DOI: 10.3901/JME.2021.06.096

不同成分下铸态 AlMoNbTaTiZr 高熵合金显微组织的研究*

于秋颖 贺晓勇 谢孝昌 方爽 李能 黄帅 熊华平

(中国航发北京航空材料研究院焊接与塑性成形研究所 北京 100095)

摘要: 通过非自耗真空电弧熔炼法制备 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ ($a=1.5, 0.5, 0.25$; $b=0.5, 0.25, 0$; $c=0.5, 0$; $d=0.5, 0.75, 1$) 高熵合金, 研究合金元素含量、热力学参数、显微组织间的关系。结果表明, 除了 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金由 BCC 相和富 Al-Zr 相组成外, 其他 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金由单相 BCC 固溶体相组成。铸态合金呈现典型的枝晶形貌, Al、Zr 和 Ti 偏析于枝晶间, Mo、Ta 和 Nb 偏析于枝晶干, 合金成分变化对凝固过程元素分布的影响较小, 但 Al 比 Zr 对富 Al-Zr 相析出的影响更为显著。在 a, b, c 和 d 数值减小的 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 中, 富 Al-Zr 相析出被抑制, 枝晶组织逐渐粗化。 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金因富 Al-Zr 相的析出使得显微硬度最高, 可达 650.0 HV0.3, $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的最低可达 407.6HV0.3。

关键词: AlMoNbTaTiZr 难熔高熵合金; 铸态; 相形成规律; 显微组织

中图分类号: TG146

Effects of the Variation of Alloy Composition on Microstructures of As-cast AlMoNbTaTiZr High-entropy Alloys

YU Qiuying HE Xiaoyong XIE Xiaochang FANG Shuang LI Neng

HUANG Shuai XIONG Huaping

(Laboratory of Welding and Plastic Forming, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract: $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ ($a=1.5, 0.5, 0.25$; $b=0.5, 0.25, 0$; $c=0.5, 0$; $d=0.5, 0.75, 1$) high-entropy alloys were prepared by a non-consumable vacuum arc melting. The relations of the content of alloying elements, thermodynamic parameters, microstructure evolution were studied. The results show that other $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ alloys are composed of single-phase BCC solid solution phase except $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy composed of BCC phase and Al-Zr rich precipitate. The as-cast $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ high entropy alloy has a typical dendritic microstructure. The elements of Al, Zr and Ti, and the elements of Mo, Ta and Nb are segregated in the interdendritic and dendritic core regions, respectively. The distribution of elements during solidification is scarcely affected by the variation of alloy composition. However, the precipitation of Al-Zr rich precipitate is more significantly affected by Al than Zr. The inhibition of Al-Zr rich precipitate occurs and a solid solution with coarser dendrites is formed in the $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ high-entropy alloys with the reduction of a, b, c and d. $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy shows the highest micorhardness with the value of 650.0HV0.3 due to the precipitation of Al-Zr rich phase, and $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ alloy shows the lowest micorhardness with the value of 407.6HV0.3.

Key words: AlMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloy; as cast; phase formation criterion; microstructure

0 前言

高熵合金(High entropy alloy, HEA)是近年来发展起来的一种颠覆性的新型合金体系^[1-3], 一般由 5

种或 5 种以上元素组成, 各主元以等原子比或近等原子比混合, 且每个主元的原子百分比含量一般在 5%~35%。与传统合金相比, 高熵合金具有更加优异的性能, 如高强度^[4]、高的断裂韧性^[5]、优异的抗高温氧化^[6]和抗疲劳性能^[7]、高耐腐蚀性^[8]以及良好的抗辐照性能^[9]等, 可广泛应用于航空航天、石油化工、核电工程及船舶等领域。

