

热处理态 MoNbVTa 系难熔高熵合金的组织演化与力学性能

郭威^{1,2,3}, 祝梦媛^{1,2}, 郑伟杰^{1,2}, 赵世阳^{1,2}, 赵觅⁴, 吴树森^{1,2}

1. 华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北武汉 430074
2. 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430074
3. 深圳华中科技大学研究院, 广东 深圳 518057
4. 华中科技大学航空航天学院, 湖北 武汉 430074

摘要: 本文通过调控热处理工艺系统研究了不同退火温度与保温时间下 MoNbVTa_{0.5} 难熔高熵合金微观组织与力学性能的演化规律。研究发现, 退火时间为 24 h 时, 随退火温度的升高, 合金组织均匀化程度提升。然而在 1500 °C以上退火时合金析出富(Nb,Ta)相, 劣化了合金塑性。当退火温度为 1400 °C时, 随保温时间的延长, 合金屈服强度不断升高, 而塑性应变因析出相钉扎效应呈现先升后降趋势。1300 °C下 24 h 均匀化退火后合金实现强度-塑性协同提升, 屈服强度提高至 1530 MPa, 室温塑性变形量达 9.2%, 相比铸态时提高了 58.6%。

关键词: 难熔高熵合金; 热处理工艺; 微观组织; 力学性能

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52201075); 湖北省自然科学基金资助项目(2023AFB798); 深圳市科技计划资助项目(JCYJ20220530160813032, JCYJ20240813153421029)

通信作者: 赵觅, 副教授; 电话: 17508640660; E-mail: zhaomi2018@hust.edu.cn

在航空航天发动机热端部件、核聚变堆第一壁等极端服役环境中, 传统镍基高温合金因熔点限制(通常<1400 °C)已难以满足新一代装备对材料耐高温性能的严苛需求。难熔高熵合金(Refractory High-Entropy Alloys, RHEAs)作为近年来发展的新型超高温结构材料, 凭借其高混合熵效应赋予的固溶体稳定性、难熔金属组元带来的优异高温强度, 成为国际材料学界的研究热点^[1-8]。特别是在优化合金力学性能方面, 国内外研究者做出了广泛而深入的探索。例如, Senkov 等人开发出具有优异高温力学性能的 MoNbTaW 和 MoNbTaWV^[9,10], 并使用轻质 Hf、Zr 和 Ti 代替 W、Mo 和 V 获得了比强度更高的 HfNbTaTiZr、HfMoNbTaTiZr 高熵合金^[11,12]。Yao 等人^[13]提出用 V 元素代替 MoNbTaW 中的 W 可提高材料泊松比, 从而提高合金室温塑性变形能力。

由于难熔高熵合金的组成元素一般具有较高的熔点, 通过真空电弧熔炼制备的合金在凝

固过程中易产生成分偏析以及较大内应力，需通过热处理工艺均匀化其微观组织并消除内部偏析^[14-23]。吴长军等^[24]采用电弧熔炼法制备了 FCC 型 $\text{Co}_x\text{FeMnNi}_{3-x}$ 高熵合金，并研究了不同退火温度下合金组织演变与耐蚀性变化规律，发现 1000 °C 退火后合金组织由等轴晶组成，耐蚀性提高。Wu 等^[25]研究发现 1000 °C 退火后的 $\text{Al}_7\text{Cr}_{20}\text{Fe}_x\text{Ni}_{73-x}$ ($x = 13-66$) 合金由于 B2 颗粒的沉淀使 FCC 相中的 Al 含量降低，导致合金硬度降低。温立哲等^[26]通过真空熔炼和激光熔覆技术制备块体与涂层状 $\text{Al}_2\text{Ni}_2\text{TiCoCrCu}_{0.5}\text{FeMo}$ 高熵合金，并进行了 773 K 的退火处理，发现退火后块体和涂层样品硬度分别下降 6.4% 和 2.1%，晶格常数也有一定减小。Gangireddy 等^[27]研究了铸态、低温退火态与高温退火态下 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的室温拉伸性能，发现通过低温退火和高温再结晶退火均可提高合金延展性。Wang 等^[28]通过研究 $\text{CoCrFeNiW}_{0.5}$ 的组织与力学性能随退火温度的变化发现，随着退火温度的升高，合金先析出针状沉淀增强相，随后增强相在 1200 °C 高温退火后分解，合金力学性能下降。马凯等^[29]发现 $\text{Fe}_{2-x}\text{CrMnAl}_x\text{Cu}$ 高熵合金枝晶组织内部存在 FeAl 析出物，在常温下析出相为脆性相，影响力学性能。当 $x=1.6$ 时，高熵合金的综合性能达到最佳，抗压强度为 1431.52 MPa，变形率为 9.06%。Zhang 等^[30]发现随着退火时间的增加， $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_2\text{Mo}_1$ 高熵合金强度增加，但塑性先增加后降低，位错滑移和孪晶机制相互竞争，影响了塑性变形过程。上述研究表明，热处理对合金力学性能的影响较为复杂，有必要进行系统研究。

