

激光选区熔化 NbMoTaW 系难熔高熵合金组织韧化与性能研究

徐金涛¹, 周庆军², 严振宇², 李东来², 杜尚哲¹, 段然¹, 孙军浩³, 冯凯^{1*}, 李铸国^{1**}

¹上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240;

²首都航天机械有限公司, 北京 100076;

³宜宾上交大新材料研究中心, 四川 宜宾 644000

摘要 NbMoTaW 难熔高熵合金 (RHEA) 在超高温下表现出优异的力学性能, 但其室温脆性限制了其在航空航天等领域中的应用。采用激光选区熔化技术制备了 $(\text{NbMoTaW})_{100-x}\text{C}_x$ 和 NbMoTaWTi_x 两种难熔高熵合金 ($x\%$ 为原子数分数), 通过合金化的方法提高了 NbMoTaW 合金的室温脆性抗性。研究表明, 原子数分数为 0.5% 的 C 的加入显著提高了 NbMoTaW 合金的成形性和室温力学性能, 使 $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ 合金的屈服强度、极限抗压强度和塑性分别提高到 1695 MPa、1751 MPa 和 6.9%; 随着 Ti 含量的增加, NbMoTaWTi_x 合金的强度和塑性也同时提高, 并通过激光选区熔化制备了尺寸为 100 mm × 80 mm × 20 mm 的 NbMoTaW 难熔高熵合金超高速飞行器关键部件模拟件, 为增材制造高强韧的 NbMoTaW 系难熔高熵合金提供了一种新的研究思路。

关键词 激光技术; 难熔高熵合金; 激光选区熔化; 合金化; 显微组织; 力学性能

中图分类号 V252 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231581

1 引言

难熔高熵合金的概念由 Senkov 等^[1]提出, 因其在 1600 °C 时仍能保持 400 MPa 以上的屈服强度而得到关注。与传统高温合金相比, 难熔高熵合金具有更优异的高温力学性能, 特别适用于高温耐热承力组件^[2-3]。难熔高熵合金主要由难熔金属元素如 Nb、Mo、Ta、W、Hf、Zr 等^[4-6]组成, 这些元素的熔点基本在 2000 K 以上。得益于此, 难熔高熵合金展现出了卓越的耐高温和高强度的性能特点^[7-9], 这使得它们能够满足航空航天领域对高温承重结构和热防护系统的需求。因此, 这类合金在高温极端环境下的关键部件中具有巨大的应用潜力。

难熔高熵合金的高熔点特性给其制备技术提出了挑战。目前主要的制备方法是电弧熔炼、感应熔炼、激光熔炼和电子束熔炼。Senkov 等^[1]利用真空熔炼技术制备了 NbMoTaW 难熔高熵合金, 其在高温下表现出较高的抗压屈服强度。Han 等^[10]利用电弧熔炼技术制备了新型的 TiNbMoTaW 和 TiVNbMoTaW 难熔高熵合金。与 NbMoTaW 和 VNbMoTaW 高熵合金 (HEA) 的力学性能相比, 两种合金的室温屈服强度和压缩塑性应变显著提高。Zou 等^[11]研究了尺寸效应对电弧熔炼制备的 NbMoTaW 难熔高合金塑性的影响, 发现与

纯体心立方 (BCC) 金属相比, 难熔高熵合金 (RHEA) 中由于存在更大的晶格畸变, 其尺寸依赖性降低。然而, 这些方法都是在高纯度的惰性气氛或高真空中完成的。成分的复杂性和各组分熔点的巨大差异容易导致明显的凝固缺陷, 包括枝晶形式的微观和宏观偏析及孔隙。同时, 难熔高熵合金在常温下的高硬度和脆性的特征使其机械加工的难度极高, 难熔高熵合金的精密复杂零部件的成形尤为困难, 限制了难熔高熵合金的应用^[2,5,12-16]。

激光选区熔化 (SLM) 技术可以克服上述传统制造工艺的缺陷与不足。激光熔化成形技术是增材制造技术 (3D 打印技术) 的一种, 其原理是依靠计算机软件快速计算能力, 将原先三维的零件拆分成平行于加工面的多个二维片层, 再将每个二维片层拆分为激光点光源的线性移动轨迹。成形时用高能激光光束加热并熔化金属粉末, 光斑快速移动, 形成的熔道搭接成加工平面, 每个加工平面逐层累积, 最终实现高精度的复杂三维零件成形^[12-13]。由于增材制造技术具有高度的灵活性, 通过该技术以及相关的激光加工技术制备难熔高熵合金的方法已经得到了越来越多的关注。Zhang 等^[17]采用激光熔覆技术制备了 TiZrNbWMo 新型难熔高熵合金涂层, 其具有较高的热稳定性, 其硬度可达基体的 3 倍以上。Li 等^[18]通过

收稿日期: 2023-12-26; 修回日期: 2024-03-20; 录用日期: 2024-03-25; 网络首发日期: 2024-03-30

通信作者: *fengkai@sju.edu.cn; **lizg@sju.edu.cn

激光熔覆技术制备了 $W_xNbMoTa$ 难熔高熵合金 ($x\%$ 为原子数分数), 发现 W 含量对其相结构基本无影响, 但硬度随着 W 含量的增加呈现增加的趋势。Dobbelstein 等^[19] 采用激光沉积成形技术制备了 $MoNbTaW$ 难熔高熵合金, 研究了粉末状态对沉积过程的影响。Zhang 等^[20] 利用 SLM 技术制备了 $NbMoTaW$ 难熔高熵合金, 发现 SLM 样品的晶粒尺寸远小于铸态样品, 且表现出极高的硬度 (826 HV) 和耐腐蚀性 (自腐蚀电流 $I_{corr} = 8.716 \times 10^{-11}$ A)。Zhang 等^[21] 利用 SLM 技术制备了一种新型的 $NbMoTaTi_{0.5}Ni_{0.5}$ 难熔高熵合金, 发现添加 Ni 和 Ti 元素可以抑制 $NbMoTa$ 合金的裂纹敏感性, 在保证高温性能的同时大大提高了难熔高熵合金的成形性。Zhang 等^[22] 通过试验和模拟方法研究了激光选区熔化制备 $WTaMoNb$ 难熔高熵合金的热力学行为, 通过建立 SLM 过程中的热行为模型, 模拟了 SLM 过程中的温度分布以及热应力和应变, 并通过仿真对 SLM 工艺参数进行了优化, 降低了热应力和热应变。但是, 加工过程中的高冷却速度以及宽的冷却温度区间使得增材制造技术制备的 $MoNbTaW$ 难熔高熵合金具有较大的残余应力, 增材制造技术制备的 $MoNbTaW$ 难

熔高熵合金均有明显的缺陷^[17-25]。

为了解决 $MoNbTaW$ 难熔高熵合金室温脆性大的问题, 本文结合 SLM 技术和合金化方法, 制备了 $(NbMoTaW)_{100-x}C_x$ ($x\% = 0, 0.5\%$) 和 $NbMoTaWTi_x$ ($x\% = 0.125, 0.250, 0.500$) 两种难熔高熵合金, 同时提高了 $MoNbTaW$ 难熔高熵合金的强度和塑性, 并对其微观组织和力学性能进行了分析。研究结果为解决难熔高熵合金增材制造中的缺陷抑制和应力调控难题, 实现大尺寸耐热承力结构件的制备提供了新的研究思路 and 理论依据。

2 试验材料及方法

2.1 试验设备及材料

试验设备采用配有 $Nd:YAG$ 光纤激光器的 3D 打印机, 最大功率为 500 W。试验所用粉末为 Nb 、 Mo 、 Ta 、 W 和 Ti 粉末以及粒径为 ~ 500 nm 的 WC 预合金粉末, 质量分数为 99.9%。粉末主要为球形颗粒, 如图 1(a) 所示, 粉末粒径为 $15 \sim 53 \mu m$, 如图 1(b) 所示。采用行星磨机械混合 12 h, 然后将粉末置于 $120^\circ C$ 的真空箱中保温 4 h 以去除粉末中的水分, 提高粉末的流动性。

