



Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 AlFeCrCoCu-X 高熵合金组织与高温氧化性能的影响

谢红波¹, 刘贵仲¹, 郭景杰²

(1. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004;

2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用非自耗真空电弧熔炼技术, 研究等摩尔 Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 AlFeCrCoCu 多组元高熵合金的组织结构、硬度及抗高温氧化性能的影响。结果表明: 6 组合金都是典型的树枝晶结构, 合金组织成分偏析严重, Cu 元素大量聚集在晶间, 其中, Ti 和 Zr 元素对合金的组织影响最大, 两组合金都伴随富 Cr 组织析出。合金具有较强的硬度, 其硬度均与添加元素原子半径成正比。热重分析实验表明: 合金具有较强的抗高温氧化能力, 在加热到 700 °C 以前, 质量几乎保持不变, AlFeCrCoCu 合金的抗高温氧化性能最好, 而第 6 元素的添加对合金的抗高温氧化能力不利。其中, V 和 Mo 元素的加入导致其产生的对应氧化物具有易挥发特性而严重地恶化合金的抗高温氧化性能。

关键词: 高熵合金; 显微组织; 硬度; 热分析; 高温氧化

中图分类号: TG113.12

文献标志码: A

Effects of Mn, V, Mo, Ti, Zr elements on microstructure and high temperature oxidation performance of AlFeCrCoCu-X high-entropy alloys

XIE Hong-bo¹, LIU Gui-zhong¹, GUO Jing-jie²

(1. Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Industrial University, Harbin 150001, China)

Abstract: A series of AlFeCrCoCu-X high-entropy alloys that X represents the Mn, V, Mo, Ti, Zr elements fabricated by an arc remelter were investigated by XRD, SEM, EDS, DSC and TG. The results show that 6 kinds of alloys exhibit dendritic structure, Cu preferentially segregates to the interdendritic regions, and the Cr-rich phase precipitates with adding Ti or Zr. The alloys have high hardness value, and their hardness increases with increasing the doped element radius. The alloys have strong ability to resist high temperature oxidation, their quality almost remain the same before heating to 700 °C. The high temperature oxidation resistance of AlFeCrCoCu alloy is the best, and doping elements can reduce the high temperature oxidation resistance, Mo-oxides and V-oxides are volatiles that disrupt the formation of a protection scale and deteriorate the high temperature oxidation resistance of alloys.

Key words: high-entropy alloy; microstructure; hardness; thermoanalysis; high temperature oxidation

高熵合金是近年来伴随大块非晶合金和金属间化合物发展起来的一类没有单一主导元素的新金属材料, 它由 5~13 种主要元素组成, 每种元素的摩尔分数控制在 5%~35%之间。已有的研究表明^[1-4], 高熵合金凝固后不仅不会形成数目众多的金属间化合物, 反

而会形成简单的 FCC 或 BCC 固溶体, 原因初步认为是高熵合金具有较高的混合熵抑制了金属间化合物的形成。高熵合金体系不但呈现出简单的微观结构, 而且具有优良的综合性能。适当设计合金的成分, 可以获得高硬度^[5]、高强度^[6]、耐磨耐蚀^[7-8]、抗高温氧

化^[9], 抗高温蠕变和电磁^[4]等特性组合的合金。目前, 已有部分性能优异的高熵合金应用在生产与生活中^[10-11], 如高熵合金钻头、高熵合金微机电元件、高熵合金高尔夫球头等。

高熵合金无论是理论研究还是新型合金的开发利用均具有重要意义。QIU 等^[12]对 AlFeCrCoCu 高熵合金做了深入的研究, 研究发现该合金是由 BCC 相和 FCC 组成的树枝晶结构, 并显示出了优异的耐腐蚀性能。王艳萍等^[13]在 AlFeCrCoCu 合金中添加等摩尔的 Ni 元素发现该合金是由 NiAl 金属间化合物相, (α -Fe, Cr)固溶体以及富 Cu 相构成, 并且具有很好的抗压缩性能。自从开展高熵合金的研究以来, 有关合金的抗高温氧化能力的研究鲜见报道, 本文作者在 AlFeCrCoCu 合金的基础上, 按原子半径从小到大的顺序依次添加等摩尔的 Mn(132pm)、V(135pm)、Mo(140pm)、Ti(145pm)、Zr(160pm)元素, 探究不同元素对合金组织结构和硬度的影响规律, 并用热重分析技术, 测试不同元素对合金在空气中的抗高温氧化性能影响, 为后续开展各种多组元高熵合金的研究提供理论指导。

