



高熵合金低温性能及低温处理研究进展

李可然, 王东亮, 邓磊, 金俊松, 龚攀, 王新云

(华中科技大学 材料与科学学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 高熵合金由于其独特的多主元原子组成, 具有与一般合金不同的微观结构和优异性能, 是一种优良的结构工程材料。研究发现, 不同于传统合金材料, 随着温度的降低, 高熵合金普遍保持优良的物理和力学性能, 部分性能甚至还得到了提高, 这使得高熵合金成为一种潜在的可应用于极端低温环境中的低温材料。低温处理作为热处理的延伸, 在钢铁和有色金属中获得了广泛应用, 近期研究发现低温处理对高熵合金同样具有效果。本文综述了高熵合金低温条件下的物理和力学性能变化, 揭示了深冷处理及结合热处理和加工工艺的低温处理对高熵合金性能的作用机制, 总结了高熵合金低温下获得优异性能的原理, 以及低温处理对高熵合金组织结构的影响, 并对高熵合金低温性能和低温处理的未来研究方向进行展望。

关键词: 高熵合金; 低温; 物理性能; 力学性能; 低温处理

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1237-17

中图分类号: TG139

文献标志码: A

引文格式: 李可然, 王东亮, 邓磊, 等. 高熵合金低温性能及低温处理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1237-1253. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36758

LI Ke-ran, WANG Dong-liang, DENG Lei, et al. Research progress of low temperature performance and cryogenic treatment of high entropy alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1237-1253. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36758

高熵合金是指每种元素的摩尔分数均在5%到35%之间, 元素种类一般大于或等于五种的合金^[1]。传统合金一般只具有单一主元元素, 而高熵合金由多种主元元素以近乎等摩尔比的形式混合而成, 呈现出许多不同于传统合金的性能。由于多主元组成导致的晶格畸变效应使高熵合金具有较高的强度和硬度, 迟滞扩散效应使高熵合金具有较稳定的相结构和热力学性能, 表现出优异的高温性能, 高熵合金还在耐腐蚀、耐磨性上表现出色^[2-3]。

随着科技的发展, 极地科考、高温超导、航空航天、液氮治疗等方面对低温材料提出了更高的要求, 需要在低温下保有服役需求的优良的物理性能, 同时拥有优异综合力学性能的材料。然而, 随

着温度的降低, 位错的运动变得困难, 大部分合金的塑性随着温度的降低而下降。温度低于合金韧脆转变温度时, 合金极易发生脆性失效。高熵合金拥有多种主元元素, 具有高熵效应, 此外主元元素之间原子尺寸的差异使高熵合金晶格中具有普遍的晶格畸变, 具有不同于传统合金的微观结构。低温条件下高熵合金普遍保持了优良的物理性能, 同时具有高强度和高延展性, 部分高熵合金的塑韧性相较室温条件甚至有不同程度的提高。

低温条件下, 传统合金的性能发生变化, 难以继续满足服役需求, 高熵合金则保持了其优良的物理力学性能, 这种特性吸引了研究人员的目光。本文作者综述了低温下高熵合金性能的改变, 和低温

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51725504)

收稿日期: 2021-06-16; **修订日期:** 2021-09-19

通信作者: 龚攀, 副教授, 博士; 电话: 027-87543491; E-mail: pangong@hust.edu.cn

处理及低温加工对高熵合金性能的优化效果。

1 低温下高熵合金的物理性能

1.1 低温下高熵合金磁性

目前,高熵合金磁性方面的研究侧重于软磁性能。饱和磁化强度、磁导率、矫顽力是软磁材料的三大重要参数,软磁材料需要较小的矫顽力、较高的饱和磁化强度和磁导率以适应工作需求。随着温度的降低,由于磁有序度增加,材料的饱和磁化强度普遍增加,磁导率变化很小,矫顽力的变化则在不同材料中区别很大。传统软磁材料有电磁纯铁、硅钢片、铁氧体等,其中广泛应用的电磁纯铁DT4的矫顽力随着温度的降低而明显升高,由室温到液氮温度的矫顽力增幅为106%^[4]。对于需要反复磁化退磁的软磁材料而言,矫顽力的升高意味着工作过程中用于退磁过程的功率消耗大幅增加。经过成分设计和合适的制备工艺,可以获得随温度降低矫顽力增幅较小的高熵合金软磁材料。

当前研究中,磁性高熵合金的成分以铁磁性元素Fe、Co、Ni和顺磁性元素Al为主,辅以部分过渡族金属元素或逆磁性元素。通过合理的成分设计,高熵合金可以获得更好的磁性能。BAZZI等^[5]分析已有研究中 $\text{FeCoNiAl}_x\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 0.8$)高熵合金,发现高熵合金中FCC相含量越高,矫顽力越低;他们选择 $x=0.375$ 的元素组成制备过饱和FCC相纳米晶 $\text{FeCoNiAl}_{0.375}\text{Si}_{0.375}$,研究其低温下性能,并与原子纳米晶FeCoNi的矫顽力进行比较。如图1所示,由纳米晶 $\text{FeCoNiAl}_{0.375}\text{Si}_{0.375}$ 磁化强度和外加磁场关系曲线可知,在温度从300 K下降至60 K时,矫顽力仅增加1.1%,而纳米晶结构的FeCoNi的矫顽力在温度从300 K下降至60 K时增加了40%。这表明添加的Al和Si使生成合金的矫顽力对低温相对不敏感。传统软磁合金中也有添加Si和Al的铁硅铝合金,该成分合金具有较好的温度稳定性和较低的矫顽力,含有这两种成分的高熵合金也具有这种良好性能。

通过调整成分可控制高熵合金的组织分布,从而获得更好的磁性能。CHAUDHARY等^[6]在FeCoNiCr中加入非磁性Cu元素后,获得了拥有更高低温饱和磁化强度和更高居里温度 T_c 的高熵合

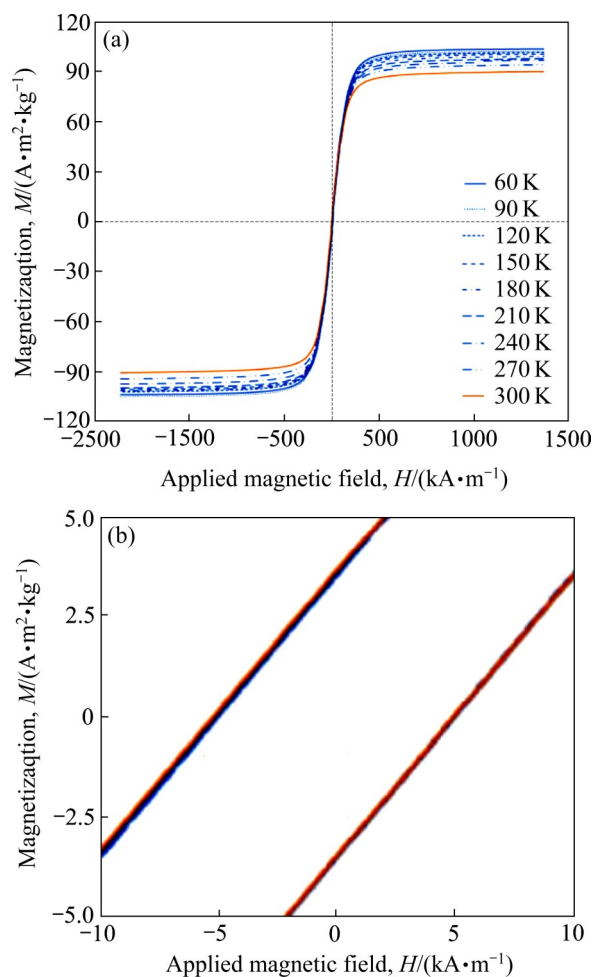


图1 纳米晶 $\text{FeCoNiAl}_{0.375}\text{Si}_{0.375}$ 合金粉末在300 K到60 K不同温度下的磁化强度(M)和外加磁场(H)的关系曲线^[5]

Fig. 1 Magnetization(M) vs applied magnetic field(H) at diverse temperatures (T) from 300 K to 60 K of the as-fabricated nanocrystalline $\text{FeCoNiAl}_{0.375}\text{Si}_{0.375}$ alloy powder^[5]

金。部分Cu不溶解于FeCoNiCr固溶体中,而是在基体中均匀分布,形成直径为3~5 nm的富Cu团簇。这些富铜团簇中Ni的存在使基体中的Ni减少,导致了这些合金中居里温度的间接增加。

目前,高熵合金在软磁方面表现出低矫顽力和高饱和磁化强度的特点,常温下与传统软磁材料相比还没有较大优势,但随温度的降低,高熵合金软磁材料的矫顽力增幅较小,有利于低温条件下的应用。基于高熵合金的鸡尾酒效应,添加一些特殊属性的元素可以使高熵合金具有相应的性能。与传统软磁材料相比,高熵合金在成分设计上拥有更多选

择。实验证明,通过对成分的调整和制备工艺的优化可以实现对组织的控制,从而改善高熵合金的低温磁学性能。

1.2 低温下高熵合金抗氢脆性

通常认为,氢的引入会导致合金材料的性能恶化,服役寿命减少。不同材料的氢脆机理存在差异,钢材中的氢原子偏向于结合为氢气分子,形成白点或裂纹缺陷^[7];在结合氢能力更强的合金如钛合金中,氢常以氢原子或化合物的形式存在,导致合金的脆性开裂^[8]。随着温度降低,氢的扩散速度变慢,材料受氢的影响降低。常温和低温温度下,由于高熵合金捕获氢位点较传统合金更少,氢原子在高熵合金中的聚集更困难,因此高熵合金具有比传统合金更好的抗氢脆性。

