DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4141

基于固溶强化的激光定向能量沉积 TiZr 基高熵合金成分设计与强塑性优化

邬良怡[1,2],于　君[1,2],林　鑫[1,2],闫乔单[1,2],王林增[1,2],牛毅豪[1,2]

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072; 2. 西北工业大学 高性能金属增材制造工信部重点实验室,陕西 西安 710072)

摘　要:目前,部分 TiZr 基高熵合金由于大量脆性相的析出,呈现出强塑性难以平衡的问题,阻碍了合金作为复杂构件材料的工程应用。利用激光定向能量沉积技术基于混合元素法及非平衡快速凝固特性,实现成分设计的独特优势。通过调整 TiZr 基高熵合金主元成分,实现了非等原子比 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 的致密成形,并获得了无金属间化合物等脆性相析出的单相固溶体合金。合金呈现出优异的塑性变形能力,其压缩应变超过了 50%,而 50%应变率时的压缩应力达 2 194 MPa。进一步分析表明,固溶强化是合金呈现较高强度的关键,其对屈服强度的贡献超过了 75%。

关键词:激光定向能量沉积;单相 TiZr 基高熵合金;强塑性平衡;固溶强化

中图分类号: TB4; TG146　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)08-0783-10

Composition and Strength–plasticity Optimization of TiZr–based High–entropy Alloy through Solid Solution Strengthening by Laser Directed Energy Deposition

WU Liangyi[1,2], YU Jun[1,2], LIN Xin[1,2], YAN Qiaodan[1,2], WANG Linzeng[1,2], NIU Yihao[1,2]

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Key Laboratory of Metal High Performance Additive Manufacturing and Innovative Design, MIIT China, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Currently, some TiZr-based high-entropy alloys have difficulty balancing strength and plasticity because of the large amount of brittle precipitation. This limitation hinders their engineering application as structural materials for complex components. Laser-directed energy deposition (LDED) technology provides unique advantages in composition design through the mixed element method and rapid nonequilibrium solidification. Therefore, the primary elements of the TiZr-based high-entropy alloys in this study were adjusted, leading to the achievement of a nonequiatomic $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ alloy with high relative density via LDED. Furthermore, a single-phase solid solution was obtained without the precipitation of brittle phases. The alloy exhibits excellent plastic deformation capability, with a compressive strain exceeding 50%. At a strain rate of 50%, the compressive stress reaches 2 194 MPa. Solid solution strengthening contributes approximately 75% of the yield strength, which is crucial to the high strength of the alloy.

Key words: laser-directed energy deposition; single-phase TiZr-based high-entropy alloy; balance of strength and plasticity; solution strengthening

激光定向能量沉积(laser-directed energy deposition, LDED) 是增材制造的主流成形技术之一,在制备复杂结构件方面具有独特优势[1],其快速凝固和多重再热循环特性使合金易获得更细小的晶粒形

收稿日期: 2024-07-23

基金项目: 国家自然科学基金(52105401);西安市重点产业链核心技术攻关项目(23ZDCYJSGG0033-2022)

作者简介: 邬良怡,2000 年生,硕士生. 研究方向为增材制造高熵合金组织与性能研究. Email: ly-wu@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者: 于　君,1981 年生,博士,副教授. 研究方向为金属增材制造. Email: yujun@nwpu.edu.cn

林　鑫,1973 年生,博士,教授. 研究方向为金属增材制造. Email: xlin@nwpu.edu.cn

引用格式: 邬良怡,于君,林鑫,闫乔单,王林增,牛毅豪. 基于固溶强化的激光定向能量沉积 TiZr 基高熵合金成分设计与强塑性优化[J]. 铸造技术,2024,45(8): 783-792.

WU L Y, YU J, LIN X, YAN Q D, WANG L Z, NIU Y H. Composition and strength-plasticity optimization of TiZr-based high-entropy alloy through solid solution strengthening by laser directed energy deposition[J]. Foundry Technology, 2024, 45(8): 783-792.

中国知网　https://www.cnki.net

貌，提高合金的力学性能；此外，LDED 具有原位合金化优势，可以实现多材料同步送入熔池，获得近乎均匀的新合金成分，为合金成分的快速设计与高效调控提供了一条途径。

以高熔点元素 Ti、V、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W 等为主元构成的高熵合金统称为难熔高熵合金，具有优异的强度、耐腐蚀、耐高温等特点，在航空航天结构件、生物医疗等领域具有广阔的应用前景[2-3]。并且 Ti、Zr 的高活性特点使 TiZr 基难熔高熵合金成为重要的含能结构材料之一。Zhang 等[4]通过研究 $TiZrHfTa_{0.53}$ 的微观结构、力学性能及能量特性，展示了其作为新型高强度含能结构材料的潜力。

因此，很多学者对 TiZr 基难熔高熵合金展开深入研究，发现部分合金虽然具有优异的强度，但其密度较高且呈现出明显的室温脆性，使合金的综合力学性能受到了负面影响[5]。例如 TiZrNbVAl 合金中产生了 Zr_5Al_3 脆性相和 Laves 相，室温压缩强度为 1 500 MPa，但应变率仅为 3%[6]。Senkov 等[7]在 TiZrNbV 体系中加入 Cr，基体中生成金属间化合物 Cr_2Zr 相，体积分数达 60%，以致应变率仅为 2.8%。这类金属间化合物的体积分数通常与室温压缩塑性成反比，大量的脆性相容易诱发裂纹的萌生与扩展，故通过调整合金成分，扩大合金固溶单相区，并采用增材制造技术使合金快速凝固，减少脆性相析出时间，有望平衡 TiZr 基难熔高熵合金的强塑性，获得综合力学性能优异的轻质合金，推进增材制造 TiZr 基高熵合金作为复杂构件的工程应用。

根据单质元素的特性对合金主元进行调整是平衡高熵合金强塑性的一种方式。例如，Mo 具有较高的强度和弹性模量，在 TiZr 基合金体系中起到固溶强化和提高塑性的作用[8-9]。Senkov 等[7]在 TiZrNbV 体系中添加 Mo 元素后，合金表现为体心立方结构相(body-centered cubic, BCC)和 Laves 相，后者体积分数下降至 22%，压缩塑性为 9.3%，与上文提及添加 Al 和 Cr 元素的合金相比[6-7]，塑性提高了 3 倍。第 2 种方法是调节合金中各主元的成分含量。Wei 等[10]证明高熵合金的最优成分设计策略并不局限于等原子比。Zhang 等[11]利用电弧熔炼法制备了TiZrNbMoV 合金并调控了 V 元素含量，发现少量 V 元素具有细晶提塑作用，但当 V 元素原子比超过 1.5 时，合金中出现富 Zr 的 BCC 相导致其压缩塑性急剧下降。吴一栋等[9]研究 $TiZrNbMo_xV_y$ 合金时发现，Mo 含量低于等原子比时，合金塑性优异，但随着 Mo 含量升高，组织中出现 Zr 富集现象，合金塑性大幅下降至 8%。可见，Mo 和 V 含量对 TiZrNbMoV 的组织有很大影响，在 Mo-Zr 和 V-Zr 二元相图中，Mo、V 超过在 Zr 中的最大溶解度时会生成稳定 Laves 相。故降低合金中的 Mo、V 含量，能有效减少合金中的脆性相析出，平衡合金强塑性。

