

HfNbZrTiTa 高熵合金的组织与压缩性能

魏 韬¹, 张伟强¹, 张 丽¹, 陈 勇²

(1. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159; 2. 成都陵川特种工业有限责任公司, 成都 610100)

摘要: 采用真空电弧炉熔炼并制备等原子比的 HfNbZrTiTa 高熵合金。通过 XRD、SEM、EDS、电子万能试验机和霍普金森压杆对合金的显微组织、室温准静态压缩性能及室温(298 K)、低温(77 K)下的动态压缩性能进行研究。结果表明:该合金显微组织主要为 BCC 固溶体结构,晶间存在少量共晶组织;具有良好的塑性,室温下压缩塑性超 50% 且未发生断裂;HfNbZrTiTa 合金在动态压缩试验条件下(应变速率为 2 000 ~ 4 000 s⁻¹),材料应变敏感性较低;当温度从 298 K 降到 77 K,流变应力变化不明显。

关键词: 高熵合金;微观结构;低温力学性能;霍普金森压杆

中图分类号: TG135 文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2025.02.012

Microstructure and Compression Performance of HfNbZrTiTa High Entropy Alloy

WEI Tao¹, ZHANG Weiqiang¹, ZHANG Li¹, CHEN Yong²

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. Chengdu Lingchuan Special Industry Co., Ltd., Chengdu 610100, China)

Abstract: HfNbZrTiTa high entropy alloy with equal atomic ratio was prepared by vacuum arc furnace melting. The microstructure, quasi-static compression properties at room temperature and dynamic compression properties at room temperature(298 K) and low temperature(77 K) were studied by XRD, SEM, EDS, electronic universal testing machine and Hopkinson pressure bar tester. The results show that the microstructure of the alloy is mainly BCC solid solution structure, there is a small amount of eutectic structure between the grains, and it has good plasticity. The compression plasticity at room temperature exceeds 50% without fracture. In the dynamic compression test, the strain rate is controlled in the range of 2 000 to 4 000 s⁻¹. When the temperature drops from 298 K to 77 K, the flow stress change is not obvious.

Key words: high entropy alloy; microstructure; mechanical properties at low temperature; Hopkinson pressure bar

药型罩是空心装药破甲弹或聚能装药破甲弹中的关键部件。由于炸药爆燃将药型罩压垮,形成高速金属射流并对装甲材料侵彻,因而装甲材料要求具有高密度、高塑性和高声速等性能。常见的药型罩材料包括 Cu、Ti、Ta 等纯金属及 Mo-Cu、Al-Cu、W-Cu 等合金。

高熵合金作为一种新型材料,其优异的物理、化学和力学性能引起了学者们的广泛关注,也为药型罩材料设计提供了新的可能性。高熵合金的相结构主要为面心立方(FCC)、体心立方(BCC)、密排六方(HCP)及双相共晶^[1-3]。其中,FCC结构的CoCrFeMnNi合金在低温下仍具有优异的塑

性和断裂韧性,得到广泛研究^[4],而 BCC 和 HCP 结构的高熵合金研究相对较少。以难熔金属元素所组成的单相 BCC 结构的高熵合金在极端工作条件下表现出极为优异的力学性能^[5],被视为传统镍基高温合金的替代材料。目前对于 BCC 结构高熵合金力学性能的研究大多在室温准静态与高温条件下进行^[6-7],学者们进行了大量试验来研究元素添加比例和元素替换对难熔高熵合金的组织与微观结构演化的影响^[8-9]。近些年,人们对于高熵合金动态力学的研究越发关注^[10-11],其优异性能来源于多组元的成分特性,如晶格畸变^[12-14]和原子尺度的化学短程有序性^[15-17]等,这些性能对高熵合金的动态力学性能有着正向的促进作用^[18-20]。

BCC 高熵合金具有高强度和抗高温性能,但其塑性普遍较低,且目前已知的高熵合金中,能够形成单一 BCC 相的组分不多。HfNbZrTiTa 合金是一种单相 BCC 结构的高熵合金,在室温准静态条件下具有良好的塑性^[21]。本文采用真空电弧炉制备等原子比的 HfNbZrTiTa 高熵合金,并对其组织结构、准静态及动态压缩性能进行研究分析,为开发高性能药型罩材料提供参考。

