1956年创刊 EI 收录期刊 中文核心期刊 ISSN 1001-4381 CODEN CAGOEW













中国航发北京航空材料研究院 主办



熊华平

研究员,博士研究生导师。曾在日本东北大学从事博士后研究工作(JSPS资助)。 任中国航发北京航空材料研究院副总工程师、北京市航空发动机先进焊接工程技术研究中 心主任,国际焊接学会(IIW)钎焊扩散焊专委会(C-XVII)主席,发表学术论文190篇, 获得专利授权75项,出版专著和编著4部。兼任*Welding in the World*、《材料工程》等3 个期刊的编委。



刘伟

高级工程师,硕士研究生导师。2015年毕业于北京航空航天大学获材料学博士学位。主要 从事航空新材料、新结构增材制造技术研究,主持国家自然科学基金青年及面上项目、预研、 快速扶持等省部级以上科研项目/课题12项,在*Nature Communications*等期刊发表论文30余篇, 授权发明专利15项,出版专著《航空金属材料增材制造技术》,获中国航发集团科技进步二等 奖1项。

"高熵合金"专刊序言

材料是人类社会发展最重要的物质基础,探索新 型材料是人类文明发展进程中永恒的主题。高熵合金 基于多主元合金设计理念,打破了传统合金以一种元 素为主的设计"枷锁",开启了一个全新的材料领域。 高熵合金在多主元协同作用下,表现出热力学上的高 熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的缓慢扩 散效应及性能上的"鸡尾酒"效应,使其具有一些传统 合金无法比拟的独特性能,有望解决极端服役环境所 面临的材料"瓶颈"问题,在航空、航天、核工业、新 能源、精密仪器和生物医疗等领域均展现出诱人的应 用前景。

目前,高熵合金正处于快速发展阶段,各国正加 紧基础研究和应用研究,技术成果不断涌现。然而, 实现高熵合金的工程应用,更好地服务于国计民生, 仍面临以下关键技术亟待突破:

1 高熵合金组元体系设计与遴选;



高熵合金构件高质、高效制备技术;

] 高熵合金综合性能提升与新型强韧化基础理论。

本期《材料工程》的"高熵合金"专刊包 括综述论文7篇(含特邀综述2篇),研究论 文17篇,涉及的技术内容包括难熔高熵合 金、轻质中高熵合金、高熵阻尼合金,以及 与高熵合金研究相关的焊接、增材制造、时 效及热处理、热变形、涂层等。希望本期专 刊能够加深读者对高熵合金研究领域前沿问 题的了解,增强对高熵合金设计理念及带来 的特殊性能的理解,推动高熵合金的深度研 究、产业化应用和发展。

最后,对积极倡导、组织和支持本次专 刊的各位专家学者、策划编辑老师表示衷心 的感谢,祝愿《材料工程》期刊越办越好!

中国航发北京航空材料研究院

2024年第52卷第1期(总第488期)

目 次

高熵合金专刊

材料工程(月刊)

综 述

核结构材料用多主元合金辐照损伤的研究进展 田 震,李聪聪,吴 渊,吕昭平(1)
具有 BCC 或 FCC 晶体结构的固溶体高熵合金设计 ····································
机器学习驱动难熔高熵合金设计的现状与展望 高田创,高建宝,李 谦,张利军(27)
高熵合金热变形行为研究进展
高熵合金动态力学行为研究进展
增材制造 AlCoCrFeNi _{2.1} 共晶高熵合金研究进展 ·········· 邱贺方, 袁晓静, 罗伟蓬, 张 泽, 程 晨, 崔帆帆 (70)
高熵陶瓷材料研究进展及挑战 王云平,刘世民,董 闯(83)
研究论文
TiVNbTa难熔高熵合金的吸放氢动力学 ······················· 龙 雁,张李敬,杨继荣,王 芬(101)
$(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-7}Al_r(x=0,5,10,15,20)$ 高熵合金相组成、组织和力学性能
·····································
Mo元素对AlasCrFeCoNiMo,高熵合金组织结构、力学性能和腐蚀行为的影响
TiZrAlHf钛基中熵合金热变形及组织演变规律 刘倩倩,杨啸雨,高 帆,李臻熙,刘宏武,王青峰(128)
Al和Ti含量对激光熔炼Al,NbTi,V轻质高熵合金组织与性能的影响
·····································
添加高熵合金粉末AZ31B镁合金/304不锈钢电阻点焊接头组织和力学性能
机器学习指导相和硬度可控的 AlCoCrCuFeNi 系高熵合金设计
·····································
Nb和Ta合金化对CoCrFeNi高熵合金组织和力学性能的协同作用
·····································
铸造中熵金属间化合物 FeCoNi ₂ Al组织、力学性能及工艺性
······ 高 威, 宗 骁, 孔凡涛, 张凤祥, 丁贤飞, 南 海 (175)
AlCrNiFeTi高熵合金涂层的电火花沉积制备与摩擦磨损性能 ········· 张建斌, 南志远, 朱 程, 郭 鑫(183)
高熵型 MnCuNiFeZn 阻尼合金的高温阻尼行为与相变特征 梅 玲, 牛红康, 丁双东, 田青超(193)
TiVNbTa/Inconel 600扩散焊接头的组织与性能
·······
选区激光熔化成形FeCrNi中熵合金点阵结构及其力学性能
·····································
激光增材制造 Al _x CoCrFeNi高熵合金的组织与性能
·····································
电爆喷涂 FeCoCrNiAl _x 高熵合金涂层的形成机制与性能 ··········· 闫维亮,周 辉,朱 亮,魏玉鹏(231)
Ni,Co元素对FeCrAlCu系高熵合金涂层组织和耐磨性能的影响 刘建军,马 凯,丁雨田,冯 力(241)
高温热处理对Al _x CoCrFeNi(0.5≪x≪0.8)高熵合金微观组织及力学性能的影响
••••••• 曹雷刚, 王 帆, 侯鹏宇, 杨 越, 崔 岩 (249)

封面照片:铸造中熵金属间化合物FeCoNi₂Al组织、力学性能及工艺性(见高威等论文,第178页图3)

责任编辑 寇凤梅

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING (Monthly)

Vol. 52 No. 1(Sum 488) January 2024

CONTENTS

SPECIAL ISSUE FOR HIGH-ENTROPY ALLOYS

REVIEW

 TIAN Zhen, LI Congeong, WU Yuan, JYU Zhaoping (1) Current status and prospects in machine learning-driven design for refractory high-entropy alloys CAT Tankturge, CAT Tankturge,	Research progress in multiprincipal element alloys for nuclear structure materials on irradiation damage
Design of solid solution high entropy alloys with BCC or FCC crystal structures	TIAN Zhen, LI Congcong, WU Yuan, LYU Zhaoping (1)
Current status and prospects in machine learning-driven design for refractory high-entropy alloys	Design of solid solution high entropy alloys with BCC or FCC crystal structures
GAO Tianchuang, GAO Jianbao, LI Qian, ZHANG Lijun (27) Research progress in hot deformation behavior of high entropy alloys	Current status and prospects in machine learning-driven design for refractory high-entropy alloys
Research progress in hot deformation behavior of high entropy alloys	······GAO Tianchuang, GAO Jianbao, LI Qian, ZHANG Lijun (27)
 YU Qiuying, XIE Xiaochang, LAN Bo, ZHANG Liwei, LI Neng, XIONG Huaping (45) Research progress in dynamic mechanical behavior of high-entropy alloys WANG Kaixin, TONG Yonggang, CHEN Yongxiong, WANG Jie, ZHANG Shuyan, LIANG Xiubing (57) Research progress and challenge of high entropy ceramic materials WANG Yunping, LIU Shimin, DONG Chuang (83) RESEARCH ARTICLE Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy LONG Yan, ZHANG Lijng, YANG Jirong, WANG Fen (101) Phases, microstructure and mechanical properties of (Ti₁₂Zr₄₂Nb₂₂)₁₀₀, Al₄(<i>x</i>=0, 5, 10, 15, 20) high entropy alloys CAO Qian, WEI Luanchorg, LJ Jimin, YE Feng, LIU Binbin (108) Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al₂₅CFCONIMO, high-entropy alloys CAO Qian, WEI Luanchorg, LJ Unding, NANG Qingfeng (128) Effects of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al₂NbTi₂V lightweight high entropy alloy LI Umquajan, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zheni, LI U Hongwu, WANG Qingfeng (128) Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al₂NbTi₂V lightweight high entropy alloy rower of AL23 End CerFeNi High-entropy alloy alloy (12 Maing, 2HU Yanyan, CHENG Yau, ZHANG Yansong, GAO Hongwei, HUO Haixin (137) Microstructure and mechanical properties of A23E Imagnesium alloy/304 statiness steel resistance spot weld joint with high entropy alloy wedler LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li'an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of COCFFeNi high-entropy alloy. ZHU Zhe, SHI Zengmia, JENG Kauaguan, JUA Kai, IGAO Wai, ZONG Kaio, KONG Fantao, ZHANG Fengyaing, DING Xianfei, NAN Hai (175) Grostructu	Research progress in hot deformation behavior of high entropy alloys
 Network progress in additive manufacturing of AlCoCrFeNi₁₄, eutectic high-entropy alloys QUI Hefan, YUAN Kusingin, LUO Weipeng, ZHANG Ze, CHENG Chen, CUI Fanfan (70) Research progress and challenge of high entropy ceramic materials WANG Yunping, LIU Shimin, DONG Chuang (83) RESEARCH ARTICLE Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy LONG Yan, ZHANG Lijng, YANG Jirong, WANG Fen (101) Phases, microstructure and mechanical properties of (Ci₁₆/Cr₄, Nb₂₆), A₁ (z⁼⁼0, 5, 10, 15, 20) high entropy alloys CAO Qian, WEI Luanchong, LJI Jimin, YE Feng, LIU Binbin (108) Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al₂, CF+CONiMo, high-entropy alloys LIU Qiangian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zhenzi, LIU Roushan, PANG Shujie (118) Hot deformation and microstructure evolution of TiZrAIHH Ti-based medium entropy alloy LIU Qiangian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zhenzi, LIU Hongwu, WANG Qingfeng (128) Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al₂NDT i, V lightweight high entropy alloy LIV Qiangian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zhenzi, LIU Hongwu, WANG Qingfeng (128) Effect of N ban d Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCFFeNi high-entropy alloy design LI Yahao, YE Yucong, ZHAO Fengyun, TANG Yu, ZHU LI' an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCFFeNi high-entropy alloy coatings by electric spark deposition GAO Wei, ZONG Xiao, KONG Fantao, ZHAO Fengyan, ZHU LI' an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCFFeNi high-entropy alloy coatings by electric park deposition	
Research progress in additive manufacturing of AlCoCrFeNi ₂₁ eutectic high-entropy alloys 	
CUI Hefang, YUAN Xiaojing, LUO Wejneg, ZHANG Ze, CHENG Chen, CUI Fanfan (70) Research progress and challenge of high entropy ceramic materials Construct and mechanical properties of TiVNbT a refractory high-entropy alloy CAO Qian, WEI Luanchong, LI U Shimin, DONG Chuang (83) RESEARCH ARTICLE Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbT a refractory high-entropy alloy CAO Qian, WEI Luanchong, LJ U Shimin, YE Feng, LIU Binbin (108) Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties of a corrosion behavior of Al ₆ ,CrF eCoNiMo, high-entropy alloys CAO Qian, WEI Luanchong, LI Roushan, PANG Shujie (118) Hot deformation and microstructure evolution of TiZrAIHT Ti-based medium entropy alloy LIU Qianqian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zhexri, LIU Hongwu, WANG Qingfeng (128) Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al_NbTi_V lightweight high entropy alloy LIZing, ZHU Yanya, CHENG Xu, ZHANG Yansong, GAO Hongwei, HUO Haxin (137) Microstructure and mechanical properties of AZ-31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powder LI Yahos, YE Yicong, ZHAO Fenguan, TANG Yu, ZHU Li'an, BAI Shuxin (158) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of FoCoNisAl medium entropy intermetallic fabricated by investment casting GAO Wei, ZONG Xiao, KONG Fantao, ZHANG Fengxiang, JDING Xianfei, NAN Hai (175) Preparation and frictional wear property of AICNNFe Ti high-entropy alloy costing to CAG Nei, ZONG Xiao, KONG Fantao, ZHANG Fengxiang, DING Xianfei, NAN Hai (175) Preparation and frictional wear property of AICNNFe Ti high-entropy alloy costing	Research progress in additive manufacturing of AlCoCrFeNi _{2.1} eutectic high-entropy alloys
Research progress and challenge of high entropy ceramic materials WANG Yunping, LIU Shimin, DONG Chuang (83) RESEARCH ARTICLE Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy LONG Yan, ZHANG Lijing, YANG Jirong, WANG Fen (101) Phases, microstructure and mechanical properties of (TiszZre,Nb ₂₀) _{100-x} Al ₄ (x=0, 5, 10, 15, 20) high entropy alloys CAO Qian, WEI Luanchong, LI Jimin, YE Feng, LIU Binbin (108) Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al ₄₅ CrFeCoNiMo ₂ high-entropy alloys LUQ Qiangian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zhenxi, LIU Hongwu, WANG Qingfeng (128) CHet of Al and Ti content on microstructure and properties of Asiar Metling Al ₄ NbTi ₂ V lightweight high entropy alloy LI Zhing, ZHU Yanyan, CHENG Xu, ZHANG Yansong, GAO Hongwei, HUO Haixin (137) Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless stell resistance spot weld joint with high entropy alloy powder LI Yahao, YE Yicong, ZHANG Fung, JANG Kusheng, LEI Haofeng, LI Yahao, YE Yicong, ZHANG Yan, CHENG Donghai, QI Antai, XIAO Xiong (146) Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy Alow esting morperty of AlCrNiFe Ti high-entropy alloy design CHC-LI Chengui, LI Cuangyu, DAI Lei (165) Microstructure, tensile property and forming performance of FeCONi ₈ Al medium entropy MnCuNiFeZn deposition CHAO Giang, CHAO Giang, CHAO Giang, CHAO Giang, CHO King, Alou (200 Xin (183) High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn damping alloy CHC CHERG Algo CoCrFeNi high-entropy alloy selectric spark deposition LI Juan, SHEN Kuanchun, YIN Rong, ZHAO Honglong, LUO Shaomia, ZHOU Nina, QIN Qingdong (200) Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy allo	QIU Hefang, YUAN Xiaojing, LUO Weipeng, ZHANG Ze, CHENG Chen, CUI Fanfan (70)
 WANG Yunping, LIU Shimin, DONG Chuang (83) RESEARCH ARTICLE Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy	Research progress and challenge of high entropy ceramic materials
RESEARCH ARTICLE Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy LONG Yan, ZHANC Lijng, XANG Jirong, WANG Fen (101) Phases, microstructure and mechanical properties of (Ti ₃₂ Z ₄₆ Nb ₃₆) _{30,07} -AL ₄ (x=0, 5, 10, 15, 20) high entropy alloys CAO Qian, WEI Luanchong, L1 Jimin, YE Feng, L1U Binbin (108) Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al ₆₂ CrFeCoNiMo, high-entropy alloys L1U Qiangian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, L1Z henzi, L1U Hongwu, WANG Qingfeng (128) Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al ₂ NbTi ₃ V lightweight high entropy alloy L1Z ixing, ZHU Yanyan, CHENG Xu, ZHANG Yansong, GAO Hongwei, HUO Haixin (137) Microstructure and mechanical properties of Al231B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powder L1Z ixing, ZHU Yanyan, CHENG Jiaong, CHENG Donghai, Q1 Antai, XIAO Xiong (146) Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design L1 yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li'an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy CAF entropy alloy CAF entropy alloy CAF entropy alloy coder CHU Zhao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li'an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy CAF entropy alloy CAF entropy alloy coatings by electric spark deposition CAO Wei, ZONG Xiao, KONG Fantao, ZHANG Fengxiag, DING Xianfei, NAN Hai (175) Preparation and frictional wear properties of CACNiFeTi high-entropy alloy coatings by electric spark deposition L1 uan, SHEN Kuanchum, YIN Rong, ZHAO Honglong, LOO Shaong, THAO Ngingdong (200) Lattice structures and mechanical properties of FeCNi Medlum entropy alloy prepared by selective laser melting L1 uan, SHEN Kuanchum, YIN Rong, ZHAO Honglong, LOO Shaonin, ZHOU Nian, QIN Qingdong (200) La	WANG Yunping, LIU Shimin, DONG Chuang (83)
Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy 	RESEARCH ARTICLE
LONG Yan, ZHANG Lijng, YANG Jirong, WANG Fen (101) Phases, microstructure and mechanical properties of (Ti ₈ Zr ₆ Mb ₈), hor_AL(x=0, 5, 10, 15, 20) high entropy alloys	Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy
Phases, microstructure and mechanical properties of (Ti _{sz} Zr _{RN} N _{bz}) _{soo-x} Al _z (x=0, 5, 10, 15, 20) high entropy alloys	
entropy alloys	Phases, microstructure and mechanical properties of $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)$ high
Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al _a 3crFeCoNiMo_high-entropy alloysFAN Shichao,LIAO Zhenlong,LI Roushan,PANG Shujie (118) Hot deformation and microstructure evolution of TiZrAHHf Ti-based medium entropy alloy LIU Qianqian,YANG Xiaoyu,GAO Fan,LI Zhenxi,LIU Hongwu,WANG Qingfeng (128) Effect of A1 and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al_NbTi,V lightweight high entropy alloyLI Zixing,ZHU Yanyan,CHENG Xu,ZHANG Yansong,GAO Hongwei,HUO Haixin (137) Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powderCHENG Jialong,CHENG Donghai, QI Antai,XIAO Xiong (146) Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu,ZHU Li'an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrF eNi high-entropy alloyZHU Zhe,SHI Zengmin, YE Xicong, WANG Kesheng, LEI Haofeng, DENG-LI Chengui,LI Guangyu,DAI Lei (165) Microstructure, tensile property and forming performance of FeCoNi ₂ AI medium entropy intermetallic fabricated by investment casting 	entropy alloysCAO Qian, WEI Luanchong, LI Jimin, YE Feng, LIU Binbin (108)
Al ₀ ₂ CFf eCONiMO ₂ high-entropy alloys	Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of
Hot deformation and microstructure evolution of TiZrAHH Ti-based medium entropy alloy TIU Qianqian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zhenxi, LIU Hongwu, WANG Qingfeng (128) Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting ALNbTjV lightweight high entropy alloyLI Zixing, ZHU Yanyan, CHENG Xu, ZHANG Yansong, GAO Hongwei, HUO Haixin (137) Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powderCHENG Jialong, CHENG Donghai, QI Antai, XIAO Xiong (146) Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li'an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy	$Al_{0.3}$ CrFeCoNiMo _x high-entropy alloysFAN Shichao, LIAO Zhenlong, LI Roushan, PANG Shujie (118)
 LIU Qianqian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zhenxi, LIU Hongwu, WANG Qingfeng (128) Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al₂NbTi₃V lightweight high entropy alloyLI Zixing, ZHU Yanyan, CHENG Xu, ZHANG Yansong, GAO Hongwei, HUO Haixin (137) Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powderCHENG Jialong, CHENG Donghai, QI Antai, XIAO Xiong (146) Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design	Hot deformation and microstructure evolution of TiZrAlHf Ti-based medium entropy alloy
Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al_NbTi _y V lightweight high entropy alloyLi Zixing, ZHU Yanyan, CHENG Xu, ZHANG Yansong, GAO Hongwei, HUO Haixin (137) Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powderCHENG Jialong, CHENG Donghai, QI Antai, XIAO Xiong (146) Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li'an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy	LIU Qianqian, YANG Xiaoyu, GAO Fan, LI Zhenxi, LIU Hongwu, WANG Qingfeng (128)
entropy alloyLi Zixing, ZHU Yanyan, CHENG Xu, ZHANG Yansong, GAO Hongwei, HUO Haixin (137) Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powderCHENG Jialong, CHENG Donghai, QI Antai, XIAO Xiong (146) Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li'an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy	Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al _x NbTi _y V lightweight high
 Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powder	entropy alloy
weld joint with high entropy alloy powder ·······CHENG Jialong, CHENG Donghai, QI Antai, XIAO Xiong (146) Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design ····································	Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot
 Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design	weld joint with high entropy alloy powderCHENG Jialong, CHENG Donghai, QI Antai, XIAO Xiong (146)
LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li ² an, BAI Shuxin (153) Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy	Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy design
Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy	LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, TANG Yu, ZHU Li'an, BAI Shuxin (153)
high-entropy alloy	Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi
 Microstructure, tensile property and forming performance of FeCoNi₂Al medium entropy intermetallic fabricated by investment casting	high-entropy alloy
fabricated by investment casting GAO Wei,ZONG Xiao,KONG Fantao,ZHANG Fengxiang,DING Xianfei,NAN Hai (175) Preparation and frictional wear property of AlCrNiFeTi high-entropy alloy coatings by electric spark deposition ZHANG Jianbin,NAN Zhiyuan,ZHU Cheng,GUO Xin (183) High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn damping alloy Microstructure and properties of TiVNbTa/Inconel 600 diffusion welded joint LI Juan,SHEN Kuanchun,YIN Rong,ZHAO Honglong,LUO Shaomin,ZHOU Nian,QIN Qingdong (200) Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser melting Microstructure and properties of Al _x CoCrFeNi high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing YU Liying, WANG Chen,ZHU Lilong,ZHANG Hua,HUANG Hailiang,RUAN Jingjing, ZHANG Shangzhou, JIANG Liang,ZHOU Xin (220) Formation mechanism and properties of FeCorNiAl _x high-entropy alloy coatings by electrical explosion spraying YU Liying, WANG Chen,ZHU Lilong,ZHOU Hui,ZHU Liang,WEI Yupeng (231) Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating 	Microstructure, tensile property and forming performance of FeCoNi ₂ Al medium entropy intermetallic
GAO Wei, ZONG Xiao, KONG Fantao, ZHANG Fengxiang, DING Xianfei, NAN Hai (175) Preparation and frictional wear property of AlCrNiFeTi high-entropy alloy coatings by electric spark deposition ZHANG Jianbin, NAN Zhiyuan, ZHU Cheng, GUO Xin (183) High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn damping alloy Microstructure and properties of TiVNbTa/Inconel 600 diffusion welded joint LI Juan, SHEN Kuanchun, YIN Rong, ZHAO Honglong, LUO Shaomin, ZHOU Nian, QIN Qingdong (200) Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser melting SUN Chi, WANG Jian, HE He, QIN Dongyang, CAO Yuankui, FU Ao, LIU Bin (211) Microstructure and properties of Al _x CoCrFeNi high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing YU Liying, WANG Chen, ZHU Lilong, ZHANG Hua, HUANG Hailiang, RUAN Jingjing, ZHANG Shangzhou, JIANG Liang, ZHOU Xin (220) Formation mechanism and properties of FeCoCrNiAl _x high-entropy alloy coatings by electrical explosion spraying Spraying Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating LIU Jianjun, MA Kai, DING Yutian, FENG Li (241) Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al _x CoCrFeNi	fabricated by investment casting
Preparation and frictional wear property of AlCrNiFeTi high-entropy alloy coatings by electric spark deposition ZHANG Jianbin, NAN Zhiyuan, ZHU Cheng, GUO Xin (183) High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn damping alloy	GAO Wei, ZONG Xiao, KONG Fantao, ZHANG Fengxiang, DING Xianfei, NAN Hai (175)
 ZHANG Jianbin, NAN Zhiyuan, ZHU Cheng, GUO Xin (183) High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn damping alloy MEI Ling, NIU Hongkang, DING Shuangdong, TIAN Qingchao (193) Microstructure and properties of TiVNbTa/Inconel 600 diffusion welded joint LI Juan, SHEN Kuanchun, YIN Rong, ZHAO Honglong, LUO Shaomin, ZHOU Nian, QIN Qingdong (200) Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser melting SUN Chi, WANG Jian, HE He, QIN Dongyang, CAO Yuankui, FU Ao, LIU Bin (211) Microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing YU Liying, WANG Chen, ZHU Lilong, ZHANG Hua, HUANG Hailiang, RUAN Jingjing, ZHANG Shangzhou, JIANG Liang, ZHOU Xin (220) Formation mechanism and properties of FeCoCrNiAl_x high-entropy alloy coatings by electrical explosion spraying YAN Weiliang, ZHOU Hui, ZHU Liang, WEI Yupeng (231) Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating LIU Jianjun, MA Kai, DING Yutian, FENG Li (241) 	Preparation and frictional wear property of AlCrNiFeTi high-entropy alloy coatings by electric spark deposition
 High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn damping alloy	······ZHANG Jianbin, NAN Zhiyuan, ZHU Cheng, GUO Xin (183)
damping alloy	High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn
 Microstructure and properties of TiVNbTa/Inconel 600 diffusion welded joint LI Juan, SHEN Kuanchun, YIN Rong, ZHAO Honglong, LUO Shaomin, ZHOU Nian, QIN Qingdong (200) Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser meltingSUN Chi, WANG Jian, HE He, QIN Dongyang, CAO Yuankui, FU Ao, LIU Bin (211) Microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing YU Liying, WANG Chen, ZHU Lilong, ZHANG Hua, HUANG Hailiang, RUAN Jingjing, ZHANG Shangzhou, JIANG Liang, ZHOU Xin (220) Formation mechanism and properties of FeCoCrNiAl_x high-entropy alloy coatings by electrical explosion sprayingYAN Weiliang, ZHOU Hui, ZHU Liang, WEI Yupeng (231) Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating LIU Jianjun, MA Kai, DING Yutian, FENG Li (241) Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi 	damping alloy
LI Juan, SHEN Kuanchun, YIN Rong, ZHAO Honglong, LUO Shaomin, ZHOU Nian, QIN Qingdong (200) Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser melting	Microstructure and properties of TiVNbTa/Inconel 600 diffusion welded joint
 Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser melting	LI Juan, SHEN Kuanchun, YIN Rong, ZHAO Honglong, LUO Shaomin, ZHOU Nian, QIN Qingdong (200)
melting	Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser
Microstructure and properties of Al _x CoCrFeNi high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing YU Liying, WANG Chen, ZHU Lilong, ZHANG Hua, HUANG Hailiang, RUAN Jingjing, ZHANG Shangzhou, JIANG Liang, ZHOU Xin (220) Formation mechanism and properties of FeCoCrNiAl _x high-entropy alloy coatings by electrical explosion spraying	meltingSUN Chi, WANG Jian, HE He, QIN Dongyang, CAO Yuankui, FU Ao, LIU Bin (211)
YU Liying, WANG Chen, ZHU Lilong, ZHANG Hua, HUANG Hailiang, RUAN Jingjing, ZHANG Shangzhou, JIANG Liang, ZHOU Xin (220) Formation mechanism and properties of FeCoCrNiAl _x high-entropy alloy coatings by electrical explosion spraying	Microstructure and properties of Al _x CoCrFeNi high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing
Formation mechanism and properties of FeCoCrNiAl _x high-entropy alloy coatings by electrical explosion spraying ········YAN Weiliang,ZHOU Hui,ZHU Liang,WEI Yupeng (231) Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating LIU Jianjun,MA Kai,DING Yutian,FENG Li (241) Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al _x CoCrFeNi	YU Liying, WANG Chen, ZHU Lilong, ZHANG Hua, HUANG Hailiang, RUAN Jingjing, ZHANG Shangzhou, JIANG Liang, ZHOU Xin (220)
spraying	Formation mechanism and properties of FeCoCrNiA1, high-entropy alloy coatings by electrical explosion
Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating LIU Jianjun, MA Kai, DING Yutian, FENG Li (241) Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al _x CoCrFeNi	spraving
Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al_x CoCrFeNi	Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating
Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of $Al_x CoCrFeNi$	LIU Jianiun MA Kai. DING Yutian FENG Li (241)
	Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al_CoCrFeNi
(0.5≤x≤0.8) high-entropy alloysCAO Leigang, WANG Fan, HOU Pengyu, YANG Yue, CUI Yan (249)	$(0.5 \leq x \leq 0.8)$ high-entropy alloysCAO Leigang, WANG Fan, HOU Pengyu, YANG Yue, CUI Yan (249)

第 52 卷	第1期	材料工程	Vol. 52	No. 1
2024 年 1 月	第 1-15 页	Journal of Materials Engineering	Jan. 2024	pp. 1-15

引用格式:田震,李聪聪,吴渊,等. 核结构材料用多主元合金辐照损伤的研究进展[J]. 材料工程,2024,52(1):1-15. TIAN Zhen,LI Congcong,WU Yuan, et al. Research progress in multiprincipal element alloys for nuclear structure materials on irradiation damage[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(1):1-15.

核结构材料用多主元合金辐照损伤的 研究进展

Research progress in multiprincipal element alloys for nuclear structure materials on irradiation damage

> 田 震,李聪聪,吴 渊*,吕昭平 (北京科技大学 新金属材料国家重点实验室,北京 100083) TIAN Zhen,LI Congcong,WU Yuan*,LYU Zhaoping (State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials,University of Science and Technology Beijing,Beijing 100083,China)

摘要:开发具有优异综合性能的核反应堆结构材料是核能发展的基础,并且是长期以来制约核能推广的难点之一。多主元合金(multiprincipal element alloys, MEAs)因具有良好的抗辐照性能、力学性能而被认为是先进反应堆结构材料的候选材料,为新型抗辐照材料的设计开辟了广阔空间。近年来,有关多主元合金在辐照损伤方面的研究多试图揭示多主元合金一些因素和特性对辐照过程中缺陷形成与演变的影响。例如:主元种类和数目、主元浓度、晶格畸变、化学短程序等。尽管现有的一些研究结果表明以上因素可以提高多主元合金抗辐照损伤能力,但是在不同辐照条件下,以上因素对多主元合金中缺陷形成和演变的影响机制存在较大差异,难以得出普适性的结论。本文围绕FCC和BCC系两类多主元合金的辐照肿胀、氦泡形成、辐照诱导元素偏析和相变、辐照硬化四方面内容,综述了近年来多主元合金在辐照损伤方面的研究进展,总结了多主元合金提高抗辐照性能的作用机制,并在此基础上对核电结构用多主元合金的未来研究方向做出了展望,包括短程序调控、高熵陶瓷、增材制造、高通量结合机器学习加速材料开发等。最后指出必须从合金成分设计的角度出发,基于材料服役的实际环境来设计新型抗辐照多主元合金。

关键词:多主元合金;高熵合金;核结构材料;辐照损伤;成分设计;抗辐照机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000600

中图分类号: TL341 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0001-15

Abstract: The development of nuclear reactor structural materials with excellent comprehensive performance is the basis of nuclear energy development, and it is one of the difficulties that have long restricted the promotion of nuclear energy. Multiprincipal element alloys (MEAs) have been recognized as candidate materials for advanced reactor structural materials due to their good irradiation resistance and mechanical properties, which has expanded a broad space for the design of new radiation-resistant materials. In recent years, the research on the irradiation damage of multiprincipal element alloys has tried to reveal the influence of some factors and characteristics of multiprincipal element alloys on the formation and evolution of defects in the irradiation process. For example, the type, number and concentration of alloying elements, lattice distortion, chemical short range order, etc. Although some existing research results show that the above factors can improve the resistance of multiprincipal element alloys to irradiation damage, under different irradiation conditions, the influence mechanism of the above factors on the formation and evolution of defects in multiprincipal element alloys is quite different, and it is difficult to draw generalization conclusions. Focusing on the four aspects of irradiation swelling, helium bubble formation, irradiation-induced element segregation and phase transition, irradiation hardening of FCC and BCC systems. The research progress of multiprincipal element alloys in irradiation damage in recent years was reviewed, the mechanism of action of multiprincipal element alloys to improve radiation resistance was summarized. And based on this, the future research directions for multiprincipal element alloys used in

nuclear power structures were prospected, including tuning short-range order, high-entropy ceramics, additive manufacturing technology, accelerating development of new materials by integrating high-throughput computing with machine learning, *etc.* Finally, it is pointed out that new radiation-resistance MEAs must be designed based on the actual environment of material service from the perspective of composition design.

Key words: multiprincipal element alloys; high-entropy alloys; nuclear structure material; irradiation damage; composition design; irradiation resistance mechanism

作为稳定高效的清洁能源,核能在全球电能领域 的地位日渐凸显^[1]。而反应堆结构材料是核电站安全 运行的基础,对反应堆系统的安全性、可靠性以及运 行寿命起着至关重要的作用。反应堆结构材料的服 役环境十分复杂,除了要满足抗辐照性能,还应该满 足一些其他的性能指标,例如:低的中子吸收截面;材 料为低活性材料,半衰期短,放射性小;优异的耐腐蚀 性;优异的力学性能;良好的加工性能和焊接性能等。 目前正在使用和研究的用于轻水反应堆和第四代裂 变堆的代表性材料主要有锆合金、镍基高温合金、奥 氏体不锈钢、铁素体/马氏体钢等[2]。但这些材料都在 不同程度上存在一些问题亟待解决。最近的研究结果 表明,氧化物弥散强化(oxide dispersion-strengthened, ODS)钢和SiC复合材料具有优异的抗辐照性能^[3-6]。 但ODS钢制备工艺复杂,成本较高,而SiC复合材料 价格昂贵,工艺不成熟,且陶瓷焊接性能较差,限制了 其在核电站中的应用。此外,纳米材料,如纳米晶材 料、多层纳米材料和纳米泡沫也显示出优异的抗辐照 性能。然而在高温辐照条件下材料的稳定性问题是 限制其在核电领域应用的关键[3,7]。

近年来,多主元合金(multiprincipal element alloys, MEAs)作为一种新型的合金材料已逐渐成为金 属材料领域研究的热点[8-10]。与含有一种或两种主要 元素的传统合金不同,MEAs通常含有5~13种合金 元素以等原子比或近等原子比(5%~35%)混合形成 单相固溶体^[11]。MEAs打破了传统合金的设计理念, 聚焦在由多种元素混溶组成的合金体系,这种独特的 成分设计使得 MEAs 具有一些有别于传统合金的特 点,如高熵效应、大的晶格畸变、缓慢扩散效应、"鸡尾 酒"效应等。MEAs特有的性质会影响辐照过程中缺 陷的形成和演化过程,进而影响合金的辐照响应。另 外,MEAs成分设计空间广,成分可调区间大,可使 MEAs具有优异的综合性能,使其有望在高温、高辐照 剂量、强氧化腐蚀的环境中服役,是极具潜力的核反 应堆结构材料的候选材料。本文将综述FCC系和 BCC系两类典型 MEAs 在抗辐照方面的研究现状,主 要针对辐照肿胀、氦泡形成、辐照诱导元素偏析和相

变、辐照硬化等问题讨论多主元合金抗辐照损伤的理论机制,并展望MEAs抗辐照未来的研究热点。

1 多主元合金的辐照损伤效应

反应堆结构材料在辐照条件下受到辐照粒子(中 子、电子、离子等)与材料本身原子的相互作用,使得 材料内部产生辐照缺陷和微观结构变化,导致材料性 能恶化。辐照环境下材料面临的主要问题有体积肿 胀、辐照硬化和脆化、辐照蠕变、高温氦脆、辐照诱导 相变或辐照诱导元素偏析等。反应堆在服役工况下 面临的五大挑战对其安全性和可靠性造成了严重影 响^[12-13]。在辐照条件下,入射的高能粒子(中子、离子、 电子等)进入材料中,与晶格阵点上的原子发生碰撞, 原子会获得高能粒子的一部分能量,如果获得的能量 大于其离位阈能时,原子就会离开其原来的阵点位置 成为间隙原子,称之为初级碰撞原子(primary knockon atom, PKA),并在原来的阵点位置留下一个空位。 如果PKA获得的能量足够大,就会继续与其他阵点上 的原子发生碰撞,如果此时阵点上的原子所获能量仍 高于其离位阈能,则也会离开原来阵点位置,成为次 级碰撞原子,继续产生空位。以上过程持续进行直至 最后一个被碰撞原子所获能量低于其本身的离位阈 能。上述的过程称为级联碰撞,是一个不断产生间隙 原子和空位的过程。这些点缺陷在一定温度下迁移、 聚集、复合、湮灭,会形成多种介观尺度的缺陷团簇, 如空位团簇大量聚集形成尺寸较大的空洞,间隙原子 聚集形成间隙位错环等[12]。

2 多主元合金的辐照损伤响应

2.1 辐照肿胀

辐照肿胀的产生主要是由辐照空洞引起的,其次还有氦泡。在(0.3~0.6)T_m(T_m为合金熔点温度)温度区间内,辐照产生的空位和空洞会导致材料发生体积肿胀,降低材料的性能^[14-15]。实际上,自多主元合金概念提出以后,针对其抗辐照肿胀的研究就一直是

热点。

Lu 等^[16]对比研究了一元到五元等原子比 MEAs 在 773 K不同辐照剂量下的缺陷演变行为。在两种辐 照剂量下,随着合金主元数增加,空洞的尺寸和位置 分布均发生了明显的变化。MEAs产生的空洞存在于 一定的深度范围内,且尺寸和密度与其他合金相比均 有大幅度降低,其结果表明 MEAs具有优异的抗辐照 肿胀的能力。Jin 等^[17]也研究了 MEAs在离子辐照条 件下,体积肿胀率与主元数的关系。结果发现随着主 元数增加,辐照肿胀率呈现降低的趋势,这表明高熵 效应在 MEAs 抗辐照肿胀方面具有重要的影响。 Zhang 等^[18]对比了 MEAs FeCoNiCrMn 与一些传统合 金如 316 不锈钢以及其他中熵合金的抗辐照肿胀性 能,在 500℃,60 dpa辐照条件下,MEAs FeCoNiCrMn 和 FeCoNiCr 的 肿胀率远远低于 316 不锈钢 和 FeCr₁₅Ni₁₆合金,MEAs表现出优异的抗辐照肿胀性能。

辐照肿胀受辐照温度和剂量的双重影响,如 NiCoFeCr合金在50 dpa的辐照剂量下具有良好的抗 辐照肿胀能力,但是当剂量提高到86 dpa及以上时, 在辐照影响区会出现尺寸较大的空洞,辐照肿胀率急 剧增大。当剂量达到 250 dpa 时,辐照肿胀率高达 10%, 辐照空洞尺寸超过 200 nm^[19]。Kumar 等^[20]对 27Fe28Ni27Mn18Cr MEAs以及两种奥氏体钢 Fe-Cr-Ni和Fe-Cr-Mn的抗辐照肿胀性能进行了研究,在室 温至700℃范围内,对三种合金进行了0.3~10 dpa中 等剂量的Ni离子辐照实验。一般来说,在450~700℃ 和10 dpa的辐照条件下,传统奥氏体钢产生的空洞密 度在 10²⁰~10²² m⁻³ 数量级上, 肿胀率约为 0.1%~ 2.5%^[19,21-22]。但是在上述 27Fe28Ni27Mn18Cr MEAs 中却没有产生任何辐照空洞,其抗辐照肿胀能力远超 传统奥氏体钢。因为Fe,Cr,Mn,Ni四种元素中,Ni的 扩散系数最小,所以当Ni含量较高时,合金中的有效 空位扩散系数增大,有效降低了空位形核率[23],但不 可能完全抑制空洞的产生,由此可得 27Fe28Ni27Mn 18Cr MEAs独特的高熵效应、缓慢扩散效应等在提高 其抗肿胀能力方面起到了重要的作用。

通常认为,高密度的位错网络可以作为捕获由级 联碰撞产生的点缺陷的陷阱,加速空位与间隙原子的 复合,从而有效降低肿胀率。但是相关研究得出的结 论与此相悖。Lu等^[24]研究了NiCoFeCrPd MEAs中 位错对辐照的影响。在辐照前利用纳米压痕在深度 远超辐照影响区的范围内通过变形引入高密度的位 错,然后使用Ni²⁺在853K下辐照,高密度的预先存在 的位错导致肿胀加速,而不是增强缺陷湮没从而抑制 辐照肿胀。值得注意的是,压痕未影响区域的空洞分 布要比压痕影响区更深,在未做纳米压痕的样品中, 一定数量的空位从辐照损伤区逸出,在更深的区域形 成尺寸更小的空洞,而在施加纳米压痕的样品中,所 有空位都分布在辐照损伤区,这表明预先引入的位错 可以有效防止空位团簇向更深的区域迁移。Garner团 队^[25-26]也提出过在FCC和BCC合金中冷加工会加速 体积肿胀。Leffers等^[27]也曾发现,随着纯Cu冷变形 程度的增大,空洞的密度和肿胀率会迅速增加。位错 对间隙原子有较强的吸引作用,可以阻止间隙原子进 行复合和空位长程扩散,因此预先引入的位错会加速 空洞的形成^[24]。

Fan 等^[19]通过调控NiFeCoCr MEAs中的化学不 均匀性来控制元素的扩散和缺陷的演变过程,起到提 高 NiFeCoCr MEAs 抗辐照肿胀能力的作用。在相对 较低的剂量下(16 dpa和54 dpa)时,空洞主要形成在 辐照损伤区之外,峰值损伤区的空洞形成被抑制。 然 而,随着剂量的进一步增加(86~250 dpa),在峰值损 伤区出现明显的空洞增长。密度泛函理论(density functional theory, DFT)的计算结果表明^[28], Fe/Cr的 迁移能要低于Ni/Co,更容易发生扩散,导致辐照影响 区空洞附近富集 Ni/Co,贫 Fe/Cr,而辐照未影响区恰 恰相反。还有研究表明^[29],在富Fe/Cr的合金中,空位 扩散更快,更容易形成空洞,简言之,Fe/Cr富集区可 作为空位扩散的"快速通道"。这种元素偏析导致辐 照影响区空洞生长被抑制,空位扩散到损伤区外并形 成尺寸较小的空洞。在高辐照剂量下,位错的演变与 元素的不均匀性共同作用使空位的扩散更加迅速。 一方面,随着剂量的增加,更多的Ni/Co在位错和空洞 周围累积,元素的偏析导致材料局部化学不均匀性更 加明显。另一方面,位错运动在起作用,位错运动扫 过更多的间隙原子和间隙团簇。由于位错主要以间 隙型位错为主,位错通过向自由表面逃逸减少了基体 中间隙原子的总数。这两种效应都会导致离子损伤 区空位过饱和,从而造成空洞快速增长。

Su 等^[30]同样利用局域化学不均匀性提高 MEAs 的抗辐照肿胀能力。在 Cantor 合金(FeCoNiCrMn)中 掺杂 C, N小原子, 在增大合金晶格畸变的同时, 形成 局域化学有序(local chemical order, LCO)结构以及成 分波动。与 Cantor 合金相比, 掺杂小原子后合金的辐 照肿胀率至少降低了一个数量级(Cantor 合金为 0.2%, NiCoFeCrMn-CN为0.015%), 说明空洞的形 成被明显抑制。形成 LCO 在一定程度上抑制辐照肿 胀的因素是多方面的, 可从介观结构和能量两方面进 行理解。首先, 增大的晶格畸变与原子尺度的化学成 分波动降低了点缺陷的扩散速率, 使得空洞形成的过 程被延迟。同时增大了间隙原子与空位复合的概率, 降低了残余缺陷浓度并最终抑制肿胀发生。张富祥 团队^[31-32]的研究结果表明,中熵合金NiCoCr中的局部 晶格畸变主要是由LCO引起,而非原子尺寸错配造 成。其次,从能量势垒角度,相关研究表明,LCO可以 改变能带结构,提高位错运动的势垒,阻碍位错运 动^[33-36]。类似地, LCO 也会提高点缺陷扩散的激活 能,所以一些低能量的缺陷扩散被抑制,并且限制了 点缺陷的长程扩散。辐照时LCO的作用与反相畴界 类似,缺陷团簇扩散时受LCO的影响,需要频繁改变 方向以寻求迁移能最小路径。Zhang等^[37]在CoCrNi 中熵合金中也得出了类似的结论,即LCO增加了点缺 陷扩散的能垒,降低了点缺陷迁移率,增加了间隙原 子和空位复合的概率,提高辐照耐受性。Deng等^[38]的 研究结果同样表明,化学成分波动对提高合金的抗辐 照性能具有非常重要的作用。NiCoFeCr多主元合金 中的成分起伏形成了成分梯度界面,作为点缺陷捕获 的陷阱,具有抑制 Frenkel 缺陷对和大尺寸间隙团簇 形成的作用。由此可见, MEAs 的局域化学不均匀性 对提高合金辐照耐受性具有非常重要的作用,并且多 种合金体系中是普遍存在的,具有一定的普适性。

在多主元合金体系中,除了常见的具有面心立方 (FCC)晶体结构以Fe-Co-Ni-Cr-Mn为主要组元的合 金体系外,还有另外一类合金同样具有优异的抗辐照 损伤能力,可以作为反应堆结构材料的候选材料。那 就是由Ti,Zr,V,Nb,Mo,Hf,W,Ta,Cr等第NB~第 NB难熔元素构成的BCC系多主元合金。与FCC系 多主元合金相比,BCC难熔合金在抗辐照方面更具优 势,首先,BCC多主元合金由难熔元素组成,具有更高 的熔点,适宜在高温下应用;其次,BCC结构相较于 FCC结构致密度更低,点缺陷扩散系数更大,缺陷更 容易复合,有助于降低辐照肿胀和辐照硬化。

有研究表明,一些含BCC相或者非晶相的双相 MEAs比单相FCC MEAs更耐辐照损伤。这可能是 由于含有BCC相的MEAs中晶格畸变较大,缺陷产生 率较低,辐照产生的空位较少,导致空洞尺寸和数密 度较小。Jiang等^[39]发现FCC结构NiFeCoCrCu可以 产生纳米厚度的FCC和BCC结构交替层。采用 3 MeV Ni离子从低剂量辐照到370 dpa,结果表明,通 过引入BCC相,可以控制生成层状双相结构,并提高 MEAs的抗辐照能力。Egami等^[40]模拟了多主元合金中 相非晶化与辐照损伤之间的关系,预测出非晶相附近的 固溶体相具有更高的原子级应变,抗辐照性能更强。

多主元合金与传统合金相比在抗辐照肿胀方面 表现出优异的性能主要原因为:首先,其化学无序度 较高,晶格畸变较强,增加了电子和声子散射,导致较低的热导率和高的电阻率,使热峰时间较长,促进间隙原子与空位的复合,从而使 MEAs中的空洞尺寸较低熵和中熵合金更小。其次就是能量,MEAs局部的化学波动和晶格畸变改变了空位和间隙原子的形成能与迁移能,通过减小点缺陷迁移能之间的能垒差值,促进空位和间隙原子的复合,降低残余空位浓度;再次就是 MEAs 中缺陷团簇的扩散路径和纯金属不同。纯金属中,缺陷团簇沿一维路径进行快速长程扩散,多主元合金中由于其局部环境的复杂性,缺陷团簇只能进行三维短程扩散,避免了更大团簇的形成。

2.2 氦泡

在聚变堆中,第一壁材料被氘和氚等离子体产生的聚变产物 α 粒子轰击,导致氦在材料中积累。当氦浓度达到一定程度时,会在基体、位错、晶界和相界处形成纳米级的氦泡。这些氦泡的存在改变了材料的内部微观结构,引起局部晶格畸变、应力重分布甚至整体膨胀。辐照时空位形成的梯度导致氦原子向空位团簇(晶界或相界)迁移,并导致高温下氦泡的释放。在低于0.3*T*_m(*T*_m为合金熔点温度)的温度和低氦剂量下,氦通常位于氦-空位团簇中,很难形成明显的氦泡。一般来说,氦泡的形成与材料的微观结构、辐照温度和氦浓度等因素密切相关。近年来,多主元合金在He离子辐照下产生的微观组织演变研究方面取得了许多新的进展,主要的研究体现在MEAs与传统合金和单质金属在各种辐照条件下性能的对比。

Wang 等^[41]首先研究了 Ni 基合金(NiFe_x, x=0%, 25%,30%,50%,原子分数)中主元数或者成分复杂 性对氦泡形成与演变的影响。随着Fe浓度的增加,氦 泡的平均尺寸减小,氦泡数密度增加,说明通过提高 Fe浓度增加合金的化学复杂度,可以改变缺陷的迁 移、反应和界面能,进一步影响氦泡的形核、生长和粗 化过程,抑制NiFe,中大氦泡的生长。Wang等^[42]借助 三维原子探针(3D-APT)进一步揭示化学复杂性对 氦泡生长行为的影响,在Ni,NiFe,NiCo,NiCoCr, NiCoFe中,对氦泡生长的抑制顺序由弱到强依次为 Ni<NiCo<NiCoCr<NiFe<NiCoFe,一般来说,合金 的化学复杂性越高,抑制氦泡生长的能力越强。该研 究结果基本与这一认知保持一致,所不同的是NiCoCr 合金对氦泡生长的抑制能力反常,利用APT对NiCoCr 中氦泡周围的元素进行测定,发现Cr元素严重贫化, 而Fe/Cr可以作为空位快速扩散的通道^[28-29]。正是由 于空位与Cr原子的快速交换才导致NiCoCr合金中氦 泡的快速长大。Pang等^[43]对比了共晶多主元合金 Al-CoCrFeNi21中有序B2相和无序FCC相在He离子辐 照时的性能差异。在有序B2相中,辐照产生的氦泡尺 寸更大,并且辐照过程中,有序相发生溶解。组分和 晶格环境更复杂的FCC相则表现出更优异的抗肿胀 能力。

氦泡的形成长大过程与辐照剂量和温度有着密 切的联系。Yan 等^[44]采用He对Ni和CrFeCoNi进行 离子辐照。在低辐照剂量下, CrFeCoNi和纯Ni中氦 泡尺寸相当,但在高剂量下,纯Ni中氦泡会急剧长大, 而CrFeCoNi仍然只有少量氦泡。在辐照后退火过程 中,CrFeCoNi也表现出更强的抑制氦泡长大的能力。 还有研究者在523,573,673^[45],773,873 K和973 K^[46] 等温度梯度下,研究了CrFeCoNi中氦泡形成对温度 的依赖性。通常,晶界为He原子聚集成氦泡提供位 点,晶界附近存在一个He贫化区。同时辐照产生的 间隙原子和空位被氦泡所吸收,氦泡的演化行为受注 入He离子的影响。由于氦泡的演变过程也受温度的 影响,所以随着温度的提高,氦泡平均尺寸增大,密度 下降。随着辐照剂量的增加,氦泡也呈现长大的趋 势,但是与传统合金相比,多主元合金中氦泡的长大 明显受到抑制。

Jia等^[47]研究了成分对BCC系多主元合金中氦泡 形成的影响。在相同辐照条件下,TiVNbTa和V合金 中氦泡尺寸接近,但TiVTa中氦泡尺寸要大得多。 TiVNbTa合金在高辐照剂量下出现了严重的元素偏 析,在氦泡附近富V,贫Ti,Nb,Ta。在热稳定性较高 的合金体系中,原子尺寸差异在元素偏析方面起着重 要作用。空位优先与原子半径较大的元素进行交换, 原子半径较小的元素更容易以间隙原子的形式进行 扩散[41,48]。氦泡对空位具有较强的吸引作用,空位聚 集在一起形成较大的氦泡,所以氦泡周围原子尺寸较 大的 Ta, Ti, Nb 等元素出现贫化, V 元素出现富集。 Wang 等^[49]发现 AlNbTiZr 多主元合金中 Al 原子与 He 原子具有一种特殊的交互作用。该合金能形成一种 Al的亚纳米结构,既能提高空位对He原子的捕获能 力,又能钉扎He原子,抑制氦泡的生长。因此,可以 通过合理设计弥散的含 Al的局域化学有序结构来提 高合金的抗辐照能力。

多主元合金中有关氦泡长大的机制研究很少,但 是可以借鉴传统合金中的氦泡长大机制进行解释。 目前学界公认的关于氦泡长大的机制主要有两种:一 是迁移合并机制(migration and coalescence),主要在 较低的温度下起作用,氦泡的迁移是基体原子扩散引 起氦泡表面重排造成的,最可能是氦泡向表面的一种 扩散,这种机制需要氦泡的运动;二是奥斯特瓦尔德 熟化机制(Ostwald ripening),由氦泡内部的压力差驱 动,He原子和空位从小氦泡中解离出来,然后被大氦 泡重新吸收。这意味着小氦泡在收缩甚至消失来促 进大氦泡的形成。由于是热激活,这种机制往往在相 对较高的温度下占主导地位^[50-53]。此外,近年来, Huang等提出了一种新的氦泡长大机制,即形变合并 长大机制^[54-55]。由于晶界处存在各向异性,会产生压 力梯度,导致位于三叉晶界处的纳米氦泡沿着某一择 优方向合并周围较小的氦泡而长大。以上氦泡长大 机制是否在多主元合金中也适用尚需进一步研究。

与传统合金和纯金属相比,多主元合金中氦泡的 形成和长大过程受到抑制,相关研究者也提出了一些 观点。有研究者认为多主元合金中添加元素对氦泡 的形成有着重要影响^[18]。二元合金 $Ni_{80}X_{20}(X=Cr,$ Mn, Fe, Co, Ni, Pd)的实验和计算结果可以类推到多 主元合金中^[56]。Ni₈₀Mn₂₀合金中间隙原子迁移能和空 位迁移能之间的能量差值最小,所以空位和间隙原子 的结合率最高,减小了氦泡的尺寸;而Ni₈₀Co₂₀合金情 况正好与之相反,所以氦泡尺寸最大;Ni₈₀Pd₂₀合金的 空位形成能最低,所以在辐照区内,氦泡的分布区间 很大,并不止聚集在He离子分布峰值附近。Wang 等^[41]认为Fe的加入会影响氦泡形核、长大、粗化等多 个过程。随着Fe含量增多,增加了位错环的密度并且 使位错环分布更加均匀,为氦泡的形核提供了更多的 位点,减小了氦泡的尺寸;随着Fe含量增大,合金的化 学复杂度增加,改变了缺陷的迁移能,更容易使间隙 原子和空位复合,空位浓度降低抑制了氦泡长大。

2.3 辐照诱导元素偏析和相变

随着辐照引起的空位和间隙原子的不断产生、扩 散、聚集和湮没,可以发生非均匀的辐照损伤、非平衡 固溶体团簇的偏聚以及辐照诱导或增强的第二相析 出,进而改变材料的结构。辐照能加速合金元素的扩 散,改变合金元素的偏析状态,即辐照诱导偏析,甚至 能诱导产生平衡热力学上不可能的相变。相不稳定 是由辐照引起的合金元素的再分布造成的,包括置换 缺陷的混合、辐照增强空位、间隙原子迁移以及辐照 引起的溶质偏析等。如果辐照形成的偏析发生在晶 界、马氏体板条界或已有的析出相/基体界面,当析出 相的局部浓度超过合金溶解度极限时,就可能形成新 的析出相。例如,钢中局部铁素体或奥氏体相变就是 辐照诱导偏析导致Cr,Ni富集或贫化的结果。

具有 FCC 结构的 MEAs 在室温和高温区间一般 有相对较高的相稳定性,如 Cantor 合金在 950 ℃经过 长达 30 天的退火,组织仍然保持单相 FCC 不变^[57]。 室温辐照条件下,FCC 系列的 MEAs 可以在很高的 辐照剂量下保持稳定的相结构。Xia 等^[58]研究了 Alo1CoCrFeNi MEA在室温下经3 MeV Au离子辐照 后的微观结构。透射电镜(TEM)和高分辨透射电镜 (HRTEM)分析表明:合金经离子辐照后均保留了初 始组织和相组成,未观察到有序化、非晶化、相分离等 现象。辐照时,在无序面心立方相(FCC)和无序体 心立方相(BCC)结构中,缺陷团簇的形成和结构损 伤要比NiAl等有序相结构小得多。这是由无序相中 较高的混合熵、较高的缺陷形成/迁移能、较低的热导 率和较高的原子级应力导致的"自修复"效应共同作 用的结果^[59]。而 Yang 等^[60]对同系列的 MEAs 也进 行了辐照下相稳定性的研究,发现Alo.75CoCrFeNi和 A1.5CoCrFeNi在辐照作用下形成了第二相,同一个体 系出现两种相反的结果,可见是否发生辐照诱导相变 与多主元合金本身的性质密切相关,例如构型熵。与 Al_{0.1}CoCrFeNi 的单相结构相比, Al_xCoCrFeNi(x= 0.75,1.5) 合金为 FCC+B2 双相结构。从热力学上来 讲,容易发生相分离和生成有序相的合金体系在热力 学上都是不稳定的,与同体系的单相固溶体合金相比 构型熵更低,在辐照方面表现出类似于传统二元、三 元合金的一些特征^[61-62]。室温下对NiCoFeCr多主元 合金使用 Ni 离子进行辐照, 损伤值达 100 dpa 时也未 发现辐照诱导的相分离和第二相析出,辐照后进行高 温退火,合金相结构依然保持稳定^[63]。Tong等^[64]对 FeCoNiCr, FeCoNiCrMn, FeCoNiCrPd 三种多主元合 金进行了离子辐照,结果未发现辐照对三种合金的相 结构产生影响,但是辐照改变了合金的局部晶格畸 变。NiCoFeCrCu纳米晶合金虽然并非单相固溶体结 构,但其中的FCC固溶体在500℃的辐照温度下仍然 保持稳定的相结构^[65]。

多主元合金最初的定义是倾向于形成单相固溶 体,然而近年来越来越多的研究发现,在中温区长时 间退火、缓慢冷却或加热的情况下,具有简单固溶体 结构的MEAs会发生热力学失稳,即相分离现象[66-67]。 Chou 等^[68]提出了 MEAs 的不稳定温度区间。而反应 堆结构材料的服役温度往往位于 MEAs 的中温区间, 如铅冷快堆(lead-cooled fast reactor, LFR)、钠冷快堆 (sodium-cooled fast reactor, SFR) 和超临界水冷堆 (supercritical water-cooled reactor, SCWR), 堆芯出口 温度分别为823~1273,823 K和628~993 K^[15,69]。所 以合金的相稳定性会同时受到辐照效应和热力学效 应的挑战。随着辐照温度的升高和辐照损伤的增加, MEAs中的元素偏析明显增加。事实上,在低温下,元 素偏析的情况少见是因为点缺陷的活动度太低而不 能发生偏析;在高温下,点缺陷活动能力大幅度提 高,这加剧了偏析过程。Wang等^[42]研究了NiCoFe,

NiCoCr,NiCo,NiFe以及纯金属Ni在500℃辐照后氦 泡附近的元素偏析情况,几种合金都出现了Fe/Cr元 素贫化,Ni/Co元素富集的情况,这与辐照过程中不同 原子的扩散能力有关。因为Fe/Cr是空位快速扩散的 通道,所以作为空位聚集区域的氦泡,其附近不可避 免地会出现元素偏析。在许多合金体系中,高温辐照 对析出相的影响可以总结为以下3点:(1)加速或延迟 辐照前热处理过程中所形成析出相的溶解或成分变 化;(2)形成新的非平衡析出相;(3)局部相变,如γ→α 相变,在奥氏体中形成局域铁素体。Zhou等^[70]在相对 较高的温度下(1073 K)使用He离子对Fe42Ni31Al17Cr10 (FCC+B2双相)、Fe47Ni26Al17Cr10(BCC+B2双相)两 种共晶MEAs的相稳定性进行了研究。两种合金中 长程有序的B2相均发生了一定程度的回溶,在Fe42合 金中尤甚。所以长程有序结构在辐照时相较于单相 固溶体更容易遭到破坏,发生有序-无序转变[71-72]。 NiCoFeCrMn 和 NiCoFeCrPd 薄膜样品,在1 dpa的辐 照损伤下L1₀-NiMn型长程有序结构发生分解,Co/Ni 和Pd之间沿(001)取向发生调幅分解^[29]。Kumar等^[20] 研究了无Co的Cr₁₈Mn₂₇Fe₂₇Ni₂₈MEAs在室温至973K 和10 dpa范围内的辐照行为。辐照前后,合金相结构 未发生变化。但是出现了元素偏析,Ni在晶界处富 集,另外三种元素在晶界处贫化,四种元素偏析程度 变化趋势为Ni>Fe>Cr>Mn。与传统的FeCr20Ni24 相比, Cr₁₈Mn₂₇Fe₂₇Ni₂₈的溶质偏析明显减少。虽然, 室 温与高温环境下,Cantor合金具有非常稳定的相结构 且元素均匀分布,即使在很高剂量的辐照条件下也不 发生相变,但是在中温区对其进行辐照,会发现其仍 会出现较严重的元素偏析甚至是相分离。Barr 等^[73] 研究了Cantor合金在773 K Ni离子辐照下的辐照诱 导元素偏析行为。在2dpa和3dpa时,Cantor合金中 Mn 明显贫化, Co和 Ni 明显富集, 这与传统 Fe-Ni-Cr 合金的辐照诱导元素偏析行为有相似的趋势。高温 自扩散放射性示踪扩散系数测量表明[74],最快和最慢 的扩散体分别是Mn和Co,根据空位主导的逆Kirkendall机制,导致相应的Mn贫化和Co富集^[75]。在相似 的辐照条件下,Cantor合金和常规Fe-Ni-Cr合金的偏 析程度相似。在773K时对Cantor合金退火500天, 合金分解为L1₀型NiMn、BCC型富铬固溶体和B2型 FeCo三相^[76],退火后和电子辐照后均出现L1₀(NiMn)型 有序相。Lu等^[48]在773 K时对 NiFe, NiCoFe, NiCoFeCr 和NiCoFeCrMn进行了Ni离子辐照,研究化学成分复 杂性对缺陷团簇附近元素偏析的影响。几种合金在 辐照后出现了类似的辐照诱导元素偏析现象:Ni,Co 元素在缺陷团簇附近富集,Fe,Cr,Mn元素出现贫化,

并且随着主元数增加,成分复杂性提高可显著抑制辐 照诱导的元素偏析。

在 BCC MEAs 合金体系中,研究人员也开展了大 量关于辐照诱导元素偏析和相变的研究工作。EI-Atwani等^[77]研究了W基MEAsWTaVCr在聚变堆中 的潜在应用。在1073 K下剂量水平为8 dpa时,未在 WTaVCr中发现辐照引起的位错环,但生成了富钒和 富铬的析出相。结合计算模拟,提出形成短程有序是 诱导V,Cr形成偏析甚至是析出相的主要因素。Nagase^[78] 与 Odbadrakh 等^[79] 在 BCC Al_{0.5}TiZrPdCuNi MEAs 中观察到快电子引起的固溶体非晶化。 Alo.5TiZrPdCuNi具有较高的自由能和较大的原子半 径失配,高的原子级应力有利于固溶体向非晶态转 变。Odbadrakh等^[79]还进行了第一性原理计算,发现 晶体相是不稳定的,有发生相分离的趋势。Li等^[80]在 700 ℃,1.5 MeV, He+辐照下, 研究了单相 BCC 结构 难熔高熵合金 HfNbZrTi的辐照诱导析出行为。辐照 过程中产生的析出相在化学成分上以富 Hf 和富 Zr 为 主,但在结构上除了稳定的HCP结构外,还在尺寸为 几纳米的析出物中观察到FCC相和另一种密排结构。 Nagase 等^[81]对三元合金 ZrHfNb 实施了电子辐照,发 现纳米晶相在电子辐照下不能保持原来的结构,并且 这种结构变化与辐照温度和剂量密切相关,随着温度 的降低,引起结构发生改变的辐照总剂量是逐渐增加 的。还有研究者分别在 V2.5Cr1.2WMoCo0.04 [82]和 SiFe-VCrMo^[83]两类BCC多主元合金中分别观察到辐照条 件下不同程度相变的发生。Yang 等^[84]利用磁控溅射 制备了 Al-Cr-Fe-Ni 多主元合金薄膜。通过控制 Al 含量,交替形成FCC/BCC多层膜结构。FCC/BCC 的半共格界面不仅可以作为湮没点缺陷的陷阱,降低 辐照后剩余点缺陷的浓度,还可以加速元素扩散。半 共格异质界面对提高合金的抗辐照性能具有非常重 要的作用。多主元合金在辐照作用下为何会出现元 素偏析是长期以来困扰研究人员的一大难题。目前 主要有两种观点:一种是由逆 Kirkendall 模型提出的 空位机制,认为溶质原子与空位的相互作用是辐照诱 导偏析的主要原因。如果辐照提供的能量使溶质原 子迅速扩散,溶质原子将优先与空位交换并扩散到整 个晶体中。不同合金元素与空位交换的能力不同。 当空位向晶界迁移时,溶质原子可能向晶界迁移或远 离晶界迁移(逆柯肯达尔效应)。当溶质原子以较慢 的速度扩散时,溶质原子将被固定在晶界、位错、位错 环等周围,从而导致固溶体发生辐照偏析;另一种观 点是间隙原子相互作用机制,认为间隙原子优先与小 尺寸原子结合,形成哑铃型间隙原子,向晶界迁移,使

其在晶界富集。

2.4 辐照硬化

当金属材料受到辐照时,会在材料中引入大量的 缺陷或缺陷团簇,包括间隙原子、空位、位错线、位错 环、层错四面体和空洞等。当辐照温度低于(0.3~ 0.4)*T*_m(*T*_m为合金熔点温度)时,辐照产生的缺陷团簇 会严重阻碍位错运动,造成材料硬度和屈服强度提 高,同时伸长率、加工硬化和断裂韧性随之降低^[85]。 由于材料的辐照硬化效应不可避免地伴随着材料的 辐照脆化,因此目前的研究多集中在多主元合金的辐 照硬化效应上。

由于辐照硬化在很低的辐照剂量下便会发生 (0.001~0.1 dpa),因此辐照硬化和脆化在一定程度 上决定了材料的服役温度下限^[86]。由此可得辐照引 起的硬化、脆化等力学性能的变化是辐照领域必须要 考虑的重要因素。目前对离子辐照样品可以进行纳 米压痕、微柱压缩、微纳拉伸测试,对中子辐照样品还 可以进行宏观力学性能测试,帮助人们认识多主元合 金在辐照条件下的力学性能变化[87]。但开展最多的 多主元合金在辐照条件下的力学性能研究主要还是 以纳米压痕测试为主。Kumar等^[20]在不同温度下使 用Ni离子对Fe27Mn27Ni28Cr18 MEAs进行了辐照研究, 并与相似剂量下辐照的传统奥氏体不锈钢性能进行 了对比。在损伤值同为10 dpa时,316不锈钢在525 ℃ 时位错环尺寸为33 nm,在650 ℃时尺寸就急剧增长到 110 nm, 而 Fe₂₇Mn₂₇Ni₂₈Cr₁₈ MEAs 在 700 ℃时位错环 尺寸也仅为6nm。一般来说,在相同损伤值下,随着 温度的升高,位错环尺寸增大但数密度会降低。显然 Fe27Mn27Ni28Cr18多主元合金中位错环生长受到了抑 制。夏松钦^[88]研究了辐照温度对Al_{0.1}CoCrFeNi MEAs位错环尺寸和密度的影响。随着温度的升高, 小尺寸的位错环或团簇等缺陷稳定性变差,有不断聚 集长大的趋势,同时伴随数密度下降。造成缺陷密度 急剧下降的原因可能是合金在高温离子辐照过程中 存在退火机制。Ehrhart等^[89]提出了固溶体合金中辐 照诱导缺陷的退火回复机制,依据退火温度T与合金 熔点T_m的比值,将缺陷的回复过程分为五个阶段,而 夏松钦研究的辐照温度正好对应第五阶段,此时空位 会与更稳定的间隙原子团复合,所以缺陷密度下降。

Cao等^[72]对比了相同辐照条件下固溶态和时效态的(Cr_{0.7}FeNi)₉₄Al₄Ti₂ MEAs的抗辐照性能。两种状态下,合金均产生了位错环,时效态合金中位错环的平均尺寸小,密度偏高,说明时效后位错环的生长过程受到了抑制。这主要是由于时效态合金中存在高密度弥散分布的纳米析出相在不断地发生回溶-再析

出过程,析出相与基体的共格界面可以作为捕获点缺陷的陷阱,降低空位浓度^[90-91],二者的共格界面也可以阻碍点缺陷的迁移^[92]。在10 dpa辐照下,有序相在辐照初期迅速无序化,并伴随着溶解过程,随着辐照剂量的增加,溶解过程变得越来越严重。辐照后,含有大量析出相的时效试样硬度变化不大,而无析出相的固溶试样硬度提高了30%以上。固溶态试样中硬度的明显增加是由于缺陷的产生,而时效态试样中硬度的微小变化则是由于析出相的无序化和溶解。

Jin等^[17]利用纳米压痕法测量了相同辐照条件下 从一元到五元等原子比 MEAs(Ni, NiCo, NiCoFe, NiFe,NiCoFeCr,NiCoFeCrMn)的辐照硬化行为。研 究表明,通过调控合金主元,改变成分复杂性可以影 响合金的辐照硬化行为。同样还有研究报道指出, MEAs在辐照过程中抑制缺陷聚集长大的主要原因是 复杂的化学环境提高了缺陷扩散的能垒,降低了缺陷 的扩散速率^[93]。Tong等^[64]对FeCoNiCrMn和Fe-CoNiCrPd两种具有不同晶格畸变程度的FCC MEAs 进行了离子辐照实验,结果表明晶格畸变程度更大的 FeCoNiCrPd合金辐照后位错环尺寸更小,数密度更 高,位错环生长受到抑制主要是由较大的晶格畸变造 成的。Chen等^[94]对FeCoNiCrTi_{0.2}MEAs进行了高温 He⁺辐照实验,与类似条件下辐照的其他FCC MEAs 相比,FeCoNiCrTi0.2合金位错环尺寸更大。这主要是 因为形成了全位错环(faulted dislocation loops,FDL), 完整位错环(perfect dislocation loops, PDL)和不全位 错环(unfaulted dislocation loops, UFDL)的形成受到 抑制。Chen等认为位错环生长之所以受到抑制是层 错能起主导作用,较低的层错能抑制了FDL向PDL 转变。上述结果说明,低层错能不仅可以在变形过程 中诱导形成孪晶和层错提高力学性能[95],还对辐照缺 陷的演化有着重要影响,可以减轻辐照硬化。同样 的,Lu等在其他多主元合金体系中也报道了这一现 象^[48]。所不同的是,Lu等认为FDL的生成与体系化 学成分复杂性相关,化学成分越复杂越会抑制全位错 环的生成。而 Su 等^[96]研究了 C 原子掺杂对 FeMn-CoCr MEAs 位错环演变和辐照硬化行为的影响。间 隙原子掺杂后起到了弥散和湮没部分点缺陷的作用, 同时还提高了层错能,促进FDL向PDL的转变,降低 了辐照硬化。

由于BCC结构的密排程度比FCC结构低,自扩 散系数更高,所以在辐照时点缺陷更容易复合,因而 传统核反应堆多采用BCC结构合金,如VCrTi合金和 氧化物弥散强化铁素体钢等。多项研究结果表明, BCC系MEAs表现出独特的抗辐照硬化性能。选取

