

超声处理诱导组织细化提升 $\text{Ti}_{1.5}\text{NbZrV}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{Si}_{0.6}$ 高熵合金强塑性机制

陈 峤, 秦 刚, 陈 雷, 王 琪, 王 亮, 苏彦庆, 陈瑞润

(哈尔滨工业大学, 精密热成形重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150001)

摘要: 本研究系统探究了超声处理时间 (0~120 s) 对 $\text{Ti}_{1.5}\text{NbZrV}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{Si}_{0.6}$ 高熵合金微观组织与力学性能的影响规律。通过真空电弧熔炼结合超声外场处理制备合金试样, 利用X射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS) 及室温压缩试验系统表征合金的相组成、显微结构演变与力学性能。研究结果表明, 超声处理未改变合金的BCC与 $\text{Zr}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3$ 硅化物两相组成, 但显著优化了元素分布均匀性, BCC相含量由70.4%降至54.5%, 硅化物含量由29.6%增至45.5%。显微组织分析显示, 超声处理促使BCC树枝晶转化为团簇状, 共晶组织比例提升至93.0%, 片层间距由3.7 μm 细化至0.93 μm (细化程度达75%)。力学性能方面, 合金屈服强度提升至1 762 MPa, 抗压强度达2 108 MPa, 断裂应变增幅达66.3%, 实现了强度与塑性的协同优化。断口分析进一步揭示了断裂机制由沿晶断裂向解理断裂的转变。本研究阐明了超声空化与声流效应通过促进形核、抑制偏析、细化共晶片层等多机制协同作用, 为高性能高熵合金的凝固调控提供了理论依据与工艺参考。

关键词: 高熵合金; 超声处理; 共晶组织细化; 断裂机制; 强韧化; 真空电弧熔炼; 元素偏析

中图分类号: TG133.1; TG132.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4977 (2026) 08-0827-08

DOI: 10.27014/j.cnki.zhuzao.2026.0106

Mechanisms of Strength and Plasticity Enhancement in $\text{Ti}_{1.5}\text{NbZrV}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{Si}_{0.6}$ High-Entropy Alloy via Ultrasonic-Induced Microstructural Refinement

CHEN Yao, QIN Gang, CHEN Lei, WANG Qi, WANG Liang, SU Yan-qing, CHEN Rui-run
(National Key Laboratory of Precision Hot Forming, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: This study systematically investigated the effects of ultrasonic treatment time (0-120 s) on the microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_{1.5}\text{NbZrV}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{Si}_{0.6}$ high-entropy alloy. Alloy specimens were prepared via vacuum arc melting combined with ultrasonic field treatment. The phase composition, microstructural evolution, and mechanical properties of the alloy were characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and room-temperature compression tests. The results indicated that ultrasonic treatment did not alter the dual-phase composition of BCC and $\text{Zr}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3$ silicide in the alloy but significantly improved the uniformity of element distribution. The content of the BCC phase decreased from 70.4% to 54.5%, while the content of the silicide phase increased from 29.6% to 45.5%. Microstructural analysis revealed that ultrasonic treatment promoted the transformation of BCC dendrites into clustered morphology, increased the proportion of eutectic structure to 93.0%, and refined the lamellar spacing from 3.7 μm to 0.93 μm (with a refinement degree of 75%). In terms of mechanical properties, the yield strength of the alloy increased to 1 762 MPa, the compressive strength reached 2 108 MPa, and the fracture strain increased by 66.3%, achieving a synergistic optimization of strength and plasticity. Fractography analysis further revealed a transition in the fracture mechanism from intergranular fracture to cleavage fracture. This study elucidates the synergistic effects of ultrasonic cavitation and acoustic streaming, which promote nucleation, suppress segregation, and refine eutectic lamellae through multiple mechanisms. It provides theoretical insights and process references for the solidification control of high-performance high-entropy alloys.

Key words: high-entropy alloy; ultrasonic treatment; eutectic structure refinement; fracture mechanism; strengthening and toughening; vacuum arc melting; element segregation

基金项目: 国家自然科学基金 (52574400); 中央高校基本科研业务费项目 (MSE.'AI+CL'JZPY.2025001); 国家自然科学基金国家杰出青年科学基金项目 (52425401)。

收稿日期: 2025-12-29 收到初稿, 2026-03-08 收到修订稿。

作者简介: 陈峤 (1999-), 男, 博士, 主要研究轻质难熔高熵合金的设计与制备。E-mail: chenyaohit@163.com

通信作者: 秦刚, 男, 教授, 博士, 博士生导师。E-mail: gangqin@hit.edu.cn;

陈瑞润, 男, 教授, 博士, 博士生导师。E-mail: ruirunchen@hit.edu.cn

引用格式: 陈峤, 秦刚, 陈雷, 等. 超声处理诱导组织细化提升 $\text{Ti}_{1.5}\text{NbZrV}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{Si}_{0.6}$ 高熵合金强塑性机制 [J]. 铸造, 2026, 75 (8): 827-834.

Chen Yao, Qin Gang, Chen Lei, et al. Mechanisms of strength and plasticity enhancement in $\text{Ti}_{1.5}\text{NbZrV}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{Si}_{0.6}$ high-entropy alloy via ultrasonic-induced microstructural refinement [J]. Foundry, 2026, 75 (8): 827-834.

