

TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的组织 and 力学性能

江洪林, 胡志方, 袁学韬, 尹延西

(有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 北京 101407)

摘要: 利用真空电弧熔炼设备制备了新型 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金, 利用 XRD、SEM、DSC 等方法分析了合金的显微组织, 利用显微硬度计、微控电子万能试验机测定了合金的硬度及力学性能。结果表明: TiZrHfNbSc 难熔高熵合金为单一无序的 bcc 固溶体结构, 晶格常数 $a=0.3443$ nm, 合金密度约为 7.16 g/cm³; 合金的维氏显微硬度约 3800 MPa, 屈服强度 $\sigma_{0.2}=650$ MPa, 压缩变形率达到 60% 以上, 合金的强化机制为固溶强化。

关键词: 高熵合金; 组织结构; 力学性能; 固溶强化

中图分类号: TG132.3⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2820-05

高熵合金 (HEA) 又称多元合金^[1], 一般由多个组元按照相等或者相近原子比含量组合而成, 由于多组元产生的高熵效应, 致使合金更加倾向于形成简单的体心立方 (bcc)、面心立方 (fcc)、密排六方 (hcp) 等无序固溶体结构, 造成高熵合金存在化学无序和点阵畸变的特征, 直接影响高熵合金的力学、物理和化学性能^[2-7]。目前高熵合金体系主要分为两大类: 第 1 类为以 Al 及 IV 周期元素 Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Mn 为主的合金系; 第 2 类为以难熔金属 Ti、Zr、Hf、W、Mo、Ta、Nb、V 为主的难熔高熵合金系^[8]。难熔高熵合金在高温条件下具有强度高、抗氧化性能好和耐蚀性优异等突出的性能, 在航空、航天、船舶和核能等领域具有广阔的应用前景^[9-12]。2011 年 Senkov 等研制出 Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅、V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ 2 种难熔高熵合金^[13], 具有较高的压缩屈服强度和良好的高温稳定性, 但合金密度较高、室温脆性大、塑性低, 在室温条件下塑性仅为 1.5% 和 0.5%; 同年该团队设计开发出具有单相 bcc 固溶体结构的 TaNbHfZrTi 难熔高熵合金^[14], 合金密度降低到 9.94 g/cm³, 而且具有较高的压缩屈服强度 (929 MPa) 和室温塑性 (>50%), 但是合金的高温强度较低^[15]。为了拓宽难熔高熵合金的应用范围及前景, 需要开发出具有低密度、高强度、大塑性和高温性能优异的合金体系。金属 Sc 具有熔点高、塑性好、密度小等优点, 通过添加金属 Sc 既可大大降低合金的密度, 还可提高合金的高温强度、结构稳定性、焊接性能和抗腐蚀性能, 可避免高温工作条

件下产生的脆化等问题^[16-18], 含 Sc 的高熵合金可望应用在航天飞机和火箭等高端制造业。本研究采用真空电弧熔炼设备制备 TiZrHfNbSc 新型难熔高熵合金, 通过添加 Sc 元素旨在降低合金的密度, 获得较高强度的同时大幅度提高塑性, 为该系列高熵合金进一步的研究提供理论依据。

1 实验

实验原料采用纯度均大于 99.9% 的纯金属 Ti、Zr、Hf、Nb、Sc, 按照等摩尔比成分配料, 采用真空电弧熔炼设备制备了 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金锭, 熔炼过程采用氩气保护, 为保证材料在熔炼过程不被氧化, 需先熔一遍纯金属 Ti 以吸收电弧炉的残余气体, 由于含有难熔金属元素, 合金锭至少翻转熔炼 5 次, 每次时长不少于 5 min, 以确保成分均匀。

采用 Philips X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪分析合金的相组成, X 射线衍射参数为: 电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu K α 靶材, X 射线波长 0.154 06 nm, 扫描范围 10°~90°, 扫描步长 0.033°/s; 相的热稳定性采用 NETZSCH DSC 404F3 同步热分析仪测定, 测温范围为室温至 1300 °C, 升温速率为 10 K/min; 采用排水法测量合金的密度; 采用 JSM-7610FPlus 型扫描电子显微镜观察合金的显微组织, 并借助能谱仪对合金内的元素分布及相对含量进行分析; 通过 401MVD 型数字显微维氏硬度计测定合金的硬度, 载荷 300 g; 合金的室温力学试验通过 WDW3100 型微控电子万能试验机

收稿日期: 2019-08-21

基金项目: 国家科技部中俄国际合作专项 (2010DFR50800)

