



期刊官网扫码浏览



更多信息扫码浏览

粉末冶金高熵合金研究进展

刘 咏, 曹远奎, 吴文倩, 宋 旻, 张 伟, 刘 彬

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 高熵合金是一类由 4、5 种或者更多金属元素, 以近等原子比例构成的新型金属材料, 也称为复杂组元合金。由于其主要组元的非单一性, 该类合金具有比传统合金特殊的性能, 例如高的强度和韧性、优异的耐腐蚀性能和抗辐照性能等, 但在制备方面, 材料的组织均匀性以及缺陷控制也存在较大难度。粉末冶金与铸锭冶金相比, 在复杂成分合金的元素分布均匀性、组织细小程度以及近型成形等方面, 具有明显优势。本文首先介绍了高熵合金的基本特性, 综述了高熵合金的粉末冶金制备工艺, 包括粉末制备、致密化工艺、近型成形技术等, 随后阐述了材料在组织和性能研究方面的基础科学问题, 最后对粉末冶金高熵合金及其复合材料的成分设计、性能优化和工程应用提出了建议和展望。

关键词: 高熵合金; 粉末冶金; 显微组织; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2019)-09-2155-30

中图分类号: TG146

文献标志码: A

在传统的合金设计理念中, 通常以一种金属元素为主要元素, 在其基础上添加一定含量其它元素以改善其物理、化学、力学等性能, 如铝合金, 铁合金, 钛合金, 镁合金等。这些合金的晶体结构和基本性能取决于其主要元素, 添加合金元素种类过多则容易导致复杂相的产生, 甚至是脆性的金属间化合物相, 不利于合金的组织 and 性能调控。叶均蔚等^[1]和 CANTOR 等^[2]于 2004 年分别提出了与传统合金设计理念不同的高熵合金(High-entropy alloys, HEAs)和多主元合金(Multi-principal element alloys, MPEAs)的概念。所谓高熵合金不是基于一种主要元素, 而是含有 5 种或 5 种以上的元素, 且每种元素的含量均在 5%~35%(摩尔分数)之间。令人惊讶的是, 高熵合金虽然成分复杂, 但相组成却很简单, 通常是单相, 或者双相结构, 在显微组织控制方面既具有很好的稳定性, 又具有很高的灵活性。已报道的高熵合金具有诸多优异的性能, 如高强度/硬度、高耐磨性、高断裂韧性、优异的低温性能和结构稳定性、良好的耐腐蚀性能和抗氧化性能等^[3-10], 引起了广泛关注。这一新型合金设计理念打破了传统材料设计的瓶颈, 为高性能金属材料的研发开拓了全新的思路。

1 高熵合金的概念、特征、基本性能和变形机制

1.1 高熵合金的定义

高熵合金的定义可以分为两种, 一种为基于成分的定义, 另一种为基于熵的定义。

叶均蔚^[1]在 2004 年提出了基于成分的高熵合金定义: 由 5 种或 5 种以上主要元素组成的合金, 且每种主要元素的摩尔分数在 5%~35%之间。在有其他次要元素时, 每种次要元素的含量需小于 5%。因此, 基于成分的高熵合金定义可以表达为^[11-12]:

$$\begin{aligned} n_{\text{major}} \geq 5\%, \quad 5\% \leq c_i \leq 35\% \\ \text{且 } n_{\text{minor}} \geq 0, \quad c_j \leq 5\% \end{aligned} \quad (1)$$

式中: n_{major} 和 n_{minor} 分别为高熵合金中主要元素和次要元素的种类数量; c_i 和 c_j 分别为主要元素和次要元素的摩尔分数。根据该定义, 高熵合金的组成元素不需要等原子比或近似等摩尔比, 没有对熵的大小做出特别要求, 也没有要求合金必须是单相固溶体, 从而在很大程度上增加了高熵合金成分体系的范围。

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(51625404); 国家自然科学基金资助项目(51671217)

收稿日期: 2019-06-28; **修订日期:** 2019-08-22

通信作者: 刘 咏, 教授, 博士; 电话: 0731-88836939; E-mail: yonliu@csu.edu.cn

高熵合金的基于熵的定义与合金的构型熵有关。

熵(S)值大小对合金结构的稳定性起着决定性作用,根据熵和系统复杂性的玻尔兹曼(Boltzmann)假设可知^[13],当 N 种元素以等摩尔比形成固溶体时,每摩尔的构型熵变 ΔS_{conf} 可表达为^[12]:

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{conf}} &= -k \ln w = \\ &= -R(1/N \ln 1/N + 1/N \ln 1/N + \dots + 1/N \ln 1/N) = \\ &= -R \ln 1/N = R \ln N\end{aligned}\quad (2)$$

式中: k 为玻尔兹曼常数; w 为混乱度; R 为摩尔气体常数($R=8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$)。由此可知,当 $N=2$ 时, $\Delta S_{\text{conf}}=0.693R$;当 $N=5$ 时, $\Delta S_{\text{conf}}=1.61R$;当 $N=9$ 时 $\Delta S_{\text{conf}}=2.20R$ 。为了区别于传统合金,且让多主元高混乱度的效应得到充分发挥,研究者们定义高熵合金的主要元素数目 $N \geq 5$ 。因此,基于合金构型熵的大小,可将合金划分为以下三类^[12, 14]:

- 1) 高熵合金: $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.5R$;
- 2) 中熵合金(Medium-entropy alloys, MEAs): $1.0R \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 1.5R$;
- 3) 低熵合金(Low-entropy alloys, LEAs): $\Delta S_{\text{conf}} \leq 1.0R$ 。

以上两种定义已经涵盖了大部分的高熵合金体系,但是某些不符合以上两种定义的合金体系也被研究者们称之为高熵合金。例如等原子比的 FeCoCrNi 合金、WMoTaNb 合金等。此外,Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀^[5]、(FeCoNi)₈₆-Al₇Ti₇^[15]等非等原子比的多主元复杂合金,也纳入了高熵合金的范畴。随着研究者们对复杂成分合金体系的不断开发,高熵合金的内涵不再局限于以上两种定义,而是取决于其研究的目的^[16-17]。

1.2 高熵合金的分类

经过多年研究,高熵合金出现了大量的新成分。这些高熵合金成分主要有两种分类方式,一是按照相的结构类型分类,二是按照相的种类分类。

按照相的结构类型,高熵合金可以分为:FCC型、BCC型、HCP型、非晶型及金属间化合物型。FCC型高熵合金中典型代表为等原子比的 FeCoCrNiMn 合金。该合金为单一的 FCC 固溶体,且具有良好的结构稳定性^[18]。GLUDOVATZ 等^[4]研究了 FeCoCrNiMn 高熵合金的拉伸性能,发现其具有优异的损伤容限,抗拉强度超过 1 GPa,断裂韧性值超过 200 MPa·m^{1/2}。该合金的力学性能在低温下更为优异,如图 1 所示。这是由于 FeCoCrNiMn 高熵合金的变形机制在室温下为位错平面滑移,而低温下转变为纳米孪生^[4]。图 1(b)所示为高熵合金与其他材料体系的断裂韧性和屈服强

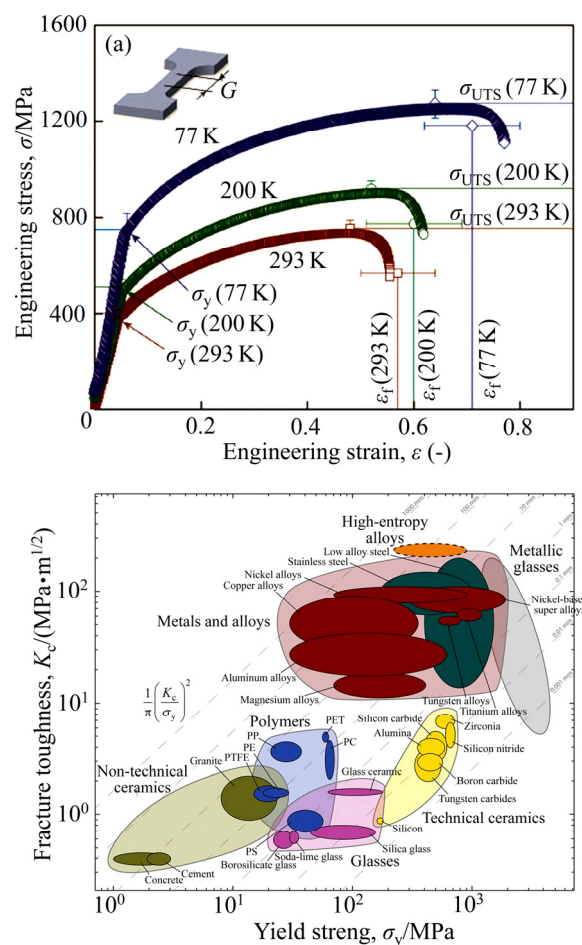


图 1 FeCoCrNiMn 高熵合金的力学性能: (a) 拉伸曲线; (b) 断裂韧性对比^[4]

Fig. 1 Mechanical properties of FeCoCrNiMn alloys: (a) Tensile curves; (b) Comparison of fracture toughness^[4]

度。FeCoCrNiMn 高熵合金的损伤容限优势非常明显,其断裂韧性超过了大多数纯金属和合金^[19-21]。

BCC 型高熵合金主要由第 IV-VI 族元素组成。由于该类元素熔点普遍较高,一些 BCC 型高熵合金也被称为难熔高熵合金^[22-25]。SENKOV 等^[26-27]于 2011 年研发了 BCC 单相固溶体结构的 WNbMoTa 和 WNbMoTaV 难熔高熵合金,其维氏硬度分别高达 4455 MPa 和 5250 MPa,并且合金在 1600 °C 下能仍保持 400 MPa 的压缩强度。但这两类合金密度较大(12.3~13.7 g/cm³),并且室温塑性低。研究者们还设计了一系列轻质元素组成的 BCC 型高熵合金,包括 HfNbTaTiZr^[28]、NbTiVTaAl^[29]、MoNbHfZrTi^[30]等。该系列高熵合金密度普遍低于 10 g/cm³,室温下具有良好的塑性,且在较大温度范围内能保持稳定 BCC 结构。除了难熔高熵合金外,还有其他 BCC 结构的高熵合金。AlFeCoCrNi 高熵合金是一种重要的 BCC 结

构高熵合金,其铸造组织为偏析的树枝晶,枝晶内富Al、Ni元素,而枝晶间富Cr、Fe元素^[31]。AlFeCoCrNi高熵合金具有优异的压缩强度和压缩塑性^[31]。相对FCC和BCC体系的高熵合金,HCP结构的高熵合金体系较少,通常由稀土元素组成,例如GdHoLaTbY^[32]等。ZHAO等^[32]制备了GdHoLaTbY高熵合金,并证实了合金为单相HCP结构。SOLER等^[33]对HCP结构的YGdTbDyHo高熵合金进行了微观结构研究,发现稀土元素Y在晶界上容易以10 nm左右的氧化物形式析出。YUSENKO等^[34]制备了HCP结构的IrOsReRhRu高熵合金,发现合金在高温高压条件下(400~1500 K, 0~45 GPa)具有很好的结构稳定性,并且在甲醇氧化方便表现出高的电催化活性。VRTNIK等^[35]合成了一种HCP结构的YGdTbDyHo高熵合金,发现合金具有强磁制冷效应,比传统的三元或四元磁致冷材料具有更大的磁致冷容量,在制冷领域有较大应用潜力。高熵非晶合金具有高结构熵(无序原子堆积结构)以及高混合熵(等原子比多组元),一般具有较高的强度和较大的弹性应变,在高弹高强领域具有巨大的应用潜力。但高熵非晶合金的塑性普遍较差,一般不存在加工硬化。ZHAO等^[36]报道了成分为 $\text{Zn}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}$ 的高熵非晶合金。该合金显示出接近室温的玻璃转变温度(323 K)以及低密度和良好的导电性,且在室温下具有类似于高分子的热塑性变形行为。高熵非晶合金体系较多,包括具有良好生物相容性的 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ 合金^[37],以及具有良好软磁性能的 $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}, \text{C}, \text{B})_{25}$ 合金^[38]等。LUO等^[39]报道了高熵金属间化合物。他们通过高能球磨及放电等离子烧结(SPS)制备出 $(\text{Fe}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Cu}_{1/5})\text{Al}$ 及 $(\text{Ti}_{1/4}\text{Nb}_{1/4}\text{V}_{1/4}\text{Zr}_{1/4})\text{Al}_3$ 系列高熵金属间化合物,前者具有B2晶体结构,后者则具有D0₂₂晶体结构。该系列化合物在高温下也具有较好的结构稳定性,是很有发展前景的高温结构材料。

按照相的种类,高熵合金可以分为单相、双相、共晶及多相高熵合金等。单相高熵合金即具有FCC/BCC/HCP结构的单相固溶体合金。由于混合熵对吉布斯自由能的贡献,这种单相结构在高温下(>900 °C)更稳定。随着温度降低,固溶体的吉布斯自由能升高,单相结构不再稳定,可析出第二相^[40-44]。研究表明,FeCoCrNiMn合金在700 °C退火处理500天后,内部开始析出富Cr的 σ 相;而在500 °C退火500天后,内部析出NiMn-L1₀相、FeCo-B2相及富Cr的BCC相^[41]。BCC单相高熵合金在500~1000 °C下也发生第二相析出,造成组织结构变化^[45-47]。SCHUH等^[48]发现,TiNbTaZrHf合金在高压扭转及中温退火之后,原始

BCC相中析出(Hf,Zr)-rich HCP相,并导致合金的强度和塑性同时降低。双相高熵合金包括FCC+BCC型、FCC+HCP型、BCC+HCP型、FCC/BCC+陶瓷相等。在FCC型高熵合金中添加Al,可促使合金向BCC结构转变。HE等^[49]研究了 $(\text{FeCoCrNiMn})_{1-x}\text{Al}_x$ 系列双相高熵合金,发现当Al含量为12%时合金为FCC+BCC双相结构。该双相合金强度显著高于FeCoCrNiMn单相合金,但塑性也下降比较明显。非等原子比的 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金是一种具有应力诱发相变效应(TRIP)的双相高熵合金^[5],其初始组织为FCC+HCP结构,在拉伸过程中发生FCC→HCP相转变。相变过程释放了应变储能并缓解应力集中,从而使材料获得较好的塑性。具有体心立方结构的高熵合金往往强度较高,但是塑性不足,而具有面心立方结构的高熵合金往往塑性较高,但是强度不足^[50-54]。为了解决这种强度-塑性的矛盾,近年来提出了很多新的合金体系。其中共晶高熵合金将高熵合金和共晶合金的概念相结合,由卢一平等^[55]首次提出并得到了广泛的关注。通过合理的成分设计,共晶高熵合金通常由具有一定塑性的FCC基体以及具有一定强度的硬质相(如Laves相)构成,这可以有效地改善合金在室温以及高温下强韧性不足的问题。

1.3 高熵合金的特性

根据传统的物理冶金及热力学理论,复杂成分的合金将会形成复杂的多相组织。金属间化合物相及各种无序相可能使材料变脆,阻碍其加工与应用。然而,研究者们发现许多高熵合金体系并未出现复杂的多相结构,而是倾向于形成简单的固溶体结构,且在动力学、组织及性能上与传统合金具有明显的差异^[56-57]。高熵合金的基本特征可总结为4点:热力学上的高熵效应、动力学上的缓慢扩散效应、结构上的晶格畸变效应以及性能上的鸡尾酒效应^[58]。

1) 高熵效应

根据吉布斯相律可知,含有 n 种元素的合金系统的平衡相数为 $p=n+1$,在非平衡凝固时合金形成的相数 $p>n+1$ 。因此传统合金观念认为,包含多个组元的合金将产生多种金属间化合物相。然而大量研究表明,高熵合金中相的数目远少于由吉布斯相律确定的最大相数。根据吉布斯自由能公式 $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$,合金系统的高混合熵可以有效降低吉布斯自由能。在传统合金体系中,固溶体相(包括端际固溶体和中间固溶体)比金属间化合物具有更高的构型熵,因为金属间化合物具有有序晶体结构,其构型熵近似于0。固溶体的高构型熵可降低体系的吉布斯自由能,尤

其在高温下效果明显,因此高熵合金中的相数目远小于吉布斯相率所计算的相数目。此外,高熵效应提高了组元的互溶性,降低了组元间的电负性差异,从而避免了相分解以及端际固溶体的形成^[59-60]。为分析高熵合金中相的形成与熵的关系,YANG等^[61]提出了一个热力学参量 Ω :

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{conf}}}{|\Delta H|} \quad (3)$$

式中: T_m 为合金熔点; ΔS_{conf} 为构型熵; ΔH 为合金的混合焓。根据经验判据,当 $\Omega > 1.1$ 时,合金将形成无序固溶体相。然而随着高熵合金成分的不断开发,越来越多的高熵合金不符合该规律,如图2所示^[62]。YANG等^[63]基于高熵合金生成焓与过剩混合熵,又提出了一种新的相形成判据:

$$\phi = \frac{\Delta S_{\text{conf}} - T_m |H_a|}{|S_E|} \quad (4)$$

式中: ϕ 为无量纲的热力学参量; $|H_a|$ 为合金生成焓; S_E 为合金的过剩混合熵。对目前常见的高熵合金分析可知,该判据可较好地预测合金中的相组成,如图3所示^[63]。

2) 缓慢扩散效应

高熵合金中的原子扩散速率显著低于传统主元合金的原子扩散速率。叶均蔚等^[64]研究了高熵合金中的空位扩散,发现相比于其他纯金属和不锈钢,高熵合金的扩散系数明显更小。此外,TSAI等^[65]测量了各种元素在FeCoCrNiMn高熵合金和传统合金体系中的扩散系数,进一步验证了高熵合金的缓慢扩散效应。通常,合金中的相变需要组元间协同扩散,以达到相

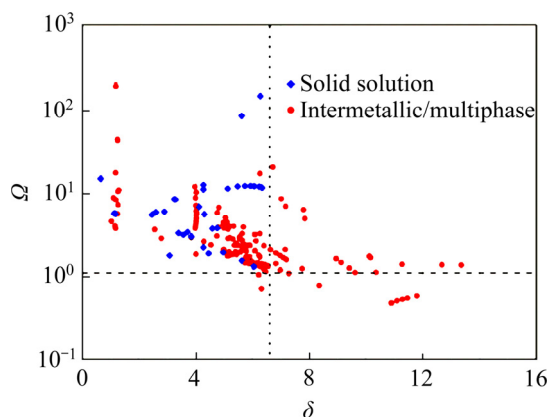


图2 高熵合金的相组成与参量 Ω 的关系^[62]

Fig. 2 Dependence of phase composition of HEAs on parameter Ω ^[62]