高熵合金作为一种新型多主元合金体系,凭借其独特的高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应,在高温结构材料领域展现出巨大应用潜力^[1-5]。特别是难熔高熵合金,因其优异的高温强度、热稳定性和抗辐照性能,成为航空发动机热端部件、核反应堆结构材料等极端环境应用的理想候选材料^[6-9]。Senkov等在2010年首次系统报道了难熔高熵合金的优异性能,开启了这类材料的研究热潮^[10]。在众多难熔高熵合金体系中,Ti-V-Zr-Nb系高熵合金因其低密度、高比强度等优势受到广泛关注,其中Ti_{1.5}NbZrV_{0.4}Mo_{0.6}Si_x系列合金在室温和高温条件下均表现出优异的力学性能^[11-12]。

然而,传统熔铸法制备的高熵合金普遍存在显微组织粗大、成分偏析严重等问题,导致合金塑性较差,制约其工程应用^[13]。特别是在近共晶成分的高熵合金中,枝晶生长与共晶转变的协同控制成为获得理想组织的关键挑战^[14]。为解决这一问题,外场调控技术如电磁悬浮、电磁搅拌和超声波处理等被引入合金凝固过程^[15-17]。其中,超声波熔体处理技术因操作简便、效果显著而备受青睐^[18]。

超声波在熔体中的作用机制主要包括空化效应和声流效应^[19-20]。Eskin等系统研究了超声波在金属熔体中的传播特性^[21],发现空化效应通过空化泡溃灭产生局部高温高压,促进形核;声流效应则通过对流搅拌作用,均匀化熔体温度和成分分布^[22]。研究表明,超声波处理能够有效细化晶粒、改善偏析,尤其对共晶合金的凝固组织具有显著优化效果^[23]。Zhou等发现超声波处理可以显著改善Nb-Si合金的共晶组织,提高力学性能^[24]。然而,目前超声波技术在高熵合金中的应用研究相对有限,特别是针对共晶或近共晶成分高熵合金的超声处理工艺尚不成熟,对其组织演变规律和性能提升机制的认识仍需深化^[25]。

基于此,本研究以自主设计的Ti_{1.5}NbZrV_{0.4}Mo_{0.6}Si_{0.6}高熵合金为对象,该成分位于共晶点附近,期望获得接近共晶的合金组织。通过系统研究不同超声处理时间(0~120 s)对合金相组成、显微组织、元素分布和力学性能的影响,深入分析超声处理的作用机理,旨在揭示超声时间与组织性能的关联规律,为高熵合金的超声处理工艺优化提供理论依据和实践指导。本研究不仅对开发高性能高熵合金具有重要意义,也为外场调控凝固组织技术提供了新的思路。

1 试样制备与方法

试验采用高纯度原材料,包括纯度高于99.5%的海绵Ti、海绵Zr、V颗粒、Mo颗粒、Nb颗粒,以

及多晶硅块。所有原料在使用前均经过表面清洁处理,以去除氧化物和杂质。熔炼过程采用真空非自耗电弧炉,配备水冷铜坩埚和钨电极。熔炼前,先将炉内抽真空至 3×10^{-3} Pa,然后通入高纯氩气(纯度99.999%)作为保护气体,反复洗气3次以确保低氧含量。每个合金铸锭的质量控制在80 g,熔炼峰值电流为600 A,电压为15~20 V,单次熔炼时间为5 min。为保障成分均匀性,每个铸锭反复熔炼5次,每次熔炼后翻转铸锭以促进元素扩散。熔炼完成后,铸锭在氩气保护下冷却至室温。

超声处理采用课题组自主研发的真空非自耗超声处理炉,该设备将电弧熔炼系统与超声波发生装置集成于一体。超声探头由钛合金材料制成,从坩埚底部垂直插入熔体,探头直径为50 mm,最大插入深度为100 mm。超声波由功率可调的发生器产生,其频率范围为18~22 kHz,最大输出功率可达3 000 W。具体处理流程如下:首先将炉内抽真空至 3×10^{-3} Pa,然后充入高纯氩气使炉内压力升至正压0.05 MPa。利用坩埚上方的电弧枪将合金完全熔化,熔炼参数与前述保持一致。待合金完全熔化后,启动超声波发生器,设定功率为2 000 W,频率为20.5 kHz。设备稳定运行10~15 s(以指示灯常亮为标志)后开始计时,超声处理时间分别设置为0(作为空白对照)、30 s、60 s、90 s和120 s。到达预定时间后关闭电弧枪电源,但继续保持超声波作用直至熔体完全凝固,以充分利用超声波的后续效应优化凝固组织。

分析测试部分包括相组成、显微组织和力学性能的全面表征。相组成分析通过X射线衍射仪(XRD, Panalytical Empyrean)完成,采用Cu-K α 辐射(波长 $\lambda=0.154\ 06$ nm),扫描速度为8 (°)/min,扫描范围覆盖20°至100°,并利用Jade软件进行物相鉴定与分析。显微组织观察使用扫描电子显微镜(SEM, FEI QUANTA 200F),配备背散射电子探测器和能谱仪。试样经过机械抛光后,采用Kroll试剂(氢氟酸、硝酸和水的体积比为1:2:50)腐蚀10 s以清晰显露组织形貌,并通过Image-Pro Plus 6.0软件统计各相面积分数和共晶片层间距,每个试样至少分析五个视场以确保数据的代表性。力学性能测试通过室温压缩试验实施,试样尺寸设计为 $\Phi 4$ mm $\times$ 6 mm,使用Instron 5569电子万能试验机,初始应变速率为 1×10^{-3} s⁻¹,每个试验条件重复测试三次以避免误差。断口形貌分析则采用SEM的二次电子模式,以仔细观察断裂特征。

2 结果与讨论

2.1 相组成分析

图1为不同超声处理时间下合金的XRD图谱。经过分析可以看出,所有试样均由体心立方(BCC)相和 $\text{Zr}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3$ 硅化物相(#47-1339)组成,未发现其他杂相,表明超声处理未改变合金的基本相组成。未经超声处理时,BCC相的衍射峰呈现明显的左右不对称特征,尤其以(110)峰最为显著,表现为左侧倾斜、右侧陡直。这种不对称性暗示晶格常数分布不均,可能源于合金元素的微观偏析。经超声处理后,衍射峰的不对称现象逐渐消失,峰形变得更加对称和尖锐,说明超声处理有效改善了元素分布的均匀性。