低中子活化能的元素,Sadeghilaridjani等^[97]设计了难 熔合金 HfTaTiVZr,该合金在辐照后屈服强度与硬 度仅增加了20%,而同样辐照条件下的304不锈钢 增加了50%^[98]。同样含有低中子活化元素的合金 TiVCrTa和 TiVZrTa,经 500 ℃ 辐照后硬化也不明 显^[99]。EI-Atwani等^[77]研究发现,难熔W₃₈Ta₃₆Cr₁₅V₁₁ 合金经800 ℃/1 MeV 氪离子辐照后,合金中没有形成 辐照诱导的位错环,硬度也几乎没有发生变化。研究 表明,BCC多主元合金良好的抗辐照损伤行为主要源 于其较高的陷阱捕获点缺陷速率和空位与间隙原子 复合速率。Lu等^[100]在873K高温下用氦离子辐照 Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}, 与预期的膨胀行为相比, 辐照后 MEAs的晶格参数降低了 0.676%,这可能是由 MEAs 的晶格畸变较大所致。正电子湮没谱(positron annihilation spectroscopy, PAS)^[101]发现Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}空 位浓度大于相应的纯金属和二元合金,研究者认为空 位缺陷与氦原子的相互作用影响了氦泡的生长。更 重要的是,Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}合金辐照后几乎未表现出 任何的辐照硬化,这与传统合金甚至是大部分FCC系 MEAs的辐照硬化行为完全不同。类似的结果也出现 在 Chang 等^[102]的研究中,使用 300 keV 的 Ni⁺对 HfNb-TaTiZr MEAs 合金进行辐照,损伤峰值超过 30 dpa。 在 373 K时, 合金肿胀率为 1.23%, 与 FCC 系的 Alo1CoCrFeNi^[103]的肿胀率接近。辐照后,硬化程度 几乎可以忽略。Zhang等^[104]制备了两种 BCC MEAs Mo_{0.5}NbTiVCr_{0.25}和Mo_{0.5}NbTiV_{0.5}Cr_{0.25},并采用He离 子辐照模拟中子辐照,研究两种合金在辐照后硬度的 变化。在较高辐照剂量下,两种合金与大多数传统合 金相比仅出现轻微的辐照硬化。研究者认为优异的 抗辐照性能是两种 BCC MEAs 中晶格畸变导致的缓 慢扩散和晶体非晶化过程中点缺陷的湮灭[40,105]多种机 制共同作用造成的。Wang等^[106]研究了AlCrFeNiTi_x (x=0,0.5,1)共晶合金在高温辐照下的位错环演变 行为。实验结果表明:随Ti含量提高,B2相表现出较 BCC 相更优异的抗辐照性能。DFT 计算结果显示, B2相优先俘获合金中的Ti原子。随Ti含量增加,B2 相中形成弥散分布的Ti纳米颗粒,晶格畸变增大,显 著阻碍点缺陷的迁移。

综上所述,MEAs具有比传统合金更好的抗辐照 硬化能力。研究人员也针对性地提出了许多机制进 行解释,例如:化学成分的复杂性;多主元合金具有的 低热导率和高电阻率;低层错能抑制全位错环向完整 位错环转变;纳米析出相的回溶-再析出等。这些机制 对辐照缺陷的影响可以总结为以下方面:(一)增加点 缺陷复合的概率,降低残余缺陷浓度,从根本上降低 缺陷对辐照性能的影响。多主元合金由于热峰时间 更长,所以离位原子和空位结合得更多。另外,MEAs 由于其某些独特性反映在能量方面降低了间隙迁移 能和空位迁移能之间的差值,也显著提高了缺陷湮没 的概率。(二)从能量角度,MEAs较传统合金提高了缺 陷扩散的能垒,这样就能在一定程度上抑制间隙原子 的扩散和空位的扩散,抑制点缺陷形成间隙型位错环 和空位型位错环,可以将辐照温度推向更高。而且上 文中也提到了 MEAs 较低的层错能推迟 FDL 向 PDL 的转变,抑制间隙原子和空位更多地向位错环处聚 集,从而降低对辐照硬化的影响。此外,还有一种关 于多主元合金中缺陷迁移困难的推测,即多主元合金 中缺陷按照短程三维模式进行迁移。Lu等[16]利用模 拟的方式对不同组元数合金中缺陷团簇在辐照过程 中的迁移方式进行了研究。在传统合金中,间隙团簇 沿着一维模式进行长程扩散,沿着密排面快速运动在 身后留下大量空位。空位大量聚集形成空洞,同时在 远离表面的位置形成位错和位错环。而多主元合金 中的缺陷团簇只能进行短程三维扩散,导致团簇迁移 速度很慢,推迟了缺陷的聚集长大,同时间隙团簇更 容易与周围的空位复合而湮灭^[86]。

3 总结与展望

综上所述,两类常见的 MEAs 即以 FeCoNiCrMn 为代表的 FCC 系和以 Ta, Ti, Zr, Nb, Hf, Mo, V, Cr等 高熔点元素为主的 BCC 系合金均在抗辐照损伤方面 表现出较传统合金和纯金属更加优异的性能,例如低 肿胀率、低的辐照硬化等,有望成为核反应堆结构材 料的候选材料。近年来,关于多主元合金抗辐照损伤 方面的研究已经取得了一些进展,总结多主元合金的 辐照损伤行为可以得出下列一般性的结论,主要包含 以下内容:

(1)MEAs中主元的调控会显著影响辐照过程中 缺陷的演变行为。主元的调控又具体包括主元种类、 数目、含量。主元的调控会影响 MEAs的诸多性能, 例如改变晶格畸变程度;改变合金的热导率和电阻 率;改变合金的局域环境,形成化学短程序(chemical short range orders, CSROs),造成 MEAs 局域成分波 动以及产生局域原子级应变等。

(2) 辐照时材料面临的严峻挑战如辐照肿胀、辐 照硬化、氦脆、辐照诱导相变和元素偏析等都与辐照 过程中缺陷的产生与演变密切相关。级联产生的空 位通过迁移聚集形成较大的空位团簇,进一步发展形 成空洞引起材料肿胀。间隙原子通过迁移、聚集形成 间隙型位错和位错环,空位聚集同样也能形成空位型 位错环,此外,还会形成层错四面体、全位错环等结 构,导致材料产生辐照硬化。氦泡的产生同样会导致 材料肿胀,而氦泡的形成也与点缺陷(空位和间隙原 子)形成和迁移密切相关。辐照时,多主元合金中原 子半径较大的原子更容易与空位进行交换,从而产生 扩散。氦泡对空位有着较强的吸引作用,氦泡长大 时,不管是通过低温起主导作用的"迁移长大机制"还 是高温下占主导地位的"奥斯特瓦尔德熟化机制",都 需要空位的参与。辐照诱导的元素偏析在缺陷处尤 为严重,如位错附近、氦泡附近等。辐照加速元素重 新分配的过程一定会涉及与空位和间隙原子等点缺 陷的交互作用。

(3)因为材料的辐照响应在极大程度上受辐照缺 陷的产生和演变过程的影响,所以提高材料的抗辐照 性能首先要从调控缺陷着手。第一,调控缺陷的复合 以降低辐照后多主元合金中残余缺陷的浓度,从根本 上降低缺陷对材料辐照响应的影响。多主元合金由 于独特的晶格畸变、缓慢扩散、复杂的局域化学环境 等因素影响了离位原子和空位的扩散,使空位和间隙 原子复合的概率增加;另外,多主元合金由于其某些 独特性反映在能量方面表现为延长了热峰衰减时间, 进一步提高了缺陷湮没的概率。第二,调控缺陷的迁 移过程,抑制其聚集长大。传统合金和纯金属中缺陷 沿一维方向可进行长程扩散,多主元合金由于复杂的 局域化学环境,不仅缺陷运动方式发生了改变,而且 迁移的能垒也被提高,缺陷只能沿三维方向进行短程 迁移,抑制了缺陷的聚集长大。多主元合金还可以降 低间隙迁移能和空位迁移能之间的能垒差,也起到促 进点缺陷复合的作用。

(4)除了上文中提到的缺陷复合以及迁移对合金的辐照响应具有影响外,辐照时能量的耗散也对辐照响应有着间接的影响。辐照时,有些多主元合金体系容易发生相变,如非晶化等,这个过程会积聚热量。 多主元合金由于电阻率较大、热导率较低,使得自身的电子热导率较小,导致热峰寿命被延长,促使间隙 原子和空位复合增多,抑制缺陷进一步长大。

但是从目前的研究进展来看,核用多主元合金的 研究还处于初级阶段,研究重点多集中于理论机制方 面,尚未考虑具体实际应用,在某些研究方面存在较 大不足。首先,目前大多数关于多主元合金辐照损伤 的研究工作是利用离子和电子辐照开展的,中子辐照 损伤的数据很少,但中子辐照又是评价核材料损伤中 不可或缺的,此为一大局限;其次,核结构材料的服役 工况十分复杂,除了要受到高能粒子辐照之外,还会 受到腐蚀、高温、氧化、蠕变、相稳定性等多方面的挑战,所以核用多主元合金必须具备优异的综合性能。 但目前的研究尚未能兼顾多个方面,未能建立一个全 面的考量标准。再次,以往的研究主要集中在FCC系 多主元合金中,BCC系合金研究较少。另外,也未从 实际应用角度进行合金成分设计,例如未考虑中子活 性和中子吸收,许多合金体系都含有Co,Nb,Hf等元 素,这在实际应用中是必须要避免的。最后,多主元 合金是近20年来开发的一类新材料,各方面性能的研 究尚不完善,现在还处于实验室试制研究阶段,尚不 能做大规模构件,所以能成功实现工厂大规模制备也 是其能否作为核用材料的关键一环。

最后,对目前多主元合金在辐照损伤方面存在的 一些问题和未来发展的热点方向提出几点建议和 展望。

(1)从合金设计角度,充分考虑核用材料实际服 役环境所面临的问题,在设计多主元合金成分时,兼 顾多方面性能,如低中子吸收和低活化、耐腐蚀、中温 区相结构足够稳定、优异的力学性能、抗氧化、具有不 低于传统合金如铁素体/马氏体钢和ODS钢的抗辐照 性能等,多主元合金具有足够广阔的成分设计空间, 实现上述综合性能是完全可能的。

(2)从设计合金成分和结构的角度出发,调控缺陷的产生和演变过程,进一步提高多主元合金的抗辐照性能。降低辐照后合金内部的残余缺陷浓度以减少损伤:通过引入大量缺陷陷阱,增加辐照诱导的点缺陷湮灭的概率来降低缺陷浓度。此方法主要从材料微观结构出发,高密度的位错网络、弥散分布的氧化物纳米粒子^[107-109]、晶界(纳米晶)^[110-111]、孪晶界等结构在传统合金中都可作为湮灭缺陷的陷阱,推广到多主元合金中同样适用。所以可通过变形、应力诱导相变、晶界工程、引入氧化物粒子等方式向多主元合金中引入缺陷陷阱。

(3) 辐照过程会引起多主元合金发生相变,如局 域非晶化等。特别是在一些含有序第二相析出的合 金体系中,有序相在辐照时非常容易发生有序-无序转 变。相变发生导致能量的涨落,作用于点缺陷促进其 湮灭。一些含双相和多相的多主元合金比单相多主 元合金更耐辐照损伤。所以将类似于有序析出相辐 照过程中"回溶-再析出"^[71-72]的方式广泛应用于核用 多主元合金也是一个研究的热点方向,这一机制的关 键在于辐照过程中有序相的析出动力学和热力学条 件能否被满足,来完成第二相的再析出过程。

(4)虽然多主元合金是长程混乱无序的固溶体, 但由于其复杂的局域化学环境会形成化学短程有序 (CSROs)结构,除了能改善合金力学性能,克服强度-塑性的矛盾外,CSROs对合金抗辐照性能的提高同样 具有重要作用^[112]。CSROs除了能引起局域成分波 动、提高缺陷迁移能的能垒外^[30,37],还是捕获点缺陷的 陷阱^[112]。因此,通过适当的处理,将CSROs引入多主 元合金中以提高其抗辐照性能是非常重要的强化 方式。

(5)制约核用多主元合金发展的问题除了其本身 的性能外,能否制备出结构非常复杂且满足核电站使 用要求的构件也是十分重要的。按照传统的材料加 工方式如锻造、轧制、焊接等无疑对材料的塑性变形 能力以及焊接性能提出了更高的要求,这对实现多主 元合金的实际应用非常不利。而增材制造技术具有 设计自由、集合成型的特点,是制造精密、复杂工件的 一种先进的加工技术[113-114]。所以利用增材制造技术 制备核用多主元合金将会完美解决其制备方面的难 题。此外,将上文提到的ODS强化多主元合金与增材 制造技术相结合也是一个前沿的研究方向。传统的 ODS合金的制备工艺比较复杂,以机械合金化的工艺 为例,要经过成分设计、合金熔炼制粉、合金粉与氧化 物粉混合、球磨机械合金化、粉末烧结、烧结合金的热 处理,最后通过合适的加工工艺制备出构件,步骤非 常繁琐。但结合增材制造技术就可以极大地简化工 艺,省略粉末烧结、热处理和构件加工的过程,节约成 本,提高效率。机械合金化制粉的方法也存在一定的 弊端,首先难以大批量制粉,效率低;氧化物颗粒的均 匀分布难以控制,并且在混粉时极易引入杂质。如果 简化合金粉与氧化物粉混合和机械合金化的流程,熔 炼和制备含钇(Y)而不是Y2O3的合金粉,在进行增材 制造成型时,通过控制打印仓室中气氛的含氧量,让 合金粉中的Ti,Y等元素在熔化-凝固的过程中与O结 合,原位生成弥散分布的氧化物颗粒。这种原位生成 氧化物增强相的方式可进一步提高效率。

(6)高熵陶瓷(high-entropy ceramics, HECs)和纯 金属以及合金相比,具有更高的硬度、高温稳定性和 耐腐蚀性。有少数研究者也报道了HECs在抑制空 洞形成,辐照诱导偏析和非晶化方面具有优异的 性能^[115-117]。而这一领域目前尚未能引起研究者的足 够关注,HECs在辐照损伤方面的研究报道还较少。 目前该领域主要存在两个问题,首先是对于HECs本 身的一些性质和机理尚处于探索阶段,许多机制不明 晰;其次就是HECs相较于合金塑性很差,大体积成型 受限制。借助增材制造进行成型也存在一定的挑战, HECs熔点较合金要高很多,普通的3D打印设备不能 满足要求。所以制备HECs涂层是目前为止较为可行 的方式,激光熔覆技术、等离子喷涂、磁控溅射等都是 可供选择的涂层制备方式。

(7)传统合金设计的方式主要为试错法,耗时耗力,效率很低。可以通过磁控溅射等高通量制备方法结合多主元合金的辐照损伤研究,加速筛选具有优异抗辐照性能的合金。同时,可以将实验和模拟计算相结合,借助理论构型对一些机制进行解释。蒙特卡洛、第一性原理计算、分子动力学等方式都可以进行辐照损伤的模拟计算,为一些难以开展的实验提供了理论支撑。近年来已经有一些成果发表,如CSROs对辐照损伤的影响等^[118-120]。此外,还可以将高通量制备与机器学习技术结合,构建高质量多主元合金数据库,加速抗辐照多主元合金的筛选和开发^[121]。

总之,多主元合金作为核用结构材料的重要候选 材料,在辐照损伤方面表现出优异的性能,为核用结 构材料的设计和开发开辟了广阔的空间。作为一个 全新的领域,尚有很多方面需要进一步的探索、细化 和完善。

参考文献

[1] 周胜,王革华.国际核能发展态势[J].科技导报,2006,24(6): 15-17.

ZHOU S, WANG G H. Development trend of nuclear energy in the world [J]. Science & Technology Review, 2006, 24(6): 15-17.

- [2] GUERIN Y, WAS G S, ZINKLE S J. Materials challenges for advanced nuclear energy system [J]. MRS Bulletin, 2009, 34(1): 10-19.
- [3] BEYERLEIN I J, CARO A, DEMKOWICZ M J, et al. Radiation damage tolerant nanomaterials[J]. Materials Today, 2013, 16 (11): 443-449.
- [4] KLUEH R L, SHINGLEDECKER J P, SWINDEMAN R W, et al. Oxide dispersion-strengthened steels: a comparison of some commercial and experimental alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 341(2/3): 103-114.
- [5] MCCLINTOCK D A, SOKOLOV M A, HOELZER D T, et al. Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 392(2): 353-359.
- [6] ZINKLE S J, TERRANI K A, SNEAD L L. Motivation for utilizing new high-performance advanced materials in nuclear energy systems[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2016, 20(6): 401-410.
- [7] ZHANG Y, ISHIMARU M, VARGA T, et al. Nanoscale engineering of radiation tolerant silicon carbide[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(38): 13429-13436.
- [8] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATTOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications
 [J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.

- [9] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展[J]. 材料工程,2022,50(3):33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3):33-42.
- [10] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable highentropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility tradeoff[J]. Nature, 2016, 534(7606): 227-230.
- [11] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [12] ZINKLE S J, BUSBY J T. Structural materials for fission & fusion energy[J]. Materials Today, 2009, 12(11): 12-19.
- [13] LOUSADA C M, SOROKA I L, YAGODZINSKYY Y, et al. Gamma radiation induces hydrogen absorption by copper in water
 [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 24234.
- [14] SENCER B H, GARNER F A. Compositional and temperature dependence of void swelling in model Fe-Cr base alloys irradiated in the EBR-II fast reactor [J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283/287: 164-168.
- [15] MURTY K L, CHARIT I. Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: challenges and opportunities [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 383(1/2): 189-195.
- [16] LU C, NIU L, CHEN N, et al. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys [J]. Nature Communications, 2016, 7: 13564.
- [17] JIN K, LU C, WANG L M, et al. Effects of compositional complexity on the ion-irradiation induced swelling and hardening in Ni-containing equiatomic alloys [J]. Scripta Materialia, 2016, 119: 65-70.
- [18] ZHANG Z, ARMSTRONG D E J, GRANT P S. The effects of irradiation on CrMnFeCoNi high-entropy alloy and its derivatives[J]. Progress in Materials Science, 2022, 123: 100807.
- [19] FAN Z, YANG T N, KOMBAIAH B, et al. From suppressed void growth to significant void swelling in NiCoFeCr complex concentrated solid-solution alloy[J]. Materialia, 2020, 9: 100603.
- [20] KUMAR N A P K, LI C, LEONARD K J, et al. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation [J]. Acta Materialia, 2016, 113: 230-244.
- [21] WILLIAMS T M. The effect of soluble carbon on void swelling and low dose dislocation structures in type 316 austenitic stainless steel irradiated with 46.5 MeV Ni⁶⁺ ions[J]. Journal of Nuclear Materials, 1980, 88(2/3): 217-225.
- [22] GAN J, SIMONEN E P, BRUEMMER S M, et al. The effect of oversized solute additions on the microstructure of 316SS irradiated with 5 MeV Ni⁺⁺ ions or 3.2 MeV protons[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 325(2/3): 94-106.
- [23] GARNER F A, BRAGER H R, GELLES D S, et al. Neutron irradiation of Fe-Mn, Fe-Cr-Mn and Fe-Cr-Ni alloys and an explanation of their differences in swelling behavior [J]. Journal of

Nuclear Materials, 1987, 148(3): 294-301.

- [24] LU C, YANG T, JIN K, et al. Enhanced void swelling in NiCoFeCrPd high-entropy alloy by indentation-induced dislocations[J]. Materials Research Letters, 2018, 6(10): 584-591.
- [25] GARNER F A, TOLOCZKO M B, SENCER B H. Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 276(1/3): 123-142.
- [26] DVORIASHIN A M, POROLLO S I, KONOBEEV Y V, et al. Influence of cold work to increase swelling of pure iron irradiated in the BR-10 reactor to ~6 and ~25 dpa at ~400 °C[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 283/287: 157-160.
- [27] LEFFERS T, SINGH B N, BUCKLEY S N, et al. Voidswelling in cold-copper during HVEM irradiation [J]. Journal of Nuclear Materials, 1983, 118(1): 60-67.
- [28] VELIŞA G, WENDLER E, ZHAO S, et al. Delayed damage accumulation by athermal suppression of defect production in concentrated solid solution alloys [J]. Materials Research Letters, 2017, 6(2): 136-141.
- [29] HE M R, WANG S, SHI S, et al. Mechanisms of radiationinduced segregation in CrFeCoNi-based single-phase concentrated solid solution alloys [J]. Acta Materialia, 2017, 126: 182-193.
- [30] SU Z, DING J, SONG M, et al. Enhancing the radiation tolerance of high-entropy alloys *via* solute-promoted chemical heterogeneities[J]. Acta Materialia, 2023, 245: 118662.
- [31] ZHANG F X, ZHAO S, JIN K, et al. Local structure and shortrange order in a NiCoCr solid solution alloy[J]. Physical Review Letters, 2017, 118(20): 205501.
- [32] TONG Y, JIN K, BEI H, et al. Local lattice distortion in NiCoCr, FeCoNiCr and FeCoNiCrMn concentrated alloys investigated by synchrotron X-ray diffraction[J]. Materials & Design, 2018, 155: 1-7.
- [33] JIAO M, LEI Z, WU Y, et al. Manipulating the ordered oxygen complexes to achieve high strength and ductility in mediumentropy alloys[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 806.
- [34] LIUX, ZHANGS, FENGH, et al. Outstanding fracture toughness combines gigapascal yield strength in an N-doped heterostructured medium-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2023, 255: 119079.
- [35] LEI Z, LIU X, WU Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes[J]. Nature, 2018, 563(7732): 546-550.
- [36] ZHANG R, ZHAO S, DING J, et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy[J]. Nature, 2020, 581(7808): 283-287.
- [37] ZHANG Z, SU Z, ZHANG B, et al. Effect of local chemical order on the irradiation-induced defect evolution in CrCoNi medium-entropy alloy[J]. PNAS, 2023, 120(15): e2218673120.
- [38] DENG Y, LI H, ZONG H, et al. MD simulation of primary radiation damage in fcc multi-principal element alloys: effect of compositional undulation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 587: 154724.

- [39] JIANG L, HU Y J, SUN K, et al. Irradiation-induced extremes create hierarchical face-/body-centered-cubic phases in nanostructured high entropy alloys[J]. Advanced Materials, 2020, 32(39): 2002652.
- [40] EGAMI T, GUO W, RACK P D, et al. Irradiation resistance of multicomponent alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 45(1): 180-183.
- [41] WANG X, JIN K, CHEN D, et al. Effects of Fe concentration on helium bubble formation in NiFe_x single-phase concentrated solid solution alloys[J]. Materialia, 2019, 5: 100183.
- [42] WANG X, JIN K, CHEN D, et al. Investigating effects of alloy chemical complexity on helium bubble formation by accurate segregation measurements using atom probe tomography[J]. Microscopy and Microanalysis, 2019, 25(Suppl 2): 1558-1559.
- [43] PANG J, XIONG T, YANG W, et al. Atomic scale structure dominated FCC and B2 responses to He ion irradiation in eutectic high-entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1}[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 129: 87-95.
- [44] YAN Z, LIU S, XIA S, et al. He behavior in Ni and Ni-based equiatomic solid solution alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 505: 200-206.
- [45] CHEN D, TONG Y, LI H, et al. Helium accumulation and bubble formation in FeCoNiCr alloy under high fluence He⁺ implantation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 501:208-216.
- [46] CHEN D, ZHAO S, SUN J, et al. Diffusion controlled helium bubble formation resistance of FeCoNiCr high-entropy alloy in the half-melting temperature regime[J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 526: 151747.
- [47] JIA N, LI Y, HUANG H, et al. Helium bubble formation in refractory single-phase concentrated solid solution alloys under MeV He ion irradiation[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 550: 152937.
- [48] LU C, YANG T, JIN K, et al. Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution alloys[J]. Acta Materialia, 2017, 127: 98-107.
- [49] WANG Q, KONG X, YU Y, et al. The dissolution behavior of He atom in AlNbTiZr high entropy alloy by first principles [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 587: 154706.
- [50] GAO J, BAO L, HUANG H, et al. Evolution law of helium bubbles in Hastelloy N alloy on post-irradiation annealing conditions[J]. Materials, 2016, 9(10): 832.
- [51] SCHROEDER H, FICHTNER P F P. On the coarsening mechanisms of helium bubbles-Ostwald ripening *versus* migration and coalescence [J]. Journal of Nuclear Materials, 1991, 179/ 181: 1007-1010.
- [52] GOODHEW. Gavity growth mechanism maps[J]. Scripta Metallurgica, 1984, 18: 1069-1073.
- [53] TRINKAUS H, SINGH B N. Helium accumulation in metals during irradiation—where do we stand? [J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 323(2/3): 229-242.
- [54] GAO J, HUANG H, LIU X, et al. A special coarsening mechanism for intergranular helium bubbles upon heating: a combined experimental and numerical study [J]. Scripta Materialia, 2018,

147:93-97.

- [55] GAO J, HUANG H, LIU J, et al. Coalescence mechanism of helium bubble during tensile deformation revealed by *in situ* smallangle X-ray scattering[J]. Scripta Materialia, 2019, 158: 121-125.
- [56] FAN Z, ZHAO S, JIN K, et al. Helium irradiated cavity formation and defect energetics in Ni-based binary single-phase concentrated solid solution alloys [J]. Acta Materialia, 2019, 164: 283-292.
- [57] LIU W H, WU Y, HE J Y, et al. The phase competition and stability of high-entropy alloys[J]. JOM, 2014, 66(10):1973-1983.
- [58] XIA S, GAO M C, YANG T, et al. Phase stability and microstructures of high entropy alloys ion irradiated to high doses[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 480: 100-108.
- [59] EGAMI T, OJHA M, KHORGOLKHUU O, et al. Local electronic effects and irradiation resistance in high-entropy alloys[J].
 JOM, 2015, 67(10): 2345-2349.
- [60] YANG T F, XIA S Q, LIU S, et al. Precipitation behavior of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys under ion irradiation[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 32146.
- [61] FUJII K, FUKUYA K. Effects of radiation on spinodal decomposition of ferrite in duplex stainless steel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 440(1/3): 612-616.
- [62] ENRIQUE R A, NORDLUND K, AVERBACK R S, et al. Nonequilibrium self-organization in alloys under irradiation leading to the formation of nanocomposites [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 2003, 202: 206-216.
- [63] ABHAYA S, RAJARAMAN R, KALAVATHI S, et al. Effect of dose and post irradiation annealing in Ni implanted high entropy alloy FeCrCoNi using slow positron beam [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 669: 117-122.
- [64] TONG Y, VELISA G, ZHAO S, et al. Evolution of local lattice distortion under irradiation in medium- and high-entropy alloys[J]. Materialia, 2018, 2: 73-81.
- [65] NAGASE T, RACK P D, NOH J H, et al. *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.
- [66] SCHUH B, VÖLKER B, TODT J, et al. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties [J]. Acta Materialia, 2018, 142: 201-212.
- [67] CHEN S Y, TONG Y, TSENG K K, et al. Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures[J]. Scripta Materialia, 2019, 158: 50-56.
- [68] CHOU T H, HUANG J C, YANG C H, et al. Consideration of kinetics on intermetallics formation in solid-solution high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2020, 195: 71-80.
- [69] ZINKLE S J, WAS G S. Materials challenges in nuclear energy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(3): 735-758.
- [70] ZHOU Y H, LIU S F, CHEN D, et al. Tailoring the radiation tolerance of eutectic high-entropy alloy *via* phase-composition control [J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 584: 154561.

- [71] DU J, JIANG S, CAO P, et al. Superior radiation tolerance *via* reversible disordering-ordering transition of coherent superlattices
 [J]. Nature Materials, 2023, 22(4): 442-449.
- [72] CAO P P, WANG H, HE J Y, et al. Effects of nanosized precipitates on irradiation behavior of CoCrFeNi high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 859: 158291.
- [73] BARR C M, NATHANIEL J E, UNOCIC K A, et al. Exploring radiation induced segregation mechanisms at grain boundaries in equiatomic CoCrFeNiMn high entropy alloy under heavy ion irradiation[J]. Scripta Materialia, 2018, 156: 80-84.
- [74] VAIDYA M, PRADEEP K G, MURTY B S, et al. Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2018, 146: 211-224.
- [75] WAS G S, WHARRY J P, FRISBIE B, et al. Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic-martensitic alloys[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 411(1/3): 41-50.
- [76] OTTO F, DLOUHÝ A, PRADEEP K G, et al. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures[J]. Acta Materialia, 2016, 112: 40-52.
- [77] EI-ATWANIO, LIN, LIM, et al. Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys [J]. Science Advances, 2019, 5(3): eaav2002.
- [78] NAGASE T, TAKEUCHI A, AMIYA K, et al. Solid state amorphization of metastable Al_{0.5}TiZrPdCuNi high entropy alloy investigated by high voltage electron microscopy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210: 291-300.
- [79] ODBADRAKH K, ENKHTOR L, AMARTAIVAN T, et al. Electronic structure and atomic level complexity in Al_{0.5}TiZrPd-CuNi high-entropy alloy in glass phase [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(9): 095104.
- [80] LI D, JIA N, HUANG H, et al. Helium ion irradiation enhanced precipitation and the impact on cavity formation in a Hf-NbZrTi refractory high entropy alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2021, 552: 153023.
- [81] NAGASE T, ANADA S, RACK P D, et al. Electronirradiation-induced structural change in Zr-Hf-Nb alloy[J]. Intermetallics, 2012, 26: 122-130.
- [82] PATEL D, RICHARDSON M D, JIM B, et al. Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy V_{2.5}Cr_{1.2}WMoCo_{0.04} [J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 531: 152005.
- [83] GANDY A S, JIM B, COE G, et al. High temperature and ion implantation-induced phase transformations in novel reduced activation Si-Fe-V-Cr (-Mo) high entropy alloys [J]. Frontiers in Materials, 2019, 6: 146.
- [84] YANG Z, QIU N, YANG H, et al. Vacancies-mediated atomic diffusion controlled by the interfacial structure of FCC/BCC HEA multilayers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 947: 169512.
- [85] ODETTE G R, YAMAMOTO T, RATHBUN H J, et al. Cleavage fracture and irradiation embrittlement of fusion reactor

- [86] 曹培培.基于纳米析出调控FCC系多主元合金的力学性能和 辐照性能[D].北京:北京科技大学,2022. CAO P P. Tuning mechanical properties and irradiation resistance of FCC-based multi-principal element alloys *via* nanoprecipitation[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2022.
- [87] 靳柯,卢晨阳,豆艳坤,等. 高熵合金辐照损伤的实验研究进展
 [J]. 材料导报,2020,34(9):17018-17030.
 JIN K, LU C Y, DOU Y K, et al. Advances in experimental research on irradiation damage of high-entropy alloys[J]. Materials Reports, 2020, 34(9): 17018-17030.
- [88] 夏松软.AlCoCrFeNi系高熵合金抗辐照和抗氧化行为研究
 [D].北京:北京科技大学,2018.
 XIA S Q. Irradiation and oxidation behaviors of AlCoCrFeNi system high entropy alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [89] EHRHART P, AVERBACK R S. Diffuse X-ray scattering studies of neutron- and electron-irradiated Ni, Cu and dilute alloys
 [J]. Philosophical Magazine A, 1989, 60(3): 283-306.
- [90] DRUZHKOV A P, DANILOV S E, PERMINOV D A, et al. Formation and evolution of intermetallic nanoparticles and vacancy defects under irradiation in Fe-Ni-Al ageing alloy characterized by resistivity measurements and positron annihilation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 476: 168-178.
- [91] HOFER C, STERGAR E, MALOY S A, et al. An intermetallic forming steel under radiation for nuclear applications[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 458: 361-368.
- [92] BEYERLEIN I J, DEMKOWICZ M J, MISRA A, et al. Defect-interface interactions [J]. Progress in Materials Science, 2015, 74: 125-210.
- [93] PICKERING E J, JONES N G. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects [J]. International Materials Reviews, 2016, 61(3): 183-202.
- [94] CHEN D, TONG Y, WANG J, et al. Microstructural response of He⁺ irradiated FeCoNiCrTi_{0.2} high-entropy alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 510: 187-192.
- [95] ZHAO Y L, YANG T, TONG Y, et al. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2017, 138: 72-82.
- [96] SU Z, SHI T, YANG J, et al. The effect of interstitial carbon atoms on defect evolution in high entropy alloys under helium irradiation[J]. Acta Materialia, 2022, 233: 117955.
- [97] SADEGHILARIDJANI M, AYYAGARI A, MUSKERI S, et al. Ion irradiation response and mechanical behavior of reduced activity high entropy alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2020, 529: 151955.
- [98] HOSEMANN P, SHIN C, KIENER D. Small scale mechanical testing of irradiated materials[J]. Journal of Materials Research, 2015, 30(9): 1231-1245.

- [99] KAREER A, WAITE J C, LI B, et al. Short communication:'low activation, refractory, high entropy alloys for nuclear applications' [J]. Journal of Nuclear Materials, 2019, 526: 151744.
- [100] LU Y, HUANG H, GAO X, et al. A promising new class of irradiation tolerant materials: Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35 (3): 369-373.
- [101] WANG Z, LIU C T, DOU P. Thermodynamics of vacancies and clusters in high-entropy alloys[J]. Physical Review Materials, 2017, 1(4): 043601.
- [102] CHANG S, TSENG K K, YANG T Y, et al. Irradiationinduced swelling and hardening in HfNbTaTiZr refractory highentropy alloy [J]. Materials Letters, 2020, 272: 127832.
- [103] XIA S Q, YANG X, YANG T F, et al. Irradiation resistance in Al_xCoCrFeNi high entropy alloys[J]. JOM, 2015, 67(10): 2340-2344.
- [104] ZHANG Z, HAN E H, XIANG C. Irradiation behaviors of two novel single-phase bcc-structure high-entropy alloys for accident-tolerant fuel cladding [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 84: 230-238.
- [105] XIA S Q, WANG Z, YANG T F, et al. Irradiation behavior in high entropy alloys[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2015, 22(10): 879-884.
- [106] WANG Y, LI S, CHEN F, et al. Unique dislocation loops distribution of AlCrFeNiTi_x eutectic high-entropy alloys under high-temperature ion irradiation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 958: 170373.
- [107] DU C, JIN S, FANG Y, et al. Ultrastrong nanocrystalline steel with exceptional thermal stability and radiation tolerance
 [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 5389.
- [108] UKAI S, FUJIWARA M. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments [J]. Journal of Nuclear Materials, 2002, 307/311: 749-757.
- [109] LI C, LEI G, LIU J, et al. A potential candidate structural material for molten salt reactor: ODS nickel-based alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 109: 129-139.
- [110] ZHANG X, HATTAR K, CHEN Y, et al. Radiation damage in nanostructured materials [J]. Progress in Materials Science, 2018, 96: 217-321.
- [111] CHANG Y Q, GUO Q, ZHANG J, et al. Irradiation effects on nanocrystalline materials[J]. Frontiers of Materials Science, 2013, 7(2): 143-155.
- [112] ARKOUB H, JIN M. Impact of chemical short-range order on radiation damage in Fe-Ni-Cr alloys [J]. Scripta Materialia, 2023, 229: 115373.
- [113] ZHANG S, LI K, ZHANG W, et al. A novel additive manufactured reduced activation ferritic/martensitic steel enhanced by *in-situ* nanoparticles benefiting from oxygen addition[J]. Scripta Materialia, 2023, 235: 115627.
- [114] SMITH T M, KANTZOS C A, ZARKEVICH N A, et al. A 3D printable alloy designed for extreme environments [J]. Nature, 2023, 617(7961): 513-518.
- [115] TUNES M A, FRITZE S, OSINGER B, et al. From high-

entropy alloys to high-entropy ceramics: the radiation-resistant highly concentrated refractory carbide (CrNbTaTiW) C [J]. Acta Materialia, 2023, 250: 118856.

- [116] ZHU Y, CHAI J, WANG Z, et al. Microstructural damage evolution of (WTiVNbTa)C₅ high-entropy carbide ceramics induced by self-ions irradiation[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(6): 2567-2576.
- [117] WANG F, YAN X, WANG T, et al. Irradiation damage in (Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}) C high-entropy carbide ceramics [J]. Acta Materialia, 2020, 195: 739-749.
- [118] SHI T, SU Z, LI J, et al. Distinct point defect behaviours in body-centered cubic medium-entropy alloy NbZrTi induced by severe lattice distortion[J]. Acta Materialia, 2022, 229: 117806.
- [119] LIU L, LIU X, DU Q, et al. Local chemical ordering and its impact on radiation damage behavior of multi-principal element alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 135: 13-25.
- [120] XING B, WANG X, BOWMAN W J, et al. Short-range or-

der localizing diffusion in multi-principal element alloys [J]. Scripta Materialia, 2022, 210: 114450.

[121] 张聪,刘杰,解树一,等.高通量计算与机器学习驱动高熵合金的研究进展[J].材料工程,2023,51(3):1-16.
ZHANG C, LIU J, XIE S Y, et al. Research progress in highentropy alloys driven by high throughput computation and machine learning[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51 (3):1-16.

基金项目:国家自然科学基金项目(11790293,51871016);国家杰出青 年科学基金项目(52225103)

收稿日期:2023-09-06;修订日期:2023-10-12

通讯作者:吴渊(1980—),男,研究员,工学博士,研究方向为高熵合金 和非晶多尺度变形机制与性能优化、相变韧塑化以及原子级精细结构 表征,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学新金属材料 国家重点实验室(100083),E-mail:wuyuan@ustb.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)

第 52 卷	第1期	材料工程	Vol. 52	No. 1
2024年1月	第 16-26 页	Journal of Materials Engineering	Jan. 2024	pp. 16-26

引用格式:HORBAN V F. 具有 BCC 或 FCC 晶体结构的固溶体高熵合金设计[J]. 材料工程,2024,52(1):16-26. HORBAN V F. Design of solid solution high entropy alloys with BCC or FCC crystal structures[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(1):16-26.

具有 BCC 或 FCC 晶体结构的 固溶体高熵合金设计

Design of solid solution high entropy alloys with BCC or FCC crystal structures

> HORBAN V.F.* (乌克兰国家科学院 弗兰采维奇材料问题 研究所,乌克兰 基辅 03680) HORBAN V.F.* (Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev 03680, Ukraine)

摘要:高熵合金最初报道于21世纪初期,该类合金具有较高的混合熵值,使其具有优异的热稳定性;较大的晶格畸变,产 生了强烈固溶强化效果;较大的负焓值导致在晶粒内部形成团簇结构,有效阻碍了位错运动,进一步提高了合金强度。 高熵合金独有的这些特性,使其在低温和高温条件下均有望表现出优异的物理性能和力学性能,引起了广泛的关注,研 究报道呈爆发性增长。本文根据已有的BCC和FCC结构高熵合金物理-力学性能数据,分析了电子浓度、晶格常数、原 子错配度、混合焓、硬度、弹性模量和归一化硬度等参数之间的关系,提出了BCC和FCC晶体结构的高熵合金弹性模量 和硬度的经验计算公式,在此基础之上,综合考虑合金密度、塑性和服役工况等条件,提出了BCC和FCC结构的高熵合 金成分设计方法。最后指出高熵合金的持久性能、大尺寸铸锭的成分和性能均匀性以及大尺寸合金锭的制备是高熵合 金工程应用需解决的关键问题。

关键词:高熵合金;电子浓度;晶格常数;晶格畸变;混合焓;硬度;弹性模量;归一化硬度 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.001600

中图分类号: TG13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0016-11

Abstract: High entropy alloys (HEAs) were first reported in the early 2000s. High mixing entropy of the HEAs makes it present good thermal stability. Meanwhile, the large lattice distortion in the HEAs leads to significant solution strengthening. Additionally, cluster structures are formed within grains due to the large negative enthalpy. Consequently, the movement of dislocation is effectively hindered, and the strength of the HEAs is remarkably improved. Given to these unique characteristics, the HEAs is expected to have excellent physical and chemical properties at low and high temperatures. As a result, the HEAs have become a hot area with lots of published research papers. Based on existing physical and mechanical properties of the HEAs with BCC and FCC structure, relation among electron concentration, lattice constant, atomic mismatch, mixing enthalpy, hardness, elasticity modulus and normalized hardness were analyzed to develop a formula calculating elasticity modulus and hardness of the HEAs. On this basis, the composition design method of the HEAs with BCC and FCC structures is established by considering density, ductility and working environment. Finally, it is pointed out that the persistent strength of HEAs, the uniformity of composition and properties of large-sized ingots, and the preparation of large-sized alloy ingots are key issues that need to be addressed in the engineering application of HEAs.

Key words: high entropy alloy; electron concentration; lattice constant; lattice distortion; mixing enthalpy; hardness; elastic modulus; normalized hardness

高熵合金优异的耐高温性能和热稳定性,引起研 究人员的广泛关注^[1-4]。现代耐热合金中虽然含有多 达10余种元素,但是它们却不能被称为高熵材料。因 为这些材料均是以一种主要元素为基体,如镍基、钻 基或钛基合金。而在高熵合金中,没有任何一种元素 是合金的主要元素,其鸡尾酒效应(晶格节点中存在 异种原子)对合金物理和力学性能产生了新的影响。

得益于已有的大量研究,研究人员发现高熵合金 的主要特点有:(1)增加合金熵值有助于提高热稳定 性^[1-12];(2)电子浓度决定高熵合金的相组成并影响其 物理和力学性能^[13-20];(3)晶格畸变是高熵合金强化的 主要机制之一^[14,21-24];(4)混合焓是两个不同原子之间 的相互作用力,它影响晶格常数、弹性模量和硬度^[25-28]; (5)晶格常数影响物理和力学性能^[16,18,29];(6)最难熔 元素的晶体结构决定了合金的晶体结构^[20,27,29-30];(7) 晶粒内部的团簇结构(纳米级的模块化结构)有助于 提高合金强度^[31-33];(8)缓慢扩散效应^[34-36]。

高熵合金在高温^[37-41]和低温^[42-46]下表现出优异的 力学性能,具有优异的高温耐磨性^[47-52]和较高的强度 和塑性。这使得高熵合金可以在室温下进行变形,从 而形成纳米结构并显著提高合金强度^[53-54]。低密度的 高熵合金化合物是一种具有广阔应用前景的材 料^[55-57],它们为生产超硬金属^[58-63]、氮化物^[64-69]、氧化 物、碳化物^[70-78]和多层涂层^[79-83]奠定了基础,表现出优 异的物理和力学性能。此外,与金属材料不同,陶瓷 材料晶体和电子结构的多样性为其新性能开发提供 了巨大的空间。高熵陶瓷除已发现的低热导率和高硬 度性能外^[84-89],还表现出新的性质,如巨大的介电常数、 超导性、热膨胀系数各向异性、强电磁波吸收性能等。

目前,人们已使用CALPHAD,Phasefield,Monte Carlo,Moleculardynamics等计算机模拟方法进行高熵 合金设计^[90-93]。然而,获得的理论和实验数据之间存 在差异。这很可能是因为类似计算尚未考虑到高熵 合金的固有特点。

本文致力于在考虑高熵合金固有规律的同时,研 究根据高熵合金组成元素的物理常数,初步计算合金 弹性模量和硬度的可行性。

1 结果及讨论

本文选择具有 BCC 和 FCC 晶体结构的高熵合金 固溶体来研究计算高熵合金性能的可行性,根据混合 法则^[94]计算高熵合金的电子浓度(C_{sd})、熔点(T_m)、晶 格常数(a_{mix})、弹性模量(E_{mix})和密度(γ)。

根据公式(1)计算高熵合金的晶格畸变(δ):

$$\delta = \Sigma c_i |(r_i - r_{\rm mix}) / r_{\rm mix}| \tag{1}$$

式中:*c_i为*原子浓度;*r_i为i*原子的原子半径;*r_{mix}为合金* 各元素的平均原子半径。

众所周知,通过实验可确定包括高熵合金在内的 金属的晶格常数。已知对于具有 BCC 和 FCC 晶体结 构的纯金属,其填充密度是确定的。因此,FCC 晶体 结构高熵合金的理论晶格常数计算公式为 $a_{(HEA)FCC} = r_{mix} \times 2.83$,而 BCC 晶体结构的计算公式为 $a_{(HEA)BCC} = r_{mix} \times 2.31$ 。

表1给出了在FCC和BCC高熵合金中常用元素的电子浓度、晶格常数、熔点和弹性模量。

表1 高熵合金组成元素的特性

Table 1	Characteristics of high entropy alloy composition
	elements

Flomont	C(a/a)	*/nm	~/nm	Structure	T /°C	E/
Element	$\mathbf{C}_{\mathrm{sd}}(\mathbf{e}/\mathbf{a})$	7 / 11111	<i>u</i> /11111	type	I _m / C	GPa
Al	3	0.1427	0.4041	FCC	660	70
Ti	4	0.1431	0.2950	HPC	1668	115
Hf	4	0.1577	0.3190	HPC	2222	80
Zr	4	0.1599	0.3231	HPC	1855	70
Nb	5	0.1426	0.3294	BCC	2468	105
V	5	0.1314	0.3024	BCC	1950	125
Та	5	0.1427	0.3302	BCC	2996	185
Cr	6	0.1246	0.2885	BCC	1875	270
Мо	6	0.1361	0.3145	BCC	2620	310
W	6	0.1370	0.3165	BCC	3395	400
Mn	7	0.1350	0.3092	BCC	1244	198
Re	7	0.1378	0.2757	HPC	3180	460
Fe	8	0.1241	0.2866	BCC	1536	210
Co	9	0.1254	0.2507	HCP	1493	200
Ni	10	0.1245	0.3524	FCC	1453	200
Cu	11	0.1277	0.3615	FCC	1083	125

混合焓为合金中所包含的成对原子相互作用的 能量,合金混合焓的计算公式为:

$$\Delta H_{\rm mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^{n} 4 H_{ij}^{\rm mix} C_i C_j \tag{2}$$

式中: H_{ij}^{mix} 为Miedema模型^[95]中两个原子i和j的混合 焓,本文中 H_{ij}^{mix} 的混合焓值取自文献[96]。

表 2^[17,26-30]列出了文献所报道的高熵合金相组成、 晶格常数(*a*)、硬度(*H*)、弹性模量(*E*)与弹性变形水 平(ε_{es})的测试数据和本文的计算数据。其中相组成, *a*,*H*,*E*,*H*/*E*, ε_{es} 为实验所得数据, C_{sd} , a_{mix} , δ , ΔH 为计 算数据。

基于表2所列的结果,建立了不同数据之间的关系。图1显示了电子浓度对固溶高熵合金相组成、硬 度和弹性模量的影响。

表 2 BCC和FCC晶格固溶高熵合金的成分以及根据实验与计算所得性能^[17,26-30]

Table 2 Composition and properties of BCC and FCC lattice solid solution high entropy alloys based on

experiments and calculations^[17,26-30]

Composition	Dhaaa	a/nm	H/	E/	$C_{\rm sd}$		a /nm	$E_{\rm mix}/$	$\delta/$	$\epsilon_{ m es}/$	$\Delta H/(\mathrm{kJ}\cdot$
	Fliase	<i>u</i> /11111	GPa	GPa	(e/a)	11/ L	$u_{\rm mix}$ / IIIII	GPa	%	%	$mol^{-1})$
TiZrHfNbTa	BCC	0.3477	3.8	88	4.40	0.043	0.3437	109	4.91	1.36	2.80
TiZrHfVNb	BCC	0.3422	4.1	86	4.40	0.047	0.3384	97	5.89	1.65	0.20
TiZrHfVNbTa	BCC	0.3406	4.4	105	4.50	0.042	0.3370	112	5.33	1.35	0.80
TiZrVNbTa	BCC	0.3326	4.6	117	4.60	0.039	0.3324	118	4.27	1.28	0.30
TiZrHfNbTaW	BCC	0.3432	5.0	130	4.60	0.038	0.3391	158	4.91	1.36	-2.00
TiZrHfVNbMo	BCC	0.3378	5.3	115	4.60	0.046	0.3345	132	5.83	1.54	-2.00
TiZrHfVNbTaMo	BCC	0.3360	6.0	130	4.70	0.046	0.3337	140	5.31	1.34	-1.40
TiZrNbVHfTaW	BCC	0.3373	5.8	120	4.70	0.044	0.3340	153	5.27	1.31	-3.40
TiZrHfNbTaVWCr	BCC	0.3301	7.6	150	4.80	0.045	0.3287	165	5.85	1.60	-4.70
TiZrNbTaMo	BCC	0.3354	5.9	150	4.80	0.036	0.3347	155	3.36	1.31	-2.30
TiZrVNbTaMo	BCC	0.3300	6.6	155	4.80	0.040	0.3294	150	3.99	1.42	-2.10
AlTiVCrNbMo	BCC	0.3161	6.8	178	4.80	0.036	0.3160	161	3.41	1.45	-13.40
TiVNbCrMo	BCC	0.3139	7.8	185	5.20	0.033	0.3133	179	4.02	1.19	-3.10
VNbTaMoW	BCC	0.3269	6.5	176	5.40	0.034	0.3340	225	2.65	0.96	-3.60
ReMoWNbTa	BCC	0.3239	6.8	210	5.80	0.026	0.3287	292	2.04	0.93	-13.90
AlTiVCrMnFeCoNi	BCC	0.3044	8.3	175	6.50	0.047	0.3035	196	5.02	1.55	-14.30
AlVCrMoMnFeCo	BCC	0.3046	7.2	165	6.80	0.043	0.3033	195	3.07	1.07	-14.10
FeCoNiCrVAl	BCC	0.2988	6.7	160	6.80	0.041	0.2975	176	3.31	1.18	-12.30
FeCoNiAlCr	BCC	0.2976	6.5	168	7.20	0.038	0.2964	186	4.44	1.31	-10.40
AlVCrMnNiCoCu	BCC+FCC		6.5	160	7.28	0.040		167	4.36	1.38	-14.30
AlCrFeCoCu	BCC+FCC		5.0	150	7.40	0.033		169	3.66	1.11	-8.90
AlCrVNiCoCuFe	BCC+FCC		5.9	158	7.42	0.037		169	3.55	1.25	-12.50
AlCrFeNi _{0.5} CoCu	BCC+FCC		6.0	150	7.63	0.040		174	4.12	1.33	-11.50
AlCrCoNiCu	BCC+FCC		5.2	145	7.80	0.036		169	4.02	1.19	-10.40
AlCrFeCoNiCu	BCC+FCC		5.1	140	7.83	0.037		176	3.61	1.19	-10.30
AlCrFe _{0.5} CoNiCu	BCC+FCC		5.6	140	7.82	0.040		173	3.91	1.32	-11.50
AlCrFe ₃ CoNiCu	BCC+FCC		4.0	135	7.87	0.029		184	2.46	0.97	-7.23
AlCrFeNiCo ₂ Cu	BCC+FCC		4.4	140	8.00	0.031		178	3.19	1.14	-9.82
CrFeCoNiAl _{0.3}	FCC	0.3591	2.4	150	7.90	0.016	0.3562	205	1.01	0.67	-9.90
CrFeCoNiMn	FCC	0.3603	2.8	131	8.00	0.021	0.3585	211	1.66	0.85	-4.20
CrFeCoNi ₃ VMn	FCC	0.3597	4.1	142	8.10	0.029	0.3588	198	2.55	1.09	-8.50
WVFeNiCoCu	BCC+FCC		3.4	112	8.17	0.030		210	2.12	1.04	0.40
CrFeCo ₂ Ni ₃ VMn	FCC	0.3583	4.3	150	8.20	0.030	0.3682	198	2.31	0.95	-7.90
CrFeCoNiMnCu ₀₅	FCC	0.3622	3.3	105	8.30	0.030	0.3588	203	2.26	1.01	-0.50
CrFeCoNi ₂ VMn	FCC	0.3592	3.6	118	8.30	0.031	0.3599	197	2.74	1.00	-8.20
CrWFeCoNiCu	BCC+FCC		3.7	140	8.33	0.026		226	2.77	0.87	4.37
CrFeCoNiMnCu	FCC	0.3644	2.8	115	8.50	0.026	0.3591	197	2.35	0.86	1.80
CrFeCoNi _{2.5} VMn	FCC	0.3606	3.9	128	8.50	0.030	0.3616	209	2.82	0.99	-8.40
CrAlFeCoNiCu ₃	BCC+FCC		3.0	110	8.62	0.027		163	2.62	0.88	-2.70
AlFeCoNi ₃ Cu	FCC	0.3618	3.8	100	8.70	0.038	0.3611	172	3.36	1.70	-9.10
CrFeCoNiMnCu ₂	FCC	0.3632	2.5	98	8.80	0.025	0.3594	187	2.12	0.81	4.50
CrFeNiCoCu	FCC	0.3586	2.0	140	8.80	0.014	0.3546	197	0.94	0.61	3.20
MnFeCoNiCu	FCC	0.3607	3.0	130	8.90	0.023	0.3602	201	2.50	0.92	2.20
CrFeCoNiMnCu ₃	FCC	0.3644	2.4	98	9.10	0.024	0.3596	179	1.90	0.78	5.90





从图1中可以看出,随电子浓度从4.2增加到6, BCC结构高熵合金的弹性模量和硬度都呈现增加的 趋势,与此同时,应当注意的是,当电子浓度为6时, 弹性模量达到最大值(图1(a));而当电子浓度为7.2 时,合金硬度出现最大值,如图1(b)所示。电子浓度 高于 7.2 时, BCC+FCC 和 FCC 晶体结构高熵合金 的弹性模量与硬度呈现出随电子浓度增加而降低的 趋势。

随着电子浓度的增加,高熵合金的晶格常数和混 合焓值等参数也会发生变化,如图2所示。





改变电子浓度可获得不同相组成的高熵合金, BCC结构高熵合金对应最宽区域的电子浓度范围, BCC结构高熵合金的弹性模量在50~250 GPa范围 内,硬度在3~8 GPa范围内变化。对高熵合金塑性的 研究表明,当电子浓度小于5.5时,合金具有塑性,而 高于6时,合金塑性不足。FCC结构高熵合金的特征 在于其硬度在4.5 GPa及以下,应当指出的是,这些合 金都具有一定的塑性。此外,BCC和FCC结构的两 相合金占据电子浓度的中间过渡位置,其硬度约为 3.5~6.5 GPa,弹性模量在140~160 GPa之间,但其 室温塑性不高。

从图 2 可以看出,高熵合金形成双相固溶体的电 子浓度范围位于 FCC 结构固溶体的电子浓度范围内。 同时从图 2 还可以看出,形成两相高熵合金的必要条件:电子浓度高于 8;存在一对铬、铝或一对晶体结构 为 BCC 的元素,且其中一个元素熔点必须高于 2500 °C。

FCC+BCC双相固溶体高熵合金随着合金电子浓度的增加,FCC相含量成比例增加(图3),即当合金电子浓度在7.2~8.7之间时,随电子浓度每增加0.1,FCC相含量增加约6.7%。

膨胀学研究所研究表明(表3),高熵合金的熔点 显著低于根据混合物规则计算的温度以及该组合物 中最难熔金属的温度。

由表3还可以看出,在固溶体高熵合金中,具有 BCC晶体结构的最难熔元素的熔点越高,根据混合法 则计算的高熵合金熔点与实测值之间的差异越大。对 于FCC晶体结构的高熵合金,大多数情况下,其熔点最 高的元素是镍,根据混合法则计算的合金熔点可能高 于最难熔元素。镍是在所研究合金中,唯一从熔点到室 温区间能够保持FCC晶体结构稳定的难熔元素。这 表明最难熔金属在高熵合金性能形成中的作用。



图 3 电子浓度对 BCC 和 FCC 两相高熵合金中 FCC 相体积分数的影响



表 3 实验测量的高熵合金熔点以及根据混合法则计算熔点和 合金中最难熔元素的熔点

Table 3 Melting point measured by experimental and calculation of the melting point and the melting point of the most refractory elements in the alloy according to the mixing rule of high entropy alloys

Composition	Crystal	Test data	<i>T</i> /℃	$T_{ m most\ refractory}$
	structure		- mix/ -	_{metal} /°C
${ m TiZr_2NbTaW}$	BCC	1975	2372	3395
TiVZrNbHfTa	BCC	1749	2190	2996
TiZrHfNbCr	BCC	1679	2017	2468
TiVCrFeNiMo	BCC	1544	1850	2620
AlTiVCuZrNb	BCC	1380	1614	2468
MnFeCoNiCr	FCC	1360	1509	1453
AlCoCrFeNi	FCC	1333	1403	1453

表4比较了高熵合金晶格常数实测值和根据混合 法则计算的晶格常数以及高熵合金中最难熔元素的 晶格常数,同时还列出了高熵合金的实测弹性模量和 计算弹性模量。可见,高熵合金的晶格常数与最难熔 金属的晶格常数差异越大,高熵合金的弹性模量与实 测值之间的差异就越大。

然而,当高熵合金中最难熔金属元素的晶格常数 值超过实测值时,弹性模量的实测值就会高于计算 值。综合表4数据可知,固溶体高熵合金的晶格常数、 与高熵合金晶格类型相同的最难熔元素的晶格常数 和弹性模量之间存在一定的关系,研究人员针对具有 BCC和FCC晶体结构的高熵合金弹性模量计算公式 如下所示^[20,30]:

 $E_{\text{cale}} = E_{\text{mix}} \cdot \left[1 - K(a_{\text{mix}} - a_{\text{most refractory metal}})/a_{\text{mix}} \right]$ (3) 式中: E_{cale} 为高熵合金的弹性模量; E_{mix} 为根据混合法则计算的弹性模量; $a_{\text{most refractory metal}}$ 为BCC或FCC结构高熵合金中最难熔元素的晶格常数; a_{mix} 为根据混合法

表4 高熵合金实验测量、混合法则计算和最难熔元素的晶格 常数以及实测弹性模量、混合法则计算的弹性模量

Table 4 Lattice constants of experimental measurement, calculation of mixing law, the most refractory elements and elastic modulus measured and calculated by mixing law of high entropy alloys

Composition	- /	- /	$a_{ m most\ refractory\ metal}/$	E/	$E_{\rm mix}/$
Composition	$a_{ m mix}/ m mm$	<i>a/</i> mm	nm	GPa	GPa
TiZrHfNbTa	0.3437	0.3477	0.3302	88	109
TiZrHfVNb	0.3384	0.3422	0.3294	86	97
TiZrHfVNbTa	0.3370	0.3406	0.3302	105	112
TiZrVNbTa	0.3324	0.3346	0.3302	117	118
TiZrHfNbTaW	0.3391	0.3437	0.3165	130	158
TiZrHfVNbMo	0.3345	0.3378	0.3140	115	132
TiZrHfNbTaVWCr	0.3287	0.3301	0.3165	150	165
TiZrNbTaMo	0.3347	0.3344	0.3302	150	155
TiZrVNbTaMo	0.3294	0.3300	0.3302	155	150
AlTiVCrNbMo	0.3160	0.3161	0.3140	160	161
TiVNbCrMo	0.3133	0.3139	0.3140	185	179
VNbTaMoW	0.3188	0.3269	0.3165	176	225
ReMoWNbTa	0.3216	0.3239	0.3165	240	292
AlTiVCrMnFeCoNi	0.3035	0.3044	0.2885	175	196
AlVCrMoMnFeCo	0.3033	0.3046	0.2885	165	195
AlVCrFeCoNi	0.2975	0.2988	0.2885	160	176
AlCrFeCoNi	0.2964	0.2976	0.2885	168	186
CrFeCoNiAl _{0.3}	0.3562	0.3591	0.3523	150	205
CrFeCoNiMn	0.3585	0.3603	0.3523	131	211
CrFeCoNi ₃ VMn	0.3588	0.3597	0.3523	142	198
$CrFeCo_2Ni_3VMn$	0.3582	0.3583	0.3523	150	198
CrFeCoNiMnCu _{0.5}	0.3588	0.3622	0.3523	105	203
CrFeCoNi ₂ VMn	0.3596	0.3592	0.3523	118	197
CrFeCoNiMnCu	0.3591	0.3628	0.3523	100	197
AlFeCoNi ₃ Cu	0.3611	0.3618	0.3523	100	172
$\rm CrFeCoNiMnCu_2$	0.3594	0.3632	0.3523	98	187
MnFeCoNiCu	0.3602	0.3607	0.3523	130	201
CrFeNiCoCu	0.3546	0.3586	0.3523	140	197
CrFeCoNiMnCu ₃	0.3596	0.3644	0.3523	96	179

则计算的晶格常数;K为系数,对于BCC结构高熵合 金其值为3,对于FCC结构高熵合金其值为20。

图4显示了根据公式(3)计算的BCC和FCC高熵 合金弹性模量和实验测量的弹性模量之间的关系。 结果表明,在大多数情况下,弹性模量的实测值及计 算值相差不超过20%。

BCC及FCC的两相合金也可以计算,前提是必须考虑相的数量。高熵合金晶格中异种原子的存在导致混合焓的存在。图5为BCC和FCC结构的高熵



图 4 BCC和FCC结构的固溶高熵合金弹性模量计算数据和实验数据的对比



合金中混合焓对晶格常数的影响。图5数据显示,混 合焓在很大程度上决定了原子键的强度,并影响高熵 合金固溶体的晶格常数。对于具有BCC晶格的固溶 体,混合焓分布广泛,随着混合焓向正值的转变,晶格



图 5 BCC和FCC结构的高熵合金中混合焓对晶格常数的影响 Fig. 5 Effect of mixing enthalpy on lattice constants in high entropy alloys with BCC and FCC structures

常数呈明显增加的趋势。但对于FCC晶格的固溶体, 混合焓对晶格常数的影响不明显。

图 6 归纳了高熵合金硬度和弹性模量与混合焓的 相关性,由图 6 可见,随着硬度和弹性模量的增加,高 熵合金中混合焓值降低。



图 6 高熵合金硬度(a)和弹性模量(b)与混合焓的相关性 Fig. 6 Correlation between hardness(a), elastic modulus(b) and mixing enthalpy of high entropy alloys

大多数研究人员认为,高熵合金高强度的原因之 一是该合金存在畸变。然而,从高熵合金畸变与其硬 度和弹性模量之间的关系(图7)可以看出,高熵合金 的畸变程度与硬度、弹性模量之间并无明显联系。而 高熵合金畸变程度与归一化硬度(硬度与弹性模量之 比)成正比,如图8所示。



alloy solid solutions with BCC and FCC structures



图 8 固溶高熵合金畸变与归一化硬度的比值 Fig. 8 Ratio of distortion to normalized hardness of solid solution high entropy alloys

对于所有材料而言,归一化硬度均与弹性变形水 平有关^[97-98]。图9为仪器压痕法确定的固溶高熵合金 畸变与弹性变形的比值。如图9所示,高熵合金的弹 性变形量与晶格畸变量成正比关系。



图 9 仪器压痕法确定的固溶高熵合金畸变与弹性变形的比值 Fig. 9 Ratio of distortion to elastic deformation of solid solution high entropy alloys determined by instrumental indentation method

可见,高熵合金的硬度不仅取决于畸变(高熵合 金的畸变决定了硬化程度),而且还取决于弹性模量 和混合焓。通过这一比值可以提出基于胡克定律σ= *E*·σ的高熵合金固溶体硬度计算公式。

$$H_{\text{calc}} = K_1 E_{\text{mix}} \cdot \delta =$$

 $K_1 E_{\text{mix}} \delta [1 - K_2 (a_{\text{mix}} - a_{\text{most refractory metal}})/a_{\text{mix}}]$ (4) 式中: H_{calc} 为固溶高熵合金的计算硬度; K_2 为系数,对 于BCC而言其值为3,对于FCC而言其值为20; σ 为尺 寸差异值; $K_1 = (1 - 0.01\Delta H)$,考虑混合焓(ΔH)对高 熵合金固溶体性能影响的系数。

图 10 展示了 BCC 和 FCC 结构高熵合金硬度的实验数据及根据公式(4)计算的数据。

上述研究结果能够大幅缩小在设计高熵合金时 的成分空间。聚焦设计的高熵合金的某些性能,如密 度、强度、延展性,并使其可在工作温度范围内使用。

在选择高熵合金的组成元素时,不仅要考虑元素



according to formula (4)

的物理性质(表1),也要考虑它们对合金耐热性、耐磨 性和耐腐蚀性等性能的影响。为了提高合金的耐热 性,必须使用诸如铬、铝等能够形成耐热氧化膜的元 素。为了增加合金耐磨性,使用铬和钼是有益的。为 了提高合金耐腐蚀性能,则应选择钛、铬等元素,此 外,还应考虑到元素对高熵合金密度和价格的影响。

在设计高熵合金之前,有必要对设计的高熵合金 的参数进行初步计算,其中主要包括:(1)计算混合物 的电子浓度,确定所选合金的晶格类型,并允许确定 这种类型晶格熔点最高的元素;(2)计算混合物的晶 格常数,确定所选合金的塑性、弹性模量和硬度水平; (3)计算混合物的熔点,确定所选合金的耐热性水平; (4)计算混合物的密度,揭示所选成分的正确性;(5) 计算混合物的畸变,确定所选成分的强度水平;(6)计 算混合物的混合焓,确定所选成分对硬化的贡献;(7) 计算混合物的弹性模量,这对后续确定弹性模量是必 要的;(8)根据公式计算成分的弹性模量:对于 BCC 合 金, $E_{cale} = E_{mix}[1-3.6(a_{mix} - a_{most refractory metal})/a_{mix}]; 对于$ $FCC 合金,<math>E_{cale} = E_{mix}[1-20(a_{mix} - a_{most refractory metal})/a_{mix}];$ $(9) 根 据 公 式 确 定 硬 度 的 计 算 值 : <math>H_{cale} = (1-0.01\Delta H) \cdot E_{cale} \cdot \delta_{o}$

上述计算结果是高熵合金成分设计和研究其性 能的基础。

2 前景及展望

2.1 高熵合金的设计

人类文明的发展进步与材料科学的成就密不可 分,从合金的发展历程可以看出,金属材料发展是熵 值不断增加的过程。虽然从20世纪60年代开始,金 属材料在人类生产生活中的占比开始下降,逐渐让位 于聚合物、复合材料、陶瓷和非晶材料等。然而,从21 世纪开始,高熵合金由于其优异的强度和耐热性引起 了科学界的广泛关注。通过比较高熵合金的性能,诸 如密度和强度等指标,可以认为高熵合金的性能在金 属材料中具有领先优势。

高熵合金同时拥有高强度和高塑性的原因是什 么? 大多数研究人员将强度的增加归因于合金中存 在畸变,这仅是原因之一。除此以外,电子浓度也是 影响高熵合金性能的主要因素。通常情况下合金的 电子浓度不是整数。然而,由于电子浓度不能分割, 这意味着合金中必须有不同电子浓度的区域,其中每 个区域都有自己的化学成分,不同化学组成区域的存 在导致形成具有相似尺寸晶格的团簇结构,这也使得 高熵合金具有独特的性能。高熵合金的另一个优点 是可以预测并获得不同成分的相,同时利用电子浓度 进行合金相组成的调控,这也为获得优异性能的高熵 合金奠定了基础。

本文通过对 BCC 和 FCC 结构固溶高熵合金电子 浓度、晶格常数、畸变、混合焓、硬度、弹性模量和归一 化硬度等特性关系的分析,得出以下结论:(1)电子浓 度的变化不仅影响相组成,而且会导致晶格常数、硬 度、弹性模量和混合焓等性能发生变化;(2)建立了 BCC 和 FCC 结构高熵合金的晶格常数、具有该晶体 结构的最难熔金属的晶格常数与弹性模量三者之间 的关系,提出 BCC 和 FCC 晶体结构的高熵合金弹性 模量的计算公式;(3)随着高熵合金固溶体中混合焓 值的降低,合金的硬度和弹性模量随之增大;(4)所有 类型固溶高熵合金的变形水平都会影响归一化硬度 的值,归一化硬度与弹性变形成正比;(5)以胡克定律 为基础提出了 BCC 和 FCC 晶格高熵合金固溶体硬度 的计算公式。

以上规律可作为高熵合金的成分设计基础。

2.2 高熵合金的应用

高熵合金出现的时间尽管很短,但已有研究表明,有可能制造出1823 K或4.2 K下强度和塑性破纪录的合金。采用碳化物和其他添加剂(如氧和氮)使高熵合金强化是进一步提高其性能的方向。

高熵合金基的轻质合金也具有应用前景。该方 向的主要难题是轻质元素在彼此中的溶解度较低。

值得关注的领域还包括开发高熵形状记忆合金。 高熵形状记忆合金在宽温域内具有优异的性能及稳 定性。这与扭曲的B2结构相关,使得其具有高强度, 并通过马氏体机制提供变形,即使在高温下也不会因 位错移动而复杂化。

高熵合金还有望应用于医学领域,因为它们允许

获得小弹性模量、高强度的无毒元素基的合金。这种 特点很接近人体骨骼的性能。需要解决的主要问题 是价格和质量的综合考虑。

通过高熵合金 TiVCrZrNb 快速吸氢的能力(储氢 容量达到 2.0),开辟了其用于氢能领域的空间。含有 Laves 相的高熵合金体系对于氢的吸收和解吸具有广 阔的前景。

低活化元素基的高熵合金由于其高耐热性和塑性,可应用于核电领域。

高熵合金基的金属、氮化物、氧化物、碳化物等涂 层,由于其团簇结构,大幅度提高了高熵合金的硬度 和耐磨性。高熵碳化物和氮化物是制备刀具的先进 材料,多组分氧化物的特点是耐高温和低摩擦因数。

铸造和烧结高熵化合物具有更高的硬度,例如, 高熵化合物(Mo,Nb,Ta,Ti,W)Si₂的热导率为6.9 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,显著低于其组成的二硅化物的热导率 (19.1~65.0 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)。

孔隙率为80.99%的高熵碳化物($Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb$ 0.2 $Ta_{0.2}$)C具有0.39 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 的超低热导率和1.79 g· cm^{-3} 的低密度,同时它还显示了创造高熵化合物基的超导材料、高磁性材料的可能性。

高熵合金是制造复合材料的一种有趣材料。就 其本身而言,铸造高熵合金是存在两个或多个相的天 然复合材料。通过元素的选择形成不同物理-力学性 能组合的两相或三相合金。通过改变电子浓度,能够 控制合金中相的数量。

然而,在高熵合金工业化应用的道路上,有必要 研究并解决一些复杂的技术问题,其中包括:(1)合金 的持久强度;(2)铸锭尺寸对化学成分和性能均匀性 的影响;(3)大尺寸合金锭的工业化生产等。

参考文献

- RANGANATHAN S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails
 [J]. Current Science, 2003, 85:1404-1406.
- [2] CANTOR B, CHANG I, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375:213-218.
- [3] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004,6:299-303.
- [4] CANTON B, AUDEBERT F, GALANO M, et al. Novel multicomponent alloys [J]. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2005, 24/25:1-6.
- [5] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. Ann Chim Sci Mater, 2006, 31:633-648.
- [6] MURTY B S, YEH J W, RANGANATHAN S. High-entropy alloys[M]. 2nd ed. Bhattacharjee: Elsevier Inc, 2019:363.

- [7] CANTOR B. Multicomponent and high entropy alloys [J]. Entropy, 2014, 16:4749-4768.
- [8] FIRSTOV S A, GORBAN' V F, KRAPIVKA N A, et al. Mechanical properties of cast multicomponent alloys at high temperatures [J]. Modern Problems of the Physical Materials Science, 2008,17;126-139.
- [9] HACHÉ M J R, CHENG C J, ZOU Y. Nanostructured highentropy materials [J]. Journal of Materials Research, 2020, 35: 1051-1075.
- [10] GEORGE E P, CURTIN W A, TASAN C C. High entropy alloys: a focused review of mechanical properties and deformation mechanisms[J]. Acta Materialia, 2020, 188:435-474.
- [11] FIRSTOV S A, GORBAN V F, KRAPIVKA N A, et al. Hardening and mechanical properties of cast high entropy alloys [J]. Composites and Nanomaterials, 2011,2:5-20.
- [12] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展
 [J]. 材料工程,2022,50(3):33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys [J].
 Journal of Materials Engineering,2022,50(3):33-42.
- [13] ZHANG Y, ZHOU Y J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys [J]. Materials Science Forum, 2007, 561/565: 1337-1339.
- [14] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACL D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 9:1758-1765.
- [15] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109:103505.
- [16] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [J]. Mater Chem Phys, 2012,132:233-238.
- [17] FIRSTOV S A, GORBAN V F, KRAPIVKA N A, et al. Structural materials research: effect of electron density on phase composition of high-entropy equiatomic alloys [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2016, 54: 607-613.
- [18] GAO M C, YEH J W, LIAWP K, et al. High-entropy alloys: fundamentals and applications[M]. Berlin: Springer, 2016.
- [19] CANTON B. Stable and metastable multicomponent alloys[J]. Ann Chim Sci Mater, 2007, 32:245-256.
- [20] GORBAN' V F, KRAPIVKA N A, FIRSTOV S A. Highentropy alloys: interrelations between electron concentration, phase composition, lattice parameter, and properties [J]. Physics of Metals and Metallography, 2017, 118(10):970-981.
- [21] FIRSTOV S A, ROGUL' T G, KRAPIVKA N A, et al. Solidsolution hardening of a high-entropy AlTiVCrNbMo alloy [J]. Russian Metallurgy, 2014, 4: 285-292.
- [22] WANG Z, FANG Q, LI J, et al. Effect of lattice distortion on solid solution strengthening of BCC high-entropy alloys[J]. Mater Sci Technol, 2018, 34: 349-354.
- [23] LEE C, SONG G, GAO M C, et al. Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2018,160:158-172.
- [24] LI L, FANG Q H, LI J, et al. Lattice-distortion dependent yield strength in high entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 784:139323.

