

# 放电等离子烧结制备 MoNbTaW 难熔高熵合金

韩杰胜<sup>1,2</sup>, 吴有智<sup>1</sup>, 孟军虎<sup>2</sup>, 张爱军<sup>2</sup>, 苏博<sup>2</sup>

(1. 兰州理工大学, 甘肃 兰州 730050)

(2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 以纯金属元素粉末为原料, 采用放电等离子烧结工艺制备了 MoNbTaW 难熔高熵合金, 研究了烧结温度和保温时间等工艺参数对 MoNbTaW 难熔高熵合金的物相、晶体结构、烧结行为和力学性能的影响。结果表明, 在烧结温度 1800 °C 和保温 5 min 时即可形成 bcc 单相高熵合金; 烧结温度是影响 MoNbTaW 难熔高熵合金致密度、晶粒尺寸和力学性能的主要因素; 随着烧结温度的升高, 合金的晶粒尺寸增大, 致密度、硬度和屈服强度均增高; 烧结温度为 2000 °C 时合金的致密度可达 99.8%, 化学成分无偏析, 屈服强度为 1314±14 MPa, 断裂韧性为 5~6 MPa·m<sup>1/2</sup>, 其断裂模式为解理断裂。

**关键词:** 难熔高熵合金; 放电等离子烧结; 力学性能; 解理断裂

中图分类号: TG146.4<sup>†1</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-2021-06

高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 是近年来发展起来的一类新型多主元合金, 由于具有良好的力学性能、抗氧化性能、抗磨损性能、耐腐蚀性能和高热稳定性而成为一种极具发展潜力的新型合金<sup>[1-5]</sup>。由难熔金属组成的高熵合金称为难熔高熵合金 (refractory high-entropy alloys, RHEAs), 难熔高熵合金兼具了难熔合金和高熵合金的优点, 尤其是在高温下仍然具有高硬度、高强度和良好的相稳定性。Senkov 等<sup>[6]</sup>制备的 Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> 和 V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> 高熵合金经中子衍射分析表明, 在高温长时间退火后其相结构不变, 在超过 800 °C 时压缩屈服强度远优于高温合金 Inconel 718, 在 1200 °C 下屈服强度仍超过 500 MPa。含铝难熔高熵合金 AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr 在室温至 1200 °C 范围内具有远优于镍基高温合金的综合力学性能<sup>[7]</sup>。

目前真空电弧熔炼法是制备难熔高熵合金块体材料使用最多的方法, 该技术制备的难熔高熵合金存在粗大的树枝晶组织和化学成分偏析<sup>[8-12]</sup>。放电等离子烧结工艺 (spark plasma sintering, SPS) 集等离子活化、电阻加热和热压烧结为一体, 能够在较低的烧结温度和较短的烧结时间内制备出各种合金材料, 并且制备的合金具有致密度高、组织均匀和无成分偏析等特点<sup>[13]</sup>。SPS 工艺虽然由于受石墨模具强度和尺寸的限制具有

一定的局限性, 但作为先进粉末冶金技术在高熵合金的制备方面仍具有独特的优势。以机械合金化高熵合金粉末和混合粉末为原料制备的 AlCoCrFeNi 高熵合金表现出了优异的力学性能<sup>[14,15]</sup>, 用 SPS 工艺制备的高熵合金基自润滑复合材料具有优异的摩擦学性能<sup>[16,17]</sup>。但目前关于难熔高熵合金的 SPS 制备方法鲜有报道。因此本实验采用 SPS 工艺以混合金属粉末为原料制备了具有良好力学性能的 MoNbTaW 难熔高熵合金, 研究了烧结温度和保温时间等工艺参数对合金的相组成、晶体结构、烧结行为和力学性能的影响, 并探讨了其断裂机制。