为了量化描述高熵合金与传统合金抗氢脆性能的差异,PU等^[9]研究了CrMnFeCoNi高熵合金在室温和低温条件下的抗氢脆性能,并选择与其主要成分元素接近的316L不锈钢和X80管线钢进行对比。他们先对3种合金进行电化学充氢,然后进行拉伸实验,通过对比3种合金在室温和低温下的塑性,分析不同温度下氢对各合金的影响。在拉伸实验中,室温下预充氢CrMnFeCoNi高熵合金的断口主要由韧窝组成,表现为韧性断裂,而预充氢316L不锈钢和X80管线钢均表现为脆性断裂。常温条件下,CrMnFeCoNi高熵合金、316L不锈钢和X80管线钢的氢致塑性损失率分别为13%、25%和53%;低温条件下,3种合金的受氢的影响降低,其中预充氢CrMnFeCoNi高熵合金和316L不锈钢与未充氢样品的拉伸塑性几乎相同。这是由于低温条件下氢的扩散系数很小,不能迅速聚集在俘获位点附近,即使在极缓慢变形速率下,塑性变形过程也不受氢的影响。此外,高熵合金中严重的晶格畸变降低了氢对位错运动的影响,化学成分不均匀性使高熵合金中存在纳米尺度晶格阻力和局域层错能的变化,位错运动过程更易产生交滑移,降低了氢原子在局部富集的可能性。

常用的抗氢合金有奥氏体不锈钢、沉淀强化奥氏体合金、低合金钢及铝合金等^[10]。奥氏体钢由于具有较大的氢溶解度和较低的氢扩散系数,并且易

于提高其强度,因此这种合金作为结构件在氢环境下被广泛应用。其中,316L属于单相抗氢脆奥氏体不锈钢,拥有较好的抗氢脆性能。在常温电化学充氢条件下,CrMnFeCoNi高熵合金氢致塑性损失为13%,而抗氢脆钢材316L的氢致塑性损失为23%,因此CrMnFeCoNi高熵合金性能好于常见抗氢脆钢材,同时具有类似奥氏体钢的高强度^[9]。高熵合金优异的抗氢脆性能使其可以作为结构件,应用于焊接工作装置、核电站、潮湿环境等特殊的富氢环境中。

1.3 低温下高熵合金高抗辐照性

高能辐照对材料性能危害巨大,这种危害在微观结构上表现为晶界偏析和点缺陷积累产生的辐照缺陷,在力学性能上表现为材料的脆化^[11]。核聚变堆中作为屏蔽层的包层需要抵抗高能中子辐照,考虑力学性能、抗辐照肿胀特性和工业技术基础是否成熟等因素,国际上普遍选择低活化铁素体/马氏体钢作为包层的首选材料。除了与核能相关的应用场景外,在太空中执行任务时,航空器面临着极冷极热的气候条件,并暴露在强烈的辐射中,对材料高温低温下的抗辐照性能都有极高要求。低温条件下,热扩散被强烈抑制,点缺陷在辐照过程中更为局部化,难以积累形成危害更大空洞缺陷,材料的抗辐照性能均较高温下更好。目前,有关高熵合金抗辐照性能的研究集中于单相FCC或BCC固溶体。分子动力学模拟和实验表明,某些成分的高熵合金具有对辐射损伤的抗性,表现出可在与核能相关的应用中代替传统合金的潜能^[12]。高熵合金优良的综合性能使其在航空航天领域已经得到相关的应用^[13]。

PARKIN等^[14]通过实验对比了Cr₁₅Fe₃₅Mn₁₅Ni₃₅、Cr₁₈Fe₂₇Mn₂₇Ni₂₈、纯Ni金属、NbTaTiV与纯V金属在50 K和773 K温度下的抗辐照性能,发现辐照处理后高熵合金均具有比纯金属小得多的缺陷密度,其抗辐照性能更好。其中,由于体心立方结构的高熵合金具有较低的稳态膨胀率,难以形成大尺寸的空洞缺陷,如BCC高熵合金NbTaTiV中缺陷集团密度只有纯金属的三分之一。温度对各成分高熵合金的缺陷演化过程有类似的影响。高熵合金在50 K

和773 K时的微观结构演变过程^[14]如图2所示。两种温度下,当原子离位损伤(Displacement per atom, dpa)为0.01~0.3时,位错间隙环行为类似。当原子离位损伤大于0.3时,50 K时的位错间隙环几乎不变,数量继续增加;773 K时,位错间隙环在辐射诱导下长大。在两种温度下,高熵合金初始都形成了较小的间隙位错环团簇,但低温下缺陷的移动被强烈抑制,导致最终小缺陷团的密度高;而高温时,辐射导致原子发生间隙扩散,间隙位错环得以捕获更多的空位,生长成尺寸更大、危害性更强的位错环。辐照过程中缺陷的长大和演化行为与点缺陷的形成、扩散过程密切相关。基于迟滞扩散效应,随着合金成分复杂性的提高,空位形成能提高,间隙原子的迁移势垒增大,高熵合金的扩散系数明显小于纯金属,这种扩散系数与高熵合金的成分组成息息相关。

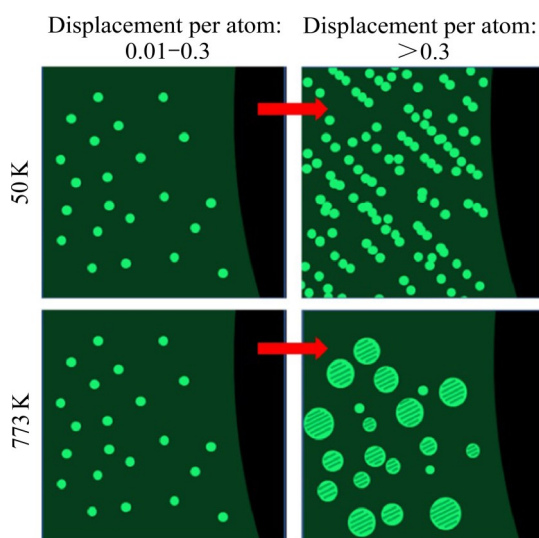


图2 50 K和773 K下高熵合金微观结构演化的比较^[14]

Fig. 2 Comparison of microstructural evolution in single-phase complex concentrated high entropy alloy at 50 K and 773 K^[14]

综上所述,高熵合金具有比传统合金更低的空位浓度和更高的空位形成能、更大的原子迁移势垒,在同等辐照条件下具有比传统合金更小的缺陷密度。高熵合金多主元元素导致的原子尺寸和质量的差异对缺陷迁移方式也可能存在一定影响。高熵合金抗辐照性能与高熵合金的元素组成息息相关,鸡尾酒效应使其更好地发挥其组成元素的抗辐照性能优势。高熵合金的出现扩大了抗辐照材料的成分

选择空间,结合计算机模拟技术及对现有高熵合金材料的辐照行为研究,有利于明确组成成分对抗辐照性能的影响,筛选出抗辐照性能更加良好的高熵合金材料。高熵合金抗辐照材料在极端冷热条件下有极大的应用潜力。

2 低温下高熵合金力学性能

金属材料的力学性能与温度密切相关。随着温度的降低,大部分金属和合金材料的屈服点升高,塑性降低,材料会发生韧脆转变。在实际应用中,材料脆性的增大会导致开裂、变形等一系列问题,甚至产生严重的后果。近期研究表明,低温条件下高熵合金同时具有高强度和高延展性,是一种很有潜力的低温应用材料。

由于多主元导致的高熵特性,高熵合金多形成简单的单相结构,但受元素组成和不同的工艺处理条件的影响,也会形成一些有序相和金属间化合物。如表1所示,液氮温度下,FCC单相高熵合金、BCC单相高熵合金和多相高熵合金在拥有更高强度的同时,绝大部分合金的塑性也提高了。高熵合金在低温下普遍具有更优异的力学性能促使人们进一步对其微观机理进行研究。

2.1 单相高熵合金低温下的力学性能

低温条件下高熵合金形变过程中可能存在相变。铸态为单相的高熵合金在低温形变过程中没有初始第二相的干扰,有利于研究低温对高熵合金变形机制的影响。

2.1.1 FCC单相高熵合金

CoCrFeMnNi高熵合金作为一种被广泛研究的FCC单相高熵合金,其低温下的力学性能也有相关的报道。低温下高熵合金的塑性受到重点关注。常温下,高熵合金的变形以滑移为主,但低温条件下,高熵合金在变形过程中产生了孪晶。研究人员认为,孪晶是低温下高熵合金塑韧性提高的原因之一。KIREEVA等^[25]选用CoCrFeMnNi高熵合金单晶作为实验对象,对它的多重孪晶行为进行了研究。研究表明:在296 K时,在施密德因子最大的 $[144]$ 取向晶体中,变形的机制是滑移至30%应

表 1 高熵合金室温及 77 K 温度下的力学性能

Table 1 Mechanical properties of high-entropy alloys at room temperature and cryogenic temperature

Alloy	Phase	T/K	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_b /MPa	δ /%	Ref.
FeCoCrNiMo _{0.2}	FCC	RT	376	767	52.5	[15]
		77	710	1212	71.2	
VCrMnFeCoNi	FCC	RT	498	752	52.5	[16]
		77	698	1128	78.6	
Al _{0.1} CoCrFeNi	FCC	RT	250	635	58.5	[17]
		77	412	1042	81.6	
Al _{0.3} CoCrFeNi	FCC	RT	220	620	58.4	[17]
		77	515	1010	68	
TiZrHfNbTa	BCC	RT	875	994	14.1	[18]
		77	1547	1762	15.2	
V ₁₀ Cr ₁₅ Fe ₄₀ Co ₁₀ Ni ₂₅	FCC	RT	397	721	58	[19]
		77	600	1073	81.4	
V ₁₀ Cr ₁₅ Mn ₅ Fe ₃₅ Co ₁₀ Ni ₂₅	FCC	RT	442	745	53	[19]
		77	698	1136	78.5	
V ₁₀ Cr ₁₅ Mn ₁₀ Fe ₃₀ Co ₁₀ Ni ₂₅	FCC+ σ	RT	544	860	46.2	[19]
		77	766	1225	54.1	
FeCoNiCrTi _{0.2}	FCC+L1 ₂	RT	700	1240	36	[20]
		77	860	1580	46	
Ni ₃₀ Co ₃₀ Fe ₁₃ Cr ₁₅ Al ₆ Ti ₆	FCC+L1 ₂	RT	925	1310	43	[21]
		77	1080	1700	51	
Al _{0.5} CoCrFeNi	FCC+BCC	RT	537	874	31.6	[22]
		77	796	1329	30.5	
AlCoCrFeNi ₂₋₁	L1 ₂ +B2	RT	620	1155	20.4	[23]
		77	857	1461	16.6	
Co ₃₅ Cr ₃₂ Ni ₂₇ -Al ₃ Ti ₃	FCC+HCP +L1 ₂	RT	1120	1400	36	[24]
		77	1300	1800	53	