* 国家自然科学基金资助项目(51775525, 51901218, 52005465)。20201221 收到初稿, 20210128 收到修改稿

在高熵合金体系中, 以 Mo、Nb、Ta、W、V、Hf、Ti 和 Zr 等难熔元素构成的难熔高熵合金(如 MoNbTaW^[10]、MoNbTaVW^[11]、HfMoTaTiZr^[12]、AlHfNbTiZr^[13]和 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr^[14]等), 具有很高的熔点和优异的高温性能, 是目前新型耐高温结构材料研究领域的热点之一^[15]。与其他几种难熔高熵合金相比, AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金具有密度低和强度高的优势, 其密度仅为 7.4 g/cm³, 压缩屈服强度室温下高达 2 000 MPa, 1 000 °C 还能保持 745 MPa^[14,16], 具有巨大的性能优势及应用潜力。

目前, 已针对热等静压+退火处理后的 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金的显微组织和压缩性能开展了相关研究^[14,16], 认为该合金室温塑性不足与密排六方结构的富 Al-Zr 相密切相关。由于富 Al-Zr 相是热力学稳定相, 合金成分调控是消减富 Al-Zr 相和改善合金性能的有效手段。Al、Mo、Ta 和 Nb 是影响 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金组织性能的重要元素, 因此, 本文在 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金的基础上, 通过改变 Al、Mo、Nb 和 Ta 元素的含量, 研究成分变化对铸态 Al_aMo_bNb_cTa_dTiZr 合金显微组织的影响, 为研制新型的难熔高熵合金提供试验基础和理论依据。

1 试验材料和方法

试验用高熵合金以纯度为 99.95%(wt%)的 Al、Mo、Nb、Ta、Ti、Zr 金属为原材料, 采用非自耗真空电弧炉熔炼 Al_aMo_bNb_cTa_dTiZr 合金(a=1.5, 0.5, 0.25; b=0.5, 0.25, 0; c=0.5, 0; d=0.5, 0.75, 1), 其名义成分如表 1 所示。

表 1 Al_aMo_bNb_cTa_dTiZr 高熵合金的名义成分 %

合金	元素质量分数					
	Al	Mo	Nb	Ta	Ti	Zr
Al _{1.5} Mo _{0.5} NbTa _{0.5} TiZr	27.28	9.09	18.18	9.09	18.18	18.18
Al _{0.5} Mo _{0.25} NbTa _{0.5} TiZr	11.11	5.56	22.22	16.67	22.22	22.22
Al _{0.25} Mo _{0.25} NbTa _{0.75} TiZr	5.88	5.88	23.53	17.65	23.53	23.53
Al _{0.25} NbTa _{0.5} TiZr	6.67	0	26.67	13.33	26.66	26.67
Al _{0.25} Nb _{0.5} Ta _{0.5} TiZr	7.69	0	15.38	15.39	30.77	30.77
Al _{0.25} NbTaTiZr	5.88	0	23.53	23.53	23.53	23.53

然而, 本研究高熵合金中六种组元的熔点差异较大, 为保证所制备的合金锭成分组织均匀, 将熔点高的 Mo、Nb、Ta 元素和熔点相对较低的 Al、Ti、Zr 元素分开熔炼, 得到预合金化合金锭 1 和 2, 如图 1a 所示。然后, 将预合金化合金锭 1 和 2 合在一起熔炼, 冷却后得到合金锭, 为确保成分均匀, 再将合金锭翻转, 反复熔炼至少 8 次以上, 最终得到

如图 1b 所示的母合金锭。

(a) 预合金化合金锭1和2

(b) 母合金锭

图 1 铸态 Al_aMo_bNb_cTa_dTiZr 合金的 XRD 图谱

将熔炼完毕的铸态 Al_aMo_bNb_cTa_dTiZr 母合金锭通过电火花放电加工切取试样, 进行微观组织结构和形貌分析以及硬度性能试验。采用 Rigaku Dmax2500 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)进行合金物相分析, 使用 Cu K α 衍射, 扫描角度为 20° ~ 100°, 扫描速度为 5° /min。采用 Hitachi JEOL4800 扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察微观组织, 并利用能谱仪(Energy dispersive spectroscopy, EDS)进行微区元素成分分析。采用 HXD-1000TC 型显微硬度仪进行显微维氏硬度测试, 加载载荷 2.94 N, 载荷保持时间为 15 s, 其中每个试样测试 10 个点, 取平均值。

