

DOI:10.19344/j. cnki. issn1671-5276.2024.05.007

Ti 含量对 TiZrNbMoV 难熔高熵合金组织与力学性能的影响

晁理想, 徐明沁

(江苏理工学院 机械工程学院, 江苏 常州 213001)

摘要:采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和万能试验机等, 研究不同 Ti 含量对 $Ti_xZrNbMoV$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 难熔高熵合金微观组织与力学性能的影响。结果表明: 添加适量的 Ti 元素, 可以有效抑制析出相的产生, 改变合金微观组织。Ti 元素的加入, 虽使得合金的强度有所下降, 但对合金的伸长率提升却很大。当 $x=1.5$ 时, $Ti_{1.5}ZrNbMoV$ 合金表现出优异的力学性能, 其屈服强度为 1 451 MPa、伸长率达到 26.5%。Ti 元素的加入在试验合金中产生了析出强化和固溶强化的效果。

关键词: Ti 含量; 难熔高熵合金; 微观组织; 力学性能; 试验研究

中图分类号: TH142.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5276(2024)05-0033-04

Effect of Ti Content on Microstructure and Mechanical Properties of TiZrNbMoV Refractory High Entropy Alloy

CHAO Lixiang, XU Mingqin

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: The effect of different Ti content on microstructure and mechanical properties of $Ti_xZrNbMoV$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) refractory high entropy alloys was studied by X-ray diffraction, scanning electron microscope and universal testing machine. The results show that the addition of appropriate amount of Ti can effectively restrain the generation of precipitated phase and change the microstructure of the alloy. Although the strength of the alloy decreases with the addition of Ti, the elongation of the alloy is greatly improved. When $x=1.5$, $Ti_{1.5}ZrNbMoV$ alloy shows excellent mechanical properties, with yield strength being 1 451 MPa and elongation 26.5%. The addition of Ti produces the effect of precipitation strengthening and solid solution strengthening in alloy.

Keywords: Ti content; refractory high entropy alloys; microstructure; mechanical properties; experimental research

0 引言

难熔高熵合金主要由难熔元素组成, 再辅以少量的其他元素来实现对所需性能的要求^[1-3]。值得注意的是, 一些难熔高熵合金在室温条件下的强度和塑性难以到达较为优异的高度。WU 等^[4]发现在 $TiZrNbMoV$ 合金系中, 当 Mo 含量是 20 at.% 时, $TiZrNbMoV$ 合金具有最高的屈服强度 1 800 MPa, 同时具有最高的比强度 $251 \text{ MPa} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$ 和 35% 的塑性。另有研究表明, Ti 元素有望使合金的强度和塑性全面提升^[5]。HAN 等^[6]通过在 NbMoTaW 中添加 Ti 元素并以此为变量发现随着 Ti 含量的增多, 合金的强度和塑性均出现线性增长。本文基于这种合金化的方法, 提出利用强塑性较为优异的 $TiZrNbMoV$ 为基体, 通过改变钛元素的含量制备 5

种新型难熔高熵合金 $Ti_xZrNbMoV$ (x 为 0、0.5、1.0、1.5、2.0), 研究 Ti 含量变化对 $TiZrNbMoV$ 难熔高熵合金组织结构和力学性能的影响, 揭示 Ti 元素对合金组织与性能的作用机制。为了便于描述, 对 $Ti_xZrNbMoV$ 命名为 Ti_x , 当 x 为 0、0.5、1.0、1.5 和 2.0 时, 分别命名为 Ti_0 、 $Ti_{0.5}$ 、 $Ti_{1.0}$ 、 $Ti_{1.5}$ 和 $Ti_{2.0}$ 。

1 试验材料与方法

试验用材为 $Ti_xZrNbMoV$ (x 为 0、0.5、1.0、1.5、2.0) 高熵合金。合金经过电弧熔炼炉浇铸成铸锭并通过水冷铜模吸铸成 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ 的棒状试样。再将所得的棒状试样加工成 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的小圆柱体。对所得的圆柱体采用 D/max-rB 型 X 射线衍射仪对合金的相组成进行检测, 工作电流为 40 mA, 扫描速度 $3^\circ/\text{min}$ 、衍射

基金项目: 江苏省(校)研究生实践创新计划项目(XSJCX22_01)

第一作者简介: 晁理想(1996—), 男, 河南南阳人, 硕士研究生, 研究方向为难熔高熵合金制备及组织性能, lixiangchao2020@163.com。

角为 $20^{\circ} \sim 100^{\circ}$, 之后利用 MDI Jade6.0 软件对所得的合金试样衍射图谱进行比对分析。按照 GB/T 7314—2017 标准要求切割压缩试样, 采用 UTM5305-G 型万能试验机对不同 Ti 含量的合金进行室温压缩性能测试, 压缩速率为 10^{-3} s^{-1} , 试样重复测试 3 次, 取平均值。采用 ZEISS Sigma 500 场发射扫描电镜对制备的试样和压缩后的断口形貌进行观察。