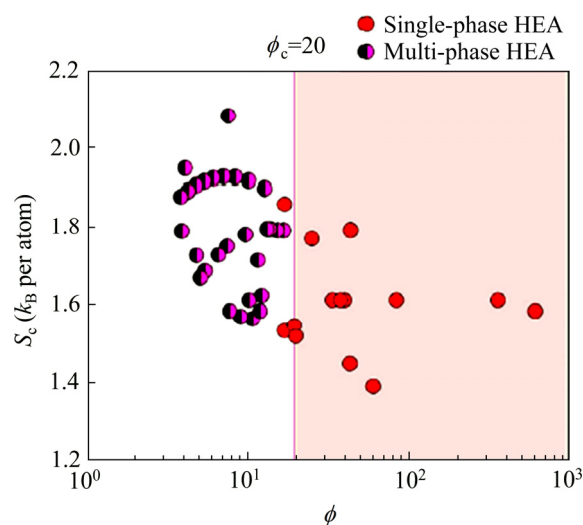


图3 高熵合金的相组成与参量 ϕ 的关系^[63]

Fig. 3 Dependence of phase composition of HEAs on parameter ϕ ^[63]

分离的平衡态。从扩散动力学角度来说,传统合金中的溶质与溶剂原子可以通过填隙机制扩散,而填隙前后的原子结合能是不变的,因此具有较稳定的扩散速率。高熵合金中的原子扩散主要是空位扩散机制,由于组元的熔点差异,具有高迁徙率的组元会优先扩散到空位处^[58]。但是高熵合金中不同的原子对具有不同的结合能,如果一个原子填入一个空位后造成体系能量降低,那么这个原子就很难跳出空位继续扩散;如果原子填入一个空位后造成体系能量升高,那么合金中就很难继续产生新的空位。因此,高熵合金中的原子扩散与相变过程都是比较缓慢的。高熵合金的缓慢扩散效应通常可以造成纳米析出相的形成、相变速率减缓、再结晶温度提高以及热稳定性提高等^[58,66]。但是,JULIUSZ等^[67]研究发现,高熵合金中的缓慢扩散效应与组元数量并没有直接关系,而是与组元中的特定元素及结构有关。合金元素在含Mn的高熵、中熵合金中扩散速度较慢,而在不含Mn的高熵合金中仍具有较快的扩散速度,如图4所示。因此,他们认为缓慢扩散并不能作为高熵合金的通用特性,而是一种由组元数量与组元成分共同作用的结果。

3) 晶格畸变效应

高熵合金含有多种主要元素,在形成固溶体的过程中主要元素随机占据晶格点阵,因此各类原子不存在溶质原子和溶剂原子之分,从而产生显著的固溶强化效应^[68-70]。此外,由于各类元素的原子尺寸不一样,合金的晶格发生严重畸变,这种晶格畸变引起的弹性应力场可以阻碍位错运动。因此,晶格畸变效应可使

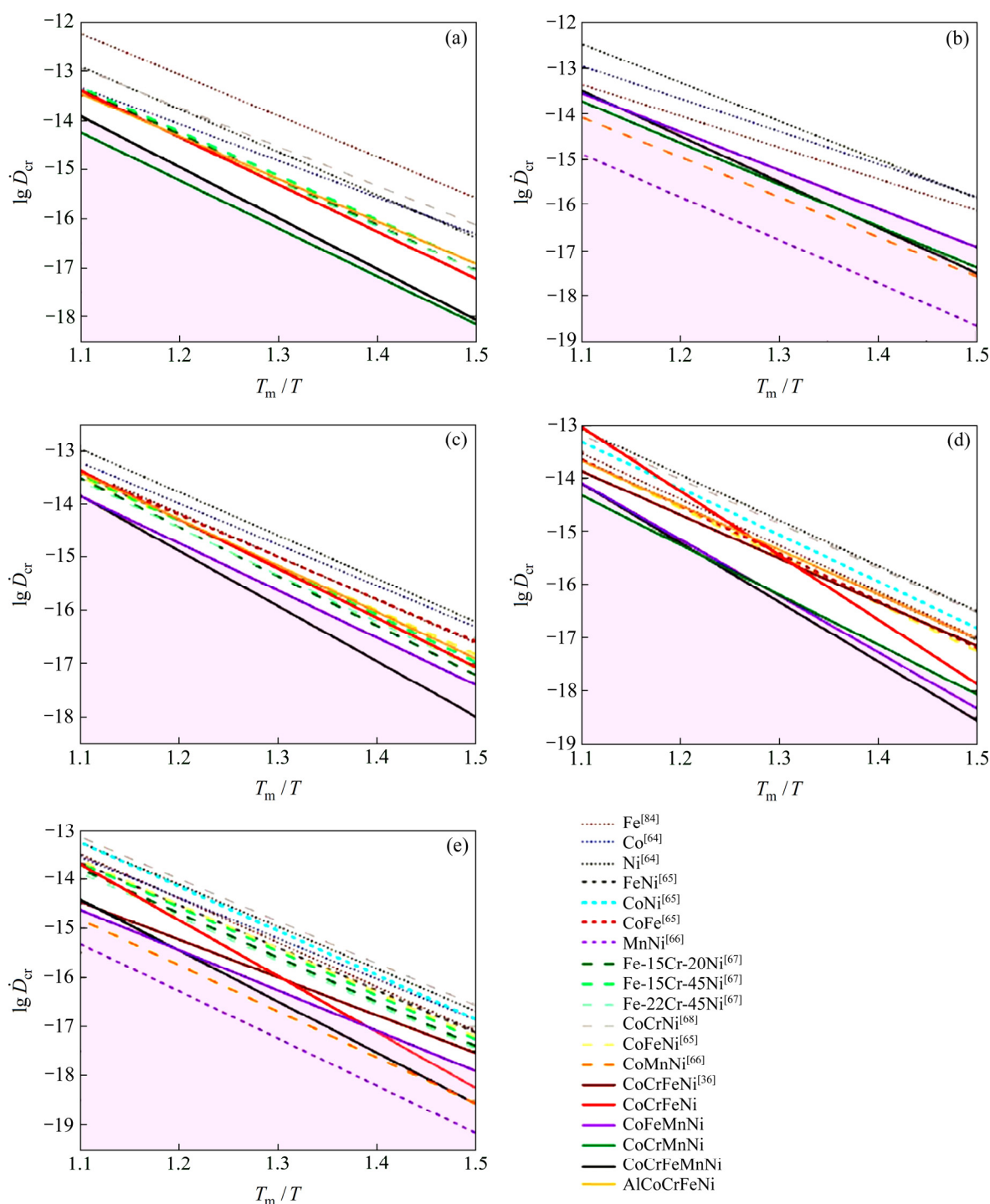


图 4 不同元素在不同的 FCC 合金中的扩散速度: (a) Cr; (b) Mn; (c) Fe; (d) Co; (e) Ni^[67]

Fig. 4 Diffusion of different elements in different FCC matrices: (a)Cr; (b) Mn; (c) Fe; (d) Co; (e) Ni^[67]

高熵合金具有高强度和高硬度等优异性能, 尤其是 BCC 结构的高熵合金^[71-73]。图 5 所示为 BCC 晶体结构的晶格畸变示意图。图 5(a)所示为单一元素(以 Cr 为例)的晶体结构, 其晶格点阵有序且规则; 图 5(b)所示为 Cr-V 固溶体的晶体结构, 溶质原子 V 通过置换占据了溶剂原子 Cr 的晶格结点, 因而合金的晶格有

一定程度的扭曲; 图 5(c)所示为 AlCoCrNiTi_{0.5} 高熵合金的晶体结构, 不同原子半径的各种合金元素使合金的晶格畸变非常严重^[74]。LEE 等^[71]研究表明, 高熵合金的高强度主要得益于剧烈的晶格畸变, 而晶格畸变主要来源于组元的原子尺寸差异, 而非弹性模量差异。他进而提出了一种基于 X 射线衍射结果来计算高熵

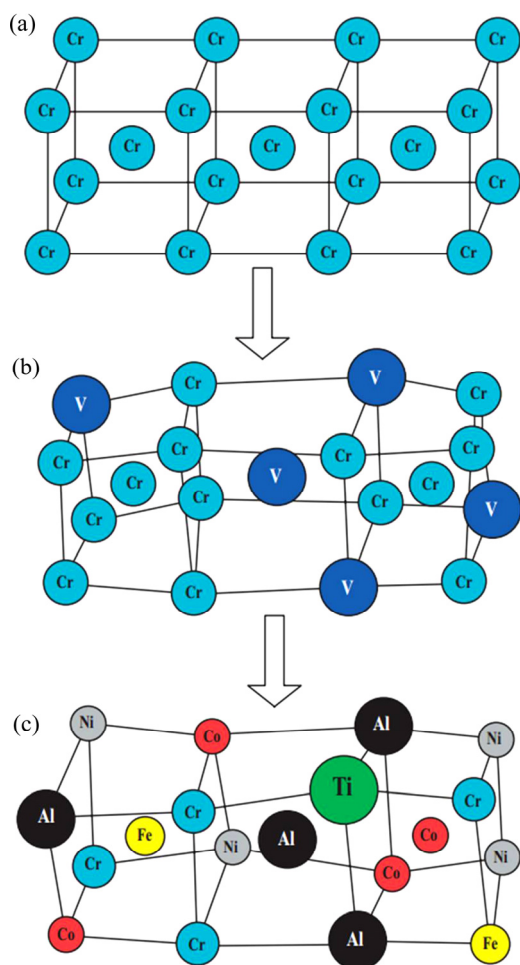


图5 BCC晶体结构的示意图: (a) 完美晶格(以Cr为例); (b) Cr-V固溶体; (c) AlCoCrNiTi_{0.5}高熵合金^[74]

Fig. 5 Schematic diagram of BCC crystal structure: (a) Perfect lattice (Cr as an instance); (b) Cr-V solid solution; (c) AlCoCrNiTi_{0.5} high entropy alloy^[74]

合金晶格畸变的方法, 其晶格畸变因子 M^D 计算公式如下^[71]:

$$M^D = 8\pi^2 (\bar{u}^D)^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (5)$$

$$\bar{u}^D = \sqrt{\sum_i^n (d_i^{\text{eff}} - \bar{d})^2} \quad (6)$$

$$d_i^{\text{eff}} = \sum_j^n f_j \left(1 + \frac{\Delta V_{ij}}{V_i} \right)^{1/3} d_i \quad (7)$$

式中: $\bar{u}^D$ 为本征晶格畸变; θ 及 λ 分别为 X 射线衍射角及波长; d_i^{eff} 为有效晶格常数; $\bar{d}$ 为平均晶格常数; f_i 为原子分数; V_i 为原子体积; ΔV_{ij} 为 i 原子固溶到 j 原子后的体积变化。通过对晶格畸变的定量计算, 可更好地理解高熵合金的固溶强化效应, 并有助于新型高熵合金的成分设计。

4) “鸡尾酒”效应

“鸡尾酒”效应最早由 RANGANATHAN^[75]提出, 指各种元素的基本特性以及它们之间的相互作用使得高熵合金呈现出复杂的混合效应。由于组成元素和制备方法的不同, 高熵合金可能含有单相、两相或者多相, 因此高熵合金的性能受到组成相的综合影响, 包括晶粒形貌、晶界、晶粒尺寸分布、相界、以及每种相的性能, 而不仅仅是各相性能的简单混合叠加的影响。如图 6 所示, 在铸态 $\text{Al}_x\text{FeCoCrNi}$ 高熵合金中, Al 含量的增加使合金结构由 FCC 相逐渐转变至 BCC 相, 从而导致其显微硬度随着 Al 含量的增加呈现递增趋势^[76]。

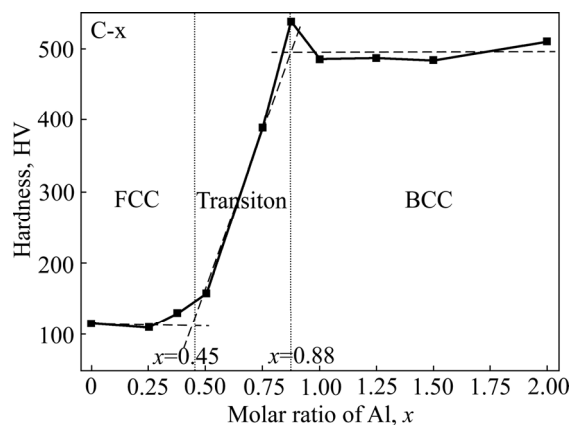


图6 铸态 $\text{Al}_x\text{FeCoCrNi}$ 高熵合金的硬度随 Al 含量的变化^[76]

Fig. 6 Hardness vs. Al-content of as-cast $\text{Al}_x\text{FeCoCrNi}$ alloys^[76]

从上述分析可知, 高熵合金具有明显的区别于传统合金的特征, 但也存在一些争议。高熵效应仍是高熵合金的核心特征, 合金体系的构型熵对高熵固溶体相的形成以及高温结构稳定性具有较大影响。随着研究的深入, 缓慢扩散效应以及晶格畸变效应方面出现了一些新的观点, 部分研究认为其不应该作为高熵合金的通性, 而只是特定成分、特殊结构导致的现象, 需要更精细地进行结构表征及性能分析。高熵合金的“鸡尾酒”效应表明其综合性能并非组元性能的简单叠加, 并不符合混合定律^[58], 且同一种元素在不同高熵合金体系中所起的作用也不尽相同, 合金元素的协同效应及相互作用目前未得到明晰。

1.4 高熵合金的基本性能

1) 力学性能

高熵合金独特的结构使其具有优异的综合力学性

能, 如高硬度、高强度、良好的室温塑性以及高的断裂韧性^[56, 77–80]。由于高熵合金中各组元可视为等效原子, 没有明显的溶质原子与溶剂原子之分, 因此可将高熵合金视为一种饱和固溶体, 具有显著的固溶强化效应。高熵合金的力学性能受成分、制备工艺、显微组织等多种因素的影响, 且对测试条件较敏感^[81–82]。表 1 所列几种典型的高熵合金的室温拉伸力学性能数据。在单相高熵合金中, 材料的强度随组元数增加而提高。因为单相高熵合金的强度主要取决于固溶强化的影响, 随组元数量增大, 合金构型熵显著提高, 固溶强化效果也随之提高。Al 元素对 FeCoCrNi 系高熵合金的组织与性能影响较大。随着 Al 元素的增加, 合金由 FCC 结构逐渐向 BCC 结构转变, 合金的强度逐渐提高, 同时伴随塑性的下降。当 Al 元素含量较高时, 合金中易析出第二相, 主要原因是 Al 元素的原子半径明显大于其它元素, 且 Al 与其它元素的混合焓较低。因此, Al 元素是一种调控高熵合金组织与性能的重要元素。表 2 所列 FeCoCrNiMn 高熵合金在不同温度下拉伸的力学性能。随着拉伸温度的升高, 合金的强度逐渐降低, 拉伸塑性保持在 30% 以上。有趣的是, 合金在低温下拉伸时, 具有比室温更高的强度和更好的塑性。这是由于低温变形时, 合金的塑性变形

方式由位错滑移转变成了纳米孪生。表 3 所列 FeCoCrNiMn 高熵合金经过不同的热机械处理后的拉伸力学性能。经 3 种不同的处理工艺后, 合金均保持 FCC 结构, 但晶粒尺寸逐渐增大。从表 3 可看出, 晶粒尺寸对合金的力学性能影响较大, 当晶粒尺寸为 6 μm 时, 合金的室温/低温力学性能均达到最佳。

难熔高熵合金在高温压缩性能上表现出明显的优势, 如图 7 所示。SENKOV 等^[26]研发的 WMoTaNbV、WMoTaNb 系列高熵合金在 1600 $^{\circ}\text{C}$ 高温下还能保持高屈服强度。其主要原因是剧烈的晶格畸变引起的固溶强化效应和迟滞扩散效应。但 WMoTaNbV、WMoTaNb 系列高熵合金的密度高, 约比镍基超合金高 70%, 限制了该类合金的应用。为降低其密度, 获得高的比强度, SENKOV 等^[28, 83]、YEH 等^[84]、张勇等^[29]、惠希东等^[85]基于 IV 族元素和 V 族元素制备了 HfNbTaTiZr、HfMoTaTiZr、NbTiVTaAl、HfNbTiZr 等系列合金, 其密度约为 9 g/cm^3 , 接近于镍基超合金。该类合金室温变形时由于螺位错易于开动, 并伴随孪晶的形成, 具有良好的室温塑性, 基本解决了难熔高熵合金的室温脆性和高密度等问题。从图 7(b)中也可看出, 大部分难熔高熵合金具有优于镍基高温合金的高温比强度。

表 1 常见高熵合金的室温拉伸性能

Table 1 Room temperature tensile properties of typical high entropy alloys

Composition	Microstructure	Yield strength/MPa	Ultimate strength/MPa	Elongation/%
$\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}^{[86]}$	FCC+L1 ₂	224±51	434±94	48±10
$\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeNi}_2^{[87]}$	FCC+L1 ₂	357	459	9
$\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}^{[56]}$	FCC	360	707	19
$\text{Al}_{0.5}\text{CrCuFeNi}_2^{[88]}$	FCC	363±60	500±20	16±7
$\text{AlCoCrCuFeNi}^{[89]}$	BCC+ FCC+B2+L1 ₂	790	790	0.2
$\text{CoCrFeMnNi}^{[90]}$	FCC	223	587	39
$\text{CoCrFeNi}^{[91]}$	FCC	197	582	70.3

表 2 FeCoCrNiMn 高熵合金不同温度下的拉伸性能^[91–92]

Table 2 Tensile properties of FeCoCrNiMn high entropy alloy at different temperatures^[91–92]

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Yield strength/MPa	Ultimate strength/MPa	Elongation/%
−196	458	1010	61
23	223	587	39
200	188	506	36
400	191	494	36
600	150	395	36
800	97	179	32
1000	58	72	30

表 3 热机械处理对 FeCoCrNiMn 高熵合金拉伸性能的影响^[91-92]

Table 3 Effects of thermal mechanical processing on tensile properties of FeCoCrNiMn high entropy alloys^[91-92]

Thermal mechanical processing	Grain size/ μm	Temperature/ ℃	Yield strength/ MPa	Ultimate strength/ MPa	Elongation/ %
(1200 ℃, 48 h), cold-rolled/87%, (800 ℃, 1 h)	4.4	-196	571	1099	72
		23	362	651	51
cold-forged+cross-rolled/60%, (800 ℃, 1 h)	6	-196	759	1280	71
		23	410	763	57
(1000 ℃, 24 h), hot-rolled/92%, (900 ℃, 1 h)	32	-196	458	1010	61
		23	223	587	39

