

铬含量对 FeCoCr_xNiB 高熵合金涂层氧化行为的影响 *

张 冲^{1,2}, 黄 标¹, 戴品强^{1,3}

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108; 2. 福建省特种设备检验研究院, 福州 350008; 3. 福建工程学院 材料科学与工程学院, 福州 350108)

摘 要: 在 45 钢基体上用激光熔覆方法制备 FeCoCr_xNiB ($x=0.5\sim3$) 高熵合金涂层。不同 Cr 含量(原子数分数)的 FeCoCr_xNiB 高熵合金涂层在 900 ℃ 下进行高温氧化实验,测定其氧化动力曲线,并采用 XRD、SEM 和 EDS 等方法分析氧化层结构和形貌。结果表明,不同 Cr 含量的 FeCoCr_xNiB 涂层氧化动力学曲线基本都符合抛物线规律。随着 Cr 含量的增加,FeCoCr_xNiB 涂层的氧化膜由富 Fe 的氧化物逐渐向富 Cr 氧化物转变,并最终生成稳定、连续的 Cr₂O₃ 氧化膜。富 Fe 的氧化物表面形貌为针状且较为疏松,而富 Cr 的氧化物则为较为致密颗粒状。涂层的抗氧化性能随 Cr 含量的增加而增强。当 Cr 含量超过 $x=2$ 后,FeCoCr_xNiB 涂层获得了较好的抗氧化性能。

关键词: 高熵合金; 涂层; 激光熔覆; 氧化; 铬

中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2016)01-0032-07

Effects of Chromium Content on Oxidation Behavior of FeCoCr_xNiB High-entropy Alloy Coatings

ZHANG Chong^{1,2}, HUANG Biao¹, DAI Pin-qiang^{1,3}

(1. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108; 2. Fujian Special Equipment Inspection and Research Institute, Fuzhou 350008; 3. Department of Materials Science and Engineering, College of Fujian University of Technology, Fuzhou 350108)

Abstract: FeCoCr_xNiB ($x=0.5\sim3$) high-entropy alloy coatings were prepared by laser cladding on 45 steel. The oxidation experiments of the FeCoCr_xNiB high-entropy alloy coating with different Cr content were performed at temperature of 900 ℃, and the corresponding oxidation kinetics curves were tested. The structure and morphology of the oxide layer were studied by adopting the analytical methods, such as XRD, SEM, and EDS. The results show that FeCoCr_xNiB coatings obey the parabolic law. With increasing Cr content, the oxide film of the FeCoCr_xNiB coatings gradually changes from Fe-rich oxide to Cr-rich oxide, and finally generates a stable and continuous film of Cr₂O₃. The surface morphology of the Fe-rich oxide film is needle-like and loose, while the Cr-rich oxide film is granular-like and dense. The oxidation resistance of the FeCoCr_xNiB coatings is improved with increasing of Cr content. When the content of Cr is more than $x=2$, better antioxidant properties of the FeCoCr_xNiB coatings obtained.

Keywords: high-entropy alloy; coating; laser cladding; oxidation; chromium(Cr)

收稿日期: 2015-09-19; **修回日期:** 2015-11-14; **基金项目:** * 福建省自然科学基金(2012J01202); 福建省高校产学研合作重大项目(2012H6001)

通讯作者: 戴品强(1963—), 男(汉), 教授, 博士; **研究方向:** 新型合金材料及其表面技术; **Tel:** (0591) 2286 3280; **E-mail:** pqdai@126.com

网络出版日期: 2016-01-30 17:31; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160130.1731.010.html>

引文格式: 张冲, 黄标, 戴品强. 铬含量对 FeCoCr_xNiB 高熵合金涂层氧化行为的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 32-38.
ZHANG C, HUANG B, DAI P Q. Effects of chromium content on oxidation behavior of FeCoCr_xNiB high-entropy alloy coatings[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 32-38.

0 引言

近来,高熵合金作为一种新颖的材料设计方法而受到广泛关注^[1]。该合金突破传统合金以单一组元为基础的合金设计模式,从增加合金中的主元(至少5种),提高合金混合熵(混乱度)的角度来设计合金成分。研究表明,多主元高熵合金可形成结构单一的简单体心立方或是面心立方结构,且具有高硬度,高强度,抗氧化,耐高温软化和高电阻率等特性^[2]。