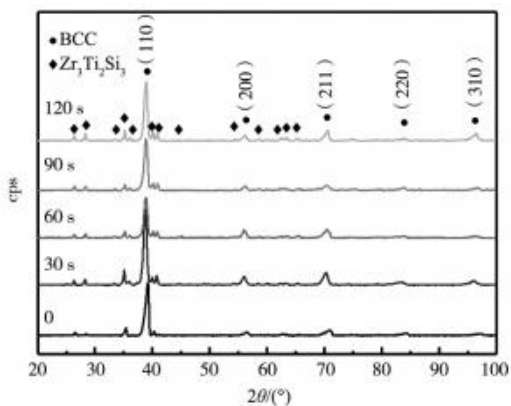


图1 不同超声处理时间(0~120 s)高熵合金的XRD图谱
Fig. 1 XRD patterns of the high-entropy alloys under different ultrasonic treatment times (0-120 s)

根据X射线衍射定量相分析的基本原理,合金中特定物相的衍射峰强度与其在合金中的质量分数成正比。该关系可由公式(1)表示:

$$\omega_j = kI_j \quad (1)$$

式中: ω_j 为j相的质量分数, I_j 为该相特征衍射峰的强度, k 为比例系数。基于此,通过计算目标相衍射峰强度与所有物相衍射峰总强度的相对比值,即可确定其质量分数。在试验过程中,合金中各相由于成分起伏导致X射线衍射峰出现展宽现象,这会对定量计算的精度产生不利影响。为提升分析可靠性,通常采用衍射峰的积分面积而非峰值强度进行相含量计算^[26]。本研究依据上述原理计算得出的各相含量结果列于表1。

随着超声处理时间从0延长至120 s,BCC相含量从70.4%逐渐下降至54.5%,而硅化物相含量从29.6%上升至45.5%。这种变化趋势表明,超声处理促进了硅化物相的析出,可能与超声波引起的熔体过冷度增加和元素扩散加速有关。值得注意的是,当处理时间超过60 s后,相含量变化趋于平缓,说明超声处理存在一个

表1 基于XRD峰计算的不同超声时间高熵合金的相含量
Tab. 1 Phase contents of the high-entropy alloys at different ultrasonic times calculated based on XRD peaks

超声处理 时间/s	相的质量分数/%	
	BCC相	$\text{Zr}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3$ 硅化物
0	70.4	29.6
30	61.7	38.3
60	57.5	42.5
90	58.0	42.0
120	54.5	45.5

饱和效应。相含量的变化进一步体现在晶格常数的变化上。通过拟合BCC相(110)衍射峰的位置,计算得到晶格常数,其计算方法如公式(2)、(3)所示。

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

式中: λ 为辐射波长($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$), d_{hkl} 表示晶面间距, θ 为布拉格角, a 是晶格参数, h 、 k 、 l 则为米勒指数。未经超声处理时,BCC相的晶格常数为0.318 nm,而经120 s超声处理后增至0.321 nm。这种增大可能与Mo、Nb等大原子半径元素在BCC相中的固溶度变化有关,超声处理促进了这些元素的扩散,使晶格畸变减轻,合金元素偏析得到缓解。

2.2 显微组织演变

为深入探究超声处理对合金各相形貌、尺寸及分布的调控作用,利用扫描电子显微镜(SEM)背散射电子(BSE)模式对不同超声时间处理的 $\text{Ti}_{1.5}\text{NbZrV}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{Si}_{0.6}$ 合金显微组织进行了观察,结果如图2(a)-(e)所示。显微组织分析表明,随着超声处理的引入,初生BCC树枝晶数量显著减少,其形貌逐渐由枝晶状向团块状转变。与此同时,合金中共晶组织的体积分数明显增加,且其尺寸随超声处理时间的延长而持续细化。在30~60 s的超声处理条件下,共晶区域中硅化物相仍保持相对粗大的片层形貌;当处理时间延长至90~120 s时,BCC相进一步减少,合金中开始出现完整的全共晶组织。

基于Image-Pro Plus 6.0软件的图像定量分析结果如图2(f)所示,其中分别统计了合金中BCC相、硅化物相及共晶相的面积分数,并采用截距法表征了共晶组织的片层间距。为保证数据的可重复性与统计信度,所有定量结果均基于多个独立视场的测量,并以“均值±标准偏差(SD)”的形式进行呈现与误差分析。数据分析表明,随超声处理时间从0延长至120 s,合金的显微组织发生显著演变:BCC相面积分数由

