

NbZrTiTa 高熵合金的高温氧化行为

王睿鑫, 唐 宇, 李永彦, 艾园林, 李 顺, 朱利安, 叶益聪, 白书欣

(国防科技大学, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 采用循环氧化考核法以及借助 XRD、SEM 等技术对电弧熔炼制备的 NbZrTiTa 高熵合金的高温氧化行为进行了研究。结果表明: NbZrTiTa 高熵合金在 1000~1400 °C 温度范围内的氧化速率常数和氧化激活能分别达到 $1.1 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 97 kJ/mol。NbZrTiTa 高熵合金的氧化反应类型为内氧化。高温氧化过程中, 氧元素沿具有强晶格畸变和大量位错的富 TiZr 区扩散, 并与金属组元发生反应依次生成不饱和氧化物和饱和氧化物。在组元的高活性以及严重的晶格畸变的共同作用下, NbZrTiTa 高熵合金具有极高的氧化活性, 展现出了较强的作为结构释能材料的应用潜力。

关键词: 高熵合金; 组织结构; 高温氧化; 氧化行为; NbZrTiTa

中图分类号: TG172.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2417-08

近年兴起的新型合金设计理念——高熵合金 (high entropy alloy, HEA), 为解决传统金属材料在综合使用特性上的不足提供新的思路。不同于传统合金以热力学“焓”为主要调控参数的设计理念, 高熵合金通过多金属元素 (通常 4 个以上) 等比例超混合设计, 实现了以热力学“熵”为合金组织结构的主要控制因素^[1,2]。这样一方面使得高熵合金在性能上具有高强、高硬和耐腐蚀等本征特性; 另一方面还因为相对自由的合金组元选择和配比, 使高熵合金可以通过选择组元而具有多种不同的性能^[3-6]。其中, 以 Hf、Ta、W、Mo 等高熔点、高活性难熔元素为组元的难熔高熵合金就因为兼具高熵合金和难熔元素的特点, 而在高温结构材料和结构释能材料等极端环境服役领域展现出了很好的应用潜力^[2,7]。

然而, 无论是作为高温结构材料还是结构释能材料服役, 材料的高温氧化性能都是必须要考虑的重要因素。其中, 高温结构材料要求材料具有很好的高温抗氧化性, 以保证其在高温含氧环境下能长时间工作。而含能结构材料则需要材料具有很高的氧化速率, 以保证其在极短的时间内尽可能多地释放出氧化反应能。但是, 对于难熔高熵合金高温氧化性能的研究还比较少。其中, Senkov 等人^[8]研究了 NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr 在 1000 °C 在流动空气中的氧化性能。研究表明, 此合金表面出现了复杂氧化物区, 从而表现出比商用 Nb 合金、NbSiAlTi 和 NbSiMo

更好的抗氧化性。刘勇等人^[9,10]研究发现, Al 和 Si 的添加能够显著降低难熔高熵合金的氧化速率, 而 V 添加相反导致氧化速率在 1300 °C 下增大。此外, 由于难熔金属高熵合金的韧化是最近才实现的, 以往的研究在提高难熔金属高熵合金抗氧化性能的基础上没有同时解决室温延展性问题。例如, NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr 在 1000 °C 下氧化 100 h 能形成保护氧化物膜层, 但由于存在脆性 Laves 相, 材料缺乏室温塑性^[8,11]。AlCrMoTaTi 在 1000 °C、氧化 48 h 后, 形成了保护性的致密氧化铝层, 其氧化增重较低且氧化动力学遵循抛物线速率定律, 但没有关于其机械性能的报道^[12]。AlCrMoNbTi 与中加入 Si 后, 抗氧化性能得到改善, 但其力学性能较差, 没有在室温下发生塑性变形的能力^[13]。

整体而言, 目前对于难熔高熵合金有限的研究多集中在合金组元元素本身特性的影响方面, 缺乏与高熵合金特殊组织结构之间的联系, 不能从本质上揭示高熵合金的氧化行为, 一定程度上制约了其应用发展。因此, 本研究对具有良好力学性能的 NbZrTiTa 难熔高熵合金^[14]的高温氧化行为进行了研究, 结合高熵合金独特的组织结构以及在氧化过程合金组织结构的演变规律对 NbZrTiTa 难熔高熵合金的氧化机制进行详细研究, 以期从结构释能材料和高温结构材料两方面进一步探究难熔高熵合金的应用潜力。

收稿日期: 2019-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51802345); 湖南省自然科学基金 (2019JJ40338); 国防科技大学科研计划项目 (ZK17-03-67)

作者简介: 王睿鑫, 女, 1994 年生, 博士生, 国防科技大学空天科学学院, 湖南 长沙 410073, E-mail: 476721138@qq.com

1 实验

采用 DHL-1250 型真空电弧熔炼炉制备 NbZrTiTa 高熵合金。选用纯度大于 99.9% 的 Nb、Zr、Ti、Ta 块状金属作为原料,按照 NbZrTiTa 合金成分配料,在高纯氩气保护下进行熔炼,每块合金都反复熔炼 8 次确保成分均匀。

循环氧化考核通过 SX-12-16 型硅钼棒马弗炉进行,试样尺寸为 4 mm×4 mm×4 mm,将试样置于刚玉坩埚中放置在特定温度(1000、1200、1400 °C)的马弗炉中进行氧化,每隔特定时间(5、30、60 min)后取出试样在空气中自然冷却,再采用 TMP-2 型电子天平称重(精度 0.1 mg),而后放回马弗炉中继续氧化至实验结束。采用 SX-12-16 型硅钼棒马弗炉进行热处理,采用充有氩气的石英管对样品进行封装以确热处理过程中无氧的环境,将密封有样品石英管特定温度(1000 和 1200 °C)的马弗炉中进行保温,2 h 后取出玻璃管置于刚玉板上在空气中自然冷却。

