

CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金的微观组织及抗辐照性能

宋若康¹, 张琳²

(1. 北京机电工程总体设计部, 北京 100854)

(2. 北矿检测技术有限公司, 北京 102628)

摘要: 采用粉末冶金技术制备了 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金, 并系统研究了合金的微观组织、力学性能及抗辐照性能。结果表明, CrMn0.3FeVCu0.06 合金由 bcc 结构的固溶体基体和 fcc 结构的第二相颗粒组成, 且由于合金的晶粒尺寸和第二相颗粒的尺寸较小, 晶界强化和弥散强化效应有效地提高了合金的强度和硬度。此外, 由于第二相颗粒为 fcc 软相, 颗粒起到弥散强化的同时又不会严重降低合金的塑性, 因此, CrMn0.3FeVCu0.06 合金同时具备高强度和优异的塑韧性。CrMn0.3FeVCu0.06 合金的 D 等离子体辐照试验表明, 在 500 K、40 eV、 $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 的辐照条件下, 合金内部产生辐照气泡需要的临界辐照剂量 Φ_{cr} 大于 $2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, 远大于同等辐照条件下在多晶钨中产生气泡的临界剂量, 合金的抗辐照鼓泡性能优于传统的多晶钨, 且随着辐照剂量的增大, 合金表面的辐照气泡尺寸逐渐增大。合金的纳米压痕测试结果表明, 辐照温度和剂量对合金辐照硬化效应的作用是相反的, 合金的硬度随着剂量的增大而升高, 随温度的升高而降低, 且由于 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金中存在严重的晶格畸变和迟滞扩散效应, 合金的辐照硬化效应对温度变化更敏感。

关键词: 高熵合金; 粉末冶金; 等离子体辐照; 鼓泡; 辐照硬化

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4141-08

台湾学者叶均蔚等人在 2004 年首先突破传统材料的设计理念, 以非晶合金的设计为基础, 提出了新的合金设计理念, 并称之为多主元高熵合金^[1-3]。高熵合金是由 5 种或 5 种以上组成元素按照等原子比或近等原子比合金化而成, 由于合金的混合熵较高, 它较容易形成简单的固溶体结构。由于多种元素组元处于主导地位, 该类合金表现出集体特点, 具有传统合金所不能同时具备的优异性能, 成为近些年来最有发展潜力的热点之一, 具有很高的学术研究价值^[4]。由于多主元效应, 它具备 4 个与传统合金不同的特点: 高熵效应、严重的晶格畸变效应、迟缓扩散效应以及鸡尾酒效应^[5]。

高熵合金中的各主元原子尺寸存在差异, 合金存在严重的晶格畸变。无论是通过粉末冶金或铸造制备的合金中都容易出现空位、位错、层错等缺陷, 且对于具有 bcc 结构的高熵合金, 晶格间隙较大, 合金的抗辐照肿胀性能较好^[6]。此外, 高熵合金中的高密度间隙和空位可以引起大量位错环的产生, 从而降低合金的肿胀效应。同时, 这些高密度的缺陷寿命较短, 且具有较高的形成

能及较低的迁移能, 会形成局部高内应力区, 在辐照过程中可以促进高熵合金的非晶化, 也可以抑制辐照孔洞的产生, 实现在辐照过程中的“自愈”。高熵合金优良的抗腐蚀、抗氧化和抗辐照性能, 使其在核电领域有广泛的应用前景^[7]。

针对核电领域, 在高熵合金成分设计时不仅要考虑组成元素具有小的原子半径差, 以形成固溶体基体, 并且要具有低感生放射性(低活化性)。作者前期根据核电材料服役环境, 首先选取了铁素体形成元素 V、Cr、Fe, 之后添加 Mn、Cu 等元素, 并改变其含量来优化该系合金的组织 and 力学性能。然后, 采用电弧熔炼+铜模吸铸工艺制备了 CrMnxFeVCu0.2x(x=0.3, 0.5, 0.7, 1)系高熵合金(HEA), 对该系列高熵合金的研究结果表明: 当 x=0.3 时, CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金具有最佳组织和性能, 随着 Cu 含量的增加, 枝晶间相的快速长大导致合金的强度降低, 可见, 铸造产生的粗大树枝晶组织是影响该系合金性能的主要因素。因此, 为了进一步优化改善合金的组织 and 性能, 采用粉末冶金技术制备了

收稿日期: 2021-01-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)(2012AA03A513)

作者简介: 宋若康, 男, 1989 年生, 博士, 北京机电工程总体设计部, 北京 100854, E-mail: songruokang@163.com

CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金, 系统研究了该合金的微观组织结构和力学性能, 并采用 D 等离子体辐照模拟评价了该合金的抗辐照性能, 旨在揭示该合金在辐照条件下的鼓泡行为和辐照硬化效应。

