

MA-SPS 法制备 WTaCrVTi 难熔高熵合金的组织结构与力学性能

陈时杰¹, 张世荣¹, 薛丽红^{*1}, 严有为¹

(1. 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: 本文采用 MA-SPS 法制备 $W_{23.5}Ta_{23.5}Cr_{23.5}V_{23.5}Ti_6$ 难熔高熵合金, 探索球磨时间对合金的元素分布及组织结构的影响。研究发现, 经过 40 h 球磨后的粉末, 颗粒尺寸大小一致, 约为 $3.65 \pm 1.91 \mu m$, 并呈现等轴颗粒形貌, 经 1500 °C 的 SPS 烧结, 得到了致密的、组织均匀的合金。其中 BCC 结构的 WTaCrVTi_x 固溶体连续分布, W、Ta、Cr 和 V 的原子比接近等原子比; 少量的 Laves 相零星分布在基体中; FCC 结构的 TiO 颗粒的平均尺寸为 $1.08 \pm 0.38 \mu m$, 均匀分布在基体中。合金的室温/高温压缩屈服强度和显微硬度分别为 2870 MPa、1954 MPa 和 $873.4 \pm 7.6 HV$ 。

关键词: 钨合金; 机械合金化; 放电等离子烧结; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TG???

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)0?-0??-0?

钨由于具有高密度、高熔点、高强度、高硬度、高热导率、低物理溅射率和低氦及其同位素滞留率等优点, 被视为核聚变堆中面对高温等离子体的候选材料之一^{[1]-[4]}。为了进一步提高钨的性能, 研究者们开发出一系列性能优异的钨合金及钨基复合材料^{[5]-[10]}, 但还不能完全满足聚变堆的要求。

高熵合金 (High-entropy Alloys, HEAs) 由多种元素按照等摩尔比或近等摩尔比混合而成, 具有一些传统合金无法比拟的优异性能, 如高强度、高硬度、高耐磨性能和优良稳定性等^{[11]-[14]}。2010 年, Senkov 等^[15]首次采用真空电弧熔炼法制备了 NbMoTaW 含钨难熔高熵合金 (Refractory High Entropy Alloys, RHEAs), 其显微硬度为 $4455 \pm 185 MPa$, 高于任一纯元素材料。随之, 研究者们开发出了一系列的含钨 RHEAs, 其组成成分包括 IV 副族 (Ti, Zr, Hf)、V 族 (V, Nb, Ta)、VI 副族 (Cr, Mo, W) 以及 Al、Si、Co、Ni 等非难熔元素。目前, 研究较多的含钨 RHEAs 均含有 Nb 或 Mo, 而 Nb 和 Mo 经过核聚变堆的中子辐照后具有长寿命放射性^{[16]-[17]}, 不利于后期的维护和处理。2019 年, El-Atwani^[18]采用磁控溅射沉积技术制备了四元纳米晶 WTaCrV 合金。分别在室温和 1050 K 采用 3 MeV Cu⁺ 离子对合金进行辐照, 辐照后的样品中未发现因辐射引起的位错环的迹象, 合金表现出了良好的抗辐照性能。2017 年, Waseem 采用机械混粉和放电等离子体烧结技术制备了不同原子比的 $W_xTaCrVTi(x=32-90 \text{ at}\%)$ ^[19] 和 $WTaCrVTi_x(x=0, 4 \text{ 和 } 7 \text{ at}\%)$ ^[20] 合金。其中 $W_{0.42}TaCrVTi$ 和 $WTaCrVTi_7$ 具有优异

的强度和硬度, 分别为 2314 MPa、2069 MPa 和 793 HV、714 HV。2021 年, Kim^[21]等采用电弧熔炼制备了等原子比的 WTaCrVTi 高熵合金。该合金室温压缩强度为 $1588 \pm 128 MPa$, 应变量为 $23.4 \pm 5.7\%$, 1073 K 下的压缩强度为 $1210 \pm 43 MPa$ 。W、Ta、V、Cr 和 Ti 元素具有低中子活化特性, 可用于核聚变堆的中子辐照环境中。另外, Ta 具有高熔点、优异的力学性能和抗辐照性能^[22]; V 有助于提高 HEAs 的强度和硬度^[15]; Cr 具有优异的高温抗氧化性能^[23]; 而少量 Ti 的添加可降低合金中富 Cr 相和富 V 相的数量, 提高合金组织结构的均匀性^[20]。因此, WTaCrVTi 新型 RHEA 合金有望用于核聚变反应堆中。目前, 关于 WTaCrVTi 合金的研究报道较少, 合金的制备一般采用磁控溅射、电弧熔炼法和机械混粉结合烧结法, 这些方法制备的合金的组织结构不均匀, 会发生元素偏析与富集, 不利于高熵合金组织的形成。

机械合金化 (Mechanical Alloying, MA) 法具有工艺简单、成本低的优点。MA 法一般在高能球磨机上进行, 球磨过程中, 合金粉末不断发生撞击、冷焊、破碎等过程, 不仅促使粉末中的原子相互扩散, 实现各合金元素在原子级别的合金化, 而且也实现了粉末细化。

