₃ 为主。

2.3 热腐蚀机制

AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金在 950 °C 熔盐中的热腐蚀,是一种合金表面经选择性氧化后的加速腐蚀过程。由 NaCl-Na₂SO₄ 二元相图可知,NaCl 和 Na₂SO₄ 形成 75% Na₂SO₄+25%NaCl 混合体系时,混合盐熔点降低。因此,

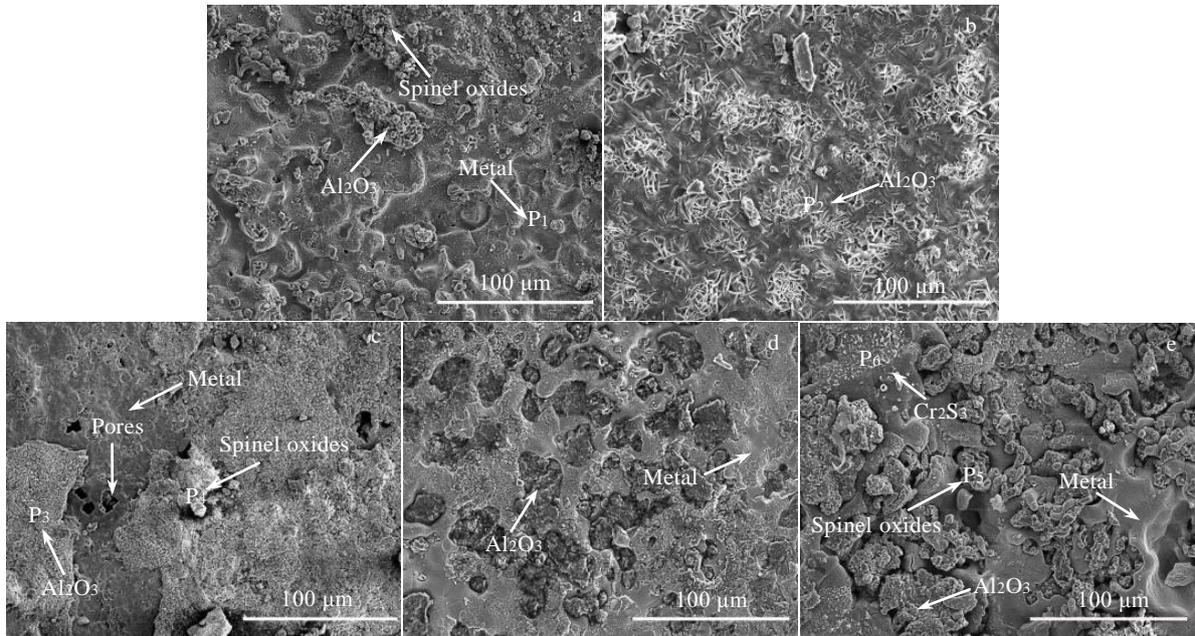


图 3 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金 950 °C 腐蚀 100 h 后的表面 SEM 形貌

Fig.3 SEM surface morphologies of AlCoCrFeNiSi_x HEAs after 100 h corrosion at 950 °C: (a) Si₀, (b) Si_{0.2}, (c) Si_{0.5}, (d) Si_{0.8}, and (e) Si_{1.0}