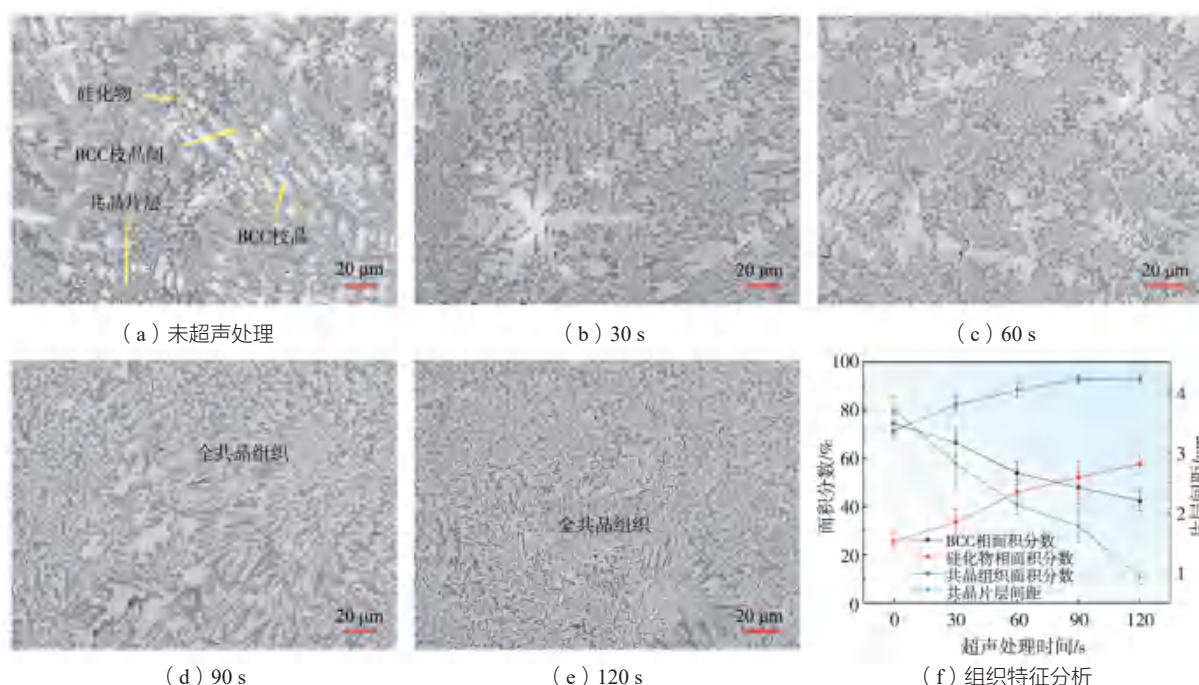


图2 不同超声处理时间(0~120 s)高熵合金的显微组织及特征分析

Fig. 2 Microstructures and characteristic analysis of the high-entropy alloys under different ultrasonic treatment times (0-120 s)

74.5% ± 4.1%降至42.4% ± 4.3%，硅化物相面积分数相应从25.5% ± 4.1%升至57.6% ± 4.3%，而全共晶组织比例则从71.5% ± 2.5%大幅增加至93.0% ± 2.0%。与此同时，共晶片层平均间距从约(3.70 ± 0.23) μm显著减小至约(0.93 ± 0.12) μm，细化程度高达75%。

值得注意的是，相含量的演变在60 s后表现出明显的趋缓特征。结合统计学误差分析可知，在60 s、90 s与120 s的处理条件下，相面积分数的数据波动(例如共晶组织比例依次为88.2% ± 2.7%、92.8% ± 1.9%与93.0% ± 2.0%)在相邻时间节点上均落入了标准偏差的重叠区间内，在统计学上已无显著差异。这一统计特征证实了超声处理在60 s后已达到“饱和效应”，熔体内部的相演变逐渐趋于动态稳定状态。这种组织的剧烈细化及随时间的稳定演变主要归因于超声机制的阶段性作用：在处理初期(0~60 s)，空化效应和声流效应产生的剧烈扰动显著增强了对流扩散与原子迁移，促进晶粒破碎并加速溶质再分布；而在60 s之后，熔体内部的温度场与溶质场达到高度均匀的平衡稳态，使得相组成停止剧烈演变，同时共晶片层得以维持在极限细化状态。

由扫描电镜的能谱(EDS)模块测得的元素分布分析结果如表2所示。未经超声处理时，BCC树枝晶中Mo和Nb元素严重偏聚(Mo: 20.92at.%, Nb: 33.45at.%)，枝晶间Mo和Nb较少(Mo: 11.25at.%, Nb: 21.52at.%)；而硅化物相中Zr和Si元素含量少于Zr₃Ti₂Si₃中的名义含量37.5at.%(Zr: 35.70at.%,

Si: 31.96at.%)。随着超声处理时间的延长，元素分布趋于均匀。120 s处理后，BCC枝晶中Mo含量降至17.67at.%, Nb含量降至27.93at.%, 而枝晶间区域Mo和Nb含量有所回升(Mo: 13.00 at.%, Nb: 24.69at.%)；硅化物相中，Si含量升至35.16at.%, Zr含量升至38.84at.%, 更加接近37.5%。这种元素分布的均匀化表明，超声处理有效促进了合金元素的扩散，减轻了微观偏析。特别值得注意的是，V和Ti元素的分布也变得更加均匀，说明超声波对多种元素都具有扩散促进作用。

为更直观、定量地评价超声处理对合金元素分布的均匀化效果，本研究引入了偏析系数(Segregation Ratio, S_R)作为评价指标。 S_R 定义为元素在BCC枝晶区域的原子百分比与其在枝晶间区域原子百分比的比值， $S_R = C_{\text{枝晶}}/C_{\text{枝晶间}}$ 。当 S_R 越接近1.0时，表明该元素的微观偏析程度越低、分布越均匀。各主要元素的偏析系数计算结果如表3所示。

数据分析表明，未经超声处理时，由于各主元元素熔点与扩散系数的差异，高熔点元素Mo和Nb在先析出的BCC树枝晶中发生严重的正偏析， S_R 分别高达1.86和1.55；而Ti、Zr和V元素则被排斥至后凝固的枝晶间区域，呈现负偏析特征($S_R < 1$)。随着超声处理的引入与时间延长，所有关键元素的偏析系数均呈现出向1.0稳定收敛的趋势。特别是经120 s超声处理后，核心偏聚元素Nb和Mo的偏析系数分别大幅下降至1.13和1.36，同时Ti、Zr和V的 S_R 值也分别提升至0.89、0.77和0.91。这种元素分布的显著均匀化，从定量角度直观地

表2 不同超声处理时间高熵合金中不同区域元素分布

Tab. 2 Elemental distributions in different regions of the high-entropy alloys under various ultrasonic treatment times at. %

