

$(\text{TiVZrTaW}_x)_{100-y}\text{N}_y$ 低活化难熔高熵合金强度、塑性协同优化

潘熊启玥¹, 漆 陈¹, 张竞赛¹, 张俊生^{1,2}, 陈顺华^{1,2}

(1. 合肥工业大学 机械工程学院, 安徽 合肥 230009)

(2. 合肥工业大学 先进功能材料与器件安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009)

摘 要: 难熔高熵合金大多表现出较高的强度, 但是其室温塑性有限。其强度的提升通常依赖于晶格畸变、固溶强化等, 这会限制位错运动进而降低塑性; 而塑性提升所依赖的强化机制往往会削弱强度强化效果, 因此合金强度、塑性的协同提升一般难以兼顾。为解决这一问题, 本研究设计并制备了 TiVZrTaW_x ($x=5, 10, 15, 20$) 低活化难熔高熵合金, 分析了 W 含量对合金相结构、微观组织以及压缩力学性能的影响, 发现当 W 含量增加至 10% 时, 合金实现了强度和塑性的协同提升, 其硬度、屈服强度和塑性分别为 535.7 HV、1808.85 MPa 和 7.22%。分析其原因, 主要可归因于固溶强化和第二相强化。为进一步提升合金的综合力学性能, 向 TiVZrTaW_{10} 合金中添加了不同含量的非金属元素 N。结果表明 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 难熔高熵合金的强度和塑性同时得到进一步提升, 其中 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{98.5}\text{N}_{1.5}$ 合金的硬度、屈服强度和塑性分别达到 605.8 HV、2008.66 MPa 和 11.25%。通过 TEM 等分析发现, 其力学性能的提升主要源于第二相强化、压缩变形中基体和第二相的协同变形以及 N 元素掺入引起的间隙强化。

关键词: 难熔高熵合金; 强度; 塑性; 力学性能; 强化机制

中图法分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2331-11

1 引言

难熔高熵合金 (Refractory high-entropy alloy, RHEA) 是一类由多种难熔金属元素作为主要组元的多主元合金。难熔高熵合金通常具有 4 种独特效应, 即迟滞扩散效应、高熵效应、晶格畸变效应以及鸡尾酒效应^[1]。这些效应使其具有比传统合金更为优异的材料性能, 如更高的强度、硬度和弹性模量^[2-4]、优异的耐腐蚀性能、抗辐照性能以及抗氧化性能^[5-7], 因此该类合金在核能、航空航天等工程领域展现出巨大的应用潜力。目前报道的难熔高熵合金常含 Mo、Nb 等高活化元素, 易受辐照损伤从而制约了其在核能领域的实际工程应用。为突破此局限, 低活化难熔高熵合金应运而生, 这类合金避免使用高活化元素以降低辐照损伤, 进而提升其应用于核反应堆的可行性^[8-9]。

在难熔高熵合金体系中, W 元素常作为主要组元之一, 其较高的熔点和强硬的本质特性虽赋予了含 W 难熔高熵合金较高的强度^[10], 但同时也容易导致该类合金具有更大的脆性, 制约其实际的工程应用。例如, $\text{W}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}$ 和 $\text{W}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{V}_{20}$ 难熔高熵合金的

屈服强度分别高达 1058 和 1246 MPa, 而其室温塑性却仅为 1.5% 和 0.5%^[11]。在探索具有优良力学性能的含 W 难熔高熵合金体系过程中, 学者们通过调整元素的类型和配比, 设计、制备出不同的新型合金体系, 并对其力学性能进行调控。现阶段有大量研究表明, W 含量的增加会显著提高难熔高熵合金的强度和硬度, 但也会显著降低其塑性^[12-14]。例如随着 W 含量的增加, $\text{W}_x(\text{TaVZr})_{100-x}$ 难熔高熵合金的屈服强度和硬度分别从 1679 MPa 和 569 HV 提升至 1934 MPa 和 649 HV, 但其塑性却从 3.16% 降低至 1.19%, 表现出典型的强塑性 trade-off, 并且过高的 W 含量甚至会同时降低难熔高熵合金的强度和塑性^[14]。因此, 如何实现含 W 难熔高熵合金强度和塑性的协同提升, 对于促进其实际工程应用至关重要。

为解决强塑性制约关系 (trade-off) 的难题, 学者们开展了诸多研究, 提出了例如调控微观组织^[15]、构建异质结构^[16]等方法, 以获得合金强度和塑性的协同提升。严重的晶格畸变是高熵合金强化机制的核心假设之一, 而组元数量的增加会显著影响合金内部的晶格畸变程度^[17]。Chen 等^[18]通过向 WNbMoTa 合金中添加不同含量的 Zr 元素以加强固溶强化效应和诱导枝晶细化, 实现了

收稿日期: 2025-10-30

基金项目: 国家自然科学基金 (52405468); 先进功能材料与器件安徽省重点实验室自主创新专项 (PA2024GDSK0059)

作者简介: 潘熊启玥, 男, 2001 年生, 硕士生, 合肥工业大学机械工程学院, 安徽 合肥 230009, E-mail: hfutpanxiong@163.com

WNbMoTaZr_x 系合金强塑性的显著同步提升,其中 WNbMoTaZr_{1.0} 合金的屈服强度和塑性分别高达 1618 MPa 和 20%,相较于 WNbMoTa 合金而言,分别提升了 51.2% 和 120.3%。Wang 等^[19]通过在高熵金属间化合物中引入多种原子差异较大的元素制造严重的晶格畸变,实现了强塑性的协同提升。此外,C、N、O、Si 等非金属元素的添加也能促进难熔高熵合金力学性能的提升^[20-23]。例如,Cui 等^[24]在 Nb_{37.5}Ta₂₅Mo_{12.5}W_{12.5}Re_{12.5} 合金中添加 C,发现 C 原子可填充至合金间隙位置,显著提升合金强度并改变相组成。Wan 等^[25]在 NbMoTaW 合金体系中掺入 N,实现了合金室温强度和塑性的同步提升。然而对于含 W 低活化难熔高熵合金而言,非金属元素的引入对其力学性能影响的机制仍认识不够充分,相关机理仍需进一步的探索与研究。

鉴于此,本工作从 9 种难熔金属元素中选择 5 种低活化元素 Ti、V、Zr、Ta 和 W,以及非金属元素 N,设计并制备了 TiVZrTaW_x 和 (TiVZrTaW₁₀)_{100-y}N_y 系列低活化难熔高熵合金,并通过改变 W 和 N 含量协同优化合金的强度和塑性,以期同时提升其强度和塑性,并揭示其变形行为和性能强化机制。

2 实验

选用纯度不低于 99.95% 的 Ti、V、Zr、Ta 和 W 金属原料制备合金锭,其中 (TiVZrTaW₁₀)_{100-y}N_y 系合金中的 N 元素采用 TiN 粉末的形式添加。使用 ISSP-AMF3 钨极电弧真空熔炼炉制备 TiVZrTaW_x 和 (TiVZrTaW₁₀)_{100-y}N_y (x=5, 10, 15, 20, 分别记为 W5、W10、W15、W20 合金;y=0.5, 1.0, 1.5, 分别记为 N0.5、N1.0、N1.5 合金) 难熔高熵合金。为保证合金样品熔炼均匀,每个合金锭都进行至少 12 次熔炼,熔炼完成后随炉冷却到室温。使用 SiC 砂纸对合金样品进行抛光,然后进行物相和微观组织分析。使用 PANalytical X'Pert PRO MPD 固定靶 X 射线衍射仪 (X-ray diffractometer, XRD) 和 SU8020 冷场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 分析合金的相组成、微观结构和元素分布。使用 HV-1000SA 维氏硬度计测量合金的维氏硬度,其中施加载荷为 9.8 N,持续时间为 10 s。采用 Nss C51.105 GL 电子万能试验机 (MTS) 分析合金的室温压缩力学性能,其中实验样品尺寸为 3 mm×3 mm×6 mm,压缩应变速率为 1×10⁻³ s⁻¹。为进一步探索合金的断裂行为并揭示其强塑性提升机制,使用 SU8020 冷场发射 SEM 分析压缩样品断口形貌;使用 F200X 高分辨透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 分析压缩变形样品的变形机制,其中使用 Gatan Model-691 离子减薄仪制备 TEM 样品。