1 试验部分

1.1 样品制备

Hf、Nb、Zr、Ti、Ta 为纯金属,纯度均为 99.9%。采用非自耗真空电弧炉(KDH-500 型,酷斯特公司)进行样品熔炼。将金属原料放入炉内并对真空电弧炉抽真空,真空度达 5×10^{-3} Pa,开启电源,将电弧枪头对准熔炼炉内样品,逐渐增大电流直至炉内原料完全熔化,用电磁搅拌使样品组织熔炼均匀,每次熔炼冷却后将铸锭翻转,确保熔炼均匀,并至少重复熔炼 4 次。

1.2 力学性能测试

使用数显显微维氏硬度计(FM-300 型,FUTURE-TECH 公司)测试试样硬度,预选载荷为 30 N,持续时间 10 s。选择至少 5 个点位进行硬度测试,取其平均值视为该样品的维氏硬度。

采用线切割机将试验样品切割为 $\phi 4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆柱形试样;使用最大载荷量为 100 kN 的电子万能试验机(Instron 5582 型,广东思泰)进行室温准静态压缩试验。为确保试验的准确性,每组样品做 3 组重复试验,获得准确的室温准静态压缩曲线。应变速率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,加载速

度为 0.5 mm/min 。

图 1 为分离式霍普金森压杆(NZJD 型,洛阳纳智机电有限公司)原理图。入射杆和反射杆长度均为 1.4 m,冲击杆长度为 0.2 m,当冲击杆撞击入射杆后,采集系统通过预先贴在入射杆和反射杆上的应变片收集应力波数据。气压为 $0.3 \sim 0.5 \text{ MPa}$,应变速率为 $1.0 \times 10^3 \sim 5.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 。试验样品采用 $\phi 4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 圆柱形试样,在室温(298 K)和液氮温度(77 K)下进行动态压缩试验。低温动态压缩前将样品浸泡在液氮中,充分冷却 10 min 后再进行试验。

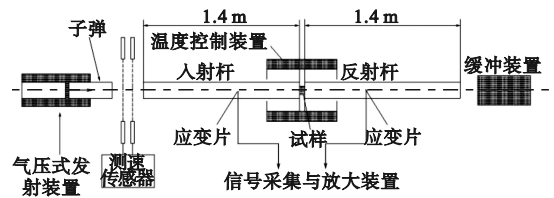


图 1 分离式霍普金森压杆原理图

Fig. 1 Schematic diagram of split Hopkinson pressure bar

1.3 微结构表征

用腐蚀剂侵蚀试样,观察其表面经磨制抛光后的微观结构。在高分辨率光学显微镜(GX53 型,OLYMPUS)上进行试样金相观测,采用扫描电子显微镜(S-3400N,日立公司)进行观测,并使用能谱仪(X-Max N50 型,牛津公司)分析试样微观元素分布情况。

采用 X 射线衍射仪(Ultima IV 型,日本 Rigaku)对试样进行物相分析,射线源选用 Cu-K α (波长 0.1542 nm),工作电压为 40 kV,扫描速率为 $5(^{\circ})/\text{min}$,扫描角度为 $20^{\circ} \sim 100^{\circ}$ 。采用 MDI Jade6.5 对数据进行分析,确定所测试样的合金相组成和晶体结构。

采用 $\phi 4 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的薄片试件和差示扫描量热分析仪(STA449F3 型,德国耐驰)测定样品相变温度。试验中采用氩气保护,升温区间为 $298 \sim 1573 \text{ K}$,温度变化速率为 10 K/min 。

2 结果与讨论

2.1 组织结构

图 2 是铸态 HfNbZrTiTa 合金的 X 射线衍射(XRD)图谱,由图可知,HfNbZrTiTa 合金主要由 BCC 固溶体结构组成。

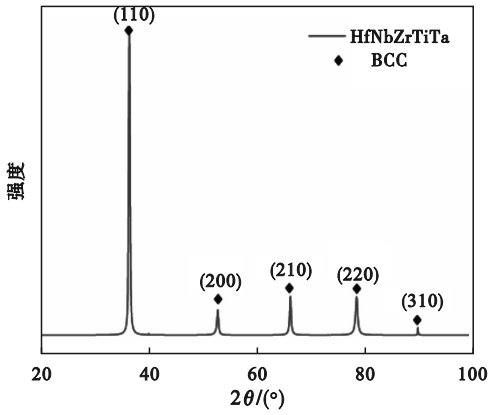


图 2 HfNbZrTiTa 合金 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of HfNbZrTiTa alloy