本文基于作者前期研究结果^[31]，选用高温力学性能优异的 $\text{MoNbVTa}_{0.5}$ 高熵合金作为研究对象，通过改变均匀化退火温度与保温时间，研究不同热处理工艺条件下合金微观组织与力学性能的演化规律，获得 $\text{MoNbVTa}_{0.5}$ 可实现强塑性协同提升的最佳热处理工艺。

1 实验材料与方法

采用纯度均在 99.95wt% 以上的 Mo、Nb、V、Ta 纯金属原料进行电弧熔炼制备合金锭。随后分别进行 1200 °C-1800 °C 下保温 3 h-24 h 的均匀化退火处理。退火处理在可控气氛超高温炉中进行，炉腔抽至高真空中通入高纯 Ar 气进行保护，升温速率为 10 °C/min，冷却方式为炉冷。

使用型号为 XRD-7000 的 X 射线衍射仪对试样进行物相分析。使用配备有背散射 (BSE) 探头的型号为 GeminiSEM 300 场发射扫描电子显微镜观察试样微观结构及断口形貌，并通过能谱仪 (EDS) 进行成分分析。使用型号为 EPMA-8050G 的电子探针显微分析仪分析试样表面微区成分，测定元素的偏析情况。利用岛津 AG IC-100 kN 材料力学性能试验机测试试样的室温压缩性能，应变速率为 10^{-3}s^{-1} 。采用型号为 430 SVD 的维氏硬度计，对试样的维氏硬度

进行测定。

2 实验结果与分析

2.1 微观组织分析

图1为不同退火温度下MoNbVTa_{0.5}合金的电子探针(EPMA)线扫描波谱分析的数据结果。图1(a)、(b)、(c)分别为1200 °C、1500 °C、1800 °C退火24h后的背散射电子图像与线扫描处元素含量的变化。分析线扫描结果发现,1200 °C退火后合金枝晶组织未发生明显变化,成分偏析依然存在。1500 °C退火后元素扩散速率加快,成分偏析程度减弱,组织成分趋于均匀。1800 °C退火后合金组织基本消除了成分偏析。为进一步评估枝晶组织的元素偏析程度,计算绘制 ΔC ($\Delta C = C_{da} - C_{aver}$)与 ΔT ($\Delta T = T_m - T_m^{mix}$)的相关函数,其中 C_{aver} 为元素的平均浓度, C_{da} 为枝晶臂中心的平均浓度, T_m 是合金元素的熔点, T_m^{mix} 是合金的理论熔化性温度(采用混合物法则进行计算, $T_m^{mix} = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i$,其中 $(T_m)_i$ 是元素i的熔点)。通过结果线性拟合后的斜率大小可得合金偏析程度,即k值越大,微观偏析越剧烈。图1(d)为不同退火温度下MoNbVTa_{0.5}合金 ΔC 与 ΔT 之间的线性关系,可以看出,随着热处理温度升高,拟合直线的斜率不断减小,说明合金组织的成分偏析程度逐渐减弱。这与溶质原子在较高能量驱动下的扩散速率显著增大密切相关。上述结果表明,热处理温度的提高可以一定程度上改善合金的成分偏析,且1800 °C下进行24 h热处理能够基本消除偏析现象。