激光定向能量沉积技术通过混合元素法可以实现新合金成分的快速制备，但目前针对激光定向能量沉积 TiZr 基高熵合金报道较少。Dobbelstein 等[12]首次使用激光增材制造技术制备了无裂纹的 TiZrNbHfTa 合金，制备过程中存在粉末流动性差、高熔点未熔颗粒多、试样底部产生大尺寸气孔等现象。Kunce 等[13]利用激光近净成形制备了等原子 TiZrNbMoV 合金，在低激光功率下，该合金由正交晶系 $NbTi_4$ 相和 BCC 固溶体组成，存在未熔 Mo 颗粒；使用高激光功率时未熔粉末数量减少，基体中含有富 Zr 析出物。由于各主元元素的熔点差异，使得混合元素法激光定向能量沉积的成形工艺亟待优化和提升，以深入研究合金成分与组织特征对力学性能的调控机理。

基于此，本文提出了 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$(原子分数)的合金成分，降低 TiZrNbMoV 合金中 Mo、V 含量，促成无脆性相组织的形成，且相应提高 Ti、Zr 元素的含量促使合金具有较低的密度。并通过激光定向能量沉积的工艺调控，实现合金快速凝固，成形无缺陷、成分均匀的增材制造 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金，明晰合金的组织、力学性能及其强化机理。

1 实验材料与方法

选取粒径为 75~150 μm 的 Ti、Zr、Nb、V 球形单质粉末以及尺寸为 100 μm 的非球形 Mo 单质粉末为原材料，粉末纯度为 99.95%(质量分数)，各元素物理性质如表 1 所示。

根据合金成分对单质粉末进行称量，并使用全方位行星球磨机将粉末进行 3 h 机械球磨。图 1 显示了单质粉末的形貌及混合后的粉末状态，混合后元素粉末分布较为均匀。本实验采用具有 10 kW 光纤激光器的激光定向能量沉积设备进行成形实验，沉积过程中以 4 L/min 的流量充入氩气进行气体保护，在不同工艺参数下分别成形出 40 mm×20 mm×5 mm 的试样块，试样参数如表 2 所示。

将沉积后的试样沿纵截面进行线切割，用 SiC砂纸和 SiO_2 溶液对试样表面进行磨抛。使用 Keyence 高倍体视显微镜对不同工艺参数的试样进行成形质量分析，并通过 Image J 软件获得合金的孔隙率，用赛多利丝 BS2245 的电子天平对试样进行密度测试，

中国知网 https://www.cnki.net

表1 各主元元素的熔点、晶格常数、原子半径等参数

Tab.1 Melting point, lattice constant, atomic radius and other parameters of each principal element

	Ti	Zr	Nb	Mo	V
Melting temperature/℃	1 660	1 852	2 468	2 610	1 890
Lattice parameter/nm	0.328 3	0.358 2	0.330 1	0.314 7	0.303
Atomic radius/pm	141.8	155.1	142.9	136.3	131.2
Density/(g·cm^{-3})	4.5	6.5	8.6	10.3	6
Valence electron concentration	4	4	5	6	5
Shear modulus/GPa	44	33	38	123	47
Yield stress/MPa	195	280	240	432.5	310

Note: Atomic radius, $r=(\sqrt{3/4})a$, where a is the lattice parameter

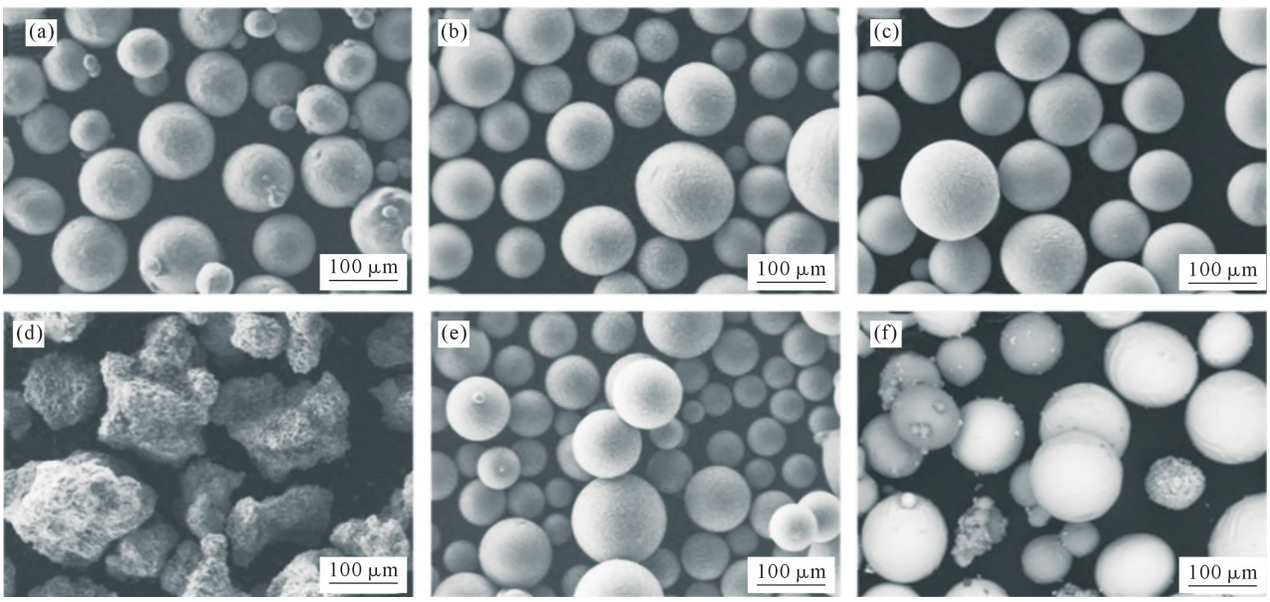


图 1 金属单质粉末形貌特征:(a) Ti 粉末;(b) Zr 粉末;(c) Nb 粉末;(d) Mo 粉末;(e) V 粉末;(f) 机械球磨混合粉末

Fig.1 Morphological characteristics of the metal powders: (a) Ti powder; (b) Zr powder; (c) Nb powder; (d) Mo powder; (e) V powder; (f) mechanically milled powder