## 1 实验

应用 SPS 技术, 以纯 Mo、Nb、Ta 和 W 金属粉末为原料制备了 MoNbTaW 难熔高熵合金。实验所用 4 种金属粉末纯度均大于 99.5%, 钼粉、铌粉和钽粉粒度小于 38 μm, 钨粉粒度小于 5 μm。4 种金属粉末按等摩尔比配料后在行星式球磨机中混合 6 h, 将混合粉末装入石墨模具中在 SPS 炉中进行真空热压烧结。烧结时真空度小于 10 Pa, 轴向压力为 30 MPa, 在室温至 1000 °C 升温速度为 100 °C/min, 超过 1000 °C 后升温速度为 60 °C/min, 烧结温度和保温时间如表 1 所示。烧结温度和保温时间是 SPS 技术关键的工艺参

收稿日期: 2018-06-17

基金项目: 中国科学院兰州化学物理研究所“十三五”规划重点培育项目

作者简介: 韩杰胜, 男, 1979 年生, 博士生, 高级工程师, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-4968196, E-mail: jshan@licp.cas.cn

表 1 SPS 制备 MoNbTaW 难熔高熵合金的工艺

Table 1 SPS process of MoNbTaW RHEAs		
No.	Sintering temperature/°C	Holding time/min
1	1800	20
2	1900	20
3	2000	20
4	1900	5
5	1900	10
6	1900	15

数，因此本研究主要考察了烧结温度和保温时间对材料物相、烧结行为和力学性能的影响。

本实验制备的样品为直径 25 mm，厚度为 6~8 mm 的圆片。所有试样均用电火花线切割方法加工成形并用碳化硅砂纸打磨抛光后进行性能测试。合金的密度用阿基米德排水法测试，每个样品至少进行 3 次测量并取平均值。用 HBRV-187.5 型布洛维硬度计测定合金的维氏硬度，载荷为 306.25 N，保荷 15 s，测量 5 次取其平均值。将合金加工成  $\Phi 4$  mm×6 mm 的圆柱试样，根据 GB/T 7314-2005 金属材料室温压缩试验方法在 CMT5205 型万能试验机上进行室温压缩力学性能的测试，测试时加载速率为 0.1 mm/min。按照 GB/T 4161-2007 采用单边切口三点弯曲试样测定合金的室温断裂韧性，试样尺寸为 2.5 mm×5 mm×24 mm，预制切口深度为 2.5 mm，宽度为 0.2 mm，加载速率为 0.05 mm/min。用卡尔蔡司光学显微镜 (Image A2m) 测量平均晶粒尺寸，用帕纳科 X 射线衍射仪 (Empyrean) 测定物相，用扫描电子显微镜 (JSM-5600LV) 观察断面形貌，并用配备的能谱仪 (X-MaxN) 测定样品的化学成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MoNbTaW 难熔高熵合金的相组成

图 1 是 Mo、Nb、Ta 和 W 混合粉末和不同 SPS 工艺制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金的 XRD 图谱。可见在混合粉末中各组成元素仍以单质金属存在，未发生机械合金化。在所采用的所有 SPS 工艺下混合粉末通过烧结时的固相扩散均形成了单相高熵合金，其晶体结构为体心立方 (bcc)。表 1 所列 6 种工艺下制备的样品的 XRD 图谱无显著的差别，因此可以得出烧结温度和保温时间对高熵合金相的形成和晶体结构无显著的影响。

本实验中 6 种工艺所用混合粉末为同一批混合料，6 种样品的化学成分完全相同。表 2 为 No. 3 工艺制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金的 EDS 分析结果、各组元晶格常数以及与电弧熔炼技术制备的 MoNbTaW 高熵合金成分的对比。表 2 中的晶格常数  $a_{\text{cacl}}$  定义为