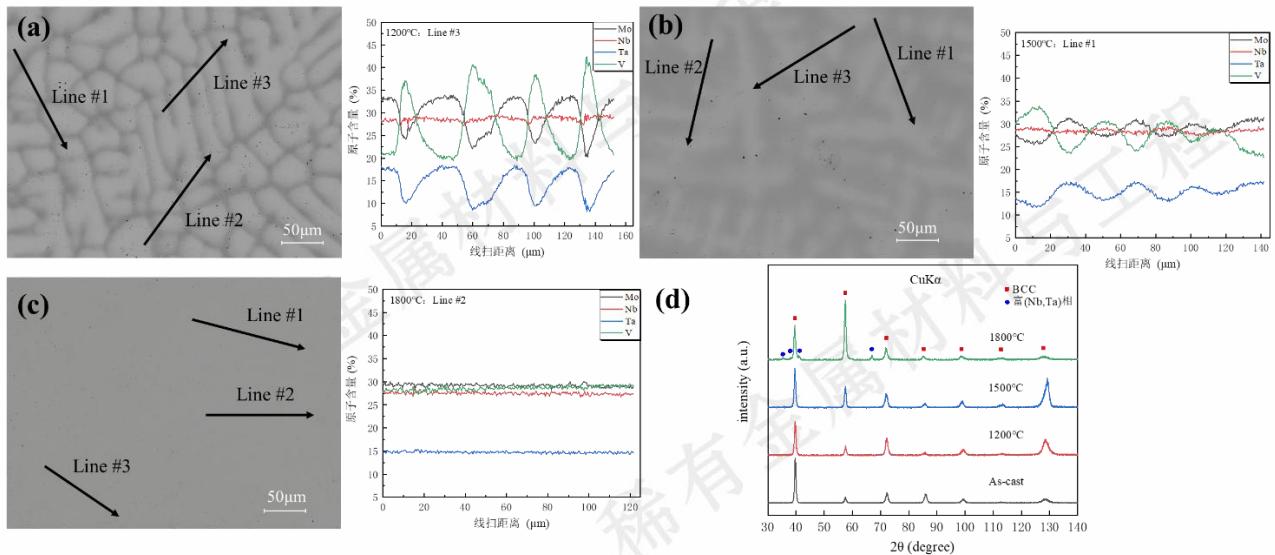


图1 不同退火温度下合金线扫描波谱分析结果: (a) 1200 °C; (b) 1500 °C; (c) 1800 °C; (d) 偏析程度分析

图2为1800 °C下24 h高温退火后MoNbVTa_{0.5}合金的电子探针元素面分布图。从图2(a)中可以看出,固溶体基体中析出了少量条状相,其衬度呈浅灰色。从析出相处元素的偏聚可

判断此析出相为富 (Nb, Ta) 相。类似的富 (Nb, Ta) 小尺寸析出相在 1500 °C下 24 h 退火后的枝晶组织中也弥散分布。造成该富 (Nb, Ta) 相析出的原因可能是退火过程中低熔点 V 原子从枝晶间不断扩散到枝晶中, Mo 原子不断由枝晶向枝晶间扩散, 而枝晶内 Ta 原子由于自身的高熔点限制了其扩散速率。随着枝晶内原子点阵被大量 V 原子占据, Ta 原子与原子尺寸相似的 Nb 原子被排斥, 偏聚后形成亮色析出相。