在高熵合金的抗氧化方面,Al_xCoCrFeNi($x=0.15, 0.4$)合金在600℃下的外表面生成了大量(Fe, Cr)₃O₄相,其抗氧化性能要好于HR3C钢^[3]。张华等^[4]人研究了Al_{0.5}FeCoCrNi、Al_{0.5}FeCoCrNiSi_{0.2}和Al_{0.5}FeCoCrNiTi_{0.5}高熵合金在900℃静态空气条件的高温氧化行为,依照国标评定这3种高熵合金的抗氧化性能,均为抗氧化级,具有优异的抗高温氧化性能。

目前高熵合金抗氧化性能的研究主要集中在块体研究,且研究对象大多为含Al的高熵合金体系^[3-6]。实际上不含Al的CoCrFeNi体系高熵合金同样具有较好的综合性能^[7-9],然而该体系在氧化行为方面的报道却较少。

作者前期工作研究了FeCoCrNiB高熵合金涂层,该涂层主要由简单的FCC结构基体和硼化物组成,具有较好的硬度和耐磨性^[10]。考虑到传统镍基和铁基等合金材料中常添加Cr元素可以提高合金抗高温氧化腐蚀性能,且Middleburgh等^[11]通过计算指出Cr元素在CoCrFeNi体系中具有负的空位形成能,而其它元素则均具有正的空位能,预测合金氧化后可能形成稳定的Cr₂O₃氧化膜,从而获得较好的抗高温氧化性能。

因此,文中利用激光熔覆方法来制备FeCo-Cr_xNiB高熵合金涂层,研究Cr元素对FeCo-Cr_xNiB高熵合金涂层高温氧化行为的影响。

1 试验方法

采用粉末预置涂层法在45钢基体上用激光熔覆方法制备FeCoCr_xNiB高熵合金涂层。粉末材料按FeCoCr_xNiB($x=0.5, 1, 1.5, 2, 3$)的摩尔比例,采用纯度高于99%的Fe、Co、Cr、Ni粉与硼铁粉混合而成,其中硼铁粉各元素的质量分数为:20% B, 4.0% Si, 0.5% C, 0.2% P, 0.5% Al, 余量Fe。

将混合粉末机械研磨均匀后,涂覆在基材表面,预置涂层厚度约为1.5 mm。采用德国TruDisk 2002碟片式激光器进行激光熔覆,过程用氩气进行保护,熔覆参数为:氩气气压0.2 MPa,激光功率2 kW,光斑直径为6 mm,扫描速度3 mm/s,搭接率50%。将涂层样品及其参比的45钢线切割成10 mm×10 mm×10 mm的试样,用砂纸打磨去除其表面氧化物,后经过丙酮超声波清洗。

在箱式电阻炉中采用不连续称重的对比法对45钢和表面熔覆FeCoCr_xNiB涂层的45钢试样进行循环氧化实验,试验温度为900℃,经过10 h保温间隔,随炉冷却并取出观察、称重,共进行5个周期。

称量时采用精度为0.1 mg的FA1204B的电子天平称量各个试样质量变化。试样连同坩锅一起经过干燥后,在冷却状态下称重作为原始质量。每个数据为3个试样氧化增重的平均值。各个FeCoCr_xNiB涂层的氧化试样简记为Cr-0.5、Cr-1、Cr-1.5、Cr-2和Cr-3。

采用日本理学D/MAX Ultima III型X射线衍射仪对涂层氧化膜进行结构分析。使用SEM(S3400-II)及EDS分析涂层氧化膜外表面以及断面的形貌和成分。SEM的截面试样沿涂层的横向截取,XRD分析试样为氧化试样的原始外表面。

2 结果与讨论

2.1 涂层组织形貌与成分

图1为Cr-1涂层截面的SEM组织照片。可见,涂层与基体的界面较为平整,这表明涂层的稀释率较低。通过放大的组织照片(图1(b)),可以看出涂层与基体结合处有一条平直的白亮层,涂层和基体达到了良好的冶金结合。

表1为FeCoCr_xNiB涂层中不同相的EDS成分分析结果。从表中可以看出,随着Cr添加量的增加,涂层中硼化物和FCC结构固溶体中的Cr含量(原子数分数)均随之增长。然而Fe元素仅在硼化物中显著降低。这说明硼化物中Fe逐渐被Cr原子取代,而在FCC结构固溶体中却并不明显。