作者简介: 江洪林, 男, 1977 年生, 硕士, 高级工程师, 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司, 北京 101407, E-mail: jianghl77@163.com

测试, 最大载荷力 100 kN, 试样的尺寸为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, 压缩试验的初始应变速率为 0.1 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 合金的相结构

从 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金 XRD 图谱 (图 1) 中可以看出, 4 个衍射峰分别对应 bcc 结构的 (110)、(200)、(211)、(220) 峰, 并没有其他结构衍射峰出现, 可以得知合金结构主要为单一的 bcc 固溶体结构. 从图 2 中 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的 DSC 分析结果可以看出, 该合金 DSC 曲线比较平滑, 从室温到 1100 °C 无吸热和放热峰出现, 说明合金在该温度区域没有发生任何相变, 在该温度范围内合金主要由稳定单一 bcc 的固溶体结构组成.

目前对于高熵合金相结构的形成和稳定性判据主要有 $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ 准则、VEC 判据和 Ω 判据, 通常选取 $\Omega > 1.1$ 且 $\delta < 6.5\%$, 作为能否形成固溶体相的判断标准^[19], 并且认为当 $\text{VEC} < 6.87$ 时, bcc 固溶体相比较稳定^[20]. 通过计算可知, TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的原子尺寸差异值 δ 为 4.74%, 热力学熵和焓的复合固溶体特征参数 Ω 值为 3.62, 价电子浓度 VEC 为 4, 因而设计的 TiZrHfNbSc 合金理论上应为 bcc 固溶体结构, 试验结果与理论判定一致.

从表 1 中可以看到, 金属 Ti、Zr、Hf、Sc 在室温均为 hcp 结构, 并且分别在 893、863、1749、1335 °C 发生由 hcp 转变为 bcc 结构的固态相变^[21], 而且通过 Ti、Zr、Hf、Nb、Sc 5 种元素的二元相图得知, 在高温条件下 5 种元素形成的二元合金均为固溶体结构. 表 1 中也给出了 5 种元素的晶格常数, 对于无序的固溶体, 合金的晶格常数可以通过混合原则计算^[22]:

$$a_{\text{mix}} = \sum c_i a_i \quad (1)$$

其中, c_i 为第 i 个元素的原子分数, a_i 为第 i 个元素的晶格常数, 计算结果可知 TiZrHfNbSc 合金的晶格常数为 0.3439 nm, XRD 结果得到的晶格常数基本一致 (表 1), 合金的理论密度可以通过下式计算^[23]:

$$\rho_{\text{mix}} = \frac{\sum c_i A_i}{\sum c_i A_i / \rho_i} \quad (2)$$

其中, c_i 为第 i 个元素原子分数; A_i 为第 i 个元素的原子量; ρ_i 为第 i 个元素的密度. 计算结果可知, TiZrHfNbSc 合金的理论密度为 7.13 g/cm³, 与实际测量值 7.16 g/cm³ 相差不大. 通过添加金属 Sc 降低了合金的密度, 相比于 TaNbHfZrTi 高熵合金, 合金密度降低了 28%. 通过合金晶格常数、理论密度的计算比较, 可以判定 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金遵循混合物的规则, 合金为无序的 bcc 固溶体结构.

2.2 合金显微组织

图 3 为 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金 SEM 的二次电子照片, 从中可以看出, 合金为均匀单相的等轴晶组

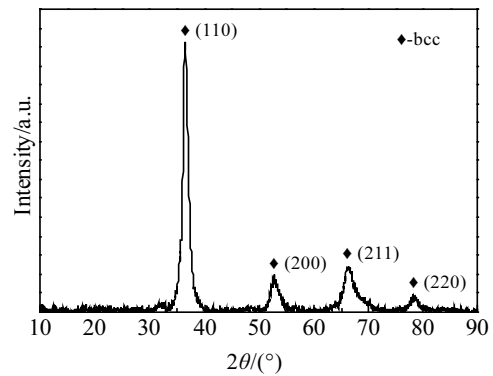


图 1 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the TiZrHfNbSc alloy

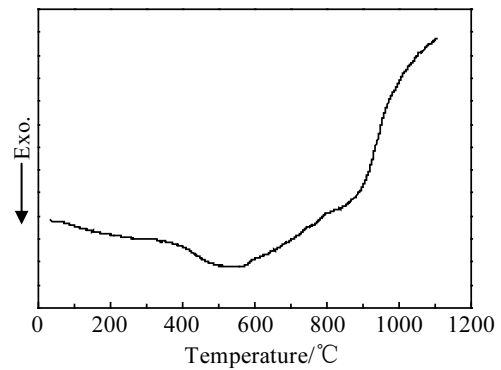


图 2 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of the TiZrHfNbSc alloy

表 1 纯金属和高熵合金的晶格参数 a 、密度 ρ 、高温结构、室温结构和相转变温度

Table 1 Lattice parameter a , density ρ , HT and RT structure, and the temperature of the bcc-to-hcp polymorphic transformation for the pure metals and the alloy