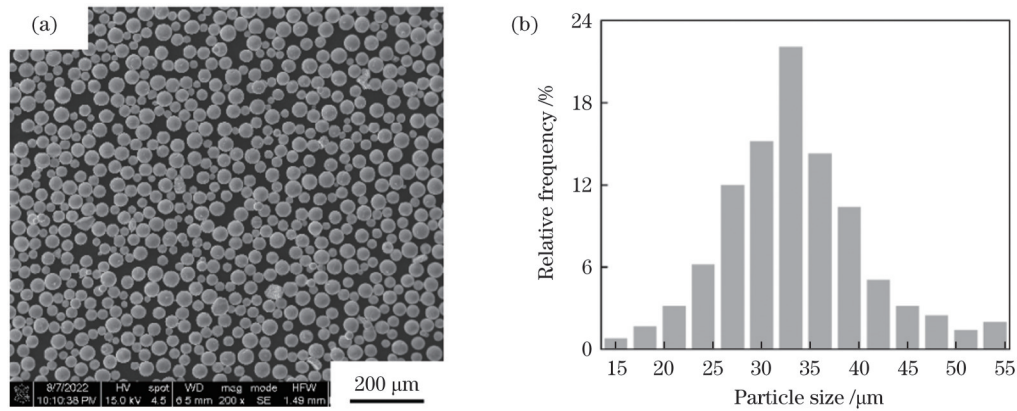


图 1 $NbMoTaW$ 合金粉末的表征。(a) $NbMoTaW$ 粉末形貌; (b) 粉末粒径分布

Fig. 1 Characterization of $NbMoTaW$ alloy powder. (a) $NbMoTaW$ powder morphology; (b) particle size distribution

2.2 试验方法

在 SLM 成形过程中, 向成形舱内通入高纯度氩气, 保证打印过程中成形舱内含氧量 (体积分数) 低于 4×10^{-4} , 保护样品不被氧化。利用钨板作为基材, 钨板由粉末冶金工艺制成, 厚度为 8 mm, 表面积为 $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 。为了减小加工过程中产生的残余应力, 将钨基板预热至 $180^\circ C$ ^[26], 图 2(a) 为简化的 SLM 加工示意图。通过多次正交试验确定最优的 SLM 工艺参数, 以制备表面成形好、无宏观裂纹等缺陷的试样。在扫描过程中, 每层成形后, 扫描路径旋转 67° , 如图 2(b) 所示, 其中 XYZ 为空间坐标系, XY 为基板平面, Z 为打印方向, N 为打印层数。如此反复直到试样完全成形, 最终, 采用 SLM 直接成形了尺寸为 $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的块体试样和直径为 2 mm、高

度为 4 mm 的圆柱形压缩试样。

2.3 材料表征方法

通过工业计算机断层扫描 (CT) 分析测定了样品的相对致密度。用 X 射线衍射仪 (XRD) 在 $10^\circ \sim 100^\circ$ 范围内分析了试样的物相组成。利用扫描电子显微镜 (SEM) 对试样进行了电子背散射衍射 (EBSD) 分析, 确定了试样的相分布。在 EBSD 表征前, 先用不同的 SiC 磨纸对合金表面进行研磨, 再用粒径为 0.05 mm 的氧化铝 (Al_2O_3) 进行精磨、振动抛光, 然后用乙醇冲洗、风干。利用透射电子显微镜 (TEM) 观察试样的微观结构。利用微机控制电子万能试验机测量合金试样的压缩性能, 应变速率为 10^{-3} s^{-1} , 试样尺寸为 $\varphi 2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ (φ 表示直径), 利用引伸计校准压缩应变。至少选取 5 个试样进行压缩性能测试, 并计算

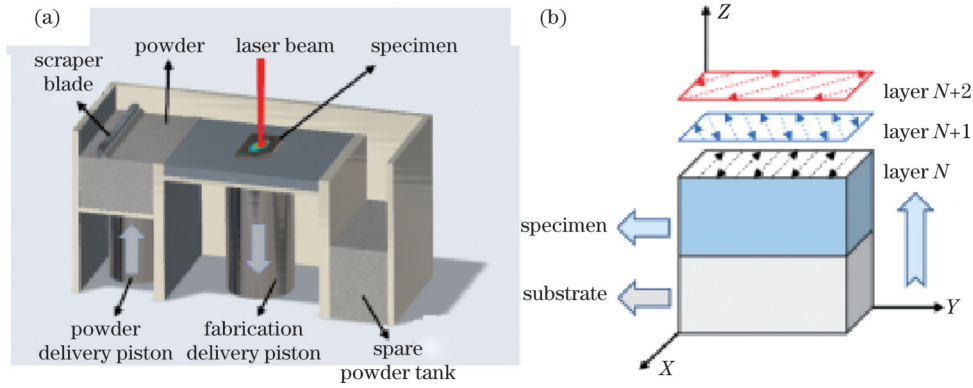


图 2 试验工艺示意图。(a)SLM加工示意图;(b)扫描策略示意图
Fig. 2 Schematics of test process. (a) Diagram of SLM process; (b) diagram of scanning strategy

试验结果的平均值以确保压缩性能的准确性。最后利用 SEM 观察样品的断口形貌。

3 分析与讨论

3.1 (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的组织与性能分析

3.1.1 微观组织分析

在垂直于打印方向的平面上拍摄了(NbMoTaW)_{100-x}C_x

($x\%=0, 0.5\%$) RHEA 的宏观形貌, 并利用 3D-CT 检测了样品的相对致密度, 如图 3 所示。宏观形貌和 3D-CT 结果显示, 试样中没有裂纹, 只有少量尺寸(小于 23 μm)较小的孔隙, 如图 3(b)所示。3D-CT 结果显示, (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 的致密度为 99.6%, 表明 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} 具有良好的成形性。

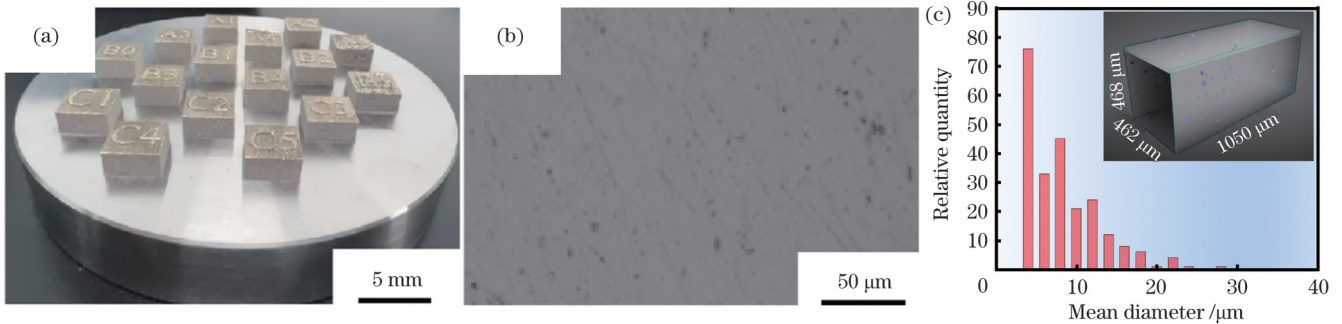


图 3 (NbMoTaW)_{100-x}C_x 试样的成形和致密度分析结果。(a)光学显微镜(OM)下试样的成形性;(b)SEM下试样的成形性;(c)3D-CT 结果和孔隙体积分布图

Fig. 3 Forming and densification analysis results of (NbMoTaW)_{100-x}C_x sample. (a) Forming quality observed by optical microscope (OM); (b) forming quality observed by SEM; (c) 3D-CT result and pore volume distribution

(NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的 XRD 图谱如图 4 所示。可以看出, NbMoTaW 合金为单相 BCC 结构, 晶格常数为 3.216 \AA ; (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} 还包含有 NbC 相, 晶格常数为 4.428 \AA 。

(NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的 EBSD 结果如图 5 和图 6 所示。(NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的微观组织由许多拉长的晶粒和少量等轴晶粒组成, 如图 5(a)、(b) 所示。Nb、Mo、Ta 和 W 元素在 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} 和 NbMoTaW RHEA 中几乎均匀分布, 但在 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} 中有少量 C 原子的聚集。(NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的晶界分布、晶粒尺寸、局部取向差的统计分析结果如图 6 所示。通常来说, 角度为 2°~15°的界面被认为是亚晶界, 角度大于 15°