变, 之后发生孪晶; 在 $[\bar{1}23]$ 和 $[011]$ 定向晶体中, 变形的机制是位错滑移, 直至破坏, 主滑移系为 $[\bar{1}01](111)$; $[\bar{1}11]$ 取向晶体的线性硬化阶段中应变硬化系数保持不变; 在 $[\bar{1}44]$ 、 $[011]$ 和 $[\bar{1}23]$ 取向晶体中, 随着应变的增加, 应变硬化系数在线性阶段增加。77 K 时, 孪晶是高熵合金晶体的主要变形机制, 在 $[\bar{1}44]$ 取向晶体中, 变形的机制经过 5% 的滑移变形, 之后产生孪晶; 在 $[\bar{1}11]$ 取向晶体中, 经过 20% 的滑移变形后产生孪晶, 应变硬化系数在产生孪晶前上升而在产生孪晶后开始下降。与室温情况相比, 77 K 时高熵合金线性硬化阶段的延伸性和晶体的塑性得到了提高。等摩尔 CoCrFeMnNi 或 CrCoNi 合金在低温下表现出良好的损伤容限, 具有强韧性的组合, 其中低温下孪晶的形成起到了很

大作用。

JO 等^[26]制备了非等摩尔比 FCC 高熵合金 V₁₀Cr₁₀Fe₄₅Co₂₀Ni₁₅, 其韧性随温度的降低而增加。如图 3 所示, V₁₀Cr₁₀Fe₄₅Co₂₀Ni₁₅ 合金 77 K 时的强度和塑性均有大幅的提高。在常温拉伸时, 这种高熵合金的变形是通过位错, 如平面滑移和位错胞结构来调节; 低温拉伸时, 随着温度的降低, 这种高熵合金中有大量的孪晶形成, 从而改善了高熵合金的拉伸性能。

JO 等^[16]发现在室温下引入孪晶, 同样可以提高高熵合金的低温力学性能。高熵合金首先通过热轧, 形成粗大组织, 而后经过冷轧形成孪晶。冷轧诱导形成的孪晶提高了 VCrMnFeCoNi 高熵合金在

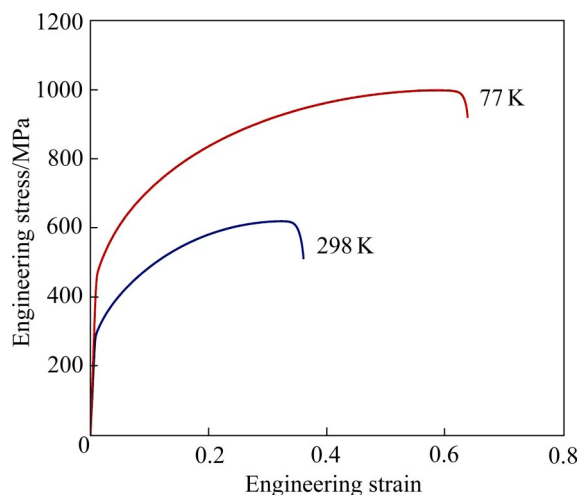


图3 $V_{10}Cr_{10}Fe_{45}Co_{20}Ni_{15}$ 合金在 298 K 和 77 K 下的工程应力-应变曲线^[26]

Fig. 3 Engineering stress-strain curves of $V_{10}Cr_{10}Fe_{45}Co_{20}Ni_{15}$ alloy tested at 298 K and 77 K^[26]

低温下的韧性和强度。

除了生成孪晶外，相变也对高熵合金在低温下的塑性产生了影响。LIU 等^[27]研究了具有面心立方结构的 CoCrFeNi 高熵合金的超低温服役行为。该合金在 4.2 K 时的拉伸强度达到 1260 MPa，同时伸长率达到 62%，展现出极强的低温应用潜力。如图 4 所示，从室温下降至 77 K 时，CoCrFeNi 高熵合金的塑性和强度随温度下降而提升；而当温度在 77 K 以下时，高熵合金的塑性随温度的降低而下降，在 20 K 和 4.2 K 温度下的拉伸实验过程中存在锯齿流变行为。如图 5 所示，CoCrFeNi 高熵合金在 FCC 基体中孪晶晶界处形成了 HCP 薄层，STEM 像证实了 FCC→HCP 相变的存在。

动态模型分析证明，在相变行为和孪晶主导的变形机制的共同作用下，高熵合金在塑性变形过程中保持着较高的应变硬化率，高熵合金得以在较大应力下维持塑性变形不断裂，拉伸曲线上的锯齿特征也在此过程中形成的。在极低温度下，形变过程中形成了过量孪晶，丰富的孪晶界强烈细化晶粒并阻碍了位错运动，降低了高熵合金的塑性。

2.1.2 BCC 单相高熵合金

相对于 FCC 单相高熵合金而言，BCC 单相高熵合金具有相对较低的塑性和较高的强度，其在低温条件下同样存在孪晶和相变导致的塑韧性提高。

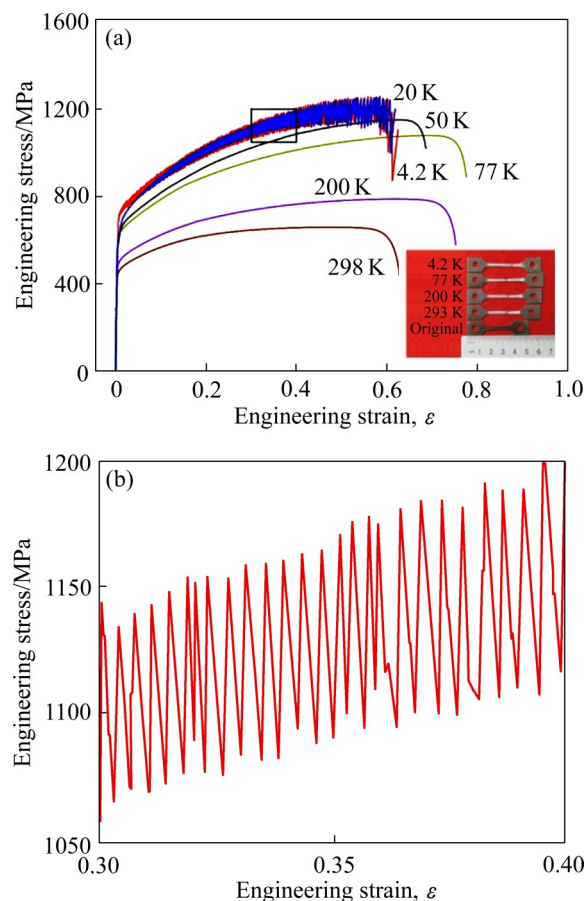


图4 室温到低温下 CoCrFeNi 拉伸试验的工程应力-应变曲线^[27]

Fig. 4 Engineering stress-strain curves of the CoCrFeNi alloy from room temperature to low temperature^[27]: (a) Engineering stress-strain curves and photograph of the dog-boneshaped samples before and after tensile tests; (b) Enlarged image of black rectangle in (a) showing stress-strain curve at 4.2 K

等原子结构的高熵合金 TiZrHfNbTa 是一种单一 BCC 相的难熔高熵合金，其在室温下的拉伸韧性较好，具有良好的应用潜力。WANG 等^[18]对 TiZrHfNbTa 高熵合金在 77 K、127 K、177 K、227 K 和 277 K 温度下进行拉伸实验，如图 6 所示。在 77 K 时，高熵合金的拉伸伸长率保持在 20.8%，屈服强度显著提高，达 1549 MPa，没有明显的脆性转变。

等原子结构的 TiZrHfNbTa 高熵合金具有优异的屈服强度和在 77 K 下的均匀伸长率，拉伸性能超过了现有高/中熵高温合金；室温下的形变以位错滑移为主，低温下的拉伸变形机制为 $\{112\}\langle 111 \rangle$

纳米孪晶生成、形变诱导 $\text{BCC} \rightarrow \omega$ 相变和位错滑移; 所形成的 ω 相具有简单的六方结构, 属于非紧密堆积的六方亚稳相, 如图 7 所示。 ω 相和机械孪晶的晶体构型示意图显示(见图 7(b)和(c)), 在应力作用下, 相变发生在孪晶的晶界处。机械孪晶和 ω 相变的起始激活温度为 227~277 K。

HU 等^[28]在研究 TiZrHfNbTa 高熵合金时发现, 在液氮温度下, 该高强度合金即使在高应变速率变形中也表现出延性断裂形貌。在压缩试验中, 应变速率从 400 s^{-1} 增加到 2600 s^{-1} 时, 流变应力从 1294 MPa 增加到 1760 MPa。在液氮温度(77 K)和高应变速率(2600 s^{-1})条件下, 高屈服强度的 TiZrHfNbTa

高熵合金具有韧脆共存的断口形貌。

2.2 多相高熵合金低温下的力学性能

通过对高熵合金成分的控制, 可以获得性能良好的多相高熵合金。目前, 多相高熵合金主要由较软的基体 FCC 相和较硬的金属间化合物 σ 、 $L1_2$ 、BCC 析出相构成, 基体中还可能存在 HCP 相。低温下多相高熵合金较小的晶粒尺寸和析出相可能抑制孪晶的生成, 除了变形孪晶外, 多相高熵合金的强韧性来源于层错强化、相变韧化、第二相强化和析出强化等多种机制的协同作用。

