

难熔金属及合金的蠕变性能研究进展

辛甜¹, 郑晗煜¹, 辛昌¹, 林小辉¹, 梁静¹, 高选乔¹, 黄丽¹, 张文¹

(1 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 本文系统综述了难熔金属 (W、Mo、Ta、Nb) 及其合金、难熔高/中熵合金的蠕变性能与核心机理。蠕变作为高温恒定应力下的缓慢塑性变形, 其行为由同系温度 (T_H) 调控, $T_H < 0.3$ 时以位错滑移为主, $0.3 < T_H < 0.5$ 受应变硬化与回复竞争控制, $T_H > 0.5$ 呈现三阶段蠕变, 扩散作用随温度升高愈发显著。经典蠕变模型中, 幂律模型应用最广, 通过应力指数 (n) 和激活能 (Q) 可粗略区分扩散蠕变 ($n=1$)、位错攀移 ($n=5\sim 7$)、溶质拖拽 ($n=3$) 等主导机制。纯难熔金属蠕变多遵循幂律关系, W、Mo、Ta 的 n 值多在 3~7 之间, 激活能与晶格扩散或位错核心扩散相关。细晶 Nb 则随应力呈现幂律蠕变与空位生成主导的双机制。合金体系中, W-Re-HfC 和 Mo-La₂O₃ 等通过析出强化提升蠕变抗力, Ta 基合金 ASTAR-811C 的蠕变性能依赖晶粒尺寸, Nb 基合金 C103 受溶质拖拽机制控制。难熔高/中熵合金中, HfNbTaTiZr 系以溶质拖拽为主要机制, 同样的, WMoTaNb 系中 W 含量升高可通过溶质拖拽效应增强抗蠕变能力。综合来讲, 影响蠕变性能的因素包括成分和结构等本征因素, 以及应力、工艺和服役环境等外在条件。本文为难熔金属在高温极端场景的应用提供了理论支撑, 为高性能材料设计提供了指导。

关键词: 难熔金属及合金; 蠕变; 应力指数; 激活能; 高温

中图法分类号: TG???

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X

在航空航天、核工业、高温冶金等极端服役领域, 结构材料需长期承受高温 (通常高于 0.3~0.6 倍熔点) 与恒定应力的协同作用, 蠕变作为材料缓慢塑性变形的关键失效形式, 直接决定了构件的服役寿命与运行安全性^[1-3]。难熔金属 (以 W、Mo、Ta、Nb 及其合金为代表) 凭借超高熔点、优异高温稳定性及良好力学性能, 成为上述极端环境的核心候选材料, 其蠕变性能的优劣更是制约高端装备升级的关键瓶颈^[4,5]。

蠕变是温度与时间耦合下的热激活过程, 表现为材料在恒定载荷下随时间累积的塑性变形, 其行为特性与同系温度 (测试温度与熔点的比值) 密切相关^[6]。随着极端服役环境对材料性能要求的不断提升, 纯难熔金属的蠕变抗力已难以满足实际需求, 合金化改性与新型体系开发成为研究热点^[7,8]。难熔金属合金通过添加 Re、Zr、Hf 等元素或引入纳米析出相, 可显著优化微观结构, 提升高温抗蠕变能力^[9,10]; 而难熔高 / 中熵合金作为新兴领域, 凭借多组元协同效应与高混合熵带来的结构稳定性, 展现出优异的高温蠕变潜力, 其独特的溶质拖拽机制与扩散行为成为研究焦点^[11,12]。此外, 应力状态、制备工艺及服役环境等外在因素对蠕变性能的影响同样不可忽视, 拉压不对称效应、增材制造带来的微观缺陷、氧化氛围引发的性能衰减等问题, 进一步增加了蠕变行

为的复杂性^[13,14]。

当前, 难熔金属蠕变研究仍面临实验周期长、多机制耦合解析困难、复杂体系模型适配不足等挑战。系统梳理蠕变基本理论, 总结纯难熔金属、传统合金及高/中熵合金的蠕变行为规律, 明确成分、结构、工艺等因素的调控机制, 对于指导高性能难熔金属材料设计与工程应用具有重要意义。本文将围绕难熔金属蠕变的理论基础、表征方法、典型体系行为及影响因素展开综述, 为后续相关研究与技术突破提供参考。

1 蠕变基本理论

1.1 蠕变的分类

考虑到不同体系金属的熔点差异, 蠕变行为研究中通常采用无量纲的同系温度 T_H (Homologous Temperature, 定义为测试温度/熔点 (单位为 K) 来表示蠕变测试温度的高低。根据测试温度的不同, 常见的蠕变行为可简单分为三类: 1) 对数型蠕变^[15]; 2) 基于回复过程的蠕变^[16]; 3) 基于扩散过程的蠕变^[17]。

具体来讲, 当 T_H 较低 (一般为 0.05 到 0.3 之间) 时, 蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 与时间 t 的关系为:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 + \alpha \ln (1 + \ln \beta t) \quad (2)$$

其中, $\dot{\epsilon}_0$ 为施加应力后的瞬时蠕变速率, α 和 β 是常数。

收到初稿日期:

基金项目: 西安科技计划项目资助 (项目号 25XYJSZX001), 陕西省自然科学基金 (项目号 2025JC-YBQ N-746), 西安市科技局 (项目号 25ZDLJQ00021)

作者简介: 辛甜, 女, 1993 年生, 硕士, 工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231082, E-mail: m13201666857_2 @163.com

此时温度较低，回复过程不能抵消应变硬化的影响，因此随着应变硬化的进行，蠕变速率随之减小。当 $0.5 > T_H > 0.3$ 时，回复过程对蠕变的影响增加，但仍是应变硬化为主控，此时与公式 (2) 中的对数蠕变类似，蠕变速率随着时间的增加而持续减小，不会出现稳态蠕变的阶段。一般来讲，当 $T_H > 0.5$ 时，回复过程变得剧烈，会导致大多金属变现出三个阶段的蠕变（即减速蠕变、稳态蠕变和加速蠕变），稳态阶段的应变硬化速率与回复速率相当。此外，随着温度的升高（ $T_H > 0.6$ ），扩散在蠕变中的占比增加。值得注意的是，金属在实际锐变过程中，三种蠕变过程可能同时发生作用，特别在 $T_H > 0.6$ 时，位错的运动与原子的扩散息息相关^[18]。

1.2 经典蠕变模型

1.2.1 位错滑移模型

通常来讲，当 $T_H < 0.3$ 且蠕变应力较高时，扩散作用在蠕变应变中的贡献较少，蠕变主要是位错滑移累积的结果。受温度的影响，此时位错热激活所需的能量降低，蠕变速率可表示为^[19]：

$$\dot{\varepsilon} = C' \sin\left(\frac{a\tau}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

其中， τ 为施加在位错上的剪切应力， C' 和 a 是常数。

表 1 公式 4 中的参数取值^[18]

Table 1 The parameters in equation 4^[18]

蠕变模型	n	p	D	A
Harper-Dorn	1	0	D_L	3×10^{-10}
Coble	1	3	D_{GB}	100
Nabarro-Herring	1	2	D_L	12
Grain boundary sliding	2	2	D_{GB}	200
Viscous dislocation glide / solute drag creep	3	0	D_S	6
High-temperature dislocation climb	5	0	D_L	6×10^7
Low-temperature dislocation climb	7	0	D_C	2×10^8

蠕变的激活能与扩散激活能相当的模型还有高温位错攀移模型，与扩散蠕变模型不同，位错攀移过程中的扩散主要为刃位错的半原子面提供扩散的路径，该模型为经典的 5 次幂律关系^[22,23]，为一些纯金属及其部分合金（Class-M）中常见的 n 值，此时位错密度与应力值不相关。但当引入 Frank-Read 源模型后，位错密度正比于 σ^2 ，此时 n 值上升为 7，为低温位错攀移模型，激活能与位错核心的激活能相当。晶界滑移模型与超塑性行为相关，对应的 n 值为 2， p 值为 2，激活能与晶界激活能相当。此外，晶界攀移通常伴随着黏性位错滑移/溶质原子拖拽滑移过程（对应 n 值为 3），尽管后者对蠕变变形量的贡献较小。在有第二

在低应力区，sinh 函数可简化为线性关系。

1.2.2 幂律蠕变模型（Power Law Creep）

在较高 T_H （ $T_H > 0.4$ ）和应力的区间，蠕变速率通常遵循幂律关系，即蠕变速率与 σ^n 成正比^[20, 21]。在纯金属和少量合金元素添加的固溶体中， n 值大致在 3 到 7 之间波动， n 值在复杂的微观结构和成分有时会偏高。经典的幂律关系包括 Weertman 蠕变模型、扩散蠕变模型和晶界滑移模型等。幂律关系的通式可表达为：

$$\dot{\varepsilon} = \frac{A D E b}{k T} \left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \left(\frac{b}{d_G}\right)^p \quad (4)$$

其中， A 为常数， D 为扩散系数， E 为弹性模量， b 为柏氏矢量， k 为玻尔兹曼常数， T 为热力学温度， d_G 为晶粒尺寸， p 为晶粒尺寸因子。模型中的具体参数如表 1 所示^[18]：其中 Harper-Dorn、Coble 和 Nabarro-Herring 模型属于扩散蠕变模型，黏性位错滑移和高温/低温位错攀移属于 Weertman 蠕变模型。扩散蠕变模型的特点是 n 值为 1，不同之处在于扩散的通道，Harper-Dorn 和 Nabarro-Herring 的激活能与溶质原子扩散的激活能相当，为体扩散，而 Coble 蠕变的激活能则与晶界扩散相当，为晶界扩散。Harper-Dorn 和 Nabarro-Herring 蠕变模型的差异在于前者不考虑晶粒尺寸的影响（ $p=0$ ），而后的 $p=2$ 。

