



## 高熵合金中非金属夹杂物控制的研究进展

段生朝 PARKJoo Hyun 牟望重 张立峰

### Control of nonmetallic inclusions in high-entropy alloys

DUAN Shengchao, PARK Joo Hyun, MU Wangzhong, ZHANG Lifeng

引用本文:

段生朝, PARKJoo Hyun, 牟望重, 张立峰. 高熵合金中非金属夹杂物控制的研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(11): 2223–2235. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2025.02.18.003

DUAN Shengchao, PARK Joo Hyun, MU Wangzhong, ZHANG Lifeng. Control of nonmetallic inclusions in high-entropy alloys[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(11): 2223–2235. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2025.02.18.003

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2025.02.18.003>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 间隙原子掺杂高熵合金的研究进展

Research progress on interstitial-atom-doped high-entropy alloys

工程科学学报. 2023, 45(9): 1459 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.10.24.006>

#### 钙处理对20CrMnTiH齿轮钢中非金属夹杂物的影响

Effect of calcium treatment on nonmetallic inclusions in 20CrMnTiH gear steel

工程科学学报. 2021, 43(6): 825 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.04.14.004>

#### 钢液凝固与冷却过程及固体钢加热过程钢中非金属夹杂物成分动力学转变的几个概念和特征曲线

Concepts and characteristic curves for the kinetic transformation of nonmetallic inclusions in liquid steel during solidification and cooling and in solid steel during heating process

工程科学学报. 2023, 45(3): 369 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.11.01.005>

#### 总氧含量对齿轮钢中非金属夹杂物的影响

Effect of total oxygen on the nonmetallic inclusion of gear steel

工程科学学报. 2021, 43(4): 537 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.03.05.001>

#### FeCrVTa<sub>0.4</sub>W<sub>0.4</sub>高熵合金氮化物薄膜的微观结构与性能

Microstructure and properties of FeCrVTa<sub>0.4</sub>W<sub>0.4</sub> high-entropy alloy nitride films

工程科学学报. 2021, 43(5): 684 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.09.28.004>

#### 热喷涂制备高熵合金涂层的研究现状与展望

Research progress of the preparation of high entropy alloy coatings by spraying

工程科学学报. 2021, 43(2): 170 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.10.20.001>

# 高熵合金中非金属夹杂物控制的研究进展

段生朝<sup>1)✉</sup>, PARK Joo Hyun<sup>1,2)</sup>, 牟望重<sup>3)</sup>, 张立峰<sup>1)✉</sup>

1) 北方工业大学机械与材料工程学院, 北京 100144 2) 汉阳大学材料工程系, 安山 15588 3) 瑞典皇家工学院材料科学与工程系, 斯德哥尔摩 SE-10044

✉通信作者, 段生朝, E-mail: [duanshengchao@ncut.edu.cn](mailto:duanshengchao@ncut.edu.cn); 张立峰, E-mail: [zhanglifeng@ncut.edu.cn](mailto:zhanglifeng@ncut.edu.cn)

**摘 要** 高熵合金因其具有优越的机械性能(较高的屈服及抗拉强度、抗氧化和耐腐蚀性能), 可被广泛应用于航空航天、核反应堆和化学加工等诸多领域。目前高熵合金的制备主要依赖于高纯金属原料, 这会导致高熵合金的制造成本升高, 限制其未来的工业化应用。通过文献调研发现, 绝大部分高熵合金纯净化的研究基于真空感应熔炼制备高纯净度镍基合金, 而对制备高熵合金的相关研究却十分匮乏。镍基合金和 CoCrFeMnNi 高熵合金成分有很大区别, 两种合金的杂质元素去除的热力学和动力学规律也不尽相同, 因此很有必要进行高纯净度高熵合金制备的基础研究。制备高熵合金的高纯金属原料中仍含有少量的杂质元素(碳、氧、硫、氮和铝等), 这些杂质元素的存在会导致高熵合金中非金属夹杂物的生成。高纯金属原料中杂质元素、精炼渣、耐火材料以及制备方法对高熵合金中非金属夹杂物的生成和转变均产生重要影响。但是由于缺乏上述杂质元素在高熵合金熔体中的热力学参数, 导致研究高熵合金中杂质元素的去除、夹杂物的生成和转变机理较为困难。本文总结了高熵合金纯净度和力学性能及抗腐蚀性能的关系, 这为高纯净度高熵合金的制备提供理论指导。

**关键词** 高熵合金; 非金属夹杂物; 热力学; 杂质元素; 稀土; 力学性能

**分类号** TG142.71

## Control of nonmetallic inclusions in high-entropy alloys

DUAN Shengchao<sup>1)✉</sup>, PARK Joo Hyun<sup>1,2)</sup>, MU Wangzhong<sup>3)</sup>, ZHANG Lifeng<sup>1)✉</sup>

1) School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China

2) Department of Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea

3) Department of Materials Science and Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm SE-100 44, Sweden

✉Corresponding author, DUAN Shengchao, E-mail: [duanshengchao@ncut.edu.cn](mailto:duanshengchao@ncut.edu.cn); ZHANG Lifeng, E-mail: [zhanglifeng@ncut.edu.cn](mailto:zhanglifeng@ncut.edu.cn)

**ABSTRACT** High-entropy alloys (HEAs) have garnered considerable attention in recent years owing to their exceptional mechanical properties, including high yields and ultimate strength as well as remarkable resistance to oxidation and corrosion. These properties make them suitable for various engineering applications, particularly in demanding environments such as aerospace, nuclear reactors, and chemical processing industries. The typical composition of HEAs, which typically consist of five or more principal elements in near-equimolar ratios, results in a high configurational entropy (usually  $>1.5R$ ) that stabilizes the solid-solution phase. Consequently, their performance is superior to that of traditional low-entropy alloys, i.e., low-alloy steels, stainless steels, and nickel-based superalloys. However, despite their promising potential, the widespread industrialization of HEAs is limited by their high manufacturing costs. Currently, HEA production primarily relies on the use of pure metal elements, which are expensive and limit the scalability of these materials. Existing fundamental studies have been mainly focused on the preparation of high-purity nickel-based alloys by vacuum induction melting (VIM). By contrast, preparation of high-purity HEAs has been rarely attempted because of the fundamental differences between the thermodynamic and kinetic behaviors of impurity removal from nickel-based alloys and HEAs; thus, detailed investigations

收稿日期: 2025-02-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52404335); 国家重点研发计划资助项目(2023YFB3709901)

are required to understand the optimal process parameters for producing high-purity HEAs. One of the critical issues in HEA preparation is the presence of impurity elements, even in high-purity metal raw materials. Impurity elements, such as carbon, oxygen, sulfur, nitrogen, and aluminum, are inevitably introduced into HEAs, forming nonmetallic inclusions, which can degrade the mechanical properties and corrosion resistance the HEAs. Notably, in addition to high-purity metal materials, impurities can be generated from diverse sources, such as refining slags, refractory materials used in the melting process, and specific preparation methods. The interactions between these impurities and the HEA melt are complex, and thus, investigating the mechanisms of impurity removal and the formation and transformation of inclusions in HEAs is a challenging task. To the best of the authors' knowledge, studies on controlling impurity elements during the preparation of HEAs by VIM are scarce. With the aim to address these challenges, this paper presents a comprehensive review on existed literature and experimental data, which can provide insights on the mechanisms by which impurity elements and nonmetallic inclusions affect the performance of HEAs. The findings can offer theoretical guidance for preparing high-purity HEAs in the future, highlighting the importance of controlling impurity levels and optimizing the refining process. Ultimately, this study is expected to contribute to the development of more cost-effective and scalable methods for producing HEAs, paving the way for their broader application in high-performance engineering fields. The insights gained from this study advance our fundamental understanding of HEAs, and practical recommendations for overcoming the current limitations in their production are provided to facilitate their transition from laboratory-scale research to industrial-scale manufacturing.

**KEY WORDS** high-entropy alloy; nonmetallic inclusions; thermodynamics; impurity elements; rare earth; mechanical properties

高性能金属材料在国民经济建设中发挥着重要的作用, 为满足经济社会发展和国家安全等对材料性能的更高要求, 材料设计和制备的新思路、新方法已经成为突破传统材料设计和研究的重要途径. 高熵合金 (High entropy alloys, HEAs) 由 5 种或 5 种以上基体元素组成的合金, 每种元素的原子分数在 5% ~ 35% 之间, 或混合熵需大于  $1.61R$  ( $R$  为气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 的简单固溶体相构成的合金<sup>[1-4]</sup>, 如体心立方 (BCC)、面心立方 (FCC) 或密排六方 (HCP) 的相结构. 高熵合金概念的出现, 不仅突破了传统合金在结构和性能设计上的局限, 而且使合金的种类极大丰富化, 为合金的设计打开了新的思路<sup>[5]</sup>. 高熵合金所具有的独特简单固溶体结构和多重效应 (高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应), 使它具有出色的性能特征, 如较高比强度、硬度、耐腐蚀和抗高温氧化等<sup>[6-7]</sup>. 在航空航天、核能、生物工程、先进装备制造以及国防工业等领域的发展中, 高熵合金成为可以作为关键材料的选择和支撑<sup>[8-9]</sup>.

## 1 高熵合金的制备方法概述

高熵合金的制备方法主要包括真空熔炼法、粉末冶金法、增材制造、激光熔覆法、磁控溅射法等<sup>[10-12]</sup>. 其中, 真空熔炼法、粉末冶金法和增材制造等多用于制备块体高熵合金, 而激光熔覆法和磁控溅射法通常分别用来制备高熵合金涂层和薄膜. CoCrFeMnNi 合金 (Cantor 合金) 是目前研究较为成熟, 有望最先实现工业化应用的高熵合金之一<sup>[13]</sup>. CoCrFeMnNi 合金优异的低温性能 (77 K 下

屈服强度约为 1300 MPa) 在 2014 年首先被报道<sup>[14]</sup>. 2016 年, Li 等<sup>[15]</sup> 基于该合金体系设计出双相高熵合金 (FCC+HCP), 其强度和塑性均得到进一步提高, 以上研究成果的报道使得该合金体系备受广泛关注. 从图 1 中可以看出<sup>[16]</sup>, 除 CoCrFeMnNi 高熵合金, 其他类型的高熵合金也展现出了优异的力学性能.

