

稀土 Y 对 TiZrNb 中熵合金组织及性能的影响

耿甜甜, 李 炳, 范新会, 李 想, 李宗茂, 谭本立

(西安工业大学 材料与化工学院, 陕西西安 710021)

摘要: 采用真空感应熔炼铸造的方法制备出TiZrNb、TiZrNbY_{0.25}和TiZrNbY_{0.5}三种中熵合金, 研究了稀土元素Y对TiZrNb合金的组织结构、力学性能以及耐蚀性能的影响。结果表明, 随着Y含量的增加, 合金晶粒组织得到细化, 成分更加均匀, 但在枝晶间形成了少量的富Y, 富Zr及Ti₄Nb相。稀土Y的添加, 提高了TiZrNb合金的压缩屈服强度, 但TiZrNbY_{0.5}合金枝晶间析出较多强度较差的富Y相, 其压缩屈服强度低于TiZrNbY_{0.25}合金。此外, Y元素提高了TiZrNb合金的耐蚀性能, TiZrNbY_{0.25}合金在1 mol/L HCl溶液中的腐蚀电流密度仅为 4.71×10^{-7} A/cm²。

关键词: 稀土Y; 中熵合金; 显微组织; 屈服强度; 耐蚀性能

近些年来, 中熵合金概念的提出引起了国内外学者的广泛关注。中熵合金^[1-2]通常由三至四种元素按等原子比或近等原子比构成, 具有晶格畸变效应以及“鸡尾酒效应”, 相组成简单, 性能十分优异^[3-4]。TiZrNb中熵合金^[5-6]具有优异的力学性能, 良好的耐蚀性, 可以应用于军事、医用、核反应堆包层材料。为进一步提高TiZrNb合金材料的综合性能, 相关的工作者通过在合金中加入某些常见元素对其性能进行提升, 如吴丽君等验证了O掺杂TiZrNb中熵合金均为单相BCC结构, 晶格常数随着O含量的增加而增加, O的间隙增强使中熵合金的屈服强度及断裂伸长率显著增加, 在不同pH值的PBS溶液中具有有良好的耐蚀性能^[7]。贾玉振等发现在Ti-Zr-Nb三元合金中加入Al后, Ti-Zr-Nb合金的晶体结构从简单的BCC结构转变为有序的B2结构, 并且随着Al添加量从0增加到15at.%, Ti-Zr-Nb合金在360 °C纯水环境中的耐蚀性得到提高^[6]。

稀土是制备高性能合金材料的重要元素^[8-9], 少量的稀土元素Y能够细化合金晶粒, 提高材料强度硬度, 改善合金的耐腐蚀性能等^[10]。目前, 有关稀土元素对中熵合金组织及性能影响的研究还不够完善。因此, 本文采用感应熔炼浇注^[11]的方法, 向TiZrNb中熵合金中添加了微量的稀土元素Y, 制备出TiZrNbY_x ($x=0$ 、0.25%、0.5%) 中熵合金, 研究TiZrNb、TiZrNbY_{0.25}和TiZrNbY_{0.5}中熵合金在酸性溶液中的腐蚀行为, 探究了微量稀土元素Y对TiZrNb系中熵合金组织和性能的影响。

1 试样制备与方法

本试验原料选择纯度大于99.9%的Ti、Zr、Nb、Y金属颗粒, 配置成分为TiZrNbY_x ($x=0$ 、0.25 at.%、0.5at.%) 的中熵合金(以下分别简称为Y₀、Y_{0.25}、Y_{0.5}), 每个合金铸锭的质量要保证在60 g。使用真空电弧熔炼炉, 先填充高纯度的氩气进行保护, 反复熔炼5次, 确保合金锭的成分分布均匀, 再采用高频感应炉, 熔炼后浇铸成直径4 mm的棒状合金试样。

利用德国布鲁克AXS有限公司的布鲁克D2 PHASER Gen2型X射线衍射分析仪(Cu靶K α 辐射, 功率2.7 kW, 扫描范围20°~80°, 扫描步长0.02°, 扫描速度4°/min),

作者简介:

耿甜甜(1998-), 女, 硕士生, 主要研究方向为钛合金材料。电话: 17699403767, E-mail: 2667297646@qq.com

中图分类号: TG146.2;
TG249.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)
11-1506-06

基金项目:

