

CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金的组织特征及高温抗氧化性能

徐 琴¹, 王 琪², 赵甲丁¹, 殷亚军³, 陈瑞润²

(1. 河南工业大学 机电工程学院, 河南 郑州 450001)

(2. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(3. 华中科技大学 材料科学与工程学院 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 制备了 5 种不同 V 含量的 CrMoNbTiV_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 难熔高熵合金, 研究了合金的相组成、微观组织特征及在 800 °C 下的高温抗氧化性能。结果表明: 不同 V 含量 CrMoNbTiV_x 合金在铸态时均为单一体心立方结构, 形成了典型的枝晶状组织。在 800 °C 氧化 20 和 100 h 后, CrMoNbTi 合金的氧化增重分别为 0.25 和 0.50 mg/cm², CrMoNbTiV_{0.8} 合金的氧化增重分别为 1.49 和 3.36 mg/cm²。随 V 含量的降低, CrMoNbTiV_x 合金的氧化增重越少, 氧化层表面越平整。CrMoNbTiV_{0.8} 和 CrMoNbTi 合金氧化 100 h 后的表面高度差分别为 24.80 和 3.37 μm。V 含量不同, 合金的氧化产物也不相同, 针状 V₂Nb₆O₁₉ 氧化物显著降低 CrMoNbTiV_x 合金的抗氧化性能。V 含量下降能促进氧化层中形成 TiO₂、CrVNbO₆ 和 Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 致密氧化物, 提高 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金高温抗氧化性能。随 V 含量减少, CrMoNbTiV_x 合金氧化层中 V₂Nb₆O₁₉、CrVNbO₆ 和 V₂O₅ 含量均减少, 不含 V 的 CrMoNbTi 合金氧化层由致密的 TiO₂ 和 Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 组成, 合金的抗氧化性能明显提高。

关键词: 难熔高熵合金; 组织特征; 相组成; 抗氧化性能; 高温

中图分类号: TG132.3*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)11-3194-11

高熵合金是近代发展的一种多主元合金, 含有 5 种及以上元素, 且每种元素的原子分数均在 5%~35%^[1-3]。高熵合金具有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, 拥有良好的耐热性、耐冲击性和耐腐蚀性等优点, 能够抵抗恶劣的服役环境^[3-4]。难熔高熵合金是由一些熔点高于 1600 °C 的难熔金属元素 (如 Ti、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W 等) 制备的高熵合金。难熔高熵合金熔点较高, 且高温稳定性和抗氧化性能优异, 在航空航天领域具有广泛应用前景, 可用于制造发动机涡轮叶片、燃烧室、燃气轮机叶片等高温零部件, 以提高发动机的耐高温性能, 延长发动机使用寿命^[5-8]。与传统合金相比, 难熔高熵合金具有更高的熔点, 有望在更高的工作温度下服役。材料在高温条件下服役时, 避免不了发生氧化行为, 氧化会导致合金材料受损、疲劳性能降低等一系列现象, 从而显著缩短材料的使用寿命, 因此, 高温抗氧化性能是评判材

料能否在高温环境下使用的一个重要依据^[9-12]。

研究学者对高熵合金抗氧化性能进行大量研究并取得了一些成果。Cao 等^[11]对 TiNbTa_{0.5}ZrAlMo_{0.5}、TiNbTa_{0.5}ZrAl 和 TiNbTa_{0.5}Zr 合金的氧化层成分进行研究, 发现 TiNbTa_{0.5}ZrAl 合金样品的氧化产物中出现致密的 Al₂O₃ 层, 并且该氧化层与合金基体有着很强的附着力, 致密 Al₂O₃ 的产生保证了 TiNbTa_{0.5}ZrAl 合金具有高的抗氧化性能。盛洪飞^[13]对 Al_xCoCrCuFeNi 系高熵合金的微结构、高温环境的特点与性能进行研究, 结果表明 Al_xCoCrCuFeNi 系合金在 850、950 和 1050 °C 的空气中进行循环氧化后生成具有保护性的 Al₂O₃ 致密氧化膜。Al 含量为 0.5at% 的合金在低温环境中表现出较好的抗氧化性能, 而在高温环境中该合金氧化皮发生严重开裂和剥落, 产生内部氧化现象, 其氧化动力学曲线呈现线性规律。Al 含量为 1.0at% 和 1.5at% 的高熵合金在以上 3 种温度下都具有很强的抗氧化性能。

收稿日期: 2024-03-08

基金项目: 国家自然科学基金 (52001114); 河南省高校科技创新人才支持计划 (23HASTIT022); 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放基金 (P2023-005); 河南省高等学校青年骨干教师培育计划 (2021GGJS064)

作者简介: 徐 琴, 女, 1983 年生, 博士, 副教授, 河南工业大学机电工程学院, 河南 郑州 450001, 电话: 0371-67756213, E-mail: xuqin@haut.edu.cn

Yurchenko 等^[9]对 AlNbTiVZr_{0.25} 难熔高熵合金的氧化性研究发现, 氧化温度 600 ℃ 时合金表面由 V₂O₅、TiO₂、Nb₂O₅、TiNb₂O₇ 等混合氧化物组成, 氧化温度 700 ℃ 时合金表面由 TiO₂、Nb₂O₅、TiNb₂O₇、AlNbO₄、Nb₂Zr₆O₁₇ 等混合氧化物组成, 随着氧化温度的提高, 氧化层中的 V₂O₅、TiO₂ 和 Nb₂O₅ 氧化物含量减少, TiNb₂O₇ 和 AlNbO₄ 氧化物含量升高。其中, TiNb₂O₇ 是由 Nb₂O₅ 与 TiO₂ 2 种氧化物进一步反应生成。要玉宏等^[10]对 NbMoCrTiAl-1Si-*x*B (*x*=0, 1) 高熵合金在 900 ℃ 下的高温氧化行为进行研究, 结果表明, 含 B 元素的合金表面生成 Al₂O₃、Cr₂O₃ 和 Ti_{0.4}Al_{0.3}Nb_{0.3}O₂ 等致密氧化膜, 这些氧化膜有效地阻碍氧气与合金内部的元素反应, 且 B 元素的催化作用也会促进氧化膜的产生, 因此, 添加 B 元素可以显著提高合金的抗氧化性能。

王康^[12]通过粉末冶金方法制备 Mo₂₅Nb₂₅Ta₂₅W₂₅ 高熵合金并研究其高温抗氧化性能, 结果表明在实验氧化温度范围内, 合金的氧化层主要由 Ta₁₆W₁₈O₉₄ 和

Nb₁₄W₃O₄₄ 组成, Mo 发生氧化生成易挥发的 MoO₃, 合金在高温下形成疏松多孔的氧化膜。Gorr 等^[14-15]对 Mo-W-Al-Cr-*x*Ti 难熔高熵合金体系的抗氧化性能进行研究, 结果表明在 1000 ℃ 下 20Mo-20W-20Al-20Cr-20Ti 合金形成的 Al₂(WO₄)₃ 对合金的氧化性不利, 而生成的 Cr₂O₃ 氧化层可提高抗氧化性能。此外, 表 1 中总结了一些其他学者对高熵合金高温氧化性能的研究情况。

上述对难熔高熵合金抗氧化性能的研究使难熔高熵合金在高温环境下使用变得更具可能。本实验利用非自耗真空电弧熔炼炉制备 CrMoNbTiV_{*x*} (*x*=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) 难熔高熵合金, 对不同 V 含量的难熔高熵合金的相组成、微观组织特征进行分析, 并在 800 ℃/100 h 条件下对合金的高温抗氧化性能进行测试, 研究氧化物的相组成、氧化层的形貌和厚度以及氧化膜的显微组织, 获得难熔高熵合金的抗氧化机理, 为合金在高温下的使用奠定理论基础。