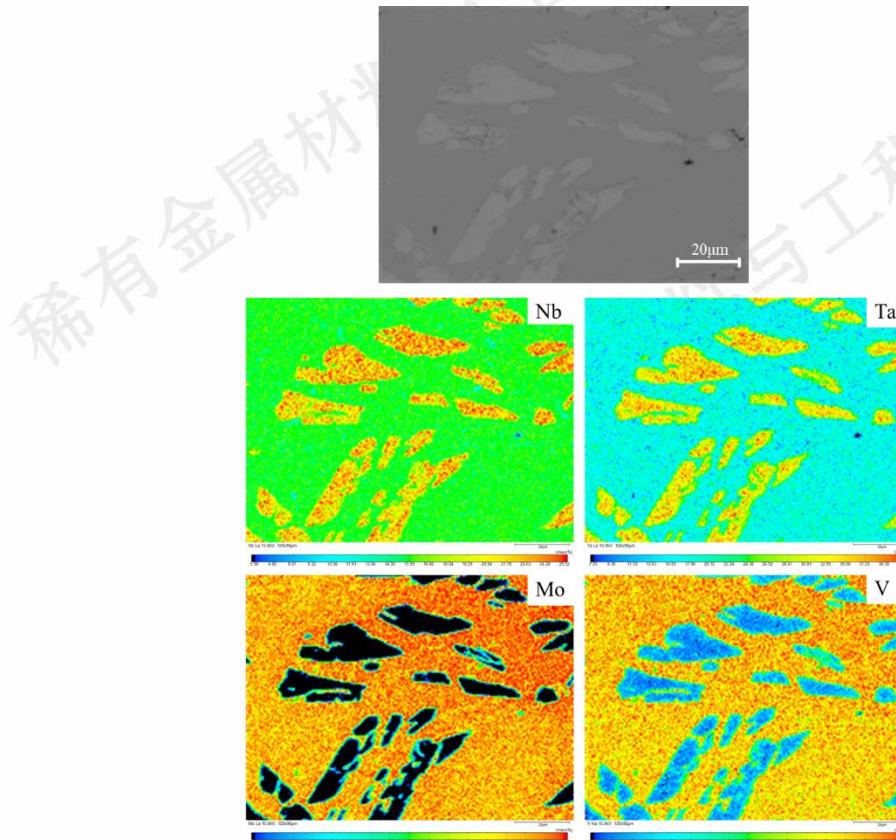


图 2 1800 °C下 24 h 高温退火后 MoNbVTa_{0.5} 合金的元素面分布图

图 3 为合金经过 1200 °C、1500 °C、1800 °C下 24 h 热处理后的 XRD 谱图。结合元素分析结果可以发现, 合金相结构在 1200 °C的退火温度下始终保持为单相 BCC 结构, 证明其组成相在 1200 °C以下的热稳定性优异。而 1500 °C退火时析出相尺寸较小, 含量较少, XRD 未能检测出对应的衍射峰。随着退火温度达到 1800 °C时, 析出相长大, 含量增多, XRD 图谱中出现亮色富 (Nb, Ta) 析出相的衍射峰。

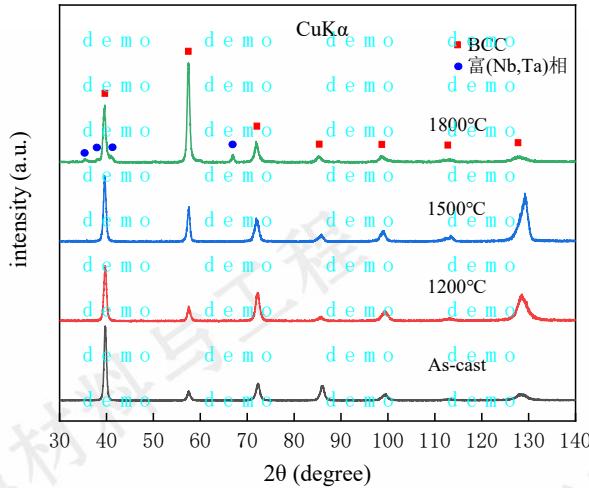


图 3 不同退火温度下 MoNbVTa_{0.5} 合金的 XRD 谱图

2.2 力学性能

图 4 为不同退火温度处理后合金的力学性能。由图 4 (a) 的合金显微硬度可以看出，随着退火温度的升高，合金维氏硬度值不断增加。由于高温下元素扩散，原子尺寸错配加剧了晶格畸变。图 4 (b) - (c) 为合金室温力学性能。退火温度为 1200 °C 时，合金屈服强度相比铸态略有下降，室温塑性变形量显著提高到 8%，相比铸态提高了 37.9%；退火温度为 1500 °C 时，合金屈服强度明显升高，而塑性显著降低；退火温度为 1800 °C 时，合金屈服强度相比铸态略有升高，此时发生脆性断裂。1200 °C 下退火 24 h 显著提高了材料的塑性，而过高的退火温度会削弱合金材料的塑性变形能力，这可能与晶粒长大及析出相形成有关。