NbZrTiTa 合金氧化前后的晶体结构通过 D/max2550VB 型 X 射线衍射(XRD)仪分析,扫描角度为 20°~80°,扫描速度为 6°/min。采用 AxioScope 型金相显微镜(OM)初步观察合金的形貌。采用具有背散射电子(BSE)的 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品微观形貌,利用仪器自

带的能谱(EDS)仪测定的元素组成。采用 JEOL-2100F 型场发射透射电子显微镜(TEM)观察合金的微观组织和结构。采用 NETZSCH STA449C 同步热分析(DSC)仪进行热分析,升温速率为 10 °C/min,气氛为空气,流量为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 NbZrTiTa 高熵合金的组织结构

图 1 为 NbZrTiTa 高熵合金的 XRD 图谱、SE-BSE 照片以及 TEM 照片。由图 1a~1c 可知, NbZrTiTa 高熵合金具有单相 bcc 结构以及均匀的组织元素分布。图 1d 为合金内部晶界区域的 TEM 照片。由图可知,晶界区域低熔点的 Ti、Zr 元素含量较高,且存在大量的位错。图 1e、1f 为 HRTEM 图像以及对反傅里叶变换(IFFT)图像,图中的线条代表晶面。由图 1f 可以看出,合金内部的晶面并非完全平行分布,而存在大量的扭曲。由于高熵合金的原子占位是完全无序的,当在一个晶胞中每个格点占位的原子半径尺寸不同时,则会使得晶格扭曲、畸变。同时,由于晶界区域处富集的 Ti、Zr 元素的室温结构为 hcp,降低了 bcc 单相固溶体结构的稳定性,从而加剧晶格畸变和位错的形成。因此,具有均匀组织和单相 bcc 结构的 NbZrTiTa 高熵合金内部存在着严重的晶格畸变。

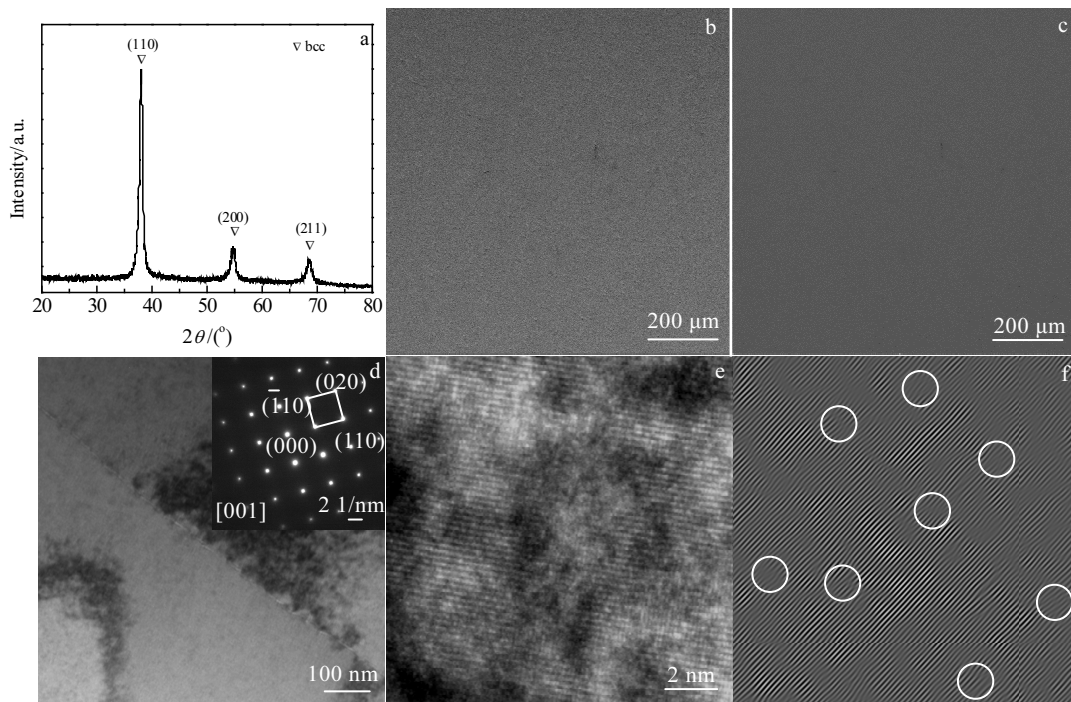


图 1 NbZrTiTa 高熵合金的 XRD 图谱、SE-BSE 照片、TEM 照片和 HRTEM 照片及其对应的 IFFT 图像

Fig.1 XRD pattern (a), SE image (b), BSE image (c), TEM image (d), HRTEM image (e), and its IFFT image (f) of NbZrTiTa HEA

2.2 氧化动力学

NbZrTiTa 高熵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 2 所示。由图可见, 在相同时间内合金的氧化增重量随温度的升高而增加, 即氧化速率随氧化温度的升高而增加; 合金在以上 3 个温度下的氧化增重趋势类似, 试样单位面积的氧化增重量随着时间的变化如公式(1)所示^[15]:

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = k_p t \quad (1)$$

式中, ΔW 为试样的氧化增重量, 单位为 g; A 为氧化试样的表面积, 单位为 cm^2 ; k_p 为氧化速率常数, 单位为 $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; t 为氧化时间, 单位为 s。根据公式(1)和图 2 所给出的实验结果, 可拟合得到氧化速率常数 k_p 。