YONG 等^[10]设计出一种富铁的非等摩尔比高熵

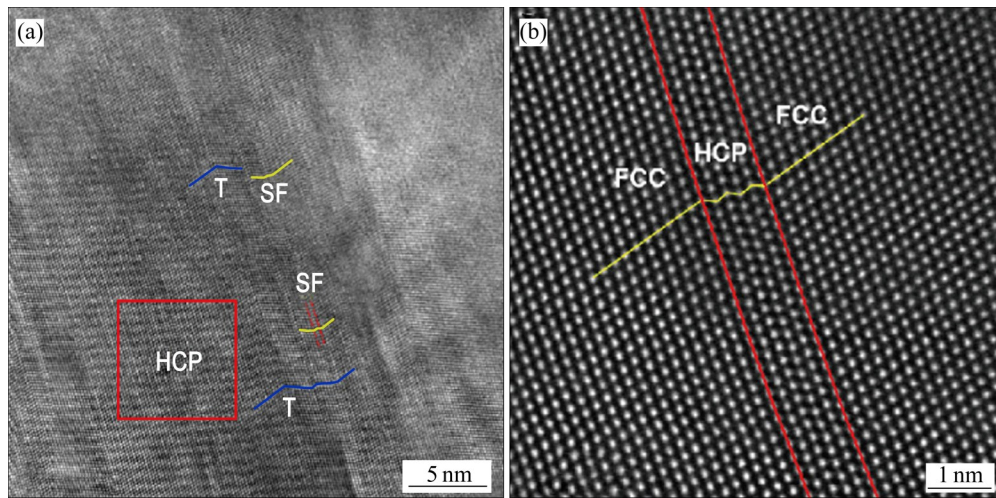


图 5 高熵合金 CoCrFeNi 的 HCP 相、层错和纳米孪晶的高分辨率 STEM 像^[27]

Fig. 5 High-resolution STEM images of HCP phase, stacking fault and nano-twinning of high-entropy alloy CoCrFeNi: (a) High-resolution STEM image containing HCP stacking, stacking fault [SF] and nano-twins [T]; (b) Enlarged image of red rectangle in Fig. (a) showing ABABAB HCP stacking^[27]

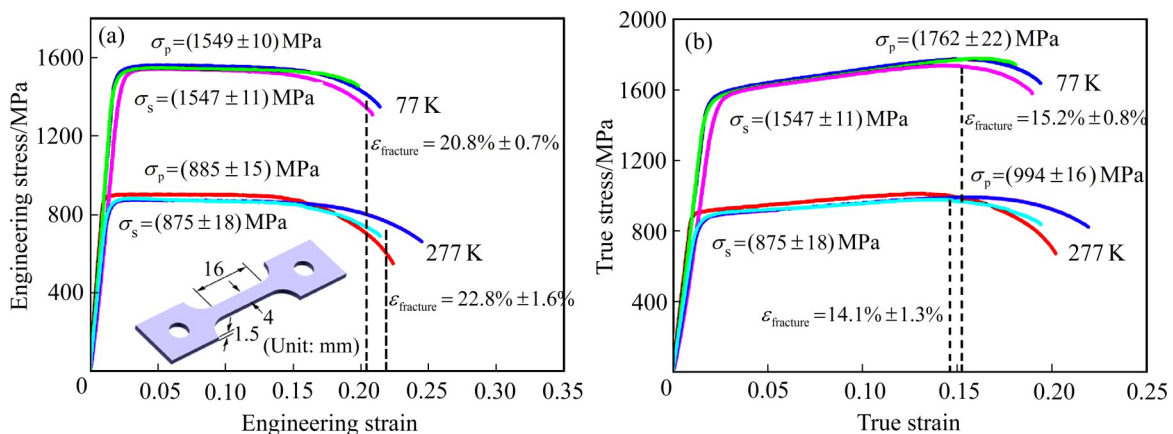


图 6 TiZrHfNbTa 高熵合金在 277 K 和 77 K 时的工程应力-应变曲线和真应力-应变曲线^[18]

Fig. 6 Engineering stress-strain curves and true stress-strain curves of TiZrHfNbTa alloy at 277 K and 77 K^[18]: (a) Engineering stress-strain curves; (b) True stress-strain curves

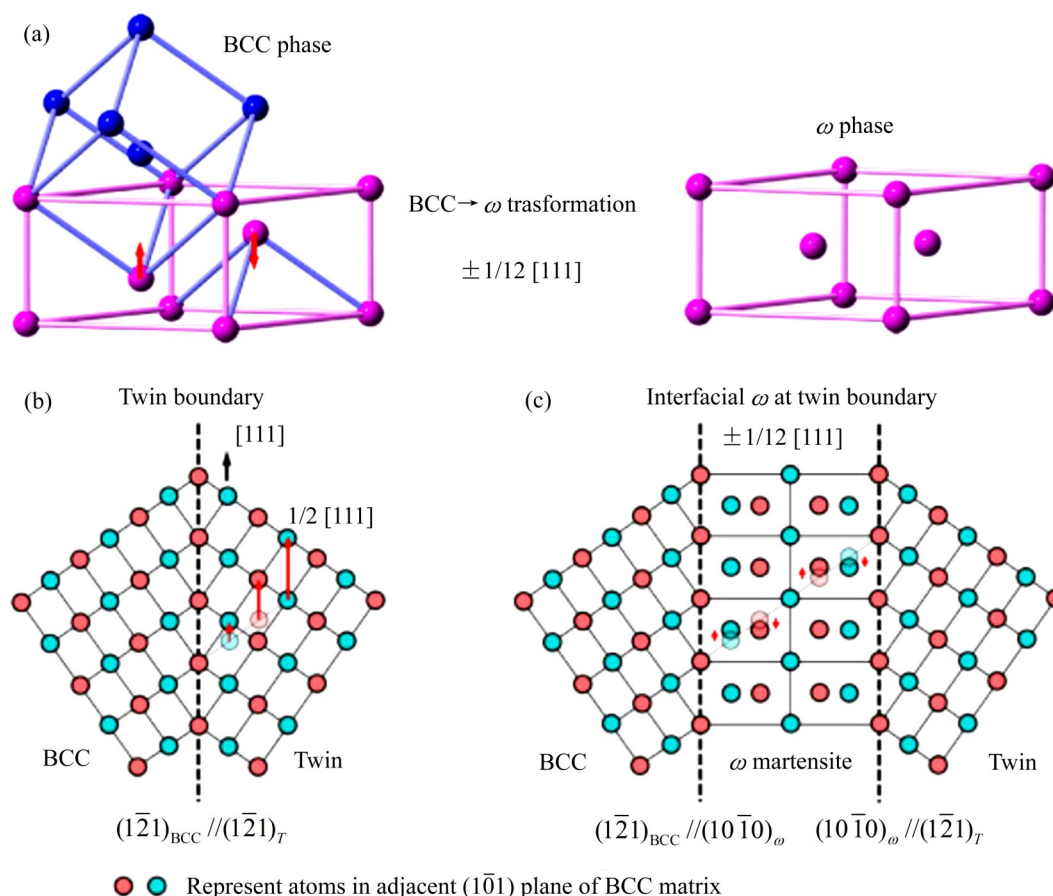


图7 拉伸变形时 TiZrHfNbTa 合金中 ω 相和机械孪晶的晶体构型示意图^[18]

Fig. 7 Schematic illustration of crystallographic configurations of ω phase and mechanical twin in tensile deformed TiZrHfNbTa alloy: (a) Lattice correspondence of BCC and ω phase; (b) Atomic arrangement of $(\bar{1}21) [111]$ mechanical twin; (c) Interfacial ω phase at twin boundary viewed along $[10\bar{1}]$ BCC orientation^[18]

合金 VCrMnFeCoNi, 发现随着 Mn 含量的增加, FCC 相的稳定性下降, $\text{V}_{10}\text{Cr}_{15}\text{Mn}_{10}\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}$ 高熵合金的 FCC 相基体中出现了脆性金属间化合物 σ 相; 大多数 σ 相沿面心立方晶界分布, 富集 Cr 和 V。该成分高熵合金室温下的屈服强度为 544 MPa, 较未出现 σ 相的高熵合金明显升高, 其在 77 K 的屈服强度提高至 766 MPa; 该成分高熵合金室温下的伸长率为 46.2%, 其在 77 K 的伸长率提高至 54.1%, 但其低温下的伸长率提高幅度小于 Mn 含量更低的高熵合金。含 σ 相高熵合金强度明显上升, 这是由于晶界钉扎作用下, 晶粒细化效应显著; 但细化的晶粒同时抑制了孪晶的生成, 导致低温拉伸过程中孪晶的数量下降。因此, 随着 Mn 含量的提高, 高熵合金低温下的拉伸塑性提高幅度

变小。

YANG 等^[21]设计了一种纳米颗粒增强的高熵合金 $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6$, 该高熵合金由 FCC 相基体和纳米颗粒 L_{12} 两相组成, 其在常温下的屈服强度为 1.3 GPa, 伸长率为 43%; 其在 77 K 时的屈服强度提高至 1.7 GPa, 伸长率提高至 51%, 表现为优异的强韧性组合。微观结构表征显示, 该高熵合金在变形过程中形成了大量的层错, 在 77 K 时层错网络在较小伸长率时即被激活, 提高了高熵合金的强韧性。纳米颗粒的掺入显著增加了孪晶成核的临界应力, 小尺寸颗粒阻碍了孪晶的形成, 高熵合金 $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6$ 在形变过程中较少观察到孪晶, 纳米颗粒间隔中的层错取代了孪晶, 在维持应变硬化方面起主导作用。

PARK 等^[22]通过向 FCC 单相高熵合金 CoCrFeMnNi 中加入 Al, 获得了由 FCC 相和 BCC

相组成的 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ 双相高熵合金;在该双相高熵合金中, BCC 相分布于 FCC 相晶界处, FCC 相和 BCC 相的平均晶粒尺寸分别为 $4.6\ \mu\text{m}$ 和 $1.1\ \mu\text{m}$ 。拉伸实验表明,高熵合金的强度在液氮温度下显著提高,伸长率较室温下基本相同。PARK 等^[22]进一步分析了 BCC 相对变形机制的影响, $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ 双相高熵合金中 FCC 相基体与 BCC 相的强度存在显著差异,导致合金在降温过程中产生严重的应变分配效应,硬的 BCC 相比软的 FCC 相承受了更高的应力,在微观尺度上也表现出非均匀的变形;随着温度的降低,应变分配行为进一步增强,高熵合金的强度提高;但由于 BCC 相变得明显脆硬,在低温变形的最后阶段, BCC 相发生了脆性断裂。在低温变形过程中,双相高熵合金 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ 中没有观察到孪晶。