3 结果与分析

3.1 W 含量对 TiVZrTaW_x 难熔高熵合金的影响

3.1.1 TiVZrTaW_x 合金的相组成

经验参数法在难熔高熵合金成分体系设计中较为常见,常用来预测难熔高熵合金的相组成及其结构稳定性^[26]。Zhang 等^[27]通过计算分析定义了高熵合金中固溶体形成参数混合焓 (ΔH_{mix})、混合熵 (ΔS_{mix})、原子半径差 (δ) 的有效范围,认为当同时满足以下条件时,高熵合金中才能形成简单固溶体: δ≤6.6%、-15 kJ/mol≤ΔH_{mix}≤5 kJ/mol 且 12 J/(K·mol)≤ΔS_{mix}≤17.5 J/(K·mol)。这 3 个参数的计算方法如下:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, i \neq j}^n 4c_i c_j \Delta H_{ij} \quad (1)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i/\bar{r})^2} \quad (3)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \quad (4)$$

式中, c_i 和 c_j 分别表示合金中第 i 元素和第 j 元素的原子分数; ΔH_{ij} 是第 i 元素与第 j 元素的混合焓; R=8.3144 J/(mol·K) 是气体常数; r_i 是第 i 元素的原子半径; $\bar{r}$ 是平均原子半径。Guo 等^[28]研究发现,价电子浓度 (VEC) 与高熵合金中形成的相结构之间存在紧密的关系,当 VEC<6.87 时,高熵合金倾向形成体心立方 (bcc) 相,当 VEC≥8 时则倾向形成面心立方 (fcc) 相,而在 6.87≤VEC<8 的区间时, bcc 相与 fcc 相往往共存。高熵合金的 VEC 可使用公式 (5) 进行计算,其中 (VEC)_i 表示第 i 个元素的 VEC 值:

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i \quad (5)$$

为综合评价 ΔS_{mix} 和 ΔH_{mix} 对合金相形成的影响, Yang 等^[29]提出了一个新参数 Ω 用于预测高熵合金的相形成,并指出当 Ω≥1.1 且 δ≤6.6% 时,固溶体相更易于在高熵合金中形成。参数 Ω 的计算方式如下:

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

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (7)$$

式中, T_m 代表合金的熔点; (T_m)_i 代表第 i 个元素的熔点; ΔH_{mix} 和 ΔS_{mix} 由式 (1) 和式 (2) 计算得到。表 1 为 TiVZrTaW_x 合金各经验参数的计算值和熔点。由表可知, 4 种 W 含量不同的合金体系的参数值均位于相关判定标准的取值范围之内。4 种体系的 VEC 值均低于 6.87, 说明该合金体系中更易形成 bcc 结构的固溶体相。同时, 各合金的 Ω 参数值均大于 1.1, 但其原子半径差却都超过 6.6%, 因此, 基于 Yang 等^[29]提出的 Ω-δ 判据可知, 该合金体系中可能存在其他相。

图 1 为 TiVZrTaW_x 合金的 XRD 图谱。结果表明该体系合金为双相 bcc 结构, 通过 Jade 软件分析和相关文献查阅判断其第二相为富钨的 bcc 相^[18]。第二相仅呈现出

表1 TiVZrTaW_x 难熔高熵合金的经验参数计算值和熔点
Table 1 Empirical parameters and melting points of TiVZrTaW_x RHEAs

Alloy	$\Delta S_{\text{mix}}/\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$	$\Delta H_{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\delta/\%$	VEC	Ω	T_{m}/K
W5	12.600	-1.769	6.833	4.575	17.436	2448.36
W10	13.076	-2.678	6.779	4.650	12.278	2513.98
W15	13.312	-3.474	6.711	4.725	9.884	2579.59
W20	13.382	-4.160	6.630	4.800	8.509	2645.20

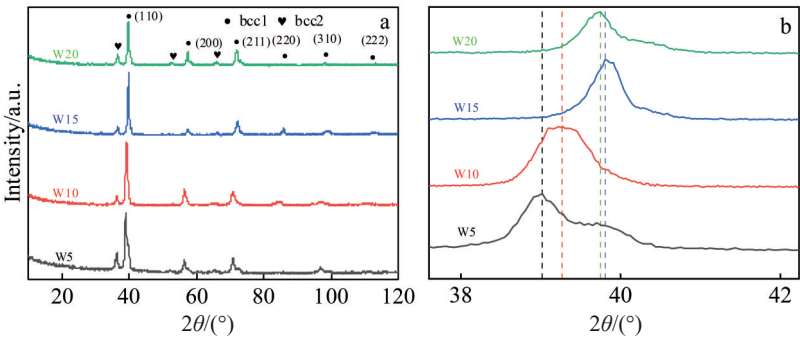


图1 TiVZrTaW_x 难熔高熵合金的XRD图谱及图1a中的(110)衍射峰的放大图
Fig.1 XRD patterns of TiVZrTaW_x RHEAs (a) and magnified (110) peaks in Fig.1a (b)

一个主衍射峰,表明该相在合金中的含量较低,但W5合金中该衍射峰的强度相对较高,表明该相在W5合金中的含量相对较高。放大后的bcc主相(110)衍射峰图像表明,随着W含量的增加,该衍射峰呈现出向更高衍射角移动的趋势,经计算,各合金基体的晶格常数分别为0.32620、0.32417、0.32003、0.32043 nm,表明合金基体的晶格常数随W含量的增加呈现递减趋势。这是因为原子半径相对较小的W元素含量的增加,使合金的平均原子半径减小。同时由于Zr元素含量的降低,第二相衍射峰的强度逐渐降低。

3.1.2 TiVZrTaW_x 合金的微观组织

如图2所示, TiVZrTaW_x 合金的微观组织呈现出明显的枝晶(DR)区域和枝晶间(ID)区域。EDS图谱分析表明,枝晶区表现为W、Ta元素富集,而枝晶间区域表现为Zr元素的明显富集。这种元素偏析现象主要是由于各组成元素的熔点不同,在熔炼后冷却的过程中,熔点较高的元素(如W和Ta)率先凝固形成枝晶结构,而熔点较低的其他元素则分布在其他区域^[30-31]。这种枝晶和枝晶间区域中的元素偏析现象在难熔高熵合金中较为常见,例如 $\text{W}_x(\text{TaVZr})_{100-x}$ ($x=5, 10, 15, 20, 25$)^[14]、