表2 混合元素法激光定向能量沉积$Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$合金工艺参数

Tab.2 Processing parameters of laser directed energy deposited $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ alloy

Specimen	Laser power /W	Scanning speed /(mm·s^{-1})	Spot diameter /mm	Laser energy density/(J·mm^{-2})
a	3 000	10	5	60.00
b	4 000	12	5	66.67
c	3 500	10	5	70.00
d	3 800	10	5	76.00

测试介质为无水乙醇。合金物相采用 PANanalytical X'pert Pro X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)设备进行表征,波长 λ=0.154 nm。用 Helios-UC-G3 聚焦电子双束和 Tescan Clara GMH 扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、Talos F200X 场发射高分辨透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM) 进行晶粒组织特征观察。采用 INSTRON 3382 电子万能材料试验机进行室温力学性能测试,初始压缩应变率为 10^{-3}/s,压缩试样尺寸为 ϕ3 mm×4.5 mm。

2 实验结果及讨论

2.1 元素合金化与合金物相特性计算

通过混合元素法制备合金时,单质粉末在熔池内要经历熔化和原位合金化 2 个过程。具有负混合焓的合金在熔池合金化过程中会释放热量,促使熔池更均匀地混合并且快速凝固[14]。采用扩散规则溶液模型[15]通过下式可以对合金混合焓(ΔH_{mix})进行计算:

$$\Delta H_{mix}=\sum_{i=1,i\neq j}^{n}\Omega_{ij}c_ic_j \tag{1}$$

式中,c_i 为 i 主元的原子分数;Ω_{ij} 为 i 主元与 j 主元之间的固溶相互作用系数,假设为常量,根据Miedema 二元液态合金宏观模型计算主元之间相互作用系数 Ω_{ij} 为:

$$\Omega_{ij}=4\Delta H_{mix}^{AB} \tag{2}$$

表 3 为二元合金混合焓数据,计算后 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金混合焓为 -0.513 kJ/mol,负混合焓为熔池中元素粉末的均匀合金化提供了有利条件。

对于高熵合金而言,混合焓也是衡量合金物相

中国知网 https://www.cnki.net

表 3 各主元间的混合焓(kJ/mol)[16]
Tab.3 The mixing enthalpy for atomic pairs between the principal elements(kJ/mol)[16]

Element	Ti	Zr	Nb	Mo	V
Ti	-	0	2	-4	-2
Zr	-	-	4	-6	-4
Nb	-	-	-	-6	-1
Mo	-	-	-	-	0
V	-	-	-	-	-

与稳定性的关键参数之一，其他常见的相形成准则参数还有混合熵(ΔS_{mix})、Ω 参数及原子半径差 δ[17-18]。各参数计算如式(3)~(5)所示：

$$\Delta S_{mix}=-R\sum_{i=1}^{n}(c_i \ln c_i) \tag{3}$$

$$\Omega=\frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \tag{4}$$

$$\delta=\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(1-r_i/\bar{r})^2} \tag{5}$$

式中，R 为气体常数；T_m 是合金熔点，可以用混合物法则获得理论熔点；r_i 为 i 原子半径；$\bar{r}$为平均原子半径。大量经验数据指出[18-19]，当 -15<ΔH_{mix}<5 kJ/mol、12<ΔS_{mix}<17.5 J/(K·mol)、δ<6.6%和 Ω>1.1 时，合金更倾向形成固溶体相。

$$VEC=\sum_{i=1}^{n} c_i(VEC)_i \tag{6}$$

式(6)进一步给出了价电子浓度(valence electron concentration, VEC)的计算方式，预测固溶体的结构类型。当 VEC≤6.87 时，合金易形成体心立方固溶体，VEC 偏高时，则倾向于生成面心立方结构(face-centered cubic, FCC)固溶体。

表 4 展示了 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{55}V_{55}$ 合金混合焓ΔH_{mix}、混合熵 ΔS_{mix}、原子半径差 δ、Ω 参数和价电子浓度 VEC 的计算结果。因此，基于$Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金的计算数据，合金倾向于形成固溶体相，避免金属间化合物的生成。

表 4 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金的 ΔH_{mix}、ΔS_{mix}、δ、Ω 和 VEC 参数
Tab.4 Calculated parameters of ΔH_{mix}、ΔS_{mix}、δ、Ω and VEC for $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$

ΔH_{mix}/(kJ·mol^{-1})	ΔS_{mix}/(J·K^{-1}·mol^{-1})	δ/%	Ω	VEC
-0.513	10.778	5.182	45.416	4.275

由于激光定向能量沉积为非平衡凝固，凝固速率高，故采用 Thermo-Calc 软件的 Scheil 模型来预测 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 的凝固路径曲线，该模型假设液相平衡混合，固相无扩散。图 2 中，合金液相在 1 691 ℃时开始凝固，1 570 ℃时完全转变成单相体心立方固溶体，所有元素互为溶质、溶剂，形成相同晶体结构的固相。基于凝固路径计算结果，推测增材制造 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 生成单相固溶体的倾向性较大。

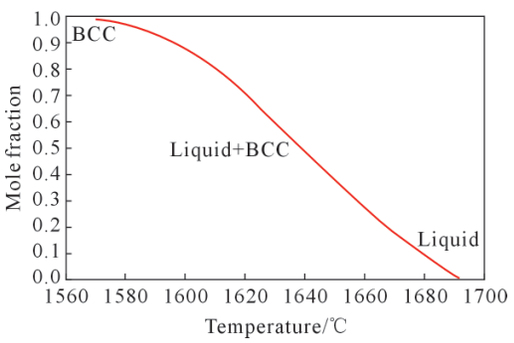


图 2 合金 Scheil 模型凝固路径
Fig.2 Solidification path diagram of the Scheil model

2.2 合金工艺特性与微观组织

图 3a~d 为不同工艺参数的试样在光学显微镜下的纵截面形貌图，右上角为 Image J 软件统计的合金孔隙率。能量密度较低时，a、b 试样边缘处存在明显未熔粉，主要是由于边缘部位冷却速率快，熔池开始凝固时高熔点粉末还未完全熔化。随着激光能量密度的增加，试样 c 中未熔粉数量显著减少，d 试