2 结果及讨论

2.1 相形成物化参数判据

高熵合金成分调整可能会引起合金固溶体相结构变化, 而基于 Hume-Rothery 准则的高熵合金固溶体相形成物化参数^[17], 能够有效判断高熵合金的固溶体相形成倾向, 因此, 本文对 Al_aMo_bNb_cTa_dTiZr 高熵合金固溶体相形成规律开展研究, 以有效判断合金的相结构特征^[18-21]。

系统混合熵(ΔS_{mix})、系统混合焓(ΔH_{mix})、原子半径差(δ)、合金熔点(T_m)、焓熵相对系数 Ω 、价电子浓度(VEC)和电负性差异($\Delta\chi$)等是影响高熵合金固溶体形成和稳定性的重要热力学参数, 可分别用式(1)~(9)来计算

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i^n c_i \ln c_i \quad (1)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_i^n 4\Delta H_{mix}^{ij} c_i c_j \quad (2)$$

$$\bar{r} = \sum_i^n c_i r_i \quad (3)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_i^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (4)$$

$$T_m = \sum_i^n c_i T_i \quad (5)$$

$$\Omega = T_m \Delta S_{mix} / |\Delta H_{mix}| \quad (6)$$

$$VEC = \sum_i^n c_i (VEC)_i \quad (7)$$

$$\Delta\chi = \sum_i^n c_i (1 - \chi_i / \chi_a)^2 \quad (8)$$

$$\rho_m = \sum_i^n c_i \rho_i \quad (9)$$

式(1)~(8)中, R 为气体常数, $R=8.314$ kJ/(mol·K), c_i 、 c_j 为组元 i 、 j 的原子含量(at%), n 为组元数, ΔH_{mix}^i 为组元 A、B 间的混合焓(表 2^[19]), r_i 为原子 i 的半径(nm, 表 3), $\bar{r}$ 为平均原子半径(由式(3)计算), T_m 为高熵合金的理论熔点(由式(5)计算), T_i 为组元 i 的理论熔点(表 3)。(VEC) $_i$ 是组元 i 的价电子数, χ_i 是组元 i 的电负性, χ_a 是合金元素平均电负性。

表 2 组元间的混合焓 ΔH_{mix} kJ/mol

元素	Al	Mo	Nb	Ta	Ti	Zr
Al		-5	-18	-19	-30	-44
Mo			-6	-5	-4	-6
Nb				0	2	0
Ta					1	3
Ti						0

表 3 元素的理论熔点、原子半径、价电子数及电负性

元素	熔点 T_i /K	原子半径 r_i /nm	价电子数 (VEC) $_i$ ^[22]	鲍林电负性 χ_i ^[22]
Al	933.5	0.143	3	1.61
Mo	2890	0.136	6	2.16
Nb	2740	0.143	5	1.60
Ta	3287	0.147	5	1.50
Ti	1 941.2	0.147	4	1.54
Zr	2125	0.158	4	1.33

根据式(3)~(8), 可以计算得到铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 高熵合金 δ 、 ΔH_{mix} 、 ΔS_{mix} 和 Ω 热力学参数值, 如表 4 所示。由表 4 可知, 当降低 Al、Mo、Nb 元素含量和提高 Ta 元素含量时, 计算得到 $\delta=3.77\%\sim 4.60\%$, $\Delta S_{mix}=12.27\sim 14.43$ J/(mol·K), $\Delta H_{mix}=-21.3\sim -4.83$ kJ/mol, $\Omega>1.1$ 。除了铸态 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金, 其他 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 高熵合金都符合 ZHANG 等^[18]提出的固溶体相形成判据“ $\delta<6.5\%$, $\Delta S_{mix}=12\sim 17.5$ J/(mol·K), $\Delta H_{mix}=-15\sim 5$ kJ/mol”, 能够形成具有单相固溶体结构的高熵合金, 这与 XRD 分析结果一致。 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的 $\Delta H_{mix}=-21.3$ kJ/mol, 超出高熵合金固溶体形成范围, 增加第二相的形成概率, 然而 Ω 仍能保持大于 1.1, 说明混合焓能够抑制混合焓,