真空熔炼是将一定比例的多种纯金属在氩气保护气氛下, 利用电弧或者感应加热的方式将纯金属加热熔化, 实现成分均匀化, 最后在模具中浇铸成形. 由于真空熔炼可以熔化绝大部分金属, 因此该技术也是制备高熵合金的首选方法. CoCrFeMnNi 高熵合金的制备工艺主要采用传统熔铸法, Kang 等<sup>[17]</sup> 和 Jablonski 等<sup>[18]</sup> 使用高纯度金属单质通过真空感应熔炼制备 CoCrFeMnNi 合金铸锭, 并系统研究了凝固过程及杂质元素对合金凝固组织的影响. 结果表明: 真空感应熔炼可以减少锰元素的挥发并实现准确控制合金成分的目标. 高熵合金由于具有很高的合金浓度, 因此通常具有较弱的流动性和可铸造性, Lu 等<sup>[19]</sup> 开发了一种共晶高熵合金 AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub>, 该合金不仅能够改善大型高熵合金的铸造流动性, 还可用于增材制造<sup>[20]</sup>.

粉末冶金是一种先进的以金属粉末为原料的块体材料制备方法, 所使用的粉末材料主要是通过雾化技术制备的预合金粉末和通过机械合金化方式将各元素单质粉末混合而成的预混元素粉末<sup>[21]</sup>. 由于雾化制粉过程中冷却速度较高 ( $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[22]</sup>), 有效消除了成分偏析, 可以得到比较均匀的组织结构. Wang 等<sup>[23]</sup> 通过粉末冶金法制

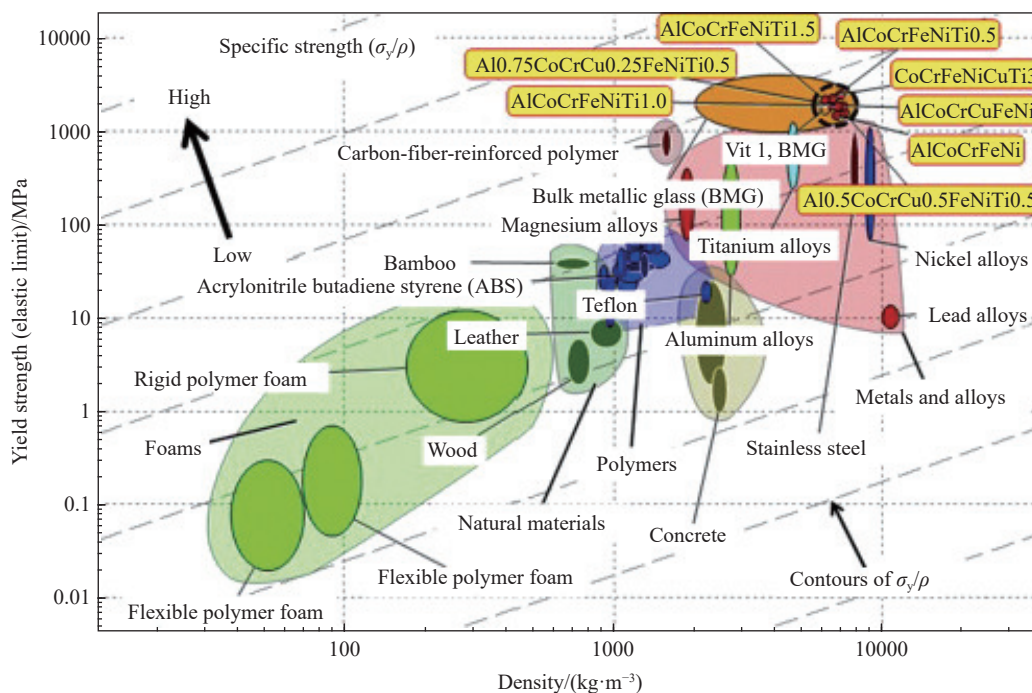


图1 高熵合金与其他类型合金屈服强度的比较<sup>[16]</sup> ( $\sigma$ : 强度, Pa,  $\rho$ : 密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

Fig.1 Comparisons of yield strength between HEAs and other structural alloys<sup>[16]</sup> ( $\sigma$ : strength, Pa;  $\rho$ : density,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

备的 CoCrFeNiMnAl 高熵合金的抗压强度和硬度分别为 2142 MPa 和 662 HV, 该结果高于已报道的大部分常规高熵合金。

增材制造(也称“3D 打印”)是一项新兴的先进制造技术<sup>[24]</sup>, 可实现对微小区域的精确控制, 从而保证合金的均匀性; 同时增材制造的冷却速度较快, 能获得尺寸极小的柱状晶或等轴晶高熵合金。Chew 等<sup>[25]</sup> 使用增材制造技术制备了 CoCrFeNiMn 高熵合金, 合金组织晶粒得到明显细化, 材料强度明显提升, 但合金塑性相比于铸态有所下降。这是由于在制备过程中 Mn 元素发生了氧化形成富 Mn 元素的氧化颗粒, 为裂纹的萌生提供了形核作用。Li 等<sup>[26]</sup> 研究了功率对增材制造技术制备 CoCrFeMnNi 高熵合金性能的影响, 指出当功率密度较高时, Mn 元素会挥发, 导致合金晶格畸变降低。以上各种方法制备的高熵合金, 由于气氛、工艺等条件的不同, 很容易在制备过程中引入杂质元素, 进而导致高熵合金中非金属夹杂物的产生。而高熵合金中非金属夹杂物的存在会影响材料的组织性能<sup>[27]</sup>, 因此控制高熵合金中的非金属夹杂物很有必要。

## 2 高熵合金中非金属夹杂物的控制

### 2.1 高熵合金中杂质元素控制

采用真空熔炼的方法制备高熵合金, 杂质元素的控制对高熵合金的纯净度有重要的影响。前

人主要研究了真空度<sup>[28-30]</sup>、金属添加剂<sup>[31-33]</sup> 和坩埚材料<sup>[34-35]</sup> 对真空感应熔炼镍基合金纯净度<sup>[36-50]</sup> 的影响(表 1)。Moshtaghi 等<sup>[28]</sup> 和 Qian 等<sup>[36]</sup> 发现碳氧反应产生的 CO 气泡可以起到增加 [N] 在 IN718 合金熔体中的传质速率和促进气-液反应界面的作用, 进而有利于脱氮。Khiavi 等<sup>[32]</sup> 发现向 IN713LC 高温合金中加入质量分数 0.03% 的 Ca, 合金中的氮质量分数可以降低到 0.0010%。Bian 等<sup>[37]</sup> 研究真空感应熔炼 K417 高温合金时添加稀土钇(Y)对脱氧和脱氮的影响, 结果表明氧质量分数从 0.0034% 降低到 0.0008%, 氮质量分数从 0.0043% 降低到 0.0014%, Y 的添加有利于脱氮。虽然高熔炼温度和增加熔炼时间有利于脱氮, 但会造成耐火材料的严重侵蚀。

丁雨田等<sup>[44]</sup> 报道  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中真空感应重熔 GH3625 合金时, 合金中的全氧质量分数通过碳氧反应可降至 0.0010%, 氮质量分数可降至 0.0070%, 但对脱硫没有明显效果。Niu 等<sup>[39]</sup> 指出仅使用 CaO 坩埚熔炼镍基高温合金对脱硫没有影响, 但当加入 0.5% 质量分数的 Al 后, 合金中硫质量分数从 0.0030% 减少至 0.0002%, 氮质量分数可降低至 0.0001%。Li 等<sup>[43]</sup> 熔炼 K4169 时添加 0.1% Y 后发现合金中的氧和硫的质量分数可以分别降低至约 0.0003% 和 0.0008%。

Jablonski 等<sup>[18]</sup> 采用真空感应炉熔炼 CoCrFeMnNi 高熵合金, 并通过向高熵合金中添加 Fe40Y

表 1 真空感应熔炼去除合金熔体中杂质元素的研究总结

Table 1 Summary of studies on removal of impurity elements from alloy melts by vacuum induction melting

| Authors and Year      | Alloy composition             | Experimental conditions                                                         | Residual impurity elements/ $10^{-6}$ |    |      | Refs. |
|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----|------|-------|
|                       |                               |                                                                                 | O                                     | N  | S    |       |
| Degawa et al. 1987    | Ni-16Cr-2Mo-9Co-3W-2Ta        | CaO crucible, addition Al and Ti                                                | 7                                     | 8  | 2    | [38]  |
| Niu et al. 2002       | Ni-6Cr-2Mo-6W-5Co             | CaO crucible, addition 0.5% Al                                                  | —                                     | 2  | 3    | [39]  |
| Li et al. 2007        | Fe-0.15C-1Mn-0.14Si           | MgO crucible, addition SiCaMg                                                   | 8                                     | —  | —    | [40]  |
| Bai et al. 2014       | Ni-20Cr-3Mo-5Nb               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible, vacuum degree 0.1-1.0 Pa                | 8                                     | 7  | —    | [41]  |
| Wang et al. 2015      | Fe-0.5C-2Si-1Cr-1Mn-2Ni       | Addition 0.032% of La                                                           | 8                                     | —  | 25   | [42]  |
| Li et al. 2018        | Ni-20Cr-3Mo-5Nb-Co            | Addition 0.1% Y                                                                 | 3-4                                   | —  | 8-10 | [43]  |
| Ding et al. 2018      | Ni-20Cr-9Mo-3Nb               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible, addition 0.5% Ca                       | 6                                     | 60 | 9    | [44]  |
| Wang et al. 2018      | Ni-9Cr-10Co-3Mo-5Al           | CaO crucible, addition 0.13% Ca                                                 | 6                                     | —  | 2    | [45]  |
| Xie et al. 2018       | Ni-Cr-Fe-Nb                   | CaO crucible, addition 0.6% Al                                                  | —                                     | —  | 6    | [46]  |
| Bian et al. 2018      | Ni-9Cr-15Co-3Mo-6Al-5Ti       | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible, addition 0.5% Y, vacuum degree 0.035 Pa | 4                                     | 7  | 6    | [29]  |
| Kishimoto et al. 2020 | Ni-5Cr-2Mo-10Co-6W-6Al-9Ta    | CaO crucible                                                                    | —                                     | —  | 7    | [47]  |
| Zhang et al. 2020     | Nickel-based alloy            | CaO-MgO-ZrO <sub>2</sub> crucible, addition 0.6% Al                             | 6                                     | —  | 5    | [48]  |
| Li et al. 2020        | Ni-9Cr-15Co-3Mo-6Al-5Ti       | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible, vacuum degree 0.03 Pa                   | 10                                    | 5  | 10   | [30]  |
| Khiavi et al. 2022    | Ni-12Cr-5Mo-6Al-4Ta           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> crucible, addition 0.03% Ca                      | 12                                    | 10 | —    | [32]  |
| Duan et al. 2022      | CoCrFeMnNi high-entropy alloy | CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO slag                                    | —                                     | —  | 3    | [49]  |
| Yin et al. 2023       | CoCrFeMnNi high-entropy alloy | Addition 0.15% Ce                                                               | 5 ~ 7                                 | —  | 22   | [50]  |