陕西省科技厅一般项目
(2024JC-YBQN-0403);
陕西省教育厅一般科研项目
(22JK0418)。

收稿日期:

2023-11-03 收到初稿,
2024-01-09 收到修订稿。

表征试样的微观组织。使用TESCAN第四代场发射扫描电镜,做EDS,根据图像观察合金的显微组织形貌、元素分布以及试样的电化学腐蚀形貌。使用电子万能试验机对试样进行单轴压缩性能测试,利用金刚石线切割机从棒状中熵合金试样上按高径比为1:1 ($\Phi 4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$)来获取压缩试样,压缩试样轴向与压缩施加应力平行,压缩速率设定为 $5 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 。选用PARSTAT-4000A型电化学工作站(工作电极为合金试样,辅助电极为Pt片,参比电极为 $\text{Hg}|\text{HgCl}_2(\text{s})|\text{KCl}$ (饱和)),腐蚀介质选用浓度为1 mol/L的HCl溶液,测试合金的动电位极化曲线和电化学阻抗谱。

2 试验结果与分析

2.1 TiZrNbYX 中熵合金的热力学参数

表1为计算得到TiZrNbYX中熵合金的热力学参数。中熵合金的熵值规定在 $1 \sim 1.5 R$, Y_0 、 $Y_{0.25}$ 、 $Y_{0.5}$ 合金满足条件。根据文献^[12],当中熵合金的混合焓 ΔH_{mix} 满足 $-22\text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7\text{ kJ/mol}$,等效原子尺寸差 δ 满足 $0 \leq \delta \leq 8.5\%$ 时,合金形成固溶体相。 Y_0 、 $Y_{0.25}$ 、 $Y_{0.5}$ 合金的混合焓值在 $2.67 \sim 2.73\text{ kJ/mol}$,原子半径差值在 $5.04 \sim 6.86$,有利于形成固溶体。随着稀土元素Y的加入, Y_0 、 $Y_{0.25}$ 、 $Y_{0.5}$ 合金热力学判据 Ω 值大于1.1,符合中熵合金热力学参数分布规律,合金物相以固溶体相为主。此外,GUO等提出了VEC是控制面心立方(FCC)或体心立方(BCC)结构固溶体相稳定性的物理参数^[13],具有FCC或BCC结构的中熵合金的价电子浓度(VEC)分别在8.5和5.0左右。 Y_0 、 $Y_{0.25}$ 、 $Y_{0.5}$ 中熵合金的VEC计算都在4.33左右,这意味着应该得到BCC相。

表1 TiZrNbY_x中熵合金的热力学参数
Table 1 Thermodynamic parameters of TiZrNbY_x medium entropy alloys

合金	ΔS_{mix}	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Ω	$\delta/\%$	$\Delta \chi$	VEC
Y_0	1.098R	2.67	7.76	5.04	0.116	4.333
$Y_{0.25}$	1.114R	2.69	7.81	6.83	0.134	4.330
$Y_{0.5}$	1.125R	2.73	7.77	6.86	0.134	4.327

2.2 TiZrNbY_x 中熵合金的组织结构分析

图1为铸态TiZrNbY_x中熵合金的XRD图谱。对于等原子比的TiZrNb合金,衍射峰位置被索引为BCC结构的(110)、(200)和(211)面,与文献报道的结构一致^[14]。在XRD图谱中未发现其他金属间化合物或析出物的衍射峰,合金中存在单一的BCC相。而随着稀土元素Y含量的增加,合金中新增了几个衍射峰,比标准PDF卡片发现可能是BCC结构的Ti₄Nb和Y,与表1

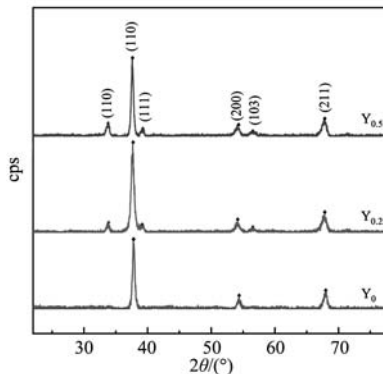


图1 TiZrNbYX中熵合金的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiZrNbYX medium entropy alloys