体系自由能仍能保持较低状态, 合金倾向于形成单相固溶体和第二相, 这也与 XRD 结果一致。

表 4 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金的 δ 、 ΔH_{mix} 、 ΔS_{mix} 和 Ω 计算值

合金	原子半径差 δ (%)	混合焓 ΔH_{mix} /(kJ/mol)	混合熵 ΔS_{mix} /[J/(mol·K)]	焓熵相对系数 Ω
$\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	4.29	-21.30	14.30	1.4
$\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	4.34	-11.52	14.06	2.8
$\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$	4.27	-5.94	13.81	5.6
$\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	3.99	-6.08	12.53	4.8
$\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$	3.95	-7.62	12.46	3.7
$\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$	3.77	-4.82	12.71	6.4

利用式(5)和式(7)~(9), 计算得到铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 高熵合金 VEC、 $\Delta\chi$ 、 T_m 和 ρ 热力学参数值, 如表 5 所示。可以看出, 所有合金的 VEC 值小于 6.0, 这说明铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金倾向于形成 BCC 固溶体相。 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的电负性差 $\Delta\chi$ 最大, 表明该合金第二相形成的可能性最大。此外, 由表 5 计算可知, $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金密度和熔点均能保持在 $6.77\sim 8.71$ g/cm³ 以及 1 780~2 250 K。

表 5 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金的 VEC、 $\Delta\chi$ 、 T_m 和 ρ 计算值

合金	价电子浓度 VEC	电负性差异 $\Delta\chi$	熔点 T_m /K	密度 ρ /(g/cm ³)
$\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	4.18	0.017	1 780	6.77
$\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	4.39	0.014	1 995	7.44
$\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$	4.47	0.015	2 133	8.71
$\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	4.33	0.005	2 042	7.57
$\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$	4.23	0.005	2 250	7.43
$\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$	4.41	0.005	2 157	8.57

2.2 铸态组织研究

2.2.1 相结构分析

图 2 为铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 高熵合金的 X 射线衍射(XRD)图。可以看出, 在合金成分变化条件下, 铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金仍保持 BCC 晶体结构不变。不同的是, 铸态 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金包含两套衍射峰(图 2a), 其中 BCC 相为主要相, 另一种为 HCP 相, 这可能主要是富 Al-Zr 析出相^[23-24]; 而当 Al、Mo 和 Nb 元素含量进一步降低及 Ta 元素含量提高时, 铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金只包含一套衍射峰(图 2b~2f), 为单相 BCC 晶体结构。

根据图 2 中 BCC(110)晶面对应的衍射峰位置, 以及布拉格方式方程和 BCC 晶面衍射规律, 由式(10)和式(11)可以计算得到铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金 BCC 固溶体相的晶格常数。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (10)$$

$$a = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (11)$$

式中, d 为晶面间距, θ 为衍射角, λ 为衍射仪 Cu 靶的衍射波长, a 为晶格常数, h 、 k 、 l 为晶面指数。所计算得到的铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金 BCC 固溶体相的晶格常数, 如图 2 所示。可以看出, 铸态 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的晶格常数最小, $a=0.3257\text{ nm}$; 铸态 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$ 合金的晶格常数最大, $a=0.3307\text{ nm}$ 。并且随着 Al、Mo 含量降低和 Nb、Ta 含量升高, 铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金晶格常数增大。

(a) $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ (b) $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ (c) $\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$ (d) $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ (e) $\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$ (f) $\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$ 图 2 铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金的 XRD 图谱