表 1 高熵合金的高温氧化情况

Table 1 Oxidation properties of high entropy alloys at elevated temperatures

Alloy	Time/h	Oxidation product	Temperature/℃
WMoCrTiAl ^[15]	50	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂	900–1100
AlNbTiZr ^[16]	50	AlNbO ₄ , Ti ₂ ZrO ₆ , Al ₂ O ₃ , NbO, ZrO ₂ , TiO ₂	600–1000
Cr _{0.5} Mo _{1.5} NbTiZr ^[17]	20	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇ , TiO ₂ , ZrTiO ₄	1000
AlCrNbTiZr ^[18]	100	CrNbO ₄ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrNb ₂ O ₇	800–1200
CrMoNbTaV ^[19]	25	Nb ₂ O ₅ , NbO ₂ , CrTaO ₄ , CrNbO ₄ , Ta ₉ VO ₂₅	900–1100
Ta-Mo-Cr-Ti- <i>x</i> Al (<i>x</i> =10, 20, at%) ^[8]	24	Ta ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , CrTaO ₄	1200
Al-CrMnFeCoMoW ^[20]	100	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , WO ₃ , CoCrO ₄ , MnMoO ₄	850
AlNbTaZr _{<i>x</i>} (<i>x</i> =0.4, 0.6, 0.8) ^[7]	50	Al ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅	1000
AlCrFeNiTiMn _{0.5} ^[21]	100	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ TiO ₅ , TiO ₂	900
AlTiNbMo _{0.5} Ta _{0.5} ^[22]	15	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Ta ₂ O ₅	800, 1200
CrMnFeCoNi ^[23]	96	Cr ₂ O ₃ , MnO ₄ , NiCr ₂ O ₄	800
AlTiCrVZr ^[24]	20	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂	800
Cr-Nb-Ta-V-W ^[3]	48	Cr ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , CrTaO ₄	700, 800

1 实 验

以 CrMoNbTiV_{*x*} (*x*=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 摩尔比) 难熔高熵合金为研究对象, 实验材料是纯度为 99.9% 的海绵钛、钼块、钽块、铌片以及颗粒状铬金属。将 5 种材料按照比例设计系列合金, 如表 2 所示, 采用感量为 0.01 g 的电子天平称重, 合金总质量为 120 g。采用非自耗真空电弧熔炼炉制备不同 V 含量的难熔高熵合金铸锭, 利用线切割机切出大小为 8 mm×10 mm×10 mm 的块状试样进行铸锭铸态组织的观察, 切割出

表 2 CrMoNbTiV_{*x*} 难熔高熵合金成分含量Table 2 Ingredients of CrMoNbTiV_{*x*} refractory high entropy alloys (g)

Alloy	Mo	Nb	Ti	V	Cr
CrMoNbTiV _{0.8}	34.94	33.84	17.43	14.84	18.94
CrMoNbTiV _{0.6}	36.06	34.92	17.99	11.49	19.54
CrMoNbTiV _{0.4}	37.25	36.07	18.58	7.91	20.19
CrMoNbTiV _{0.2}	38.52	37.30	19.22	4.09	20.88
CrMoNbTi	39.88	38.62	19.90	0.00	21.61

3 块大小为 20 mm×10 mm×2 mm 的试样用于恒温氧化实验。用于铸态组织观察的试样依次使用 160#~2000#砂纸打磨,并在抛光机上用金刚石研磨膏抛光,然后采用 TESCAN MIRA4 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样微观组织,结合能谱仪 (EDS) 测试试样不同区域的元素含量。用于氧化实验试样经 160#~2000#砂纸打磨至表面平整,并使用乙醇清洗。将清洗后的试样放入瓷舟,采用箱式电阻炉在空气中进行氧化实验,氧化条件为 800 °C/100 h。利用 VHX-5000 型超景深三维显微系统对合金氧化前后的宏观形貌进行观察,利用 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 对氧化前后试样表面氧化物的相组成进行测试,利用 TESCAN MIRA4 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样氧化后的微观组织。

2 实验结果

2.1 CrMoNbTiV_x 合金的铸态组织

图 1 所示为铸态 CrMoNbTiV_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 难熔高熵合金的 XRD 图谱。由图可知,不同 V 元素含量的 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金,其相结构均为单一的体心立方 (bcc) 固溶体,且 (110) 晶面为合金的衍射主峰。因此, V 元素含量对合金的相结构无影响,合金有优异的相稳定性。V 元素含量不同,铸态 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金衍射主峰强度存在差异,且当 V 元素的添加量为 0.4 时, CrMoNbTiV_{0.4} 合金的衍射主峰强度最高。

图 2 所示为 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金氧化前表面形

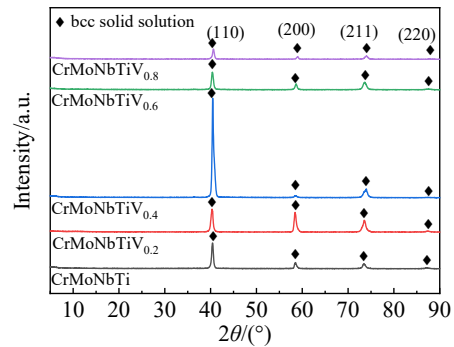


图 1 铸态 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of as-cast CrMoNbTiV_x refractory high entropy alloys

貌和 EDS 点扫描位置, EDS 结果如表 3 所示。从图 2 可以看出,不同 V 元素含量的 5 种 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金均形成了典型的枝晶状组织,且随着 V 元素含量的增加,合金的枝晶组织由树枝晶转变为近等轴晶。结合表 3 对图中各点的元素构成进行分析,发现合金具有优异的固溶能力。在枝晶区域,如图 2a 中位置 1 和 4、图 2b 中的位置 1、图 2c 中的位置 1、图 2d 中的位置 1 和 2、图 2e 中的位置 1 和 4,这些区域 Nb、Ti、Cr、V 元素含量与合金的名义成分接近, Mo 元素形成明显的偏析,含量高于其他元素含量。合金的枝晶间区域,如图 2a 中位置 3、图 2b 中的位置 2、图 2c 中的位置 3、图 2d 中的位置 3、图 2e 中的位置 3,这些区域各元素含量与

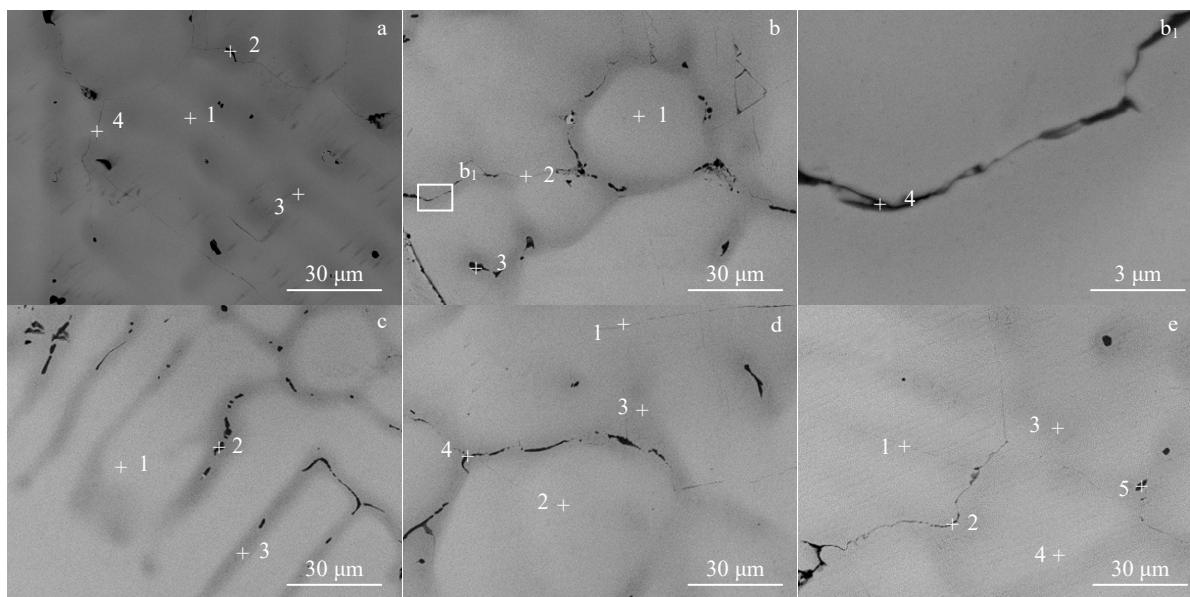


图 2 铸态 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金的表面形貌

Fig.2 Morphologies of as-cast CrMoNbTiV_x refractory high entropy alloys: (a) CrMoNbTi, (b, b₁) CrMoNbTiV_{0.2}, (c) CrMoNbTiV_{0.4}, (d) CrMoNbTiV_{0.6}, and (e) CrMoNbTiV_{0.8}