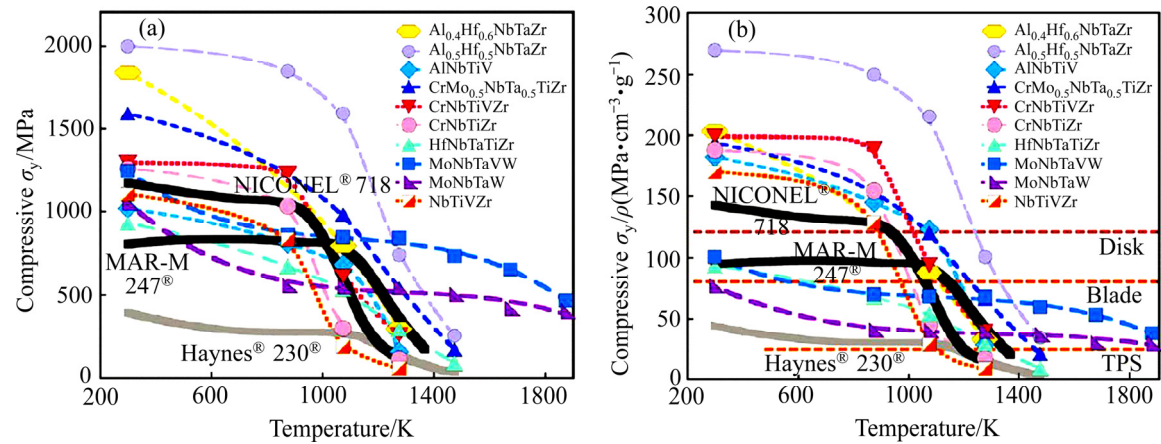


图 7 常见难熔高熵合金的压缩性能: (a) 屈服强度 vs. 温度图; (b) 比强度 vs. 温度图^[14]

Fig. 7 Compression properties of high entropy alloys: (a) Yield strength vs. temperature; (b) Specific strength vs. temperature^[14]

2) 抗辐照性能

大量研究表明, 高熵合金在辐照条件下表现出优异的结构稳定性^[93-96]。由于高熵合金的缓慢扩散效应, 原子迁徙受到抑制, 合金中原子不能有效扩散, 提高了其辐照下的结构稳定性。XIA 等^[94]研究了 $\text{Al}_{1.5}\text{CoCrFeNi}$ 双相高熵合金在 Au^+ 离子辐照前后的组织变化, 发现在辐照条件为 50 dpa 时, 合金基体及析出相没有明显变化。在 Au^+ 离子辐照后, $\text{Al}_{1.5}\text{CoCrFeNi}$ 合金呈现较高的结构稳定性。LU 等^[97]以及 JIN 等^[96]研究了含 Ni 系列合金的抗辐照性能, 如图 8 所示。研究表明, 随着组元数量增加, 辐照后孔洞形成的位置变深, 同时孔洞尺寸明显变小。这是由于高熵合金中, 辐照引起的点缺陷更容易发生重组, 从而抑制大量空位缺陷聚集形成大的孔洞。材料在辐照过程中一般会 发生肿胀现象, JIN 等^[96]发现随着合金组元数量的增加, 辐照肿胀现象可得到明显抑制, 如图 8(b)所示。这进一步说明了构型熵对合金的辐照性能有显著影响。但熵的大小与合金的辐照肿胀行为并不呈线性关系, 其肿胀程度受合金化及组元间的协调作用影响更大, 例如 NiFe 合金与 NiFeCoCr 合金具有相当的肿胀

系数, 而两者的肿胀程度明显低于 NiCoCr 的肿胀程度^[96]。

1.5 高熵合金的室温变形机制

1) 位错滑移

高熵合金由于严重的晶格畸变效应, 在塑性变形过程中的位错运动方式与传统金属不同。OTTO 等^[98]对 FCC 结构 FeCoCrNiMn 高熵合金研究表明, 在塑性变形的初始阶段, 合金的变形主要通过位错滑移来实现。位错在 FCC 常见滑移系 $\langle 110 \rangle$ 上发生平面滑移(如图 9 所示), 同时这些位错可以分解成肖克莱不全位错^[50]。ZHANG 等^[99]发现, FeCoCrNiMn 高熵合金中未分解的位错运动缓慢导致局部平面滑移带的形成, 而平面滑移带可有效地阻碍不全位错的运动。WANG 等^[100]发现在 $\text{Fe}_{40.4}\text{Ni}_{11.3}\text{Mn}_{34.8}\text{Al}_{7.5}\text{Cr}_6$ 高熵合金中添加少量 C 元素使高熵合金层错能降低并且增大晶格摩擦力, 从而使位错滑移方式从交滑移转变成平面滑移, 同时, 使在高应变下的位错胞状结构(位错胞、位错块以及致密位错墙)转变成非胞状结构(泰勒晶格、微观条带以及位错畴界)。

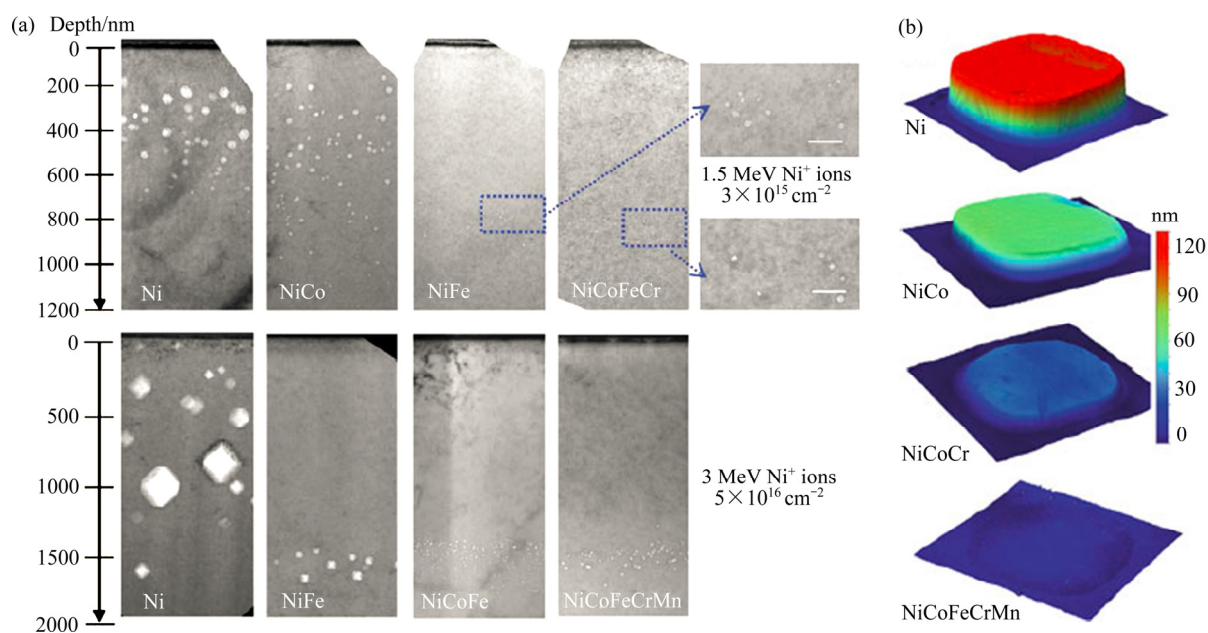


图 8 高熵合金的抗辐照性能: (a) 不同合金辐照后组织演变^[97]; (b) 不同合金辐照后肿胀行为模拟^[96]

Fig. 8 Irradiation performance of high entropy alloys: (a) Microstructural evolution of different alloys^[97]; (b) Simulation of volume swelling of different alloys after irradiation^[96]

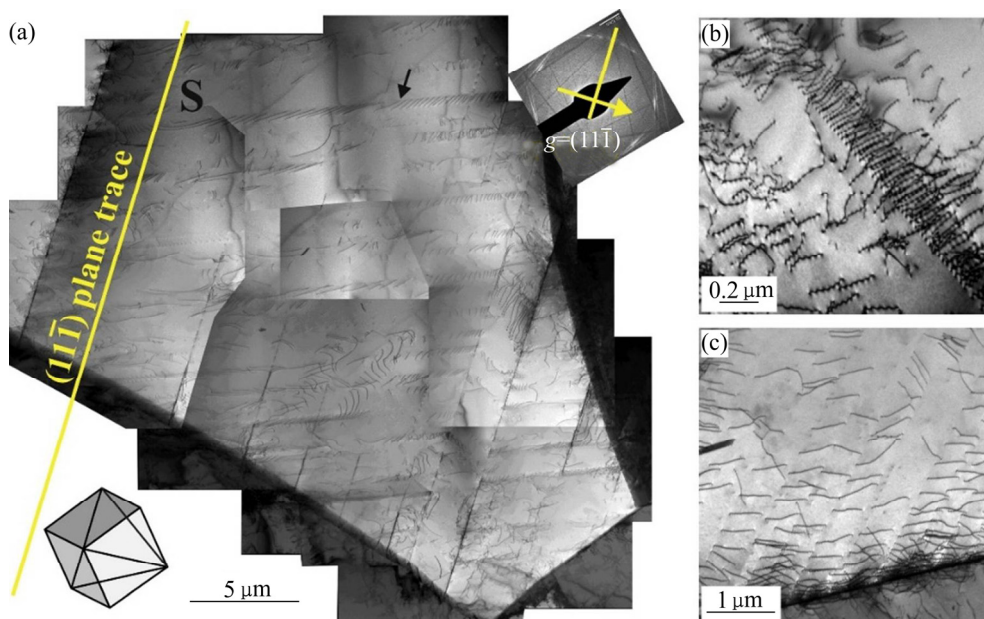


图 9 FeCoCrNiMn 合金拉伸后的明场像: (a) 873 K, 1.7%; (b) 77 K, 2.4%; (c) 293 K, 2.1%^[98]

Fig. 9 Bright field images of FeCoCrNiMn alloy after tensile test: (a) 1.7% at 873 K ; (b) 2.4% at 77 K; (c) 2.1% at 293 K^[98]

位错运动通常是 BCC 结构难熔高熵合金的主要变形机制。例如, WU 等^[101]研究了 TaNbHfZrTi 难熔高熵合金在轧制过程中的微观结构演变。研究表明 TaNbHfZrTi 合金的轧制变形过程主要由位错运动主导。其位错运动分为以下几个阶段: 位错缠结的产生; 微观条带的产生; 形成包含细小条带的微观剪切带; 变形后期条带被截断成若干片段; 最后晶粒发生细化

形成细小晶粒。

2) 变形孪生

变形孪生是具有低层错能材料的一种重要变形机制。通常来说, 低层错能、低温、高应变速率可以促进变形孪生的发生^[102]。LAPLANCHE 等^[18]发现 FeCoCrNiMn 高熵合金在较低应变时通过位错运动发生塑性变形, 在 77 K 的约 7.4% 和 293 K 的约 25% 真

应变下开始出现纳米孪晶。相比于 293 K 温度下的变形,合金在 77 K 变形过程中较早发生纳米孪生,导致强度和塑性同时提高。YU 等^[103]发现 FeCoCrNiAl_{0.1} 高熵合金的塑性变形机制包括低应变下的位错平面滑移和高应变下的孪生,变形纳米孪晶的厚度小于 40 nm,并伴随着一些二次孪晶的产生。LIU 等^[104]发现 FeCoCrNiAl_{0.1} 合金中变形孪生通常在共轭平面上发生,通过孪生位错在相邻的(111)晶面上逐层滑动实现,孪生位错来源于由交滑移产生的肖克莱不全位错。

孪晶界一般包括 $\Sigma 3\{111\}$ 共格孪晶界(coherent twin boundaries, CTBs)以及 $\Sigma 3\{112\}$ 非共格孪晶界(incoherent twin boundaries, ITBs)。通常 ITBs 作为 CTBs 的前端或者台阶,ITBs 的移动伴随着两条 CTBs 的伸长或缩短从而导致孪生或退孪生^[105-107]。增加孪晶界的密度可以有效提高材料的强度,并同时保持或改善材料的延展性。其原因是孪晶界不仅可以阻碍位错滑移,还能增加位错存储能力^[108-109]。基于该思路, DENG 等^[19]制备了一种非等原子比的 Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ 高熵合金,并且发现合金在低应变(<10%真应变)下变形主要由位错平面滑移主导,在高应变(>10%真应变)下激活变形孪生,引起应变硬化速率的改变。

3) 应力诱发相变

马氏体相变是导致亚稳态奥氏体不锈钢具有超高塑性的重要因素。将马氏体相变引入高熵合金中也可以引起相变增韧,从而改善高熵合金的力学性能。LI 等^[110-111]研究了双相(FCC+HCP)高熵合金的变形行为,发现合金变形过程中发生 FCC-HCP 的相变,产生的晶界阻碍位错运动使合金强度提高,而位错滑移和相变增韧效应使合金具有良好塑性。大量研究表明应力诱发相变也是一些单相 FCC 结构高熵合金或中熵合金的重要变形机制,尤其是在低温条件下。MIAO 等^[112]在低温和室温下对 CoCrNi 中熵合金研究,发现低应变水平($\leq 6.5\%$)时变形亚结构主要包括位错平面滑移以及位错分解形成层错,高应变水平时出现纳米孪晶以及 HCP 结构片层,且 HCP 片层的体积分数随着变形应变的增加而逐渐增大。LIN 等^[113]发现 FeCoCrNi 高熵合金在低温变形中可以发生 FCC-HCP 相变,且降低温度可以促进相变的发生。

可见,高熵合金的塑性变形机制主要有位错滑移、应力诱发孪生、应力诱发相变等。其塑性变形机制受合金成分、变形条件等因素影响,但基本变形行为与传统主元合金类似。目前高熵合金,尤其是难熔高熵合金的塑性变形机制还需深入研究,部分层错能低的高熵合金在低温下的高强高塑行为也有待弄清楚。

2 高熵合金的制备技术

2.1 高熵合金的制备方法简介

研究者们已开发出多种方法制备高熵合金,通过优化相关工艺参数,可以有效调控高熵合金的结构及性能^[114-115]。高熵合金的制备方法主要包括铸锭冶金法、粉末冶金法、选择性激光熔化、激光熔覆法、电化学沉积法等^[116]。其中,铸锭冶金法、粉末冶金法、选择性激光熔化等多用于制备块体高熵合金,而激光熔覆法和电化学沉积法通常用来制备高熵合金薄膜或高熵合金涂层。

大多数高熵合金均采用真空熔炼方法制备,包括真空电弧熔炼和真空感应熔炼。真空电弧熔炼工艺简单且应用范围较广泛。通过电极间放电使电弧释放高温从而熔化金属,经过多次反复熔炼之后,溶体在水冷铜模的快速冷却作用下凝固成合金。2004 年,叶均蔚等^[1]首次采用真空电弧熔炼制备了 CuFeNiCrAl_x 高熵合金,随后研究者们逐渐制备了 FCC 结构的 FeCoCrNiMn^[98]、FeCoNiCrCu^[117]、CoCrNi^[118]等, BCC 结构的 WNbMoTa^[26]、WnbMoTaV^[26]、TaNbHfZrTi^[28]等高熵合金。但是熔炼法制备的高熵合金存在成分偏析、组织粗大、内部缩孔等铸造缺陷,需要经过后续加工及热处理才能得到最佳的组织结构和力学性能。

真空感应熔炼采用感应线圈作为热源,通过调节加热电流来调控加热温度从而使各金属单质熔化并混合均匀,并通过浇铸得到大块的高熵合金铸锭。与真空电弧熔炼不同的是,真空感应熔炼不需要反复熔炼。对于含有某些低熔点元素的高熵合金,例如含有 Mg、Zn、Mn 等,电弧熔炼过程中这些元素易挥发从而不能准确地控制元素成分,而感应熔炼则可较好地解决这个问题。研究者采用真空电磁悬浮熔炼技术制备了许多大尺寸的块体高熵合金,如 FeCoCrNi 合金^[113]和 FeCoCrNiMn 合金^[119]等。与传统感应熔炼方法不同的是,电磁悬浮熔炼技术采用电磁悬浮线圈对原料进行熔炼。真空电磁悬浮熔炼方法可以避免合金液受坩埚元素的污染,从而提高了合金铸锭的纯度。

粉末冶金法也是目前较为常见的一种制备高熵合金的方法。与熔炼法不同,粉末冶金法具有近净成形、低成本、高效率等优势,广泛应用于制备各种金属材料。粉末冶金法制备高熵合金一般以元素粉末或预合金粉末作为原料,经过球磨/混合、压制、烧结以及后续处理等步骤制备块体高熵合金。与铸造方法不同,粉末冶金可抑制高熵合金的成分偏析、枝晶形成和多

相析出,形成具有均一相结构的高熵合金块体材料,因而可更好地保证高熵合金的性能^[120-121]。

然而,利用粉末冶金方法制备高熵合金的研究不多,其原料粉末的制备也多采用机械合金化方法^[120,122-123]。FU等^[124]通过电弧熔炼和机械合金化分别制备了 $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}$ 合金。结果表明,粉末冶金高熵合金的性能明显优于铸造高熵合金。CAO等^[125-126]采用电弧熔炼及粉末烧结法分别制备了 TiNbTaZrAl_x 系列高熵合金,发现铸造 TiNbTaZrAl_x 合金成分偏析严重,其组织由富(Ta,Nb)的BCC相和富(Al,Zr)的BCC2相组成。而粉末烧结法制备的 TiNbTaZrAl_x 合金成分分布很均匀,为单一的BCC相结构。VARALAKSHMI等^[127-129]通过机械合金化法制备了BCC单相 AlCuCrFeTiZn 高熵合金粉末,并通过烧结获得了晶粒尺寸约为10 nm左右的块体,该高熵合金的抗压强度高达2.36 GPa,且在800 °C热处理后纳米组织仍然稳定。ZHANG等^[130]通过机械合金化及放电等离子烧结制备了 CoCrFeNiTiAl 高熵合金,发现材料平均晶粒尺寸为40 nm,力学性能良好。FANG等^[131]同样烧结制备了由FCC相和BCC相构成的双相 $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeNiCo}_{0.3}\text{C}_{0.2}$ 高熵合金,合金晶粒尺寸相较于铸造合金显著细化,材料的抗压强度可达到2131 MPa。因此,粉末冶金相对于铸锭冶金而言,所制备的材料成分更为均匀,组织更为细小,力学性能更为优异。

2.2 高熵合金粉末的制备

目前制备预合金粉末的方法主要有机械合金化法和气体雾化法。机械合金化是指将金属元素粉末按照所需成分配比混合后放入高能球磨机中,经过反复的变形、冷焊、断裂实现扩散均匀以及合金化。

BYUNGCHUL等^[132]采用高能球磨制备了 WMoTaNbV 合金粉末,如图10所示。球磨6h后粉末形成了BCC单相结构,球磨粉末的平均粒径约为1.6 μm ,晶粒度细化至约66 nm。FU等^[133]采用机械合金化制备了 $\text{Al}_{0.6}\text{FeCoCrNi}$ 高熵合金粉末,粉末为FCC单相结构。由于高熵合金的组成元素较多,机械合金化法的合金化和均匀化需要的时间一般较长,制备粉末批量小,且粉末容易在研磨过程中被研磨介质污染,因此不适合大批量制备高性能粉末。