计算参数的预测结果一致。

研究的中熵合金的显微组织如图2所示,结合图3中熵合金背散射电子图,可以看出 Y_0 、 $Y_{0.25}$ 、 $Y_{0.5}$ 合金中具有典型的枝晶和枝晶间形貌。如图2a所示,EDS结果显示, Y_0 合金枝晶内部成分主要是TiZrNb基体和富Zr相两部分,枝晶间Ti和Nb的含量较多,表明凝固过程中元素偏析。各组分的微偏析主要是由于Ti和Nb具有较高的熔融温度(T_m),优先和部分Zr凝固成均匀的TiZrNb基体相,另一部分Zr偏析成富Zr相。

如图2b-c所示,Y元素的加入细化了晶粒,使基体上的富Zr相更加均匀的分布在基体上,同时,枝晶间也均匀地分布着少量的富Zr相,以及含量极少的富Y颗粒,且Y含量越高,枝晶间析出的富Y颗粒就越多,晶粒也更加细小,组织更加均匀。

2.3 TiZrNbY_x 中熵合金的力学性能

本试验的中熵合金在压缩过程中,直到力学性能测试系统测试的极限仍未发生断裂现象。

图4为TiZrNbY_x($x=0, 0.25, 0.5\text{ at.}\%$)合金的压缩应力-应变曲线。表2为对应的TiZrNbY_x中熵合金压缩性能参数。在室温压缩实验中,当Y含量为0时,合金压缩屈服强度为1 064 MPa,也呈现出较好的塑性,其塑性变形量为31.89%。 $Y_{0.25}$ 合金压缩屈服强度最高,为1 216 MPa,但塑性最差。可以看出,稀土元素Y的添加,使合金试样的强度提高,塑性降低TiZrNbY_{0.25}合金压缩屈服强度最大,相对于TiZrNb合金提高了14.3%,TiZrNbY_{0.5}合金压缩屈服强度相对于TiZrNb合金也提高了6.8%,但TiZrNbY_{0.5}合金枝晶间析出较多强度较差的富Y相,其压缩屈服强度低于TiZrNbY_{0.25}合金。