表 3 图 2 中铸态 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金各位置的化学成分

Table 3 Chemical composition of position in Fig.2 for as-cast

CrMoNbTiV _x refractory high entropy alloys (at%)						
x	Position	Mo	Nb	Ti	V	Cr
x=0	1	44.01	23.95	18.67	0	13.37
	2	25.45	19.87	31.6	0	23.08
	3	27.42	20.73	24.91	0	26.93
	4	33.29	22.26	22.21	0	22.11
x=0.2	1	37.01	24.24	19.24	4.39	15.11
	2	32.10	23.11	20.99	4.34	19.47
	3	15.86	16.12	39.79	4.28	23.95
	4	14.54	15.22	43.44	3.83	22.97
x=0.4	1	32.98	23.05	19.58	8.44	15.95
	2	19.51	17.03	33.76	9.58	20.12
	3	26.90	21.29	20.88	8.71	22.22
x=0.6	1	35.58	22.69	17.31	10.98	13.44
	2	34.86	22.48	17.40	11.26	13.99
	3	23.65	19.79	21.9	12.51	22.15
	4	17.76	18.63	24.02	12.91	26.68
x=0.8	1	26.02	20.34	19.29	15.77	18.58
	2	20.82	17.69	31.97	13.30	16.22
	3	21.34	19.32	21.18	16.15	22
	4	33.02	21.24	16.83	14.47	14.44
	5	20.63	16.42	29.49	18.33	15.13

合金的名义成分相近;图中的黑色区域如图 2a 中的位置 2、图 2b 中的位置 3 和 4、图 2c 中的位置 2、图 2d 中的位置 4、图 2e 中的位置 2 和 5, 这些区域位于合金的枝晶间, 结合液态金属的凝固特点, 黑色区域是合金最后凝固部位形成的显微缩松、缩孔和微裂纹, 该区域出现了明显偏析, 合金中熔点最低的 Ti 元素含量明显高于合金的名义成分, 其他几种元素含量均较少。

2.2 CrMoNbTiV_x 合金的氧化动力学曲线

图 3 所示为 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金在 800 °C 下氧化 100 h 的氧化动力学曲线。由图 3a 可知, 在氧化前 20 h, V 元素含量越高的合金单位面积的氧化增重越明显, CrMoNbTiV_{0.8} 合金在前 20 h 氧化增重量为 1.49 mg/cm², CrMoNbTi 合金在前 20 h 氧化增重量仅为 0.25 mg/cm²。氧化期间有一些合金的氧化动力学曲线出现了波动情况, 这是由于合金在氧化过程中产生了易液化的氧化物或挥发性氧化物。

由图 3b 可以看出, 合金氧化 30 h 后, 曲线的波动情况不明显, 说明合金表面生成的氧化物已经达到平稳状态。对 100 h 的氧化增重曲线进行分析, 发现不论是氧化前期还是氧化后期, V 元素含量高的合金氧化增重明显, V 元素含量低的合金氧化增重较少, 例如: CrMoNbTiV_{0.8} 合金在氧化 100 h 后增重量为 3.36 mg/cm², 随着 V 元素含量降低, CrMoNbTiV_{0.2} 合金和 CrMoNbTi 合金在氧化

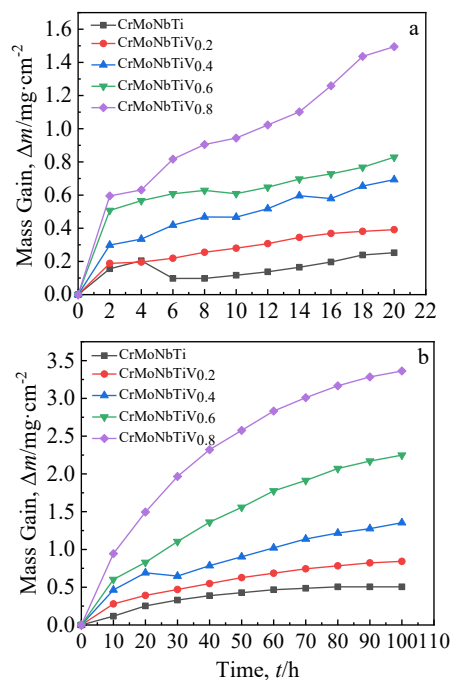


图 3 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金在 800 °C 的氧化动力学曲线
Fig.3 Oxidation kinetic curves of CrMoNbTiV_x refractory high entropy alloys at 800 °C: (a) 20 h and (b) 100 h

100 h 后的增重量分别为 0.84 和 0.50 mg/cm²。因此, CrMoNbTi 合金在 CrMoNbTiV_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 合金中氧化增重最少, 说明 CrMoNbTi 合金的抗氧化性能最好, 且在氧化 70~100 h 期间, CrMoNbTi 合金的单位面积增重没有变化。

2.3 氧化膜的相组成

图 4 所示为 5 种 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金在不同氧化时间后的 XRD 图谱。图 4a 所示为 CrMoNbTiV_{0.8} 合金在 800 °C 氧化不同时间后的 XRD 图谱, 可知, 该合金形成的氧化物主要有 Ti₄Cr₃Nb₃O₂、V₂Nb₆O₁₉、TiO₂ 和 CrVNbO₆, 合金氧化 30、60 和 100 h, 氧化产物没有发生变化。氧化 30 h, V₂Nb₆O₁₉ 的衍射峰较低, 此时这种氧化物生成较少, 而 Ti₄Cr₃Nb₃O₂、TiO₂、CrVNbO₆ 氧化物已基本稳定。对比氧化 60 h 与氧化 100 h 的图谱, 发现合金氧化 60 h 后的表面氧化物已趋于稳定。图 4b 为 CrMoNbTiV_{0.6} 在 800 °C 下不同氧化时间的 XRD 图谱, 与 CrMoNbTiV_{0.8} 难熔高熵合金类似, 该合金也主要生成 TiO₂、Ti₄Cr₃Nb₃O₂、V₂Nb₆O₁₉ 和 CrVNbO₆ 氧化物。图 4c、图 4d 所示为 CrMoNbTiV_{0.4} 合金和 CrMoNbTiV_{0.2} 合金在 800 °C 氧化不同时间的 XRD 图谱, 可知这 2 种合金主要生成 Ti₄Cr₃Nb₃O₂、V₂Nb₆O₁₉ 和 TiO₂ 氧化物。

图 4a~图 4d 进行对比分析, 发现 CrMoNbTiV_{0.8} 和 CrMoNbTiV_{0.6} 合金中比 CrMoNbTiV_{0.4} 和 CrMoNbTiV_{0.2}