1 实验

本实验原料均采用纯度大于 99.99%的金属 Al、Fe、Cr、Co、Cu、Mn、V、Mo、Ti 和 Zr 元素, 按照等摩尔比 AlFeCrCoCu-X(摩尔分数, %)合金成分配料, 在高纯氩气保护下采用 WK-II 非自耗电弧熔炼炉熔炼制备 8 g 左右的合金铸锭(合金的化学成分如表 1 所列)。为保证成分熔炼均匀, 每个合金铸锭反复熔炼 5 次, 让试样在水冷铜模中随炉冷却后取出。然后采用电火花线切割机把铸锭切成 2 组 10 mm×10 mm×2 mm 的合金薄片。

采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本株式会社(JEOL)的 JSM-5610 型扫

描电子显微镜(SEM)和成分分析仪(EDS)以及日本株式会社的 JSM-7800F 热场发射扫描电子显微镜对合金微观组织进行分析。用 Setaram 公司的 Q2000 差示扫描量热仪(DSC)对合金进行热分析, 得到合金的熔点及相变温度等信息。TG 实验所用仪器与 DSC 实验设备一样, 将研磨至 12~15 mg 左右的颗粒状样品(为了保证试验的准确性, 测试样品均取用不锈钢筛子过滤后的颗粒)置于热重分析仪中, 同时通入氧气和氩气(氧气吹扫速率 21 mL/min, 氩气吹扫速率 79 mL/min)模拟的标准大气, 以 20 ℃/min 升温速率由室温加热至 1100 ℃, 然后保温 60 min, 再以 40 ℃/min 的降温速率降至室温, 分析样品的质量增加比。使用 HV-1000 型显微硬度计测定合金的硬度, 每个试样取 20 次测试结果的平均值, 加载载荷为 19.6 N。

2 结果与分析

2.1 AlFeCrCoCu-X 合金的组织结构分析

图 1 和 2 所示为 AlFeCrCoCu-X 6 组合金的 XRD

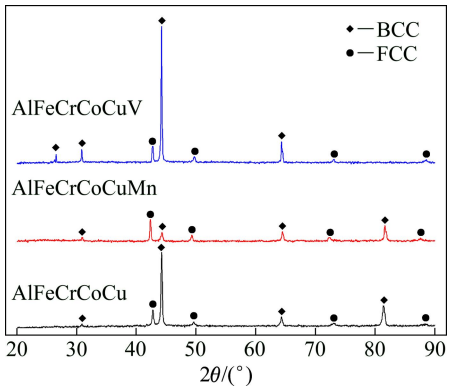


图 1 AlFeCrCoCu、AlFeCrCoCuMn 和 AlFeCrCoCuV 合金的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of AlFeCrCoCu, AlFeCrCoCuMn and AlFeCrCoCuV alloys

表 1 AlFeCrCoCu-X 高熵合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of AlFeCrCoCu-X high-entropy alloys

Alloy	Mole fraction/%					
	Al	Fe	Cr	Co	Cu	Mn/V/Mo/Ti/Zr
AlFeCrCoCu	20	20	20	20	20	—
AlFeCrCoCuMn	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
AlFeCrCoCuV	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
AlFeCrCoCuMo	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
AlFeCrCoCuTi	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
AlFeCrCoCuZr	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67

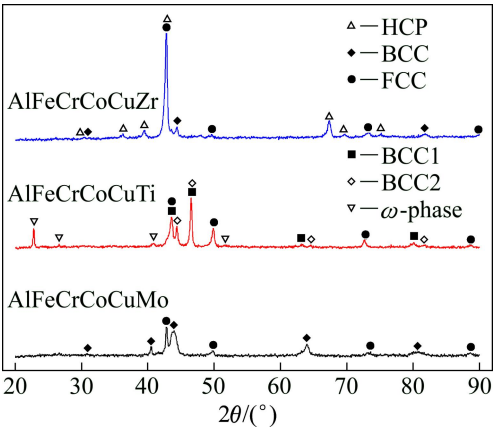


图 2 AlFeCrCoCuMo、AlFeCrCoCuTi 和 AlFeCrCoCuZr 合金的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of AlFeCrCoCuMo, AlFeCrCoCuTi and AlFeCrCoCuZr alloys

谱。经过 XRD 物相检索可以发现, AlFeCrCoCu 合金是由体心立方结构(BCC)和面心立方结构(FCC)的 2 种结构组成, 而在 AlFeCrCoCu 合金体系中分别加入等摩尔的 Mn、V、Mo 元素以后, 合金依然由 BCC 结构和 FCC 结构组成, 并没有生成新的组织; 而添加原子半径尺寸较大的 Ti 和 Zr 元素以后, 合金组织发生了很大的变化, AlFeCrCoCuTi 合金由 BCC1、BCC2、FCC 和 ω -phase(BCC) 4 种结构组成; 而在