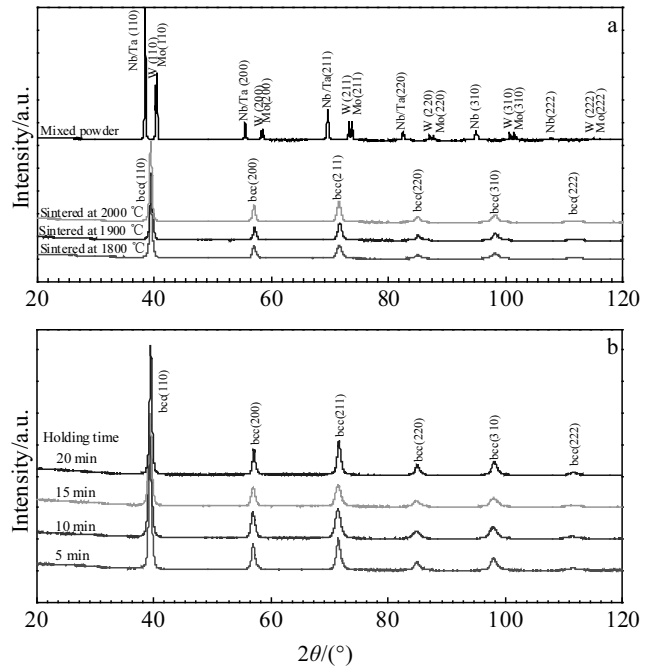


图 1 混合粉末和不同工艺下制备的难熔高熵合金的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of Mo, Nb, Ta and W mixed powder and MoNbTaW RHEAs sintered at different temperatures (a) and for different holding time (b)

各组元晶格常数的加权平均值，由式 (1) 计算而得：

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

其中  $c_i$  为合金中各组元的摩尔分数， $a_i$  为各组元的晶格常数。

$a_{\text{exp}}$  依据布拉格公式由 XRD 衍射数据计算而得。用 SPS 工艺制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金晶格常数为 0.3227 nm。与电弧熔炼法制备的相同化学成分的铸态 MoNbTaW 难熔高熵合金相比，SPS 工艺制备的高熵合金各组元摩尔比更接近设计值，其晶格常数更接近理论计算值，表明在 SPS 过程中元素粉末已经相互扩散均匀，形成了 bcc 相。

### 2.2 难熔高熵合金的烧结行为

对于 SPS 工艺，烧结温度、保温时间和压力是影响材料致密度的主要因素<sup>[13]</sup>。表 3 列出了不同 SPS 工艺制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金的密度、维氏硬度和晶粒尺寸。MoNbTaW 难熔高熵合金的理论密度按各组元原子分数加权平均值计算，其值为 13.67 g/cm<sup>3</sup>。致密度为合金的实测密度与理论密度的比值。图 2 显示了烧结后的合金密度和硬度随烧结温度和保温时间的变化。

图 3 为不同烧结温度下制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金断面形貌的 SEM 二次电子像。结合表 3 可见，随着烧结温度的升高，合金内部气孔减少、晶粒尺寸

表 2 MoNbTaW 难熔高熵合金(No.3)化学组成和晶体结构参数  
Table 2 Chemical component and lattice parameters of MoNbTaW RHEA alloy (No.3)

Element	Mo	Nb	Ta	W	$a_{\text{calc.}}/\text{nm}$	$a_{\text{exp.}}/\text{nm}$
Content (this work)/at%	25.7±0.6	24.0±0.4	25.8±1.8	24.5±1.8	0.3232	0.3227
Content (as-cast)/at% <sup>[6]</sup>	27.3	22.7	24.4	27.3	0.3278	0.3220
Lattice parameter, $a^{[18]}/\text{nm}$	0.3147	0.3301	0.3303	0.3165	-	-

表 3 不同 SPS 工艺制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金的密度、硬度和晶粒尺寸

Table 3 Density, hardness and grain size of MoNbTaW RHEAs prepared at different SPS processes

No.	Bulk density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Relative density/%	Hardness/GPa	Grain size/ $\mu\text{m}$
1	12.74±0.03	93.2	3.44±0.05	12.0
2	13.13±0.02	96.0	4.52±0.18	17.1
3	13.64±0.03	99.8	4.76±0.20	32.4
4	12.83±0.02	94.1	3.60±0.10	12.5
5	13.10±0.07	96.0	4.22±0.26	16.0
6	13.08±0.05	95.9	4.19±0.20	16.7
As-cast <sup>[6]</sup>	13.75±0.03	-	4.45±0.18	200