以去除高熵合金中非金属杂质,指出虽然在真空条件下高熵合金中的碳、氮和硫含量都有所降低,但是合金中残存少量的 Y (<0.0450%) 会与 Ni 反应生成低熔点 NiY 化合物并在晶界处析出,导致高熵合金的热加工性能降低. Duan 等<sup>[49]</sup> 在氩气保护的感应炉中使用 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 渣系对 CoCrFeMnNi 合金的脱硫效果进行研究. 1773 K 下 CoCrFeMnNi 合金和渣系中硫含量与反应时间的关系如图 2 所示. 可以看出, 1773 K 下在 MgO 坩埚中使用 CaO 饱和的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 熔渣(S1) 对合金进行精炼时, 合金中硫质量分数可以从约 0.0050% 降低至约 0.0003%; 然而在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 熔渣(S2) 时, 合金中硫质量分数从约 0.0065% 降低至约 0.0035%. Duan 等<sup>[49]</sup> 认为高熵合金脱硫反应为一级反应, 根据多相反

应动力学基本方程, 得到高熵合金中硫的传质系数为  $1 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . 采用相同的实验条件的情况下, 高熵合金中硫的传质系数要比铁、镍基合金中硫的传质系数要低, 这主要是由于高熵合金中高合金含量导致<sup>[51]</sup>(表 2). Yin 等<sup>[50]</sup> 研究 CoCrFeMnNi 合金中添加不同含量稀土 Ce 对脱氧、硫和硒行为的影响, 指出当 Ce 的添加量为 0.15% 时, 高熵合金中的氧、硫和硒质量分数分别从 0.0150%、0.0046% 和 0.0105% 降低至约 0.0005% ~ 0.0007%、0.0022% 和 0.0080%.

杂质元素去除反应的热力学和动力学参数对合金中杂质元素含量控制十分重要. Li 等<sup>[55]</sup> 测量了 Ni-35Cr 合金熔体中氮元素的一阶相互作用系数与温度的关系为  $e_{\text{N}}^{\text{N}} = 0.8234 - 1309.64/T$ . Khiavi 等<sup>[32]</sup> 发现真空感应熔炼去除 IN713LC 镍基合金中

表 2 合金熔炼过程脱硫动力学研究总结

Table 2 Summary of studies on desulfurization of alloy melts

| Authors and year  | Alloy composition                         | Temperature/K | Mass transfer coefficient of sulfur, $k_{\text{O}}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ | Refs. |
|-------------------|-------------------------------------------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Kang et al. 2017  | Fe-1.2Cr-0.8C-0.4Mn-0.2Si-0.03Al-S alloys | 1823          | $2 \times 10^{-4}$                                                                 | [52]  |
| Cho et al. 2021   | Nickel-based superalloys                  | 1773          | $5 \times 10^{-5}$                                                                 | [53]  |
| Duan et al. 2022  | CoCrFeMnNi high-entropy alloys            | 1773          | $1 \times 10^{-6}$                                                                 | [49]  |
| Jeong et al. 2022 | 316L stainless steel                      | 1873          | $1.5 \times 10^{-4}$                                                               | [54]  |

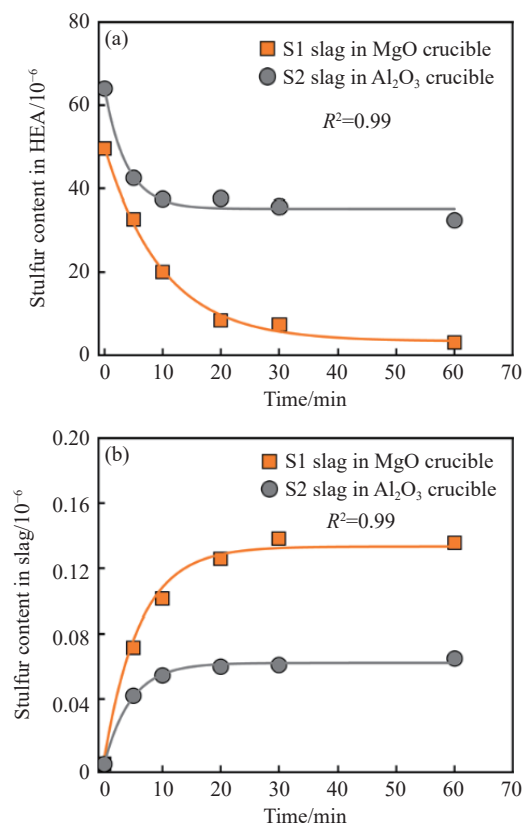


图2 (a) CoCrFeMnNi 合金和 (b) CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO 渣中硫含量与反应时间的关系<sup>[49]</sup>

Fig.2 Change in sulfur content in (a) metal and (b) slag, with reaction time, for refining a CoCrFeMnNi high-entropy alloy in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (by S2 slag) and MgO (by S1 slag) crucibles at 1773 K<sup>[49]</sup>

氧和氮的反应属于二级反应, 意味在气-液界面上化学反应 ( $2[\text{O}]=\text{O}_2(\text{g})$  和  $2[\text{N}]=\text{N}_2(\text{g})$ ) 为限制性环节. Qian 等<sup>[36]</sup> 发现 Inconel718 镍基合金在快速搅动的情况下脱氮反应为 1.5 级反应, 说明脱氮反应的限制性环节为氮在合金中传质和界面化学反应.

从以上研究结果可知, 前人更多关注镍基合金中杂质元素的去除, 但是关于高熵合金的精炼行为研究却十分匮乏. 值得注意的是, 镍基合金和 CoCrFeMnNi 高熵合金成分有很大区别, 两种合金的脱碳、氧、氮和硫的热力学和动力学规律也不尽相同. 因此, 有必要针对 CoCrFeMnNi 合金的脱除碳、氮、氧和硫的热动力学进行进一步研究.

## 2.2 高熵合金中非金属夹杂物的生成和转变行为

Choi 等<sup>[27]</sup> 将纯度大于 99.5% 的纯金属原料置于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中, 在氩气保护的感应炉中的制备 CoCrFeMnNi 高熵合金. 他们发现由于纯金属原料中存在的少量杂质元素 ( $w(\text{O})=0.0120\%$ 、 $w(\text{N})=0.0220\%$ 、 $w(\text{S})=0.0040\%$  和  $w(\text{Al})=0.0130\%$ ) 可能致使高熵合金中生成夹杂物. 他们使用 FactSage<sup>TM</sup> 7.0 热力学软件 (FactPS, FToxid 和 FSstel 数据库) 计算了 CoCr-

FeMnNi 高熵合金的平衡冷却曲线 (图 3), 并结合差示扫描量热仪 (Differential scanning calorimetry, DSC) 测量得到的液相线 ( $T_L=1623 \text{ K}$ ) 和固相线温度 ( $T_S=1573 \text{ K}$ ), 可以进一步研究 CoCrFeMnNi 高熵合金中非金属夹杂物的析出行为. 从图 3(a) 中可以看出, 随着高熵合金的逐渐凝固, 液相合金中析出的氧化物夹杂有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 而硫化物 MnS 和富铬的碳化物 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 则在固相合金中析出. 其中 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的开始析出温度分别约为 2018 K 和 1522 K, MnS 和 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 的开始析出温度分别约为 1427 K 和 1256 K. 在非平衡凝固过程 (如图 3) 中使用非水溶液电解方法得到的高熵合金中非金属夹杂物的类型、三维形貌和成分如图 4 所示, 可见高熵合金中非金属夹杂物主要存在三种类型: MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Mn(S,Se) 和 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Mn(S,Se) 复合夹杂物. 通过图 3 所示的热力学分析结果可知, 氧化物 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的析出温度高于硫化物 Mn(S,Se), 因此氧化物 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 可以作为硫