放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintered, SPS) 是通过大脉冲电流结合轴向压力将粉末快速烧结成高致密度的块体材料。SPS 具有加热冷却速率快、烧结温度低、保温时间短, 可控制晶粒尺寸和进行晶界调控等优点, 从而获得性能优异的材料^[24]。

为了提高合金中各元素的均匀性, 促进高熵合金组

收到初稿日期:

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (项目号 2018YFE0306104); 材料成形与模具技术国家重点实验室开放课题研究基金 (项目号 P2023-024)

作者简介: 陈时杰, 男, 1999 年生, 硕士, 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074, E-mail: shijiechen@hust.edu.cn

织结构的形成, 本文采用 MA 结合 SPS 制备 WTaCrVTi 高熵合金。研究球磨时间对合金粉末的形态、粒径、元素分布以及烧结后的合金的相组成、显微结构的影响, 并对合金的力学性能进行表征。为含钨 RHEAs 的制备和性能优化提供实验基础。

1 实验材料及方法

实验原材料为 W 粉 (纯度 99.98%, 1~5 μm), Ta 粉 (纯度 99.9%, ~325 目), Cr 粉 (纯度 99.5%, ≥ 325 目), V 粉 (纯度 99.5%, ≥ 325 目) 和 Ti 粉 (纯度 99.99%, ≥ 300 目)。按照 $\text{W}_{23.5}\text{Ta}_{23.5}\text{Cr}_{23.5}\text{V}_{23.5}\text{Ti}_6$ 计量比称量, 将各组粉末装入 500 mL 不锈钢球磨罐。为了避免球磨过程中的冷焊效应, 添加 5 wt% 的乙醇作为过程控制剂。选择 10 mm 和 6 mm 两种尺寸的碳化钨磨球作为球磨介质, 级配为 1:3, 球料比为 15:1。球罐内抽真空并通氩气至 0.05 MPa。在 QM-3SP4 型(南京南大仪器有线公司)行星球磨机上进行机械合金化, 转速为 250 r/min, 球磨时间分别为 1 h、5 h、10 h、20 h 和 40 h。若球磨时间超过 40 h, 一方面, 合金粉末颗粒会发生严重团聚, 并大量粘附在磨球与球磨罐壁上, 导致出粉率不足 50%。另一方面, 合金粉末表面活性过高, 易发生自燃现象。球磨后的粉末在真空烘箱 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 10 h。

将机械合金化后的粉末在日本 SinterLand 的 LABOX-1575 型放电等离子体烧结炉中进行烧结, 以 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 1500 $^{\circ}\text{C}$, 在 50 MPa 压力下保温 10 min, 然后随炉冷却。最终获得圆柱体烧结试样, 直径为 20 mm, 厚度为 4 mm。为了便于叙述, 不同球磨时间粉末烧结得到的合金记为 Ti6-x h (x h 表示球磨时间)

圆柱体试样的上下两面采用 600、800 目金刚石砂纸依次进行打磨处理, 然后采用线切割技术将烧结样品切割为直径 4 mm, 高 6 mm 的圆柱体压缩试样。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, X'pert PRO, 荷兰) 分析材料的物相组成, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 射线源为 Cu-K α ; 采用扫描电子显微镜 (SEM, Nova NanoSEM 450, 荷兰)、能谱仪 (EDS) 及电子探针 X 射线显微分析仪 (EPMA, JXA-8530F PLUS, 日本) 分别检测材料的显微结构和成分分析。

采用万能材料试验机 (Universal Material Tester, Zwick Z020, 德国) 测试合金的压缩强度; 采用维氏硬度计 (Wilson Hardness, 430SVD, 美国) 测定合金的硬度, 负载为 15 kg, 保压时间 10 s, 测量 5 次后取平均值。