2.2.2 显微组织分析

图 3 为铸态 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金在扫描电镜下的背散射电子(Back scattered electron, BSE)图。可以看出, 该合金表现出典型的树枝状组织, 这是非平衡条件下凝固的典型特征。进一步放大铸态树枝晶组织, 可以看出枝晶间存在明显的块状析出相, 并利用能谱分析(EDS)可知该析出相富含 Al 和 Zr 元素, 如图 4 所示。可以看出, 在枝晶间区域 Al 和 Zr 元素衍射峰强度最高, 表明 Al 和 Zr 含量最高, 其质量分数 $w(\text{Al}+\text{Zr})\%>60\%$, 为富 Al-Zr 相^[14, 25], 这与铸态

$\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金 XRD 分析中含有第二相的结果相一致, 也说明高 Al 元素含量的铸态 $\text{Al}_6\text{Mo}_6\text{Nb}_6\text{Ta}_6\text{Ti}_6\text{Zr}_6$ 合金更容易在枝晶间析出富 Al-Zr 相。

(a) SEM组织

(b) 图3a的局部放大图

图 3 铸态 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的 SEM 组织

图 4 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金枝块状析出相的 EDS 分析

图 5 为铸态 $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金在扫描电镜下的背散射电子(BSE)图。可以看出, 该合金也表现出树枝状组织, 同时枝晶间区域观察不到块状富 Al-Zr 相, 如图 5b 所示。并进一步利用 EDS 分析, 如图 6 所示, 验证该成分铸态合金枝晶间区域是否存在富 Al-Zr 相。通过图 6 与图 4 对比可以发现, 铸态 $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金中 Al 元素衍射强度和含量显著降低, 导致不易形成富 Al-Zr 相, 从而验证了该成分铸态合金枝晶间区域中确实无富 Al-Zr 相, 这与 XRD 分析结果一致。这是因为根据

Al、Mo、Nb、Ta、Ti 和 Zr 不同元素之间的焓值^[23]判断可知, Al 与 Zr 的形成焓最高, 也就是说 Al 与 Zr 的结合能力最强, 而 Al 含量的显著降低, 再加之大尺寸 Mo、Nb 和 Ta 元素对 Al 元素扩散的阻碍作用, 必然导致枝晶间区域富 Al-Zr 相不易析出。此外, 通过图 5 与图 3 相比可知, Al 和 Mo 元素含量的增加, 会促进铸态高熵合金凝固过程中富 Al-Zr 相的析出。

(a) SEM组织

(b) 图5a的局部放大图

图 5 铸态 $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的 SEM 组织

图 6 $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金枝晶间位置的 EDS 分析

图 7 为铸态 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 、 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$ 、 $\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$ 和 $\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金在扫描电镜下的背散射电子图。可以看出, 这四种合金仍表现出典型的树枝状组织, 通过图 3a、5a 和 7b 对比, 图 7b 和 7c 对比以及图 7b 和 7d 对比可知, $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金枝晶间的块状富 Al-Zr 相

(a) $\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$ (b) $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ (c) $\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$ (d) $\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$ 图 7 铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金的 SEM 组织

使得合金凝固过程扩散缓慢^[26], 导致枝晶细化; 并且随着合金结构式中 a、b、c 和 d 数值减小, 枝晶间距逐渐变大, 这主要与大尺寸 Mo、Ta 和 Nb 元素含量相对降低, 导致合金凝固过程扩散速度加快有关。而且, 从图 7 组织形貌观察和进一步的 EDS 分析可知, 在铸态 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 、 $\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$ 、 $\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$ 和 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$ 合金的枝晶间区域不存在富 Al-Zr 相, 与 XRD 分析结果相一致。这四种高熵合金中富 Al-Zr 相被抑制析出, 可能主要有两方面的因素: ① 与 $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金相比, Al 含量进一步降低, 导致枝晶间区域富 Al-Zr 相的析出倾向性大大降低, 这是主要因素; ② 这四种高熵合金的枝晶间距较大, 增加了 Al 元素从枝晶干扩散到枝晶间的距离, 再加上大尺寸元素对 Al 扩散的阻碍作用, 使得枝晶干区域 Al 元素的扩散能力大大减弱, 导致枝晶间区域无富 Al-Zr 相析出。因此, 在 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 基础上, 降低 Al、Mo、Nb 和 Ta 含量, 容易抑制铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金富 Al-Zr 相析出, 加速凝固过程扩散, 形成枝晶逐渐粗化的 BCC 固溶体。