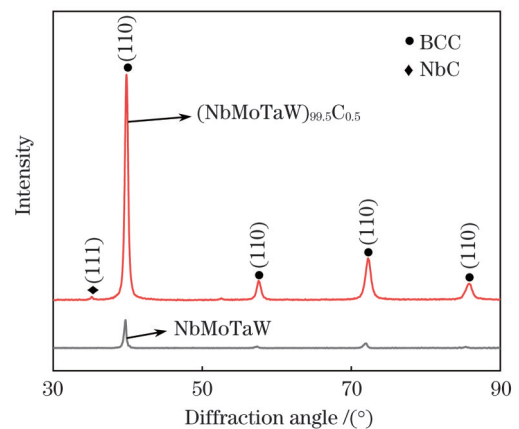


图 4 (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEAs 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD pattern of (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEAs

的界面被认为是晶界。如图 6(a)、(b) 所示, $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ RHEA 中有大量的亚晶界, 约占 73.6% (面积分数), 平均晶粒尺寸为 $10.6\ \mu\text{m}$; 而 NbMoTaW RHEA 的亚晶界含量则为 54.8% (面积分数), 平均晶粒尺寸为 $18.4\ \mu\text{m}$, 表明 C 的微合金化有效地提高了亚晶界的含量, 细化了晶粒尺寸。此外, $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ RHEA 表现出更高的几何必要位

错(GND)的密度, 如图 5(c)、(d) 所示。核(局部)平均取向差(KAM)的详细统计结果如图 6(c) 所示。 $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ RHEA 的 KAM 平均值为 2.3° , $0^\circ\sim 1^\circ$ 的面积占比更小, 约为 4.6%; NbMoTaW RHEA 的 KAM 平均值为 1.4° , $0^\circ\sim 1^\circ$ 的面积占比约为 29.2%, 表明 C 的微合金化有效提高了 GND 的密度。

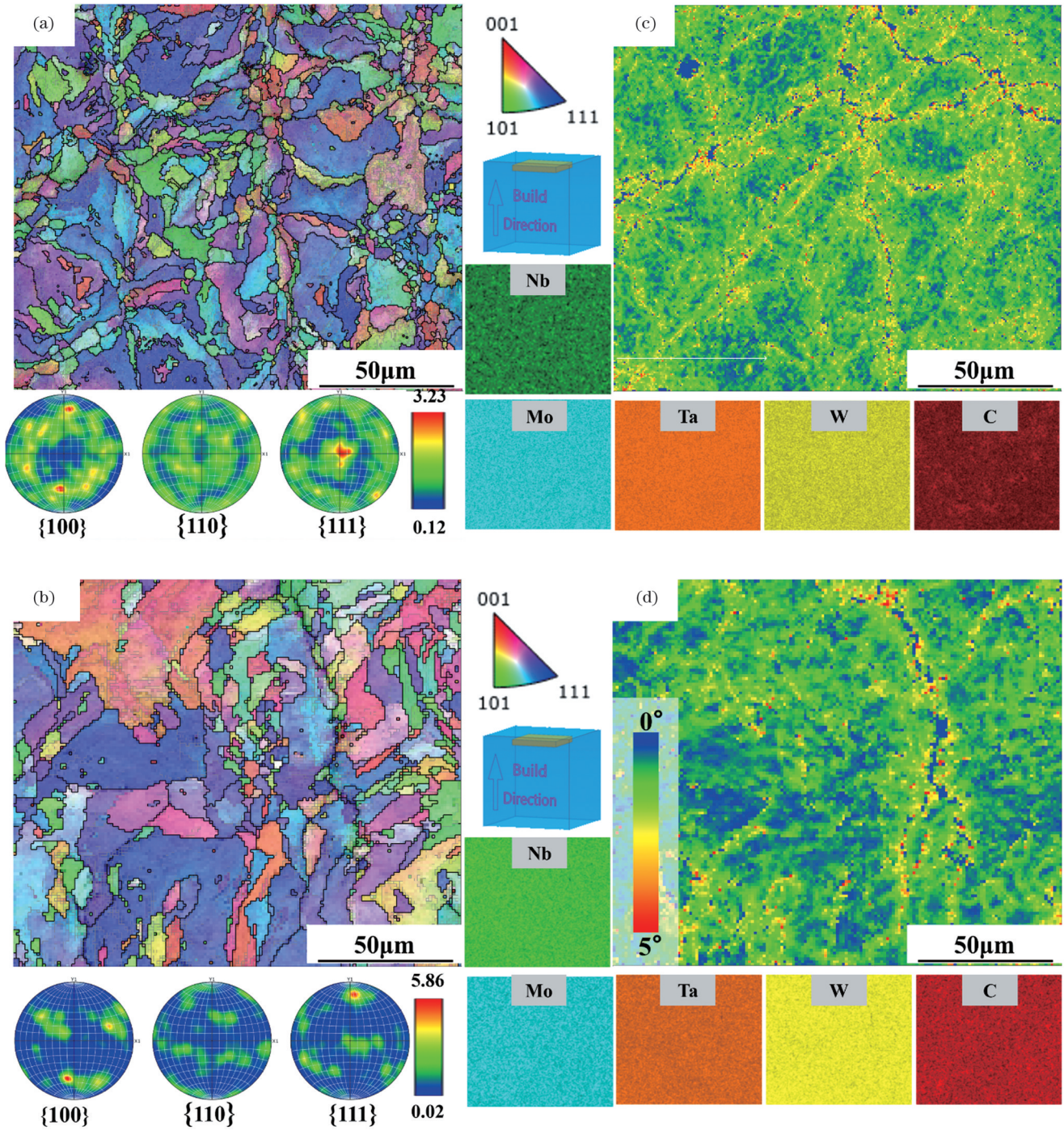


图 5 $(\text{NbMoTaW})_{100-x}\text{C}_x$ RHEA 的 EBSD 和能谱仪(EDS)表征结果^[24]。(a) $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ 的反极图(IPF); (b) NbMoTaW 的 IPF; (c) $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ 的 KAM 图和 EDS 图; (d) NbMoTaW 的 KAM 图和 EDS 图

Fig. 5 EBSD analysis and energy dispersive spectrometer (EDS) characterization results of $(\text{NbMoTaW})_{100-x}\text{C}_x$ RHEA^[24]. (a) Inverse pole figure (IPF) of $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$; (b) IPF of NbMoTaW; (c) KAM and EDS images of $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ RHEA; (d) KAM and EDS images of NbMoTaW

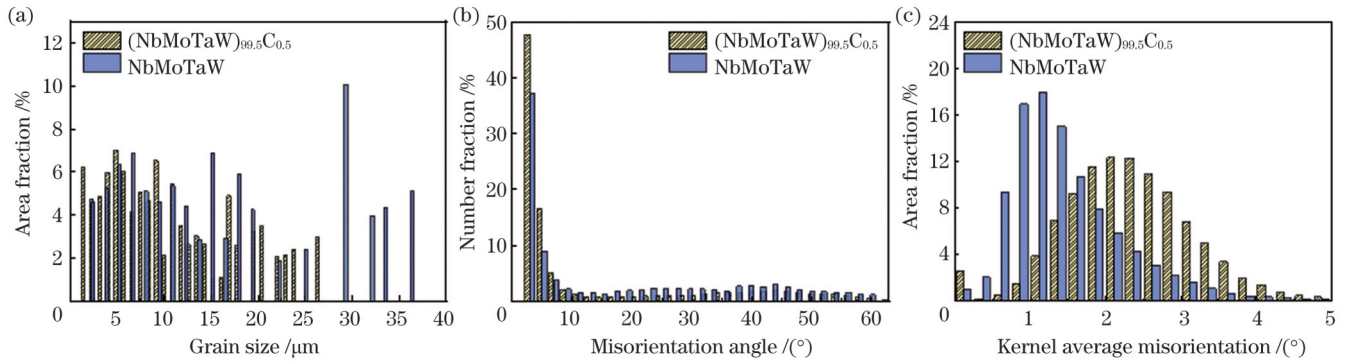


图 6 (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的 EBSD 统计结果。(a) 晶粒尺寸分布;(b) 晶界取向差分布;(c) 核取向差分布