再根据 Arrheniuse 公式 (2) 可得到 NbZrTiTa 高熵合金在 1000~1400 °C 温度区间内氧化反应的反应激活能 E_a 。

$$k_p = k_0 (\exp) \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2)$$

式中, k_0 为指前因数; E_a 为氧化反应激活能, 单位为 J/mol; R 为气体常数, 值为 $8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度, 单位为 K。

表 1 列出了 NbZrTiTa 高熵合金以及其他已报道的多元合金在不同温度下的氧化速率常数以及氧化激活能。如表 1 所示, 在 1000~1400 °C 温度区间内, NbZrTiTa 高熵合金的氧化速率常数和氧化激活能分别达到 $1.1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 97 kJ/mol。对比表 1 所列出的其他已报道多元中熵或高熵合金, NbZrTiTa 高熵合金的氧化速率常数较大且氧化激活能较小。事实上, 表 1 中所列的其他多元合金均为“3d 过渡金属高熵合金”, 其组元以 3d 过渡周期的金属元

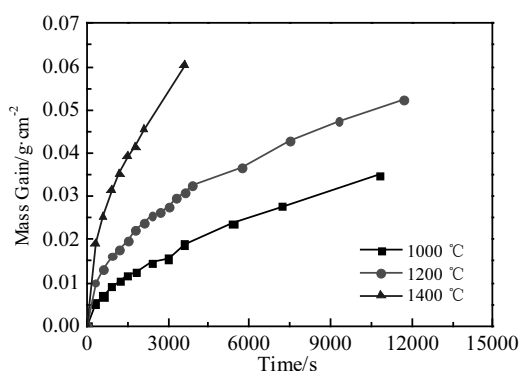


图 2 NbZrTiTa 高熵合金不同温度下单位面积氧化增重曲线

Fig.2 Oxidation increment of mass in unit area at various temperatures

素为主。相较于 Nb、Zr、Ta 等难熔元素, Fe、Co、Ni 等 3d 过渡金属元素的熔点和氧化活性都更低。这意味着, 组成元素本征特性上的差别, 是造成 NbZrTiTa 高熵合金在 1000~1400 °C 温度区间内具有较高的氧化速率和较小的氧化激活能的主要原因。

2.3 NbZrTiTa 高熵合金的氧化产物分析

图 3 为 NbZrTiTa 高熵合金在不同温度下、氧化 30 min 后表面的 XRD 图谱。如图所示, 1000 °C 氧化 30 min 后, 合金试样表面的生成了大量不饱和氧化物, 如 TiO 、 ZrO 、 TaO_2 等。同时, 相较于第 V 副族元素 Ta、Nb 的氧化物, 第 IV 副族元素 Ti、Zr 的氧化物数量更多。随着氧化温度的升高, 大量饱和氧化物生成, 同时 Ta、Nb 氧化物的比例也随之增加, 如主衍射峰位在 23° 和 29° 附近的 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 。

在 1400 °C 下、氧化不同时间后 NbZrTiTa 高熵合金的表面 XRD 图谱 (图 4) 中, 可以观察到相似的变化规律。如图所示, 随着氧化时间的增加, 含 Ta、Nb 的饱和氧化物的比例逐渐增加。

表 1 不同体系多元合金的氧化速率常数 (k_p) 和激活能 (E_a)

Table 1 Oxidation rate constant (k_p) and oxidation activation energy (E_a) of different multicomponent alloys

Alloy system	$K_p/\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$			$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	1000 °C	1200 °C	1400 °C	
NbZrTiTa	1.1×10^{-7}	2.4×10^{-7}	1.0×10^{-6}	97
CoCrNi ^[15]	4.8×10^{-12}	-	-	400
CoCrNiMn ^[15]	3.8×10^{-10}	-	-	153
CoCrNiMnFe ^[15]	1.9×10^{-10}	-	-	203

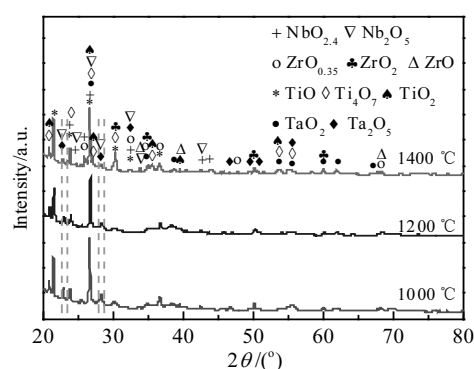


图 3 NbZrTiTa 合金在不同温度下氧化 30 min 后的表面 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the surface of the NbZrTiTa alloys oxidized at various temperatures for 30 min

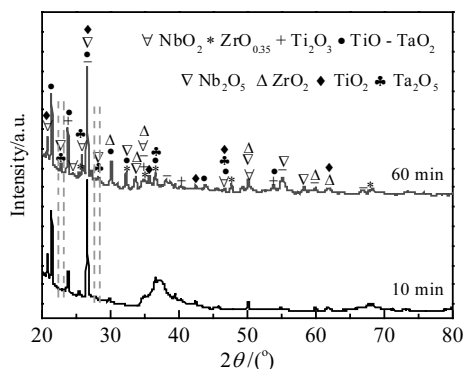


图 4 NbZrTiTa 合金在 1400 °C 下氧化不同时间后的表面 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the surface of the NbZrTiTa alloys oxidized at 1400 °C for various time