以 $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 和 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金为例, 给出了高熵合金铸态枝晶组织在扫描电镜下的元素面分布图, 分别如图 8 和图 9 所示。由图 8 可以看出, 铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金中 Al、Zr 和 Ti 元素主要偏析于枝晶间部位, 而 Mo、Ta 和 Nb 元素主要偏析于枝晶干部位。这主要是因为 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 高熵合金在非平衡凝固过程中以枝晶方式凝固, 当冷却至液相线以下时, 高熔点金属(Ta(3 287 K)、Mo(2 890 K)、Nb(2 740 K))首先凝固形核并以树枝晶形式长大, 而低熔点金属(Al (933.5 K)、Zr(2 125 K)、Ti(1 941.2 K))则受到高熔点金属凝固的影响而被排挤到剩余的液相中, 并随着凝固温度的降低, 剩余液相凝固形成枝晶间组织, 从而造成铸态组织中元素分布不均匀。此外, 通过图 8 和图 9 对比研究可知, 在不同的合金成分下, 各元素在枝晶干和枝晶间的分布规律基本相同。然而, 不同合金元素在枝晶干和枝晶间的含量不同, 如表 6 的 EDS 结果所示。可以看出, 随着铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金结构式中 a、b、c 和 d 数值减小, Al 在枝晶间的含量

明显减少, 而 Zr 仍明显富集于枝晶间, 这表明 Al 比 Zr 对富 Al-Zr 相析出倾向性的影响更为显著, 这就解释了只有 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金枝晶间区域含有富 Al-Zr 相的原因。

图 8 $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的扫描电镜元素面分布图

图 9 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的扫描电镜元素面分布

2.3 显微硬度

图 10 为铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 高熵合金试样的显微硬度平均值。铸态 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的平均显微硬度最高, 为 650.0 HV0.3, 这是因为该合金中含有大块形状不规则的富 Al-Zr 相, 与基体错配度高, 晶格畸变程度大, 使得合金显微硬度显著提高, 这也表明 Al 元素能显著提高合金硬度。随着 Al 和 Mo 含量降低, 合金无富 Al-Zr 相析出, 必然导致显微硬度降低, 如与 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金相比, $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的显微硬度值 (488.2 HV0.3) 降低了 161.8 HV0.3, $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金显微硬度值 (407.6 HV0.3) 降低了 242.4 HV0.3。Ta 是大尺寸元素, 其含量增加必然会导致合金晶格畸变, 最终增加合金显微硬度, 如 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$ 合金显微硬度值为 444.8 HV0.3, 与 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金相比, 提升了 37.2 HV0.3。但可以看出, Al 和 Mo 对硬度的降低效果远大于 Ta 对硬度的提升效果, 这也可以从 $\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$ 合金显微硬度值为 455.3 HV0.3 的测试结果中得到验证, 这也充分说明富 Al-Zr 相所引起的晶格畸变效应明显大于 Ta 元素的。Nb 含量降低, 一定程度上增加了 Ta 含量, 所引起的合金畸变程度较小, 只是稍微提高了合金的显微硬度, 如 $\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金显微硬度值为 414.9 HV0.3, 比 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金显微硬度值只提高了 7.3 HV0.3。综合来看, Al 和 Mo 对高熵合金显微硬度影响程度比较大, Ta 元素次之, Nb 元素的影响最小。