气体雾化是一种广泛使用的快速凝固制备金属粉末的方法,其冷却速率在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6$ °C/s^[134]。图11所示为气雾化制粉装置示意图^[134]。先将一定配比的金属原料通过感应炉熔炼成合金熔液,熔液通过喷嘴时与高速气流相遇随即被雾化成细小液滴,然后在雾化筒中快速冷却形成合金粉末。相比于机械合金化法,气雾化法可以充分合金化,且粉末均匀性好、纯度高。采用气雾化制备的 FeCoCrNi 合金粉如图12所示,可见粉末呈高度球形,粉末平均粒径约40 μm 。粉末表面光洁度较好,可见明显的凝固胞状组织。LUKAC等^[135]利用气雾化制备了 TaNbHfZrTi 难熔高熵合金粉,其显微组织如图13所示。粉末宏观形貌呈近球形,粉末内部晶粒尺寸约为10 μm 。

采用气雾化制备 $\text{Al}_{0.5}\text{FeCoCrNiC}_{0.05}$ 合金粉时,发现Al元素的添加促进了有序B2相的形成,使 CrFeCoNi 系高熵合金相结构从面心立方单相结构转变成面心立方和少量B2相的双相结构,如图14所示。间隙元素C在粉末中主要以固溶形式存在,同时伴随少量的纳米级 M_{23}C_6 化合物在晶界上析出。因此,气雾化过程通过快速凝固能够有效提高元素的固溶度,抑制或避免第二相的析出。进一步对 FeCoCrNiMn 气

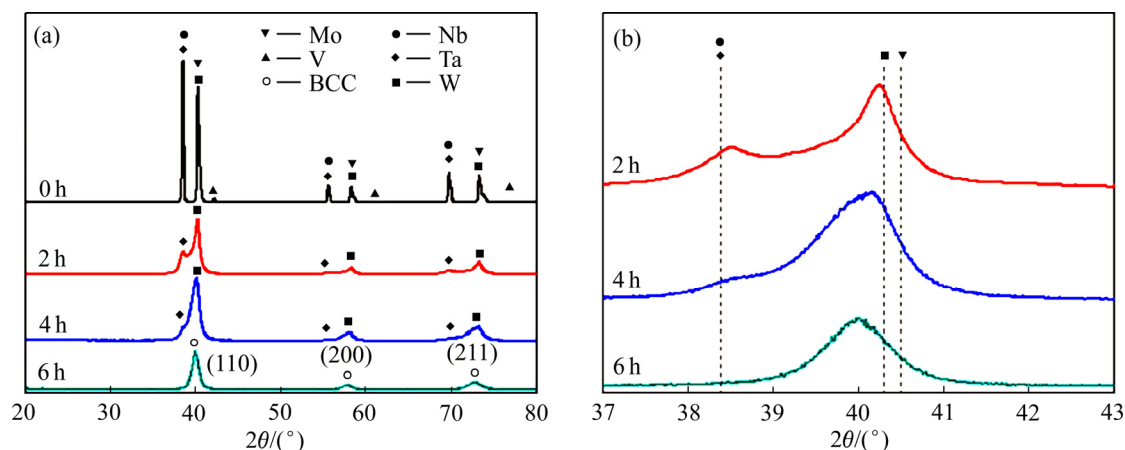


图10 球磨制备 WMoTaNbV 合金粉末的XRD谱:(a)球磨不同时间的XRD谱;(b)球磨粉末XRD谱局部放大图^[132]

Fig. 10 XRD patterns of WMoTaNbV powder prepared through ball-milling: (a) XRD patterns of powders with different ball-milling time; (b) Magnifying view^[132]

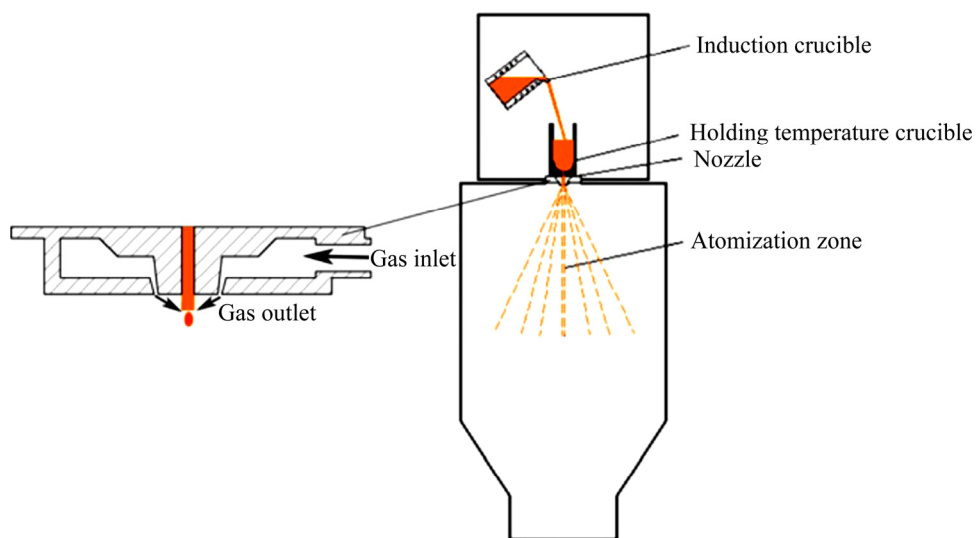


图 11 气雾化制粉示意图^[134]

Fig. 11 Schematic diagram of gas atomization^[134]

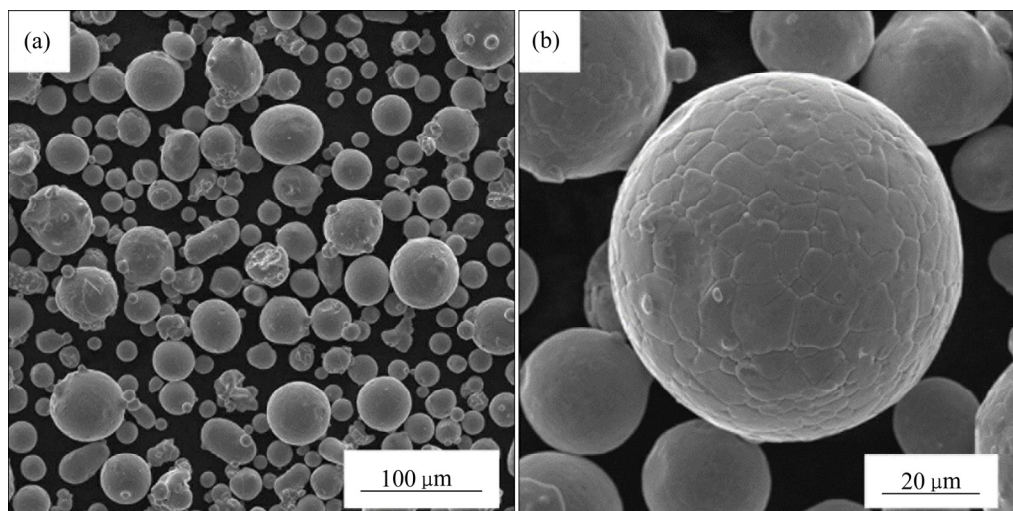


图 12 气雾化 FeCoCrNi 合金粉: (a) 粉末宏观形貌; (b) 粉末放大形貌

Fig. 12 Gas atomization FeCoCrNi powders: (a) Morphology of powders; (b) Magnifying view of the powder

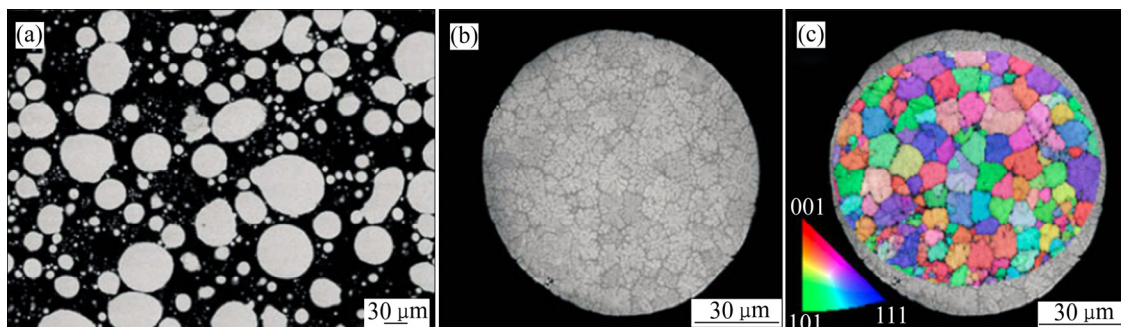


图 13 气雾化 TaNbHfZrTi 合金粉: (a) 粉末剖面宏观形貌; (b) 粉末剖面显微组织; (c) 粉末剖面 EBSD 分析^[132]

Fig. 13 Gas atomization TaNbHfZrTi powders: (a) Microstructure of powders; (b) Magnifying view of powder from a section; (c) EBSD analysis of powder from a section^[132]

雾化粉末进行球磨改性, 发现粉末在球磨 10 h 后, 形状变得不规则, 粉末内部的气孔也得到消除, 如图 15 所示^[136]。

2.3 高熵合金粉末的致密化

高熵合金粉末的致密化方法主要有放电等离子烧结 (SPS)、粉末热挤压、选择激光熔化等方法^[53, 122, 137]。

放电等离子烧结是利用直流脉冲电流直接通电烧结的加压烧结方法, 通过调节脉冲直流电的大小控制升温速率和烧结温度, 使粉末快速致密化。由于在烧结过程中, 脉冲电流直接通过上下压头和烧结粉体或石墨模具, 因此加热系统升温 and 传热速度都很快。由于烧结温度较低、烧结时间短、冷却速率快, SPS 所制备的高熵合金晶粒细小, 且能抑制第二相析出, 容易获

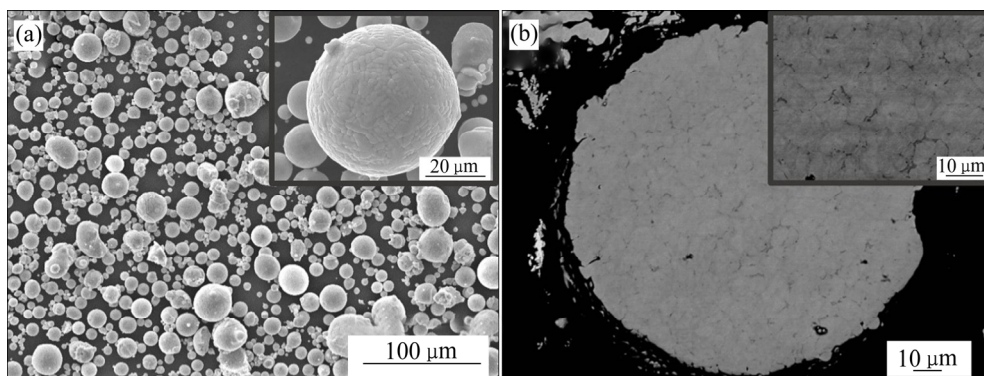


图 14 气雾化 $\text{Al}_{0.5}\text{FeCoCrNiC}_{0.05}$ 合金粉: (a) 粉末宏观形貌; (b) 粉末剖面组织

Fig. 14 Gas atomization $\text{Al}_{0.5}\text{FeCoCrNiC}_{0.05}$ powders: (a) Morphology of powders; (b) Magnifying view of powder from a section

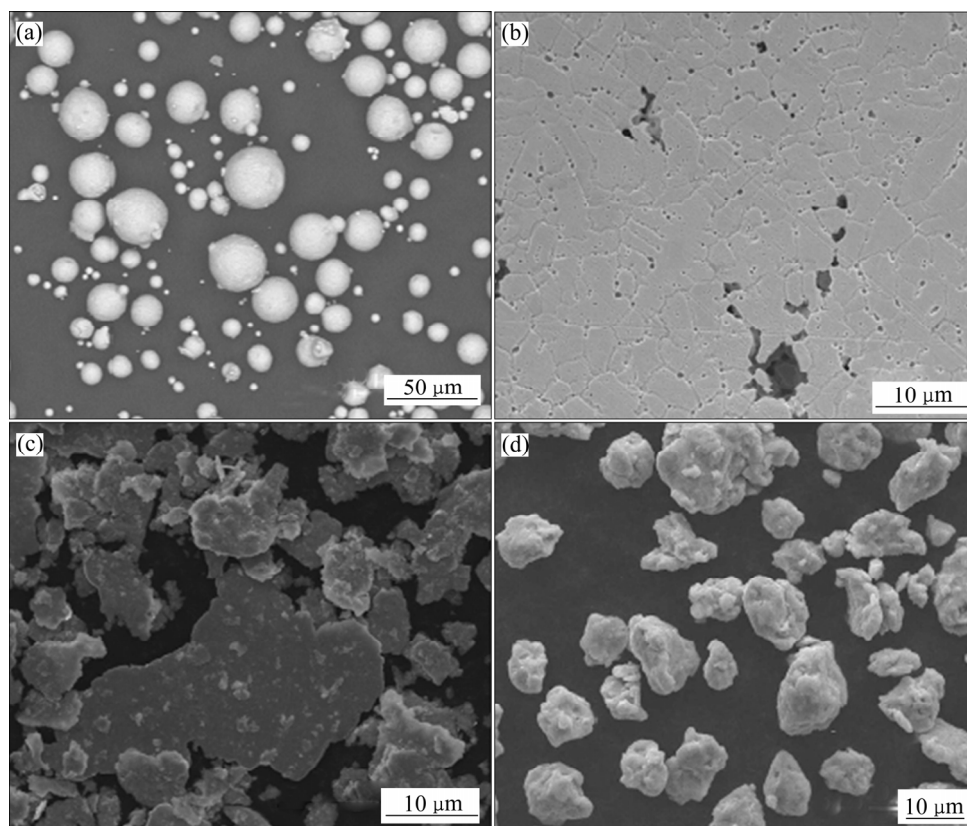


图 15 气雾化 FeCoCrNiMn 合金粉的球磨改性: (a) 粉末宏观形貌; (b) 粉末剖面显微组织; (c) 球磨 4 h 后粉末形貌; (d) 球磨 10 h 后粉末形貌^[136]

Fig. 15 Ball milling of gas atomization FeCoCrNiMn powders: (a) Morphology of powders; (b) Microstructure of powders; (c) After ball-milling for 4 h; (d) After ball-milling for 10 h^[136]

得组织均匀的单相合金^[135, 138]。通过 SPS 制备 TaNbVTi 系列难熔高熵合金, 各组元元素分布均匀, 无明显偏析^[122]。合金为 BCC 单相结构, 其晶粒尺寸约 24 μm , 如图 16(a)所示。而相似成分的熔炼高熵合金具有粗大的枝晶结构, 枝晶间偏聚低熔点组元, 枝晶内偏聚高熔点组元, 且晶粒尺寸较大, 约为 200 μm , 如图 16(b)所示^[139]。LUKAC 等^[135]通过 SPS 实现了 HfNbTaTiZr 球磨粉末的致密化, 研究发现随着 SPS 温度的升高, 合金致密度显著提高。当 SPS 温度高于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 可实现烧结块体全致密。进一步提高 SPS 温度, 会引起合金晶粒尺寸迅速长大。对比 SPS 制备 HfNbTaTiZr 合金与熔炼制备 HfNbTaTiZr 合金的抗弯性能可知, SPS 烧结温度低于 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 由于块体未实现全致密, 其抗弯强度(750 MPa)低于熔炼合金的(1900 MPa); 而烧结温度高于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 烧结合金抗弯强度(2500 MPa)及塑性显著优于熔炼合金的^[135]。

虽然 SPS 可实现粉末的快速致密化, 但所制备高熵合金尺寸有限。粉末热挤压工艺可有效制备长棒状材料, 但要求高熵合金粉末具有较好的球形度和流动

性, 因此比较适合雾化粉末的致密化。采用粉末热挤压对 FeCoCrNi 高熵合金雾化粉末进行致密化, 可制备大尺寸棒材, 如图 17 所示^[122]。粉末冶金 FeCoCrNi 高熵合金为 FCC 单相结构, 从显微组织可见实现了全致密, 晶粒细小均匀。合金的抗拉强度约 750 MPa, 伸长率超过 50%, 力学性能优于采用传统熔炼工艺制备的 FeCoCrNi 高熵合金。此外, 采用同样工艺制备 FeCoCrNiMo_{0.23} 高熵合金, 发现合金保持 FCC 单相结构, 拉伸强度为 784 MPa, 且伸长率超过 50%^[140]。因此, 采用粉末热挤压工艺可以制备出接近加工态的平衡组织, 而 SPS 主要制备超细晶、非平衡态的组织。

2.4 高熵合金的增材制造

增材制造技术(additive manufacturing, AM), 也称“3D 打印”技术, 以 3D 模型技术为基础, 将原料粉末采用逐层堆积直接成型得到三维实体件, 是一项新兴的先进制造技术^[141]。增材制造技术主要有 3 种模式: 选择性激光熔化(Selective laser melting, SLM)、

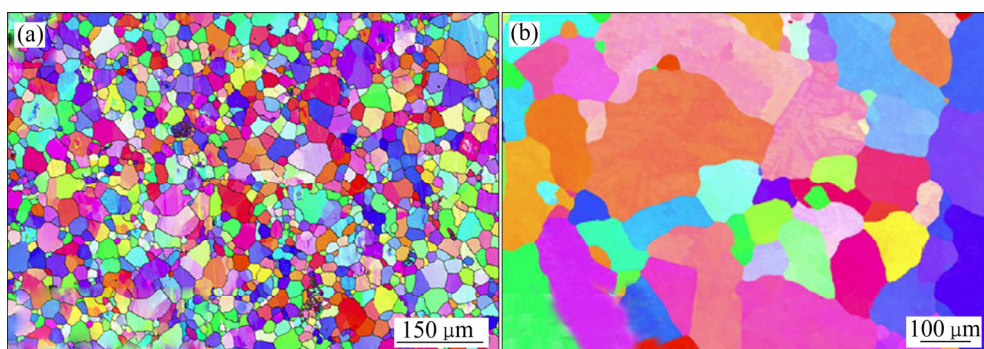


图 16 不同工艺制备的高熵合金晶粒度分析: (a) 放电等离子烧结高熵合金^[122]; (b) 熔炼高熵合金^[139]

Fig. 16 Grain size analysis of high entropy alloys prepared through different methods: (a) SPS method^[122]; (b) casting method^[139]

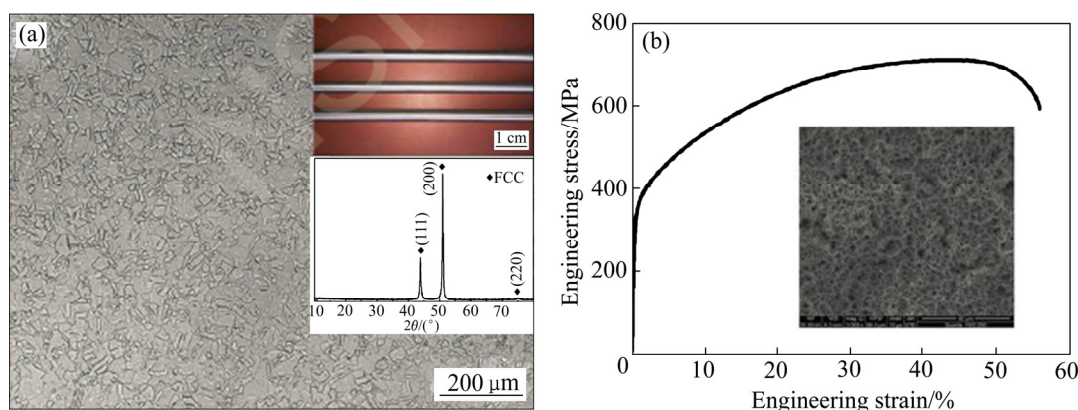


图 17 粉末热挤压 FeCoCrNi 高熵合金: (a) 宏观形貌与显微组织; (b) 拉伸性能与断口形貌^[122]