Fig. 6 EBSD statistics results of (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA. (a) Grain size distribution; (b) grain boundary misorientation distribution; (c) kernel misorientation distribution

3.1.2 析出相分析

图 7 为 (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的 TEM 图像。图 7(a)、(b) 显示, 在 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 中观察到大量弥散分布的析出相, 其主要分布在晶界和位错处, 如图 7(d) 所示, 少量分布在晶粒内部。(NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 的选区电子衍射图 (SAED) 中含有一组不同于 NbMoTaW 的额外衍射斑点 [图 7(b)], 在 [111]_{BCC} 晶带轴^[27] 上, 析出相的 [110] 和基体 BCC 相的 [1-10] 平行。利用高分辨 TEM (HRTEM) 和 EDS 对析出相进行分析, 发现析出相为直径 58 nm 的多边形颗粒, EDS 结果显示析出相主要富含 Nb 和 C 元素, 如图 7(c) 所示。在晶界处, 析出相呈条状分布, 长为 90~110 nm, 宽为 40~60 nm [图 7(d)]。为了确定析出相的具体成分, 采用 [001]_{BCC} 晶带轴上的 HRTEM 图像进一步表征了析出相的原子结构, 如图 7(e) 所示。对基体区域和析出相进行傅里叶变换 (FFT), 证实析出相为 NbC 相, 与 XRD 结果一致。其中 [1-10]_{BCC} 和 [020]_{NbC} 的面间距分别约为 0.222 nm 和 0.213 nm, 在 [100]_{BCC} 晶带轴上, 基体与 NbC 析出相之间存在 [010]_{NbC}//[1-10]_{BCC} 的相位关系; [110]_{BCC} 和 [1-10]_{NbC} 的面间距分别约为 0.222 nm 和 0.308 nm, 基体与 NbC 析出相之间存在 [200]_{NbC}//[110]_{BCC} 的相位关系, 如图 7(f) 所示。计算得到析出相的晶格参数为 ~0.417 nm, 与 NbC 晶格参数的理论值 0.419 nm 非常接近。NbC 析出相的弥散强化作用不仅提高了合金强度, 其在位错和晶界处的钉扎效应也有助于 (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 晶粒的细化。

3.1.3 压缩性能分析

(NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的压缩应力-应变曲线如图 8(a) 所示, 原子数分数为 0.5% 的 C 的微合金化显著提高了 SLMed NbMoTaW 的强度和塑性, 其中 NbMoTaW RHEA 的抗压屈服强度和断裂强度分别从 1183 MPa 和 1214 MPa 显著提高到 1695 MPa 和 1751 MPa, 分别提高了 43.3% 和 44.2%, 塑性从 3.9% 大幅提高到 6.9%。为了揭示其断裂机理, 对 (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 的断口形貌进行了观察,

如图 8(b)、(c) 所示。结果表明, NbMoTaW RHEA 的断口形貌较为光滑, 具有解理断裂的形貌, 为脆性断裂; (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 的断口形貌有尖锐的撕裂棱和穿晶的微裂纹。表明添加原子数分数为 0.5 的 C 后, NbMoTaW RHEA 的断裂机制由脆性模式转变为脆韧混合模式。NbMoTaW RHEA 的强度和塑性因原子数分数为 0.5% 的 C 的微合金化而显著提高。

如前所述, C 的微合金化使 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 的晶粒细化, 大量纳米级的 NbC 颗粒析出。在 SLM 成形过程中, 冷却速度快, 容易产生热残余应力, NbMoTaW RHEA 中存在较大的位错密度。而在 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 中, C 以间隙固溶体的形式存在于基体中, 对热变形产生的位错运动有一定的阻碍作用。SLM 制备的 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 的位错密度更高, 而在热循环作用下, 晶界和位错处析出大量的 NbC 颗粒 (图 7), 产生了明显的钉扎作用, 从而限制了热循环过程中的 NbMoTaW RHEA 晶粒的粗化。C 的微合金化引起的 NbMoTaW RHEA 微观组织的变化使其力学性能得到提高。大量的 NbC 颗粒会产生明显的析出强化效应, 从而使 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 的强度得到显著提高。此外, 在 C 的微合金化后, NbMoTaW RHEA 的塑性也得到明显提高。这是因为 C 原子的微合金化抑制了晶界处的 O 偏析, 从而保证了基体更强的键合, 抑制了晶间裂纹^[28]。总的来说, C 的微合金化使 SLM 制备的 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA 的强度和塑性同时得到提高, 达到了良好的平衡。

3.2 NbMoTaWTi_x RHEAs 的组织与性能分析

3.2.1 微观组织分析

NbMoTaWTi_x RHEAs ($x\% = 0.125, 0.250, 0.500$, 分别用 NbMoTaWTi_{0.125}、NbMoTaWTi_{0.250} 和 NbMoTaWTi_{0.500} 表示)。NbMoTaWTi_x RHEAs 的标准化学成分如表 1 所示。打印态 NbMoTaWTi_x RHEAs 的 XRD 谱图如图 9 所示。在所有打印态 NbMoTaWTi_x RHEAs 的 XRD 中均只发现了单相