2.2 氧化动力学曲线

图2所示为FeCoCr_xNiB涂层及45钢基体在900℃时的氧化动力学曲线。由图可知,5种

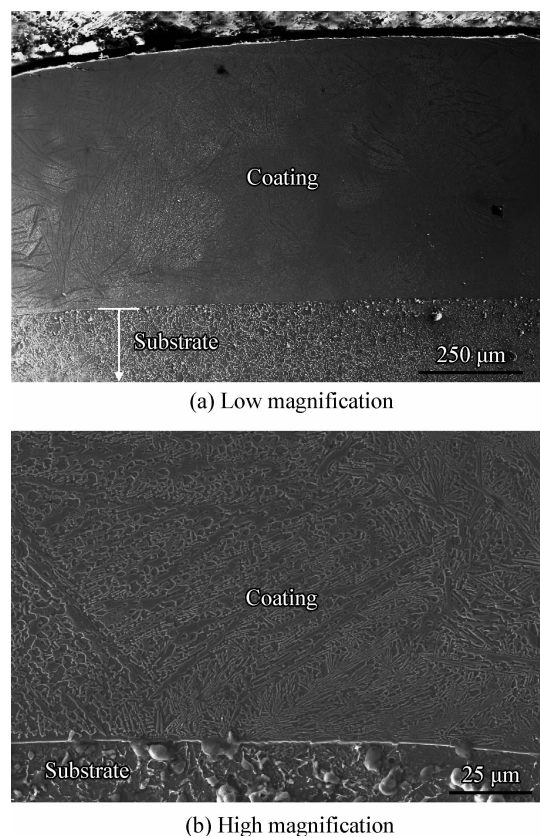


图 1 Cr-1 涂层截面的 SEM 形貌

Fig. 1 Cross section morphologies of the Cr-1 coating

表 1 FeCoCr_xNiB 涂层中不同相的 EDS 成分分析
Table 1 EDS analysis of different phases in the FeCo-Cr_xNiB coatings (a/%)

<i>x</i>	Phase	Fe	Co	Cr	Ni	B
0.5	FCC	30.6	24.5	7.1	28.7	9.1
	Boride	25.3	15.5	20.0	6.4	32.8
1.0	FCC	29.9	26.3	11.8	32.0	
	Boride	16.3	11.9	27.3	5.1	39.4
1.5	FCC	31.0	24.6	14.8	29.7	
	Boride	14.2	7.8	39.4	2.9	35.6
2.0	FCC	27.1	24.8	20.2	27.9	
	Boride	9.9	5.5	45.0	1.8	37.7
3.0	FCC	27.9	19.4	31.4	21.3	
	Boride	8.7	3.5	51.6	1.3	35.0

FeCoCr_xNiB 涂层的氧化动力学曲线趋势基本一致,都呈现抛物线形状,而 45 钢的氧化动力学曲线则近似呈现直线形状。因此,FeCo-Cr_xNiB 涂层明显提高了 45 钢的抗高温氧化性

能。而在不同 Cr 含量 FeCoCr_xNiB 涂层的氧化速率方面也存在很大的差异,但总体上是随着 Cr 含量越高,涂层氧化增重越少,氧化速率越低。

此外,从图 2 还可以看出,在第一个氧化周期之后,Cr 元素对高熵合金的抗高温氧化性能就显示了较大的影响。在第 3 个氧化周期之后,Cr-0.5 和 Cr-1 涂层氧化增重依旧较严重,此前氧化速率与 Cr-2 涂层相当的 Cr-1.5 涂层也在此时出现了较大的氧化增重,而 Cr-2 和 Cr-3 涂层的氧化增重相比 Cr-0.5 涂层,Cr-1 和 Cr-1.5 涂层则呈现更加缓慢的趋势,表现更优异的抗高温氧化性能。其中 Cr-2 和 Cr-3 涂层经过 50 h 后的增重分别为 4.3 和 3.2 mg/cm²,相同氧化条件下比 K52 高温合金^[12](增重约 5.2 mg/cm²)抗氧化性能要好。

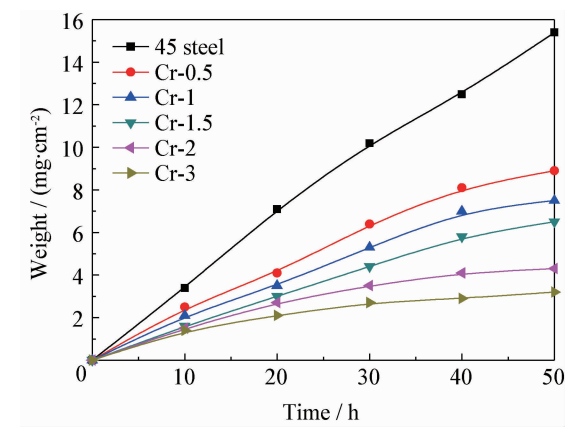


图 2 FeCoCr_xNiB 涂层的氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetics curves of the FeCoCr_xNiB coatings