铸态组织具有片层两相组织的共晶高熵合金,其拉伸性能不随温度下降而单调增加。BHATTACHARJEE 等^[23]研究了铸态组织由 $B2$ 和 $L1_2$ 组成的共晶高熵合金 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 的拉伸性能随温度的变化情况。如图 8 所示,随着温度的降低,共晶高熵合金 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 的屈服强度和抗拉强度均有所提高;室温下高熵合金的总伸长率为 20%,液氮温度下高熵合金的总伸长率则为 17%,相比室温略有下降,总体没有表现出单调趋势。共晶高熵合金的铸态组织表现为较软的片状 $L1_2$ 相与较硬的 $B2$ 相交替排布,平均厚度分别为 600 nm 和 200 nm 左右。在所有变形温度下, $L1_2$ 相在拉伸过

程中转变为无序 FCC 相, $B2$ 相则保持有序;由于无序相的延展性更好,因此拉伸过程中 $L1_2$ 相的无序化改善了共晶高熵合金的塑性。在常温拉伸过程中,只有 FCC 相出现了应变硬化,但在液氮温度下的拉伸过程中,较硬的 $B2$ 相在保持有序结构的同时也发生了应变硬化,这使该材料在低温下具有高强度的特点。类似于铸态 FCC 相、BCC 相共存的高熵合金,共晶高熵合金在低温拉伸过程中也没有观察到孪晶。

高熵合金基体中弥散分布的 HCP 相为强化相,有利于提高合金的力学性能。DU 等^[24]通过热锻和 $700\ ^\circ\text{C}$ 退火工艺,设计和制备了一种富钴 CoCrNi-AlTi 高熵合金。该高熵合金基体由 FCC 相和弥散分布的块状或片状的 HCP 相组成,析出相为低密度的 $L1_2$ 颗粒。在室温和低温条件下,该高熵合金具有较高拉伸屈服强度且伸长率大于 30%;其在低温下的伸长率增大至 53%。DU 等^[24]将这种良好的性能归结于细晶强化、第二相强化、析出强化、层错强化和相变韧化等多种机制的协同作用。

综上所述,高熵合金在低温下保持了较高的强度和较好的塑性。图 9 所示为部分常见低温材料和 CoCrFeNi 高熵合金在液氮温度下的断裂强度与拉伸至失效的伸长率。由图 9 可见, CoCrFeNi 高熵合金处在断裂强度 1000 MPa 以上高强度区和伸长率 50% 以上高塑性区的重叠部分,拥有良好的综合力学性能,可适应极端环境条件下的应用需求。与传统合金不同,高熵合金由多种主元元素构成,多具有较低的层错能,更容易激发孪晶或堆垛层错。然而,高熵合金中存在晶格畸变和较为显著的化学成分波动,降低了晶格的对称性和规则性,对位错的运动产生了影响,抑制了孪晶和相变生成所必须的均匀晶格剪切。在低温下,位错运动变得困难,不全位错运动更加显著,同时层错能随着温度降低而降低,均促进了孪晶和层错的发展。与常见孪晶或相变诱导塑性变形的奥氏体钢和高锰钢不同,高熵合金中孪晶出现于层错能水平较低和塑性变形较大的变形过程。

单相高熵合金中没有两相界面和析出物影响孪晶生成,低温下的变形行为以孪晶为主; FCC 相高熵合金在低温下产生孪晶,少数发生相变;有关 BCC 相高熵合金低温下性能的主要研究对象为 TiZrHfNbTa 高熵合金,其在低温下的变形行为由

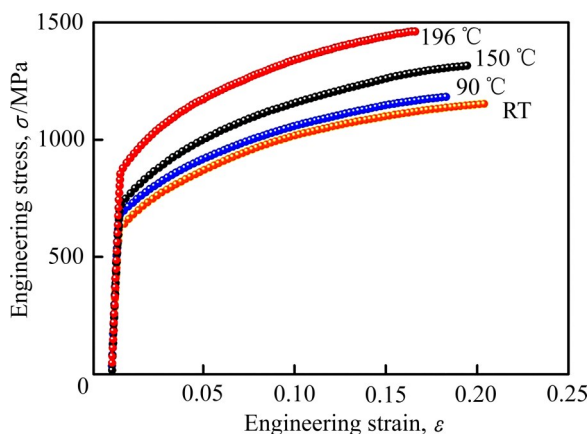


图8 不同温度下铸态 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金拉伸试样的工程应力-应变曲线^[23]

Fig. 8 Engineering stress - strain curves of as-cast $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ EHEA tensile tested at different temperatures^[23]

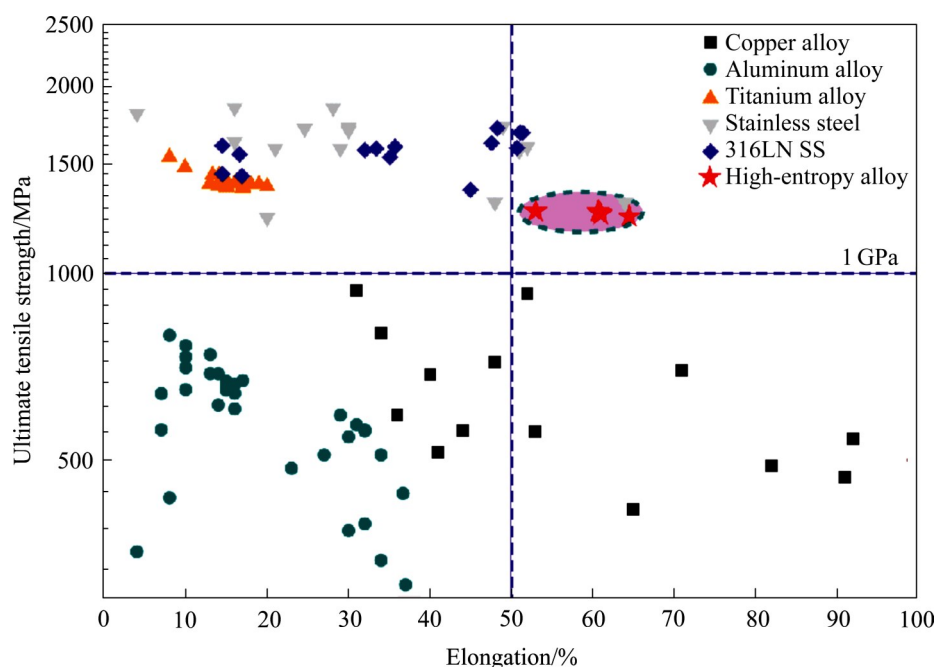


图9 低温合金和高熵合金4.2 K温度下断裂强度与拉伸至失效时的伸长率^[23]

Fig. 9 Relationship between ultimate tensile strength and elongation to failure for HEAs of cryogenic alloy and high entropy alloy materials at 4.2 K^[23]

孪晶、相变和螺型位错共同作用，且机械孪晶和 ω 相变的起始激活温度在227~277 K之间，比绝大多数FCC相高熵合金高得多^[18, 25]，这归因于BCC相基体中滑移体系较少，与传统金属和合金的趋势相类似。在低温下，应变诱导的变形孪晶和相变产生了丰富的边界，明显地促进了微观组织细化。在位错运动和纳米尺度孪晶的联合作用下，“动态霍尔-佩奇效应”使高熵合金保持较高的应变硬化速率，同时防止了应力的局部集中。因此，随着温度的降低，高熵合金表现出更高的塑韧性水平。当温度下降至77 K以下时，过多的孪晶被诱导生成，强烈细化的晶粒和极低的温度对位错施加了过强的约束，使高熵合金塑性降低^[27]。

不同于单相高熵合金，多相高熵合金由软硬度不同的多种相构成，低温下的强韧性组合归因于层错强化、相变强化、第二相强化和析出强化等多种机制的协同作用^[23-24]。多相高熵合金中的孪晶生成受到析出相和小尺寸晶粒的抑制，形变机制以层错或相变或两者协同作用为主。多种强化机制的协同作用使多相高熵合金在低温下具有高强度和高韧性。

3 低温处理技术在高熵合金研究中的应用

3.1 深冷处理对高熵合金性能的优化

深冷处理是指将被处理材料放置于特定的、可控的低温环境(通常在-130 °C以下)中进行保温处理，使材料的微观组织结构发生改变，从而达到改善材料性能的一种技术^[29]。深冷处理对材料的影响主要有硬度、强度、耐磨性、微观组织和尺寸稳定性。深冷处理率先被应用于改善钢铁材料和有色金属性能。对于钢铁而言，深冷处理通过对冷却过程的延续，使残余奥氏体进一步转化，奥氏体残余少，应力剩余量小，同时，深冷处理时马氏体的收缩迫使碳原子析出，形成碳化物颗粒，这些效果使处理后钢材的耐磨性、韧性和使用寿命得到极大提高^[30]。而对于有色金属而言，有色金属中薄壁件的使用较多，深冷处理对消除残余应力、减少薄壁件的变形有良好作用^[31-32]。有研究表明，深冷处理也可以改善高熵合金的性能。当前，对高熵合金的低

温处理技术研究中多使用液氮作为处理介质。

LI 等^[33]对 $\text{AlCrFe}_2\text{Ni}_2$ 高熵合金进行深冷处理不同时间后, 测试了其处理后的性能。结果表明, 深冷处理后 $\text{AlCrFe}_2\text{Ni}_2$ 高熵合金的硬度、屈服强度、耐磨性相较于铸态合金均有提高, 呈现先升高而后降低的趋势; 处理后的高熵合金最优性能出现在深冷处理 4 h 时, 相较于铸态高熵合金, 处理后的高熵合金此时的硬度提高了 11.6%, 屈服强度提高了 22.7%。对处理后的高熵合金微观组织进行分析发现, 微观组织中长条状的 FCC 相发生断裂、变短且更加无序^[33]。其衍射图谱表明, 高熵合金中 BCC 相和 B2 相发生了相互转化, 晶粒取向存在偏转。因此, 深冷处理有细化高熵合金晶粒的效果, 还可以改变高熵合金的相结构。