相强化的合金体系中，蠕变速率可表达为^[24,25]：

$$\dot{\varepsilon} = \frac{A D G b}{k T} \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{G}\right)^n \quad (5)$$

其中 σ_0 为位错与第二相颗粒交互作用的临界值，对应于第二相强化的贡献。总之，蠕变过程主要受位错形核、位错运动/增殖和位错攀移/湮灭三个过程控制，其中速率最慢的过程决定了整个过程的主控模式（Rate controlling）。

1.3 蠕变变形机理图

实际蠕变过程中，多种蠕变机理可能同时开动，假定每种机理之间相互独立，总的蠕变速率为每一个单独机理的总和。另一种情况是，随着测试条件和样品微观结构的

改变,控制蠕变速率的主要机理发生变化,综合考虑诸多因素,从而得到类似 Ashby 变形机理图,可以一定程度上帮助研究人员全面了解某一体系的蠕变过程。图 1 为钨(W)的蠕变机理图^[26],晶粒尺寸为 10 μm ,横坐标为温度,纵坐标为应力值。图中三条曲线(①、②、③)把蠕变机理主要分为了四个区域:应力值从高到低对应的力学行为依次是断裂→塑性流动→幂律蠕变→扩散蠕变。图中主要有两条竖直实线(1#和 2#),其中 1#为 W 的熔点,2#为晶界扩散蠕变和体扩散蠕变的分界线。此外,在幂律蠕变区有一条虚线,把这一区域分割为 5 次幂律蠕变和 7 次幂律蠕变。随着晶粒尺寸的降低,一个显著的变化是 2#直线逐渐右移,在晶粒尺寸达到 1 μm 后消失,即晶界扩散逐渐成为扩散蠕变的主控机制,另一个变化是直线③的上移和虚线的下移,最终导致 1 μm 的金属中,幂律蠕变区域变窄,且仅剩 7 次幂关系。而随着晶粒尺寸的增加,变化趋势则相反:2#直线逐渐左移;直线③的下移和虚线的上移,最终导致 5 次幂律蠕变的区域显著增加,7 次幂律蠕变和扩散蠕变的区域缩小。借助该图,可以清晰看到 W 在不同温度和应力组合下的主控蠕变机制和对应的 n 值和激活能的曲线。

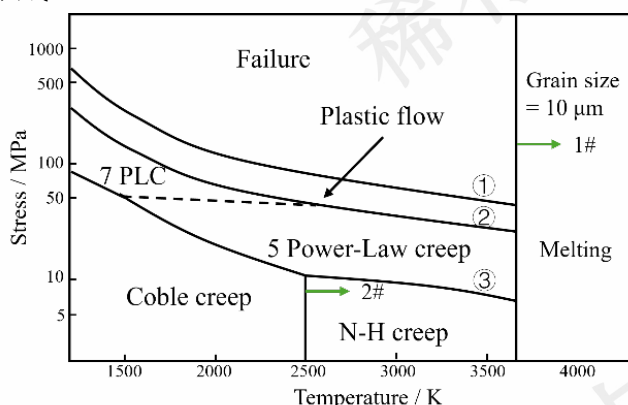


图 1 W 的蠕变机理图(晶粒尺寸 10 μm)^[26]

Fig. 1 The creep deformation mechanism for W (grain size 10 μm)^[26].

2 表征方式

2.1 工程应用

在工程应用中,拉森-米勒参数(Larson Miller parameter, LMP)^[27]的经典表达为:

$$\text{LMP} = T(C + \lg t_{1\%}) \quad (1)$$

其中, T 为测试温度,单位为开尔文(K); C 为拉森-米勒常数,需通过实验标定; $t_{1\%}$ 为合金达到 1% 蠕变应变所需的时间。LMP 的最终结果需乘以进行量纲或数值尺度的调整。由于蠕变是与温度和时间均相关的热激活过程,单一温度或单一时间维度的数据无法直接比较不同工况下的材料性能,而 LMP 参数通过将温度与时间耦合为一个综合指标,可统一衡量材料的蠕变抗力。

图 2 为部分典型难熔金属中产生 1% 的蠕变应变所施加的应力与 LMP 的对应关系,其中常数 C 选取为 15^[28]。图 1 系统对比了 Nb-1Zr、PWC-11 (Nb-1Zr-0.10C)、Mo-TZM (Mo-1Ti-0.75Zr)、T-111 (Ta-8W-2Hf) 和 ASTAR-811C Ta-8W-1Re-0.7Hf-0.025C) 的蠕变抗力。当 $\text{LMP} < 25$ (较低的应力与温度的组合) 时, TZM 体系中所需施加的应力是最高的,而当 $\text{LMP} > 25$ (较高的应力与温度的组合) 时, ASTAR-811C 体系中所需施加的应力是最高的。LMP 的工程应用价值是非常高的,它可以给出在特定温度和应力下,该体系合金中发生 1% 蠕变应变所需的时间。但值得注意的是,该测试完成的条件十分苛刻,单次实验耗时上万小时,这使得在实验室完成 LMP 的测定变得十分困难。

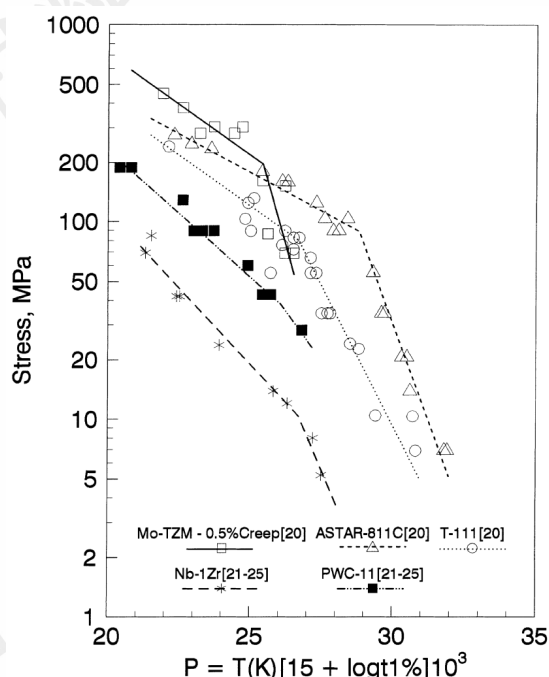


图 2 难熔金属中产生 1% 的蠕变应变所施加的应力^[28]

Fig. 2 Applied stress to produce 1% creep strain in refractory metals^[28]

2.2 实验室研究

为了将测试控制在实验室可承受的范围内,研究人员通常采用加速蠕变的方式(提高温度和施加的应力)来对金属的蠕变性能进行表征。为了节约实验成本,单个样品的测试时间通常保持在几十小时或者上百小时。在设定的温度应力区间内,得到稳态蠕变速率,再基于蠕变模型,分析蠕变的变形机理,其中应用最为广泛的是应力因子 n 和激活能 Q ^[29,30],具体的内容将在下面的部分进行讨论。

3 典型难熔金属及合金的蠕变行为

3.1 纯金属的蠕变性能

3.1.1 纯 W 的蠕变

W 的高温蠕变性能研究可以追溯至上个世纪 60 年代,蠕变测试的温度范围在 $0.3T_m$ - $0.9T_m$ (约 1100K-3300K) 之间^[31],蠕变激活能以 $0.6T_m$ 为界,在该温度以上为 525 kJ/mol 和 620kJ/mol,与晶格扩散的激活能 525 kJ/mol 相当,对应刃位错的攀移;另有学者认为,在该温度以上,特别是在 BCC 这类非密排的金属中,不是刃位错而是带有割接的螺位错的运动起主导性作用。在该温度以下时,蠕变激活能下降为 360 kJ/mol 和 460kJ/mol,研究认为这一激活能接近位错核心的激活能和晶界滑移的激活能^[32]。

Webb 等人总结了诸多研究中 n 值的分布,如图 3 所示^[26],其中采用双对数坐标,横坐标为 σ/E 。大多数数据点满足: n 值在低 σ/E 范围内为 4.2,在高 σ/E 范围内为 7.4,基本在幂律蠕变的范围内。值得注意的是,在 Harris & Ellisons 的研究中,数据点偏离大多数数据,且偏离了线性关系^[33]。研究认为此时样品中出现的亚晶粒导致了幂律关系的失效。

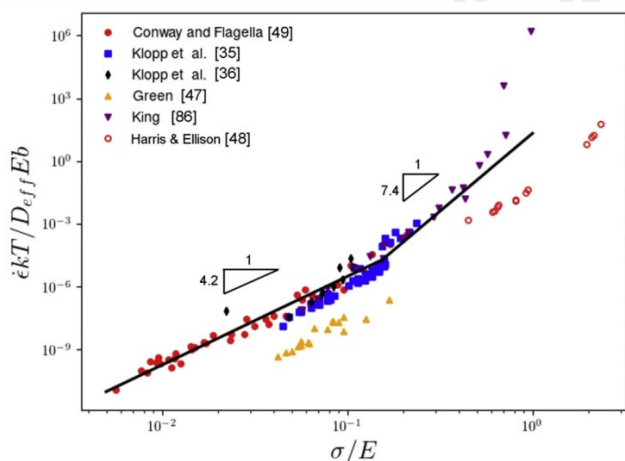


图 3 不同研究中 W 的 n 值^[26]