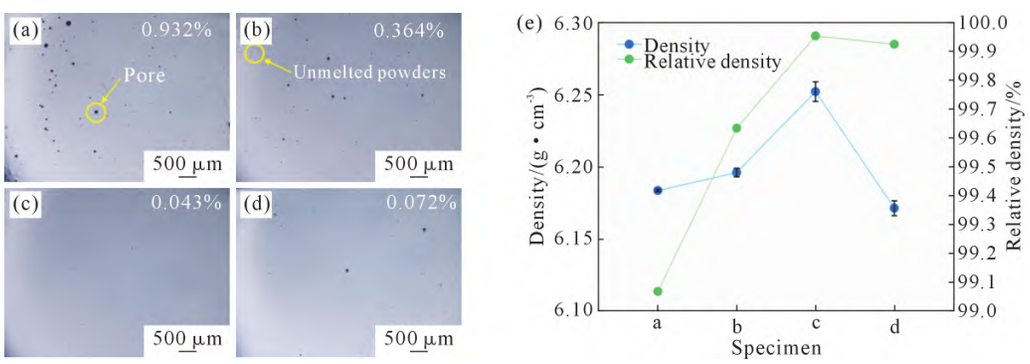


图 3 不同工艺参数下试样的成形质量：(a) 试样 a 在光镜下的宏观形貌；(b) 试样 b 在光镜下的宏观形貌；(c) 试样 c 在光镜下的宏观形貌；(d) 试样 d 在光镜下的宏观形貌；(e) 合金密度与相对密度
Fig.3 Forming quality of samples with different process parameters: (a) macroscopic morphology of the sample a observed via optical microscope; (b) macroscopic morphology of the sample b observed via optical microscope; (c) macroscopic morphology of the sample c observed via optical microscope; (d) macroscopic morphology of the sample d observed via optical microscope; (e) density and relative density of alloys

中国知网 https://www.cnki.net

样中未熔粉基本消除，如图 3c 和 d 所示。图 3e 中，合金相对密度伴随激光能量密度先升高而后略有下降。当能量密度为 70 J/mm^2 时，成形的试样 c 相对密度最高，为 99.957%，孔隙率仅为 0.043%。当能量密度升高至 76 J/mm^2 时，试样 d 的相对密度下降至 99.928%。这是因为过高的能量密度会导致低熔点粉末发生汽化，未及时排出熔池的金属蒸汽在沉积样品中形成微观气孔，导致沉积样品的致密度降低。

采用阿基米德法测得 4 个试样的密度，如图 3e 所示，其中试样 c 密度最高，为 6.25 g/cm^3。无序固溶体的理论密度常用式(7)进行计算[20]：

$$\rho_{\mathrm{mix}}=\frac{\sum c_i A_i}{\sum c_i A_i/\rho_i} \tag{7}$$

式中，A_i 为单质主元 i 的相对原子质量；ρ_i 为主元 i 的密度。由表 1 中各元素密度数据得到合金的理论密度为 6.15 g/cm^3，与实测值非常接近，表明 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 试样具备高致密度。因此，确定试样 c 的工艺参数为最佳窗口，后续实验分析均采用该参数制备的试样。

图 4a 为激光定向能量沉积 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金沉积态下的 XRD 图谱及 BCC Ti 和 BCC Zr 的标准衍射峰分布。合金的 XRD 结果中显示出单个 BCC 相的衍射峰，表明合金由 BCC 单相组成，这与 2.1 节合金物相特性计算结果一致。在 2θ 接近 70° 时，存在一个强度极小的峰，为 Nb 元素的衍射峰，这是试样边缘处存在的少量 Nb 未熔颗粒造成的，如图 4b 的 EDS 结果所示。合金在 2θ=37.53°、54.06°、67.56°处出现的 BCC 衍射峰，根据式(8)布拉格方程和式(9)计算，得到其晶格参数为 0.338 9 nm。

$$2d\sin\theta=n\lambda \tag{8}$$

$$a=d\sqrt{h^2+k^2+l^2} \tag{9}$$

式中，d 为晶面间距；n 为衍射级数；λ 为 X 射线的波长；a 为合金的晶格参数。

同时，多元合金的理论晶格参数 a_{mix} 遵守式(10)中的混合物法则[21]：

$$a_{\mathrm{mix}}=\sum c_i a_i \tag{10}$$

式中，a_i 为单质金属元素的晶格常数，估算出合金的理论晶格参数 a_{mix}=0.338 0 nm，与 XRD 测试得到的晶格参数十分相近。由于 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{55}V_{55}$ 5 种元素相互固溶诱导变形，合金的晶格参数介于Ti(0.327 6 nm)和Zr(0.358 2 nm)之间，存储了晶格畸变能，可形成较强的固溶强化效果。

图 4c 为背散射电子衍射下合金的晶粒形貌图，合金为等轴晶形貌，晶粒平均尺寸为(189.3±63.4) μm。晶粒内部以及晶界处的 TEM 观察组织如图 5 所示。图 5a 为沿[011]晶带轴成像的暗场像，晶界具有清晰明锐的衬度，在晶界上未观察到第二相。图 5b 为各主元元素的 EDS 元素分布图，可见合金的晶界和晶粒内部成分分布均匀，不存在元素偏析。图 5c 为图 5a 中晶粒 A 和晶粒 B 晶界附近的高分辨图像，(011)晶面的反傅里叶变换(inverse fast fourier transform,