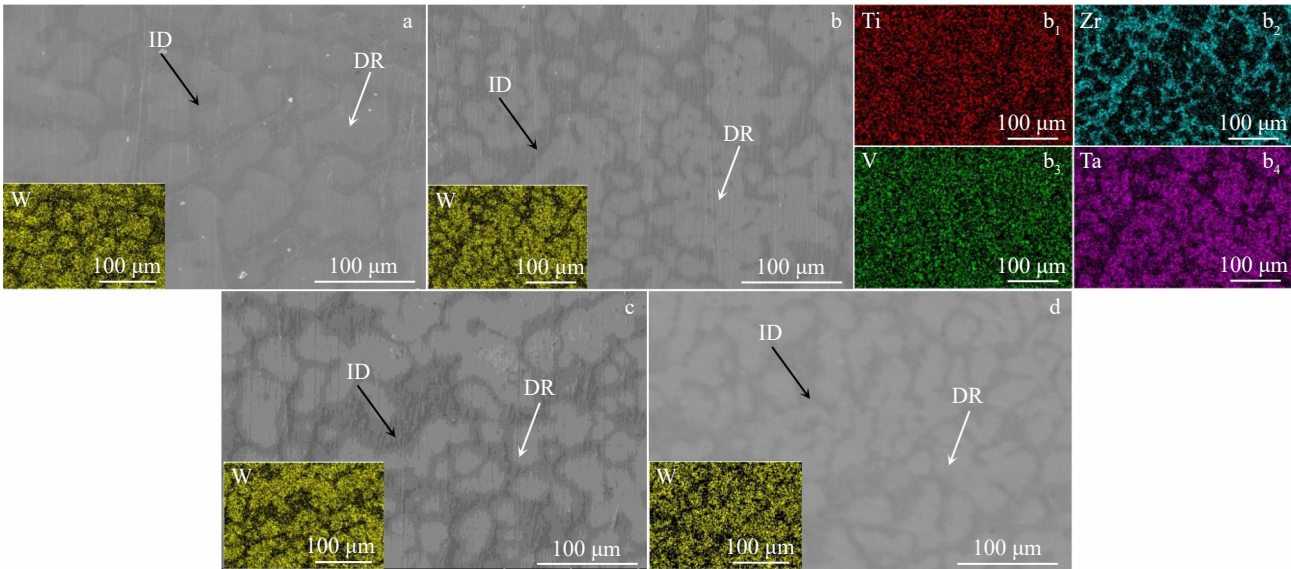


图2 TiVZrTaW_x ($x=5, 10, 15, 20$) 难熔高熵合金SEM照片和EDS面分布图
Fig.2 SEM images and EDS element maps of TiVZrTaW_x RHEAs: (a) $x=5$; (b, b₁-b₄) $x=10$; (c) $x=15$; (d) $x=20$

WNbMoTaZr_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$)^[18] 和 WNbMoTaVZr_x ($x=0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)^[32] 合金中都存在此类元素偏析现象。

3.1.3 TiVZrTaW_x 合金的力学性能

TiVZrTaW_x 难熔高熵合金的维氏硬度及压缩工程应力-应变曲线如图 3 所示, 具体硬度、屈服强度(σ_y)、极限强度(σ_m)和塑性应变(ε_p)实验值见表 2。该体系合金均具有较为优异的力学性能, 这可归因于合金的固溶强化机制和第二相强化机制。随着 W 含量的增加, 合金的硬度、强度和塑性均呈现出先增加后减小的变化趋势, 并最终趋于稳定, 其中 W10 合金表现出最优的力学性能, 其硬度、屈服强度和塑性分别为 535.7 HV、1808.85 MPa 和 7.22%。相较于 W5 合金而言, W10 合金的硬度、屈服强度和塑性分别提升了 17.0%、20.0% 和 90.5%, 实现了三者的同步提升。这一方面可能是由于 W 含量的增加导致晶格畸变效应增强, 进一步增强了合金的固溶强化效果; 另一方面, W 含量的提升使合金枝晶区域面积增加, 其强度和硬度明显高于富集 Zr 元素的枝晶间区域, 使得 W10 具有较高的屈服强度。尽管随着 W 含量的进一步增加, 合金的强度、塑性和硬度并未进一步增加且略有降低, 但相较于 W5 合金, 其余合金(W15 和 W20)的力学性能依然均有所提升。相较于 W10 合金, 进一步提高 W 含量可能使得合金在制备过程中的液态合金流动性降低, 进而导致合金的成分均匀性和微观结构致密度显著降

低^[33]。因此在变形过程中, 合金发生不稳定变形, 表现出较差的力学性能。此外, 由于 W 含量的增加而导致第二相强化作用的减弱(Zr 含量降低导致第二相含量的降低)也可能是造成其力学性能恶化的一个潜在原因^[34]。表 1 中展示的 TiVZrTaW_x 合金体系经验参数中, VEC 参数值与材料本征脆性密切相关。对于 bcc 难熔高熵合金, 数值在 4.5 左右时合金能够维持强度和塑性的良好平衡^[35]。 Ω 参数值可衡量合金体系形成稳定固溶体的能力, δ 参数值代表原子半径差。随着 W 含量的提高, 合金体系的 VEC 不断上升, 倾向于表现出本征脆性; Ω 不断下降, 说明形成稳定单一固溶体的趋势降低, 相稳定性下降; 同时 δ 也略有降低, 说明晶格畸变带来的强化效果也有所减弱^[29]。除此以外, 焓与熵的竞争会影响高熵合金中短程有序与无序结构之间的转变, 进而影响合金的相稳定性以及有序相的形成^[36]。在合金体系中, W 含量越高, 混合焓 ΔH_{mix} 越负, 越倾向于形成短程有序结构。短程有序结构的存在有助于合金在保持塑性的同时提高屈服强度^[37]。W10 合金在保持一定 δ 的同时, 引入了更强的化学结合力, 强度得到提升; 足够高的 Ω 使其具有更强的热力学稳定性, VEC 的变化幅度较小, 仍然处于能够维持 bcc 结构稳定的范围之内, 这些因素有助于其维持良好塑性。因此在多种机制的协同作用下, W10 合金拥有该体系中最优异的力学性能。

为探究 TiVZrTaW_x 合金的塑性变形机制, 选取典型

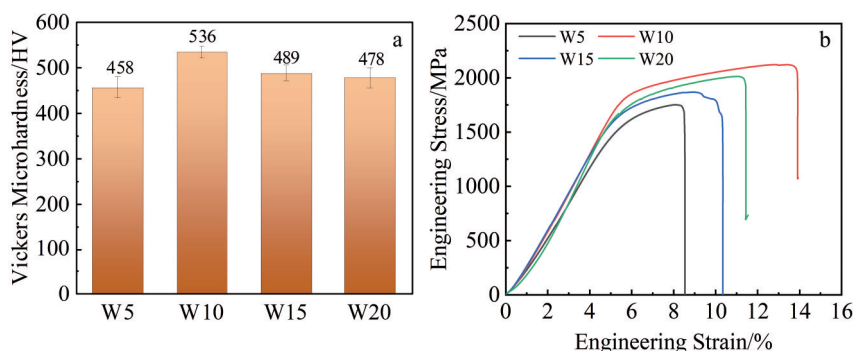


图 3 TiVZrTaW_x 合金的维氏硬度和室温压缩工程应力-应变曲线

Fig.3 Vickers microhardness (a) and compressive engineering stress-strain curves (b) of TiVZrTaW_x RHEAs at room temperature

W5 和 W10 合金为研究对象, 对其断裂形貌进行 SEM 分析, 结果如图 4 所示。W5 和 W10 合金断面上都存在解理台阶和河流花样, 表明合金发生了脆性断裂。解理台阶产生的原因主要是材料受到应力集中或断裂扩展, 进而沿着这些平面发生解理, 最终呈现出阶梯状断裂特征, 这在脆性材料中较为常见^[10]。而河流花样通常是由多个解理裂纹在同一相内相互汇合形成, 呈现出流线状、放射状或扇形纹路, 其形态变化与材料的塑性直接相关。W5 合金中存在的大片放射状河流条纹, 反映出合金局部断裂韧性较低, 裂纹以脆性方式扩展。如图 4c 和 4d 所示,