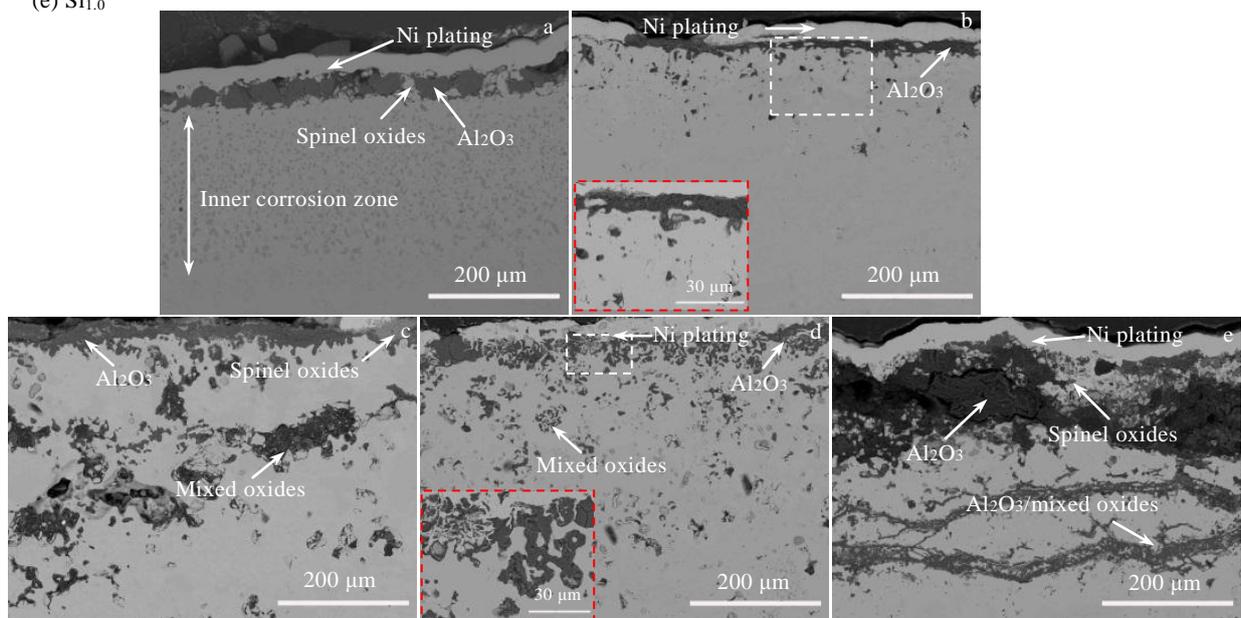
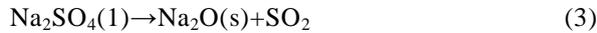
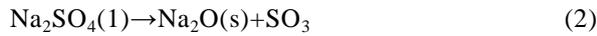


图 4 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金 950 °C 腐蚀 100 h 后的横截面 BSE 像

Fig.4 Cross-sectional BSE images of AlCoCrFeNiSi_x HEAs after 100 h corrosion at 950 °C: (a) Si₀, (b) Si_{0.2}, (c) Si_{0.5}, (d) Si_{0.8}, and (e) Si_{1.0}

在 950 °C 热腐蚀试验时，合金表面的盐膜是以熔融的液态存在，从而导致在熔盐/金属界面上发生一些特殊的反应^[21]。熔盐中的腐蚀产物除了氧化物外还有硫化物，参与反应的 S 元素主要来源于 Na₂SO₄ 的高温分解^[22,23]：



随着反应的不断进行，SO₃ 分压不断增大，O₂ 分压持续减小。因此，熔盐腐蚀实际上是一个高硫、低氧势体系，故存在以下热力学平衡：



此外，NaCl 的存在将极大提高 Na₂SO₄ 的腐蚀能力。一方面，通过反应式 (5) 生成的 Cl₂ 能穿透腐蚀产物膜到达金属基体。另一方面，Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 等氧化物会与 NaCl 反应 (式(6), (7), (8)) 生成挥发性产物，如 CrCl₃ 和 CrO₂Cl₂ 等^[24]，使氧化膜局部溶解，破坏其连续性。可见该腐蚀环境下，即使形成了具有保护性的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 氧化膜，其致密性也较差，O₂、S 和 Cl₂ 等腐蚀介质可穿透该氧化膜与合金基体反应。