合金块体使用 ZY-300Z 型密度天平测量样品的实

际密度 ρ_a , 其原理是通过阿基米德排水法测量。利用无序固溶体的理论密度公式 (1) 计算 RHEAs 的理论密度 ρ_{theor} , 公式如下。

$$\rho_{theor} = \frac{\sum C_i A_i}{\sum \frac{C_i A_i}{\rho_i}} \quad \#(1)$$

式中: ρ_i 为组元的密度; A_i 为组元的原子质量; C_i 为组元的含量。计算得合金的理论密度为 12.4 g/cm^3

根据公式 (2) 计算合金的相对密度 R_c

$$R_c = \frac{\rho_a}{12.4} \times 100\% \quad \#(2)$$

2 结果与讨论

2.1 合金粉末的组成结构

图 1 是经过不同时间球磨后的合金粉末的 XRD 谱。各组粉末的 XRD 图谱相似, W、Ta、Cr、V 和 Ti 元素的衍射峰均能观测到。但随着球磨时间的延长, 各元素的衍射峰强度均减弱, 特别是球磨 40 h 后的粉末, Cr 和 V 的衍射峰强度明显减弱, 主要衍射峰为 W 和 Ta。同时, 衍射峰出现宽化和向高角度偏移的现象。基于 (110) 晶面, 根据 Bragg 公式 (3)、(4) 和 Scherrer 公式 (5) 可分别计算出球磨 1 h 和 40 h 的 W 和 Ta 的平均晶粒尺寸、晶格常数和晶格畸变, 数据如表 1 所示。由表可知, 经过球磨的 W 和 Ta 的晶格常数均小于常规 W 和 Ta 的晶格常数 (分别为 3.165 \AA 和 3.303 \AA), 表明有其他元素固溶到 W 和 Ta 中。各金属元素的固溶顺序取决于它们的熔点, 一般, 金属元素的熔点越低, 其原子越容易发生扩散。W、Ta、V、Cr 和 Ti 的原子半径和熔点如表 2 所示。在该合金体系中, V、Cr、Ti 的熔点远低于 W 和 Ta, 且 Cr 和 V 的原子半径较小, 因此, Cr 和 V 容易扩散到 W 和 Ta 中, 从而造成 W 和 Ta 的晶格收缩和晶格畸变。所以, 随着球磨时间的延长, Cr 和 V 对应的 XRD 衍射峰强度减弱, 而 W 和 Ta 的衍射峰向高角度偏移。

$$2D_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = \lambda \quad \#(3)$$

$$a = D_{(hkl)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \#(4)$$

$$d = \frac{0.89\lambda}{W_{2\theta} \cos \theta_{(hkl)}} \quad \#(5)$$

式中, $D_{(hkl)}$ 为晶面间距, θ 为衍射角, λ 为 X 射线衍射束波长 (Cu 靶, 0.15406 nm), a 为晶格常数, d 为平均晶粒尺寸, $W_{2\theta}$ 为半峰宽。

另外, 由表 2 可知, 相较于球磨 1 h 的合金粉末, 球磨 40 h 后的 W 和 Ta 的平均晶粒尺寸更小, 晶格畸变程度更大。这是因为随着球磨时间的延长, 大量的塑性变形使晶粒区域应变增加, 导致缺陷密度增加。当区域

切边带中缺陷密度达到某临界值时,晶粒破碎,晶粒不断细化^[25]。并且随着球磨时间的延长,更多的Cr和V固溶到W和Ta中,由于各个元素的原子尺寸差异大,这将引起更大的晶格畸变。

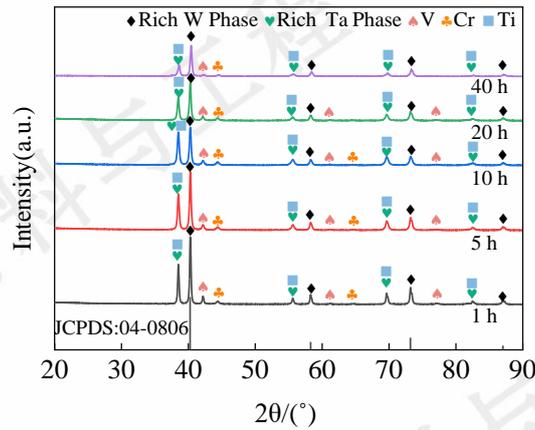


图 1 经过不同时间球磨后的合金粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the powders after ball milling for different times

表 1 富 W 相和富 Ta 相的平均晶粒尺寸、晶格常数和晶格畸变

Table 2 Average grain size, lattice constant and lattice distortion of W and Ta

	W (110)			Ta (110)		
	Average grain/nm	lattice constant / Å	lattice distortion/%	Average grain/nm	lattice constant / Å	lattice distortion/%
1 h	32.4	3.161	0.12	32.8	3.301	0.02
40 h	27.2	3.152	0.41	22.2	3.295	0.20

表 2 金属元素的原子半径与熔点

Table 1 Atomic radius and melting point of alloying elements

Element	Atomic radius/Å	Melting point/°C
W	1.39	3410
Ta	1.45	2996
Cr	1.28	1857
V	1.35	1890
Ti	1.47	1668

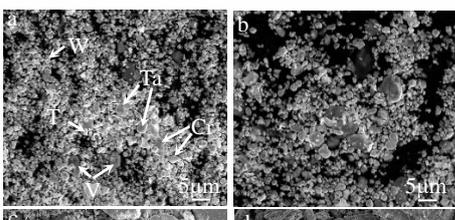
图 2 是不同时间球磨后的合金粉末的 SEM 照片。球磨 1 h 的合金粉末基本保持各个金属粉末的原始颗粒形状,其中 W 为 $1.55 \pm 0.39 \mu\text{m}$ 的规则多面体球形颗粒, Ta 为 $3.53 \pm 0.61 \mu\text{m}$ 的球形颗粒, Cr 为不规则形状颗粒, V 为较大尺寸的片状颗粒, Ti 为小尺寸的球形颗粒。球磨 5 h 后,金属粉末开始发生团聚,形成一些较大的颗粒。球磨 10 h 后,合金粉末发生大量团聚,合金粉末主要由尺寸大小不均,且不规则的片状和碎片状颗粒构成。球磨 20 h 后,合金粉末中的不规则片状颗粒进一步增多,这一阶段主要是粉末颗粒破碎为细颗粒和细颗粒冷焊的循环过程。球磨 40 h 后,合金粉末颗粒尺寸趋于一致,约为 $3.65 \pm 1.91 \mu\text{m}$,并呈现轴颗粒形貌。