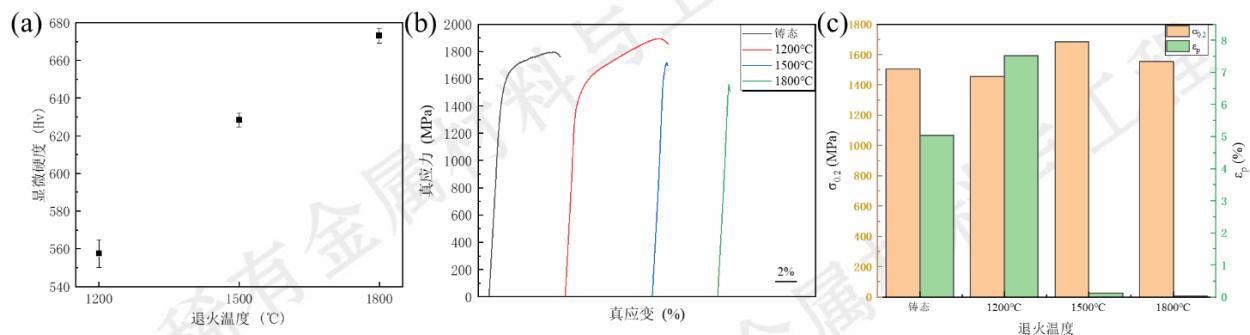


图 4 不同退火温度下 MoNbVTa_{0.5} 合金的力学性能：(a) 显微硬度；(b) 真应变-真应力曲线；(c) 屈服强度与塑性变形量的关系

上述结果表明经过 1500 °C 退火后材料力学性能降低，因此进一步细化温度梯度，对合金进行 1300 °C 及 1400 °C 下 24 h 的均匀化退火处理。图 5 为上述退火温度下的合金力学性能，可以看出，随着退火温度从 1200 °C 升高到 1400 °C，合金的屈服强度不断升高，这是由于元素扩散后，原子尺寸错配使晶格畸变加剧造成的；室温塑性随着退火温度的升高先增加后降