2 试验结果与分析

2.1 合金的相组成

不同 Ti 含量合金的 X 射线衍射仪 (XRD) 图谱如图 1 所示。从图 1 分析可知, Ti_0 和 $\text{Ti}_{0.5}$ 合金中, 在 2θ 角为 37° 附近出现了较弱的衍射峰, 说明有 V_2Zr 相产生。随着钛含量的继续增加 ($\text{Ti}_{1.0} \sim \text{Ti}_{2.0}$), 合金均表现为单一的 BCC 结构。 $\text{Ti}_{1.0}$ 、 $\text{Ti}_{1.5}$ 和 $\text{Ti}_{2.0}$ 合金的衍射峰出现略微左移, 其原因是由于 Ti 元素的原子半径比较大, 容易进入基体产生晶格畸变, 钛含量越多, 合金的晶格常数越大。

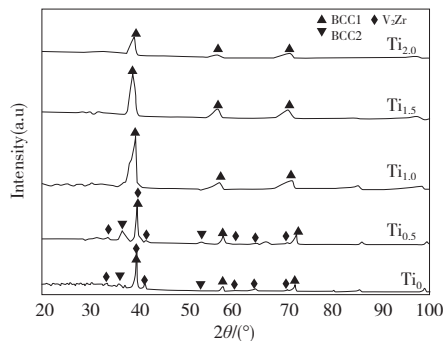


图 1 不同 Ti 含量合金的 XRD 图谱

针对所得出的实验结果, 本研究用相形成规律经验准则^[7]进行验证。首先, 分别选定影响高熵合金相结构的几种参数 ΔH_{mix} 、 δ 和 VEC 并进行相应的计算, 结果如表 1 所示。其中: T_m 是混合后的合金熔点; δ 是各组成元素之间的平均原子半径差; ΔH_{mix} 是合金的混合焓; ΔS_{mix} 是合金的混合熵; VEC 是合金的平均价电子浓度。结合表 1 的

计算结果可知, Ti_0 和 $\text{Ti}_{0.5}$ 的原子半径差大于 6.6, 故为多相结构。而随着 Ti 含量的增多, 原子半径差越来越小于 6.6, 形成单一的 BCC 固溶体结构。另一方面, Ti 含量的比例增大, 整个合金系的 VEC 降低, $|\Delta H_{\text{mix}}|$ 亦然, 从而使得 BCC 相越来越稳定。

表 1 不同 Ti 含量合金计算所得的 δ 、 ΔH_{mix} 和 VEC 值

成分	T_m/K	$\delta/\%$	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_{\text{mix}}/(\text{J/mol} \cdot \text{K}^{-1})$	VEC
ZrNbMoV	2 489	7.01	-3.25	11.52	5.00
$\text{Ti}_{0.5}\text{ZrNbMoV}$	2 428	6.62	-2.96	13.14	4.89
$\text{Ti}_{1.0}\text{ZrNbMoV}$	2 380	6.29	-2.72	13.38	4.80
$\text{Ti}_{1.5}\text{ZrNbMoV}$	2 340	6.00	-2.51	13.25	4.73
$\text{Ti}_{2.0}\text{ZrNbMoV}$	2 307	5.75	-2.33	12.97	4.67

2.2 合金的显微组织和成分分布

合金的扫描电镜图如图 2 所示。从图中可以看出, 合金均呈现典型的枝晶结构, 分别由浅灰色区域 (枝晶) 和深灰色区域 (枝晶间) 所示。随着 Ti 含量的增加, 合金的微观组织形貌发生了明显的变化, 枝晶由粗大变细化, 再转为短小圆润, 最明显的细化如图 2(d) 所示。为进一步分析各元素的分布情况, 通过 EDS 得到了枝晶和枝晶间区域成分分布, 如图 3 所示。可以很明显发现, Mo、Nb 主要集中在枝晶区域, Zr 集中在枝晶间区域, V 在枝晶间较多, Ti 呈现均匀分布。总而言之, 只有 Zr 和 Mo 元素偏析较为明显。枝晶形貌的形成主要是由于合金成分凝固过程中各组成元素的熔点大小导致。Ti 含量的降低, 使得合金体系内高熔点元素 Mo (2 896 K) 和 Nb (2 750 K) 的增加。在凝固过程中, 更多的 Mo 和 Nb 聚集在枝晶上引起枝晶臂很明显的粗化。另一方面, 合金成分中 Ti 含量的增加, 导致低熔点元素 V (2 183 K) 和 Zr (2 128 K) 比例的上升同样使得枝晶臂变得短小圆润 (本刊为黑白印刷, 疑问之处请咨询作者)。