图 2 经过不同时间球磨后的合金粉末的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of 6Ti5 powders ball milled for different times:

(a) 1 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e) 40 h

图 3 是球磨 20 h 和 40 h 的合金粉末的 EDS 面扫描元素分布图。球磨 20 h 的粉末中, W 和 Ta 元素分布较为均匀,而 Cr、V 和 Ti 元素出现聚集现象。球磨 40 h 的粉末中,各个金属元素分布均匀,未发现元素聚集现象。



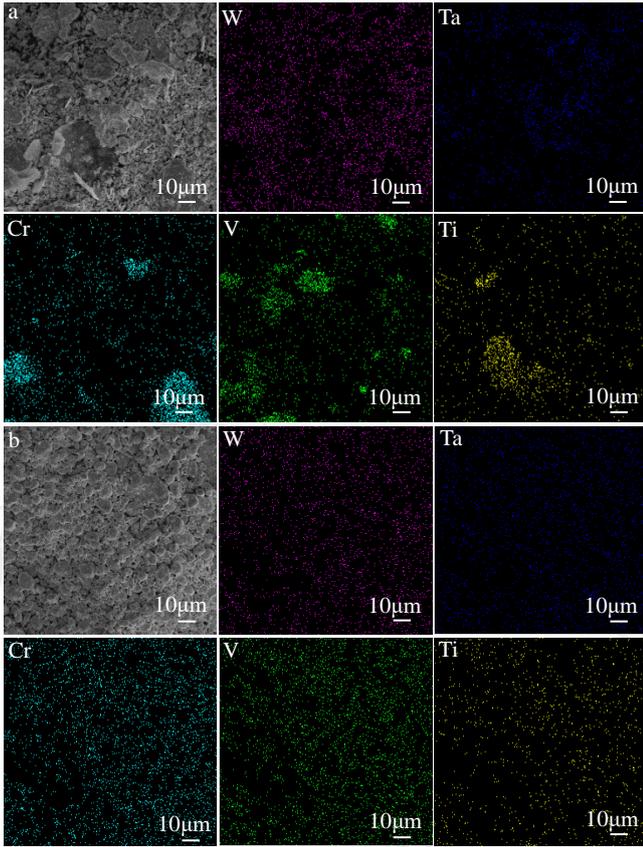


图 3 不同球磨时间后的合金粉末的 EDS 图像

Fig.3 EDS images of alloy powders after different ball grinding times:

(a) 20 h, (b) 40 h

2.2 合金的组织结构

将不同时间球磨后的合金粉末进行 SPS 烧结, 获得合金块体。图 4 为各组合金的 XRD 图谱。在所有的合金样品中, 均观察到 BCC 相、FCC 相和 Laves 相的衍射峰, 而原合金粉末中的 Ta 的衍射峰未观察到。随着球磨时间的延长, BCC 相的衍射峰强度逐渐增强, 衍射峰变得尖锐, 表明结晶度变好; 而 FCC 相和 Laves 相的衍射峰强度逐渐减弱。特别是在 Ti6-40 h 合金中, FCC 相和 Laves 相的衍射峰几乎消失, 另外, 它的 BCC 相衍射峰向高角度发生明显偏移, 说明有大量的原子相互固溶形成了高熵合金相。为了证实该体系能形成高熵合金, 我们根据式(6)~(11)对该体系的相关热力学参数进行了计算^{[26]~[28]}, 结果如表 3 所示。高熵合金若要形成固溶体应满足以下准则^{[26]~[27]}: $\Omega > 1.1$ 、 $\delta < 6.6$ 、 $-22 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{mix} < 7 \text{ kJ/mol}$ 和 $11 \text{ J/(K mol)} < \Delta S_{mix} < 19.5 \text{ J/(K mol)}$ 。另外, 当合金 $VEC < 6.87$ 时, 材料倾向形成 BCC 结构。表 3 的计算结果表明, WTaCrVTi₆ 合金体系符合形成 BCC 结构高熵合金的条件, XRD 检测结果也证实了该结果。

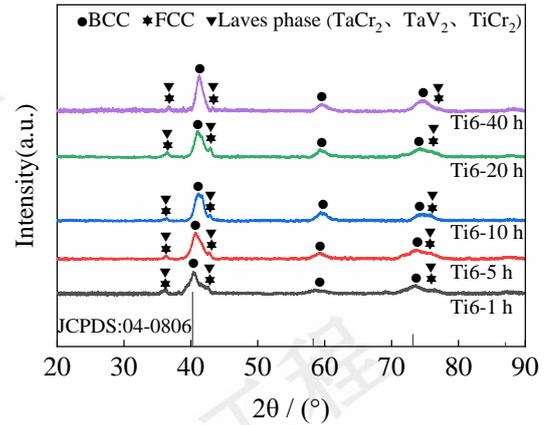


图 4 不同时间球磨后的粉末经 SPS 烧结获得的合金的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the alloy obtained by SPS sintering of the powder after ball grinding for different times