Metal	Ti	Zr	Hf	Nb	Sc	Alloy cal.	Alloy exp.
Lattice parameter, a/nm	0.3311	0.3545	0.3615	0.3301	0.3308	0.3439	0.3443
Density, $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.51	6.51	13.31	8.57	2.99	7.13	7.16
HT structure	bcc	bcc	bcc	bcc	bcc	-	-
RT structure	hcp	hcp	hcp	bcc	hcp	-	-
bcc-to-hcp transition temperature/°C	893	863	1749	-	1335	-	-

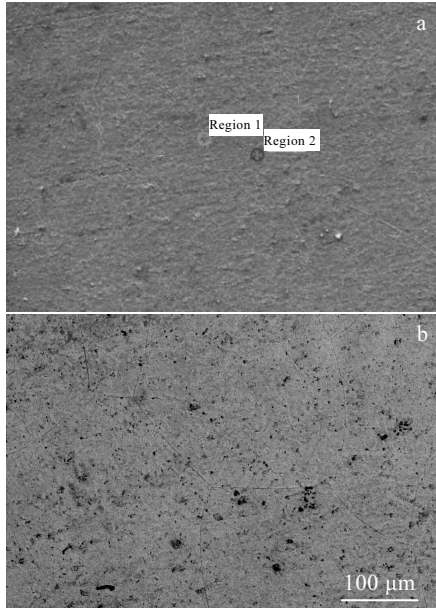


图 3 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金 SEM 图

Fig.3 SEM-SE (a) and BSE (b) images of TiZrHfNbSc alloys

织。图 3b 为合金的背散射电子照片，较亮区域表明样品中该区域平均原子序数较高，较暗的区域表明样品中该区域的原子序数较低，从照片中可以看到元素并没有出现明显的富集。表 2 为 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金能谱结果，从 EDS 的结果可以看出，图 3a 中区域 1（晶界）和区域 2（晶粒）中合金各元素原子分数与实际配比均相差不大，成分无明显偏析。从

TiZrHfNbSc 难熔高熵合金面扫描图（图 4）结果也可以看出，Ti、Zr、Hf、Nb、Sc 5 种元素的面分布情况比较相近，并没有发现明显的元素偏聚现象，色素点的分布比较均匀，由此可以得知，TiZrHfNbSc 难熔高熵合金由组织均匀、结构单一固溶体组成。

2.3 合金的力学性能

图 5 是 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的室温压缩应力应变曲线，可以得知合金的屈服强度约为 650 MPa，弹性模量为 30 GPa，合金具有优异的压缩塑性，在 60% 的压缩应变下并没有产生断裂现象。表 3 给出了 Ti、Zr、Hf、Nb、Sc 5 种纯金属的维氏显微硬度和屈服强度值^[22,23]，文献中给出 Sc 的布氏硬度为 HB=500~600 MPa^[24]，在 2000 MPa 以下根据一般的经验公式得知 HV≈HB，根据 Vegard 混合原则：

$$(HV)_{\text{mix}} = \sum c_i HV_i \quad (3)$$

$$(\sigma_{0.2})_{\text{mix}} = \sum c_i \sigma_{0.2i} \quad (4)$$

可以计算出高熵合金的维氏显微硬度为 1122 MPa，屈服强度 $\sigma_{0.2}=226.4$ MPa。从表 3 中可以看到，合金的维氏显微硬度和屈服强度实测值（HV 约 3800 MPa 和 $\sigma_{0.2}$ 约 650 MPa）均远远大于理论计算的数值，合金表现

表 2 图 3a 中 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金不同区域的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of TiZrHfNbSc alloy for different regions in Fig.3a (at%)

Region	Ti	Zr	Hf	Nb	Sc
1	19.87	15.93	29.74	15.81	18.65
2	18.72	17.51	25.66	19.22	18.89