表 6 铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金枝晶与枝晶间的化学成分

%

合金	成分	区域	水平					
			Al	Mo	Nb	Ta	Ti	Zr
$\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	名义		27.28	9.09	18.18	9.09	18.18	18.18
	实际	枝晶干	8.30	16.22	28.5	20.29	17.57	9.12
		枝晶间	40.54	3.99	8.95	3.54	18.59	26.38
$\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	名义		11.11	5.56	22.22	16.67	22.22	22.22
	实际	枝晶干	4.75	6.16	30.46	23.07	21.23	13.32
		枝晶间	12.95	1.21	14.20	7.53	24.11	37.00
$\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$	名义		5.88	5.88	23.53	17.65	23.53	23.53
	实际	枝晶干	1.82	7.47	31.02	30.62	23.03	5.94
		枝晶间	6.96	3.21	17.42	9.26	24.67	40.48
$\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$	名义		6.67	0	26.67	13.33	26.66	26.67
	实际	枝晶干	1.70	0	45.78	22.28	24.26	5.98
		枝晶间	7.51	0	18.62	10.51	26.91	37.45
$\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$	名义		7.69	0	15.38	15.39	30.77	30.77
	实际	枝晶干	2.88	0	22.01	29.96	30.21	12.94
		枝晶间	8.95	0	13.44	14.65	32.18	36.78
$\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$	名义		5.88	0	23.53	23.53	23.53	23.53
	实际	枝晶干	2.78	0	34.08	29.15	21.32	12.67
		枝晶间	6.29	0	7.10	13.84	24.53	52.24

图 10 铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金的平均显微硬度值

3 结论

(1) 铸态高熵合金呈现典型的枝晶形貌，合金成分变化对凝固过程各元素分布的影响较小，即 Al、Zr 和 Ti 主要偏析于枝晶间，Mo、Ta 和 Nb 主要偏析于枝晶干；Al 比 Zr 对富 Al-Zr 相析出倾向性的影响更为显著，使得只有 $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金含有富 Al-Zr 相；随着铸态 $\text{Al}_a\text{Mo}_b\text{Nb}_c\text{Ta}_d\text{TiZr}$ 合金结构式中 a、b、c 和 d 数值减小，可抑制富 Al-Zr 相析出，形成枝晶逐渐粗化的固溶体。

(2) 相形成理论计算和 XRD 分析结果表明， $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金由 BCC 固溶体相和富 Al-Zr 相组成；而 $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 、 $\text{Al}_{0.25}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.75}\text{TiZr}$ 、 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 、 $\text{Al}_{0.25}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$

和 $\text{Al}_{0.25}\text{NbTaTiZr}$ 合金由单相 BCC 相组成。

(3) 随着 Al、Mo、Ta 含量降低和 Nb 含量提高，富 Al-Zr 相析出被抑制，大尺寸元素含量减少，使得合金晶格畸变程度降低，导致合金显微硬度逐渐降低， $\text{Al}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的平均显微硬度最高，可达 650.0 HV0.3， $\text{Al}_{0.5}\text{Mo}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的已显著降低至 488.2 HV0.3， $\text{Al}_{0.25}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ 合金的最低可达 407.6 HV0.3。

参 考 文 献

- [1] 张勇. 先进高熵合金技术[M]. 北京：化学工业出版社，2019.
- [2] ZHANG Yong. Advanced technology in high-entropy alloys[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2019.
- [3] 马明星，王志新，周家臣，等. Ti 掺杂对 CoCrCuFeMn 高熵合金组织结构和耐磨性的影响[J]. 机械工程学报，2020，56(10): 110-116.
- [4] MA Mingxing, WANG Zhixin, ZHOU Jiachen, et al. Effect of Ti doping on microstructure and wear resistance of CoCrCuFeMn high-entropy alloys[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(10): 110-116.
- [5] 王晓鹏，孔凡涛. 高熵合金及其他高熵材料研究新进展[J]. 航空材料学报，2019，39(6): 1-19.
- [6] WANG Xiaopeng, KONG Fantao. Recent development in high-entropy alloys and other high-entropy materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(6): 1-19.