低，在1300 °C的退火温度下达到了9.2%的塑性变形量，相比铸态时提高了58.6%。

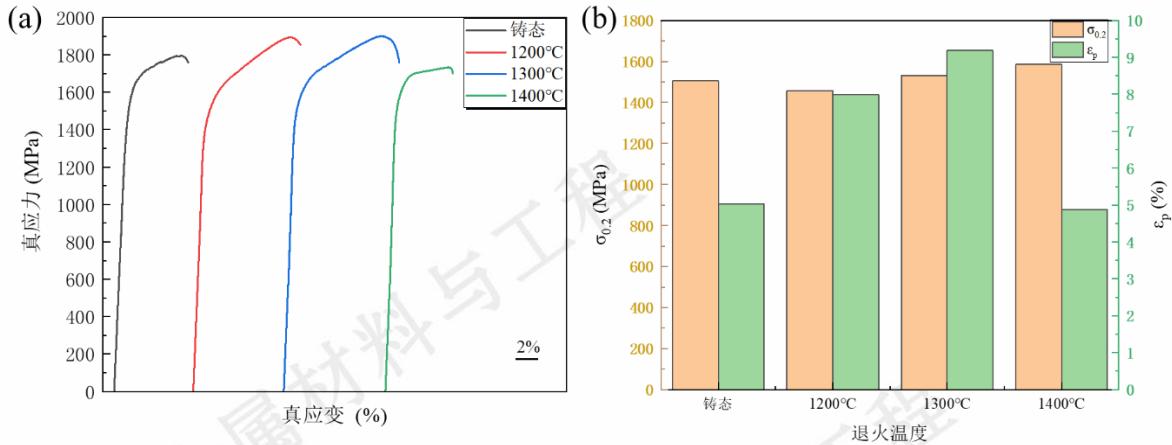


图 5 优化退火温度后 MoNbVTa_{0.5} 合金的力学性能：(a) 真应力-真应变曲线；(b) 屈服强度与塑性变形量的关系

上述结果表明1300 °C下24 h高温退火后合金展现出最佳的室温力学性能。1400 °C下24 h高温退火后合金虽然屈服强度提升，但室温塑性变形能力下降，这可能与保温时间有关。因此，在退火温度为1400 °C时，采用不同退火保温时间(3 h, 6 h, 9 h, 12 h, 24 h)，研究合金力学性能的变化规律。如图6所示，随着保温时间的延长，合金屈服强度不断升高，塑性变形量先增加后减小，在保温时间为9 h时达到最优，塑性变形量~7.5%。通过对1400 °C下24 h热处理样品的压缩断口形貌观察(如图7所示)，发现断口表面弥散分布着细小析出相。根据图7(a)中A、B两处的EDS分析结果可知，断口表面的粒状析出相为富(Nb, Ta)相，与1800 °C退火时合金的元素面分布结果相符。均匀化退火过程中枝晶偏析程度逐渐降低，屈服强度与塑性随之不断升高，但较长的保温时间导致析出相形成与长大，影响了合金的室温塑性力学性能。析出相较小时，由于其钉扎效应，会在位错滑移路径形成阻碍，引起合金屈服强度的不断提升。当富(Nb, Ta)析出相尺寸逐渐增大，相界面处位错阻力增大，产生位错塞积，引发应力集中，导致塑性下降。因此，虽然较高的退火温度有助于提高合金屈服强度，但长时保温会在固溶体上形成新相，严重劣化了合金的塑性变形能力，造成1400 °C下长时退火后合金力学性能的下降。