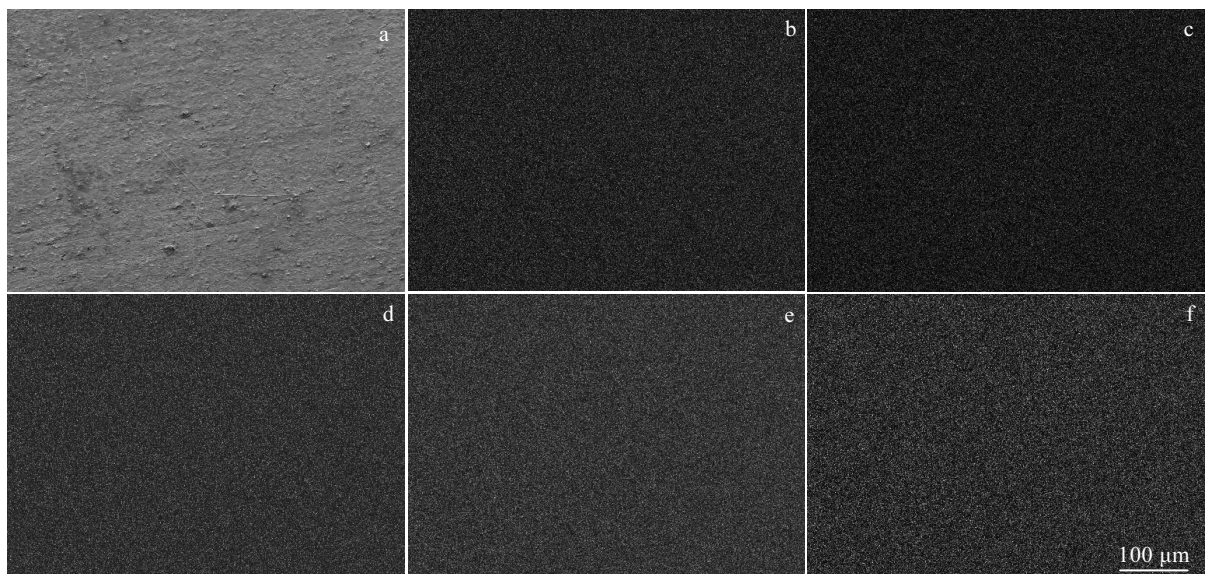


图 4 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的 SEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.4 SEM image (a) and EDS mapping of TiZrHfNbSc alloy: (b) Ti, (c) Zr, (d) Hf, (e) Nb, and (f) Sc

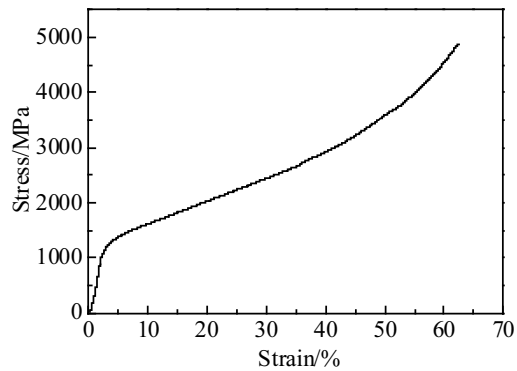


图 5 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的室温压缩应力应变曲线
Fig.5 Compressive stress-strain curve of TiZrHfNbSc alloy at room temperature

表 3 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金和纯金属的硬度和屈服强度 $\sigma_{0.2}$

Table 3 Hardness and yield strength of the pure metals and the studied alloy

Metal	Ti	Zr	Hf	Nb	Sc	Alloy cal.	Alloy exp.
HV/MPa	990	920	1800	1350	-	1112~1132	3800
HB/MPa	-	-	-	-	500~600		
$\sigma_{0.2}$ /MPa	195	280	240	240	177	226.4	650

为 6% 时, 合金硬度值达到最大。因此, 通过改变元素成分及配比可以设计出具有优异力学性能的新型高熵合金, 为 TiZrHfNbSc 难熔高熵合金的进一步研究提供理论依据。

3 结 论

1) TiZrHfNbSc 难熔高熵合金为单一无序的 bcc 固溶体结构, 合金密度约为 7.16 g/cm^3 。

2) 合金组织成分分布均匀, 具有较好的强韧性配合, 合金维氏显微硬度约 3800 MPa, 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 约 650 MPa, 压缩变形率达到 60% 以上, 合金的强化机制为固溶强化。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6: 299
- [2] Schuh B, Mendez-Martin F, Völker B *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 96: 258
- [3] Lu Y P, Gao X Z, Jiang L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 124: 143
- [4] Zhang Y, Liu Y, Li Y X *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 174: 82
- [5] Lu Y P, Dong Y, Guo S *et al.* *Scientific Reports*[J], 2014, 4: 6200