图 5a 和 5b 分别给出了 NbZrTiTa 高熵合金在 1200 °C 和 1400 °C 下, 氧化 15 min 后的截面 BSE 照片和 EDS 分析结果。如图所示, 不同温度下氧化 15 min 后的试样表面均生成了氧化层以及与基体合金相比颜色较深的次外层。EDS 分析结果表明, 从外氧化层向内, 材料中氧元素的含量逐渐降低, 而金属元素的比例没有明显变化。进一步对比 2 个不同温度氧化后合金的元素分布状况可知, 在相同表面深度的区域内, 1400 °C 氧化的试样中的氧元素含量要高于 1200 °C 氧化的试样。

综合氧化后合金表面 XRD 和 EDS 的实验结果可以得到以下规律: NbZrTiTa 高熵合金在氧化过程中首先生成了富含 Ti、Zr 的不饱和氧化物; 然后随着氧化时间的增加, 不包含氧化物逐渐向饱和氧化物转变, Ta、Nb 氧化物的数量也随之增多。氧化温度的升高, 缩短了饱和氧化物所需的时间。同时, NbZrTiTa 高熵

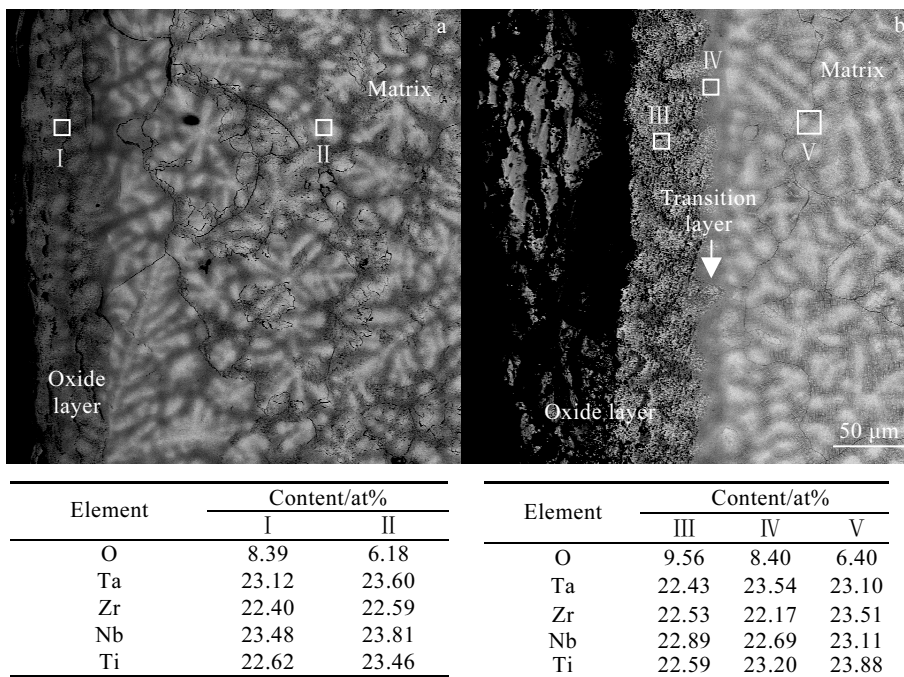


图 5 NbZrTiTa 高熵合金在 1200 和 1400 °C 下氧化 15 min 后的截面 BSE 照片和 EDS 分析结果

Fig.5 Cross sections BSE images of and EDS results of the NbZrTiTa alloys oxidized at 1200 °C (a) and 1400 °C (b) for 15 min

合金的氧化过程一方面在试样内部形成了一个从外到内的氧元素浓度梯度; 另一方面没有明显改变合金组元在试样中的整体分布状况。

由金属材料的高温氧化机理^[16]可知, 合金在氧化过程中存在着 2 种可能的氧化反应类型, 即内氧化和外氧化。内氧化是指材料的氧化过程以氧元素向材料内部的扩散为主, 氧进入合金内部后发生氧化反应生成氧化物; 而外氧化则是以合金组元向外扩散为主,

金属元素在试样表面聚集后与氧发生反应, 生成相应的氧化物。如果 NbZrTiTa 高熵合金在氧化过程中发生了明显的某种组元的向外扩散, 则会在氧化后的合金内部形成明显的浓度梯度。因此, 考虑到实验结果中与铸态合金相似的金属元素配比以及复杂氧化物的形成, 可以认为合金发生了内氧化, 即在 NbZrTiTa 高熵合金氧化过程中, 氧元素向合金内部扩散, 与金属元素反应生成金属氧化物。在氧化初期, 扩散进入合金

的氧元素含量还比较少。在相对的贫氧环境下,氧化反应生成的产物也以不饱和氧化物为主,如图3所示。随着氧化时间的增加,扩散进入合金的氧元素含量增加。相对充足的氧环境,使得原先生成的不包含氧化物会进一步被氧化,形成饱和氧化物,如图所示4。此外,根据菲克第二定律可知,元素的扩散系数会随着环境温度的升高而增加。因此,随着氧化温度的升高,在相同时间内进入合金的氧元素含量增加(如图5所示),形成饱和氧化物所需的时间也减少(如图3所示),满足时温等效原理。

综上所述,NbZrTiTa高熵合金在1000~1400℃温区内的氧化过程中,发生了以氧元素进入合金内部为主的内氧化行为。氧元素在高熵合金内部的扩散满足基本的扩散动力学定律,使得氧化反应产物的出现规律也满足经典的时温等效原理。