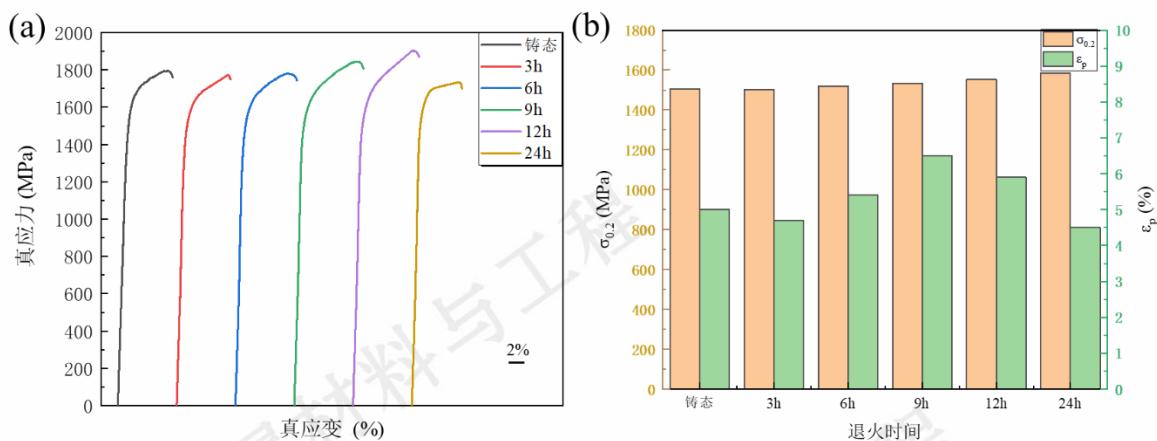


图 6 1400 °C时不同保温时间下 MoNbVTa_{0.5} 合金的力学性能: (a) 真应力-真应变曲线; (b) 屈服强度与塑性变形量的关系

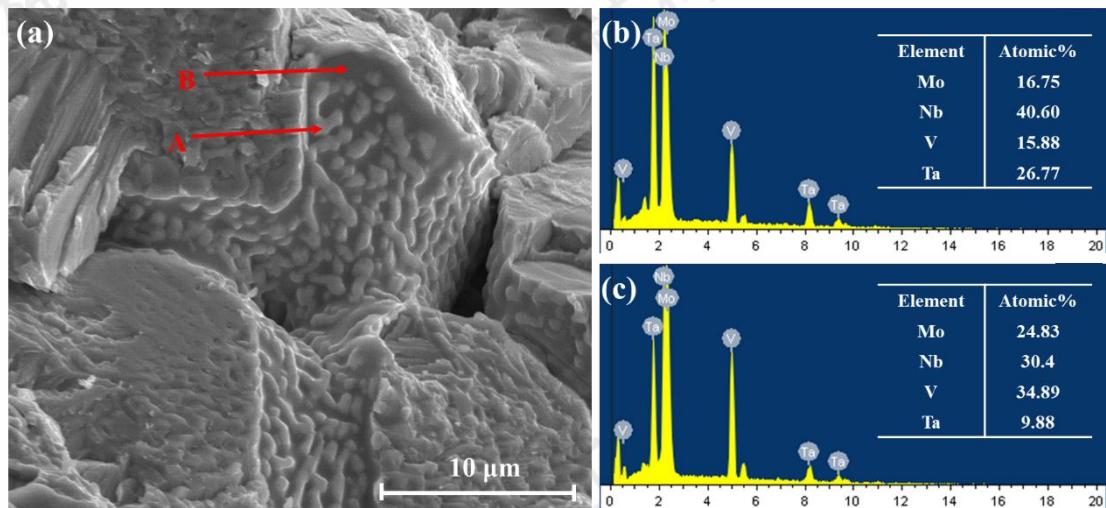


图 7 1400 °C下 24 h 高温退火后的 MoNbVTa_{0.5} 的断口形貌 (a) BSE 图像; (b) A 处的 EDS 分析; (c) B 处的 EDS 分析

3 结论

本文围绕不同热处理工艺条件下 MoNbVTa_{0.5} 系高熵合金微观组织与力学性能的演变规律展开系统研究, 厘清了退火温度、保温时长与微观偏析、强塑性之间的关联规律, 获得了最优化热处理工艺条件, 实现了相比铸态的强塑性协同提升。具体结论如下:

(1) 当保温时间为 24 h 时, 随着退火温度的不断提高, 原子扩散速率加快, 枝晶间区域比例增大, 成分偏析逐渐消除, 最终形成成分均匀的固溶体组织。高温退火虽然可降低合金的成分偏析度, 但伴随着富 (Nb, Ta) 析出相的形成与长大, 其室温塑性显著降低, 甚至发生脆性断裂。

(2) 当退火温度为 1400 °C时, 随着保温时间的不断增加, 合金屈服强度不断升高, 但长时保温下由于细小析出相的形成, 又出现强度降低趋势。在退火时间为 9 h 时达到最佳塑性变形量~7.5 %。

(3) MoNbVTa_{0.5} 高熵合金的热处理工艺在 1300 °C下 24 h 与 1400 °C下 9 h 均匀化退火获得较好的力学性能。其中 1300 °C下 24 h 热处理态合金屈服强度提高至 1530 MPa, 同时室温塑性变形量达 9.2%, 相比铸态时提高了 58.6%。

REFERENCE

- [1] Wei Yaoguang(魏耀光), Guo Gang(郭刚), Li Jing(李静), et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)[J], 2019, 39(5): 82-93.
- [2] Luo Yushi(骆宇时), Zhao Yunsong(赵云松), Liu Zhiyuan(刘志远), et al. Journal of Chongqing University(重庆大学学报) [J], 2016, 39(3): 43-50.
- [3] Peng Haiyan(彭海燕), Kang Zhixin(康志新), Li Xiaozhen(李小珍), et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy(粉末冶金材料科学与工程) [J], 2020, 25(6): 513-519.
- [4] Thirathipviwat P, Song G, Bednarcik J, et al. Progress in Natural Science: Materials International[J], 2020, 30(4): 545-551.
- [5] Khallaf A, M.Bhlol, O.M.Dawood, et al. Journal of Central South University[J], 2022, 29(11): 3529-3543.
- [6] Si J, Liu Q, Ren L, et al. Materials Research Letters[J], 2025: 1-9.
- [7] Ma X, Hu Y, Wang K, et al. China Foundry[J], 2022, 19(6): 489-494.
- [8] Babenko A, Ghasali E, Raza S, et al. Journal of Magnesium and Alloys[J], 2024, 12(4): 1311-1345.
- [9] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, et al. Intermetallics[J], 2011, 19(5): 698-706.
- [10] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, et al. Intermetallics[J], 2010, 18(9): 1758-1765.
- [11] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, et al. Journal of Materials Science[J], 2012, 47(9): 4062-4074.
- [12] Juan C, Tsai M, Tsai C, et al. Intermetallics[J], 2015, 62: 76-83.
- [13] Yao H, Qiao J, Gao M, et al. Entropy[J], 2016, 18(5): 189.
- [14] Cao Leigang(曹雷刚), Wang Fan(王帆), Hou Pengyu(侯鹏宇), et al. Journal of Materials

Engineering(材料工程) [J], 2024, 52(1): 249-258.