- [25] OTTO F, YANG Y, BEI H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high entropy alloys[J]. Acta Mater, 2013, 61:2628-2638.
- [26] GORBAN V F, KRAPIVKA N A, FIRSTOV S A. The role of mixing enthalpy in the formation of physicomechanical properties of solid solution highly entropic alloys [J]. Electron Microscopy and Strength of Materials-Kiev: Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NASU, 2019, 25:8-162019.
- [27] GORBAN V F, FIRSOV S O, KRAPIVKA M O. Influence of electron concentration, mixing enthalpy and lattice distortion on the physical and mechanical properties of high-entropy alloys with a FCC lattice [J]. Physico-Chemical Mechanics of Materials, 2023,2:1-7.
- [28] GORBAN V F, FIRSTOV S O, KRAPIVKA M O, et al. Influence of various factors on the properties of solid-soluble highentropy alloys based on BCC and FCC phases[J]. Materials Science, 2022, 58(1): 135-140.
- [29] FIRSTOV S A, MILEIKO S T, GORBAN V F, et al. Modulus of elasticity of single-phase multicomponent cast BCC high entropy alloys [J]. Composites and Nanomaterials, 2014, 1 (6) : 8-17.
- [30] GORBAN V F, FIRSTOV S O, KRAPIVKA M O. Influence of various factors on the properties of solid-soluble high-entropy alloys based on FCC phases[J]. Materials Science, 2023, 59:1-7.
- [31] LO W, HSU S, LIN Y, et al. Improvement of high entropy alloy nitride coatings (AlCrNbSiTiMo)N on mechanical and high temperature tribological properties by tuning substrate bias[J]. Surface & Coatings Technology, 2020, 401:126247.
- [32] ZOU Y, MAITI S, STEURER W, et al. Size-dependent plasticity in an Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ refractory high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2014, 65:85-97.
- [33] GORBAN V F, DANYLENKO M I, KRAPIVKA M A, et al. Structural and chemical microinhomogeneity of the high-entropy TiVZrNbHfTa coating[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2019, 58(7/8):469-473.
- [34] BEKE D L, ERDÉLYI G. On the diffusion in high-entropy alloys[J]. Materials Letters, 2016, 164:111-113.
- [35] KOTTKE J, UTT D, LAURENT-BROCQ M, et al. Experimental and theoretical study of tracer diffusion in a series of (CoCrFeMn) 100-xNix alloys [J]. Acta Materialia, 2020, 194: 236-248.
- [36] TSAI M H, YEH J W, GAN J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon[J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 5527-5530.
- [37] SENKOV O N, WOODWARD C F. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 529:311-320.
- [38] SENKOV O N, SCOTT J, SENKOVA S, et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy[J]. Materials Science, 2012, 47(9): 4062-4074.
- [39] PRAVEEN S, KIM H S. High-entropy alloys: potential candidates for high-temperature applications—an overview [J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(1): 1700645.
- [40] TSENG K K, HUANG H H, WANG W R, et al. Edgedislocation-induced ultrahigh elevated-temperature strength of Hf-

MoNbTaW refractory high-entropy alloys[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2022, 23(1):642-654.

- [41] GUO Y L, HE J Y, LI Z M, et al. Solidification segregationdriven microstructural evolution of trace yttrium-alloyed TaMoNbZrTiAl refractory high entropy alloys [J]. Materials Characterization, 2022, 194:112495.
- [42] YANG X, ZHANG Y. Cryogenic resistivities of NbTiAlVTa-La_x, CoCrFeNiCu and CoCrFeNiAl high entropy alloys[J]. Advanced Materials and Processing, 2010, 2011;51-54.
- [43] CHEN S K, KAO Y F. Near-constant resistivity in 4. 2-360 K in a B2 Al_{2.08}CoCrFeNi[J]. AIP Adv, 2012, 2(1):012111-5.
- [44] PODOLSKIYA A V, TABACHNIKOVA E D, GORBAN V F, et al. Mechanical properties and thermally activated plasticity of the Ti₃₀Zr₂₅Hf₁₅Nb₂₀Ta₁₀ high entropy alloy at temperatures 4. 2-350 K [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 710: 136-141.
- [45] TABACHNIKOVA E D, SHAPOVALOV Y A, GORBAN V F, et al. Low-temperature mechanical properties and parameters of thermally activated plasticity of a high-entropy CrMnFe-CoNi₂Cu alloy [J]. Low Temperature Physics, 2020, 46 (9) : 1131-1141.
- [46] WU J M, LIN S J, YEH J W, et al. Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content[J]. Wear, 2006, 261:513-519.
- [47] LIN Y C, CHO Y H. Elucidating the microstructural and tribological characteristics of NiCrAlCoCu and NiCrAlCoMo multicomponent alloy clad layers synthesized *in situ* [J]. Surface &. Coatings Technology, 2009, 203:1694-1701.
- [48] FIRSTOV S A, GORBAN' V F, KRAPIVKA N A, et al. Wear resistance of high-entropy alloys [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2017, 56(3/4):158-164.
- [49] GORBAN' V F, KRAPIVKA N A, KARPETS M V, et al. Effect of temperature on wear behavior of high-entropy alloys [J]. Journal of Friction and Wear, 2017, 38(4): 292-296.
- [50] GORBAN V F, ZAKIEV I M, KURILENKO D V. Mechanical characteristics of high-entropy alloys and their constituent metals in friction conditions at low sliding velocities [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2019, 58(5/6):265-269.
- [51] ZHU T, WU H, ZHOU R, et al. Microstructures and tribological properties of TiC reinforced FeCoNiCuAl high-entropy alloy at normal and elevated temperature[J]. Metals, 2020, 10(3): 387.
- [52] FIRSTOV S A, GORBAN V F, KRAPIVKA N A, et al. The influence of plastic deformation on the structure and properties of high-entropy alloys [J]. Problems of Atomic Science and Technology, 2015,96(2):178-181.
- [53] KARPETS M V, KRAPOVKA O M, GORBAN V F, et al. Influence of plastic deformation on the phase composition, texture and mechanical properties of a high-entropy CrMnFeCoNi₂Cu alloy[J]. Journal of Superhard Materials, 2015, 37(1):21-26.
- [54] GORBAN' V F, KRAPIVKA M O, FIRSTOV S O, et al. Strength and plasticity of cast solid-soluble high-entropy alloys
 [J]. Strength of Materials, 2020, 52(5):700-706.
- [55] FIRSTOV S A, KARPOV M I, GORBAN V F, et al. Structure and properties of a laminated composite material made of highentropy alloy with carbide and intermetallic hardening[J]. Bulletin

of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2015, 79: 1122-1129.

- [56] MILEIKO S T, FIRSTOV S A, GORBAN' V F, et al. Oxidefibre/high-entropy-alloy-matrix composites [J]. Composites: Part A, 2015, 6: 1-3.
- [57] FIRSTOV S A, KARPOV M I, GORBAN V F, et al. Structure and mechanical properties of a heat-resistant composite based on a high-entropy alloy[J]. Zavodskaya Laboratory, 2015, 81:28-33.
- [58] LAI C H, LIN S J, YEN J W, et al. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 3275-3280.
- [59] TSAIDC, SHIEUFS, CHANGSY, et al. Structures and characterizations of TiVCr and TiVCrZrY films deposited by magnetron sputtering under different bias powers[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(3):52-58.
- [60] FENG X, TANG G, SUN M, et al. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228 (Suppl 1):424-427.
- [61] GORBAN' V F, SHAGINYAN R A, KRAPIVKA N A, et al. Superhard vacuum coatings based on high-entropy alloys [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2016, 54:725-730.
- [62] SHAGINYAN L R, GORBAN' V F, KRAPIVKA N A, et al. Properties of coatings of the Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-V high entropy alloy produced by the magnetron sputtering[J]. Journal of Superhard Materials, 2016, 38:25-33.
- [63] GORBAN' V F, ANDREEV A A, SHAGINYAN L R, et al. High-entropy coatings—structure and properties [J]. Journal of Superhard Materials, 2018, 40:88-101.
- [64] CHEN T K, WONG M S, SHUN T T, et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 198: 1361-1365.
- [65] 姜明明,孙树峰,王津,等.激光熔覆制备高熵合金涂层耐磨性研究进展[J].材料工程,2022,50(3):18-32.
 JIANG M M, SUN S F, WANG J, et al. Research progress in wear resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 18-32.
- [66] FIRSTOV S A, GORBAN V F, ANDREEV A A, et al. Superhard high entropy coatings [J]. Science and Innovation, 2013, 5: 32-39.
- [67] FIRSTOV S A, GORBAN' V F, DANILENKO N I, et al. Thermal stability of superhard nitride coatings from high-entropy multicomponent Ti-V-Zr-Nb-Hf alloy [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2014, 52:560-566.
- [68] CHANG S Y, LIN S Y, HUANG Y C, et al. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTa-TiZr) N_x multi-component coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(20):3307-3314.
- [69] LI J, CHEN Y, ZHAO Y, et al. Super-hard (MoSiTiVZr) N_x high-entropy nitride coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 926:166807.
- [70] ANDREEV A A, VOYEVODIN V N, GORBAN' V F, et al. Regularities in the effect of model ion irradiation on the structure

and properties of vacuum-arc nitride coatings [J]. Problems of Atomic Science and Technology, 2013, 87:142-146.

- [71] DRAIC M, DRAIC V, BALECEANI M, et al. Characteristics of (TiAlCrNbY) C films deposited by magnetron sputtering [J].
 Surface & Coatings Technology, 2010, 204: 2011-2014.
- [72] CHEN T K, WONG M S. Hard transparent conducting hexelement complex oxide films by reactive sputtering[J]. Journal of Materials Research, 2008, 23(11): 3075-3089.
- [73] LIN M I, TSAI M H, SHEN W J, et al. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr) O_x films [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 2732-2737.
- [74] GORBAN' V F, ANDREYEV A A, KARTMAZOV G N, et al. Production and mechanical properties of high-entropic carbide based on the TiZrHfVNbTa multicomponent alloy[J]. Journal of Superhard Materials, 2017, 39:166-171.
- [75] GORBAN' V F, ANDREEV A A, CHIKRYZHOV A M, et al. Formation and physicochemical properties of high entropy oxide based on equiatomic alloy CrFeCoNiMn [J]. Journal of Superhard Materials, 2019, 41: 38-42.
- [76] GORBAN' V F, ANDREEV A A, KRAPIVKA M O, et al. High-entropy superhard coatings based on the AlTiCrVNbMo alloy[J]. Journal of Superhard Materials, 2020, 42:323-327.
- [77] LI W, LIU P, LIAW P K. Microstructures and properties of highentropy alloy films and coatings: a review[J]. Materials Research Letters, 2018, 6(4):199-229.
- [78] GORBAN' V F, ANDREEV A O, STOLBOVOI V A, et al. High-temperature hardness of multilayer vacuum-arc metal-metal nitride coatings [J]. Journal of Superhard Materials, 2021, 43: 198-202.
- [79] FOX-RABINOVICH G S, BEAKE B D, YAMAMOTO K, et al. Structure, properties and wear performance of nanomultilayered TiAlCrSiYN/TiAlCrN coatings during machining of Ni-based aerospace superalloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204:3698-3706.
- [80] NOVIKOV V Y, BERESNEV V M, KOLESNIKOV D A, et al. Structure and mechanical properties of multilayer coatings (TiAl-CrY) N/ZrN[J]. Problems of Atomic Science and Technology, 2019,120:116-120.
- [81] GORBAN' V F, ANDREEV A O, STOLBOVOI V A, et al. Properties of metal-metal nitride vacuum-arc multilayer coatings [J]. Journal of Superhard Materials, 2020, 42:25-29.
- [82] 于源,乔竹辉,任海波,等.高熵合金摩擦磨损性能的研究进展
 [J].材料工程,2022,50(3):1-17.
 YU Y,QIAO Z H, REN H B, et al. Research progress in tribological properties of high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(3):1-17.
- [83] ZHOU J, ZHANG J, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: a novel class of multicomponent ceramics [J]. Ceramics International, 2018, 44(17): 22014-22018.
- $$\label{eq:stars} \begin{split} & [84] \quad YAN \; X, CONSTANTIN \; L, LU \; Y, et al. \; (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2} \\ & Ti_{0.2})C \; high-entropy \; ceramics \; with \; low \; thermal \; conductivity [J]. \\ & Journal \; of \; the \; American \; Ceramic \; Society, 2018, 101: 4486-4491. \end{split}$$

- [85] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. Highentropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors[J]. Nature Communications, 2018, 9:4980.
- [86] WEI X, LIU J, LI F, et al. High entropy carbide ceramics from different starting materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39:2989-2994.
- [87] CASTLE E, CSANÁDI T, GRASSO S, et al. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides [J]. Scientific Reports, 2018, 8:8609.
- [88] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: present status, challenges, and a look forward [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10:385-441.
- [89] GAO Y, QIAO L J, WU D T, et al. First principle calculation of the effect of Cr, Ti content on the properties of VMoNbTaWM_x (M=Cr, Ti) refractory high entropy alloy [J]. Vacuum, 2020, 179:109459.
- [90] LI W, LU S, KIM D Y, et al. First-principles prediction of the deformation modes in austenitic Fe-Cr-Ni alloys [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108:081903.
- [91] ZHENG M, DING W, CAO W, et al. A quick screening approach for design of multiprincipal element alloy with solid solution phase[J]. Materials & Design, 2019, 179:107882.
- [92] CHING W Y, SAN S, BRECHTL J, et al. Fundamental electronic structure and multiatomic bonding in 13 biocompatible highentropy alloys[J]. Computational Materials, 2020, 6:45.
- [93] PEI Z R, YIN J Q, HAWK J A, et al. Machine-learning informed prediction of high-entropy solid solution formation: beyond the Hume-Rothery rules[J]. Computational Materials, 2020, 6:50.
- [94] VEGARD L. The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms [J]. Zeitschrift Für Physik, 1921, 5: 17-26.
- [95] MIEDEMA A R, DE CHATEL P F, DE BOER F R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model [J]. Physica B+C, 1980, 100(1):1-28.
- [96] DEBSKI A, DEBSKI R, GASIOR W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2014, 59 (4): 1337-1343.
- [97] FIRSTOV S A, GORBAN V F, PECHKOVSKY E P. New methodological opportunities of modern materials mechanical properties definition by the automatic indentation method [J]. NAN Ukrainy Science and Innovations, 2010, 6:7-18.
- [98] GORBAN V F, PECHKOVSKY E P. Instrumented indentation for determining the structural state of materials[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2010, 49:424-429.

收稿日期:2023-08-17;修订日期:2023-10-11

通讯作者:HORBAN V. F. (1944—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为高 熵合金强韧化机理及制备技术, 联系地址: 乌克兰基辅乌克兰国家科学 院弗兰采维奇材料问题研究所(03680), E-mail: gorban1944@ukr. net

(本文责编:寇凤梅)

引用格式:高田创,高建宝,李谦,等. 机器学习驱动难熔高熵合金设计的现状与展望[J]. 材料工程,2024,52(1):27-44. GAO Tianchuang,GAO Jianbao,LI Qian, et al. Current status and prospects in machine learning-driven design for refractory high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(1):27-44.

机器学习驱动难熔高熵合金 设计的现状与展望

Current status and prospects in machine learning-driven design for refractory high-entropy alloys

> 高田创¹,高建宝¹,李 谦²,张利军^{1*} (1中南大学 粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083;2 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心,重庆 400044) GAO Tianchuang¹,GAO Jianbao¹,LI Qian²,ZHANG Lijun^{1*} (1 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2 National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

摘要:难熔高熵合金兼具高强度、高硬度、抗高温氧化等优异综合性能,在航空、航天、核能等领域具有广阔的应用前景和 研究价值。但难熔高熵合金成分复杂、设计难度高,严重制约了高性能难熔高熵合金的进一步发展。近年来,机器学习 凭借着高效准确的建模预测能力,逐步应用于高性能合金的设计和开发。本文在广泛收集机器学习驱动难熔高熵合金 设计研究成果的基础上,详细综述了机器学习在辅助合金相结构设计、力学性能预测、强化机理分析和加速原子模拟等 方面的应用与进展。最后,总结了该领域当前存在的不足,并针对如何推进高性能难熔高熵合金的设计进行了展望,包 括构建难熔高熵合金高质量数据集、建立难熔高熵合金"成分-工艺-组织-性能"定量关系、实现高性能难熔高熵合金的多 目标优化等。

关键词:难熔高熵合金;机器学习;相结构;力学性能;强化机理;原子模拟 doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000480

中图分类号: TG132.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0027-18

Abstract: Due to excellent comprehensive properties such as high strength, high hardness, and excellent high-temperature oxidation resistance, the refractory high-entropy alloys have broad application prospects and research value in the fields of aerospace and nuclear energy. However, the refractory high-entropy alloys have very complex composition features, making it difficult to perform alloy design. It seriously restricts the development of high-performance refractory high-entropy alloys. In recent years, the machine learning technique has been gradually applied to various high-performance alloys with efficient and accurate modeling and prediction capability. In this review, there was a comprehensive summary of research achievements on machine learning-driven design of refractory high-entropy alloys. A detailed review on the applications and progress of machine learning technique in different aspects was given, including alloy phase structure design, mechanical property prediction, strengthening mechanism analysis and acceleration of atomic simulations. Finally, the currently existing problems in this direction were summarized. The prospect about promoting the design of high-performance refractory high-entropy alloys, establishment of quantitative relation of "composition-process-structure-property" and achievement of multi-objective optimization of high-performance refractory high-entropy alloys.

Key words: refractory high-entropy alloy; machine learning; phase structure; mechanical property; strengthening mechanism; atomistic simulation

随着航空航天、核反应堆、石油化工领域的迅速 发展,对高温金属材料的性能提出了更为严苛的要 求^[1-2]。传统的镍基合金因其熔点偏低,需通过添加 W,Mo等高熔点元素来提升其使用温度,但依然无法 满足核反应堆、液体火箭发动机喷嘴、陆地燃气轮机 等部件在超高温极端环境下的性能需求^[2-3]。因此,迫 切需要设计出具有更为优异力学性能和耐高温性能 的新型合金。

以难熔元素(如V,Cr,Zr,Nb,Mo,Hf,Ta,W,Re 等)为主元素的难熔高熵合金(refractory high-entropy alloys, RHEAs)^[4-5],具有传统合金无法比拟的优异性 能^[6-9],如高强度、高硬度、高断裂韧性、优异的耐疲劳 性能、优良的耐腐蚀性、耐磨性、抗高温氧化、抗高温 软化以及良好的热稳定性等。2010年,Senkov等^[10]基 于不同的难熔元素制备出具有单相BCC(A2)结构的 WNbMoTa和WNbMoTaV 难熔高熵合金。所制备的 NbMoTaW 和 VNbMoTaW 合金在 1600 ℃高温下的 屈服强度仍可保持在405 MPa和477 MPa,表现出比 镍基高温合金更优异的高温力学性能。Juan 等^[11]制 备了HfMoTaTiZr与HfMoNbTaTiZr难熔高熵合金, 其在1200℃下仍具有超高的屈服强度,分别为339 MPa和556 MPa。此外, Chen等^[12]设计并利用激光熔 覆技术在TC4基体上沉积 AlTiVNbMo 难熔高熵合金 涂层,在800℃高温下氧化120h后的平均氧化增重仅 为TC4基体的10.58%(即4.94 mg/cm²)。难熔高熵 合金的高强度、高硬度、抗高温氧化等优异性能,使其 在航空、航天、核能等领域具有广阔的应用前景和研 究价值。

近年来,高性能难熔高熵合金的开发备受关注, 而新型合金成分的设计是重中之重。但难熔高熵合金 通常由4种或4种以上的难熔金属元素制备而成,具有 巨大的未知成分组合空间。尤其是NiTiCrNbTa_{0.3}^[13], Al_{0.5}NbTiV₂Zr_{1.5}^[14],Ti₂ZrHf_{0.5}VNb_{0.5}Al_{0.25}^[15]等非等摩 尔比难熔高熵合金的出现,极大地增加了合金成分的 复杂性。面对复杂的高维成分空间,传统的"实验试 错法"^[7,16-17]无法精确把握性能调控的规律,使得新材 料的研发及性能优化周期变得十分漫长。随着近年 来集成计算材料工程(integrated computational materials engineering, ICME)和材料基因工程(materials genome initiative, MGI)等计划的深入发展,高通量实验 与高性能计算(如相图计算^[18-20](calculation of phase diagrams, CALPHAD)、第一性原理计算(firstprinciples calculations, FP)^[20-21]、相场模拟^[22-24](phase-field modeling, PF)、机器学习^[25-27](machine learning, ML)等相结合的数据驱动设计框架已广泛应用于新材料设计研发。由于当前相平衡、热力学实测数据仍偏少, 难熔高熵合金的热力学数据库尚未完备, 从而导致相关 CALPHAD 计算结果与实验数据之间存在偏差。而精准的第一性原理计算虽可以替代部分实验数据, 但对于具有复杂成分的难熔高熵合金而言, 往往需要巨大的计算资源, 很难实现合金成分的高效设计。

机器学习方法通过利用特定的算法对数据进行 搜索学习,进而实现数据中关键知识信息的提取,可 用于指导合金成分的高效设计^[28]。相比于传统的合 金设计需要进行大量的试错实验而耗费大量的时间 和资源,机器学习可基于小样本数据集实现多组元合 金在复杂工艺下的成分设计与工艺优化;在此基础 上,利用高维数据进行预测和优化,在获取更全面材 料性能信息的同时可显著提高设计的效率和准确性。 机器学习驱动合金设计的核心在于建立目标合金"成 分-性能"、"成分-工艺-性能"或"成分-工艺-组织-性 能"的量化关系,进而用于高效精确地预测相结构的 种类[29]和开发高性能难熔高熵合金[30]。与此同时,在 数据挖掘过程中,通过机器学习自动识别出对目标性 能至关重要的特征变量[30],将有助于深入了解合金材 料的特性和行为规律。此外,利用机器学习方法还可 以准确预测出原子间相互作用势[31],其计算精度与第 一性原理计算结果相当,且仅消耗1/4的计算时间。

综上所述,机器学习在合金相结构与性能准确预 测、可视化特征分析以及加速原子模拟等方面具有显 著的优势,有望实现高性能难熔高熵合金的高效开发 与设计。因此,本文对国内外学者的研究进展进行全 面的调研,从合金相结构预测、合金性能预测、强化机 理辅助分析以及加速原子模拟等方面出发,综述机器 学习技术在加速难熔高熵合金设计中的应用,最后指 出机器学习驱动高性能难熔高熵合金研发的发展 方向。

1 机器学习驱动难熔高熵合金相结构预测

合金的微观结构特性包括相的种类、数量和形态,对目标合金的性能具有显著的影响。最初,Kozak 等^[5]将高熵合金定义为等原子比的单相多元合金,而 后续大量的研究^[32-33]表明,分散在难熔高熵合金中的 第二相可以显著提高合金的力学性能^[34],双相或多相 高熵合金在某些方面展现出比单相高熵合金更为优 异的性能。因此,高性能合金设计的关键在于获得特 定的组织结构以满足性能的需求。

有别于传统的CoCrFeNi,AlCoCrFeNi,FeMn-CoCr等FCC相高熵合金,难熔高熵合金通常是由具 有BCC结构的难熔金属元素(V,Cr,Nb,Mo,Ta,W 等)组合而成,基体相为BCC固溶体相。一般来说,采 用CALPHAD方法可以快速计算出合金的相结构,进 而指导合金设计^[35-37]。但目前缺乏准确的难熔高熵合 金体系热力学数据,尚难以实现对难熔高熵合金相结 构的准确计算。机器学习模型可从合金成分出发,通 过构建合金成分与相结构之间的定量化关系,从而实 现对难熔高熵合金相结构的分类和预测^[38-40],用于辅 助合金设计。如图1所示,机器学习方法驱动高熵合 金相结构预测的主要步骤包括:数据收集、数据清洗、 特征筛选、模型构建以及目标输出。数据集可由实验 结果或CALPHAD计算数据组成,包括合金成分、工 艺参数、相结构等信息。其中,合金的相结构按照种 类不同可以划分为非晶相(AM)、固溶体相(SS)、金属 间化合物相(IM)或SS+IM双相等;按照相的数量可 以分为单相(single)固溶体或多相(multi)固溶体;而 按照晶体结构的不同还可进一步细分为BCC,FCC, HCP以及IM相。在机器学习辅助相结构预测过程 中,对输入的特征变量进行筛选可起到去除冗余信 息、降低模型复杂性、减少过拟合风险、提高模型精度 的作用。通过与专家经验或先进算法相结合,选择出 最佳的特征变量与模型算法组合,是构建高精度高熵 合金相结构分类模型的关键。





1.1 机器学习结合专家经验

为了设计高熵合金的相结构,研究者们通常采用 多种经验参数来预测高熵合金相结构的形成,包括热 力学参数: $\Delta H_{\text{mix}}, \Delta S_{\text{mix}}, \Omega$;原子尺寸参数: δ_r, γ ;以及电 子参数:VEC, $e/a, \Delta \chi^{\text{Pauling}} = \Delta \chi^{\text{Allen}} 等(详见表 1^{[41-47]})。$ 目前常用的相结构经验判据汇总如表2所示^[41-42,44-49]。一般根据分类图谱信息,选择2~3个不同类型的经验参数作为分类判据,但尚未有统一的研究标准。传统的经验判据具有很强的局限性,且不同判据的预测精度各有差异,所适用的合金体系也不同,只能用于判断单一的相结构类型。而机器学习常以经验参数作为特征变量,在构建难熔高熵合金相结构预测和分析模型方面具有广泛应用。

(1)辅助构建高准确度相结构经验判据。传统的 经验判据通常需经大量的绘图分析而得,耗费的时间 多且易受人为因素的影响。而机器学习可利用自身 算法优势,在大量的数据中快速评估每个特征变量对 合金相结构预测的影响情况,并筛选出关键的特征变 量^[25,50-53]。Pei等^[51]在1252组高熵合金相结构数据的 基础上,通过建立高斯过程分类模型,实现对具有单 相与多相结构合金的精确分类,模型预测准确性高达 93%(如图2所示)。而在对数据集特征变量进行相关 性分析时,作者们发现体模量、摩尔体积、熔点与成分 是影响合金相结构的关键特征(图2(a))。根据部分 混合熵对固溶体相形成的作用,利用4个关键特征得 到相结构分类的新参数 $\gamma(式(1))$,并提出以 $\gamma \ge 1$ 作为 形成单相固溶体的评判标准,相比于其他经验判据具 有更高的预测准确率(图2(b)),但对于多相结构合金 的预测准确度仍有待提高。

$$\gamma = \begin{cases} \Delta G_N / \min(\Delta G_2), \min(\Delta G_2) < 0 \\ -\Delta G_N / \min(\Delta G_2), \Delta G_N < 0, \min(\Delta G_2) > 0 \end{cases}$$
(1)

式中: ΔG_N 表示N主元体系的吉布斯自由能; ΔG_2 表示 子二元系的吉布斯自由能。

(2)相结构定量化特征分析。合金相结构受到多种因素的影响,因此深入了解不同特征变量之间的相

Table 1Feature variables for refractory high-entropy alloys									
Feature		Equation for feature calculation	Description of feature	Reference					
Thermodynamic parameter	$\Delta H_{\rm mix}$	$\sum_{i=1,j=1}^n 4H_{ij}c_ic_j$	Mixing enthalpy	[41]					
	$\Delta S_{\rm mix}$	$-R\sum_{i=1}^{n}c_{i}\ln c_{i}$	Mixing entropy	[41]					
	Ω	$\frac{{T}_{\rm m} \Delta {S}_{\rm mix}}{\left \Delta {H}_{\rm mix} \right }$	arOmega parameter	[42]					
Atomic size parameter	δ_r	$\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i (1 - r_i/r)^2} imes 100\%$	Atomic size difference	[43]					
	γ	$\frac{1 - \sqrt{\left(\left(r_{\rm S} + \bar{r}\right)^2 - \bar{r}^2\right) / \left(r_{\rm S} + \bar{r}\right)^2}}{1 - \sqrt{\left(\left(r_{\rm S} + \bar{r}\right)^2 - \bar{r}^2\right) / \left(r_{\rm S} + \bar{r}\right)^2}}$	γ parameter	[44]					
		$1 - \sqrt{((r_{\rm L}+r) - r)/(r_{\rm L}+r)}$							
Electronic parameter	VEC	$\sum_{i=1}^{n} c_i \text{VEC}_i$	Valence electron concentration	[45]					
	e/a	$\sum_{i=1}^{n} c_i \frac{e}{a_i}$	Itinerant electrons number	[45]					
	$\Delta \chi^{\mathrm{Pauling}}$	$\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i (\chi_i^{\mathrm{Pauling}} - ar{\chi}^{\mathrm{Pauling}})^2}$	Pauling electronegativity difference	[46]					
	$\Delta \chi^{ m Allen}$	$\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(1 - \frac{\chi_i^{\text{Allen}}}{\bar{\chi}^{\text{Allen}}}\right)^2}$	Allen electronegativity difference	[47]					

表1 难熔高熵合金的材料特征参数

表 2 用于高熵合金相结构预测的经验判据汇总

Table 2 Summary of empirical rules for phase structure prediction of high-entropy alloys

Empirical rule	Criterion	Phase structure	Reference
$\Delta H_{\rm mix}$ - $\delta_{\rm r}$	$-15 \mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1} {\leqslant} \Delta H_{\mathrm{mix}} {\leqslant} 5 \mathrm{kJ} \cdot \mathrm{mol}^{-1}, 1\% {\leqslant} \delta_{\mathrm{r}} {\leqslant} 6\%$	Solid solution	[41]
Ω - δ_r	$\Omega \geqslant 1.1, \delta_r \leqslant 6.6\%$	Solid solution	[42]
$\Delta H_{\rm mix}\text{-}\delta_{\rm r}\text{-}\Delta S_{\rm mix}$	$22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \leqslant \Delta H_{\text{mix}} \leqslant 7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, 0 \leqslant \delta_r \leqslant 8.5\%$,	Solid solution	[46]
	$11 \operatorname{J} \cdot \operatorname{K}^{-1} \cdot \operatorname{mol}^{-1} \hspace{-0.5mm} \leqslant \hspace{-0.5mm} \Delta S_{\operatorname{mix}} \hspace{-0.5mm} \leqslant \hspace{-0.5mm} 19.5 \operatorname{J} \cdot \operatorname{K}^{-1} \cdot \operatorname{mol}^{-1}$		
γ	γ<1.175	Solid solution	[44]
VEC-e/a	VEC>7.5,1.6< <i>e</i> / <i>a</i> <1.8,	FCC	[47]
	VEC>7.5,1.6< <i>e</i> / <i>a</i> <2.3	BCC	
VEC	VEC>8	BCC(A2)	[45]
	VEC<6.87	FCC(A2)	
$\Delta \chi^{\text{Allen}} - \delta_{r}$	$\delta_r > 5.0\%$, $\Delta \chi^{\text{Allen}} > 7.0\%$	Laves	[48]
	$\delta_r > 5.295\%$, $\Delta \chi^{Allen} > 7.058\%$	BCC+Laves	[49]

互作用关系,有利于精准把握相结构变化规律,为合 金设计提供有效的指导^[51,53-54]。利用机器学习模型可 对FCC和BCC相形成的概率进行预测。在此基础 上,Beniwal等^[52]利用函数模型定量化描述了VEC等 特征变量对相形成的影响规律(图3)。对FCC与 BCC合金分类的准确度分别为93%和84%。而通过 计算权重因子(β_i)的大小还可得到不同特征变量的贡 献(图3(c)),其中金属半径差(δ_r^{met})、共价半径差 (δ_r^{cov})、弹性模量差(δ_E)、平均内聚能(E^{coh})对相的影响 较大,且对于FCC与BCC结构分别呈现出相反的关 系。该模型预测的相结构与实验数据具有较高的吻合 度,能够直接定量估计特征对相概率的贡献,从而深入了 解机器学习模型在高熵合金相结构选择中的决策过程。

综上,系列的经验参数全面提炼了高熵合金的本 征特性,进一步结合机器学习等强大的数据处理方 法,有益于实现难熔高熵合金相结构的精确预测和 设计。

1.2 机器学习结合先进算法

尽管经验模型可以为高熵合金中相结构的预测 提供便捷的方法,但其具有较大局限性、单一性、不准



图2 机器学习模型辅助构建合金相结构预测标准^[51]

(a)关键特征变量筛选;(b)新的 γ 判据结合原子尺寸差参数 δ_r 对合金相结构的预测准确度

Fig. 2 ML model-assisted construction of alloy phase prediction criteria^[51]

(a)key feature variable screening; (b)phase prediction accuracy of the new rule γ together with the lattice misfit rule δ_r



$\mathsf{P}(\mathsf{phase})^{\mathsf{RM}} = f_{\mathsf{skew-norm}}^{\mathsf{phase}}(\mathsf{VEC}) + \left[\beta_0 + \sum_{i \in \mathsf{F} \setminus \{\mathsf{VEC}\}} \beta_0 \left[f_{\mathsf{skew-norm}}^{\mathsf{phase}}(\mathsf{VEC}) \times X_i\right]\right]$

Dhase													
Phase β_0		j=	$i=\delta_r^{met}$ $i=\delta_r^{o}$		εδ _r cov	δ ^{cov} _r <i>i</i> =δ _E		i=E ^{coh}		i=∆H ^{ch}		i=∆H ^{el}	
$FCC \to$	-0.0033	-1.5			1.85		0.85	-3.3	6		0.09		0.53
$BCC \to$	-0.0556		6.79	-3.97		-2.5			4.56	-0.6	4	-0.3	

图 3 用于FCC与BCC相结构预测的机器学习简化模型^[52]

(a)采用 logistic 函数描述 VEC 参数对形成 FCC 和 BCC 相的影响;(b)使用 Skew-normal 函数分析 FCC 和 BCC 相形成

概率与logistic函数的残差;(c)简化数学模型中每个特征的权重系数(β_i)

Fig. 3 Simplified ML model for FCC and BCC phase prediction^[52]

(a) logistic function used to model the dependence of FCC and BCC occurrence probability on VEC; (b) skew-normal function of VEC used to model the peak residuals obtained after logistic fit of phase probabilities with VEC; (c) weight-factors(β_i) of each feature in reduced mathematical model

确性,几乎所有的经验模型只能完成一种类型的相结构预测(即:固溶体与非固溶体或单相与多相),而且对于不同合金体系而言,其预测准确度也差异较大。而机器学习模型能够实现多类相结构的预测,快速分辨出复杂的结构信息,具有较高的准确性与普适性^[25,29,38-40,50,53,55]。对于AM,SS与IM相^[25]以及BCC,FCC,HCP与IM等混合相^[29]的预测准确率能达到

90%以上。进一步结合遗传算法、主动学习、深度学 习、集成学习等先进算法,对于加速机器学习模型的 开发、实现模型的智能化构建和合金相结构的精确设 计具有显著的效果。

(1)智能化特征筛选。筛选出最佳的特征变量与模型算法搭配组合,是实现高准确度相结构预测的关键。利用不同的先进算法可自动高效地完成特征筛

选与模型超参数优化工作,构建出预测效果优异的相结构预测模型^[56-59],常用的方法包括遗传算法、主动学习和主成分分析等。

遗传算法(genetic algorithm,GA)是一种模拟生物进化过程的搜索和优化算法。图4(a)展示了一种利用遗传算法从大量备选方案中高效地选择机器学习模型和特征变量的系统框架^[58],利用该方法构建的模型能有效辨别出BCC,FCC和BCC+FCC相高熵合金,分类准确度较传统的经验参数方法提高了10%以上(图4(b))。此外,对于具有最大分类不确定性的边界高熵合金,可进一步结合主动学习策略,将经过实验表征后的相结构信息反馈回数据集中,实现模型的迭代优化,提高了模型预测的精度^[58]。

主成分分析法 (principal component analysis, PCA)是一种重要的特征选择方法,广泛用于大数据集 的降维处理,增加特征筛选的可解释性,同时最大程度 地保留原始数据的信息。利用PCA和相关性分析方法 筛选出的VEC, δ , $\Delta \gamma$, ΔS , ΔH 和 T_{met} 6个特征变量可实 现高熵合金SS, IM与SS+IM相结构的准确预测, 所 构建的K近邻与随机森林分类模型测试准确度分别 高达92.31%与91.21%^[59]。而另一方面,核主成分分 析法(Kernel principal component analysis, KPCA)通过 向传统的PCA中融入特定的非线性核函数,可实现数 据特征的升维处理。Zhang等^[55]提出了利用KPCA进 行特征变量选择和优化的方法,基于4个特征变量 $(H_{\rm E}, H_{\rm L}, S_{\rm mix} \leq \delta)$ 和 KPCA 的支持向量机模型预测准 确率高达97.43%。但无论是特征降维或特征升维, 其根本目的仍是对特征进行筛选,以使得纠缠的数据 集在低维或高维空间中呈现出更明显的可分类性。

(2)批量化数据强化。高质量数据集的构建能较 好地弱化非关键信息的影响,利于机器学习模型准确 地把握合金相结构形成的规律,起到提高预测准确率 的作用。为解决数据量少的难点,Lee等^[60]采用基于 深度学习的优化、生成和解释方法(图4(c)),利用条 件生成对抗网络得到与原始样本数据分布相接近的 新数据,对训练数据集进行强化处理,当每种相的增 强样本数量为150时,模型的预测准确度从84.75% 显著提高到了93.17%(图4(d)),有效克服了因数据 不足而造成的预测偏差问题。

(3)集成化模型预测。集成学习是一种基于多机 器学习器组合的学习策略^[61],相较单一学习器而言更 具泛化性和准确性,常见的方法包括自举法(bagging)、提升法(boosting)、堆叠法(stacking)和投票法 (voting)等^[61-63]。其中,Yan等^[62]构建的梯度提升模型 对于单相固溶体与非单相固溶体的分类准确度高达 96.41%。Qu等^[61]基于堆叠法构建出的多个K近邻分 类模型,与单个K近邻模型相比,测试集的预测精度 从90%提高到93.137%,对单一相(BCC,FCC,HCP 和IM)的预测精度均在97%以上。不同的集成方法 效果各有千秋,相比而言,集成学习策略具有较高的 预测精度,同时也避免了在单个机器学习器中的过拟 合风险。

基于上述报道可以发现,多样的优化算法与策略 已广泛应用于高性能模型的构建,从数据强化、特征 筛选、模型优化等方面显著提高模型的预测性能和泛 化能力。

2 机器学习驱动难熔高熵合金力学性能预测

在难熔高熵合金的设计过程中,合金的力学性能 指标一直是关注的重点。以合金性能为导向的机器 学习方法,在合金弹性性能、硬度、屈服强度等方面的 定量化高效设计中具有广泛的应用空间。

2.1 弹性性能

合金的力学和热力学性质通常与弹性常数直接 相关^[64],例如材料在不同应力下的弹性应变通常取决 于弹性常数的大小。对于立方结构的难熔高熵合金 而言,存在着3个独立的弹性常数,即C11,C12与 C44^[63-64]。此外,利用弹性常数可进一步计算合金的基 本特性,包括体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量 (E)、泊松比(v)和德拜温度等^[65]。为获得难熔高熵合 金的弹性特性,研究学者们进行了大量的理论研究和 实验工作。但由于缺乏高效的数据获取方法,无法深 入理解体心立方弹性常数的规律。而更多的理论计 算和实验测定通常需要消耗大量的计算资源与实验 成本。通过对有限的实验数据或第一性原理计算结 果进行建模学习,机器学习可实现难熔高熵合金弹性 性能的快速精确预测^[66-70]。Bhandari等^[64]仅用370组 第一性原理计算获得的数据作为数据集,利用梯度提 升回归模型实现了对合金弹性常数C11,C12和C44的建 模预测,其中训练集数据与预测数据的相关系数(R²) 值均在0.98以上(见图5)。

值得关注的是,优良的耐蚀性能使得难熔高熵合 金成为潜在的新型生物材料,但金属植入体与人骨之 间刚度的不匹配问题是导致植入体失效的主要原因。 为保证合金的生物相容性,研究者们正致力于寻找出 弹性模量(E)较低的合金体系。Ozdemir等^[69]应用K 近邻模型对Ti_xTa_yHf_zNb_mZr_n合金成分进行优化设计, 成功获得两种成分不同的低弹性模量合金(Ti₂₃Ta₁₀Hf₂₇ Nb₁₂Zr₂₈和Ti₂₈Ta₁₀Hf₃₀Nb₁₄Zr₁₈),所设计的最佳合金弹


图 4 先进算法提高机器学习模型准确度的应用实例

(a)采用遗传算法(GA)搜索材料描述符和机器学习模型的最佳组合的流程图^[58];(b)9个应用不同材料描述符子集筛选 方法的机器学习模型预测性能对比^[58];(c)一种用于提高高熵合金的相结构预测性能和识别关键设计参数的深度学习方法^[60]; (d)DNN-BO和DNN-Augment150模型相结构预测结果的混淆矩阵对比^[60]

Fig. 4 Applications of advanced algorithms improving the accuracy of ML models

(a)flowchart of genetic algorithm (GA) strategy to search for the best combination of materials descriptors and ML model^[58];
 (b)comparison of the performance of nine ML models using each materials descriptor subset selected by the different methods^[58];
 (c)a deep learning-based method for enhancing the performance and identifying key design parameters for phase prediction of HEAs^[60];
 (d)confusion matrices showing the phase prediction results of two models: DNN-BO and DNN-Augment150^[60]





Fig. 5 Prediction results of elastic properties of RHEAs based on ML models with training and testing datasets [64]

 $(a)C_{11};(b)C_{12};(c)C_{44}$

性模量分别为(83.5±2.9) GPa和(87.4±2.2) GPa。 Hayashi等^[65]则利用遗传算法优化的机器学习模型获 得了 50 组候选合金成分,其中 ScTiVZrNb 合金的弹 性模量仅为45 GPa,为医用难熔高熵合金的高效开发 设计提供了可供参考的方法。

2.2 硬度

数据驱动的机器学习能够构建输入数据和输出 目标之间的复杂非线性关系,可快速建立起合金成分 与组织结构、硬度性能之间的关系模型^[71-73],广泛应用 于高性能难熔高熵合金在复杂工艺下的成分设 计^[74-77]。利用反向传播神经网络建立的综合模型平均 预测精度高达95.9%,描述了Al,Cr,Co,Cu,Mn,Fe, Ni,W元素以及烧结温度对合金硬度的影响规律,有 效实现高硬度合金烧结工艺与成分之间的精确调 控^[75]。进一步结合相结构预测、性能预测与关键实验 验证方法,Huang等^[78]同时对CrMoNbTi系难熔高熵 合金的相结构与硬度进行了设计。图6展示了一种综 合考虑相结构和硬度的合金设计方法,所设计的5个 成分不同的CrMoNbTi合金均为BCC单相固溶体结 构,硬度预测结果与实验真实值的误差均在10% 以内。

该方法进一步证实了合金性能与组织结构协同 优化的可行性,同时也为实现高性能难熔高熵合金的 高效设计提供了方法指导。但目前难熔高熵合金性 能设计大多只能满足单一的性能需求,对于突破强度-伸长率、硬度-导电率等具有强制约关系的性能仍有待 进一步的研究。

2.3 屈服强度

作为一种新型的结构材料,屈服强度是难熔高熵 合金设计和应用中的重要参数之一。尤其是面对愈 发极端复杂的超高温环境,对合金的高温强度提出了 更为严苛的要求。如何突破现有性能的限制,实现高 性能合金的开发一直是研究的重点内容。在机器学 习指导高强度合金设计方面,已逐步形成了全成分筛 选、成分优化以及相结构优化等设计策略,助力高性 能难熔高熵合金的高效设计。

(1)全成分筛选。利用机器学习强大的数据预测 能力,可对Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr体系全成分范围内16⁶ 个虚拟合金的高温屈服强度进行预测,所设计 $A_{15}Cr_5Nb_{38}Ti_{32}V_5Zr_{15}, Al_8Cr_{11}Nb_{32}Ti_{20}V_{20}Zr_{9}, Al_5Nb_{24}Ti_{40}-V_5Zr_{26}和Al_4Cr_3Nb_{21}Ti_{40}V_4Zr_{28}4种新型合金具有优异的$ $力学性能,其中Al_5Nb_{24}Ti_{40}V_5Zr_{26}合金在800 ℃高温下$ 的屈服强度高达880 MPa^[79]。

(2)基准合金成分优化。调整合金成分配比是提升合金性能的有效方法,Giles等^[80]提出了一种基于机

器学习和优化的智能计算框架,通过对基准合金的成 分进行优化调整,可实现难熔高熵合金屈服强度的大 幅度提高。以HfNbTaTiZr合金为例,优化成分后得 到的Hf_{0.171}Nb_{0.114}Ta_{0.295}Ti_{0.105}Zr_{0.315}合金的室温屈服强 度提高了80%;而Hf_{0.093}Nb_{0.189}Ta_{0.347}Ti_{0.32}Zr_{0.051}合金在 1000℃下的屈服强度也相对提升了37%。可以发现, 增加Ta和Ti元素的含量有利于提升合金的高温强 度。该方法也可清楚地描述出各元素含量对性能的 影响概率,对于理解合金强韧化机理具有重大意义。

(3)相结构优化。结构决定性能,对合金相结构 进行优化设计是获得高性能合金的关键。基体中析 出的 Laves 相颗粒会对合金的强度产生有利的影响。 但在高温下,当合金中第二相的体积分数过大时,会 变得比基体相更软而降低合金的高温强度[81],协同提 升难熔高熵合金室温和高温力学性能的关键在于优 化析出相的含量。图7展示了一种机器学习与经验法 则、CALPAHAD建模相结合的合金设计策略^[82],可 同时实现合金相结构与屈服强度的优化设计。首先 采用机器学习模型对Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr系合金室温 与高温强度进行训练学习(图7(a)),筛选出高强度合 金的成分分布区间。随后通过经验参数判据和 CALPHAD 计算相图进一步分析合金相组成(图7 (b)),保留单相结构合金。所设计出的目标合金基体 相为BCC固溶体相,只在晶界处有少量(<10%)第二 相析出,在20℃和600℃下的屈服强度优于大部分文 献数据且预测误差都低于20%。

机器学习方法在提升难熔高熵合金屈服强度方 面效果显著,但对于提升合金塑性的研究却鲜有报 道。受固溶强化效应的影响,难熔高熵合金通常表现 出极高的强度,但室温下合金的压缩应变通常在10% 以下,表现出脆性断裂的特征,严重限制了难熔高熵 合金的实际应用。因此,提升合金塑性,开发出优异 力学性能的高强韧难熔高熵合金将是未来合金设计 工作的重点。

3 机器学习驱动难熔高熵合金强化机理分析

典型的难熔高熵合金具有简单的晶体结构,且主要以体心立方结构为主。难熔高熵合金通常由4种或四种以上的元素组成,合金中不同半径的高浓度原子往往会引起的严重晶格畸变^[83],这些畸变会形成显著的固溶强化效果^[84],从而起到提升合金性能的作用。然而,合金具有巨大的组成空间,衍生出系列可用于描述合金性质的特征变量,如热力学参数、尺寸参数、模量参数等。因此,如何快速识别出控制固溶强化的



图 6 机器学习方法驱动的 BCC 单相 CrMoNbTi 难熔高熵合金硬度优化策略^[78] (a)合金硬度模型的建立;(b)机器学习固溶强化模型和物理固溶强化模型对合金硬度预测结果的对比; (c)CrMoNbTi目标合金硬度预测值与实验值对比;(d)目标合金 XRD结果;(e)目标合金微观组织 Fig. 6 Hardness optimization strategy for BCC single-phase CrMoNbTi RHEAs driven by ML methods^[78] (a)ML modeling of alloy hardness;(b)comparison between the ML-SSH model and physical SSH models on hardness prediction;(c)comparison of predicted and experimental hardness of CrMoNbTi target alloy;(d)XRD result of target alloy;(e)microstructure of target alloy

潜在因素以加速高性能难熔高熵合金的设计是一个 巨大的挑战。而采用机器学习方法可以辅助进行合 金强韧化机理的高效分析,主要分为建模前的特征分 析以及建模后对模型进行的可解释性分析。

3.1 特征分析

特征筛选是机器学习中特征工程的一个重要步骤,可从原始数据中提取出与合金性能最相关的特征 变量,并提高机器学习模型的预测准确性、降低模型 复杂度。常用的特征选择方法包括过滤法、包装法与 嵌入法等。皮尔逊相关系数分析是机器学习建模前 常用的一种特征过滤方法,可用来度量两个特征变量 之间线性关系的强度和方向;包装法则是将特征筛选 包装进模型的评估过程中,通过构建特征变量子集反 复训练机器学习模型,根据模型预测效果评分来选择 特征变量,包括递归特征消除和遗传算法等;嵌入法 则是将特征选择嵌入到模型的训练过程中,通过模型 得到各个特征的权值系数,从而实现特征重要性的定 量化评估,包括Lasso回归、决策树、随机森林等模型。

为获得更佳的模型预测性能,通常采用多种筛选 方法相组合的方案。利用相关系数计算、特征重要性



图 7 一种机器学习与经验法则、CALPAHAD建模相结合的合金设计方法^[82] (a)~(c)svr.rbf代理模型对合金室温与高温屈服强度的预测性能;(d),(e)目标合金的计算相图;(f),(g)目标合金SEM-BSE图像; (h)目标合金在 20,600 ℃和 800 ℃时屈服强度的预测值和实验值

Fig. 7 An alloy design method combining ML with phenomenological rules and CALPAHAD modeling^[82]

(a)-(c)predicting performance of svr. rbf surrogate model for alloy yield strength at room and elevated temperatures; (d), (e) calculated phase diagrams for the model alloys; (f), (g)SEM-BSE images for model alloys; (h)predicted and experimental values of

vield strength at 20, 600 °C and 800 °C for model alloys

分析、前沿搜索和特征子集筛选相结合的四步特征选择方法,可快速从142个特征中确认出原子量平均偏差(ADAW)、列平均偏差(ADC)、比体积平均偏差(ADSV)、价电子浓度(VEC)和平均熔点(Tm)5个描述符作为与铸态高熵合金硬度相关的关键特征^[26]。针对难熔高熵合金的硬度预测问题,Li等^[76]将特征重要性和基因的概念引入到遗传算法中作为特征选择方法,改进的遗传算法在精度、稳定性和效率等方面明显优于传统算法。

此外,基于机器学习的特征筛选方法还可用于物 理模型的辅助开发。图8为机器学习辅助构建高熵合 金固溶强化模型的具体流程,借助特征工程技术和机 器学习建模评估方法可筛选出影响高熵合金固溶强 化的关键变量:电负性差(δX_r)和剪切模量(G)(图8 (a),(b)),并发展了一个基于电负性差的固溶强化模 型($\Delta \sigma_{ss} = \xi \cdot Z \cdot G \cdot \delta X_r$)用于预测单相高熵合金的强 度^[85]。如图8(c),(d)所示,该模型与传统的固溶强化 模型(S-模型、V-模型、T-模型)相比具有更高的精度, 且更简洁易用,并对HfNbTaTiZr和MoNbTaWV 难 熔高熵合金中具有高固溶强化效应的潜在成分区间 进行了预测。

利用特征工程技术可完成关键特征的快速筛选 工作,能有效降低复杂高维数据集的特征维度并保留 关键信息,是获得高性能机器学习模型的关键。

3.2 可解释性分析

在机器学习领域中,决策树、逻辑回归等模型具 有较强的可解释性,它们能够提供可读性高的规则或 者参数,使得用户可以理解模型的决策过程。但更多 的机器学习模型(例如神经网络、支持向量机等)具有 较为复杂的映射机制属于黑箱模型,一般无法直接评 估输入特征在目标量预测过程中的作用,也无法理解 输入变量间的相互关系。因此,迫切需要一种对这些 已建立的模型进行解释的方法。

对模型的预测结果进行可视化绘图是最直接的分析手段。通过适当的绘图技巧将数据信息转化为图像,可使人们能够更直观地理解和分析数据,对于合金成分设计、强韧化分析等方面具有重要作用。从Co_xCr_yTi_zMo_uW_v合金的成分-硬度图谱(图9(a))以及



(a)基于相关系数与特征重要性的两步特征筛选法;(b)基于不同机器学习模型的特征筛选;(c)不同固溶强化模型的预测误差对比; (d)机器学习固溶强化模型预测HfNbTaTiZr和MoNbTaWV系合金的强化区域

Fig. 8 ML-based modeling of high-entropy alloys solid solution strengthening (SSS) and its applications^[85]
 (a)two-step feature filtering by correlation and importance; (b)feature screening based on ML modeling; (c)comparison of prediction errors between ML algorithms and physics-based models; (d)predicted strengthening regions in HfNbTaTiZr and MoNbTaWV

alloy systems based on the proposed ML-SSS model

特征-硬度图谱(图9(b))中可清晰地看出,合金硬 度总体上随着Cr,Mo含量的增加和W含量的降低 而增加,进而判断出最硬的高熵合金可能具有与 Co_{0.2-0.3}Cr_{0.3-0.5}Ti_{0.05-0.1}Mo_{0.2-0.35}W_{0.05}相近的成分,与之对 应的最大硬度出现在T_m最低且Ω略小于中值时^[73]。

SHAP(Shapley additive explanation)则是一种可 用于解释机器学习模型预测结果的算法,该算法基于 博弈论中的 Shapley 值,可用于评估每个特征对预测 结果的贡献,在阐明特征变量和硬度、强度等合金性 能的关系方面效果显著。Yang等^[26]利用 SHAP 分析 了合金硬度的影响因素,结果如图 9(c),(d)所示。图 9(c)为"蜂群图",它描述了模型中每个特征的重要性 以及特征值对模型输出的影响。其中 SHAP 值越正 表示该特征有利于提高合金的硬度,而水平覆盖范围 越广,则说明该特征对预测结果的影响越大,即该特 征越重要。从图 9c 中可看出,价电子浓度(VEC)在预 测高熵合金硬度方面具有重要作用,而平均熔点对预 测结果的影响最小。当VEC 小于 7.5时,对合金硬度 有着积极的影响,VEC 越小越有利于获得较高的硬度 (图 9(d))。而难熔高熵合金的屈服强度也受到测试 温度的影响,合金发生高温软化而强度逐渐降低^[80]。同时,热力学参数 Ω 与平均熔点 T_m 共同影响着合金的综合性能(强度与延展性),当 Ω <~15时对合金屈服强度的提升有明显的积极作用^[80],而较低的 T_m 和较大的 Ω 值则不利于获得优异的综合性能^[30]。

发展机器学习模型解释工具和方法,深入理解材 料数据机器学习模型的映射关系,有助于加速机器学 习在辅助材料本征机理研究以及合金成分优化设计 等方面的应用。

4 机器学习加速难熔高熵合金原子模拟

机器学习除了可以进行难熔高熵合金的相结构、 性能预测和辅助强韧化机理分析外,通过学习难熔高 熵合金的势函数可以有效加速原子模拟计算。原子 间势是用于描述势能与原子位置相关性的函数,在高 熵合金的研究中,分子动力学模拟可以模拟原子间相 互作用力的变化,从而计算出材料的热力学和力学性 质。但由于高熵合金具有多种元素和复杂的微观结 构,需在模拟中考虑大量的原子及其相互作用,计算复



(c) feature importance analysis via SHAP^[26]; (d) SHAP value changes with VEC^[26]

杂度很高。传统的原子间相互作用势计算方法包括 Lennard-Jones势、嵌入原子法和反应力场^[86]等。与这 些传统的势函数相比,机器学习势函数采用灵活而非 固定的函数形式,通过输入原子的坐标、速度、能量等 信息,模型可直接预测原子的势能值。其次,机器学习 势能模型使用由第一性原理方法计算所得的数据集进 行训练、验证和测试,高质量的机器学习势可接近量子 力学方法计算的精度,并且能够描述复杂的合金体 系^[86]。如图10所示,常用的机器学习势包括神经网络 势 (neural network potential, NNP)^[87]、高斯近似势 (Gaussian approximation potential, GAP)^[88]、谱近邻分 析势(spectral neighbor analysis potential, SNAP)^[89]和 矩张量势(moment tensor potential, MTP)^[31,90-93]、低秩 势(low-rank interatomic potential, LRP)^[94-95]等,结合蒙 特卡洛模拟(monte-carlo simulations, MC)、分子动力 学模拟(molecular-dynamics simulations, MD)等方法, 可实现合金有序无序相变、位错演变、应力应变曲线等 热力学和力学性质的高效模拟计算,有效地加速难熔高 熵合金的相结构预测、位错能量计算以及合金性能的 研究^[86]。

表 3^[87-97]总结了机器学习在难熔高熵合金原子模 拟中的应用实例,以LPR,MTP等为代表的机器学习

原子势在合金相结构模拟、位错计算、性能分析等方 面得到了广泛的应用。研究表明:难熔高熵合金优异 的力学性能与合金中各元素有序-无序的复杂相变有 关,对合金中有序-无序转变进行模拟预测可为研究难 熔高熵合金的性能提供重要的指导。Liu等^[96-97]在利用 机器学习计算合金比热和短程序参数时发现 MoNbTaW的有序-无序转变温度远低于MoNbTaVW。因 此,预计在1000~2000 K范围内, MoNbTaW 主要为 固溶体,而MoNbTaVW中应该含有大量的析出相。 实验结果证实了预测的可靠性,且在该温度范围内 MoNbTaW具有更高的韧性^[96-97]。而在进一步的研究 中,Kostituchenko等^[95]利用LPR机器学习势模型与弛 豫结构中的晶格畸变效应,发现晶格弛豫对于稳定 MoNbTaW 固溶体结构起到了重要作用。而且合金 中的有序析出相也与部分元素较强的位置偏好性 有关^[94]。

利用高效、高质量的机器学习势能模型,有助于 提高难熔高熵合金模拟的规模和速度,进而从原子尺 度深入理解难熔高熵合金相结构演化规律以及性能 调控机理。广义层错能(GSFE)是描述塑性变形行为 的关键量,它决定了位错的核心结构和位错运动开始 所需的最小应力,即Peierls应力,而不同的位错运动



图 10 机器学习模型在加速原子模拟中的应用^[86] Fig. 10 Application of ML models to accelerated atomic simulation^[86]

表3 机器学习在难熔高熵合金原子模拟中的应用总结

Table 3 Summary of ML applications in atomistic simulations of RHEAs

Application	Alloy	Method	Physical quantity	Achievement	Reference
Microstructure	MoNbTaW	Active learning+	Order-disorder transition	Accurate Hamiltonians with error bars less	[96-97]
simulation	MoNbTaVW	Bayesian regression		than 0.1 mRy	
	MoNbTaTiW				
	AlNbTiV	LPR+MC	Short-range order, phase stability	—	[94]
	MoNbTaW	LPR+MC	Order-disorder transition, short-	_	[95]
			range order, phase stability		
	VZrNbHfTa	HDNNP+MD	Structure and dynamics of the melt	Calculations outperform MD based on first	[87]
				principles	
Dislocation	MoNbTaW	SNAP+MC/MD	GSFE, Peierls stress,	The GSFEs are calculated with a large	[89]
calculation			stress-strain curve	supercell containing 36000 atoms, which is	
				beyond the capability of conventional DFT	
	MoNbTaW	MTP+MC/MD	Dislocations mobility	Achieving a hybrid MC/MD simulation with a	[90]
				huge supercell of 573672 atoms	
	Mo-Nb-Ta	MTP+MD+	Unstable stacking	The training data reduces from the order of	[92]
		active learning	fault energy	10000 to about 50-100	
Property	MoNbTaWV	GAP+MC/MD	Defects, segregation	—	[88]
	$TiZrHfTa_x$	MTP+MD+	Elastic constant	_	[91]
		active learning			
	TaVCrW	MTP+CALPAD	Gibbs energy, heat	Provide $a \times 4$ speed-up calculation approach,	[93]
			capacity, bulk modulus	and the prediction error for high-temperature	
				free energy is less than $1 \text{ meV}/\text{atom}$	

情况会对合金的强度和延展性产生显著的影响。一般来说,不同类型的位错模拟对原子数目的要求不同,对于三维的体位错(如螺型位错或堆垛层错),可能 需要包含数千到数万个原子的大型原胞,原子数量大的 模拟结果准确性和可靠性更高。考虑到计算的复杂性和计算成本的要求,传统的第一性原理计算可满足包含5000~10000个原子的模拟。但在对MoNbTaW难熔高熵合金的研究过程中,基于SNAP模型的MC/

MD混合模拟可在一个包含36000个原子的大型原胞 中对GSFEs进行计算^[89],而基于MTP势的MC/MD 混合模拟甚至能在一个包含573672个原子的超大原 胞中研究短程有序对位错迁移率的影响^[90]。结果证 明,利用机器学习模型所获得的原子间作用势与第一 性原理计算的结果精度相当一致,但所消耗的计算资 源更低,特别是对于成分复杂的难熔高熵合金,有利 于将更多的计算资源用于更大规模的原子模拟中。

5 结束语

以数据驱动的机器学习驱动难熔高熵合金设计 方法,能有效地减少材料设计与开发的时间和成本, 真正实现高性能难熔高熵合金的高效设计。本文从 以下四个方面对机器学习驱动难熔高熵合金设计的 研究成果进行了详细的综述,包括:(1)机器学习模型 结合经验参数与先进算法可实现难熔高熵合金相结 构和晶体结构精准设计;(2)机器学习回归模型对难 熔高熵合金弹性性能、硬度、强度等进行预测,为高性 能难熔高熵合金成分设计提供指导;(3)利用机器学 习算法实现关键特征提取,探索不同物理参数对难熔 高熵合金性能的影响,深入理解合金强化机理;(4)基 于机器学习算法的原子间势能模型,可加速原子势能 函数计算效率,实现合金有序无序相变、位错演变、弹 性常数等热力学和力学性质的高效模拟计算。

机器学习为难熔高熵合金的研发开辟了新道路, 但目前大部分实验数据存在着多源异构、残缺不全和 格式不统一等问题,严重限制了机器学习的广泛应 用。而现阶段所探索的难熔高熵合金在室温下多以 脆性断裂为主,暂未有高强度高拉伸塑性合金体系的 相关报道。同时,难熔高熵合金大量的高密度元素 (如W,Ta,Mo等)导致合金具有较高的密度,如:WNbMoTaV和TiZrHfNbTa难熔高熵合金的密度分别为 12.36 g/cm³和9.94 g/cm³,远高于一般的铁基和镍基 高温合金,严重限制了难熔高熵合金在各领域的应 用。为此,未来可从以下三方面来实现高性能难熔高 熵合金的高效设计与开发。

(1)整合多来源数据,构建高质量数据集。机器 学习模型的预测精度与数据质量息息相关,高质量数 据集利于模型更好地学习数据特征和模式,从而提高 模型的准确性和泛化能力。因此,利用人工智能、机 器学习、数据库等数据分析和管理手段,开发出高效 的数据处理系统,对实验、CALPHAD或DFT计算、 动力学模拟等多来源的数据进行评估、清洗、集成、储 存和维护,是实现高性能难熔高熵合金设计的基础。 (2)采用集成计算方法构建"成分-工艺-组织-性能"定量化关系模型,指导合金的高效设计。利用机器学习高效的建模分析,可快速构建出难熔高熵合金 "成分-组织"或"成分-性能"之间的定量化关系。基于 CALPHAD数据库的热力学计算和先进的多尺度计 算技术,可实现难熔高熵合金成分和热处理工艺的设 计。此外,相场模拟也可以用来模拟难熔高熵合金在 制备和使用过程中微观结构的演变,进一步将相场模 型与精准的CALPHAD数据库结合起来,有助于实现 微观结构演变的定量化模拟。因此,通过集成计算热 力学、计算动力学、相场模拟、机器学习和高质量实验 数据集,有望实现难熔高熵合金"成分-工艺-组织-性 能"定量化关系的构建,进而指导高性能难熔高熵合 金的设计。

(3)结合多目标优化策略,实现具有优异综合性 能的新型难熔高熵合金的设计。传统难熔高熵合金 密度较高,且当前的难熔高熵合金设计方面多以提升 合金硬度、强度等单一性能为主,难以满足复杂环境 下的实际应用需求。因此,亟需开发出新型高综合性 能的难熔高熵合金。一方面,在传统难熔高熵合金的 基础上引入大量的Al,Ti,V,Zr等低密度元素,所形 成的新型轻质难熔高熵合金既保留了优异的室温和 高温力学性能,又使得密度大幅度降低(5~7 g/cm³)。 另一方面,基于建立的"成分-工艺-组织-性能"的定量 化关系,结合逐层筛选、多目标转单目标、Pareto前沿 优化等多目标优化策略,通过选择低密度、可制造性 好、高强度、高韧性、优良的抗氧化性和抗腐蚀、抗磨 性等作为目标,有望实现高性能难熔高熵合金的多目 标设计。

参考文献

- [1] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及性能研究进展[J]. 航空材料学报, 2022, 42(6): 33-47.
 WUJX, LIPY, DONGHF, et al. Progress in microstructure and properties of refractory high entropy alloy composition design [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(6): 33-47.
- [2] 陈刚,罗涛,沈书成,等. 难熔高熵合金的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17064-17080.
 CHEN G, LUO T, SHEN S C, et al. Research progress in refractory high-entropy alloy[J]. Materials Reports, 2021, 35(17): 17064-17080.
- [3] 魏耀光,郭刚,李静,等. 难熔高熵合金在航空发动机上的应用
 [J]. 航空材料学报, 2019, 39(5): 82-93.
 WEI Y G, GUO G, LI J, et al. Refractory high-entropy alloys for aero-engine applications[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(5): 82-93.
- [4] ZHOU J, CHENG Y, CHEN Y, et al. Composition design and

preparation process of refractory high-entropy alloys: a review[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 105: 105836.

- [5] KOZAK R, SOLOGUBENKO A, STEURER W. Single-phase high-entropy alloys-an overview [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 2015, 230(1): 55-68.
- [6] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C, et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: microstructure and phase analysis [J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1545-1557.
- [7] HUANG T, WU S, JIANG H, et al. Effect of Ti content on microstructure and properties of Ti_xZrVNb refractory high-entropy alloys[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(10): 1318-1325.
- [8] JAYARAJ J, THIRATHIPVIWAT P, HAN J, et al. Microstructure, mechanical and thermal oxidation behavior of AlNbTiZr high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2018, 100: 9-19.
- [9] 丁一,程延海,张平,等. 1000~1400 ℃下 NbMoTaWV 难熔高 熵合金的氧化行为[J]. 材料工程, 2023, 51(5): 94-103.
 DING Y, CHENG Y H, ZHANG P, et al. Oxidation behavior of NbMoTaWV refractory high entropy alloy at 1000-1400 ℃[J].
 Journal of Materials Engineering, 2023, 51(5): 94-103.
- [10] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [11] JUAN C C, TSAI M H, TSAI C W, et al. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2015, 62: 76-83.
- [12] CHEN L, WANG Y, HAO X, et al. Lightweight refractory high entropy alloy coating by laser cladding on Ti-6Al-4V surface
 [J]. Vacuum, 2021, 183: 109823.
- [13] ZHANG X, CUI X, JIN G, et al. Microstructure evolution and properties of NiTiCrNbTa_x refractory high-entropy alloy coatings with variable Ta content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 891: 161756.
- [14] JIANG W, WANG X, KANG H, et al. Microstructure and mechanical properties of AlNbTiVZr system refractory high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 925: 166767.
- [15] QIAO D, LIANG H, WU S, et al. The mechanical and oxidation properties of novel B2-ordered Ti₂ZrHf_{0.5}VNb_{0.5}Al_x refractory high-entropy alloys [J]. Materials Characterization, 2021, 178: 111287.
- [16] ZHI Q, TAN X, LIU Z, et al. Effect of Zr content on microstructure and mechanical properties of lightweight Al₂NbTi₃V₂Zr_x high entropy alloy[J]. Micron, 2021, 144: 103031.
- [17] LIAO Y C, YE W T, CHEN P S, et al. Effect of Al concentration on the microstructural and mechanical properties of lightweight Ti₆₀Al_x(VCrNb)_{40-x} medium-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2021, 135: 107213.
- [18] YANG S, LU J, XING F, et al. Revisit the VEC rule in high entropy alloys (HEAs) with high-throughput CALPHAD approach and its applications for material design-a case study with

Al-Co-Cr-Fe-Ni system [J]. Acta Materialia, 2020, 192: 11-19.

- [19] LI T, WANG S, FAN W, et al. CALPHAD-aided design for superior thermal stability and mechanical behavior in a TiZrHfNb refractory high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2023, 246: 118728.
- [20] YI W, LIU G, GAO J, et al. Boosting for concept design of casting aluminum alloys driven by combining computational thermodynamics and machine learning techniques[J]. Journal of Materials Informatics, 2021, 1(11): 2.
- [21] WU Y, IRVING D L. Prediction of chemical ordering in refractory high-entropy superalloys [J]. Applied Physics Letters, 2021, 119(11): 111901.
- [22] QIU S, CHEN S M, NAIHUA N, et al. Structural stability and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 886: 161289.
- [23] GAO J, MALCHÈRE A, YANG S, et al. Dewetting of Ni silicide thin film on Si substrate: *in-situ* experimental study and phase-field modeling[J]. Acta Materialia, 2022, 223: 117491.
- [24] YANG S, GAO J, TRINI M, et al. Ni coarsening in Ni-yttria stabilized zirconia electrodes: three-dimensional quantitative phase-field simulations supported by *ex-situ* ptychographic nanotomography[J]. Acta Materialia, 2023, 246: 118708.
- [25] PRITAM M, AMITAVA C, AMITAVA B M, et al. Phase prediction in high entropy alloys by various machine learning modules using thermodynamic and configurational parameters [J]. Metals and Materials International, 2023, 29(1): 38-52.
- [26] YANG C, REN C, JIA Y, et al. A machine learning-based alloy design system to facilitate the rational design of high entropy alloys with enhanced hardness [J]. Acta Materialia, 2022, 222: 117431.
- [27] GAO T, GAO J, ZHANG J, et al. Development of an accurate "composition-process-properties" dataset for SLMed Al-Si-(Mg) alloys and its application in alloy design[J]. Journal of Materials Informatics, 2023, 3(1): 6.
- [28] 张聪,刘杰,解树一,等.高通量计算与机器学习驱动高熵合金的研究进展[J].材料工程,2023,51(3):1-16.
 ZHANG C, LIU J, XIE S Y, et al. Research progress in highentropy alloys driven by high throughput computation and machine learning[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51 (3):1-16.
- [29] QU N, ZHANG Y, LIU Y, et al. Accelerating phase prediction of refractory high entropy alloys *via* machine learning[J]. Physica Scripta, 2022, 97(12): 125710.
- [30] WU L, WEI G, WANG G, et al. Creating win-wins from strength-ductility trade-off in multi-principal element alloys by machine learning [J]. Materials Today Communications, 2022, 32: 104010.
- [31] GUBAEV K, PODRYABINKIN E V, HART G L W, et al. Accelerating high-throughput searches for new alloys with active learning of interatomic potentials [J]. Computational Materials Science, 2019, 156: 148-156.