1 实验

通过选取 Cr、Mn、Fe、V、Cu 5 种元素作为高熵合金主元, 设计了一种 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金, 并采用粉末冶金技术制备该高熵合金。本研究采用的粉末冶金方法包括高能球磨 (MA) 和放电等离子烧结 (SPS) 2 个过程。试验使用纯度不低于 99.5% 的金属粉末 (粒度 $\leq 37 \mu\text{m}$) 作为初始粉料, 采用 BM4 型高能行星球磨机, 球磨转速为 270 r/min, 磨球和球磨罐材质均为碳化钨硬质合金材料, 球直径为 5 和 10 mm, 球料比为 10:1 或 15:1。混合粉末与磨球一起放入球磨罐, 然后采用排气法, 充入高纯氩气 8 min。球磨过程中, 为了避免磨球与磨球, 磨球与球磨罐之间剧烈的撞击导致球磨罐的温度过高, 每球磨 40 min, 就停机 20 min 以冷却球磨罐。在球磨过程中, 每 20 h 取出少量粉末, 采用 XRD 检测以判断粉末的合金化转变是否完成。采用 SPS-1050 型放电等离子烧结设备对粉末进行烧结, 首先将球磨后的粉末装入直径为 20 mm 的石墨模具中后, 压头对样品施加 40 MPa 的烧结压力, 然后通过脉冲电流升温, 烧结温度为 1150 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间 5 min, 最终制备成 $\Phi 20 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的圆柱形高熵合金样品。

将制备好的高熵合金样品进行线切割, 切出块状试样, 经过镶样、磨样、抛光后, 利用稀王水: 50 mL HNO_3 +100 mL HCl +50 mL H_2O 的腐蚀液进行化学腐蚀, 进而

利用 QUANTA FEG 250 型扫描电镜观察其组织形态特征, 并通过 EDS 分析其相组成。采用 D/MAX-2500 型衍射仪对合金试样进行 X 射线衍射检测, 以确定高熵合金中物相的晶体结构, 物相检测均采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线作为 X 射线源, 工作电压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描速度为 6 $^{\circ}/\text{min}$, 扫描角度范围为 $10^{\circ} \sim 100^{\circ}$ 。

材料的室温压缩实验采用 Gleeble3500 热机模拟试验仪进行, 压缩应变速率统一选择为 $8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。压缩试样采用电火花线切割的方法制备, 圆柱试样尺寸统一为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 4.5 \text{ mm}$ 的试样。为了确保实验的可靠性, 每种合金成分至少选取 3 个样品进行试验。

通过电火花切割成尺寸为 10 mm \times 10 mm \times 1.2 mm 的薄片试样, 通过砂纸打磨、抛光, 最终制备出尺寸为 10 mm \times 10 mm \times 1.0 mm 的抗辐照性能测试薄片试样。采用北航直线等离子体装置 STEP 进行样品的等离子体辐照试验, 等离子源选用 D 等离子体, D 等离子体主要组分为 D^+ , D_2 分子的含量不超过 10%。为了研究合金表面的抗等离子体物理溅射、辐照鼓泡等材料表面损伤, 以及辐照硬化效应, 试验中采用恒定的束流密度 ($1 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) 和入射能量 (40 eV), 通过改变等离子体入射辐照剂量和辐照温度, 以研究不同剂量和温度对 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金的表面形貌和性能的影响。辐照后的试样采用 JSM-6010LA 扫描电镜及能谱进行表面形貌和元素成分分析, 利用布鲁克 UMT-2 型纳米显微硬度仪来表征高熵合金的辐照硬化效应。

2 结果与分析

2.1 CrMn0.3FeVCu0.06 合金的微观组织和性能

图 1a~1c 所示为 CrMn0.3FeVCu0.06 合金粉末在不

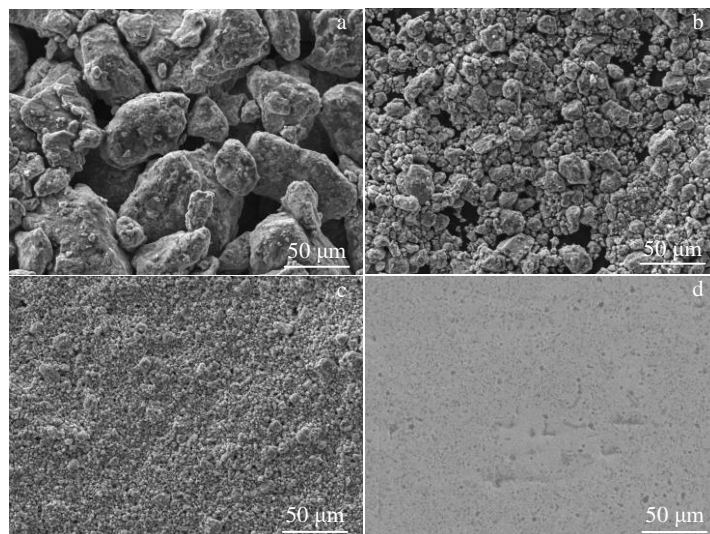


图 1 CrMn0.3FeVCu0.06 合金粉末在不同球磨阶段及 SPS 烧结块形貌

Fig.1 SEM morphologies of CrMn0.3FeVCu0.06 alloy powder at milling stages of 20 h (a), 40 h (b), 60 h (c); SPS sintered bulk (d)

同球磨时间下的粉末颗粒形貌。可以看出,随着球磨时间的延长,合金粉末颗粒尺寸迅速减小,粉末变细。球磨 60 h 后,粉末变得细小均匀,因此,采用球磨 60 h 粉末用于 SPS 烧结(图 1d)。