- [4] WANG M, MA Z L, XU Z Q, et al. Designing VxNbMoTa refractory high-entropy alloys with improved properties for high-temperature applications[J]. Scripta Materialia, 2021, 191: 131-136.
- [5] ZOU Y, OKLE P, YU H, et al. Fracture properties of a refractory high-entropy alloy: In situ micro-cantilever and atom probe tomography studie [J]. Scripta Materialia, 2017, 128: 95-99.
- [6] NONG Z S, LEI Y N, ZHU J C. Wear and oxidation resistances of AlCrFeNiTi-based high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2018, 101: 144-151.
- [7] LIU K M, KOMARASAMY M, GWALANI B, et al. Fatigue behavior of ultrafine grained triplex Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2019, 158: 116-120.
- [8] BACHANIA S K, WANG C J, LOUB B S, et al. Microstructural characterization, mechanical property and corrosion behavior of VNbMoTaWAl refractory high entropy alloy coatings: Effect of Al content[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 403: 126351.
- [9] LU C, NIU L, CHEN N, et al. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloy[J]. Nature Communications, 2016(7): 13564.
- [10] 李青宇, 张航, 李涤尘, 等. 激光增材制造 WNbMoTa 高性能高熵合金[J]. 机械工程学报, 2019, 55(15): 10-16.
- LI Qingyu, ZHANG Hang, LI Dichen, et al. Manufacture of WNbMoTa high performance high-entropy alloy by laser additive manufacturing[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2019, 55(15): 10-16.
- [11] ANTHOULA P, EMMANUEL G, ANGELA L, et al. Dry-sliding wear response of MoTaWNbV high entropy alloy[J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19: 1600535.
- [12] LAPLANCHE G, GADAUD P, PERRIERE L, et al. Temperature dependence of elastic moduli in a refractory HfNbTaTiZr high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 799: 538-545.
- [13] WANG W, ZHANG Z T, NIU J Z, et al. Effect of Al addition on structural evolution and mechanical properties of the AlxHfNbTiZr high-entropy alloys[J]. Materials Today Communications, 2018, 16: 242-249.
- [14] JENSEN J K, WELK B A, WILLIAMS R E A, et al. Characterization of the microstructure of the compositionally complex alloy Al₁Mo_{0.5}Nb₁Ta_{0.5}Ti₁Zr₁[J]. Scripta Materialia, 2016, 121: 1-4.
- [15] 魏耀光, 郭刚, 李静. 难熔高熵合金在航空发动机上的应用[J]. 航空材料学报, 2019, 39(5): 82-93.
- WEI Yaoguang, GUO Gang, LI Jing. Application of refractory high entropy alloys on aero-engines[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(5): 82-93.
- [16] SENKOV O N, WOODWARD C, MIRACLE D B. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high entropy alloys[J]. JOM, 2014, 66(10): 2030-2042.
- [17] UICHIRO M. Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016.
- [18] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10: 534-538.
- [19] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46: 2817-2829.
- [20] OTTO F, YANG Y, BAI H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of high-entropy alloys[J]. Acta Materialia., 2013, 61: 2628-2638.
- [21] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132: 233-238.
- [22] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21: 433-446.
- [23] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2014, 68: 214-228.
- [24] SENKOV O N, ISHEIM D, SEIDMAN D N, et al. Development of a refractory high entropy superalloy[J]. Entropy, 2016, 18: 102.
- [25] JENSEN J. Characterization of a high strength, refractory high entropy alloy, AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr[D]. Columbus :

The Ohio State University, 2017.

- [26] 何银花, 王发展. 对流扩散-多相相变体系内柱状晶/等轴晶形成过程的数值模拟[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 104-111.

HE Yinhua, WANG Fazhan. Numerical simulation of columnar crystal/equiaxed crystal formation model in a convection diffusion-multiphase transformation system[J].

Journal of Materials Engineering, 2017, 45(6): 104-111.

作者简介: 于秋颖, 女, 1984 年出生, 博士, 高级工程师。主要研究方向为高温合金及高熵合金研究与热变形组织控制。

E-mail: qiuyingyu@126.com

熊华平(通信作者), 男, 1969 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为焊接、增材制造及高熵合金等。

E-mail: xionghuaping69@sina.cn