表 2 TiVZrTaW_x 合金室温下的维氏硬度和压缩力学性能
Table 2 Vickers microhardness and compressive mechanical properties of TiVZrTaW_x RHEAs at room temperature

Alloy	Microhardness/ HV	σ_y /MPa	σ_m /MPa	ε_p /%
W5	458.0±24.5	1506.67±112.96	1670.99±120.04	3.79±1.18
W10	535.7±12.8	1808.85±52.44	2050.3±65.42	7.22±2.03
W15	488.5±17.1	1659.39±76.16	1958.63±89.41	6.22±2.25
W20	478.3±22.4	1571.59±57.57	1787.05±66.90	5.29±1.55

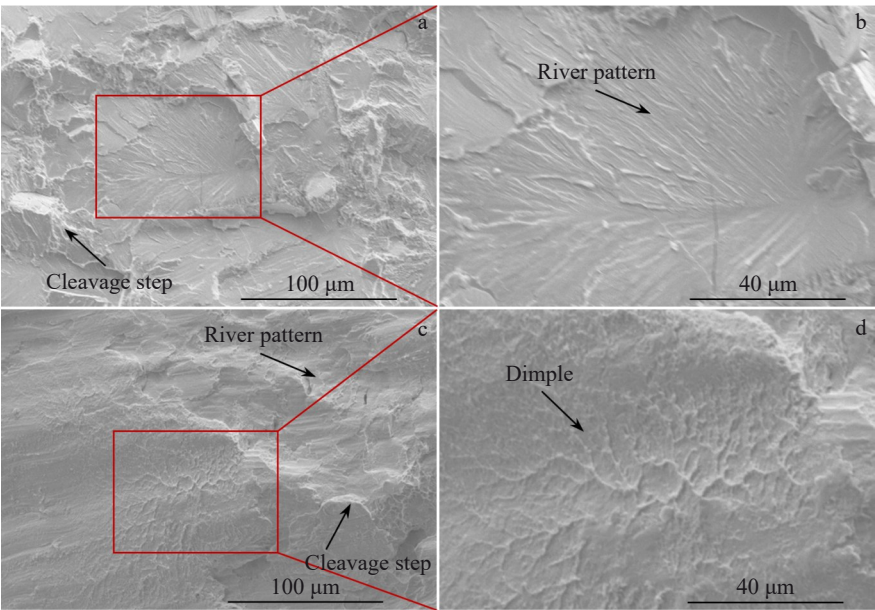


图4 TiVZrTaW_5 和 TiVZrTaW_{10} 合金的断裂形貌及局部放大图

Fig.4 Fracture morphologies (a, c) and corresponding magnified images (b, d) of TiVZrTaW_5 (a–b) and TiVZrTaW_{10} (c–d) RHEAs

在W10合金的断裂面上除了能够观察到解理台阶和河流花样,还能够观察到韧窝。这说明W10合金在压缩断裂前产生了一定程度的塑性变形,相比于W5合金,其塑性得到了明显的提升,这也与压缩曲线测试结果相一致。

对塑性应变量为3%的W5、W10和W15合金进行TEM分析以探究塑性变形机制,其TEM明场图像和EDS图谱见图5。3种不同W含量的样品中都观察到了位错缠结现象,且W10和W15合金中的位错密度比W5合金更高,在后续变形中,位错的阻碍和钉扎效应更强,进而使合金表现出压缩强度的提升^[38]。特别地,在同一应变变量下,只有W5合金样品中出现了裂纹特征,如图5b所示,说明该合金具有最差的塑性,这一结果与其力学性能实验结果一致。通过对W10和W15合金变形样品进行EDS分析,发现位错所在区域主要位于合金的基体中,而Zr富集区域(即第二相区域)中则很少甚至没有位错。从图5e~5g中能够发现,基体中的位错被第二相阻挡在外,这一结果表明在合金变形过程中,第二相可以通过阻碍基体中位错的移动和扩展而使合金的力学性能得以提升^[39]。值得注意的是,W10合金中的位错呈现更加密集有序的矩阵形态,表现为几组互相交叉的平行位错,这有利于位错的持续滑移,进而使得合金能够承受更大塑性应变,避免在压缩过程中过早断裂^[40]。W15合金的位错相比于W5合金更加密集,但是位错在相界面相互缠结,导致位错被钉扎,合金无法产生有效的新位错^[41],所以其塑性虽然均高于W5合金,但相比于W10合金塑性仍有所下降。

3.2 N含量对 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 难熔高熵合金的影响

3.2.1 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金的相组成

为进一步提升合金的 TiVZrTaW_x 系合金的强度和塑性,选择综合性能最优的W10合金为研究对象,通过引入N元素对其性能进行协同优化。表3为计算得到的 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ ($y=0, 0.5, 1.0, 1.5$)合金各经验参数的计算值和熔点。图6为 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金的XRD图谱。可以看出,N元素添加前后,该体系合金的相结构未发生明显改变,均表现为原有的双相bcc结构;然而,随着N含量的增加,第二相主衍射峰的强度逐渐增强,且该相的其他衍射峰也被诱导出现。经过计算,W10、N0.5、N1.0和N1.5合金基体的晶格常数分别为0.324 17、0.324 52、0.323 69和0.348 54 nm,相较于未添加N元素的合金而言,添加N元素的合金基体的晶格常数有所增大。

3.2.2 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金的微观组织

$(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 系合金的微观组织及其对应的EDS面扫描结果如图7所示。可以看出,该体系合金仍呈现出明显的枝晶结构,且W、Ta元素主要集中在枝晶区域,Zr元素主要集中在枝晶间区域,与图2所示结果相似。N含量为0.5%时,合金枝晶结构细化;而增加到1.0%时,合金枝晶结构粗化,且比未添加N的结构更加粗大;而当N含量进一步增加到1.5%时,合金结构再次细化且枝晶结构变得更加密集。特别地,在SEM照片中并未观测到沉淀相,表明N元素的添加可能并未诱导氮化物沉淀的形成。为进一步探究N元素的添加是否诱导纳米沉淀的形成,选取N含量最高的N1.5合金进行TEM和EDS分析,图8为TEM明场像。图中浅灰色部分是Zr