图 2 为 SPS 烧结后 CrMn0.3FeVCu0.06 合金的 XRD 图谱,可见,合金组织由 bcc 和 fcc 相组成,通过 Rietveld 计算得知,该 bcc 相的晶格参数为 0.292 nm, fcc 相的晶格参数为 0.375 nm。根据 XRD 峰宽化 (B), 位错密度 ρ 可以采用 Williamson-Hall 方法进行计算^[8]:

$$B \cos \theta_B = K \lambda / d + \varepsilon \sin \theta_B \quad (1)$$

$$\rho = 2 \sqrt{3} \varepsilon / db \quad (2)$$

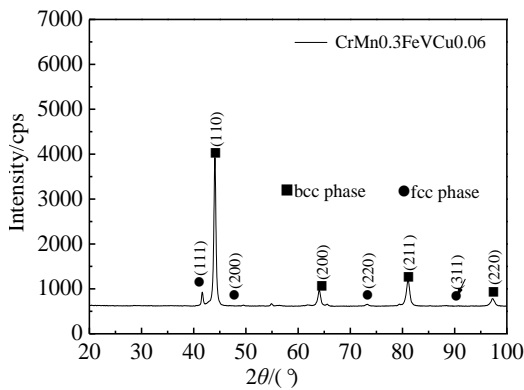


图 2 SPS 烧结后 CrMn0.3FeVCu0.06 合金块的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of CrMn0.3FeVCu0.06 alloy bulk sintered by SPS

其中, $K=0.9$, λ 是 Cu $K\alpha$ 的波长, ε 是微应变, θ_B 是布拉格角, d 是晶面间距, b 是伯氏矢量。根据公式 (1), 通过最小二乘法对数据进行线性拟合可得拟合直线的斜率, bcc 相中的应变 ε 可以根据该斜率得到, 上述过程采用了 JADE 软件进行计算。最终, 由公式 (2) 得出 bcc 相中的位错密度 $\rho=2.14 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 。可以看出, 粉末冶金制备的 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金具有很高的位错密度, 高能球磨使粉末颗粒发生严重的塑性变形, 在颗粒中产生大量位错。

图 3 为 CrMn0.3FeVCu0.06 合金的 TEM 明场像及相应的 SAED 花样。从图 3a 和 3b 可以看出, 合金中基体相 (A 区域) 的晶粒尺寸在 200~500 nm 范围内, 而析出相颗粒 (B 区域) 的尺寸较小, 颗粒直径在 100 nm 以下。图 3c 所示为 A 区域衍射花样, 对应于 bcc 结构 [012] 晶带轴的 SAED 花样, 图 3d 所示为 B 区域衍射花样, 对应于 fcc 结构 [011] 晶带轴的 SAED 花样。基于 SAED 花样中衍射斑点间距的测量, bcc 和 bcc1 相的晶格参数分别为 0.289 和 0.372 nm, 这与图 2 中 XRD 图谱的计算结果一致。

图 4 是 CrMn0.3FeVCu0.06 合金的室温压缩真应力-真应变曲线, 表 1 示出了合金的力学性能数据。可以看出, 该合金在室温下都具有优异的抗压强度和塑性, 这可归因于合金中的高密度位错和细小的晶粒尺寸。

2.2 D 等离子体辐照剂量、温度对合金表面形貌的影响
表 2 为 CrMn0.3FeVCu0.06 合金的 D 等离子体辐照

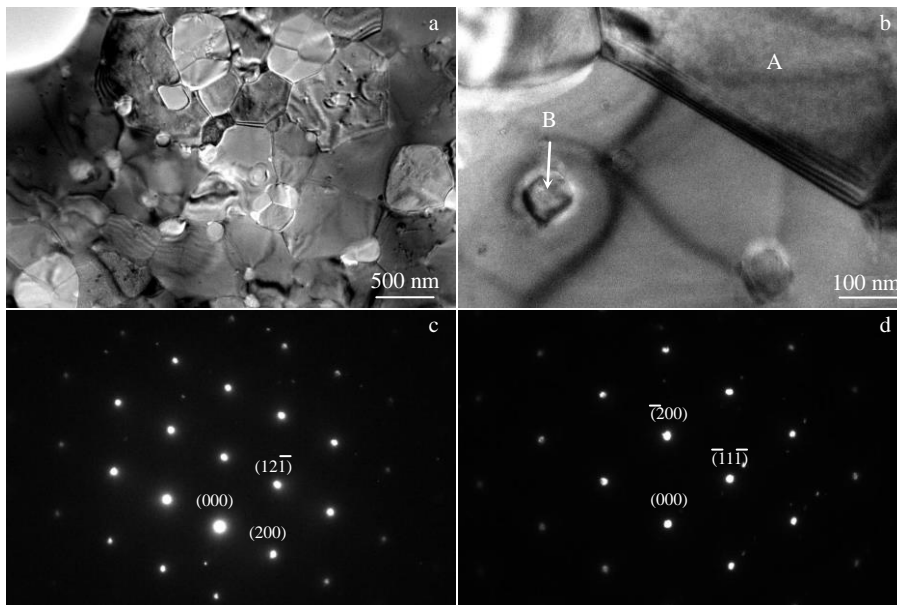


图 3 CrMn0.3FeVCu0.06 合金的 TEM 像及 SAED 花样

Fig.3 TEM images (a, b) and SAED patterns of area A corresponding to a bcc structure [012] zone axis (c) and area B corresponding to the fcc structure [011] zone axis (d) for CrMn0.3FeVCu0.06 alloy