表 3 Ti6 高熵合金体系的热力学参数

Table 3 Parameters of Ti6 high entropy alloy system

	$\Delta S/\text{J/K}\cdot\text{mol}$	$\Delta H_{mix}/\text{kJ/mol}$	$\delta/\%$	VEC	Ω	T_m/K
Ti6	12.7	-4.5	4.7	5.41	7.8	2770.9

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n (x_i \ln x_i) \quad \#(6)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j \quad \#(7)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^n x_j r_j}\right)^2} \quad \#(8)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad \#(9)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n x_i (T_m)_i \quad \#(10)$$

$$VEC = \sum_{i=1}^n x_i (VEC)_i \quad \#(11)$$

式中, R ($=8.31 \text{ J/Kmol}$)为气体常数, x_i 为第 i 种元素在合金中的原子百分比, ΔH_{AB}^{mix} 为二元液相合金的混合焓, r_i 是合金中 i 组分的原子半径, T_m 为 n 元合金系统的理论熔点, $(T_m)_i$ 为第 i 个组元的熔点, $(VEC)_i$ 为第 i 种元素的价电子浓度。

在含 Cr 的 RHEAs 中经常观察到 Laves 相的形成^{[29]~[31]}, 这是因为 Cr 和其他元素之间的原子半径差异大,

有利于 AB₂ 型 Laves 相的形成, 如 TaCr₂。另外, Ti 的添加, 合金还可能形成 TaV₂、VTa₂ 和 TiCr₂ 等 Laves 相^[20]。对于高熵合金, 当金属间化合物的生成焓大到能克服高熵效应的影响时, 便能形成金属间化合物或者中间相。表 4 是该合金可能生成的三种 Laves 相的标准生成焓^[32], 均低于 Ti6 的标准生成焓, 因此, 该合金的 Laves 相可能包括 TaCr₂、TaV₂ 和 TiCr₂。

表 4 三种 Laves 相的标准生成焓

Table 4 Standard enthalpy of formation for the three Laves phases

Laves phase	TaV ₂	TaCr ₂	TiCr ₂
$\Delta H_{298}^{\circ} / (kJ/mol)$	-88.0	-50.5	-56.7

图 5 为各组合合金表面的背散射 SEM 照片。由图可见, 所有合金的组织致密, 无明显孔洞。采用排水法测得各个合金的密度, 它们的相对密度均在 99.0% 以上。合金均含有灰白色相 A、灰黑色相 B 和黑色相 C。特别值得注意的是, 在 Ti6-20 h 和 Ti6-40 h 合金中, 还出现了白色相 D。对每种样品进行了 EDS 检测, 表 5 给出了 Ti6-40 h 合金的 EDS 结果, 图 6 为该合金的 EPMA 图像。结合两者和上述的 XRD 结果可知, 灰白色相 A 中的 W、Ta、Cr 和 V 的原子比接近等原子比, 为 BCC 结构的 WTaCrVTi_x 固溶体; 灰黑色相 B 富含 Ta、Cr 和 V 元素, 为 Laves 相; 黑色相 C 中 Ti 和 O 含量较高, 两者的原子比接近 1:1, 且 TiO 为 FCC 结构, 可确认 C 为 TiO; 白色相 D 为富 Ta 相。由图 5 (a) ~ (c) 可知, 经过短时间 (1 h、5 h 和 10 h) 球磨的粉末制得的合金的微观组织结构不均匀, 黑色 TiO 颗粒聚集在一起, 大面积的 Laves 相不规则地分布在基体中。随着球磨时间的延长, 黑色 TiO 颗粒开始分散, Laves 相的面积显著减少, 其周围出现了富 Ta 相, 合金的微观组织开始变得均匀, 如图 5 (d) 所示。在 Ti6-40 h 合金中, 如图 5 (e) 所示, BCC 相连续分布, 黑色 C 颗粒均匀分布在基体中, 平均颗粒尺寸为 $1.08 \pm 0.38 \mu\text{m}$ 。Laves 相几乎消失, 而富 Ta 相出现, 且其形状、大小和分布与 Laves 相类似。这是由于长时间球磨有助于合金粉末的平均晶粒尺寸的减小和各元素的弥散分布, 这有利于烧结过程中, Laves 相中的 Cr 和 V 的扩散, 溶入 BCC 相中, 导致原本的 Laves 相中的 Cr 和 V 耗尽, 出现白色的富 Ta 相。

为了研究球磨时间对高熵合金中主相 BCC 组成的影响, 表 6 给出了不同球磨时间制得的合金中 BCC 相的各元素含量。由表可知, 当球磨时间较短时 (1~10 h), BCC 相中的 Cr 含量较少, 随着球磨时间的延长, 特别是球磨 40 h 制得的合金, BCC 相中的 W、Ta、Cr 和 V 的原子比接近等原子比。说明球磨时间的延长, 有助于

同为 BCC 结构的 W、Ta、Cr 和 V 原子之间的扩散, 并在烧结过程中形成 BCC 结构的固溶体。而室温下为 HCP 结构的 Ti 元素, 在高温下也会经过同素异构转变成 BCC 结构。但 Ti 只能有限固溶于 W 中, 因此 BCC 相中的 Ti 含量较低。而且, Ti 具有良好的亲氧性, 在烧结过程中, Ti 会与粉末中残留的 O 反应生成黑色 TiO。