对上述中熵合金的室温压缩宏观形貌进行观察,发现TiZrNbY_x中熵合金在压缩变形量超过50%依然没有产生明显的脆性断裂,说明该系列合金都有较好的压缩塑性。

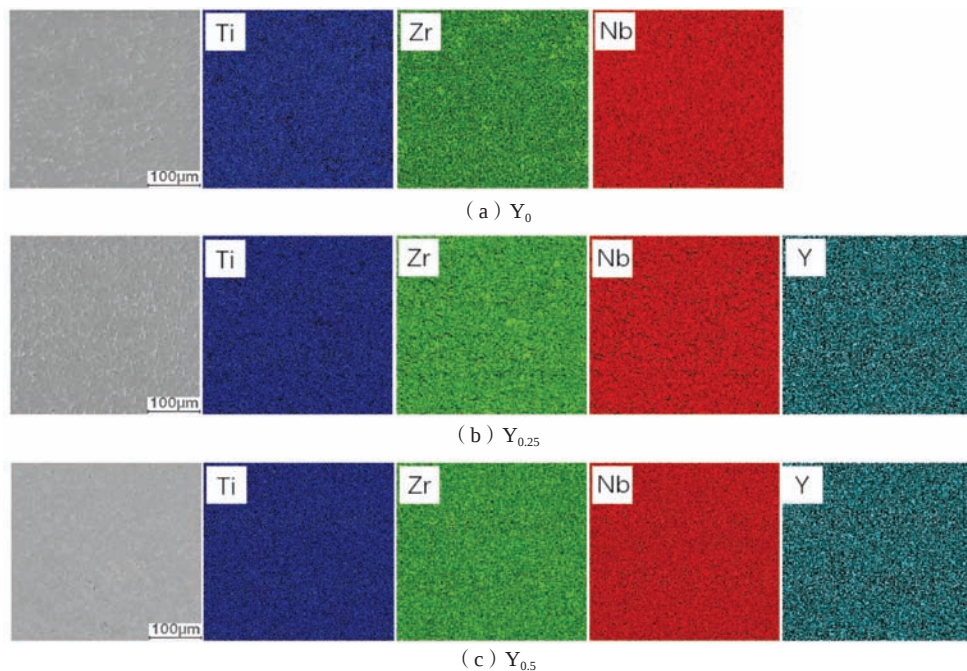
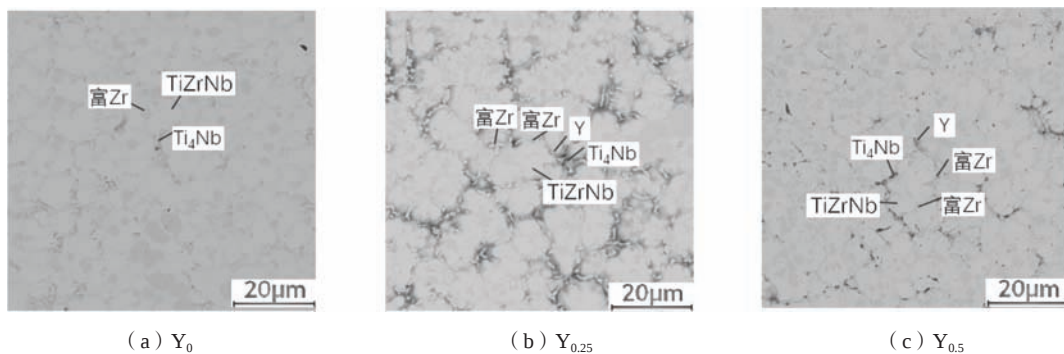
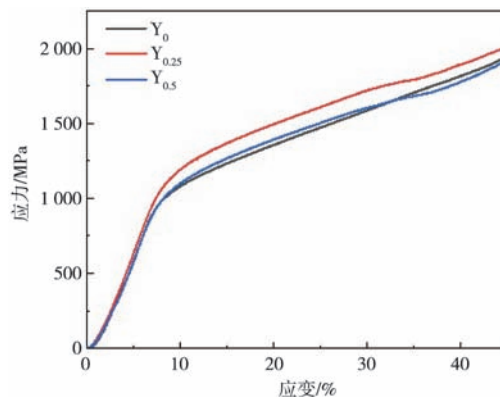
图2 TiZrNbY_x中熵合金的二次电子像和EDS能谱图Fig. 2 Secondary electron images and EDS energy spectra of TiZrNbY_x medium entropy alloys图3 TiZrNbY_x中熵合金的背散射电子像Fig. 3 Backscattered electron images of TiZrNbY_x medium entropy alloys

表2 TiZrNbY_x中熵合金压缩性能参数
Table 2 Compressive property parameters of TiZrNbY_x medium entropy alloys

合金	应变速率/s ⁻¹	压缩屈服强度/MPa	塑性变形/%
Y ₀	5 × 10 ⁻⁴	1 064	31.89
Y _{0.25}	5 × 10 ⁻⁴	1 216	26.88
Y _{0.5}	5 × 10 ⁻⁴	1 136	28.36

2.4 TiZrNbY_x中熵合金在酸性溶液中的腐蚀性能

图5a为TiZrNbY_x中熵合金在1 mol/L HCl溶液中的动电位极化曲线。从曲线中可以看出,随着施加的外加电位的提高,Y₀中熵合金很快就进入活性溶解区,腐蚀电流密度随着电位的升高急剧变大,随后形成了一个明显的钝化台阶,腐蚀电流密度降低,到达致钝电位。说明Y₀中熵合金形成的钝化膜抵抗强酸侵蚀的

图4 TiZrNbY_x中熵合金压缩应力应变曲线Fig. 4 Compressive stress-strain curves of TiZrNbY_x medium entropy alloys