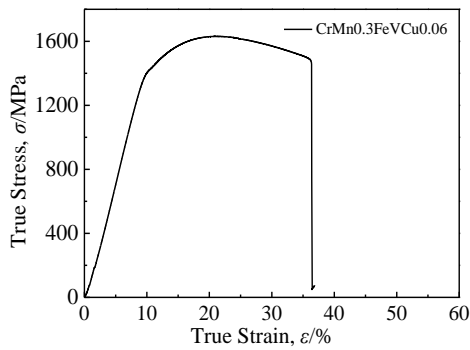


图 4 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金的室温压缩真应力-真应变曲线
Fig.4 True stress-strain curve of CrMn0.3FeVCu0.06 HEA after SPS

表 1 粉末冶金 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of the CrMn0.3FeVCu0.06 HEA after SPS

σ_y /MPa	σ_{max} /MPa	ϵ_f /%	Hardness, HV/MPa
1405	1630	36.8	5270

表 2 CrMn0.3FeVCu0.06 合金的 D 等离子体辐照试验参数

Table 2 Parameters of D plasma irradiation in CrMn0.3FeVCu-0.06 alloy

Sample	T/K	Incident energy/eV	Flux density/ $\times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Time/min	Dose/ $\times 10^{25} \text{ m}^{-2}$
D0	-	-	-	-	-
D1	500	40	1	167	2.0
D2	500	40	1	67	4.0
D3	500	40	1	33	10.0
D4	360	40	1	67	4.0
D5	550	40	1	67	4.0

试验参数, 根据表 2 中的试验参数可将辐照样品分为 3 类: D0 样品为未辐照样品; D1、D2、D3 样品为不同剂量 D 等离子体辐照的样品, 辐照剂量分别为 2.0×10^{25} 、 4.0×10^{25} 、 $1.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$, 其中辐照温度恒定为 500 K, 入射能量为 40 eV, 束流密度为 $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$; D4 和 D5 样品为 D 等离子体在不同温度下辐照的样品, 辐照温度分别为 360 和 500 K, 其中剂量恒定为 $4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, 入射能量为 40 eV, 束流密度为 $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。图 5 为 CrMn0.3FeVCu0.06 合金 (D0~D3 样品) 在不同剂量 D 等离子体辐照下的表面形貌。由于辐照样品均没有经过腐蚀, D0 样品的基体表面比较光滑, 但基体上存在灰黑色的斑块, EDS 测试 (表 3) 结果表明灰色斑块区域为存在 Mn、V 富集的 bcc 相。由于 Mn 和 V 二元化合物的形成焓非常负 ($\Delta H_f = -286 \text{ meV}$) [7], 因此, Mn 和 V 之间的亲和力较强, 在短暂的 SPS 烧结后 Mn 和 V 容易在 bcc 相中出现富集。另外, 通过 XRD 测试发现 CrMn0.3FeVCu0.06 合金在不同剂量和温度辐照后, 合金的结构未发生明显改变, 5 种辐照样品相组成与未辐照样品的组织结构一致, 都由 bcc 相和 fcc 相组成。

对比图 5 中 D0 和 D1 样品形貌可知, 合金在经过剂量为 $2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 的 D 等离子体辐照后, 形貌并未发生大的改变, 没有气泡产生, 且由于入射能量较低, 合金表面也未出现物理溅射现象。当辐照剂量达到 $4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 后, 可以看到合金基体上出现了气泡, 大部分气泡尺寸在 $0.5 \mu\text{m}$ 左右, 也同时存在个别尺寸为 $1 \mu\text{m}$ 的气泡, 这些大气泡是由周围的小气泡融合而成。当辐照剂量的增加至 $1.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ (图 5 中 D3 样品形貌) 时, 合金表面气泡的尺寸进一步增大, 气泡尺寸在 $0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 范围之间, 且大多数气泡尺寸在 $1 \mu\text{m}$ 以上, 但气泡数量有