Fig. 17 FeCoCrNi alloys prepared through powder extrusion: (a) Morphology and microstructure; (b) Tensile property and fracture characteristics^[122]

激光熔化沉积(Laser melting deposition, LMD)和选区电子束熔化(Selective electron beam melting, SEBM)。

选择性激光熔化技术通过高能量密度的激光束熔化合金粉末,从而快速成型致密块体。BRIF 等^[142]采用选择性激光熔化技术成功制备了等原子比的 FeCoCrNi 高熵合金,发现该合金不仅保持单相 FCC 固溶体结构,而且还具有高强度和延展性。LI 等^[143]研究了采用选择性激光熔化制备等原子比的 FeCoCrNiMn 高熵合金,发现合金的密度随着激光能量密度的增加而逐渐增加,但在过高的激光能量密度下合金的密度变小,制备的合金块体微观结构中含有大量的位错堆积和晶格畸变,且存在纳米孪晶和四方结构的 σ 相。采用选择性激光熔化可制备全致密含 C 的 FeCoCrNi 高熵合金,其显微组织如图 18 所示^[144]。该合金的显微组织细小,添加的碳元素可以全部固溶在基体中。选区激光熔融工艺参数对成型高熵合金的致密度有明显影响,致密度随输入功率的增加以及扫描速度的降低而提高。通过控制粉末及打印过程中的 N 含量,还可采用选区激光熔融技术制备 FeCoCrNiN 高熵合金。该合金的显微组织较细,且内部形成了非均质层状结构。合金具有优异的综合力学性能,屈服强度高达 650 MPa,伸长率高达 34%,比打印的 FeCoCrNi 合金具有更佳的力学性能^[142]。

因此,选择性激光融化技术不仅可制备超细晶、全致密的高熵合金,同时还能获得较高的间隙元素固溶度。然而,在选择性激光熔化制备高熵合金方面,

通过优化工艺参数来调整微观结构,获得优异力学性能还有待更深入的研究。

2.5 高熵合金的热塑性变形

热塑性加工是消除合金中残留孔隙,实现全致密的常见方法,主要包括热锻、热轧、热等静压等方式。高熵合金的热塑性变形行为与加工方式和加工条件密切相关,并直接影响合金的显微组织与力学性能。作者系统研究了粉末冶金 FeCoCrNiMo_{0.2} 高熵合金的热变形行为及其对组织的影响,如图 19 所示^[145]。研究表明,合金变形行为符合双曲正弦函数规律。粉末冶金 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金应变补偿本构方程组如下式所示:

$$\left\{ \begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\alpha} \times \ln \left\{ \left(\frac{Z}{A} \right)^{1/n} + \left[\left(\frac{Z}{A} \right)^{2/n} + 1 \right]^{0.5} \right\} \\ Z &= \dot{\varepsilon} \exp(Q/RT) \\ a &= 0.06 - 0.49\varepsilon + 2.02\varepsilon^2 - 4.12\varepsilon^3 + 3.98\varepsilon^4 - 1.44\varepsilon^5 \\ n &= 1.39 + 0.55\varepsilon + 64.22\varepsilon^2 - 304.36\varepsilon^3 + \\ &\quad 526.38\varepsilon^4 - 312.97\varepsilon^5 \\ \ln A &= 42.05 - 83.31\varepsilon + 466.73\varepsilon^2 - 863.58\varepsilon^3 + \\ &\quad 349.20\varepsilon^4 + 289.09\varepsilon^5 \\ Q/1000 &= 589.90 - 1358.86\varepsilon + 5416.06\varepsilon^2 - \\ &\quad 6636.19\varepsilon^3 - 3804.90\varepsilon^4 + 8625.64\varepsilon^5 \end{aligned} \right. \quad (8)$$

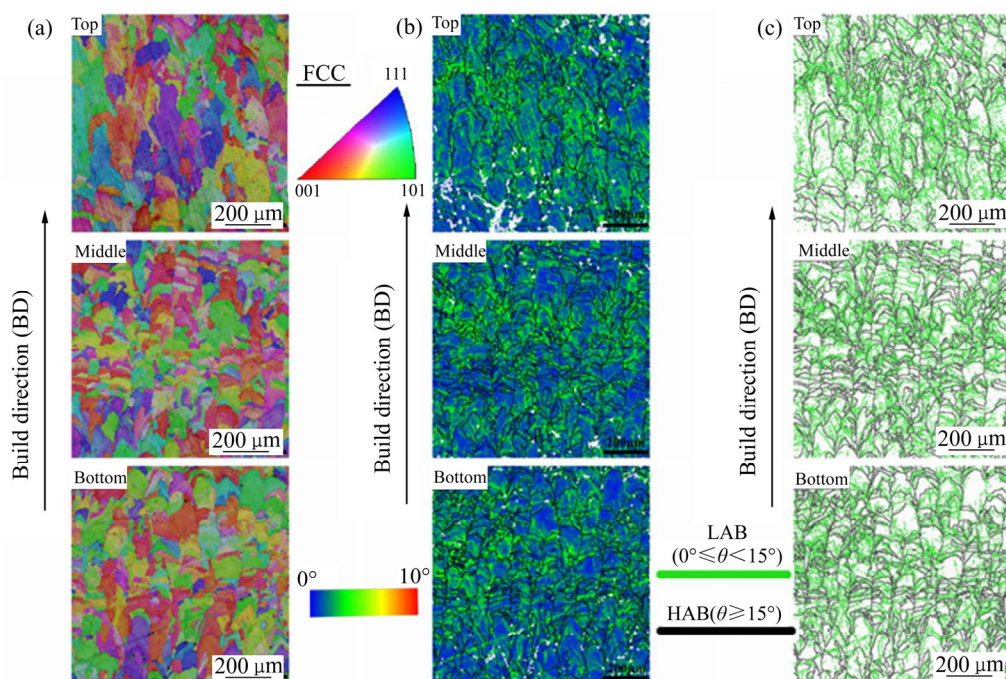


图 18 选区激光烧结态 FeCoCrNiC 高熵合金的 EBSD 分析图: (a) 反极图; (b) 局部取向差图; (c) 大小角度晶界图^[144]
Fig. 18 EBSD analysis of FeCoCrNiC alloys prepared through SLM: (a) IPF maps; (b) OIM maps; (c) GB maps^[144]

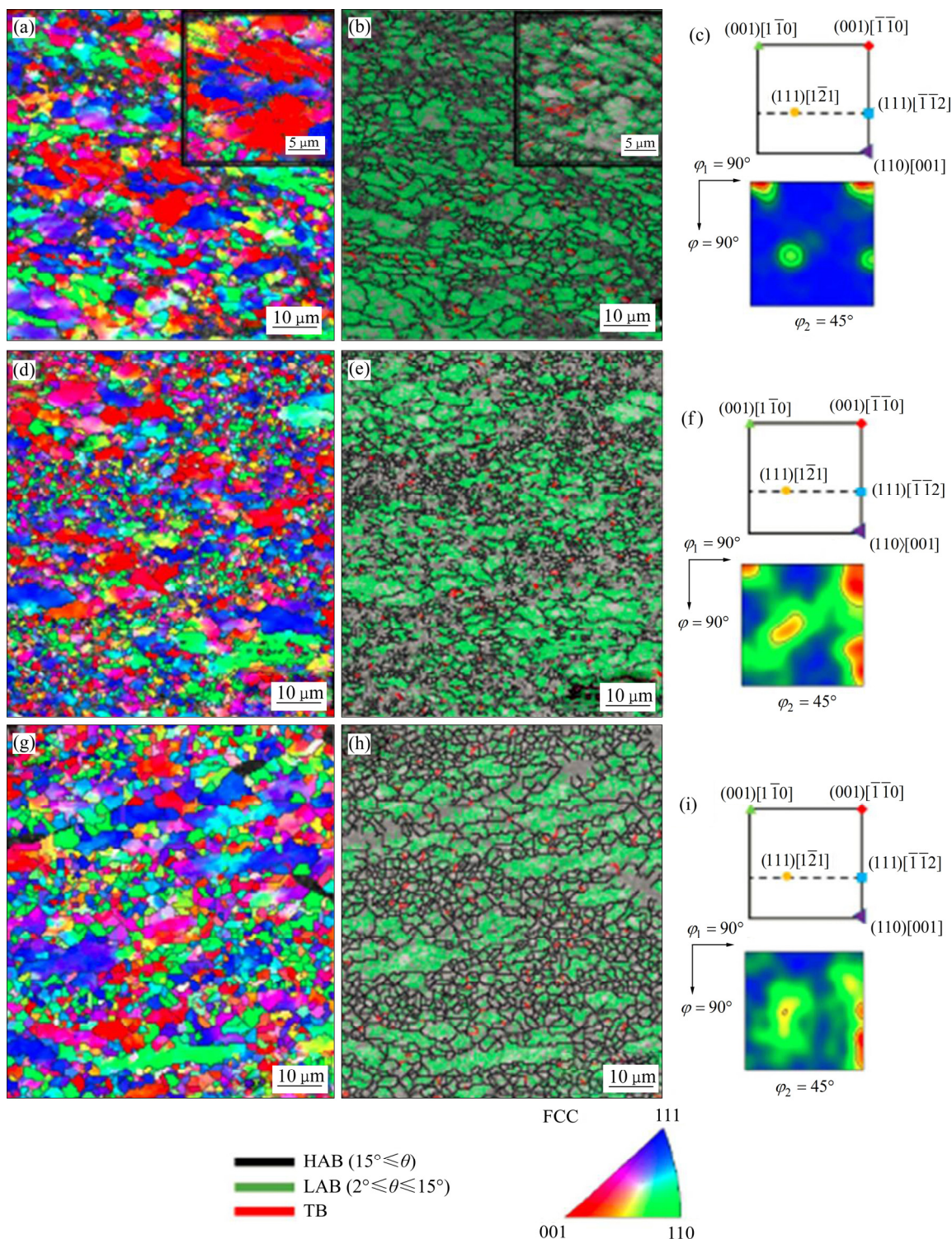


图 19 粉末冶金 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金在应变速率为 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 不同温度下的微观组织: (a)~(c) 700 °C; (d)~(f) 800 °C; (g)~(i) 900 °C^[145]

Figure 19 Microstructures of PM CrFeCoNiMo_{0.2} alloys deformed at $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at different temperatures: (a)~(c) 700 °C; (d)~(f) 800 °C; (g)~(i) 900 °C^[145]

经计算发现, 粉末冶金 CrFeCoNiMo_{0.2} 高熵合金的激活能约为 463 kJ/mol, 比大部分常见高温合金的激活能高, 且高于铸造 CrFeCoNi 系高熵合金。例如, AlCrCuNiFeCo 高熵合金的激活能约为 306 kJ/mol^[146];

CrFeCoNiMn 的激活能约为 291 kJ/mol^[147]。这说明高熔点元素 Mo 的添加可以提高 CrFeCoNi 系高熵合金的激活能。此外, 在 700 °C 热压缩, 粉末冶金 FeCoCrNiMo_{0.2} 高熵合金的软化机制为动态回复; 在

700 °C 以上热压缩,粉末冶金 FeCoCrNiMo_{0.2} 高熵合金的软化机制为动态再结晶;在变形温度为 1100 °C、应变速率为 1 s⁻¹ 条件下热压缩可获得细小、均匀、高比例退火孪晶界的完全动态再结晶微观组织结构。

难熔高熵合金由于熔点高、扩散慢,通过烧结方法很难全致密化^[148]。作者对烧结态 TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.2} 高熵合金进行了热变形,其组织演变如图 20 所示^[137]。热变形可有效消除合金中残余孔隙,当热变形应变量为 30% 时,合金实现近全致密。同时,热变形过程可有效细化晶粒,消除原始颗粒边界。高熵合金的亚稳态组织在热加工过程中也可能发生析出。对 TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5} 合金进行了热机械处理,发现合金在热锻及 1000 °C 退火 2 h 后均匀析出 HCP 第二相^[126]。

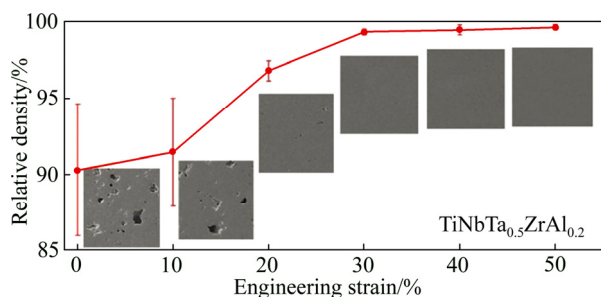


图 20 粉末冶金 TiNbTaZrAl 合金在热压过程中的组织演变^[137]

Fig. 20 Microstructural evolution of PM TiNbTaZrAl alloy during hot compression^[137]

综上所述可知,采用粉末冶金工艺可制备平衡与非平衡态的高熵合金,所制备的材料具备晶粒细小、成分均匀、元素固溶度高、力学性能优异等系列特点。但目前高熵合金粉末的制备仍具有一定局限,例如雾化法难以制备难熔高熵合金粉末,机械合金化法难以制备高活性、高延性粉末等。此外,为了进一步调整高熵合金的组织,优化力学性能,必须采用后续热

机械处理。

3 粉末冶金高熵合金及复合材料

3.1 FeCoCrNi 基高熵合金及其复合材料

FeCoCrNi 基高熵合金是目前研究最广泛的高熵成分体系。采用 SPS 工艺、粉末热挤压工艺制备的 FeCoCrNi 及 FeCoCrNiMn 合金成分均匀无偏析、组织细小,力学性能优于传统熔炼高熵合金,其显微组织如图 17 及图 21 所示^[122, 136]。为提高 FeCoCrNi 基高熵合金强度,作者采用粉末冶金工艺制备了 FeCoCrNi-Mo、FeCoCrNi-C 等高熵合金,研究了难熔元素及间隙元素对合金组织、性能及变形行为的影响^[140, 145]。基于中子衍射原位拉伸实验,发现粉末冶金 FeCoCrNiMo_{0.2} 高熵合金具有良好的拉伸强度及塑性,高抗拉强度主要来源于固溶强化和 σ 相粒子的第二相强化,而高拉伸塑性主要由于变形过程中纳米孪晶和微变形带的形成,如图 22 所示^[140]。另外,采用粉末热挤压制备了 Al_{0.5}CrFeCoNiC_{0.05} 高熵合金,研究了 Al 元素及 C 元素对其显微组织与力学性能的影响^[149]。研究发现其抗拉强度约为 1127 MPa,室温伸长率为 13%。Al_{0.5}CrFeCoNiC_{0.05} 高熵合金粉末由 FCC 相和 B2 相组成,而热挤压后 FeCoCrNiAl_{0.5}C_{0.05} 高熵合金复合材料的相结构为 FCC 基体、少量 BCC 相及 M₂₃C₆ 碳化物。合金中细小的第二相析出显著提高了其拉伸强度。

通过热机械处理可有效调控粉末冶金 FeCoCrNi 基高熵合金的组织与性能。如通过冷轧变形以及后续热处理,可调控 FeCoCrNi 合金中的粗细晶分布。研究表明,轧制态 CrFeCoNi 高熵合金试样经(600 °C, 60 min)、(750 °C, 10 min)和(900 °C, 10 min)退火处理后可使样品的平均晶粒尺寸分别降低至 3.19 μ m、

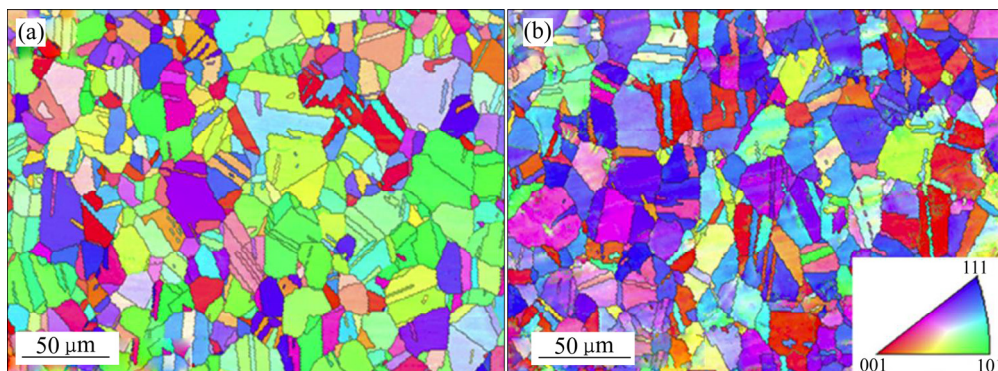


图 21 粉末冶金 FeCoCrNi 高熵合金棒材 EBSD 组织: (a) 轴向组织; (b) 径向组织^[122]

Fig. 21 EBSD analysis of PM FeCoCrNi alloys: (a) From axial direction; (b) From radial direction^[122]

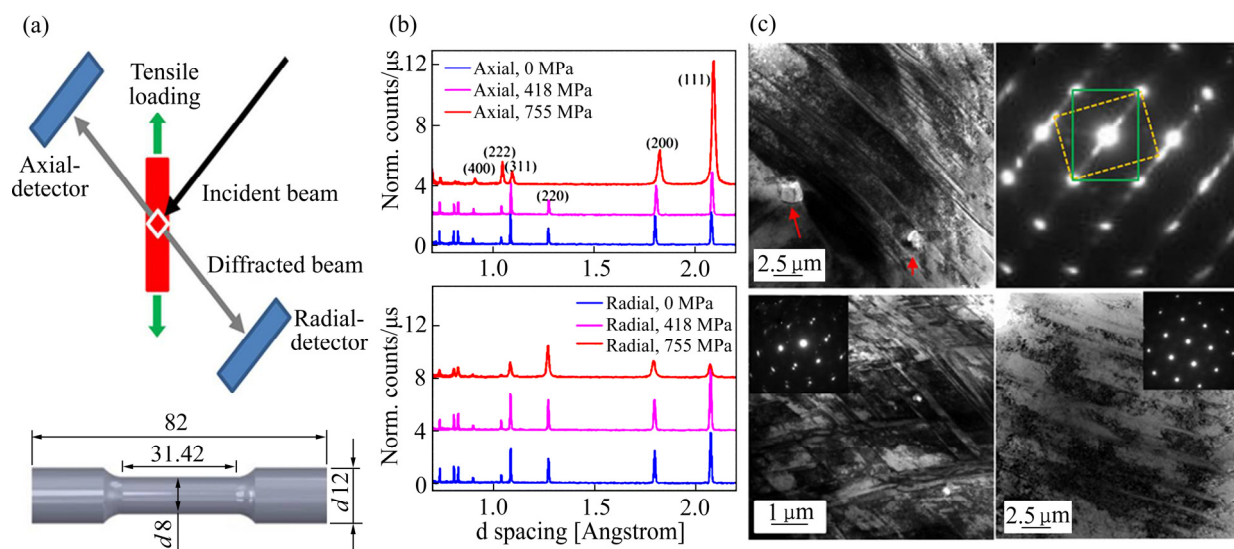


图 22 粉末冶金 FeCoCrNiMo_{0.2} 高熵合金: (a) 原位中子衍射实验方法; (b) 轴向和径向的衍射图谱, (c) 纳米孪晶和超微变形带的 TEM 图^[140]