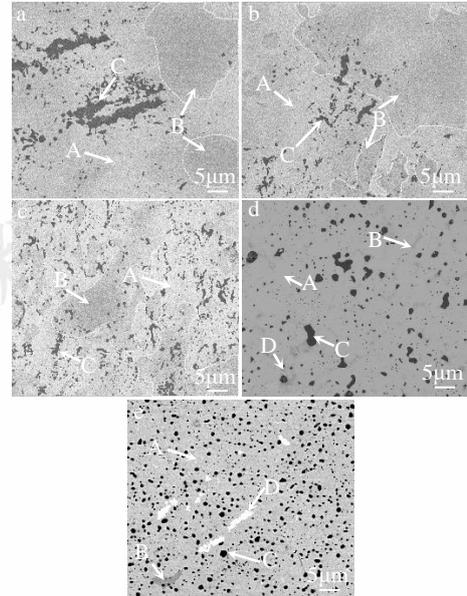


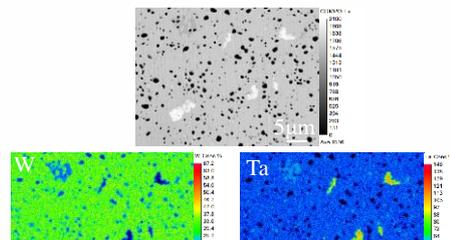
图 5 各组合合金的背散射 SEM 图像

Fig.5 BSE- SEM images of the different alloys: (a) Ti6-1 h, (b) Ti6-5 h, (c) Ti6-10 h, (d) Ti6-20 h, (e) Ti6-40 h

表 5 Ti6-40 h 合金中各个相的元素含量的 EDS 结果

Table 5 EDS results for the elemental content of each phase in

Area	Element (at%)						Phase
	W	Ta	Cr	V	Ti	O	
A	24.49	23.36	24.54	24.55	2.06	0	BCC
B	9.16	26.94	41.57	17.99	0.79	3.55	Laves
C	1.08	1.42	2.98	6.81	38.11	49.60	FCC
D	1.95	91.68	0.89	1.91	0.47	3.10	Ta-rich



后适量 Ti 元素的添加可以促进合金的晶粒细化,实现细晶强化效果。Ti6-40 h 合金具有均匀的微观组织结构,因此,其具有良好的压缩强度与显微硬度。高温下,Ti6-40 h 合金的抗压强度大幅降低,这可能是因为,Ti6-40 h 合金中低熔点的 TiO 发生软化,使合金的高温抗压强度降低,但合金仍然还有 1954 MPa 的高温抗压强度,仍具有优异的高温抗软化性能。

图 8 为 Ti6-40 h 合金的压缩断口形貌图。合金的断口不仅有河流状花样的穿晶解理面(标记为 A),还出现冰糖块状花样(标记为 B)的晶间断裂特征。可见,合金的断裂模式为穿晶断裂和沿晶断裂混合。

图 6 Ti6-40 h 合金表面的 EPMA 图像

Fig.6 EPMA image of the surface of the Ti6-40 h alloy

表 6 各组合金的 BCC 相的各元素原子含量

Table 6 Atomic content of each element in the BCC phase of the alloys

Alloy	Phase	Element (at%)				
		W	Ta	Cr	V	Ti
Ti6-1 h	BCC	35.04	24.29	16.79	21.13	2.75
Ti6-5 h	BCC	32.23	26.23	19.75	18.97	2.82
Ti6-10 h	BCC	29.88	23.49	19.75	24.76	2.12
Ti6-20 h	BCC	25.93	22.34	25.66	24.15	1.92
Ti6-40 h	BCC	24.49	24.36	24.54	24.55	2.06

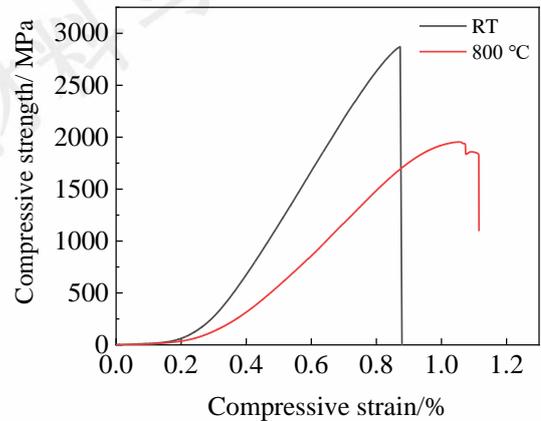


图 7 Ti6-40 h 合金室温和高温(800 °C)压缩曲线图

Fig.7 Compression curves of the Ti6-40 h alloy at room temperature and high temperature (800 °C)

表 7 不同方法制备的WTaCrV合金的力学性能

Table 7 Mechanical properties of WTaCrV alloys prepared by different methods

材料	制备方法	屈服强度 /MPa	应变 量/%	高温强度 (800 °C)/ MPa	显微 硬度 /HV	参考 文献
WTaCr VTi ₆	MA+SP S	2870	15.2	1954	873.4 ±7.6	本文 工作
WTaCr VTi ₇	MA+SP S	2746	9.4	-	833.6 ±7.6	本文 工作
W _{0.42} Ta CrVTi	机械混 粉+SPS	2314	-	-	793	[19]
WTaCr VTi ₇	机械混 粉+SPS	2069	-	586	714	[20]
WTaVTi Cr	电弧熔 炼	1588	23.4	1210	-	[21]