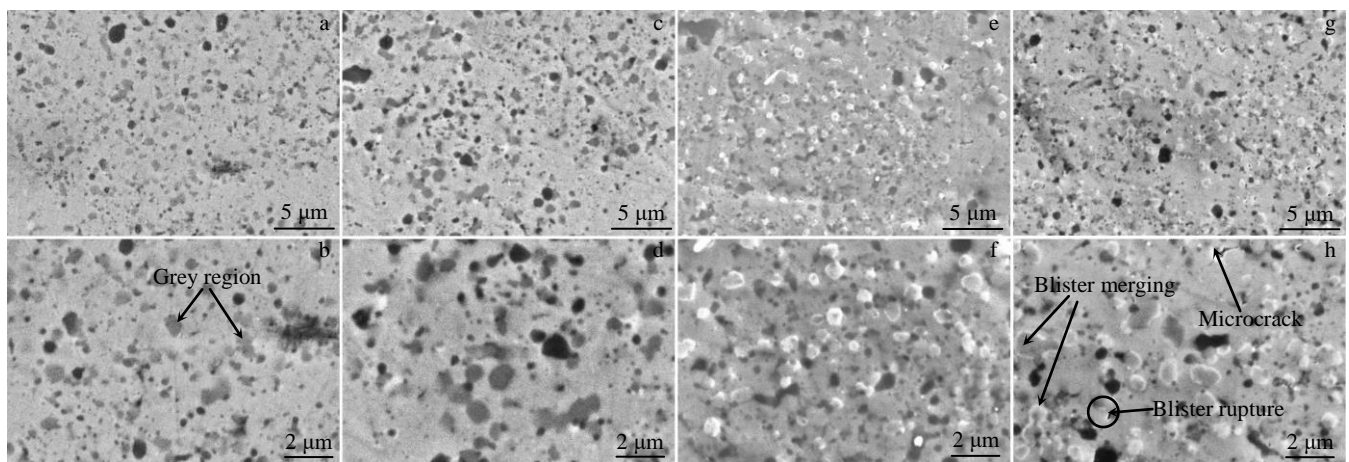


图 5 CrMn0.3FeVCu0.06 合金在 500 K 及不同剂量 D 等离子体辐照后的 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of CrMn0.3FeVCu0.06 alloy samples irradiated at 500 K and different doses of D plasma: (a, b) D0, (c, d) D1, (e, f) D2, and (g, h) D3

表 3 D0 样品中灰黑色区域的 EDS 分析结果

Cr	Mn	Fe	V	Cu
8.20	38.51	2.89	49.08	1.32

所减少。此外,从图 5 的 D3 样品形貌可以看出,临近的气泡之间已经出现相互融合现象,且部分融合后的大气泡发生破裂,这些破裂后的气泡孔洞可以连接起来,引起微裂纹的出现。

根据 Luo 等人的研究^[9],在一定的辐照温度和入射能量下,要在合金内部产生辐照气泡需要一个临界辐照剂量 Φ_{cr} ,只有高于 Φ_{cr} ,在合金内的空位处聚集的 D 才会驱动空位的长大,而形成鼓泡。由于只有当辐照剂量达到 $4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 后,才能在合金基体上观察到气泡,因此,对于 CrMn0.3FeVCu0.06 合金,在 500 K 和 40 eV 下引起鼓泡的剂量为 $2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2} < \Phi_{cr} < 4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 。当辐照剂量达到 $1.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ 时,可以明显看到气泡融合、破裂以及微裂纹的出现,且气泡数量因融合和破裂而减少。可以推断,对于 CrMn0.3FeVCu0.06 合金,在 $1.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ 的辐照剂量下,气泡尺寸的长大已经饱和,继续增大辐照剂量只会导致气泡的融合破裂,而不会引起气泡的明显长大。根据 Evans 等人的研究^[10],在一定辐照剂量下气泡尺寸出现饱和现象主要与气泡厚度、气泡表面张力以及材料屈服强度有关。对于 CrMn0.3FeVCu0.06 合金,在 40 eV/500 K/ $1.0 \times 10^{26} \text{ m}^{-2}$ 的辐照条件会引起辐照气泡的明显破裂。

图 6 为 CrMn0.3FeVCu0.06 合金在不同温度下的 D 等离子体辐照表面形貌,其中辐照剂量固定为 $4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$,入射能量为 40 eV。对于 D4、D2 和 D5 3 个样品,辐照温度分别为 360、500 和 550 K。可以看出,3 种辐照条件下都产生了气泡,但随着辐照温度的增高,气泡尺寸少许减小,且气泡数量随温度的升高呈下降的趋势,这是由于随着辐照温度的升高,D 在 CrMn0.3FeVCu0.06 合金中的滞留量降低。根据 Ogorodnikova 等人^[11]对多晶 W 中 D 等离子体辐照的研究指出,D 滞留量与辐照温度呈抛物线关系,在低温度区间先随着温度的升高而增加,在 400~500 K 时滞留量达到最大值,然后在高温区间随着温度的升高而降低。因此,对于 CrMn0.3FeVCu0.06 合金辐照试验所采用的温度(360、500 和 550 K)正处于该材料的高温区间,D 滞留量以及气泡数量随温度的升高而减小。合金在高温区间的辐照温度效应主要由以下 2 个原因引起:(1)随着辐照温度的升高,D 原子的扩散速度加快,往合金内部扩散加快,在合金表面处的 D 浓度降低,从而减少了气泡的产生;(2)随着温度的升高,合金内部的缺陷会发生复合、消失,缺陷密度减小,使得捕获 D 原子的陷阱密度降低,气泡的形核位置减少,也导致了气泡密度的下降。

根据上述讨论可知,粉末冶金制备的 CrMn0.3FeVCu0.06 合金在 D 等离子体辐照下,当辐照剂量升高至 $4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 时才出现鼓泡,随着辐照剂量的继续增加,由于气泡的出现融合和破裂,合金表面的气泡尺寸虽然增大,但数量减少。表 4 所示为本研究