Fig. 22 PM FeCoCrNiMo_{0.2} alloy: (a) Schematic diagram of in situ neutron diffraction; (b) Diffraction patterns; (c) TEM images of nano twins and micro-bands^[140]

3.72 μm 和 10.5 μm 。600 $^{\circ}\text{C}$ 、60 min 退火处理样品出现双晶粒尺度结构, 细晶含量约为 72%, 粗晶含量约为 28%。合金展现了很好的强塑性结合, 其室温拉伸屈服强度约为 881 MPa, 伸长率为 23.1%。在粉末冶金 FeCoCrNi 基高熵合金变形机制方面, 研究了 FeCoCrNi 高熵合金在高压扭转过程中的微观结构和显微硬度演变, 发现 FeCoCrNi 高熵合金的剧烈塑性变形诱发晶粒细化机制包括微观条带的细分和变形孪生^[150]。这种双重变形机制使合金发生显著的晶粒细化, 晶粒尺寸从原始样品的约 25 μm 细化至约 68 nm, 其细化机制如图 23 所示。WU 等^[151]还研究了 Mo 添加对粉末冶金

FeCoCrNi 高熵合金塑性变形机制的影响。发现, FeCoCrNiMo_{0.15} 高熵合金的常态扭转变形机制主要包括位错平面滑移和变形孪生。位错列、泰勒晶格和高密度位错墙在变形早期阶段占主导地位, 在变形后期产生变形孪晶和微观条带。常态扭转变形过程中位错滑移方式为平面滑移, 但是在极高的应变下可以启动交滑移, 从而形成位错胞结构。梯度分布的位错结构和变形孪晶都利于合金强度的提高。

FeCoCrNi 基高熵合金具有较好的室温塑性, 但其屈服强度较低。研究发现, 在常见的几种强化机制中, 第二相析出强化是高熵合金中最有效的强化方式^[152-154]。通过引入陶瓷相制备 FeCoCrNi 基高熵合金复合材料, 可解决 FeCoCrNi 基高熵合金强度不足的问题。但是, 采用传统熔炼方法制备 FeCoCrNi 基高熵合金复合材料存在组织分布不均匀、陶瓷相颗粒粗大等问题, 造成材料力学性能偏低^[155-156]。FU 等^[157]采用粉末冶金法制备了 TiB₂/TiNiFeCrCoAl 复合材料, 发现该材料具有细小均匀的陶瓷相, 且基体组织为单一的 FCC 结构; 所制备的高熵合金基复合材料比熔炼法具有更高的硬度和断裂韧性。ROGAL 等^[158]采用高能球磨及热等静压制备了 Al₂O₃/NiFeCrCoMn 复合材料, 氧化物颗粒尺寸为 30~150 nm, 与 NiFeCrCoMn 合金相比, 该复合材料屈服强度提高了 545 MPa, 抗拉强度从 1180 MPa 提高到 1600 MPa。SATHIYAMOORTHY 等^[159]采用高能球磨及 SPS 制备了纳米氧化物弥散强化 CoCrFeNi 基复合材料, 如图 24 所示。纳米氧化物

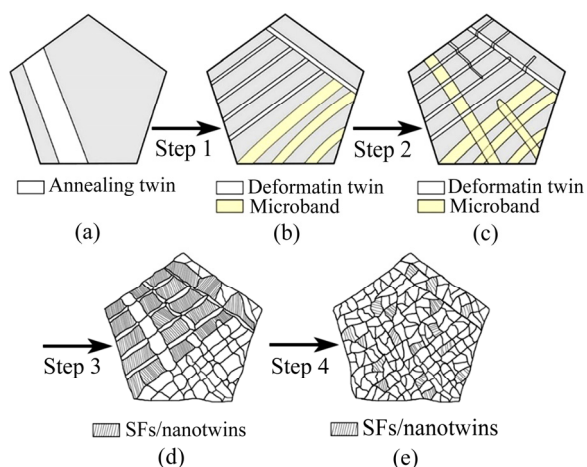


图 23 高压扭转导致粉末冶金 FeCoCrNi 合金晶粒细化的示意图^[150]

Fig. 23 Schematic of grain refining in PM FeCoCrNi alloy during HPT^[150]

在复合材料中主要分布在基体晶界上,在烧结及热处理过程中,氧化物对晶界迁徙起到了钉扎与阻碍作用,使合金获得了细小的显微组织。对其强化机制研究表明,合金受晶界强化影响较大,其抗拉强度得到了显著提升。YIM等^[160]采用SPS制备了TiC/CoCrFe-MnNi复合材料,研究发现复合材料在拉伸过程中具有更高的加工硬化率,从而获得更高的拉伸强度。TiC颗粒阻碍了位错运动,造成位错在陶瓷颗粒附近缠结,从而获得持续的加工硬化。

采用硬质颗粒增强CoCrFeNi基复合材料可显著提高其硬度与耐磨性。图25所示为作者研发的一种金刚石增强FeCoCrNiMo复合材料的制备工艺。将气雾

化FeCoCrNiMo合金粉末与金刚石粉末进行混合及球磨,并进行SPS实现致密化,制得金刚石/FeCoCrNiMo复合材料。研究表明,金刚石在950℃以下保持完整的晶型,和基体之间形成良好的冶金结合。复合材料的显微硬度和抗弯强度随着烧结温度的提高而增加,随金刚石含量的增加先升高后降低,在20%(质量分数)时最大,同时摩擦因数低至0.13。此外,作者通过球磨及SPS工艺制备了 $(\text{FeCoCrNi})_{1-x}(\text{WC})_x$ 系列复合材料,并研究了其摩擦性能^[161]。发现,材料由FCC基体、WC以及两种复杂的富Cr碳化物组成。其中WC尺寸约5μm。随着WC含量增大,复合材料的硬度逐渐增大。复合材料的摩擦性能如图26所示,随着WC

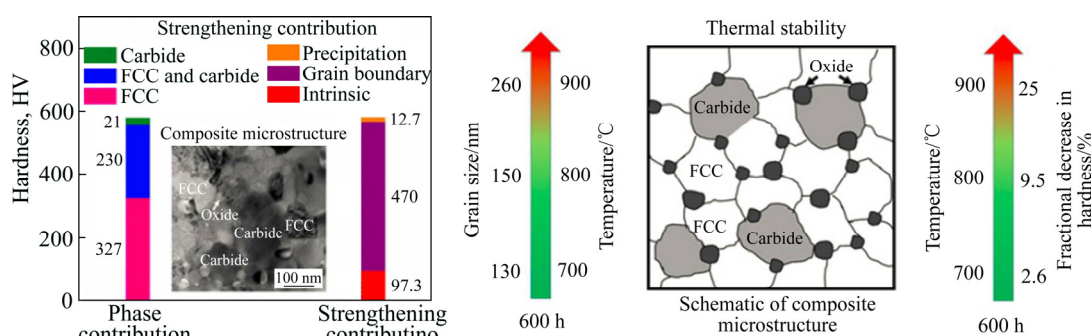


图24 纳米氧化物弥散强化CoCrFeNi基复合材料^[159]

Fig. 24 CoCrFeNi based composites strengthened by dispersive nano-oxides^[159]

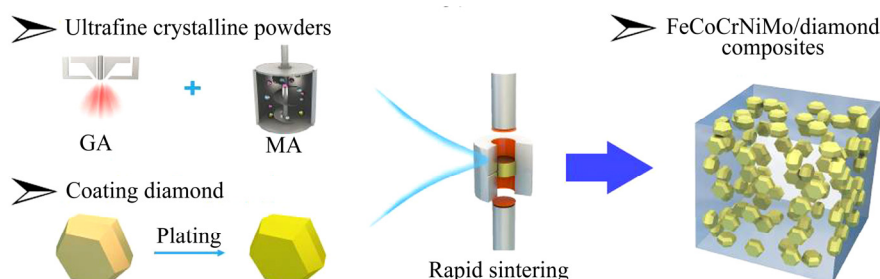


图25 金刚石增强FeCoCrNiMo复合材料制备示意图

Fig. 25 Schematic diagram of preparation process of diamond/FeCoCrNiMo composites

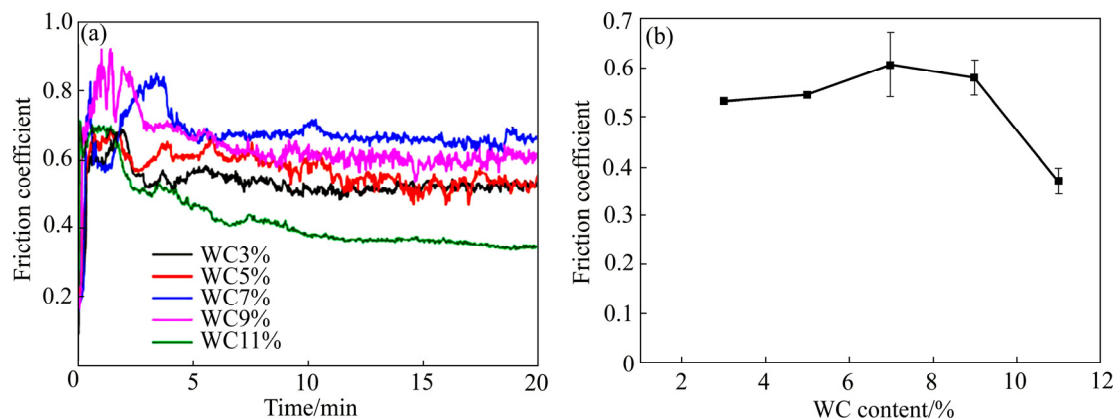


图26 WC/FeCoCrNi复合材料摩擦性能: (a) 摩擦因数与时间关系; (b) 摩擦因数与WC含量关系^[161]

Fig. 26 Friction properties of WC/FeCoCrNi composites: (a) Friction coefficient vs. time; (b) Friction coefficient vs. WC content^[161]

含量增大,摩擦因数先增大后降低,而磨损机制从粘着磨损逐渐向磨粒磨损转变。基于以上分析可知,调控 CoCrFeNi 基复合材料中的硬质相含量可有效控制材料的硬度与摩擦磨损性能。

3.2 难熔高熵合金及复合材料

难熔高熵合金由于组元熔点高,采用熔炼工艺制备时难以解决高熔点元素偏析问题。如熔炼态的 TaNbHfZrTi 合金中, Ta、Hf 元素偏聚在枝晶内, Ti 元素偏聚在枝晶间,即使在 1200 °C 高温下退火 24 h 仍无法实现组元的均匀分布^[48, 162]。组元的偏聚不仅造成合金性能不稳定,且降低了高熵合金的构型熵,对其结构的稳定性也有一定影响。粉末冶金方法可有效

解决成分偏析问题。采用粉末烧结工艺制备 TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5} 合金,其组织为 BCC 单相,各组元在合金中均匀分布,无偏析现象。该合金的 BCC 相不稳定,在热机械处理中,可析出 HCP 第二相,调控强度与塑性,如图 27 所示^[126]。另外,作者采用 SPS 制备了 TaNbVTi 难熔高熵合金,并对其强化机制进行了分析^[123]。研究表明该合金为 BCC 单相结构,室温下硬度为 510HV,屈服强度 1370 MPa,压缩塑性为 23%。随着压缩温度升高(700~1000 °C),该合金强度逐渐下降,同时塑性显著提升,在 1000 °C 下压缩合金具有 437 MPa 强度以及超过 40% 的塑性。固溶强化是该合金的主要强化机制,间隙元素 C 和 O 对强度提升也起到了显著作用。

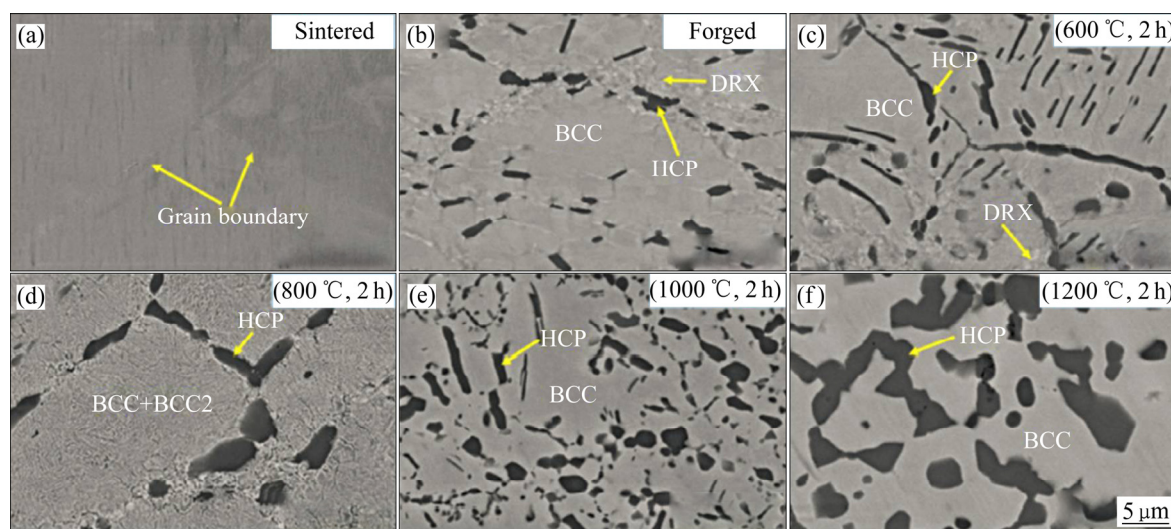


图 27 粉末冶金 TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5} 合金组织: (a) 烧结态组织; (b) 锻造态组织; (c)~(f) 不同温度退火组织^[126]

Fig. 27 Microstructures of PM TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5} alloy: (a) As-sintered; (b) As-forged; (c)~(f) Annealed at different temperatures^[126]

粉末冶金工艺同时也是制备难熔高熵合金基复合材料的有效方法。KANG 等^[132]通过 SPS 制备了原位生成 TiC 颗粒增强 WMoTaNbV 复合材料,其显微组织如图 28 所示。将 Ti 元素粉以及难熔金属碳化物粉混合,通过 Ti 与其它碳化物的反应,可原位生成 TiC 陶瓷相与 WMoTaNbV 固溶体相。复合材料中碳化物颗粒尺寸约 0.85 μm,基体晶粒尺寸约 1.8 μm。该复合材料在室温下具有超高的压缩强度(高于 3000 MPa),显著高于 TiC 陶瓷的强度(1790~2210 MPa)。但材料室温下非常脆,几乎没有塑性。随后,作者还通过 SPS 制备了 (HfZr)C/HfNbTaTiZr 复合材料,其力学性能如图 29 所示。复合材料在室温下压缩强度近 3000 MPa,同时具有一定的塑性。随着压缩温度升高,材料的压缩强度逐渐下降。在 800 °C 压缩时,材料具有较高的强度

(约 1400 MPa)以及良好的塑性(约 40%);但温度升高到 1200 °C 时,复合材料的强度下降到 100 MPa 左右。此时,材料性能与 HfNbTaTiZr 合金的高温强度接近,说明碳化物颗粒基本失去了增强作用^[83]。

从以上分析可知,粉末冶金高熵合金的研究已涵盖 FCC 型、BCC 型以及相应的复合材料。目前的研究主要集中在高熵合金成分及粉末冶金工艺对合金显微组织与力学性能的影响上,并逐步明晰了合金元素、间隙元素对高熵合金的相组成、第二相析出行为以及室温/高温力学性能的影响规律。总体而言,对于相同成分和显微组织的合金,采用粉末冶金方法完全可获得接近甚至优于铸造合金的力学性能。但是,粉末冶金高熵合金在工程应用方面的一些关键性能,如疲劳行为、高温蠕变行为等还缺乏系统深入的研究。

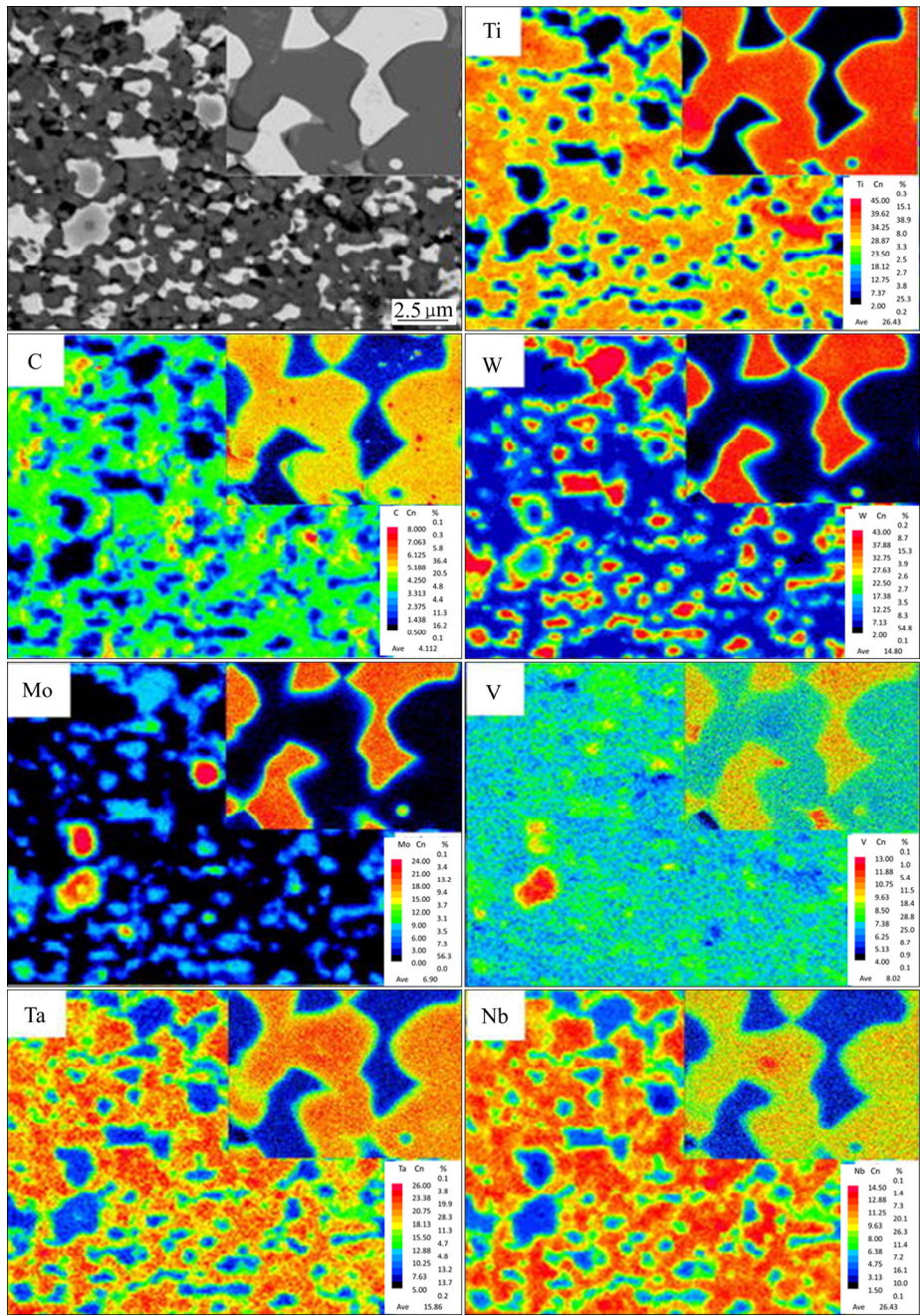


图 28 粉末冶金 TiC/WMoTaNbV 复合材料的显微组织^[163]