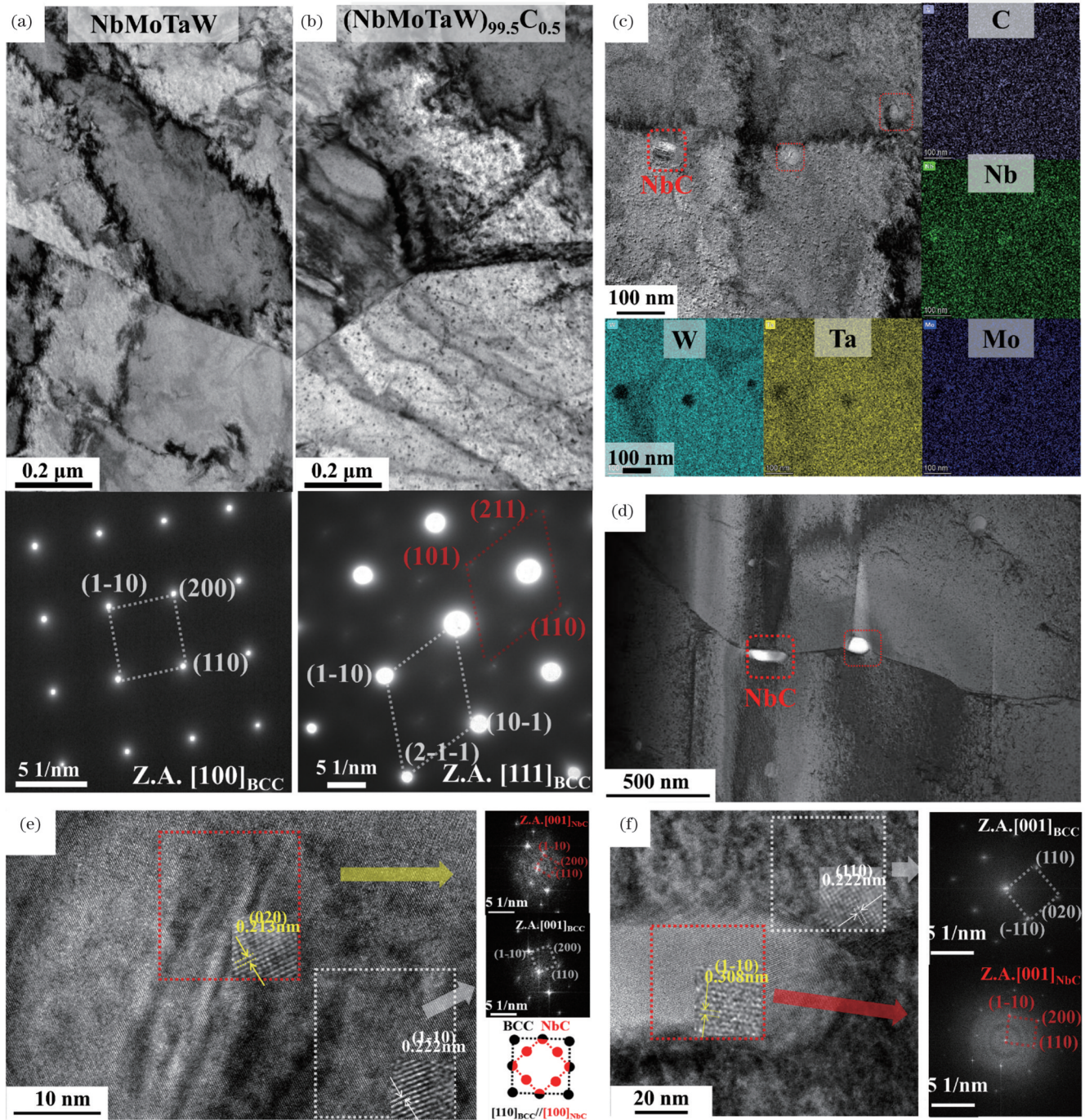


图7 $(\text{NbMoTaW})_{100-x}\text{C}_x$ 试样的 TEM 表征分析结果^[24]。(a) NbMoTaW 的 TEM 图、TEM 暗场图像及相应的 SAED 斑点；(b) $(\text{NbMoTaW})_{100-x}\text{C}_x$ RHEA 的 TEM 图、TEM 暗场图像及相应的 SAED 斑点；(c) STEM 形貌和 EDS 分析结果；(d) 晶界处的 $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ RHEA 的 TEM 图；(e) 位错附近 $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ 的 HRTEM 图；(f) 晶界处 $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ 的 HRTEM 图

Fig. 7 TEM characterization analysis results of $(\text{NbMoTaW})_{100-x}\text{C}_x$ samples^[24]. (a) TEM micrograph, TEM dark-field image, and corresponding SAED spots of NbMoTaW; (b) TEM micrograph, TEM dark-field image, and corresponding SAED spots of $(\text{NbMoTaW})_{100-x}\text{C}_x$ RHEA; (c) STEM morphology and EDS analysis result; (d) TEM image of $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ RHEA at grain boundary; (e) HRTEM image of $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ around dislocations; (f) HRTEM image of $(\text{NbMoTaW})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ at grain boundary

BCC 结构。随着 Ti 含量的增加,样品的衍射峰逐渐左移。因此, NbMoTaW_{Ti_x} RHEAs 的晶格常数从 NbMoTaW RHEA 的 3.216 Å 增加到 NbMoTaW_{Ti_{0.5}} 合金的 3.224 Å。与 NbMoTaW 中的其他元素相

比, Ti 的原子半径最大, 因此随着 Ti 含量的增加, Ti 不断溶解导致 NbMoTaW_{Ti_x} RHEAs 晶格常数增加。

NbMoTaW_{Ti_x} RHEAs 的背散射电子 (BSE) 图像

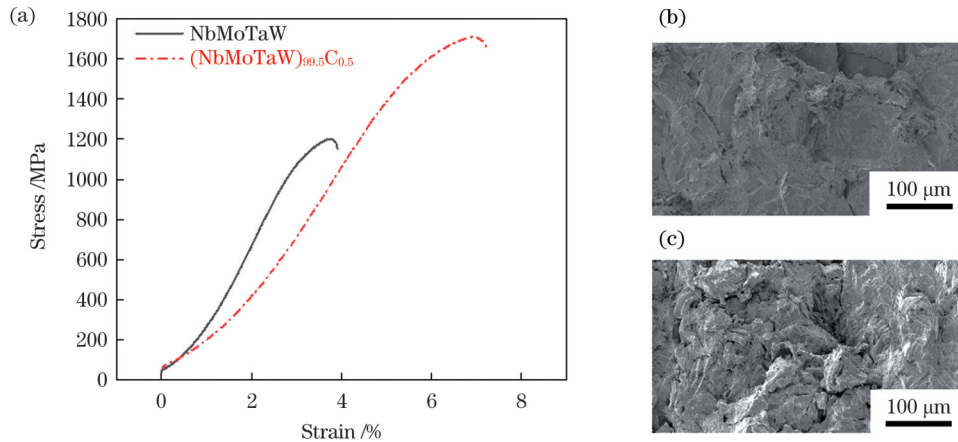


图 8 (NbMoTaW)_{100-x}C_x 试样力学性能的分析表征。(a) (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEAs 的压缩应力-应变曲线; (b) NbMoTaW 的断口形貌; (c) (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} 的断口形貌

Fig. 8 Analysis and characterization of mechanical properties of (NbMoTaW)_{100-x}C_x sample. (a) Compressive stress-strain curves of (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEAs; (b) fracture morphology of NbMoTaW; (c) fracture morphology of (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5}

表 1 NbMoTaWTi_x RHEAs 的化学成分(原子数分数, %)
Table 1 Chemical compositions of NbMoTaWTi_x RHEAs (atomic fraction, %)

Element	Nb	Mo	Ta	W	Ti
NbMoTaW	25.00	25.00	25.00	25.00	0
NbMoTaWTi _{0.125}	24.24	24.24	24.24	24.24	3.03
NbMoTaWTi _{0.250}	23.53	23.53	23.53	23.53	5.88
NbMoTaWTi _{0.500}	22.22	22.22	22.22	22.22	11.11

如图 10 所示。可以发现, NbMoTaWTi_x RHEAs 的晶粒均比较细小, 晶粒内部存在有大量位错胞等亚结构, Ti 含量的变化对 NbMoTaWTi_x RHEAs 的组织形貌影响不大。在三种合金中均未发现裂纹, 但与 (NbMoTaW)_{100-x}C_x RHEA 相似, 存在少量尺寸较小的孔隙(小于 10 μm)。

NbMoTaWTi_x RHEAs 的 EBSD 结果如图 11 所示。NbMoTaWTi_x RHEAs 的微观组织由部分细长晶粒和少量细小晶粒组成。且随着 Ti 含量的增加,

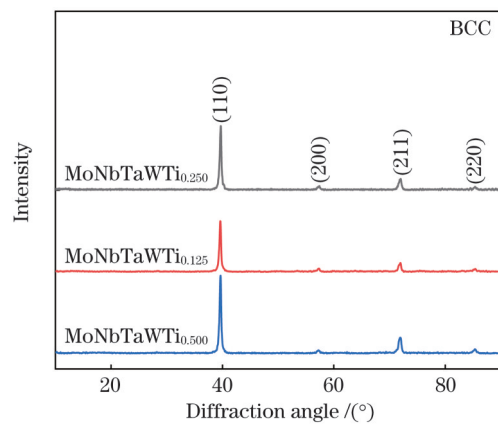


图 9 NbMoTaWTi_x RHEAs 的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD patterns of NbMoTaWTi_x RHEAs

NbMoTaWTi_x RHEAs {100} 极图中强度大的区域占比越来越大, 表明其 [100] 择优取向变显著。Nb、Mo、Ta、W 和 Ti 元素在 NbMoTaWTi_x RHEAs 中几乎均匀分布, 表明 NbMoTaWTi_x RHEAs 中的元素不存在宏观偏析, Ti 原子均匀地固溶在基体 NbMoTaW 中, 形