然而,内氧化以及氧化物形成规律的确定,并不能解释为什么NbZrTiTa高熵合金在氧化考核初期以及在更低温度氧化过程中会生成更多的Ti、Zr金属氧化物。同时,如图3所示,氧化考核后的氧化层及合金内部都形成明显的元素偏析、甚至是枝晶组织,这些组织的形成与Ti、Zr金属氧化物的形成相关。要回答这些问题,需要对NbZrTiTa高熵合金的氧化行为进行更进一步的分析和研究。

2.4 NbZrTiTa 高熵合金氧化过程中组织结构的演变规律

图6为NbZrTiTa高熵合金在1000℃下的氧化考核5、30和60 min后的截面OM和BSE照片。由图6a、6a'可知,在5 min时NbZrTiTa高熵合金表面生成了厚度约80 μm的厚度均匀、结合良好的致密氧化层,在外部主氧化层与合金基体间出现了厚度约为5 μm的次外层。当氧化时间增加到30 min,氧化层和次外层厚度分别增加到约190和10 μm,形貌仍保持得较为完整,如图6b、6b'所示。但随着氧化时间进一步增加到60 min,氧化层自身完整性和氧化层与基体合金间的结合变差,出现了氧化层剥落和开裂的现象,如图6c、6c'所示。此外,在氧化不同时间后,合金基体内部除了因元素扩散而产生偏析外,未产生其他组织改变。对1000℃下氧化60 min后NbZrTiTa高熵合金截面的不同区域进行EDS表征(图6c'中VI、VII区域EDS结果)可知,浅色区主要是Ta和Nb元素富集,而深色区主要是Ti和Zr元素富集。

图7为NbZrTiTa高熵合金在1200℃下氧化考核5、30和60 min后的截面OM和BSE照片。由7a、7a'可知,在5 min氧化考核后,NbZrTiTa合金表面依次形成了约10 μm的氧化层和约130 μm的次外层,其中氧化层与基体结合较差。如图7b、7b'(插图b'')所示,在氧化30 min时,氧化层厚度增加至约50 μm,

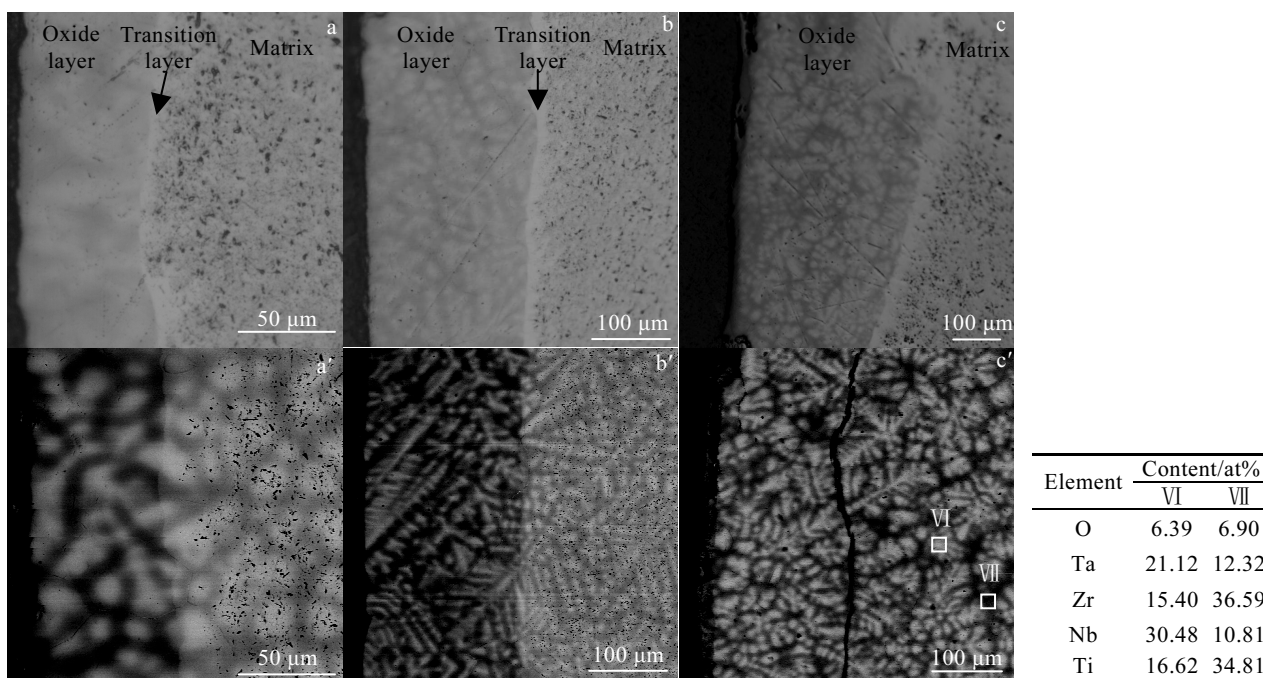


图6 NbZrTiTa高熵合金在1000℃下氧化5、30和60 min后的截面BSE照片和EDS分析结果

Fig.6 Cross sections OM (a~c) and BSE (a'~c') images of and EDS results of the NbZrTiTa alloys oxidized at 1000 °C for 5 min (a, a'), 30 min (b, b'), and 60 min (c, c')