图 3 是 FeCoCr_xNiB 涂层及 45 钢基体在 900 ℃ 下分别氧化 10、30 和 50 h 后氧化膜的宏观形貌。从图 3 可看出,氧化 10 h 之后,Cr-0.5 和 Cr-1 涂层表面氧化膜产生了明显的起皱和开裂,其中 Cr-0.5 涂层氧化程度更为严重。相比之下,Cr-1.5,Cr-2 和 Cr-3 涂层表面生成了平整光滑的氧化膜。氧化 30 h 之后,Cr-0.5 和 Cr-1 涂层表面起皱的氧化皮逐渐增多,氧化程度逐渐加强。这时 Cr-1.5 涂层氧化膜出现了轻微的起皱开裂的情况,而 Cr-2 和 Cr-3 涂层的氧化膜无明显变化。氧化 50 h 之后,Cr-0.5 和 Cr-1 涂层氧化情况继续恶化,Cr-1.5 涂层氧化膜起皱开裂情况明显加重。Cr-2 和 Cr-3 涂层氧化膜始终

无开裂起皱现象,显示出优异的抗高温氧化性能。而 45 钢在整个氧化过程中,表面生成的氧化膜逐渐增厚,氧化情况十分严重。由此可见,随着 Cr 含量增加,FeCoCr_xNiB 涂层表面逐渐生

成了稳定连续的氧化膜进而提高了抗高温氧化能力。从宏观氧化膜形貌角度对 FeCoCr_xNiB 涂层抗高温氧化性能分析的结果与定量氧化动力学曲线分析结果相一致。

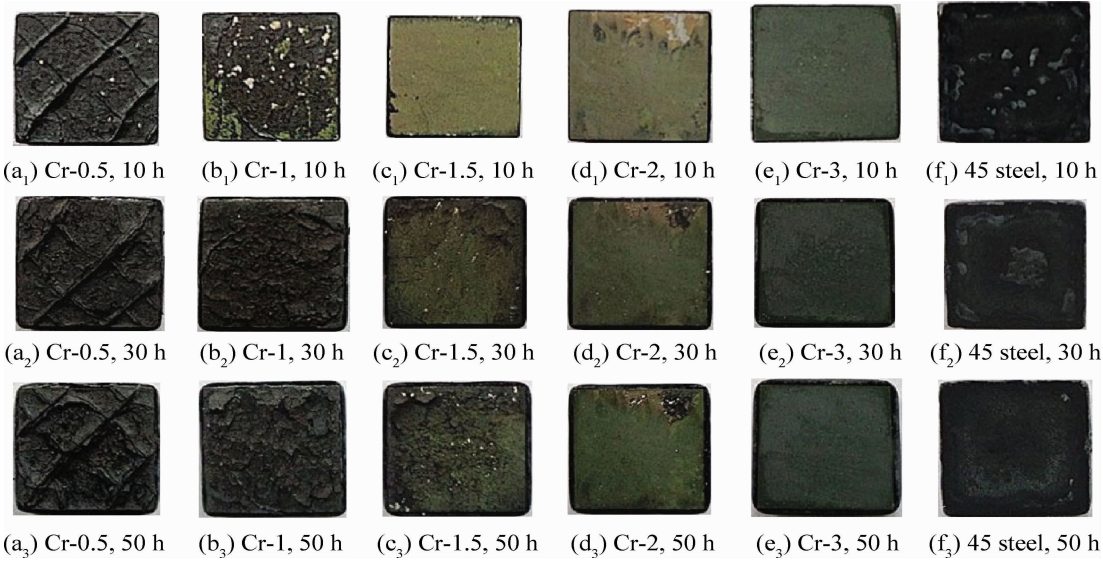


图 3 FeCoCr_xNiB 涂层和 45 钢氧化后的宏观形貌
Fig. 3 Macro morphologies of the FeCoCr_xNiB coatings and 45 steel after oxidation

2.3 氧化产物的物相

图 4 为 FeCoCr_xNiB 涂层在 900 °C 高温氧化 50 h 后的氧化膜外表面 XRD 图谱。Cr-0.5 涂层氧化产物主要为 Fe₂O₃ + CoFe₂O₄, 还存在涂层的基体(FCC 结构固溶体相)。Cr-1 涂层的氧化产物主要为 Fe₂O₃ + CoFe₂O₄ + (Fe, Co)Cr₂O₄。相比 Cr-0.5 涂层而言,Cr-1 涂层氧化产物中出现了含 Cr 尖晶石型氧化物,这说明当添加的 Cr 元素浓度达到一临界值时发生选择性氧化生成 Cr₂O₃,而由于 Cr₂O₃ 含量较少,在高温下与易与 FeO 和 CoO 发生固相反应生成 (Fe, Co)Cr₂O₄。Cr-1.5 涂层氧化物主要为尖晶石 (Fe, Co)Cr₂O₄ + CoFe₂O₄。随着 Cr 含量继续增加,涂层的氧化产物中尖晶石型氧化物显著减少,同时出现 Cr₂O₃,并在 x=3 时基本形成了单一的 Cr₂O₃ 氧化产物。