AlFeCrCoCuZr 合金中, 还发现了密排六方结构(HCP), 它主要由 HCP、BCC 和 FCC 这 3 种结构组成。

图 3 所示为 AlFeCrCoCu-X 合金的微观组织。由图 3 可以很清晰地看到 6 组合金都是典型的树枝晶结构, AlFeCrCoCu 合金是由枝晶 BCC 结构和晶间 FCC 结构组成。表 2 所列为 6 组合金各组织的 EDS 分析结果。从表 2 中可以看出, AlFeCrCoCu 合金枝晶 BCC 富含 Al、Fe、Cr、Co 4 种元素, 而 Cu 元素则聚集在晶间形成 FCC 结构。分别加入等摩尔的 Mn、V、Mo 以后, 合金的组织结构并没有发生明显的变化, 这 3 组合金依然是富含除 Cu 以外的其他 5 种元素的枝晶 BCC 结构和富 Cu 的晶间 FCC 结构组成。Ti 加入以后, 合金组织发生了很大的变化, 其枝晶是由两种结构组成的共析组织, 而且晶间析出了大量的析出物, EDS 分析显示, AlFeCrCoCuTi 是由富含 Al、Co、Ti 的 BCC1 结构(图 3(e)中的 β 所示)和富含 Cr、Fe 的 BCC2 结构(图 3(e)中的 α 所示)组成的枝晶共析组织、晶间是富 Cu 的 FCC 结构(图 3(e)中白色区域所示)以及富含 Ti、Fe、Cr 的 ω 析出相(图 3(e)中的 ω 所示)组成的合金体。AlFeCrCoCuZr 合金是由富含 Fe、Co、Zr 的枝晶 HCP 结构(图 3(f) 中的白色区域所示), 析出的富含 Cr 和 Fe 的 BCC 析出相(图 3(f) 中的黑色区域所示)及晶间 FCC 富 Cu 结构(图 3(f) 中的浅灰色区域所示)组成。高分辨扫描电镜图显示, AlFeCrCoCuZr 合金枝晶也并不是单一的 HCP 结构, 其中还有许多点状的黑色弥散

表 2 AlFeCrCoCu-X 合金各相化学成分分析

Table 2 Chemical composition of AlFeCrCoCu-X alloys by EDS analysis and crystal structure

Alloy	Region	Structure	Mole fraction/%					
			Al	Fe	Cr	Co	Cu	Mn/V/Mo/Ti/Zr
AlFeCrCoCu	1(DR)	BCC	19.07	27.47	26.71	22.43	4.32	—
	2(ID)	FCC	14.20	0.97	1.01	1.35	82.47	—
AlFeCrCoCuMn	1(DR)	BCC	13.79	21.13	19.82	20.17	3.73	21.36
	2(ID)	FCC	15.46	0.87	0.94	1.22	80.49	1.02
AlFeCrCoCuV	1(DR)	BCC	13.83	20.78	20.62	19.15	4.81	20.81
	2(ID)	FCC	16.92	2.28	1.94	2.61	75.06	1.19
AlFeCrCoCuMo	1(DR)	BCC	14.82	21.67	20.82	20.37	4.04	18.28
	2(ID)	FCC	14.27	1.62	1.48	1.75	79.52	1.36
AlFeCrCoCuTi	1(β -phase)	BCC1	20.12	13.16	5.94	29.72	7.57	23.49
	2(α -phase)	BCC2	6.08	23.95	46.51	10.59	3.31	9.55
	3(ω -phase)	BCC3	5.25	32.14	19.18	14.04	2.52	26.86
	4(ID)	FCC	13.95	1.04	1.03	1.20	82.32	0.46
AlFeCrCoCuZr	1(DR)	HCP	9.60	23.48	17.10	20.35	5.50	23.97
	2(ω -phase)	BCC	8.49	25.38	51.90	10.29	3.25	0.69
	3(ID)	FCC	14.63	1.94	2.01	2.43	78.74	0.25