除了最常使用的将高熵合金浸泡于液氮中进行深冷处理的方法, 还有采取分级深冷处理的方法^[34], 即将高熵合金先浸泡在液态二氧化碳中, 然后再浸泡于液氮中的深冷处理方法。实验表明, 分级深冷处理对高熵合金晶粒的细化作用更强, 使高熵合金的力学性能更优异, 这是因为通过分两级降低深冷温度, 减小了高熵合金中由于温度变化产生的内应力, 减少了内应力导致的裂纹产生。

目前, 对于高熵合金的深冷处理研究成果较为匮乏, 对于机理的研究不够充分, 但深冷处理对高熵合金和传统合金的性能影响是类似的, 微观表现也有一定相似之处。深冷处理时, 随着温度的降低, 材料的体积收缩, 材料内部会产生很大的内应力; 内应力不但会引起晶粒的转动和空位的移动, 还会使晶粒发生碎化或形成亚晶。在体积变化过程中, 内应力形成应力场, 促使位错的增殖缠绕, 合金部分元素在晶体缺陷处更易扩散; 但整体的低温环境阻碍更大尺度的原子扩散产生, 从而形成部分元素原子的富集区并促进细小颗粒相析出。同时, 基体中的细小颗粒相阻碍了合金中的位错运动, 也促使位错发生缠绕。细小的晶粒、缠绕的位错和更少的空位提高了材料的硬度和耐磨性能, 细小析出相的钉扎效应还能提高材料的强度。

现有研究表明, 深冷处理可以在不改变材料成分的前提下提高高熵合金的力学性能, 改善高熵合金的服役性能和加工性能。因此, 深冷处理常

与热处理相结合或是作为加工工艺中的一环进一步提高高熵合金的后续性能。

3.2 结合深冷处理的高熵合金热处理与塑性成形工艺

3.2.1 深冷处理作为前处理

深冷处理作为前处理手段时, 可与退火等热处理手段相结合。深冷处理后高熵合金材料中出现微塑性变形, 后续热处理时, 这些微塑性变形在再结晶期间促进形核点的生成。

ABBASI 等^[35]对不同冷轧量的含碳高熵合金 $\text{CoCrFeMnNi}(\text{NbC})$ 在深冷处理后进行退火, 并与未经深冷处理的退火后样品进行对比。经深冷处理后, 30% 冷轧试样析出相的密度略有降低, 而 60% 冷轧试样析出相的密度略有提高。较大的轧制下压量和深冷处理可以促进析出。此外, 深冷处理也可以改变退火过程中析出物的尺寸分布。深冷处理后试样样品的析出物尺寸较无深冷处理的略小, 细小析出物变多。深冷处理引起的点阵收缩可以促进碳偏析向高扩散路径转变, 并在后续热处理过程中促进析出, 这与工具钢在深冷处理过程中 C 的转变是类似的。深冷处理促进析出, 从而增加了 $\text{CoCrFeMnNi}(\text{NbC})$ 的最终拉伸强度^[35]。

3.2.2 深冷条件下塑性加工

深冷轧制是一种在液氮温度下的加工方法, 对于高熵合金而言, 深冷轧制可以通过塑性变形改善高熵合金的性能。传统的冷轧加工试样尺寸相对较小, 工艺成本低, 用于提升材料强度是一种很有前途的工业生产方法, 但轧制后的合金在提高强度的同时难免会损失塑性。研究发现, 相较于室温下的冷轧, 在液氮温度下的深冷轧制(Cryogenic rolling)可以在轧制厚度减小的情况下获得更细的晶粒, 同时还获得了相似强度下更高的延展性。

近年来, 大量的研究报道了高熵合金特别是 FCC 结构在轧制过程中的变形行为和相应的强化机制。最初, STEPANOV 等^[36]报道了深冷轧制可以使 CoCrFeNiMn 高熵合金的抗拉强度大大高于室温轧制, 而轧制厚度相较于室温轧制减少了 80%。SATHIARAJ 等^[37]研究表明, 深冷轧制的 CoCrFeNiMn 高熵合金比在室温下轧制的高熵合金

有更细的组织, 导致退火处理后的晶粒尺寸明显更细。KWON等^[38]对CoCrFeMnNi高熵合金采用低温多次轧制工艺(Cryogenic multi-pass caliber rolling)进行加工, 制备了超高强度CoCrFeMnNi高熵合金盘条。由于77 K时孪晶活性的提高, 使晶粒内部明显破碎, 即产生了显著的孪晶细化, 从而在不施加强塑性变形(SPD, $\epsilon > 4$)的情况下诱导出超细晶结构, 实验过程变形量 $\epsilon=1$; 加工后的CoCrFeMnNi高熵合金获得了小于100 nm的超细晶粒结构, 具有接近1.7 GPa的高抗拉强度, 并且具有优异的抗氢脆性能^[38]。

目前的研究结果中, 深冷轧制过程可以改变高熵合金的相结构。铸态CoCrFeNiMo_{0.15}高熵合金由FCC相和低体积分数的 σ 析出相组成, WU等^[39]研究该高熵合金时发现, 深冷轧制后的样品中出现了HCP相, 而室温轧制样品中不存在HCP相。两种

温度下的变形均由位错和纳米孪晶共同作用形成, 在变形过程中检测到丰富的位错微带、纳米孪晶和层错, 低温加速了这些微观结构的演化。如图10所示, 深冷轧制后CoCrFeNiMo_{0.15}中存在层错、孪晶和在孪晶界处生成的HCP相^[39]。本文作者认为只有在低温轧制的样品中才能观察到的HCP相结构, 是通过肖克莱位错在其他FCC平面上的滑动而产生的。在深冷轧制的后期变形阶段, 纳米孪晶显著变形或甚至断裂, 并且也形成剪切带。WU等^[39]通过测量解离位错的宽度, 估计CoCrFeNiMo_{0.15}高熵合金的层错能, 认为首次在低温轧制后样品中观察到HCP相是因为CoCrFeNiMo_{0.15}高熵合金在常温下就拥有很低的层错能, 而较低温度下高熵合金的层错能进一步降低, 导致FCC→HCP转变的临界应力也随之降低, 这使得层错更容易被引入FCC矩阵

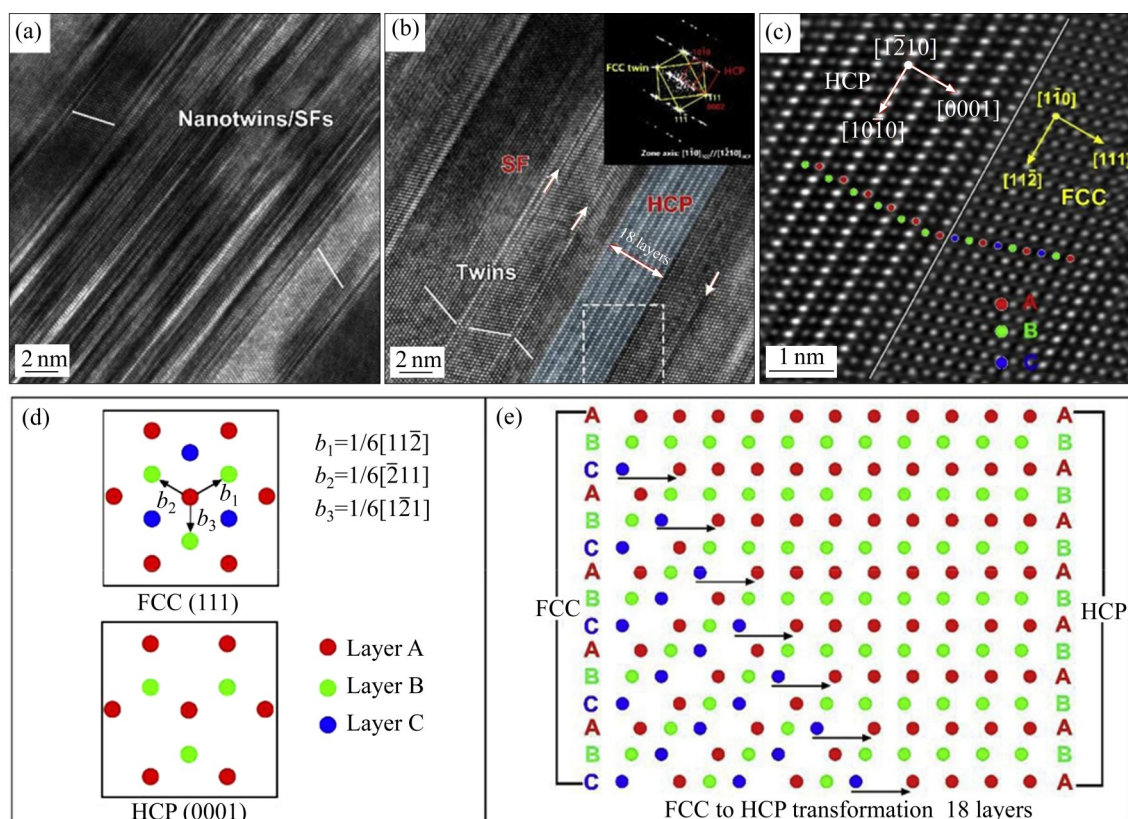


图10 CoCrFeNiMo_{0.15}高熵合金深冷轧制后的微观组织图像和相变机制示意图^[39]

Fig. 10 Microstructures and phase transforming diagrams of CoCrFeNiMo_{0.15} high entropy alloy after cryogenic rolling: (a), (b), (c) HRTEM images of cryogenic rolling with thickness reductions of 30% sample: (a) Showing abundant nanotwins and SFs aggregate together; (b) Illustrating high density of SFs at TBs and phase transformation (inset is corresponding FFT pattern); (c) Close up view of rectangle area in Fig. (b) for detail of FCC→HCP transformation; (d), (e) Schematic illustration of phase transformation mechanism^[39]