- [32] LI D, LI Z, XIE L, et al. Cryogenic mechanical behavior of a TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy [J]. Nano Research, 2022, 15(6): 4859-4866.
- [33] ZHAO X, LI S, JIANG J, et al. Polytypic omega/omega-like transformation in a refractory high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2022, 238: 118207.
- [34] YANG T, ZHAO Y L, LUAN J H, et al. Nanoparticlesstrengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy[J]. Scripta Materialia, 2019, 164: 30-35.
- [35] ZHANG E, TANG Y, WEN M, et al. On phase stability of Mo-Nb-Ta-W refractory high entropy alloys [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 103: 105780.
- [36] YI W, LIU G, LU Z, et al. Efficient alloy design of Sr-modified A356 alloys driven by computational thermodynamics and machine learning [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 112: 277-290.
- [37] ZHANG S, YI W, ZHONG J, et al. Computer alloy design of Ti modified Al-Si-Mg-Sr casting alloys for achieving simultaneous enhancement in strength and ductility [J]. Materials, 2022, 16(1): 306.
- [38] QU N, CHEN Y, LAI Z, et al. The phase selection via machine learning in high entropy alloys [J]. Procedia Manufacturing, 2019, 37: 299-305.
- [39] KAUFMANN K, VECCHIO K S. Searching for high entropy alloys: a machine learning approach[J]. Acta Materialia, 2020, 198: 178-222.
- [40] LI Y, GUO W. Machine-learning model for predicting phase formations of high-entropy alloys [J]. Physical Review Materials, 2019, 3(9): 095005.
- [41] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-538.
- [42] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2): 233-238.
- [43] FANG S, XIAO X, XIA L, et al. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mgbased bulk metallic glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 321(1): 120-125.
- [44] WANG Z, HUANG Y, YANG Y, et al. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys [J]. Scripta Materialia, 2015, 94: 28-31.
- [45] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10): 103505.
- [46] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(6): 433-446.
- [47] POLETTI M G, BATTEZZATI L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems[J]. Acta Materialia, 2014, 75: 297-306.

- [48] YURCHENKO N, STEPANOV N, SALISHCHEV G. Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys[J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(1): 17-22.
- [49] ZHU M, YAO L, LIU Y, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of a novel CrNbTiZrAl_x (0.25 ≤ x ≤ 1.25) eutectic refractory high-entropy alloy [J]. Materials Letters, 2020, 272: 127869.
- [50] HUANG W, MARTIN P, ZHUANG H L. Machine-learning phase prediction of high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2019, 169: 225-236.
- [51] PEI Z, YIN J, HAWK J A, et al. Machine-learning informed prediction of high-entropy solid solution formation: beyond the Hume-Rothery rules [J]. npj Computational Materials, 2020, 6 (1): 1-8.
- [52] BENIWAL D, RAY P K. FCC vs. BCC phase selection in highentropy alloys via simplified and interpretable reduction of machine learning models[J]. Materialia, 2022, 26: 101632.
- [53] KRISHNA Y V, JAISWAL U K, RAHUL M R. Machine learning approach to predict new multiphase high entropy alloys [J]. Scripta Materialia, 2021, 197: 113804.
- [54] WANG C, ZHONG W, ZHAO J. Insights on phase formation from thermodynamic calculations and machine learning of 2436 experimentally measured high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 915: 165173.
- [55] ZHANG L, CHEN H, TAO X, et al. Machine learning reveals the importance of the formation enthalpy and atom-size difference in forming phases of high entropy alloys[J]. Materials & Design, 2020, 193: 108835.
- [56] ZHOU Z, ZHOU Y, HE Q, et al. Machine learning guided appraisal and exploration of phase design for high entropy alloys[J].npj Computational Materials, 2019, 5(1): 1-9.
- [57] ZHU W, HUO W, WANG S, et al. Phase formation prediction of high-entropy alloys: a deep learning study[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 18: 800-809.
- [58] ZHANG Y, WEN C, WANG C, et al. Phase prediction in high entropy alloys with a rational selection of materials descriptors and machine learning models [J]. Acta Materialia, 2020, 185: 528-539.
- [59] RISAL S, ZHU W, GUILLEN P, et al. Improving phase prediction accuracy for high entropy alloys with Machine learning[J]. Computational Materials Science, 2021, 192: 110389.
- [60] LEE S Y, BYEON S, KIM H S, et al. Deep learning-based phase prediction of high-entropy alloys: optimization, generation, and explanation [J]. Materials & Design, 2021, 197: 109260.
- [61] QU N, LIU Y, ZHANG Y, et al. Machine learning guided phase formation prediction of high entropy alloys [J]. Materials Today Communications, 2022, 32: 104146.
- [62] YAN Y, LU D, WANG K. Accelerated discovery of singlephase refractory high entropy alloys assisted by machine learning[J]. Computational Materials Science, 2021, 199: 110723.
- [63] MISHRA A, KOMPELLA L, SANAGAVARAPU L M, et al. Ensemble-based machine learning models for phase prediction

in high entropy alloys [J]. Computational Materials Science, 2022, 210: 111025.

- [64] BHANDARI U, GHADIMI H, ZHANG C, et al. Predicting elastic constants of refractory complex concentrated alloys using machine learning approach[J]. Materials, 2022, 15(14): 4997.
- [65] HAYASHI G, SUZUKI K, TERAI T, et al. Prediction model of elastic constants of BCC high-entropy alloys based on firstprinciples calculations and machine learning techniques [J]. Science and Technology of Advanced Materials: Methods, 2022, 2 (1): 381-391.
- [66] VAZQUEZ G, SINGH P, SAUCEDA D, et al. Efficient machine-learning model for fast assessment of elastic properties of high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2022, 232: 117924.
- [67] DEBNATH A, KRAJEWSKI A M, SUN H, et al. Generative deep learning as a tool for inverse design of high entropy refractory alloys[J]. Journal of Materials Informatics, 2021, 1(1): 3.
- [68] GAO Y, BAI S, CHONG K, et al. Machine learning accelerated design of non-equiatomic refractory high entropy alloys based on first principles calculation[J]. Vacuum, 2023, 207: 111608.
- [69] OZDEMIR H C, BEDIR E, YILMAZ R, et al. Machine learning-assisted design of biomedical high entropy alloys with low elastic modulus for orthopedic implants[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(24): 11151-11169.
- [70] MEI W, ZHANG G, YU K. Predicting elastic properties of refractory high-entropy alloys *via* machine-learning approach [J].
 Computational Materials Science, 2023, 226: 112249.
- [71] BHANDARI U, ZHANG C, ZENG C, et al. Deep learningbased hardness prediction of novel refractory high-entropy alloys with experimental validation[J]. Crystals, 2021, 11(1): 46.
- [72] CHANG Y, JUI C, LEE W, et al. Prediction of the composition and hardness of high-entropy alloys by machine learning[J]. JOM, 2019, 71(10): 3433-3442.
- [73] LIU Y, WANG J, XIAO B, et al. Accelerated development of hard high-entropy alloys with data-driven high-throughput experiments[J]. Journal of Materials Informatics, 2022, 2(1): 3.
- [74] WEN C, ZHANG Y, WANG C, et al. Machine learning assisted design of high entropy alloys with desired property [J]. Acta Materialia, 2019, 170: 109-117.
- [75] DEWANGAN S K, SAMAL S, KUMAR V. Development of an ANN-based generalized model for hardness prediction of SPSed AlCoCrCuFeMnNiW containing high entropy alloys [J]. Materials Today Communications, 2021, 27: 102356.
- [76] LI S, LI S, LIU D, et al. Hardness prediction of high entropy alloys with machine learning and material descriptors selection by improved genetic algorithm [J]. Computational Materials Science, 2022, 205: 111185.
- [77] BHANDARI U, RAFI Md R, ZHANG C, et al. Yield strength prediction of high-entropy alloys using machine learning[J]. Materials Today Communications, 2021, 26: 101871.
- [78] HUANG X, JIN C, ZHANG C, et al. Machine learning assisted modelling and design of solid solution hardened high entropy alloys[J]. Materials & Design, 2021, 211: 110177.
- [79] KLIMENKO D N, YURCHENKO N Y, STEPANOV N D,

et al. Prediction of strength characteristics of high-entropy alloys Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr systems[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38: 1535-1540.

- [80] GILES S A, SENGUPTA D, BRODERICK S R, et al. Machine-learning-based intelligent framework for discovering refractory high-entropy alloys with improved high-temperature yield strength[J]. npj Computational Materials, 2022, 8(1): 235.
- [81] WANG Z, CHEN S, YANG S, et al. Light-weight refractory high-entropy alloys: a comprehensive review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 151: 41-65.
- [82] KLIMENKO D, STEPANOV N, LI J, et al. Machine learningbased strength prediction for refractory high-entropy alloys of the Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr system[J]. Materials, 2021, 14(23): 7213.
- [83] SONG H, TIAN F, HU Q M, et al. Local lattice distortion in high-entropy alloys[J]. Physical Review Materials, 2017, 1(2): 023404.
- [84] CHEN H, KAUFFMANN A, LAUBE S, et al. Contribution of lattice distortion to solid solution strengthening in a series of refractory high entropy alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49(3): 772-781.
- [85] WEN C, WANG C, ZHANG Y, et al. Modeling solid solution strengthening in high entropy alloys using machine learning [J]. Acta Materialia, 2021, 212: 116917.
- [86] LIU X, ZHANG J, PEI Z. Machine learning for high-entropy alloys: progress, challenges and opportunities[J]. Progress in Materials Science, 2023, 131: 101018.
- [87] BALYAKIN I A, YURYEV A A, GELCHINSKI B R, et al. *Ab initio* molecular dynamics and high-dimensional neural network potential study of VZrNbHfTa melt[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2020, 32(21): 214006.
- [88] BYGGMÄSTAR J, NORDLUND K, DJURABEKOVA F. Modeling refractory high-entropy alloys with efficient machinelearned interatomic potentials: defects and segregation[J]. Physical Review B, 2021, 104(10): 104101.
- [89] LI X, CHEN C, ZHENG H, et al. Complex strengthening mechanisms in the NbMoTaW multi-principal element alloy[J]. npj Computational Materials, 2020, 6(1): 1-10.
- [90] YIN S, ZUO Y, ABU-ODEH A, et al. Atomistic simulations of dislocation mobility in refractory high-entropy alloys and the effect of chemical short-range order[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 1-14.
- [91] GUBAEV K, IKEDA Y, TASNÁDI F, et al. Finitetemperature interplay of structural stability, chemical complexity, and elastic properties of bcc multicomponent alloys from *ab initio* trained machine-learning potentials [J]. Physical Review Materials, 2021, 5(7): 073801.
- [92] HODAPP M, SHAPEEV A. Machine-learning potentials enable predictive and tractable high-throughput screening of random alloys[J]. Physical Review Materials, 2021, 5(11): 113802.
- [93] ZHOU Y, SRINIVASAN P, KÖRMANN F, et al. Thermodynamics up to the melting point in a TaVCrW high entropy alloy: systematic *ab initio* study aided by machine learning potentials [J]. Physical Review B, 2022, 105(21): 214302.

- [94] KÖRMANN F, KOSTIUCHENKO T, SHAPEEV A, et al. B2 ordering in body-centered-cubic AlNbTiV refractory highentropy alloys [J]. Physical Review Materials, 2021, 5 (5): 053803.
- [95] KOSTIUCHENKO T, KÖRMANN F, NEUGEBAUER J, et al. Impact of lattice relaxations on phase transitions in a highentropy alloy studied by machine-learning potentials [J]. npj Computational Materials, 2019, 5(1): 55.
- [96] LIU X, ZHANG J, YIN J, et al. Monte Carlo simulation of order-disorder transition in refractory high entropy alloys: a datadriven approach [J]. Computational Materials Science, 2021, 187: 110135.
- $\left[\,97\,\right]$ $\,$ ZHANG J, LIU X, BI S, et al. Robust data-driven approach for

predicting the configurational energy of high entropy alloys [J]. Materials & Design, 2020, 185: 108247.

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFE0306100);湖南省杰出青 年基金项目(2021JJ10062);广西重点研发计划项目(AB21220028);中 南大学自主探索创新项目(2023ZZTS0711)

收稿日期:2023-07-18;修订日期:2023-08-30

通讯作者:张利军(1983—),男,教授,博士,研究方向为先进金属结构 材料的设计、制备加工及应用,联系地址:湖南省长沙市岳麓区麓山南 路932号中南大学校本部粉末冶金国家重点实验室(410083),E-mail: lijun.zhang@csu.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

第 52 卷	第1期	材料工程	Vol. 52	No. 1
2024年1月 第	第 45-56页	Journal of Materials Engineering	Jan. 2024	pp.45-56

引用格式:于秋颖,谢孝昌,兰博,等. 高熵合金热变形行为研究进展[J]. 材料工程,2024,52(1):45-56.

YU Qiuying, XIE Xiaochang, LAN Bo, et al. Research progress in hot deformation behavior of high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1): 45-56.

高熵合金热变形行为研究进展

Research progress in hot deformation behavior of high entropy alloys

于秋颖¹,谢孝昌^{1,2},兰 博¹,张利伟¹,李 能¹,熊华平^{1*}
(1中国航发北京航空材料研究院,北京 100095;
2北京科技大学 碳中和研究院,北京 100083)
YU Qiuying¹,XIE Xiaochang^{1,2},LAN Bo¹,
ZHANG Liwei¹,LI Neng¹,XIONG Huaping^{1*}
(1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing

100095, China; 2 Institute for Carbon Neutrality, University

of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要:高熵合金颠覆了传统合金以一、两种元素为主的设计思想,其多主元和高混合熵的设计理念赋予了其高强、高韧、耐蚀、耐高温和抗氧化等优异的性能,已成为新型高性能结构材料领域的一个研究热点。高熵合金研发必然要走向工程应用,热加工是其中进一步调控组织性能的重要途径,表征热加工性能的热变形行为是一个新的研究重点和热点。本文从高熵合金热变形研究的现状出发,首先,将高熵合金按相结构进行分类总结,介绍其热变形本构关系和流变应力预测模型。然后,分析FCC,FCC+BCC和BCC结构高熵合金的热变形组织演变,系统综述热变形过程中的变形机制和再结晶机制。最后,强调了高熵合金热变形研究所面临的挑战,并对其未来研究方向提出以下建议:建立基于高熵合金物理性质的本构关系和结构特征的再结晶模型;加强不同制备工艺条件下和复杂载荷作用下的热变形行为研究,突破高熵合金关键制备工艺。

关键词:高熵合金;热变形;本构关系;组织演变;变形机制;再结晶机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000617

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0045-12

Abstract: The high entropy alloy overturns the traditional design idea that one or two elements are the main elements, and its design concept of multi-element and high mixing entropy endows it with excellent properties such as high strength, high toughness, corrosion resistance, high temperature resistance and oxidation resistance, etc., making high entropy alloy being a research hotspot in the field of new highperformance structural materials. The research and development of high entropy alloys will inevitably lead to engineering application, where hot working is an important way to further control the microstructure and properties. As a result, the hot deformation behavior which characterizes the hot working properties has become a new research emphasis and hotspot. Based on the research status of hot deformation, the high entropy alloys were classified according to phase structure firstly, and the constitutive relation of hot deformation and prediction model of flow stress were introduced. Then, microstructure evolution of high entropy alloys with FCC, FCC+BCC and BCC structures during hot deformation was analyzed. On this basis, deformation mechanism and recrystallization mechanism during hot deformation were summarized. Finally, the challenges faced by hot deformation of high entropy alloys in the future are emphasized, and some suggestions for research trends in the future are put forward as follows: establishing constitutive relation based on physical properties of high entropy alloys, constructing recrystallization model based on structural characteristics of high entropy alloy, strengthening systematic study of hot deformation behavior under different preparation conditions and complex loads, and breaking through the key preparation process of high entropy alloy.

Key words: high entropy alloy; hot deformation; constitutive relation; microstructure evolution; deformation mechanism; recrystallization mechanism

高 熵 合 金 (high entropy alloy, HEA) 是 2004 年 Yeh 等^[1]根据"高混合熵"特性命名的一类新型合金, 其通常由至少 5 种元素组成(每种元素的原子比在 5%~35%),又称为多主元、等原子比或近等原子比多 组元合金等^[2]。高熵合金颠覆了传统合金以一、两种 元素为主的设计思想,提供了巨大的成分设计空间。 与传统合金相比,其高熵效应倾向于形成稳定的固溶 体相;晶格畸变、迟滞扩散和"鸡尾酒"等效应的协同 作用,使其具有优异的性能^[3-5],如高强、高韧、优异的 热稳定性和高耐腐蚀性等。因此,高熵合金具有广阔 的应用前景,可用作航空航天、核电工程、船舶和石油 化工等重要领域的关键结构材料。

作为极端服役环境下极具潜力的关键材料,高熵 合金研发已成为研究热点,目前在以"成分-组织-性 能"关系为基础的成分设计方面已梳理出丰富的研究 成果^[6-8]。热加工变形可改善原始制备态组织,并进一 步通过热变形参数优化组织和提高合金性能^[9],是推 动高熵合金走向工程应用的主要途径。其中,热变形 本构关系及应力预测对高熵合金成形设计非常重要, 热变形组织演变和变形机制对高熵合金组织调控优 化作用重大。与合金成分设计研究相比,高熵合金热 变形行为的研究起步较晚,但近10年来热变形相关研 究的热度持续高涨,逐步加深了对高熵合金力学基础 理论和高温变形的认识,为提高其性能和推进工程应 用提供了支撑。

本文首先总结了热变形研究的高熵合金体系,概 括了高熵合金热变形本构关系及其建模方法,分析了 热变形过程中的组织演变,并讨论了热变形过程中的 微观结构演变机制。最后,对高熵合金热变形研究存 在的问题进行了梳理,对未来的研究方向进行了 展望。

1 研究热变形行为涉及的高熵合金体系

2011年, Senkov 等^[10]报道了 Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅和 V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀高 熵 合 金 在 1073~1873 K 和 10^{-3} s⁻¹条件下的热变形组织演变规律。高熵合金材 料主要分为3类:(1)含有 Al, Sn, Zr, Sn, C和N等元 素的 Cr-Mn-Fe-Co-Ni体系^[11-13];(2)含有 Zr, Ta, Nb, Mo, Cu, C和N元素的 Cr-Fe-Co-Ni体系^[14-16];(3)其他 类型的高熵合金, 如 AlCoCrFeNi_{2.1}^[17], TiAlVNb₂^[18], MoNbHfZrTi^[19]等材料。

表1列举了热变形研究用高熵合金的成分、晶粒 组织、相结构和热变形范围等^[20-39]。可以看出,热变形 前高熵合金大多为铸态或者均匀化态,合金晶粒组织 较为粗大。其中,针对单相FCC或FCC(主要)+BCC (次要)相高熵合金的热压缩变形研究最为广泛。

在所研究的高熵合金中,Al_xCoCrFeMnNi^[26](*x*= 0~1)和Al_xCoCrFeNi^[16,18]体系通过添加不同含量的 Al元素形成多相组织或第二相来调整微观结构,从而 优化力学性能,表现出与传统合金相当或优于传统合 金的性能,如Al_xCoCrFeNi高熵合金比Haynes230和 Ti-6Al-4V等具有更好的抗高温软化性能^[40],比316L 不锈钢具有更好的加工硬化特性、更长的疲劳寿命^[41] 以及极佳的抗氧化、耐磨损和耐蚀性能等^[42-44],是汽 车、舰船和建筑等领域极具潜力的工程材料。更重要 的是,上述体系高熵合金通过适当的形变热处理,其 力学性能得到明显提升,如Al_{0.3}CoCrFeNi合金的拉伸 性能由160 MPa提高至1800 MPa^[45]。

2 热变形本构关系与应力预测

2.1 本构关系

本构关系是描述合金热变形流变应力与热力参数关系的模型,主要用于优化成形工艺参数。目前高熵合金本构关系的研究主要为经验公式型。与传统合金相似,利用Zener-Hollomon参数(*Z*)^[46]来描述高熵合金流变应力与变形参数的关系,如式(1)~(3)所示。

$$Z = \dot{\varepsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A_{\rm l} \sigma^{n\rm l} \tag{1}$$

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A_2 \exp\left(\beta\sigma\right) \tag{2}$$

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A \left[\sinh\left(\alpha\sigma\right)\right]^{n}$$
(3)

式中: έ为应变速率; Q为热变形过程中的表观激活能; R为气体常数; T为变形温度; A₁, A₂, A, β和α为材料 常数; n1, n为应力指数; σ为流变应力。幂函数形式的 式(1)适合于低应力变形条件^[47], 指数形式的式(2)适 合于低温、高速率、高应力变形条件, 双曲正弦形式的 式(3)适合于所有应力范围内的变形条件^[23]。因此, 通常选取式(3)来描述高熵合金本构关系模型, 又称

47

表1 热变形研究用高熵合金成分、相结构、晶粒度和热变形条件

Table 1 Compositions, phase structure, grain size and hot deformation condition of HEAs studied by hot deformation

	DI	Melting		Hot deformation condition		
Composition	Phase structure	point/K	Grain size/μm	Temperature/℃	Strain rate/s ⁻¹	
Al _{0.5} CrMnFeCoNi ^[20]	FCC+BCC	1722	547	1023-1323	10 ⁻³ -10	
$Al_{0.5} CrMnFeCoNi^{[21]}$	FCC+BCC	1722	547	1423-1473	10^{-3} -10	
$Al_{0.7} CrMnFeCoNi^{[22]}$	FCC+BCC	1695		1173-1373	10^{-3} -10	
CrMnFeCoNi ^[23]	FCC	1801		1073-1273	10^{-3} -1	
CrMnFeCoNi ^[24]	FCC	1801	419	1023-1323	10^{-3} -10	
CrMnFeCoNiC _{0.5} ^[25]	FCC	1801	600	973-1273	10^{-3} -1	
CrFeCoNi ^[26]	FCC	1872	>100	1173-1373	$10^{-3} - 10^{-1}$	
$Al_{0.3}CrFeCoNi^{[27]}$	FCC	1806	>100	1023-1223	$5 \times 10^{-4} 10^{-1}$	
$Al_{0.3}CrFeCoNi^{[28]}$	FCC	1806	52	1023-1423	10^{-3} -10	
$Al_{0.6} CrFeCoNi^{[29]}$	FCC+BCC	1749	>100	1173-1473	10^{-3} -1	
$Al_{0.7}CrFeCoNi^{[30]}$	FCC+BCC	1732	>100	1173-1373	$10^{-3} - 10^{-1}$	
$Al_{0.7}CrFeCoNi^{[31]}$	FCC+BCC	1732	>100	1073-1373	10^{-2} -10	
AlCrFeCoNi ^[32]	BCC1+BCC2	1684	194	1073-1373	10^{-3} -1	
CrFeCoNiMo _{0.2} ^[33]	FCC	1921		973-1373	10^{-3} -1	
CrFeCoNiCu _{1.2} ^[34]	FCC1+FCC2	1753	>100	973-1123	10^{-3} -1	
AlCrFeCoNi _{2.1} ^[35]	FCC+BCC	1692		1073-1473	10^{-3} -10	
AlCrFeNiCu ^[36]	FCC+BCC	1602	>100	1173-1323	10^{-3} -1	
$Ti_{29}Zr_{24}Nb_{23}Hf_{24}^{[37]}$	BCC	2308	361	973-1373	10^{-3} -10	
$TiZrNbHfTa^{[38]}$	BCC	2523	140	1273-1473	10^{-4} - 10^{-2}	
TiVNbMoTa ^[39]	BCC+FCC	2612	0.58	1373-1573	$5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-1}$	

为Arrhenius模型。

表2总结了目前高熵合金双曲正弦本构模型中相 关参数的计算值^[18,23,25,27-28,31-34,36,48-53]。受高熵合金初 始组织状态和数据分析差异的影响,本构模型中各参 数的计算值不尽相同。例如,表2中高熵合金CoCr-FeMnNi的热变形表观激活能的平均值为(350+ 305.40)/2=327.7 kJ/mol,接近于该合金中所有元素 自扩散激活能的平均值 327.7 kJ/mol,其中 Co, Cr, Fe, Mn, Ni的自扩散激活能分别为288.5,441.9, 284.12,288.4,276.7 kJ/mol^[54]。此外,Steurer^[55]指 出,高熵合金性能很大程度受主元性能的平均值控 制,这与上述CoCrFeMnNi合金热变形表观激活能的 相关分析一致。而且, Daryoush等^[56]研究也发现, Al-FeCuZnTi高熵合金热分析过程中的结晶激活能与主 元的平均自扩散激活能相当。因此,通过高熵合金平 均自扩散激活能可以评估热变形表观激活能,进而判 断高熵合金的热变形性能。

2.2 流变应力预测

热变形流变应力预测对设计合金成形工艺非常 重要,可以用来模拟合金在加载条件下的热变形响 应^[57-58]。目前高熵合金流变应力预测建模方法主要为 Arrhenius 模型^[25], 而其他建模方法, 如人工神经网络 (artificial neural network, ANN)模型^[59]、Zerilli-Armstrong (ZA)模型^[60]、JohnsonCook (JC)模型^[61]等的相关报道 相对较少。

2.2.1 Arrhenius模型

对式(3)进行重新排列,可以获得给定应变ε条件 下预测流变应力的Arrhenius模型,如式(4)所示。

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \left\{ \sinh^{-1} \left(\frac{Z}{A} \right)^{1/n} \right\} = \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ \left(\frac{Z}{A} \right)^{1/n} + \left(\frac{Z}{A} \right)^{2/n} + 1 \right\}^{1/2}$$
(4)

Wang 等^[36]开展了 AlCrCuFeNi高熵合金流变应 力预测值与实验值的对比研究,如图1所示,可见Arrhenius 模型能够较好地预测高熵合金的流变应力。 Mirzadeh^[62]针对位错滑移和攀移控制变形(n=5),通 过引入与温度相关的参数——弹性模量 E和扩散系数 D,对 Arrhenius 模型进行简化处理,提出 $\dot{\epsilon}/D=B[\sinh(\alpha'\sigma/E)]$ ⁵模型,其中B和 α' 为材料常数。该简 化模型对传统合金流变应力具有良好的预测能力,并 得到了 Rastegari 等^[63]和 Shalbafi 等^[64]的验证。但是, 目前缺少针对高熵合金 E和D 随温度变化的相关数 据,因此该模型不适用于预测高熵合金流变应力。

表 2 高熵合金本构模型中相关参数的计算值

 Table 2
 Calculated values of relevant parameter in constitutive model of high entropy alloy

	1		8 15 .	
Composition	α	A/s^{-1}	n	$Q/(kJ \cdot mol^{-1})$
CoCrFeMnNi (as-cast) ^[23,48]	0.0035	2.36 $\times 10^{15}$	5.30	350
	0.0055	5.54×10^{11}	4.71	305.40
$CoCrFeMnNiC_{0.5}(as-homogenized)^{[25]}$	0.0036	5.83×10^{14}	8.07	362
CoCrFeNiTa(as-cast) ^[49]	0.0043	1.08×10^{15}	3.60	393.80
CoCrCu _{1.2} FeNi(as-cast) ^[34]	0.0059	7.99×10^{12}	6.65	331.22
Al _{0.7} CoCrFeNi(as-cast) ^[31]	0.00545	2.16×10^{11}	3.8	289
AlCoCrFeNi _{2.1} (as-cast) ^[50]	0.019	7.2×10^{11}	2.5	336
AlCoCrFeNi(as-cast) ^[32]	0.0057	1.84×10^{13}	4.85	362
Al _{0.3} CoCrFeNi(as-cast) ^[27-28]	0.0037	2.36×10^{14}	4.87	393.57
	0.0046	7×10^{11}	4.32	308.3
AlCrCuFeNi(as-cast) ^[36]	0.0068	7.12×10^{8}	3.66	199.13
$CrFeCoNiMo_{0.2}$ (powder metallurgy formed) ^[33]	0.0070	1.77×10^{17}	3.73	463
$FeCrCuNi_2Mn_2(as-cast)^{[51]}$	0.0053	1.34×10^{19}	6.54	437
FeCrCuMnNi(as-cast) ^[52]	0.00626	3.02×10^{10}	2.638	254
MoNbHfZrTi(as-cast) ^[18]	0.0032	6.6×10^9	2.88	326.11
NbZrTiTa(as-cast) ^[53]			4.97	362
			4.62	403
			4.31	378





(a) 0.001 s^{-1} ; (b) 0.01 s^{-1} ; (c) 0.1 s^{-1} ; (d) 1 s^{-1}

2.2.2 其他模型

目前ANN模型在高熵合金流变应力预测方面还 处于起步阶段,相关的报道研究很少。Jain等^[59]利用 ANN模型对(CoCrFeNi)₉₀Zr₁₀高熵合金的流变应力进 行了预测,通过分析可知,ANN模型预测值与实验值 的平均相对误差为1.22%,表明ANN模型在高熵合 金流变应力预测方面具有巨大的潜力。

ZA模型是基于热激活位错机制的流变应力预测

模型,其中基于Samantaray等^[65]的优化模型应用最为 广泛。Brown等^[60]分别利用原始ZA模型和优化模型 对CoCrFeMnNi高熵合金流变应力进行了预测分析, 结果表明原始ZA模型更适合高应变率下的流变应力 预测。

JC模型是应变 ε、应变速率 έ和变形温度 T 对流变 应力影响的模型。Zhang 等^[61]考虑到热变形绝热温升 效应而提出了修正模型,并预测了 AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}Ni-Ti_{0.5}高熵合金的热变形流变应力,发现修正模型具有 很好的预测能力。此外,Brown等^[60]也发现,修正后的 JC模型能够更好地预测 CoCrFeMnNi 高熵合金的流 变应力。

3 热变形组织演变

3.1 FCC和FCC+BCC结构高熵合金

CoCrFeNiMn体系是FCC高熵合金的基础体系, 具有良好的塑性,是目前研究最为广泛的FCC高熵合 金之一。Stepanov等^[11]发现,该高熵合金在600~ 1100℃热变形时都会出现再结晶,指出较低变形温度 下再结晶主要出现在绝热剪切带中,再结晶分数和晶 粒尺寸随着变形温度的升高而增加,这与Eleti等^[23], Jeong等^[24],Patnamsetty等^[66]和Shabani等^[52]的研究结 果一致。同时,统计得到600℃时再结晶分数仅为 0.085,而1000℃时再结晶分数可达0.95,接近完全再 结晶。

对 CoCrFeNiMn 合金进行大量的成分调整, 衍生 出不同系列的 FCC/FCC+BCC 高熵合金, 主要包括: (1)添加 Al, Sn, C或 N等元素形成的高熵合金, 典型 代表为 Al_xCoCrFeNiMn(*x*=0~1); (2)去掉 Mn 元素 形成的 CoCrFeNi合金, 以及在 CoCrFeNi合金基础上 添加 Al, Cu, Ta, Zr或 Ti等元素形成的高熵合金, 典型 代表为 Al_xCoCrFeNi(*x*=0~1)。针对上述高熵合 金, 国内外已经开展了相关的热变形研究。其中, Al_xCoCrFeMnNi和 Al_xCoCrFeNi(*x*=0~1)体系通过 热变形后力学性能明显提升。

Jeong 等^[13]发现,1373 K以上 AlCoCrFeMnNi高 熵合金很快发生动态再结晶,而1373 K及以下温度时 再结晶动力学较低。主要是因为,Al元素起到溶质拖 曳作用,位错滑移速度减慢,进而导致亚晶形成速度 减慢;并且认为,提高Al含量有利于延缓热变形时的流 动不稳定性,从而提高热加工性能。Al_{0.7}CoCrFeMnNi 高熵合金在热变形过程中表现出明显的晶粒细化,这 与初始晶粒细小、BCC相破碎形成的第二相粒子诱发 形核和 BCC/FCC 界面处局部变形程度高密切相 关^[22]。Kim等^[20]也观察到,Al_{0.5}CoCrFeMnNi高熵合金 中BCC诱发再结晶,并且由于该作用,Al_{0.5}CoCrFeMnNi 合金再结晶分数明显高于CoCrFeMnNi合金,晶粒尺 寸明显小于CoCrFeMnNi合金。因此,Al元素的添加 有利于提高Al_xCoCrFeNiMn($x=0\sim1$)高熵合金的热 变形性能。

FeCoCrNi 高熵合金为 FCC 单相组织,在 900~ 1100 ℃, 10⁻³~10⁻¹ s⁻¹下可发生动态再结晶, 1000 ℃/10⁻² s⁻¹下可获得完全再结晶组织^[26]。随着 Al 元素的添加, Al_xCoCrFeNi($x=0\sim1$)高熵合金组 织逐渐由FCC相向FCC+BCC/B2两相和BCC相转 变。当x = 0.3时,Al_{0.3}CoCrFeNi合金在1273~1423K, 10⁻²~2×10⁻¹ s⁻¹范围内发生动态再结晶,在1048~ 1148 K, 10⁻³~3×10⁻³ s⁻¹范围内发生动态回复(dynamic recovery, DRV), 在变形温度<1123 K, 10⁻²~ 10⁻¹ s⁻¹范围内出现局部剪切带和晶界开裂现象^[28], 并且热变形过程中会发生 B2型 NiAl 相与位错的交 互作用^[28,45,67]。当x=0.5时, Al_{0.5}CoCrFeNi合金在 较低温度和较高应变速率区域出现失稳现象,确定最 佳热变形区间为900~960℃,1.3×10⁻³~2×10⁻³ s⁻¹ 的变形范围^[14]。当x=0.6时, Al_{0.6}CoCrFeNi合金在 900 ℃时发生动态再结晶,当温度超过1100 ℃时, BCC相完全再结晶, 而即便变形温度升高到1200℃, FCC 相也不能完全再结晶^[29]。当x=0.7时, Alo, CoCrFeNi合金在800℃时发生再结晶,热变形时 BCC/B2片层组织破碎,某些晶粒内BCC/B2相还会 发生动态球化,部分FCC晶界处开裂,如图2所 示[31],并且得到再结晶分数随应变量变化的曲线呈 "C"型^[30]。当x=1时, AlCoCrFeNi合金热变形时发 生相转变,由室温无序BCC(A2)+有序BCC(B2) 相转变为 1073 K 和 1173 K 时的 FCC+A2+B2+ σ 相,再转变为1273 K和1373 K时的FCC+A2+ B2相。

3.2 BCC结构高熵合金

除了部分3d过渡元素高熵合金和高熵高温合金 等具有BCC结构外,难熔高熵合金大多为BCC结 构^[68],是耐高温领域极具潜力的新型材料,但是难熔 高熵合金一般室温塑性较差^[69-70],所以热变形是提高 其变形能力的重要途径,是近年来难熔高熵合金组织 性能调控研究的一个重点。

Eleti等^[71]发现,HfNbTaTiZr高熵合金在1000~ 1200℃,10⁻⁴~10⁻²s⁻¹的变形条件下可观察到动态再 结晶组织。1100℃时,在最大应变量下热变形组织仍 为由粗大未再结晶组织和细小项链状再结晶组织组 成的非均匀组织,而1200℃时,该合金可发生完全再



图 2 Al_{0.7}CoCrFeNi高熵合金热变形后的显微组织^[31] (a)800 ℃,0.01 s⁻¹;(b)900 ℃,0.1 s⁻¹;(c)1000 ℃,0.01 s⁻¹ Fig. 2 Microstructures of Al_{0.7}CoCrFeNi high entropy alloys after hot deformation^[31] (a)800 ℃,0.01 s⁻¹;(b)900 ℃,0.1 s⁻¹;(c)1000 ℃,0.01 s⁻¹

结晶。 Cao 等^[37] 发现,当应变速率>1 s⁻¹时, Ti₂₉Zr₂₄Nb₂₃Hf₂₄高熵合金会出现变形带,并且随着变 形温度的升高和应变速率的降低,动态再结晶分数和 晶粒尺寸逐渐增大。Dong等^[19]观察了MoNbHfZrTi 高熵合金试样热变形后的表面开裂状态,进一步分析 得到沿晶界和剪切带逐渐形成具有项链形态的动态 再结晶晶粒,其比例和尺寸随应变速率的降低和温度 的升高而增大。通过构建热加工图确定了最佳热加 工窗口为1110~1170 ℃和10⁻³~10^{-2.5} s⁻¹,如图3 所示。



图 3 MoNbHfZrTi高熵合金热变形行为^[19] (a)热加工图;(b)宏观形貌 Fig. 3 Hot deformation behavior of MoNbHfZrTi high entropy alloys^[19] (a)processing map;(b)macroscopic morphology

4 热变形过程微观结构演变机制

4.1 变形机制

4.1.1 位错运动

热变形过程中高熵合金的变形机制以位错运动 为主,但由于高熵合金具有"拓扑有序、化学无序"的 独特结构^[72],其短程有序、第二相和晶粒尺寸等微结 构会对位错运动造成阻碍,因此,与传统合金相比,高 熵合金的位错运动更为复杂,会出现交滑移和多滑移 以及位错塞积等。

高熵合金的短程有序通常是指几个原子尺度内 主元的偏聚和有序排布,包括纳米域、有序间隙复合 物和拓扑有序等。Lei等^[73]在TiZrHfNb合金中掺杂O 形成有序氧复合物,该短程有序结构不仅能够促使平 面滑移转变为交滑移,还可诱发二次交滑移。Ding 等^[74]利用与其他组元差异较大的Pd元素替换Mn元 素,产生纳米尺度的成分波动,进而形成交替分布的 拉/压应变场,可有效钉扎位错,将位错平面滑移转变 为交滑移。Wang等^[53]发现,NbZrTiTa高熵合金在低 温和高应变速率下因位错堆积和扭结带,导致产生强 烈的应变硬化,而变形温度升高和应变速率降低后, 短程有序结构钉扎位错,流变应力急剧下降。

第二相种类、尺寸、含量、分布等会对高熵合金位 错运动产生显著影响。Yuan等^[75]发现,Co₄₀Cr₂₀Ni₃₀-Mo₂Al₄Ti₄合金中L1₂型γ′相随温度升高逐渐粗化,导 致不同温度下变形机制有所不同。600℃及以下时主 要为位错滑移机制,700℃以上时为变形软化机制,包 括原子迁移率增加导致的多平面、多方向位错滑移, 位错攀移和晶界旋转。Tian等^[32]揭示了由于相转变的影响,AlCoCrFeNi高熵合金的位错运动由1073 K时细晶组织晶界滑移机制和粗晶组织内局部位错滑移机制的共同作用转变为1373 K时的位错攀移机制。

目前高熵合金大多为多晶材料,晶粒尺寸不同必 然导致位错运动存在差异。Ma等^[67]利用原位观察法 研究了粗晶和细晶Al_{0.3}CoCrFeNi高熵合金的拉伸变 形行为,指出细晶高熵合金的位错密度比粗晶高熵合 金的位错密度增加得更快,表现出更明显的晶界变形 行为,但晶内位错密度分布更为均匀,因此,细晶高熵 合金塑性变形更为均匀。同时,阐明了细晶高熵合金 的变形机制,即随着应变量的增加,位错很快转移到 FCC晶界处,避免了晶内开裂。

4.1.2 其他变形机制

式(1)中的应力指数 n1能够表征某一特定变形机制,其中 n1=3时,合金一般发生溶质拖曳蠕变行为^[76]。在对 Al_x CoCrFeNiMn($x=0\sim1$)高熵合金 n1值 计算中发现,随着富铝 BCC 相含量的增加,n1值接近 3的蠕变特性更加明显。Joeng等^[13]和Kim等^[20]认为, Al元素是引起溶质拖曳蠕变行为的本质原因。图4为 CoCrFeMnNi和 Al_{0.5}CoCrFeMnNi高熵合金在不同晶 粒尺寸、变形温度和应变速率下的变形机制图^[21]。可 以看出,两种高熵合金变形机制最明显的差异在于 Al_{0.5}CoCrFeMnNi高熵合金存在溶质拖曳蠕变。



图 4 CoCrFeMnNi(a)和Al_{0.5}CoCrFeMnNi(b)高熵合金的变形机制图^[21] Fig. 4 Deformation mechanism maps of CoCrFeMnNi(a) and Al_{0.5}CoCrFeMnNi(b) high entropy alloys^[21]

热变形过程中孪生变形也发挥着重要作用,其通 常发生在层错能较低的FCC结构高熵合金中。Ming 等^[77]证实, Cr₂₀Fe₆Co₃₄Ni₃₄Mo₆高熵合金中孪晶界能够 阻碍位错运动,从而显著提高高熵合金的应变硬化能 力。Ma等^[67]指出,Al_{0.3}CoCrFeNi高熵合金B2相可减 少邻近FCC基体的层错能,使变形孪晶易于在B2和 FCC两相交界处形核;而且发现,细晶合金具有比粗 晶合金更多的相界,容易产生更多的变形孪晶。这样 一方面,可释放相界处因局部位错堆积造成的应力集 中,降低晶内开裂的可能性,另一方面,能够产生新的 界面,减少位错滑移的平均自由程,增加位错容量,从 而加强加工硬化速率和材料强度,因此变形孪晶提高 了细晶Alo₃CoCrFeNi高熵合金的强塑性。Jain等^[78] 发现, Co-Cr-Fe-Ni-V高熵合金在1273, 1373 K下以 0.1 s⁻¹和1073 K下以10 s⁻¹热变形时出现变形孪晶, 阐明变形孪晶一方面通过与原始晶粒形成新的界面,阻 碍原始晶粒内位错运动而提高材料强度,另一方面,减 少原始晶粒内局部应变积累程度,从而有利于提高合金 塑性。

4.2 再结晶机制

热变形过程中再结晶细化晶粒主要有两种机制: 不连续动态再结晶(discontinuous dynamic recrystallization, DDRX)和连续动态再结晶(continuous dynamic recrystallization, CDRX)。DDRX是通过晶界弯弓形核 和后续晶核长大形成再结晶晶粒的机制^[79]。CDRX是 指热变形产生的位错在晶粒内部形成胞状组织,随后增 加应变量形成亚晶,再通过亚晶旋转使亚晶界取向差角 度不断增大形成大角度晶界,从而产生新晶粒^[30],其中 该过程中再结晶形核和长大没有明确的区别。

晶界弯弓是 DDRX 发生的典型特征,由晶界弯弓 形成的等轴再结晶晶粒和未再结晶变形组织所构成 的项链组织是 DDRX 发生后形成的典型组织。 CoCrFeNiMn^[11], FeCoCrNi^[26], FeCrCuNi₂Mn₂^[51]和 FeCrCuMnNi^[52]等3d过渡金属高熵合金热变形时只 发生DDRX。此外, HfNbTaTiZr^[57,71]和 MoNbHf-ZrTi^[19]难熔高熵合金也在热变形过程中只发生 DDRX,最终形成非均匀项链状再结晶组织。

CDRX 是高熵合金热变形过程中另一种重要的再结晶机制。Kim等^[20]揭示,Al_{0.5}CoCrFeMnNi高熵合金中硬质BCC相可作为第二相,通过粒子激发形核(particle stimulated nucleation,PSN)诱导的CDRX机制提供形核位置和细化FCC基体。Jeong等^[22]阐明,Al_{0.7}CoCrFeMnNi高熵合金通过BCC破碎形成小颗粒引起PSN效应和BCC/FCC界面产生局部大变形两种方式发生CDRX。Wang等^[30]也指出,NiCoFe-CrAl_{0.7}合金发生CDRX,并揭示了其演变过程,即依次出现无序位错、胞状结构、亚晶粒和动态再结晶(dy-namic recrystallization,DRX)晶粒。

大多数情况下,高熵合金在不同热变形条件会发 生不同的再结晶机制,或者 CDRX 和 DDRX 同时发 生。Khan 等^[80]揭示,Al_{0.5}Ti₂Nb₁Zr₁W_{0.5}高熵合金在

1273 K 热变形时同时发生 DDRX 和 CDRX。Wang 等^[16] 阐明, Al_o ₆CoCrFeNi 高熵合金在 950 ℃/0.1 s⁻¹ 热变形时,BCC和FCC中都存在小角度晶界向大角 度晶界转化的过程,表明该条件下 CDRX 主要占优 势;1100 ℃/0.1 s⁻¹ 热变形时,BCC 相主要发生 CDRX,而FCC相存在大角度晶界和部分中角度晶 界,表明DRV和CDRX同时发生在FCC相中。Liu 等^[39]指出, MoNbTaTiV高熵合金在低变形温度和高 应变速率条件下,局部严重的晶界畸变强烈钉扎位错 运动,限制晶界迁移并产生晶界弯弓现象,因此该条 件下 DDRX 是主要的再结晶机制;高变形温度和低 应变速率条件下,合金出现小角度晶界向中角度晶界 的转化,且中角度晶界进一步旋转形成大角度晶界, 因此该条件下 CDRX 是主要再结晶机制,同时揭示 了细小第二相可促进CDRX发生,如图5所示。 Wang 等^[53]发现,NbZrTiTa 高熵合金热变形时主要 发生 DDRX, 但随着变形温度升高和应变速率降低, 该高熵合金也发生 CDRX,表现为变形晶粒内形成新 的晶粒。



图 5 变形态 MoNbTaTiV 高熵合金 TEM 图^[39] (a),(b)晶界弯弓;(c)DDRX和CDRX晶粒;(d)晶界处的析出相;(e)晶粒内的析出相;(f)三叉晶界处的析出相 Fig. 5 TEM images of hot deformed MoNbTaTiV high entropy alloys^[39] (a),(b)grain boundary bulging;(c)DDRX grains and CDRX grains;(d)precipitates at grain boundaries; (e)precipitates within grains;(f)precipitates at trigeminal grain boundaries

利用热加工图并结合微观组织分析可以得到高 熵合金热加工时的安全区间,同时也可以有效判断高 熵合金的软化机制。Patnamsetty等^[81]构建了CoCr-FeMnNi高熵合金的热加工图,如图6所示,确定了不 同类型再结晶机制的区域。Wang等^[36]构建了AlCr-CuFeNi高熵合金的热加工图,通过功率耗散值和组织分析确定了不同热变形条件下的再结晶机制。Jiang等^[34]通过构建CoCrCu_{1.2}FeNi高熵合金的热加工图来





确定不同的再结晶机制。

5 结束语

高熵合金的发展给材料理论、新型高性能材料 研发和未来武器装备开发带来了颠覆性影响。本文 综述了高熵合金的热变形行为,总结了表征高熵合 金热变形流变行为的本构关系以及流变应力预测模 型,指出目前Arrhenius模型应用较为广泛,而ANN, ZA和JC等其他本构建模工作尚处于起步阶段;归 纳了目前已研究过的热变形行为高熵合金及其涉及 的热变形条件,分别讨论了FCC/FCC+BCC结构和 BCC结构高熵合金在不同热变形条件下的组织演 变,阐述了高熵合金热变形过程中的变形机制,讨论 了短程有序、第二相和晶粒尺寸等组织因素对高熵 合金热变形过程中位错运动的影响,同时指出孪生 变形和 Al 元素添加所致的溶质拖曳蠕变在热变形 过程中也发挥着重要作用;揭示了高熵合金的再结 晶机制,讨论了以晶界弯弓为特征的DDRX和以 PSN 和局部大变形方式产生的 CDRX, 指出不同热 变形条件下会发生不同的再结晶机制(CDRX和 DDRX 或同时发生);此外,认为利用热加工图并结 合微观组织分析的方法也可有效判断高熵合金的再 结晶机制。

作为新型材料体系,高熵合金越来越受到关注, 已有越来越多的高熵合金被成功研发出来。目前已 经在高熵合金成分、组织和性能方面建立了较为丰富 的数据库,但是在高熵合金热变形方面的研究并不系 统,还有很多需要解决的问题,具体体现在:

(1)基于高熵合金物理性质的本构关系

目前高熵合金仍沿用传统合金的热变形本构关 系,缺少对高熵合金短程有序、晶格畸变等组织结构 的定量表征,很难建立可靠的结构模型,无法构建起 基于高熵合金物理性质的本构关系。因此,需要加强 对高熵合金的基础研究,建立起表征关键结构特征的 原子结构模型。

(2)基于高熵合金结构特征的再结晶模型

目前关于高熵合金再结晶建模方面的研究报道 较少,已有研究大多也是基于传统合金的模型,缺少 针对高熵合金的再结晶模型。因此,应该结合高熵合 金的结构特征,通过适当引入结构因子或其他方式, 建立适合高熵合金的再结晶模型。

(3)不同制备工艺条件下的热变形研究

现有高熵合金的热变形研究主要是针对熔铸状态合金开展的,而针对粉末冶金、喷射成形和激光增材制造等工艺制备的合金热变形研究较少。因此,应 系统开展多种制备工艺条件的热变形研究,建立制备 工艺与热变形行为的关联性。

(4)复杂载荷作用下的热变形研究

相比于单轴载荷作用下的热变形行为,面向工程 应用的复杂载荷(如轧制、挤压和锻造)作用下的热变 形研究较少。应在单轴热变形行为研究的基础上,开 展复杂载荷作用下的探索性研究,突破高熵合金关键 制备工艺,制备出满足工况条件、综合性能优异的新 型装备高熵结构材料。

参考文献

- [1] YEH J, CHEN S, LIN S, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6: 299-303.
- [2] SENKOV O N, MILLER J D, MIRACLE D B, et al. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6529.
- [3] LIANG Y J, WANG L J, WEN Y R, et al. High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys
 [J]. Nature Communications, 2018, 9: 4063.
- [4] JIANG H, QIAO D X, LU Y P, et al. Direct solidification of

- [5] 孙辉,武会宾,张游游,等. Cr含量对CrMnFeNi系高熵合金腐蚀 行为的影响[J]. 材料工程,2022,50(1):127-134. SUN H, WU H B, ZHANG Y Y, et al. Effect of Cr content on corrosion behavior of CrMnFeNi high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(1): 127-134.
- [6] 于秋颖,贺晓勇,谢孝昌,等.不同成分下铸态 AlMoNbTaTiZr 高熵合金显微组织的研究进展[J].机械工程学报,2021,57(6): 96-105.

YU Q Q, HE X Y, XIE X C, et al. Effects of the variation of alloy composition on microstructures of as-cast AlMoNbTaTiZr high-entropy alloys[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2021, 57(6):96-105.

- [7] 张聪,刘杰,解树一,等.高通量计算与机器学习驱动高熵合金的 研究进展[J].材料工程,2023,51(3):1-16.
 ZHANG C, LIU J, XIE S Y, et al. Research progress in highentropy alloys driven by high throughput computation and machine learning[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(3): 1-16.
- [8] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及 性能研究进展[J]. 航空材料学报,2022,42(6):33-47.
 WUJX, LIPY, DONGHF, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(6): 33-47.
- [9] 刘庆琦,卢晔,张翼飞,等.Al_{19.3}Co₁₅Cr₁₅Ni_{50.7}高熵合金的热变形 行为[J].金属学报,2021,57(10):1299-1308.
 LIU Q Q, LU Y, ZHANG Y F, et al. Thermal deformation behavior of Al_{19.3}Co₁₅Cr₁₅Ni_{50.7} high entropy alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(10): 1299-1308.
- [10] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19: 698-706.
- [11] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, YURCHENKO N, et al. High temperature deformation behavior and dynamic recrystallization in CoCrFeNiMn high entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 636: 188-195.
- [12] LI J, GAO B, TANG S, et al. High temperature deformation behavior of carbon-containing FeCoCrNiMn high entropy alloy
 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 571-579.
- [13] JEONG H, PARK H, KANG H, et al. Operation of solutedrag creep in an AlCoCrFeMnNi high-entropy alloy and enhanced hot workability [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 824: 153829.
- [14] EMDADI A, STRYZHYBORODA O, HECHT U, et al. Complex dynamic restoration processes leading to a high degree of deformability in a dual-phase Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy
 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 918: 165583.
- [15] WANG Y F, WU W C, PAN A G, et al. An efficient way to induce recrystallization of deformed Al_{0.1}CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Materials Letters, 2023, 331: 133531.
- [16] WANG J, YANG P, WANG D. Constitutive equation and microstructure analysis of Al_{0.6}CoCrFeNi high entropy alloy during

hot deformation [J]. Philosophical Magazine, 2022, 102: 1684-1707.

- [17] GUO Y N, SU H J, ZHOU H T, et al. Unique strengthductility balance of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy with ultra-fine duplex microstructure prepared by selective laser melting[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2022, 111: 298-306.
- [18] BAIZ C, DING X F, HU Q, et al. Unique deformation behavior and microstructure evolution in high-temperature processing of a low-density TiAlVNb₂ refractory high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 885: 160962.
- [19] DONG F, YUAN Y, LI W, et al. Hot deformation behavior and processing maps of an equiatomic MoNbHfZrTi refractory high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2020, 126: 106921.
- [20] KIM W, JEONG H, PARK H, et al. The effect of Al to hightemperature deformation mechanisms and processing maps of Al_{0.5}CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 802: 152-165.
- [21] JEONG H T, KIM W J. Calculation and construction of deformation mechanism maps and processing maps for CoCrFeMnNi and Al_{0.5}CoCrFeMnNi high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 869: 159256.
- [22] JEONG H T, PARK H K, KIM W J. Dynamic recrystallization and hot deformation mechanisms of a eutectic Al_{0.7}CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 871: 159488.
- [23] ELETI R R, BHATTACHARJEE T, ZHAO L, et al. Hot deformation behavior of CoCrFeMnNi FCC high entropy alloy[J].
 Materials Chemistry and Physics, 2018, 210: 176-186.
- [24] JEONG H T, PARK H K, PARK K, et al. High-temperature deformation mechanisms and processing maps of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 756: 528-537.
- [25] WANG Y, LI J, XIN Y, et al. Effect of Zener-Hollomon parameter on hot deformation behavior of CoCrFeMnNiC_{0.5} high entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 768: 138483.
- [26] SAJADI S A, TOROGHINEJAD M R, REZAEIAN A, et al. Dynamic recrystallization behavior of the equiatomic FeCoCrNi high-entropy alloy during high temperature deformation[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20:1093-1109.
- [27] TONG Y, QIAO J C, YAO Y. The constitutive model and threshold stress for characterizing the deformation mechanism of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 730: 137-146.
- [28] PATNAMSETTY M, GHOSH S, SOMANI M C, et al. Characterization of hot deformation behavior of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy and development of processing map[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 914: 165341.
- [29] CAO T, MA L, WANG L, et al. High temperature deformation behavior of dual-phase Al_{0.6}CoCrFeNi high-entropy alloys
 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 836: 155305.
- [30] WANG Q, GAO T, DU H, et al. Hot compression behaviors and microstructure evolutions of a cast dual-phase NiCoFeCrAl_{0.7}

high-entropy alloy[J]. Intermetallics, 2021, 138: 107314.

- [31] JOHN R, DASH M K, MURTY B S, et al. Effect of temperature and strain rate on the deformation behaviour and microstructure of Al_{0.7}CoCrFeNi high entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 856: 143933.
- [32] TIAN Q, ZHANG G, YIN K, et al. High temperature deformation mechanism and microstructural evolution of relatively lightweight AlCoCrFeNi high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2020, 119: 106707.
- [33] WANG J, LIU Y, LIU B, et al. 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.
- [34] JIANG J, HUANG M, WANG Y, et al. Unique hot deformation behavior and microstructure evolution of a dual FCC-phase CoCrCu_{1.2}FeNi high entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 876: 160102.
- [35] RAHUL M, SAMAL S, VENUGOPAL S, et al. Experimental and finite element simulation studies on hot deformation behaviour of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 1115-1127.
- [36] WANG X, ZHANG Y, MA X. High temperature deformation and dynamic recrystallization behavior of AlCrCuFeNi high entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 778: 139077.
- [37] CAO T, GUO W, LU W, et al. Strain rate dependent deformation behavior of BCC-structured Ti₂₉Zr₂₄Nb₂₃Hf₂₄ high entropy alloy at elevated temperatures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 891: 161859.
- [38] ELETI R, BHATTACHARJEE T, SHIBATA A, et al. Unique deformation behavior and microstructure evolution in high temperature processing of HfNbTaTiZr refractory high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2019, 171: 132-145.
- [39] LIU Q, WANG G, LIU Y, et al. Hot deformation behaviors of an ultrafine-grained MoNbTaTiV refractory high-entropy alloy fabricated by powder metallurgy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 809: 140922.
- [40] WANG W R, WANG W L, YEH J W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589: 143-152.
- [41] JOSEPH J, JARVIS T, WU X, et al. Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted Al_xCoCrFeNi high entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 633: 184-193.
- [42] MOHANTY A, SAMPREETH J K, BEMBALGE O, et al. High temperature oxidation study of direct laser deposited Al_xCoCrFeNi (x=0.3, 0.7) high entropy alloys [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 380: 125028.
- [43] FANG Y, CHEN N, DU G, et al. High-temperature oxidation resistance, mechanical and wear resistance properties of Ti(C,N) -based cermets with Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy as a metal binder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152486.

[44] 赵建国,件明杰,卢尚智,等.等离子活化烧结制备 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层及其磨损与腐蚀性能[J].表面技术,2023,52(5): 71-78.
ZHAOJG, WUMJ, LUSZ, et al. Wear and corrosion proper-

ties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings prepared by plasma activated sintering process [J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 71-78.

- [45] GWALANI B, GORSSE S, CHOUDHURI D, et al. Tensile yield strength of a single bulk Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy can be tuned from 160 MPa to 1800 MPa[J]. Scripta Materialia, 2019, 162: 18-23.
- [46] ZENER C, HOLLOMON J H. Effect of strain rate upon plastic flow of steel [J]. Journal of Applied Physics, 1944, 15 (1): 22-32.
- [47] JAIN R, RAHUL M R, SAMAL S, et al. Hot workability of Co-Fe-Mn-Ni-Ti eutectic high entropy alloy [J]. Journal of Alloy and Compounds, 2020, 822: 153609.
- [48] LI A, HUANG Z, XU H, et al. Effects of C and La on the tensile property and hot working characteristics of CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. Journal of Physics, 2020, 1622 (1): 012024.
- [49] SHAH N, RAHUL M R, BYSAKH S, et al. Microstructure stability during high temperature deformation of CoCrFeNiTa eutectic high entropy alloy through nano-scale precipitation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 824: 141793.
- [50] AHMED M Z, CHADHA K, REDDY S R, et al. Influence of process parameters on microstructure evolution during hot deformation of a eutectic high-entropy alloy (EHEA)[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(12): 6406-6420.
- [51] SAJADI S A, TOROGHINEJAD M R, REZAEIAN A, et al. Research on hot deformation behavior and constitutive model to predict flow stress of an annealed FeCrCuNi₂Mn₂ high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 937: 168267.
- [52] SHABANI A, TOROGHINEJAD M R, AMINAEI M. Hot deformation behavior of FeCrCuMnNi high entropy alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 295: 127213.
- [53] WANG B, SHAN X Z, ZHAO H L, et al. High-temperature deformation behavior and microstructural evolution of NbZrTiTa refractory high entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 936: 168059.
- [54] HE J Y, ZHU C, ZHOU D Q, et al. Steady state flow of the Fe-CoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures[J]. Intermetallics, 2014, 55: 9-14.
- [55] STEURER W. Single-phase high-entropy alloys—a critical update[J]. Materials Characterization, 2020, 162: 110179.
- [56] DARYOUSH S, MIRZADEH H, ATAIE A. Amorphization, mechano-crystallization, and crystallization kinetics of mechanically alloyed AlFeCuZnTi high-entropy alloys[J]. Materials Letter, 2022, 307: 131098.
- [57] LIN Y C, CHEN X M. A critical review of experimental results and constitutive descriptions for metals and alloys in hot working[J]. Materials & Design, 2011, 32(4): 1733-1759.
- [58] SAMANTARAY D, MANDAL S, BHADURI A K, et al. An overview on constitutive modelling to predict elevated tempera-

ture flow behaviour of fast reactor structural materials[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2010, 63(6): 823-831.

- [59] JAIN R, JAIN A, RAHUL M R, et al. Development of ultrahigh strength novel Co-Cr-Fe-Ni-Zr quasi-peritectic high entropy alloy by an integrated approach using experiment and simulation [J]. Materialia, 2020, 14: 100896.
- [60] BROWN C, MCCARTHY T, CHADHA K, et al. Constitutive modeling of the hot deformation behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 826: 141940.
- [61] ZHANG T W, JIAO Z M, WANG Z H, et al. Dynamic deformation behaviors and constitutive relations of an AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}-NiTi_{0.5} high-entropy alloy [J]. Scripta Materialia, 2017, 136: 15-19.
- [62] MIRZADEH H. A simplified approach for developing constitutive equations for modeling and prediction of hot deformation flow stress[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46 (9): 4027-4037.
- [63] RASTEGARI H, RAKHSHKHORSHID M, SOMANI M C, et al. Constitutive modeling of warm deformation flow curves of an eutectoid steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(5): 2170-2178.
- [64] SHALBAFI M, ROUMINA R, MAHMUDI R. Hot deformation of the extruded Mg-10Li-1Zn alloy: constitutive analysis and processing maps[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 1269-1277.
- [65] SAMANTARAY D, MANDAL S, BORAH U, et al. A thermoviscoplastic constitutive model to predict elevated-temperature flow behavior in a titanium-modified austenitic stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 526(1/2): 1-6.
- [66] PATNAMSETTY M, SAASTAMOINEN A, SOMANI M C, et al. Constitutive modelling of hot deformation behaviour of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2020, 21(1): 43-55.
- [67] MA X F, ZHAI H L, SONG L G, et al. *In situ* study on plastic deformation mechanism of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloys with different microstructures [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 857: 144134.
- [68] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展
 [J]. 材料工程,2022,50(3):33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys [J].
 Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 33-42.
- [69] XIE X C, NENG L, W L, et al. Research progress of refractory high entropy alloys: a review [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2022, 35:142.
- [70] WANG M, MA Z, XU Z, et al. Microstructure and mechanical properties of HfNbTaTiZrW and HfNbTaTiZrMoW refractory high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 803: 778-785.
- [71] ELETI R R, CHOKSHI A H, SHIBATA A, et al. Unique

high-temperature deformation dominated by grain boundary sliding in heterogeneous necklace structure formed by dynamic recrystallization in HfNbTaTiZr BCC refractory high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2020, 183: 64-77.

- [72] 丁俊,王章洁.高熵合金中的局域化学有序[J].金属学报, 2021,57(4):413-424.
 DING J, WANG Z J. Local chemical order in high-entropy alloys
 [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(4): 413-424.
- [73] LEI Z F, LIU X J, WU Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes[J]. Nature, 2018, 563(7732):546-550.
- [74] DING Q Q, ZHANG Y, CHEN X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys[J]. Nature, 2019, 574(7777): 223-227.
- [75] YUAN J L, WANG Z, JIN X, et al. L1₂-strengthened heterostructure high-entropy alloys with ultra-high strength over a wide temperature range [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 853: 143712.
- [76] HONG S H, WEERTMAN J. High temperature creep of ordered and disordered beta brass- II. internal stress[J]. Acta Metallurgica, 1986, 34: 743-751.
- [77] MING K S, BI X F, WANG J. Strength and ductility of CrFe-CoNiMo alloy with hierarchical microstructures [J]. International Journal of Plasticity, 2019, 113: 255-268.
- [78] JAIN R, RAHUL M R, CHAKRABORTY P, et al. Integrated experimental and modeling approach for hot deformation behavior of Co-Cr-Fe-Ni-V high entropy alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 2(5): 840-854.
- [79] SAKAI T, BELYAKOV A, KAIBYSHEV R, et al. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions[J]. Progress in Materials Science, 2014, 60: 130-207.
- [80] KHAN M A, WANG T L, FENG C S, et al. A superb mechanical behavior of newly developed lightweight and ductile Al_{0.5}Ti₂Nb₁Zr₁W_x refractory high entropy alloy *via* nanoprecipitates and dislocations induced-deformation [J]. Materials & Design, 2022, 222: 111034.
- [81] PATNAMSETTY M, SOMANI M C, GHOSH S, et al. Processing map for controlling microstructure and unraveling various deformation mechanisms during hot working of CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 793: 139840.

基金项目:国家重点研发计划项目(2023YFE0200200);快速扶持项目 (JZX7Y20220263201801)

收稿日期:2023-09-14;修订日期:2023-10-15

通讯作者:熊华平(1969—),男,研究员,博士,研究方向为焊接、增材制造及高熵合金等,联系地址:北京市81信箱56分箱(100095),E-mail: xionghuaping69@sina.cn

(本文责编:王 晶)

第 52 卷	第1期	材 料 工 程	Vol. 52	No. 1
2024年1月	第 57-69 页	Journal of Materials Engineering	Jan. 2024	pp. 57-69

引用格式:王开心, 全永刚, 陈永雄, 等. 高熵合金动态力学行为研究进展[J]. 材料工程, 2024, 52(1):57-69.

WANG Kaixin, TONG Yonggang, CHEN Yongxiong, et al. Research progress in dynamic mechanical behavior of highentropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):57-69.

高熵合金动态力学行为研究进展

Research progress in dynamic mechanical behavior of high-entropy alloys

王开心^{1,2}, 全永刚^{1*}, 陈永雄², 王 洁², 张舒研^{2,3}, 梁秀兵² (1长沙理工大学 汽车与机械工程学院, 长沙 410114; 2 军事科学院 国防科技创新研究院, 北京 100071; 3 浙江大学 海洋学院, 浙江 舟山 316021) WANG Kaixin^{1,2}, TONG Yonggang^{1*}, CHEN Yongxiong², WANG Jie², ZHANG Shuyan^{2,3}, LIANG Xiubing² (1 College of Automotive and Mechanical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2 National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China; 3 Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, Zhejiang, China)

摘要:高熵合金具有高强韧、高耐磨、强耐腐蚀和抗高温氧化等优异特性,因此在能源化工、航空航天和国防等领域展现 出良好的潜在应用前景。动态载荷下,高熵合金表现出更高强度、更多孪晶和绝热剪切带等异于准静态载荷下的力学行 为,并且不同相结构对高熵合金动态性能和变形机理具有显著影响。此外,动态载荷下高熵合金因表现出较好的释能特 性,而在结构释能材料领域具有一定研究价值。通常动态实验稳定性较差,测试难度大;但通过本构模型与实验验证相 结合的方式,可较好地预测高熵合金的动态力学性能。基于上述分析,本文综述了不同相结构高熵合金的动态力学行 为、释能特性和本构模型,并对上述性能特点及其本构模型和模拟计算等方面进行了展望。最后指出高熵合金的动态力 学性能可以通过调控元素种类及其配比和相结构及其浓度分布等进行改善;同时温度和应变速率等因素对高熵合金动 态力学行为的影响机制需要深入研究;而模型计算在揭示其高应变速率下的变形机制和性能预测方面发挥更大作用。 关键词:高熵合金;动态力学行为;释能特性;本构模型 doi; 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000874

中图分类号:TB31;TG139 文献标识码:A 文章编号:1001-4381(2024)01-0057-13

Abstract: High-entropy alloys exhibit excellent properties such as high strength and toughness, good wear resistance, superb corrosion resistance and superior high-temperature oxidation resistance, which have good potential applications in terms of energy chemical industry, aerospace and national defense. The mechanical behavior of high-entropy alloys under the condition of dynamic loading is different from that under the quasistatic loading, presenting higher strength, more twins and adiabatic shear bands and so on. And different phase structures have a significant impact on the dynamic properties and deformation mechanism of high-entropy alloys. Moreover, the high-entropy alloys have a certain research value in the field of energetic structural materials due to their good energy release characteristics under the condition of dynamic loading. Usually, the stability of dynamic experiment is unacceptable and the test is also difficult to achieve. In contrast, the dynamic mechanical properties of high-entropy alloys can be well predicted based on the constitutive models with experimental verification. As above-mentioned analysis, the dynamic mechanical behavior of high-entropy alloys with different phase structures, energy release characteristics and constitutive models were reviewed. Meanwhile, the comprehensive properties and their constitutive models as well as the simulation calculations were prospected. Finally, it is pointed out that the dynamic

mechanical properties of high-entropy alloys can be improved by adjusting the type and proportion of elements, phase structure and concentration distribution. At the same time, the influence mechanism of temperature and strain rate on the dynamic mechanical behavior of high-entropy alloy needs further study. The model calculation also needs to play a greater role in revealing its deformation mechanism and predicting its performance at high strain rate.