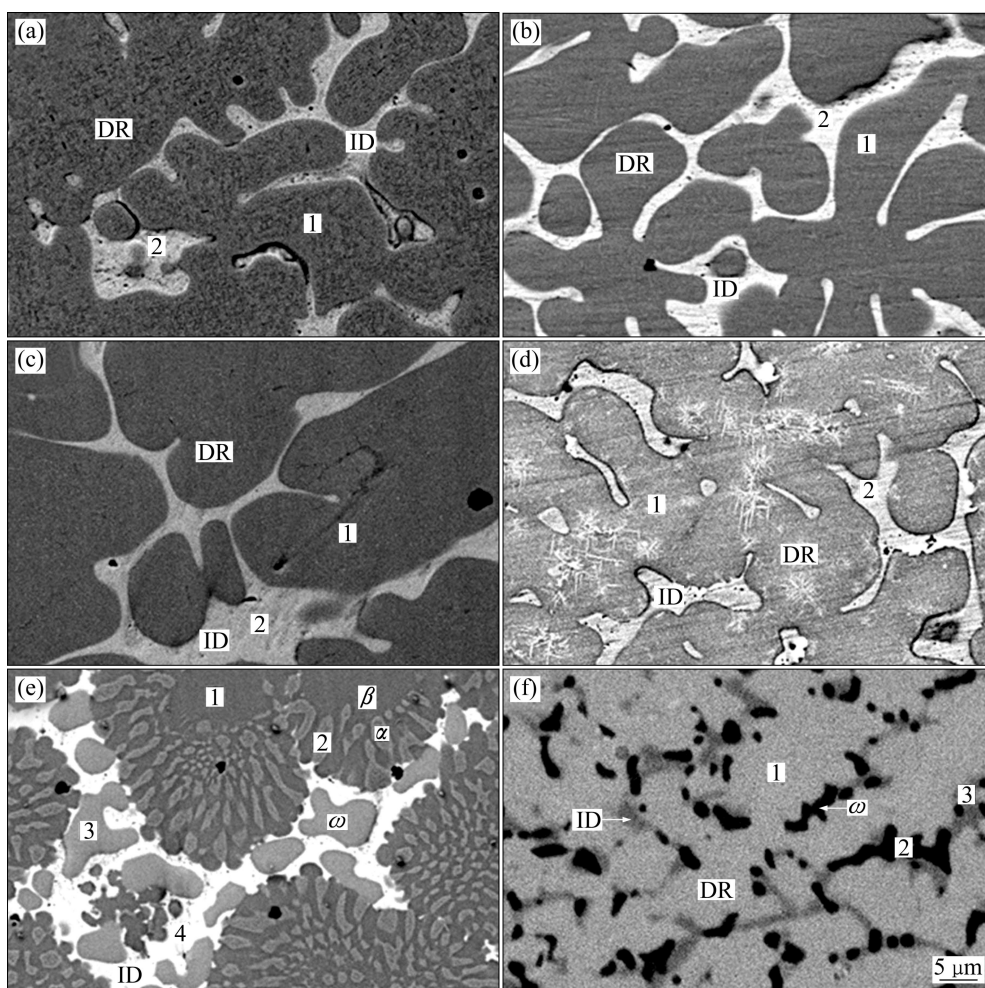


图 3 AlFeCrCoCu-X 合金的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of AlFeCrCoCu-X alloys: (a) AlFeCrCoCu; (b) AlFeCrCoCuMn; (c) AlFeCrCoCuV; (d) AlFeCrCoCuMo; (e) AlFeCrCoCuTi; (f) AlFeCrCoCuZr

表 3 不同元素之间的化学混合焓和原子半径^[14]

Table 3 Atomic radius and mixing enthalpy of element pairs^[14]

Element	Enthalpy/(kJ·mol)									
	Al	Fe	Cr	Co	Cu	Mn	V	Mo	Ti	Zr
Al(143pm)	—	-11	-10	-19	-1	-19	-16	-5	-30	-44
Fe(127pm)	-11	—	-1	-1	13	0	-7	-2	-17	-25
Cr(127pm)	-10	-1	—	-4	12	2	-2	0	-7	-12
Co(126pm)	-19	-1	-4	—	6	-5	-14	-5	-28	-41
Cu(128pm)	-1	13	12	6	—	4	5	19	-9	-23
Mn(132pm)	-19	0	2	-5	4	—	—	—	—	—
V(135pm)	-16	-7	-2	-14	5	—	—	—	—	—
Mo(140pm)	-5	-2	0	-5	19	—	—	—	—	—
Ti(145pm)	-30	-17	-7	-28	-9	—	—	—	—	—
Zr(160pm)	-44	-25	-12	-41	-23	—	—	—	—	—