中, 从而在局部产生 HCP 结构。

BHATTACHARJEE 等^[40]对 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金进行了研究, 发现深冷轧制工艺使共晶高熵合金强度和延展性同时增加。如图 11 所示, $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金在深冷轧制和退火工艺后获得较高的强度, 同时塑性相较铸态的损失很小。铸态结构为 $L1_2$ 相和 $B2$ 相的 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金在深冷轧制和退火工艺后获得层状区、超细再结晶 FCC 晶粒、粗再结晶 FCC 晶粒、粗回复 $B2$ 区。这种强度和延展性的结合是由于铸态共晶高熵合金 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 中 $B2$ 相的硬度为 12 GPa, 是 $L1_2$ 相的近 3 倍; 降低温度使 BCC 相经历典型的韧性向脆性转变, 对 BCC 相的硬度和前应力(Fow stress)影响较大, 而对 FCC 相的硬度和前应力影响小。在轧制过程中, 形变初始阶段 $L1_2$ 相比 $B2$ 相更容易发生形变, 低温温度下 $B2$ 相硬度显著提高; 由于深冷轧制过程中两相的硬度差远大于冷轧过程中两相的硬度差, 因此 $L1_2$ 相产生了更高的应变。冷轧中两相储存的能量足以实现完全再结晶, 形成微双相组织, 类似于大变形退火的双相钢 44。相比之下, 低温轧制的共晶高熵合金中 $B2$ 相产生的应变明显降低, 再加上其有序结构, 将大大降低再结晶的驱动力, 促进回复。

CAO 等^[41]对 $\text{CoCrFeNiMo}_{0.2}$ 高熵合金进行了研究, 通过 35% 深冷轧制和 800 °C 退火 30 min 后获得了典型的部分再结晶组织, 同样获得了强度和延展

性同时提高的样品。深冷轧制样品与冷轧样品相比, 两者强度相近, 但前者伸长率提高了 30%。深冷轧制的样品表现出较高的细小再结晶晶粒体积分数, 从而具有较好的应变硬化能力。

制备梯度结构材料时, 采用深冷轧辊装置, 使连轧机组的工作辊温度降低到 -150~-100 °C 区间内进行连轧, 可以得到表层为超细晶粒而心部为粗晶的材料^[42]。

低温条件下, 高熵合金拥有更低的层错能, 在轧制过程中应力和变形加速形成了大量的变形孪晶, 部分还产生了相变。与室温轧制相比, 深冷轧制轧制过程中的孪晶更加广泛, 晶粒细化过程更加快速。低温时纳米孪晶的形变程度比室温下大, 77 K 时更容易达到临界孪生应力。深冷轧制技术在开发具有优异强韧性的高温高压合金方面具有较大潜力。

3.2.3 深冷处理作为后处理

深冷处理作为后处理时, 在冷轧后进行深冷处理可以细化晶粒, 提高高熵合金的塑性; 在热处理后进行深冷处理, 可以促进原子间结合, 促进析出, 消除残余应力, 达到提高零件寿命的效果。

ABBASI 等^[35]对 CoCrFeMnNi 和 $\text{CoCrFeMnNi}(\text{NbC})$ 高熵合金加以不同程度冷轧后, 进行深冷处理, 并与不进行深冷处理的样品进行对比, 发现对高熵合金进行深冷处理可以促进冷轧后的晶粒细化。实验中深冷处理使 30% 冷轧试样晶粒尺寸明显减小, 但对 60% 冷轧试样没有影响。ABBASI 等^[35]认为这是由于 60% 冷轧时晶粒细化程度已达到深冷处理促进的上限。深冷处理可促使晶体缺陷湮没, 冷轧处理后 CoCrFeMnNi 高熵合金样品的屈服强度显著降低; 深冷处理可促进析出, 从而增加了 $\text{CoCrFeMnNi}(\text{NbC})$ 的最终拉伸强度^[35]。

对于高熵合金而言, 深冷处理可以改变高熵合金的晶粒取向, 细化晶粒并促进缺陷湮灭, 从而达到改善高熵合金强度、硬度、耐磨性的效果。目前, 深冷处理对于高熵合金性能改善的效果和处理步骤还需要进一步的研究。作为一种不用改变材料元素组成的处理方法, 深冷处理适合与各种加工工艺结合, 进一步提高材料的性能。对于高熵合金而言, 关于加工工艺中深冷轧制的研究较多, 在液氮

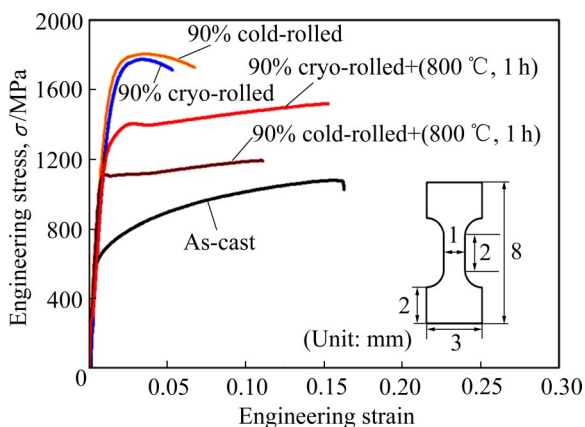


图 11 不同热处理条件下 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金的工程应力-应变图^[40]

Fig. 11 Engineering stress - strain plots of $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ high entropy alloy in various heat-treated conditions^[40]

温度下进行轧制,可以诱导高熵合金形成孪晶,从而在提高材料的强度的同时能保持更好的塑性。此外,由于低温下不同组分体积收缩程度的不同,深冷处理还可以达到加强元素结合、稳定元素组成、促进纳米相析出的效果。

4 结语和展望

本文综述了低温条件下高熵合金的性能变化和低温处理对高熵合金性能的优化效果及优化原理。高熵合金多主元结构导致了明显的晶格畸变,原子间的相互作用和晶格畸变影响了原子的扩散,相较于传统合金,高熵合金拥有相对少的空位缺陷和相对稳定的微观结构。在物理性能方面,高熵合金拥有良好的抗氢脆性能和抗辐照性能,常温下抗氢脆性能高于常用抗氢脆材料316L不锈钢。多主元导致的高熵效应使其具有稳定的相结构和热力学性能,成为抗辐照的潜在材料。低温下,高熵合金的抗氢脆性、抗辐照性能得到进一步提高,低温条件下良好的综合力学性能使其可作为极端富氢、高辐射环境中的结构材料,如应用于极地科考和航空航天。在磁性方面,高熵合金在常温至低温下的矫顽力增幅较小,同时具有高硬度和耐腐蚀等优点,且在低温下具有优良的力学性能,变形性好,不存在传统软磁材料在加工成形上的问题,有望作为低温软磁材料获得应用。

在力学性能方面,低温条件下高熵合金普遍具有高延展性和高强度,单相高熵合金的塑韧性甚至有随着温度的降低而提高的趋势,多相高熵合金也保持了较高的强度和塑韧性。低温激活了高熵合金中孪晶、相变和层错等新的变形机制,基于上述机制,低温处理和低温加工工艺通过对温度的控制和施加一定的力与形变,可获得目标性能。深冷处理可以在不改变合金材料元素组成的情况下,提高材料的硬度、强度、耐磨性、微观组织和尺寸稳定性,加强原子间结合,提高使用寿命。由于低温下的变形过程在高熵合金中引入了孪晶,深冷轧制可以在较小的形变量下获得更好的力学性能,且使其塑性损失更小。在磁性、抗氢脆性、抗辐照和塑韧性方面,低温条件下高熵合金表现出优异的物理性

能和综合力学性能,使其可以作为极端恶劣工况下的结构件使用。通过与低温相关的工艺可进一步提高高熵合金的性能,使其拥有更加广阔的应用空间。

低温下高熵合金还有很多性能有待发掘,若作为低温下的结构材料进行应用,高熵合金在物理性能方面的耐腐蚀性、耐磨性、导电性等具有应用价值的的数据还需要进行实验测试。在力学性能方面,高熵合金在低温下的塑性主要受孪晶的影响。不同于位错缓慢的扩展过程,孪晶的生成相对迅速,因此,低温下高熵合金在冲击韧性方面可能较传统合金有更好的表现。HCP晶体结构具有最少的滑移系,在低温变形过程中,HCP相高熵合金的孪晶占比较BCC相和FCC相高熵合金更大。新出现的HCP相高熵合金低温下变形行为与其他高熵合金和传统HCP相合金的异同还有待研究。由于高熵合金的化学无序性和成分复杂性,高熵合金中更易析出细小的相,位错可能更易发生缠绕,因此,高熵合金的深冷处理工艺参数还需要进行优化。

REFERENCES

- [1] GAO X Q, ZHAO K, KE H B, et al. High mixing entropy bulk metallic glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, 357(21): 3557–3560.
- [2] 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.
- [3] 张雷,陈红梅,陶小马,等. Al基五元高熵合金的热力学研究[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(11): 2601–2608.
ZHANG Lei, CHEN Hong-mei, TAO Xiao-ma, et al. Thermodynamics study of Al-based high entropy quinary alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(11): 2601–2608.
- [4] 汪天龙,邱清泉,靖立伟,等. 铁磁材料低温磁性性能测量研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2019, 48(3): 898–904.
WANG Tian-long, QIU Qing-quan, JING Li-wei, et al.