Key words: high-entropy alloy; dynamic mechanical behavior; energy release characteristic; constitutive model

高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)的设计理 念是在21世纪初被提出^[1],不同于传统的以一种或两 种元素为主要基体、通过添加少量其他元素来改善合 金性能的设计方法,高熵合金是一种由四个或四个以 上元素等摩尔比或近等摩尔比组成的高混合熵多主 元合金,它打破了人们普遍认为复杂的元素组成会形 成金属间化合物的惯性理念,而更倾向于形成简单固 溶体结构^[2-5],具有高强度^[6]、高耐腐蚀性^[7-8]、高耐磨 性^[9-10]、优异高低温性^[11-12]以及抗辐照性能^[13-14]等优 势。它的出现拓展了合金的研究范围,是一种极具研 究价值的新型合金。

自高熵合金出现以来,研究人员对其准静态力学 行为进行了深入且全面的研究,取得了大量的研究成 果。但近年来,在高熵合金实际服役过程中,应对复 杂动态载荷的需求增多^[15-18],因此对其动态力学行为 的关注度提高。在动态载荷下,高熵合金往往具有更 高的强度,表现出与准静态载荷下不同的力学性能特 点。与准静态条件下相比,高熵合金在动态条件下变 形机制也更加复杂,位错运动更加剧烈并常伴有孪生 诱发塑性(twinning induced plasticity, TWIP)或相变 诱导塑性(transformation induced plasticity, TRIP)效 应的出现等。因应变速率高,变形产生的热量无法及 时散出,引起的绝热温升现象也是在动态载荷下需要 考虑的因素^[19]。

本文基于现有研究报道,归纳总结了不同相结构 高熵合金的动态力学行为、释能特性和本构模型的研 究进展,并提出了高熵合金动态力学行为研究存在的 问题及展望,以期为后续的相关研究提供参考。

1 不同相结构高熵合金的动态力学行为

高熵合金在准静态载荷和动态载荷下的力学行 为存在一定差异,部分高熵合金在准静态和动态载荷 下的力学性能对比如表1^[20-34]所示。高熵合金的相结 构主要有面心立方结构(FCC)、体心立方结构(BCC) 和密排六方结构(HCP),其中关于HCP相高熵合金动 态力学行为的研究报道较少。具有不同相结构高熵合 金的动态力学性能与变形机制有所差别,主要表现为: FCC高熵合金较BCC高熵合金强度低、塑性好^[35];多 相高熵合金是提高强度与延展性协同作用的有效途 径^[36]。FCC与BCC高熵合金变形过程中均以位错运动 机制为主,而FCC高熵合金则更容易产生孪晶,应变硬 化能力较强;多相高熵合金在变形过程中,较软的FCC 相与较硬的BCC相或析出强化相协同应对变形^[32]。

1.1 高熵合金动态力学行为研究实验方法

研究人员主要使用分离式霍普金森拉/压杆实验 装置测试高熵合金的动态力学性能,它可实现恒应变 速率加载,并巧妙地解耦应力波和应变速率效应,能 较好地观测和分析材料变形过程。由于分离式霍普 金森拉杆与压杆实验原理相近,故本文主要对分离式 霍普金森压杆进行介绍,其示意图如图1^[37]所示。它 主要由撞击杆、入射杆、透射杆和信息采集与处理系 统组成,试件被粘接在入射杆与透射杆之间,通过调 节气压大小控制撞击杆以一定的速度撞击入射杆产 生应力波,当应力脉冲沿着入射杆到达试样时,一部 分以反射波的形式反射回入射杆,另一部分形成透射 波进入透射杆中^[37]。应变片记录了应力波的传播过 程,应变速率έ、应变ε和应力σ由一维应力波理论公式 (式(1)~(3))求取^[38]。

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = -\frac{2C_{\rm b}}{L_{\rm s}} \boldsymbol{\varepsilon}_{\rm r}(t) \tag{1}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = -\frac{2C_{\rm b}}{L_{\rm s}} \int_0^t \boldsymbol{\varepsilon}_{\rm r}(t) \mathrm{d}t \tag{2}$$

$$\sigma = \frac{A_{\rm b} E_{\rm b}}{A_{\rm s}} \varepsilon_{\rm t}(t) \tag{3}$$

式中:C_b为压杆中弹性纵波传播速度;L_s为试样的长度;ε_r为反射脉冲应变;A_b为压杆截面积;A_s为试样截面积;E_b为杆的杨氏弹性模量;ε_r为透射脉冲应变。

除了霍普金森杆实验,也有研究人员采用其他实 验方法来研究高熵合金在冲击加载下的特性,如弹道 实验和轻气炮实验等^[25,39]。与霍普金森杆实验不同, 这两种实验方法加载过程应变速率更高,通过撞击过 程中产生的气压或火光大小及撞击后试样弹丸/靶板 的破坏情况等对高熵合金的冲击行为做出评价,主要 研究高熵合金的冲击释能特性。

59

表1 部分高熵合金在准静态和动态载荷下的力学性能对比

Table 1 Comparison of mechanical properties of some high-

entropy alloys under quasi-static and dynamic loads

TT' 1 . 11	Quasi-static condition			Dynamic condition			D (
High-entropy alloy	$\sigma_{ m s}/{ m MPa}$	$\sigma_{\rm b}/{ m MPa}$	$\epsilon/\%$	$\sigma_{\rm s}/{\rm MPa}$	$\sigma_{ m b}/{ m MPa}$	$\epsilon/\%$	Reference
NbZrTiTa	1085	1116	13.5	1458	1517	34.5	[20]
WFeNiMo	1000	1674	31	1200	1900	28	[21]
AlCoCrFeNi	1400	3020	33	1980	3600	30	[22]
CrMnFeCoNi	399	1042	34	472	1586	57	[23]
HfZrTiTa _{0.53}	774	1300	13.5	1388	1570	12.1	[24]
$V_{10}Cr_{10}Fe_{45}Co_{30}Ni_5$	257	645	60.2	520	1028	55.4	[25]
$Fe_{40}Mn_{20}Cr_{20}Ni_{20}$	398	679		743	1412		[26]
HfNbZrTi	780			1380			[27]
HfZrTiTa _{0.16}	1175			1433			[28]
Al _{0.1} CoCrFeNi	298			467			[29]
Al _{0.3} CoCrFeNi	216			503			[30]
Al _{0.6} CoCrFeNi	594			997			[31]
Al _{0.4} FeMnCrCoNi	248			434			[32]
Al _{0.6} FeMnCrCoNi	350			469			[32]
Al _{0.3} CoCrFeNiTi _{0.3}	810			1181			[33]
TiZrHfNbTaMo _{0.25}	1082			1604			[34]
TiZrHfNbTaMo _{0.5}	1308			1846			[34]
TiZrHfNbTaMo _{0.75}	1372			1870			[34]



图1 分离式霍普金森压杆示意图[37]

Fig. 1 Schematic diagram of split Hopkinson pressure bar^[37]

1.2 FCC结构高熵合金动态力学行为

FCC结构高熵合金大多由Co,Cr,Ni,Fe,Mn,Al 等元素构成,FCC结构较低的层错能(stacking fault energy,SFE)^[40]特点利于变形孪晶产生,因此,该类高 熵合金的变形机制大多为位错滑移与孪生混合,从而 产生较强的塑韧性与应变硬化能力,此特性在低温下 会更加凸显^[30]。

1.2.1 FCC结构高熵合金动态载荷下孪晶变形机制

FCC结构高熵合金较低的SFE利于在变形中产 生孪晶,同时应变速率和温度等外部条件对孪晶形成 也有所影响,而孪晶对合金性能的改善具有至关重要 的作用。Qiao等^[23]对动态拉伸载荷下的CrMnFe-CoNi HEAs研究发现,试样的孪晶体积分数约为准静 态拉伸试样的6倍,从而在动态拉伸试样的流变应力 强化中较准静态拉伸试样中贡献更多。合金在准静态拉伸条件下,屈服应力、真极限应力和应变分别为 399,1042 MPa和0.34,动态拉伸载荷下的对应值则 为472,1586 MPa和0.57,其工程及真应力-应变曲线 如图 $2^{[23]}$ 所示。Jiang 等^[29]采用带有低温系统和高速 摄像机的霍普金森杆系统,在 298 K和77 K下对 Al_{0.1}CoCrFeNi HEAs进行动态压缩实验。结果表明, 随着温度从 298 K降至77 K,高应变速率和低温促进 形成丰富的纳米级孪晶,显著提高材料的应变硬化能 力。Kumar 等^[41]对 Al_{0.1}CrFeCoNi HEAs 在不同应变 速率下的微观组织进行观察,发现高应变速率下较准 静态载荷下孪晶与位错交互作用更加强烈,提高了合 金的应变硬化率。Jiang 等^[42]发现在 3×10³ s⁻¹应变速 率下 Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ HEAs 中产生块状变形孪



图 2 5×10⁻⁴ s⁻¹和7×10³ s⁻¹应变速率下 CrMnFeCoNi高熵合金的工程(a)和真应力-应变(b)曲线^[23] Fig. 2 Engineering(a) and true stress-strain(b) curves of CrMnFeCoNi HEAs in different strain rates of 5×10⁻⁴ s⁻¹ and 7×10³ s^{-1[23]}

晶,明显促进了合金的应变硬化效应,并与Lomer-Cottrell位错锁一起显著消除了热软化和绝热剪切局 部化的影响。

此外,孪晶还通过霍尔-佩奇效应对高熵合金的变 形产生一定影响。马胜国等^[22]发现极低的 SFE 促使 CoCrFeNi HEAs 在准静态和动态条件下均表现出显 著的 TWIP效应,但动态条件下孪晶更多,甚至会诱发 二次孪晶的出现,加剧孪晶与位错的相互作用,带来 明显的强化效应,同时产生动态霍尔-佩奇效应。He 等^[43]研究发现 FeCoNiCrMn HEAs 在动态载荷下仍然 存在霍尔-佩奇效应,并认为在晶粒尺寸更细的材料 中,晶界面积的增加可以进一步促进孪晶形成或层错 形核。

1.2.2 FCC结构高熵合金动态载荷下非晶化变形 机制

在冲击压缩期间,固态非晶化是非金属材料中的 常见现象,而金属和类金属冲击诱导非晶化不像非金 属中那样容易^[44],但在高熵合金中,非晶化是除位错、 孪晶等变形机制之外的另一变形特征,特别是在高应 变速率下,它可以有效吸收冲击应变能,提高冲击穿 透的极限承载能力。Jian等^[44]利用分子动力学发现在 超过一定应变速率后,CoCrNi MEAs会产生非晶化。 在 800 m/s的低冲击速度下,材料变形机制中位错滑 移和孪晶占主导地位,不发生非晶化;但随着冲击速 度的提高,变形机制转变为固态非晶化。在超高冲击 速度下,材料会发生广泛的非晶化,从而消除了层裂 强度的各向异性,但非晶化也会使材料的层裂强度有 所降低。

1.2.3 FCC结构高熵合金动态载荷下绝热剪切变形 机制

除以上变形机制外,FCC高熵合金在高应变速率 下还会出现绝热剪切效应,对合金性能产生不利影

响。Park 等^[45]研究发现 CoCrFeMnNi HEAs 在高应 变速率下不只出现了更多的孪晶,还出现了绝热剪切 带,此时动态压缩变形是位错和孪晶硬化与热软化之 间的竞争。黄小霞等^[46]和Li等^[47]在动态载荷下的 CrMnFeCoNi HEAs 帽状试样中发现了绝热剪切带, 并且发现在剪切带边界处,位错胞和孪晶沿剪切方向 高度拉长;在剪切带中心,形成了超细等轴晶粒和纳 米孪晶。Li等认为此现象可由旋转动态再结晶机制 来解释,他们还发现,由于合金具有较高的抗剪切局 部化能力,从而导致绝热剪切带的形成需要施加较大 的剪切应变。Li等^[30]在Al_{0.3}CoCrFeNi HEAs帽状试 样的绝热剪切带内广泛观察到动态再结晶,在帽状试 样的剪切区中却没有观察到,表明合金在动态载荷下 继续硬化,而不是通过再结晶软化。Hasan等^[48]研究 发现 CrMnFeCoNi HEAs 的元素偏析使材料中软硬区 域交替,能有效阻碍绝热剪切带传播,提高材料的韧 性。Li等^[49]制备了Co_{11.3}Cr_{20.4}Fe_{22.6}Mn_{21.8}Ni_{23.9} HEAs, 并利用高速成像技术结合数字图像相关(digital image correlation, DIC)法证实变形带的形成于屈服前 就已开始,这对理解合金屈服前硬化行为至关重要。

1.3 BCC结构高熵合金动态力学行为

对FCC结构高熵合金动态力学行为进行研究的同时,BCC结构高熵合金动态力学行为的研究也逐渐增多,研究对象目前主要可分为Al₄CoCrFeNi系高熵合金与难熔高熵合金两大类。Al₄CoCrFeNi系高熵合金的相组成主要与Al含量有关;难熔高熵合金的组成元素主要为Nb,Zr,Ti,Ta,Mo,Hf,W等,Sen-kov等^[50]统计了150余种难熔高熵合金的相结构,发现约有80余种为单相BCC结构。部分难熔高熵合金体系及其相组成如表2^[50-63]所示。以下将从Al₄CoCrFeNi系高熵合金与难熔高熵合金两方面进行阐述。

Material

MoNbTaW

HfNbTaTiZr HfNbTiZr

HfZrTiTa

CrNbTiZr

HfZrTiTa_{0.4}

CrMoNbTaWV

CrHfNbTiZr

CrTaVW

MoNbTaTiZr

NbTiVZr

AlNbTiV

AlNbTaTiV

AlMoNbTiV

AlCrMoTiW

	表2 难熔高	熵合金相组成		
Table 2	Phase composition of	of refractory high-entropy	alloys	
structure	Reference	Material	Phase structure	Reference
	[50]	NbTaTiWV	BCC	[51]
	[52]	HfNbTaZr	BCC	[53]
	[54]	MoNbTiV	BCC	[55]

1.3.1 Al_xCoCrFeNi系高熵合金动态力学行为

Phase : BCC

BCC

BCC

BCC

BCC

BCC+HCP

BCC+Laves

BCC+Laves

BCC+Laves

[56]

[56]

[58]

[60]

[61]

[61]

目前,关于 Al_xCoCrFeNi 系高熵合金动态力学 行为的研究报道较少,但从已有报道中可以总结出, Al_xCoCrFeNi 系高熵合金中 BCC 相的体积分数随着 Al含量的增加而增大^[22]。而且加入其他元素后,也有 类 似表现,Cao 等^[32]和 He 等^[64]对 Al_xCoCrFeMnNi HEAs 的研究表明,随着 Al含量增加,合金由 FCC 结 构逐渐转变为 FCC+BCC 双相结构并最终转变为 BCC 结构。Yeh 等^[9]研究发现 Al_xCoCrCuFeNi HEAs 随着 Al含量的增加,由单相 FCC 结构向单相 BCC 结 构转变。

作为BCC结构高熵合金,AlCoCrFeNi HEAs在 动态载荷下力学性能与FCC高熵合金类似的是都具 有正应变速率效应,不同的是具有更高的强度、更密 集的位错和更少的孪晶及其相互作用更剧烈。王璐 等^[37]研究发现 AlCoCrFeNi HEAs 在应变速率为 2.53×10³ s⁻¹时,其压缩断裂强度和断裂应变分别为 2618 MPa和34%,较准静态载荷下提升较多,表现出 明显的正应变速率效应,与FCC高熵合金类似;不同 的是 AlCoCrFeNi HEAs 在两种压缩载荷下的变形机 制均为位错滑移,强度提高主要缘于较高的位错密度 及位错间的相互作用加剧。马胜国等[22]对不同应变 速率下CoCrFeNiAl, HEAs进行研究发现,在高应变 速率下,位错运动速度加快,诱发位错增殖塞积,形成 高密度位错群,显著提高了合金强度。对合金断口特 征研究发现,合金在不同应变速率下都呈现韧脆混合 的准解理特征,局部有少量韧窝产生,但相比FCC高 熵合金数量较少;动态载荷下,合金断裂面处还出现 了鱼鳞状的重熔现象,黄海等^[65]在动态压缩载荷下的 AZ61镁合金断裂试样中也观察到了这一现象。

1.3.2 难熔高熵合金动态力学行为

难熔高熵合金因具有耐高温特性可作为高温结构材料应用于航空航天及核能领域^[66];因具有耐冲

击、高强度和结构释能特性可在国防领域得到应用, 其价值潜力明显可见。

BCC+Laves

BCC+HCP

BCC

BCC

BCC

BCC

[57]

[58]

[59]

[55]

[62]

[63]

在动态载荷下,难熔高熵合金拥有优异的力学性 能,位错运动是其主要的强化机制,绝热剪切效应对 合金性能起消极作用。张硕^[34]研究了在TiZrHfNbTa 中添加不同含量 Mo后的动态力学行为,结果发现,随 着 Mo含量和应变速率的提高,合金的屈服强度也随 之提高。TiZrHfNbTaMo_x(x=0.25,0.5,0.75)系列 HEAs 动态载荷下的高强度主要来源于:高应变速率 下需要更高的外加应力激活位错运动;在位错运动速 度接近横波速度的情况下,合金黏度增加,提高了位 错运动的临界应力;局部弹性应力场与位错应力场的 相互作用阻碍位错的运动。同时,合金在高应变速率 下也产生了绝热剪切效应,并与加工硬化产生对抗。 Ren 等^[67]对 TiZrNbV HEAs 进行研究发现,合金表现 出正应变速率效应,而且由于合金的低热导率,绝热 剪切带更容易产生,并且可能是动态载荷下导致合金 应力崩溃和脆性断裂的重要因素。最近,Song等^[27]通 过带有同步高速红外热探测器的霍普金森压杆实验 系统与数值模拟相结合的方法,研究了高熵合金Hf-NbZrTi帽状试样中绝热剪切带的形成机制。结合实 验观察和数值模拟结果,发现应变软化和热软化不能 解释帽状试样中如此严重的软化响应与如此早期的 绝热剪切带形成,表明在绝热剪切带形成过程中损伤 软化应起主导作用,而热软化则起次要作用。早在 2008年Rittel等^[68]在对Ti6Al4V合金试样动态再结晶 纳米晶粒的观察中就提出,绝热剪切破坏不仅是一种 机械不稳定,而且是在任何热软化之前导致局部材料 软化的强烈微观结构演变的结果。

由以上分析可知,绝热剪切带的存在限制了难熔 高熵合金的性能提升,于是有研究人员通过在合金中 引入相变诱导塑性(TRIP)效应等手段来应对此困境。 王睿鑫^[20]在制备 NbZrTiTa HEAs 时通过增大电弧熔 炼的熄弧电流,提高了过冷度和冷却速率,使其处于 带有大量位错的热力学亚稳态,以期产生TRIP效应。 对其力学性能测试得出合金呈现正应变速率效应,并 认为TRIP效应提高了合金的塑性,并有效削弱了绝 热剪切带的影响。Huang等^[69]设计了一种亚稳(Ti-ZrHf)₈₇Ta₁₃HEAs,在对其进行研究时发现了马氏体 孪晶转变机制,该机制可显著提高加工硬化能力并有 力对抗绝热剪切效应,同时获得大均匀延性和高强 度。与常规TRIP和TWIP塑性强化机制不同,该机 制结合了二者的最佳特性,显著缓解了在BCC结构合 金中普遍观察到的强度-延性制衡情况。他们还提出 了激活该机制的合金开发准则,对开发性能优异的新 型体心立方合金具有重要意义。

此外,温度对难熔高熵合金的动态力学行为也具 有较大影响。Cao等^[70]研究了温度和应变速率对 Ti2gZr24Nb23Hf24高熵合金力学行为的影响。结果表 明,合金的屈服应力随应变速率的增加而显著增大; 并且流变应力呈现从应变软化到应变硬化的趋势,特 别是在相对较低的温度下。Hu 等[71]对 TaNbHfZrTi HEAs进行研究发现,在室温下动态(0.4×10³~2.6× 10³ s⁻¹)压缩期间,合金的流变应力变化不大,原因可 能是当前动态下的应变率变化太小,无法加强黏性阻 力效应并进一步影响流变应力。然而,由于黏性阻力 的影响随着温度的升高而增加,在673K动态压缩下 合金表现出显著的应变速率敏感性。另外,无论是在 室温还是高温下,合金在高应变速率下都出现了变形 带,却没有观察到孪晶。Dirras等^[72]研究发现TiHfZr-TaNb高熵合金在4.7×10³ s⁻¹应变速率下不只出现 了绝热剪切带,还出现了孪晶,说明应变速率的提高 对难熔高熵合金孪晶的形成具有促进作用。

1.4 多相结构高熵合金动态力学行为

在高熵合金动态力学行为研究的过程中,单相结构往往不能获得很好的强度-塑性匹配,因此研究人员希望通过在合金中形成多相结构,在保持一定塑性的情况下提高强度。

1.4.1 FCC+BCC双相结构高熵合金动态力学行为

FCC+BCC 双相结构高熵合金在动态载荷下的 性能表现与单相高熵合金类似,但此时研究人员更关 注热激活效应和声子阻力的影响。马胜国等^[22]和 Wang等^[31]对Al_{0.6}CoCrFeNi HEAs进行研究,结果发 现合金表现出正应变速率效应,在4×10³ s⁻¹时极限断 裂应变接近40%。合金动态变形时FCC相为位错滑 移与变形孪晶共同作用,表现出一定的TWIP效应,而 BCC相则以位错滑移为主。此外,Wang等^[31]还发现 合金在高应变速率下的应变速率敏感性比静态下高 出很多,如图3所示,解释为高应变速率下,热激活效 应减弱,导致更高的外部应力和应变速率敏感性。 Zhang等^[73]对AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}NiTi_{0.5}进行研究获得同样 发现,并认为热激活效应在低应变速率下起主要作 用,在高应变速率下则主要与不可忽略的声子阻力有 关。Cao等^[32]对Al_{0.6}FeMnCoCrNi HEAs进行动态拉 伸实验,测得屈服应力和应变速率敏感指数从准静 态条件下的350 MPa和0.018增加到动态条件下的 469 MPa和0.024。他们认为合金强度提高主要来自 动态条件下热激活效率降低和黏滞声子对位错滑移 的阻力等。



Fig. 3 Yield strength of $Al_{0.6}$ CoCrFeNi HEAs varies with strain rate in two different regions^[31]

1.4.2 第二相析出强化 FCC/BCC 结构高熵合金动态力学行为

第二相析出强化高熵合金的动态力学性能较准 静态载荷下有所提高,且析出相起到一定的强化作 用。Li等^[74]利用霍普金森压杆研究了CoCrNiMo, (x=0,0.1,0.2) HEAs 在高应变速率下的动态响应, 发现随着 Mo含量从 0 增加到 0.2, 屈服强度从大约 450 MPa 增加到大约 800 MPa。其中 Moo2 在动态载 荷下的强度增量受益于固溶 Mo引起的固溶硬化效 应以及过饱和Mo引起的σ相沉淀硬化。同时,固溶 Mo使 Mo_{0.2}的 SFE 维持在较低水平,利于孪晶形成; 过饱和 Mo引入了高能界面区,有助于形成滑移带、 微带和纳米孪晶,提高了合金的应变硬化能力。但 同时丰富的微带也是Mon。中容易出现微裂纹的原 因。Zhong 等^[33]发现 Al_{0.3}CoCrFeNiTi_{0.3} HEAs 主要 由 FCC 相和少量 BCC/B2 相组成,其屈服强度从应 变速率为10⁻³ s⁻¹的810 MPa提升到4.7×10³ s⁻¹的 1181 MPa。动态载荷下,层错网络和固定 Lomer-Cottrell 位错锁的密度更大,并认为动态 Hall-Petch 和微带诱导塑性效应可能是获得优异动态压缩性

能的原因。

1.4.3 HCP+FCC/BCC双相高熵合金动态力学行为

HCP+FCC/BCC 双相高熵合金在拥有较高强度 的同时保持了一定的塑性。曹承明[75]设计出一种亚 稳态双相(HCP+FCC)Fe45Mn25Cr15Co15 HEAs,并研 究了其动态强韧机制:合金强度大幅度提高主要来自 固溶强化和相界面密度的增加;FCC相转化为HCP 相产生的相变诱导塑性和位移塑性则使合金塑性保 持较高水平。张周然^[28]制备的HfZrTiTa, HEAs中, Ta_{0.16}和Ta_{0.33}由HCP+BCC双相组成。在对Ta_{0.16}和 Ta0.33的动态测试中, Ta0.16具有较高的强度与良好的 塑性,Ta0.33则表现较差。Ta0.16的屈服强度从准静态 载荷下的1175 MPa增加到动态载荷下的1433 MPa, 而断裂变形率一直保持在10%~11%左右,提高强度 的同时很好地兼顾到了塑性。研究人员还对此类双 相结构高熵合金的层裂特征进行了研究。Yang等^[76] 制备了双相(HCP+FCC)Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ HEAs,并 利用单级轻气枪和多普勒探针系统(doppler pin system, DPS)研究了微结构对合金层裂演化的影响。结 果表明,孔洞没有在马氏体(M)/基体界面和M聚集 区处形核,而是在基体相内形核,主要原因是这两部 分的残余压应力对微裂纹具有闭合作用,阻碍了裂纹 的传播延伸,而且基体中的孔洞形核一般优先在高角 度晶界的三联点和相邻晶粒的晶界处形核。

2 高熵合金释能特性

结构释能材料(energetic structural materials, ESMs)是指将一种或多种金属以一定的工艺方法组 成具有优异力学性能的多功能反应材料^[77-78]。它具有 高密度、高能量密度和低灵敏度等特性,既能作为结 构材料进行承载,又能作为释能材料在高速撞击和侵 彻目标时释放大量化学能^[78],对目标产生燃爆毁伤, 从而获得高效损伤能力。结构释能材料能量结构一 体化的特点有望提升弹药综合毁伤能力,但目前的材 料无法较好地兼具这两个特性,迫切需要开发出综合 性能更加优异的合金材料。高熵合金的出现给结构 释能材料的设计开发提供了一个新方向。高熵合金 具有高强度和耐高温性等优异性能,使研究人员关注 到高熵合金在结构释能材料领域将发挥巨大潜力。

结构释能材料的冲击能量释放特性一般采用较 为成熟可行的弹道实验进行测试^[67],如图4所示,实验 装置主要是一个密封的圆柱形腔室,其一侧由薄铝板 覆盖;容器内有一个硬砧板,压力传感器位于腔室壁 上。样本由4.5 mm口径的气枪发射,用靶破裂法测 量试样的入射速度,在穿透腔室的薄板目标后,试样 撞击硬砧板产生反应并释放一定压力,此时测量腔室 内的准静态压力,便可以估算结构释能材料的能量释 放特性。



图 4 直接弹道实验装置^[67] Fig. 4 Direct ballistic test apparatus^[67]

高速撞击下,合金变形速率极高,不可避免会导 致绝热剪切带的产生;并且释放大量能量,断裂表面 温度急剧升高。2017年,Zhang等^[24]首次对难熔高熵 合金的结构释能特性进行了研究。通过对HfZr-TiTa_{0.53} HEAs的能量释放特性进行研究,发现合金在 具有高强度的同时保持一定塑性;并且能量释放性 好,如图5所示,高速撞击后,HfZrTiTa_{0.53}高能弹丸被 引爆,并与空气发生反应,释放出大量能量。但绝热 剪切带导致在高速撞击后材料的破碎率较低,影响材 料的释能效果。Ren等^[67]对TiZrNbV HEAs冲击能量 释放特性进行了研究。结果表明,材料冲击断裂为绝 热剪切引起的脆性断裂,断裂面出现熔融,说明断裂 面温度较高;碎片表面氧含量很高,表明材料与氧气 发生了剧烈的金属氧化反应。随着冲击速度的提高, 化学能量释放效果也越好。

为了提高高熵合金的侵彻能力,研究人员主要通 过提高其破碎率和自锐能力来实现。王睿鑫^[20]为了 提升 NbZrTiTa HEAs 的塑性和材料破碎率,通过改



图 5 857 $m \cdot s^{-1}(a)$ 和 600 $m \cdot s^{-1}(b)$ 速度下爆燃过程的高速视频图像^[24] Fig. 5 High-speed video frames of deflagration process at the speed of 857 $m \cdot s^{-1}(a)$ and 600 $m \cdot s^{-1}(b)^{[24]}$

变制备工艺,使合金处于带有大量位错的热力学亚稳态。随后对合金的释能特性进行测试,结果显示合金在变形过程中产生了TRIP效应,展现出高强度和良好的塑性,并且提高了绝热剪切带产生的应变速率阈值,从而实现了高破碎率,提升了合金的侵彻破坏能力。Liu等^[21]开发了一种新的具有优异自锐能力的化学无序多相WFeNiMo HEAs,并对其侵彻性能进行了研究。结果表明,WFeNiMo HEAs具有优异的强度与塑性,在高速侵彻过程中,释放大量能量的同时,出现动态再软化现象,从而产生自锐化行为,增强了其侵彻性能。

不同元素构成的合金一般表现出不同的性能,有 研究人员对比分析了不同元素构成高熵合金的释能 特性。侯先苇等^[79]采用直径14.5 mm的弹道枪发 射装置和准密闭实验容器系统对FeNiMoW和 FeNiCoCr两种高熵合金在不同速度冲击下的释能效 应与侵彻多层目标的毁伤特性进行研究。结果表明, FeNiMoW,FeNiCoCr两种高熵合金破片分别在1356 m/s和1217 m/s冲击速度下出现能量释放现象,并且 随着速度的增加,破片冲击释能反应加剧。还有研究 人员将高熵合金与传统合金进行对比,陈海华等^[80]通 过弹道实验发现在同样的撞击速度下,WFeNiMo HEAs侵彻靶板消耗的能量低于钨合金,具有更强的 侵彻穿透能力。

以上弹道实验多被用来研究合金的侵彻能力和 能量释放特性,轻气炮则多被用来研究合金的层裂性 能。王海民等^[39]采用一级轻气炮对两种预处理下的 Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ HEAs 进行冲击加载实验,探究了合 金的初期层裂特征,发现与静态加载不同,动态载荷 下孔洞的形核受孪晶界阻碍,微裂纹的延伸受马氏体 限制,因此含有较多马氏体的热轧退火试样比冷轧退火 试样具有更小的损伤程度和更高的层裂强度。Hawkins 等^[81]使用单级轻气炮对FeCrMnNi HEAs的层裂强度 进行测试,发现合金经历了脆性层裂破坏,并且指出 该材料中冲击速度和层裂强度的散射归因于该材料 中存在铁素体相。

3 高熵合金的动态本构模型与应用

经典 Johnson-Cook(J-C)模型作为一种唯象经验 黏塑性本构模型,因其能较好地描述金属材料的加工 硬化、应变速率和热软化效应,被广泛用于描述合金 动态载荷下的力学行为[26],并具有一定预测作用。本 文总结了动态载荷下采用J-C本构模型的高熵合金, 如表 3^[22,26-27,31-33,47,67,70,73,82-83]所示。高应变速率下还容 易引起绝热温升现象,将其考虑进J-C本构模型进行 修正,可以明显地提高实验值与模拟值的吻合度。 Wang 等^[26]建立了 Fe₄₀Mn₂₀Cr₂₀Ni₂₀ HEAs 的 J-C 本构 模型,其预测的流变应力与实验结果吻合良好。王璐 等^[37]利用J-C本构模型对高应变速率下CoCrFeNiAl, 系HEAs的应力-应变曲线进行拟合,较好地预测了合 金的动态流变行为。Park等[45]利用修正热软化项后 的 J-C本构模型对高应变速率下 CoCrFeMnNi HEAs 的应力-应变曲线进行了拟合,取得了较好的拟合结 果,如图6所示。张硕^[34]利用J-C本构模型对TiZrHf-NbTaMo,系高熵合金的动态流变行为进行描述,模型 涵盖应变硬化、应变速率硬化和热软化的影响,更好 地预测了合金在动态冲击下的流变应力。

Zerilli-Armstrong(Z-A)半经验模型是一种基于 位错热激活的物理本构模型,具有深刻的物理意义, 它从热力学角度出发,系统地将屈服强度的贡献分为 热应力和非热应力两部分^[84]。张硕^[34]根据TiZrHf-

表3 采用J-C本构模型的高熵合金

Table 3 A summary of high-entropy alloys by using J-C

constitutive model					
Material	Reference				
TiZrNbV	[67]				
HfNbZrTi	[27]				
TaNbHfZrTi	[70]				
AlCrCuFeNi ₂	[82]				
CoCrFeMnNi	[47]				
Al _{0.6} CoCrFeNi	[31]				
$Fe_{40}Mn_{20}Cr_{20}Ni_{20}$	[26]				
$AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}NiTi_{0.5}$	[73]				
Al _{0.3} CoCrFeNiTi _{0.3}	[33]				
$CoCrFeNiAl_x(x=0,0.6,1)$	[22]				
$Al_xCrMnFeCoNi(x=0,0.4,0.6)$	[32]				
$TiZrHfNbTaMo_x(x=0.25, 0.5, 0.75)$	[83]				





NbTa难熔高熵合金准静态的屈服强度值对非热应力 部分进行适当调整,对比了宽应变速率下Z-A半经验 方程拟合曲线与实验所得的屈服强度,结果表明拟合 曲线与实验值吻合度较高,可以很好地预测TiZrHf-NbTa HEAs在宽应变速率范围内的屈服强度。

此外,研究人员还通过其他本构模型和模拟计算 方法来研究高熵合金的动态性能。Zhang等^[85]利用泰 勒硬化模型建立了NiCoCrFe HEAs的本构模型。该 模型与实验结果吻合较好,预测了准静态和动态拉伸 下位错恢复因子和位错密度随应变的演化过程。Qiao 等^[23]利用位错和孪晶演化的热黏塑性本构模型来描 述CrMnFeCoNi HEAs的动态力学行为。本构模型的 拟合结果与实验结果一致,并且表明合金在动态拉伸 下的强度提高主要是由伴随高位错密度和来自孪晶 的强位错运动阻力的位错森林硬化提供的。Jo等^[25] 利用密度泛函理论证实了亚稳VCrFeCoNi HEAs在 动态拉伸下的马氏体相变温度依赖性,并表明BCC和 HCP相的能量稳定性随温度下降而提高,而且体心立 方马氏体的形核位置从变形孪晶转变为HCP马氏体。 Tang等^[86]使用分子动力学研究了CrMnFeCoNi和 CrFeCoNi两种高熵合金的弹道抵抗能力,并阐明了潜 在机制。结果表明,两种合金的抗冲击性能主要得益 于较高应变率下产生的更活跃的位错而非孪晶,同时 非晶化也有助于冲击能量吸收。但更强的原子键合 和更高的位错密度使CrFeCoNiHEAs更容易发生应 变硬化,具有更高的韧性以抵抗高速变形;而较弱的 原子键合和更容易发生的位错缠结,使CrMnFeCoNi HEAs在弹道冲击下抵抗能力较差。

4 结束语

本文主要从高熵合金不同相结构的动态力学行 为、释能特性和本构模型三方面对高熵合金的动态力 学行为进行了综述,大量研究表明高熵合金的动态力 学行为与准静态下的有所差异,力学性能更优异,释 能特性表现良好,这让其在动态冲击载荷的服役环境 下具有突出优势;本构模型的加入,也使高熵合金动 态力学行为的研究更加全面。但是,在动态力学性 能、抗绝热剪切性能、冲击释能特性、本构模型及模拟 计算等方面还存在诸多问题,亟待后续加强研究,进 而推动高熵合金在实际工程中的应用进程。

4.1 FCC结构高熵合金

FCC结构高熵合金强度相对较低,应变硬化能力 较强,要想提高其动态力学性能,首先可以改变元素 组成,其次可以采用粉末冶金法进行制备以提高其强 度,还可以通过改变制备工艺、减小晶粒尺寸和创造 低温环境来促进孪晶的形成,进一步提高加工硬化能 力,同时提高抗剪切局部化能力。

4.2 BCC结构高熵合金

BCC结构高熵合金强度较高,但塑性和应变硬化 能力较差,主要以难熔高熵合金为主。其在动态载荷 下变形时不易产生孪晶,位错运动剧烈,塞积严重以 及导热性较差,容易产生绝热剪切效应。研究人员主 要通过设计制备亚稳态高熵合金,使其在变形时产生 相变诱导塑性效应来有效改善合金强度-塑性制衡问 题。同时还可以尽量创造低温变形环境,对孪晶产生 具有促进作用,并抑制绝热剪切带的形成。

4.3 多相结构高熵合金

多相结构高熵合金的设计理念参考了传统合金, 希望通过增加其他相结构以使合金获得更好的强度-塑性表现,而且大量研究表明引入其他相结构后,合 金的性能有所提升,目前存在的主要问题是如何通过 改变合金成分或者制备工艺对合金的相组成及分布 进行较为精准的调控,从而更好地适配不同的服役 环境。

4.4 高熵合金释能特性

高熵合金的冲击释能特性表现出巨大的研究价 值与潜力,但目前该方面的研究报道较少,作用机理 研究较浅显,主要受限于实验条件较难实现;而且实 验测试获取的数据有限且质量不高;对冲击作用过程 的观测与表征难度较大,从而进一步加大了实验难 度。在提升高熵合金冲击性能方面,目前主要努力方 向为提高其破碎率和自锐化能力,以提高其侵彻破坏 能力。

4.5 动态本构模型的应用

目前,研究人员广泛使用的本构模型为J-C本构 模型,而且已被证明其模拟的流变应力结果与实验结 果具有良好的吻合度,并有一定预测能力,但是其精 度与使用范围还有提升空间。同时适当增加Z-A模 型及模拟计算方法的使用,开发更多的本构模型,以 期对高熵合金动态力学行为做出更加全面的研究。

参考文献

- [1] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5):299-303.
- [2] SHUN T T, HUNG C H, LEE C F. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 493(1):105-109.
- [3] ZHANG L S, MA G L, FU L C, et al. Recent progress in highentropy alloys [J]. Advanced Materials Research, 2013, 631/632 (6): 227-232.
- [4] 高炜,余竹焕,阎亚雯,等. Cr对FeCoNiAlCr_x高熵合金组织与力 学性能的影响[J]. 材料工程,2023,51(2):91-97.
 GAOW,YUZH,YANYW,et al. Effect of Cr on microstructure and mechanical properties of FeCoNiAlCr_x high entropy alloys
 [J]. Journal of Materials Engineering, 2023,51(2):91-97.
- [5] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122 (1): 448-511.
- [6] ROGAL Ł, CZERWINSKI F, JOCHYM P T, et al. Microstructure and mechanical properties of the novel Hf₂₅Sc₂₅Ti₂₅Zr₂₅ equiatomic alloy with hexagonal solid solutions [J]. Materials & Design,2016,92:8-17.
- [7] SHI Y Z, YANG B, XIE X, et al. Corrosion of Al_xCoCrFeNi highentropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior[J]. Corrosion Science, 2017, 119:33-45.
- [8] SHI Y Z, YANG B, LIAW P K. Corrosion resistant high-entropy alloys: a review[J]. Metals, 2017, 7(2):43.
- [9] WU J M, LIN S J, YEH J W, et al. Adhesive wear behavior of

Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content[J]. Wear, 2006, 261(5):513-519.

- [10] HSU C Y, YEH J W, CHEN S K, et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(5):1465-1469.
- [11] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5):698-706.
- [12] WU Z, BEI H, OTTO F, et al. Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multicomponent equiatomic solid solution alloys [J]. Intermetallics, 2014,46:131-140.
- [13] NAGASE T, RACK P D, NOH J H, et al. *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.
- [14] KUMAR N A P K, LI C, LEONARD K J, et al. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation[J]. Acta Materialia, 2016, 113:230-244.
- [15] TANG Z, YUAN T, TSAI C W, et al. Fatigue behavior of a wrought Al_{0.5}CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2015, 99:247-258.
- [16] CHEN Y Y, DUVAL T, HUNG U D, et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2005, 47(9): 2257-2279.
- [17] DENG Y, TASAN C C, PRADEEP K G, et al. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy [J]. Acta Materialia,2015,94:124-133.
- [18] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications
 [J]. Science, 2014, 345(6201):1153-1158.
- [19] 王睿鑫,唐宇,李顺,等.高熵合金动态载荷下变形机制的研究 进展[J].材料导报,2021,35(17):17001-17009.
 WANG R X, TANG Y, LI S, et al. Research progress on deformation mechanisms under dynamic loading of high-entropy alloys
 [J]. Materials Reports,2021,35(17):17001-17009.
- [20] 王睿鑫.NbZrTiTa高熵合金的组织结构演变及结构释能特性研究[D].长沙:国防科技大学,2018.
 WANG R X. Microstructure evolution and energetic structural properties of NbZrTiTa high-entropy alloy[D]. Changsha: National University of Defense Technology,2018.
- [21] LIU X F, TIAN Z L, ZHANG X F, et al. "Self-sharpening" tungsten high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2020, 186: 257-266.
- [22] 马胜国,王志华.CoCrFeNiAl_x系高熵合金的动态力学性能和本 构关系[J]. 爆炸与冲击,2021,41(11):4-14.
 MASG,WANGZH.Dynamic mechanical properties and constitutive relations of CoCrFeNiAl_x high entropy alloys[J]. Explosion and Shock Waves,2021,41(11):4-14.
- [23] QIAO Y, CHEN Y, CAO F H, et al. Dynamic behavior of CrMn-FeCoNi high-entropy alloy in impact tension [J]. International

Journal of Impact Engineering, 2021, 158:104008.

- [24] ZHANG Z R, ZHANG H, TANG Y, et al. Microstructure, mechanical properties and energetic characteristics of a novel highentropy alloy HfZrTiTa_{0.53}[J]. Materials & Design, 2017, 133: 435-443.
- [25] JO Y H, KIM D G, JO M C, et al. Effects of deformation-induced BCC martensitic transformation and twinning on impact toughness and dynamic tensile response in metastable VCrFeCoNi high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785:1056-1067.
- [26] WANG Y Z, JIAO Z M, BIAN G B, et al. Dynamic tension and constitutive model in Fe₄₀Mn₂₀Cr₂₀Ni₂₀ high-entropy alloys with a heterogeneous structure [J]. Materials Science and Engineering: A,2022,839:142837.
- [27] SONG W L, MA Q, ZENG Q, et al. Experimental and numerical study on the dynamic shear banding mechanism of HfNbZrTi high entropy alloy[J]. Science China Technological Sciences, 2022, 65 (8):1808-1818.
- [28] 张周然.HfZrTiTa_x高熵合金含能结构材料的组织结构与力学 性能研究[D].长沙:国防科技大学,2017.
 ZHANG Z R. Microstructure and mechanical properties of HfZr-TiTa_x high-entropy alloys energetic structural materials [D].
 Changsha; National University of Defense Technology,2017.
- [29] JIANG K, REN T F, SHAN G B, et al. Dynamic mechanical responses of the Al_{0.1}CoCrFeNi high entropy alloy at cryogenic temperature [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 797: 140125.
- [30] LI Z, ZHAO S, DIAO H, et al. High-velocity deformation of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy: remarkable resistance to shear failure[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 42742.
- [31] WANG L, QIAO J W, MA S G, et al. Mechanical response and deformation behavior of Al_{0.6}CoCrFeNi high-entropy alloys upon dynamic loading[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 727:208-213.
- [32] CAO C M, TONG W, BUKHARI S H, et al. Dynamic tensile deformation and microstructural evolution of Al_xCrMnFeCoNi highentropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 759:648-654.
- [33] ZHONG X Z, ZHANG Q M, XIE J, et al. Mechanical properties and microstructure of the Al_{0.3}CoCrFeNiTi_{0.3} high entropy alloy under dynamic compression[J]. Materials Science and Engineering:A, 2021,812:141147.
- [34] 张硕.TiZrHfNbTa(Mo,V)_x系难熔高熵合金的设计及室温动态力学行为[D].太原:太原理工大学,2020.
 ZHANG S. Design and dynamic mechanical behavior at room temperature of TiZrHfNbTa(Mo,V)_x refractory high-entropy alloys[D].Taiyuan:Taiyuan University of Technology,2020.
- [35] 陈海华,张先锋,刘闯,等.高熵合金冲击变形行为研究进展[J]. 爆炸与冲击,2021,41(4):30-53.
 CHEN H H, ZHANG X F, LIU C, et al. Research progress on impact deformation behavior of high-entropy alloys[J]. Explosion and Shock Waves,2021,41(4):30-53.
- [36] HU M L, SONG K K, SONG W D. Dynamic mechanical proper-

ties and microstructure evolution of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic highentropy alloy at different temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 892:162097.

- [37] 王璐,马胜国,赵聃,等.AlCoCrFeNi高熵合金在冲击载荷下的 动态力学性能[J]. 热加工工艺,2018,47(24):86-89.
 WANG L, MA S G, ZHAO D, et al. Dynamic mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloys under impact load [J].
 Hot Working Technology,2018,47(24):86-89.
- [38] WANG B F, FU A, HUANG X X, et al. Mechanical properties and microstructure of the CoCrFeMnNi high entropy alloy under high strain rate compression[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(7): 2985-2992.
- [39] 王海民,杨扬.飞片冲击加载下Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀合金的动态损 伤研究[J].矿冶工程,2020,40(3):128-132.
 WANG H M, YANG Y. Dynamic damage evolution in Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ alloy under shock loading of flyer plate[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2020,40(3):128-132.
- [40] GANGIREDDY S, GWALANI B, LIU K M, et al. Microstructures with extraordinary dynamic work hardening and strain rate sensitivity in Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A,2018,734:42-50.
- [41] KUMAR N, YING Q, NIE X, et al. High strain-rate compressive deformation behavior of the Al_{0.1}CrFeCoNi high entropy alloy
 [J]. Materials & Design, 2015, 86:598-602.
- [43] HE J Y, WANG Q, ZHANG H, et al. Dynamic deformation behavior of a face-centered cubic FeCoNiCrMn high-entropy alloy[J]. Science Bulletin, 2018, 63(6): 362-368.
- [44] JIAN W R, XIE Z, XU S, et al. Shock-induced amorphization in medium entropy alloy CoCrNi[J]. Scripta Materialia, 2022, 209: 114379.
- [45] PARK J M, MOON J, BAE J W, et al. Strain rate effects of dynamic compressive deformation on mechanical properties and microstructure of CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 719:155-163.
- [46] 黄小霞,汪冰峰,刘彬.FeCoNiCrMn高熵合金动态力学性能与 微观结构[J].矿冶工程,2018,38(3):136-139.
 HUANG X X, WANG B F, LIU B. Dynamic mechanical properties and microstructure of FeCoNiCrMn high entropy alloy [J].
 Mining and Metallurgical Engineering,2018,38(3):136-139.
- [47] LIZZ, ZHAOS, ALOTAIBISM, et al. Adiabatic shear localization in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 151:424-431.
- [48] HASAN M N, GU J, JIANG S, et al. Effects of elemental segregation on microstructural evolution and local mechanical properties in a dynamically deformed CrMnFeCoNi high entropy alloy [J]. Scripta Materialia, 2021, 190:80-85.
- [49] LI H Y, SHAO C, ORHAN O K, et al. Strain-rate-dependent mechanical behavior of a non-equimolar CoCrFeMnNi high entropy alloy with a segmented coarse grain structure [J]. Materia-

lia,2022,21:101271.

- [50] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9):1758-1765.
- [51] YAO H W, QIAO J W, GAO M C, et al. NbTaV-(Ti, W) refractory high-entropy alloys: experiments and modeling[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 674: 203-211.
- [52] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHf-ZrTi alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(20): 6043-6048.
- [53] MAITI S, STEURER W. Structural-disorder and its effect on mechanical properties in single-phase TaNbHfZr high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2016, 106:87-97.
- [54] WU Y D, CAI Y H, WANG T, et al. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties[J]. Materials Letters, 2014, 130:277-280.
- [55] CHEN S Y, YANG X, DAHMEN K A, et al. Microstructures and crackling noise of Al_xNbTiMoV high entropy alloys[J]. Entropy, 2014, 16(2):870-884.
- [56] HUANG H L, WU Y, HE J Y, et al. Phase-transformation ductilization of brittle high-entropy alloys *via* metastability engineering[J]. Advanced Materials, 2017, 29(30):1701678.
- [57] MÜLLER F, GORR B, CHRIST H J, et al. Effect of microalloying with silicon on high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloy Ta-Mo-Cr-Ti-Al[J]. Materials at High Temperatures, 2018, 35(1/3):168-176.
- [58] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C, et al. Lowdensity, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: microstructure and phase analysis[J]. Acta Materialia, 2013, 61(5):1545-1557.
- [59] YANG X, ZHANG Y, LIAW P K. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl_x high entropy alloys [J]. Procedia Engineering, 2012, 36: 292-298.
- [60] ZHANG B, GAO M C, ZHANG Y, et al. Senary refractory highentropy alloy Cr_xMoNbTaVW[J]. Calphad, 2015, 51: 193-201.
- [61] FAZAKAS É, ZADOROZHNYY V, VARGA L K, et al. Experimental and theoretical study of Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀X₂₀ (X=V or Cr) refractory high-entropy alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 47:131-138.
- [62] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, SALISHCHEV G A, et al. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy [J]. Materials Letters, 2015, 142: 153-155.
- [63] GORR B, AZIM M, CHRIST H J, et al. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624: 270-278.
- [64] HE J Y, LIU W H, WANG H, et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system[J]. Acta Materialia, 2014, 62:105-113.
- [65] 黄海,黄维刚.AZ61 镁合金的动态力学性能与显微分析[J].材
 料工程,2009(11):51-54.
 HUANG H, HUANG W G. Study on dynamic mechanical

properties of magnesium alloy AZ61[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(11):51-54.

- [66] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展[J]. 材料工程,2022,50(3):33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3):33-42.
- [67] REN K R, LIU H, CHEN R, et al. Compression properties and impact energy release characteristics of TiZrNbV high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 827:142074.
- [68] RITTEL D, LANDAU P, VENKERT A. Dynamic recrystallization as a potential cause for adiabatic shear failure[J]. Physical Review Letters, 2008, 101:165501.
- [69] HUANG Y H, GAO J H, VORONTSOV V, et al. Martensitic twinning transformation mechanism in a metastable IVB elementbased body-centered cubic high-entropy alloy with high strength and high work hardening rate[J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2022, 124:217-231.
- [70] CAO T Q, GUO W Q, LU W, et al. Strain rate dependent deformation behavior of BCC-structured Ti₂₉Zr₂₄Nb₂₃Hf₂₄ high entropy alloy at elevated temperatures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 891:161859.
- [71] 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.
- [72] DIRRAS G, COUQUE H, LILENSTEN L, et al. Mechanical behavior and microstructure of Ti₂₀Hf₂₀Zr₂₀Ta₂₀Nb₂₀ high-entropy alloy loaded under quasi-static and dynamic compression conditions [J]. Materials Characterization, 2016, 111:106-113.
- [73] ZHANG T W, JIAO Z M, WANG Z H, et al. Dynamic deformation behaviors and constitutive relations of an AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}NiTi_{0.5} high-entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2017, 136:15-19.
- [74] LI N, CHEN W T, HE J Y, et al. Dynamic deformation behavior and microstructure evolution of CoCrNiMo_x medium entropy alloys
 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 827:142048.
- [75] 曹承明.FeMnCrCo系双相高熵合金力学性能与变形机理研究
 [D]. 合肥:中国科学技术大学,2019.
 CAO C M. Mechanical property and deformation mechanism of FeMnCrCo system dual-phase high entropy alloys [D]. Hefei: University of Science and Technology of China,2019.
- [76] YANG Y, YANG S J, WANG H M. Effects of microstructure on the evolution of dynamic damage of Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 802: 140440.
- [77] ROUSSISLAVA Z. Ab initio studies of equations of state and chemical reactions of reactive structural materials [D]. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 2011.
- [78] ZHANG X F, SHI A S, QIAO L, et al. Experimental study on impact-initiated characters of multifunctional energetic structural materials[J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(8):083508.
- [79] 侯先苇,熊玮,陈海华,等.两种典型高熵合金冲击释能及毁伤 特性研究[J].力学学报,2021,53(9):2528-2540.
HOU X W, XIONG W, CHEN H H, et al. Impact energy release and damage characteristics of two high-entropy alloys[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2021, 53 (9) : 2528-2540.

- [80] 陈海华,张先锋,熊玮,等.WFeNiMo高熵合金动态力学行为及 侵彻性能研究[J].力学学报,2020,52(5):1443-1453. CHEN H H,ZHANG X F,XIONG W, et al. Dynamic mechanical behavior and penetration performance of WFeNiMo highentropy alloy[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics,2020,52(5):1443-1453.
- [81] HAWKINS M C, THOMAS S, HIXSON R S, et al. Dynamic properties of FeCrMnNi, a high entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 840:142906.
- [82] MA S G, JIAO Z M, QIAO J W, et al. Strain rate effects on the dynamic mechanical properties of the AlCrCuFeNi₂ high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 649:35-38.
- [83] ZHANG S, WANG Z, YANG H J, et al. Ultra-high strain-rate strengthening in ductile refractory high entropy alloys upon dynamic loading[J]. Intermetallics, 2020, 121:106699.

- [84] ZERILLI F J, ARMSTRONG R W. Dislocation mechanics based constitutive relations for material dynamics calculations[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61(5):1816-1825.
- [85] ZHANG T W, MA S G, ZHAO D, et al. Simultaneous enhancement of strength and ductility in a NiCoCrFe high-entropy alloy upon dynamic tension: micromechanism and constitutive modeling [J]. International Journal of Plasticity, 2020, 124:226-246.
- [86] TANG Y Q, LI D Y. Dynamic response of high-entropy alloys to ballistic impact[J]. Science Advances, 2022, 8(32):eabp9096.

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1902400);国家自然科学基金项目(92166105);湖南省科技创新计划(2021RC3096) 收稿日期:2022-10-19;修订日期:2023-10-15

通讯作者: 全永刚(1985—), 男, 副教授, 主要从事先进制造、再制造、新 材料及多尺度计算模拟方面的教学与科研工作, 联系地址: 湖南省长沙 市雨花区万家丽南路二段 960号长沙理工大学汽车与机械工程学院 (410114), E-mail: tongyonggang_csust@163. com

(本文责编:寇凤梅)

引用格式:邱贺方,袁晓静,罗伟蓬,等. 增材制造 AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金研究进展[J]. 材料工程,2024,52(1):70-82. QIU Hefang, YUAN Xiaojing, LUO Weipeng, et al. Research progress in additive manufacturing of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):70-82.

增材制造AlCoCrFeNi_{2.1}共晶 高熵合金研究进展

Research progress in additive manufacturing of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic highentropy alloys

> 邱贺方,袁晓静*,罗伟蓬,张 泽,程 晨,崔帆帆 (火箭军工程大学作战保障学院,西安 710000) QIU Hefang,YUAN Xiaojing*,LUO Weipeng, ZHANG Ze,CHENG Chen,CUI Fanfan (College of Combat Assurance,Rocket Engineering University,Xi'an 710000,China)

摘要:AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金具备细小、均匀、规则的片层结构,在较宽的温度(70~1000 K)和成分偏差范围内均具 备良好的组织结构和强塑性兼备的力学性能,因而成为目前研究最为广泛的共晶高熵合金。本文针对增材制造 AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金,综述了不同工艺和工艺参数对该合金的微观组织和力学性能的影响,重点阐述了选区激光 熔化技术制备AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金的相分布、微观组织和强化机制。最后,指出当前增材制造AlCoCrFeNi_{2.1}共 晶高熵合金相形成机理及组织演化过程中存在的分歧和不足,并提出以AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金为基体的材料改 性、增材制造高熵合金新工艺研究开发等发展方向,为推动该合金的工业化应用提供思路。

关键词:AlCoCrFeNi2.1共晶高熵合金;增材制造;微观组织;力学性能;强化机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000568

中图分类号: TG441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0070-13

Abstract: AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy is characterized by a fine, homogeneous, and regular lamellar structure, as well as good organizational structure and mechanical properties with both strength and plasticity over a wide range of temperature (70-1000 K) and compositional deviation, thus making it the most widely studied eutectic high-entropy alloy at present. In this paper, regarding the additive manufacturing of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy, the influence of different processes and process parameters on the microstructure and mechanical properties of the alloy was reviewed, and the phase distribution, microstructure, and strengthening mechanism of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy were highlighted. Finally, it points out the differences and deficiencies in phase formation mechanism and organization evolution process of the current additive manufacturing AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy and puts forward the development direction of material modification of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy and puts forward the development direction and the new technology of additive manufacturing high-entropy alloy, which will provide ideas for the promotion of the industrialized application of the alloy.

Key words: AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy; additive manufacturing; microstructure; mechanical property; strengthening mechanism

高熵合金是指由五种或五种以上金属元素组成, 每种元素的含量在5%(原子分数,下同)~35%之间 的新型合金。2004年,英国学者 Cantor、中国台湾学者叶均蔚和印度学者 Ranganathan 不约而同发表了关

于高熵合金的研究论文,随后高熵合金就逐渐成为世 界各国学者的研究热点。高熵合金也由最初等原子比 的第一代合金体系发展到以某一到两个主元占高比例 浓度的、追求性能和降低成本的第二代非等原子比合金 体系。从结构上来讲,第一代高熵合金主要是指具有面 心立方(FCC)、体心立方(BCC)和密排六方(HCP)的简 单晶体结构金属固溶体。目前,大多数高熵合金采用熔 炼的方式制备,由于高熵效应,大部分高熵合金采用熔 炼的方式制备,由于高熵效应,大部分高熵合金倾向于 形成单相固溶体,合金因具有多种主元,流动性较差, 成分偏析严重,难以制备大尺寸高熵合金铸锭,这些特 征严重阻碍了高熵合金的工业化应用及发展^[12]。

共 晶 高 熵 合 金 (eutectic high-entropy alloys, EHEAs)同时具有高熵合金和共晶合金的特性,在熔化 后具有良好的流动性,大大减少了铸造缺陷。对此,卢 一平等^[3]于2014年采用共晶合金的设计理念,制备了 一种兼具高强度和高塑性的合金一AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA。该合金由FCC(L1₂)相和BCC(B2)相组成,具 备细小、均匀、规则的片层结构,断裂拉伸强度超过1000 MPa,且在较宽的温度(70~1000 K)和成分偏差范围内 均具备良好的组织结构、铸造性和强塑兼备的力学性 能,可能成为第一种大规模工业化应用的高熵合金。

另外,该合金具有良好的流动性,凝固后组织成 分相对均匀,可以通过调控冷却速率来控制相组成以 获得强一塑性平衡的性能。而金属增材制造超越传 统均质材料的设计理念,以高能激光、电弧、电子束等 作为热源熔化金属,具有冷却速率高、原材料利用率 高、一体成形等特点,可以获得简单的固溶体相和超 细均质组织^[4],且所制备的零部件的硬度、抗拉强度等 均优于传统工艺^[5-6],为贯通零部件的宏微观设计和实 现材料—工艺—结构—功能一体化设计提供可能^[7]。 因此,增材制造技术与高熵合金具有天生的相容性, 而增材制造AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA 也已经成为研究最 广泛的共晶高熵合金之一。

1 金属增材制造技术的分类及特点

根据国际标准化组织(ISO)/美国测试与材料协 会(ASTM)建立的增材制造技术的标准术语,基于金 属部件增材制造工艺的两个主要代表类别是定向能 沉积(directed energy deposition, DED)和粉末床熔融 (powder bed fusion, PBF)技术^[8-10]。DED使用高能量 密度热源(激光、电子束或等离子体/电弧)聚焦在基 材上,形成一个小熔池,同时熔化以粉末或丝的形式 进入熔池的原料^[11]。根据能量来源和原料类型,DED技 术包括激光熔融沉积(laser melting deposition, LMD)、

直接金属沉积(direct metal deposition, DMD)、激光 净成形技术(laser engineered net shaping,LENS)^[12]、电 子束增材制造(electron beam additive manufacturing, EBAM)、激光快速定向凝固(laser rapid directional solidification, LRDS)^[13]或电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)等。而 PBF 技术主要包 括激光选区熔化(selective laser melting, SLM)和电子 束选区熔化(electron beam melting, EBM)技术等。 基于激光和电子束的粉末金属增材制造的零件表面 精度高、打印的零件性能好,但基于激光增材制造的 零件尺寸受到限制、容易形成气孔、裂纹等缺陷,且由 于金属粉末材料制备成本高,激光的能源转化效率 (2%~5%)^[14]和成形效率较低导致零件制造成本较 高;基于电子束增材制造的零件能源效率略高(15%~ 20%),但需要一个高真空工作环境^[15],导致设备和工 艺进一步复杂,零件制造成本也相对较高。与SLM和 EBM相比,WAAM电弧熔丝增材制造(wire and arc additive manufacturing, WAAM)采用送丝的方式,具 有材料利用率高、沉积速率快、成形质量好、制造成本 低以及可沉积大型中等复杂程度零件等特点[16],与 SLM 和 EBM 工艺存在很大的互补性,但成形零件精 度不够高,在零件成型后还需进行铣削等后处理工 作。与PBF技术相比,DED技术的激光束光斑尺寸更 大,成形效率更高(通常,从LENS的0.5 kg/h^[17]到 WAAM的10 kg/h^[16]),但冷却速率稍低,所制造的零 部件尺寸精度和表面粗糙度低于 SLM 技术,需要经 过后处理方可使用,该技术可用于大型零部件的制造 和零部件的修复。根据目前搜集到的文献来看,增材 制造 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 主要采用激光为热源,而 基于激光的金属部件增材制造工艺的两个主要代表 类别是激光定向能沉积(laser directed energy deposition,LDED)^[18]和激光粉末床熔化技术(laser powder bed fusion, LPBF)。其中, LPBF技术相对其他高熵合 金成形技术具有超高的冷却速率(10³~10⁶℃/s)^[19-20], 可形成纳米级微观组织并具有超高强度和可接受的 伸长率(8%~20%),因而在制备AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA方面受到最广泛的研究。图1为不同增材制造 工艺及高熵合金成形冷却速率对比[8,10,19]。

2 增材制造 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 微观组织及 力学性能

2.1 激光选区熔化(SLM)技术

- 2.1.1 SLM工艺参数对组织和性能的影响
 - LPBF技术具有极高温度梯度和冷却速率,可使





AlCoCrFeNiz1EHEA形成多尺度非平衡态组织。在 LPBF 过程中,激光功率和激光扫描速度^[21]、层厚、 搭接距离和扫描策略^[22]、粉末尺寸和形貌^[23]、熔池 动力学和稳定性[24-25]等因素都对熔池模式、温度梯 度和冷却(凝固)速度^[26-27]有显著的影响。SLM制 造的零件力学性能与多尺度缺陷关系密切,如宏观 尺度的残余应力、裂纹,介观尺度的未熔合和球化效 应产生的孔洞等缺陷[28],微观尺度的微观裂纹以及 组织形貌等都可通过工艺优化进行调控^[29]。目前, SLM 制备 AlCoCrFeNi21 EHEA 研究主要集中在工 艺参数探究、微观组织分析、力学性能和强化机制的 研究等方面。为了更全面地描述激光各类参数对金 属粉末的作用,在SLM技术中通常采用体能量密度 (volume energy density, VED)^[30]的概念来衡量输入 能量的大小,其中 VED=P/(vdt), P 为激光功率 (W),v为扫描速度 $(mm \cdot s^{-1})$,d为扫描间距(mm), t为铺粉层厚(mm)。

激光功率是金属增材制造中最重要的工艺参数 之一,不仅影响试样缺陷的形成,而且直接影响材料 的组织结构。Wang等^[31]首次使用SLM技术制备了 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA,发现该合金是由FCC和BCC 双相柱状和层片状组织构成,其屈服强度、抗拉强度

和断后伸长率分别达到1109.1386 MPa 和13.7%。 由于高 VED 导致较低熔点的 Al 元素挥发, 使合金成 分从亚共晶转变为过共晶,最终导致FCC相的体积分 数随着 VED 值的增加而增加。另外,高的 VED 也有 助于降低试样的表面粗糙度^[32]。Guo等^[33]研究了 SLM技术工艺参数对其AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA组织和 性能的影响。发现 SLM 试样呈现由超细面心立方 (FCC)相和有序体心立方(B2)相组成的完全共晶结 构,最优参数下SLM所制备的共晶高熵合金室温抗拉 强度达到了1271 MPa,屈服强度为966 MPa,伸长率 达到22.5%。随着VED的降低或扫描速度的升高, 共晶组织呈现出由片-层结构向胞状结构的演变规律, 如图2所示。进一步提高VED,最大拉伸强度可以达 到1430 MPa,但塑性有所降低。与相同成分的铸态试 样相比,SLM技术所制备的试样屈服强度提高了 50%,而塑性却无明显降低。

扫描速度在金属增材制造过程中的可调节范围 较大,对组织形貌影响显著,也是工艺优化的重要参 数之一。在工艺参数窗口内,扫描速度会影响晶粒尺 寸和相组成,进而影响成形构件的力学性能。Lan 等^[34]研究了扫描速度对SLM AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 组织和力学性能的影响,发现不同扫描速度的变化



图 2 微观结构演变激光功率与扫描速度的函数关系^[33] (a)200 W;(b)300 W;(c)400 W;(1)600 mm/s;(2)800 mm/s;(3)1000 mm/s Fig. 2 Microstructure evolution function of laser power and scanning speed^[33] (a)200 W;(b)300 W;(c)400 W;(1)600 mm/s;(2)800 mm/s;(3)1000 mm/s

引起的孔隙导致最大抗拉强度的变化规律与密度的 变化规律相似。另外,随着扫描速度的增加BCC/ B2含量逐渐增加,显微硬度和强度也先逐渐增加 (590.8HV)并趋于稳定,而后逐渐降低。当v=850 mm/s时,最大屈服强度、抗拉强度和伸长率分别为 1200,1380 MPa和10%。

在 SLM 工艺中,高致密度(典型为>99.5%)试 样的制备通常是工艺参数优化的首要目标。否则,零 件中的孔洞、裂纹等缺陷将成为裂纹源,从而恶化力 学性能^[35],而能量密度是决定试样致密度的关键原 因。研究发现,SLM AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 试样致密 度随 VED 的提升呈现出先增大后减小的趋势^[33,36], 而 孔 隙 率 是 影 响 SLM 增 材 制 造 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 力学性能的关键因素之一^[34]。这主要是由于 过低的能量输入不足以熔化金属粉末,进而形成形状 不规则的孔洞缺陷;而在过高的 VED 则使熔池变得 不稳定,容易出现球化^[37]和飞溅现象,使熔池中被 困气体更容易形成孔隙,同样会降低试样致密度。 另外,过高的 VED 还会导致低沸点的 Al(2327 ℃) 元素蒸发并产生球形孔隙^[38],进一步降低试样的致密度。

2.1.2 粉末特性对 SLM 增材制造 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA组织和性能的影响

粉末粒度和制备工艺也对所制备试样的致密度、 微观组织、力学性能有显著影响。不同粒径粉末的重 力会影响粉末扩散过程中颗粒间的受力特性和运动 行为,改变粉末颗粒的堆积方式和堆积密度,进而影 响粉末颗粒间的范德华力^[39]。对此,Lan等^[32]采用 SLM技术以AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA粉末粒径为变量研 究了不同粒径粉末对试样性能的影响。发现 D_{50} 16成 形的试样具有更高的致密度,其BCC/B2相转化为 FCC相,而 D_{50} 35.8则相反。另外,采用粗粉制备的试 样显微硬度比细粉试样高100HV以上,而X-Y平面的 显微硬度比X-Z平面的显微硬度高20~40HV左右, D_{50} 16试样的抗压强度分别比 D_{50} 35.8高300 MPa, (\perp BD)和60 MPa(//BD)。Geng等^[40]采用SLM技术 对比了预合金粉末(PA)和混合粉(BP)对试样性能的 影响,并给出了最佳工艺参数区间。研究发现PA粉 74

末打印形成了FCC(17.3%)和B2(82.7%)的蜂窝结构,并倾向于产生典型的固态裂纹和由残余应力引起的延迟裂纹;而BP粉末则形成FCC(81.8%)和B2(18.2%)的片状共晶结构,使得残余应力在FCC相中得到释放,因而所制备的试样降低了裂纹的敏感性。 PA粉中无数B2相形成的蜂窝状共晶结构阻碍了位错运动而具有较高的抗拉强度(1418 MPa),但由于FCC相组成的胞臂不能为位错提供长的滑移路径,最终导致其变形能力不足(((3.19±0.29)%)。而BP粉末形成的层片状组织,使得FCC相中的位错被两侧BCC相限制,可以实现较长距离的增殖和滑移,因而具有良好的伸长率(10%)。

2.2 激光熔融沉积(LMD)技术

LMD技术直接利用金属粉末通过激光束进行原 位沉积,通过控制不同料斗的粉末供应和原位合金 化,可实现同一零件中不同部位具有不同的合金成分 和梯度合金的制备^[41]。在一些文献中,LMD又被称 LENS、直接激光制造(direct laser fabrication, DLF) ^[42]、DED^[43]、LDED^[18]和LRDS^[13]等。与SLM技术相 比,LMD技术的激光束光斑尺寸更大,成形效率更高, 但冷却速率稍低,所制造的零部件尺寸精度和表面粗 糙度低于SLM技术,需要经过后处理方可使用,该技 术通常可用于大型零部件的制造和零部件的修复。

热循环和后处理对LMD成形试样的微观组织有 一定影响。Huang等^[44]采用LMD工艺制备了Al-CoCrFeNi_{2.1} EHEA,发现由层状共晶、不规则共晶和 过共晶组织组成试样最大抗拉强度达到1312 MPa,并 具有17.92%的断裂伸长率,相对于铸造来说分别提 高了19.7%和56.4%。Guo等[45]采用激光能量沉积 法(LED)制备了AlCoCrFeNia EHEA并研究试样在 700~1000℃范围内热处理的微观结构演变特征及对 力学性能的影响。结果表明,常温试样(1*)、试样加热 到 700 ℃(2[#]),850 ℃(3[#])和 1000 ℃(4[#]),保持1h并在 水中冷却后的4种试样均为FCC(L12)+B2双相显微 结构。有序 FCC (L1₂)在 3[#]和 4[#]中消失并转化为 B2 相。4*试样中在FCC-BCC相界上存在的m相表明其 稳定的温度高达1000℃。该合金组的高强度也归因 于两相界面强化效应,析出相硬化对材料的强化有重 要作用,而过高的热处理温度可能导致富Cr颗粒和新 B2沉淀粗化并削弱它们对FCC相位错运动的钉扎作 用进而削弱其强化效果。Vikram 等^[46]采用LENS工 艺制备了 AlCoCrFeNi2.1 EHEA 并分析其微观结构和 高温力学行为的演变规律。通过研究具有枝晶和和 共晶组织以及 FCC(L1₂)和 BCC 晶体结构的试样在 400,600,700 ℃和800 ℃的高温压缩,发现屈服强度从 室温到400℃不断增加,直到800℃开始下降,这表明 BCC相比L1₂相有更多的应变分化。

为了验证 LMD 技术的成形能力和 LMD 技术定 向凝固效果对试样织构取和力学性能的影响。Liang 等^[47]采用LMD技术制备了AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA,发 现微观组织由L1₂和B2相共晶结构组成,沿着沉积方 向形成了人字形结构组织。这种特殊的组织使沉积 态合金的力学性能(垂直方向 $\sigma_b = (1097 \pm 9)$ MPa, $\delta = (22\pm 2)\%$;水平方向 $\sigma_{\rm b} = (996\pm 6)$ MPa, $\delta =$ $(14\pm 2)\%$) 与铸态合金 ($\sigma_{b} = (980\pm 6)$ MPa, $\delta =$ 14%)相比有了显著提高。另外,Zhu等^[13]使用LRDS 技术制备超细定向凝固微观组织以同时提高凝固态 AlCoCrFeNi2.1的强度和伸长率,发现试样微观组织呈 现出纳米级层状连续多层定向生长组织并具有约1.2 GPa和约23%的断裂伸长率。这种工艺所制备试样 的性能与通过冷轧后短时间退火制备的试样性能相 当,表现出良好的强度-伸长率/韧性平衡,因而也更加 突显了增材制造的优势。

2.3 粉床电弧增材制造(PAAM)技术

与 SLM 和 LDM 技术相比,电弧增材技术具有沉积速率快、材料利用率高、成形质量好、制造成本低以及可制造大型中等复杂程度零件等优势。并且,由于电弧增材制造较强的热循环效应和具有相对较低的冷却速率,使得成形试样具有更少的孔洞、开裂等缺陷。

对此,Dong等^[48]基于现有的AlCoCrFeNi_{2.1}伪共 晶体系,开发了一种新型的粉床电弧增材制造 (powder-bed arc additive manufacturing, PAAM)工 艺,研究了每层重熔1次、3次和6次后AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA的组织和力学性能。结果表明,应用层重熔工 艺对合金的相成分影响不大,但显著降低了合金的抗 拉强度(719 MPa)和伸长率(27%),特别是合金的塑 性从一次层重熔后的约27%急剧下降到3次层重熔 后的约3%,这种热诱导塑性导致两种构成相的局部 取向差和微观组织中存储的位错数量增加,进而导致 应变硬化。而重熔后形成的BCC晶粒明显的生长和 受约束的枝晶形态限制了共晶组织的界面强化,从而 导致抗拉强度有所降低。

综上,LPBF技术具有超高的冷却速率,激光束快速移动的过程中,温度分布会发生快速变化,局部区域的高能量输入会导致较大的温度梯度,从而导致零件产生较高的残余应力和不均匀变形,进而可能导致开裂等问题。当激光功率过低或扫描速度过快,则会导致输入熔池的能量不足,从而诱发未熔合、孔隙、收缩诱导球化^[49]等缺陷;而激光功率过大或扫描速度过

慢,可能导致低熔点的金属气化蒸发产生气孔缺陷, 同样会降低试样致密度。为避免上述问题,一方面可 以使用球形度良好且平均直径较小的金属粉,以最大 限度避免气孔的产生;另一方面,要选取最优的工艺 参数组合,最大限度避免未熔合、气孔和球化等缺陷 的产生。同时,通过预热基板、采用较短扫描矢量的 扫描策略(如:棋盘格扫描路径)等方法降低试样内部 的热应力,以降低试样的开裂敏感性。

3 增材制造 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 组织成形机 理及强化机制

3.1 增材制造AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA组织的相分布

采用传统铸造方法所制备的 AlCoCrFeNi_{2.1}试样 通常显示出规则的片状结构,层片间距约为0.77~ 5μm^[3,50],并具有强塑性兼备的力学性能^[51]。其微观 组织由FCC和BCC相组成,其中BCC相富含 Al和Ni 元素,而FCC相则富含Fe,Co和Cr元素。然而,增材 制造技术是一种典型的非平衡快速凝固过程,其特点 是瞬间的高能量输入,超快的熔化和冷却速率,因而 导致其凝固行为和微观组织与传统的铸造工艺有很 大不同。通常,采用增材制造技术所制备的 Al-CoCrFeNi_{2.1}EHEA试样由FCC(L1₂)/BCC(B2)双相 结构组成^[31,52],微观组织则随着工艺和工艺参数的变 化而呈现出胞状组织、枝晶组织和层片状组织等形 貌,其力学性能也因工艺和微观组织的不同而有很大 差异,具体如表1所示^[13,19,31,33-34,36,44-48,52-58]。

目前,大多数学者比较关注胞状组织和层片状组 织的形成机制及其对力学性能影响,但对 Al-CoCrFeNi_{2.1} EHEA 胞状组织的相组成及强化机制,存 在一些不同的报道。如,Lan等^[34]和Geng等^[40]研究发 现胞状组织内部为B2相,胞壁组织为FCC相,由于 B2相形成的蜂窝状共晶结构阻碍了位错运动而导致 试样具有超高的抗拉强度(1418 MPa),而由FCC相 组成的胞臂由于不能为位错提供较长的滑移路径,导 致试样伸长率不足;而He等^[56]、Lu等^[52]和Guo等^[33]则 研究发现胞状组织内部为FCC相而胞壁组织为B2 相,由于FCC胞体中位错相互纠缠,在FCC/BCC边 界附近的位错由于边界的阻碍而聚集并形成位错墙, 使位错难以滑移。由于复合FCC(L1₂)/BCC(B2)结 构协调了拉伸过程中的应变分配,因而提高强度和伸 长率。目前,这种胞状组织不同相分布的产生原因还 有待进一步研究。另外,关于枝晶组织的SAED图案 分析显示枝晶为 FCC(L1₂)相,枝晶间组织为 BCC (B2)相^[46]。