超声处理时间/s	区域	Ti	Nb	Zr	V	Mo	Si
0	BCC枝晶	29.92 ± 1.25	33.45 ± 1.33	6.16 ± 0.70	8.22 ± 0.38	20.92 ± 1.83	1.33 ± 0.18
	BCC枝晶间	40.70 ± 2.52	21.52 ± 1.29	14.74 ± 1.07	11.08 ± 0.75	11.25 ± 0.42	0.02 ± 0.005
	硅化物	20.55 ± 1.33	9.32 ± 0.58	35.70 ± 1.76	1.44 ± 0.29	1.03 ± 0.02	31.96 ± 1.62
30	BCC枝晶	30.39 ± 1.85	32.55 ± 0.24	6.66 ± 0.34	8.86 ± 1.42	19.44 ± 1.22	2.10 ± 0.07
	BCC枝晶间	39.87 ± 3.53	21.55 ± 0.89	14.67 ± 0.54	11.38 ± 0.65	10.79 ± 0.54	1.74 ± 0.12
	硅化物	19.61 ± 0.38	8.91 ± 0.92	33.50 ± 3.54	2.0 ± 0.12	1.13 ± 0.06	34.85 ± 3.02
60	BCC枝晶	33.48 ± 1.71	30.41 ± 2.32	6.69 ± 0.77	9.45 ± 0.35	18.19 ± 1.06	1.78 ± 0.87
	BCC枝晶间	40.82 ± 1.25	20.14 ± 1.12	15.38 ± 1.39	10.62 ± 0.42	11.22 ± 0.62	1.81 ± 0.08
	硅化物	17.84 ± 0.60	7.47 ± 0.75	37.55 ± 2.04	1.50 ± 0.17	1.58 ± 0.06	34.06 ± 3.52
90	BCC枝晶	33.32 ± 2.39	28.38 ± 3.01	7.56 ± 0.79	9.66 ± 1.20	18.96 ± 1.67	2.12 ± 0.05
	BCC枝晶间	40.18 ± 3.26	20.81 ± 2.34	14.73 ± 1.71	11.45 ± 0.87	10.90 ± 1.24	1.93 ± 0.30
	硅化物	18.06 ± 0.63	6.56 ± 0.62	38.77 ± 1.99	1.13 ± 0.05	0.41 ± 0.01	35.07 ± 3.12
120	BCC枝晶	34.49 ± 1.99	27.93 ± 1.40	8.04 ± 0.53	10.08 ± 0.33	17.67 ± 1.28	1.79 ± 0.25
	BCC枝晶间	38.88 ± 2.05	24.69 ± 1.25	10.49 ± 0.91	11.04 ± 1.39	13.00 ± 0.95	1.90 ± 0.37
	硅化物	18.01 ± 0.79	6.25 ± 0.34	38.84 ± 2.10	1.09 ± 0.27	0.64 ± 0.08	35.16 ± 2.86

表3 不同超声处理时间下BCC相主要元素的偏析系数

$$(S_R = C_{\text{枝晶}} / C_{\text{枝晶间}})$$

Tab. 3 Segregation ratios ($S_R = C_{\text{dendrite}} / C_{\text{interdendritic}}$) of main elements in the BCC phase under different ultrasonic treatment times

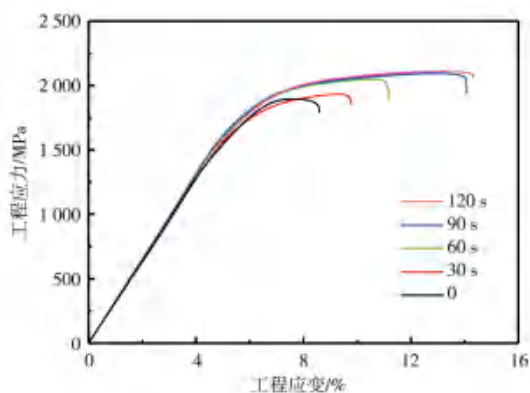
超声处理时间/s	Ti	Nb	Zr	V	Mo
0	0.74	1.55	0.42	0.74	1.86
30	0.76	1.51	0.45	0.78	1.80
60	0.82	1.51	0.43	0.89	1.62
90	0.83	1.36	0.51	0.84	1.74
120	0.89	1.13	0.77	0.91	1.36

证实了超声波在熔体中激发的强劲声流效应。稳态的声流对流不仅均匀化了熔体温度场，更有效打破了凝固界面前沿的溶质富集层，强化了多主元体系内的传

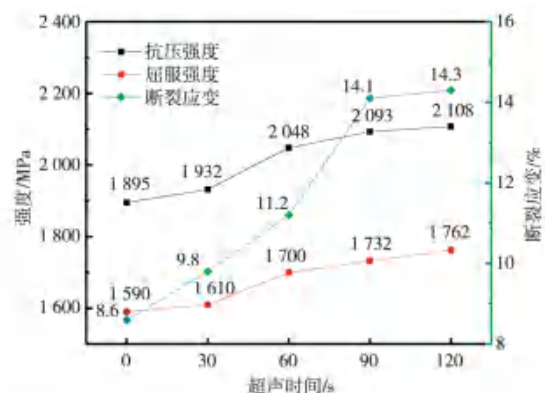
质动力学过程。通过显著减轻枝晶区域与枝晶间区域的浓度梯度，超声处理成功缓解了该近共晶高熵合金的微观偏析问题，为后续力学性能的跃升提供了高度均匀的成分与结构基础。

2.3 力学性能与断裂机制

图3展示了不同超声处理时间下合金的室温压缩工程应力-应变曲线及相关力学性能演变规律。如图所示，随着超声处理时间的增加，合金的屈服强度、抗压强度及断裂应变均呈现出系统性提升。具体而言，未经超声处理时，合金的屈服强度、抗压强度与断裂应变分别为1 590 MPa、1 895 MPa和8.6%；经120 s超声处理后，上述性能参数依次提高至1 762 MPa、2 108 MPa和14.3%，其中断裂应变的增幅尤为显著，