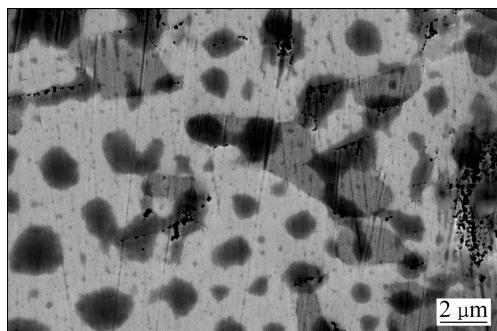


图4 AlFeCrCoCuZr 合金的高倍显微图

Fig. 4 High-SEM image of AlFeCrCoCuZr alloy

组织(见图4)。

6 组合金的一个共同特点就是元素偏析严重, Al、Co 以及掺杂元素之间的混合焓均为很小的负值(见表3), 它们能很好的互溶, 因此, 主要集中在枝晶, Cr 和 Fe 原子半径差异小, 性质接近, 容易形成(α -Cr, Fe)相。Cu 元素大量富集在晶间, 是因为 Cu 与其它元素的混合焓数值较大, 使得这几种元素阻碍 Cu 存在于枝晶中, 而且 Cu 自身与其他元素的结合能力也很差, 从而导致它在凝固时偏析于晶间。

由吉布斯自由能定律 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ^[15] (ΔG 为自由能, T 为热力学温度, H 为混合焓, S 为混合熵)可知, 高的混合熵可以降低系统的自由能, 使得合金在凝固时更容易形成固溶体而不是金属间化合物, 一般情况下, 当 $\Delta G \leq 0$ 时, 可形成固溶体型多主元合金; 当 $\Delta G > 0$ 时, 不能形成固溶体型多主元合金。AlFeCrCoCu、AlFeCrCoCuMn、AlFeCrCoCuV、AlFeCrCoCuMo 4 组合金存在 5 种以上元素互溶, 混合熵很高, 极大地降低了系统的自由能, 此外, Al 与其他元素的原子尺寸差异大, 晶格畸变严重, 导致基体的 BCC 结构比较疏松, 因而能够调节晶格上的应变, 降低系统的自由能^[16]。因此, 这 4 组合金形成了具有枝晶 BCC 结构和晶间 FCC 结构的固溶体。随着 Ti 元素或 Zr 元素的加入, 合金组织结构发生了很大的变化, 这 2 组合金最主要的特点就是伴随富 Cr 组织的析出, 这是因为 Ti-Cr 和 Zr-Cr 之间的混合焓分别为 -7 kJ/mol 和 -12 kJ/mol , 这相比 Ti 或 Zr 与同体系中其他元素之间的混合焓要正的多(参见表 3 各原子对之间的混合焓), 因而, Ti 和 Zr 元素加入以后, 会排斥 Cr 元素存在于枝晶, 从而析出了富 Cr、Fe 的(α -Cr, Fe)组织。

2.2 合金的硬度分析

表 4 所列为 6 组合金的硬度, 它们的硬度与其组

织结构密切相关。其中, AlFeCrCoCu 合金最软, 它的整体硬度大概在 452HV 左右。随着第 6 元素的添加, 合金的硬度随添加元素原子半径的增大而增加, 这是因为随着原子半径较大元素的加入, 合金晶格畸变加剧, 固溶强化效应增加, 材料变硬。对于 AlFeCrCoCuTi 合金, Ti 元素的加入导致析出相的产生以及其枝晶共析组织的特殊结构, 使其整体硬度达到了 570HV 左右。而原子半径最大的 Zr 元素的添加, 导致 AlFeCrCoCuZr 合金晶格畸变最为严重, 枝晶变为高强度的 HCP 结构, 且整个枝晶内部弥散分布着许多点状黑色组织, 增强了合金的硬度。另一方面, Zr 元素的添加导致(α -Cr, Fe)析出组织的析出强化效应, 使得该合金的整体硬度最高, 达到 698HV 左右。此外, 合金枝晶的显微硬度远远大于晶间的显微硬度, 这是因为枝晶为 BCC 或 HCP 结构, 而晶间为富 Cu 的 FCC 结构, BCC 和 HCP 结构的强度远大于 FCC 结构的强度。

2.3 合金的热分析和高温氧化性能研究

图 5 和 6 所示为 6 组合金从室温以 $20 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的升温速率加热到 $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后再以 $50 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的降温速率降至室温的降温 DSC 曲线。仔细观察曲线可以发现, AlFeCrCoCu、AlFeCrCoCuMn、AlFeCrCoCuV 和 AlFeCrCoCuMo 4 组合金在 $1380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右以及 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右都有放热峰出现, 从它们各组织的体积比判断, 在降温过程中, $1380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右枝晶 BCC 组织率先凝固, $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右晶间富 Cu 组织开始发生相变。而对于 AlFeCrCoCuTi 和 AlFeCrCoCuZr 合金, 由于它们的结构比较复杂, 因而, 其相变过程也相对复杂。AlFeCrCoCuTi 合金在 $1380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右富含 Ti、Fe、Cr 的 ω 组织首先析出, $1295 \sim 1160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间发生的两次相变形成了枝晶共析组织, 而在 $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 富 Cu 组织开始凝固。AlFeCrCoCuZr 合金在 $1380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右析出富 Cr 组织, $1303 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右析出枝晶 HCP 结构, $1050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右发生相变的是晶间富 Cu 组织。