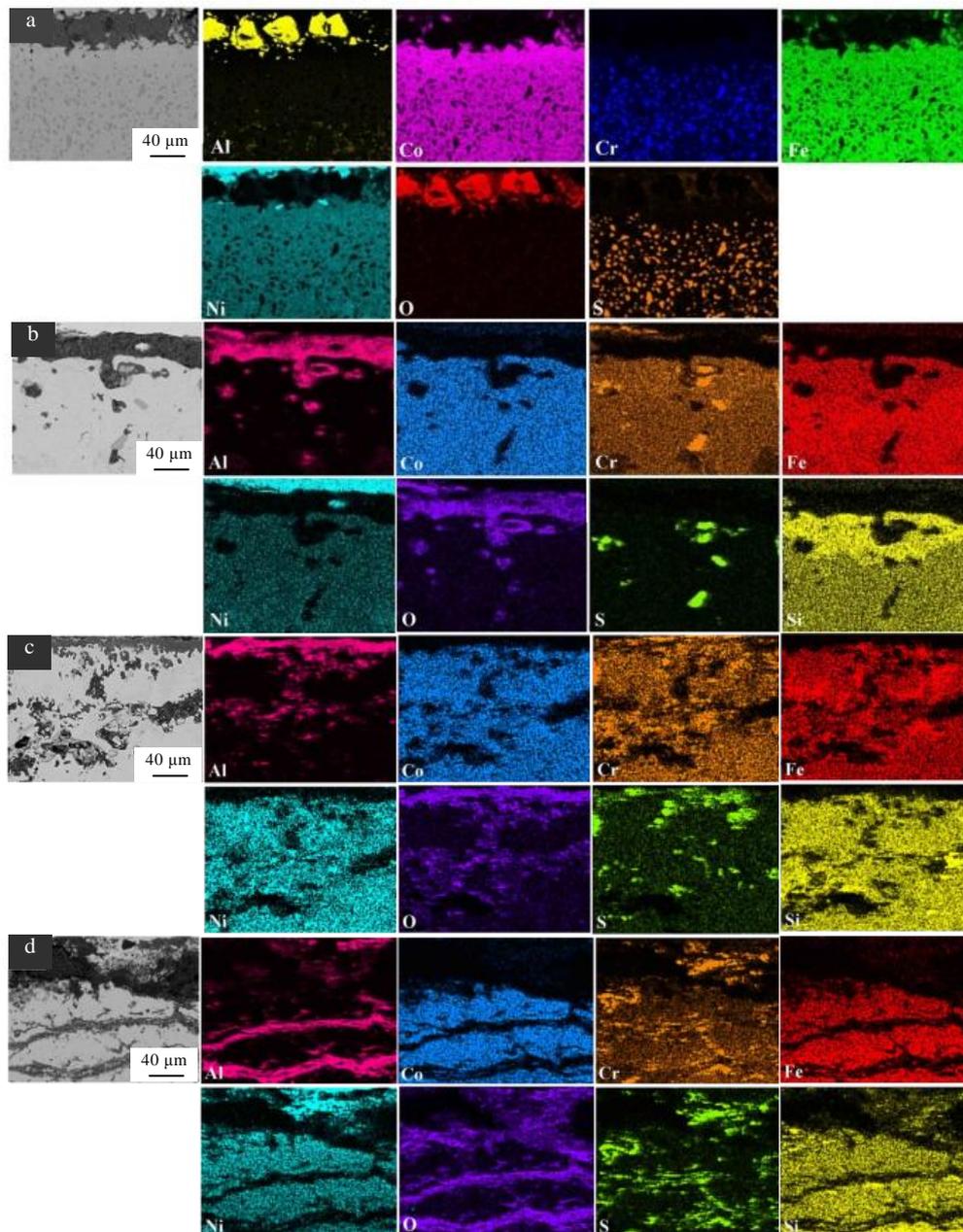
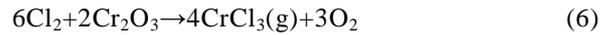


图 5 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金 950 °C 腐蚀 100 h 后的截面 EDS 元素面分布

Fig.5 EDS element mappings of the cross-section of AlCoCrFeNiSi_x HEAs after 100 h corrosion at 950 °C: (a) Si₀, (b) Si_{0.2}, (c) Si_{0.5}, and (d) Si_{1.0}