(a) 应力-应变曲线



(b) 性能变化规律

图3 不同超声处理时间高熵合金的室温压缩性能

Fig. 3 Room-temperature compression properties of the high-entropy alloys under various ultrasonic treatment times

达到66.3%。该结果表明, 超声处理在提升合金强度的同时并未牺牲其塑性, 反而使之大幅提升, 实现了强度-塑性的协同优化, 这一现象在高熵合金的力学性能调控中具有重要研究意义。

超声处理对 $\text{Ti}_{1.5}\text{NbZrV}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}\text{Si}_{0.6}$ 高熵合金力学性能的协同提升, 是其微观组织优化与断裂机制转变共同作用的结果。结合位错理论与复合材料强化模型, 合金屈服强度的系统性跃升主要归因于以下两大主导因素的协同演变。

首先, 高密度相界面引入了强界面强化效应。根据连续位错塞积理论^[27], 共晶片层对强度的贡献与 $\lambda^{-1/2}$ 呈正相关 ($\Delta\sigma_{\text{int}} \propto \lambda^{-1/2}$)。随着超声处理时间延长, 片层间距 λ 从 $3.7\text{ }\mu\text{m}$ 极致细化至 $0.93\text{ }\mu\text{m}$, $\lambda^{-1/2}$ 从约 $0.520\text{ }\mu\text{m}^{-1/2}$ 提升至 $1.037\text{ }\mu\text{m}^{-1/2}$ 。呈指数级增加的BCC/硅化物相界面大幅缩短了位错滑移的平均自由程。在压缩变形过程中, 位错在较软的BCC相中滑移并受阻于硅化物界面, 形成高密度位错塞积, 显著提高了材料屈服所需的临界分切应力。

其次, 硬质相体积分数增加带来本征承载能力的提升。超声声流效应加速了溶质的均匀再分布, 使得高强度的硅化物相面积分数从25.5%显著升至57.6%。依据混合定则 (Rule of Mixtures, $\sigma_{\text{ROM}} = V_{\text{BCC}}\sigma_{\text{BCC}} + V_{\text{Silicide}}\sigma_{\text{Silicide}}$, V 为体积分数), 大比例分布的硬质相骨架为整体合金提供了坚实的强度基数。

值得注意的是, 与经典共晶合金 (如Al-Si系) 因硬质相细化引发界面应力集中而导致塑性显著恶化不

同, 高熵合金体系展现出了独特的强塑性协同机制。一方面, 多主元特性带来的严重晶格畸变以及两相间显著的剪切模量错配, 使得细化后的相界面成为极强的位错物理屏障; 另一方面, 均匀分布的高熵BCC基体具备优异的协调变形能力, 能够有效容纳界面处的几何必需位错, 重新分配局部应力。这种软硬相在微观尺度上的均匀耦合, 成功延迟了微裂纹的萌生与扩展, 使得合金在强度提升的同时, 断裂应变实现了66.3%的大幅跨越。

断口形貌的演变直接证实了上述机理。如图4所示, 未经处理的合金断口呈现典型的冰糖状沿晶断裂形貌, 裂纹倾向于沿着粗大的硅化物相与共晶组织的界面扩展, 如图4(a), 这是脆性断裂主导的直观证据。经30 s超声处理后, 断口中开始出现解理面与解理台阶, 如图4(b), 表明断裂模式开始向更具塑性的解理断裂转变。当处理时间延长至60~120 s, 断口已完全转变为细密的解理断裂特征, 如图4(c)~(e)。此时, 解理面尺寸明显减小、分布更为均匀, 且断口整体起伏增加、形貌更为复杂, 这清晰地表明, 细化的共晶片层能够有效地偏转和阻碍裂纹扩展, 最终实现了合金强韧性的同步优化。