表 4 AlFeCrCoCu-X 合金的硬度

Table 4 Hardness of AlFeCrCoCuX alloys

Alloy	HV _{0.2}	
	Overall	DR
AlFeCrCoCu	452	593
AlFeCrCoCuMn	482	623
AlFeCrCoCuV	510	642
AlFeCrCoCuMo	518	658
AlFeCrCoCuTi	570	645
AlFeCrCoCuZr	698	726

图 7 和 8 所示为 6 组合金在模拟的标准大气中的热重分析曲线。从图 7 和 8 可以看出, 6 组合金都具有较强的抗高温氧化能力, 它们在加热到 700 °C 之前质量几乎保持不变。五元系 AlFeCrCoCu 合金抗高温氧化能力最强, 合金在加热至 1100 °C 保温 1 h 后, 质量也仅仅增加了 0.6% 左右, AlFeCrCoCuMn 和 AlFeCrCoCuTi 合金的抗高温氧化能力较好, 它们的质量最终增加了 1.5% 左右, 而 Zr、Mo、V 元素的加入则不利于合金的抗高温氧化性能, 它们的质量增加了 10% 以上, 尤其是 AlFeCrCoCuV 合金, 几乎全部被氧化, 质量增加了近 60% 左右。

在 AlFeCrCoCu-X 合金体系里, 每种元素几乎都是以固溶形式存在, 在加热到 700 °C 以前, 合金几乎不与空气中的氧发生反应, 因而, 质量几乎保持不变,

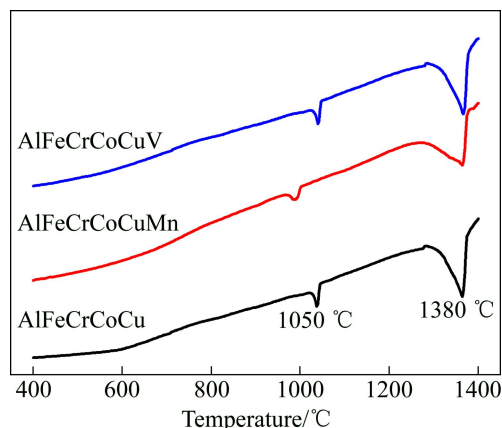


图 5 AlFeCrCoCu、AlFeCrCoCuMn 和 AlFeCrCoCuV 合金的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of AlFeCrCoCu, AlFeCrCoCuMn and AlFeCrCoCuV alloys

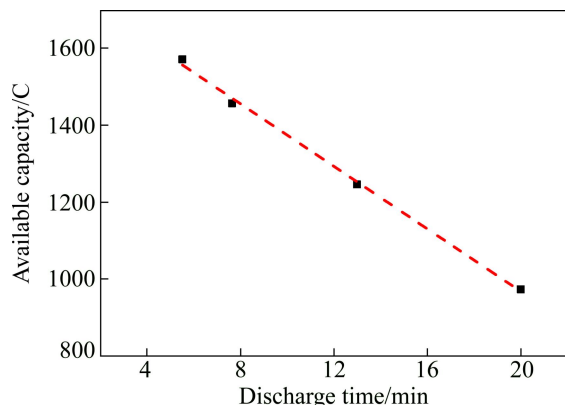


图 6 AlFeCrCoCuMo、AlFeCrCoCuTi 和 AlFeCrCoCuZr 合金的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of AlFeCrCoCuMo, AlFeCrCoCuTi and AlFeCrCoCuZr alloys