能力较好。而Y_{0.25}、Y_{0.5}中熵合金因其基体中不仅含有Ti、Zr、Nb等致钝元素,还有耐腐蚀的Y元素,极易

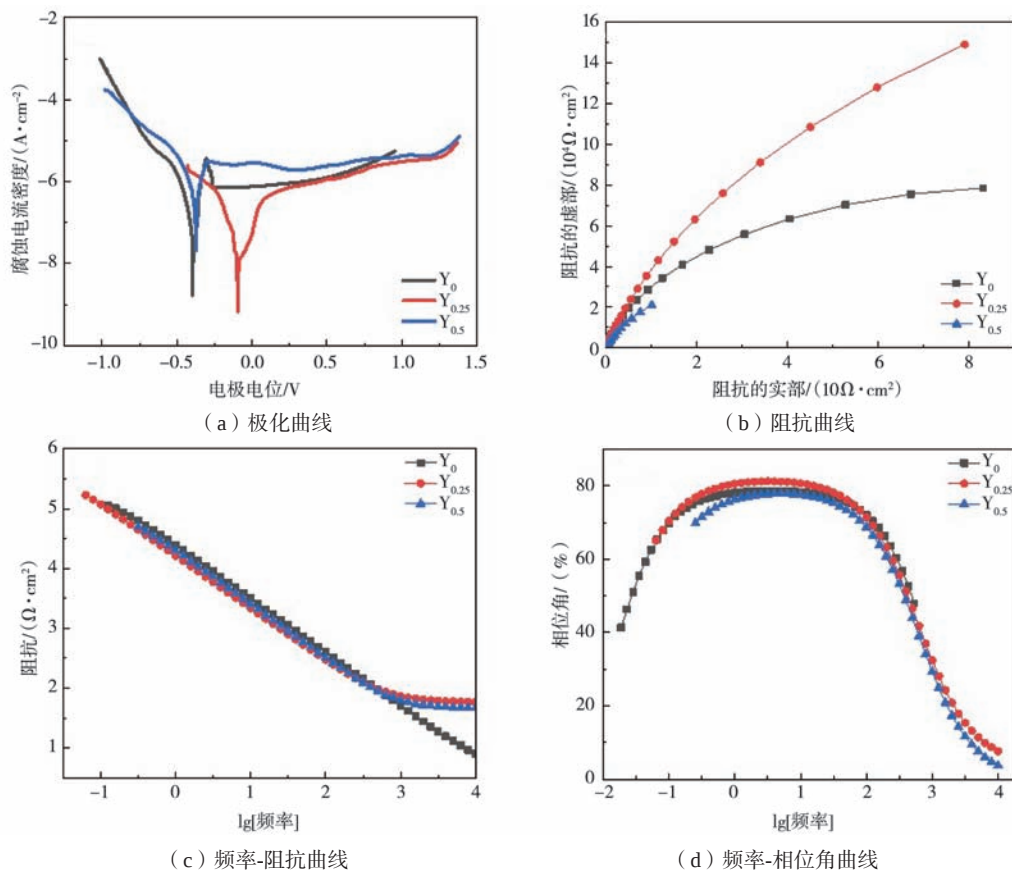


图5 TiZrNbY_x中熵合金在1 mol/L HCl溶液中的电化学测试结果
Fig. 5 Electrochemical test results of TiZrNbY_x medium entropy alloys in 1 mol/L HCl solution

形成更加稳定的钝化膜,从而随着外加电位的不断提高,钝化膜抵抗强酸侵蚀能力较强,因此一直保持平稳上升的钝化区,并未发生明显活化现象。

在这三种不同Y含量的中熵合金中, $Y_{0.25}$ 中熵合金具有最正的自腐蚀电位-0.09 V和最小的腐蚀电流密度 $4.71 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,其曲线在活化阶段斜率明显较低,耐腐蚀性能最好。部分原因归结于,以抗腐蚀性能极好TiZrNb为基体,且含有0.25%易于形成钝化膜的稀土元素Y;同时,少量的稀土元素Y的添加一定程度细化了晶粒,均匀了组织,使 $Y_{0.25}$ 中熵合金具有最好的耐蚀性能。 $Y_{0.5}$ 中熵合金组成成分与 $Y_{0.25}$ 中熵合金相似,但稀土元素含量的影响对合金的性能影响较大,因此, $Y_{0.5}$ 中熵合金腐蚀电流密度最大,为 $2.75 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。这是由于其中含有较多耐蚀性能较差的金属间化合物 Ti_4Nb ,从而加速了中熵合金的腐蚀;同时,在腐蚀过程中产生的腐蚀产物不具有保护性,使 $Y_{0.5}$ 中熵合金在溶液中的耐腐蚀性能略微降低。

图5b是TiZrNbY_x中熵合金在1 mol/L HCl溶液中的阻抗曲线,从图中可以看出三种不同Y含量的中熵合金材料 Y_0 、 $Y_{0.25}$ 、 $Y_{0.5}$ 的形状相似,拟合结果均为单一容抗弧,合金试样只受电极电位的影响,阻抗图的容抗

弧半径大小为: $R(Y_{0.25}) > R(Y_0) > R(Y_{0.5})$,与动电位极化曲线分析的结果一致,半径越大,金属材料越耐腐蚀。

图5c为TiZrNbY_x中熵合金在1 mol/L HCl溶液中的频率-阻抗曲线,其中 $Y_{0.25}$ 中熵合金相位角较大,说明该中熵合金试样耐腐蚀性能较优。