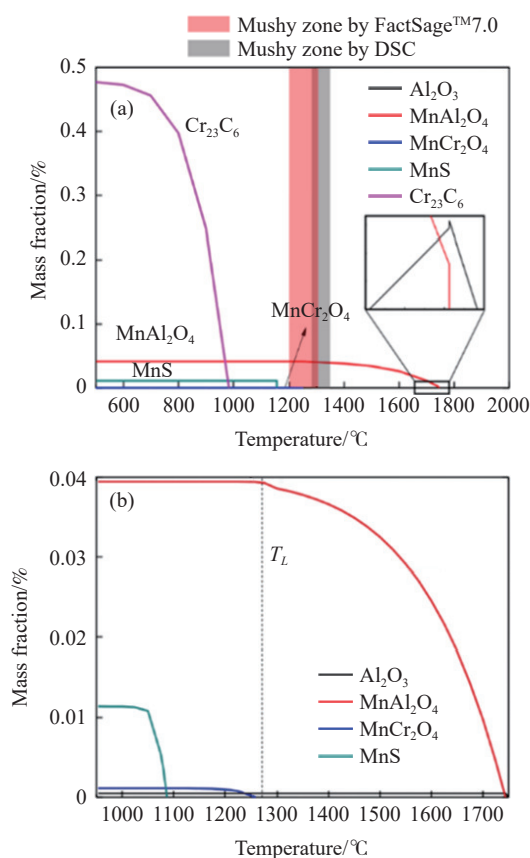


图3 CoCrFeMnNi 高熵合金 (a) 平衡凝固和 (b) 非平衡凝固过程非金属夹杂物析出<sup>[27]</sup>

Fig.3 Cooling curves of CoCrFeMnNi at (a) equilibrium and (b) nonequilibrium states for precipitation of nonmetallic inclusions<sup>[27]</sup>

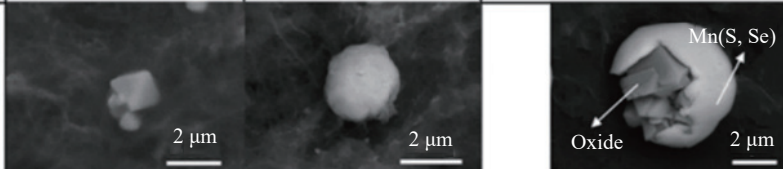
|                 | Type 1<br>Mn–Cr–Al Oxide                                                           | Type 2<br>Mn(S, Se) | Type 3<br>Mixed type                                                          |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Composition     | MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                 | Mn(S, Se)           | MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> –MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Mn(S, Se) |
| Number Fraction | 29%                                                                                | 3%                  | 68%                                                                           |
| Morphology      |  |                     |                                                                               |

图 4 CoCrFeMnNi 高熵合金中析出的夹杂物的类型和三维形貌<sup>[27]</sup>

Fig.4 Type and 3D morphology of precipitated nonmetallic inclusions in the CoCrFeMnNi high-entropy alloy<sup>[27]</sup>

化物 Mn(S,Se) 的形核核心, 生成如图 4 所示的复合夹杂物。

Duan 等<sup>[56]</sup>报道不同坩埚材料对 CoCrFeMnNi 中夹杂物的转变有重要影响. 在 MgO 坩埚中使用 CaO 饱和的 CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO 熔渣在氩气保护感应炉中对 CoCrFeMnNi 高熵合金精炼时, 发现加入渣 60 min 后合金中夹杂物从 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 转变为 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石; 而在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩埚中使用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 饱和的 CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO 熔渣时, 60 min 后夹杂物从 MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 转变为 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石. 进而从理论角度计算了 CoCrFeMnNi 高熵合金中 Mn 元素和杂质元素 Mg、Al、O 和 S 元素的活度系数  $f_{\%,i}$ <sup>[56]</sup>, 并利用 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MnS 夹杂物的标准生成吉布斯自由能  $\Delta G_i^\ominus$  (式 (1)~(3)), 计算了不同夹杂物相在高熵合金凝固时的析出温度, 计算结果如图 5 所示。

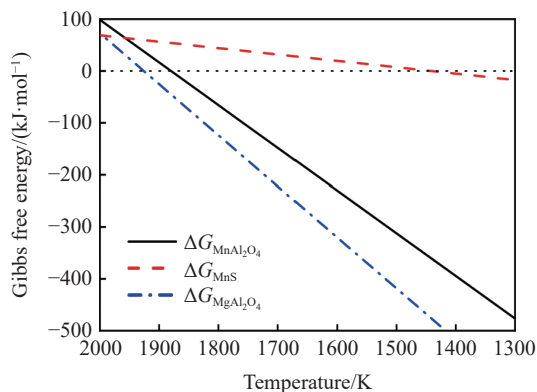


图 5 CoCrFeMnNi 高熵合金中 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MnS 夹杂物形成吉布斯自由能<sup>[56]</sup>

Fig.5 Gibbs free energy of formation of MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and MnS in the CoCrFeMnNi high-entropy alloy<sup>[56]</sup>

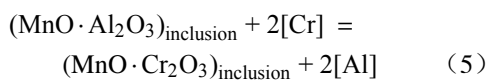
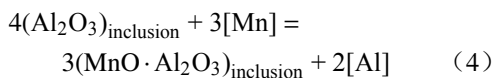
$$\begin{cases} [\text{Mg}] + 2[\text{Al}] + 4[\text{O}] = \text{MgAl}_2\text{O}_4 \\ \Delta G_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^\ominus = -1893696 + 604.244T \\ \Delta G_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = \Delta G_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^\ominus + \\ RT \ln \left( \frac{a_{\text{R, MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}}{f_{\%, \text{Mg}} \cdot [\% \text{Mg}] f_{\%, \text{Al}}^2 \cdot [\% \text{Al}]^2 \cdot f_{\%, \text{O}}^4 \cdot [\% \text{O}]^4} \right) \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{cases} 2[\text{Al}] + [\text{Mn}] + 4[\text{O}] = \text{MnAl}_2\text{O}_4(\text{s}) \\ \Delta G_{\text{MnAl}_2\text{O}_4}^\ominus = -1546100 + 529.58T \\ \Delta G_{\text{MnAl}_2\text{O}_4} = \Delta G_{\text{MnAl}_2\text{O}_4}^\ominus + \\ RT \ln \left( \frac{a_{\text{R, MnAl}_2\text{O}_4}}{f_{\%, \text{Al}}^2 \cdot [\% \text{Al}]^2 \cdot f_{\%, \text{Mn}} \cdot [\% \text{Mn}] \cdot f_{\%, \text{O}}^4 \cdot [\% \text{O}]^4} \right) \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} [\text{Mn}] + [\text{S}] = \text{MnS}(\text{s}) \\ \Delta G_{\text{MnS}}^\ominus = -177650 + 99.45T \\ \Delta G_{\text{MnS}} = \Delta G_{\text{MnS}}^\ominus + \\ RT \ln \left( \frac{a_{\text{R, MnS}}}{f_{\%, \text{Mn}} \cdot [\% \text{Mn}] \cdot f_{\%, \text{S}} \cdot [\% \text{S}]} \right) \end{cases} \quad (3)$$

式中:  $\Delta G_i$  是反应的反应吉布斯自由能,  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $a_{\text{R},i}$  是组元  $i$  以纯物质为标准态的活度;  $[\%i]$  是高熵合金中组元  $i$  的质量分数, %;  $R$  是气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  是绝对温度, K. 从图 5 中可以看出, 得到的 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MnS 的理论析出温度分别为 1925、1880 和 1440 K. 其中 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 夹杂物的析出温度高于高熵合金的液相线温度 (1623 K) 而 MnS 夹杂的析出温度低于高熵合金的固相线温度 (1573 K), 意味着氧化物夹杂在高熵合金液相中先析出, 然后作为 MnS 夹杂析出的氧化物核心, 这与图 3 所示的 FactSage<sup>TM</sup> 热力学软件计算结果基本一致。

Choi 等<sup>[57]</sup>研究了使用感应炉分别在(1)真空和(2)Ar-3%H<sub>2</sub>保护气体下熔炼,以及(3)在Ar-3%H<sub>2</sub>保护气体熔炼后再在空气中暴露的三种条件下(以上各个条件熔炼时间均为1 h,熔炼温度为1873 K,坩埚材料为氧化铝),CoCrFeMnNi高熵合金中非金属夹杂物成分的转变行为。发现在条件(1)和(2)下,高熵合金中可以稳定存在的夹杂物为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;而在条件(3)下,夹杂物主要为MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石。使用FactSage<sup>TM</sup> 7.3热力学软件计算Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>夹杂物在CoCrFeMnNi高熵合金中稳定存在的优势区图(图6),发现热力学计算结果与实验结果一致。这主要由于在真空或惰性气体保护条件下熔炼和浇注,高熵合金中的活泼杂质元素[Al]和[O]容易结合生成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂物;而在空气中暴露后,由于高熵合金中的[Al]被大气中的O<sub>2</sub>氧化而导致Al含量降低(图6),造成高熵合金中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>向MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石转变<sup>[56]</sup>,如下式(4)和(5)所示。



Wang 等<sup>[58]</sup>采用三种不同熔炼措施,即氩气保护电弧熔炼(Ar-HEA)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚中进行真空感应熔炼(Cr-HEA)和真空感应熔炼过程加入原子分数0.5% Al(Al-HEA),研究Co基FCC+HCP双相高

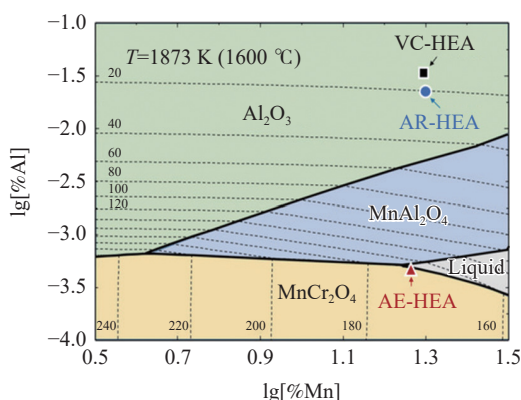


图6 1873 K下CoCrFeMnNi高熵合金中MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂物稳定存在的优势区图(VC-HEA、AR-HEA和AE-HEA分别表示高熵合金在真空、Ar-3%H<sub>2</sub>气氛和Ar-3%H<sub>2</sub>气氛下熔炼后再暴露于空气中的条件)<sup>[57]</sup>

**Fig.6** Phase stability diagram of MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the CoCrFeMnNi high-entropy alloy at 1873 K (VC-HEA, AR-HEA, and AE-HEA indicate the high-entropy alloy melted under vacuum, an Ar-3%H<sub>2</sub> atmosphere, and an Ar-3%H<sub>2</sub> atmosphere followed by subjecting to air exposure, respectively)<sup>[57]</sup>