- Measurement of magnetic properties of ferromagnetic materials at low temperature[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2019, 48(3): 898–904.
- [5] BAZZI K, RATHI A, MEKA V M, et al. Significant reduction in intrinsic coercivity of high-entropy alloy $\text{FeCoNiAl}_{0.375}\text{Si}_{0.375}$ comprised of supersaturated f.c.c. phase[J]. *Materialia*, 2019, 6: 100293.
- [6] CHAUDHARY V, SONI V, GWALANI B, et al. Influence of non-magnetic Cu on enhancing the low temperature magnetic properties and Curie temperature of $\text{FeCoNiCrCu}_{(x)}$ high entropy alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 182: 99–103.
- [7] 高心, 郭建章, 张海兵. 1000 MPa 级高强钢焊接件的氢脆敏感性研究[J]. *材料导报*, 2017, 31(6): 93–97.
GAO Xin-xin, GUO Jian-zhang, ZHANG Hai-bin. Hydrogen embrittlement susceptibility of 1000MPa grade high strength steel weldment[J]. *Materials Review*, 2017, 31(6): 93–97.
- [8] 崔昌军, 彭乔. 钛及钛合金的氢渗过程研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(12): 1011–1015.
CUI Chang-jun, PENG Qiao. Study on hydrogen permeation process in titanium and Ti alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(12): 1011–1015.
- [9] PU Z, CHEN Y, DAI L H. Strong resistance to hydrogen embrittlement of high-entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 736: 156–166.
- [10] 李依依, 范存淦, 戎利建, 等. 抗氢脆奥氏体钢及抗氢铝[J]. *金属学报*, 2010, 46(11): 1335–1346.
LI Yi-yi, FAN Cun-gan, RONG Li-jian, et al. Hydrogen embrittlement resistant of austenitic alloys and aluminum alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(11): 1335–1346.
- [11] 肖厦子, 宋定坤, 楚海建, 等. 金属材料力学性能的辐照硬化效应[J]. *力学进展*, 2015, 45: 141–178.
XIAO Xia-zi, SONG Ding-kun, CHU Hai-jian, et al. Irradiation hardening for metallic materials[J]. *Advances in Mechanics*, 2015, 45: 141–178.
- [12] 王雪姣, 乔珺威, 吴玉程. 高熵合金: 面向聚变堆抗辐照损伤的新型候选材料[J]. *材料导报*, 2020, 34(17): 17058–17066.
WANG Xue-jiao, QIAO Jun-wei, WU Yu-cheng. High entropy alloys: The new irradiation-resistant candidate materials towards the fusion reactors[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(17): 17058–17066.
- [13] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(20): 6043–6048.
- [14] PARKIN C, MOOREHEAD M, ELBAKHSHWAN M, et al. In situ microstructural evolution in face-centered and body-centered cubic complex concentrated solid-solution alloys under heavy ion irradiation[J]. *Acta Materialia*, 2020, 198: 85–99.
- [15] TANG L, YAN K, CAI B, et al. Deformation mechanisms of $\text{FeCoCrNiMo}_{0.2}$ high entropy alloy at 77 and 15 K[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 178: 166–170.
- [16] JO Y H, JUNG S, CHOI W M, et al. Cryogenic strength improvement by utilizing room-temperature deformation twinning in a partially recrystallized VCrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15719.
- [17] LI D Y, ZHANG Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged AlxCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures[J]. *Intermetallics*, 2016, 70: 24–28.
- [18] WANG S, WU M, SHU D, et al. Mechanical instability and tensile properties of TiZrHfNbTa high entropy alloy at cryogenic temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2020, 201: 517–527.
- [19] JO Y H, CHOI W M, SOHN S S, et al. Role of brittle sigma phase in cryogenic-temperature-strength improvement of non-equi-atomic Fe-rich VCrMnFeCoNi high entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 724: 403–410.
- [20] TONG Y, CHEN D, HAN B, et al. Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened $\text{FeCoNiCrTi}_{0.2}$ high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2019, 165: 228–240.
- [21] YANG T, ZHAO Y L, LUAN J H, et al. Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 164: 30–35.
- [22] PARK J M, MOON J, BAE J W, et al. Role of BCC phase on tensile behavior of dual-phase $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ high-entropy alloy at cryogenic temperature[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 746: 443–447.
- [23] BHATTACHARJEE T, ZHENG R, CHONG Y, et al. Effect of low temperature on tensile properties of $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ eutectic high entropy alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210: 207–212.
- [24] DU X H, HUO X F, CHANG H T, et al. Superior strength-ductility combination of a Co-rich CoCrNiAlTi high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7: 034001.
- [25] KIREEVA I V, CHUMLYAKOV Y I, VYRODOVA A V, et al. Effect of twinning on the orientation dependence of

- mechanical behaviour and fracture in single crystals of the equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy at 77 K[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2020, 784: 139315.
- [26] JO Y H, DOH K Y, KIM D G, et al. Cryogenic-temperature fracture toughness analysis of non-equiatomic $V_{10}Cr_{10}Fe_{45}Co_{20}Ni_{15}$ high-entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 809: 151864.
- [27] LIU J, GUO X, LIN Q, et al. Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures[J]. *Science China Materials*, 2019, 62(6): 853–863.
- [28] HU M L, SONG W D, DUAN D B, et al. Dynamic behavior and microstructure characterization of TaNbHfZrTi high-entropy alloy at a wide range of strain rates and temperatures[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2020, 182: 105738.
- [29] 陈鼎, 董建峰, 马国芝, 等. 有色金属合金的深冷处理发展概况[J]. *材料导报*, 2010, 24(21): 1–4.
- CHEN Ding, DONG Jian-feng, MA Guo-zhi, et al. The research about cryogenic treatment process of nonferrous alloys—A review[J]. *Materials Review*, 2010, 24(21): 1–4.
- [30] 陈九龙, 鲁苏皖, 龚易恺, 等. 钢铁材料深冷处理的研究进展[J]. *四川冶金*, 2020, 43(4): 2–8.
- CHEN Jiu-long, LU Su-wan, GONG Yi-kai, et al. Advances in cryogenic treatment of steel materials[J]. *Sichuan Metallurgy*, 2020, 43(4): 2–8.
- [31] 黄树海, 赵祖德, 肖远伦, 等. 冷热循环对铝合金锥形件淬火残余应力和加工变形的影响[J]. *机械工程学报*, 2010, 46(14): 73–78.
- HUANG Shu-hai, ZHAO Zu-de, XIAO Yuan-lun, et al. Influence of thermal-cooling cycle on both quenching-induced residual stress and machining-induced distortion of aluminum cone-shaped part[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2010, 46(14): 73–78.
- [32] 刘轩之, 顾开选, 翁泽钜, 等. 铝合金深冷处理研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(3): 178–183.
- LIU Xuan-zhi, GU Kai-xuan, WENG Ze-ju, et al. A review on deep cryogenic treatment of aluminium alloy[J]. *Materials Review*, 2020, 34(3): 178–183.
- [33] LI C, QU Y, ZHANG Y, et al. Effect of deep cryogenic treatment on the microstructure and mechanical properties of AlCrFe₂Ni₂ High-entropy alloy[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7: 036504.
- [34] 白鹤山, 尤俊华, 李承泽, 等. 利用分级深冷处理提升高熵合金性能的方法: CN111270172B[P]. 2021–10–01.
- BAI He-shan, YOU Jun-hua, LI Cheng-ze, et al. Method for promoting performance of high-entropy alloy by utilizing graded subzero treatment: CN111270172B[P]. 2021–10–01.
- [35] ABBASI E, DEGHANI K. Cryogenic treatment of CoCrFeMnNi(NbC) high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(11): 6779–6788.
- [36] STEPANOV N, TIKHONOVSKY M, YURCHENKO N, et al. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2015, 59: 8–17.
- [37] SATHIARAJ G D, BHATTACHARJEE P P, TSAI C W, et al. Effect of heavy cryo-rolling on the evolution of microstructure and texture during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2016, 69: 1–9.
- [38] KWON Y J, WON J W, PARK S H, et al. Ultrahigh-strength CoCrFeMnNi high-entropy alloy wire rod with excellent resistance to hydrogen embrittlement[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 732: 105–111.
- [39] WU W Q, GUO L, GUO B S, et al. Altered microstructural evolution and mechanical properties of CoCrFeNiMo_{0.15} high-entropy alloy by cryogenic rolling[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 759: 574–582.
- [40] BHATTACHARJEE T, WANI I S, SHEIKH S, et al. Simultaneous strength-ductility enhancement of a nano-lamellar AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy by cryo-rolling and annealing[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 3276.
- [41] CAO Y, WANG L, WU Q, et al. Partially recrystallized structure and mechanical properties of CoCrFeNiMo_{0.2} high-entropy alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(3): 333–339.
- [42] 喻海良, 李璟, 顾昊, 等. 一种采用深冷轧辊制备梯度结构材料的方法: CN111375632B[P]. 2021–11–09.
- YU Hai-liang, LI Jin, GU Hao, et al. Method adopting cryogenic rollers to prepare gradient structure materials: CN111375632B[P]. 2021–11–09.

Research progress of low temperature performance and cryogenic treatment of high entropy alloys

LI Ke-ran, WANG Dong-liang, DENG Lei, JIN Jun-song, GONG Pan, WANG Xin-yun

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die and Mould Technology,
School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology,
Wuhan 430074, China)

Abstract: Because of its multi-principal component atomic composition, high entropy alloys(HEA) have the potential to be used as structural engineering materials. HEAs have different microstructure and excellent properties from traditional alloys. With the decrease of temperature, HEA s generally maintain excellent physical and mechanical properties, some of which have been improved. Thus HEAs can be used as a potential low temperature material in extreme environments such as polar research and space environment. As an extension of heat treatment, low temperature treatment is widely used in steel and nonferrous metal. Recent studies have found that low temperature treatment is also effective for HEAs. This paper summarizes the changes of physical and mechanical properties of HEAs at low temperatures. It reveals the effects of cryogenic treatment and cryogenic treatment combined with heat treatment and processing on the properties of HEAs. The principle of obtaining excellent properties of HEAs at low temperature and the effect of low temperature treatment on the microstructure of HEA s are summarized. The future research direction of low temperature performance and treatment of high entropy alloys are discussed

Key words: high entropy alloy; low temperature; physical property; mechanical property; low temperature treatment

Foundation item: Project(51725504) supported by the National Natural Science Foundation of China;

Received date: 2021-06-16; **Accepted date:** 2021-09-19

Corresponding author: GONG Pang; Tel: +86-27-87543491; E-mail: pangong@hust.edu.cn

(编辑 李艳红)