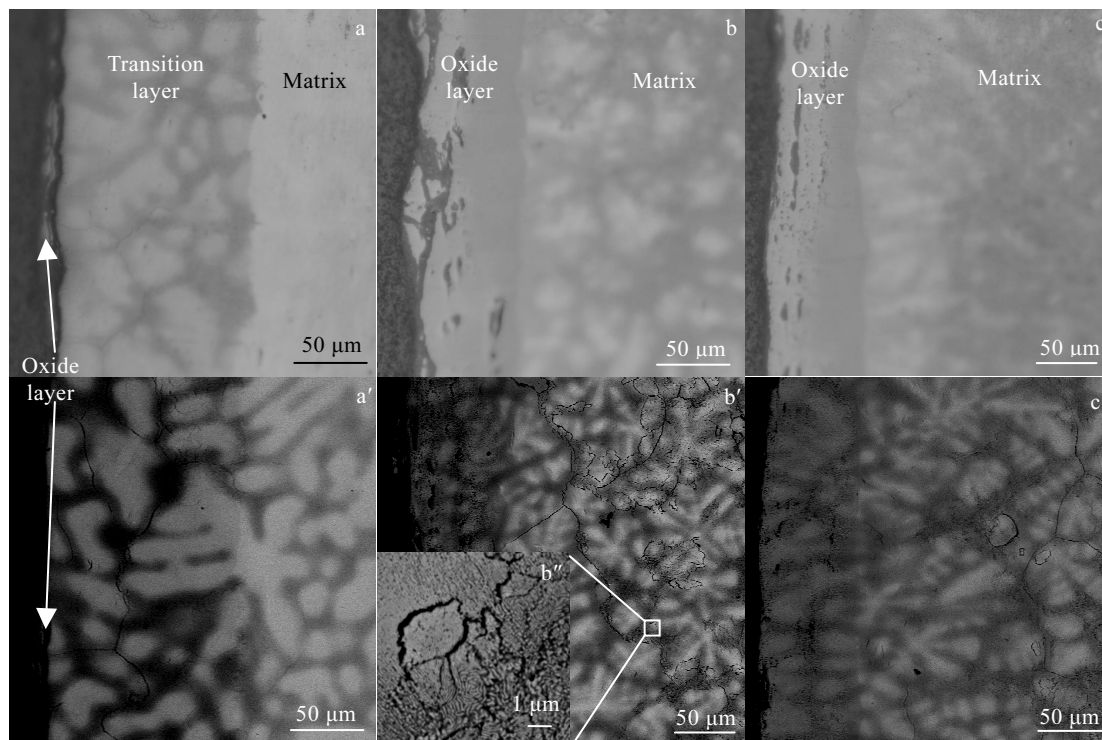


图 7 NbZrTiTa 高熵合金在 1200 °C 下氧化不同时间后的截面 OM 和 BSE 照片

Fig.7 Cross section OM (a-c) and BSE images (a', b', b'', c') of the NbZrTiTa alloys oxidized at 1200 °C for 5 min (a, a'), 30 min (b, b', b'') and 60 min (c, c')

与基体的界面处存在大量孔洞和裂纹。同时，合金内部的组织发生变化，形成了明显的枝晶组织，且在深色的枝晶间区域内生成了大量的片层状组织。随着氧化时间进一步增加至 60 min，合金氧化层厚度进一步增加至约 70 μm，合金内部的枝晶组织也更为明显，且合金内部基体也开始出现裂纹，如图 7c、7c'所示。

图 8 为 NbZrTiTa 高熵合金在 1400 °C 下氧化考核 5、15 和 30 min 后的截面 OM 和 BSE 照片及 EDS 分析结果。由图可知，氧化 5 min 后，合金生成了多层氧化层(i ~ iii 层)，且氧化层中存在孔洞，而基体合金中出现与 1200 °C、30 min 氧化后合金相同的片层组织(图 7b)；在 15 min (图 8b) 时，氧化层自身致密度变差且与基体界面处出现孔洞和开裂，氧化层不断脱落；在 30 min 时，氧化层与基体间出现明显裂纹，疏松的氧化层从合金基体剥落，基体合金内部的片层组织更为变得复杂，即在靠近深色区的浅色区内形成的片层组织平行排列，而在深色区内的片层组织发生了大量的交错。对不同的片层组织进行 EDS 分析(插图 8c'' 中Ⅷ、Ⅸ区域的 EDS 分析)可知，浅色区为 Ta、Nb 富集，而深色区为 Ti、Zr 富集；同时，氧元素在深色区的含量要明显高于其在浅色区的含量。

对比高熵合金在 1000 °C (图 6b')、1200 °C (图 7b'、7b'') 和 1400 °C (图 8c'、8c'') 下氧化 30 min 后的截面 BSE 照片可知，1000 °C 下的氧化层相对较为完整且致密。随着氧化温度的升高，氧化层质量变差，内部裂纹数量增加。同时，随着氧化温度的增加，合金和氧化层内的组织也经历了出现偏析、形成枝晶、出现片层组织和裂纹的过程。

整体而言，在 1000~1400 °C 的温度区间内，随着氧化时间的增加，合金表面的氧化层厚度以及层数不断增加，开裂和脱落现象也更为严重；而在合金内部，成分偏析、枝晶组织、平行片层组织和交错片层组织依次生成。氧化温度的升高缩短了相应组织出现的时间，基本满足时温等效原理。经过长时间高温氧化的 NbZrTiTa 合金内部基体也出现了少量沿深色区分布的裂纹。

高温氧化过程中，合金的组织结构同时受到温度和氧元素的影响。为进一步研究温度和氧元素单一因素对 NbZrTiTa 高熵合金的影响，因此进行了 NbZrTiTa 高熵合金在不同温度、氩气氛下的热处理，以期通过对比同一温度下有氧和无氧状态下合金的组织结构情况，分离出氧化过程中温度和氧元素对合金组织结构演变的影响。