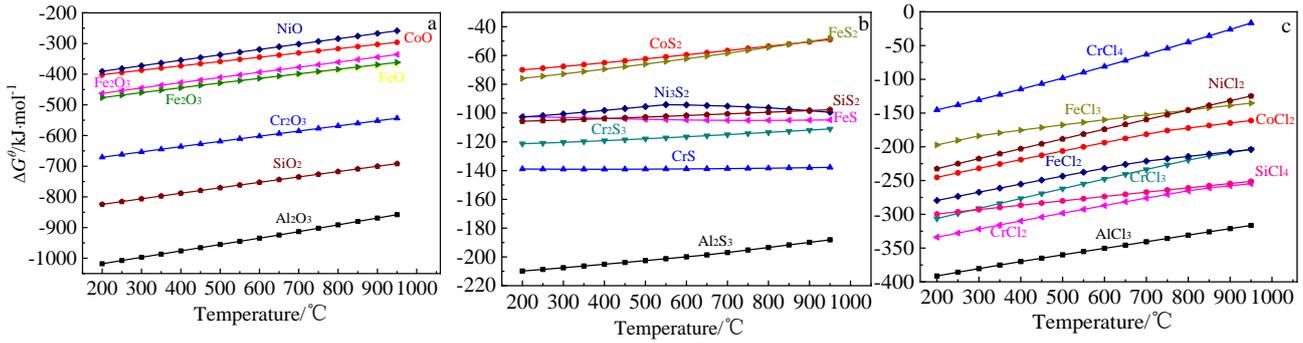
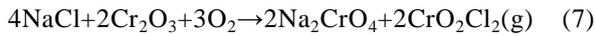
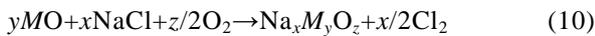


图 6 200~950 °C 主要腐蚀产物 (氧化物、硫化物和氯化物) 标准吉布斯自由能随温度变化

Fig.6 Standard Gibbs free energy changes of main corrosion products with temperature: (a) oxides, (b) sulfides, and (c) chlorides



在本研究中, 混合盐在每个取样时间段被反复沉积在合金试样表面, 即腐蚀过程中 NaCl 和 Na₂SO₄ 的供给量保持充足。考虑到在整个热腐蚀过程中会不断发生氧化, 而由 NaCl 和 Na₂SO₄ 反应产生的 Cl₂、S、SO₂ 和 SO₃ 又均被视为强腐蚀催化剂, 因此, 如式 (9), 式 (10) 和式 (11) 所示 ($M=\text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Si}$) [25], 950 °C 的热腐蚀过程是一个氧化-硫化-氯化协同作用的结果。



通常, 合金的热腐蚀过程都会由一个腐蚀速率缓慢

的初始阶段和一个快速的灾难性阶段组成^[26]。在初始阶段, 合金中与氧亲和力高的活性元素 (如 Al、Cr、Si 等) 会被熔盐和环境中的 O₂ 氧化。合金表面氧化物的形成与各元素氧化物生成的吉布斯自由能密切相关。根据 200~950 °C 下几种主要腐蚀产物标准吉布斯自由能 (图 6) 可知, 等摩尔比 AlCoCrFeNi 高熵合金中的 Al 元素首先发生选择性氧化生成 Al₂O₃。而 Al₂O₃ 能否迅速覆盖合金表面且保持完整性是决定合金热腐蚀抗力的关键。

如图 3 和图 4 所示, 本研究的 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金中, 只有 Si_{0.2} 合金经腐蚀 100 h 后表面仍存在有连续致密的 Al₂O₃ 膜, 而其他合金均为 Al₂O₃ 和不同尖晶石氧化物组成的混合氧化物膜。这与合金的组织结构和热腐蚀过程有关, 图 7 给出了合金的热腐蚀机制示意图。