另外,增材制造及对AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 进行 后处理会都产生纳米级沉淀。Lu等^[52]在B2相区域内 发现了直径为2~10 nm的富Cr的纳米沉淀。而Chen 等^[53]和Guo等^[55]在层片状组织中发现大量L1₂和BCC 纳米沉淀物分别从FCC和B2相中析出,如图3所 示^[53]。另外,经过90%的冷轧和800~1200℃的不同 温度下退火后,存在无序的FCC相和B2相。这表明 通过简单的淬火后L1₂相向FCC相转化,且随着退火 温度的升高,FCC相体积分数略有增加,而B2相体积 分数降低,最终富Cr纳米沉淀物被溶解在B2相中^[58]。

3.2 增材制造AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA微观组织成形机理

传统的过冷度理论认为熔池的温度梯度(G)和凝 固率(R)对合金的微观组织有很大影响,其中G/R决 定了凝固组织的晶粒形貌,G×R控制了凝固组织的 晶粒尺寸[59-60],如图4[60]所示。但过冷度理论无法解 释非平衡状态下快速凝固形成的微观组织[61]。因 此,大多数学者从动力学^[62]和热力学^[63]角度对SLM AlCoCrFeNi21 EHEA 异常微观组织进行解释。Guo 等^[33]研究发现随着 VED 的降低,共晶组织呈现出由 片-层状组织向胞状组织的演变,由于激光快速凝固过 程中独特的热力学和动力学条件使 AlCoCrFeNi21 EHEA的凝固和生长偏离了最低能量状态。因此,凝 固条件、对流特性或动力学条件在熔池的形成、运动 和高温度梯度的综合作用下,导致共晶结构由层片状 演变为蜂窝状。Geng等^[40]采用SLM技术对比了预合 金粉末(PA)和混合粉末(BP)对试样性能的影响,发 现在相同工艺条件下 PA 粉末形成 FCC(17.3%)和 B2(82.7%)的蜂窝结构,而BP形成FCC(81.8%)和 B2(18.2%)的片状共晶结构,经分析后认为动力学方 面在微观结构的形成中起到了主导作用。He 等^[56]发 现 SLM 制备的 AlCoCrFeNi2.1 EHEA 试样微观组织 是由纳米级不均匀的柱状、等轴状和"L形"胞状组织 组成,且BCC相的体积分数仅为17.27%。研究认为 扫描路径旋转导致的温度梯度的旋转是"L形"胞状组 织产生的主要原因;而由于共晶相的体积分数小于1/ π(31.83%), 为降低界面能, 根据"Jackson-Hunt模 型"[64],在高冷却速率下共晶层片状组织倾向于转变 为柱状组织。

胞状组织的形成也可能与氧化物和"杂质"有关。 Guo等^[55]基于LPBF技术采用回收粉和原始粉在相同 工艺参数下成形了AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA试样并研究 了其微观组织和力学性能。发现,采用4个使用周 期的回收粉打印的试样由于氧化物杂质附着在粉末 表面,在成形过程中氧化物干扰共晶组织的稳定生 长而形成蜂窝状组织(σ_{YS}=(1042±25) MPa,σ_{UTS}=

表 1 不同增材制造工艺制备 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 微观组织及力学性能

Table 1 Microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA prepared by different additive manufacturing processes

Technique	Microstructure	Precipitated phase	Phase	$\sigma_{ m YS}/ m MPa$	$\sigma_{ m UTS}/ m MPa$	$\epsilon/\frac{0}{0}$	HV	Reference
SLM	Lamellar structure		$FCC(L1_2)/$	1333 ± 38	1640 ± 38	14		[19]
	Columnar crystal and		FCC/BCC	1109	1386	13.7		[31]
	lamellar structure							
	Equiaxed crystal,	BCC(B2)Cr-rich	FCC/BCC	1200	1380	10	590.8	[34]
	columnar crystal and	nanoprecipitation is	(B2)					
	lamellar structure	precipitated in phase						
	Lamellar and cellular		FCC/B2	966	1271	22.5		[33]
	structures							
	Dendrite structure and		FCC/BCC	Compressive	Compressive		660	[36]
	equiaxed structure		(B2)	strength 1464	strength 3175			
	Rod-like crystal	Cr nanoprecipitate was	$FCC(L1_2)/$	1040	1220	24		[52]
	structure	precipitated in BCC (B2) phase	BCC(B2)					
	Cellular crystal and	$L1_2$ and BCC	$FCC(L1_2)/$	1329 ± 12	1621 ± 16	11.7 ± 0.5		[53]
	lamellar structure	nanoprecipitates were precipitated in FCC and B2, respectively	BCC(B2)					
	Lamellar structure		FCC/BCC)	1151	1364	16.37	479.04	[54]
	Lamellar structure	$L1_2$ and BCC	$FCC(L1_2)/$	1210	1414	16		[55]
		nanoprecipitates were precipitated in FCC and B2, respectively	BCC(B2)					
	Lamellar and cellular	,,		1042	1303	26		[55]
	structures							L]
	Columnar, equiaxial and "L-shaped" cellular		FCC/BCC (B2)	982.1±35.2	1322.8±54.9	12.3±0.5		[56]
	structures							
LMD	Lamellar structure		FCC/BCC(B2)	552 ± 25	1312 ± 42	17.92 ± 1.1		[44]
	Lamellar structure		$L1_2/B2$		$1097\!\pm\!9$	22 ± 2		[47]
LRDS	Cellular and lamellar	A large number of BCC	FCC/BCC	768	1238	23		[13]
	structures	nanoparticles were precipitated in the B2 phase	(B2)					
LED	Dendrite structure and lamellar structure	Cr nanoprecipitate was precipitated in BCC (B2)	$FCC(L1_2)/B2$	664	1096	42	395	[45]
DAAN		pnase		050	710	07	045	[40]
PAAM	structures		FCC/BCC	356	719	27	245± 18	[48]
LENS	Dendrite texture		FCC(L1 ₂)/ BCC	567±41			278± 11	[46]
DS	Lamellar structure and dendrite structure		FCC/BCC		1012	33. 3		[57]
Cast	Lamellar structure	Cr-rich BCC nanoprecipitates were precipitated in the B2 phase	L1 ₂ /B2	620	1050	17		[58]





(c)TEM image of B2 phase and EDS image of BCC nanoprecipitation in B2 phase; (d)BCC nanoprecipitate IFFT images, FFT image of B2 matrix and BCC nanoprecipitate

(1303±21) MPa, ϵ =(26±2)%),其强度略低于层片 状组织(σ_{YS} =(1210±23) MPa, σ_{UTS} =(1414±18) MPa, ϵ =(16±1)%)。Zhu等^[13]使用LRDS技术制备 了AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA,发现其微观组织主要由共晶 菌落/细胞的连续多层外延生长而形成的粗柱状晶粒 组成,认为该合金复杂的物相构成中包含一种或多种 类似于二元共晶中的杂质的"附加成分",这些"附加 成分"会使S/L界面前方的成分过冷,导致平面共晶 生长前沿失稳,进而使高速凝固条件下共晶组织以蜂 窝状形态生长。

另外, Vikram 等^[46]采用 LENS 工艺制备了 Al-CoCrFeNi_{2.1} EHEA,并对其微观结构、织构和高温力

学行为的演变进行了研究,发现其微观组织由树枝状和片状共晶特征的相组成,作者将其微观组织的产生 原因归结于增材制造工艺的快速冷却使相图变为倾 斜共晶相图造成的。

综上所述,当前对激光增材制造的胞-枝转换和胞 状组织的形成机理还未得到深入研究,大多数学者仅 对增材制造 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 的微观组织成形机 理停留在定性解释的层面。因此,未来还需要对其成 形机理进行深入的定量研究。

3.3 增材制造 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 强化机制及各 项性能

任何金属或合金的强化都与对位错运动的阻力



图4 温度梯度G和生长速率R对凝固微结构的 形态和尺寸的影响^[60]

Fig. 4 Effect of temperature gradient G and growth rate R on the morphology and size of solidified microstructures^[60]

有关,任何阻碍材料中位错运动的障碍都会对材料提供强化。强化机制一般取决于材料的晶体结构和微观结构。最著名的强化机制有:固溶强化、位错强化、细晶强化、沉淀强化、弥散强化、孪晶强化等。

为探究 AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA 的高强塑性变形机 理,Gao等^[65]采用经典铸造技术制备了一种具有面心 立方(FCC)(L1₂)/体心立方(BCC)(B2)调制片状结 构的 AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA 并深入研究了该合金高强 度和高伸长率的微结构起源,认为其高强度和高伸长 率源于拉伸变形过程中韧性的FCC(L1₂)相和脆性的 BCC(B2)相之间的耦合所产生的背应力共同作用的 结果。Wang等^[66]基于铸造条件下的 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 构建了本构力学模型,采用 Mori-Tanaka 均匀 化方法和 Eshelby等效包容理论来分析复合材料的力 学行为。结果表明,AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA 相界的应力 贡献对合金材料的整体力学性能有很大影响,且两相 体积比、纳米沉淀相和应变速率都对试样的力学性能

与铸造条件下的强化机制类似,SLM制备的Al-CoCrFeNi_{2.1}EHEA具有类似的强化机制。大部分学 者将增材制造AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA强化机制归因于 共晶合金熔化后良好的流动性所形成的致密结构,纳 米级微观组织,以及熔池在快速凝固过程中产生的纳 米级微观组织,以及熔池在快速凝固过程中产生的纳 米级沉淀。He等^[56]采用SLM技术制备了近乎完全致 密和无裂纹的AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA,发现由于FCC 相过饱和固溶强化和晶粒/晶胞边界强化,SLM试样 的屈服强度比铸造试样提高了1倍,而位错和纳米级 堆积断层的应变硬化推迟了相间裂纹的产生和传播, 因而保持了伸长率。Lu等^[52]采用SLM技术制备了屈 服强度为1040 MPa,总伸长率达到24%的工业级大 体积AlCoCrFeNi_{2.1}EHEA,研究发现良好力学性能主 要归功于由具有较高体积分数的FCC基体和B2的协同强化作用以及BCC(B2)相中富含Cr的纳米沉淀物严重阻碍了位错的运动所致。

SLM增材制造 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 同样呈现出 力学各向异性。Lan等^[36]对 SLM 制备 AlCoCrFeNi_{2.1} 的组织和性能各向异性进行了研究,发现由于循环加 热造成的重熔和高凝固速率,FCC 相主要集中在熔池 边界,随着 VED 的增加,晶粒更加细化,FCC 相含量 以及高角度晶界含量也随之增加。另外,试样 X-Y平 面的 BCC 相含量高于 X-Z平面,而 X-Y 面的硬度大于 X-Z 面(最大硬度分别达到 660HV 和 655HV),平行于 打印方向的压缩强度大于垂直于打印方向的压缩强 度(最大屈服强度分别达到 1567 MPa和 3276 MPa)。

另外,SLM 增材制造 AlCoCrFeNi2.1 EHEA 同样 具有优异的抗氧化性能、耐磨性能和抗腐蚀能力。Yu 等^[54]研究了不同 VED 条件下采用 SLM 技术制备 Al-CoCrFeNi_{2.1} EHEA的抗氧化性能。发现随着 VED 的 升高,试样致密度逐渐提高,晶粒也更加细小,零件抗 氧化性能也逐渐提高,部分氧化层主要是内层的Al₂O₃ 和外层的Cr₂O₃,当VED较低时,氧化层中含有少量尖 晶石相(NiCr₂O₄和NiFe₂O₄)。Chen等^[53]采用SLM技 术制备了 AlCoCrFeNi2.1 EHEA, 发现 FCC 和 B2 相中 分别有大量的L1,和BCC纳米沉淀物,而试样良好的 力学性能 (σ_{ys} =(1329±12) MPa, σ_{UTS} =(1621±16) MPa,ε=(11.7±0.5)%)来源于纳米级层片结构、晶 界强化、位错和纳米沉淀物的钉扎作用。并且,随着 温度从23℃升高到700℃,磨损机制从黏着性磨损转 变为氧化性磨损,摩擦学性能随着温度的升高也大大 增强。另外,Lu等^[52]还发现SLM技术制备的Al-CoCrFeNialEHEA试样在海水环境中表现出优异的 耐腐蚀性,用3.5%的氯化钠溶液模拟腐蚀7天后,试 样表面组织没有任何明显的退化。

4 结语及展望

目前,AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 因其在较宽的温度 (70~1000 K)和成分偏差范围内均具备良好的组织结 构和优异的综合性能而广受关注,由于其具有规则排 列的层片状组织结构,可视其为一种原位复合材 料^[55]。其独特的FCC/L1₂与BCC/B2的异质相结构 为实现高强度和高伸长率材料设计提供了广阔的空 间,因而AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 可以实现与增材制造 的完美结合。未来,AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 可广泛应用 于航空航天、军工生产、破冰船螺旋桨、酸泵部件、海 洋石油平台等场合,而且在功能材料领域也具备潜在 应用价值¹¹。但目前对该合金的相关研究还处于探索 阶段,对该合金的相形成机理、微观组织演化机理和 纳米沉淀形成机理等问题的研究不足,未来可在以下 方面进行深入研究。

(1)以AlCoCrFeNi2.1 EHEA 为基体,做好"加减 法",开发新型低成本、高性能材料。Co元素作为一种 战略稀有金属,价格昂贵。对此,Dong等^[67]基于Al-CoCrFeNi2.1 EHEA 设计理念,设计并制备了 Al-CrFe,Ni,高熵合金。研究表明铸态 AlCrFe,Ni,合金的 屈服强度为796 MPa,极限强度为1437 MPa,伸长率 为15.7%,优于大多数高熵合金,甚至可以与Ti基超 细晶合金相媲美。Jin 等^[68]研究了 CrFeNi_(3-x)Al_x(x= 1,0.9,0.8,0.7,0.6) EHEA 体系,发现该系合金仍具 有与AlCoCrFeNiz1 EHEA 相似的相组成和微观组 织,随着Al含量从x=0.6增加到x=1,合金组织由 亚共晶向过共晶转变,且强度逐渐升高(757 MPa→ 1357 MPa), 塑性逐渐降低(45%→6.4%)。因此, 未 来AlCoCrFeNi2.1 EHEA可通过降低或替代Co等贵 重稀有金属元素来降低原材料成本以实现工业化 应用。

另外,AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 优异的塑性为硬质颗 粒强化提供了良好的基础。Guo等^[69]探究了利用激光 粉末 床熔 融制备 SiC 陶瓷 颗粒增强 AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 复合材料的可行性,发现,EHEA 复合材料具 有约1.5 GPa 的抗拉强度和9% 的断裂伸长率,但由 于长柱状晶的补液能力不足,在凝固收缩作用以及碳 和氧化物颗粒的聚集作用下容易导致微裂纹的形成。

(2) 开发新型增材制造工艺。LPBF, LDM和 EBM等技术虽然可实现较高的制造精度,但所需原材 料通常为预合金粉或混合粉,粉末制备工艺复杂且价 格高昂,成形效率低且在成形过程中容易产生气孔、 裂纹等缺陷。而WAAM技术可制备大尺寸零部件, 具有沉积速率快、成本低、缺陷少等优势。虽然,Shen 等^[70]和Osintsev等^[71]基于电弧熔丝增材制造技术组合 使用缆丝成功制备出Al-Co-Cr-Fe-Ni和Ala Co.a Cr0.5FeNi2.1高熵合金,但由于缆丝元素含量难以精准 调控,WAAM 难以实现高熵合金元素的精确调控。 对此,Sun等^[72]开发了一种低成本的丝-粉结合电弧增 材 制 造 (wire-powder-arc additive manufacturing, WPA-AM)成功制备了多种碳化物陶瓷颗粒(B_4C , SiC, TiC和WC/W2C)可控添加的多材料增材制造陶 瓷部件,验证了WPA-AM工艺的可行性。因此,丝粉 结合技术可能成为未来增材制造大型高熵合金部件 的一个发展方向。

(3)当前对AlCoCrFeNi_{2.1} EHEA 中存在的富Cr

纳米级沉淀形成机制、胞状组织的相分布及增材制造 不同工艺参数下的微观组织演化机理研究不足,未来 需进一步深入研究,进而设计出性能更加优异的共晶 高熵合金。

参考文献

- LU Y, DONG Y, JIANG H, et al. Promising properties and future trend of eutectic high entropy alloys [J]. Scripta Materialia, 2020, 187: 202-209.
- [2] 焦文娜, 卢一平, 曹志强, 等. 共晶高熵合金的研究进展及展望
 [J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(3): 265-274.
 JIAO W N, LU Y P, CAO Z Q, et al. Research progress and prospect of eutectic high-entropy alloys [J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2022, 42(3): 265-274.
- [3] LU Y, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of hightemperature alloys: eutectic high-entropy alloys [J]. Sci Rep, 2014, 4: 6200.
- [4] 魏水森,马盼,季鹏程,等.高熵合金增材制造研究进展[J].材料工程,2021,49(10):1-17.
 WEISM,MAP,JIPC, et al. Progress in additive manufacturing of high entropy alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 2021,49(10):1-17.
- [5] TOFAIL S A, KOUMOULOS E P, BANDYOPADHYAY A, et al. Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities [J]. Materials Today, 2018, 21(1): 22-37.
- [6] 黄思睿, 伍昊, 朱和国. 共晶高熵合金的研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(17): 17077-17081.
 HUANG S R, WU H, ZHU H G. Research progress of eutectic high-entropy alloys [J]. Materials Reports, 2020, 34 (17): 17077-17081.
- [7] 李涤尘,贺健康,田小永,等.增材制造:实现宏微结构一体化制造[J].机械工程学报,2013,49(6):129-135.
 LIDC,HEJK,TIANXY, et al. Additive manufacturing:realization of integrated manufacturing of macro and micro structures
 [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(6): 129-135.
- [8] GU D, SHI X, POPRAWE R, et al. Material-structureperformance integrated laser-metal additive manufacturing [J]. Science, 2021, 372(6545): eabg1487.
- [9] RAUT L P, TAIWADE R V. Wire arc additive manufacturing: a comprehensive review and research directions [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30(7): 4768-4791.
- [10] MCANDREW A R, ROSALES M A, COLEGROVE P A, et al. Interpass rolling of Ti-6Al-4V wire+ arc additively manufactured features for microstructural refinement [J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 340-349.
- [11] SVETLIZKY D, DAS M, ZHENG B, et al. Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: physical characteristics, defects, challenges and applications [J]. Materials Today, 2021, 49: 271-295.
- [12] IZADI M, FARZANEH A, MOHAMMED M, et al. A review

of laser engineered net shaping (LENS) build and process parameters of metallic parts [J]. Rapid Prototyping Journal, 2020, 26 (6): 1059-1078.

- [13] ZHU Y, ZHOU S, XIONG Z, et al. Enabling stronger eutectic high-entropy alloys with larger ductility by 3D printed directional lamellae [J]. Additive Manufacturing, 2021, 39: 101901.
- [14] UNOCIC R, DUPONT J. Process efficiency measurements in the laser engineered net shaping process [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(1): 143-152.
- [15] MURR L E, GAYTAN S M, RAMIREZ D A, et al. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies [J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2012, 28(1): 1-14.
- [16] WILLIAMS S W, MARTINA F, ADDISON A C, et al. Wire+ arc additive manufacturing [J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(7): 641-647.
- [17] NGO T D, KASHANI A, IMBALZANO G, et al. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges [J]. Composites Part B, 2018, 143: 172-196.
- [18] TONG Z, LIU H, JIAO J, et al. Improving the strength and ductility of laser directed energy deposited CrMnFeCoNi highentropy alloy by laser shock peening [J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101417.
- [19] REN J, ZHANG Y, ZHAO D, et al. Strong yet ductile nanolamellar high-entropy alloys by additive manufacturing [J]. Nature, 2022, 608(7921): 62-68.
- [20] YU W H, SING S L, CHUA C K, et al. Particle-reinforced metal matrix nanocomposites fabricated by selective laser melting: a state of the art review [J]. Progress in Materials Science, 2019, 104: 330-379.
- [21] ZHANG L C, WANG J, LIU Y, et al. Additive manufacturing of titanium alloys [M] //Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys. Amsterdam:Elsevier, 2021: 256-274.
- [22] JIA H, SUN H, WANG H, et al. Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2021, 113(9): 2413-2435.
- [23] MARTIN J H, YAHATA B D, HUNDLEY J M, et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys [J]. Nature, 2017, 549(7672): 365-369.
- [24] ZHANG D, ZHANG P, LIU Z, et al. Thermofluid field of molten pool and its effects during selective laser melting (SLM) of Inconel 718 alloy [J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 567-578.
- [25] BIDARE P, BITHARAS I, WARD R, et al. Fluid and particle dynamics in laser powder bed fusion [J]. Acta Materialia, 2018, 142: 107-120.
- [26] XIONG W, HAO L, LI Y, et al. Effect of selective laser melting parameters on morphology, microstructure, densification and mechanical properties of supersaturated silver alloy [J]. Materials & Design, 2019, 170: 107697.
- [27] LU Y, WU S, GAN Y, et al. Study on the microstructure, mechanical property and residual stress of SLM Inconel-718 alloy

manufactured by differing island scanning strategy [J]. Optics & Laser Technology, 2015, 75: 197-206.

- [28] TOLOCHKO N K, MOZZHAROV S E, YADROITSEV I A, et al. Balling processes during selective laser treatment of powders [J]. Rapid Prototyping Journal, 2004, 10(2): 78-87.
- [29] JHABVALA J, BOILLAT E, ANTIGNAC T, et al. On the effect of scanning strategies in the selective laser melting process[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2010, 5(2): 99-109.
- [30] KUZMINOVA Y, FIRSOV D, DUDIN A, et al. The effect of the parameters of the powder bed fusion process on the microstructure and mechanical properties of CrFeCoNi mediumentropy alloys [J]. Intermetallics, 2020, 116: 106651.
- [31] WANG S, LI Y, ZHANG D, et al. Microstructure and mechanical properties of high strength AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy prepared by selective laser melting (SLM) [J]. Materials Letters, 2022, 310: 131511.
- [32] LAN L, YANG Z, WANG W, et al. Effect of initial powder particle size on densification behavior and mechanical properties of laser additive manufacturing of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic highentropy alloy [J]. Powder Technology, 2023, 420: 118379.
- [33] GUO Y, SU H, ZHOU H, et al. Unique strength-ductility balance of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy with ultra-fine duplex microstructure prepared by selective laser melting [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022,111: 298-306.
- [34] LAN L, WANG W, CUI Z, et al. Effect of scanning speed on microstructure and mechanical properties of selective laser melting AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy [J]. Materials Letters, 2023, 330: 133321.
- [35] MASKERY I, ABOULKHAIR N, CORFIELD M, et al. Quantification and characterisation of porosity in selectively laser melted Al-Si10-Mg using X-ray computed tomography [J]. Materials Characterization, 2016, 111: 193-204.
- [36] LAN L, WANG W, CUI Z, et al. Anisotropy study of the microstructure and properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting [J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2022, 129: 228-239.
- [37] GU D D, MA C L, XIA M J, et al. A multiscale understanding of the thermodynamic and kinetic mechanisms of laser additive manufacturing [J]. Engineering, 2017, 3(5): 220-239.
- [38] FORIEN J B, CALTA N P, DEPOND P J, et al. Detecting keyhole pore defects and monitoring process signatures during laser powder bed fusion: a correlation between *in situ* pyrometry and *ex situ* X-ray radiography [J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101336.
- [39] CHEN H, WEI Q, WEN S, et al. Flow behavior of powder particles in layering process of selective laser melting: numerical modeling and experimental verification based on discrete element method [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2017, 123: 146-159.
- [40] GENG Z, CHEN C, LI R, et al. Composition inhomogeneity reduces cracking susceptibility in additively manufactured Al-CoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy produced by laser pow-

der bed fusion [J]. Additive Manufacturing, 2022, 56: 102941.

- [41] GORSSE S, HUTCHINSON C, GOUNÉ M, et al. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 584-610.
- [42] WANG R, ZHANG K, DAVIES C, et al. Evolution of microstructure, mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy prepared by direct laser fabrication [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 971-981.
- [43] MELIA M A, WHETTEN S R, PUCKETT R, et al. Highthroughput additive manufacturing and characterization of refractory high entropy alloys [J]. Applied Materials Today, 2020, 19: 100560.
- [44] HUANG L, SUN Y, CHEN N, et al. Simultaneously enhanced strength-ductility of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy *via* additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 830: 142327.
- [45] GUO W, ZHANG Y, DING N, et al. Understanding the microstructure evolution characteristics and mechanical properties of an AlCoCrFeNi_{2.1} high entropy alloy fabricated by laser energy deposition [J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 869: 144795.
- [46] VIKRAM R, MURTY B, FABIJANIC D, et al. Insights into micro-mechanical response and texture of the additively manufactured eutectic high entropy alloy AlCoCrFeNi_{2.1} [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 154034.
- [47] LIANG Z, ZHANG Y, LIU Y, et al. Microstructure and properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy formed by laser melting deposition (LMD) [J]. Materials Letters, 2022, 317: 132092.
- [48] DONG B, WANG Z, PAN Z, et al. On the development of pseudo-eutectic AlCoCrFeNi_{2.1} high entropy alloy using powderbed arc additive manufacturing (PAAM) process [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 802: 140639.
- [49] GU D, SHEN Y. Balling phenomena during direct laser sintering of multi-component Cu-based metal powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432(1/2): 163-166.
- [50] BHATTACHARJEE T, WANI I, SHEIKH S, et al. Simultaneous strength-ductility enhancement of a nano-lamellar Al-CoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy by cryo-rolling and annealing [J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 3276.
- [51] WANI I, BHATTACHARJEE T, SHEIKH S, et al. Ultrafine-grained AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy [J]. Materials Research Letters, 2016, 4(3): 174-179.
- [52] LUY, WUX, FUZ, et al. Ductile and ultrahigh-strength eutectic high-entropy alloys by large-volume 3D printing [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 126: 15-21.
- [53] CHEN X, KONG J, LI J, et al. High-strength AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy with ultrafine lamella structure *via* additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 854: 143816.

- [54] YU T, ZHOU G, CHENG Y, et al. Microstructure and properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy manufactured by selective laser melting [J]. Optics & Laser Technology, 2023, 163: 109396.
- [55] GUO Y, SU H, YANG P, et al. New insight into tailorable eutectic high entropy alloys with remarkable strength-ductility synergy and ample shaping freedom fabricated using laser powder bed fusion [J]. Additive Manufacturing, 2022, 60: 103257.
- [56] HE L, WU S, DONG A, et al. Selective laser melting of dense and crack-free AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy: synergizing strength and ductility [J]. Journal of Materials Science &-Technology, 2022, 117: 133-145.
- [57] ZHENG H, CHEN R, QIN G, et al. Phase separation of Al-CoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy during directional solidification and their effect on tensile properties [J]. Intermetallics, 2019, 113: 106569.
- [58] WANI I S, BHATTACHARJEE T, SHEIKH S, et al. Tailoring nanostructures and mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy using thermo-mechanical processing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 675: 99-109.
- [59] WANG J C, ZHU R, LIU Y J, et al. Understanding melt pool characteristics in laser powder bed fusion: an overview of single and multi-track melt pools for process optimization [J]. Advanced Powder Materials, 2023,2(4): 100137.
- [60] KOTADIA H R, GIBBONS G, DAS A, et al. A review of laser powder bed fusion additive manufacturing of aluminium alloys: microstructure and properties [J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102155.
- [61] 傅恒志,毛协民,李建国.液固相变中的界面形态选择[J].材料研究学报,1994,8(3):209-217.
 FUHZ, MAOXM, LIJG. Selection of interface morphology in liquid-solid phase transition [J]. Journal of Materials Research, 1994,8(3):209-217.
- [62] MCKEOWN J T, KULOVITS A K, LIU C, et al. In situ transmission electron microscopy of crystal growth-mode transitions during rapid solidification of a hypoeutectic Al-Cu alloy [J]. Acta Materialia, 2014, 65: 56-68.
- [63] KOU S. Welding metallurgy [M]. 2 ed. New Jersey: John Wiley&. Sons Inc, 2003.
- [64] TRIVEDI R, WANG N. Theory of rod eutectic growth under far-from-equilibrium conditions: nanoscale spacing and transition to glass [J]. Acta Materialia, 2012, 60(6/7): 3140-3152.
- [65] GAO X, LU Y, ZHANG B, et al. Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic highentropy alloy [J]. Acta Materialia, 2017, 141: 59-66.
- [66] WANG Y, CHEN W, ZHANG J, et al. A quantitative understanding on the mechanical behavior of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 850: 156610.
- [67] DONG Y, GAO X, LU Y, et al. A multi-component Al-CrFe₂Ni₂ alloy with excellent mechanical properties [J]. Materials Letters, 2016, 169: 62-64.

- [68] JIN X, BI J, ZHANG L, et al. A new CrFeNi₂Al eutectic high entropy alloy system with excellent mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 770: 655-661.
- [69] GUO Y, SU H, GAO H, et al. Cracking behavior of newlydeveloped high strength eutectic high entropy alloy matrix composites manufactured by laser powder bed fusion [J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2023, 163: 81-91.
- [70] SHEN Q, KONG X, CHEN X. Fabrication of bulk Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy using combined cable wire arc additive manufacturing (CCW-AAM) : microstructure and mechanical properties [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 74: 136-142.
- [71] OSINTSEV K A, KONOVALOV S V, GLEZER A M, et al. Research on the structure of Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} high-entropy

alloy at submicro- and nano-scale levels [J]. Materials Letters, 2021, 294: 129717.

[72] SUN J, YU H, ZENG D, et al. Wire-powder-arc additive manufacturing: a viable strategy to fabricate carbide ceramic/aluminum alloy multi-material structures [J]. Additive Manufacturing, 2022, 51: 102637.

收稿日期:2023-08-28;修订日期:2023-10-17

通讯作者:袁晓静(1979—),男,副教授,博士生导师,长期从事装备表面摩擦学理论与技术研究,联系地址:陕西省西安市灞桥区洪庆镇同心路2号火箭军工程大学作战保障学院(710000),E-mail: yuanxj2003@163.com

(本文责编:解 宏)

第 52 卷	第1期	7
2024 年 1 月	第 83-100 页	Journa

引用格式:王云平,刘世民,董闯. 高熵陶瓷材料研究进展及挑战[J]. 材料工程,2024,52(1):83-100.

WANG Yunping, LIU Shimin, DONG Chuang. Research progress and challenge of high entropy ceramic materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):83-100.

高熵陶瓷材料研究进展及挑战

Research progress and challenge of high entropy ceramic materials

王云平^{1,2},刘世民^{1*},董 闯^{3*} (1大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028; 2大连大学,辽宁 大连 116622;3大连理工大学 三束材料 改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024) WANG Yunping^{1,2},LIU Shimin^{1*},DONG Chuang^{3*} (1 School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University,Dalian 116028,Liaoning,China;2 Dalian University, Dalian 116622,Liaoning,China;3 Key Laboratory of Materials Modification by Laser,Ion and Electron Beams(Ministry of Education),Dalian University of Technology, Dalian 116024,Liaoning,China)

摘要:高熵作为全新的材料体系,得益于巨大的组分空间、独特的微观结构以及较大的构型熵所赋予其独特且可调的优 异性能,已成为材料领域的研究热点。高熵陶瓷的研究目前还处于探索阶段,尤其在精准的成分设计理论、高纯高产率 粉体制备、新型烧结工艺等方面,亟待深入研究。因此,本文针对高熵陶瓷的五大高熵效应、新的设计理论、粉体制备方 法、新型烧结工艺以及综合性能与实际应用进行了梳理归纳,并通过团簇加连接原子模型(CPGA)对高熵陶瓷(HEC)成 分设计进行解析,深入挖掘了HEC的组元和微结构以及性能之间的关系。未来HEC的重点发展方向仍然为基础理论设 计,尤其是针对非氧化物HEC成分结构。同时,在样品制备上要在学科交叉领域寻找突破,如采用人工智能机器学习与 3D打印进行制备。最后,要寻找结构、热障耐腐涂层、机械、工程光学和磁性等方面实际应用并对探究工况环境下的强 化、失效机制深入探究分析。

关键词:高熵陶瓷;成分设计;团簇加连接原子模型(CPGA);制备工艺;性能应用

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000233

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0083-18

Abstract: As a new material system, the high entropy ceramics have become a hot research topic in the field of materials because of their unique and adjustable properties benefited by the huge component space, unique microstructure and large configuration entropy. The research of the high entropy ceramics is still in the initial stage at present, especially for the accurate composition design theory, preparation of high purity and high conversion powder, new sintering process and other aspects, which need to be further explored. Therefore, the five high entropy effects, new design theory, powder preparation methods, new sintering methods, comprehensive properties and practical applications of high entropy compounds ceramics were sorted and summarized, the composition design of high entropy ceramics (HEC) by the cluster-plus-glue-atom model (CPGA) was analyzed, and the relationship between the components, microstructure, and performance of HEC was explored deeply. The key development direction of future HEC will still be basic theoretical design, especially for the composition and structure of non oxide HEC. At the same time, the breakthroughs in interdisciplinary fields was sought, such as using artificial intelligence machine learning and 3D printing for sample preparation. Finally, the practical applications in structures, thermal barrier and corrosion resistant coatings, machinery, engineering optics, and magnetism were searched, and the

strengthening and failure mechanisms were explored and analyzed in-depth under the investigated working environment.

Key words: high entropy ceramic; composition design; cluster-plus-glue-atom model (CPGA); preparation process; performance and application

随着全球高新技术及社会经济的日益快速发展, 传统材料逐渐难以满足行业使用需求,创造更多满足 特定社会需求的新材料迫在眉睫[1-3]。高熵材料 (HEMs)打破了传统材料以"焓"为基础的设计理念且 在高度显著的混合熵效应下具有优异的使役性能,成 为近年来材料领域的一个研究热点。高熵材料通常 是由多种元素以等物质的量或近等物质的量所组成 的新型"结构有序、化学组成无序"的多主元材料[4-5]。 "高熵"理念最初由中国台湾学者叶均蔚教授等[6]通过 "多主元高熵合金"提出,并于2004年正式提出高熵合 金(HEAs)设计理念,同年英国Cantor教授^[7]等也制备 出等物质量的多主元(Co/Cr/Fe/Mn/Ni)合金,即 Cantor合金。相比在一种基体元素中掺杂少量合金元 素的传统材料而言,高熵合金是一种没有单一组分占 主导地位的新组分空间材料。高熵合金具有良好的 热力学高熵效应、结构晶格畸变效应、动力学迟滞扩 散效应和性能上的"鸡尾酒"效应以及热稳定效 应^[8-12]。这5个特征效应使其具有相比传统材料更优 异的性能,如高硬度、高强度、优异的磁性、耐磨性、良好 抗氧化性、抗辐射、强韧性、低热导率等[13-17]。随着学科 交叉深入研究,高熵设计理论被逐渐拓展到高熵陶瓷之 中。2015年,Rost 等^[18]在1000 ℃条件下,成功研制出熵 稳定的岩盐结构氧化物(Mg0.2Co0.2Ni0.2Zn0.2Cu0.2)O。 相对于高熵合金来说,高熵陶瓷因其金属元素共享阳 离子位置,非金属氧离子占据阴离子位置,再加上空 位缺陷和晶格畸变,使其在组成成分设计中以及广阔 的性能(力学、热学、磁学、医学、辐射、催化以及介电 等)上有着更大的可调空间,因此在不同的工业应用 领域和众多的极端条件下有着巨大的潜在应用 前景^[19-27]。

近年来,高熵陶瓷作为全新的一类材料体系,因 巨大的组分空间、独特的微观结构以及多性能的可调 性,而得到科研人员广泛关注,研究热潮不断高涨。 各种新型高熵陶瓷材料,如高熵氧化物陶瓷^[18]、高熵 硼化物陶瓷^[28]、高熵碳化物陶瓷^[29]、高熵氮化物陶 瓷^[30]、高熵硅化物陶瓷^[31]、高熵硫化物陶瓷^[32]以及由 多种元素复合而成的双相高熵陶瓷、高熵透明陶瓷、 多阴离子高熵陶瓷等^[33]。新型高熵陶瓷晶体结构研 究也由最初的单相岩盐结构^[18]、白钨矿结构^[34]、钙钛 矿型结构^[35]等,发展为硼-碳双相结构^[36]、烧绿石-萤 石双相结构^[37]等复杂结构。高熵陶瓷材料与传统陶 瓷材料相比,表现出良好的结构稳定性以及优异的耐 腐蚀性、抗氧化性、耐高温性、低热导率、优异的电和 磁性能、高模量以及高硬度等特性,在超高温结构材 料、核工业、新能源、航空航天、军工等领域具有良好 的应用前景。

本文对近年报道的高熵陶瓷的最新研究进展进 行了归纳总结分析,并针对高熵陶瓷的五大高熵效 应、成分设计理论、高熵粉体制备方法、新型陶瓷烧结 工艺以及综合性能与实际应用进行了梳理归纳,深入 挖掘了高熵陶瓷的组元分数和微结构以及性能之间 的关系。最后,对高熵陶瓷未来发展方向与亟待解决 的问题进行了总结与展望。

1 高熵定义及高熵效应

1.1 高熵定义

熵(entropy)是热力学体系中表征物质状态的参量之一,由德国物理学家Clausius于1854年提出,后由 我国物理学家胡刚复教授于1923年首次译为"熵",其 物理意义为衡量一个系统的混乱和无序程度,用符号 "S"表示,混乱无序程度越高,S值越大^[38-39]。"高熵"概 念最初由高熵合金(HEAs)发展而来,高熵合金又被 称为多主元素合金或复合浓缩合金^[40],HEAs是由5 种及以上且含量介于5%~35%(原子分数,下同)之 间的合金元素所组成具有单一晶体结构的固溶体,现 阶段也将部分4种元素合金体系称为高熵合金^[41-43]。 在热力学体系中,熵(S)与该体系中可能微观态数(Ω) 呈指数关系,即:

$$S = k \ln \Omega$$
 (1)

式中:k为玻尔兹曼常数。对于高熵合金及高熵陶瓷 体系,常依据吉布斯自由能作为单相形成能力判据, 其体系自由能变化可表达为 $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - \Delta T S_{mix}$ 。 根据式(1)可知,可通过降低混合焓 ΔH 和提高 ΔT 或 者增加混合熵S(超熵难以量化,通常只考虑构型熵 $\Delta S_{conf})$ 降低吉布斯自由能 ΔG ,从而获得熵稳定的随机 固溶体^[44-45]。同时,根据玻尔兹曼公式,构型熵 ΔS_{conf} 计算公式:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^{N} x_i \ln x_i \tag{2}$$

式中:R为摩尔气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹); x_i 为摩

尔分数;i为第i个元素;N为组成元素数。当N为定 值,各组分占比的摩尔分数越接近时,其体系的构型 熵越大,当等摩尔比时,构型熵最大。

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R\left(\frac{1}{N}\ln\frac{1}{N} + \frac{1}{N}\ln\frac{1}{N} \cdots \frac{1}{N}\ln\frac{1}{N}\right) = R\ln^{N}$$
(3)

值得注意的是,当高熵体系包含两个不同亚晶格时,二者均对其构型熵做出贡献,此时其构型熵不但 受阳离子亚晶格混乱度的影响,还受到阴离子亚晶格 混乱度的影响。此时构型熵将重新定义为^[46]:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \cdot \left[\frac{X}{X+Y} \left(\sum_{i=1}^{N_{k}} x_{i}^{h} \ln x_{i}^{h} \right)_{\text{cation}} + \frac{X}{X+Y} \left(\sum_{i=1}^{N_{k}} x_{i}^{k} \ln x_{i}^{k} \right)_{\text{anion}} \right]$$
(4)

式中:h表示一个具有X个点位数量的晶格;k表示另 一个具有Y个点位的晶格; N_h , N_k 分别为亚晶格h和k中的元素种类; x_i^h 和 x_i^k 为元素i在亚晶格h和k中的摩 尔分数。

最初,高熵概念被定义为由近等摩尔比的5种及 其以上数量的金属元素所构成的固溶体合金体系,根 据式(3)可知,在理想情况下 $\Delta S_{conf} \ge 1.61R$,此时组元 N≥5.0028。随着研究深入,高熵概念进一步拓展至 陶瓷材料体系,高熵的定义也发生改变,例如对具有 非金属亚晶格空位的高熵碳化物陶瓷而言^[29], ΔS_{conf} 除 了受阳离子点位混乱度的影响,同时还受到阴离子点 位C和空位等因素产生的混乱度影响,认为 N≥4时, 便可形成具有高熵效应的材料体系^[47]。Yeh^[48]在对高 熵材料的构型熵数值进行分析总结后得出,当 $\Delta S_{conf} \ge$ 1.5*R*,组元 N≥4.4817时,即为高熵材料。总的来说, 高熵概念不仅适用于金属固溶体,也适用于陶瓷化合 物以及其他材料体系,高熵的定义也不是绝对的,也 在不断地更新变化,尚无明确的定义。

1.2 高熵效应

高熵材料具有多个特殊效应,在高熵效应的作用 下,其结构多相性将受到极大抑制,表现为单一的结 构相,无其他结构相的出现。同时,高熵材料成分复 杂,各组分阴阳离子随机占据晶格点阵,使其具有较 高的混合熵,提高结构稳定性。除此之外,各组成元 素的原子半径尺寸差(*δ*)也使晶体内部产生巨大的晶 格畸变,各原子偏离平衡位置,势能增加,自由能升 高,降低了体系中原子的有效扩散速率。最后,不同 组成元素之间的相互作用,使其性能呈现出一种复合 的效应,即性能上的"鸡尾酒效应"^[47-51]。

热力学的高熵效应:高熵材料最重要的特性就是 高熵效应,根据上述热力学公式(4)可知,高的混合熵 增加了体系的混乱度,降低了原子有序化和偏析的趋势,进而降低固溶体的自由能,提高了稳定性,促进了随机固溶体形成,尤其在高温条件下,更易表现出高的稳定性,可最大程度避免相的分离。

结构的晶格畸变效应:多主元高熵材料固溶体相 由多种元素组成,并无溶质与溶剂的区分,即不依赖 于任何一种主元元素。对于高熵陶瓷材料来说,金属 阳离子和非金属阴离子随机分布在晶格上,不同的原 子半径、化学性质、化学键长短,使得高熵材料晶格中 的畸变、滑移、位错,相比普通材料大量增加,晶格发 生严重扭曲,对其性能的影响极为突出,通常采用*δ*来 对高熵材料的晶格畸变进行描述,即*δ*越大晶格畸变 越大。

动力学的迟滞扩散效应:高熵材料中不同主元之 间的作用及产生的晶格畸变效应,使得晶格间势能相 差很大,需要高的扩散能,对主元间的协同扩散产生 影响,从而降低高熵材料体系内部原子的有效扩散速 率。迟滞效应不但对相产生影响,还会对其他性能产 生影响,如提高再结晶温度,提高热稳定性等。

性能上的"鸡尾酒"效应:"鸡尾酒"效应由印度学 者 Ranganathan^[50]所提出。此效应源于各组元不同基 本特征及其相互作用而展现出的一种复合效应,即其 综合性能不仅是各个相和各组元性能简单的混合叠 加,而是非线性的增加会超过所有组元性能的总和, 即多组元的协同增效作用,而混合之外的效果可通过 调节高熵材料的微观性能,最终体现到宏观性能上, 如密度,强度,耐腐蚀性等。

高温热稳定性效应:根据上述热力学式(4)可知, 高熵效应可以在高温时大幅度降低吉布斯自由能,提 高热稳定性。并且高熵材料在高温时,由于高熵效 应,相的分离受到抑制。同时,固体中的热量是通过 点阵振动波(声子)和自由电子进行传导,严重的晶格 畸变会增加声子散射,降低热导率。Wang等^[51]制备 的亚微米级单相岩盐结构(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C 高熵陶瓷,经研究表明,其高热稳定性还与其成分复 杂性和缓慢扩散效应有关。

2 高熵陶瓷的设计

高熵陶瓷成分体系多样复杂且研究时间较短,建 立高熵陶瓷形成判据是发现新型高熵陶瓷体系和提 高材料性能的必经之路,当前仍然缺少相关理论的支 撑。因此,发展高熵陶瓷材料成分设计的理论判据进 而缩短研发周期,减少实验次数,降低工程成本,是高 熵陶瓷未来研究的重要方向。 Tang 等^[52]以高熵钙钛矿氧化物(ABO₃)为研究体 系,其中,A点位被Ba²⁺占据,B点位被5种等原子量不 同价态的阳离子占据(称Ba₅(B_{0.2})O₃)。分别评估了B 点位阳离子尺寸差($\delta(r_B)$)和B点位阳离子价差($\delta(V_B)$))对有序结构形成的影响,结果表明,有序结构的 形成更多地与 $\delta(V_B)$ 有关,而不是与 $\delta(r_B)$ 有关。根据 计算结果可知, $\delta(V_B) \ge 0.42$ 的组合物可以形成有序 结构, $\delta(V_B) \le 0.35$ 则不能形成。

Jia 等^[53]又报道了一种新的基于价态组合策略设 计的高熵氧化物($A_2B_2O_7$)。通过该策略结果表明,价 态无序和尺寸无序都会显著影响烧绿石相的可成形 性,可成形性随着价态无序的减少而增加,对于给定 的价态组合,可通过减少尺寸无序来促进烧绿石相的 合成,也可通过调节阳离子类型和*B*位摩尔比来有效 地减少尺寸无序。根据价态组合策略,成功设计并在 1450~1600 ℃烧结5h的条件下合成了具有5种不同 *B*位阳离子的单相La³⁺基高熵烧绿石陶瓷(HEPCs), 分别为La₂(Yb_{0.2}Y_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})₂O₇,La₂(Yb_{0.2}Zr_{0.2} Hf_{0.2}Sn_{0.2}Nb_{0.2})₂O₇,Y₂(Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ge_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2})₂O₇,La₂ (Yb_{0.15}Zr_{0.3}Ti_{0.1}Sn_{0.3}Nb_{0.15})₂O₇,La₂(Zr_{0.3}Ti_{0.1}Ce_{0.1}Hf_{0.2} Sn_{0.3})₂O₇。

上述尺寸差 $\delta(r_B)$ 和价态差 $\delta(V_B)$,由式(5),(6) 计算:

$$\delta(r_{B}) = \sqrt{\sum_{i=1}^{5} c_{i} (1 - \frac{r_{i}}{\sum_{i=1}^{5} c_{i} r_{i}})}$$
(5)

式中:c_i和r_i分别为元素 *i* 在阳离子(B)中的摩尔分数 和半径。

$$\delta(V_B) = \sqrt{\sum_{i=1}^{5} c_i (1 - \frac{V_i}{\sum_{i=1}^{5} c_i V_i})}$$
(6)

式中:V_i为元素*i*在阳离子(B)中的化合价。

Wen等^[54]对新型高熵铝硅化物研究发现,晶格常数尺寸差(δ_{lc})越小,晶格畸变将越小,最终高熵体系单相形成可能性越高,可作为预测高熵陶瓷能否形成单相的 重要指标参数之一。晶格常数尺寸差为:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} n_i \left[\left(1 - \frac{a_i}{\bar{a}}\right)^2 \right]} \tag{7}$$

对于多阴离子(一般为2个阴离子)高熵的晶格常数尺寸差为:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{n_i}{2} \left[(1 - \frac{a_i}{\bar{a}})^2 + (1 - \frac{b_i}{\bar{b}})^2 \right]} \quad (8)$$

式中:n代表碳化物种类个数; n_i 代表组成元素i的摩尔 分数; a_i , b_i 代表元素i的晶格常数; \bar{a} , \bar{b} 代表碳化物组 元的平均晶格常数。经计算,高熵硅铝(Mo_{0.25}Nb_{0.25} Ta_{0.25}V_{0.25})(Al_{0.5}Si_{0.5})多阳离子-阴离子体系的晶格常 数差(δ)为1.893%,低于已报道(Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25}) C(δ =4.59%)^[55],(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂(δ = 2.648%)^[56]。上述实验表明,高熵材料的合成可能性 可以从晶格尺寸的差异进行判定。

Lou 等^[57]根据容差因子系数,对具有钙钛矿结构 (ABO₃)的高熵陶瓷成分体系进行预测,并成功研制了 一种具有低导热系数、高塞贝克系数的新型高熵钙钛 矿陶瓷 Sr_{0.9}La_{0.1}(Zr_{0.25}Sn_{0.25}Ti_{0.25}Hf_{0.25})O₃。容差因子 (*t*)计算结果为 0.96,计算公式为:

$$t = \frac{R_A + R_0}{\sqrt{2} (R_B + R_0)} \tag{9}$$

式中:*R_A*,*R_B*,*R*₀是钙钛矿中*A*,*B*和氧离子的离子半径。 研究结果表明,容差系数越接近1,则钙钛矿型越稳定。

Sarker等^[58]通过熵描述的方法结合第一性原理与 实验对比发现,"熵"在高熵材料当中起着关键的稳定 作用。能量分布谱(*s*)可通过其标准偏差(σ)进行准确 定量描述,即σ越小,*s*越大。对于多种成分体系系统的 描述,称为熵形成能力(entropy forming ability,EFA)。

$$\mathrm{EFA}(N) = \left\{ \sigma \left[\mathrm{spectrum}(H_i(N)) \right]_{T=0} \right\}^{-1} (10)$$

$$\sigma \{H_i(N)\} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n g_i (H_i - H_{\text{mix}})^2}{(\sum_{i=1}^n g_i) - 1}} \quad (11)$$

$$H_{\rm mix} = \frac{\sum_{i=1}^{n} g_i H_i}{\sum_{i=1}^{n} g_i}$$
(12)

式中:N为高熵体系元素数量;i为组成的元素; σ 为标 准偏差;n为组元数; g_i 为兼并值; H_i 为构型焓, H_{mix} 为 混合焓。根据式(10)可知,系统引入构型无序的能量越 高,EFA值就越低。Sarker等依据EFA计算出56个 等摩尔五元碳化物结构的能量分布谱,并选择9种成 分进行实验研究,详见表1^[58]。对于MoNbTaVWC₅碳 化物的EFA值为125 (eV/atom)⁻¹, HfNbTaTiZrC₅, HfNbTaTiVC5两种高熵碳化物的EFA值均为100 (eV/atom)⁻¹,易形成均匀的单相的高熵陶瓷固溶体。 EFA值位于中间的3种高熵碳化物NbTaTiVWC5,Hf-NbTaTiWC₅, HfTaTiWZrC₅(77, 67, 50 $(eV/atom)^{-1}$), 也可形成单相固溶体,但所需能量增加,合成难度增 加。剩下的3种高熵碳化物HfMoTaWZrC5,HfMoTi-WZrC5, HfMoVWZrC5的 EFA 值分别为 45, 38, 37 (eV/atom)⁻¹,在高熵陶瓷固溶体中出现了第二相。综 上,可预判高熵碳化物陶瓷的合成阈值区间约 45~50 (eV/atom)⁻¹,还有待更多实验进行验证。同时,值得注 意的是所列出的组分是名义上的,而实际组分会因阴离 子亚晶格中碳空位的存在而发生变化,且仅考虑了五元 的等摩尔比高熵陶瓷,研究存在局限性。

表1]	高熵碳化物陶瓷的熵形成能力值(EFA) ^{[58}]
------	------------------------------------	---

Table 1	Entropy forming ability values (EFA) of high
e	ntropy carbide ceramics ^[58] $(ev/atom)^{-1}$

Number	Component	EFA	Phase
1	$MoNbTaVWC_5$	125	Simple
2	${\rm HfNbTaTiZrC}_5$	100	Simple
3	${\rm HfNbTaTiVC}_5$	100	Simple
4	$NbTaTiVWC_5$	77	Simple
5	$HfNbTaTiWC_5$	67	Simple
6	$HfTaTiWZrC_5$	50	Simple
7	$HfMoTaWZrC_5$	45	Multiple
8	$HfMoTiWZrC_5$	38	Multiple
9	${\rm HfMoVWZrC}_5$	34	Multiple

Wen 等^[59]以($M_x N_{1-x}$)B₂类别的固溶体陶瓷,即二 元金属二硼化物陶瓷为原型,在机器智能学习的基础 上,结合第一性原理进行计算并通过高通量熔盐合成 二硼化物粉体材料。经过量化研究发现,晶格尺寸差 异因子(δ),混合焓(ΔH_{mx}^{oK}),掺杂条件 φ ,价电子密度 (VEC),4个因素对二元金属二硼化物固溶形成至关重 要并且其影响程度依次减小。最终,通过机器线性回归 方法,建立了($M_x N_{1-x}$)B₂固态溶体的形成能力(p):

$$p = \frac{1}{1 + \exp(-\beta)} \tag{13}$$

 $\beta = \left[1, \overline{\Delta H_{\text{mix}}^{0K}}, \overline{\delta}, \overline{\text{VEC}}, \varphi\right] \times \left[\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4\right]^T (14)$

式中: $\overline{\Delta H_{mix}^{0K}}$, $\overline{\delta}$, VEC 分别为各自对应的 0~1范围内 归一化值。 $\theta_1 \sim \theta_4$ 为上述 4个因素对形成能力影响的 参数,可由理论和实验数据获得。 β 为无量纲参数,受 上述 4个因素影响,当 β >0时才可获得单相($M_x N_{1-x}$) B₂固溶体^[59]。

Liu等^[60]将参数δ作为热电材料(TE)多组分固溶

体中原子溶解度的评判标准,研究表明 δ 值越低则应 变能越低,原子溶解度越高,对二元,三元,四元,五元 的多组分材料,当参数 δ 应分别小于0.0208,0.0292, 0.0358,0.0412 GPa·nm³时,可形成单相固溶体。研 究证实,(Cd/Hg)Te,(Ti/Zr/Hf)NiSn,(Cu/Ag)(In/Ga)Te₂,(Ca/Yb)Zn₂Sb₂等多组分材料的参数 δ 分别 满足上述阈值,均形成单相固溶体,这为高熵材料成 分设计提供借鉴。定义参数如式(15)所示:

$$\delta = \frac{\overline{GR^*} \left(\Delta R^* \right)^2}{Z} \tag{15}$$

式中:G为平均剪切模量; R^* 为有效晶格常数; ΔR^* 为 晶格常数差值;Z为原子尺寸参数。

根据上述固溶体形成准则可知,多相固溶条件涉 及参与固溶元素的各种参数,如粒子半径、电负性、化 合价等。晶体结构越接近越易固溶。然而在高熵陶 瓷的合成过程中,参与固溶的多种二元化物难以做到 结构相同,可选用元素种类被大范围限制。因此,为 深入研究高熵陶瓷特定单相成分背后的结构载体单 元,在上述高熵陶瓷成分设计判据研究成果基础之 上,结合本课题组独立所提出(cluster plus vlue atom model,CPGA)对高熵陶瓷理想短程序结构单元进行 描述及成分设计^[61]。金红石结构 HEOs 的设计过程如 图1所示^[62]。已成功采用常规固相反应方法合成单相 稳定岩盐、钙钛矿、金红石晶体结构高熵氧化物陶瓷, 验证了该模型的适用性。先以[Ti-O₆]NbMe和[Sn-O₆]TaMe为两种团簇类分子结构单元,依次选取8个 [Ti-O₆]NbMe及8个[Sn-O₆]TaMe团簇单元构建超 团簇,最终在1300℃下烧结得到Ti₈Sn₈Nb₈Ta₈Me₁₆O₉₆ (Me=Ga,Fe)金红石结构高熵氧化物陶瓷(RHEOs)^[62]。 结果表明,该方法可有效地将多种元素引入至金红石



图 1 金红石结构 HEOs 的设计过程图^[62] Fig. 1 Design process diagram of rutile structure HEOs

结构的亚晶格中,通过选择不同的阳离子来调整晶胞 参数,从而控制RHEOs的光电特性。

此外,Yu等还合成出一系列单相岩盐结构的非等 摩尔阳离子比Mg-Co-Ni-Cu-Zn-O 高熵氧化物粉体材 料^[63]。通过构造3个[Mg-O₆]MgCoNiCuZn,[Co-O₆] MgCoNiCZn, [Ni-O₆]MgCoNiCuZn类分子结构单元, 选取中心团簇1个,近邻团簇12个,连接团簇3个,按照 公式: $[\{[M-O_6]M_5\} - \{[M-O_6]M_5\}_{12}]\{[M-O_6]M_5\}_3(M_5)\}$ 为平均阳离子),构建超团簇,详见表2^[63]。实验表明,δ 值较大的1[#]和5[#]样品(850~900℃)的单相形成温度均 高于 2[#], 3[#], 4[#]和 6[#]样品(800~850 ℃), 这与晶格常数差 δ计算结果一致。并且相比于传统等摩尔体系的0[#]样 品(850~900 ℃)而言,CPGA模型设计的样品形成温 度明显降低。同时Spiridigliozzi等^[64]也借鉴该方法,采 用湿化学法,成功煅烧获得单相的(Yb₁₆Sm₁₆Gd₁₆La₁₆Zr 32)O₁₆₀高熵粉体。以上充分说明了CPGA模型很好解 决了由于原料不同晶体结构引起的相失稳问题,大大 拓展了高熵氧化物合成过程中的元素可用范围,是一 种新颖的可靠的理论设计方法。

除金红石与岩盐结构外,依据"团簇加连接原子"

表 2 高熵氧化物超团簇组成^[63]

Table 2	Super-cluster	compositions o	f high entropy	oxide
			()	

Sample	Component	Temperature/℃	$\delta/\%$
1#	$Mg_{17}Co_{28}Ni_{19}Cu_{16}Zn_{16}O_{96}$	850-900	5.03
$2^{\#}$	$Mg_{17}Co_{19}Ni_{28}Cu_{16}Zn_{16}O_{96}$	800-850	4.51
3#	$Mg_{28}Co_{17}Ni_{19}Cu_{16}Zn_{16}O_{96}$	800-850	4.36
$4^{\#}$	$Mg_{19}Co_{17}Ni_{28}Cu_{16}Zn_{16}O_{96}$	800-850	4.39
$5^{\#}$	$Mg_{19}Co_{28}Ni_{17}Cu_{16}Zn_{16}O_{96}$	850-900	5.04
0#	$Mg_{19.2}Co_{19.2}Ni_{19.2}Cu_{19.2}Zn_{19.2}O_{96}$	850-900	4.62

模型,通过将钙钛矿(CaTiO₃)成分式写成[Ti-O₆] Ca₂Ti(满足电子平衡),以Ti和Sn为钙钛矿结构的团 簇中心原子,即[B-O₆]的B原子,以Ba和Sr用作 ABO_3 中A点位的原子,以Nb,Ta,Me用作[B-O₆] A_2B 中,B位点的连接原子。如图2所示^[65],构造超 团簇成分式,成功制备一系列新颖的 A_{32} Ti₈Sn₈Nb₄ Ta₄Me₈O₉₆(A=Ba,Sr;Me=Fe,Ga)钙钛矿结构高 熵氧化物(PHEOs),其也打破了等摩尔阳离子组成规 律,扩大至非等摩尔比领域,意义重大,并且所制备的 样品(PHEOs)对Cr污染物具有非常好的光降解 能力。



图 2 钙钛矿结构 HEOs 的设计流程^[65] Fig. 2 Schematic diagram of the design process for perovskite structure HEOs^[65]

以上是对现有高熵材料成分设计理论进行的汇 总,相关结果可对单相高熵陶瓷材料的形成进行预 测,提高实验效率。发展和完善高熵陶瓷成分设计理 论在较长时间内仍然是国内外的重要研究内容。

3 高熵陶瓷粉体合成及陶瓷块体制备

3.1 高熵陶瓷粉体合成

高熵陶瓷粉体的相组成和微观结构以及纯度对

块体的形成至关重要,具有纳米尺寸的颗粒和良好的 均匀微观结构的高熵陶瓷粉体将对高熵陶瓷的致密 化行为以及力学性能等方面起到积极作用^[66]。现阶 段高熵陶瓷粉体的合成方法有固相法、熔盐法、前驱 体转化法、热还原法、高温自蔓延合成法、水热法等。

固相反应法是将确定比例的高熵陶瓷前驱体进 行机械球磨混合,再对所形成的混合粉体或成型坯体 高温煅烧,实现固溶反应的过程。该方法因粉体无团 聚、填充性好、成本低且工艺简单等优点,常用于各种 结构类型的高熵氧化物及非氧化物粉体的制备。 Zhang等^[67]选取平均粒径为5 μ m的高纯氧化物粉末原料进行球磨,经200 MPa静压制成坯体,在1550℃环境下烧结制得烧绿石相结构(La_{0.2}Gd_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2})₂(Zr_{1-x}Ti_x)₂O₇(x=0~0.5)高熵陶瓷,在室温下表现出1.2 W·m⁻¹·K⁻¹的良好超低热导率,但同时该方法也表现出氧化和引入球磨介质污染的问题,还需进一步优化。

熔盐法是采用一种或多种低熔点且具有一定溶 解度的盐类为介质,借助熔融盐的液相环境,先在原 子层面加速反应进行,后经过滤、洗涤等步骤即可得 到合成产物的一种方法。例如,Chu等^[68]研发了一种 简单、快速、低成本的制备方法,原料为金属氧化物 粉、碳粉、镁粉,熔盐介质选取氟化钠,燃烧温度为 1487 K,保温时间为63 s,升温速率为68 K/S,经反应成 功合成了元素分布高度均匀的(Ta_{0.25}Nb_{0.25} Zr_{0.25} Ti_{0.25}) C高熵碳化物纳米颗粒(平均粒径19 nm),且氧杂质 含量低于2.98%(质量分数)。纳米颗粒拥有更小的 尺寸,使得晶界的体积分数也大幅增加,结构中残余 应力增大,从而抑制裂纹扩展,提高断裂韧性。

前驱体转化法是一种低能耗、原料易得、操作简 单,可在较低温度条件下制备粉体材料的一种方法。 通过获得元素分布均匀的先驱体溶液;后经聚合和冷 却反应获得固相聚合物,最后经过热处理,形成单相 高熵陶瓷粉体。随着研究的深入,有研究学者采用无 溶剂改性技术,进一步简化生产过程,扩大工业化生 产路线。赵庆龙等[69]将多组分金属间化合物,通过添 加金属Al元素(反应与还原剂)转化为多组分碳化物, 先将 Al-Ti-V-Nb-Ta-C 粉体在 1300 ℃下形成多组分 金属间化合物,最后在1500℃下成功在Al基体中合 成均质且粒径约280 nm的(Ti_{0.25}V_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25})C纳 米陶瓷颗粒,验证了多组分金属间化合物可转变至多 组分碳化物。Du等^[70]通过聚合物衍生陶瓷(PDC)路 线制备高熵陶瓷材料,开辟新的研究领域。先通过醇 解-缩聚反应生成高熵陶瓷聚合物前驱体,然后,在氩 气保护气氛下2200℃直接退火聚合物前驱体制备具 有岩盐结构的(Hf_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25}Ti_{0.25})C高熵陶瓷,陶瓷 粒径从纳米至微米级。但仍存在含量0.51%的低氧 杂质和2.56%的低游离碳杂质。Xing等[71]通过低成 本改性无矿盐尿素路线制备高熵氮化物,首先将5种 金属氯离子前驱体与改性的尿素混合,然后经退火再 在高温管式炉中经1600℃,气氛保护热处理2h后得 到无结晶杂质,粒度约为200~500 nm的单相 (Hf_{0.5}Ta_{0.5})N和(Hf_{0.2}Ta_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}V_{0.2})N高熵氮化 物,相比其他工艺,此方法在过程中不使用任何有机 溶剂,这就减少了后续去除的过程,是一件创新的工 艺流程。

碳/硼热还原法是制备高熵粉体制备最常见的方 法,可在较低烧结温度下制备出晶粒细小的粉体,能 够避免氧化物污染等问题。叶贝林等[72]对高熵金属 碳化物粉末的一步碳热还原合成法进行了研究,首先 基于第一性原理计算分析了化学热力学和晶格尺寸 差,确定合成的可能性后,利用低成本金属氧化物和 石墨在2473 K下,通过一步碳热还原合成具有单一岩 盐晶体结构,粒径为0.5~2 µm的高熵金属碳化物 (Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C的粉末,粉体表现出珊瑚状形 态和六边形台阶表面。张岩等[73]为了提高高熵硼化 物陶瓷的致密度,采用硼热还原法在1600℃烧结条件 下获得(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B₂和(Hf_{0.25}Mo_{0.2}Ta_{0.2}-Nb0.2Ti0.2) B2 超细高熵硼化物粉末,产率分别为 97.2%和97.6%。最终2000℃下SPS烧结的高熵硼 化物陶瓷 $(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B_2$ 的相对密度达到 99.2%,硬度更是达到(28.3±1.6)GPa,显著高于报 告值(22.5±1.7) Pa。

自蔓延高温合成法(SHS)是利用反应物之间的 高化学反应热实现自加热和自传导来合成粉体的一 种技术,与球磨合成法相比,SHS技术节约了时间成 本且避免研磨介质的污染问题。Tallarita等^[74]通过自 蔓延高温合成法在惰性气氛下的通过金属(M),硼 (B)单质制得(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂粉体(转化 率约96%),且对于化学计量值比化合物,使用稍微过 量的B去除氧化物杂质。高熵粉体经过XRD检测发 现含有(Ta_{0.5}Ti_{0.5})B₂,(Hf_{0.5}Ti_{0.5})B₂,HfB₂和B₂一系列 二硼化物,这表明SHS并没有完全实现单相高熵粉体 产物的获得,其纯度有待提高,这为下一步优化SHS-SPS耦合烧结提供了基础。

水热法又称热液法,属于湿化学法,相比传统高 温煅烧所获得的HECs粉体而言,该反应提供了一种 低温环境下的制备条件(最低300℃),避免了如Na和 Bi的挥发,导致成分偏差和性能恶化的现象,常用于 制备电子陶瓷粉体材料。Sun等^[75]通过水热法合成 (Bi_{0.2}Na_{0.2}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Sr_{0.2})TiO₃(BNBCST)粉末,将上 述各金属元素的盐溶液依次加入NaOH水溶液中(同 时作为钠源和矿化剂),后对悬浮液进行沉淀、洗涤、 过滤、干燥,得到白色BNBCST粉末,进而使用5%聚 乙烯醇(PVA)溶液作为黏合剂,在200 MPa下将粉末 压制成直径12 mm、厚度1 mm的坯体。最后,坯体在 1180~1220℃的温度下烧结后获得单一四方相的钙 钛矿结构(ABO₃),且具有非常高的元素分布无序性。 研究表明,水热法是制备高熵铁电体的一种很有前途 的方法。

3.2 高熵陶瓷块体制备

高熵陶瓷块体制备的方法主要包括放电等离子烧 结(SPS)、高温自蔓延放电等离子烧结(SHS-SPS),反 应闪烧放电等离子烧结(RFSPS)、热压烧结(HPS),振 荡压力烧结(OPS)、电弧熔炼(VAM)。放电等离子烧 结(SPS)通过放电等离子活化、电阻加热、热塑变形和 冷却,得到陶瓷块体材料,具有加热均匀、时间短、效率 较高等特点。Qin等^[76]以二元硼化物和碳化物为原料,通 过SPS烧结得到力学性能优异、相对密度高达99%的一 系列 8B2C(20TiB₂-20ZrB₂-20NbB₂-20HfC-20TaB₂), $6B4C(20TiB_2-20ZrC-20NbB_2-20HfC-20TaB_2)$, 4B6C(20TiC-20ZrC-20NbB2-20HfC-20TaB₂)和 2B8C (20 TiC-20ZrC-20NbB₂-20HfC-20TaC) 双相高熵超高温 陶瓷(DPHE-UHTCs)以及HEB(20TiB₂-20ZrB₂-20NbB₂-20HfB₂-20TaB₂),HEC(20TiC-20ZrC₂-20NbC-20HfC-20TaC)单相高熵陶瓷,并且DPHE-UHTCs 的维氏硬度值、弹性模量、剪切模量、导热率呈现出以 两个单相HEB和HEC为两端点的线性插值规律,这 也说明基于相与微观结构的改变,使得 DPHE-UHTCs具有独特地可调力学性能,包括晶粒尺寸、硬 度、模量和热导热率等材料性能。姚阳等[77]通过 SPS 在相对"低温"(1800 ℃),烧结 10 min 即可制备 一种致密度为94%,且具有优异力学性能的新型 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2})B₂高熵二硼酸盐陶瓷。

高温自蔓延放电等离子烧结法(SHS-SPS)是新 提出的技术方法,结合了SHS与SPS二者优势,节约 了时间成本,避免研磨介质的污染问题,有益于促进 单相高熵陶瓷的形成。Tallarita等^[74]提出有效的两步 法(SHS-SPS)获得高熵陶瓷块体材料,首先通过自蔓 延高温合成法在氩气气氛下的封闭容器内制得 (Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂粉末(转化率约96%),再 通过把SPS设备在1950℃和20MPa的真空条件下烧 结 20 min 后获得直径约 14.7 mm,厚度约 3 mm 的圆 盘状高熵陶瓷块体(相对密度较低,仅为92.5%)。值 得注意的是,SHS法不能直接获得单相(Hf._2Mo._2Ta._2-Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂体系,而SHS粉末在通过SPS处理后却 能形成单相块状陶瓷。SHS-SPS 耦合烧结结合了二 者技术优势,提出了新的思路和方法,与交替进行耗 时的球磨处理相比,SHS技术更能促进单相高熵陶瓷 的形成。这为制备高纯度高熵陶瓷块体提供了新的 研究方向,但今后还需针对SHS-SPS工艺进行方案 优化,进一步提高高熵陶瓷的相对密度。

反应闪烧放电等离子烧结(RFSPS)指的是传统 SPS技术与反应烧结相融合,烧结和形成均匀化高熵 相的"反应"同时发生,不分先后,降低烧结温度、缩短 制备时间,提高致密度。Gild等^[78]采用RFSPS技术, 从单组分的商业粉末直接合成高熵陶瓷,无需进行机 械合金化,有效避免球磨介质污染和氧化问题。在 120 s内合成致密且成分均匀的(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂ 二硼化物高熵陶瓷(其密度为7.62 g/cm³(99.3%))和 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2})C碳化物高熵陶瓷,(其密度 为8.14 g/cm³(91.4%)),并发现添加3%(质量分数) 的C可促进高熵二硼化物相的形成和成分均匀化,有 效避免了强烈的机械预处理。

热压烧结(HPS)与常压烧结工艺的不同在于外加压力可提供额外的烧结驱动力,可降低烧结温度、 缩短烧结时间。Ma等^[79]采用硼热还原法制备粒度约 为310 nm的粉体,再利用HPS将样品加热至不同温 度并保持目标温度10 min,最后冷却至室温去除压力 获得超细晶(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂高熵二硼酸盐 陶瓷。随着烧结温度递增,烧结陶瓷的孔隙率逐渐降 低,晶粒尺寸逐渐增大,相对密度从71.2%增加到 97.2%,平均晶粒尺寸从317 nm增加到684 nm。得益 于晶粒细化,不仅提高了硬度,还提高了断裂韧度,在 1973 K下的断裂韧度达到最大5.3 MPa·m^{1/2},显示出 良好的力学性能。

振荡压力烧结(OPS)是指在HPS基础上施以变 化的高压从而代替静压的一种方法,将更有助于促进 晶界滑动和颗粒重排以达到去除孔隙的目的,进而加 速单相的形成,提高材料的力学性能。李明亮等^[80]于 2021年首次通过振荡压力烧结技术制备出高纯度、高 密度、低热导率的等摩尔高熵陶瓷($Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2}$ $Mo_{0.2}$)B₂(HEBs)。具体是将初始单组分粉末混合球 磨 6 h,后将干燥的粉体制坯,温度为1800~1900 °C,压 力为25~35 MPa,震荡频率10 Hz,进行 OPS 烧结1 h。 研究表明,颗粒堆积和重排是陶瓷致密的最主要因 素,其中1900 °C条件下样品的相对密度为96.6%,硬 度最高为(24.0±1.0) GPa,热导率仅为12.2 W·m⁻¹ K⁻¹,不足 ZrB₂(120 W·m⁻¹·K⁻¹)的十分之一,具有良 好的隔热性能。并提出 HEBs 形成可能是逐步的,而 非一蹴而就。