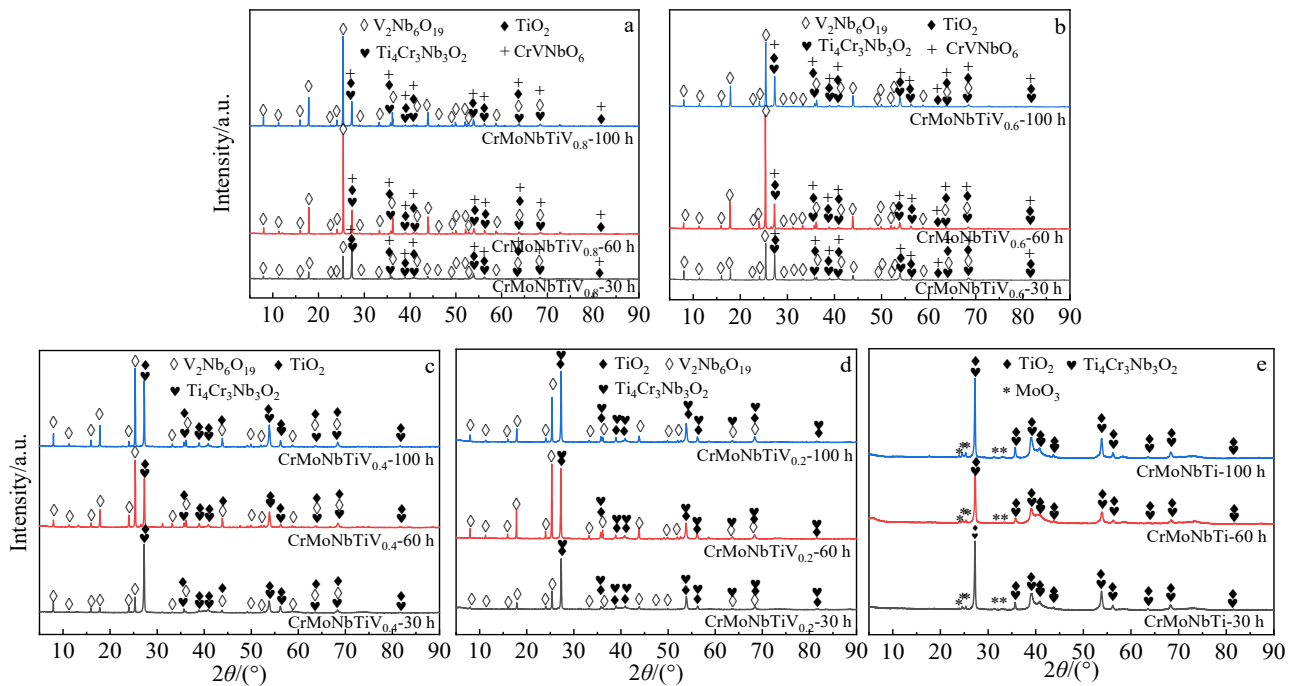


图 4 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金经氧化不同时间后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of CrMoNbTiV_x refractory high entropy alloys after oxidation for different durations: (a) CrMoNbTiV_{0.8}, (b) CrMoNbTiV_{0.6}, (c) CrMoNbTiV_{0.4}, (d) CrMoNbTiV_{0.2}, and (e) CrMoNbTi

合金中多了 CrVNbO₆ 氧化物, 原因是 V 元素在 CrMoNbTiV_{0.4} 和 CrMoNbTiV_{0.2} 合金含量较少。CrMoNbTiV_{0.8} 合金氧化 100 h 后, V₂Nb₆O₁₉ 的衍射峰明显高于 Ti₄Cr₃Nb₃O₂、TiO₂ 和 CrVNbO₆ 的衍射峰, CrMoNbTiV_{0.4} 合金氧化 100 h 后, V₂Nb₆O₁₉ 的衍射峰与 Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 和 TiO₂ 的衍射峰高度差别很小, CrMoNbTiV_{0.2} 合金在氧化 100 h 后, V₂Nb₆O₁₉ 的衍射峰明显低于 TiO₂ 和 Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 的衍射峰高度, 说明 CrMoNbTiV_x 合金中 V 元素含量减少能明显减少 V₂Nb₆O₁₉ 氧化物产生。

图 4e 所示为 CrMoNbTi 在 800 °C 氧化不同时间后的 XRD 图谱, 从图中可知, 该合金的氧化物与另外 4 种合

金有明显差别, 该合金主要由 3 种氧化物组成, 分别是 Ti₄Cr₃Nb₃O₂、TiO₂ 和 MoO₃。与另外 4 种合金的氧化产物进行对比, CrMoNbTi 合金中不含 V 元素, 氧化层中不存在 V₂Nb₆O₁₉ 与 CrVNbO₆ 2 种氧化物。此外, CrMoNbTi 合金氧化层中检测到 MoO₃ 氧化物。对比不同氧化时间的 XRD 图谱, 发现氧化 30、60 和 100 h 后的氧化产物没有变化, 氧化物衍射峰强度没有变化, 说明这些氧化产物主要在氧化前期形成, 且合金氧化层稳定性较好。

图 5 所示为 CrMoNbTiV_x 合金在氧化 100 h 后的瓷舟。发现含有 V 元素的高熵合金经 800 °C/100 h 高温氧化后在瓷舟中均生成了 V₂O₅。含有 V 元素的高熵合金

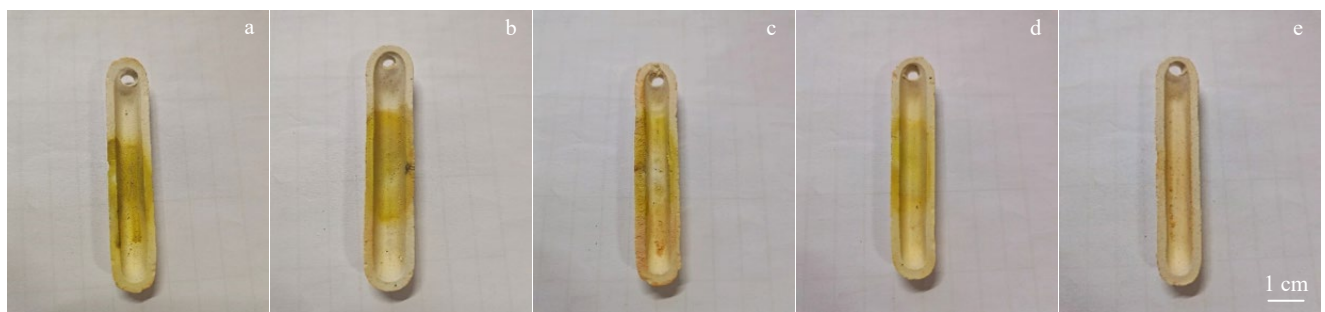


图 5 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金氧化 100 h 后的瓷舟

Fig.5 Porcelain boat of CrMoNbTiV_x refractory high entropy alloys after oxidation for 100 h: (a) CrMoNbTiV_{0.8}, (b) CrMoNbTiV_{0.6}, (c) CrMoNbTiV_{0.4}, (d) CrMoNbTiV_{0.2}, and (e) CrMoNbTi

在高温下易生成 V_2O_5 ^[3], 而在 XRD 测试结果未发现这种氧化物, 原因是 V_2O_5 氧化物熔点为 690 °C, 在 800 °C 环境中易熔化。由瓷舟中残留的黄色物质可知, 含 V 元素的 4 种合金均产生了 V_2O_5 氧化物, 而 CrMoNbTi 合金中没有 V 元素, 因此在瓷舟中没有 V_2O_5 。在 800 °C 环境中, 含 V 元素的 4 种合金氧化层中形成的 V_2O_5 均发生液化进入瓷舟, 而残留在冷却的瓷舟中。从瓷舟中收集到的 V_2O_5 氧化物含量可知, 随着 V 元素含量减少, 合金氧化产生的 V_2O_5 的含量越少。

2.4 氧化膜的宏观形貌

图 6 为超景深显微镜拍摄的 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金在不同氧化时间的表面形貌。如图 6a 所示, 在氧化初期, CrMoNbTiV_{0.8} 合金表面生成很多针状氧化物, 随着氧化时间增加, 合金表面针状氧化物越多, 合金表面