熵合金夹杂物的转变行为。在Ar-HEA、Cr-HEA和Al-HEA样品中分别发现MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mn(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系夹杂物,同时在上述样品中均发现Mn(S,Se)硫化物。高熵合金中典型非金属夹杂物的二维和三维形貌见图7。实验和热力学分析结果得知,随着高熵合金Co<sub>47.5</sub>Cr<sub>30</sub>Fe<sub>7.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>Mn<sub>7.5</sub>中Al含量的增加,合金中夹杂物由MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>向纯Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转变,即MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>→Mn(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>→Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而当Co<sub>47.5</sub>Cr<sub>30</sub>Fe<sub>7.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>Mn<sub>7.5</sub>高熵合金中氧质量分数若低于0.0050%时,纯氧化铝夹杂物的生成则可以被避免。Wang 等人<sup>[59]</sup>发现BCC相高熵合金AlCrMnFeCoNi中存在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和AlN夹杂物,这两种夹杂物极易聚合形成团簇状Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN夹杂物,同时该类夹杂物又可以在液态高熵合金凝固过程作为Mn(S,Se)硫化物的形核核心。

Wang 等<sup>[60]</sup>发现Co基双相(FCC+HCP)高熵合金Co<sub>85-x</sub>Cr<sub>x</sub>Mn<sub>7.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>(x=15,30)和Co<sub>77.5-x</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>7.5</sub>Mn<sub>7.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>(x=15,30)中稳定存在的夹杂物则为MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M1和M2合金,M5和M6合金);而在Co<sub>85-x</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>7.5</sub>Ni<sub>7.5</sub>(x=15,30)稳定存在的夹杂物为Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M3和M4合金)。从图8可以看出,MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>夹杂物在CoCrMnNi和CoCrFeMnNi合金易聚集呈团簇状分布,而Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂物在CoCrFeNi合金中则不易聚集。理论上通常使用聚集系数 $\alpha_t$ 来表征液态合金中非金属夹杂物湍流碰撞条件下的聚集行为,如式(6)所示<sup>[61]</sup>。

$$\alpha_t = 0.727 \left[ \mu r_i^3 (\rho \varepsilon / \mu)^{1/2} / A_{\text{IMI}} \right]^{-0.242} \quad (6)$$

式中: $\mu$ 和 $\rho$ 分别为液态合金的黏度(Pa·s)和密度(kg·m<sup>-3</sup>); $\varepsilon$ 为湍动能耗散率,取0.01 m<sup>2</sup>·s<sup>-3</sup>;  $r_i$ 为合金中非金属夹杂物的颗粒半径(m);  $A_{\text{IMI}}$ 为Hamaker常数<sup>[62]</sup>,其表达式如式(7)所示。

$$A_{\text{IMI}} = 24\pi a^2 \gamma_{\text{IM}} \quad (7)$$

式中: $a$ 为离子半径(氧化物取2.8×10<sup>-10</sup> m);  $\gamma_{\text{IM}}$ 为夹杂物颗粒和液态金属间的界面能(J·m<sup>-2</sup>),可利用夹杂物的表面能 $\gamma_1$ 和合金的表面能 $\gamma_M$ ,以及夹杂物与合金之间的接触角 $\theta$ ,通过式(8)得到。

$$\gamma_{\text{IM}} = \gamma_1 - \gamma_M \cos \theta \quad (8)$$

由于以上3种合金的物理参数 $\mu$ 、 $\rho$ 和 $\gamma_{\text{IM}}$ 并无文献报道,因此Wang 等<sup>[60]</sup>使用Thermo-Clac<sup>TM</sup> 2020b(TCNI10数据库)对上述3个物理参数直接进行计算,最终通过式(6)得到不同类型夹杂物的聚集系数 $\alpha_t$ 。结果发现MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>夹杂物与CoCrMnNi/CoCrFeMnNi合金的聚集系数大于Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>夹杂物与CoCrFeNi合金的聚集系数,这与实验结果一致。这

主要受液态合金成分和其物理参数影响所致, 他们发现夹杂物与合金间界面能的变化趋势与聚集系数的变化趋势一致<sup>[60]</sup>. 随着 CoCrMnNi/CoCrFeMnNi 合金中 Cr 含量的增加,  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  夹杂物的聚集系数增加, 说明提高 CoCrMnNi/CoCrFeMnNi 合金中的 Cr 含量会促进  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  夹杂物的聚集长大, 从而形成大颗粒的团簇状夹杂物, 这将会对合金力学性能造成不利的影响.

添加稀土元素可以提高合金的纯净度, Yin 等<sup>[50]</sup> 向高纯金属单质 (质量分数 > 99.9%) 制备的 CoCrFe

MnNi 高熵合金中添加稀土元素铈 (Ce) 后发现, 当 Ce 添加至 0.0012% 时, 合金中夹杂物转别为  $\text{Mn}(\text{S}, \text{Se}) + \text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{S}, \text{Se}) + \text{CeCrO}_3$  和  $\text{Mn}(\text{S}, \text{Se}) + \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{CeCrO}_3$  三类夹杂物; 当 Ce 质量分数为 0.0190% 时, 合金中夹杂物则完全转变为  $\text{Ce}_2\text{O}_2(\text{S}, \text{Se}) + \text{Ce}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ , 可见随着合金中 Ce 含量的增加, 非金属夹杂物的种类并不相同. 但他们没有进一步研究 Ce 含量对 CoCrFeMnNi 高熵合金力学性能的影响. Duan 等<sup>[63]</sup> 使用质量分数 99.9% 纯金属单质制备的 FeMnCrNi 和 CrMnFeNiCe<sub>0.1</sub> 合金在 NaCl 溶液

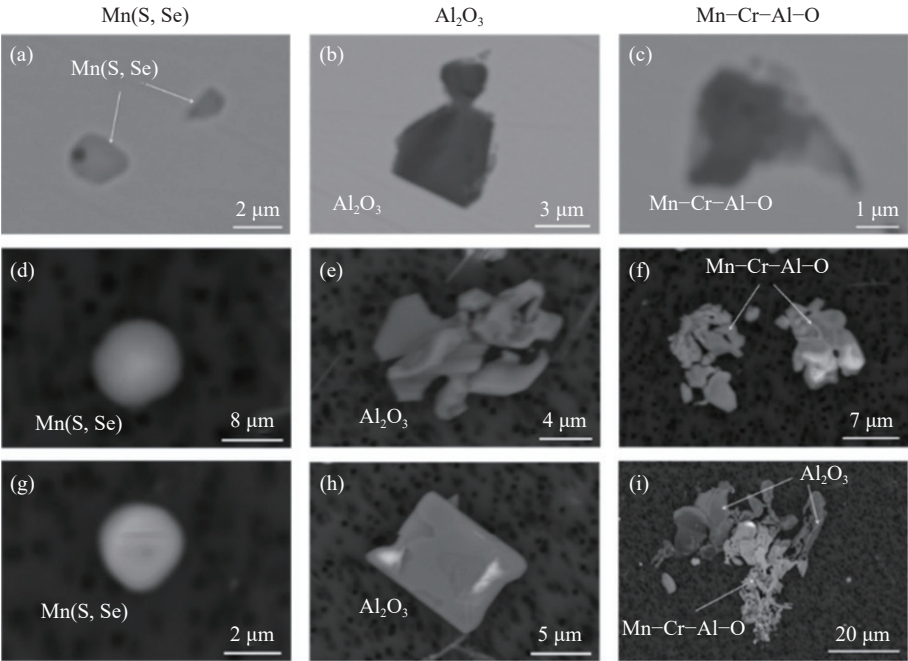
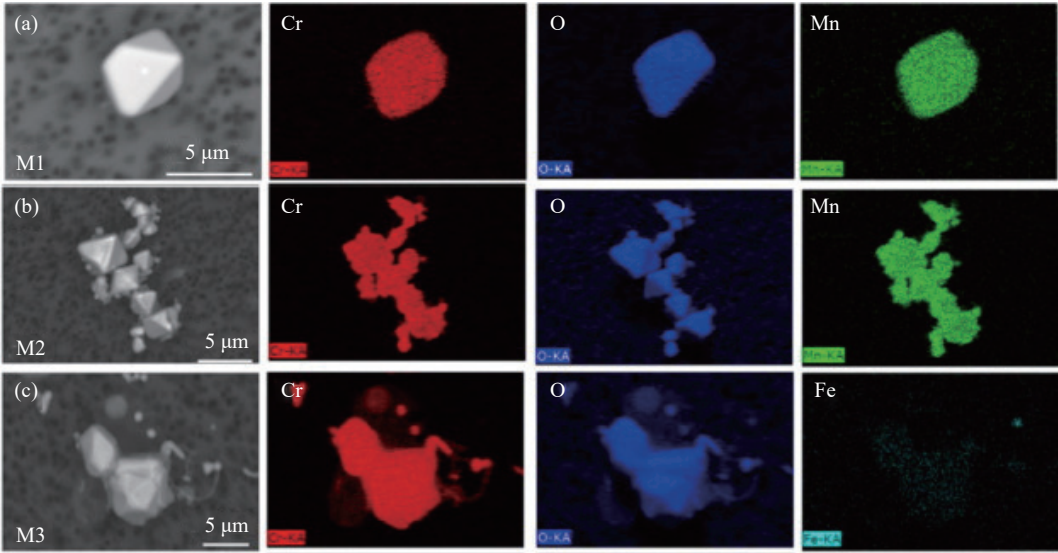


图 7 含 Al 合金  $\text{Co}_{47.5}\text{Cr}_{30}\text{Fe}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Mn}_{7.5}$  中典型非金属夹杂物二维和三维形貌<sup>[58]</sup>. (a)、(d) 和 (g) 为  $\text{Mn}(\text{S}, \text{Se})$  夹杂物; (b)、(e) 和 (h) 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  夹杂物; (c)、(f) 和 (i) 为  $\text{Mn-Cr-Al-O}$  系夹杂物