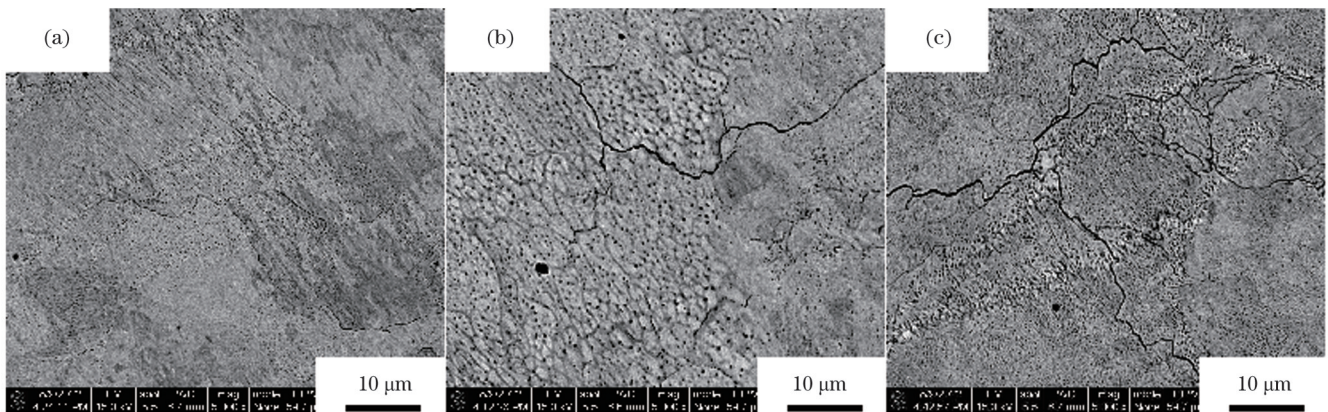


图 10 NbMoTaWTi_x RHEAs 的微观组织形貌。(a) NbMoTaWTi_{0.125}; (b) NbMoTaWTi_{0.250}; (c) NbMoTaWTi_{0.500}
Fig. 10 Microstructures of NbMoTaWTi_x RHEAs. (a) NbMoTaWTi_{0.125}; (b) NbMoTaWTi_{0.250}; (c) NbMoTaWTi_{0.500}

成单相 BCC 结构。随着 Ti 含量的增加, NbMoTaWTi_x RHEAs 的晶粒尺寸变化不大, 晶粒尺

寸变化对力学性能无明显影响, 而 Ti 元素产生的固溶强化作用对其强度的提高起主要作用。

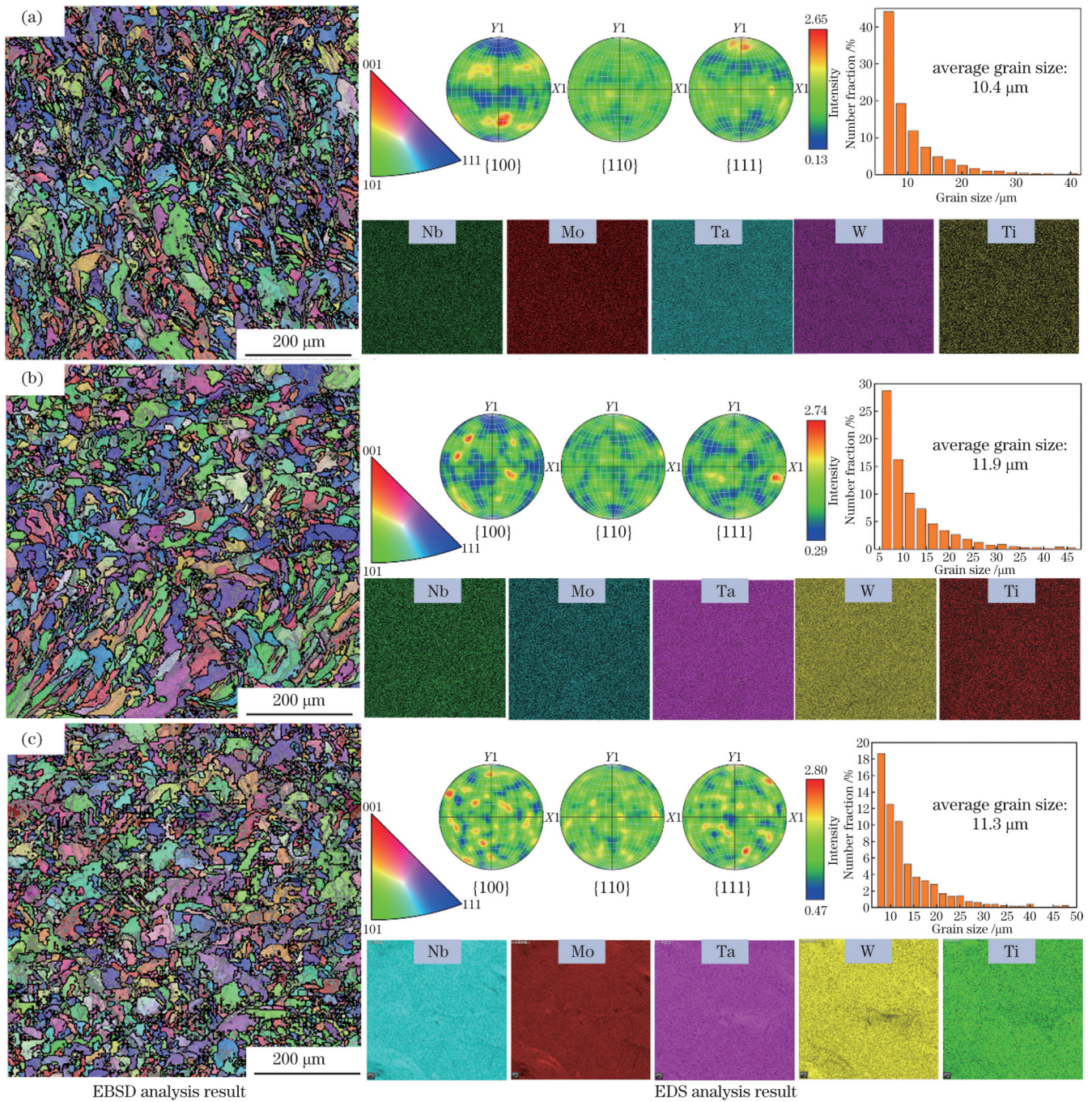


图 11 NbMoTaWTi_x RHEAs 的 EBSD(左)和 EDS(右)表征结果。(a)NbMoTaWTi_{0.125}; (b)NbMoTaWTi_{0.250}; (c)NbMoTaWTi_{0.500}
 Fig. 11 EBSD (left) and EDS (right) analysis results of NbMoTaWTi_x RHEAs. (a) NbMoTaWTi_{0.125}; (b) NbMoTaWTi_{0.250}; (c) NbMoTaWTi_{0.500}

3.2.2 NbMoTaWTi_x RHEAs 的压缩性能分析

NbMoTaWTi_x RHEAs 的压缩应力-应变曲线如图 12(a)所示, 相应的压缩性能参数如表 2 所示, 其中 $\sigma_{0.2}$ 为屈服强度, σ_p 为抗压强度, ϵ_p 为应变。随着 Ti 含量的增加, NbMoTaWTi_x RHEAs 的屈服强度、抗压强度和应变都明显提高。与 NbMoTaW 相比, NbMoTaWTi_{0.5} RHEA 的屈服强度、抗压强度和应变分别提高了 20.7%、30.7% 和 117.9%。屈服强度和压缩率随 Ti 含

量的变化如图 12(b)所示。NbMoTaWTi_x RHEAs 的屈服强度在添加少量 Ti 元素后迅速增大, 随着 Ti 含量的增加, 屈服强度的增大幅度逐渐减小; 而 NbMoTaWTi_x RHEAs 的压缩应变则随 Ti 含量的增加呈近似线性增加。

如前所示, Ti 的原子半径要大于 Nb、Mo、Ta 和 W, 因此随着 Ti 含量的增加, Ti 元素固溶后 NbMoTaWTi_x RHEA 的晶格常数逐渐变大。此外, 有研究^[10,29-30]表明,

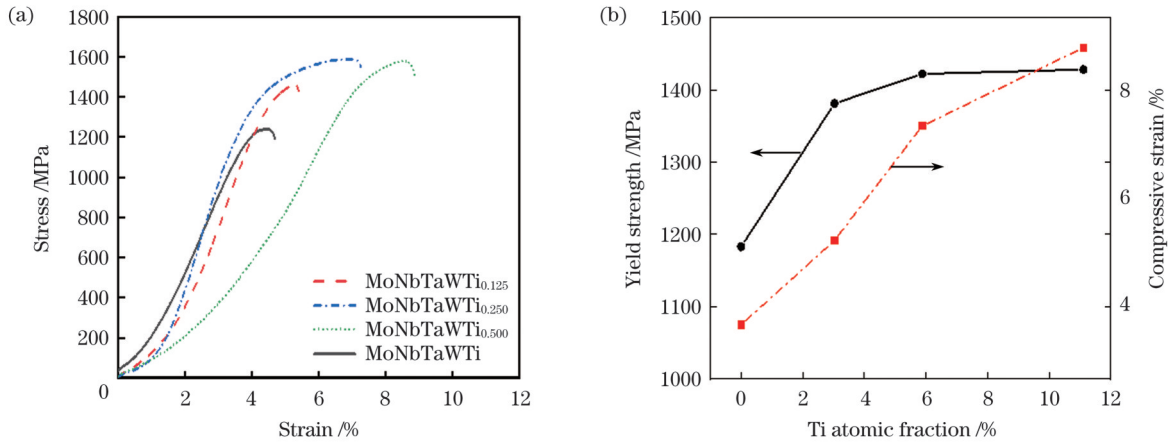


图 12 NbMoTaWTi_x 试样力学性能的分析表征。(a) NbMoTaWTi_x RHEAs 的压缩应力-应变曲线; (b) 屈服强度和压缩应变随 Ti 原子数分数的变化