形貌变化很大。如图 6b、图 6c 所示, CrMoNbTiV_{0.6} 合金与 CrMoNbTiV_{0.4} 合金表面也生成针状氧化物, 相比 CrMoNbTiV_{0.8} 合金, 表面针状氧化物数量明显减少。如图 6d 所示, CrMoNbTiV_{0.2} 合金在氧化前 40 h, 基本没有针状氧化物形成。氧化 100 h 后, 合金表面生成了少量针状氧化物, 合金的表面形貌基本没有变化。如图 6e 所示, CrMoNbTi 合金氧化 100 h 后, 合金表面一直没有出现针状氧化物, 并且合金表面形貌比较平整。因此, 合金表面氧化物的生成与合金中 V 元素含量和氧化时间密切相关, 合金中 V 元素含量越高, 合金表面生成针状氧化物时间越早, 且随着氧化反应的进行, 合金表面生成的针状氧化物越多。

图 7 所示为 5 种 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金氧化 100 h 后的表面高度变化情况。图中白色直线为测试位

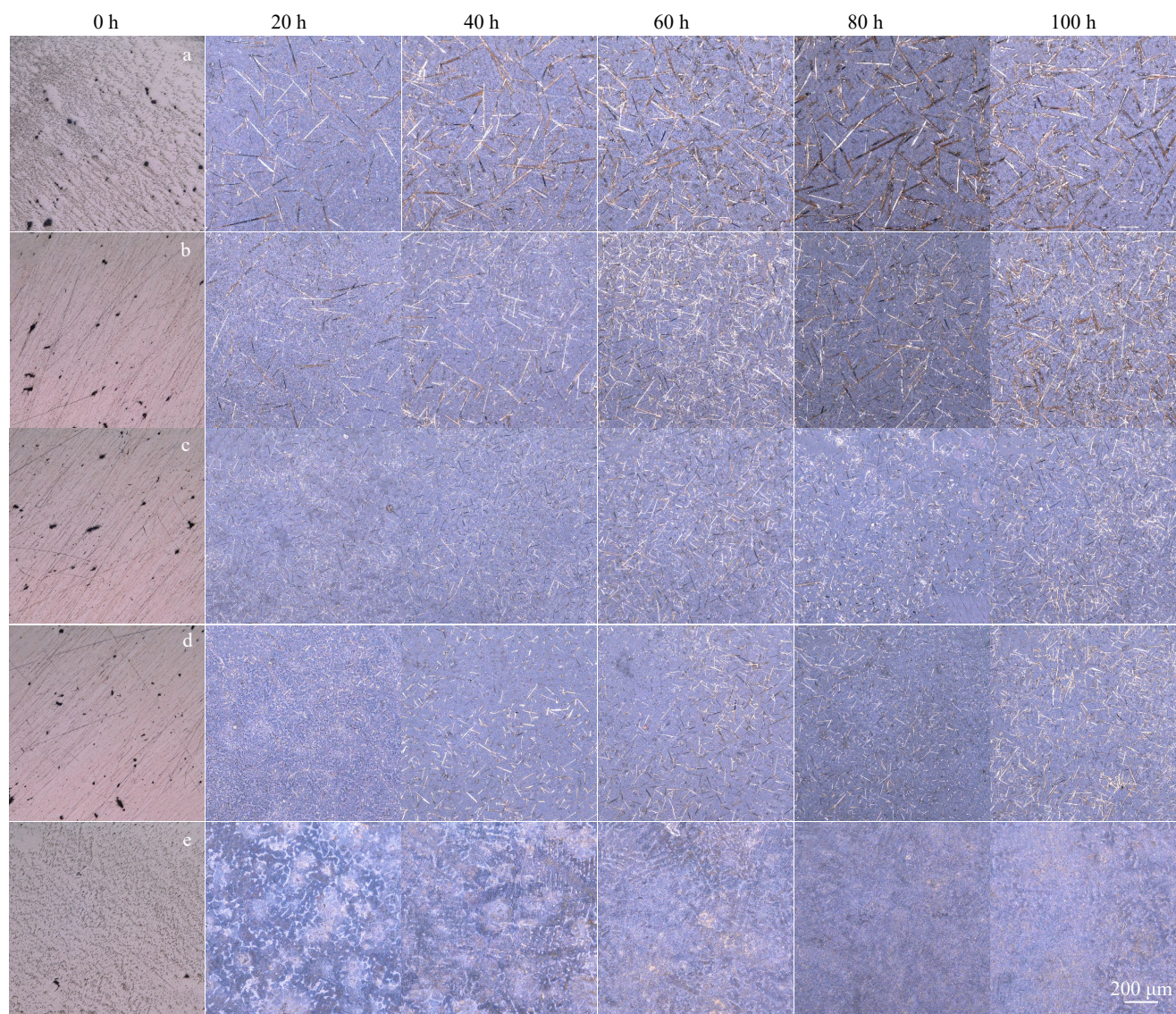


图 6 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金在不同氧化时间后的表面宏观形貌

Fig.6 Macro-morphologies of CrMoNbTiV_x refractory high entropy alloys after oxidation for different time: (a) CrMoNbTiV_{0.8}, (b) CrMoNbTiV_{0.6}, (c) CrMoNbTiV_{0.4}, (d) CrMoNbTiV_{0.2}, and (e) CrMoNbTi

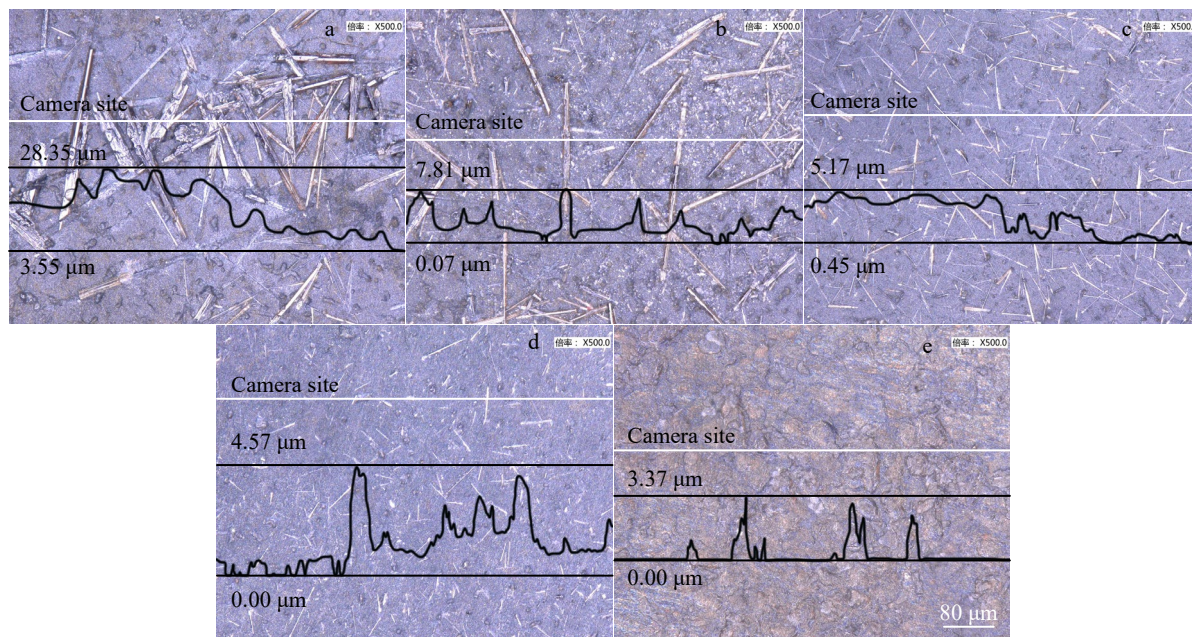


图 7 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金在 800 °C 氧化 100 h 后表面氧化物高度