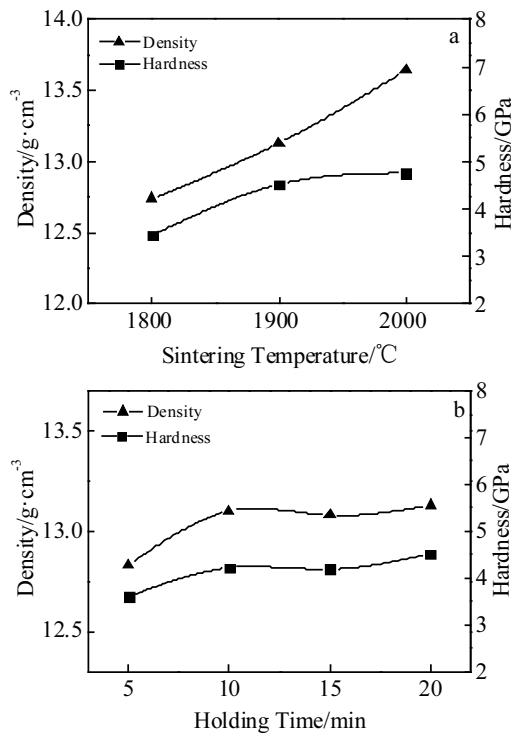


图 2 不同烧结温度和保温时间下合金的密度和硬度

Fig.2 Density and hardness of the alloys at different sintering temperatures (a) and for different holding time (b)

增大、致密度提高。烧结温度为 1800  $^{\circ}\text{C}$  时, 平均晶粒尺寸为 12.0  $\mu\text{m}$ , 其致密度为 93.2%, 大部分气孔分布于合金晶界处; 烧结温度为 1900  $^{\circ}\text{C}$  时, 合金内部气孔明显减少, 且大部分气孔分布于晶粒内部, 平均晶粒尺寸为 17.1  $\mu\text{m}$ , 致密度上升至 96.0%; 烧结温度为 2000  $^{\circ}\text{C}$  时晶界气孔基本消失, 晶粒内部仅有少量的气孔存在, 平均晶粒尺寸增大至 32.4  $\mu\text{m}$ , 合金的致

密度达到 99.8%, 维氏硬度达到 4.76±0.20 GPa。SPS 工艺制备的高熵合金与电弧熔炼的铸态合金密度和维氏硬度基本一致, 但晶粒尺寸远小于铸态合金。烧结材料内部存在气孔是粉末冶金工艺的典型特征, MoNbTaW 高熵合金的密度接近理论密度但仍有少量气孔存在。通过对图 3 的分析可以得出, 在更高的烧结温度下通过固相扩散晶粒长大, 部分晶界消失, 原来处于晶粒之间的气孔演变成了晶粒内部的气孔。由于 Mo、Nb、Ta 和 W 4 种金属元素熔点较高, SPS 工艺的烧结温度远低于任何一种组分的熔点, 在烧结过程中无液相产生, 因此材料没有达到完全致密。

快速烧结是 SPS 工艺的突出特点, 也是该技术的优势<sup>[11]</sup>。为研究保温时间对合金烧结行为的影响, 在烧结温度 1900  $^{\circ}\text{C}$  下制备了不同保温时间的 MoNbTaW 高熵合金。图 2b 为合金的密度和硬度随保温时间的变化曲线。可见合金的烧结过程在 10 min 之内已完成, 更长的保温时间不能显著提升致密度和硬度。表 3 统计的晶粒尺寸显示: 烧结温度为 1900  $^{\circ}\text{C}$ , 保温时间为 5 min 时, 晶粒尺寸为 12.5  $\mu\text{m}$ ; 保温时间为 10 min 时, 晶粒尺寸增大至为 16.0  $\mu\text{m}$ ; 但再延长保温时间其晶粒不再长大。这也证明了烧结过程在 10 min 内已完成。由此可以得出结论, SPS 工艺制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金的致密度、晶粒尺寸和维氏硬度依赖于烧结温度, 随着烧结温度升高, 合金致密度、晶粒尺寸和维氏硬度均提升。

电弧熔炼制备的相同成分的铸态 MoNbTaW 高熵合金平均晶粒尺寸为 200  $\mu\text{m}$ , 且合金不同部位由于冷却速度不一致而导致晶粒尺寸不均匀<sup>[4]</sup>。相比之下, 采用 SPS 工艺获得了晶粒尺寸更细小、更均匀的单相高熵合金组织。