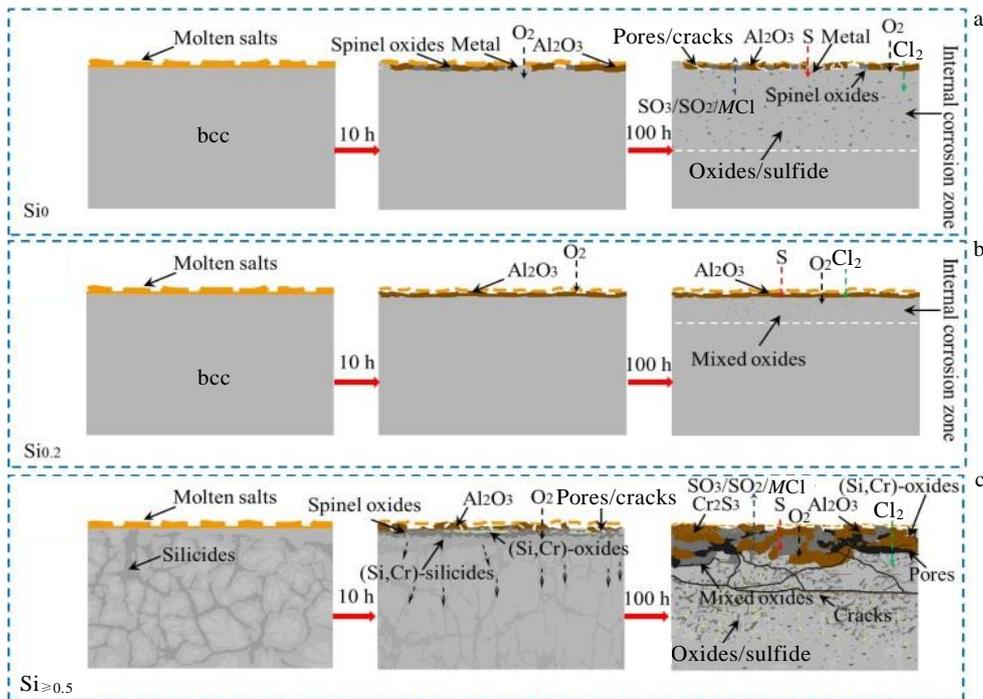


图 7 AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金在 950 °C 下的热腐蚀行为示意图

Fig.7 Schematic illustration of hot corrosion behavior of AlCoCrFeNiSi_x HEAs at 950 °C: (a) Si₀, (b) Si_{0.2}, and (c) Si_{≥0.5}

Si₀合金和 Si_{0.2}合金均为单一的 bcc 结构, 在热腐蚀初始阶段, 相比于 Si₀合金, 固溶态 Si 的存在降低了 bcc 相中 Al 选择性氧化生成 Al₂O₃的临界浓度^[27,28]。合金表面连续致密 Al₂O₃膜的快速形成有助于提高其后续的抗热腐蚀能力。因此, Si_{0.2}合金基体中的内氧化和内硫化现象显著降低。但在高 Si 合金中 (Si_{≥0.5}), 固溶 bcc 相中的 Si 含量降低, Si 主要以硅化物相 (如 Cr₃Si) 形式分布于晶界处。这就使得 Al 选择性氧化生成单一 Al₂O₃的优势消失, 而其他与氧亲和力较强的元素参与氧化, 最终生成了复杂的混合氧化物膜。随着腐蚀进程的推进, 该混合氧化物膜逐渐增厚, 且由于各氧化物的热物性差异, 导致氧化膜因内应力较大发生开裂, 失去对内部合金的保护能力。

随着腐蚀的进行, 熔盐内 O 不断被消耗, Cl 和 S 的相对含量逐渐增加。Cl 与已生成的氧化产物或金属元素反应生成挥发性的氯化物, 进一步导致氧化膜的疏松和剥落; 而 S 和 O 则通过氧化膜晶/相界面或微裂纹扩散至合金基体, 产生了大量的内硫化物和内氧化物。可见, 在热腐蚀初始阶段, 一旦合金表面未能快速形成具有保护能力的氧化膜, 后期在强腐蚀性介质 O, Cl 和 S 的共同作用下, 合金将发生严重的内腐蚀现象。

3 结 论

1) AlCoCrFeNiSi_x 高熵合金的热腐蚀动力学均呈现出腐蚀增重先快速增加后放缓的类抛物线规律, 其中 Si_{0.2}合金经 100 h 腐蚀后的增重最少, 且表面氧化膜致密完整。

2) 经腐蚀 100 h 后, Si_{0.2}合金表面生成了连续致密的单一 Al₂O₃膜, 而其他合金均为 Al₂O₃和不同尖晶石氧化物组成的混合氧化物膜, AlCoCrFeNi 高熵合金中适量 Si 的添加促进了 Al 的选择性氧化。

3) 热腐蚀过程中, 高 Si 合金表面生成的混合氧化物膜在生长应力和强腐蚀性介质 O, Cl 和 S 的协同作用下, 组织疏松易剥落, 无保护能力, 合金发生了严重的内腐蚀现象。