[15] Tian Y, Peng S, Chen S, et al. Rare Metals[J], 2022, 41(8): 2877-2885.

[16] Wang Tao(王涛,), Shi Jie(时洁), Pan Hucheng(潘虎成), et al. Foundry(铸造) [J], 2024, 73(9): 1210-1217.

[17] Jiang Shuying (蒋淑英), Lin Zhifeng(林志峰), Xu Hongming(许红明), et al. Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属) [J], 2018, 42(12): 1241-1246.

[18] Miao J, Yao H, Wang J, et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 894: 162380.

[19] Cai Y, Shan M, Manladan S, et al. Materials Characterization[J], 2022, 191: 112137.

[20] Wu Renjun(吴仁君), Zhang Yunyi(张云义), Zhang Fangyang(张方阳), et al. Nonferrous Metals Engineering(有色金属工程)[J], 2023, 13(11): 41-48.

[21] Zhang L, Zhang L, Wang H, et al. Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 831: 142140.

[22] Yu J, Mu R, Qu S, et al. Vacuum[J], 2022, 200: 111039.

[23] Xu T, Chen Q, Ji Li, et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 956: 170179.

[24] Wu Changjun(吴长军), Zhu Fucheng(朱付成), Wang Quan(王权), et al. Materials Reports(材料导报)[J], 2024, 38(18): 204-210.

[25] Wu C, Chen Z, Zeng J, et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2021, 31(3): 734-743.

[26] Wen Lizhe(温立哲), Huang Yuansheng(黄元盛). Special Casting & Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)[J], 2016, 41(8): 29-32.

[27] Gangireddy S, Kaimiao L, Gwalani B, et al. Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 727: 148-159.

[28] Wang P, Wang Y, Cui F, et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 918: 165602.

[29] Ma Kai(马凯), ZhangHuaqian(张华倩), Zhang Wei(张维), et al. (稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(7): 1970-1977.

[30] Pengjie Z, Shuhuan W, Yukun L, et al. Journal of Materials Research and Technology[J], 2021, 15: 2145-2151.

[31] Zheng W, Lü S, Wu S, et al. Materials Science and Engineering A[J], 850 (2022) 143554.

Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Heat-Treated MoNbVTa Refractory High Entropy Alloys

Guo Wei^{1,2,3}, Zhu Mengyuan^{1,2}, Zheng Weijie^{1,2}, Zhao Shiyang^{1,2}, Zhao Mi⁴, Wu Shusen^{1,2}

1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China
2. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China
3. Shenzhen Huazhong University of Science and Technology Research Institute, Shenzhen 518057, Guangdong, China
4. School of Aerospace Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract: The present study systematically investigated the microstructural evolution and mechanical properties of MoNbVTa_{0.5} refractory high-entropy alloys (RHEAs) under varying annealing temperatures and holding times. It reveals that microstructural homogenization improves with increasing annealing temperature at a fixed 24 h of holding time. However, annealing above 1500 °C induces the precipitation of (Nb,Ta)-rich phases, which deteriorates ductility. At 1400 °C, prolonged holding time enhances yield strength, while plastic strain initially increases and then decreases due to the pinning effect of precipitated phases. Notably, homogenization annealing at 1300 °C for 24 h achieves a synergistic improvement in strength and plasticity: the yield strength increases to 1530 MPa, and plastic deformation reaches 9.2%, representing a 58.6% enhancement compared to the as-cast state.

Keywords: Refractory high-entropy alloys; Heat treatment; Microstructure; Mechanical properties

Funding item: National Natural Science Foundation of China (52201075); Natural Science Foundation of Hubei Province (2023AFB798); Shenzhen Science and Technology Program (JCYJ20220530160813032, JCYJ20240813153421029)

Corresponding author: Zhao Mi, Associate Professor; Tel: +86-17508640660; E-mail: zhaomi2018@hust.edu.cn