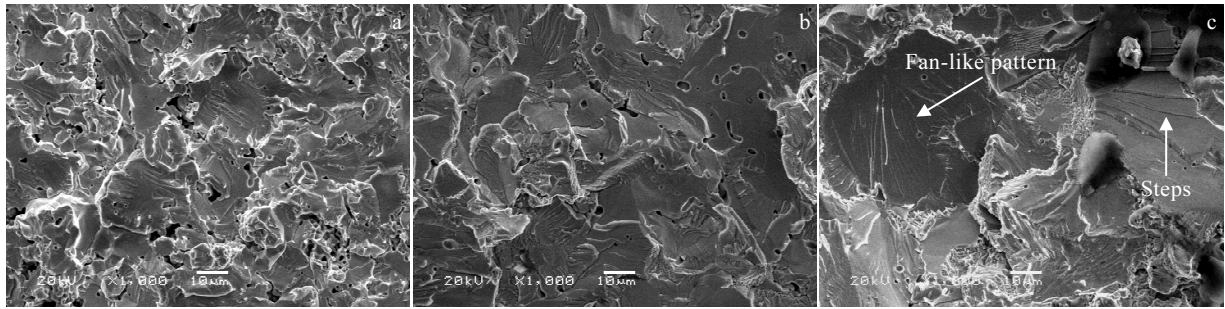


图 3 不同烧结温度下 MoNbTaW 难熔高熵合金的断口形貌

Fig.3 Fracture surface morphologies of MoNbTaW RHEAs at different sintering temperatures: (a) 1800 °C, (b) 1900 °C, and (c) 2000 °C

图 4 为在 2000 °C 烧结的 MoNbTaW 高熵合金断口 EDS 元素面分布图。可以看出，所有组元元素分布均匀，无成分偏析现象。与电弧熔炼高熵合金相比，SPS 工艺制备的高熵合金化学成分更均匀，也就是说 SPS 工艺制备的难熔高熵合金表现了更高的化学无序度，具有更高的混合熵。

### 2.3 MoNbTaW 难熔高熵合金的力学性能

为了研究 SPS 工艺参数对 MoNbTaW 难熔高熵合金的强度和断裂韧性的影响，考察了其压缩行为和断

裂机制。图 5 为 MoNbTaW 难熔高熵合金的压缩应力-应变曲线。图 6 显示了压缩屈服强度和断裂韧性随 SPS 工艺参数的变化。图 6a 显示，随着烧结温度的升高，MoNbTaW 难熔高熵合金的压缩屈服强度增加。在相同的保温时间（20 min）下，烧结温度分别为 1800、1900 和 2000 °C 时，合金的屈服强度分别为  $1004 \pm 14$  Pa、 $1161 \pm 14$  MPa 和  $1314 \pm 14$  MPa。结合图 2 密度与烧结温度之间的关系曲线，屈服强度的增加和密度提高相一致。通过上节分析可知，电弧熔炼制备的铸



图 4 MoNbTaW 难熔高熵合金 (No.3) 的 EDS 元素面分布图

Fig.4 EDS elemental mapping of Mo, Nb, Ta and W of the MoNbTaW RHEA(No.3)

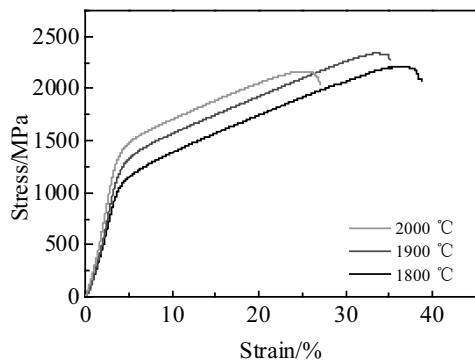


图 5 不同烧结温度下 MoNbTaW 难熔高熵合金的压缩应力-应变曲线

Fig.5 Compressive engineering stress-strain curves for the MoNbTaW RHEAs at different sintering temperatures