Fig. 3 The various n value of W in different researches^[26]

3.1.2 纯 Mo 的蠕变

图 4 为不同研究中 Mo 的 n 值^[34],蠕变的测试温度范围为 1200°C-1700°C,对应为 $0.5T_m$ - $0.68T_m$ 。散点数据的线性拟合出的 n 值均为 5,为典型的 5 次幂律关系。不同于 n 值的一致性,激活能的争议较大。根据 Askill 等人的报道^[35],Mo 的自扩散能为 386-405 kJ/mol,而实验中测定的值通常低于这一数值:Carvalhinhos 等人的研究表明 Mo 的激活能表现出应力的依赖性,数值在 257-369 kJ/mol 之间波动;Ciulik 等人的研究中,激活能不随应力的变化而变化,且数值显著低于自扩散的激活能,仅为 240kJ/mol。尽管数值上存在差异,但可以确定的是,Mo 的蠕变激活能低于晶格自扩散的激活能,表明除了晶格扩散,位错核心的扩散行为对 Mo 的蠕变行为

具有显著的影响。此外,Cho 等人报道了 $0.71T_m$ 、10MPa 条件下,Mo 板的蠕变行为^[36]。与图 4 中的结果不同, n 值下降为 3.98,激活能为 362.2 kJ/mol,与晶格自扩散的激活能相当。

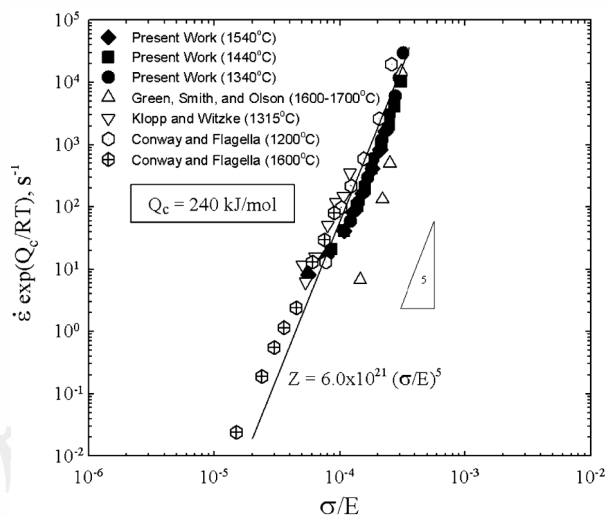


图 4 不同研究中 Mo 的 n 值^[34]

Fig. 4 The various n value of Mo in different researches^[34]

3.1.3 纯 Ta 的蠕变

Xu 等人研究了通过球磨与热等静压处理的纯 Ta 中的蠕变行为及内在机制^[37],温度范围为 1250°C-1350°C ($0.46T_m$ - $0.49T_m$),研究表明:纯 Ta 的蠕变行为符合幂律关系,应力指数接近 5,表明蠕变过程由位错攀移和回复过程控制。激活能与自扩散激活能的一致性,证实了 Ta 的自扩散是蠕变的速率控制过程,这与先前对电子束熔炼纯 Ta 的蠕变研究结果相符。

3.1.4 纯 Nb 的蠕变

Lewis 等人采用 Cu/Nb 多层薄膜作为测试体系,利用 Cu 在 600°C 下蠕变速率比 Nb 高 6 个数量级的特性^[38],使 Nb 层承担主要载荷,Cu 层对变形的贡献可忽略,从而精准表征细晶纯 Nb 的蠕变性能。测试中,Nb 层厚度为 0.5 - $5\mu\text{m}$,对应的晶粒尺寸为 0.43 ± 0.05 - $1.87 \pm 0.13\mu\text{m}$;测试应力范围 2-120MPa,温度 500-900°C。研究表明,细晶 Nb 的蠕变机制与应力相关:在高应力区($>20\text{MPa}$),稳态蠕变速率与晶粒尺寸无关,应力指数平均为 3.5,接近粗晶 Nb 的幂律蠕变指数($n=4.4$)^[39];蠕变激活能为 $288 \pm 22\text{kJ/mol}$,与位错芯扩散激活能 (263kJ/mol) 吻合;而在低应力区:蠕变速率与应力呈线性关系(应力指数 $\approx 1.0 \pm 0.2$),与晶粒尺寸呈反线性关系 ($\propto 1/d$);激活能为 $140 \pm 27\text{kJ/mol}$,接近 Nb 晶界空位生成的激活能 (148kJ/mol)。这说明:高应力下,纯 Nb 的蠕变由幂律蠕变主导,速率控制过程为位错核心扩散,符合粗晶 Nb 的经典蠕变规律;低应力下,蠕变

由空位生成控制,变形速率取决于 Nb 晶界处的空位生成速率,而非空位扩散过程。

3.2 难熔金属合金的蠕变性能

鉴于难熔金属合金的体系众多,本文选取典型的合金体系进行简要阐述,其中,W 合金以 W-4Re-0.27HfC (wt%)[40,41]和 W-Cu[42,43]为例,Mo 合金以 Mo-14Re(wt%)[44,45]和 Mo-La₂O₃[46,47]为例,Ta 合金以 ASTAR-811C[48,49]为例,Nb 合金以 Nb-1Zr[50,51]为例。

3.2.1 W 合金的蠕变

Ma 等人研究了 W-4Re-0.27HfC (wt%) 合金在 1600°C-2000°C、40-80MPa 条件下的拉伸蠕变行为,研究表明^[52]:1600°C 时,应力指数 $n=2.56$ (处于 1-3 区间),符合扩散蠕变的典型特征,蠕变过程由晶格扩散 (N-H 蠕变) 与晶界扩散 (Coble 蠕变) 共同主导。微观表现为低位错密度,断裂形貌呈现“扭曲冰糖状”,源于晶界滑动与晶界孔洞塑性变形的耦合作用,印证了扩散主导的变形机制。此时,蠕变激活能为 372.4kJ/mol (40MPa 下),显著高于 W-Re 基体的互扩散激活能 (189kJ/mol),表明 HfC 颗粒的添加抑制了基体的原子扩散,提升了蠕变阻力。1800°C 时,应力指数升至 4.04 (处于 3-5 区间),蠕变机理转变为位错控制型,变形依赖位错的滑移与交互作用。微观上表现为高位错密度,形成 (110)[111] 螺位错滑移带,且滑移带与 HfC 颗粒发生强烈交互,颗粒通过锚定位错尾部阻碍位错运动,强化效果显著。位错反应生成 [100] 型刃位错 (BCC 晶体中为不可动位错),其半原子面沿 (100) 解理面分布,成为裂纹萌生的核心位点,如图 5 所示^[52]。

Huang 等人以 W80Cu20 和 W70Cu30 两种钨铜 (W-Cu) 假合金为对象^[53],探究了 900°C 高温环境下的蠕变行为及相关机理,核心结论如下:W-Cu 合金的蠕变寿命随钨 (W) 含量增加而显著延长。在 900°C、300MPa 应力条件下,W80Cu20 合金 (W 含量 80wt.%) 的蠕变寿命为 87.2h,而 W70Cu30 合金 (W 含量 70wt.%) 仅为 63.2h,且前者的稳态蠕变速率 (0.00069 h^{-1}) 显著低于后者 (0.00112 h^{-1}),表明高 W 含量合金具备更优的高温抗蠕变能力;稳态蠕变速率与 W 含量呈负相关,W 含量越高,稳态蠕变速率越低。这一规律源于 W 作为高熔点组元,其含量直接影响合金整体的高温结构稳定性,抑制塑性变形的发展。

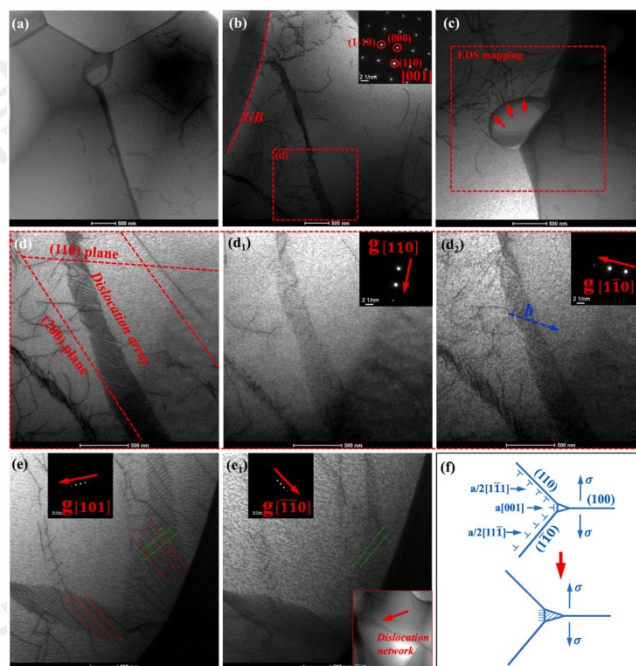


图 5 位错反应和裂纹萌生^[52]

Fig. 5 The reaction of dislocation and the nucleation of crack^[52]