Fig. 28 Microstructures of TiC/WMoTaNbV composites^[163]

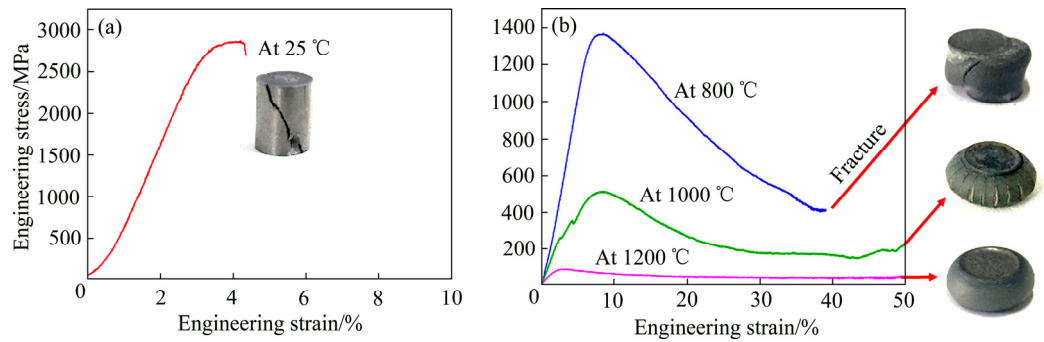


图 29 粉末冶金(HfZr)C/HfNbTaTiZr 复合材料的力学性能: (a) 室温压缩性能; (b) 高温压缩性能

Fig. 29 Mechanical properties of PM (HfZr)C/HfNbTaTiZr composites: (a) Compression properties at room temperature; (b) Compression properties at high temperatures

4 结论与展望

高熵合金独特的结构特点以及优异的力学性能、辐照性能及高温稳定性吸引着大量的研究者关注。经过十五年的发展,高熵合金的概念越来越完善,分类越来越合理。其研究范畴从最初的等摩尔比的单相固溶体合金,扩大到多组元双相、多相合金,再延伸到复杂组元合金。高熵合金的“四大效应”仍是目前研究其组织与力学性能的主要理论基础。高熵效应及缓慢扩散效应可显著影响合金的组织结构,晶格畸变效应及鸡尾酒效应可有效调控合金的力学性能。然而,尽管高熵合金领域已开发大量成分体系,其物理冶金学基础仍不够成熟。还需深入系统地研究高熵合金的固溶效应,明确高熵合金中不同元素的协同作用,并通过开发可靠的实验和计算热力学数据库,创造出在常规合金中难以获得的微结构及优异的性能。在高熵合金的设计与制备方面,目前仍以经验判据及铸造工艺为主,还需通过热力学参量、计算相图理论及模拟手段进行成分设计,并丰富新型制备工艺如增材制造、磁控溅射和定向凝固等,来有效、快速地制备高性能高熵合金。

粉末冶金工艺在制备高熵合金,特别是难熔高熵合金及高熵合金复合材料方面具有显著优势,所制备的材料具有成分均匀、组织细小、第二相弥散分布等优点,表现出了比传统铸造合金更佳的显微组织与力学性能。但是,粉末冶金高熵合金的成分设计更需考虑组元间的互溶性、混合焓、熔点差异等因素,避免制备过程形成端际固溶体、金属间化合物或者液相析出等问题。此外,粉末冶金高熵合金的高温结构稳定性、高温力学行为、循环载荷下的疲劳损伤行为以及贮能、磁性、催化等功能特性也需进一步研究。另外,粉末冶金在制备一些非平衡态高熵合金,如高熵金属间化合物及高熵非晶合金等方面也具有一定优势,开展这些方面的研究是对现有高熵合金体系的有力补充。采用增材制造技术使高熵合金具有特殊的位错结构和组织,从而赋予其更优异的性能,也是未来高熵合金基础理论和工程应用的研究热点。

REFERENCES

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, GAN J Y, CHIN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6: 299–303.
- [2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT A J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375-377: 213–218.
- [3] HUANG P K, YE H J W, SHUN T T, CHEN S K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6: 74–78.
- [4] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, CHANG E H, GEORGE E P, RITCHIE R O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345: 1153–1158.
- [5] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, RAABE D, TASAN C C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534: 227–230.
- [6] RAPHEL A, KUMARAN S, KUMAR K V, VARGHESE L. Oxidation and corrosion resistance of AlCoCrFeTi high entropy alloy[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4: 195–202.
- [7] TSAO T K, YE H A C, KUO C M, MURAKAMI H. High temperature oxidation and corrosion properties of high entropy superalloys[J]. *Entropy*, 2016, 18: 62.
- [8] BUTLER T M, CHAPUT K J, DIETRICH J R, SENKOV O N. High temperature oxidation behaviors of equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr refractory complex concentrated alloys (RCCAs)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 1004–1019.
- [9] GORR B, MILLER F, AZIM M, CHRIST H J, MILLER T, CHEN H, KAUFFMANN A, HEILMAIER M. High-temperature oxidation behavior of refractory high-entropy alloys: Effect of alloy composition[J]. *Oxidation of Metals*, 2017, 88: 339–349.
- [10] KAI W, CHENG F P, LIAO C Y, LI C C, HUANG R T, KAI J J. The oxidation behavior of the quinary FeCoNiCrSi_x high-entropy alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 210: 362–369.
- [11] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, GAO M C, DAHMEN K A, LIAW P K, LU Z P. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1–93.
- [12] MICHAEL C, YE H J W, PETER K, ZHANG Yong. High-entropy alloys: Fundamentals and applications[M]. New York: Springer, 2016.

- [13] GASKELL D R, LAUGHLIN D E. Introduction to the thermodynamics of materials: CRC press[J]. Mechanical Engineering, 2008, 7: 59–69.
- [14] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. Science China Materials, 2018, 61: 2–22.
- [15] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, JIAO Z B, WEI J, CAI J X, HAN X D, CHEN D, HU A, KAI J J, LU K, LIU Y, LIU C T. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J]. Science, 2018, 362: 933–937.
- [16] LI C, ZHAO M, LI J C, JIANG Q. B2 structure of high-entropy alloys with addition of Al[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104: 1–6.
- [17] WANG Q, MA Y, JIANG B, LI X, SHI Y, DONG C, LIAW P K. A cuboidal B2 nanoprecipitation-enhanced body-centered-cubic alloy $\text{Al}_{0.7}\text{CoCrFe}_2\text{Ni}$ with prominent tensile properties[J]. Scripta Materialia, 2016, 120: 85–89.
- [18] LAPLANCHE G, KOSTKA A, HORST O M, EGGELER G, GEORGE E P. Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2016, 118: 152–163.
- [19] DENG Y, TASAN C C, PRADEEP K G, SPRINGER H, KOSTKA A, RAABE D. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2015, 94: 124–133.
- [20] HECZEL A, HUANG Y, LANGDON T G, GUBICZA J. Investigation of lattice defects in a plastically deformed high-entropy alloy[J]. Materials Science Forum, 2017, 885: 74–79.
- [21] MANZONI A, SINGH S, DAOUD H, POPP R, V LKL R, GLATZEL U, WANDERKA N. On the path to optimizing the Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti high entropy alloy family for high temperature applications[J]. Entropy, 2016, 18: 104–116.
- [22] LIN C M, JUAN C C, CHANG C H, TSAI C W, YEH J W. Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory $\text{Al}_x\text{HfNbTaTiZr}$ alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624: 100–107.
- [23] FAN Y, MAKHLOUF M M. Precipitation strengthening in aluminum-zirconium-vanadium alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 725: 171–180.
- [24] 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.
- [25] TIAN L Y, WANG G, HARRIS J S, IRVING D L, ZHAO J, VITOS L. Alloying effect on the elastic properties of refractory high-entropy alloys[J]. Materials & Design, 2017, 114: 243–252.
- [26] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, CHUANG C P, LIAW P K. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18: 1758–1765.
- [27] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, MIRACLE D B. Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19: 698–706.
- [28] 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: 6043–6048.
- [29] YANG X, ZHANG Y, LIAW P K. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl_x high entropy alloys[J]. Procedia Engineering, 2012, 36: 292–298.
- [30] GUO N N, WANG L, LUO L S, LI X Z, SU Y Q, GUO J J, FU H Z. Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy[J]. Materials & Design, 2015, 81: 87–94.
- [31] WANG Y P, LI B S, REN M X, YANG C, FU H Z. Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 491: 154–158.
- [32] ZHAO Y J, QIAO J W, MA S G, GAO M C, YANG H J, CHEN M W, ZHANG Y. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy[J]. Materials & Design, 2016, 96: 10–15.
- [33] SOLER R, EVIRGEN A, YAO M, KIRCHLECHNER C, STEIN F, FEUERBACHER M, RAABE D, DEHM G. Microstructural and mechanical characterization of an equiatomic YGdTbDyHo high entropy alloy with hexagonal close-packed structure[J]. Acta Materialia, 2018, 156: 86–96.
- [34] YUSENKO K V, RIVA S, CARVALHO P A, YUSENKO M V, ARNABOLDI S, SUKHIKH A S, HANFLAND M, GROMILOV S A. First hexagonal close packed high-entropy alloy with outstanding stability under extreme conditions and electrocatalytic activity for methanol oxidation[J]. Scripta Materialia, 2017, 138: 22–27.
- [35] VRTNIK S, LUŽNIK J, KOŽELJ P, JELEN A, LUZAR J, JAGLIČIĆ Z, MEDEN A, FEUERBACHER M, DOLINŠEK J. Disordered ferromagnetic state in the Ce-Gd-Tb-Dy-Ho hexagonal high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 877–886.
- [36] ZHAO K, XIA X X, BAI H Y, ZHAO D Q, WANG W H.

- Room temperature homogeneous flow in a bulk metallic glass with low glass transition temperature[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98: 40–67.
- [37] LI H F, XIE X H, ZHAO K, WANG Y B, ZHENG Y F. In vitro and in vivo studies on biodegradable CaMgZnSrYb high entropy bulk metallic glass[J]. *Acta biomaterialia*, 2013, 9: 8561–8573.
- [38] LI Y, WEI Z, QI T. New soft magnetic Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(P, C, B)₂₅ high entropy bulk metallic glasses with large supercooled liquid region[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 25–31.
- [39] ZHOU N, JIANG S, HUANG T, QIN M, HU T, LUO J. Single-phase high-entropy intermetallic compounds (HEICs): Bridging high-entropy alloys and ceramics[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64: 856–864.
- [40] MA D, GRABOWSKI B, K RMANN F, NEUGEBAUER J, RAABE D. Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one[J]. *Acta Materialia*, 2015, 100: 90–97.
- [41] OTTO F, DLOUH A, PRADEEP K G, KUBĚNOV M, RAABE D, EGGELER G, GEORGE E P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2016, 112: 40–52.
- [42] AHMAD A S, SU Y, LIU S Y, ST HL K, WU Y D, HUI X D, RUETT U, GUTOWSKI O, GLAZYRIN K, LIERMANN H P, FRANZ H, WANG H, WANG X D, CAO Q P, ZHANG D X, JIANG J Z. Structural stability of high entropy alloys under pressure and temperature[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121: 1–11.
- [43] LI Z K, RMANN F, GRABOWSKI B, NEUGEBAUER J, RAABE D. Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity[J]. *Acta Materialia*, 2017, 136: 262–270.
- [44] ZHOU W, FU L M, LIU P, XU X D, CHEN B, ZHU G Z, WANG X D, SHAN A D, CHEN M W. Deformation stimulated precipitation of a single-phase CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2017, 85: 90–97.
- [45] COURRY F G, BUTLER T, CHAPUT K, SAVILLE A, COPLEY J, FOLTZ J, MASON P, CLARKE K, KAUFMAN M, CLARKE A. Phase equilibria, mechanical properties and design of quaternary refractory high entropy alloys[J]. *Materials and Design*, 2018, 155: 244–256.
- [46] NIENDORF T, WEGENER T, LI Z, RAABE D. Unexpected cyclic stress-strain response of dual-phase high-entropy alloys induced by partial reversibility of deformation[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 143: 63–67.
- [47] POULIA A, GEORGATIS E, MATHIOU C, KARANTZALIS A E. Phase segregation discussion in a Hf₂₅Zr₃₀Ti₂₀Nb₁₅V₁₀ high entropy alloy: The effect of the high melting point element[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210: 251–258.
- [48] SCHUH B, V LKER B, TODT J, SCHELL N, PERRI RE L, LI J, COUZINI J P, HOHENWARTER A. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties[J]. *Acta Materialia*, 2018, 142: 201–212.
- [49] HE J Y, LIU W H, WANG H, WU Y, LIU X J, NIEH T G, LU Z P. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system[J]. *Acta Materialia*, 2014, 62: 105–113.
- [50] GORSSE S, MIRACLE D B, SENKOV O N. Mapping the world of complex concentrated alloys[J]. *Acta Materialia*, 2017, 135: 177–187.
- [51] SONI V, SENKOV O N, GWALANI B, MIRACLE D B, BANERJEE R. Microstructural design for improving ductility of an initially brittle refractory high entropy alloy[J]. *Sci Rep*, 2018, 8: 1–10.
- [52] IKEUCHI D, KING D J M, LAWS K J, KNOWLES A J, AUGHTERSON R D, LUMPKIN G R, OBBARD E G. Cr-Mo-V-W: A new refractory and transition metal high-entropy alloy system[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 158: 141–145.
- [53] LONG Y, LIANG X, SU K, PENG H, LI X. A fine-grained NbMoTaWVCr refractory high-entropy alloy with ultra-high strength: Microstructural evolution and mechanical properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 780: 607–617.
- [54] NGUYEN V T, QIAN M, SHI Z, SONG T, HUANG L, ZOU J. Compositional design of strong and ductile (tensile) Ti-Zr-Nb-Ta medium entropy alloys (MEAs) using the atomic mismatch approach[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 742: 762–772.
- [55] LU Y, DONG Y, GUO S, JIANG L, KANG H, WANG T, WEN B, WANG Z, JIE J, CAO Z. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 1–5.
- [56] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448–511.
- [57] MACDONALD B E, FU Z, ZHENG B, CHEN W, LIN Y,

- CHEN F, ZHANG L, IVANISENKO J, ZHOU Y, HAHN H, LAVERNIA E J. Recent progress in high entropy alloy research[J]. JOM, 2017, 69: 2024–2031.
- [58] ZHANG Y. High-entropy materials: A brief introduction[M]. New York: Springer, 2019.
- [59] TAKEUCHI A. Recent Progress in alloy design for high entropy crystalline and BMGs[J]. Powder Powder Metallurgy, 2017, 63: 209–216.
- [60] CHATTOPADHYAY C, PRASAD A, MURTY B S. Phase prediction in high entropy alloys – A kinetic approach[J]. Acta Materialia, 2018, 153: 214–225.
- [61] YANG H H, TSAI W T, KUO J C, YANG C C. Solid/liquid interaction between a multicomponent FeCrNiCoMnAl high entropy alloy and molten aluminum[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509: 8176–8182.
- [62] KING D J M, MIDDLEBURGH S C, MCGREGOR A G, CORTIE M B. Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2016, 104: 172–179.
- [63] YE Y F, WANG Q, LU J, LIU C T, YANG Y. Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule[J]. Scripta Materialia, 2015, 104: 53–55.
- [64] YEH J W. Recent progress in high entropy alloys[J]. Ann Chim Sci Mat, 2006, 31: 633–648.
- [65] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61: 4887–4897.
- [66] MELNICK A B, SOOLSHENKO V K. Thermodynamic design of high-entropy refractory alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 223–227.
- [67] DĄBROWA J, ZAJUSZ M, KUCZA W, CIEŚLAK G, BERENT K, CZEPE T, KULIK T, DANIELEWSKI M. Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 783: 193–207.
- [68] QIU S, MIAO N, ZHOU J, GUO Z, SUN Z. Strengthening mechanism of aluminum on elastic properties of NbVTiZr high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2018, 92: 7–14.
- [69] XU S, ZHOU C, LIU Y, LIU B, LI K. Microstructure and mechanical properties of Ti-15Mo-xTiC composites fabricated by in-situ reactive sintering and hot swaging[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 738: 188–196.
- [70] COURY F G, KAUFMAN M, CLARKE A J. Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2019, 175: 66–81.
- [71] LEE C, SONG G, GAO M C, FENG R, CHEN P, BRECHTL J, CHEN Y, AN K, GUO W, POPLAWSKY J D, LI S, SAMAEI A T, CHEN W, HU A, CHOO H, LIAW P K. Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 160: 158–172.
- [72] LONG Y, SU K, ZHANG J, LIANG X, PENG H, LI X. Enhanced strength of a mechanical alloyed NbMoTaWVTi refractory high entropy alloy[J]. Materials (Basel), 2018, 11: 669–676.
- [73] NGUYEN V T, QIAN M, SHI Z, SONG T, HUANG L, ZOU J. A novel quaternary equiatomic Ti-Zr-Nb-Ta medium entropy alloy (MEA)[J]. Intermetallics, 2018, 101: 39–43.
- [74] 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: 534–538.
- [75] RANGANATHAN S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails[J]. Current science, 2003, 85: 1404–1406.
- [76] KAO Y F, CHEN T J, CHEN S K, YEH J W. Microstructure and mechanical property of as-cast,-homogenized, and-deformed $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488: 57–64.
- [77] COUZINIE J P, SENKOV O N, MIRACLE D B, DIRRAS G. Comprehensive data compilation on the mechanical properties of refractory high-entropy alloys[J]. Data Brief, 2018, 21: 1622–1641.
- [78] HUANG H, WU Y, HE J, WANG H, LIU X, AN K, WU W, LU Z. Phase-transformation ductilization of brittle high-entropy alloys via metastability engineering[J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1–7.
- [79] JIANG S, WANG H, WU Y, LIU X, CHEN H, YAO M, GAULT B, PONGE D, RAABE D, HIRATA A, CHEN M, WANG Y, LU Z. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation[J]. Nature, 2017, 544: 460–464.
- [80] SHAO C W, ZHANG P, ZHU Y K, ZHANG Z J, PANG J C, ZHANG Z F. Improvement of low-cycle fatigue resistance in TWIP steel by regulating the grain size and distribution[J]. Acta Materialia, 2017, 134: 128–142.
- [81] 蒋淑英, 林志峰, 许红明. 铸态和退火态 $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$ 高熵合金的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(2): 326–333.
- JIANG Shu-ying, LIN Zhi-feng, XU Hong-ming. Microstructure and properties of as-cast and annealed $Al_{0.5}CoCrFeNiTi_{0.5}$ high-entropy alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(2): 326–333.