2.4 超声处理机理分析

超声波处理对合金凝固组织的优化作用源于空化效应与声流效应的协同机制。当超声波在熔体中传播时, 会产生大量微米级空化泡, 这些空化泡在声压作

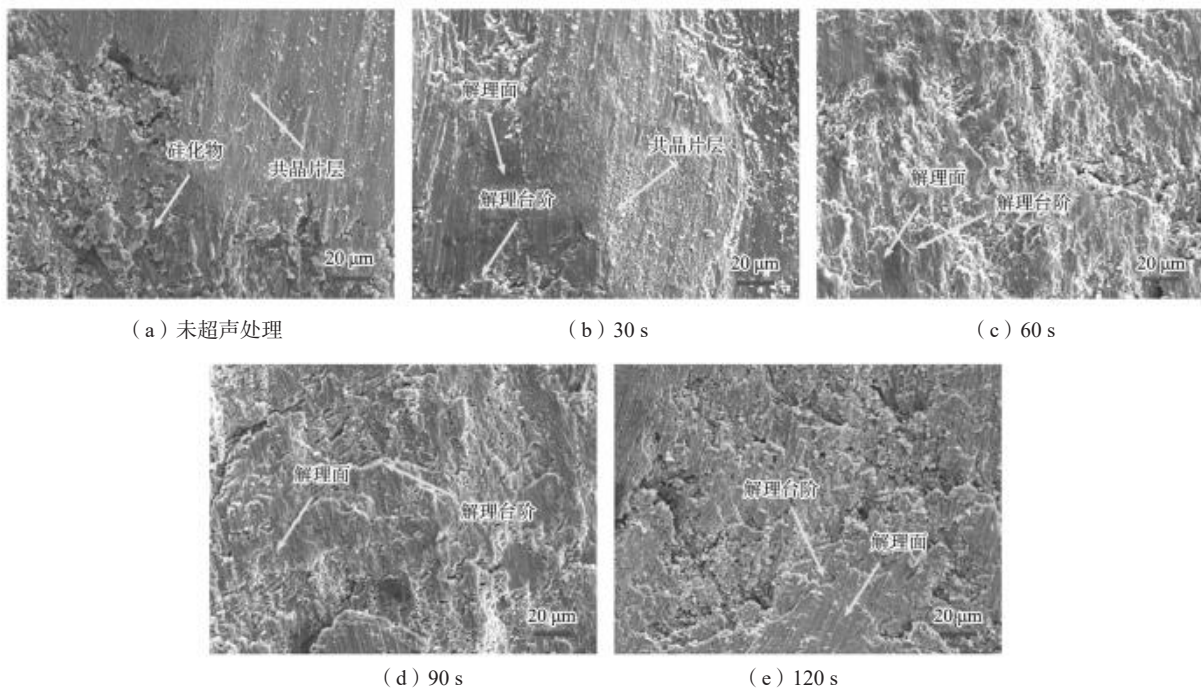


图4 不同超声处理时间高熵合金的室温压缩断口形貌

Fig. 4 Room-temperature compression fracture morphologies of the high-entropy alloys under various ultrasonic treatment times

用下经历周期性生长和剧烈溃灭过程^[28]。空化泡溃灭瞬间可在局部区域产生高温高压效应,导致熔体产生瞬时过冷,从而显著提高形核率^[21]。本研究中,经超声处理后共晶片层间距从3.7 μm 减小至0.93 μm ,细化程度达75%,这与空化效应促进形核密切相关。超声波在熔体中传播还会产生强烈的声流效应,这种稳态流动能够有效打破溶质边界层,促进温度和成分的均匀化。在传统凝固过程中,溶质元素易在固液界面前沿富集,引发成分过冷和偏析现象。声流作用通过强化对流扩散,抑制了溶质富集,使凝固过程更接近平衡状态^[29]。

此外,超声处理引起的相组成非平衡转变(BCC相含量由70.4%显著降至54.5%,硅化物及共晶组织大幅增加),可从凝固界面前沿的热力学与动力学行为演变得得到深入解释。在动力学层面,针对超声波处理BCC难熔合金与硅化物共晶合金熔体的多物理场数值模拟研究表明^[29],超声波能够诱发强烈的声流效应,产生局部的高速微射流。根据经典的Burton-Prim-Slichter(BPS)模型,这种高频强制对流显著压缩了固液界面前沿的溶质富集边界层,使得Mo、Nb等元素的有效溶质分配系数(k_e)降低,并进一步趋近于平衡分配系数(k_0)。这一动力学条件的改变,有效缓解了初生BCC枝晶前沿的成分过冷和局部溶质堆积,从而抑制了初生BCC相的优先生长与粗化。在热力学层面,超声空化泡的剧烈溃灭会在熔体局部微区产生极端的瞬态高压效应。依据克拉佩龙方程(Clausius-Clapeyron equation),这种巨大的压力波动会改变局部的相平衡条件,进而诱发极大的瞬时动态过冷度。对于本研究中的近共晶成分体系,局部的巨大动态过冷度,叠加声流效应带来的界面成分均匀化,使得枝晶前沿熔体的热力学状态更容易偏离单一初生相的液相线,被“推入”相图中的共晶耦合区。这种热力学与动力学的双重调控作用,显著促进了体系的共晶反应路径($L \rightarrow \text{BCC} + \text{Zr}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3$),使得合金的凝固过程由初生相主导向共晶反应主导转变,宏观上即表现为初生BCC相体积分数的锐减与硅化物共晶组织比例的急剧上升。

对于近共晶成分高熵合金,超声处理还显著影响共晶生长动力学^[17]。共晶生长通常受溶质扩散控制,声流作用加速了Si、Zr等元素的扩散,使共晶片层在更

小的过冷度下生长,从而获得更细小的片层间距。同时,超声波引起的温度场均匀化避免了局部热点的形成,促进了共晶组织的规则生长。此外,壁晶游离效应和异质活化形核也在超声处理中发挥重要作用。超声波振动使铸型内壁形成的细晶粒脱落,这些游离晶粒作为形核核心进一步增加形核率^[30]。同时,超声波改善了熔体与杂质颗粒的润湿性,使一些原本不能作为形核核心的杂质被活化,进一步促进了形核^[31]。本研究中的EDS结果证实,经过超声处理后元素分布更加均匀,特别是Mo、Nb等易偏聚元素的分布得到明显改善。这表明超声处理通过上述多机制协同作用,实现了高熵合金组织的细化和成分的均匀化,为力学性能的提升奠定了微观结构基础。

3 结论

(1) 超声处理未改变合金的相组成,始终保持BCC相和 $\text{Zr}_3\text{Ti}_2\text{Si}_3$ 硅化物相的两相结构,但显著改变了相比比例分布。随着超声时间从0延长至120 s, BCC相含量从70.4%降至54.5%,硅化物相含量从29.6%上升至45.5%,且晶格常数分布更加均匀,表明超声处理有效改善了元素偏析。

(2) 超声处理显著细化了合金的显微组织。BCC树枝晶逐渐转变为团簇状,共晶组织比例从71.5%增加至93.0%,共晶片层间距从3.7 μm 减小至0.93 μm ,细化程度达75%。EDS分析证实,超声处理后,Mo、Nb等易偏聚元素的分布趋于均匀,微观偏析得到明显改善。

(3) 合金的力学性能随超声处理时间的延长显著提升。屈服强度从1 590 MPa提高至1 762 MPa,抗压强度从1 895 MPa增至2 108 MPa,同时断裂应变从8.6%提升至14.3%,增幅达66.3%,实现了强度与塑性的协同优化。

(4) 断口分析表明,合金的断裂机制从沿晶断裂转变为解理断裂,反映了组织细化对裂纹扩展路径的有效调控。超声处理通过空化效应和声流效应的协同作用,促进形核、细化组织、改善偏析,为高性能高熵合金的开发提供了新的技术途径。

本研究证实了超声处理在调控高熵合金凝固组织和力学性能方面的有效性,为开发高性能金属材料提供了理论依据和实践参考。

参考文献:

[1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6 (5): 299-303.