3.2.2 Mo 合金的蠕变

Zheng 等人对 Mo-14Re 合金在 1200-1300°C、50-100MPa 条件下的拉伸蠕变行为展开系统研究。经实验测定,1200°C 时,应力指数 $n=3.90$,处于位错攀移主导蠕变的典型区间 ($n=4-7$),呈幂律关系^[54]。TEM 观察显示,合金蠕变过程中存在大量位错胞结构、割阶、位错环及交滑移痕迹,且位错优先沿 (110) 或 {112} 滑移面运动,符合位错攀移的微观特征,如图 6 所示。激活能则与温度相关:1200~1250°C 时,激活能为 279kJ/mol,接近晶界扩散激活能;1250~1325°C 时,激活能为 516kJ/mol,与晶格扩散激活能吻合,表明位错攀移的速率控制过程与扩散机制相关。从微观结构上看,1200-1250°C 时,位错胞的结构稳定,低角晶界 (LAGBs) 比例升至 70.6%,抑制晶界滑动和塑性失稳,因此,断裂方式以微孔聚集型韧性断裂为主,位错胞结构和高比例 LAGBs 抑制裂纹萌生,蠕变寿命长。而当温度高于 1300°C 时,位错胞壁变薄、融合,LAGBs 比例下降,晶粒粗化至 $16.2 \mu\text{m}$,动态回复增强,位错攀移效率提升,蠕变速率显著升高。此时,晶界滑动与空位扩散协同作用,形成沿晶裂纹,裂纹扩展与孔洞聚合导致失效,且高温下动态回复强烈,难以满足颈缩条件,断裂以沿晶断裂为主。

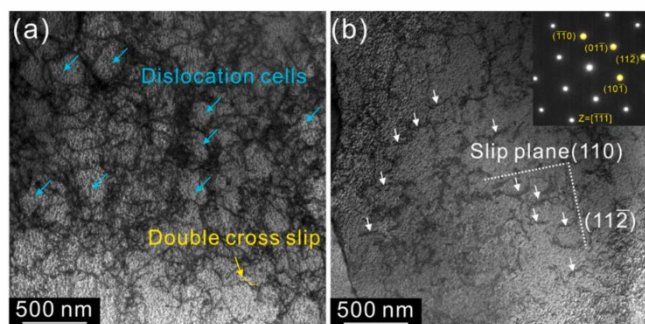


图 6 蠕变过程的位错特征^[54]

Fig. 6 The dislocation features during creep^[54]

Cheng 等人分析了不同 La_2O_3 含量 (0.6、0.9、1.5 wt.%) 对 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 合金在 1000-1400°C 温度区间蠕变行为的影响规律^[55]。其中, La_2O_3 颗粒的分布主要分为两种, 一种为 65~75nm 的纳米级颗粒, 均匀分布于晶粒内部, 另一种为亚微米级颗粒 (约 400nm) 存在于晶内及晶界, 且颗粒体积分数随 La_2O_3 含量增加而升高, 晶粒平均尺寸则不受 La_2O_3 添加影响。研究表明, 在中等蠕变速率 (10^{-7} ~ 10^{-4} s^{-1}) 下, 纯钼与 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 合金均以位错蠕变为主要变形机制, 位错攀移是核心回复方式; $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 合金的表观应力指数 (11~20) 和蠕变激活能 (430~760 kJ/mol) 显著高于纯钼。这是由于纳米 La_2O_3 颗粒与位错的强烈相互作用, 增加了位错运动阻力, 改变了蠕变动力学特性; 应力指数和激活能随温度升高呈下降趋势, 在低蠕变速率 ($<10^{-7} \text{ s}^{-1}$) 时下降更为明显。此时, 除位错攀移外, 晶界滑动 (GBS) 和晶界扩散开始参与蠕变变形, 导致蠕变强度快速下降。此外, 该研究表明存在与温度相关的临界蠕变速率, 温度升高时临界值向高速率偏移 (1000-1200°C 时为 10^{-7} ~ 10^{-6} s^{-1} , 1300°C 时为 10^{-6} ~ 10^{-5} s^{-1}), 如图 7 所示, 其本质是变形机制从位错主导向“位错 + 晶界滑动 / 扩散”主导的转变。

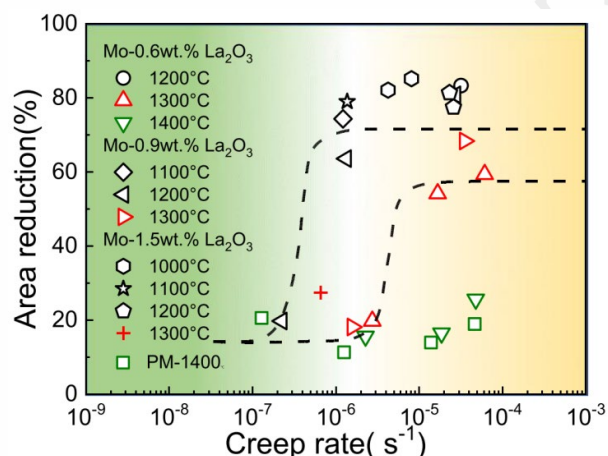


图 7 面积缩小 vs 蠕变速率^[55]

Fig. 7 The area reduction vs creep rate^[55]

模型方面, Kuang 等人以 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 合金为突破口, 针对钼合金蠕变建模研究缺口, 开发了基于物理的晶体

塑性蠕变模型, 兼顾其层级微观结构^[56]。模型经校准后, 可准确预测不同成分、温度及应力条件下合金的蠕变行为, 量化位错滑移、攀移、柯布尔蠕变、纳巴罗 - 赫林蠕变等机制的相对活性, 厘清了传统应力指数、激活能分析的模糊性。通过参数研究, 提出“最小可接受晶粒尺寸”概念, 明确其随服役条件变化的规律; 揭示纳米颗粒数量密度对蠕变阻力的影响存在阈值, 否定“越多越好”的认知, 可指导针对性微观结构设计。研究为 $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ 合金蠕变性能优化及工程化应用提供关键理论与技术支撑。

3.2.3 Ta 合金的蠕变

ASTAR-811C ($\text{Ta-8W-1Re-0.7Hf-0.025C}$) 是含碳的 Ta 基合金, 其蠕变性能兼具高温稳定性与工艺敏感性: 在超高真空 ($<1.3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$) 下完成长期蠕变测试, 累计测试时长达 250,000 小时, 最长单次测试时长 23,700 小时, 数据可靠性高^[57]; 晶粒尺寸与蠕变强度正相关: 更高退火温度 (2270K, 即 1997°C) 使合金晶粒粗化, 相较于 1920K (1647°C) 退火样品, 蠕变强度显著提升, 表现为达到 1% 蠕变应变所需的应力更高^[58]。与无碳合金 (ASTAR-811) 对比, 碳的加入使合金蠕变性能对晶粒尺寸的依赖性显著增强, 在 1588K (1315°C)、103MPa 测试条件下, 晶粒尺寸变化对 ASTAR-811C 蠕变寿命的影响远大于 ASTAR-811。此外, 在 $0.4T_m$ 及以上温度下, 再结晶状态的 ASTAR-811C 蠕变速率显著低于冷加工应力释放状态^[59], 这一规律与难熔金属合金的普遍蠕变特性一致, 归因于再结晶状态下晶粒结构更稳定, 晶界滑动阻力更小。尽管早期的研究报道了该体系合金的蠕变性能, 但对机理方面, 特别是 n 值和激活能的研究较少。

3.2.4 Nb 合金的蠕变

Thomas 等人针对 Nb 基合金 C103 (Nb-10Hf-1Ti wt.%), 在 1550-1750°C、应变速率 3×10^{-5} ~ $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下的拉伸蠕变行为展开系统探究, 核心聚焦蠕变机制、关键参数及环境影响, 研究表明^[60]: 应力指数 $n \approx 3.4$ (应变速率敏感性 $m=0.29$, $n=1/m$), 符合溶质拖拽蠕变的典型特征 ($n \approx 3$); 蠕变激活能 $Q=340 \pm 47 \text{ kJ/mol}$, 低于 Nb 的晶格自扩散激活能, 与 Hf 在 Nb 中的溶质扩散激活能匹配, 证实蠕变由 Hf 溶质原子扩散主导; 刃位错滑移时受 Hf 溶质原子的拖拽力阻碍, Hf 原子因与 Nb 晶格存在显著尺寸失配 (+18.58%), 形成溶质氛围包裹位错, 需通过扩散跟随位错运动, 从而抑制位错滑移; 而高应变速率 ($\geq 7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) 下出现幂律失效 (PLB), 应力瞬时幅度减小, 蠕变机制偏离纯溶质拖拽。蠕变后形成模糊亚晶界与陡峭应变梯度, 亚晶尺寸 ($\geq 25 \mu\text{m}$) 显著大于位错攀移蠕变对应的亚晶尺寸 (10-12 μm),

佐证溶质拖拽主导机制。图 8 是 C103 合金 (Nb-10Hf-1Ti wt.%) 蠕变行为的关键对比分析图, 通过 Zener-Hollomon 参数 (Z) 与归一化流动应力 (σ/E) 的双对数关系, 整合本研究与文献数据, 验证了溶质拖拽蠕变 (SDC) 机制的普适性。