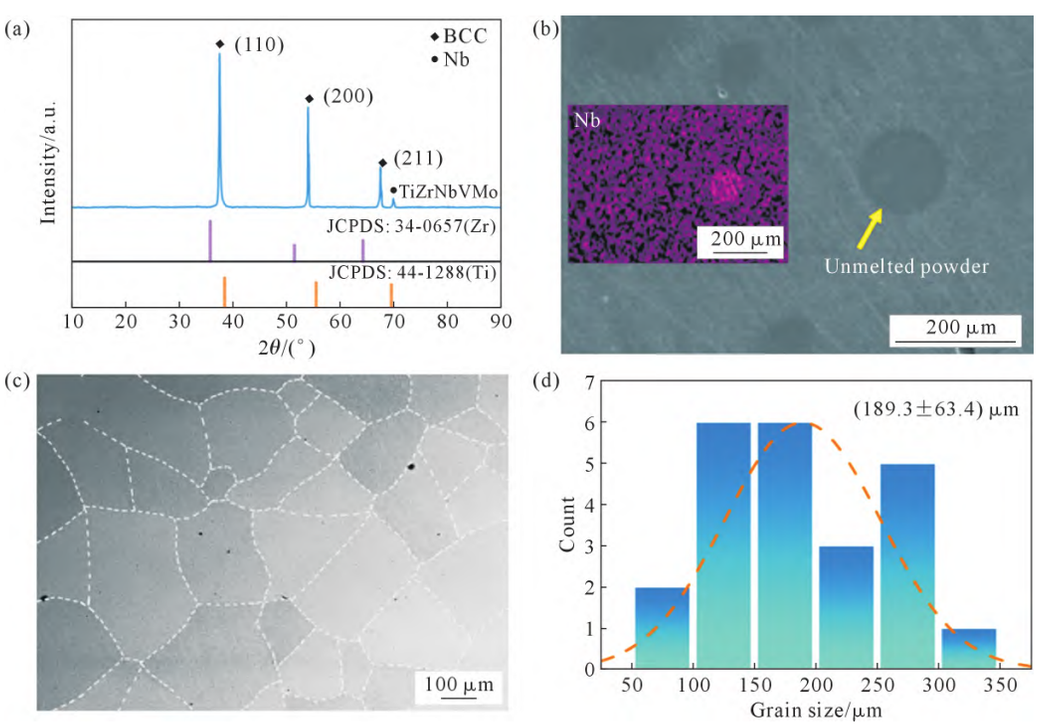


图 4　合金物相与组织：(a) XRD 图谱；(b) 试样边缘处未熔粉形貌；(c) 合金晶粒形貌；(d) 晶粒尺寸分布

Fig.4　Alloy phase and structure: (a) XRD pattern; (b) unmelted powder morphology at the edge of the alloy; (c) alloy grain morphology; (d) grain size distribution

中国知网　https://www.cnki.net

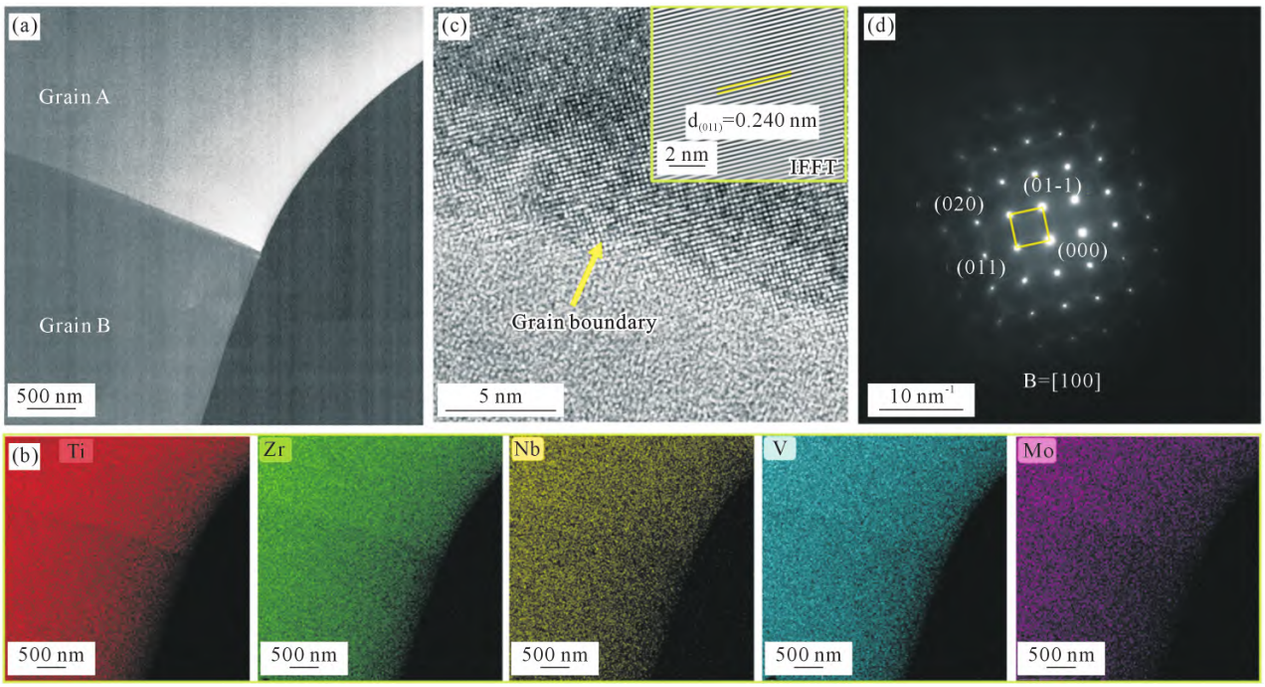


图 5 合金 TEM 图像与成分分布：(a) 合金晶界处的暗场图像；(b) 晶界处 EDS 分布；(c) 晶界处高分辨图像以及局部区域反傅里叶变换图；(d) A 晶粒电子衍射图像

Fig.5 Alloy TEM images and component distributions: (a) dark-field image at the alloy grain boundary; (b) EDS distribution image at the grain boundary; (c) high-resolution image at the grain boundary and inverse fast Fourier transformed high-resolution image for a partial area; (d) SAED pattern of grain A

IFFT)图像如插图所示，由插图中测量(011)晶面间距约为 0.240 nm，从而计算得到晶格常数约为 0.339 nm($a=\sqrt{2}\,d_{(011)}$)，与 XRD 表征测得到的晶格参数基本一致。图 5d 为图 5a 中晶粒 A 的选区电子衍射花样，呈现为沿[100]晶带轴成像的单相 BCC 结构。因此，在 TEM 模式下没有观察到第二相析出，这与 XRD 结果所显示的单相 BCC 结构一致。

2.3 合金力学性能

激光定向能量沉积 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金试样的压缩应力应变曲线如图 6a 所示，合金屈服强度为(1 008±58)MPa，合金压缩应变率超过 50%，具有优异的塑性。这是因为合金具有均匀的单相 BCC 固溶体组织，无显著的成分偏析以及脆性的第二相析出，从而具有极高的塑性变形能力。当合金应变率为 50%时，工程应力达到 2 194 MPa。图 6b 对比了不同工艺制备的难熔高熵合金的力学性能，相较于前人的工作[6-7,11]，$Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}V_{5.5}Mo_{5.5}$ 塑性得到极大提升，且具有良好的比强度，实现了优化的强塑性匹配。

图 7a 为室温压缩后试样表面的宏观形貌，合金外表面表现出明显的变形和褶皱，显示了剧烈的宏观塑性流动。图 7b 为沿最大剪切应力方向分布的微裂纹，裂纹方向与加载方向的剪切角度为 45°，这与文献报道(TiZrNbTa)-Mo_5 合金的压缩变形现象一致[30]。图 7c 为压缩后试样的剖面形貌，合金内部无裂纹分布，表明试样表面的微裂纹并未贯穿试