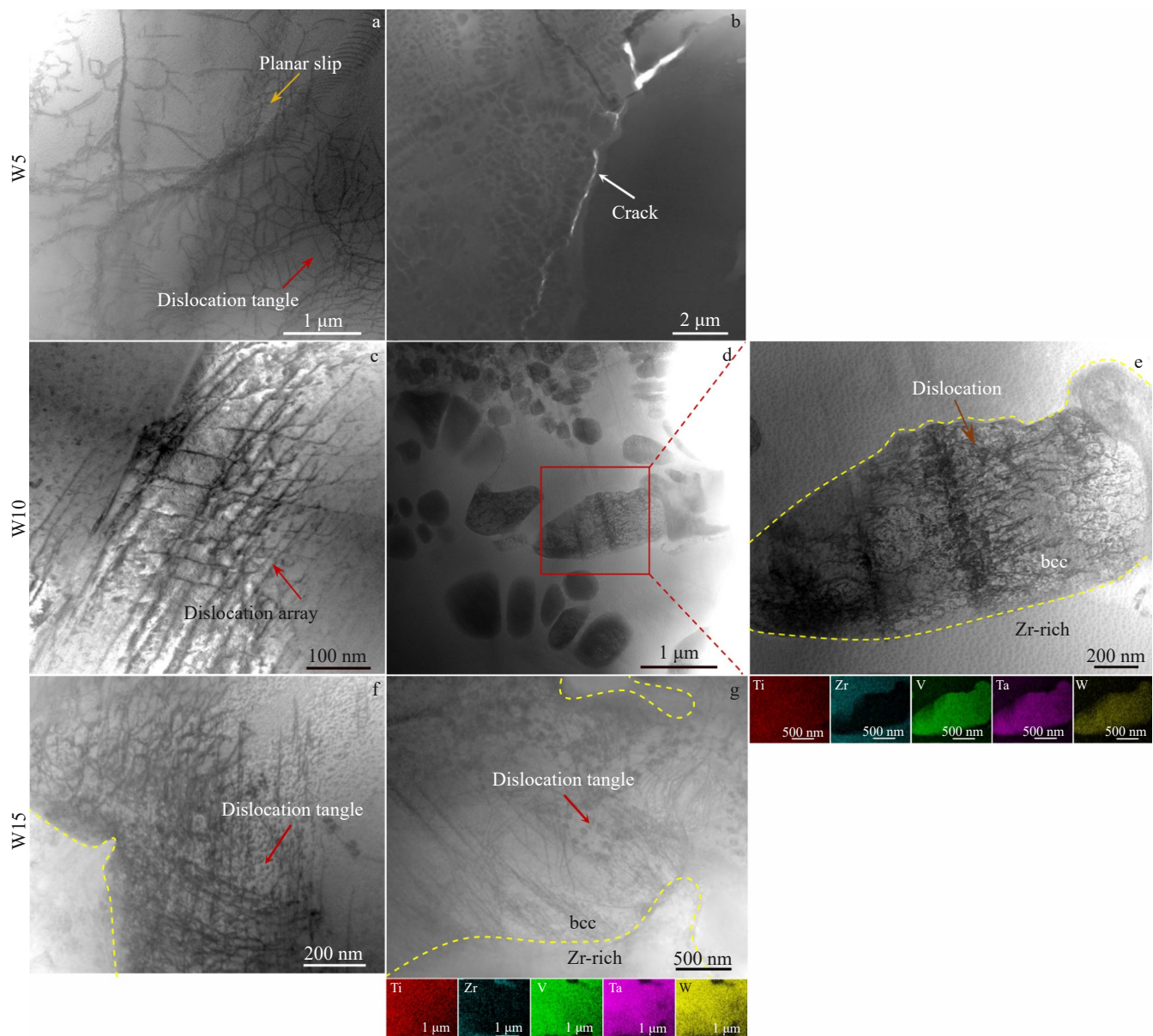


图5 应变量为3%的TiVZrTaW_x合金的TEM照片和EDS面分布图

Fig.5 TEM images and EDS element maps of TiVZrTaW_x RHEAs after 3% plastic strain: (a–b) $x=5$; (c–e) $x=10$; (f–g) $x=15$; (e) enlarged image of red rectangular region in Fig.5d

表3 W10和(TiVZrTaW₁₀)_{100-y}N_y难熔高熵合金的经验参数计算值和熔点

Table 3 Empirical parameters and melting points of W10 and (TiVZrTaW₁₀)_{100-y}N_y RHEAs

Alloy	$\Delta S_{\text{mix}}/\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$	$\Delta H_{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\delta/\%$	VEC	Ω	T_{m}/K
W10	13.076	-2.678	6.779	4.650	12.278	2513.98
N0.5	13.273	-6.165	7.74	4.650	5.39	2501.72
N1.0	13.411	-9.616	8.45	4.654	3.47	2489.47
N1.5	13.528	-13.033	9.11	4.655	2.57	2477.21

富集的合金第二相,深色部分是合金基体。可以发现,该合金微观组织与图5所示结果相似,且并未观测到N的富集以及氮化物,表明N元素在合金基体中分布较为均匀。对图8进行进一步分析,选择合金基体和第二

相相界位置进行表征。图9为图8红色方框区域的HRTEM图像及其相关TEM分析结果。通过分析测量基体和第二相的IFFT图像,其晶格条纹间距分别为0.2283和0.2490 nm。使用公式(8)计算两个bcc相之间

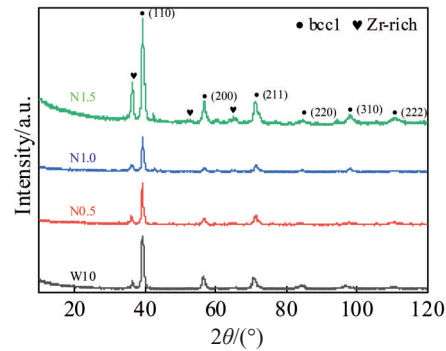


图6 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 难熔高熵合金的XRD图谱
Fig.6 XRD patterns of $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ RHEAs

的失配度 δ :

$$\delta = \frac{2(a_{\alpha} - a_{\beta})}{a_{\alpha} + a_{\beta}}$$

(8)

式中, a_{α} 和 a_{β} 分别为 α 和 β 相的晶格常数 ($a_{\alpha} > a_{\beta}$)。计算结果 δ 为 0.0867, 表明基体和第二相之间存在半共格界面^[42]。在合金变形过程中, 半共格界面有利于位错在界面处穿越, 维持塑性变形的连续性, 实现基体和第二相稳定协同的塑性变形, 进而提升合金的压缩塑性^[43]。

3.2.3 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金的力学性能

TiVZrTaW_{10} 和 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金 ($y=0.5, 1.0, 1.5$) 在室温下的维氏硬度值和压缩工程应力-应变曲线如图 10 所示, 其维氏硬度、屈服强度、极限强度和塑性应变实验值如表 4 所示。通过与 TiVZrTaW_x 系列合金对比可以发现, $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金中, 除了 N0.5 合金的强度略低于 W10 合金, 其余合金的塑性和屈服强度均有所增强, 其中 N1.5 合金的硬度、屈服强度和塑性分别达到 605.8 HV、2008.66 MPa 和 11.25%。图 8 中 Zr 富集第二相的明显存在, 也说明其引起的第二相强化同样促进