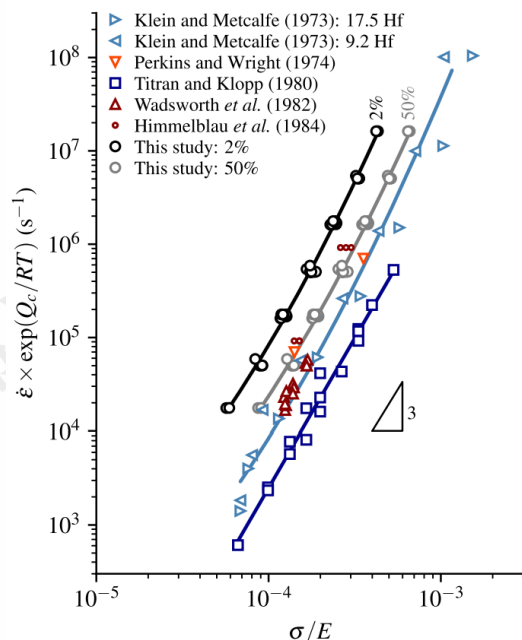


图 8 C103 的蠕变数据对比^[60]

Fig. 8 The creep data comparison of C103^[60]

3.3 难熔高/中熵合金的蠕变性能

近年来, 难熔高/中熵合金中的高温力学性能研究主要集中于 HfNbTaTiZr 系^[61,62]和 WMoTaNb 系^[63,64]中, 本节将分别进行讨论。

3.3.1 HfNbTaTi 系合金的蠕变

Liu 等人于 2022 年首次报道了 HfNbTaTiZr 难熔高熵合金 (RHEA, Refractory High-Entropy Alloys) 在 1100-1250°C、5-30MPa 条件下的拉伸蠕变行为, 核心聚焦其蠕变机理, 关键结论如下^[65]: 合金的应力指数 (n) 为 2.5~2.8, 蠕变激活能 (Q) 为 273 ± 15 kJ/mol, 且在实验温度和应力范围内未出现机理转变, 表明单一蠕变机制主导变形, 同时符合溶质拖拽蠕变 (粘性滑移蠕变) 的典型特征, 即位错运动受溶质原子的拖拽作用阻碍。蠕变后晶界出现显著鼓包, 伴随高取向差, 源于晶界处位错堆积引发的应变诱导晶界迁移, 未观察到动态再结晶 (与低应力、粗晶结构相关), 如图 9 所示。此外, 该研究通过热力学数据库计算发现, 合金中 Ta 的本征扩散系数最低 (1100°C 时为 10^{-16} m²/s, 远低于 Hf、Nb、Ti、Zr), 是扩散最慢的组元, 说明原子尺寸差异并非溶质拖拽的关键影响因素 (Zr、Hf 的原子尺寸差异更大, 但扩散更快)。同时, TEM 表征证实, 蠕变塑性变形由 $a/2\langle 111 \rangle$ 型位错主导, 位错呈长程有序分布、无明显缠

结且略有弯曲, 是溶质拖拽蠕变的典型微观表现。

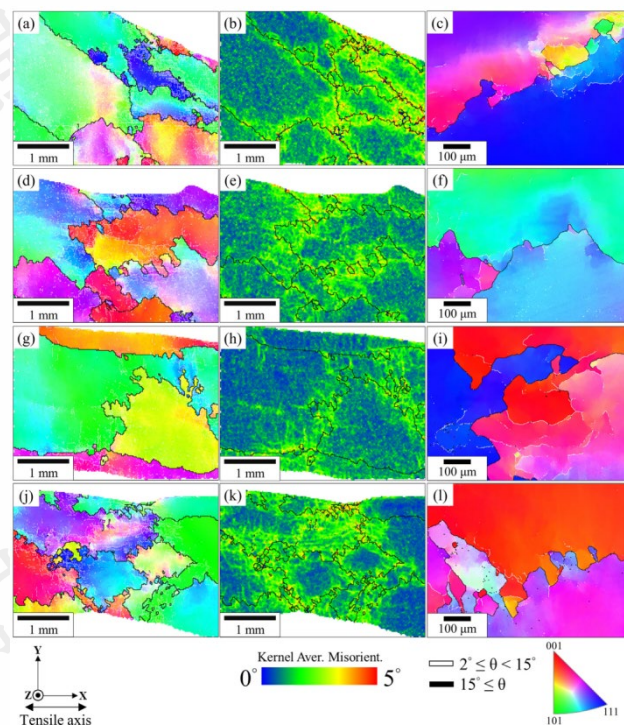


图 9 不同温度下蠕变后样品的 EBSD 图^[65]

Fig 9 EBSD images of the specimens after creep under different temperatures^[65]

Sun 等人通过纳米压痕技术研究了 Al 含量对近等原子比 HfNbTaTiZr 合金蠕变性能的影响, 研究表明^[66], 所有薄膜的 n 值随加载应变率升高而逐渐降低; Al₂ (3.76 at.% Al) 薄膜在各载荷下 n 值均高于 Al₀, 表明其蠕变阻力更强; Al₄ (3.76 at.% Al)、Al₆ (6.07 at.% Al) 薄膜 n 值高于晶界主导变形的典型值, 证实位错运动为其主要蠕变机制。

3.3.2 WMoTaNb 系合金的蠕变

Zhang 等人通过 MD 与蒙特卡洛 (MC) 模拟, 探究了 W 含量 ($x=10, 17, 25, 33, 40$) 对纳米晶 Nb_{1-x}Mo₂₅Ta₂₅W_x 合金高温 (2300~2900 K) 蠕变行为的影响, 得到的主要结论有^[67]: 合金的应力指数随 W 含量升高而增大, 表明高 W 含量增强合金对应力的敏感性, 阻碍蠕变变形; 蠕变激活能随 W 含量增加而提升, 高激活能意味着原子克服阻力发生迁移需更多能量, 蠕变更难发生; W 原子半径大、原子量高, 高 W 含量使晶粒内 W 原子浓度增加, 对 Nb、Mo、Ta 等溶质原子形成强烈拖拽效应, 限制原子流动与晶粒运动, 抑制晶粒生长和塑性变形。

Shen 等人通过机械合金化+后冷压成型+两步高压烧结的方式制备了块体 NC VNbMoTaW 合金, 并对其进行了压缩蠕变测试, 研究表明^[68], 在 973 K 和 1073 K 下, 合金的应力指数均约为 1.0, 符合扩散主导型蠕

变的典型特征：在相同温度和应力下，纳米晶 VNbMoTaW 的蠕变率显著低于粗晶 CoCrFeMnNi、AlTiVNbZr_{0.25}、超细晶 CoCrFeMnNi-ODS 等合金。例如，973 K、100 MPa 应力下，NC VNbMoTaW 的蠕变率较 CG CoCrFeMnNi 低 1-2 个数量级，体现出更优异的高温抗蠕变能力，如图 10 所示。此外，纳米晶 VNbMoTaW 的蠕变率高于同成分粗晶合金，这是由于纳米晶材料晶粒尺寸小、晶界面积大，晶界扩散通道更多，导致蠕变率天然高于粗晶材料，符合“晶粒细化提升室温强度但可能降低高温蠕变抗力”的普遍规律。

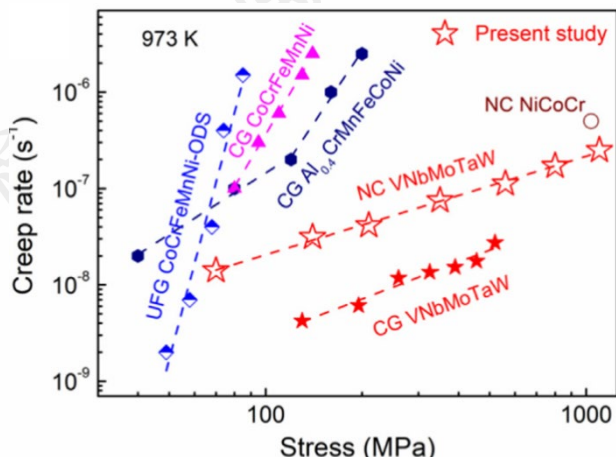


图 10 VNbMoTaW 蠕变率-应力关系^[68]

Fig. 10 The relationship between creep rate and stress for VNbMoTaW alloys^[68]

结合难熔高熵合金的蠕变研究共性及原子尺度机制，影响蠕变性能的本征因素可归纳为成分、结构、原子相互作用三大核心维度，均为材料自身固有属性，具体如

表 2 难熔金属及合金核心蠕变参数汇总

Table 2 Summary data for creep in refractory metals and alloys

材料体系	应力/温度	n	Q/ kJ/mol	稳态蠕变速率/s ⁻¹	参考文献
W	1377/50MPa	4.2-7.4	360-620	1.2×10^{-7} - 8.5×10^{-6}	[26,32]
Mo	1400°C/60MPa	3.98~5.0	240-369	8.3×10^{-8} - 5.1×10^{-6}	[34,36]
Ta	1300°C/70MPa	5.0	380-410	3.6×10^{-8} - 2.8×10^{-6}	[37,38]
Nb(高应力)	700°C/30MPa	3.5	288±22	5.2×10^{-7} - 3.1×10^{-5}	[38]
Nb(低应力)	700°C/10MPa	1.0±0.2	140±27	1.8×10^{-6} - 9.5×10^{-5}	[38]
W-4Re-0.27HfC	1800°C/60MPa	4.04	372.4	2.3×10^{-7}	[52]
Mo-La ₂ O ₃	1200°C/80MPa	11-20	430~760	8.5×10^{-9} - 3.6×10^{-7}	[55]
ASTAR-811C	1315°C/103MPa	/	/	1.8×10^{-8}	[57,58]
C103	1650°C/100MPa	3.4	340±47	5.6×10^{-7}	[60]
HfNbTaTiZr	1150°C/20MPa	2.5-2.8	273±15	2.1×10^{-7}	[65]