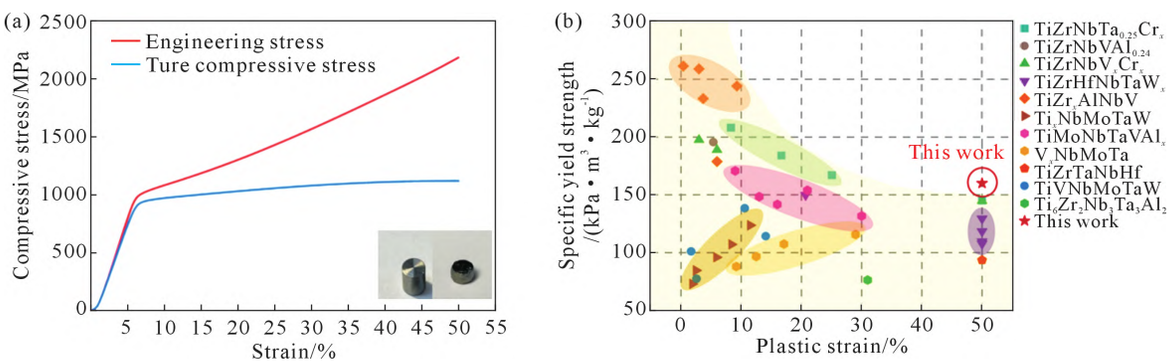


图 6 激光定向能量沉积 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金力学性能：(a) 合金室温压缩应力–应变图；(b) TiZrMoNbV 合金与其他已报道高熔点高熵合金的比屈服强度–塑性应变分布图[6-7, 20, 22-29]

Fig.6 Mechanical properties of the $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ alloy by LDED: (a) room-temperature compressive stress-strain diagram of the alloy; (b) specific yield strength-plastic strain distribution diagram of the TiZrMoNbV alloy and other reported HEA alloys

中国知网 https://www.cnki.net

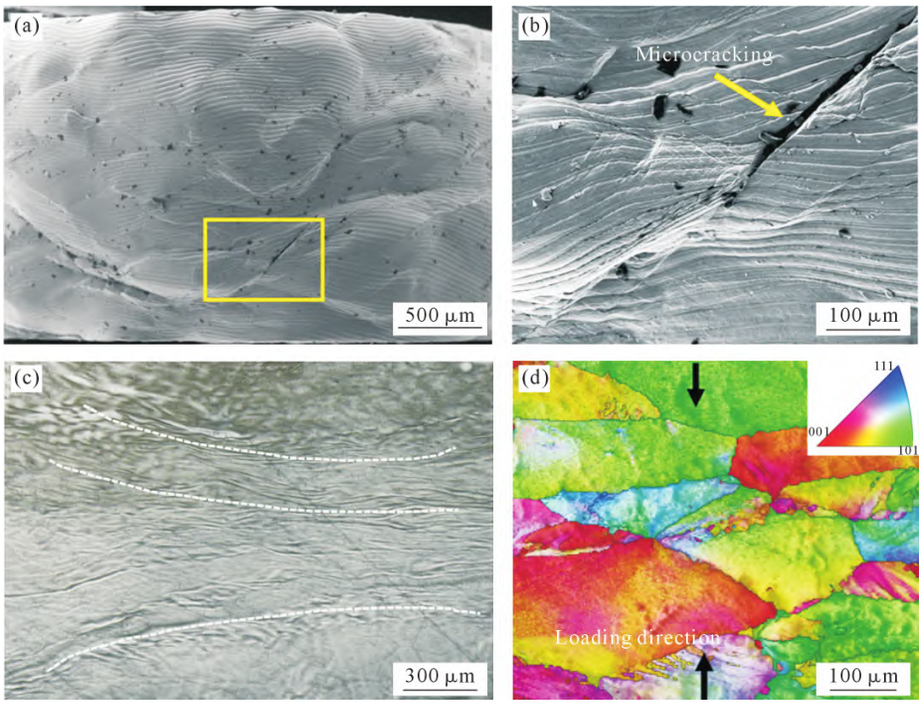


图 7　合金压缩变形形貌：(a) 压缩后试样宏观形貌；(b) 压缩试样表面微裂纹形貌；(c) 压缩试样纵截面变形形貌；(d) 压缩试样纵截面 EBSD 反极图

Fig.7　Images of the alloy after compression deformation: (a) macroscopic morphology of the alloy after compression; (b) microcrack morphology on the surface of the compression sample; (c) deformation morphology of the longitudinal section of the compressed sample; (d) EBSD inverse pole figure of the compressed sample in longitudinal section

样。根据图 7d 所示压缩试样纵截面的电子背散射衍射(electron backscatter diffraction, EBSD)图像，晶粒在压缩载荷作用下沿垂直于载荷的方向发生显著的延伸变形，这表明晶粒沿剪切带方向塑性流动，表现了合金优异的塑性流动能力。

$Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金具有较高的屈服强度，约为 1 008 MPa。构成合金屈服强度的强化机制包含由合金主元构成的基础强度$(\Delta\sigma_{0.2})_{mix}$，以及元素间相互作用产生的强化效应。由于激光定向能量沉积 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 为单相固溶体结构，不考虑沉淀强化，因此强化机制包括固溶强化($\Delta\sigma_{ss}$)和细晶强化($\Delta\sigma_{Gb}$)。合金理论压缩屈服强度由式(11)组成：

$$\sigma_{Cal}=(\sigma_{0.2})_{mix}+\sigma_{ss}+\sigma_{Gb} \tag{11}$$

由式(12)混合物法则得到 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金的基础屈服强度$(\sigma_{0.2})_{mix}$ 为 252.49 MPa，σ_i 为各元素理论屈服强度，其数值见表 1。

$$(\sigma_{0.2})_{mix}=\sum_i c_i\sigma_i \tag{12}$$

$Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 中各元素的原子半径和电负性差异较大，在晶格中固溶时会引起较大程度的晶格畸变，故合金强化机制主要为固溶强化。其基本畸变原理如图 8 所示，例如纯 Ti 金属拥有一致的原子半径和剪切模量，添加等量 Zr 元素后，由于两种元素的原子尺寸存在差异，BCC 固溶体晶格中产生微小的畸变。当其余 3 种主元被引入后，每个原子占据晶格中点位的概率相同，构成成分均匀的固溶体。由于原子尺寸差异，各原子都会显著偏离平衡位置，进一步加剧了晶格畸变，增加了位错运动时的阻力。

根据经典固溶体强化理论，金属固溶体的固溶强化源于溶质原子的局部应力场与位错的局部应力场之间的弹性相互作用，相互作用力的大小主要取决于溶质和溶剂原子的原子失配与模量失配。而高