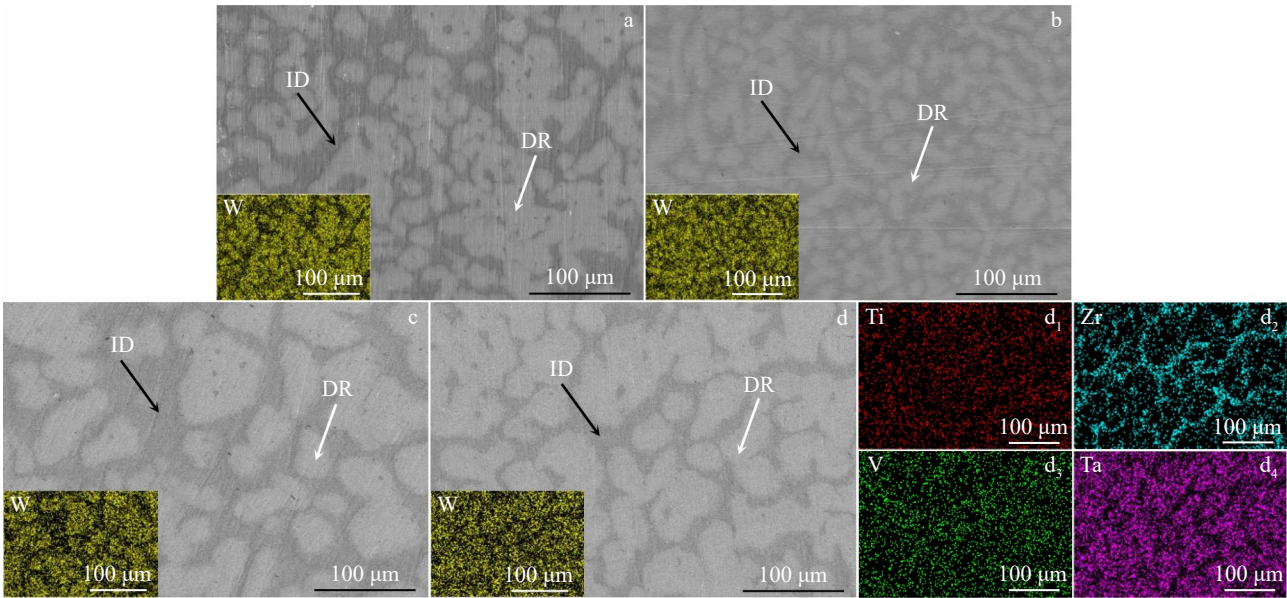


图7 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ ($y=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 合金的SEM照片和EDS面分布图
Fig.7 SEM images and EDS element maps of $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ RHEAs: (a) $y=0$; (b) $y=0.5$; (c) $y=1.0$; (d, d_1-d_4) $y=1.5$

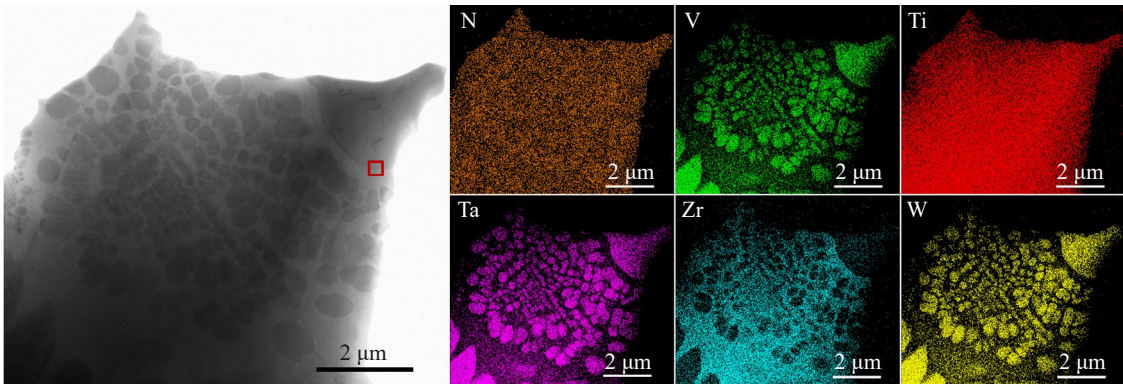


图8 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{98.5}\text{N}_{1.5}$ 合金的TEM照片和EDS面分布图
Fig.8 TEM image and EDS element maps of $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{98.5}\text{N}_{1.5}$ RHEA

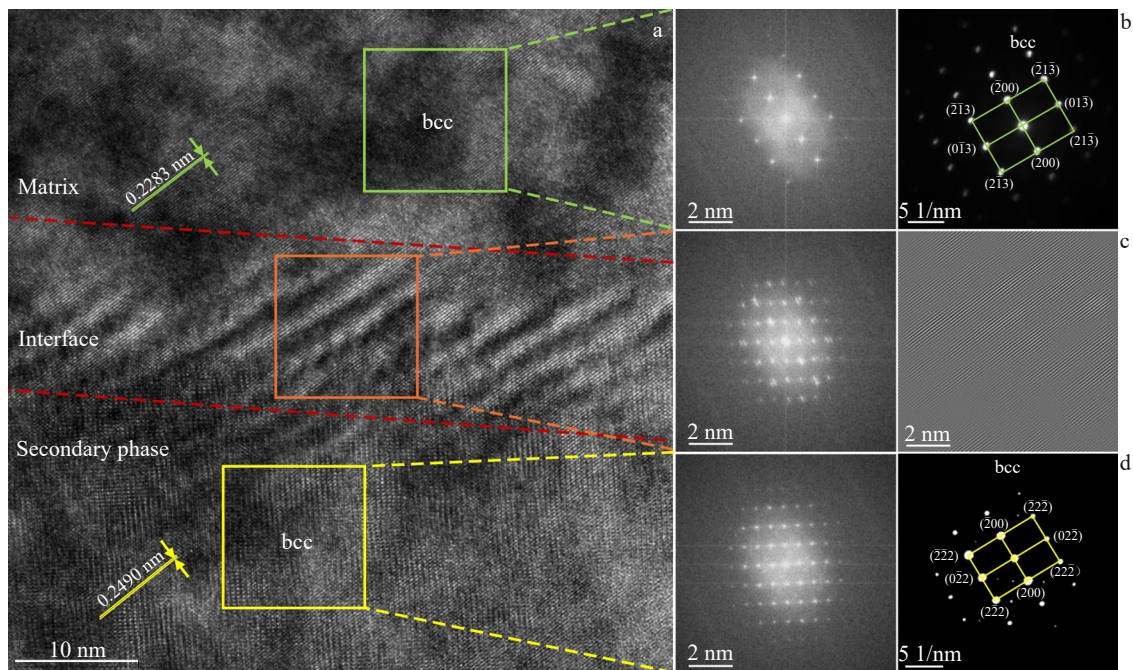


图9 图8红色方框区域的HRTEM图像以及基体和第二相的FFT结果和SAED图像及相界面的FFT和IFFT结果

Fig.9 HRTEM image of red rectangular region in Fig.8 (a); FFT results and SAED patterns of matrix (b) and secondary phase (d); FFT and IFFT results of phase interface (c)

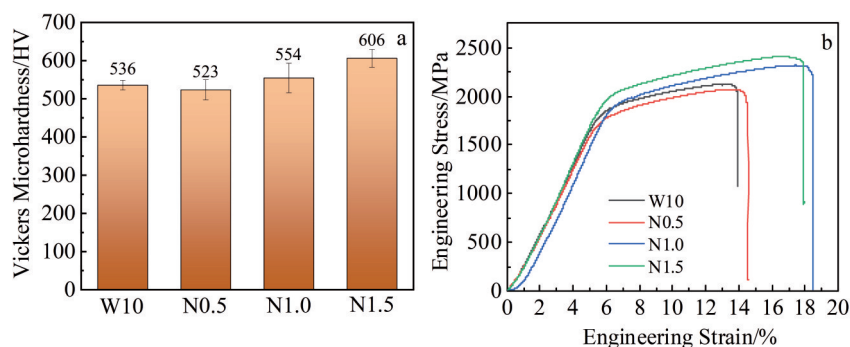


图10 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金的维氏硬度和室温压缩工程应力-应变曲线

Fig.10 Vickers microhardness (a) and compressive engineering stress-strain curves (b) of $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ RHEAs at room temperature

表4 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金室温下的维氏硬度和压缩力学性能

Table 4 Vickers microhardness and compressive mechanical properties of $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ RHEAs at room temperature

Alloy	Microhardness/HV	σ_y/MPa	σ_m/MPa	$\varepsilon_p/\%$
W10	535.7±12.8	1808.85±52.44	2050.3±65.42	7.22±2.03
N0.5	523.4±26.3	1796.32±47.02	2074.9±91.1	8.60±0.30
N1.0	554.4±38.8	1885.03±67.93	2273.2±42.1	12.05±0.73
N1.5	605.8±23.2	2008.66±53.50	2422.6±87.9	11.25±0.75