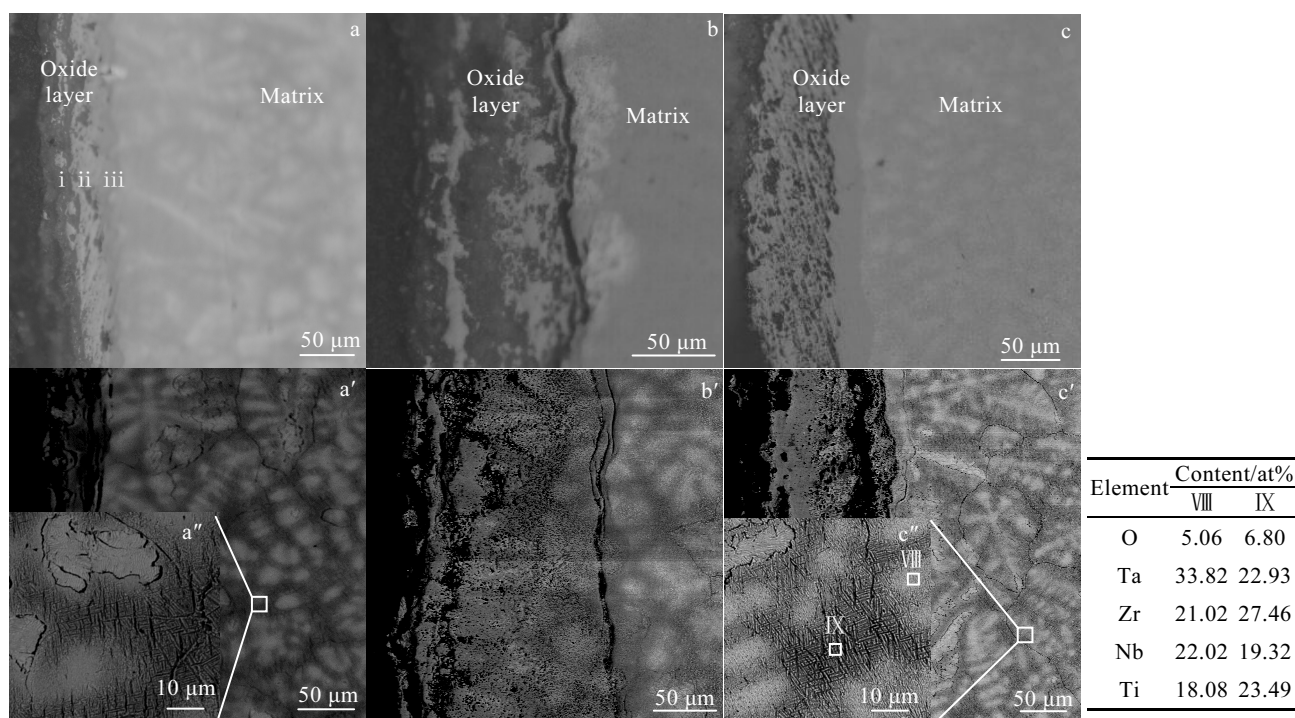


图 8 NbZrTiTa 高熵合金在 1400 °C 下氧化不同时间后的截面 OM 及 BSE 照片和图 8c' 中的 EDS 分析结果

Fig.8 Cross section OM (a-c) and BSE (a', a'', b', c', c'') images of and EDS results of the NbZrTiTa alloys oxidized at 1400 °C for different time: (a, a', a'') 6 min, (b, b') 15 min, and (c, c', c'') 30 min

图 9 分别为无氧状态下 1000 和 1200 °C 下保温 2 h 后空冷的 NbZrTiTa 高熵合金的 BSE 照片。对比可以看出, 在相同温度下, 热处理更长时间之后, 在无氧状态下热处理的合金内部仅可观察到元素偏析, 而无片层组织和裂纹生成。这意味着, 片层组织和裂纹的形成与氧元素的进入有关。

考虑到氧化后合金氧化层的元素偏析与合金内部基体的偏析相似, 且无氧热处理也同样会引起元素偏析。因此可以认为, 除与氧直接接触的合金最表层外, 元素偏析先于氧化反应出现, 深浅两相区先于氧化产物形成。事实上, 热处理后 NbZrTiTa 高熵合金发生元素偏析是由其合金体系本质决定的。如表 2 所示, 在 NbZrTiTa 四元体系中, Ti、Zr 之间以及 Ta、Nb 之间的混合焓均为 0, 远低于其他组元两两间的混合焓情况。而且 Ti 和 Zr 的室温结构为 hcp, 不同于 Ta 和 Nb 的 bcc 结构。这意味着, 在热平衡状态下, NbZrTiTa 四元体系更容易形成 TiZr 富集和 TaNb 富集的两区域共存状况。电弧熔炼制备的高熵合金的铸态结构实际上是一种热力学亚稳态结构, 会在热处理的过程中发生向热力学稳态结构的转变, 形成深色 TiZr 区和浅色富 TaNb 区。

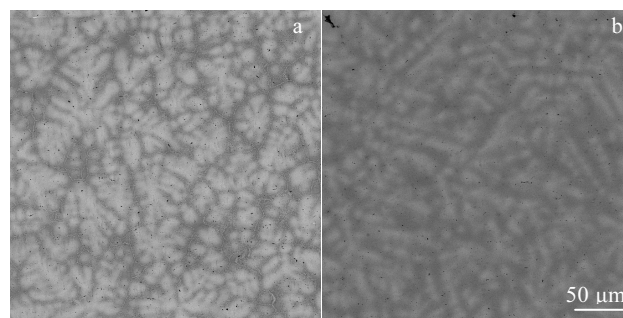


图 9 NbZrTiTa 高熵合金无氧状态下在不同温度保温 2 h 后的截面 BSE 图像

Fig.9 BSE images of cross sections of the NbZrTiTa alloys annealed at different temperatures: (a) 1000 °C and (b) 1200 °C