Fig.7 Two- and three-dimensional images of typical inclusions in the Al-containing  $\text{Co}_{47.5}\text{Cr}_{30}\text{Fe}_{7.5}\text{Ni}_{7.5}\text{Mn}_{7.5}$  high-entropy alloy<sup>[58]</sup>: (a), (d), and (g)  $\text{Mn}(\text{S}, \text{Se})$  inclusion; (b), (e), and (h)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inclusion; (c), (f), and (i)  $\text{Mn-Cr-Al-O}$  system inclusion



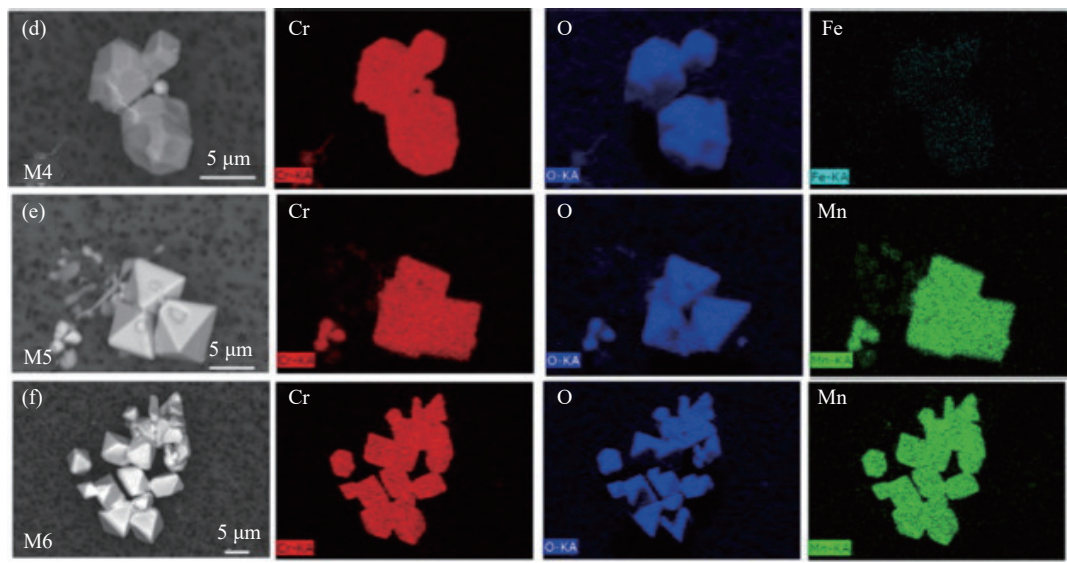


图8 不同类型合金中典型非金属夹杂物形貌. (a) M1; (b) M2; (c) M3; (d) M4; (e) M5; (f) M6 (M1 和 M2: CoCrMnNi 合金, M3 和 M4: CoCrFeNi 合金, M5 和 M6: CoCrFeMnNi 合金)<sup>[60]</sup>

Fig.8 Three-dimensional images of typical inclusions in (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) M5, and (f) M6 entropic alloys (M1 and M2: CoCrMnNi alloy; M3 and M4: CoCrFeNi alloy; and M5 and M6: CoCrFeMnNi alloy)<sup>[60]</sup>

中进行腐蚀实验(图9),发现加入Ce可以使合金中非金属夹杂物的数量密度和尺寸均降低,有利于提升合金的抗腐蚀性.

2.3 高熵合金中非金属夹杂物对性能的影响

为了研究非金属夹杂物数量密度和面积分数(Area fraction, AF)对高熵合金极限抗拉强度(Ultimate tensile strength, UTS)的影响,Choi等<sup>[27]</sup>选取不同夹杂物数量的样品进行拉伸实验(H-1和H-3),结果表明H-1和H-3合金中夹杂物的数量密

度分别为 $210\text{ mm}^{-2}$ 和 $190\text{ mm}^{-2}$ ,面积分数分别为0.42%和0.27%(图10).H-1合金中存在的大多数夹杂物尺寸均大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ ,甚至还存在尺寸大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的聚合夹杂物,造成H-1合金的抗拉极限强度(370 MPa)比H-3合金(480 MPa)低.他们还指出CoCrFeMnNi高熵合金在氩气保护的感应熔炼后再在空气中暴露,由于合金中的杂质元素Al被大气氧化,合金中生成小尺寸的 $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ 夹杂物而并非大颗粒的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物,进而提高合金的屈

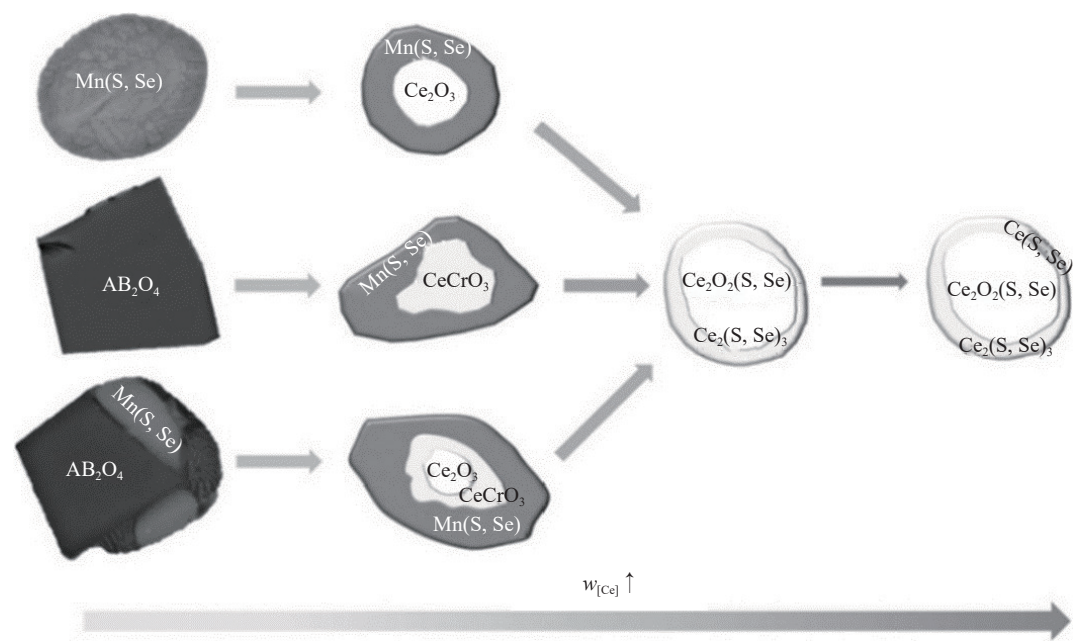


图9 添加稀土元素Ce后CoCrFeMnNi高熵合金中非金属夹杂物的转变<sup>[63]</sup>

Fig.9 Transformation behavior of nonmetallic inclusions in the CoCrFeMnNi high-entropy alloy after the addition of the rare-earth element Ce<sup>[63]</sup>

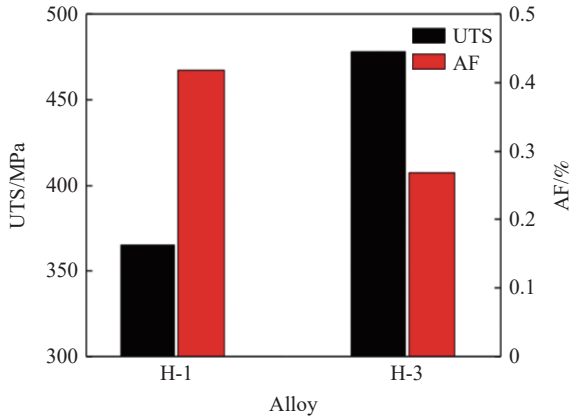


图 10 非金属夹杂物面积分数与 H-1 和 H-3 试样极限抗拉强度之间的关系<sup>[27]</sup>

Fig.10 Relationship between area fraction (AF) of the NMI and ultimate tensile strength (UTS) of the H-1 and H-3 specimens<sup>[27]</sup>

服强度、增强加工硬化和变形孪晶的激活<sup>[57]</sup>. Won 等<sup>[64]</sup>使用纯度为 99.9% 的金属原料在真空感应炉中熔炼制备 CoCrFeMnNi 合金,发现当升高热轧温度( $500\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{R}} \leq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ )时,由于合金中 Mn–Cr–O 氧化物夹杂的存在导致合金边缘裂纹愈发严重.

除了研究高熵合金中非金属夹杂物对力学性

能的影响之外,部分学者<sup>[65–67]</sup>还研究了不同合金元素、相结构和微观缺陷对高熵合金腐蚀性能的影响,但合金中非金属夹杂物对腐蚀性能影响的研究却较为匮乏. Pao 等<sup>[68]</sup>在电弧炉中熔化纯度为 99.9% 的纯金属制备 CoCrFeMnNi 合金并研究了该高熵合金在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的抗腐蚀性能,发现包裹在 Mn–Cr–O 夹杂物表面的硫化物 MnS 可以作为高熵合金发生点蚀的起始位置. Duan 等<sup>[63]</sup>向  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}$  高熵合金中添加 Ce 并对其在质量分数 3.5%NaCl 溶液中的侵蚀行为进行了研究,侵蚀机理示意如图 11 所示. 添加原子分数 0.1% 的 Ce 后,合金的抗腐蚀能力有所提高. 一方面是由于合金中添加 Ce 后,合金中夹杂物的平均尺寸和数量均减小(夹杂物尺寸分布由原来的  $1 \sim 13\text{ }\mu\text{m}$  降低至添加 Ce 元素后的  $1 \sim 6\text{ }\mu\text{m}$ ),可以降低亚稳态点蚀形核速率和减少点蚀时间;另一方面,添加 Ce 之后形成的含 Ce 氧化物在 NaCl 溶液中溶解后形成的  $\text{Ce}^{3+}$ 也可以起到抑制侵蚀的作用<sup>[63]</sup>. Zhang 等<sup>[69]</sup>报道了类似的结论,指出添加 Ce 能明显提高  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}$  高熵合金在 NaCl 溶液中的点