合金的价电子浓度(VEC)是高熵合金相结构的判据之一。当 $VEC \geq 8.0$ 时,形成的固溶体相以单相 FCC 结构为主;当 $VEC < 6.8$ 时,形成的固溶体相以单相 BCC 结构为主;当 $6.8 \leq VEC < 8.0$ 时,形成的固溶体以 FCC 和 BCC 结构的混合相为主。VEC 的计算式为

$$VEC = \sum_{i=1}^N c_i (VEC)_i \quad (1)$$

式中: c_i 为第 i 个组元的浓度; $(VEC)_i$ 为第 i 个组元的价电子浓度。经计算, HfNbZrTiTa 合金的 VEC 为 4.4, 故其相组成以 BCC 固溶体结构为主, 与 XRD 结果一致。

图 3 为 HfNbZrTiTa 合金差示扫描量热分析(DSC)曲线。

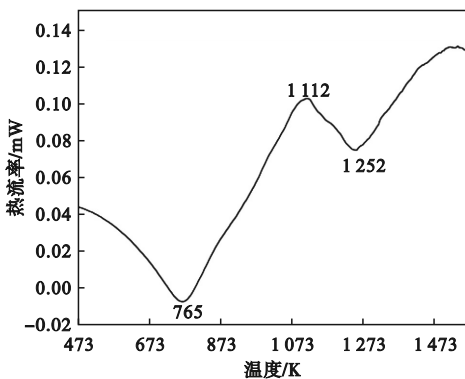


图 3 HfNbZrTiTa 合金升温 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of HfNbZrTiTa alloy at elevated temperature

由图 3 可以看到两个吸热峰,相转变点出现在 765 K 和 1 252 K 处。经热力学计算发现,在 765 K 时,合金中的 HCP 相转变为 BCC 相,这是因为在熔铸过程中有少量游离的 Hf、Zr 和 Ti 元素,此三种元素在室温下为 HCP 结构,高温下转变为 BCC 结构,因其含量极其微小, XRD 无法检测到,仍可以认为 HfNbZrTiTa 合金主要为 BCC 结构;在 1 252 K 时,合金中部分无序的 BCC 相转变为有序的 B2 相。

图 4 是 HfNbZrTiTa 合金的金相组织图,可以清晰观测到等轴树枝晶形貌,灰色区域是枝晶组织,黑色区域是枝晶间组织。对合金进行高倍扫描电镜(SEM)扫描(图 5),并做能谱(EDS)测试(表 1)。通过 SEM 图可以看到 HfNbZrTiTa 合金具有简单固溶体结构形貌,可见少量晶间相。这是因为合金溶液在凝固过程中,液相中 BCC 固溶体首先形成,随着温度降低,固溶体晶粒长大,最后剩余的晶间液相凝固成共晶组织。HfNbZrTiTa 合金的 EDS 点扫描结果显示, Ta 元素在晶内分布略微增加,但在枝晶间分布减少, Ti 元素在枝晶间分布较多,因为 Ta 的熔点较高,在冷却凝固过程中先一步达到凝固温度,形成枝晶,而 Ti 元素熔点较低,最后凝固在枝晶间析出,这与 DSC 结果一致,而熔点在 Ti 与 Ta 之间的 Hf、Nb 和 Zr 元素分布较为均匀。