又如前所述, 富 TiZr 区存在着比富 TaNb 区更严重的晶格畸变, 并且存在大量的位错。根据位错管道理论可知, 元素在位错区域的扩散速度要远大于其在非位错区域的扩散速度。因此, 当氧元素以内氧化的形式进入合金内部之后, 会优先沿富 TiZr 区扩散, 与 Ti、Zr 元素发生氧化反应生成 Ti、Zr 金属氧化物。氧化物的形成

表 2 NbZrTiTa 合金组元两两间的混合焓

Table 2 Mixing enthalpy of the component of NbZrTiTa system (kJ/mol)

Element	Nb	Zr	Ti	Ta
Nb	0	4	2	0
Zr	-	0	0	3
Ti	-	-	0	1
Ta	-	-	-	0

会造成富 TiZr 区域内体积膨胀、各相之间的应变能增加。为降低应变能，各相之间会发生自发的组织结构重排，从而造成了应变能最低的片层组织的形成，如图 6c、6c'所示。在氧含量未达到饱和的情况下，即使没有完全形成饱和氧化物，氧含量的增加会造成氧化物种类的增加，进而使氧化物之间相互作用及产生的应变能的复杂性增加，从而使得高氧含量的深色区的片层组织的复杂程度要大于低氧含量的浅色区，如图 8 所示。同时，氧化温度时间的增加也会增加相同深度区域的氧元素含量。因此，氧化温度的升高和氧化时间的增长，均有利于平行片层组织以及交错片层组织的出现，如图 8 所示。

3 结 论

1) NbZrTiTa 高熵合金组元的本身特性使得其在 1000~1400 °C 温度区间内的氧化速率和氧化激活能分别达到 $1.1 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。NbZrTiTa 高熵合金较高的氧化活性源于其自身组元的本征特性。

2) NbZrTiTa 高熵合金的氧化反应类型为内氧化，氧化产物为各组元元素的氧化物。在氧化过程中，氧化产物历经从不饱和氧化物到饱和氧化物的变化过程。除此之外，在氧化过程中基体合金出现元素偏析，形成富 TiZr 区和富 TaNb 区。富 TiZr 区中强的晶格畸变和大量预置位错为氧元素的扩散提供了捷径。多种氧化物沿富 TiZr 区的富集使得氧化考核后的富 TiZr 区出现了片层组织并率先出现了裂纹。

参考文献 References

- [1] Yeh Jien-Wei, Chen Swe-Kai, Lin Su-Jien *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2016, 122: 448
- [3] Li Z M, Pradeep K G, Deng Y *et al. Nature*[J], 2016, 534: 227
- [4] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(6201): 1153
- [5] Nimishakavi K K, Li C Y, Leonard K J *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 113: 230
- [6] Lu Yiping, Chen Qiushi, Dong Yong *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(3): 651
- [7] Zhang Zhouran, Zhang Hong, Tang Yu *et al. Materials & Design*[J], 2017, 133: 435
- [8] Senkov O N, Senkova S V, Dimiduk D M *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(18): 6522
- [9] Liu Yong(刘 勇), Zhu Jingchuan(朱景川), Zhao Xiaoliang(赵晓亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2743
- [10] Huang Can, Zhang Yongzhong, Shen Jianyun *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 206(6): 1389
- [11] Senkov O N, Woodward C F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 529: 311
- [12] Gorr B, Müller F, Azim M *et al. Oxidation of Metals*[J], 2017, 88: 339
- [13] Gorr Bronislava, Mueller Franz, Christ Hans-Jürgen *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 688: 468
- [14] Wang Ruixin, Tang Yu, Li Shun *et al. Materials & Design*[J], 2019, 162: 256
- [15] Adomako N K, Kim J H, Hyun Y T. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2018, 133(1): 13
- [16] Birks N, Meier G H, Pettit F S. *Introduction of The High-temperature Oxidation of Metals*[M]. New York: Cambridge University Press, 2010: 101

High-temperature Oxidation Behavior of NbZrTiTa High-entropy Alloy

Wang Ruixin, Tang Yu, Li Yongyan, Ai Yuanlin, Li Shun, Zhu Li'an, Ye Yicong, Bai Shuxin
(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The high-temperature oxidation behavior of NbZrTiTa high-entropy alloy (HEA) was characterized by cyclic oxidation test, XRD and SEM. The results reveal that the oxidation kinetics curve of NbZrTiTa HEA in the temperature range of 1000~1400 °C satisfies the parabolic law. The oxidation rate constant and oxidation activation energy achieve $1.1 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-6} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ and 97 kJ/mol , respectively. The oxidation type is internal oxidation. During high-temperature oxidation, oxygen diffuses along the TiZr-rich region with the severe lattice distortion and a large number of dislocations, and then reacts with the metal components to form unsaturated oxides and saturated oxides sequentially. Because of the high activity of constituent elements and the severe lattice distortion, NbZrTiTa HEA displays an extremely high oxidation activity, thus exhibiting strong potential as structure energetic material.

Key words: high-entropy alloy; microstructure; high-temperature oxidation; oxidation behavior; NbZrTiTa

Corresponding author: Tang Yu, Ph. D., Lecturer, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, E-mail: tangyu15@zju.edu.cn