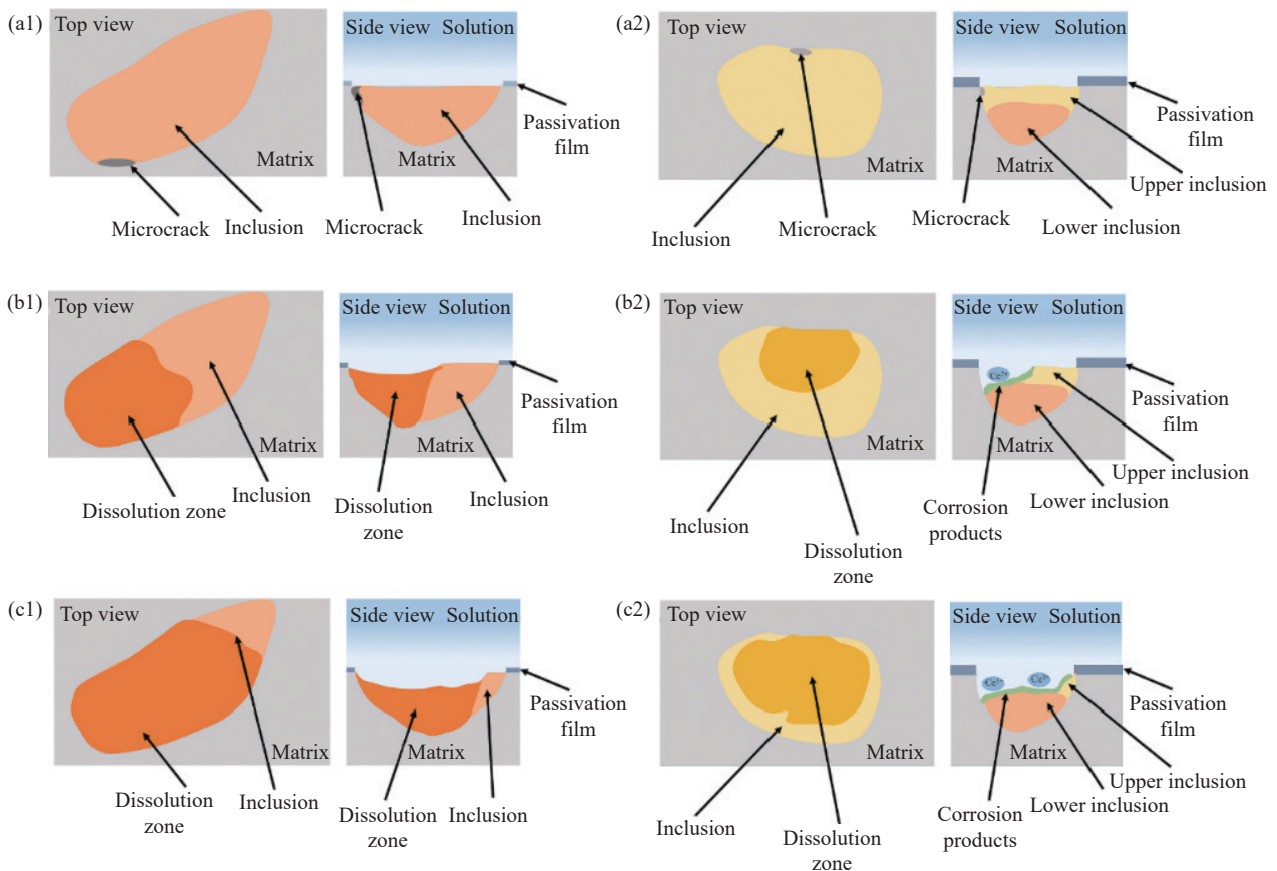


图 11  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}$  高熵合金的点蚀机理示意图<sup>[63]</sup>. (a1)~(c1) 为不添加 Ce; (a2)~(c2) 添加 0.1% Ce

Fig.11 Schematic showing the pitting corrosion mechanism of  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}$  high-entropy alloys with the addition of different Ce contents<sup>[63]</sup>. (a1)–(c1) 0% Ce; (a2)–(c2) 0.1% Ce

蚀电位,增强合金的耐点蚀性能;此外Ce元素能使高熵合金中非金属夹杂物球形化,容易与合金中的杂质元素O、S结合生成非金属夹杂物上浮和去除,减少合金表面易引发腐蚀活性位点的数量,进而提高抗腐蚀性能。

### 3 结论

(1) 真空感应熔炼高纯净度镍基合金的研究广泛,而高纯净度高熵合金制备的相关基础研究却很匮乏。由于镍基合金和高熵合金成分有很大区别,两种合金的脱碳、氧、氮和硫的热力学和动力学规律也不尽相同。因此,未来有必要针对高纯净度高熵合金制备的基础问题进行研究。

(2) 目前制备高熵合金所用原材料多为纯金属单质(纯度大于99.9%),但是纯金属原料中仍含有少量的非金属杂质元素,如碳、氧、硫和氮,以及金属杂质元素铝、钛、硅、锰等。这些杂质元素的存在会导致高熵合金中非金属夹杂物的生成。此外,在高熵合金制备过程中,精炼渣成分、耐火材料种类以及不同熔炼方法对高熵合金中非金属夹杂物的转变有着重要的影响。但是,杂质元素在高熵合金中的活度等热力学参数还未见报道。

(3) 虽然关于合金元素、相结构和微观组织对高熵合金各项性能影响的研究已广泛开展,但是制备过程中杂质元素对高熵合金纯净度的影响以及高熵合金各项性能之间的联系仍有待于进一步的深入研究。

### 参 考 文 献

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375: 213
- [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299
- [3] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater*, 2017, 122: 448
- [4] George E P, Raabe D, Ritchie R O. High-entropy alloys. *Nat Rev Mater*, 2019, 4(8): 515
- [5] Srivatsan T S, Gupta M. *High Entropy Alloys: Innovations, Advances, and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2020
- [6] Fu J X. *High Temperature Deformation and Fracture Behavior of CoCrFeNiMn High Entropy Alloys* [Dissertation]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017  
(付建新. CoCrFeNiMn 系高熵合金高温变形与断裂行为研究[学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017)
- [7] Li W D, Xie D, Li D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci*, 2021, 118: 100777
- [8] Lu Z P, Lei Z F, Huang H L, et al. Deformation behavior and toughening of high-entropy alloys. *Acta Metall Sin*, 2018, 54(11): 1553  
(吕昭平, 雷智锋, 黄海龙, 等. 高熵合金的变形行为及强化. 金属学报, 2018, 54(11): 1553)
- [9] Li T X, Wang S D, Lu Y P, et al. Research progress and prospect of high-entropy alloy materials. *Strategic Study CAE*, 2023, 25(3): 170  
(李天昕, 王书道, 卢一平, 等. 高熵合金材料研究进展与展望. 中国工程科学, 2023, 25(3): 170)
- [10] Alshataif Y A, Sivasankaran S, Al-Mufadi F A, et al. Manufacturing methods, microstructural and mechanical properties evolutions of high-entropy alloys: A review. *Met Mater Int*, 2020, 26(8): 1099
- [11] Zong L, Xu L J, Luo C Y, et al. Refractory high-entropy alloys: A review of preparation methods and properties. *Chin J Eng*, 2021, 43(11): 1459  
(宗乐, 徐流杰, 罗春阳, 等. 难熔高熵合金: 制备方法与性能综述. 工程科学学报, 2021, 43(11): 1459)
- [12] Xin W, Wang Y J, Wei S C, et al. Research progress of the preparation of high entropy alloy coatings by spraying. *Chin J Eng*, 2021, 43(2): 170  
(辛蔚, 王玉江, 魏世丞, 等. 热喷涂制备高熵合金涂层的研究现状与展望. 工程科学学报, 2021, 43(2): 170)
- [13] Xie Y H. *A Study on the Microstructure Control and Strengthening-Toughening Mechanisms of high Strength CoCrFeNiMn High Entropy Alloy* [Dissertation]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2020  
(谢跃煌. 高强度 CoCrFeNiMn 高熵合金显微组织调控及强化机理研究[学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2020)
- [14] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 2014, 345(6201): 1153
- [15] Li Z M, Pradeep K G, Deng Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. *Nature*, 2016, 534(7606): 227
- [16] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci*, 2014, 61: 1
- [17] Kang M, Won J W, Lim K R, et al. Microstructure and mechanical properties of As-cast CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Korean J Met Mater*, 2017, 55(10): 732
- [18] Jablonski P D, Licavoli J J, Gao M C, et al. Manufacturing of high entropy alloys. *JOM*, 2015, 67(10): 2278
- [19] Lu Y P, Gao X Z, Jiang L, et al. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range. *Acta Mater*, 2017, 124: 143
- [20] Lu Y P, Wu X X, Fu Z H, et al. Ductile and ultrahigh-strength eutectic high-entropy alloys by large-volume 3D printing. *J Mater Sci Technol*, 2022, 126: 15
- [21] Karan, Pachauri P, Kumar A, et al. Effect of powder metallurgy on