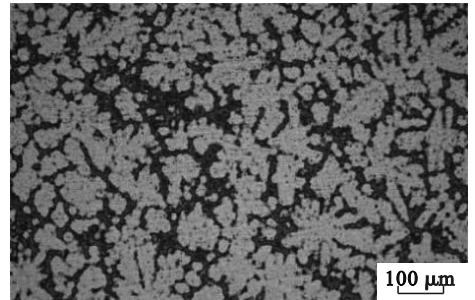


图 4 HfNbZrTiTa 合金金相组织图

Fig. 4 Metallographic structure of HfNbZrTiTa alloy

2.2 力学性能

对 HfNbZrTiTa 合金进行多点硬度测试,经计算,其平均硬度为 320.7HV。

表 1 HfNbZrTiTa 合金不同区域元素分布

Table 1 Element distribution at different regions of HfNbZrTiTa alloy

	Hf	Nb	Zr	Ti	Ta
理论值	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
枝晶间(点 1)	20.92	21.45	18.37	23.63	15.64
枝晶内(点 2)	21.76	18.13	18.05	19.32	22.74

at%

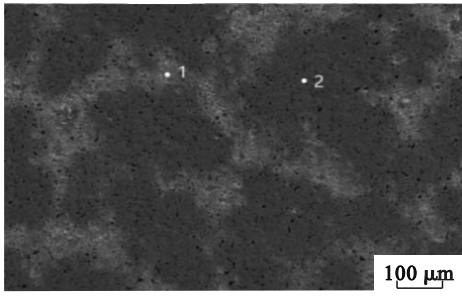


图5 HfNbZrTiTa合金SEM形貌图

Fig. 5 SEM morphology of HfNbZrTiTa alloy

用电子万能试验机对HfNbZrTiTa合金进行室温准静态压缩试验,得到其室温准静态压缩曲线,如图6所示。在室温准静态条件下,HfNbZrTiTa合金的压缩屈服强度可达915 MPa,压缩应变超过50%仍未发生断裂,具有优异的压缩塑性。

图7为HfNbZrTiTa合金在不同温度、不同应变速率下的压缩曲线,应变速率分别为2 000、3 000、4 000 s^{-1} ,温度分别为77、298 K。

整体来看,所有曲线均呈现出动态软化规律。当应力超过屈服强度后不久便达到流变应力,之后应力变化较小,出现平台曲线。随着应变的增

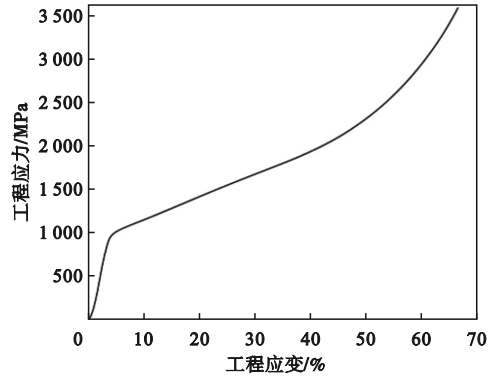
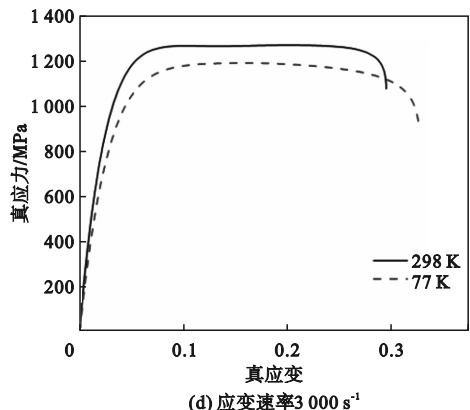
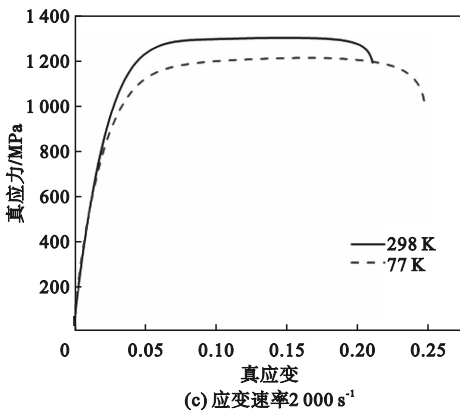
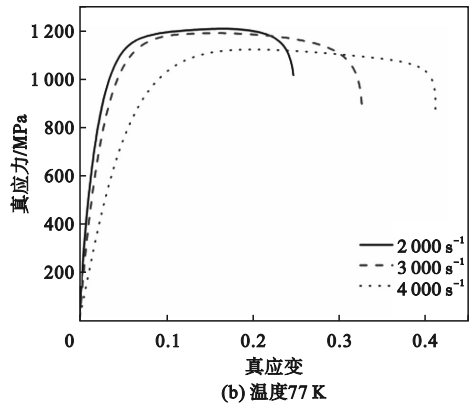
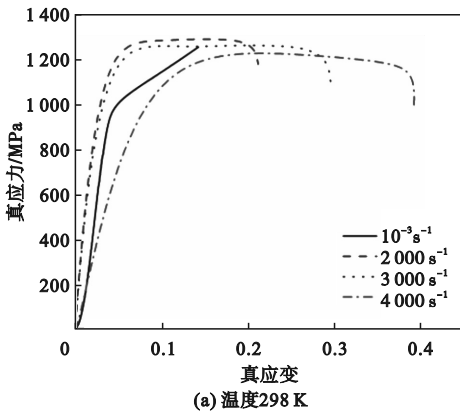