综上可知,当 Cr 含量较低时,FeCoCrNiB 涂层的氧化行为以 Fe 的选择性氧化为主,氧化物产物主要为 Fe₂O₃。随着 Cr 含量增加,Cr 元素选择性氧化的程度不断增强,固相反应生成的尖晶石阻碍了铁离子的扩散^[13],生成的富 Fe 氧化物逐渐被富 Cr 氧化物替代。而随着 Cr 含量的进一步增加,最终形成了稳定、完整的 Cr₂O₃ 外

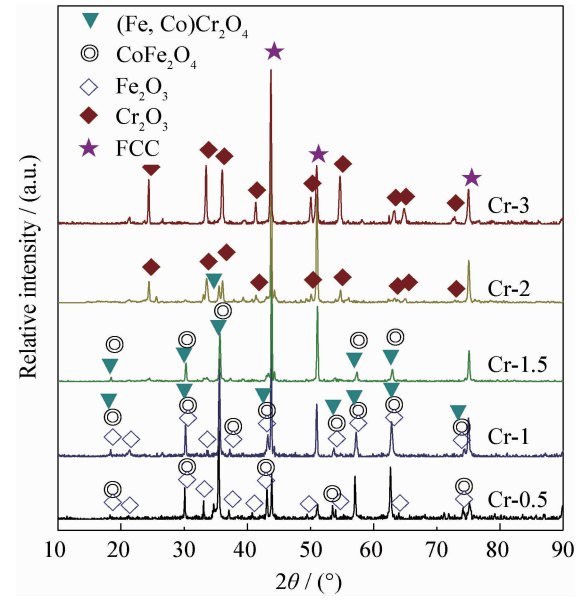


图 4 FeCoCr_xNiB 涂层氧化后的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the FeCoCr_xNiB coatings after oxidation

氧化膜。涂层中生成的 Cr₂O₃ 外氧化膜尽管与 Middleburgh 等^[11]预测的相一致,然而值得注意的是只有当 Cr 的含量超过一定值时才能形成连续、单一的 Cr₂O₃ 外氧化膜。

2.4 氧化膜的表面形貌

图 5 为 FeCoCr_xNiB 涂层经过 900 ℃ 高温氧化 50 h 后的氧化膜表面 SEM 形貌,表 2 为 Fe-CoCr_xNiB 涂层氧化膜表面的 EDS 分析结果。从图中可以看出 Cr-0.5 涂层氧化膜表面布满了大量富含 Fe 和 O 元素的针状氧化物,结合前面的 XRD 分析结果,可推断针状氧化物为 Fe₂O₃。Cr-1.5 涂层氧化膜中针状氧化物消失,取而代之的是颗粒状的尖晶石型氧化物。Cr-3 涂层的氧化膜形貌由形状规则且富含 Cr 和 O 元素的 Cr₂O₃ 氧化物构成,且该氧化物颗粒相比 Cr-1.5 涂层则显著增大,同时更为致密。

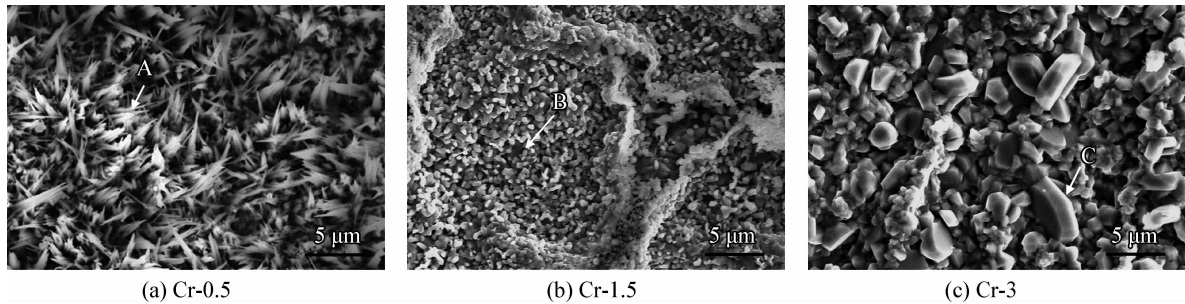


图 5 FeCoCr_xNiB 涂层氧化后的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of the FeCoCr_xNiB coatings after oxidation