2.3 机械性能

图 7 为 Ti6-40 h 合金的室温和高温压缩曲线图。室温和高温的压缩屈服强度分别为 2870 MPa 和 1954 MPa,室温显微硬度为 873.4 ±7.6 HV。表 7 列出了我们采用 MA 和 SPS 技术制备的两种合金与其他研究者制备的 WTaCrVTi 合金的力学性能的相关数据。由表可知,由于本文制备的 WTaCrVTi₆ 合金具有均匀的组织结构,因此合金的力学性能都显著优于其它方法制备的 RHEAs。

高熵合金的强化机制包括固溶强化、第二相强化和细晶强化,其中固溶强化是主要强化机制。首先,同为 BCC 结构的 W、Ta、Cr 和 V 元素会形成 BCC 结构的固溶体。然而这 4 种原子的原子半径相差较大,难以形成均匀的固溶体。因此 MA 结合 SPS 方法制备 Ti6 合金并加入适量的 Ti^[20],可以促进等原子比固溶体的形成,使其具有最大的混合熵和固溶强化效果。其次,WTaCrVTi 合金体系的各组成之间存在复杂的混合熵、混合焓关系,容易形成 Laves 相和 TiO 相,产生钉扎效应,固定晶粒结构,阻碍位错和裂纹扩展,产生第二相强化作用。最

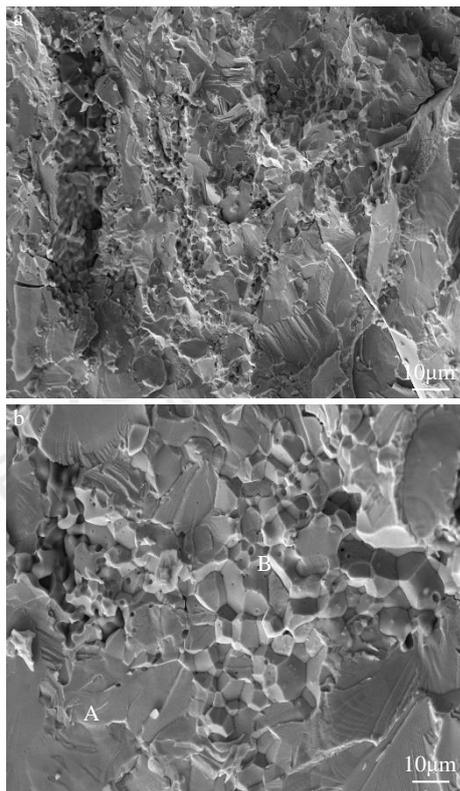


图8 Ti6-40 h合金室温压缩断口形貌

Fig.8 Fracture morphology of the Ti6-40 h alloy

3 结论

(1) 随着球磨时间的延长,合金粉末的成分趋于均匀化,晶粒尺寸减小,晶格畸变增大。经过40 h球磨后的粉末,颗粒尺寸大小一致,约为 $3.65 \pm 1.91 \mu\text{m}$,并呈现等轴颗粒形貌;W和Ta的平均晶粒尺寸分别为27.2 nm和22.2 nm,晶格畸变分别为0.41%和0.20%,这是因为原子半径较小的Cr和V固溶到W和Ta中而引起。

(2) 将不同时间球磨后的粉末进行SPS烧结,可获得致密的合金,相对密度均在99.0%以上。合金中都包含BCC相、FCC相和Laves相,其中BCC相为 WTaCrVTi_x 固溶体,FCC相为TiO,Laves相包括 TaCr_2 、 TaV_2 和 TiCr_2 等。Ti6-40 h合金组织结构均匀:BCC相连续分布,相中的W、Ta、Cr和V的原子比接近等原子比;Laves相大幅减少;TiO颗粒均匀分布在基体相中,平均颗粒尺寸为 $1.08 \pm 0.38 \mu\text{m}$ 。

(3) Ti6-40 h合金具有优异的室温/高温压缩屈服强度和显微硬度,分别为2870 MPa、1954 MPa和 $873.4 \pm 7.6 \text{ HV}$ 。长球磨时间可以促进等原子比固溶体的形成,使其具有最大的混合熵和固溶强化