图6 HfNbZrTiTa合金室温准静态压缩曲线

Fig. 6 Quasi static compression curve of HfNbZrTiTa alloy at room temperature

加,应力值基本保持不变,此时的加工硬化效应与动态软化机制达到平衡。

由图7(a)可见,随着应变速率的增高,流变应力逐渐降低,但变化程度不明显,说明298 K时HfNbZrTiTa具有负应变效应,但材料动态敏感性较低。图7(b)与图7(a)呈现同样的变化规律,也具有负应变效应和低动态敏感性。由图7(c)~7(e)可知,相较298 K,77 K时不同应变速率下HfNbZrTiTa合金的强度均有所降低。



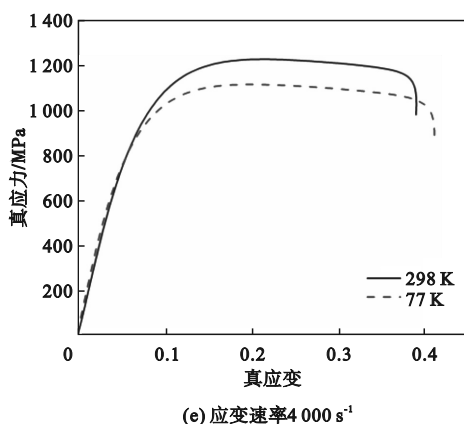


图 7 HfNbZrTiTa 合金不同温度、不同应变速率下的压缩曲线

Fig. 7 Compression curves of HfNbZrTiTa alloy at different temperatures and strain rates

图 8 为 HfNbZrTiTa 合金在 $4\,000\text{ s}^{-1}$ 应变速率下的室温动态冲击后显微组织图, 冲击后晶粒发生均匀挤压变形, 未发生剪切断裂, 在高应变速率下仍保持优秀的塑性。

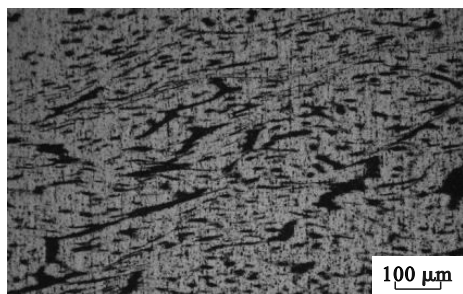
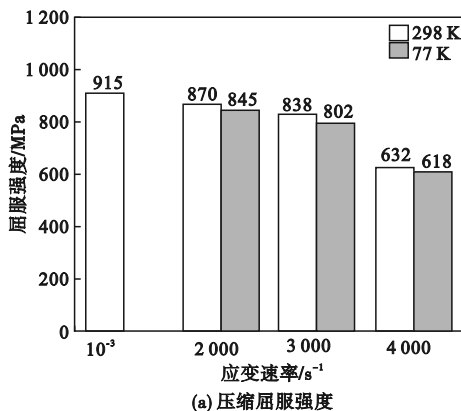
图 8 HfNbZrTiTa 合金在室温、 $4\,000\text{ s}^{-1}$ 应变速率下动态冲击后显微组织图Fig. 8 Microstructure of HfNbZrTiTa alloy after dynamic impact at $4\,000\text{ s}^{-1}$ strain rate at room temperature