- high entropy alloy materials: A review. *Mater Today Proc*, 2021, 47: 4026
- [22] Yang M, Dai Y X, Song C J, et al. Microstructure evolution of grey cast iron powder by high pressure gas atomization. *J Mater Process Technol*, 2010, 210(2): 351
- [23] Wang C, Ji W, Fu Z Y. Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy. *Adv Powder Technol*, 2014, 25(4): 1334
- [24] Han C J, Fang Q H, Shi Y S, et al. Recent advances on high-entropy alloys for 3D printing. *Adv Mater*, 2020, 32(26): 1903855
- [25] Chew Y, Bi G J, Zhu Z G, et al. Microstructure and enhanced strength of laser aided additive manufactured CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Mater Sci Eng A*, 2019, 744: 137
- [26] Li R D, Niu P D, Yuan T C, et al. Selective laser melting of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical property. *J Alloys Compd*, 2018, 746: 125
- [27] Choi N, Lim K R, Na Y S, et al. Characterization of non-metallic inclusions and their influence on the mechanical properties of a FCC single-phase high-entropy alloy. *J Alloys Compd*, 2018, 763: 546
- [28] Moshtaghi M, Abbasi S M. Effect of vacuum degree in VIM furnace on mechanical properties of Ni-Fe-Cr based alloy. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2012, 22(9): 2124
- [29] Bian W D, Zhang H R, Zhang X L, et al. Comprehensive influence of Y on K417 superalloy: Purification, interactions among the alloy elements and high temperature properties. *Mater Sci Eng A*, 2019, 755: 190
- [30] Li J P, Zhang H R, Gao M, et al. Effect of vacuum level on the interfacial reactions between K417 superalloy and  $Y_2O_3$  crucibles. *Vacuum*, 2020, 182: 109701
- [31] Niu J P, Yang K N, Jin T, et al. Denitrogenation during VIM refining Ni-base superalloy. *Acta Met Sin*, 2001, 37(9): 943  
(牛建平, 杨克努, 金涛, 等. 真空感应熔炼超纯净镍基高温合金脱氮的研究. 金属学报, 2001, 37(9): 943)
- [32] Khiavi F B, Soltanien M, Abbasi S M. The effect of refining time and calcium addition on the removal of oxygen, nitrogen, and hydrogen from IN713LC during vacuum induction refining. *Vacuum*, 2022, 197: 110752
- [33] Li J P, Zhang H R, Gao M, et al. Mechanism of yttrium in deep desulfurization of NiCoCrAlY alloy during vacuum induction melting process. *Rare Met*, 2022, 41(1): 218
- [34] Kanyo J E, Schafföner S, Uwanyuze R S, et al. An overview of ceramic molds for investment casting of nickel superalloys. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 4955
- [35] Li X, Zhao Y D, Wang L Z, et al. Study on the stability of different refractories during the melting process of a K4169 Ni-based superalloy. *Ceram Int*, 2023, 49(18): 29573
- [36] Qian K, Chen B, Zhang L, et al. Kinetics study of nitrogen removal from liquid IN718 alloy during vacuum induction melting. *Vacuum*, 2020, 179: 109521
- [37] Bian W D, Zhang H R, Gao M, et al. Influence of yttrium and vacuum degree on the purification of K417 superalloy. *Vacuum*, 2018, 152: 57
- [38] Degawa T, Ototani T. Refining of high purity Ni-base superalloy using calcia refractory. *Tetsu-to-Hagane*, 1987, 73(14): 1691
- [39] Niu J P, Sun X F, Yang K N, et al. Denitrogenation and desulfurization during vacuum induction melting refining Ni-base superalloy. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2002, 12(1): 11
- [40] Li S B, Wang Q, He S P. Influence of magnesium alloy on deoxidation of 16MnR molten steel. *Chin J Nonferrous Met*, 2007, 17(4): 657  
(李尚兵, 王谦, 何生平. 镁合金对 16MnR 钢液的脱氧作用. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 657)
- [41] Bai H B, Zhang H R, Weng J F, et al. Purification behaviour of GH4169 scraps under argon atmosphere during vacuum induction melting. *Mater Res Innovations*, 2014, 18(suppl 4): 357
- [42] Wang C, Gong W, Jiang Z H, et al. Deoxidation and desulfurization investigation of rare earth La addition during VIM 300M steel // *Proceedings of the Tenth China Iron and Steel Annual Meeting and the sixth Baosteel Academic Annual Meeting II*. Shanghai, 2015: 1048  
(王承, 龚伟, 姜周华, 等. 稀土 La 在真空感应熔炼 300M 钢的脱氧和脱硫研究//第十届中国钢铁年会暨第六届宝钢学术年会论文集 II. 上海, 2015: 1048)
- [43] Li Q L, Zhang H R, Gao M, et al. Mechanisms of reactive element Y on the purification of K4169 superalloy during vacuum induction melting. *Int J Miner Metall Mater*, 2018, 25(6): 696
- [44] Ding Y T, Wang W, Li H F, et al. Purification in alloy GH3625 through vacuum induction remelting. *Rare Met Mater Eng*, 2018, 47(2): 687  
(丁雨田, 王伟, 李海峰, 等. 真空感应重熔 GH3625 合金纯净化研究. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(2): 687)
- [45] Wang M M, Yang Y H, Wang D H, et al. Deep deoxidation and desulfurization of cast superalloy K417G. *Rare Met Mater Eng*, 2018, 47(12): 3730  
(王慢慢, 杨彦红, 王道红, 等. 铸造高温合金 K417G 深度脱氧脱硫的研究. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(12): 3730)
- [46] Xie K W, Chen B, Zhang M S, et al. Desulfurization mechanism of K4169 superalloy using CaO crucible in vacuum induction melting process // Han Y F. *High Performance Structural Materials*. Singapore: Springer Singapore, 2018: 575
- [47] Kishimoto Y, Utada S, Iguchi T, et al. Desulfurization model using solid CaO in molten Ni-base superalloys containing Al. *Metall Mater Trans B*, 2020, 51(1): 293
- [48] Zhang T, Wei Y W, Chen J F, et al. Preparation of CaO-MgO-ZrO<sub>2</sub> refractory and its desulfurization effect on Ni-based alloy in vacuum induction melting (VIM). *J Aust Ceram Soc*, 2020, 56(3): 885
- [49] Duan S C, Kang J, Cho J, et al. Manufacturing an ultra-low-sulfur CoCrFeMnNi high-entropy alloy by slagging through induction melting with ferroalloys feedstock. *J Alloys Compd*, 2022, 928:

- 167080
- [50] Yin B S, Hu X J, Lu Z P, et al. The effect of Ce addition on purification and inclusion modification of CoCrFeNiMn high entropy alloy. *J Alloys Compd*, 2023, 934: 167716
- [51] Chen J X. *Handbook of Charts and Data Commonly Used in Steelmaking*. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010 (陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2010)
- [52] Kang J, Shin J H, Chung Y, et al. Effect of slag chemistry on the desulfurization kinetics in secondary refining processes. *Metall Mater Trans B*, 2017, 48(4): 2123
- [53] Cho J H, Martinsson J, Du S C, et al. Desulfurization behavior of incoloy® 825 superalloy by CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–TiO<sub>2</sub> slag. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52(6): 3660
- [54] Jeong T S, Cho J H, Heo J H, et al. Desulfurization behavior of Si-killed 316L stainless steel melt by CaO–SiO<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO slag. *J Mater Res Technol*, 2022, 18: 2250
- [55] Li X Z, Li H B, Feng H, et al. Nitrogen solubility in molten Ni, Ni–Cr, Ni–Mo, and Ni–Cr–Mo alloys under pressurized atmosphere. *Metall Mater Trans B*, 2023, 54(1): 203
- [56] Duan S C, Cho J, Lee M, et al. Novel applications of ferroalloys for manufacturing of ultra-clean CoCrFeMnNi high-entropy alloy by slagging method. *J Alloys Compd*, 2023, 939: 168692
- [57] Choi N, Park N, Kim J K, et al. Influence of manufacturing conditions on inclusion characteristics and mechanical properties of FeCrNiMnCo alloy. *Metals*, 2020, 10(10): 1286
- [58] Wang Y, Li Y L, Wang W, et al. Effect of manufacturing conditions and Al addition on inclusion characteristics in Co-based dual-phase high entropy alloy. *Metall Mater Trans A*, 2023, 54(7): 2715
- [59] Wang Y, Lin S, Dong Z H, et al. Characterization and formation mechanism of non-metallic inclusions in single bcc-phase high entropy alloy. *Mater Charact*, 2023, 205: 113299
- [60] Wang W, Wang Y, Mu W Z, et al. Inclusion engineering in Co-based duplex entropic alloys. *Mater Des*, 2021, 210: 110097
- [61] Nakajima K, Mu W Z, Jönsson P G. Assessment of a simplified correlation between wettability measurement and dispersion/coagulation potency of oxide particles in ferrous alloy melt. *Metall Mater Trans B*, 2019, 50(5): 2229
- [62] Visser J. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants. *Adv Colloid Interface Sci*, 1972, 3(4): 331
- [63] Duan J F, Lan A D, Jin X, et al. Irregular pitting propagation within the inclusions in Ce-doped Fe<sub>40</sub>Mn<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub> high-entropy alloy. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 171881
- [64] Won J W, Kang M J, Kwon H J, et al. Edge-cracking behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy during hot rolling. *Met Mater Int*, 2018, 24(6): 1432
- [65] Cai J W, Feng X X, Wang H N, et al. Research progress on corrosion resistance of CoCrFeNi-based high entropy alloys. *Chin J Nonferrous Met*, 2024, 34(12): 3899 (蔡静雯, 冯璇璇, 王杭宁, 等. CoCrFeNi 系高熵合金耐腐蚀性能研究进展. 中国有色金属学报, 2024, 34(12): 3899)
- [66] Chen S Y, Yuan J T, Zhu S D, et al. Research progress on corrosion resistance properties of high entropy alloy. *Chin J Rare Met*, 2024, 48(9): 1292 (陈姝妍, 袁军涛, 朱世东, 等. 高熵合金耐腐蚀性能研究进展. 稀有金属, 2024, 48(9): 1292)
- [67] Shi Y Z, Yang B, Liaw P. Corrosion-resistant high-entropy alloys: A review. *Metals*, 2017, 7(2): 43
- [68] Pao L, Muto I, Sugawara Y. Pitting at inclusions of the equiatomic CoCrFeMnNi alloy and improving corrosion resistance by potentiodynamic polarization in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Corros Sci*, 2021, 191: 109748
- [69] Zhang Z C. *Effect of Rare Earth Ce on the Corrosion Resistance of Fe<sub>40</sub>Mn<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub> High-Entropy Alloys* [Dissertation]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022 (张志成. 稀土 Ce 对 Fe<sub>40</sub>Mn<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub> 高熵合金耐腐蚀性能的影响[学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2022)