效果。Ti6-40 h合金的断裂模式为穿晶断裂与沿晶断裂混合。

4 参考文献

- [1] Bao Hongwei(包宏伟),Li Yan(李燕),Ma Fei(马飞).*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2022,51(3):1100-1110
- [2] Zhao Yiluo(赵乙楞),Lei Ming(雷鸣),Zhang Xu(张旭) et al.*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2021,50(9):3399-3407
- [3] Ding xiaoyu(丁孝禹),Li Hao(李浩),Luo Laima(罗来马) et al.*机械工程材料*[J],2013,37(11):6-11
- [4] Luo Laima(罗来马),Lu Zelong(卢泽龙),Li Hao(李浩) et al.*稀有金属*[J],2013,37(06):993-1003
- [5] Yi Guoqiang,Liu Wei,Ye Chao et al.*Corrosion Science*[J],2021,192:109820
- [6] Chen Zheng,Yang Junjun,Zhang Lin et al.*Materials Characterization*[J],2021,175:111092
- [7] Xie XF,Jing K,Xie ZM et al.*Materials Science & Engineering:A*[J],2021,819:141496
- [8] Lv Yongqi,Han Yong,Zhao Siqi et al.*Journal of Alloys and Compounds*[J],2021,855:157366
- [9] Chong Fali(种法力),Chen Junling(陈俊凌),Zheng Xuebin(郑学斌).*Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2023,52(2):645-650
- [10] Zheng Xin,Bai Run,Wang Donghui et al.*Rare Metal Materials and Engineering*[J],2011,40(10):1871-1875
- [11] Chen Minrui,Lin Sujien,Yeh Jienwei et al.*Metallurgical and Materials Transactions A*[J],2006(37A):1363-1369
- [12] Ma Xianneng,Hu Yifei,Wang Kai et al.*China Foundry*[J],2022,19(6):489-494
- [13] He Feng,Wang Zhuijun,Shang Xuliang et al.*Materials & Design*[J],2016,104:259-264
- [14] Peng Zhen(彭振),Guo Qingyu(郭庆宇),Sun Jian(孙健) et al.*Rare Metal Materials and Engineering*[J],2024,53(01):17-22
- [15] Senkov O N,Wilks G B,Scott J M et al.*Intermetallics*[J],2011,19(5):698-706
- [16] Kombaiah B,Jin K,Bei H et al.*Materials & Design*[J],2018,160:1208-1216
- [17] He M R,Wang Shuai,Shi Shi et al.*Acta Materialia* [J],2017,126:182-193
- [18] El-Atwani O,Li N,Li M et al.*Science Advances* [J],2019,5(3):eaav2002
- [19] Waseem O A,Ryu H J.*Scientific Reports* [J],2017,7(1)
- [20] Waseem O A,Lee J,Lee H M et al.*Materials Chemistry and*

- Physics* [J].2018,210:87-94
- [21] Kim H, Oh H S, Lee K S *et al. Scripta Materialia*[J].2021,199:113839
- [22] Xiao Xiang, Liu Guoquan, Hu Benfu *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J].2015,31(3):311-319
- [23] Yan Xiaolei, Guo Hui, Yang Wei *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J].2021,860:158436
- [24] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M. *Journal of Materials Science* [J].2006(41):763-777
- [25] Fan Jinglian, Han Yong, Liu Tao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J].2013,23(6):1709-1717
- [26] Guo S, Liu C T. *Progress in Natural Science: Materials International* [J].2011,6(21):433-446
- [27] Yang X, Zhang Y. *Materials Chemistry and Physics* [J].2012,132(2-3):233-238
- [28] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al. Advanced Engineering Materials* [J].2008,10(6):534-538
- [29] Yurchenko N Y, Stepanov N D, Gridneva A O *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J].2018,757:403-414
- [30] Shi Zhenxue, Liu Shizhong, Wang Xiaoguang *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J].2015,25(3):776-782
- [31] Stein F, Leineweber A. *Journal of Materials Science* [J].2021,56(9):5321-5427
- [32] Zhao Dingguo(赵定国), Guo Peimin(郭培民), Zhao Pei(赵沛) *et al. Journal of Central South University: Science and Technology*(中南大学学报(自然科学版)) [J].2011,42(6):1578-1583

Microstructure and Mechanical Properties of WTaCrVTi High-entropy Alloy Prepared by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering

Chen Shijie¹, Zhang Shirong¹, Xue Lihong^{*1}, Yan Youwei¹

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

Abstract: Mechanical alloying combined with spark plasma sintering was adopted to prepare $W_{23.5}Ta_{23.5}Cr_{23.5}V_{23.5}Ti_6$ high entropy alloys. The effects of ball milling times on the elemental distribution and microstructure of the alloys were explored. It is found that the powder after 40 h of ball milling has a homogeneous particle size with about $3.65 \pm 1.91 \mu\text{m}$, and presents an equiaxed particle morphology. A dense uniform alloy can be obtained after the powder sintered by SPS at 1500 °C. The relative density is above 99.0%. The WTaCrVTi_x solid solution with BCC structure is continuously distributed, in which the atomic ratios of W, Ta, Cr and V are close to the equiatomic ratios. A small amount of laves phase is distributed in the matrix. The TiO particles with FCC structure have an average size of $1.08 \pm 0.38 \mu\text{m}$ and are uniformly distributed in the matrix. Its room-temperature compressive yield strength, high-temperature compressive yield strength and microhardness are 2870 MPa、1954 MPa and $873.4 \pm 7.6 \text{HV}$, respectively.

Key words: W alloy; Mechanical alloying; Spark plasma sintering; Microstructure; Mechanical properties

Corresponding author: Xue Lihong, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Materials Processing and Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, P. R. China, Tel: 027-87554405, E-mail: xuelh@ hust.edu. cn