图 9 为 HfNbZrTiTa 合金在不同温度、不同应变速率下的压缩屈服强度与流变应力。



由图 9(a) 可知, 在 298 K 温度下, HfNbZrTiTa 合金的最高压缩屈服强度为 915 MPa, 且随应变速率的增加, 压缩屈服强度逐渐降低, 当应变速率为 $2\,000\text{ s}^{-1}$ 和 $3\,000\text{ s}^{-1}$ 时强度降低不明显, 说明其软化程度变化不明显。当应变速率达到 $4\,000\text{ s}^{-1}$ 时, 压缩屈服强度快速下降到 632 MPa, 说明合金的软化程度显著提高。温度为 77 K 时, 合金的压缩屈服强度变化规律与 298 K 时相同, 即应变速率为 $2\,000\text{ s}^{-1}$ 和 $3\,000\text{ s}^{-1}$ 时软化变化不明显, $4\,000\text{ s}^{-1}$ 时软化程度显著提高。由图 9(b) 可知, 在 77 K 和 298 K 的温度下, 随着应变速率的增大, 流变应力均呈下降趋势, 说明在两种温度条件下, HfNbZrTiTa 合金均具有负应变效应, 但流变应力下降幅度不明显, 应变敏感性较低。

综上, 在 77 K 和 298 K 温度下, HfNbZrTiTa 合金的屈服强度和流变应力对比来看, 77 K 时屈服强度和流变应力的下降幅度均较小, 整体力学变化不明显, 具有良好的低温稳定性。

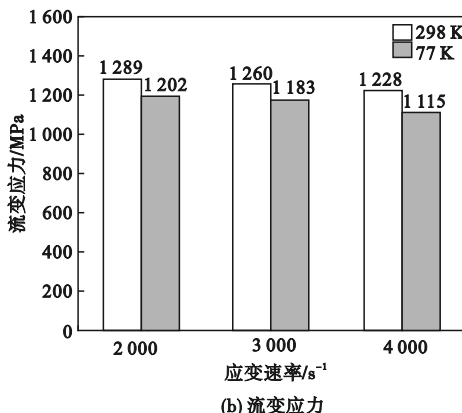


图 9 HfNbZrTiTa 合金不同温度、不同应变速率下的压缩屈服强度与流变应力

Fig. 9 Compressive yield strength and flow stress of HfNbZrTiTa alloy at different temperatures and strain rates

图 10 为 HfNbZrTiTa 合金在不同温度下的应变硬化率曲线。

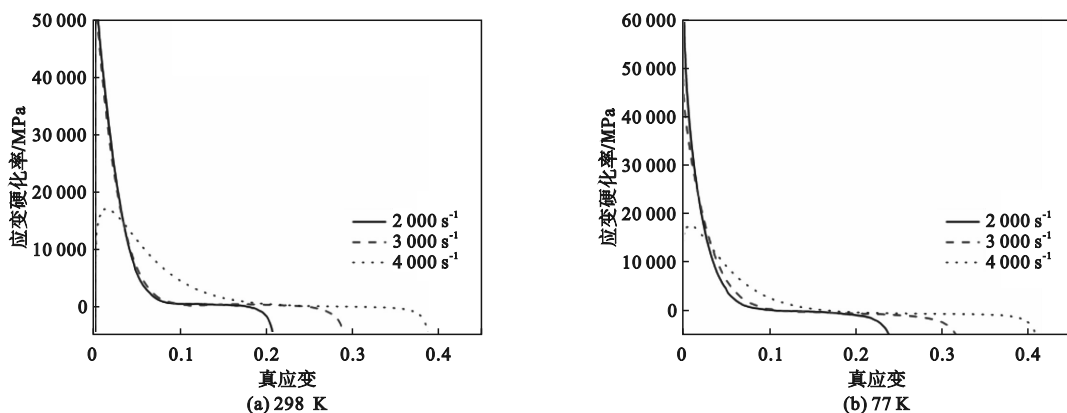


图 10 HfNbZrTiTa 合金不同温度下的应变硬化率曲线

Fig. 10 Strain hardening rate curves of HfNbZrTiTa alloy at different temperatures