Fig.7 Height of surface oxide on CrMoNbTiV_x refractory high entropy alloys after oxidation at 800 °C for 100 h: (a) CrMoNbTiV_{0.8}, (b) CrMoNbTiV_{0.6}, (c) CrMoNbTiV_{0.4}, (d) CrMoNbTiV_{0.2}, and (e) CrMoNbTi

置, 黑色曲线显示的是对应白色直线位置的氧化物高度情况。由图 7a 可以看出 CrMoNbTiV_{0.8} 合金表面氧化物高度差为 24.80 μm, 高度变化曲线波动较大, 主要是由于合金表面生成了大量杂乱的针状氧化物。由图 7b 可以看出 CrMoNbTiV_{0.6} 合金表面氧化物高度差可达 7.74 μm, 曲线波动情况依然较大, 原因仍然是由于合金表面生成了许多针状氧化物。由图 7c 和图 7d 可以看出, 随着 CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金中 V 元素含量的减少, 合金表面氧化物高度也逐渐降低, CrMoNbTiV_{0.4} 与 CrMoNbTiV_{0.2} 合金的氧化物高度差分别为 4.72 和 4.57 μm, 合金表面的针状氧化物也变的更细。由图 7e 可知, CrMoNbTi 合金表面氧化物高度差仅为 3.37 μm, 说明合金表面变得更加平整。随着 V 元素含量减少, CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金中生成的针状氧化物数量减少, 合金表面变得更加平整。

2.5 CrMoNbTiV_x 合金氧化后的显微组织

图 8 为 CrMoNbTiV_{0.8} 难熔高熵合金氧化后的表面形貌和 EDS 点扫描位置, 点扫描结果如表 4 所示。由图 8a₁ 可知, 合金氧化 30 h 后, 表面已经生成一些小的突起 (位置 1), 对这些突起区域的点扫描结果分析, 发现这些部分主要由 O、Ti、Nb、Cr 元素和少量的 V 元素组成, 结合图 4a 的 XRD 分析结果可知这些氧化物主要为 TiO₂、CrVNbO₆、Ti₄Cr₃Nb₃O₂。对图 8a₁ 中位置 2 处进行点扫描发现各元素含量与位置 1 处元素含量类似, 证

明它们是同一种氧化物, 均为 TiO₂、CrVNbO₆、Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 氧化物。位置 3 处是一处空隙区域, 此处区域较深, 合金氧化程度较弱, O 元素含量明显低于其它部分, 此处 V 元素含量高于 1、2 位置。

随着氧化时间的延长, 合金的图 8b 位置 1 处出现了较细的针状氧化物, 对其成分进行分析, 发现针状氧化物为 V₂Nb₆O₁₉。图 8b₁ 中位置 2 是氧化前期出现的突起部分, 随着氧化时间的增长, 突起部分的范围变得更大, 在平整区域对合金进行点扫描, 发现位置 2 处成分与图 8a₁ 位置 1、2 处元素构成相同, 均为 TiO₂、CrVNbO₆、Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 氧化物。

由图 8c 可知, 合金表面的突起部分增多, 同时不断有新的 V₂Nb₆O₁₉ 针状氧化物生成, 且新生成的针状氧化物明显较细。图 8c₁ 位置 1 处中出现新的沟槽状氧化物, 分析发现该氧化物主要由 V 元素和 O 元素组成, 结合元素成分分析结果, 判断其为 V₂O₅, V₂O₅ 熔点较低, 在高温环境下熔化为液体附着在合金表面或流至瓷舟中, 当温度降低时, 附着在合金表面的凝固形成沟槽状特征。瘤状氧化物与周围氧化层是连续性的, 而针状物是从氧化层内部生长出来的, 与氧化层有着明显的界限, 针状物生长破坏了连续的氧化层。

结合图 6 宏观形貌和图 4a、4b 的 XRD 图谱, 发现 CrMoNbTiV_{0.6} 合金生成的氧化物与 CrMoNbTiV_{0.8} 合金氧化物相同, 均为 V₂Nb₆O₁₉ 枝状氧化物和 TiO₂、

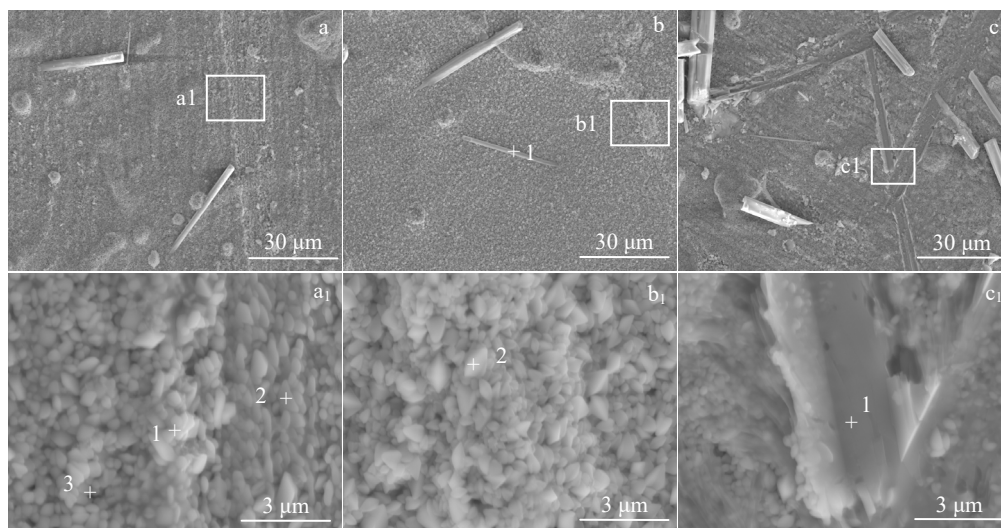
图 8 $\text{CrMoNbTiV}_{0.8}$ 合金氧化不同时间后的表面形貌

Fig.8 Surface morphologies of $\text{CrMoNbTiV}_{0.8}$ alloy after oxidation for different durations: (a–a₁) 30 h, (b–b₁) 60 h, and (c–c₁) 100 h

表 4 图 8 中 $\text{CrMoNbTiV}_{0.8}$ 合金在 800 °C 氧化不同时间后表面各位置化学成分

Table 4 Chemical composition of positions in Fig.8 for $\text{CrMoNbTiV}_{0.8}$ alloy after oxidation for different durations (at%)

Time/h	Position	Mo	Nb	Ti	V	Cr	O
30	1	0.03	10.47	14.02	1.54	9.8	64.14
	2	0.17	10.13	13.14	1.74	9.73	65.09
	3	1.22	11.09	15.57	6.87	10.71	54.54
60	1	1.05	16.78	5.25	5.07	2.87	69
	2	0.27	9.78	12.13	4.18	8.99	64.65
100	1	5.28	3.56	3.37	31.32	1.92	54.55

CrVNbO_6 、 $\text{Ti}_4\text{Cr}_3\text{Nb}_3\text{O}_2$ 氧化物。但 $\text{CrMoNbTiV}_{0.6}$ 合金中生成的 $\text{V}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 枝状氧化物少于 $\text{CrMoNbTiV}_{0.8}$ 合金。

图 9 所示为 $\text{CrMoNbTiV}_{0.4}$ 难熔高熵合金氧化后的表面形貌和 EDS 点扫描位置, 点扫描结果如表 5 所示。如图 9a 所示, 合金氧化 30 h 后表面生成少量针状氧化物和瘤状氧化物, 对针状物成分 (位置 1) 进行分析, 发现该氧化物为 $\text{V}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ 。对图 9a₁ 位置 3 处的瘤状氧化物成分分析, 发现主要是 Ti 元素、Cr 元素和 Nb 元素组成的氧化物。对平整区域位置 2 处元素构成进行分析, 发现该元素含量比例与瘤状氧化物类似, 但是 O 元