态 MoNbTaW 难熔高熵合金的密度和硬度与本实验中的 No.3 工艺制备的试样基本一致，但铸态合金的压缩屈服强度为  $1058 \text{ MPa}^{[4]}$ ，低于本实验中高熵合金的屈服强度。这是由于 SPS 工艺制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金具有更小的晶粒尺寸和更均匀的高熵合金组织。图 6b 显示，在烧结温度为 1900 °C 时，保温时间达到 10 min 烧结过程完成后，延长保温时间其屈服强度不再增加，这是由于更长的保温时间不改变致密度和晶粒尺寸所致。

另外，从图 6 可见，在本研究的 SPS 工艺参数范围内，MoNbTaW 难熔高熵合金的断裂韧性无明显变化，不同致密度的合金的断裂韧性均为  $5\sim 6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。值得注意的是，图 5 压缩应力-应变曲线显示，3 种烧结温度下其压缩总应变均超过了 20%，这一结果与文献中电弧

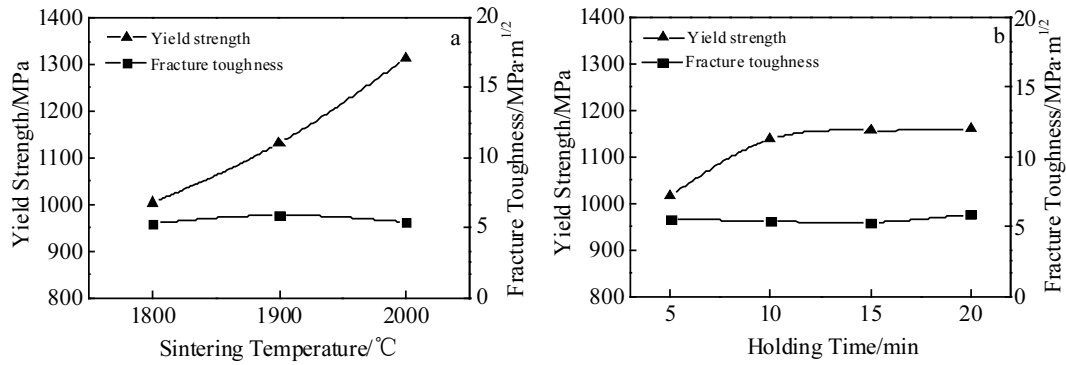


图6 不同烧结温度和保温时间下合金的屈服强度和断裂韧性

Fig.6 Yield strength and fracture toughness of the MoNbTaW RHEAs at different sintering temperatures (a) and for different holding time (b)

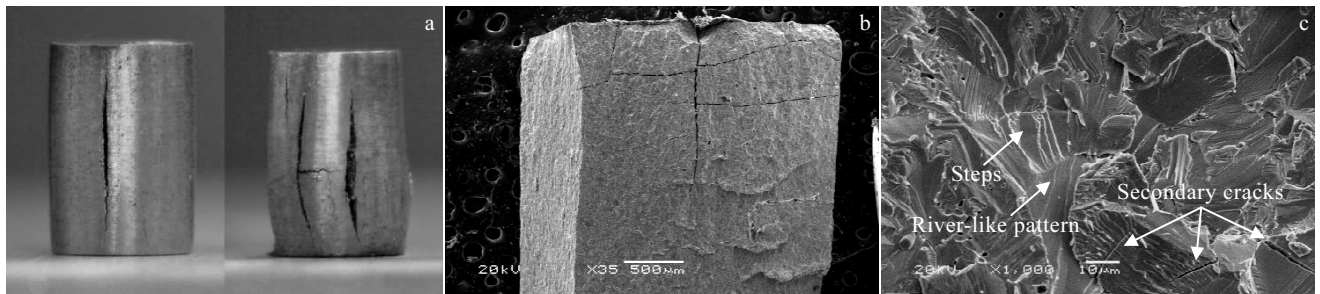


图7 MoNbTaW 难熔高熵合金(No.3)的压缩试样和断口形貌

Fig.7 Compression sample (a, b) and fracture surface morphologies (c) of MoNbTaW RHEA (No.3)