参考文献 References

- [1] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [2] Butler T M, Weaver M L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 674: 229
- [3] Hua Yunfeng(华云峰), Pan Wei(潘伟), Li Zhengxian(李争显) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(9): 220
- [4] Wang S, Wu Y, Ni C S *et al. Corrosion Science*[J], 2008, 69(5): 299
- [5] Jiang S M, Xu C Z, Li H Q *et al. Corrosion Science*[J], 2010, 52(2): 435
- [6] He H Y, Liu Z J, Wang W *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 100: 466
- [7] Guo M H, Wang Q M, Ke P L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(12): 3942
- [8] Wang Q M, Wu Y N, Ke P L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 186(3): 389
- [9] Sudiro T, Sano T, Kyo S *et al. Materials Transactions*[J], 2011, 52(3): 433
- [10] Miao Xiaofeng(苗小锋), Li Zhengqiu(李正秋), Wang Yuncheng(汪云程). *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2018, 10(3): 23
- [11] Shirvani K, Saremi M, Nishikata A *et al. Materials Transactions*[J], 2002, 43(10): 2622
- [12] Cheng P, Zhao Y H, Xu X T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 772: 138 681
- [13] Chen Y X, Zhu S, Wang X M *et al. Vacuum*[J], 2018, 150: 84
- [14] Liu Xiaotao, Lei Wenbin, Ma Lijuan *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 630: 151
- [15] Kumar A, Dhekne P, Swarnakar A K *et al. Materials Letters*[J], 2016, 188(1): 73
- [16] Zhu J M, Fu H M, Zhang H F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(27-28): 7210
- [17] Zhang C, Wu G F, Dai P Q. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2015, 24(5): 1918
- [18] Chen Lijia, Zhou Zheng, Tan Zhen *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 845
- [19] Wang W R, Wang W L, Wang S C *et al. Intermetallics*[J], 2012, 26: 44
- [20] Park S Y, Seo D Y, Kim S W *et al. Intermetallics*[J], 2016, 74: 8
- [21] Eliaz N, Shemesh G, Latanision R M. *Engineering Failure Analysis*[J], 2002, 9: 31
- [22] Thomas G, Brian G. *Oxidation of Metals*[J], 2015, 84(8): 567
- [23] Benjamin Grégoire, Montero X, Galetz M C *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 141(8): 211
- [24] Ma J, Jiang S M, Gong J *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 70(3): 29
- [25] Tsaur C C, Rock J C, Chang Y Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2005, 91(2-3): 330
- [26] Stringer J. *Materials Science and Technology*[J], 1987, 3: 482
- [27] Zhang Shuting, Du Kaiping, Ren Xianjing *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(9): 2652
- [28] Zhang Shuting, Du Kaiping, Ren Xianjing *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(10): 2807

Effect of Si Addition on Hot Corrosion Behavior of AlCoCrFeNi High Entropy Alloys

Zhang Ping, Li Yuantian, Zhang Jinyong, Chen Zheng, Fan Yu, Shen Baolong

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: AlCoCrFeNiSi_x($x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) high entropy alloys were prepared by vacuum arc melting. The effects of Si addition and its content on the hot corrosion behavior of AlCoCrFeNi alloys at 950 °C in mixed salt of 75%Na₂SO₄ + 25%NaCl (mass fraction) were investigated. The results show that the surface phase composition of the alloys changes from bcc to fcc due to selective oxidation of Al after 100 h hot corrosion. A single Al₂O₃ scale forms preferentially on the surface of the alloy by adding proper amount of Si, and the hot corrosion resistance of the alloy improves significantly. However, the mixed oxides scales mainly compose of Al₂O₃ and Cr-Fe-Co-Si enriched spinel oxides formed on the surfaces of the alloys with the increase of Si content. Under the synergistic action of the growth stress of mixed oxides scale and the multi-element corrosion medium (oxidization-vulcanization-chlorination), the oxide scales are loose and easy to fall off, and serious internal oxidation and vulcanization are observed in the alloys.

Key words: high entropy alloys; AlCoCrFeNi; Si alloying; hot corrosion

Corresponding author: Zhang Ping, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: zhangping0095@cumt.edu.cn