电弧熔炼(VAM)利用电能在电极与待熔炼材料 之间产生电弧,使待烧样品快速升温烧结,时间短,避 免杂质的引入,电弧熔炼技术为制备块状高熵陶瓷提 供了一种新的方法,具有重要意义。Xia等^[81]使用真 空电弧熔炼法在氩气气氛中配备水冷铜坩埚制造高 熵陶瓷块体,即(Nb_{0.25}Mo_{0.25}Ta_{0.25}W_{0.25})C(HEC-1)和 (Nb_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2}Hf_{0.2})C(HEC-2)。首先通过球磨 以 600 r/min 的转速均匀混合粉末,提高流动性,降低 熔点。随后为有效地避免熔化过程中的粉末飞溅,将 混合粉末在30 MPa下静压3 min,形成直径为30 mm 的坯体。最后,在氩气气氛保护中制备HECs锭,为了 防止氧化,还要使用纯钛锭进行吸收残余氧。为确保 铸锭具有均匀的微观结构,铸锭需被重新熔化至少5 次及以上,该过程如图3所示^[81]。实验表明,制备出的 HEC 均形成单一体心立方(BCC)相结构,但HEC-1 显示出高的成分均匀性,而HEC-2却观察到Mo元素 的偏析。但得益于高熵效应的存在和晶格畸变所产 生的固溶体强度,HEC-1硬度达到20.4 GPa,而受较 软Hf元素参杂和Mo元素偏析影响的HEC-2硬度也 高达18.9 GPa,二者均高于单个二元碳化物的硬度, 这里再次体现了高熵效应的强大之处。最后分析Mo 元素的偏析原因可能为在碳化物中的溶解度有限或 前驱粉体局部成分不均、升温过快所导致,具体原因 有待进一步研究。同时由于热腐蚀原因还产生少量 大尺寸的晶粒,而这将不利于细晶强化抵御高温应力 引起的裂纹。此制备方法有待进一步优化。



图 3 (Nb_{0.25}Mo_{0.25}Ta_{0.25}W_{0.25})C高熵陶瓷制备工艺示意图^[81] Fig. 3 Schematic diagram of (Nb_{0.25}Mo_{0.25}Ta_{0.25}W_{0.25})C high-entropy ceramic preparation process^[81]

以上是对高熵陶瓷粉体和块体的制备工艺进行 总结,表3^[67-69,72,74-75,77-81]为工艺的优缺点对比,虽然各 种制备工艺逐渐成熟且更好地融合各自技术特长,相 互结合制备优良的陶瓷材料,但高熵陶瓷的制备工艺 仍存在一些亟待解决的难题。首先,当采用高能磨球 技术或者采用氧化物进行反应时,不可避免会减少量 残留的氧元素和研磨介质等杂质,这将会产生微区元 素烧结分布不均,影响高熵陶瓷性能。其次,针对非 氧化物高熵陶瓷,其制备温度过高,制备工艺复杂,降 低了非氧化物高熵陶瓷的制备效率和工业应用推广。 最后,高熵陶瓷的迟滞扩散效应使得材料致密困难, 虽然通过高压烧结、震荡压力烧结等新型烧结方法来 提高其相对密度,但仍未实现完全致密,烧结的陶瓷 块体仍有少量的气孔,对其性能产生影响。因此,进 一步改良高熵陶瓷粉体合成路径,缩短流程,提高效 率、探索新的烧结工艺、降低杂质含量、降低烧结温 度、提高相对密度、获得单相高性能高熵陶瓷材料是 未来重点研究的一个内容。

4 高熵陶瓷性能与应用

新型高熵陶瓷材料近年来发展迅速,研究体系宽 泛。得益于5大特有效应而具有的独特微观结构,展 现出优异的物理化学性能。如较大的介电常数、较快 的离子导电能力、低的热导率、较好的化学耐腐蚀性、 良好的催化性和优异的电化学性能等。

4.1 热电性能

热电材料(TE)和设备既可使用电能来产生温度 的变换,也可将热能转换为电能使用,是解决能源危 机和废热污染的未来新能源技术。热电性能(ZT)与 塞贝克系数(S),电导率(σ)和热导率(k)3个相关的重 要参数所决定:ZT= $\sigma \times S^2 \times T/k$ 。Lou等^[57]采用常规 固态处理工艺制备了具有较高塞贝克系数和较低导 热系数的一种晶粒规则、排列紧密、孔隙少、相对密度 大于 93% 的新型多元高熵钙钛矿型热电材料 Sr_{0.9}La_{0.1}(Zr_{0.25}Sn_{0.25}Ti_{0.25}Hf_{0.25})O₃(SLMO)。该陶瓷 具有较低热导率和较高塞贝克系数,在高温 873 K环 境条件下,SLMO导热系数仅为1.89 W·m⁻¹·K⁻¹,塞

表 3	高熵陶瓷粉体及块体制备工艺优缺点
-----	------------------

Table 3 Advantages and disadvantages of high entropy ceramic powder and block

Form	Preparation method	Advantages	Disadvantages	Reference
Powder	Solid-state method	Powder has no agglomeration, good filling	Easy to introduce ball milling medium pollution and	[67]
		ability, low cost, and simple process	oxidation	
	Molten-salt method	No need for ball milling, low reaction	Molten salt medium contaminates synthetic crystals	[68]
		temperature		
	Precursor method	Easy to obtain raw materials, low energy consumption, uniform elements, and good	Gas is prone to escape, porosity increases, system shrinkage, and block deformation occurs	[69]
		density		
	Carbon-thermal	Avoiding oxidation pollution and high	High requirements for the uniformity of raw material	[72]
	reduction method	conversion rate	powder mixing and difficulty in preparing non-stoichiometry powder	
	Self propagating	Short time, avoiding ball milling medium	Many impurity phases, and unable to fully obtain single-	[74]
	high temperature	pollution, simple process, low cost, short	phase high entropy powders	
	synthesis method	reaction time, suitable for non stoichiometric compounds		
	Hydrothermal	Low reaction temperature, and high uniformity	High equipment dependency, long powder preparation	[75]
	method	of element distribution, without particle agglomeration	time and cumbersome steps	
Bulk	Spark plasma	Uniform heating, short time, high efficiency,	The compaction mechanism of \ensuremath{SPS} is complex and there	[77]
	sintering method	suitable for preparing non-stoichiometry	is no unified understanding, and the sample performance is $% \left({{{\left[{{{\left[{{{c}} \right]}} \right]}_{i}}}_{i}}} \right)$	
		compounds	greatly affected by current fluctuations, and the size is	
			limited by the pulse current capacity	
	Hot pressed	Reduce sintering temperature, shorten sintering	The hot pressing sintering process is complex, with high	[79]
	sintering method	time, improve compactness, and inhibit grain growth	processing costs and low production efficiency	
	Self-propagating	Simple process, low cost, and short time,	The reaction rate is fast, making it difficult to control the	[74]
	high-temperature	suitable for preparing non-stoichiometry	intermediate reaction process, and prone to high	
	synthesis method	compounds	concentration defects and low relative density	
	Oscillatory pressure	Eliminating particle aggregation, increasing	Easy to introduce ball milling medium pollution, and take	[80]
	sintering method	density, and increasing the diffusion rate of	long reaction time	
		intergranular substances		5
	Arc-melting method	Fast heating, short time, and avoidance of	Long electric arc can cause instability or scattering,	[81]
		impurities	needs to be melted multiple times to ensure uniformity	
	Reactive flash	Simultaneous occurrence of high entropy phase	The sample has high porosity and low relative density	[78]
	spark plasma	and sintering, shortening preparation time, and		
	sintering method	lowering sintering temperature		

贝克系数(S)却高达 393 μ V/K,是普通 Sr_{0.9}La_{0.1}TiO₃^[82] 基热电陶瓷 k的 0.4倍(k=4.7(1100 K)),S 的 1.31~ 2.62倍(S=150~300 μ V/K)。SLMO 高熵陶瓷热电 性能之所以得到大幅增强,这和其微观结构密不可 分。高熵陶瓷中存在大量无序的点缺陷(空位)和晶 格畸变,产生强烈的声子散射效应,大大缩短声子的 弛豫期,进而大幅降低 k。同时,晶格中的Anderson局 域化使得高熵陶瓷又具有低的载流子浓度,从而具有 非常高的 S。以上表明高熵效应可大幅增强 TE 的性 能,可进一步拓宽 TE 研究领域并制备出许多具有高

性能的高温TE。

4.2 催化性能

高熵效应可促使晶体结构原子活性位点分离,同 时电子结构又具有可调性,是非常有潜力的催化剂。 高熵材料作为催化剂时,不仅可降低材料还原温度, 还可作为催化剂取代贵金属进行电化学分解水来制 氢,降低生产成本,减少二氧化碳排放,解决温室效 应。除此之外,还可以用于水体中污染物的降解,应 用广泛,效果明显。电化学水裂解为制氢提供了一种 环保有利的方式,但因为缺乏高性能、高性价比的电 催化剂而严重阻碍了其工业化推广。针对非贵金属 基电催化剂的需求,贾喆团队^[83]通过冶金技术制备 出具有周期性有序双相结构的Fe-Co-Ni-Al-Ti (HEI)高熵金属间化合物,HEI在碱性环境下表现出 优异的催化活性,10 mA·cm⁻²的电流密度下,其超电势 为88.2 mV,塔菲尔斜率为40.1 mV·dec⁻¹,其与贵金 属催化剂相当,是一种具有优异反应活性的新型电催 化剂。褚衍辉团队^[68]通过金属氧化物和碳以及镁的 混合物在NaF盐介质中进行自蔓延反应合成 (Ta_{0.25}Nb_{0.25}Zr_{0.25}Ti_{0.25})C高熵碳化物(HEC-1)纳米颗 粒。为了验证其催化性能,将合成的高熵碳化物纳米 颗粒用作有效的硫酸盐(PS)活化剂,对水体中的四 环素(TC)污染物进行降解去除,实验证明PS和 HEC-1单独使用10h去除TC的效率分别仅为4.6% 和13.3%,其组合"HEC-1+PS"去除效率显著增加, 10h达到65.5%,上述结果表明HEC-1具有良好的催 化性能,可通过激活PS显著促进TC降解,其降解反应 流程如图4所示^[68]。



图 4 HEC-1活化 PS 降解 TC 的机理^[68] Fig. 4 Degradation mechanism of TC by HEC-1-activated PS^[68]

4.3 储能性能

介电、铁电以及储能性能均与存储密度相关。储 能技术在能源电力中应用广泛,但现阶段储能密度仍 然相对较低,因此,有必要进一步开发具有高储能密 度、高效率的介电材料。Sun等^[75]采用水热法合成了 钙钛矿型无铅铁电(Bi,2Na,2Ba,2Ca,2Sr,2)TiO3 (BNBCST)高熵陶瓷,元素分布具有非常高的无序 性,呈现出单一四方相钙钛矿结构。研究发现,ABO。 结构中A位被5种化学元素随机占据,导致化学组成 高度紊乱,同时A位阳离子尺寸差异也影响着TiO。八 面体的对称性,二者使得结构晶格畸变增大,有效提 高高熵陶瓷中的介电弛豫强度和能量存储性能。结 果表明,在1200℃条件下烧制的样品介电常数ε高达 到 3788 F/m,在电场强度低于 127 kV/cm 时,可实现 1.37 J/cm³ 的 可 恢 复 能 量 存 储 密 度 , 充 分 表 明 BNBCST是一种很有前途的电能存储应用。虽然水 热方法获得的 BNBCST 高熵陶瓷比其他方法制备的 具有更好的电性能,但近年利用固态电解质(SSE)的

固态电池(SSB)也备受青睐,其中具有良好的安全性、 高的电导率和优异的力学性能的陶瓷型立方相石榴 石固态电解质(LirLa₃M₂O₁₂)是最有前途的一种。Fu 等^[84]通过对相对密度为94%,尺寸为1~10μm结晶良 好的粉体烧结,首次合成了具有单个立方石榴石相 Li₇La₃Zr_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Hf_{0.5}O₁₂高熵锂石榴石电解质,该 材料具有很好的锂电池性能。理想电解质应具有低 的电导率,以防止短路或漏电现象产生,经电化学表 征表明,本次烧结样品具有良好的离子导电率4.67× 10⁻⁴ S·cm⁻¹,电导率比离子电导率低四个数量级约为 10⁻⁸ S·cm⁻¹,以及低的活化能 0.25 eV,是良好高熵锂 石榴石电解质材料,充分展示出设计高熵电解质的意 义与重要性。高熵陶瓷更好的介电性原因,可能归因 于晶格畸变效应,晶格畸变提高了电子与晶格原子相 对碰撞的概率,这就使得电子散射和迁移率大大降 低,电子流受到阻碍并积累,从而具有更大的存储电 荷的可能性。

4.4 抗氧化性能

高温领域的关键性能就是抗氧化性能,高熵材料 因迟滞扩散效应使得难熔金属元素在陶瓷中的扩散 被抑制,所以高熵陶瓷将具有良好的高温稳定性和抗 氧化性能。Ye等^[85]对(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})C (HEC)高熵陶瓷优异的抗氧化性,即在不同温度下的 氧化行为、相演变形态和氧化机理进行研究,发现该高 熵陶瓷氧化行为遵循抛物线速率规则。氧化产物的改 变使得氧化速率和氧化层厚度呈现出先升高后降低的 规律,随着温度从1073K增加到1273K再到1473K, 过程氧化在低于1273K时的产物为(Zr_{0.5}Hf_{0.5})O₂, (Ta_{0.5}Nb_{0.5})₂O₅和锐钛矿 TiO₂,当高于1273 K时的产物为(Zr_{0.5}Hf_{0.5})TiO₄,(Ta_{0.5}Nb_{0.5})₂(Zr_{0.5}Hf_{0.5})₆O₁₇和Ti(Ta_{0.5}Nb_{0.5})₂O₇,此时氧化增重变小,抗氧化性能降低。图5为HEC氧化层分层结构机理示意图^[84],根据氧化层结构的分析发现在陶瓷表面保护层分为衬底和氧化物层,氧化层又分为前氧化层和新氧化层,当温度升高所产生的残余热应力值大于蠕变效应值时,便在新旧氧化物层间的界面处成层状结构。最后,通过SEM扫描未在衬底及氧化物层之间观察到界面裂纹或穿透裂纹,指出氧化速率绝大部分由氧化物层的孔隙率决定,主导过程为氧元素向内扩散的控制。



图 5 HEC 氧化层分层结构机理示意图^[84] Fig. 5 Schematic diagram of layered structure mechanism of HEC oxide layer^[84]

Giovanna 等^[86]通过 SHS 和 SPS 工艺得到均匀的 单相高熵陶瓷(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂(相对密度 92.5%),较单个硼化物表现出优异的抗氧化性能。 在动态和等温氧化实验阶段,当温度低于1200 ℃时, 材料的氧化发生顺序从大到小依次为TiB₂>TaB₂> HfB₂>(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂,表现出低的氧化 速率和良好的热稳定性。但是,当温度超过1300 ℃条 件时会产生明显氧化行为。研究发现,高熵硼化物在 承受更高的温度环境极易氧化且高温时熵稳定性能 减弱,因此,提高熵硼化物陶瓷的相对密度,选取合适 的温度才能最大化的突出高熵硼化物的高温抗氧化 性能。

4.5 热导性能

高熵陶瓷因具有显著的低热导率,已成为隔热材料的研究热点,常用于热障涂层。Chen等^[87]在高熵效应的启发下,依据Kingery模型,采用原位热硼碳还原和部分烧结工艺,设计并合成新型多孔隔热超高温 $(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2})B_2高熵陶瓷,具有均匀的微观结构,孔隙率高达75.67%,孔径为0.3~1.2 <math>\mu$ m,晶粒尺寸为400~800 nm,以上参数使得室温下的热扩散率和热导率分别为0.74 mm²·s⁻¹和0.51 W·m⁻¹·

K⁻¹。除此之外,还表现出 3.93 MPa 的高抗压强度。 He等^[88]通过固态反应法经1600℃烧结10h制备出一 系列元素分布均匀具有单相缺陷萤石结构的 RE₂ $(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})_{2}O_{7}(RE_{2}HE_{2}O_{7}, RE=Y, Ho,$ Er,Yb)新型高熵陶瓷。研究表明,RE2HE2O7高熵陶 瓷表现出比任何单组分(2.44~6.55 W·m⁻¹·K⁻¹, 25 ℃) 更低的热导率(1.10~1.37 W·m⁻¹·K⁻¹, 25℃),更是传统热障涂层氧化钇稳定的氧化锆材料 的1/2倍(2.8~3.0 W·m⁻¹·K⁻¹)。同时,RE₂HE₂O₇高 熵 陶 瓷 也 具 有 较 高 热 膨 胀 系 数 (10.3~11.7×10⁻⁶ K^{-1} , 1200 °C)与 8YSZ(10.5×10⁻⁶ K^{-1} , 1000 °C)相 比。表4^[57,76,82,87]为部化单组分和高熵陶瓷的热导率, 相比而言高熵陶瓷的热导率显著降低,具有极为良好 的隔热性能。分析原因,高熵陶瓷的低热导率与体系 中声子散射增加有关,高熵晶格畸变效应导致声子平 均自由程减少,降低传播热量,另外,各元素间相互作 用所产生的鸡尾酒效应、孔隙率、晶粒尺寸等也会对 其隔热性能产生影响。探索多孔高熵陶瓷,为设计新 型绝缘材料指明了方向。

4.6 光学性能

目前研究学者已将高熵概念扩展至高熵透明陶

表4 部化高熵陶瓷热导率

Table 4Heat conductivity of some high-entropy ceramics

	Heat	
Component	conductivity/	Reference
	$(\mathbf{W}\boldsymbol{\cdot}\mathbf{m}^{-1}\boldsymbol{\cdot}\mathbf{K}^{-1})$	
$(Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2})B_2$	0.51	[87]
$\mathrm{Ti}_{0.22} Zr_{0.19} Nb_{0.18} Hf_{0.19} \mathrm{Ta}_{0.19} W_{0.03})\mathrm{B}_2$	26.2 ± 2.8	[76]
$(T\dot{i}_{0.20}Zr_{0.21}Nb_{0.21}Hf_{0.18}Ta_{0.17}W_{0.03})C$	13.2 ± 1.7	[76]
$Sr_{0.9}La_{0.1}(Zr_{0.25}Sn_{0.25}Ti_{0.25}Hf_{0.25})O_3$	1.89	[57]
$Ho_2(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})_2O_7$	1.36	[88]
$Er_{2}(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})_{2}O_{7}$	1.10	[88]
$Yb_2(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})_2O_7$	1.37	[88]
$Y_2(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})_2O_7$	1.30	[88]
$\mathrm{Sr}_{0.9}\mathrm{La}_{0.1}\mathrm{TiO}_3$	4.70	[82]
$\mathrm{Sr}_{2.7}\mathrm{La}_{0.3}\mathrm{Ti}_2\mathrm{O}_7$	3.30	[82]
$Y_2Hf_20_7$	2.44	[88]
$Y_2Zr_2O_7$	3.11	[88]
$Y_2 Ti_2 0_7$	4.06	[88]
$Y_{2}Ce_{2}0_{7}$	4.80	[88]
$Y_{2}Sn_{2}O_{7}$	6.55	[88]
ZrB_2	≥100	[76]
TiC	30.4±1.3	[76]
TaC	36.2±1.5	[76]

瓷(HETC)领域,HETC在多波长发射磷光体材料领 域的应用也引起广泛关注。HETC包括但不限于氟 化物陶瓷(XF₂)、萤石/烧绿石($A_2B_2O_7$)陶瓷、石榴石 $(A_3B_5O_{12})$ 陶瓷和倍半氧化物陶瓷 $(X_2O_3)^{[89-90]}$ 。其中, A₂B₂O₇透明陶瓷由于其独特的结构和光学性能以及 可在缺陷萤石或有序烧绿石结构中结晶的特性而备 受关注。Han等^[89]通过真空烧结工艺设计并成功制备 出具有烧绿石和缺陷萤石的双相结构(Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}-Yb_{0.2}Dy_{0.2})₂Zr₂O₇(HETC)高熵透明陶瓷。平均粒径为 148.87 µm的HETC在可见光和红外区域均具有 74%的透射率。在多个波长(285,322,350,387 nm) 的激发下,HETC发射可以从暖白光调节到冷白光, 使其成为具有多波长激发和发射特性的新型磷光体 材料。Zhang等^[90]经1850℃烧结6h后再1000℃退火 8h获得元素分布均匀,相对密度99.97%,平均晶粒 尺寸(50.42 \pm 0.79) μ m的高度透明的 X_2O_3 倍半氧化 物陶瓷(Lu,Y,Yb,Gd,Dy)₂O₃,其在可见光波段范围 内透射率高达近80%,分别在多个波长312,492,572, 1031 nm 的激发下 Gd³⁺发生⁶P_J→ ⁸S_{7/2}跃迁, Dy³⁺发 $\pm^{4}F_{9/2} \rightarrow^{6}H_{15/2}$ 跃迁和 $^{4}F_{9/2} \rightarrow^{6}H_{13/2}$ 跃迁,Yb³⁺发生²F_{5/2}→ ²F_{7/2}跃迁。并且与单元素倍半氧化物陶瓷相比,高熵 陶瓷也具有更低比热容和热导率。以上表明利用高 熵可巧妙地将陶瓷高强度、耐腐蚀和耐高温等特性与 光学透射率和独特的发光性能相结合,获得成分复杂 且光学性能优良的高透明氧化物陶瓷。分析原因,高 熵效应导致HETC具有更强的结构无序和声子散射, 这种结构紊乱更有助于实现在更宽和更短的脉冲频 率内发射,且声子散射导致热导率更低。HETC优异 的光学透射率和发光特性,使其在新型白色发光二极 管(WLED)和闪烁体以及多波长发射磷光材料领域 均具有广阔的应用前景和巨大的价值空间,同时也为 高性能光学仪器研发指明方向。

4.7 力学性能

在力学性能方面,高熵陶瓷材料受高熵效应的影 响较大,使其具有高硬度的同时韧性也有所提升,高 硬度将提高其抗颗粒冲击和侵蚀磨损能力,而高的韧 性也可降低材料裂纹扩展速率^[91]。He 等^[88]经固态反 应法在1600 ℃下烧结10 h制备出的单相缺陷萤石结 构 Y₂(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})₂O₇(Y₂HE₂O₇)高 熵 陶 瓷 的硬度高达(14.59±0.48) GPa, 与单个组分相比, 也 仅次于Y₂Hf₂O₇((15.42±1.28) GPa)。Ma等^[92]采用 高能球磨法,将高熵陶瓷粉末和钴粉末混均压制成14 mm的坯体,在5L/H的氮气保护下,分别在1450~ 1600 ℃区间范围保持2h,得到(Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) (C_{0.6}N_{0.4})Co高熵陶瓷。分析发现随着温度的升高,其 致密化程度先升高后降低,最佳烧结温度为1500℃左 右。此时烧结的样品孔隙率最小(仅为0.08%)密度 最大。硬度和断裂韧度分别为15.72 GPa和12.9 MPa·m^{1/2}, 明显高于 Wang 等^[93] 制备的 (Zr-Hf-Nb-Ta) C-Co 高 熵 陶 瓷 的 硬 度 15.38 GPa 和 断 裂 韧 度 9.72 MPa·m^{1/2}以及He等^[88]制备的Y₂HE₂O₇高熵陶瓷 的硬度(14.59±0.48) GPa和断裂韧度(1.27±0.09) MPa·m^{1/2}。姚阳等^[77]采用研磨工艺促进二硼酸盐在 陶瓷烧结时的固态扩散和原位反应,制备出相对密度 为94%的高熵二硼酸盐陶瓷(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}) B₂,其硬度更高达(25.34±2.6) GPa。Qin等^[76,94]制 备得到相对密度高达99%的单相高熵碳合物(HECs) 和高熵硼化物(HEBs),其硬度均比二元碳化物(HfC) 和三元硼化物(Ta0.5W0.5)B要更高。表5^[58,76-77,88,94]为 部化单组分和高熵陶瓷的硬度,相比高熵陶瓷力学性 能提升显著,直接延长其使用寿命,如此优异的力学 性能,完全是高熵效应中的晶格畸变效应、动力学迟 滞扩散效应和多组分鸡尾酒效应等综合影响下而取 得的,充分展示了高熵效应独特之处。另外,对比发 现不同结构、不同组元的高熵陶瓷彼此间的力学性能 差别较大,如硬度大的韧性未必最好,同时结合上述 其他性能来说,发展性能交叉融合的高性能陶瓷材料 必将是未来的研究重点。

表5 部化高熵陶瓷硬度

Table 5Hardness of some high entropy ceramics

Component	Hardness/GPa	Reference
$(Hf_{0.2}Ta_{0.2}Ti_{0.2}W_{0.2}Zr_{0.2})C$	33 ± 2	[58]
$(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Nb_{0,2}Hf_{0,2}Ta_{0,2})C$	25.3 ± 1.4	[76]
$(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2})B_2$	25.34 ± 2.6	[77]
$(Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})(C_{0.6}N_{0.4})Co$	15.72	[92]
$Y_2(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})_2O_7$	15.42 ± 1.28	[88]
$(V_{0.2}Cr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2})B$	25.5 ± 0.8	[94]
(Ta _{0.5} W _{0.5})B	21.2 ± 0.8	[94]
$Y_2Hf_2O_7$	15.42 ± 1.28	[88]
$Y_2Zr_20_7$	14.8 ± 1.28	[88]
$Y_2 T i_2 0_7$	12.6 ± 1.28	[88]
$Y_2Ce_20_7$	12.05 ± 1.28	[88]
$Y_2Sn_2O_7$	11.05 ± 1.28	[88]
HfC	25	[58]
ZrC	24	[58]

5 结束语

高熵设计理念为陶瓷家族材料的设计和性能调 控带来新的机遇,高熵陶瓷拥有巨大的多元组分调节 空间、独特的高熵效应、高温下的热稳定性以及多种 优异性能可调控等优点,为突破材料在结构和功能应 用上的瓶颈开辟了新路径。目前,高熵陶瓷的研究工 作尚处于探索阶段,尤其针对非氧化物高熵陶瓷的研 究更是历史短底子薄,大量工作仍然聚焦于高熵成分 设计、粉体及块体的制备方式方法、单相形成能力、提 高相对密度和基本性能等方面。虽然已经取得一定 成果,但仍存在以下诸多问题亟待解决:

(1)高熵核心效应的普适性亟待进一步验证。 基于材料基因工程的理念,更精准的高熵陶瓷成分 设计理论和统一的单相形成能力判据以及其普适性 有待建立和验证。同时,结合计算机对高熵材料的 结构设计和计算模拟等优势,相互配合,不仅有效地 降低试验次数,减少资源浪费,缩短研发周期,还可 不断优化和完善设计标准,构建成分设计与性能之 间的关系。

(2)高熵陶瓷从常见的等摩尔比固溶体向着更多 元、非等摩尔比的方向发展。目前,为了保持构型熵 的最大化,多集中于等摩尔比的研究,但此时不一定 是材料综合性能最优,因此,未来要针对非等摩尔比 组元材料进行更深入的研究,同时,还要加大空位缺 陷对高熵陶瓷晶体结构的影响研究,引入阴离子空 位,复杂元素成分设计,研究更多的理论设计方法,例 如本课题组的CPGA模型或采用人工智能机器自主 学习并设计高熵材料,更进一步实现高熵陶瓷内部结 构的调控与性能改变,深入挖掘高熵陶瓷的组元和微 结构以及性能之间的关系。

(3)高熵陶瓷粉体是制备高熵块体的前驱材料, 系统地提高转化率,降低氧化物和研磨介质等杂质含 量,细化粉体粒径,开发高纯度、超细、不同尺寸和形 貌的高熵粉体,进而对高熵陶瓷显微结构进行调控, 显得至关重要。同时,亟需发展多种新烧结技术或多 种烧结工艺相结合技术,进一步优化制备工艺、调控 性能、弱化微气孔等固有缺陷。

(4)对于高熵陶瓷的物理化学性能研究较少,多数只停留在室温下硬度、强度、韧性等的物理测试,而忽略了高温条件下的影响因素和性能测试。尤其,针对高温下耐腐蚀性、抗氧化性、导热率、介电储能性能等方面的测试研究。

(5)高熵陶瓷制备方法有待进一步优化,在交叉 学科领域寻找突破,如结合3D增材制造技术,利用激 光选取熔化技术、光固化技术、熔融沉积造型技术等 对固态、半固态、液态等前驱体材料进行打印制备高 性能陶瓷材料,突破传统高熵陶瓷加工生产技术瓶 颈,实现高精度定制化制备。

(6)高熵陶瓷的发展重点是寻找结构、热障耐腐 涂层、机械、工程光学和磁性等方面实际应用,然而现 阶段大量高熵材料的性能研究还停留在实验室中,实 际应用少之又少。同时,还要对实际情况中的微观结 构成分、相组成对高熵材料的性能影响及高熵效应的 适用性作进一步的探索与研究。

参考文献

[1] 韩超越,候冰娜,郑泽邻,等.功能高分子材料的研究进展[J].材 料工程,2021,49(6):55-65.

HAN C Y, HOU B N, ZHENG Z L, et al. Research progress in functional polymer materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(6): 55-65.

- [2] 罗嗣春.(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2})C_x基高熵碳化物陶瓷的制备
 与性能研究[D].广州:广东工业大学,2022.
 LUO S C . Preparation and properties of (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}
 Mo_{0.2})C_x based high entropy carbide ceramics [D]. Guangzhou:
 Guangdong University of Technology, 2022.
- [3] ZUNGER A, WAGNER S, PETROFF P M. New materials and structures for photovoltaics [J]. Journal of Electronic Materials, 1993, 22(1): 3-16.
- [4] MA Y J, MA Y, WANG Q S, et al. High-entropy energy materials: challenges and new opportunities [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(5): 2883-2905.

- 第52卷 第1期
- [5] 谢鸿翔,项厚政,马瑞奇,等.高熵陶瓷材料的研究进展[J].材料 导报,2022,36(6):61-68.

XIE H X, XIANG H Z, MA R Q, et al. Research progress in high entropy ceramic materials [J]. Material Reports, 2022, 36 (6): 61-68.

- [6] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [7] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375: 213-218.
- [8] WANG Y X, ZHANG D D, ZHANG J Y, et al. Research development of CoCrFeNiNb_x high entropy alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(2): 743-751.
- [9] TSAI M H, YEH J W, GAN J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5527-5530.
- WANG Y H, YUAN Y, YU J B, et al. Design for thermal stability of nanocrystalline alloys based on high-entropy effects [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(4): 403-412.
- [11] YAN X H, ZHANG Y. Functional properties and promising applications of high entropy alloys [J]. Scripta Materialia, 2020, 187(1):188-193.
- [12] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.
- [13] CHANG H T, HUO X F, LI W P, et al. Research development of strengthening mechanism of high entropy alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(10): 3633-3645.
- [14] MATARA M A, CSAKI I, POPESCU G, et al. AlCrCuFe-NiMn high entropy alloy obtained by powder metallurgy route
 [J]. University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series
 B, 2015, 77(4): 351-358.
- [15] WANG Y F, CHEN Z H, XU Y F, et al. Study on W₂₈Ta₂₈V₂₈Zr₈Sc₈ high-entropy alloy irradiation damage induced by low-energy and high-flux helium ions [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(1): 339-344.
- [16] ZHOU P Y, LIU H X, ZHANG X W, et al. Research progress of light-weight high-entropy alloy [J]. China Surface Engineering, 2021, 34(2): 13-24.
- [17] TARIQ N H, NAEEM M, HASAN B A, et al. Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCr-CuFeNi high entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 556: 79-85.
- [18] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropystabilized oxides [J]. Nature Communications, 2015, 6(1): 8485.
- [19] 张国军,王玉金.无序的新境界:高熵陶瓷[J].无机材料学报, 2021,36(4):337-338.
 ZHANG G J, WANG Y J. A new realm of disorder: high entropy ceramics [J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36 (4): 337-338.

- [20] 赖丽萍,汪俊,种晓宇,等. 潜在高熵陶瓷热障涂层材料的研究 进展[J]. 材料工程,2023,51(7):61-77.
 LAILP, WANG J, CHONG X Y, et al. Research progress in potential high-entropy ceramic thermal barrier coating materials
 [J]. Journal of Materials Engineering, 2023,51(7): 61-77.
- [21] GAO M C, MIRACLE D B, MAURICE D, et al. Highentropy functional materials [J]. Journal of Materials Research, 2018, 33(19): 3138-3155.
- [22] GURAO N P, BISWAS K. High-entropy materials: critical review and way forward [J]. Current Science, 2020, 118(10): 1520-1539.
- [23] 郭猛,张丰年,苗洋,等.La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃钙钛矿 高熵陶瓷粉体的制备及其电学性能[J].无机材料学报,2021, 36(4):431-435.
 GUO M, ZHANG F N, MIAO Y, et al. Preparation and electrical properties of La(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})O₃ perovskite high entropy ceramic powder [J]. Journal of Inorganic Materials, 2021,36 (4): 431-435.
- [24] LI J, FANG Q H, LIAW P K. Microstructures and properties of high-entropy materials: modeling, Simulation, and experiments [J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23 (1) : 2001044.
- [25] PATEL P, ROY A, SHARIFI N, et al. Tribological performance of high-entropy coatings (HECs): a review [J]. Materials, 2022, 15(10): 3699.
- [26] YU D, YIN J, ZHANG B H, et al. Recent development of high-entropy transitional carbides: a review [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2020, 128(7): 329-335.
- [27] ZHANG R Z, REECE M J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(39): 22148-22162.
- [28] SHEN X Q, LIU J X, LI F, et al. Preparation and characterization of diboride-based high entropy (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B₂-SiC particulate composites [J]. Ceramics International, 2019, 45 (18): 24508-24514.
- [29] WANG K, CHEN L, XU C G, et al. Microstructure and mechanical properties of (TiZrNbTaMo) C high-entropy ceramic
 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 39: 99-105.
- [30] XU Y S, XU X, BI L. A high-entropy spinel ceramic oxide as the cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11(5): 794-804.
- [31] VYATSKIKH A L, MACDONALD B E, DUPUY A D, et al. High entropy silicides: calphad-guided prediction and thin film fabrication [J]. Scripta Materialia, 2021, 201: 113914.
- [32] ZHANG R Z, GUCCI F, ZHU H Y, et al. Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides. Inorganic Chemistry, 2018, 57(20): 13027-13033.
- [33] ZHANG P, LIU X, CAI A, et al. High-entropy carbidenitrides with enhanced toughness and sinterability [J]. Science China-Materials, 2021, 64(8): 2037-2044.

- [34] ZHENG Z W, JI H M, ZHANG Y W, et al. High-entropy (Ca_{0.5}Ce_{0.5}) (Nb_{0.25}Ta_{0.25}Mo_{0.25}W_{0.25})O₄ scheelite ceramics with high-temperature negative temperature coefficient (NTC) property for thermistor materials [J]. Solid State Ionics, 2022, 377: 115872.
- [35] ZHANG X Y, LIU X Y, YAN J H, et al. Preparation and property of high entropy (La_{0.2}Li_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2}) TiO₃ perovskite ceramics [J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36 (4) : 379-385.
- [36] LUO S C, GUO W M, PLUCKNETT K, et al. Fine-grained dual-phase high-entropy ceramics derived from boro/carbothermal reduction [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(6): 3189-3195.
- [37] MENG X Y, XU J, ZHU J T, et al. Pyrochlore-fluorite dualphase high-entropy ceramic foams with extremely low thermal conductivity from particle-stabilized suspension [J]. Scripta Materialia, 2021, 194: 113714.
- [38] POPOVIC M E. Research in entropy wonderland a review of the entropy concept [J]. Thermal Science, 2018, 22(2): 1163-1178.
- [39] LI X, HU L Y. Research on knowledge innovation of supply chain enterprises from the perspective of the thermodynamic entropy theory [J]. Thermal Science, 2019, 23(5) : 2721-2729.
- [40] ZHOUNX, JIANGSC, HUANGT, et al. Single-phase highentropy intermetallic compounds (HEICs): bridging high-entropy alloys and ceramics [J]. Science Bulletin, 2019, 64 (12): 856-864.
- [41] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [42] UTT D, STUKOWSKI A, ALBE K. Grain boundary structure and mobility in high-entropy alloys: a comparative molecular dynamics study on a 11 symmetrical tilt grain boundary in facecentered cubic CuNiCoFe [J]. Acta Materialia, 2020, 186: 11-19.
- [43] AAMLID S S, OUDAH M, ROTTLER J, et al. Understanding the role of entropy in high entropy oxides [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(11): 5991-6006.
- [44] HOSKING F M. sodium compatibility of refractiory-metal alloytype 304L stainless-steel joints [J]. Welding Journal, 1985, 64 (7): S181-S190.
- [45] KAPALA J. The dependences of the gibbs free energy of formation of the solid LaGaO₃ and La₄Ga₂O₉ on temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 373(1/2): 179-182.
- [46] DEMATTEIS E M, SANTORU A, POLETTI M G, et al. Phase stability and hydrogen desorption in a quinary equimolar mixture of light-metals borohydrides [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(34): 16793-16803.
- [47] 高炜,余竹焕,阎亚雯,等. Cr对FeCoNiAlCr_x高熵合金组织与 力学性能的影响[J]. 材料工程,2023,51(2):91-97.
 GAOW,YUZH,YANYW, et al. Effect of Cr on microstructure and mechanical properties of FeCoNiAlCr_x high entropy al-

loys [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(2): 91-97.

- [48] YEH J W. Alloy design strategies and future trends in highentropy alloys [J]. JOM, 2013, 65(12): 1759-1771.
- [49] MEHTA A, SOHN Y H. Fundamental core effects in transition metal high-entropy alloys: "high-entropy" and "sluggish diffusion" effects[J]. Diffusion Foundations, 2021, 4856(1):75-93.
- [50] RANGANATHAN S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails[J]. Current Science, 2003, 85(10): 1404-1406.
- [51] WANG F, ZHANG X, YAN X L, et al. The effect of submicron grain size on thermal stability and mechanical properties of high-entropy carbide ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(8): 4463-4472.
- [52] TANG L, LI Z, CHEN K, et al. High-entropy oxides based on valence combinations: design and practice [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(5): 1953-1958.
- [53] JIA H, LI C, CHEN G, et al. Design and synthesis of highentropy pyrochlore ceramics based on valence combination [J].
 Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(13): 5973-5983.
- [54] WEN T, LIU H, YE B, et al. High-entropy alumino-silicides: a novel class of high-entropy ceramics [J]. Science China(Materials), 2020, 63(2): 300-306.
- [55] NING S, WEN T, YE B, et al. Low-temperature molten salt synthesis of high-entropy carbide nanopowders [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 2244-2251.
- [56] LIU D, WEN T, YE B, et al. Synthesis of superfine highentropy metal diboride powders [J]. Scripta Mater, 2019, 167: 110-114.
- [57] LOU Z, ZHANG P, ZHU J, et al. A novel high-entropy perovskite ceramics Sr_{0.9}La_{0.1} (Zr_{0.25}Sn_{0.25}Ti_{0.25}Hf_{0.25}) O₃ with low thermal conductivity and high Seebeck coefficient [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(8): 3480-8.
- [58] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. Highentropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors [J]. Nature Communications, 2018, 9: 4980.
- [59] WEN T, YE B, LIU H, et al. Formation criterion for binary metal diboride solid solutions established through combinatorial methods [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(5): 3338-3348.
- [60] LIU R, CHEN H, ZHAO K, et al. Entropy as a gene-like performance indicator promoting thermoelectric materials [J]. Advanced Materials, 2020, 32(9): 2000367.
- [61] DONG C, WANG Q, QIANG J B, et al. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses [J]. Journal of Physics D, 2007, 40(15): R273-R291.
- [62] YU Y, LIU S, WANG H, et al. Synthesis and optoelectrical properties of Ti₈Sn₈Nb₈Ta₈Me₁₆O₉₆(Me=Ga,Fe) rutile structure high entropy oxides [J]. Vacuum, 2022, 203(1):111315.
- [63] YU Y, LIU S, REN Y, et al. Composition-constrained rocksalt structure high entropy oxides with non-equimolar cations: design

and synthesis based on cluster-plus-glue-atom model [J]. Ceramics International, 2022, 48(17): 25647-25650.

- [64] SPIRIDIGLIOZZI L, FERONE C, CIOFFI R, et al. Compositional design of single-phase rare-earth based high-entropy oxides (HEOs) by using the cluster-plus-glue atom model [J]. Ceramics International, 2023, 49(5): 7662-7669.
- YU Y, LIU S, WANG H, et al. Design, synthesis and photocatalytic performance of A₃₂Ti₈Sn₈Nb₄Ta₄Me₈O₉₆ (A=Ba, Sr; Me=Fe, Ga) perovskite structure high entropy oxides [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 317(1):123694.
- [66] ZHANG Y, SUN S K, ZHANG W, et al. Improved densification and hardness of high-entropy diboride ceramics from fine powders synthesized *via* borothermal reduction process [J]. Ceramics International, 2020, 46(9): 14299-14303.
- [67] ZHANG Y, XIE M, WANG Z, et al. Marked reduction in the thermal conductivity of (La_{0.2}Gd_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2}Er_{0.2}) ₂Zr₂O₇ highentropy ceramics by substituting Zr⁴⁺ with Ti⁴⁺ [J]. Ceramics International, 2022, 48(7): 9602-9609.
- [68] CHU Y H, YU R, HE G, et al. Combustion synthesis of highentropy carbide nanoparticles for tetracycline degradation *via* persulfate activation [J]. Science China(Materials), 2022, 65(11): 3144-3149.
- [69] ZHAO Q L, MEI J, JIN W, et al. A novel approach to the rapid synthesis of high-entropy carbide nanoparticles [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(9): 4733-4737.
- [70] DU B, LIU H, CHU Y. Fabrication and characterization of polymer-derived high-entropy carbide ceramic powders [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(8): 4063-4068.
- [71] XING J, FOROUGHI P, MONDAL S, et al. Facile and economical routes toward novel high-entropy metal nitride hightemperature ceramic nanograin powders [J]. MRS Communications, 2022, 12(2): 1-5.
- [72] YE B, NING S, LIU D, et al. One-step synthesis of coral-like high-entropy metal carbide powders [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(10): 6372-6378.
- [73] ZHANG Y, GUO W M, JIANG Z B, et al. Dense highentropy boride ceramics with ultra-high hardness [J]. Scripta Materialia, 2019, 164(1):135-139.
- [74] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides [J]. Scripta Materialia, 2019, 158(1):100-104.
- [75] SUN W, ZHANG F, ZHANG X, et al. Enhanced electrical properties of (Bi_{0.2}Na_{0.2}Ba_{0.2}Ca_{0.2}Sr_{0.2})TiO₃ high-entropy ceramics prepared by hydrothermal method [J]. Ceramics International, 2022, 48(13): 19492-194500.
- [76] QIN M, GILD J, HU C, et al. Dual-phase high-entropy ultrahigh temperature ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 5037-5050.
- YANG Y, BI J Q, SUN K, et al. Novel (Hf₀. ₂Zr_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2})
 B2 high entropy diborides with superb hardness sintered by SPS under a mild condition [J]. Ceramics International, 2022, 20

(48): 30859-30867.

- [78] GILD J, KAUFMANN K, VECCHIO K, et al. Reactive flash spark plasma sintering of high-entropy ultrahigh temperature ceramics [J]. Scripta Materialia, 2019, 170(1): 106-110.
- [79] MA M, YE B, HAN Y, et al. High-pressure sintering of ultrafine-grained high-entropy diboride ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(12): 6655-6658.
- [80] LI M L, ZHAO X, SHAO G, et al. Oscillatory pressure sintering of high entropy (Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2}Mo_{0.2}) B₂ ceramic [J]. Ceramics International, 2021, 47(6): 8707-8710.
- [81] XIA M L, CHEN Y, SHEN B, et al. Microstructures and mechanical properties of (Nb_{0.25}Mo_{0.25}Ta_{0.25}W_{0.25}) C and (Nb_{0.2}Mo_{0.2}⁻ Ta_{0.2}W_{0.2}Hf_{0.2}) C high-entropy carbide ceramics produced by arc melting [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2022, 107(1):105859.
- $$\label{eq:selection} \begin{split} \text{[82]} \quad \text{LI H, ZHENG G, DAI Z, et al. Thermoelectric properties of} \\ & \text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_3 \text{ and } \text{Sr}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_7 \text{ with } 15\% \text{ Ag addition [J].} \\ & \text{Journal of Rare Earths, 2014, 32(4): 314-319.} \end{split}$$
- [83] JIA Z, YANG T, SUN L, et al. A novel multinary intermetallic as an active electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. Advanced Materials, 2020, 32(21): 2000385.
- [84] FU Z, FERGUSON J. Processing and characterization of an Li₇La₃Zr_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Hf_{0.5}O₁₂ high-entropy Li-garnet electrolyte
 [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2022, 105(10): 6175-6183.
- [85] YE B L, WEN T, LIU D, et al. Oxidation behavior of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}) C high-entropy ceramics at 1073-1473 K in air [J]. Corrosion Science, 2019, 153(1):327-332.
- [86] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. Highentropy transition metal diborides by reactive and non-reactive spark plasma sintering: a comparative investigation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(4): 942-952.
- [87] CHEN H, XIANG H, DAI F Z, et al. Porous high entropy (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) B₂: a novel strategy towards making ultrahigh temperature ceramics thermal insulating [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(10): 2404-2408.
- [88] HE J, HE G, LIU J, et al. New class of high-entropy defect fluorite oxides RE₂(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})₂O₇ (RE = Y, Ho, Er, or Yb) as promising thermal barrier coatings [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(12): 6080-6086.
- [89] HAN W, YE Y, LU K, et al. High-entropy transparent (Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Dy_{0.2})₂Zr₂O₇ ceramics as novel phosphor materials with multi-wavelength excitation and emission properties [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(1): 143-149.
- [90] ZHANG G, MILISAVLJEVIC I, GRZESZKIEWICZ K, et al. New optical ceramics: high-entropy sesquioxide X₂O₃multiwavelength emission phosphor transparent ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(6): 3621-3628.
- [91] 陈克丕,李泽民,马金旭,等.高熵陶瓷材料研究进展与展望[J].陶瓷学报,2020,41(2):157-163.

CHEN K P, LI Z M, MA J X, et al. Research progress and prospects of high entropy ceramic materials [J]. Journal of Ceramics, 2020,41 (2): 157-163.

- [92] MA J, MA S, WANG X, et al. Preparation and mechanical properties of (Ti_{0.2}Zr_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}) (C_{0.6}N_{0.4}) Co highentropy cermets [J]. Materials Characterization, 2022, 192(1): 112213.
- [93] WANG X, SAUNDERS T G, SEDLAK R, et al. Synthesis and densification of (Zr-Hf-Nb-Ta) C-Co high entropy cermet prepared by pressureless melt infiltration using spark plasma sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 900: 163412.
- [94] QIN M, YAN Q, WANG H, et al. High-entropy monoborides:

towards superhard materials [J]. Scripta Materialia, 2020, 189: 101-105.

基金项目:国家自然科学基金联合基金重点项目(U22A20124);硅基材 料安徽省实验室开放课题基金资助(2022KF16)

收稿日期:2023-04-04;修订日期:2023-10-12

通讯作者:刘世民(1979—),男,教授,博士,研究方向为材料物理与材料化学,联系地址:辽宁省大连市沙河口区黄河路794号(116028),E-mail: lsm@djtu.edu.cn;董闯(1963—),男,教授,博士,研究方向为材料设计,联系地址:辽宁省大连市沙河口区黄河路794号(116028),E-mail: dong@dlut.edu.cn

(本文责编:刘丹阳)

第 52 卷	第1期	材料工程	Vol. 52	No. 1
2024年1月第	第 101−107 页	Journal of Materials Engineering	Jan. 2024	pp. 101-107

引用格式:龙雁,张李敬,杨继荣,等. TiVNbTa难熔高熵合金的吸放氢动力学[J]. 材料工程,2024,52(1):101-107. LONG Yan, ZHANG Lijing, YANG Jirong, et al. Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory highentropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(1):101-107.

TiVNbTa 难熔高熵合金的吸放 氢动力学

Hydrogen absorption-desorption kinetics of TiVNbTa refractory high-entropy alloy

> 龙 雁^{1,2},张李敬^{1,2},杨继荣^{1,2},王 芬^{1,2*} (1广东省金属新材料制备与成形重点实验室,广州 510640; 2 华南理工大学 机械与汽车工程学院,广州 510640) LONG Yan^{1,2},ZHANG Lijing^{1,2},YANG Jirong^{1,2},WANG Fen^{1,2*} (1 Guangdong Provincial Key Laboratory for Processing and Forming of Advanced Metallic Materials,Guangzhou 510640,China;2 School of Mechanical and Automotive Engineering,South China University of Technology,Guangzhou 510640,China)

摘要:通过真空电磁感应悬浮熔炼技术制备TiVNbTa难熔高熵合金试样,采用多通道储氢性能测试仪测试合金的吸放 氢性能,并研究该合金的吸(放)氢行为及其动力学机制。结果表明:单相BCC结构的TiVNbTa难熔高熵合金吸氢后生 成TiH_{1.971},Nb_{0.696}V_{0.304}H和Nb_{0.498}V_{0.502}H₂3种氢化物新相。氢化高熵合金粉末在519,593K和640K分别发生氢化物的 分解反应,放氢后恢复单相BCC结构,因此TiVNbTa合金的吸氢反应属于可逆反应。该合金在423~723K温度区间具 有较高的吸(放)氢速率,其吸(放)氢动力学模型分别符合Johnson-Mehl-Avrami(JMA)方程和二级速率方程,吸(放)氢 的表观活化能*E*_a分别为-21.87J/mol和8.67J/mol。

关键词:难熔高熵合金;吸放氢动力学;表观活化能;可逆反应

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000592

中图分类号: TG139⁺.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0101-07

Abstract: TiVNbTa refractory high-entropy alloy was prepared by vacuum electromagnetic levitation melting technology. The hydrogen absorption and desorption properties of the alloy were tested by multichannel hydrogen storage tester, the hydrogen absorption-desorption behavior and corresponding kinetic mechanisms were investigated. The results show that BCC single-phase structure in the alloy is transformed into three new phases including TiH_{1.971}, Nb_{0.696}V_{0.304}H and Nb_{0.498}V_{0.502}H₂ after the hydrogen absorption process. The hydrides in the hydrogenated high-entropy alloy decompose at 519, 593 K and 640 K, respectively and change to BCC phase again after hydrogen desorption process. Therefore, the hydrogenation reaction is reversible. The alloy exhibits high hydrogenation (dehydrogenation) rates at 423-723 K. The kinetics of hydrogen absorption and desorption can be described by Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model and second-order rate model, respectively. The apparent activation energies E_a of hydrogen absorption are -21.87 J/mol and 8.67 J/mol, respectively.

Key words: refractory high-entropy alloy; hydrogen absorption-desorption kinetics; apparent activation energy; reversible reaction

氢作为一种清洁且高效的能源获得了人们的广 泛关注,常见的储氢方法有高压气态储存、低温液态 储存、低温压缩储存和固态储存^[1-2]。其中固态储存是 通过固体储氢材料以化学或物理方式储存氢气,具有 储氢密度高、安全性好的优点,被视为储氢最可行的 方案之一^[3]。

高熵合金(high-entropy alloys, HEAs),又称为多 主元高熵合金。Yeh教授最初基于成分,定义由5种 或更多(通常小于13种)主要元素组成,每种元素含量 居于5%~35%(原子分数,下同)之间,并且可以包含 一定微量元素(通常小于5%)的合金为高熵合金^[4]。 随着高熵合金研究的进一步发展,有研究者认为构型 熵大于1.36R(R为气体常数)的四主元合金也可以称 为高熵合金^[5-7]。高熵合金具有的"四大核心"效应使 得这类合金具有与传统合金不同的组织和特性^[8-10]。 严重的"晶格畸变效应"导致晶格应变的增加,从而有 利于间隙位置容纳更多的氢原子^[11-12],使高熵合金在 储氢领域拥有巨大的应用潜力^[13-14]。

Montero 等^[15]在 TiVZrNb 难熔高熵合金中加入 Mg元素制备新型储氢合金,合金在室温下短时间内 即可吸氢,吸氢量达到2.7%(质量分数),经过5次吸 放氢循环后吸氢量稳定在2.4%(质量分数)。Mg元 素的添加使得合金储氢循环性能得到改善。Zlotea 等^[16]使用Ta元素替换TiVZrNbHf难熔高熵合金中的 V元素,研究Ta元素对TiZrNbHfTa难熔高熵合金的 晶体结构、晶格畸变和吸氢性能的影响。研究表明, 使用Ta元素替换V元素后使得合金晶格畸变加剧,吸 氢量得到提升(氢原子与金属原子比为H/M=2.5)。 Shen 等^[17]研究 TiZrHfMoNb 高熵合金的相变特性和 储氢性能。结果表明,TiZrHfMoNb高熵合金吸氢后 由单相 BCC 结构转变为 FCC 结构, 合金的氢化物在 302 ℃左右开始放氢,脱氢后合金恢复单相BCC结构, 具备可逆的吸氢反应。现阶段对于高熵合金储氢性 能的研究主要聚焦于不同成分的高熵合金储氢量或 循环性能方面,而对于高熵合金吸放氢行为及其动力 学机制等方面的认识还非常有限,因此对高熵合金的 吸放氢动力学研究是有必要的。

本工作通过真空电磁感应悬浮熔炼技术制备 TiVNbTa合金样品,随后对TiVNbTa难熔高熵合金 进行吸(放)氢性能测试,以研究合金粉末的吸(放)氢 动力学,探究该合金的吸(放)氢动力学机制,并获得 TiVNbTa难熔高熵合金的吸(放)氢表观活化能,为高 熵合金吸(放)氢动力学研究提供参考。

1 实验材料与方法

使用真空电磁感应悬浮熔炼技术对等原子比的 Ti,V,Nb,Ta纯金属颗粒进行熔炼,金属颗粒的纯度 均大于99.9%(质量分数),反复熔炼10炉次使合金铸 锭成分均匀化,制备出TiVNbTa合金铸锭。采用线 切割将合金铸锭切成1 cm×1 cm×4 cm的长方体,并 用砂纸打磨干净用于吸氢活化处理,活化后块体合金 粉化成较细的粉末,随后使用该氢化粉末进行脱氢处 理,并用于吸(放)氢动力学研究。

采用 HORIBA-LA960S 型激光粒度分析仪对氢 化粉末进行粒度分析,取大于2g的粉末置于无水乙 醇分散介质中进行测试,粉末颗粒激光折射率近似为 2.2。采用 NOVA-NANO-SEM 430 型扫描电子显微 镜对氢化粉末的形貌进行分析。采用 PCI-MULTI TRACK型多通道储氢性能测试仪对 TiVNbTa 难熔 高熵合金进行吸(放)氢动力学测试。采用 X'pert Powder多位自动进样X射线衍射仪(CuKα,λ=0.154 nm) 对吸氢前后、脱氢后的合金粉末进行 XRD测试,以确 定其相组成。采用 STA449-F3型 DSC 同步热分析仪 对吸氢前、后的高熵合金进行热分析,以确定合金在 升温过程中发生的还原反应或相变。使用铑坩埚为 测试容器,测试温度为 303~1673 K(以 10 K/min 升温 速率),在测试过程中通入氩气进行保护。

2 结果与分析

2.1 氢化合金粉末的形貌和相组成

铸态合金经多次重熔后,得到单相固溶体组织, 但存在一定的枝晶偏析。成分分析结果表明,铸态合 金中各合金元素的含量分别为:Ti 24.5%,V 25.0%, Nb 24.7%,Ta 25.8%,合金的实际成分与名义成分较 为接近。铸态合金首次吸氢活化后出现粉化现象, 图 1(a)为粉化后的氢化粉末表面形貌图,粉末呈不规 则的颗粒状。图 1(b)为氢化合金粉末的粒度分布图, 其平均颗粒尺寸为114 μm,在后续的吸-放氢过程中, 合金粉末的尺寸及形貌并未发生明显改变。

对 TiVNbTa 难熔高熵合金吸氢前合金铸锭、吸 氢后的氢化粉末和放氢后的脱氢粉末试样进行 XRD 测试,其结果如图 2 所示。吸氢前试样为单相 BCC 结 构,吸氢后试样发生相应的吸氢转变从而生成了新 相。根据 PDF 卡片校对鉴定,初步判定生成的新相分 别为 TiH_{1.971}, Nb_{0.696} V_{0.304}H和 Nb_{0.498} V_{0.502}H₂, 空间群分 别为 Fm3m, Im3m和 Fm3m。合金脱氢后恢复单相 BCC 结构,这表明 TiVNbTa 难熔高熵合金的吸氢反 应为可逆反应。

图 3 为 TiVNbTa 难熔高熵合金吸氢前后的 DSC 热分析曲线,可以看到未吸氢合金在升温过程中没有 吸热峰和放热峰出现,表明吸氢前的合金在升温过程 中并未出现相变。通过图 3 中吸氢后的 TiVNbTa 难 熔高熵合金粉末试样的 DSC 热分析曲线,可以看到氢 化合金粉末受热后存在 3 个明显的吸热峰。在吸(放) 氢反应过程中,吸氢反应为放热反应,而放氢反应为 吸热反应,因此,吸氢后 DSC 曲线中 3 个明显的吸热







图 2 TiVNbTa难熔高熵合金吸氢前后、放氢后对应的XRD图谱 Fig. 2 XRD patterns corresponding to TiVNbTa refractory high-entropy alloy before, after hydrogenation

and after dehydrogenation



Fig. 3 DSC curves of high-entropy alloy before and after hydrogen absorption

峰对应着3个放氢反应,表明氢化物发生分解需要进行三步反应,对应的吸热温度为放氢温度,分别为519,593 K和 640 K。三步放氢反应可能与3种不同的氢化产物相对应。由于放氢动力学曲线为恒温测试,而DSC 曲线为变温测试,测试的温度在一定速率下升高。而合金的放氢过程需要一定时间,DSC 测试的氢化物分解温度存在一定的滞后性,因此合金吸氢后的DSC 曲线中氢化物分解的起始温度比实际值偏高。同时该DSC 曲线在 1228 K还存在一个放热

峰,主要的原因可能为测试温度过高导致试样发生 氧化。

2.2 吸氢动力学

在723 K,2 MPa条件下对 TiVNbTa高熵合金粉 末进行1h的高温活化,图4(a)为活化后的难熔高熵 合金在不同温度条件下的恒温吸氢动力学曲线,初始 压力为1.8 MPa。TiVNbTa难熔高熵合金粉末试样 在423,573 K和723 K温度下吸氢均不存在孕育期,活 化后便迅速吸氢,试样吸氢量经过约30 s便可达到平 衡吸氢量的90%,分别在约280,500 s和900 s后可达 平衡吸氢量,平衡吸氢量(质量分数)分别为0.96%, 0.90%和0.77%。TiVNbTa合金的平衡吸氢量随 着温度的升高而降低。从图4(b)中可以看到,试样 平衡氢压随着温度的升高而增加,符合气体状态 方程。

通常,温度和压力的增加有利于氢原子的扩散, 提高金属吸氢速率,但是当温度较高时,反而会促进 金属氢化物的分解。故温度较高会阻碍金属吸氢的 进一步进行,从而降低吸氢量。对于TiVNbTa难熔 高熵合金粉末而言,当温度升高至423K以上时,吸/ 放氢平衡向着金属氢化物分解释放的方向进行,所以 温度越高,平衡吸氢量越小。

金属的吸氢步骤分别为物理/化学吸附、表面渗透、扩散和形成氢化物^[18],每一步都会对吸氢动力学 产生影响,成为吸氢动力学的限速步骤,而每个步骤 都有其相应的动力学模型。为了进一步研究TiV-NbTa难熔高熵合金的吸氢机理,采用动力学机制方 程拟合法对TiVNbTa难熔高熵合金的吸氢动力学机 制进行分析。对TiVNbTa难熔高熵合金粉末在423, 573 K和723 K温度的恒温吸氢动力学曲线使用 Johnson-Mehl-Avrami(JMA),Power law,Zero-order, First-order,Second-order,Third-order等主要动力学 机制方程进行拟合。经拟合后只有JMA方程的R²均



(a)吸氢动力学曲线;(b)吸氢压力曲线

Fig. 4 Hydrogen absorption curves of TiVNbTa refractory high-entropy alloy

(a)hydrogen absorption kinetics curves; (b)hydrogen absorption pressure curves

大于 0.99,表明 JMA 方程能较好地描述合金粉末的吸 氢反应,合金的吸氢反应主要受控于氢化物的形核及 长大过程^[19]。表 1为 Johnson-Mehl-Avrami(JMA)方 程($[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}=kt$)动力学拟合结果,其中 α 为反 应分数;n为反应级数;k为速率常数;t为反应时间,拟 合范围为 0.15< α <0.95。根据 JMA 方程拟合直线, 可以得出在不同温度下合金吸氢过程的反应级数n和 速率常数k,拟合结果如图 5 所示。从图 5 中可以看 到,温度在 423,573 K 和 723 K 时,合金的氢化反应只 有一个阶段。张诚^[20]通过动力学机制方程拟合法对 TiZrNbTa 合金的吸氢动力学机制进行分析,分析结 果表明,TiZrNbTa 合金的吸氢动力学曲线均遵循 JMA 方程。由此可知,TiVNbTa 和 TiZrNbTa 高熵合 金的吸氢动力学机制相似。

表 1 TiVNbTa 难熔高熵合金吸氢动力学机制 拟合结果(JMA 方程)

 Table 1
 Fitting results of hydrogen absorption kinetics

 mechanism of TiVNbTa refractory high

entropy alloy(JMA model)				
Temperature/K	$g(\alpha)$	n	$k/(10^{-2} \mathrm{s}^{-1})$	R^2
423	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	0.44	0.069	0.997
573	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	0.53	0.017	0.992
723	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$	0.57	0.005	0.996

由经典相变动力学理论可知,反应级数n主要根据吸放氢动力学曲线开始阶段所对应的拟合直线来 计算^[21]。当温度从423K增加至723K时,n值分别为 0.44,0.53和0.57,与0.5相近,说明氢化反应模型为 瞬时形核的扩散控制生长,随着温度的升高,氢化物 的起始形核速率增加。在不同温度下,TiVNbTa难熔 高熵合金氢化反应第一阶段的k值随着温度的升高而



降低,表明吸氢速率随着温度的升高而降低。根据吸 氢速率常数k可以获得 TiVNbTa 难熔高熵合金的吸 氢表观活化能,由阿伦尼乌斯(Arrhenius)关系,即 $k=k_0 \times \exp(-E_a/RT)$,其中, k_0 为系数; E_a 为表观活化能, J/mol;R为气体常数,8.31 J/(K·mol);T为绝对温度, K。通过 lnk对 1000/T作图并拟合直线,如图 6 所示, 由拟合直线的斜率可求得 TiVNbTa 难熔高熵合金的 吸氢表观活化能 $E_a=-21.87$ J/mol。


2.3 放氢动力学

图 7(a)为氢化后 TiVNbTa 难熔高熵合金粉末在 423,573 K和 723 K的恒温放氢动力学曲线,可以看 到,曲线初始阶段斜率随着温度的增加而增加,表明 随着温度升高,合金的放氢速率升高,但获得平衡放 氢量的时间延长。当温度为423,573 K和 723 K时,分 别需要约 80,150 s和 500 s后才可达平衡放氢量,平衡 放氢量(质量分数)分别为 0.08%,0.15%和 0.32%。 可以看到,放氢反应时间低于吸氢反应时间,这是由 于在吸氢过程中不断形成氢化物阻碍氢原子在合金 中进一步扩散,而在放氢过程中,位于合金表层的氢 化物分解时产生的氢原子可直接穿过合金表层释放, 氢化物对氢原子扩散的阻碍作用小,氢原子在合金表 层的扩散速率远大于在氢化物相中的扩散速率。同 时,合金在3个温度下放氢量远低于吸氢量,均没有彻 底放氢。这是因为初始放氢的氢压较低,随着放氢过 程的持续进行,在放氢温度的影响下,氢化物分解成 氢原子,导致反应室内氢压持续增加,如图7(b)所示, 同时氢原子又不断吸附在合金表面,与合金形成固溶 体,直至合金的放氢过程与环境条件达到动态平衡。 因此,合金不会彻底放氢,放氢总量受到抑制,想要彻 底放氢则需要继续降低环境氢压。





Fig. 7 Dehydrogenation curves of hydrogenated TiVNbTa refractory high-entropy alloy at different temperatures (a)dehydrogenation kinetics curves; (b)dehydrogenation pressure curves

与吸氢动力学机制分析一致,采用不同动力学机 制方程拟合法对氢化后 TiVNbTa 难熔高熵合金粉末 在不同温度的恒温放氢动力学曲线进行线性拟合,拟 合范围为0.15< α <0.95。通过线性拟合结果分析, 二级速率方程([1/(1- α)]-1=kt)对应拟合直线的 R^2 均大于0.96,表明该方程为最适合的放氢动力学模 型,即放氢动力学机制主要受控于氢化物的浓度含 量,拟合结果如图8所示,拟合参数见表2。当温度从



423 K增加至 573 K时,速率常数 k值明显增大,表明 TiVNbTa 难熔高熵合金的放氢速率对温度较为敏 感,氢化物分解速率随着温度升高而提高,从而提高 放氢速率,合金释放氢气也更加容易。而温度从 573 K继续增加至 723 K时,速率常数 k值变化不大, 表明两者在合金放氢过程的起始阶段放氢速率相 近。根据 Arrhenius 关系对 $\ln k$ 和 1000 T^{-1} 作图并拟 合直线,拟合结果如图 9 所示。由拟合直线斜率求 得 TiVNbTa 难熔高熵合金的放氢表观活化能 E_a = 8.67 J/mol。

表 2 TiVNbTa 难熔高熵合金放氢动力学机制拟合结果 (二级速率方程)

Table 2 Fitting results of dehydrogenation kinetics mechanism of TiVNbTa refractory high-entropy alloy (Second-order model)

Temperature/K	$g(\alpha)$	$k/(10^{-2} \mathrm{s}^{-1})$	R^2
423	$[1/(1-\alpha)]-1$	2.152	0.976
573	$[1/(1-\alpha)]-1$	5.723	0.983
723	$[1/(1-\alpha)]-1$	5.606	0.969



图 9 放氢反应中 lnk与 1000T⁻¹的关系曲线 Fig. 9 Relationship curve between lnk and 1000T⁻¹ in dehydrogenation reaction

3 结论

(1) TiVNbTa 难熔高熵合金吸氢前为单相 BCC 结构,吸氢后生成 TiH_{1.971},Nb_{0.696}V_{0.304}H和 Nb_{0.498}V_{0.502} H₂3种氢化物新相,完全放氢后的合金再次恢复单相 BCC结构。DSC 曲线表明,氢化后的 TiVNbTa 难熔 高熵合金在放氢过程中,合金氢化物的分解需要三步 反应,分别在 519,593 K 和 640 K发生氢化物分解。

(2)活化后的 TiVNbTa 难熔高熵合金在 1.8 MPa 的初始压力,423,573 K和 723 K温度下均可以迅速吸 氢,无孕育期出现,并且随着温度的升高,吸氢速率和 平衡吸氢量降低。合金在 3个温度下经过约 280,500 s 和 900 s后达到平衡吸氢量,平衡吸氢量(质量分数) 分别为 0.96%,0.90% 和 0.77%。合金的吸氢动力 学曲线遵循 JMA 方程,吸氢动力学机制主要为瞬时 形核的扩散控制生长,吸氢的表观活化能 E_a为 -21.87 J/mol。

(3)氢化后的TiVNbTa难熔高熵合金在423,573 K 和723 K温度下,经过约80,150 s和500 s后达到平衡 放氢量,平衡放氢量(质量分数)分别为0.08%, 0.15%和0.32%。随着温度的升高,平衡放氢量增 加,放氢速率提高。放氢动力学曲线遵循二级速率方 程,放氢动力学机制主要受控于氢化物的浓度含量, 放氢的表观活化能*E*_a为8.67 J/mol。

参考文献

- FAYE O, SZPUNAR J, EDUOK U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47: 13771-13802.
- [2] 高金良,袁泽明,尚宏伟,等.氢储存技术及其储能应用研究进展
 [J].金属功能材料,2016,23(1):1-11.
 GAOJL,YUANZM,SHANGHW,et al. Research progress on

storage technology and stored energy application of hydrogen[J]. Metallic Functional Materials,2016,23(1):1-11.

- [3] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, et al. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29):15072-15086.
- [4] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.
- [5] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [6] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9):1758-1765.
- [8] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及性能研究进展[J]. 航空材料学报,2022,42(6):33-47.
 WUJX,LIPY,DONGHF,et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials,2022,42(6):33-47.
- [9] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展[J]. 材料工程,2022,50(3):33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(3):33-42.
- [10] 张聪,刘杰,解树一,等.高通量计算与机器学习驱动高熵合金的研究进展[J].材料工程,2023,51(3):1-16.
 ZHANG C, LIU J, XIE S Y, et al. Research progress in highentropy alloys driven by high throughput computation and machine learning[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(3): 1-16.
- [11] SAHLBERG M, KARLSSON D, ZLOTEA C, et al. Superior hydrogen storage in high entropy alloys [J]. Scientific Reports, 2016,6(1):1-6.
- [12] KARLSSON D, EK G, CEDERVALL J, et al. Structure and hydrogenation properties of a HfNbTiVZr high-entropy alloy[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(4):2103-2110.
- [13] YANG F, WANG J, ZHANG Y, et al. Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022,47:11236-11249.
- KAO Y F, CHEN S K, SHEU J H, et al. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi_xV_yZr_z alloys [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (17): 9046-9059.
- [15] MONTERO J, EK G, SAHLBERG M, et al. Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2021, 194:113699.
- [16] ZLOTEA C, SOW M A, EK G, et al. Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775:667-674.
- [17] SHEN H, ZHANG J, HU J, et al. A novel TiZrHfMoNb highentropy alloy for solar thermal energy storage[J]. Nanomaterials,

2019,9(2):248.

- [18] MARTIN M, GOMMEL C, BORKHART C, et al. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 238(1/2):193-201.
- [19] FORDE T, MAEHLEN J P, YARTYS V A, et al. Influence of intrinsic hydrogenation/dehydrogenation kinetics on the dynamic behaviour of metal hydrides; a semi-empirical model and its verification [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32 (8):1041-1049.
- [20] 张诚. 锆、钛及高熵合金的储氢/氘行为研究[D]. 北京:北京科 技大学,2019.

ZHANG C. Study on hydrogen/deuterium storage behavior of zirconium, titanium and high-entropy alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019. [21] BAZZANELLA N, CHECCHETTO R, MIOTELLO A. Catalytic effect on hydrogen desorption in Nb-doped microcrystalline MgH₂[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(22): 5212-5214.

基金项目:广东省自然科学基金面上项目(2021A1515012469, 2023A1515011199);广州市基础研究计划基础与应用基础研究项目 (202102080463)

收稿日期:2022-07-25;修订日期:2022-12-08

通讯作者:王芬(1980—),女,实验师,博士,研究方向为钛合金、镁合 金、粉末冶金材料等,联系地址:广东省广州市天河区五山路381号华 南理工大学机械与汽车工程学院(510640),E-mail:fenwang@scut. edu.cn

(本文责编:高 磊)

引用格式:曹前,蔚鸾翀,李基民,等.(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)高熵合金相组成、组织和力学性能[J].材料工程, 2024,52(1):108-117.

CAO Qian, WEI Luanchong, LI Jimin, et al. Phases, microstructure and mechanical properties of $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)$ high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):108-117.