由图 10(a)可知,当应变速率为 $2\,000\text{ s}^{-1}$ 和 $3\,000\text{ s}^{-1}$ 时,应变硬化率呈先下降后平缓趋势,且应变硬化率曲线斜率的变化基本一致,先以较高的下降速率匀速下降,当应变达到 0.03 时下降逐渐降低,此时材料内部的位错达到饱和点,难以进一步产生应变硬化,随着动态软化的增强,应变硬化率下降速度减缓,直至加工硬化与动态软化机制达到平衡。当应变速率为 $4\,000\text{ s}^{-1}$ 时,应变硬化率呈驼峰状,初始的应变硬化率较低,可能是由于高应变速率下,材料在极短时间内被高速冲击,材料内部积蓄了大量能量无法散出,在局部产生了绝热剪切效应,使材料发生软化,降低了加工硬化的影响。由图 10(b)与图 10(a)对比可知,两种温度下的应变硬化率变化趋势相同,在较低应变速率下绝热剪切敏感性不高,高应变速率下发生绝热剪切效应,材料发生软化,使得加工硬化效应削弱,但流变应力并没有明显降低,说明材料具备一定的抗软化性能。

3 结论

本文采用真空电弧炉制备出等原子比的 HfNbZrTiTa 高熵合金。通过 XRD、EDS、SEM、电子万能试验机和霍普金森压杆等对合金进行研究,结论如下。

1) HfNbZrTiTa 合金主要由 BCC 固溶体结构组成,晶间存在少量共晶组织,具有典型的等轴树枝晶微观组织结构。

2) HfNbZrTiTa 合金具有良好的室温准静态压缩性能,室温准静态的压缩塑性超过 50% 且合金仍未发生断裂。HfNbZrTiTa 合金在动态压缩条件下应变敏感性低、抗软化性能良好、低应变速

率下绝热敏感性低。

3) HfNbZrTiTa 合金在低温下同样具有良好的动态压缩性能,与室温动态压缩性能相比未发生明显改变。

参考文献 (References):

- [1] LILENSTEN L, COUZINIÉ J P, PERRIÈRE L, et al. Study of a bcc multi-principal element alloy: tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms [J]. *Acta Materialia*, 2018, 142: 131–141.
- [2] KIM I H, OH H S, LEE K S, et al. Optimization of conflicting properties via engineering compositional complexity in refractory high entropy alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2021, 199: 113839.
- [3] SHAHMIR H, ASGHARI-RAD P, MEHRANPOUR M S, et al. Evidence of FCC to HCP and BCC-martensitic transformations in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy by severe plastic deformation [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2021, 807: 140875.
- [4] 王夺, 李文, 付华萌. CoCrFeNiCu₂Sn_x 高熵合金的微观组织与性能 [J]. *沈阳理工大学学报*, 2014, 33(4): 30–33.
WANG D, LI W, FU H M. The microstructure and properties of CoCrFeNiCu₂Sn_x high-entropy alloys [J]. *Journal of Shenyang Ligong University*, 2014, 33(4): 30–33. (in Chinese)
- [5] SENKOV O N, GORSSE S, MIRACLE D B. High temperature strength of refractory complex concentrated alloys [J]. *Acta Materialia*, 2019, 175: 394–405.
- [6] WU S Y, QIAO D X, ZHANG H T, et al. Microstructure and mechanical properties of C_xHf_{0.25}NbTaW_{0.5} refractory high-entropy alloys at room and high temperatures [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 97: 229–238.
- [7] HUANG W J, WANG X J, QIAO J W, et al. Microstructures and mechanical properties of TiZrHfNbTaW_x refractory high entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 914: 165187.
- [8] 高炜, 余竹焕, 阎亚雯, 等. Cr 对 FeCoNiAlCr_x 高熵合金组织与力学性能的影响 [J]. *材料工程*, 2023, 51(2): 91–97.
GAO W, YU Z H, YAN Y W, et al. Effect of Cr on microstructure and mechanical properties of FeCoNiAlCr_x high entropy alloys [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2023, 51(2): 91–97. (in Chinese)