表 2 图 5 中 FeCoCr_xNiB 涂层的氧化膜的 EDS 分析
Table 2 EDS analysis of oxide films of the FeCoCr_xNiB coating shown in Fig. 5

Zone	(a/%)					
	Fe	Co	Cr	Ni	B	O
A	19.16	5.27	1.19	1.17	12.75	60.47
B	14.88	3.94	10.67	2.32	8.91	59.28
C	0.06	0.03	32.01	0.00	1.04	66.86

2.5 氧化膜的截面形貌

图 6 为 FeCoCr_xNiB 涂层在 900 ℃ 高温氧化 50 h 后的氧化膜截面 SEM 形貌。从图 6 可看出,随着 Cr 含量的增加,涂层的氧化膜厚度逐渐减薄,且在 $x \geq 2$ 后涂层的氧化膜厚度基本保持一致。这也说明 Cr 元素明显提升了涂层的抗高温氧化性能,这与前面的分析一致。此外,从图 6(a)(b)还可以看出,在 Cr-0.5 和 Cr-1 涂层氧化膜中不仅分布着大量的孔洞和分层,而且还分别存在不少亮白色颗粒和层状物。通过 EDS 分析可知,它们富含 B 和 O 元素(如表 3)。Fe-

通过以上 FeCoCr_xNiB 涂层氧化膜表面形貌可知,不同 Cr 含量的涂层氧化产物表面形貌有很大差别,Cr 含量较低时,生成组织疏松的 Fe₂O₃。氧原子极易通过疏松的 Fe₂O₃ 进入基体,而且 Fe₂O₃ 与基体的粘附性差,在循环氧化过程中受热应力影响,氧化膜易起皱剥落,因而涂层的抗高温氧化能力较差。而 Cr 含量较高时,涂层表面生成的连续致密的 Cr₂O₃ 膜,能很好地阻隔氧原子入侵基体,并且 Cr₂O₃ 与基体的粘附着强,在循环氧化过程中氧化膜有很强的抗剥落能力,这极大提高了涂层的抗高温氧化能力。

CoCr_xNiB 涂层主要由连续分布的简单 FCC 结构固溶体和富含 Fe、Cr 的硼化物组成^[10]。涂层中的硼化物作为化学不稳定相而优先氧化为 B₂O₃、Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃,而 B₂O₃ 的熔点较低(450 ℃),且在 900 ℃ 的高温下难以与表面的 Fe₂O₃、Cr₂O₃ 和 CoFe₂O₄ 等氧化产物结合形成稳定的复合氧化物或是硼酸盐^[14],这造成硼化物内分解出来的 B₂O₃ 将产生挥发。然而,B₂O₃ 挥发过程受到涂层外层氧化物的限制有些无法及时排出,从而逐渐在氧化物内部的孔洞和断层之间汇聚,再经过涂层冷却后,这些 B₂O₃ 将凝固在氧化物内部。因此,根据以上分析,Cr-0.5 和 Cr-1 涂层氧化膜中出现的亮白色颗粒和层状物为 B₂O₃,这与相关文献报道一致^[15]。而这种 B₂O₃ 的富集造成了氧化膜的连续性下降,加快了氧化物的剥离,一定程度上恶化了涂层的抗氧化性能。

实际上,从上述涂层氧化物表面的 EDS 分析可知(如表 2),当 $x \leq 1.5$ 时在涂层氧化膜表面均存在大量的 B 元素,这也说明这些涂层中的硼化物出现了大量分解,其原因是涂层($x \leq 1.5$)的外

层氧化物为较为疏松的 Fe₂O₃ 和尖晶石 (如图 5(a)(b)), 氧原子仍可以不断的沿着疏松的氧化物进入到涂层中发生硼化物的内氧化。而对 Cr-3 涂层, 氧化膜表面则基本未检测出 B 元素, 这主要是当 Cr 含量增多时, 涂层基体和硼化物中的 Cr 含量均显著增加, 特别是硼化物中的 Cr 含量增加, 能使得涂层在高温氧化的开始阶段就能在表面迅速生成足够的 Cr₂O₃。而 Cr₂O₃ 作为

热力学稳定相, 可形成如图 5(c) 那样连续致密保护膜, 阻碍氧原子的进入, 从而抑制涂层内部硼化物的进一步氧化分解。由此可见, 致密结构的 Cr₂O₃ 氧化膜为 Cr-2 和 Cr-3 涂层拥有优异的抗高温氧化性能起到了至关重要的作用。结合前面分析也表明 Cr 的添加量在超过 $x=2$ 时 (原子数分数为 33.3%) 即可以保证涂层获得较好的抗氧化性能。