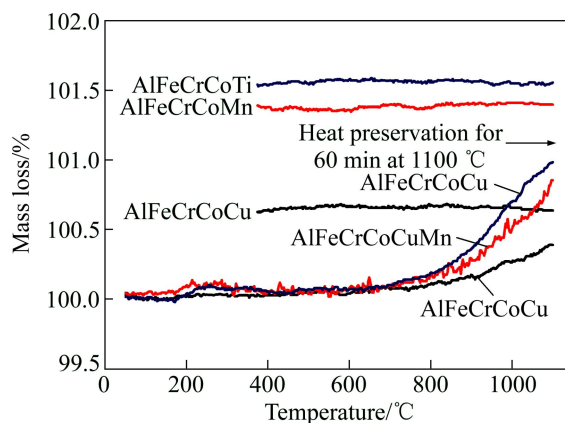


图 7 AlFeCrCoCu、AlFeCrCoCuMn 和 AlFeCrCoCuTi 合金的 TG 曲线

Fig. 7 TG curves of AlFeCrCoCu, AlFeCrCoCuMn and AlFeCrCoCuTi alloys

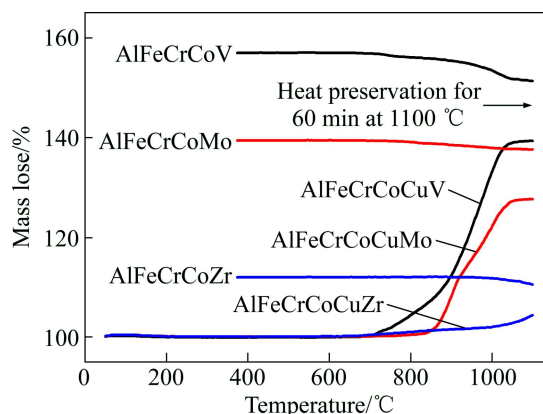


图 8 AlFeCrCoCuZr、AlFeCrCoCuMo 和 AlFeCrCoCuV 合金的 TG 曲线

Fig. 8 TG curves of AlFeCrCoCuZr, AlFeCrCoCuMo and AlFeCrCoCuV alloys

而加热到 700 °C 以后, 合金中的元素会与空气中的氧气发生反应, 形成氧化层, 覆盖在合金表面。据报道, Al 元素相对于合金中其他元素活性要高的多, 它与 O 的亲合力很强, 因此, 在氧化初期, O 和 Al 会优先的发生选择性氧化^[17]。随着氧化的进行, 基体的界面及内层会出现 Al 氧化物的聚集。同时, 由于 Fe 和 Cu 等元素较低的溶解度及各种元素活性的差别, 氧化物的生长可导致从氧化层中排除这些元素^[18], 因此, 随着氧化时间的进行, 合金的表层会形成一层 Al₂O₃ 薄层, 有效地阻止了 O 的扩散, 从而保护了合金进一步被氧化^[19]。因此, Al 含量最高的 5 元 AlFeCrCoCu 合金抗氧化性能最好, 而随着第 6 元素的加入, 合金体系中 Al 元素含量相对减少, 因而 6 元系合金抗氧化能力会降低。AlFeCrCoCuMo 合金抗高温氧化能力差,

这是由于 Mo 元素的化学稳定性相对较低, 温度升高到 600℃ 以后会与空气中的 O 反应, 其对应的氧化产物熔点较低(MoO₃, 熔点 795℃), 且具有挥发性, 挥发过程导致合金的氧化皮结构松散、孔隙多, 以致合金表面不能形成致密的氧化物薄层, 因而, 合金会遭到“破坏性”氧化^[20]。而对于 AlFeCrCoCuV 合金, LEE 等^[21]在研究 V 元素对 Ti39.4Al-10V 合金抗高温氧化性能时发现, 过多的添加 V 元素会对合金的抗高温氧化能不利, 原因是 V 的氧化物熔点较低(包括 VO、VO₂ 和 V₂O₅ 等, 其中, V₂O₅ 熔点 670℃ 左右, 高温下极易挥发), 当温度升高后, V₂O₅ 等 V 的氧化物会从合金内部挥发出来, 破坏合金表面致密氧化层的形成。

3 结论

1) AlFeCrCoCu-X 6 组合金都是典型的树枝晶结构, AlFeCrCoCu、AlFeCrCoCuMn、AlFeCrCoCuV、AlFeCrCoCuMo 合金由枝晶 BCC 结构和晶间 FCC 结构组成; AlFeCrCoCuTi 是由 BCC1 结构和 BCC2 结构组成的枝晶共析组织、晶间 FCC 结构及 ω 析出相组成的合金体。AlFeCrCoCuZr 合金由枝晶 HCP 结构、BCC 析出组织及晶间 FCC 结构组成。

2) 6 组合金的熔点均约为 1380℃。而 1050℃ 左右时晶间富 Cu 结构开始发生相变。

3) 合金具有较强的硬度, 其硬度随添加元素原子半径的增加而增大。

4) AlFeCrCoCu 合金抗高温氧化能力最强, 第 6 元素的添加(Al 元素含量减少)会降低合金的抗高温氧化能力, AlFeCrCoCuMo 和 AlFeCrCoCuV 合金抗高温氧化能力最差, 原因是 Mo 和 V 的氧化物具有的挥发性会破坏致密氧化层的形成, 劣化了合金的抗高温氧化性能。