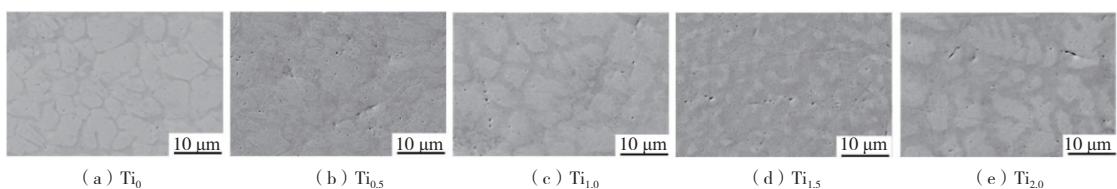


图 2 合金的扫描电镜图

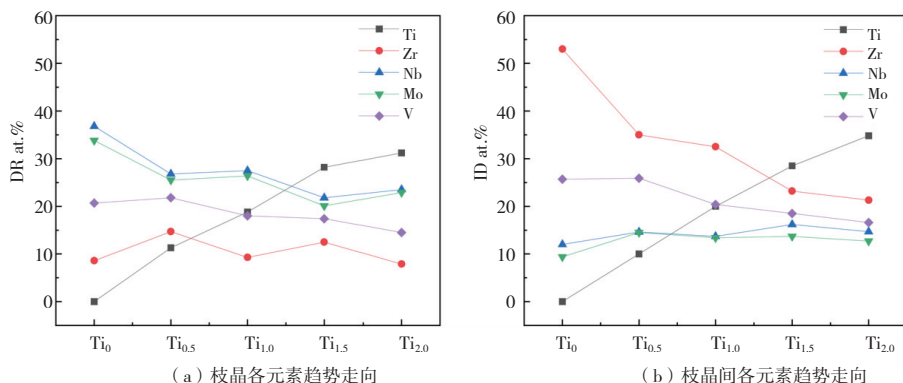


图3 不同 Ti 含量合金通过 EDS 得到的质量分数分布

2.3 合金的力学性能

不同 Ti 含量合金的室温压缩工程应力-应变曲线,如图 4 所示。从图中可以看出,Ti₀ 合金展现为脆性断裂的特征,压缩强度值高达 1 654 MPa,而压缩应变仅约为 0.2%,当往合金中添加少量的 Ti($x=0.5$)后,合金屈服强度和塑性分别为 1 601 MPa 和 7.35%,即合金屈服强度稍有下降,但是塑性提升。当合金中 x 为 1.0、1.5、2.0 时,与 Ti_{0.5}相比,合金的屈服强度略微降低,塑性持续提升。当合金中 $x=1.5$ 时,合金展现出最为优越的综合力学性能,其屈服强度及塑性应变依次是 1 451 MPa 和 26.5%。

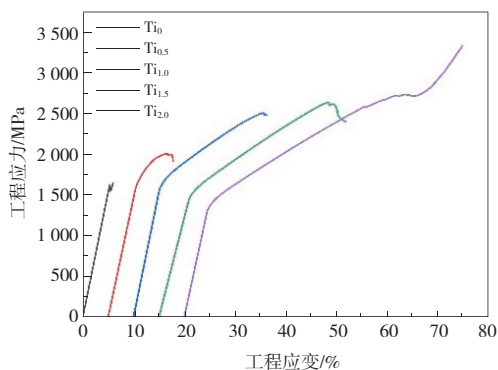


图4 不同 Ti 含量合金的室温压缩工程应力-应变曲线

合金的力学性能受微观组织形貌直接影响。在 Ti_xZrNbMoV 难熔高熵合金中随着 Ti 含量的变化,屈服强度出现了明显的波动,其很大程度上与它的相结构有关。在 Ti_xZrNbMoV 难熔高熵合金中,Ti₀ 合金由于析出相的产生,合金的屈服强度最大;随着 Ti 含量的升高,合金转变为单一的 BCC 相结构。可见,Ti 元素的添加抑制了复杂相的产生,造成屈服强度的下降。与 Ti_x 合金系类似合金的强化机制表明,组成元素比例差异造成

原子半径差的不同会导致严重的晶格畸变^[8]。在 BCC 晶格中, δ 的降低使得位错更容易滑动。故随着 δ 的降低(表 1),合金的屈服强度出现明显的下滑。

2.4 断口形貌分析

Ti₀ 和 Ti_{0.5} 合金的室温压缩断口形貌,如图 5 所示。可见,Ti₀ 合金的微观组织形貌主要表现为沿晶断裂;Ti_{0.5} 合金的微观组织形貌表现为解理断裂。图 5(a) 是 Ti₀ 合金的室温压缩断口形貌,可以发现断口呈现不同程度的晶粒多面体。由图 5(b) Ti_{0.5} 合金的室温压缩断口形貌可知,断裂面有解理台阶和解理扇形等特征。