3.4 蠕变后的组织演化

综上可知，难熔金属蠕变后均呈现特征性微观组织演变，具体表现为位错缠结/胞结构/滑移带形成、亚晶粒或亚晶界产生、晶粒粗化、晶界孔洞/裂纹/变形台阶出现等，且这些组织变化与蠕变温度、应力及合金自身成分（如析出相、溶质元素）密切相关，具体来说：纯 W 蠕变后（ $T_H > 0.6$ ）的微观组织出现明显的位错缠结与亚晶粒形成，亚晶粒尺寸随温度升高而增

大，晶界处出现少量空位聚集形成的微小孔洞^[32]”。纯 Mo 蠕变后组织中形成大量位错胞结构、割阶与位错环，位错优先沿(110)或{112}滑移面运动，高温下（ $>1300^\circ\text{C}$ ）位错胞壁变薄、融合，晶粒粗化，晶界处出现沿晶裂纹^[54]”。W-4Re-0.27HfC 合金 1600°C蠕变后，合金呈现低位错密度，断裂形貌为“扭曲冰糖状”，源于晶界滑动与晶界孔洞塑性变形的耦合；1800°C蠕变后，形成(110)[111]螺位错滑移带，位错反应生成

下：1) 成分与元素特性：关键元素类型及含量：高原子量、大半径元素（如 W、Ta、Mo）的含量直接调控蠕变抗力。这类元素会增强“溶质拖拽效应”，降低原子扩散速率，阻碍晶粒运动与塑性变形（如 W 含量越高，NbMoTaW 合金蠕变抗力越强）；而轻元素（如 Al）的适量添加可优化相结构，但过量会降低硬度与抗蠕变能力。2) 元素扩散能力：元素固有扩散系数决定蠕变控制机制，扩散最慢的元素（如 Nb、Mo 在 VNbMoTaW 中）成为蠕变变形的“限速因子”，其扩散速率直接影响稳态蠕变率。3) 元素间亲和性与混合熵：元素对的强吸引力（如 Ta-Mo、Nb-W 的负 WC 参数）形成化学短程有序（CSRO, Chemical Short-Range Order）结构，抑制原子随机迁移；高混合熵则倾向于稳定单相固溶体，减少脆性金属间化合物的形成，避免蠕变过程中裂纹萌生。难熔高熵合金中 CSRO，通过改变原子间结合能与扩散路径，显著调控溶质拖拽效应与原子扩散速率。CSRO 的形成使原子排列呈现局部有序性，增加溶质原子的迁移阻力，降低原子扩散系数，进而增强溶质拖拽对位错运动的阻碍作用。例如，在 WMoTaNb 系合金中，Ta-Mo、Nb-W 原子对形成的 CSRO 结构，使原子扩散系数降低 30%-40%，溶质拖拽力提升 25%-35%，最终导致应力指数 n 升高 0.8-1.2^[67,68]。三者的关联机制可描述为：CSRO→原子扩散系数降低→溶质拖拽力增强→蠕变抗力提升，其中 CSRO 的有序度越高，对原子扩散的抑制作用越显著，溶质拖拽效应越强。为了方便对比，难熔金属及合金核心蠕变参数汇总表如表 2 所示。

[100]型不可动刃位错,其半原子面沿 (100) 解理面分布,成为裂纹萌生核心^[52]。蠕变后的纳米 La_2O_3 颗粒与位错发生强烈交互,形成位错环绕颗粒的结构,低蠕变速率下 ($<10^{-7} \text{ s}^{-1}$) 晶界滑动与晶界扩散导致晶界处出现微小变形台阶^[55]。Nb 基合金 C103 蠕变后形成模糊亚晶界与陡峭应变梯度,亚晶尺寸 ($\geq 25\mu\text{m}$) 显著大于位错攀移蠕变对应的亚晶尺寸 ($10\sim 12\mu\text{m}$),刃位错被 Hf 溶质原子形成的溶质氛围包裹,位错运动

轨迹呈现弯曲特征^[60]。HfNbTaTiZr 系合金蠕变后,晶界出现显著鼓包,伴随高取向差,源于晶界处位错堆积引发的应变诱导晶界迁移,未观察到动态再结晶,位错呈长程有序分布、无明显缠结且略有弯曲^[65]。WMoTaNb 系合金蠕变后,晶粒内 W 原子形成局部富集区,与 Nb、Mo、Ta 原子形成 CSRO 结构,位错运动受到强烈阻碍,晶界处无明显滑动痕迹,变形主要集中于晶粒内部^[67]。

4 难熔金属蠕变性能的影响因素分析

前文简要讨论了溶质原子、析出相、晶粒尺寸和合金体系等材料的本征因素对蠕变性能的影响,接下来,本节将简要讨论外在条件如应力因素、工艺因素和服役环境因素对蠕变行为的影响。

4.1 应力因素

难熔金属大多为 BCC 晶体结构,普遍存在拉压不对称的力学特征,蠕变行为也不例外,即拉伸与压缩状态下的蠕变速率差异显著,但传统对称蠕变模型无法准确描述该特性,导致数值模拟与实际服役行为偏差较大。为了阐明这一问题,Teixeira 等人将应力张量分解为正向(拉伸)和负向(压缩)两部分,分别计算各自的偏应力与等效应力,通过等效应力权重分配拉伸与压缩蠕变的贡献占比^[69]。研究表明,拉伸状态下的蠕变速率显著高于压缩状态,核心源于两方面:拉伸时材料内部孔隙、微裂纹易扩展,形成应力集中,降低原子迁移阻力,使蠕变激活能更低;压缩时晶粒间接触紧密,原子扩散受晶格畸变与晶粒间挤压限制,且初始蠕变阶段的硬化效应会进一步抑制后续蠕变变形,从而提高蠕变性能。

4.2 工艺因素

Tanvir 等人对比了 Nb-1Zr(wt.%) 在 300°C (低温)、 $80\sim 250\text{MPa}$ (高应力) 条件下,丝弧增材制造 (WAAM, Wire Arc Additive Manufacturing) 与粉末冶金 (PM, Powder Metallurgy) 两种工艺制备下的蠕变性能^[70]。两者均以应力辅助位错滑移为主导,应力指数约 2.5 (WAAM 幂律模型 $n=2.567$, 对数模型 $n=2.524$), 低于高温稳态蠕变的 3~7, 表明低温下位错攀移不显著,变形依赖滑移运动。WAAM 合金初始蠕变阶段更明显,应变衰减符合对数模型 ($R^2=0.73$), 更能捕捉“初期快速应变 - 后期减速”的特征; PM 合金在高应力下出现稳态蠕变,符合经典蠕变规律。WAAM 合金中损伤集中于枝晶间区域,该工艺导致柱状枝晶结构、Zr 元素偏聚及 ZrO_2 颗粒析出,使得枝晶间区域成为应力集中点,优先形成孔洞并沿枝晶网络扩展,最终沿枝晶间断裂。PM 合金的损伤则源于晶界与三重 junction 孔洞。PM 工艺

形成等轴晶粒与少量烧结孔隙,蠕变过程中晶界处空位凝聚形成球形孔洞,进而连接成孔洞链,最终通过孔洞聚合引发韧性断裂,断口可见韧窝与撕裂棱,如图 8 所示。WAAM 合金的 ZrO_2 颗粒与枝晶间弱界面,成为蠕变损伤的“薄弱环节”,导致其在相同应力下应变是 PM 合金的 2 倍左右。PM 合金虽存在少量烧结孔隙,但未显著恶化蠕变性能,其均匀微观结构带来的应力分布一致性,是高应力下保持长寿命的核心原因。此外,国内团队在难熔金属增材制造蠕变性能优化、国产难熔高熵合金蠕变机制解析等方面开展了大量创新性研究,为我国极端环境用材料的自主化提供了重要支撑^[30,31,42]。

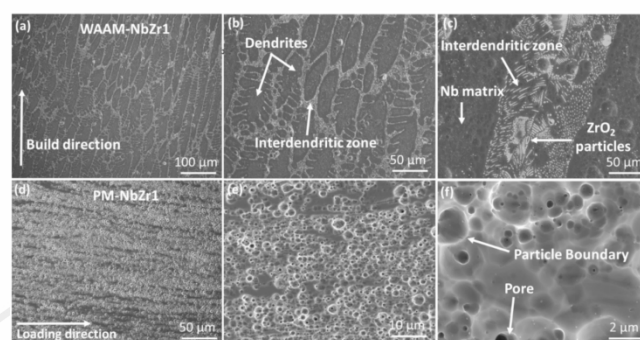


图 11 断口附近的微观形貌^[70]

Fig. 11 The micrograph that is near the fracture surface^[70]

4.3 服役环境因素

为了研究测试气氛对蠕变性能的影响, Sahragard-Monfared 等人聚焦非等原子比的 $\text{Nb}_{45}\text{Ta}_{25}\text{Ti}_{15}\text{Hf}_{15}$ 难熔中熵合金 (RMEA), 通过高真空 ($5\times 10^{-6} \text{ torr}$) 和超高纯氩气两种环境的蠕变测试对比, 明确了氧气是主导环境效应的关键^[71]: 合金在真空环境下呈现单一幂律蠕变行为, 应力指数 $n=4.1$, 蠕变机制为“螺位错交叉扭转碰撞主导的偶极子/jog 拖拽”, 属于合金本征变形机制, 与位错运动、空位扩散直接相关; 而在 Ar 气环境中出现双应力指数 (低应力区 $n=1.2$, 高应力区 $n=5.7$), 偏离本征机制。低应力 ($50\sim 150\text{MPa}$) 区域由于长时间暴露于氧气, 晶界氧化严重, 蠕变变形受晶界扩散/滑动控制 ($n\approx 1\sim 2$), 本质是氧化损伤主导的“伪蠕变”。而高应力 ($200\sim 300\text{MPa}$) 区域, 氧化形成的 HfO_2 颗粒产生“类