Fig. 12 Analysis and characterization of mechanical properties of NbMoTaWTi_x samples. (a) Compressive stress-strain curves of NbMoTaWTi_x RHEAs; (b) yield strength and compressive strain versus Ti atomic fraction

表 2 NbMoTaWTi_x RHEAs 的压缩性能

Table 2 Compression properties of NbMoTaWTi_x RHEAs

Metal	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_p /MPa	ϵ_p /%
NbMoTaW	1183±15	1214±19	3.9±0.2
NbMoTaWTi _{0.125}	1381±20	1461±25	5.3±0.6
NbMoTaWTi _{0.250}	1422±13	1580±7	7.2±0.5
NbMoTaWTi _{0.500}	1428±24	1587±8	8.5±0.7

Ti 的加入会提高 NbMoTaWTi_x RHEAs 的晶界内聚力,可以有效抑制晶间裂纹的扩展,从而提高了 NbMoTaWTi_x RHEAs 的塑性。因此,随着 Ti 含量的增加,SLM 制备的 NbMoTaWTi_x RHEAs 的强度和塑性同时得到提高。

3.3 应用

在组织韧化及性能研究的基础上,通过合金成分的设计优化、复合粉末制备工艺、3D 打印应力抑制等创新方法实现了尺寸为 100 mm×80 mm×20 mm 的 NbMoTaW 难熔高熵合金超声速飞行器关键部件模拟件的激光选区熔化制备(图 13)。

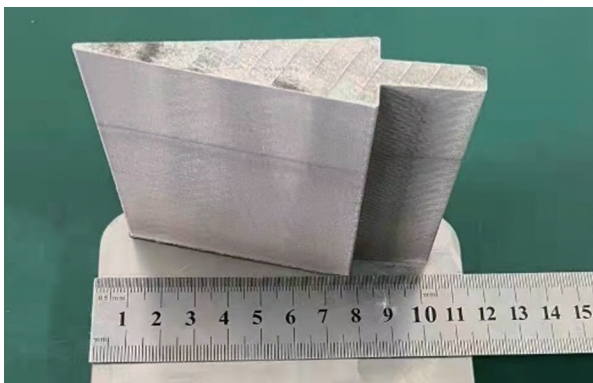


图 13 SLM 制备的 NbMoTaW 超声速飞行器关键部件的模拟件

Fig. 13 Simulated part of key component of NbMoTaW ultra-hypersonic aircraft prepared by SLM

4 结 论

针对 NbMoTaW 难熔高熵合金室温脆性差的问题,通过结合 SLM 技术和合金化方法,制备了 (NbMoTaW)_{100-x}C_x (x%=0, 0.5%) 和 NbMoTaWTi_x (x%=0.125, 0.250, 0.500) 两种难熔高熵合金,得到以下结论:

1) 通过结合激光选区熔化技术和合金化方法,制备了 (NbMoTaW)_{100-x}C_x 和 NbMoTaWTi_x 两种 RHEA,通过 C 和 Ti 的合金化方法提高了 NbMoTaW RHEA 的室温脆性抗性。

2) 采用激光选区熔化技术制备了成形良好的 (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA,致密度达 99.6%。结果表明,原子数分数为 0.5% 的 C 原子的加入使 NbMoTaW RHEA 的晶粒细化,并析出了 NbC 纳米颗粒。原子数分数为 0.5% 的 C 的微合金化作用使 NbMoTaW RHEA 的屈服强度和断裂强度分别提高了 43.3% 和 44.2%,塑性从 3.9% 提高到 6.9%。

3) 采用激光选区熔化技术制备了成形良好的 NbMoTaWTi_x RHEAs。结果表明, NbMoTaWTi_x RHEAs 均为单相 BCC 结构,随着 Ti 含量的增加, NbMoTaWTi_x RHEAs 的晶格常数逐渐增大。Ti 元素的加入可以有效提高 NbMoTaW RHEA 的强度和塑性,随着 Ti 含量的增加, NbMoTaWTi_x RHEAs 的屈服强度、抗压强度和塑性均明显得到提高,分别提高了 20.7%、30.7% 和 117.9%。

4) 采用激光选区熔化制备了尺寸为 100 mm×80 mm×20 mm 的超声速飞行器关键部件的模拟件。

参 考 文 献

[1] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.

- [2] 孙博, 夏铭, 张志彬, 等. 难熔高熵合金性能调控与增材制造[J]. 材料工程, 2020, 48(10): 1-16.
Sun B, Xia M, Zhang Z B, et al. Property tuning and additive manufacturing of refractory high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(10): 1-16.
- [3] George E P, Curtin W A, Tasan C C. High entropy alloys: a focused review of mechanical properties and deformation mechanisms[J]. Acta Materialia, 2020, 188: 435-474.
- [4] Lacour-Gogny-Goubert A, Huvelin Z, Perrut M, et al. Effect of Mo, Ta, V and Zr on a duplex bcc+orthorhombic refractory complex concentrated alloy using diffusion couples[J]. Intermetallics, 2020, 124: 106836.
- [5] Sheikh S, Shafeie S, Hu Q, et al. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(16): 164902.
- [6] Wang Y, Yan M, Zhu Q, et al. Computation of entropies and phase equilibria in refractory V-Nb-Mo-Ta-W high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2018, 143: 88-101.
- [7] Körmann F, Ruban A V, Sluiter M H F. Long-ranged interactions in bcc NbMoTaW high-entropy alloys[J]. Materials Research Letters, 2017, 5(1): 35-40.
- [8] Li X G, Chen C, Zheng H, et al. Complex strengthening mechanisms in the NbMoTaW multi-principal element alloy[J]. NPJ Computational Materials, 2020, 6: 70.
- [9] Yu D M, He C Y, Qiu X L, et al. A multilayer solar absorber coating based on NbMoTaW refractory high entropy alloy: optical properties, thermal stability, and failure mechanism[J]. Materials Today Energy, 2021, 21: 100789.
- [10] Han Z D, Chen N, Zhao S F, et al. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2017, 84: 153-157.
- [11] Zou Y, Maiti S, Steurer W, et al. Size-dependent plasticity in an Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ refractory high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2014, 65: 85-97.
- [12] Han C J, Fang Q H, Shi Y S, et al. Recent advances on high-entropy alloys for 3D printing[J]. Advanced Materials, 2020, 32 (26): e1903855.
- [13] Zhou J L, Cheng Y H, Chen Y X, et al. Composition design and preparation process of refractory high-entropy alloys: a review[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 105: 105836.
- [14] 李涤尘, 张航, 蔡江龙. 难熔高熵合金激光增材制造的发展: 材料性能与制造工艺调控技术(特邀)[J]. 中国激光, 2024, 51(1): 0102001.
Li D C, Zhang H, Cai J L. Development of refractory high entropy alloys by laser additive manufacturing: regulating material properties and manufacturing processes (Invited) [J]. Chinese Journal of Lasers, 2024, 51(1): 0102001.
- [15] 谷朋飞, 齐腾博, 陈兰, 等. 选区激光熔化成形 VNbMoTaW 难熔高熵合金工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(5): 0514001.
Gu P F, Qi T B, Chen L, et al. Selective laser melting and forming VNbMoTaW refractory high entropy alloy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(5): 0514001.
- [16] 赵懿臻, 张航, 蔡江龙, 等. 激光增材制造 BCC 基难熔高熵合金组织与性能研究[J]. 中国激光, 2022, 49(14): 1402105.
Zhao Y Z, Zhang H, Cai J L, et al. Microstructure and properties of BCC-based refractory high-entropy alloy by laser additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402105.
- [17] Zhang M N, Zhou X L, Yu X N, et al. Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 321-329.
- [18] Li Q Y, Zhang H, Li D C, et al. W_xNbMoTa refractory high-entropy alloys fabricated by laser cladding deposition[J]. Materials, 2019, 12(3): 533.
- [19] Dobbstein H, Thiele M, Gurevich E L, et al. Direct metal deposition of refractory high entropy alloy MoNbTaW[J]. Physics Procedia, 2016, 83: 624-633.
- [20] Zhang H, Zhao Y Z, Huang S, et al. Manufacturing and analysis of high-performance refractory high-entropy alloy via selective laser melting (SLM) [J]. Materials, 2019, 12(5): 720.
- [21] Zhang H, Zhao Y Z, Cai J L, et al. High-strength NbMoTaX refractory high-entropy alloy with low stacking fault energy eutectic phase via laser additive manufacturing[J]. Materials & Design, 2021, 201: 109462.
- [22] Zhang H, Xu W, Xu Y J, et al. The thermal-mechanical behavior of WTaMoNb high-entropy alloy via selective laser melting (SLM): experiment and simulation[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 96(1): 461-474.
- [23] Kuncic 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.
- [24] Xu J T, Duan R, Feng K, et al. Enhanced strength and ductility of laser powder bed fused NbMoTaW refractory high-entropy alloy via carbon microalloying[J]. Additive Manufacturing Letters, 2022, 3: 100079.
- [25] Li Q Y, Zhang H, Li D C, et al. Manufacture of WNbMoTa high performance high-entropy alloy by laser additive manufacturing[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2019, 55(15): 10.
- [26] 张兴寿, 王勤英, 郑淮北, 等. 激光增材制造合金材料残余应力及应力腐蚀研究现状[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(13): 1300002.
Zhang X S, Wang Q Y, Zheng H B, et al. Residual stress and stress corrosion of alloy materials in laser additive manufacturing [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(13): 1300002.
- [27] Naeem M, He H Y, Zhang F, et al. Cooperative deformation in high-entropy alloys at ultralow temperatures[J]. Science Advances, 2020, 6(13): eaax4002.
- [28] Shi P J, Li R G, Li Y, et al. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys[J]. Science, 2021, 373(6557): 912-918.
- [29] Wan Y X, Mo J Y, Wang X, et al. Mechanical properties and phase stability of WTaMoNbTi refractory high-entropy alloy at elevated temperatures[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34(11): 1585-1590.
- [30] Han Z D, Luan H W, Liu X, et al. Microstructures and mechanical properties of Ti NbMoTaW refractory high-entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 712: 380-385.