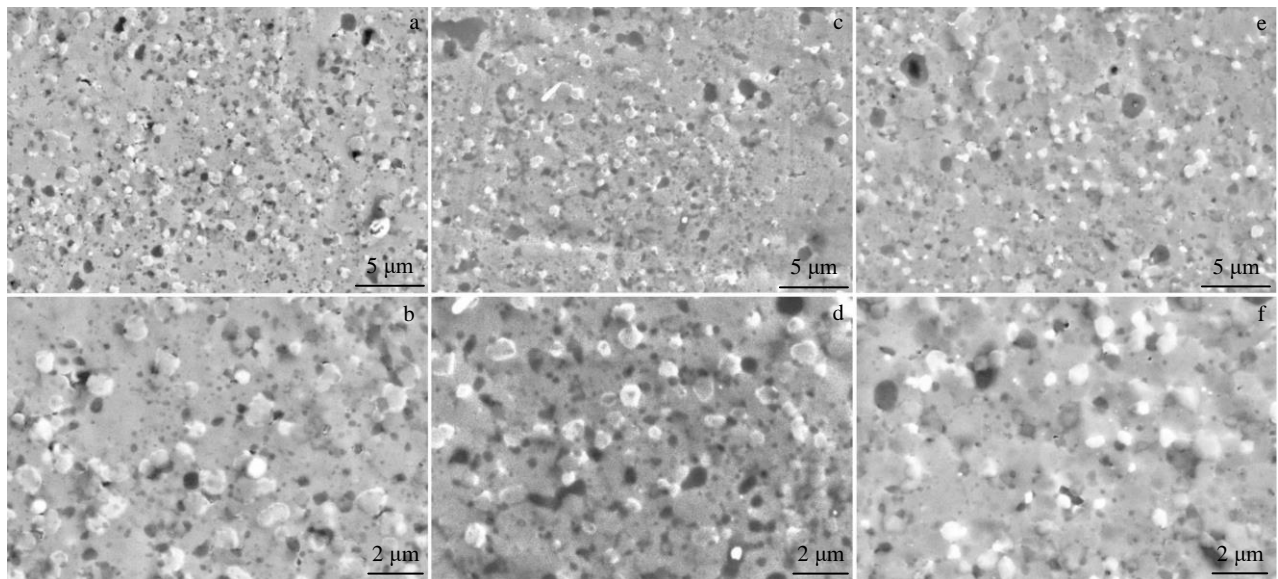
图 6 CrMn0.3FeVCu0.06 合金在 $4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 剂量及不同温度 D 等离子体辐照后 SEM 形貌Fig.6 SEM morphologies of CrMn0.3FeVCu0.06 alloy samples irradiated by $4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ dose of D plasma at different temperatures: (a, b) D4, 360 K; (c, d) D2, 500 K; (e, f) D5, 550 K

表 4 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金与多晶钨的 D 等离子体辐照性能对比

Table 4 Comparison of D plasma irradiation properties between CrMn0.3FeVCu0.06 HEA and polycrystalline tungsten

Alloy	Flux density/ $\times 10^{22}$ $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Incident energy/eV	$\Phi_{\text{cr}}/\times 10^{25} \text{m}^{-2}$
CrMn0.3FeVCu0.06	1	40	$2.0 < \Phi_{\text{cr}} < 4.0$
Polycrystalline tungsten ^[9]	1	38	$0.1 < \Phi_{\text{cr}} < 1.0$

CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金与多晶钨的 D 等离子体辐照性能对比^[9], 后者为核聚变堆面向等离子体候选材料。可以看出, 在相同束流密度、相近的入射能量下, CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金中出现气泡的临界辐照剂量远大于多晶钨出现气泡的临界辐照剂量, 因此, 从抗辐照鼓泡方面来看, 本研究 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金的辐照性能要优于多晶钨。

2.3 D 等离子体辐照剂量、温度对合金力学性能的影响

等离子体辐照与中子辐照不同之处在于等离子体辐照所产生的辐照损伤区域较浅, 根据已报道的研究^[12,13], 对于低能量 D 等离子体辐照, D 等离子体在金属表面的注入深度只有几个纳米, 但它通过扩散在金属内部产生的损伤深度远远大于该注入深度, 可以达到几个微米的深度。自从 1986 年 Zinkle 和 Oliver 发表了第 1 篇用纳米压痕技术表征辐照后材料硬度的文章后, 纳米压痕技术开始广泛应用于辐照材料的力学性能表征。

为了研究不同辐照剂量、温度对 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金力学性能的影响, 本研究采用纳米压痕技术表征合金力学性能的变化, 其中最大载荷选择为 20 mN, 以确保压痕深度落在 D 等离子体辐照的影响深度范围内。图 7 和图 8 所示为 D0~D5 合金样品的纳米压痕测试载荷-位移曲线, 每个样品测试 2 次, 表 5 为对应于图 7 和图 8 的纳米硬度结果。从图 7 可以看出, 在相同辐照温度 (500 K) 下, 随着辐照剂量的增大, 合金的硬度逐渐升高。对比未辐照样品, 当辐照剂量为 $2.0 \times 10^{25} \text{m}^{-2}$ 时, 合金硬度不但没增加, 反而降低, 这与高温下辐照缺陷和合金中本征缺陷的复合、消失有关。当辐照剂量增至 $4.0 \times 10^{25} \text{m}^{-2}$ 时, 辐照后的硬化效应才明显出现, 合金硬度高于未辐照样品。当剂量为 $1.0 \times 10^{26} \text{m}^{-2}$ 时, CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金的纳米硬度升高了约 0.7 GPa。图 8 所示为在 $4.0 \times 10^{25} \text{m}^{-2}$ 的辐照剂量下辐照温度对合金纳米硬度的影响, 可以看出, 随着辐照温度的升高, 合金的硬度降低, 但都高于未辐照样品的硬度, 这说明辐照硬化效应随温度的升高而降低, 在 360 K 时