氧化物弥散强化”效应,使应力指数升高至 5.7,看似位错攀移主导,实则是氧化相阻碍位错运动的次生效应。

为了研究表面涂层对难熔金属蠕变性能的影响,Gombola 等人通过机械合金化和场辅助烧结技术制备了 Mo-9Si-8B 合金坯体,并采用包埋渗工艺(粉末混合物含 62.5wt% Al_2O_3 、35wt% Si-B 混合物及 2.5wt% NaF,氩气氛围下 1000°C 保温 40h)在试样表面沉积 Si-B 涂层^[72]。在 1200°C 条件下进行拉伸蠕变实验,一方面在真空环境中施加恒定真应力,通过感应位移传感器持续监测蠕变应变;另一方面在空气中进行蠕变测试,验证涂层的附着力和自修复能力,测试应力范围为 50~100MPa。研究表明,涂层试样的最小蠕变速率与文献中无涂层试样的报道值一致,应力指数介于 2.3~3.7 之间,表明涂层对合金的蠕变行为影响可忽略;同时涂层在蠕变变形过程中保持结构稳定,且具备裂纹自修复能力,证明该涂层在兼具抗氧化防护功能的同时,不损害合金的高温力学性能,适用于高温服役场景。

基于上述研究进展,构建“成分设计 - 微观结构优化 - 工艺调控”协同抗蠕变设计框架:1)成分设计:通过添加 W、Ta、Mo 等高原子量、大半径元素强化溶质拖拽效应,引入 Re、Zr、Hf 等元素形成固溶强化,或添加 C、O 等元素形成析出相强化;2)微观结构优化:调控晶粒尺寸(粗化晶粒提升高温蠕变抗力)、引入纳米析出相(如 HfC 、 La_2O_3 等)阻碍位错运动与晶界滑动,优化化学短程序有序度增强原子扩散阻力;3)工艺调控:采用粉末冶金(PM)工艺获得均匀等轴晶粒结构,通过定制化热处理工艺细化析出相或消除微观缺陷,利用增材制造(WAAM)工艺精准控制构件微观结构,结合后续热处理改善成分偏聚。三者协同作用可实现难熔金属及合金蠕变抗力的最大化提升。

5 研究挑战和发展趋势

5.1 研究挑战

综合前文可知,难熔金属及其合金的蠕变研究面临多维度技术与理论挑战:1)实验表征难度大,高温蠕变测试需长期维持 0.3Tm 以上的极端环境,单次实验耗时可达上万小时,且难熔金属高熔点特性导致测试设备要求苛刻,成本高昂;2)多机制耦合增加机理解析复杂度,实际服役中温度、应力动态变化,位错运动、原子扩散、晶界滑移等机制常协同作用,传统应力指数与激活能分析难以精准区分主导机制;3)复杂体系兼容性不足,难熔高熵合金的多组元协同效应、成分偏析及化学短程序对蠕变的影响机制尚未明确,现有模型难以适配其独特微观结构。4)服役环境干扰显著,氧气、涂层等外在因素易引发氧化损伤或次生效应,导致本征蠕变规律被掩盖,增加性能评估难度。5)工程化应用存在瓶颈,增材制造等新工艺带来的微观缺

陷与成分偏聚对蠕变性能的影响尚不明确,难以实现材料性能与工艺的精准匹配。此外,多尺度调控机制不明确:原子尺度(CSRO、原子扩散)、微观尺度(位错运动、晶粒尺寸、析出相)、宏观尺度(应力分布、构件形状)之间的关联机制尚未完全厘清,难以实现跨尺度精准调控;工程化转化瓶颈:增材制造等新工艺带来的微观缺陷(如孔隙、裂纹)与成分偏聚对蠕变性能的影响机制不明确,缺乏工艺 - 微观结构 - 蠕变性能的定量关系,难以实现构件的精准设计与性能预测;极端环境服役稳定性评估困难:高温、氧化、腐蚀等复杂服役环境下,本征蠕变行为与非本征失效(如氧化损伤)相互叠加,难以区分并评估材料的真实蠕变抗力;长效蠕变性能测试与预测难题:极端环境下材料的服役寿命可达上万小时甚至更长,实验室加速蠕变测试与实际服役行为的关联性不足,长效蠕变寿命预测模型精度有待提升。

5.2 发展趋势

未来难熔金属蠕变研究将向多尺度、精准化与工程化方向发展。多尺度理论与模型创新:依托分子动力学(MD)、第一性原理、晶体塑性有限元(CPFE)等方法,构建“原子 - 微观 - 宏观”跨尺度耦合模型,量化各尺度因素对蠕变性能的影响,实现蠕变行为的精准预测;先进实验表征技术开发:发展原位高温同步辐射、原位透射电镜(TEM)等表征手段,实时捕捉蠕变过程中原子迁移、位错演化、微观结构转变与裂纹萌生的动态过程,为机制解析提供直接证据;工程化应用技术突破:建立增材制造、粉末冶金等工艺与蠕变性能的定量关系,开发定制化工艺与热处理方案,消除微观缺陷与成分偏聚,实现工艺 - 性能的精准匹配;极端环境防护技术优化:开发兼具抗氧化、抗腐蚀与抗蠕变功能的复合涂层技术,如 Si-B 涂层、 Al_2O_3 基复合涂层,提升材料在复杂服役环境下的稳定性;长效寿命预测体系完善:结合拉森 - 米勒参数(LMP)与机器学习算法,整合大量实验数据与服役案例,建立考虑环境因素、微观结构演化的长效蠕变寿命预测模型,为构件的安全服役提供保障。

6 总结

本文系统综述了难熔金属(W、Mo、Ta、Nb 及其合金、难熔高 / 中熵合金)的蠕变性能、相关理论、影响因素及表征方法。首先,蠕变其行为按同系温度分为对数型、回复主导型和扩散主导型三类,经典模型包括位错滑移模型和幂律蠕变模型,后者涵盖扩散蠕变、位错攀移等子模型,可通过应力指数(n)和激活能(Q)区分机制。表征方面,工程上常用拉森 - 米勒参数(LMP)耦合温度与时间评估蠕变抗力,实验室则通过加速蠕变测试结合 n 和 Q 分析机理。

其次,纯难熔金属中,W、Mo、Ta的蠕变多遵循幂律关系,n值多在3~7之间,激活能与晶格扩散或位错核心扩散相关;细晶Nb的蠕变机制随应力变化,高应力下为幂律蠕变,低应力下由晶界空位生成主导。合金体系中,W-Re-HfC、Mo-La₂O₃等通过析出相强化提升蠕变抗力,ASTAR-811C等Ta基合金的蠕变性能依赖晶粒尺寸与热处理状态,Nb基合金C103则受溶质拖拽机制控制。难熔高/中熵合金方面,HfNbTaTiZr系以溶

质拖拽为主要机制,WMoTaNb系中W含量升高可通过溶质拖拽效应增强抗蠕变能力。

最后,影响蠕变性能的因素包括成分(高原子量元素、扩散速率、化学短程序)、结构(晶粒尺寸、相组成)等本征因素,以及应力(拉压不对称)、工艺(增材制造与粉末冶金差异)、服役环境(氧化、涂层)等外在条件。