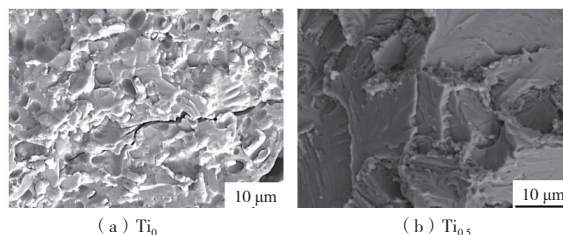


图5 合金的压缩断口

3 结语

1) 相成形经验准则与 TiZrNbMoV 系难熔高熵合金的相组成实验结果十分吻合。当 $x=0$ 和 $x=0.5$ 时,其 XRD 图谱显示有其他相产生;然而随着 Ti 含量的继续增加(x 分别为 1.0、1.5、2.0 时),相结构由多相变为单一的 BCC 相。说明 Ti 含量的变化能够抑制合金中 V₂Zr 相的产生。

2) Ti_xZrNbMoV 系难熔高熵合金的显微组织为枝晶结构,伴随着 Ti 元素的添加,枝晶由粗变细,之后再转为短小圆润,最后又增大。合金的元素分布情况是熔化温度较高的 Mo 和 Nb 主要集

中分布在枝晶区域,而熔点较低的 Zr 和 V 则被排斥使得其分布在枝晶间区域,Ti 呈现均匀分布。

3) 对 $Ti_xZrNbMoV$ 系难熔高熵合金的力学性能的影响。随着 Ti 含量的增加,合金的维氏硬度和屈服强度逐渐下降,其原因是由于 V_2Zr 的消失、合金的固溶强化效果减弱以及原子半径差的降低所导致的。不同的是 VEC 值的降低使得合金的剪切不稳定性过早地发生,导致合金的塑性持续升高。

4) $Ti_{1.5}ZrNbMoV$ 难熔高熵合金的屈服强度和塑性应变分别为 1 451 MPa 和 26.5 %。与本合金系的其他难熔高熵合金相比,展现出较为优异的强度-塑性匹配。

参考文献:

- [1] BHARDWAJ V, ZHOU Q, ZHANG F, et al. Effect of Al addition on the microstructure, mechanical and wear properties of TiZrNbHf refractory high entropy alloys[J]. Tribology International, 2021, 160: 107031.
 - [2] CHEN G B, XIAO Y, JI X X, et al. Effects of Zr content on the microstructure and performance of TiMoNbZr_x high-entropy alloys[J]. Metals, 2021, 11(8): 1315.
 - [3] XU Z Q, MA Z L, TAN Y, et al. Effects of Si additions on microstructures and mechanical properties of VNbTiTaSi_x refractory high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 900: 163517.
 - [4] WU Y D, CAI Y H, CHEN X H, et al. Phase composition and solid solution strengthening effect in TiZrNbMoV high-entropy alloys[J]. Materials & Design, 2015, 83: 651-660.
 - [5] HUANG T D, WU S Y, JIANG H, et al. Effect of Ti content on microstructure and properties of Ti_xZrVNb refractory high-entropy alloys[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(10): 1318-1325.
 - [6] HAN Z D, LUAN H W, LIU X, et al. Microstructures and mechanical properties of Ti_xNbMoTaW refractory high-entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 712: 380-385.
 - [7] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2/3): 233-238.
 - [8] ZHANG X K, HUANG J C, LIN P H, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti_x(AlCrVNb)_{100-x} light weight multi-principal element alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 831: 154742.
-
- 收稿日期: 2023-03-10
-
- roller dynamic unbalance of high-speed cylindrical roller bearing on the cage nonlinear dynamic characteristics[J]. Mechanism and Machine Theory, 2017, 118: 65-83.
- [14] CHEN X L, JIANG S, DENG Y, et al. Dynamics analysis of 2-DOF complex planar mechanical system with joint clearance and flexible links[J]. Nonlinear Dynamics, 2018, 93(3): 1009-1034.
-
- 收稿日期: 2023-03-03
-

(上接第 12 页)

- [10] 韩勤锴, 褚福磊. 角接触滚动轴承打滑预测模型[J]. 振动工程学报, 2017, 30(3): 357-366.
- [11] 张涛, 陈晓阳, 顾家铭, 等. 高速角接触球轴承保持架不稳定运动机理分析[J]. 振动与冲击, 2019, 38(10): 233-242.
- [12] TU W B, HE H B, LUO Y. Dynamic skidding behavior of rolling elements under bearing steady working conditions[J]. Journal of Vibration and Shock, 2019, 38(6): 94-99.
- [13] CUI Y C, DENG S E, ZHANG W H. The impact of