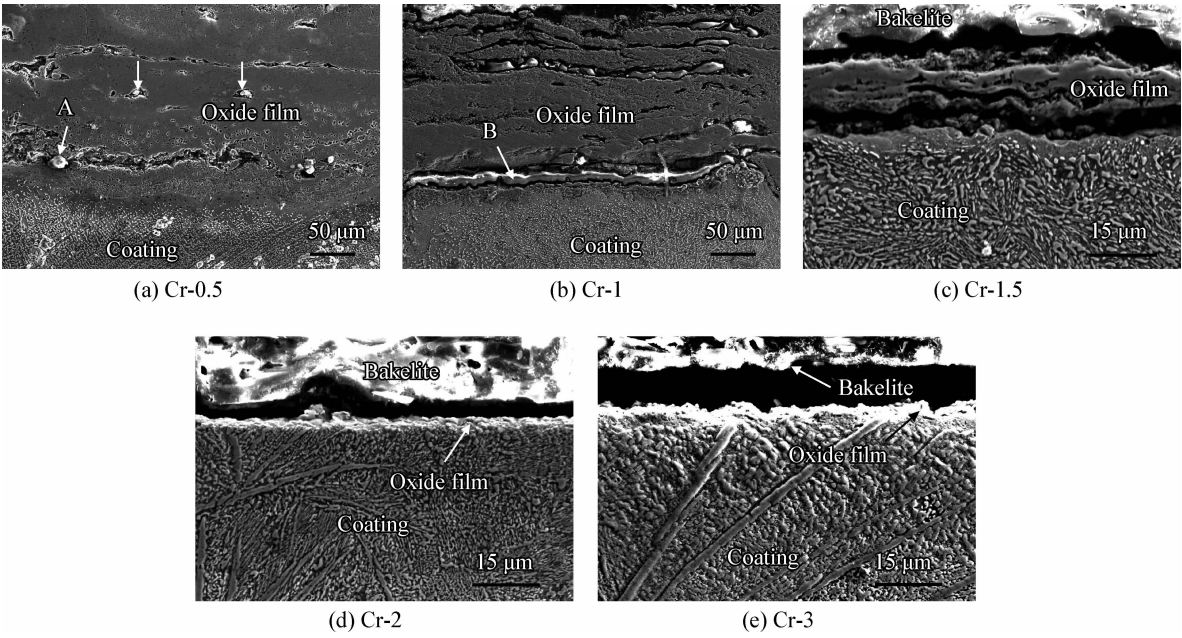


图 6 FeCoCr_xNiB 涂层氧化后的截面形貌

Fig. 6 Cross section morphologies of the FeCoCr_xNiB coatings after oxidation

表 3 图 6 中 FeCoCr_xNiB 涂层的氧化膜的 EDS 分析

Table 3 EDS analysis of oxide films of the FeCoCr_xNiS coating shown in Fig. 6

(a/%)						
Zone	Fe	Co	Cr	Ni	B	O
A	0.88	0.21	0.23	0.08	61.42	37.17
B	0.29	0.02	0.04	0.10	63.76	35.78

Birks 等^[13] 指出 Fe-Cr 合金体系中由于 Fe₂O₃-Cr₂O₃ 可形成连续固溶体, 合金中即使 Cr 含量很高, 铁离子依然能够溶于并快速穿过 Cr₂O₃ 膜, 形成较纯的铁氧化物, 所以 Fe-Cr 合金体系不适合高温氧化环境。但从试验可以看出, 当 Cr 含量超过一定值后, 即可生成了致密的 Cr₂O₃ 膜, 而未发现铁的氧化物, 这说明未发生铁离子溶于并穿过 Cr₂O₃ 膜。其原因可能与高熵合金中原子混乱度较大, 原子之间相互牵制, 最终形成铁原子迟滞扩散效应有关^[2]。