参考文献

- [1] Wang Jiapo, Liang Jianwei, Zhang Dongxu, et al. *International Journal of Plasticity*[J],2023,166:103648.
- [2] Li Shang, Deng Tongsheng, Zhang Yinghui, et al. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J],2021,74:215-222.
- [3] Zhang Y, Jiang L, Kuang LY, et al. *Strength of Materials*[J],2021,53:646-653.
- [4] Fischer B, Vorberg S, Völkl R, et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J],2006,24:292-297.
- [5] Saitova RR, Arutyunyan AR. *Materials Physics and Mechanics*[J],2025,53:116-121.
- [6] Li Ying, Huang Weiyang, Gan Kefu, et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J],2025,38:2875-2885.
- [7] Li Xiaolong, Mao Huahai, Akhtar Farid, et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J],2025,37:997-1006.
- [8] Singh Prashant, Acemi Cafer, Kuchibhotla Aditya, et al. *Acta Materialia*[J],2024,276:120032.
- [9] Conklin Davis R, Barrientos Hermann F, Klein-Hessling, Croell Arne, et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J],2025,132:107285.
- [10] Qi Yuxuan(祁宇轩), Mao Liang(毛亮), Li Peiying(李佩滢), 等. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2025,54:1687-1696.
- [11] Yang Liu, Sen Sandipan, Schliephake Daniel, et al. *Acta Materialia*[J],2025,288:120827.
- [12] Zhang Zhong-Ao, Dou Yan-Kun, He Xin-Fu, et al. *Acta Mechanica Sinica*[J],2025,41:124478.
- [13] Guo Sai-Sai, Gong Jian-Guo, Zhao Peng, et al. *International Journal of Pressure Vessels and Piping* [J],2023,204:104977.
- [14] Kim Woo-Jin, Jeong Hee-Tae. *Metals and Materials International*[J],2022,28:628-645.
- [15] Wang Peng, Tang Yin, Ren Peng, et al. *Scientific Reports*[J],2024,14:7057.
- [16] Alqahtani Fahad K, Zafar Idrees. *Scientific Reports*[J],2025,15:9508.
- [17] Xie Zhexiao, Zhang Jing, Chen Xingdi, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J],2025,616:156055.
- [18] Mishra Rajiv S, Charit Indrajit, Haridas Ravi Sankar, *Mechanical Behavior of Materials*[M],2026:301-346.
- [19] He ZH, Zhang YX, Liang J, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J],2024,990:174473.
- [20] Cui JB, Xing GH, Lyu GJ, et al. *Acta Mechanica*[J],2025,236(9):5079-5097.
- [21] Liang Xiangfeng(梁向锋), Wu Jili(吴继礼), Qie Zhouxi(怯喜周),等. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J],2025,54(11):2795-2801.
- [22] Kassner ME. *Metals*[J],2018,8(10):813.
- [23] Kassner ME. *Acta Materialia*[J],2004,52(1):1-9.
- [24] Lu BY, Zou BF, Gao QZ, et al. *Metal Science and Heat Treatment*[J],2022,63(9-10):496-504.
- [25] Li RG, Zhang JH, Fu GY, et al. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J],2018,715:186-193.
- [26] Webb J, Gollapudi S, Charit I. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J],2019,82:69-80.
- [27] Miyazawa Takeshi, Tanno Takashi, Imagawa Yuya, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J],2024,593:155008.
- [28] Buckman RW. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J],2000,18:253-257.
- [29] Wang Rui(王锐), Li Jiarong(李嘉荣), Yue Xiaodai(岳晓岱),等. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J],2025,54(10):2445-2452.
- [30] Meng Longhui, Yang Yinfei, He Ning. *Rare Metal Materials and Engineering*[J],2016,45:617-622.
- [31] Wang Chenrui(王琛瑞), Dong Di(董帝), Ying Wenqing(应雯清),等. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],2023,52(10):3600-3607.
- [32] Robinson SL, Sherby OD. *Acta Metallurgica*[J],1969,17:109-125.
- [33] Chen Kongtao, Han Jian, Srolovitz David J. *Acta Materialia*[J],2020,194:412-421.
- [34] Harris B, Ellison E. *Transactions of the American Mathematical Society*[J],1966,59:744-754.

- [35] Ciulik J, Taleff EM. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2007,463:197-202.
- [36] Askill J, Tomlin DH. *Philosophical Magazine*[J],1963,8:997-1001.
- [37] Cho GS, Ahn GB, Choe KH. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J],2016,60:52-57.
- [38] Xu Q, Hayes RW, Lavernia EJ. *Scripta Materialia*[J], 2001,45:447-454.
- [39] Chen Longhui, Liu Chunhui, Ma Peipei, et al. *International Journal of Plasticity*[J],2022,152:103245.
- [40] Ma Shuai, Dong Di, Zhang Mengyao. *Materials Characterization*[J],2024,218:1-8.
- [41] Guo Tianyao, Dou Caihong, Wang Changji, et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2025,133:107375.
- [42] Zheng Zhenghui, Lai Chen, Dong Liran, et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J],2025,54:2319-2324.
- [43] Wang Yijing, Sun Yaochuan, Han Tielong, et al. *Composite Structures*[J],2025,357:118954.
- [44] Hussain Muhammad, Dong Bosheng, Qiu Zhijun, et al. *Metals*[J],2025,15:197.
- [45] Zhang Chi, Li Yiqiang, Zhang Yibo, et al. *Acta Biomaterialia*[J],2025,204:657-673.
- [46] Wang Xianjun, Yang Junzhou, Wang Shichen, et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2025,130:107155.
- [47] Li Yanchao, Liu Wenbin, Li Jianfeng, et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J],2024,33:640-651.
- [48] Seifert Marietta, Linke Christian, Franzke Enrico, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J],2025,1037:181967.
- [49] Bai Run, Zhang Shuang, Huang Li, et al. *Materials Characterization*[J],2025,229:115588.
- [50] Massey Caleb P., Goetz Callie K., Lin Yan-Ru, et al. *Journal of Nuclear Materials*[J],2024,591:154906.
- [51] Wang Haonan, Li Bowen, Xin Xin, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J],2025,1031:180960.
- [52] Sun Jie, Song Xiaoguo, Li Xiaochen, et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J],2025,133:107363.
- [53] Ma Shuai, Dong Di, Gao Ye, et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J],2025,133:107358.
- [54] Huang Youting, Zhou Xiaolong, Hua Nengbin, et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2018,77:105-112.
- [55] Zheng Zhenghui, Wang Jinshu, Ying Wenqing, et al. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*[J],2026,949:149373.
- [56] Cheng P M, Yang C, Zhang R, et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J],2022,130:53-63.
- [57] Kuang Jie, Wen Wei, Cheng Pengming, et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J],2025,217:138-152.
- [58] Sheffler KD, Ebert RR. NASA-CR-134481, *Final Report*[J],1973.
- [59] Harrod DL, Buckman JRW. *Recent advances in refractory alloys for space power systems*[J],1970:127-142.
- [60] Machlin I, Begley RT, Weisert ED. *Refractory metal alloys metallurgy and technology*[J],1968:41-84.
- [61] Bennett TJ, Taleff EM. *Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2025,56,62-76.
- [62] Zhang Keguo, Cao Zhennan, Sun Jialin, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J],2025,1035:181565.
- [63] Alphan Yunus, Kaba Mertcan, Motallebzadeh Amir, et al. *Intermetallics*[J],2024,169:108279.
- [64] Xiao Bang, Jia Wenpeng, Liu Nan, et al. *Materials Chemistry and Physics*[J],2025,329:130054.
- [65] Xiao Bang, Xing Fangzhou, Jia Wenpeng, et al. *Intermetallics*[J], 2024,169:108290.
- [66] Liu Che-Jen, Gadelmeier Christian, Lu Shao-Lun, et al. *Acta Materialia*[J],2022,237:118188.
- [67] Sun Shuo, Feng Zheng, Wang Hui, et al. *Surface and Coatings Technology*[J],2026,520:133033.
- [68] Zhang Xinyuan, Bai Penghui, Wang Feiyang, et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J],2025,36:3289-3297.
- [69] Shen Xun, Sun Baoru, Xin Shengwei, et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J],2024,187:221-229.
- [70] Teixeira Lucas, Gillibert Jean, Sayet Thomas, et al. *International Journal of Mechanical Sciences*[J],2021,212:106810.
- [71] Tanvir Gazi, Islam Saiful, Karim Md Abdul, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2026,135:107568.
- [72] Sahragard-Monfared G, Belcher CH, Bajpai Sakshi, et al. *Acta Materialia*[J],2024,272:119940.
- [73] Gombola Camelia, Schliephake Daniel, Heilmaier Martin, et al. *Intermetallics*[J],2020,120:106743.

The progress research of creep property in refractory metals and alloys

Tian Xin¹, Hanyu Zheng¹, Chang Xin¹, Xiaohui Lin¹, Jing Liang¹, Xuanqiao Gao¹, Li Huang¹, Wen Zhang¹

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: This paper systematically reviews the creep properties and core mechanisms of refractory metals (W, Mo, Ta, Nb), their alloys, and refractory high/medium-entropy alloys. Creep, as a slow plastic deformation under constant stress at high temperatures, is regulated by the homologous temperature (T_H). When $T_H < 0.3$, it is dominated by dislocation glide; when $0.3 < T_H < 0.5$, it is controlled by the competition between strain hardening and recovery; when $T_H > 0.5$, it exhibits three-stage creep, with the role of diffusion becoming increasingly prominent as temperature rises. Among classical creep models, the power-law model is the most widely used. Through the stress exponent (n) and activation energy (Q), it can roughly distinguish dominant mechanisms such as diffusion creep ($n=1$), dislocation climb ($n=5\sim7$), and solute drag creep ($n=3$). The creep of pure refractory metals mostly follows the power-law relationship. The n values of W, Mo, and Ta are mostly between 3 and 7, and their activation energies are related to lattice diffusion or dislocation core diffusion. In contrast, fine-grained Nb exhibits a dual mechanism dominated by power-law creep and vacancy generation depending on stress. In alloy systems, W-Re-HfC, Mo-La₂O₃, and others improve creep resistance through precipitation strengthening; the creep performance of the Ta-based alloy ASTAR-811C depends on grain size; and the Nb-based alloy C103 is controlled by the solute drag mechanism. Among refractory high/medium-entropy alloys, the HfNbTaTiZr system is mainly governed by the solute drag mechanism. Similarly, in the WMoTaNb system, the increase in W content can enhance creep resistance through the solute drag effect. Overall, the factors affecting creep performance include intrinsic factors such as composition and structure, as well as extrinsic conditions such as stress, processing technology, and service environment. This paper provides theoretical support for the application of refractory metals in high-temperature extreme scenarios and offers guidance for the design of high-performance materials.

Key words: Refractory metals and alloys; Creep; Stress exponent; Activation energy; High temperature

Corresponding author: Li Huang, Ph. D., Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 029-86231082, E-mail: huangli46272@163.com; Wen Zhang, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 029-86231082, E-mail: mnmc@c-nin.com