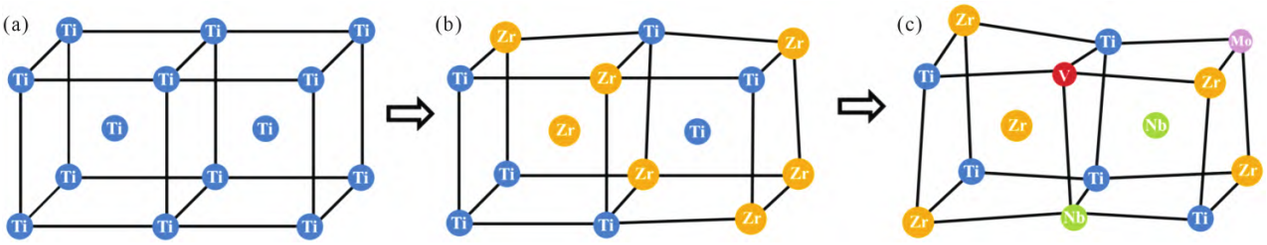


图 8　BCC 晶体结构示意图：(a) β-Ti 金属晶格；(b) Ti-Zr 二元固溶体晶格；(c) 五元合金固溶引起晶格畸变

Fig.8　Schematic illustration of the BCC crystal structure: (a) lattice of β-Ti metal; (b) Ti-Zr binary solid solution lattice; (c) lattice distortion caused by five principal elements

中国知网　https://www.cnki.net

熵合金中所有原子互为溶剂、溶质，不同原子之间的原子尺寸和剪切模量存在显著差异，导致了严重的晶格畸变。基于此，Yao 等[31]构建了适合高熵合金的固溶强化模型，如式(13)~(15)所示：

$$\Delta\sigma_{ss}=\left(\sum\Delta\sigma_{ss_i}^{3/2}\right)^{2/3} \tag{13}$$

$$\Delta\sigma_{ss_i}=\alpha G\delta_i^{4/3}c_i^{2/3} \tag{14}$$

$$\delta_i=\sqrt{\beta^2\delta_{a_i}^2+\delta_{G_i}^2} \tag{15}$$

式中，$\Delta\sigma_{ss_i}$为合金中每个元素的固溶强化效果；α 为与材料相关的无量纲常数，通常取为 0.04。G 为合金剪切模量，其理论剪切模量同样适用于混合物法则，由式(16)得到该合金的理论剪切模量为 43 GPa。δ_i 是 i 元素的失配参数，由 i 元素的原子失配参数δ_{a_i}和模量失配参数 δ_{G_i}组成，如式(17)和(18)所示。β 为与位错类型相关的常数，对于螺旋位错其值为 2~4，对于刃形位错 $\beta\geqslant16$[32]。合金位错类型多为螺位错与刃位错混合，因此 β 常被估定为 9[31]。

$$G=\sum c_iG_i \tag{16}$$

$$\delta_a=\left(\frac{1}{a}\right)\mathrm{d}a/\mathrm{d}c \tag{17}$$

$$\delta_G=\left(\frac{1}{G}\right)\mathrm{d}G/\mathrm{d}c \tag{18}$$

在 BCC 固溶体结构中，每个原子周围都有 8 个最邻近原子，构成一个 9 原子团簇模型。高熵合金的主元在固溶时多种元素之间会发生相互作用，i 元素可以与其余任意元素相邻，故 i 元素附近的晶格畸变与 i 元素和其所有相邻 j 元素之间的原子失配 $\delta_{a_{ij}}$和模量失配 $\delta_{G_{ij}}$有关。

故采用中心原子 i 与相邻原子尺寸差的平均值，近似为 i 原子附近的原子失配 δ_{a_i}，通过式(19)计算获得[20]：

$$\delta_{a_i}=\frac{n_1}{n_2}\sum c_j\delta_{a_{ij}} \tag{19}$$

式中，n_1 是晶体结构中 i 原子团簇中的原子数，在 BCC 结构中 n_1 为 9；n_2 是与中心原子 i 相邻的原子数，此处取为 8；c_j 是 j 元素的原子浓度；$\delta_{a_{ij}}$是 i 元素与 j 元素的原子失配参数，计算公式如下：

$$\delta_{a_{ij}}=\frac{2(r_i-r_j)}{r_i+r_j} \tag{20}$$

同理，元素 i 附近的模量失配 δ_{G_i}以及 i 元素与 j 元素的模量失配参数可估计为：

$$\delta_{G_i}=\frac{n_1}{n_2}\sum c_j\delta_{G_{ij}} \tag{21}$$

$$\delta_{G_{ij}}=\frac{2(G_i-G_j)}{G_i+G_j} \tag{22}$$

各元素的原子半径和剪切模量已在表 1 中给出，带入式(19)~(22)后得到 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金中每个元素附近的失配量，结果汇总见表 5。$|\delta_{a_V}|$由于 V 原子半径最小，与其他原子的半径差最大，故V的原子失配最显著；同理，$|\delta_{G_{Mo}}|$由于 Mo 原子的剪切模量最大，模量失配值也最大。

表 5 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$合金各元素原子失配参数、模量失配参数

Tab.5 Atomic mismatch parameters and modulus mismatch parameters of each element in the $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ alloy

	Ti	Zr	Nb	Mo	V
δ_{a_i}	-0.033 0	0.067 7	-0.024 3	-0.077 5	-0.120 3
δ_{G_i}	0.082 0	-0.234 8	-0.079 7	1.088 2	0.154 6

将表 5 数据带入式(13)和(14)得到每个元素引起的固溶畸变值，并最终得到合金固溶强化 $\Delta\sigma_{ss}$ 的贡献为 880.94 MPa。

通过经典 Hall-Petch 关系来评估晶粒尺寸对材料屈服强度的影响，计算公式为：

$$\Delta\sigma_{Gb}=Kd^{-\frac{1}{2}} \tag{23}$$

式中，K 为 Hall-Petch 常数，用于度量晶界对强化贡献的大小；d 为晶粒的平均尺寸。采用与本研究合金成分接近的 $Ti_{425}Zr_{425}Mo_5Nb_5Ta_5$ 的 K 值430 MPa·μm$^{1/2}$[33-34]，代入式(23)计算得到晶界强化对屈服强度贡献值约为 31.25 MPa。

综上，$Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金的计算屈服强度值为 1 164 MPa，与实际测试结果接近。理论计算的屈服强度略高，可能是因为压缩试样内部存在少量缺陷，造成局部应力集中，使合金提前达到屈服，从而降低了试样屈服强度。根据对强化机制的计算，$Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金中固溶强化的效果最显著，对合金屈服强度的贡献超过 75%。

3 结论

(1)通过调整主元种类和成分含量，提出成分为 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 的 TiZr 基高熵合金，其具有负的混合焓，为激光定向能量沉积过程中元素粉末在熔池内均匀合金化提供了有利条件；通过物相形成经验准则参数和 Scheil 凝固曲线的计算，均表明该合金倾向于形成单相固溶体。

(2)采用激光定向能量沉积技术成功制备了非等原子比的 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金，最佳工艺参数为：激光功率 3 500 W，扫描速度 10 mm/s。在此最佳参数下制备样品的密度为 6.25 g/cm^3，致密度达