3 结 论

- (1) 采用激光熔覆方法在 45 钢表面制备了 FeCoCr_xNiB 涂层。在 900 ℃ 高温氧化过程中 FeCoCr_xNiB 涂层的氧化膜主要由 Fe₂O₃、Cr₂O₃ 和富含 Fe、Cr、Co 的尖晶石构成。其中 Cr-0.5 涂层的氧化膜由 Fe₂O₃ 和富 Fe、Co 的尖晶石组成, 随着 Cr 含量增加, 涂层氧化膜中由富 Fe 的氧化物逐渐向富 Cr 的氧化物转变, 并最终在 $x=3$ 时转变为稳定、连续的 Cr₂O₃ 氧化膜。
- (2) 随着 Cr 含量增加, 涂层中的氧化膜逐渐变薄, 增重减少, 抗氧化性能逐渐增强。当 Cr 含量超过 $x=2$ (原子数分数 33.3%) 后, FeCo-Cr_xNiB 涂层的氧化膜较薄且连续致密, 与基体结合良好, 获得了较好的抗氧化性能。
- (3) 在 Cr 含量较少时 ($x\leq 1$), 涂层氧化膜内出现较多 B₂O₃, 该相影响了氧化膜的完整性, 恶

化了涂层的抗氧化性能。

参考文献

[1] MURTY B S, YEH J W, RANGANATHAN S. High entropy alloys[M]. Boston: Butterworth-Heinemann, 2014.

[2] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science. 2014, 61: 1-93.

[3] LIU Y, CHENG C, SHANG J, et al. Oxidation behavior of high-entropy alloys $Al_xCoCrFeNi$ ($x=0.15, 0.4$) in supercritical water and comparison with HR3C steel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1341-1351.

[4] 张华, 王乾廷, 唐群华, 等. $Al_{0.5}FeCoCrNi(Si_{0.2}, Ti_{0.5})$ 高熵合金的高温氧化性能[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(7): 561-565.

ZHANG H, WANG Q T, TANG Q H, et al. High temperature oxidation property of $Al_{0.5}FeCoCrNi(Si_{0.2}, Ti_{0.5})$ high entropy alloys[J]. Corrosion and Protection, 2013, 34(7): 561-565 (in Chinese).

[5] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰. Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 $Al-FeCrCoCu_x$ 高熵合金组织与高温氧化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 103-110.

XIE H B, LIU G Z, GUO J J. Effects of Mn, V, Mo, Ti, Zr elements on microstructure and high temperature oxidation performance of $AlFeCrCoCu_x$ high-entropy alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 103-110 (in Chinese).

[6] 李伟, 刘贵仲, 罗晓艳, 等. $Al_xFeCoNiCrTi$ 合金的抗氧化性能及其退火态的组织与硬度[J]. 机械工程材料, 2010, 34(2): 43-46.

LI W, LIU G Z, LUO X Y, et al. Oxidation resistance of $Al_xFeCoNiCrTi$ alloys and its microstructure and hardness in annealing state[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2010, 34(2): 43-46 (in Chinese).

[7] SALISHCHEV G A, TIKHONOVSKY M A, SHAY-SULTANOV D G, et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 11-21.

[8] ZHANG H, PAN Y, HE Y. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding[J].

Materials and Design, 2011, 32(4): 1910-1915.

[9] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5743-5755.

[10] 黄标, 张冲, 程虎, 等. 激光熔覆 $FeCoCr_xNiB$ 高熵合金涂层的组织结构与耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 82-88.

HUANG B, ZHANG C, CHENG H, TANG Q H, et al. Microstructure and wear resistance of $FeCoCr_xNiB$ high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 82-88 (in Chinese).

[11] MIDDLEBURGH S C, KING D M, LUMPKIN G R, et al. Segregation and migration of species in the CrCoFeNi high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 599: 179-182.

[12] 李云, 徐宁, 郭建亭, 等. 镍基铸造高温合金 K52 在 900 ℃ 恒温氧化性能的研究[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(1): 113-116.

LI Y, XU N, GUO J T, et al. Constant temperature oxidation behavior of a high-temperature-cast Ni-base superalloy K52 at 900 ℃[J]. Chemical Journal of Chinese University, 2007, 28(1): 113-116 (in Chinese).

[13] 伯格斯, 迈尔, 佩蒂特. 金属高温氧化导论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.

BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the high-temperature oxidation of metals[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010.

[14] 王葆初, 原林祥, 吕秦, 等. 合金化元素对 Ni-Cr-B-Si 系合金抗氧化性能的影响[J]. 材料科学进展, 1987, 1(1): 31-35.

WANG B C, YUAN L X, LU Q, et al. Effect of alloying on the oxidation resistance of Ni-Cr-B-Si alloy[J]. Materials Science Progress, 1987, 1(1): 31-35 (in Chinese).

[15] 郭建亭, 孙超, 李辉, 等. 金属间化合物 NiAl 的氧化行为与硼含量的关系[J]. 金属学报, 1989, 25(4): 120-125.

GUO J T, SUN C, LI H, et al. Correlation between oxidation behaviour and boron content in Ni_3Al [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1989, 25(4): 120-125 (in Chinese).

(责任编辑: 陈茜)