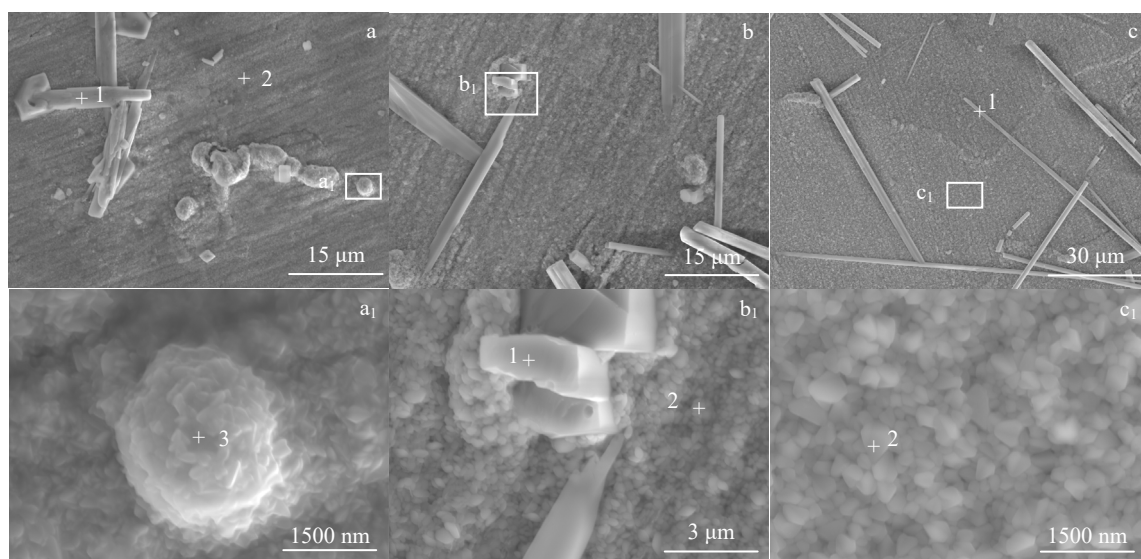
图 9 $\text{CrMoNbTiV}_{0.4}$ 合金氧化不同时间后的表面形貌

Fig.9 Surface morphologies of $\text{CrMoNbTiV}_{0.4}$ alloy after oxidation for different durations: (a–a₁) 30 h, (b–b₁) 60 h, and (c–c₁) 100 h

表 5 图 9 中 CrMoNbTiV_{0.4} 合金在 800 ℃氧化不同时间后表面各位置化学成分

Table 5 Chemical composition of positions in Fig.9 for CrMoNbTiV _{0.4} alloy after oxidation for different durations (at%)							
Time/h	Position	Mo	Nb	Ti	V	Cr	O
30	1	0.64	20.08	3.01	2.4	1.44	72.43
	2	0.41	10.03	12.38	0.16	9.23	67.34
	3	0.45	7.3	11.01	0.49	6.93	73.82
60	1	1.95	30.32	2.32	2.12	0.7	62.59
	2	0.61	9.85	12.18	2.62	8.83	65.91
100	1	0.53	25.65	4.25	3.27	2.13	64.16
	2	0.13	8.66	10.35	1.05	7.91	71.9

素为 67.34at%，低于位置 3 处的 73.82at%，由于瘤状氧化物凸起在合金表面，与 O 元素接触更加充分，氧化程度更深。

如图 9b 所示，氧化 60 h 后，合金表面氧化物继续生长，变为新型棱柱状氧化物，如图 9b₁ 所示，对新型氧化物位置 1 成分分析，发现该氧化物主要由 Nb 元素和 O 元素构成，Nb 元素含量达 30.32at%，其它元素含量低于 3at%，此氧化物与针状氧化物构成类似。对位置 2 进行点扫描，发现此处与氧化 30 h 后位置 3 处的成分构成相同，仍然 V₂Nb₆O₁₉，说明随着氧化过程的进行，合金表面平整区域氧化物无变化。

如图 9c 所示，氧化 100 h 后，合金表面出现更细的针状氧化物，对其进行元素分析，发现与前期出现的针

状物为同种物质 V₂Nb₆O₁₉，对合金表面形貌进行观察，发现针状物随着氧化的进行也在不断生长，这种现象使原本在合金内部的针状物长出合金表面，破坏合金氧化层的致密性，降低合金的抗氧化性能。对图 9c₁ 中位置 2 处进行研究，发现与氧化 30 和 60 h 的合金表面成分相同，但是 O 元素含量较高，与图 9a 位置 2 处的元素含量相近，说明此时合金表面氧化更加充分。

图 10 为 CrMoNbTi 难熔高熵合金在 800 ℃氧化不同时间后的表面形貌和 EDS 点扫描位置，点扫描结果如表 6 所示。由图 10a₁ 可知合金氧化 30 h 后表面出现条形凸起，对图 10a₁ 中的位置 1 和位置 2 处的合金元素分析，发现这两处各元素含量相近，判断为同一种氧化物。氧化 60 h 后，合金表面凸起氧化物变大，如图 10b₁ 所示的位置 1 是凸起氧化物位置，位置 2 是平整区域较暗部分，位置 3 是平整区域，对 3 个位置的成分分析，发现位置 1 处的 O 元素含量高于位置 3 处的 O 元素含量，位置 3 处的 O 元素含量高于位置 2 处的 O 元素含量，这种现象主要是合金元素与 O 元素反应程度不同造成的。

合金氧化 100 h 后，表面出现球形氧化物，如图 10c 所示。对图 10c₁ 中球形氧化物位置 1 处的合金成分分析，发现该氧化物中 Ti 元素含量为 24.53at%，其它的元素含量则很少。对位置 2 处的元素构成分析，发现该氧化物与其它几种合金表面平整区域的氧化物为同种氧化物，结合图 4e 中 XRD 图谱，该氧化物为 TiO₂ 和 Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 混合氧化物。这种氧化物在合金最外层形成，能很好地保护合金内层，阻止氧元素内扩散与合金内部成分反应，提高合金抗氧化性能。

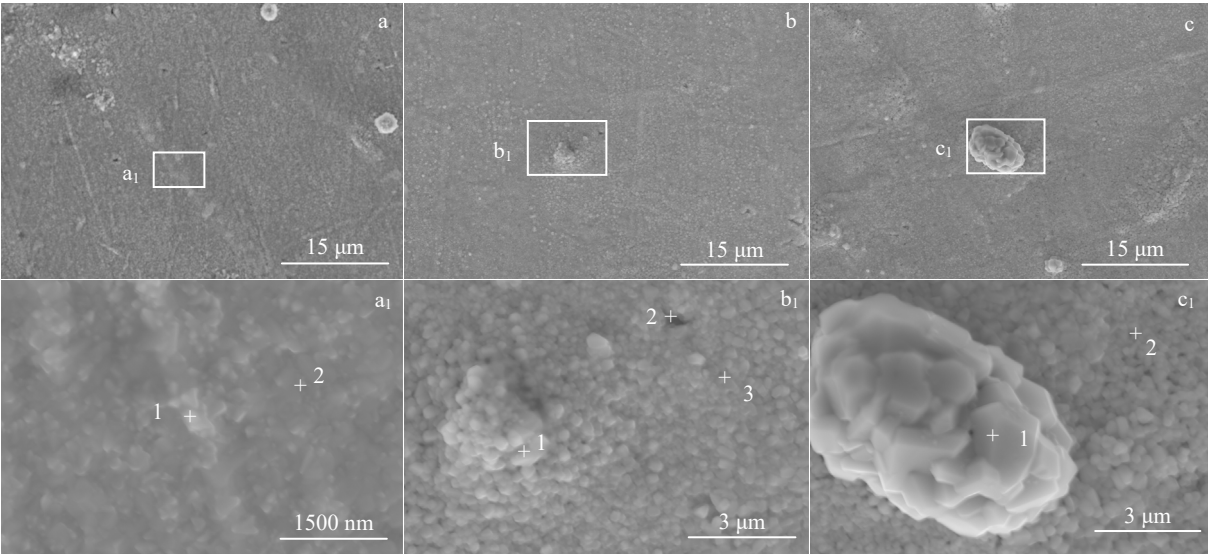


图 10 CrMoNbTi 合金氧化不同时间后的表面形貌

Fig.10 Surface morphologies of CrMoNbTiV alloy after oxidation for different durations: (a–a1) 30 h, (b–b1) 60 h, and (c–c1) 100 h