- [82] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰. Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 AlFeCrCoCu-X 高熵合金组织与高温氧化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 103–110.
- XIE Hong-bo, LIU Gui-zhong, GUO Jing-jie. Effects of Mn, V, Mo, Ti, Zr elements on microstructure and high temperature oxidation performance of AlFeCrCoCu-X high-entropy alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 103–110.
- [83] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, MEISENKOTHE F, MIRACLE D B, WOODWARD C F. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47: 4062–4074.
- [84] JUAN C C, TSAI M H, TSAI C W, LIN C M, WANG W R, YANG C C, CHEN S K, LIN S J, YEH J W. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2015, 62: 76–83.
- [85] WU Y D, CAI Y H, WANG T, SI J J, ZHU J, WANG Y D, HUI X D. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties[J]. Materials Letters, 2014, 130: 277–280.
- [86] MA S G, ZHANG S F, QIAO J W, WANG Z H, GAO M C, JIAO Z M, YANG H J, ZHANG Y. Superior high tensile elongation of a single-crystal CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy by Bridgman solidification[J]. Intermetallics, 2014, 54: 104–109.
- [87] DAOUD H M, MANZONI A, V LKL R, WANDERKA N, GLATZEL U. Microstructure and tensile behavior of Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃(at.%) high-entropy alloy[J]. Jom, 2013, 65: 1805–1814.
- [88] NG C, GUO S, LUAN J, WANG Q, LU J, SHI S, LIU C T. Phase stability and tensile properties of Co-free Al_{0.5}CrCuFeNi₂ high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 584: 530–537.
- [89] KUZNETSOV A V, SHAYSULTANOV D G, STEPANOV N D, SALISHCHEV G A, SENKOV O N. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 533: 107–118.
- [90] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C H, BEI H, EGGELER G, GEORGE E P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61: 5743–5755.
- [91] ZADDACH A J, SCATTERGOOD R O, KOCH C C. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 636: 373–378.
- [92] GALI A, GEORGE E P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2013, 39: 74–78.
- [93] NAGASE T, RACK P D, NOH J H, EGAMI T. In-situ TEM observation of structural changes in nano-crystalline CoCrCuFeNi multicomponent high-entropy alloy (HEA) under fast electron irradiation by high voltage electron microscopy (HVEM)[J]. Intermetallics, 2015, 59: 32–42.
- [94] XIA S Q, YANG X, YANG T F, LIU S, ZHANG Y. Irradiation Resistance in Al_xCoCrFeNi High Entropy Alloys[J]. JOM, 2015, 67: 2340–2344.
- [95] JIN K, BEI H, ZHANG Y. Ion irradiation induced defect evolution in Ni and Ni-based FCC equiatomic binary alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 471: 193–199.
- [96] JIN K, LU C, WANG L M, QU J, WEBER W J, ZHANG Y, BEI H. Effects of compositional complexity on the ion-irradiation induced swelling and hardening in Ni-containing equiatomic alloys[J]. Scripta Materialia, 2016, 119: 65–70.
- [97] LU C, NIU L, CHEN N, JIN K, YANG T, XIU P, ZHANG Y, GAO F, BEI H, SHI S. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys[J]. Nature Communications, 2016, 7: 1–8.
- [98] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, BEI H, EGGELER G, GEORGE E P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61: 5743–5755.
- [99] ZHANG Z, MAO M M, WANG J, GLUDOVATZ B, ZHANG Z, MAO S X, GEORGE E P, YU Q, RITCHIE R O. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi[J]. Nature Communications, 2015, 6: 1–8.
- [100] WANG Z, BAKER I, CAI Z, CHEN S, POPLAWSKY J D, GUO W. The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr₆ high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 120: 228–239.
- [101] WU W, NI S, LIU Y, SONG M. Effects of cold rolling and subsequent annealing on the microstructure of a HfNbTaTiZr high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Research, 2016, 31: 3815–3823.
- [102] ZADDACH A, NIU C, KOCH C, IRVING D. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy[J]. JOM, 2013, 65: 1780–1789.

- [103] YU P F, CHENG H, ZHANG L J, ZHANG H, JING Q, MA M Z, LIAW P K, LI G, LIU R P. Effects of high pressure torsion on microstructures and properties of an $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 655: 283–291.
- [104] LIU J, CHEN C, XU Y, WU S, WANG G, WANG H, FANG Y, MENG L. Deformation twinning behaviors of the low stacking fault energy high-entropy alloy: An in-situ TEM study[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 137: 9–12.
- [105] LI N, WANG J, WANG Y Q, SERRUYS Y, NASTASI M, MISRA A. Incoherent twin boundary migration induced by ion irradiation in Cu[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113: 508–523.
- [106] WANG J, LI N, ANDEROGLU O, ZHANG X, MISRA A, HUANG J Y, HIRTH J P. Detwinning mechanisms for growth twins in face-centered cubic metals[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 2262–2270.
- [107] WANG J, ANDEROGLU O, HIRTH J P, MISRA A, ZHANG X. Dislocation structures of $\Sigma 3 \{112\}$ twin boundaries in face centered cubic metals[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 607–610.
- [108] LU K, LU L, SURESH S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale[J]. *Science*, 2009, 324: 349–352.
- [109] ZHAO Y H, BINGERT J F, LIAO X Z, CUI B Z, HAN K, SERGUEEVA A V, MUKHERJEE A K, VALIEV R Z, LANGDON T G, ZHU Y T. Simultaneously increasing the ductility and strength of ultra-fine-grained pure copper[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 2949–2953.
- [110] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, RAABE D, TASAN C C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534: 227–230.
- [111] LI Z, TASAN C C, PRADEEP K G, RAABE D. A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior[J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 323–335.
- [112] MIAO J, SLONE C E, SMITH T M, NIU C, BEI H, GHAZISAEIDI M, PHARR G M, MILLS M J. The evolution of the deformation substructure in a Ni-Co-Cr equiatomic solid solution alloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 132: 35–48.
- [113] LIN Q, LIU J, AN X, WANG H, ZHANG Y, LIAO X. Cryogenic-deformation-induced phase transformation in an FeCoCrNi high-entropy alloy[J]. *Materials Research Letters*, 2018, 6: 236–243.
- [114] 杨晓宁, 邓伟林, 黄晓波, 田林海. 高熵合金制备方法进展[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(22): 30–33.
- YANG Xiao-ning, DENG Wei-lin, HUANG Xiao-bo, TIAN Lin-hai. Research on preparation methods of high-entropy alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(22): 30–33.
- [115] 蒋 烨, 陈 可, 王 伟. 机械合金化法制备 AlCoNiFeCr 高熵合金涂层[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(9): 1784–1790.
- JIANG Ye, CHEN Ke, WANG Wei. Preparation of AlCoNiFeCr high entropy alloy coating by mechanical alloying[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(9): 1784–1790.
- [116] SENKOV O N, GORSSE S, MIRACLE D B. High temperature strength of refractory complex concentrated alloys[J]. *Acta Materialia*, 2019, 175: 394–405.
- [117] ZHANG H, PAN Y, HE Y Z. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Materials & Design*, 2011, 32: 1910–1915.
- [118] DENG H W, XIE Z M, ZHAO B L, WANG Y K, WANG M M, YANG J F, ZHANG T, XIONG Y, WANG X P, FANG Q F, LIU C S. Tailoring mechanical properties of a CoCrNi medium-entropy alloy by controlling nanotwin-HCP lamellae and annealing twins[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 744: 241–246.
- [119] SUN S J, TIAN Y Z, LIN H R, DONG X G, WANG Y H, ZHANG Z J, ZHANG Z F. Enhanced strength and ductility of bulk CoCrFeMnNi high entropy alloy having fully recrystallized ultrafine-grained structure[J]. *Materials & Design*, 2017, 133: 122–127.
- [120] QIU X W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 555: 246–249.
- [121] YUHU F, YUNPENG Z, HONGYAN G, HUIMIN S, LI H. AlNiCrFe_xMo_{0.2}CoCu high entropy alloys prepared by powder metallurgy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42: 1127–1129.
- [122] LIU B, WANG J, LIU Y, FANG Q, WU Y, CHEN S, LIU C T. Microstructure and mechanical properties of equimolar FeCoCrNi high entropy alloy prepared via powder extrusion[J]. *Intermetallics*, 2016, 75: 25–30.
- [123] GUO W, LIU B, LIU Y, LI T, FU A, FANG Q, NIE Y. Microstructures and mechanical properties of ductile NbTaTiV refractory high entropy alloy prepared by powder metallurgy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 776: 428–436.
- [124] FU Z, CHEN W, WEN H, ZHANG D, CHEN Z, ZHENG B, ZHOU Y, LAVERNIA E J. Microstructure and strengthening

- mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{17.5}$ high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 107: 59–71.
- [125] CAO Y K, LIU Y, LIU B, ZHANG W D, WANG J W, DU M. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(7): 1476–1483.
- [126] CAO Y, LIU Y, LI Y, LIU B, WANG J, DU M, LIU R. Precipitation strengthening in a hot-worked $\text{TiNbTa}_{0.5}\text{ZrAl}_{0.5}$ refractory high entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2019, 246: 186–189.
- [127] VARALAKSHMI S, KAMARAJ M, MURTY B S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 460: 253–257.
- [128] VARALAKSHMI S, KAMARAJ M, MURTY B S. Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2010, 527: 1027–1030.
- [129] VARALAKSHMI S, RAO G A, KAMARAJ M, MURTY B S. Hot consolidation and mechanical properties of nanocrystalline equiatomic AlFeTiCrZnCu high entropy alloy after mechanical alloying[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45: 5158–5163.
- [130] ZHANG K B, FU Z Y, ZHANG J Y, WANG W M. Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 495: 33–38.
- [131] FANG S, CHEN W, FU Z. Microstructure and mechanical properties of twinned $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeNiCo}_{0.3}\text{C}_{0.2}$ high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. *Materials & Design*, 2014, 54: 973–979.
- [132] KANG B, LEE J, RYU H J, HONG S H. Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 712: 616–624.
- [133] FU Z, CHEN W, WEN H, CHEN Z, LAVERNIA E J. Effects of Co and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a high-entropy $\text{Al}_{0.6}\text{NiFeCrCo}$ alloy prepared by powder metallurgy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646: 175–182.
- [134] YANG M, DAI Y, SONG C, ZHAI Q. Microstructure evolution of grey cast iron powder by high pressure gas atomization[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210: 351–355.
- [135] LUKAC F, DUDR M, MUSALEK R, KLECKA J, CINERT J, CIZEK J, CHRASKA T, CIZEK J, MELIKHOVA O, KURIPLACH J, ZYKA J, MALEK J. Spark plasma sintering of gas atomized high-entropy alloy HfNbTaTiZr [J]. *Journal of Materials Research*, 2018: 1–11.
- [136] LIU Y, WANG J, FANG Q, LIU B, WU Y, CHEN S. Preparation of superfine-grained high entropy alloy by spark plasma sintering gas atomized powder[J]. *Intermetallics*, 2016, 68: 16–22.
- [137] Y CAO Y L, B LIU, W ZHANG. Precipitation behavior during hot deformation of powder metallurgy Ti-Nb-Ta-Zr-Al high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2018, 100: 95–103.
- [138] YADAV S, SARKAR S, AGGARWAL A, KUMAR A, BISWAS K. Wear and mechanical properties of novel $(\text{CuCrFeTiZn})_{100-x}\text{Pb}_x$ high entropy alloy composite via mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. *Wear*, 2018, 410/411: 93–109.
- [139] DIRRAS G, GUBICZA J, HECZEL A, LILENSTEN L, COUZINI J P, PERRI RE L, GUILLOT I, HOCINI A. Microstructural investigation of plastically deformed $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$ high entropy alloy by X-ray diffraction and transmission electron microscopy[J]. *Materials Characterization*, 2015, 108: 1–7.
- [140] CAI B, LIU B, KABRA S, WANG Y, YAN K, LEE P D, LIU Y. Deformation mechanisms of Mo alloyed FeCoCrNi high entropy alloy: In situ neutron diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2017, 127: 471–480.
- [141] MURR L E, MARTINEZ E, AMATO K N, GAYTAN S M, HERNANDEZ J, RAMIREZ D A, SHINDO P W, MEDINA F, WICKER R B. Fabrication of metal and alloy components by additive manufacturing: Examples of 3D materials science[J]. *Journal of Materials Research and technology*, 2012, 1: 42–54.
- [142] BRIF Y, THOMAS M, TODD I. The use of high-entropy alloys in additive manufacturing[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 99: 93–96.
- [143] LI R, NIU P, YUAN T, CAO P, CHEN C, ZHOU K. 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.
- [144] ZHOU R, LIU Y, ZHOU C, LI S, WU W, SONG M, LIU B, LIANG X, LIAW P K. Microstructures and mechanical properties of C-containing FeCoCrNi high-entropy alloy

- fabricated by selective laser melting[J]. *Intermetallics*, 2018, 94: 165–171.
- [145] WANG J, LIU Y, LIU B, WANG Y, CAO Y, LI T, ZHOU R. Flow behavior and microstructures of powder metallurgical CrFeCoNiMo_{0.2} high entropy alloy during high temperature deformation[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 689: 233–242.
- [146] NAYAN N, SINGH G, MURTY S V S N, JHA A K, PANT B, GEORGE K M, RAMAMURTY U. Hot deformation behaviour and microstructure control in AlCrCuNiFeCo high entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2014, 55: 145–153.
- [147] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, YURCHENKO N Y, ZHEREBTSOV S V, LADYGIN A N, SALISHCHEV G A, TIKHONOVSKY M A. High temperature deformation behavior and dynamic recrystallization in CoCrFeNiMn high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 636: 188–195.
- [148] CAO Y, ZENG F, LIU B, LIU Y, LU J, GAN Z, TANG H. Characterization of fatigue properties of powder metallurgy titanium alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 654: 418–425.
- [149] WANG J, LIU B, LIU C T, LIU Y. Strengthening mechanism in a high-strength carbon-containing powder metallurgical high entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2018, 102: 58–64.
- [150] WU W, NI S, LIU Y, LIU B, SONG M. Amorphization at twin-twin intersected region in FeCoCrNi high-entropy alloy subjected to high-pressure torsion[J]. *Materials Characterization*, 2017, 127: 111–115.
- [151] WU W, WEI B, NI S, LIU Y, SONG M. Mechanisms for nucleation and propagation of incoherent twins in a CoCrFeNiMo_{0.15} high-entropy alloy subject to cold rolling and annealing[J]. *Intermetallics*, 2018, 96: 104–110.
- [152] HE J Y, WANG H, HUANG H L, XU X D, CHEN M W, WU Y, LIU X J, NIEH T G, AN K, LU Z P. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 187–196.
- [153] LIU W H, YANG T, LIU C T. Precipitation hardening in CoCrFeNi-based high entropy alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 210: 2–11.
- [154] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, PANINA E S, TIKHONOVSKY M A, ZHEREBTSOV S V. Precipitation-strengthened refractory Al_{0.5}CrNbTi₂V_{0.5} high entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2017, 188: 162–164.
- [155] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, TIKHONOVSKY M A, SALISHCHEV G A. Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 687: 59–71.
- [156] FAN Q C, LI B S, ZHANG Y. The microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al_xCu_y high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 598: 244–250.
- [157] FU Z, KOC R. Ultrafine TiB₂-TiNiFeCrCoAl high-entropy alloy composite with enhanced mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 702: 184–188.
- [158] ROGAL Ł, KALITA D, LITYNSKA-DOBRZYNSKA L. CoCrFeMnNi high entropy alloy matrix nanocomposite with addition of Al₂O₃[J]. *Intermetallics*, 2017, 86: 104–109.
- [159] SATHIYAMOORTHY P, BASU J, KASHYAP S, PRADEEP K G, KOTTADA R S. Thermal stability and grain boundary strengthening in ultrafine-grained CoCrFeNi high entropy alloy composite[J]. *Materials & Design*, 2017, 134: 426–433.
- [160] YIM D, SATHIYAMOORTHY P, HONG S J, KIM H S. Fabrication and mechanical properties of TiC reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy composite by water atomization and spark plasma sintering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 389–396.
- [161] ZHOU R, CHEN G, LIU B, WANG J, HAN L, LIU Y. Microstructures and wear behaviour of (FeCoCrNi)_{1-x}(WC)_x high entropy alloy composites[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 75: 56–62.
- [162] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, ZHEREBTSOV S V, TIKHONOVSKY M A, SALISHCHEV G A. Aging behavior of the HfNbTaTiZr high entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2018, 211: 87–90.
- [163] LIU B, WANG J, CHEN J, FANG Q, LIU Y. Ultra-high strength TiC/refractory high-entropy-alloy composite prepared by powder metallurgy[J]. *JOM*, 2017, 69: 651–656.

Progress of powder metallurgical high entropy alloys

LIU Yong, CAO Yuan-kui, WU Wen-qian, SONG Min, ZHANG Wei, LIU Bin

(State Key Lab of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: High entropy alloys (HEA) are a novel kind of materials based on four or five (or more) metallic elements with near equal atomic ratio, which are also called compositional complex alloys (CCAs). High entropy alloys have novel properties compared with conventional alloys, such as high strength and toughness, excellent corrosion resistance and radiation resistance, due to the multi-principal element compositions. However, the homogeneity of microstructures and the control of crystal defects are difficult for high entropy alloy ingots. Compared with casting, powder metallurgy (PM) is a much better way to prepare HEAs with homogeneous compositions and fine microstructures. In this paper, the basic characteristics of HEAs were introduced firstly, and then, the PM methods, such as fabrication of powders, densification technologies and near-net shaping methods, for HEAs were summarized. Subsequently, the relationship of microstructures and properties of PM HEAs were discussed. Finally, some suggestions and prospects on compositional design, optimization of properties and engineering applications for PM HEAs were provided.

Key words: high entropy alloy; powder metallurgy; microstructure; mechanical property

Foundation item: Project(51625404) supported by the National Natural Science Funds for Distinguished Young Scholar of China; Project(51671217) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-06-28; **Accepted date:** 2019-08-22

Corresponding author: LIU Yong; Tel: +86-731-88836939; E-mail: yonliu@csu.edu.cn

(编辑 王 超)