Microstructure Toughening and Properties of Selective Laser Melted NbMoTaW Refractory High-Entropy Alloys

Xu Jintao¹, Zhou Qingjun², Yan Zhenyu², Li Donglai², Du Shangzhe¹, Duan Ran¹,
Sun Junhao³, Feng Kai^{1*}, Li Zhuguo^{1**}

¹School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

²Capital Aerospace Machinery Co., Ltd., Beijing 100076, China;

³SJTU-Yibin Innovation Center for Advanced Materials, Yibin 644000, Sichuan, China

Abstract

Objective NbMoTaW refractory high-entropy alloy (RHEA) exhibits excellent mechanical properties at ultra-high temperatures, making it especially suitable for high-temperature heat-resistant load-bearing component applications; however, its room temperature brittleness limits its application in aerospace and other fields. Moreover, the high hardness and brittleness of RHEA at room temperature make it extremely difficult to process, and hence the formation of precision and complex parts of RHEA is particularly difficult, further limiting its application. Therefore, improving the formation and plasticity of NbMoTaW RHEA is an important research topic.

Methods In this study, two RHEAs, NbMoTaW_{100-x}C_x and NbMoTaWTi_x, are prepared via selective laser melting (SLM). A tungsten plate is used as the base material, which is preheated to 180 °C to reduce stress. The optimal SLM process parameters are determined through multiple orthogonal tests to prepare samples with good surface formation and no macroscopic cracks. The relative density of the samples is determined via industrial computed tomography (CT) analysis, and the phase composition of the samples is analyzed using X-ray diffraction in the range of 10°–100°. A scanning electron microscope is used to analyze the surface topography and grain distribution of the specimen [electron backscattered diffraction (EBSD) analysis test]. Prior to EBSD characterization, the surfaces of the RHEAs are ground with different SiC sandpapers, finely ground with alumina (Al₂O₃), vibro-polished, rinsed with ethanol, and air-dried. The compressive properties of the RHEAs are measured using a microcomputer-controlled universal testing machine with a strain of 10⁻³ s⁻¹ and a specimen size of $\varnothing 2$ mm × 4 mm. At least five samples are selected for compression performance testing, and the average of the test results is calculated to ensure accuracy of compression performance.

Results and Discussions The (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA prepared via SLM has a higher dislocation density, and with the continuous thermal cycling of SLM, a large number of NbC particles are precipitated at grain boundaries and dislocations (Fig. 7), which produces a significant pinning effect, thus limiting the coarsening of the NbMoTaW RHEA grains during thermal cycling. The changes in the microstructure of the NbMoTaW RHEA caused by microalloying of C improve its mechanical properties. A large number of NbC particles can produce a significant precipitation strengthening effect, which significantly increases the strength of the (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA. In addition, the plasticity of the NbMoTaW RHEA also significantly improves after C microalloying. This is because the microalloying of C atoms inhibits O segregation at grain boundaries, thus ensuring stronger bonding of the matrix and inhibiting intergranular cracks. The microalloying of C with atomic fraction of 0.5% significantly improves the strength and plasticity of SLMed NbMoTaW, and the compressive yield and fracture strengths of the NbMoTaW RHEA increase significantly from 1183 MPa and 1214 MPa to 1695 MPa and 1751 MPa, respectively, an increase of 43.3% and 44.2%, respectively. Compared with those of NbMoTaW, the yield strength, compressive strength, and strain of the NbMoTaWTi_{0.5} RHEA increase by 20.7%, 30.7%, and 117.9%, respectively. The variation in yield strength and compressibility with Ti content is shown in Fig. 12(b). The yield strength of the NbMoTaWTi_x RHEA increases rapidly after the addition of a small amount of Ti and gradually decreases with the subsequent increase in Ti, whereas the compressive strain of the NbMoTaWTi_x RHEA increases approximately linearly with an increase in Ti content. The results show that the addition of Ti can increase the grain boundary cohesion of NbMoTaWTi_x RHEAs, which can effectively inhibit the propagation of intergranular cracks and improve the plasticity of NbMoTaWTi_x RHEAs. Therefore, with an increase in Ti content, the strength and plasticity of NbMoTaWTi_x RHEAs prepared via SLM increase at the same time.

Conclusions Combining LSM technology and the alloying method, two RHEAs, (NbMoTaW)_{100-x}C_x and NbMoTaWTi_x, are successfully prepared, and the brittle resistance of the NbMoTaW RHEA at room temperature is improved using the alloying method with C and Ti. A well-formed (NbMoTaW)_{99.5}C_{0.5} RHEA with a density of 99.6% is prepared using SLM technology. The results show that the addition of C with atomic fraction of 0.5% results in the refinement of the grains of the NbMoTaW RHEA and the precipitation of NbC nanoparticles. By microalloying of C with atomic fraction of 0.5%, the yield and fracture strengths of the NbMoTaW RHEA increase by 43.3% and 44.2%, respectively, and the plastic strain increases from 3.9% to 6.9%. With an increase in Ti content, the yield strength, compressive strength, and plastic strain of NbMoTaWTi_x RHEAs increase significantly by 20.7%, 30.7%, and 117.9%, respectively. Moreover, a simulated part of a 100 mm × 80 mm × 20 mm key component of an ultra-hypersonic aircraft is successfully prepared via SLM.

Key words laser technique; refractory high-entropy alloy; selective laser melting; alloying; microstructure; mechanical properties