中国知网 https://www.cnki.net

99.957%。合金微观形貌为等轴晶,平均晶粒尺寸约为 189.3 μm。合金具有单相 BCC 固溶体相结构,晶内和晶界处均无成分偏析,微观和纳观分析均呈现无金属间化合物等脆性相的析出。

(3)激光定向能量沉积 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{55}V_{55}$ 合金呈现出优异的塑性变形能力,其压缩应变超过了50%,压缩屈服强度达 1 008 MPa,50%应变率时的压缩工程应力达 2 194 MPa,具有高的比强度和优异的塑性。合金的强化机制为固溶强化和细晶强化,其中多种主元固溶引起的晶格畸变为主导强化机制,脆性相的无析出成形使得合金的塑性得到了有效提升。同时,结合合金低密度的特性而获得了较高的比屈服强度。因此,激光定向能量沉积 $Ti_{39}Zr_{39}Nb_{11}Mo_{5.5}V_{5.5}$ 合金具有良好的强塑性匹配。

参考文献:

[1] LI R D, NIU P D, YUAN T C, CAO P, CHEN C, ZHOU K C. Selective laser melting of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical property[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 746: 125-134.

[2] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, MIRACLE D B. Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.

[3] YE Y F, WANG Q, LU J, LIU C T, YANG Y. High-entropy alloy: Challenges and prospects[J]. Materials Today, 2016, 19(6): 349-362.

[4] ZHANG Z R, ZHANG H, TANG Y, ZHU L A, YE Y C, LI S, BAI S X. Microstructure, mechanical properties and energetic characteristics of a novel high-entropy alloy $HfZrTiTa_{0.53}$[J]. Materials & Design, 2017, 133: 435-443.

[5] ZHANG W R, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. Science China Materials, 2018, 61: 2-22.

[6] YURCHENKO N Y, STEPANOV N D, ZHEREBTSOV S V, TIKHONOVSKY M A, SALISHCHEV G A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory $AlNbTiVZr_x$(x= 0-1.5) high-entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 704: 82-90.

[7] SENKOV O N, RAO S, CHAPUT K J, WOODWARD C. Compositional effect on microstructure and properties of NbTiZr-based complex concentrated alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 151: 201-215.

[8] VRANCKEN B, THIJS L, KRUTH J P, VAN HUMBEECK J. Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting[J]. Acta Materialia, 2014, 68: 150-158.

[9] 吴一栋. Ti-Zr-Nb 系难熔高熵合金的组织结构与强韧化机理[D]. 北京:北京科技大学,2019.
WU Y D. Microstructure, strengthening and toughening mechanisms for Ti-Zr-Nb refractory high-entropy alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.

[10] WEI S L, KIM S J, KANG J Y, ZHANG Y, ZHANG Y J, FURUHARA T, PARK E S, TASAN C C. Natural-mixing guided design of refractory high-entropy alloys with as-cast tensile ductility [J]. Nature Materials, 2020, 19: 1175-1181.

[11] ZHANG Y, YANG X, LIAW P K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys[J]. JOM, 2012, 64: 830-838.

[12] DOBBELSTEIN H, GUREVICH E L, GEORGE E P, OSTENDORF A, LAPLANCHE G. Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloy[J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 386-390.

[13] KUNCE I, POLANSKI M, BYSTRZYCKI J. Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS)[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(18): 9904-9910.

[14] SCHWENDNER K I, BANERJEE R, COLLINS P C, BRICE C A, FRASER H L. Direct laser deposition of alloys from elemental powder blends[J]. Scripta Materialia, 2001, 45(10): 1123-1129.

[15] TAKEUCHI A, INOUE A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys[J]. Materials Transactions, JIM, 2000, 41(11): 1372-1378.

[16] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.

[17] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, CHEN G L, LIAW P K. Solid-Solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-538.

[18] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2-3): 233-238.

[19] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(6): 433-46.

[20] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, MIRACLE D B, WOODWARD C F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(20): 6043-6048.

[21] VEGARD L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome[J]. Zeitschrift Für Physik, 1921, 5: 17-26.

[22] WANG J R, JIANG F, WANG L, YANG G J, XU M Q, YI J J. Cr addition-mediated simultaneous achievement of excellent strength and plasticity in non-equiatomic Nb-Ti-Zr-Ta-base refractory high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 946: 169423.

[23] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, WOODWARD C. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 565: 51-62.

[24] HUANG W J, WANG X J, QIAO J W, WU Y C. Microstructures and mechanical properties of TiZrHfNbTaWx refractory high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 914: 165187.

[25] HAN Z D, LUAN H W, LIU X, CHEN N, LI X Y, SHAO Y, YAO

中国知网 https://www.cnki.net

K F. Microstructures and mechanical properties of Ti_xNbMoTaW refractory high-entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 712: 380-385.

[26] GE S F, FU H M, ZHANG L, MAO H H, LI H, WANG A M, LI W R, ZHANG H F. Effects of Al addition on the microstructures and properties of MoNbTaTiV refractory high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 784: 139275.

[27] WANG M, MA Z L, XU Z Q, CHENG X W. Effects of vanadium concentration on mechanical properties of V_xNbMoTa refractory high-entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 808: 140848.

[28] HAN Z D, CHEN N, ZHAO S F, FAN L W, YANG G N, SHAO Y, YAO K F. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2017, 84: 153-157.

[29] JIN D M, WANG Z H, YUAN J H, JIANG B B, YU F Y, LI J F, WANG Q. High-strength and energetic $Al_2Ti_6Zr_2Nb_3Ta_3$ high entropy alloy containing a cuboidal BCC/B2 coherent microstructure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 931: 167546.

[30] WANG S P, XU J. (TiZrNbTa)-Mo high-entropy alloys: Dependence of microstructure and mechanical properties on Mo concentration and modeling of solid solution strengthening [J]. Intermetallics, 2018, 95: 59-72.

[31] YAO H W, QIAO J W, HAWK J A, ZHOU H F, CHEN M W, GAO M C. Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 1139-1150.

[32] FLEISCHER R L. Substitutional solution hardening[J]. Acta Metallurgica, 1963, 11(3): 203-209.

[33] LIN S K, LAI W J, VOGEL F, TONG X, YOU D Q, LI W, WANG X J. Mechanical and corrosion properties of biomedical $(TiZr)_{90-x}Nb_xTa_5Mo_5$ medium entropy alloys [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 116: 106361.

[34] YIN B L, MARESCA F, CURTIN W A. Vanadium is an optimal element for strengthening in both fcc and bcc high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2020, 188: 486-491.

中国知网 https://www.cnki.net