了合金强度的提升。根据表3展示的W10和 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金体系的经验参数计算值可知,N的掺入使 δ 不断增加,合金晶格畸变加剧,固溶强化效果增强; ΔH_{mix} 不断变负,说明合金原子间化学结合力增强,有利于强度的进一步提升。同时随着N含量的不断提高,VEC在N含量为1%后开始略有上升,但是整体变化

幅度很小,合金原有的塑性得以维持; Ω 下降明显,但仍高于临界值1.1,保证合金依然具有一定塑性。N1.5合金具有最高的屈服强度,同样是多种机制共同作用的结果,包括N掺杂引起的间隙强化、第二相诱导的第二相强化以及前文提及的基体与第二相之间的协同变形等。但其塑性相比于N1.0略有下降,这可能是由于 δ 的不断增加

导致合金相稳定性下降,以及 Ω 不断下降接近临界值,合金维持单一固溶态的能力被削弱。

图 11 为应变量为 3% 的 N1.5 合金压缩样品的 TEM 图像。可以看出,相较于 W10 合金而言,N1.5 合金中的位错数量有所减少,且在同一应变下未表现出明显的位错缠结现象。这是因为原子半径较小的 N 原子更容易进入合金的间隙位置,填补原本可能生成位错的区域,从而抑制位错的生成,并且其机制带来的间隙强化效应也可促进合金力学性能的提升^[44-45]。此外,N 元素的掺入也会在晶粒内部形成许多钉扎位点^[46],进而允许位错在更高密度下积累,使材料在塑性阶段仍持续硬化,避免过早发生脆性断裂^[47]。特别地,如图 11 中红色箭头标记和 EDS 结果所示,W10 和 N1.5 合金的基体中出现了明显的富 Zr 的第二相针状沉淀,且在靠近基体中观察到位错存在的位置。说明在 W10 和 N1.5 合金中,除了大片析出的第二相以外,还存在少部分第二相以细小针状的形式析出于基体之中。两种不同存在形式第二相的形成不仅有效阻碍了基体中位错的移动和扩展,还增强了基体内部的位错交互,因此合金表现出强度和塑性的协同提升。

图 12 总结了部分由低活化元素组成的含 W 难熔高熵合金的塑性和屈服强度。图中所涉及的合金体系均通

过真空电弧熔炼制备,并与本研究所设计的 TiVZrTaW_x 和 $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金进行比较^[12,14,48-50]。对比其他合金, $\text{W}_x(\text{TaVZr})_{100-x}$ 合金体系的强度较高,屈服强度最高可达 1985 MPa,但其塑性均低于 3.5%;其余塑性高于 13% 的合金体系,屈服强度均低于 1800 MPa。本研究设计的难熔高熵合金体系在具有较高屈服强度的同时也具备一定的塑性,例如获得了具有优异综合力学性能的 N1.5 合金,其屈服强度、塑性分别为 2008.66 MPa、11.25%;且通过 W、N 的添加,使其相比于 W5 合金,屈服强度提升了 33.3%,塑性提升了 196.83%。根据文献中数据得到未添加 W、N 的 TiVZrTa 合金屈服强度、塑性分别为 1312 MPa、7%^[14]。相比之下,加入 W 制备的 TiVZrTaW_x 合金体系屈服强度得到大幅度提升,塑性表现不一。随着 W 的添加,合金塑性呈先上升后下降的趋势,W10 合金的塑性最高且略优于 TiVZrTa 合金的塑性。掺入 N 以后, $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ 合金体系的力学性能在 W10 的基础上进一步提升,屈服强度随着 N 含量的增加得到极大提高,同时塑性也不断上升。其中屈服强度最高的 N1.5 合金,相比于 TiVZrTa 合金其屈服强度提升了 53.05%。本研究工作对低活化含钨难熔高熵合金强度、塑性协同优化具有指导价值,可为新型高性能低活化难

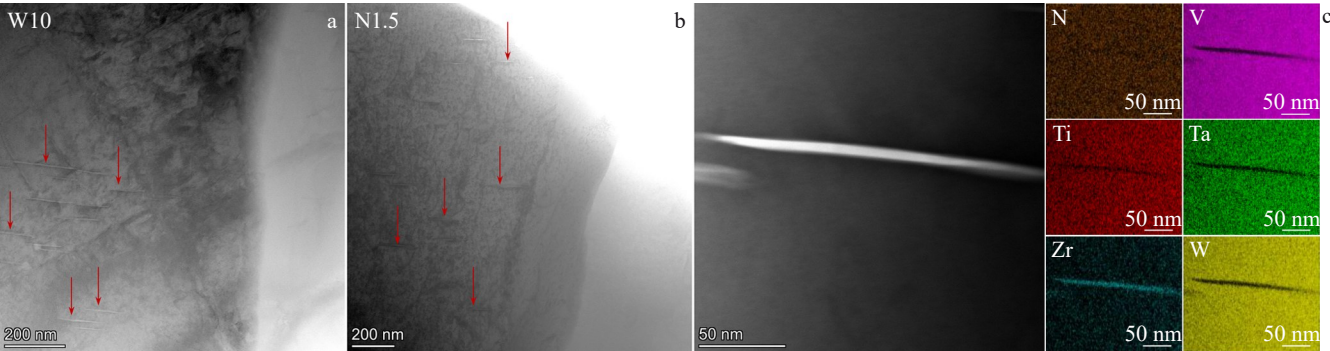


图 11 3% 应变下 W10 和 N1.5 难熔高熵合金 TEM 照片和针状第二相析出的 TEM-EDS 图像

Fig.11 TEM images of 3%-strained W10 (a) and N1.5 (b) RHEAs; TEM image and EDS maps of needle-like secondary phase precipitation (c)

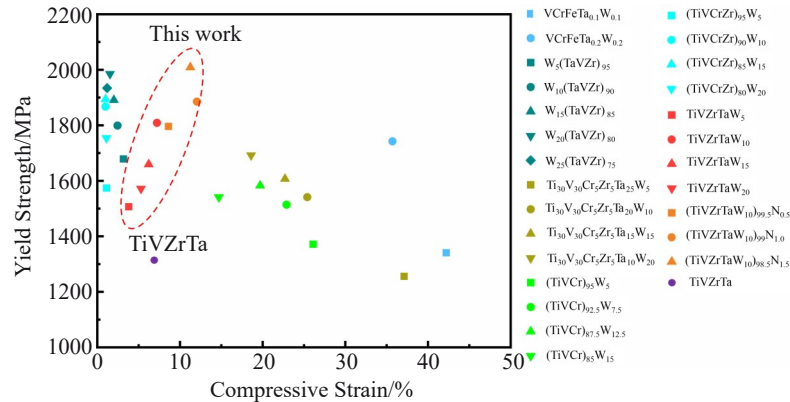


图 12 本工作合金与 TiVZrTa 及含 W 低活化难熔高熵合金塑性和强度的比较

Fig.12 Comparison of compressive strain and yield strength between this work and TiVZrTa , W-containing RHEAs composed of low-activation elements^[12,14,48-51]

熔高熵合金的设计、机理分析提供借鉴。

4 结 论

1) 设计并制备了具有双相 bcc 结构的 TiVZrTaW_x 难熔高熵合金体系, 其中第二相为 Zr 富集相。其微观组织表现为典型的枝晶与枝晶间结构, W、Ta 元素富集在枝晶区域, Zr 元素富集在枝晶间区域。

2) 随着 W 含量的增加, TiVZrTaW_x 合金的硬度以及力学性能呈现先升后降趋势。其中 W10 合金的硬度、屈服强度和塑性最高, 分别达到 535.7 HV、1808.85 MPa 和 7.22%, 相较于 W5 合金, 实现了强度和塑性协同提升。这主要归因于合金中的固溶强化和第二相强化作用。