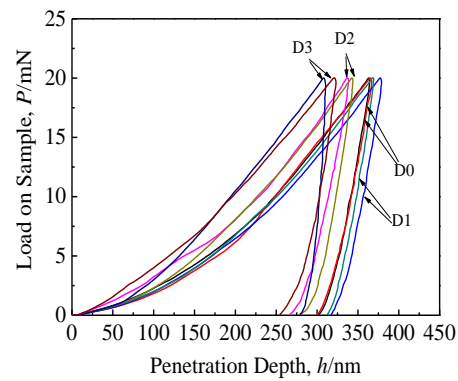


图 7 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金在不同剂量的 D 等离子体辐照后的纳米测试 P-h 曲线

Fig.7 Nano-indentation measurements (P-h curve) of CrMn0.3FeVCu0.06HEA irradiated by different doses of D plasma

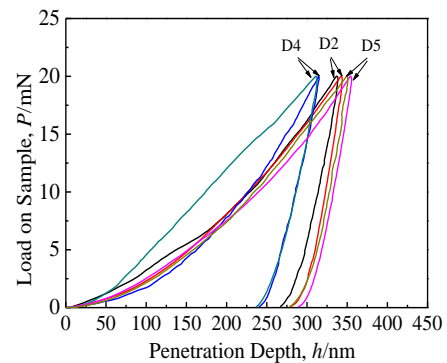


图 8 CrMn0.3FeVCu0.06 高熵合金在不同温度的 D 等离子体辐照后的纳米测试 P-h 曲线

Fig.8 Nano-indentation measurements (P-h curve) of CrMn0.3FeVCu0.06HEA irradiated by D plasma at different temperatures

表 5 未辐照与辐照后 CrMn0.3FeVCu0.06 合金样品纳米硬度对比

Table 5 Nano-hardnesses (GPa) of unirradiated sample and irradiated CrMn0.3FeVCu0.06 alloy samples (tested twice)

Sample	D0	D1	D2	D3	D4	D5
First	6.177	5.710	7.088	7.330	8.741	6.419
Second	6.292	5.865	6.814	7.524	8.659	6.601

引起合金硬度的升高量为 2.4 GPa, 这与 Singh 等人的研究结果一致^[14]。

从晶体学理论可知, 辐照引起的各种力学性能的变化都是由辐照诱导的硬化造成的^[15]。辐照硬化可分为 2 种: 第 1 是源硬化, 由于辐照点缺陷对位错会产生钉扎作用, 使位错开动的初始应力增加, 位错滑移困难; 第

2 是摩擦硬化, 当位错开动以后, 辐照产生的位于滑移面上的缺陷会阻碍位错的运动, 使得滑移所需的应力增加。可以看出, 辐照硬化效应主要是通过缺陷对位错的阻碍作用造成的。Singh^[14,16,17]、Fabritsiev 和 Pokrovsk^[18]等人的研究指出, 辐照缺陷的密度与辐照剂量及温度的高低有密切的关系, 辐照温度和辐照剂量对合金内产生的点缺陷数量, 以及点缺陷聚集成辐照缺陷团的形态、数量、大小、分布和其稳定性都有直接影响, 从而造成不同的硬化效应。随着剂量的增大, 晶格原子受轰击的概率增高, 产生的点缺陷增多, 进而形成的辐照缺陷数量增加, 使得辐照硬化效应增大^[14]。相反, 随温度的升高, 辐照缺陷的自愈合能力增大, 点缺陷发生融合、消失, 对位错的钉扎效应降低, 导致辐照硬化效应急剧减小^[19,20]。

值得注意的是, 在 500 K 下, 当辐照剂量为 $2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$ 时 (D1 样品), 由于辐照剂量较小, 由辐照产生的点缺陷密度较小, 且高温下缺陷的复合速度较快, 合金没有出现鼓泡以及辐照硬化效应, 相反由于高温下缺陷的回复作用 (类似于低温回火), 合金硬度相比于未辐照合金出现少许下降。但随着剂量的提高 (D2 和 D3 样品), 辐照产生的缺陷数量明显高于高温下缺陷复合的数量, 合金硬化作用越来越明显。对比辐照剂量和温度对合金硬度的影响可知, 合金硬度随剂量的增加变化幅度不大, 但对温度的变化较敏感, 这主要由高熵合金独特的组织结构造成: (1) 高熵合金中存在严重的晶格畸变, 本身缺陷浓度较高, 在高剂量辐照后合金中的点缺陷浓度容易饱和, 提高剂量不会明显增加合金内部的缺陷浓度, 因此, 随着剂量的增加, 辐照硬化效应变化不明显; (2) 高熵合金中存在迟滞扩散效应, 温度对缺陷的复合、湮灭起到决定性的作用, 在较低的辐照温度下 (360 K), 辐照产生的缺陷移动困难, 不会发生合并、消失, 合金中的缺陷浓度较高, 硬化效应明显, 但随着温度的提高 (500~550 K), 高浓度缺陷可以发生移动、复合, 缺陷浓度降低, 硬化效应显著降低。