熔炼的 MoNbTaW 难熔高熵合金的压缩总应变 2.1% 差别较大。SPS 工艺制备的 MoNbTaW 高熵合金在压缩时未出现粉碎性的破裂, 首先沿受力方向产生裂纹, 圆柱试样分裂成 2 个或 2 个以上柱状部分, 通过失稳的方式产生应变, 如图 7a 和 7b。当压力继续增加时, 失稳部分发生较大的弯曲变形并最终横向破断。这种较大的应变可认为是伪塑性, SPS 工艺制备的 MoNbTaW 高熵合金仍为脆性断裂。图 3c 和图 7c 呈现了断口的河流花样、扇形花样、台阶和二次裂纹等解理断裂的典型特征, 表明断裂模式为解理断裂。

### 3 结论

1) 以 Mo、Nb、Ta 和 W 混合粉末为原料采用 SPS 工艺可以制备出具有单一 bcc 相的 MoNbTaW 难熔高熵合金。

2) 随着烧结温度的升高, 合金的晶粒尺寸增大, 致密度、硬度和屈服强度均增高; 烧结温度为 2000 °C 时其致密度为 99.8%, 晶粒尺寸为 32.4 μm, 维氏硬度为 4.76±0.20 GPa, 屈服强度为 1314±14 MPa。

3) SPS 工艺参数对 MoNbTaW 难熔高熵合金断裂韧

性无显著的影响, 断裂韧性均为 5~6 MPa·m<sup>1/2</sup>, 断裂模式为解理断裂。

### 参考文献 References

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2004, 375-377(1): 213
- [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [3] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [4] Tsai M H, Yeh J W. *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107
- [5] Lim X Z. *Nature*[J], 2016, 533(7603): 306
- [6] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [7] Senkov O N, Isheim D, Seidman D N *et al. Entropy*[J], 2016, 18(3): 102
- [8] Chen Y X, Zhu S, Wang X M *et al. Journal of Materials Engineering*[J], 2017, 45(11): 129
- [9] Yang X, Zhang Y, Liaw P K. *Procedia Engineering*[J], 2012, 36(6): 292

- [10] Poletti M G, Fiore G, Szost B A *et al.* *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 620: 283
- [11] Guo N N, Wang L, Luo L S *et al.* *Materials and Design*[J], 2015, 81: 87
- [12] Liu Y, Zhang Y, Zhang H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 869
- [13] Guillon O, Gonzalez-Julian J, Dargatz B *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2014, 16(7): 830
- [14] Ji W, Fu Z Y, Wang W M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 589: 61
- [15] Zhang A J, Han J S, Meng J H *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 181: 82
- [16] Zhang A J, Han J S, Meng J H *et al.* *Materials and Design*[J], 2017, 114: 253
- [17] Zhang A J, Han J S, Meng J H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 725: 700
- [18] Shabalin I L. *Ultra-High Temperature Materials I*[M]. Manchester: Springer, 2014

## Preparation of MoNbTaW Refractory High-Entropy Alloys by Spark Plasma Sintering

Han Jiesheng<sup>1,2</sup>, Wu Youzhi<sup>1</sup>, Meng Junhu<sup>2</sup>, Zhang Aijun<sup>2</sup>, Su Bo<sup>2</sup>

(1. Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The MoNbTaW refractory high-entropy alloys were prepared by spark plasma sintering using pure metal powders as raw materials. The effects of processing parameters including sintering temperature and holding time on the phase, crystal structure, sintering behavior and mechanical properties of MoNbTaW refractory high-entropy alloys were studied. The results show that the single-phase bcc high-entropy alloy can be formed at the sintering temperature of 1800 °C with the holding time of 5 min. The sintering temperature is the most important factor that affects the density, grain size and mechanical properties of the MoNbTaW refractory high-entropy alloy. The grain size, relative density, hardness and yield strength of the alloy increase with increasing the sintering temperature. When the sintering temperature is 2000 °C, the relative density of the alloy is 99.8%, the yield strength is 1314±14 MPa, and the fracture toughness is 5~6 MPa·m<sup>1/2</sup>. The MoNbTaW refractory high-entropy alloy prepared by spark plasma sintering process has no chemical composition segregation and is a brittle material with the fracture mode of cleavage fracture.

**Key words:** refractory high-entropy alloys; spark plasma sintering; mechanical property; cleavage fracture

---

Corresponding author: Wu Youzhi, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973392, E-mail: youzhiwu@163.com