[2] Chen R R, Qin G, Zheng H T, et al. Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility [J]. Acta Materialia, 2018, 144: 129-137.

- [3] 梁艳, 闫旺, 冶维财, 等. 高熵合金成分设计、微观结构与性能优化的研究进展 [J]. 材料热处理学报, 2025, 46 (7): 39–54.
- [4] Tsai M H, Yeh J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. Materials Research Letters, 2014, 2 (3): 107–123.
- [5] Li W D, Xie D, Li D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys [J]. Progress in Materials Science, 2021, 118: 100777.
- [6] Xiong W, Guo A X Y, Zhan S, et al. Refractory high-entropy alloys: a focused review of preparation methods and properties [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 142: 196–215.
- [7] ELAtwani O, Vo H T, Tunes M A, et al. A quinary WTaCrVHF nanocrystalline refractory high-entropy alloy withholding extreme irradiation environments [J]. Nature Communications, 2023, 14 (1): 2516.
- [8] Kumar P, Gou X Q, Cook D H, et al. Degradation of the mechanical properties of NbMoTaW refractory high-entropy alloy in tension [J]. Acta Materialia, 2024, 279: 120297.
- [9] 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.
- [10] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, et al. Refractory high-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2010, 18 (9): 1758–1765.
- [11] Huang T D, Wu S Y, Jiang H, et al. Effect of Ti content on microstructure and properties of Ti_xZrVNb refractory high-entropy alloys [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27 (10): 1318–1325.
- [12] 陈峻. Mo/C/Si及超声处理对轻质难熔高熵合金组织性能的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2023.
- [13] Ma S H, Liu W H, Li Q, et al. Mechanism of elemental segregation around extended defects in high-entropy alloys and its effect on mechanical properties [J]. Acta Materialia, 2024, 264: 119537.
- [14] Liu J H, Li Z H, Lin D Y, et al. Eutectic high-entropy alloys and their applications in materials processing engineering: a review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 189: 211–246.
- [15] Wen J C, Liu Y, Huang Y C, et al. Effects of electromagnetic stirring and subsequent homogenization treatment on the microstructure and mechanical properties of $Al_{70}Zn_{10}Mg_{10}Cu_5Si_5$ multi-component alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170725.
- [16] Yan P X, Chang J, wang W L, et al. Metastable phase separation and crystalline orientation feature of electromagnetic levitation processed CoCrCuFeNi high entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2024, 269: 119778.
- [17] Jung J G, Lee S H, Lee J M, et al. Improved mechanical properties of near-eutectic Al-Si piston alloy through ultrasonic melt treatment [J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 669: 187–195.
- [18] 田德祥, 刘新利, 王德志. 超声波在材料工程中的应用研究进展 [J]. 材料研究与应用, 2022, 16 (6): 942–958.
- [19] Barbosa J, Puga H. Ultrasonic melt treatment of light alloys [J]. International Journal of Metalcasting, 2019, 13 (1): 180–189.
- [20] Kim S B, Jung J G, Cho Y H, et al. Effect of ultrasonic melt treatment on solidification microstructure of Al-5Ti-1B alloy containing numerous inoculant particles [J]. Metals and Materials International, 2022, 28 (7): 1549–1560.
- [21] Eskin D G, Tzanakis I, Wang F, et al. Fundamental studies of ultrasonic melt processing [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 52: 455–467.
- [22] Yamamoto T, Kubo K, Komarov S V. Characterization of acoustic streaming in water and aluminum melt during ultrasonic irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 71: 105381.
- [23] Han Q. Ultrasonic processing of materials [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46 (4): 1603–1614.
- [24] Zhou Z C, Wang Q, Chen R R, et al. Ultra-fine Nbss/Nb5Si3 in situ composites with remarkable properties prepared by ultrasonic melt treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 940: 168940.
- [25] Wang X, Zhai W, Li H, et al. Ultrasounds induced eutectic structure transition and associated mechanical property enhancement of FeCoCrNi2.1Al high entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2023, 252: 118900.
- [26] Popovcs. Quantitative phase analysis by X-ray diffraction—doping methods and applications [J]. Crystals, 2020, 10 (1): 27.
- [27] Yang X, Qin G, Feng L, et al. Development of high-strength and high-ductility high-entropy alloys via directional solidification: a multifaceted strengthening approach [J]. International Journal of Plasticity, 2025, 191: 104403.
- [28] Yang S, Weng Y, Zhao Q, et al. Ultrasonic melt processing: progress, applications, and future directions [J]. Materials, 2025, 18 (3): 522.
- [29] Wang S, Chen D Z, Zhang X F, et al. Acoustic streaming and cavitation effect on microstructure evolution of Nb-Si-Ti alloy treated by ultrasound [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2024, 221: 125032.
- [30] Jiang F, Qiu K Q, Wang H D, et al. Effects of Bi modification and ultrasonic treatment on microstructure evolution and mechanical properties of AlMg5Si2Mn alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 901: 163486.
- [31] Jung J G, Ahn T Y, Cho Y H, et al. Synergistic effect of ultrasonic melt treatment and fast cooling on the refinement of primary Si in a hypereutectic Al-Si alloy [J]. Acta Materialia, 2018, 144: 31–40.