3 结 论

1) 采用粉末冶金制备的 CrMn0.3FeVCu0.06 合金由 bcc 相固溶体和 fcc 相颗粒组成, 且由于合金的晶粒尺寸和第二相颗粒的尺寸较小, 晶界强化和弥散强化效应有效地提高了合金的强度和硬度, CrMn0.3FeVCu0.06 合金具备较高的强度和优异的塑性。

2) 对于 CrMn0.3FeVCu0.06 合金, 在 500 K 和 40 eV 下引起鼓泡的临界辐照剂量: $2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2} < \Phi_{cr} < 4.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, 远大于面向等离子体候选材料多晶钨中出现气态的临界辐照剂量。

3) 辐照温度和剂量对 CrMn0.3FeVCu0.06 合金辐

照硬化效应的作用呈相反的关系, 随着辐照剂量的增大, 合金的硬度逐渐升高, 随辐照温度的升高, 合金的硬度逐渐降低, 且合金的辐照硬化效应对温度变化更敏感。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Jiang H, Jiang L, Han K *et al. Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2015, 24(12): 4594
- [3] Zhao Haichao(赵海朝), Qiao Yulin(乔玉林), Lian Xiubing(梁秀兵) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1457
- [4] Tsai M H, Yeh J W. *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107
- [5] Fan Yuhu(范玉虎), Zhang Yunpeng(张云鹏), Guan Hongyan(关红艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(6): 1127
- [6] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [7] Troparevsky M C, Morris J R, Kent P R C *et al. Physical Review X*[J], 2015, 5(1): 011 041
- [8] Williamson G K, Smallman R E. *Acta Crystallographica*[J], 1954, 7(8-9): 574
- [9] Luo G N, Shu W M, Nishi M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2005, 347(1-2): 111
- [10] Evans J H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1980, 93(10): 745
- [11] Ogorodnikova O V, Roth J, Mayer M. *Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(3): 199
- [12] Wang W, Roth J, Lindig S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 299(2): 124
- [13] Tokunaga K, Doerner R P, Seraydarian R *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307-311: 126
- [14] Singh B N, Horsewell A, Toft P *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 224(2): 131
- [15] Xia S Q, Wang Z, Yang T F *et al. Journal of Iron and Steel Research (International)*[J], 2015, 22(10): 879
- [16] Singh B N, Foreman A J E, Trinkaus H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1997, 249(2-3): 103
- [17] Singh B N, Edwards D J, Toft P. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2001, 299(3): 205
- [18] Fabritsiev S A, Pokrovsky A S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370(10): 977
- [19] Luo Laima(罗来马), Xu Mengyao(徐梦瑶), Zan Xiang(管祥) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2406
- [20] Fabritsiev S A, Pokrovsky A S. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 417(1-3): 940

Microstructure and Irradiation Properties of CrMn_{0.3}FeVCu_{0.06} High Entropy Alloy

Song Ruokang¹, Zhang Lin²

(1. Beijing System Design Institute of Electro Mechanic Engineering, Beijing 100854, China)

(2. Bgrimm MTC Technology Co., Ltd, Beijing 102628, China)

Abstract: A CrMn_{0.3}FeVCu_{0.06} high entropy alloy (HEA) was prepared by powder metallurgy technology. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were employed to characterize the phase formation and microstructure of the milled powders and sintered bulk CrMn_{0.3}FeVCu_{0.06} HEA. It was found that the sintered bulk CrMn_{0.3}FeVCu_{0.06} high-entropy alloy exhibits a dual-phase structure of bcc structured matrix and fcc particles. The bulk CrMnFeVTi HEA exhibits high values of compressive strength and ductility due to grain boundary strengthening and precipitate strengthening. In addition, effects of fluence and temperature on surface morphology and mechanical properties of the CrMn_{0.3}FeVCu_{0.06} HEA, irradiated by low energy high flux deuterium (D) plasma beams, were systematically investigated. When irradiation conditions were set as 500 K, 40 eV and $1 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, the critical fluence for blistering in the CrMn_{0.3}FeVCu_{0.06} HEA is higher than $2.0 \times 10^{25} \text{ m}^{-2}$, which is much larger than the critical fluence in polycrystalline tungsten with similar irradiation conditions. It can be seen that the CrMn_{0.3}FeVCu_{0.06} HEA has better irradiation resistance than polycrystalline tungsten in terms of D retention or inhibiting blister formation. The hardness of the alloy gradually increases with the increase of deuterium fluence, but decreases with increasing irradiation temperature. Due to severe lattice-distortion and sluggish diffusion effects HEA, the irradiation hardening in CrMn_{0.3}FeVCu_{0.06} HEA is more sensitive to the change of irradiation temperature.

Key words: high-entropy alloy; powder metallurgy; plasma irradiation; blistering; irradiation hardening

Corresponding author: Song Ruokang, Ph. D., Beijing System Design Institute of Electro Mechanic Engineering, Beijing 100854, P. R. China, E-mail: songruokang@163.com