REFERENCES

- [1] YE H J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. Metals & Materials Society, 2013, 65: 1759-1771.
- [2] ZHANG Y, YANG X, LIAW P K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys[J]. Metals & Materials Society, 2013, 64: 831-838.
- [3] REN Ming-xing, LI Bang-sheng, FU Heng-zhi. Formation condition of solid solution type high-entropy alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 991-995.
- [4] NONG Zhi-sheng, ZHU Jing-chuan, YU Hai-ling, LAI Zhong-hong. First principles calculation of intermetallic compounds in FeTiCoNiVCrMnCuAl system high entropy alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 1437-1444.
- [5] 周云军, 张 勇, 王艳丽, 陈国良. 多组元 AlTiVCrMnFeCoNiCu 高熵合金的室温力学性能[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(7): 765-769.
ZHOU Yun-jun, ZHANG Yong, WANG Yan-li, CHEN Guo-liang. Room temperature mechanical properties of the AlTiVCrMnFeCoNiCu high-entropy alloy system with multi-principal elements[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(7): 765-769.
- [6] ZUO T T, REN S B, LIAW P K, ZHANG Y. Processing effects on the magnetic and mechanical properties of FeCoNiAl_{0.2}Si_{0.2} high entropy alloy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2013, 20(6): 549-555.
- [7] WU J M, LIN S J, YE H J W. Adhesive wear behavior of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content[J]. Wear, 2006, 261: 513-519.
- [8] LI Bao-yu, PENG Kun, HU Ai-ping, ZHOU Ling-ping, ZHU Jia-ju, LI De-yi. Structure and properties of FeCoNiCrCu_{0.5}Al_x high-entropy alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 22: 735-741.
- [9] HUANG Y S, CHEN L, LIU H W. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu_{0.5}NiFe high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 457(1/2): 77-81.
- [10] 叶均蔚, 陈瑞凯. 高熵合金的发展概况[J]. 工业材料杂志, 2005, 224: 71-75.
YE H Jun-wei, CHEN Rui-kai. Development of high entropy alloys[J]. Journal of industrial materials, 2005, 224: 71-75.
- [11] 张 勇, 周云军, 陈国良. 快速发展中的高熵溶体合金[J]. 物理, 2008, 37(8): 601-605.
ZHANG Yong, ZHOU Yun-jun, CHEN Guo-liang. Rapid development of high entropy solution alloys[J]. Physical, 2008, 37(8): 601-605.
- [12] QIU Xing-wu, ZHANG Yun-peng, HE Li, LIU Chun-ge. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 549: 195-199.
- [13] 王艳苹, 李邦盛. AlCrFeCoNiCu 多组元合金及其复合材料的组织与性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009: 27-35.
WANG Yan-ping, LI Bang-sheng. Microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu multi-principal-element alloys and its composites[D]. Harbin: Harbin Industrial University, 2009: 27-35.
- [14] INOUE A. Stabilization of Metallic supercooled liquid and bulk

- amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 279–306.
- [15] 徐祖耀. 材料热力学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
XU Zu-yao. *Material thermodynamics*[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [16] 于 源, 谢发勤, 张铁邦, 寇宏超, 胡 锐, 李金山. AlCoCrFeNiTi_{0.5} 高熵合金的组织控制和腐蚀性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(5): 862–866.
YU Yuan, XIE Fa-qin, ZHANG Tie-bang, KOU Hong-chao, HU Rui, LI Jin-shan. Microstructure control and corrosion properties of AlCoCrFeNiTi_{0.5} high-entropy alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(5): 862–866.
- [17] WANG B, GONG J, WANG A Y, HUANG R F, WEN L S. Oxidation behavior of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 149(1): 70–75.
- [18] KHALID F A, HUSSAIN N, SHAHID K A. Microstructure and morphology of high temperature oxidation in superalloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 265: 87–91.
- [19] LIU P S, LIANG K M, ZHOU H Y, GUAN H R, SUN X F, JIN T, YANG K N. Oxidation behavior and breakdown of an aluminide coating on DZ40M alloy at high temperatures[J]. *Oxidation of Metals*, 2001, 55(5/6): 543–548.
- [20] 李正栋, 张国庆, 赵宇新, 贾新云. 合金元素对 Ni-Mo-Cr 系低膨胀高温合金抗氧化性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(2): 238–241.
LI Zheng-dong, ZHANG Guo-qing, ZHAO Yu-xin, JIA Xin-yun. Effects of alloying elements on high temperature oxidation resistance of Ni-Mo-Cr system superalloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(2): 238–241.
- [21] LEE Dong-bok. Effect of Cr, Nb, Mn, V, W and Si on high temperature oxidation of TiAl alloys[J]. *Metals and Materials International*, 2005, 11(2): 141–147.

(编辑 李艳红)