表 6 图 10 中 CrMoNbTi 合金在 800 °C 不同氧化时间后表面各位置化学成分

Table 6 Chemical composition of positions in Fig.10 for CrMoNbTi alloy after oxidation for different durations (at%)

Time/h	Position	Mo	Nb	Ti	Cr	O
30	1	0.26	10.77	9.86	8.77	70.33
	2	0.47	12.23	10.9	9.41	66.98
60	1	1.16	2.47	17.17	4.14	75.05
	2	2.27	14.06	22.13	16.79	44.75
	3	0.81	9.88	11.72	10.76	66.82
100	1	0.93	0.22	24.53	1.65	72.67
	2	0.79	6.73	15.29	7.81	69.37

3 结 论

1) CrMoNbTiV_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 难熔高熵合金的铸态组织均为单一的体心立方结构, 形成了典型的枝晶状组织, 具有优异的固溶能力和相稳定性, V 元素含量对铸态合金的相结构无影响。

2) CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金经 800 °C/100 h 氧化处理后, 当 V 含量从 0.8 降至 0 时, 合金表面高度差从 24.80 μm 下降到 3.37 μm 。随 V 含量的降低, 氧化层中针状氧化物越少, 合金表面变得越平整。氧化动力学曲线表明, V 含量越低, 合金氧化程度越低, 氧化增重越少。

3) CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金经氧化处理后, 氧化产物不同。CrMoNbTiV_{0.8} 和 CrMoNbTiV_{0.6} 合金氧化层中包括 V₂Nb₆O₁₉、TiO₂、Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 和 CrVNbO₆ 氧化物, CrMoNbTiV_{0.4} 和 CrMoNbTiV_{0.2} 合金氧化层中包括 V₂Nb₆O₁₉、TiO₂ 和 Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 氧化物, 无 V 元素的 CrMoNbTi 合金中为 TiO₂、Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 和少量 MoO₃ 氧化物。

4) CrMoNbTiV_x 难熔高熵合金经氧化处理后, 合金表面生成针状结构的 V₂Nb₆O₁₉ 氧化物, 破坏氧化层的致密性, 降低合金的抗氧化性能。随 V 含量下降, 氧化层外侧针状氧化物逐渐消失, CrMoNbTi 合金的氧化层由致密的 TiO₂ 和 Ti₄Cr₃Nb₃O₂ 组成, 对合金内部组织保护效果越好, 抗氧化性能明显提高。

参考文献 References

[1] Tsai M H, Yeh J W. *Materials Research Letters*[J], 2017, 2(3): 107
 [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
 [3] Romero R, Makeswaran N, Naraparaju R *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2021, 23(8): 2100164

[4] Li Haozhe, Li Xiaolin, Jin Chi *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 156: 241
 [5] Moschetti M, Xu A L, Hohenwarter A *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2023, 156: 241
 [6] Cui P C, Zhou F, Lai Z G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 903: 163883
 [7] Zhao P, Li J, Zhang Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 862: 158405
 [8] Schellert S, Gorr B, Christ H J *et al. Oxidation of Metals*[J], 2021, 96(3–4): 333
 [9] Yurchenko N, Panina E, Zhrebtsov S *et al. Materials*[J], 2018, 11(12): 2526
 [10] Yao Yuhong(要玉宏), Liang Xiaoyu(梁霄羽), Jin Yaohua(金耀华) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2020, 49(6): 224
 [11] Cao Y K, Liu Y, Liu B *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(7): 1476
 [12] Wang Kang(王 康). *Preparation and Antioxidant Properties of Ta-W-Based Self-Oxidizing Alloys and High-Entropy Alloys* (Ta-W 基自抗氧化合金及高熵合金制备与抗氧化性能研究)[D]. Yinchuan: North Minzu University, 2018
 [13] Sheng Hongfei(盛洪飞). *Preparation, Microstructure and Properties of Al_xCoCrCuFeNi High Entropy Alloys and Their Composites*(Al_xCoCrCuFeNi 高熵合金及其复合材料的制备、组织与性能)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014
 [14] Gorr B, Azim M, Christ H J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 624: 270
 [15] Gorr B, Müller F, Azim M *et al. Oxidation of Metals*[J], 2017, 88(3–4): 339
 [16] Jayaraj J, Thirathipviwat P, Han J *et al. Intermetallics*[J], 2018, 100: 9
 [17] Waseem O A, Auyeskan U, Lee H M *et al. Journal of Materials Research*[J], 2018, 33(19): 3226
 [18] Zhang P, Li Y T, Chen Z *et al. Vacuum*[J], 2019, 162: 20
 [19] Xiao Y F, Kuang W H, Xu Y F *et al. Journal of Materials Research*[J], 2019, 34(2): 301
 [20] Tian Y, Shen Y F, Lu C Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 779: 456
 [21] Nong Z S, Lei Y N, Zhu J C. *Intermetallics*[J], 2018, 101: 144
 [22] Cheng Z, Yang W, Xu D *et al. Materials Letters*[J], 2020, 262: 127192
 [23] Stephan-Scherb C, Schulz W, Schneider M *et al. Oxidation of Metals*[J], 2021, 95(1–2): 105
 [24] Shi X Q, Yang W, Cheng Z H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 98: 105562

Microstructure Characteristics and Oxidation Properties at Elevated Temperature for CrMoNbTiV_x Refractory High Entropy Alloys

Xu Qin¹, Wang Qi², Zhao Jiading¹, Yin Yajun³, Chen Ruirun²

(1. School of Mechanic and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

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

(3. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: CrMoNbTiV_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) refractory high entropy alloys with different contents of vanadium were prepared, and the phase constitution, microstructure characteristics and oxidation properties at elevated temperature of 800 °C were investigated. Results show that the as-cast CrMoNbTiV_x alloys with different contents of vanadium exhibit single body-centered cubic (bcc) crystal and form dendrite structure. After oxidation at 800 °C for 20 and 100 h, the mass gain of CrMoNbTi alloy is 0.25 and 0.50 mg/cm², respectively, while the mass gain of CrMoNbTiV_{0.8} alloy is 1.49 and 3.36 mg/cm², respectively. The mass gains of CrMoNbTiV_x alloys are decreased with decreasing the content of vanadium, and the surface of oxidation layer also gets smoother. The surface height differences of CrMoNbTiV_{0.8} and CrMoNbTi after oxidation for 100 h is 24.80 and 3.37 μm, respectively. The oxidation products of alloys with different contents of vanadium are different, and the V₂Nb₆O₁₉ needle shape oxidation products can obviously reduce the oxidation resistance properties of CrMoNbTiV_x alloys. Reducing the addition of vanadium can promote the formation of compact oxidation products of TiO₂, CrVNbO₆ and Ti₄Cr₃Nb₃O₂, and therefore improve oxidation resistance properties of CrMoNbTiV_x alloys at elevated temperatures. V₂Nb₆O₁₉, CrVNbO₆ and V₂O₅ in oxidation layer of CrMoNbTiV_x alloys are reduced with decreasing the content of vanadium. The oxidation layer of CrMoNbTi without addition of vanadium consists of compact TiO₂ and Ti₄Cr₃Nb₃O₂, and therefore the oxidation resistance is significantly improved.

Key words: refractory high entropy alloy; microstructure characteristics; phase constitution; oxidation resistance properties; elevated temperature

Corresponding author: Chen Ruirun, Ph. D., Professor, National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86412394, E-mail: ruirunchen@hit.edu.cn