出较高的强度和硬度。通常, 合金的强化机制可用公式 $\sigma_{0.2} = \sigma_A + \sigma_S + \sigma_G + \sigma_D + \sigma_P$ 来表示, σ_A 为晶格摩擦力, σ_S 、 σ_G 、 σ_D 、 σ_P 分别代表固溶强化、细晶强化、位错强化和析出强化, 对于单一无序的 bcc 固溶体结构高熵合金, 合金的主要强化机制为固溶强化, 固溶强化主要源于溶质原子之间的相互作用, 包括弹性相互作用、模量相互作用、化学相互作用、电相互作用和局部有序相互作用, 通过溶质原子或模量的不匹配产生的相互作用致使晶格发生畸变, 局部产生弹性应力场, 弹性应力场与位错应力场的相互作用, 增大位错的阻力阻碍其运动, 对合金进行强化。Tian^[25]等人结合固溶强化理论发现合金的硬度与合金的价电子及原子尺寸差异存在紧密的联系, 高熵合金的硬度随着原子尺寸差异单调增加, 当 VEC 为 6.5~7.0 且平均原子尺寸差 δ

- [6] Yu P F, Zhang L J, Ning J L *et al.* *Materials Letters*[J], 2017, 196: 137
- [7] Nong Zhisheng(农智升), Zhang Bo(张波), Zhu Jingchuan(朱景川). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2827
- [8] Lv Zhaoping(吕昭平), Lei Zhifeng(雷智锋), Huang Hailong(黄海龙) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2018, 54(11): 1553
- [9] Jayaraj J, Thinakaran C, Ningshen S *et al.* *Intermetallics*[J], 2018, 89: 123
- [10] Guo N N, Wang L, Luo L S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 660: 197
- [11] Stepanov N D, Shaysultanov D G, Salishchev G A *et al.* *Materials Letters*[J], 2015, 142: 153
- [12] Zhou Fang(周芳), Liu Qibin(刘其斌), Li Dongliang(李栋梁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(12): 3941
- [13] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al.* *Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [14] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al.* *Journal of Alloy and Compounds*[J], 2011, 509(20): 6043
- [15] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47: 4062
- [16] Rogal Ł, Czerwinski F, Jochym P T *et al.* *Materials and*

- Design*[J], 2016, 92: 8
- [17] Takeuchi A, Amiya K, Wada T *et al. Intermetallics*[J], 2016, 69: 103
- [18] Tao Binwu(陶斌武), Wang Keran(王克然), Liu Jianhua(刘建华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(9): 1485
- [19] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [20] Guo S, Ng C, Lu J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 103 505
- [21] Vrtnik S, Kozelj P, Meden A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 3530
- [22] Juan C C, Tsai M H, Tsai C W *et al. Intermetallics*[J], 2015, 62: 76
- [23] Huang H L, Wu Y, He J Y *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29: 1 701 678
- [24] Xu Guangxian(徐光宪). *Rare Earths*(稀土中册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995: 206, 210
- [25] Tian F Y, Varga L K, Chen N X *et al. Intermetallics*[J], 2015, 58: 1

Microstructure and Mechanical Properties of TiZrHfNbSc Refractory High Entropy Alloy

Jiang Honglin, Hu Zhifang, Yuan Xuetao, Yin Yanxi

(GRINM Resources and Environment Tech. Co. Ltd, Beijing 101407, China)

Abstract: The new TiZrHfNbSc refractory high-entropy alloy was prepared by vacuum arc melting with argon shield. The microstructure were studied by XRD, SEM and DSC, and the hardness and mechanical properties were measured by Vickers microhardness tester and micro-control electronic universal testing machine. The results show that the TiZrHfNbSc refractory high-entropy alloy has a single disordered bcc solid solution structure with the lattice parameter $a=0.3443$ nm. The alloy density is 7.16 g/cm³ and the Vickers microhardness is 3800 MPa. The alloy has high compression yield strength ($\sigma_{0.2}=650$ MPa) and the compression deformation rate is more than 60%. The strengthening mechanism of the alloy is solid solution strengthening.

Key words: high entropy alloys; microstructure; mechanical properties; solid solution strengthening

Corresponding author: Yin Yanxi, Ph. D., Professor, GRINM Resources and Environment Tech. Co. Ltd, Beijing 101407, P. R. China, E-mail: yinyanxi@163.com