图5d是TiZrNbY_x中熵合金在1 mol/L HCl溶液中的频率-相位角曲线图,一般认为阻抗模值可反应试样的钝化膜电阻,阻抗模值越大,耐蚀性越好。三种合金的相位角都接近 80° ,说明耐蚀性能都很好,其中, $Y_{0.25}$ 中熵合金的阻抗值相对较高,与极化曲线及容抗弧结果基本一致。

表3 TiZrNbY_x中熵合金在1 mol/L HCl溶液中的极化曲线性能参数

Table 3 Performance parameters of polarisation curves of TiZrNbY_x medium entropy alloys in 1 mol/L HCl solution

腐蚀溶液	中熵合金	腐蚀电流密度/ $(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	腐蚀电位/V
1 mol/L HCl	Y0	1.43×10^{-6}	-0.40
1 mol/L HCl	Y0.25	4.71×10^{-7}	-0.09
1 mol/L HCl	Y0.5	2.75×10^{-6}	-0.38

图6为TiZrNbY_x中熵合金在1 mol/L HCl溶液中电化学腐蚀后的扫描图及其腐蚀表面的EDS图。图6a、c、d分别是Y₀、Y_{0.25}、Y_{0.5}中熵合金腐蚀后的宏观表面形貌图。从图中可以看出三种不同Y含量的中熵合金的表面均未出现明显的腐蚀痕迹，且仍保持平整且有金属光泽，说明TiZrNbY_x中熵合金耐酸性溶液腐蚀性能比较好。图6b、d、f分别是Y₀、Y_{0.25}、Y_{0.5}中熵合金腐蚀后的高倍表面形貌图。从图6b中可以看出，Y₀中熵合金

表面有极少的腐蚀坑，合金基体保持的较为平整，说明当外加电压升高后，合金很快形成钝化台阶又进入钝化区，形成了稳定的钝化膜，Y₀中熵合金的耐蚀性能较好。图6d中Y_{0.25}中熵合金表面光滑，无明显腐蚀坑，说明稀土Y的微量添加，提高了合金的耐蚀性能。图6f中Y_{0.5}中熵合金表面均匀分布着许多小坑，是由于不耐腐蚀的Ti₄Nb在枝晶间均匀分布，且随着外加电位升高而溶解，但并未对材料基体产生较大的破坏。

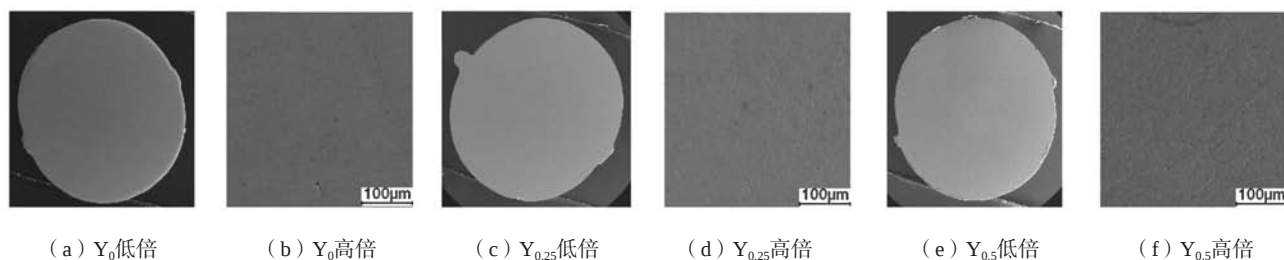


图6 TiZrNbY_x中熵合金在1mol/L HCl溶液中的腐蚀形貌

Fig. 6 Corrosion morphology of TiZrNbY_x medium entropy alloys in 1 mol/L HCl solution

3 结论

(1) TiZrNb合金添加不同含量的稀土元素Y后，合金熵值仍在1~1.5 R范围内。随着Y含量的增加，合金晶粒组织得到细化，成分更加均匀，但在枝晶间形成了少量的富Y、富Zr及Ti₄Nb相。

(2) 添加稀土元素Y后的合金压缩屈服强度明显提升，其中，TiZrNbY_{0.25}合金压缩屈服强度最大，为1 216 MPa，相对于TiZrNb合金提高了14.3%，但