3) 通过向 W10 合金掺入 N 元素设计并制备了 (TiVZrTaW₁₀)_{100-y}N_y 合金, 进一步实现了合金强度和塑性的协同提升, 其中 N1.5 合金的硬度、屈服强度和塑性均值分别达到 605.8 HV、2008.66 MPa 和 11.25%。分析其原因, 可归因于第二相强化、合金变形中基体与第二相的协同变形以及 N 含量增加引起的间隙强化作用。

4) W10 和 N1.5 合金基体中出现了细小针状的第二相析出, 合金强度和塑性的协同提高可能来源于大片出现的第二相和基体中析出的针状第二相二者的共同作用。

参考文献 References

- [1] Lu Z P, Wang H, Chen M W *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 66: 67
- [2] Kang B, Lee J, Ryu H J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 712: 616
- [3] Luo G Q, Jiang S J, Wei Q Q *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 99: 105574
- [4] He Q F, Wang J G, Chen H A *et al.* *Nature*[J], 2022, 602(7896): 251
- [5] Gao Y, Chong K, Qiao L J *et al.* *Materials & Design*[J], 2023, 228: 111820
- [6] Patel D, Richardson M D, Jim B *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2020, 531: 152005
- [7] Gorr B, Azim M, Christ H J *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 624: 270
- [8] Kalita D, Jóźwik I, Kurpaska Ł *et al.* *Nuclear Materials and Energy*[J], 2023, 37: 101513
- [9] Chen Y X, Li N Y, Wang Y J *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 174: 145
- [10] Rao S I, Miracle D, Senkov O N. *Scripta Materialia*[J], 2024, 246: 116068
- [11] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al.* *Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [12] Wang H T, Xu K, Zhang J C *et al.* *Entropy*[J], 2023, 25(1): 100
- [13] Huang W J, Wang X J, Qiao J W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 914: 165187
- [14] Zhang J S, Chen S H, Liu J Q *et al.* *Entropy*[J], 2022, 24(10): 1342
- [15] Soni V, Senkov O N, Gwalani B *et al.* *Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 8816
- [16] Wang B, Li C Y, Wang X H *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2025, 54(3): 640
- [17] Moniri S, Yang Y, Ding J *et al.* *Nature*[J], 2023, 624(7992): 564
- [18] Chen S H, Zhang J S, Guan S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 835: 142701
- [19] Wang H, Yang P Y, Zhao W J *et al.* *Nature Communications*[J], 2024, 15: 6782
- [20] Lei Z F, Liu X J, Wu Y *et al.* *Nature*[J], 2018, 563(7732): 546
- [21] Xu Z Q, Ma Z L, Tan Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 900: 163517
- [22] Wang R X, Tang Y, Lei Z F *et al.* *Materials & Design*[J], 2022, 213: 110356
- [23] Zhang J S, Chen S H, Yue X K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2025, 927: 148028
- [24] Cui Y W, Zhu Q Q, Xiao G R *et al.* *Science China Materials*[J], 2022, 65(2): 494
- [25] Wan Y X, Cheng Y H, Chen Y X *et al.* *Engineering*[J], 2023, 30: 110
- [26] Chen Kaixuan(陈凯旋), Xiong Zhiping(熊志平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(7): 2083
- [27] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [28] Guo S, Ng C, Lu J *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109(10): 103505
- [29] Yang X, Zhang Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132(2-3): 233
- [30] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al.* *Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [31] Han Z D, Chen N, Zhao S F *et al.* *Intermetallics*[J], 2017, 84: 153
- [32] Li C, Chen S H, Wu Z W *et al.* *Journal of Materials Research*[J], 2022, 37(9): 1664
- [33] Li T X, Miao J W, Guo E Y *et al.* *Tungsten*[J], 2021, 3(2): 181
- [34] Xie X C, Li N, Liu W *et al.* *Chinese Journal of Mechanical Engineering*[J], 2022, 35(1): 142
- [35] Sheikh S, Shafeie S, Hu Q *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2016, 120(16): 164902
- [36] Wyatt B C, Yang Y, Michałowski P P *et al.* *Science*[J], 2025, 389(6764): 1054
- [37] Ji W M, Wu M S. *Intermetallics*[J], 2022, 150: 107707
- [38] Bamisaye O S, Maledi N, Van der Merwe J *et al.* *Manufacturing Review*[J], 2023, 10: 12
- [39] Liu Q, Wang G F, Sui X C *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(11): 2600
- [40] Pan Q S, Zhang L X, Feng R *et al.* *Science*[J], 2021, 374(6570): 984
- [41] Utt D, Lee S, Xing Y L *et al.* *Nature Communications*[J], 2022, 13: 4777

- [42] Kloenne Z T, Couzinié J P, Heczko M *et al. Scripta Materialia*[J], 2023, 223: 115071
- [43] Wang B J, Wang Q Q, Sun B *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 149: 31
- [44] Klimova M, Shaysultanov D, Semenyuk A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 849: 156633
- [45] He M Y, Shen Y F, Jia N *et al. Applied Materials Today*[J], 2021, 25: 101162
- [46] Han Y, Li H B, Feng H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 814: 141235
- [47] Li H B, Han Y, Feng H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2023, 141: 184
- [48] Zhang W R, Liaw P K, Zhang Y. *Entropy*[J], 2018, 20(12): 951
- [49] Li C, Chen S H, Tang H H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 116: 106329
- [50] Xiao X, Zhang J W, Feng C S *et al. Applied Physics Letters*[J], 2025, 126(12): 121901

Synergistic Optimization of Strength and Plasticity for Low-Activation $(\text{TiVZrTaW}_x)_{100-y}\text{N}_y$ Refractory High-Entropy Alloys

Pan Xiongqiyue¹, Qi Chen¹, Zhang Jingsai¹, Zhang Junsheng^{1,2}, Chen Shunhua^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2. Key Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices of Anhui Province, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Refractory high-entropy alloys (RHEAs) usually exhibit high strength but limited plasticity at room temperature. Their strength enhancement depends on the mechanisms such as lattice distortion and solid-solution strengthening, which restrict dislocation motions and thus reduce their plasticity. In contrast, the strengthening mechanisms that improve plasticity often weaken strengthening effect. Therefore, enhancing both strength and plasticity simultaneously remains a significant challenge for RHEAs. To address this issue, TiVZrTaW_x ($x=5, 10, 15, 20$) low-activation RHEAs were designed and prepared, and the effects of W content on the phase structure, microstructure, and compressive mechanical properties were investigated. The results show that increasing the W content to 10% can enhance both the strength and plasticity simultaneously, and the TiVZrTaW_{10} RHEA shows a hardness of 535.7 HV, a yield strength of 1808.85 MPa and a plasticity of 7.22%. Such improvement is mainly attributed to the solid-solution strengthening and secondary-phase strengthening effects. To further enhance the mechanical properties, a minor amount of N was added to the TiVZrTaW_{10} RHEA. The results show that the strength and plasticity of the $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{100-y}\text{N}_y$ RHEAs are further improved. The typical $(\text{TiVZrTaW}_{10})_{98.5}\text{N}_{1.5}$ RHEA exhibits a hardness of 605.8 HV, a yield strength of 2008.66 MPa, and a plasticity of 11.25%. Through TEM and other analyses, the enhanced mechanical properties are found to mainly result from the secondary-phase strengthening, synergistic deformation of the matrix and secondary phases during compression, and interstitial strengthening effects induced by N addition.

Key words: refractory high-entropy alloy; strength; plasticity; mechanical property; strengthening mechanism

Corresponding author: Chen Shunhua, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, P. R. China, E-mail: shchen@hfut.edu.cn