TiZrNbY_{0.5}合金枝晶间析出较多强度较差的富Y相，其压缩屈服强度低于TiZrNbY_{0.25}合金。

(3) 三种不同Y含量的中熵合金在1 mol/L HCl溶液中都具有非常好的耐蚀性能。Y_{0.25}的耐蚀性能最好，腐蚀电位为-0.09 V，腐蚀电流密度仅为 $4.71 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ，相比其他两种中熵合金小一个量级，容抗弧半径增大，耐蚀性能优异。

参考文献:

- [1] YE H 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] YE H J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys [J]. JOM, 2013, 65 (12): 1759-1771.
- [3] 解传滨, 吴皓然, 王慧聪, 等. Ni-xCr-ySc (x=5, 15, 25, 35; y=0, 1) 合金的高温抗氧化性能 [J]. 材料导报, 2022, 36 (23): 109-113.
- [4] 丁晓, 杜晓洁, 马新元, 等. 高耐蚀Fe-Cr-Ni系中熵合金在H₂SO₄溶液中的腐蚀行为 [J]. 机械工程材料, 2023, 47 (2): 54-60.
- [5] 张国锋. 生物医用TiZrNb系中熵合金的性能及骨植入模拟研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
- [6] 贾玉振, 侯雅青, 王朋飞, 等. Al对低中子吸收截面Ti-Zr-Nb高熵合金的微观结构和腐蚀行为的影响 (英文) [J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51 (8): 2822-2829.
- [7] WU L, YANG X, LI T, et al. Achieving superior mechanical properties and biocompatibility in an O-doping TiZrNb medium entropy alloy [J]. Intermetallics, 2023, 161 (10): 107991.
- [8] GUO Y T, XU Z Z, LIU Y T, et al. Achieving illustrious friction and corrosion resistance on a laser powder bed fusion nitinol rare earth alloy [J]. Materials Today Advances, 2023, 17 (3): 100350.
- [9] HENRY O, JÜRGEN M, JURI B, et al. Mechanistic origin of the enhanced strength and ductility in Mg-rare earth alloys [J]. Acta Materialia, 2023, 244 (11): 118550.

- [10] 张成功, 乔振兴, 史志铭, 等. 稀土Y对高强高导Cu-Cr-Zr合金组织与性能的影响 [J/OL]. 中国稀土学报: 1-11 [2023-10-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20220920.1711.008.html.1>.
- [11] 谭本立, 范新会, 刘杰, 等. 导轨材料抗电弧烧蚀性能 [J]. 铸造, 2022, 71 (9): 1105-1110.
- [12] GUO S, LIU C. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21 (6): 433-446.
- [13] SHENG G, CHUN N, JIAN L, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109 (10): 103505.
- [14] HU S W, LI T J, SU Z Q, et al. A novel TiZrNb medium entropy alloy (MEA) with appropriate elastic modulus for biocompatible materials [J]. Materials Science & Engineering B, 2021, 270: 115226.

Effect of Rare Earth Y on the Structure and Properties of TiZrNb Medium Entropy Alloys

GENG Tian-tian, LI Bing, FAN Xin-hui, LI Xiang, LI Zong-mao, TAN Ben-li
(School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract:

In this paper, three medium entropy alloys, TiZrNb, TiZrNbY_{0.25} and TiZrNbY_{0.5}, were prepared by vacuum induction melting and casting, and the effects of rare earth element Y on the structure, mechanical properties and corrosion resistance of TiZrNb alloys were investigated. The results showed that with the increase of Y content, the grain structure of the alloys was refined and the composition was more homogeneous, but a small amount of Y-rich, Zr-rich and Ti₄Nb phases were formed between the dendrites. The addition of rare earth Y improved the compressive yield strength of TiZrNb alloy, but the TiZrNbY_{0.5} alloy precipitated more Y-rich phases of poor strength between the dendrites, and its compressive yield strength was lower than that of TiZrNbY_{0.25} alloy. In addition, the Y element improved the corrosion resistance of TiZrNb alloy, and the corrosion current density of TiZrNbY_{0.25} alloy in 1 mol/L HCl solution was only 4.71×10^{-7} A/cm².

Key words:

rare earth Y; medium entropy alloys; microstructure; yielding strength; corrosion resistance