(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5, 10,15,20)高熵合金相组成、 组织和力学性能

Phases, microstructure and mechanical properties of $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)$ high entropy alloys

> 曹 前¹, 蔚鸾翀²,李基民¹, 叶 丰², 刘斌斌^{2*}
> (1北京科技大学 材料科学与工程学院,北京100083; 2北京 科技大学 新金属材料国家重点实验室,北京100083)
> CAO Qian¹, WEI Luanchong², LI Jimin¹, YE Feng², LIU Binbin^{2*}
> (1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要:难熔高熵合金主要由难熔金属元素组成,其熔点通常高于1800℃,且具有高热稳定性和优异抗高温软化能力,在高 温领域具有巨大的应用潜力,但是高密度导致的比强度不足和室温脆性等缺点成为其应用的阻碍。本文设计并制备了 系列新型非等原子比(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0, 5, 10, 15, 20)轻质难熔高熵合金,研究了Al含量对相组成、组织和力 学性能的影响。X射线衍射分析表明,随着Al含量的增加,合金的相结构由无序BCC转变为有序B2。五种铸态合金具 有类似的组织形貌,铸锭边缘存在一个沿着冷却方向生长的细长枝晶区域,铸锭中心区域则主要为等轴枝晶。能谱分析 表明Nb元素在枝晶干偏聚,Al和Zr元素则富集在枝晶间,这是由Nb的高熔点以及Al和Zr的强键合共同决定的。室温 压缩实验发现Al含量的增加导致合金的屈服强度和抗压强度均逐渐提升,但没有降低室温塑性,所有合金的室温压缩断 裂应变均超过50%。

关键词:高熵合金;相组成;组织;元素编析;力学性能;固溶强化

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000509

中图分类号:TG146.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-4381(2024)01-0108-10

Abstract: The refractory high entropy alloys (HEAs) based on refractory elements are developed for potential applications in high temperature areas, since these alloys always have melting temperature higher than 1800 °C, high temperature structural stability and high resistance to heat softening. However, large density induced lower specific strength and room temperature brittleness hinder their application. In this study, the light-weight non-equimolar $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20) HEAs were designed and fabricated, then the effect of Al content on the phases, microstructure and mechanical properties were investigated. X-ray diffraction results indicate that the phase changes from the disorder BCC to ordered B2 of other alloys with the increase of Al content. Five alloys have similar phase morphology. Lots of long and slender dendrites grow along the cooling direction at the edge of the ingots, while equiaxed dendrites form at the center of the samples. Energy dispersive X-ray analysis imply the enrichment of Nb in dendritic regions, while Al and Zr segregate in the interdendritic regions. This can be attributed to the highest melting temperature of Nb and stronger bonding between Al and Zr. Room temperature tests reveal that

the increase of Al content leads to the increase of both the yield stress and compression stress, but has less influence on the room temperature ductility, the fracture strain of all alloys exceeds 50%.

Key words: high entropy alloy; phase composition; elemental segregation; microstructure; mechanical property; solid solution

高熵合金(high entropy alloys, HEAs)是近年发展起来的一种具有广阔应用潜力的新型高性能金属材料,它不同于传统合金以混合焓为主的单主元成分设计理念,是以构型熵为主设计的一类新型多主元金属材料^[1-2]。高熵合金被认为具有四大核心效应:高熵效应、缓慢扩散效应、晶格畸变效应以及"鸡尾酒"效应^[1,3],这些特点使得高熵合金具有许多突出的性能^[4-8],在许多领域都展现出巨大的应用潜力,国内外主要团队围绕高熵合金成分设计、强韧化机理等开展深入研究^[9-10]。

2010年美国空军实验室 Senkov 等[11]报道了基于 难熔金属元素的NbMoTaW(V)难熔高熵合金,该系合 金在1600 ℃依然保持单相BCC,同时具有超过500 MPa 的压缩强度,有望取代传统高温合金用于高温领域。 随后研究人员开发了一系列主要包括难熔金属元素 的难熔高熵合金,如TiZrHfNbTa^[12],NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5} TiZr^[13]等。该类合金的熔点通常高于1800℃,且具有 高的高温稳定性以及优异的抗高温软化能力。但是, 早期的难熔高熵合金密度较大,如NbMoTaW合金的 密度达到了13.8 g/cm³,用较轻的Ti,Zr,Hf取代W和 Mo形成的TiZrHfNbTa合金密度也接近10g/cm^{3[12]}, 超过了镍基高温合金的8.6~8.9 g/cm³,高密度造成 合金的比强度不足,成为其应用的阻碍。为了降低密 度,研究人员引入了与难熔金属元素具有类似原子半 径且可以稳定 BCC 结构的 Al 元素, 开发出了一些低 密度的难熔高熵合金体系如AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr^[14], AlHfNbTiZr^{15]}等。总体而言,尽管成分较复杂,但是 多数难熔高熵合金呈现典型的BCC结构,当Al,Cr,V 等元素含量较高时,可能还会形成B2,hcp以及Laves 相等第二相[16-19]。由于强烈的固溶强化以及可能存在 的第二相强化,难熔高熵合金在室高温都具有高强 度,例如BCC和B2双相AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr合金在 1073 K依然具有高达1597 MPa的压缩强度^[14],显著 优于常见的Ni基高温合金。

但是,大部分难熔高熵合金仅具有有限的室温压 缩塑性,室温脆性大。TiZrHfNb^[20]和TiZrNbAl^[21-22] 系合金则具有优异的室温拉伸塑性,特别是轻质 TiZrNbAl体系。Gao等^[21]和Yan等^[22]的研究发现非 等原子比的 $(Zr_{50}Ti_{35}Nb_{25})_{100-x}Al_x$ 合金系的密度均小于 6g/cm³,当Al含量达到10%时(原子分数,下同),合 金具有 1800 MPa 的抗拉强度和 25% 的拉伸塑性,是 一种极具潜力的轻质、高强塑的难熔高熵合金。基于 高通量制备和性能筛选可以发现在一系列 Zr-Ti-Nb 三元合金系中 Zr₅₀Ti₃₅Nb₂₅具有最低的弹性模量,模量 被认为与合金体系的熵值相关^[23],这会对合金的相稳 定性等产生影响^[24]。本工作进一步选取了具有最高 弹性模量的 Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅合金为基础合金。Al 元素不 仅可以稳定 BCC 结构,同时可以提高合金的强度和硬 度。由于 Al 与 Zr 等元素的强键合,合适的 Al 含量可 以导致合金分解成类似于高温合金的A2+B2 组织, 这种组织已经被证明具有更优异的强度和抗高温软 化能力^[14]。因此,在 Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅基础合金引入 Al,设计 并制备了新的系列非等原子比(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x合 金,研究了 Al 含量对合金相组成、组织和性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

通过真空电弧熔炼方法制备了质量为40g的 (Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)高熵合金锭, 样品至少熔炼5次以保证成分的均匀性。文中所述成 分均为原子分数,不同铝含量高熵合金的名义成分见 表1。为了便于描述,样品分别被命名为Al0,Al5, Al10,Al15,Al20。随后通过铜模吸铸的方法制备了尺 寸为10 mm×10 mm×70 mm的块体高熵合金铸锭。

1.2 实验方法

使用X射线衍射仪(Rigaku TTR III X-ray diffractometer, XRD)研究了不同Al含量吸铸态合金的相组 成,靶材为Cu靶(波长 λ =0.154 nm)。通过扫描电子 显微镜(Zeiss SUPRA TM⁵⁵ scanning electron microscope, SEM)研究了不同含量铸态合金的组织形貌。 SEM样品的尺寸10 mm×10 mm×1.5 mm,样品表面 经砂纸打磨以及抛光处理后,使用成分为HF:HNO₃: H₂O=1:3:7的腐蚀液侵蚀3s至4s后进行观察。已 有研究表明元素熔点差异及不同元素之间的混合熔 差异会导致元素偏析^[25-26],Al的熔点(660℃)远低于 其他三种元素(表 2),因此使用能谱分析仪(energy dispersive X-ray,EDX)分析铸态合金中的元素偏析行 为。室温压缩实验采用CMT4105电子万能试验机, 圆柱形试样的尺寸为 ϕ 3 mm×6 mm,加载速率为 表1 (Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)高熵合金的名义成分和实测成分(原子分数/%)

Table 1 Nominal and actual chemical compositions of the as-cast($Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25}$)_{100-x} $Al_x(x=0,5,10,15,20)$ HEAs(atom fraction/%)

Sample	Nominal chemical composition				Actual chemical compositions			
	Ti	Zr	Nb	Al	Ti	Zr	Nb	Al
A10	35.00	40.00	25.00	0	34.86	40.05	25.09	0
A15	33.25	38.00	23.75	5.00	32.14	38.83	24.60	4.43
Al10	31.50	36.00	22.50	10.00	30.44	38.43	21.66	9.47
Al15	29.75	34.00	21.25	15.00	28.80	36.72	20.05	14.42
A120	28.00	32.00	20.00	20.00	27.76	33.82	18.87	19.55

表 2 Ti, Zr, Nb 和 Al 元素的原子半径(r)和熔点 (T_m)

Table 2 Atom radius (r) and melting temperature (T_m)

	of Ti,Zr,Nb and Al		
Element	r/pm	$T_{\rm m}$ /°C	
Ti	142	1668	
Zr	155	1855	
Nb	143	2477	
Al	143	660	

1.0×10⁻³ s⁻¹。需要指出的是,压缩实验样品的取样 位置均为铸锭的中心区域,以避免铸件表面到中心可 能存在的组织形貌差异。每个合金成分的压缩实验 重复5次,从而保证可靠性,压缩实验后同样使用 SEM观察样品表面形貌。

2 结果与分析

2.1 Al 含量对(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15, 20)高熵合金相组成的影响

2.1.1 ($Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25}$)_{100-x} Al_x (x=0,5,10,15,20)高熵 合金的相组成

图 1 是铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x高熵合金的室温 XRD 图。从图中可以看出,Al0和 Al5的衍射峰可以 标定为无序 BCC,但是当 Al含量达到 10%时,在 2θ为 26.4°和 46.7°出现了两个新的衍射峰,分别标定为 (100)和(111)晶面,Al15和 Al20合金具有一致的衍射 峰。该结果表明随着 Al含量的增加,合金的相组成由 无序BCC转变为有序B2,这与其他TiZrNbAl四元高 熵合金的结果一致^[21-22]。



图 1 铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20) 高熵合金的 XRD 图 Fig. 1 XRD patterns of the as-cast (Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x

(x=0,5,10,15,20) HEAs

从图1还可以看出,随着Al含量的增加,XRD图中BCC结构对应的特征衍射峰整体向右即高角度偏移。譬如,最强峰(110)的峰位由Al0合金的37.14°逐渐增加到Al20合金的37.87°(图1中插入的放大图)。这一现象与Al原子较小的原子半径密切相关。表2汇总了Ti,Zr,Nb和Al4种元素的原子半径,可以看出Al和Nb的原子半径为143pm,与Ti原子的142pm非常接近,但是明显小于Zr原子的155pm,这说明Al含量的增高,合金的晶格常数将逐渐减小,实际得到的Al20合金的晶格常数为(0.3362±0.0005)nm,小于Al0合金的(0.3420±0.0005)nm(表3),因此特征

表3 铸态 $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)$ 高熵合金的相组成、晶格常数、名义密度、原子半径差 (δ) 、 混合焓 (ΔH_{mix}) 以及价电子浓度(VEC)

Table 3 Phases, lattice constant, nominal density, δ , ΔH_{mix} and VEC of the as-cast(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x (x=0,5,10,15,20) HEAs

Sample	Phase	Lattice constant/nm	Nominal density/ $(g \cdot cm^{-3})$	$\delta/\sqrt[0]{0}$	$\Delta H_{\rm mix}/({\rm kJ}{f\cdot}{ m mol}^{-1})$	VEC
A10	BCC	0.3420 ± 0.0005	6.35	4.28	2.30	4.25
A15	BCC	0.3409 ± 0.0005	6.19	4.23	-4.12	4.19
A110	B2	0.3376 ± 0.0005	6.04	4.17	-9.87	4.13
Al15	B2	0.3375 ± 0.0005	5.88	4.10	-14.97	4.06
A120	В2	0.3362 ± 0.0005	5.72	4.03	-19.39	4.00

峰的峰位也将向高角度偏移,这与XRD得到的结果一致(如图1所示)。从表3同时可以看出,随着Al含量的增加,合金的密度也逐渐减小,从Al0合金的6.35g/cm³减小到Al20合金的5.72g/cm³。

2.1.2 Al 含量对($Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25}$)_{100-x}Al_x(x=0,5,10, 15,20)高熵合金相组成的影响

Hume-Rothery 准则常用于描述原子尺寸、晶体结 构、价电子浓度、电负性等因素对元素之间形成固溶 体的影响。Zhang 等^[24]将该准则推广到高熵合金领 域,经过统计、计算和分析后发现,当合金组成元素的 原子半径差 δ 小于 6.5%,混合焓 ΔH_{mix} 在 - 15 kJ/mol 至 5 kJ/mol 时 容易得到固溶体。不同 Al 含量 $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x 高 熵 合 金 的 \delta 和 \Delta H_{mix} 的 计算 值$ 见表3。可以看出本研究中五种合金的δ均小于 6.5%,且随着Al含量的增加,δ逐渐减小。Al0合金 的 δ 为 4.278%,随着 A1含量的增加到 20%,δ逐渐减 小到 4.031%。Al0 合金的混合焓为 2.30 kJ/mol,随 着 A1含量的增加, 混合焓由正变负, 逐渐减小。A15, Al10, Al15 和 Al20 合 金 的 混 合 焓 分 别 为 -4.12, -9.87, -14.97 kJ/mol 以及-19.39 kJ/mol。其中 A120合金的混合焓偏离了张勇等提出的高熵合金固 溶体形成判据^[23],但依然呈现出固溶体的特征,这可 能与小尺寸铸态合金快速冷却的非平衡凝固过程密 切相关。Gao等^[21]研究了(Zr₅₀Ti₃₅Nb₁₅)_{100-x}Al_x高熵合 金的相结构,同样发现即使当Al含量达到30%时,铸 态依然呈现单相B2结构,而此时合金的混合焓为 -28.77 kJ/mol。Li等^[26]进一步对比了该成分合金的 实验室级别铸锭(40g)和大尺寸铸锭(20kg)的相组 成,发现小尺寸铸锭具有单相B2,而大尺寸的铸锭的 相组成为B2+hcp-Zr₅Al₃,这一现象表明合金的相组 成与冷却速率密切相关,热力学计算和混合焓等判据 适用于平衡凝固过程。

香港理工大学的Guo等^[27]比较了价电子浓度(VEC)与高熵合金中FCC和BCC固溶体稳定性的关系,结果发现当VEC<6.87时,BCC固溶体相较稳定。本研究同样计算了不同Al含量(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x高熵合金的VEC值。从表3可知,随着Al含量的增加,VEC值从Al0合金的4.25逐渐降低到Al20合金的4.00,这表明这几种合金具有稳定的BCC固溶体,这与XRD的结果一致。

A1元素被认为是BCC稳定元素,在不同的高熵合 金系中可以观察到随着A1含量增加,合金的相组成由 FCC转变为FCC+BCC,再进一步转变为BCC,甚至 BCC+B2。在新的(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10, 15,20)高熵合金系中,合金的相组成也逐渐从基础合 金 Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅的 BCC 逐渐转变为 B2,这实际也是由 Al的特殊电子结构决定的。Al原子具有 3个外层电 子和高的费米能级,Al添加后易于与其他过渡族金 属元素形成共价键,出现 sp-d 电子轨道杂化现象,改 变了晶格类型,因此当Al含量很高时,合金的相组成从 无序 BCC转变为有序 B2,且热力学计算也进一步证实 NiAl类型的 B2 相的稳定性优于其他金属间化合物^[28]。

Al 含量对(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0, 5, 10, 15, 20)高熵合金组织的影响

2.2.1 铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0, 5, 10, 15, 20)高熵合金的组织形貌

铸态 $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x$ (x=0,5,10,15,20)高 熵合金从边缘到中心的组织形貌如图2所示。图2(a-1)是Al0合金铸锭边缘的组织形貌,可以看出铸锭边 缘主要由细长枝晶组成,宽度约为600 µm,在相邻的 区域可以观察到尺寸大小不一的枝晶(如图2(a-1)所 示)。图2(a-1)则是All合金铸锭中心区域的组织形 貌图,可以看出铸锭中心区域的组织主要为等轴枝 晶。A1的添加没有改变铸锭的宏观组织形貌,从图2 (b-1)~(e-2)可以看出,在其他4种含Al合金铸锭边 缘均可观察到沿着冷却方向的细长枝晶区域,但是该 区域的宽度及枝晶的尺寸存在一定区别,譬如Al5合 金中该区域的宽度仅为200 µm(图2(b-1)),Al20合金 则是一些较为粗大的枝晶。与此同时,铸锭的中心区 域依然保持枝晶形貌,添加5%A1的Al5合金呈现非 常典型的枝晶,具有更加细长的枝晶干,而在3种更高 Al含量的合金中,可以发现部分枝晶逐渐粗化,形成 粗大枝晶与细长枝晶混合的组织(如图2(c-2)和图2 (e-2)所示),这可能与铸锭冷却速率的变化及合金成 分的改变有关。整体而言,虽然枝晶的尺寸存在差 异,但5种铸态合金具有类似的组织形貌,即铸锭边缘 存在一个沿着冷却方向生长的细长枝晶区域,铸锭中 心区域则为尺寸存在差异的等轴枝晶。

2.2.2 铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20) 高熵合金的元素偏析

通过 SEM-EDX 研究了不同 Al含量铸态合金的 实际成分及元素偏析趋势。5种铸态合金的实际成分 见表1。从表1可以看出,5种合金铸锭的实际成分接 近合金的名义成分,但是EDX结果进一步证实了元素 偏析行为,这里以 Al10 合金为例进行说明。图3是铸 态 Al10 合金样品中心区域的 SEM 图以及对应的元素 分布图。从图中明显看出 Nb倾向于富集在枝晶干的 区域(图3(b-2)),Al和Zr则富集在枝晶间(图3(b-1), (c-1)),Ti元素的分布则相对均匀(图3(a-2))。这种 偏析行为主要由2个因素决定:元素熔点差异及元素



图 2 (Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)高熵合金铸锭边缘(1)和中心组织(2)形貌的SEM图 (a)Al0;(b)Al5;(c)Al10;(d)Al15;(e)Al20

Fig. 2 SEM images of samples from edge(1) to center(2) of as-cast ($Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25}$)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20) (a)Al0;(b)Al5;(c)Al10;(d)Al15;(e)Al20

混合焓。从表3可以看出,Ti,Zr,Nb和Al的熔点分别为1668,1855,2477 ℃和660 ℃,这表明冷却过程中熔 点最高的Nb将率先凝固,因此枝晶干区域的Nb含量 明显高于枝晶间区域,而熔点最低的Al元素主要富集 在枝晶间的区域。Zr元素在枝晶间区域的偏析则是 由元素的混合焓决定。表4列举了Ti,Zr,Nb和Al4 种元素彼此之间的混合焓^[29],其中Al-Zr的混合焓为 -44 kJ/mol,小于Al-Ti的-30 kJ/mol以及Al-Nb的 -18 kJ/mol, Al和Zr之间的强键合导致Zr元素在枝晶间区域的偏聚。Ti的熔点虽然略低于Zr,但是Al-

Ti键合也弱于Al—Zr键合,因此分布较均匀。其余4 种合金存在同样的趋势,这里不再说明。



图 3 铸态 (Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)₉₀Al₁₀高熵合金的 SEM 图及对应的元素分布图 (a)SEM;(b)Ti;(c)Zr;(d)Nb;(e)Al Fig. 3 SEM image and elemental distribution of the as-cast (Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)₉₀Al₁₀HEA (a)SEM;(b)Ti;(c)Zr;(d)Nb;(e)Al



Table 4	Mixing enthalpies $(\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}))$ for atomic pairs
	between elements of Ti, Zr, Al and Nb ^[29]

Ti	Zr	Nb	Al	
0	0	2	- 30	
0	0	4	-44	
2	4	0	-18	
-30	-44	-18	0	

2.3 Al 含量对(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15, 20)高熵合金力学性能的影响

2.3.1 铸态 $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)$ 高熵合金的室温压缩性能

图 4 是不同 A1含量铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x高熵 合金的室温压缩曲线,可以明显看出随着 A1含量的增 加,合金的强度显著增大。表 5 汇总了 5 种铸态合金 的平均室温压缩屈服强度、平均抗压强度及断裂应 变。随着 A1含量的增加,压缩屈服强度从 A10 合金的 623 MPa大幅增加到 A120 合金的 1338 MPa,增加了 114.7%;抗压强度也从 A10 合金的 1863 MPa增加到 3508 MPa,增加了 88.3%。需要指出的是,虽然 A1含 量增加导致强度增大,但没有影响合金的压缩塑性,5 种成分合金都具有良好的室温塑性,断裂应变达到 50%时都没有破坏。



图 4 铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20) 高熵合金室温压缩曲线图

Fig. 4 Room temperature compression curves of the as-cast $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)$ HEAs

表 5 铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15,20)高熵 合金室温压缩屈服强度、抗压强度和断裂应变

Table 5 Room temperature compression yield stress, compression stress and fracture strain of the as-cast $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-x}Al_x$ (x=0,5,10,15,20) HEAs

Samula	Yield stress/	Compression	Fracture
Sample	MPa	stress/MPa	strain/%
A10	623 ± 28	1863 ± 48	>50
A15	702 ± 30	2388 ± 52	>50
A110	$956\!\pm\!42$	2863 ± 62	>50
Al15	1195 ± 44	3160 ± 59	>50
A120	1338 ± 49	3508 ± 65	>50

图 5 是不同 Al含量铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x高熵 合金室温压缩实验后的样品形貌。可以看出,压缩实 验后样品呈现鼓形形貌,其中 Al10 合金在压缩过程中 发生了偏移(图 5(e)),样品表面没有观察到贯穿整个 样品的裂纹,表明这5种合金都具有良好的室温压缩塑性,这与图4压缩曲线的结果一致。进一步从高倍的SEM图可以发现,样品表面均存在大量的滑移线和微裂纹,微裂纹将样品外表面分割成不同区域,这些区域



的尺寸与Al含量密切相关。对于具有无序BCC结构的 Al0和Al5合金(图1),微裂纹之间的宽度不超过10μm (图5(b),(d)),随着Al含量的进一步增大,合金的相组 成转变为有序B2,微裂纹之间的宽度也逐渐增大,Al20 合金的宽度达到了30μm(图5(j)),其宏观样品表面也 可更加清晰地观察到"起皱"现象(图5(i))。

2.3.2 铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0, 5, 10, 15, 20)高熵合金的强化机理

图 6 是铸态(Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅)_{100-x}Al_x(x=0,5,10,15, 20)高熵合金室温压缩屈服强度与Al含量的关系图。 该图可以分为两个区域,分别是具有无序 BCC 的 Alo 和Al5合金,以及具有有序B2结构的Al10,Al15和Al20 合金。从拟合的曲线可以看出,具有B2结构的3种合金 的压缩屈服强度与A1含量呈线性关系(红色拟合线),这 与其他具有不同A1含量且存在BCC和B2结构转变高熵 合金体系的结果一致,如(Zr₅₀Ti₃₅Nb₂₅)_{100-r}Al^[21],TiZrHfNbAl_x^[30]和TiZrHfNbTaAl_x^[15]。在这些体系中同 样可以观察到即使在无序 BCC 区域, 屈服强度与 Al 含量也存在线性关系,这意味着 $(Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25})_{100-r}Al_r$ 的强化机理主要是由Al含量决定。从表3可以看出 Al的原子半径与Ti,Nb十分接近,这意味着Al的加入 倾向于形成置换固溶体而不是间隙固溶体,这将导致 严重的晶格畸变,进而增加了变形过程中位错运动的 晶格摩擦力,增强固溶强化效果,提升了合金的强 度^[31-32]。这种强烈的固溶强化效果实际也与Al的电 子结构有关。在合金中引入Al时,Al元素非金属的 特性开始出现,即Al会与周围的金属原子形成强的共 价键而不是金属键,在局域形成结合力强的原子团簇。 当A1含量较低时,在BCC基体中随机占位的A1原子带 来的共价键,进而导致强烈的固溶强化效果^[28]。



图0 压缩屈加强度与AI召重的大杀图



对于置换固溶体,固溶强化对强度的贡献可表 示为^[33]:

$$\Delta \sigma_{\rm ss} = \frac{MG}{\alpha} \epsilon_{\rm s}^{p} C^{q} \tag{1}$$

式中:G为基体的剪切模量;C为溶质原子的原子分数;泰勒因子M=2.73;α是敏感因子,BCC体系一般 设为5.8;p和q为常数,鉴于实际得到屈服强度与Al 含量满足直线关系,可以分别设为2和1;ε_s是与原子 尺寸错配和模量错配度相关的参数^[21]。

将Ti₃₅Zr₄₀Nb₂₅基础合金作为基体,Al元素作为溶 质。对于无序 BCC 体系, G 值可以设置为 23.8 GPa, 有序B2体系的G值则为24.6 GPa^[21]。基于模量和晶 格常数计算得到的无序 BCC 和有序 B2 合金系的 ε_s分 别为0.472和0.505^[21,34]。根据式(1)计算得到Al5, Al10, Al15和 Al20合金中固溶强化对强度的贡献分 别为124,294,442 MPa和589 MPa。由表5可知,当 不添加 A1元素时,基础合金的屈服强度为 623 MPa, 引入不同含量的 A1 后形成的 A15, A110, A115 和 A120 合金的名义屈服强度则分别为747,917,1065 MPa和 1212 MPa。对于具有 B2结构的 Al10, Al15 和 Al20 合 金,计算得到名义屈服强度均略小于实际测量的屈服 强度,结果表明,除了固溶强化外,其他强化机制如晶 界强化和位错强化等也对合金的强度有所影响。但 是,计算值与实测值之间的最大误差都不超过15%, 表明 Al含量增加导致更加强烈的固溶强化是合金强 度提升的主要原因。

3 结论

(1)铸态($Ti_{35}Zr_{40}Nb_{25}$)_{100-x}Al_x高熵合金都具有固 溶体结构,但是随着Al含量的增加,合金的相组成由 Al0和Al5合金的无序BCC相转变为Al10,Al15和 Al20合金的有序B2相。与此同时,Al含量的增加导 致合金的晶格常数从Al0合金的(0.3420±0.0005) nm减小到Al20合金的(0.3362±0.0005) nm,这与Al 较小的原子半径相关。

(2)5种铸态合金具有类似的组织形貌,即铸锭边 缘存在一个沿着冷却方向生长的细长枝晶区域,铸锭 中心区域则为等轴枝晶。Nb元素在枝晶干偏聚,Al和 Zr元素则富集在枝晶间区域,Ti的分布较均匀,这是 Nb的高熔点以及Al-Zr之间强键合共同作用的结果。

(3)室温压缩实验表明,随着 A1含量的增加,合金的强度逐渐提升,压缩屈服强度从 Al0合金的 623 MPa 大幅增加到 Al20合金的 1338 MPa,抗压强度也从 Al0 合金的 1863 MPa增加到 3508 MPa;但是 Al含量增加 没有降低室温压缩塑性,5种合金的压缩断裂应变都 超过了 50%。 (4)具有 B2结构的3种合金 Al10,Al15和 Al20的 压缩屈服强度与 Al含量呈线性关系,计算得到的名义 屈服强度与实测屈服强度的误差均小于 15%,这表明 Al含量增加导致更加强烈的固溶强化是合金强度提 升的主要原因。

参考文献

- ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. Progress in Materials Science, 2014, 61:1-93.
- [2] YAN X H, ZOU Y, ZHANG Y. Properties and processing technologies of high-entropy alloys[J]. Materials Futures, 2022, 1(2): 022002.
- [3] TSAIKY, TSAIMH, YEHJW. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2013, 61 (13): 4887-4897.
- [4] HE J Y, WANG H, HUANG H L, et al. A precipitation hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties [J]. Acta Materialia, 2016, 102:187-196.
- [5] HUANG D, LU J S, ZHUANG Y X, et al. The role of Nb on the high temperature oxidation behavior of CoCrFeMnNb_xNi highentropy alloys[J]. Corrosion Science, 2019, 158:108088.
- [6] OUYANG D, CHEN Z J, YU H B, et al. Oxidation behavior of the Ti₃₈V₁₅Nb₂₃Hf₂₄ refractory high-entropy alloy at elevated temperatures[J]. Corrosion Science, 2022, 198: 110153.
- [7] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications
 [J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [8] 丁一,程延海,张平,等.1000~1400 ℃下 NbMoTaWV 难熔高熵 合金的氧化行为[J].材料工程,2023,51(5):94-103.
 DING Y, CHENG Y H, ZHANG P, et al. Oxidation behavior of NbMoTaWV refractory high entropy alloys at 1000-1400 ℃[J].
 Journal of Materials Engineering,2023,51(5):94-103.
- [9] 吕昭平,雷智锋,黄海龙,等.高熵合金的变形行为及强韧化[J]. 金属学报,2018,54(11):1553-1566.
 LU Z P,LEI Z F,HUANG H L, et al. Deformation behavior and toughening of high-entropy alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018,54(11):1553-1566.
- [10] 张聪,刘杰,解树一,等.高通量计算与机器学习驱动高熵合金的研究进展[J].材料工程,2023,51(3):1-16.
 ZHANG C,LIU J,XIE S Y, et al. Research progress in highentropy alloys driven by high throughout computation and machine learning[J]. Journal of Materials Engineering,2023,51(3): 1-16.
- [11] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5):698-706.
- [12] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(9): 4062 - 4074.
- [13] SENKOV O N, WOODWARD C F. Microstructure and proper-

ties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy[J]. Materials Science and Engineering: A,2011,529:311-320.

- [14] SENKOV O N, JENSEN J K, PILCHAK A L, et al. Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr[J]. Materials & Design, 2018, 139:498-511.
- [15] LIN C M, JUAN C C, CHANG C H, et al. Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory Al_xHf-NbTaTiZr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624:100-107.
- [16] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys: a review
 [J]. Journal of Materials Research, 2018, 33(19): 3092-3128.
- [17] FAZAKAS E, ZADOROZHNYY V, VARGA L K, et al. Experimental and theoretical study of $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}X_{20}$ (X = V or Cr) refractory high-entropy alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 47:131-138.
- [18] XIE X C, LI N, LIU W, et al. Research progress of refractory high entropy alloys: a review [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2022, 35(6):142.
- [19] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展
 [J]. 材料工程,2022,50(3):33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys [J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(3):33-42.
- [20] WU Y D, CAI Y H, WANG T, et al. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties[J]. Materials Letters, 2014, 130:277-280.
- [21] GAO K, WANG J Z, MENG Y H, et al. Phase stability and compressive properties of low-density (Zr₅₀Ti₃₅Nb₁₅)_{100-x}Al_x high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2022, 148:107622.
- [22] YAN X H, LIAW P K, ZHANG Y. Ultrastrong and ductile BCC high-entropy alloys with low-density via dislocation regulation and nanoprecipitates [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2022, 110:109-116.
- [23] 张勇. 非晶及高熵合金[M]. 北京:科学出版社,2010:77-78.
 ZHANG Y. Amorphous alloys and high entropy alloys[M]. Beijing: China Science Publishing & Media Ltd,2010:77-78.
- [24] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2):233-238.
- [25] LIU B B, LI J, PETERLECHNER M, et al. Microstructure and mechanical properties of Si micro-alloyed (Ti₂₈Zr₄₀Al₂₀Nb₁₂) _{100-x}Si_x (x=0, 0. 1, 0. 2, 0. 5) high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2023, 161:107959.
- [26] LI J,LIU B B,ZHANG X, et al. Bulk synthesis of Ti₂₈Zr₄₀Al₂₀Nb₁₂ high entropy alloy: a critical evaluation of processing conditions
 [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2023, 129:483.
- [27] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10): 103505.
- [28] TANG Z, GAO M C, DIAO H Y, et al. Aluminum alloying ef-

fects on lattice types, microstructure, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems[J]. JOM, 2013, 65(12):1848-1858.

- [29] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [30] WANG W, ZHANG Z, NIU J, et al. Effect of Al addition on structural evolution and mechanical properties of the AlHfNbTiZr high-entropy alloys[[J]. Materials Today Communication, 2018, 16:242-249.
- [31] GWALANI B, CHOUDHURI D, LIU K, et al. Interplay between single phase solid solution strengthening and multi-phase strengthening in the same high entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 771: 138620.
- [32] LI L, FANG Q, LI J, et al. Lattice-distortion dependent yield

strength in high entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A,2020,784:139323.

- [33] SCHUH C A, NIEH T G, IWASAKI H. The effect of solid solution W additions on the mechanical properties of nanocrystalline Ni[J]. Acta Materialia, 2003, 51:431-443.
- [34] FLEISCHER R L. Substitutional solution hardening [J]. Acta Metallurgica, 1963, 11(3):203-209.

基金项目:国家自然科学基金项目(U2141205,52171096);快速扶持项 目(80922010401,80923020405)

收稿日期:2023-08-06;修订日期:2023-10-12

通讯作者:刘斌斌(1984—),男,副研究员,博士,研究方向为非晶及 高熵合金,联系地址:北京市海淀区学院路30号主楼299(100083), E-mail:bbliu@ustb.edu.cn

(本文责编:刘丹阳)

引用格式:范世超,廖振龙,李柔珊,等. Mo元素对Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金组织结构、力学性能和腐蚀行为的影响[J]. 材料工程,2024,52(1):118-127.

FAN Shichao, LIAO Zhenlong, LI Roushan, et al. Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):118-127.

Mo元素对Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x 高熵合金组织结构、力学 性能和腐蚀行为的影响

Effects of Mo element on microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of $Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x$ high-entropy alloys

> 范世超,廖振龙,李柔珊,逢淑杰* (北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京100191) FAN Shichao,LIAO Zhenlong,LI Roushan,PANG Shujie* (School of Materials Science and Engineering,Beihang University,Beijing 100191,China)

摘要:为提高 Al-Cr-Fe-Co-Ni系高熵合金的力学性能和耐腐蚀性能,研究 Mo元素对 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x(x= 0.2,0.4, 0.6,0.8,摩尔比,下同)高熵合金的组织结构、力学性能及腐蚀行为的影响。结果表明:随着 Mo元素含量的提高,合金由 FCC相(x=0.2)转变为 FCC+ σ 双相结构(x=0.4~0.8)。当 Mo元素含量由x=0.2增加到x=0.8时,合金的压缩屈服 强度和硬度分别由 304 MPa和214HV 提高到 1192 MPa和513HV,塑性应变由>50% 降低到 5.2%,这主要是由于固溶 强化作用和 σ 相含量增加。该合金系中,Al_{0.3}CrFeCoNiMo_{0.4}和 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_{0.6}合金具有较高的屈服强度(571~776 MPa)和较好的塑性(塑性应变 10.3%~23.8%)。在 3.5% (质量分数) NaCl溶液中,Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金发生自 钝化,具有较低的腐蚀速率(3.6×10⁻⁴~5.9×10⁻⁴ mm/a),且 Mo元素的添加有效抑制了点蚀的发生。合金的耐腐蚀性 能随着 Mo含量的增加而提高,这与合金表面形成的钝化膜阻抗值和厚度提高有关。适当添加 Mo元素可以使 Al-Cr-Fe-Co-Ni系合金同时具有良好的力学性能和耐腐蚀性能。

关键词:高熵合金;组织结构;力学性能;腐蚀行为

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000529

中图分类号: TG115 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)01-0118-10

Abstract: In order to improve the mechanical properties and corrosion resistance of Al-Cr-Fe-Co-Ni system high-entropy alloys (HEAs), the effects of Mo on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of the Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x (x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, molar ratio, the same below) HEAs were studied. The results show that the microstructures of the HEAs evolve from the FCC phase (x=0.2) to the FCC+ σ phases (x=0.4-0.8) with the increase of Mo content. The compressive yield strength and hardness of the HEAs are enhanced from 304 MPa and 214HV (x=0.2) to 1192 MPa and 513HV (x=0.8), respectively, while the plastic strain decreases from >50% to 5.2%, mainly due to the solution strengthening and the increase in σ phase of the alloys. Among the present alloys system, the Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x HEAs are spontaneously passivated and exhibited low corrosion rates of 3.6×10⁻⁴- 5.9×10⁻⁴ mm/a, and the addition of Mo effectively suppresses pitting corrosion. The corrosion resistance of the Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x HEAs could be improved with the increase of Mo content, which is related to the

increment in the electrochemical impedance and the thicknesses of the passive films on the alloys. Appropriate addition of Mo to the Al-Cr-Fe-Co-Ni system HEAs can lead to a combination of good mechanical properties and corrosion resistance.

Key words: high-entropy alloys; microstructure; mechanical property; corrosion behavior

高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)又称为多 主元合金(multi-principle component alloys),即包含五 种或五种以上主元、每种主元的原子分数在5%~ 35%之间的合金[1-4]。近十几年来,基于高熵合金多主 元的成分设计理念,一系列高熵合金被开发,包括Al-过渡族金属系(如Fe,Co,Cr,Ni,Mn和Ti等)^[5-8]、Cr-Mn-Fe-Co-Ni 系^[9-10]、难熔金属系(如 Mo, Nb, Ta 和 Hf等)^[11-15]及轻质金属系(如Al,Mg,Li和Ti等)^[16-18]。 Al-Cr-Fe-Co-Ni系高熵合金由于具有多样的组织结 构和良好的力学性能,成为被广泛研究的高熵合金体 系之一^[5-8,19-21]。例如,在Al_xCrFeCoNi(x=0~2.0,摩 尔比,下同)高熵合金中,随着Al元素含量的增加,合 金的组织结构由x=0~0.4时的单相FCC转变为x= 0.5~0.8时的双相FCC+BCC,再到x=0.85~2.0时 的单相 BCC^[5,22-24]。其中,具有 FCC 单相结构的高熵 合金塑性好,但其强度较低,如Alo,3CrFeCoNi高熵合 金的拉伸伸长率约为47%,而屈服强度仅为259 MPa 左右^[25];具有 BCC 单相结构的高熵合金强度较高,但 其塑性较差;具有FCC+BCC双相结构的高熵合金则 同时具有较高的强度和塑性[22,25]。σ相是高熵合金中 常见的金属间化合物,是一种硬脆相,可以提高合金 的强度和硬度^[26-29]。在Al-Cr-Fe-Co-Ni系高熵合金 中适量添加 Mo可提高合金中各元素间的电负性差, 促进σ相的形成,从而提升合金的强度,但也可能导致 塑性的降低,例如:具有双相FCC+BCC结构的 Alo₅CoCrFeNi高熵合金的压缩屈服强度为368 MPa,在 工程应变达到28%时不发生断裂,而Al.5CoCrFeMo.3Ni 合金中形成了σ相,其压缩屈服强度显著提高至1091 MPa,但塑性应变降低至18%;AlCoCrFeNiMo_x(x= 0,0.1)高熵合金为单相BCC结构,其压缩屈服强度分 别为1051 MPa和1804 MPa,且具有较好的塑性,而随 着合金中 Mo含量增加至 x=0.3~0.5,合金转变为 BCC+σ相,其强度提高、塑性降低,x=0.5合金的屈 服强度高达2757 MPa, 而塑性应变仅为2.5%^[27-29]。 同时,Mo元素具有比Cr,Fe,Co,Ni等元素更大的原 子半径,添加Mo元素对于Al-Cr-Fe-Co-Ni系高熵合 金也可能起到固溶强化作用^[28]。此外,Alo,3CrFeCoNi 高熵合金在3.5%(质量分数)NaCl溶液中会发生点 蚀^[25],其耐腐蚀性能有待于提高。Mo是一种易钝化 元素,增加合金中的Mo元素含量有助于提高合金表 面氧化膜中的 Mo含量,增强氧化膜的保护性,从而提高合金的耐腐蚀性能^[30]。因此,通过改变 Mo元素添加量来调控 Al-Cr-Fe-Co-Ni系合金的组织结构和性能对于开发优良综合性能的高熵合金具有重要意义。本工作以 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x(x=0.2,0.4,0.6,0.8)高熵合金为研究对象,研究了 Mo元素对合金组织结构、力学性能和耐腐蚀性能的影响,并探讨了相关机理。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本实验采用的原料为纯铝(Al)、铬(Cr)、铁(Fe)、 钴(Co)、镍(Ni)、钼(Mo)。 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x(x= 0.2,0.4,0.6,0.8)高熵合金的名义成分如表1所示。

表1 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金的名义成分(原子分数/%)

Table 1 Nominal compositions of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x

high-entropy alloys (atom fraction/%)

Mo content	Al	Cr	Fe	Со	Ni	Мо
<i>x</i> =0.2	6.67	22.22	22.22	22.22	22.22	4.45
<i>x</i> =0.4	6.37	21.28	21.28	21.28	21.28	8.51
<i>x</i> =0.6	6.12	20.41	20.41	20.41	20.41	12.24
<i>x</i> =0.8	5.88	19.61	19.61	19.61	19.61	15.68

1.2 实验方法

采用真空电弧炉在高纯氩气保护气氛下熔炼 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x合金锭,将合金锭反复翻转熔炼4 次使合金成分均匀。采用铜模铸造设备在高纯氩气 保护气氛下将合金锭制备为 ϕ 6 mm×70 mm的棒状高 熵合金样品。采用 Rigaku D/MAX-2500型X射线衍 射仪(X-ray diffractometer, XRD)表征 Al_{0.3}CrFeCoNi-Mo_x高熵合金的相组成,采用 JSM7500扫描电子显微 镜(scanning electron microscope, SEM)及其所搭载的 能谱仪(energy disperse spectroscopy, EDS)观察合金 的表面形貌并进行成分分析。准静态压缩实验采用 SANS CMT5504电子万能力学试验机进行,合金样品 尺寸为 ϕ 6 mm×12 mm,应变速率为2×10⁻⁴ s⁻¹。采用 FM-800维氏显微硬度计测试合金的硬度,所加载荷 和保压时间分别为1.96 N和15 s。采用 BRUKER UMT-2型纳米压痕仪测量合金的硬度,最大压痕深 度为1 μm,表面接近速度为10 nm/s。每个合金成分 进行5次准静态压缩实验、维氏显微硬度和纳米压痕 测试。合金的耐腐蚀性能测试在3.5%NaCl溶液中进 行,测试样品的表面用2000*砂纸打磨后以丙酮、乙醇 和去离子水依次清洗,随后在空气中静置24h左右。 采用 Princeton Applied Research Model VersaStat III 型 电化学工作站和三电极体系进行电化学测试,三电极 体系的参比电极为饱和甘汞电极、辅助电极为铂电 极、工作电极为测试样品。将试样浸泡于溶液中1800s 左右使开路电位达到稳定状态后,进行动电位极化 测试和电化学阻抗谱测试。动电位极化测试以开路 电位以下 0.25 V 为起始电位,电位升高速率为 50 mV/min。电化学阻抗谱测试的频率范围和电压幅度 分别为10⁵~10⁻² Hz 和10 mV。参考ASTM G31-12a 标准对合金样品在3.5%NaCl溶液中进行30天的浸 泡实验,NaCl溶液体积与测试样品表面积的比值为 0.20 mL/mm²。采用精度为10⁻⁵g的Sartorius BS224S 型天平测定合金在浸泡前的质量,每个样品重复测量 5次,取平均值。在浸泡后,用去离子水清洗试样表 面,并在空气中自然干燥,对试样进行称量,通过浸泡 前后的质量损失计算腐蚀速率。每个合金成分进行3 次电化学测试和浸泡实验。

2 结果与分析

2.1 组织结构

Alo.3CrFeCoNiMox高熵合金的XRD 谱图如图1 所示。当Mo含量x=0.2时,在XRD 谱图中只出现了 对应于 FCC 结构的衍射峰;当 Mo 含量增加至 x= 0.4~0.8时, XRD 谱图中出现了σ相的衍射峰, 表明 合金转变为FCC+σ双相结构。显然,Mo元素含量的 增加促进了 $Al_{0.3}$ CrFeCoNiMo_r高熵合金中 σ 相的析 出。图2为Alo₃CrFeCoNiMo_r高熵合金的背散射电子 图像和 EDS 成分面扫描分布。可见,当 Mo 含量 x=0.2时,合金表现为枝晶结构,其中衬度较亮的区域为 枝晶,衬度较暗的部分为枝晶间区域,枝晶结构的存 在反映出合金中存在成分偏析,同时根据EDS分析结 果(表2)可知,Al,Cr,Ni和Mo元素在枝晶富集,Co和 Fe元素在枝晶间富集。随着Mo元素含量进一步增加 至x=0.4~0.8,合金仍然为枝晶结构,且枝晶逐渐粗 大。结合 XRD 谱图可知,其中衬度较暗的区域为 FCC相,衬度较亮的区域为σ相。可见,σ相的含量随 着 Mo含量的提高而逐渐增加,FCC相含量逐渐减小, 当 Mo 含量 x 分别为 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 时, 合金中 σ 相 的体积分数依次为0%,32%,56%和71%。从图2的

结果可知,在这些合金中,Al,Cr,Fe,Co,Ni元素在合金中分布相对均匀,而Mo元素存在较为明显的成分偏析,其中Al,Fe,Co,Ni元素在FCC相富集,Mo和Cr元素在σ相富集,并且随着合金中Mo含量的提高,两相中的Mo元素含量均提高。



图 1 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金的XRD谱图 Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys

上述研究结果表明,随着Mo含量的增加,Al_{0.3}CrFe-CoNiMo_x高熵合金由FCC单相结构转变为FCC+ σ 双 相结构。对于高熵合金中的相稳定性,合金元素之间 的电负性差($\Delta\chi$)是重要影响因素之一,即:高熵合金 元素之间的 $\Delta\chi$ 越大,其中具有高电正性的元素越容易 失去核外电子,而高电负性的元素越容易得到电子, 从而在合金中形成金属间化合物^[31-32]。高熵合金的 $\Delta\chi$ 的计算公式如下^[32]:

$$\Delta \chi = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} c_i (\chi_i - \chi')^2} \tag{1}$$

式中: c_i 为第i个元素的原子分数; χ_i 为合金中第i个元 素的 Pauling 电负性; χ' 为合金元素的平均 Pauling 电负 性。由此可知,当 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x合金的 Mo 含量 x=0.2,0.4,0.6,0.8时, $\Delta\chi$ 值分别为 0.128,0.143, 0.154 和 0.162。显然,随着 Mo 含量由 x=0.2增加至 x=0.8,Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金中元素间的电负 性差 $\Delta\chi$ 逐渐增大,这促进了合金中金属间化合物 σ 相 的析出。

2.2 力学性能

Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金的压缩应力-应变曲 线如图 3 所示,屈服强度($\sigma_{0.2}$)、抗压强度(σ_{max})、塑性应 变(ϵ_p)和维氏显微硬度(HV)列在表 3 中。当x=0.2时,合金的屈服强度和硬度分别为 304 MPa 和 214HV,塑性应变>50%后依然未发生断裂。当Mo 含量增加至x=0.4时,合金的屈服强度和硬度分别提 高到 571 MPa 和 346HV,同时保持了较好的塑性,塑 性应变为 23.8%;当x=0.6时合金的屈服强度进一步



图 2 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金的背散射电子图像及EDS成分面扫描分布 (a)x=0.2;(b)x=0.4;(c)x=0.6;(d)x=0.8 Fig. 2 SEM backscattering electron images and EDS mapping of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys (a)x=0.2;(b)x=0.4;(c)x=0.6;(d)x=0.8

提高至 776 MPa, 塑性应变为 10.3%。随着 Mo 含量 增加至 *x*=0.8, 合金的屈服强度和硬度分别高达 1192 MPa 和 513HV, 而塑性明显降低, 塑性应变为 5.2%。Mo 元素的原子半径为 0.136 nm, 明显大于 Cr, Fe, Co 和 Ni 元素的原子半径(分别为 0.125, 0.124,0.125 nm 和 0.125 nm),因此,对于具有单相 FCC 结构的 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_{0.2}合金,Mo元素产生了 固溶强化作用,使该合金的强度和硬度高于 Al_{0.3}CrFe-CoNi高熵合金(屈服强度和硬度分别为 259 MPa 和 171HV^[25])。当 $x=0.4\sim0.8$ 时,合金具有 FCC+ σ 双

表 2 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金的 EDS 分析 结果(原子分数/%)

Table 2 EDS analysis results of $Al_{0.3}$ CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys (atom fraction/%)

Mo content	Region	Al	Cr	Fe	Со	Ni	Mo
x=0.2	А	5.95	22.12	23.28	22.72	22.08	3.85
	В	7.03	22.48	18.72	18.01	22.54	11.22
<i>x</i> =0.4	А	6.73	21.14	21.93	21.32	21.73	7.15
	В	6.00	22.29	19.11	19.42	18.27	14.91
<i>x</i> =0.6	А	6.80	19.01	21.36	20.70	21.35	10.78
	В	5.73	21.09	18.52	19.17	19.25	16.24
<i>x</i> =0.8	А	6.81	19.45	21.16	20.92	20.76	10.90
	В	5.72	22.41	18.81	17.28	17.20	18.58



图 3 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金的压缩应力-应变曲线 Fig. 3 Compressive stress-strain curves of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys

表3 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金的力学性能

Table 3 Mechanical properties of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys

Mo content	Structure	$\sigma_{0.2}/\mathrm{MPa}$	$\sigma_{\rm max}/{ m MPa}$	$\epsilon_{\rm p}/\%$	HV
x=0.2	FCC	304		>50	214 ± 7
<i>x</i> =0.4	$FCC\!+\!\sigma$	571	1270	23.8	$346\!\pm\!12$
<i>x</i> =0.6	$FCC\!+\!\sigma$	776	1331	10.3	$438\!\pm\!18$
x=0.8	$\text{FCC}\!+\!\sigma$	1192	1532	5.2	513 ± 15

相结构,而 σ 相是一种硬质相,在合金的变形过程中会 阻碍位错的运动,且随着 Mo含量的增加,合金中 σ 相 逐渐增多,因此,在固溶强化和 σ 相的作用下,合金的 强度和硬度逐渐提高^[33]。同时, σ 相是一种脆性相,塑 性较低,因此 σ 相含量的提高使 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高 熵合金的塑性降低。在该合金体系中,当x=0.4和 x=0.6时, σ 相的体积分数分别约为 32% 和 56%,合 金具有较高的强度和塑性。具有FCC+ σ 双相结构的 合金($x=0.4\sim0.8$)强度可以基于简单混合规则估 [^[34],即

$$\sigma_{\rm cal} = \sum \sigma_i \cdot f_i \tag{2}$$

式中: σ_{cal} 为计算得到的合金强度; $\sigma_i(i=\sigma, FCC)$ 为合

金中 σ 相和FCC相的强度,可由硬度换算; $f_i(i=\sigma,$ FCC)为 σ 相和FCC相的体积分数。参考ISO 14577-1:2015标准,根据纳米压痕Berkovich压头的特点,维氏显微硬度可按照纳米压痕硬度的0.98倍换算。 σ 相和FCC相的维氏显微硬度和强度的比值分别取3.2和2.7^[35],由此估算两相的强度。合金中 σ 相和FCC相的纳米压痕硬度 H_i 、强度 σ_i 和体积分数 $f_i(i=\sigma,$ FCC)如表4所示。根据公式(2),计算可得x=0.4,x=0.6和x=0.8高熵合金的强度分别为609,809MPa和1275MPa,与实验测得的屈服强度接近。这些合金强度和硬度的提高主要归因于 σ 相的形成,当Mo含量提高,合金中 σ 相的强度和体积分数同时升高,使得合金的强度明显增加。

表 4 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x(x=0.4~0.8)合金中σ相和 FCC相的纳米压痕硬度H_i、强度σ_i、体积分数 f_i(i=σ,FCC)和计算得到的合金强度σ_{cal}

Table 4 Indentation hardness (H_i) , strength (σ_i) and volume fraction (f_i) of σ and FCC phases $(i=\sigma, FCC)$, and calculated strength (σ_{cal}) of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x

alloys (x=0.4-0.8)

Alloy	Phase	H_i/GPa	σ_i/MPa	$f_i / \frac{1}{2}$	$\sigma_i f_i / MPa$	$\sigma_{\rm cal}/{ m MPa}$
<i>x</i> =0.4	σ	2.39	732	32	234	600
	FCC	1.52	552	68	375	009
x = 0.6	σ	2.92	894	56	501	800
	FCC	1.93	701	44	308	809
<i>x</i> =0.8	σ	4.42	1354	71	961	1975
	FCC	2.98	1082	29	314	1275

Al_{0.3}CrFeCoNiMo_{0.2}合金具有良好的塑性,经压缩 力学实验后未发生断裂。Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金 (*x*=0.4~0.8)的压缩断口形貌如图4所示,可见,合 金的断口均由解理小平面和撕裂棱组成,呈准解理断 裂特征。随着 Mo含量的增加,合金断口的撕裂棱变 短、变窄,表明其塑性下降,这与压缩应力-应变曲线的 结果一致。准解理断裂首先在硬质相形成解理小裂 纹,然后小裂纹生长并扩展直至相互接触,形成解理 小平面,最终塑性较好的区域发生撕裂,形成撕裂 棱^[36]。在Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金中,σ相为硬质 相,因此,图4中的解理小平面在σ相形成,撕裂棱在塑 性较好的FCC相形成。

2.3 腐蚀行为

Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金在3.5%NaCl溶液中的开路电位随浸泡时间的变化曲线和动电位极化曲线如图5所示。由图5(a)可知,该系合金的开路电位均随着浸泡时间的延长而上升并趋于稳定,表明合金



图 4 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金的压缩断口 SEM 照片 (a)x=0.4;(b)x=0.6;(c)x=0.8 Fig. 4 SEM images of compression fracture surfaces of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys (a)x=0.4;(b)x=0.6;(c)x=0.8





表面在 NaCl溶液中形成了更稳定的氧化膜。随着 Mo 含量的增加,合金的开路电位逐渐提高,说明表面氧 化膜的稳定性增强。图 5(b)所示的极化曲线表明, Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金在 NaCl溶液中发生自发 钝化,钝化电流密度为10⁻⁷~10⁻⁶ A/cm²;在较高的阳极电位下,电流密度随电位的上升而逐渐升高,对应于过钝化溶解的发生。已有的研究表明,不含Mo元素的Al_{0.3}CrFeCoNi高熵合金在3.5%NaCl溶液中易

发生点蚀^[25]。显然,Mo元素的添加使Al_{0.3}CrFeCoNi-Mo, 高熵合金具有优异的耐点蚀能力。Al₀CrFe- $CoNiMo_r$ 高熵合金的自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流 密度(*i*_{corr})和腐蚀速率(corrosion rate, CR)如表5所示, 其中腐蚀速率根据法拉第定律计算得到。可见,当 Mo含量由 x=0.2提高到 x=0.8时,合金的自腐蚀电 位由-0.211 V提高到-0.131 V,自腐蚀电流密度由 6.5×10⁻⁸ A/cm²降低至4.1×10⁻⁸ A/cm²,腐蚀速率 由 5.9×10⁻⁴ mm/a 降低至 3.6×10⁻⁴ mm/a,这表明 Mo含量的增加提高了合金的耐腐蚀性能。一方面, Mo是易钝化元素,增加合金中的Mo含量可以提高合金 表面钝化膜的保护性;另一方面,随着合金中Mo含量的 提高,合金中FCC相和o相中的Mo含量均提升,由图2 中成分面扫描分布结果可知,Mo在合金表面分布的均 匀性增加,增强了合金的耐腐蚀性能;并且,在中性环 境中,合金表面钝化膜中的 Mo⁶⁺以 MoO²⁻离子形式吸 附在钝化膜表面,而MoO₄²⁻离子的吸附对Cl-离子的侵 蚀具有抑制作用^[37],因此,Mo的添加提高了Al_{0.3}CrFe-CoNi高熵合金在NaCl溶液中的抗点蚀能力。

表 5 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金在 3.5% NaCl 溶液中的电化学参数

Table 5Electrochemical parameters of Al_{0.3}CrFeCoNiMoxhigh-entropy alloys in 3.5% NaCl solution

Mo content	F / V	$i_{ m corr}/(10^{-8}{ m A}{f \cdot}$	$CR/(10^{-4})$
	L _{corr} / V	cm^{-2})	$mm \cdot a^{-1})$
x=0.2	-0.211 ± 0.009	6.5±0.4	5.9 ± 0.4
x=0.4	-0.173 ± 0.007	5.7 ± 0.7	5.1 ± 0.6
<i>x</i> =0.6	$-0.152 {\pm} 0.012$	4.6±0.4	4.1±0.4
<i>x</i> =0.8	-0.131 ± 0.006	4.1±0.3	3.6±0.3

Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金在3.5%NaCl溶液 中浸泡30天前后的表面形貌如图6所示。由图6可 知,浸泡30天前后的合金表面均只存在由砂纸机械 打磨后产生的划痕,其表面形貌未出现明显变化。 同时,浸泡前后合金的质量也未发生明显改变,表明 其质量损失小于10⁻⁵g,腐蚀速率低于10⁻³ mm/a, 这与由自腐蚀电流密度计算得到的腐蚀速率结果 相对应,也说明该体系合金具有良好的耐腐蚀 性能。





Fig. 6 SEM images of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys in 3.5% NaCl solution before immersion and after immersion for 30 days (a)before immersion; (b)x=0.2; (c)x=0.4; (d)x=0.6; (e)x=0.8

图 7 为 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱,其中图 7(a),(b)分别为 Bode 图和 Nyquist 图。从 Bode 图中可知,在频率约为 10³~ 10⁻¹ Hz范围内,阻抗值和频率的双对数曲线呈线性关 系,合金的相位角稳定在 80°~90°,形成相角平台,这 是电容响应的典型特征,表明合金表面形成了稳定的 钝化膜。在 Nyquist 图中, Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金 均表现为单一的容抗弧,且容抗弧圆心位于实轴下 方,表明其腐蚀过程受电化学过程控制^[38]。随着 Mo 含量的增加,合金容抗弧的半径逐渐增大,说明合金 表面钝化膜的阻抗值升高,其保护性提高,合金的耐 腐蚀性能增强。采用如图7(c)所示的*R*_s(*Q*_p*R*_p)型等 效电路对所得到的电化学阻抗谱进行拟合,其中*R*_s为 溶液阻抗,*R*_p为表面钝化膜的阻抗,*Q*_p为表面钝化膜





Fig. 7 Bode plots(a), Nyquist plots(b) and $R_s(Q_pR_p)$ equivalent electrical circuit for fitting EIS data(c) of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x highentropy alloys at open circuit potential in 3.5% NaCl solution

的电容。考虑到由于合金表面异质性和吸附效应导致的非理想电容响应^[39],本工作采用相位常数(CPE) 代替理想电容(*Q*_p)。通常,相位常数*Z*_{CPE}由以下公式 表示:

$$Z_{\rm CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \tag{3}$$

式中: Y_0 为比例因子; j为虚数单位; ω 为角频率; n为 指数因子, 表征 CPE 的离散程度。当n=0时, CPE 代 表纯电阻; 当n=1时, CPE 代表理想电容; 当n=-1时, CPE 代表电感。表 6 为 拟合所得的 Al_{0.3}CrFe-CoNiMo_x高熵合金阻抗的相关参数。由表 6 可知, 该 体系合金表面钝化膜的 n 值均在 0.9~1.0之间, 表明 其 CPE 接近理想电容。随着 Mo 含量由 x=0.2 增加 至 x=0.8, 合金表面钝化膜的阻抗 R_p 值逐渐增大, 说 明 Mo 含量的增加提高了 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合 金表面钝化膜的保护性。根据 Helmholtz 模型^[40], 合 金表面形成的钝化膜厚度(d) 与其有效电容(C_{eff})成

表 6 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金在 3.5% NaCl溶液中 阻抗的拟合结果

Table 6 Fitting results of impedance of Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x high-entropy alloys in 3.5% NaCl solution

Мо	$R_{\rm s}/(\Omega\cdot$	$D/(0, m^2)$	$Y_0/(s^n \cdot \Omega^{-1} \cdot$		$\Sigma \chi^2$	
content	cm ²)	$K_{\rm p}/(\Omega \cdot {\rm cm})$	$cm^{-2})$	n		
x=0.2	6.99	1.72×10^{4}	7.03×10^{-5}	0.92	6.30×10^{-3}	
<i>x</i> =0.4	5.91	2.12×10^4	6.15×10^{-5}	0.91	3.04×10^{-3}	
<i>x</i> =0.6	12.54	2.67×10^{4}	5.47×10^{-5}	0.90	5.08×10^{-3}	
<i>x</i> =0.8	10.36	3.09×10^4	5.22×10^{-5}	0.91	7.73×10^{-3}	

反比,即

$$Y_0 \propto C_{\rm eff} = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}{d} S \tag{4}$$

式中: ϵ 为合金的介电常数; ϵ_0 为真空介电常数 (8.8542×10⁻¹⁴ F/cm); S为合金在溶液中裸露的面积。假设Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金具有相近的介 电常数^[41],且其测试面积相同,由表6可知,随着Mo 含量的升高, Y₀逐渐降低,表明合金表面的钝化膜厚 度逐渐增加,可以有效增强合金在NaCl溶液中的耐腐 蚀性能。综上所述,合金表面钝化膜的阻抗值随着 Mo含量的提高($x=0.2\sim0.8$)而增大,钝化膜厚度增 加,合金的耐腐蚀性能增强,这与动电位极化曲线和 浸泡实验的结果相一致。

3 结论

(1)Mo元素的添加使 Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金 由 FCC 单相结构(x=0.2)转变为 FCC+ σ 双相结构 ($x=0.4\sim0.8$),且合金中 σ 相随Mo含量的提高而增加, 说明Mo元素可以促进该体系高熵合金中 σ 相的形成。

(2)随着 Mo元素含量的提高,Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x 高熵合金的压缩屈服强度和硬度分别由x=0.2时的 304 MPa和214HV提高至x=0.8时的1192 MPa和 513HV,这与 Mo元素的固溶强化和 σ 相的形成有关; 同时随脆性 σ 相含量的增加,合金的塑性应变由>50%降低至5.2%。其中,Al_{0.3}CrFeCoNiMo_{0.4}合金的屈服 强度较高(571 MPa),同时具有较好的塑性(塑性应变 达23.8%),而Al_{0.3}CrFeCoNiMo_{0.6}合金的屈服强度进 一步提高至776 MPa,塑性应变为10.3%。

(3)Al_{0.3}CrFeCoNiMo_x高熵合金具有良好的耐腐 蚀性能,在3.5%NaCl溶液中可自发钝化,腐蚀速率为 $3.6 \times 10^{-4} \sim 5.9 \times 10^{-4}$ mm/a,且Mo元素的添加可以 有效抑制点蚀的发生。随着Mo含量的提高,该体系 合金的自腐蚀电流密度和腐蚀速率降低,表面钝化膜 的阻抗值和厚度增加,合金的耐腐蚀性能增强。

参考文献

- CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375/377: 213-218.
- [2] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [3] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [4] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-entropy alloy: challenges and prospects[J]. Materials Today, 2016, 19(6): 349-362.
- [5] WANG W R, WANG W L, WANG S C, et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2012, 26: 44-51.
- [6] LU Y P, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: eutectic high-entropy alloys [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6200.
- [7] WANG Y P, LI B S, REN M X, et al. Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 491: 154-158.
- [8] 高炜,余竹焕,阎亚雯,等. Cr对FeCoNiAlCr_x高熵合金组织结构 与力学性能的影响[J]. 材料工程, 2023,51(2): 91-97.
 GAOW,YUZH,YANYW, et al. Effect of Cr on microstructure and mechanical properties of FeCoNiAlCr_x high entropy alloys
 [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(2): 91-97.
- [9] CANTOR B. Multicomponent high-entropy alloys [J]. Progress in Materials Science, 2021, 120: 100754.
- [10] TSAIKY, TSAIMH, YEHJW. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2013, 61 (13): 4887-4897.
- [11] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [12] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展
 [J]. 材料工程, 2022, 50(3): 33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys [J].
 Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 33-42.
- [13] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织 结构及性能研究进展[J]. 航空材料学报, 2022, 42(6): 33-47.
 WUJX, LIPY, DONGHF, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42 (6): 33-47.
- [14] YANG W, PANG S J, LIU Y, et al. Design and properties of novel Ti-Zr-Hf-Nb-Ta high-entropy alloys for biomedical applications[J]. Intermetallics, 2022, 141: 107421.
- [15] XIE X C, LI N, LIU W, et al. Research progress of refractory high entropy alloys: a review [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2022, 35: 142.
- [16] FENG R, GAO M C, ZHANG C, et al. Phase stability and

transformation in a lightweight high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 146: 280-293.

- [17] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, SALISHCHEV G A, et al. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy[J]. Materials Letters, 2015, 142: 153-155.
- [18] FENG R, GAO M C, LEE C, et al. Design of light-weight high-entropy alloys[J]. Entropy, 2016, 18: 333.
- [19] CHEN J, NIU P Y, LIU Y Z, et al. Effect of Zr content on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials & Design, 2016, 94: 39-44.
- [20] ZHANG G J, TIAN Q W, YIN K X, et al. Effect of Fe on microstructure and properties of AlCoCrFe_xNi (x=1.5, 2.5) high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Intermetallics, 2020, 119: 106722.
- [21] 李洪超,王军,赵萌萌,等.非等原子比AlCoCrFeNi高熵合金 组织及力学性能研究[J].铸造技术,2022,43(1):1-5.
 LIHC, WANG J, ZHAO M M, et al. Research on microstructure and mechanical properties of non-equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloys[J]. Foundry Technology,2022,43(1):1-5.
- [22] JOSEPH J, STANFORD N, HODGSON P, et al. Understanding the mechanical behaviour and the large strength/ductility differences between FCC and BCC Al_xCoCrFeNi high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 885-895.
- [23] KAO Y F, CHEN T J, CHEN S K, et al. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0≪x≪2) high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(1): 57-64.
- [24] SHI Y Z, COLLINS L, FENG R, et al. Homogenization of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys with improved corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2018, 133: 120-131.
- [25] YAN X L, GUO H, YANG W, et al. Al_{0.3}Cr_xFeCoNi highentropy alloys with high corrosion resistance and good mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 860: 158436.
- [26] YE Q L, YANG G, YANG B. Effect of aging on microstructure and property of AlCoCrFeMo_{0.05}Ni₂ high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019,760: 1-6.
- [27] ZHUANG Y X, ZHANG X L, GU X Y. Effect of molybdenum on phases, microstructure and mechanical properties of Al_{0.5}CoCrFeMo_xNi high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 743: 514-522.
- [28] ZHU J M, FU H M, ZHANG H F, et al. Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrFeNiMo_x alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(26): 6975-6979.
- [29] ZHU J M, ZHANG H F, FU H M, et al. Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrCuFeNiMo_x alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 497: 52-56.
- [30] DAI C D, ZHAO T L, DU C W, et al. Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of Fe-CoCrNiMo_x high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2020, 46: 64-73.

- [31] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 511-602.
- [32] 张勇,陈明彪,杨潇,等. 先进高熵合金技术[M]. 北京:化学工业出版社,2018:115-117.
 ZHANG Y, CHEN M B, YANG X, et al. Advanced technology in high-entropy alloys [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 115-117.
- [33] JIAO W N, JIANG H, QIAO D X, et al. Effects of Mo on microstructure and mechanical properties of Fe₂Ni₂CrMo_x eutectic high entropy alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 260: 124175.
- [34] HE J Y, LIU W H, WANG H, et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system[J]. Acta Materialia, 2014, 62: 105-113.
- [35] ZHANG P, LI S X, ZHANG Z F, et al. General relationship between strength and hardness [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011,529: 62-73.
- [36] 钟群鹏,赵子华.断口学[M].北京:高等教育出版社,2006: 184-203.
 ZHONG Q P, ZHAO Z H. Fractography[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 184-203.
- [37] YAMAMOTO Y, TAKEYAMA M, LU Z P, et al. Alloying effects on creep and oxidation resistance of austenitic stainless steel alloys employing intermetallic precipitates [J]. Intermetal-

lics, 2008, 16(3): 453-462.

- [38] 王风平,康万利,敬和民.腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008:217-220.
 WANG F P, KANG W L, JING H M. Principles, methods and applications of corrosion electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 217-220.
- [39] MARINO C E B, MASCARO L H. EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 568: 115-120.
- [40] HIRSCHORN B, ORAZEM M E, TRIBOLLET B, et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(21): 6218-6227.
- [41] SHI Y Z, YANG B, XIE X, et al. Corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior[J]. Corrosion Science, 2017, 119: 33-45.

基金项目:国家自然科学基金项目(51971007)

收稿日期:2023-08-10;修订日期:2023-10-15

通讯作者: 遙淑杰(1970—), 女, 教授, 博士, 研究方向为非晶合金和高 熵合金, 联系地址: 北京市海淀区学院路37号北京航空航天大学材料 科学与工程学院(100191), E-mail: pangshujie@buaa. edu. cn

(本文责编:寇凤梅)

引用格式:刘倩倩,杨啸雨,高帆,等.TiZrAlHf钛基中熵合金热变形及组织演变规律[J].材料工程,2024,52(1):128-136. LIU Qianqian,YANG Xiaoyu,GAO Fan, et al. Hot deformation and microstructure evolution of TiZrAlHf Ti-based medium entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(1):128-136.

TiZrAlHf 钛基中熵合金热变形 及组织演变规律

Hot deformation and microstructure evolution of TiZrAlHf Ti-based medium entropy alloy

> 刘倩倩¹,杨啸雨¹,高 帆²,李臻熙²,刘宏武^{2*},王青峰¹ (1燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004;2 中国航发北京航空材料研究院 先进钛合金航空科技重点实验室,北京 100095) LIU Qianqian¹,YANG Xiaoyu¹,GAO Fan²,LI Zhenxi², LIU Hongwu^{2*},WANG Qingfeng¹ (1 State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology,Yanshan University,Qinhuangdao 066004,Hebei, China;2 Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Titanium Alloys,AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials,Beijing 100095,China)

摘要:为优化新型 TiZrAlHf钛基中熵合金的热加工窗口,采用热压缩模拟实验和组织表征的方法对热变形特性、热变形 组织演变规律进行研究。结果表明:TiZrAlHf合金铸锭的组织主要由片层状α相和晶界处的魏氏组织组成。合金β转变 温度(*T*_β)为895℃,在α/α+β相区(700~850℃)测试工艺范围内变形时,变形温度700~750℃之间存在失稳区,热变形 激活能为827.514 kJ/mol,变形组织主要为球状α相,软化机制为片层状α相球化;在β相区(900~1100℃)测试工艺范围 内,加工图中不存在失稳区,同时所有试样均完好,无开裂,能够采用自由锻造的方式进行开坯及改锻,热变形激活能为 113.909 kJ/mol,变形组织主要为拉长的β晶粒和内部的针状α'马氏体,软化机制为动态回复;两种变形软化机制的本质 均为位错的增殖、滑移和胞状结构演化。

关键词:钛基中熵合金;热变形;组织演变;α相球化;动态回复

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000549

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0128-09

Abstract: In order to optimize the hot working window of the novel TiZrAlHf Ti-based medium entropy alloy, the thermal deformation characteristics and microstructural evolution during thermal deformation were investigated by using hot compression simulation experiments and microstructural characterization methods. The results show that the microstructure of TiZrAlHf alloy ingot primarily consists of lamellar α phase and Widmanstatten structure at grain boundaries. The β transformation temperature (T_{β}) of TiZr-AlHf alloys is 895 °C. Within the $\alpha/\alpha + \beta$ phase region (700-850 °C) during deformation, an instability zone is identified within the temperature range of 700-750 °C. The thermal deformation activation energy in the $\alpha/\alpha + \beta$ phase region is 827.514 kJ/mol, the deformation microstructure predominantly comprised globular α phase, with the softening mechanism involving the globularization of lamellar α phase. When the alloy is deformed in the β phase region (900-1100 °C) test process range, there is no instability zone in hot processing map, all samples remain intact without any signs of cracking. Consequently, free forging can be employed for roughing and finish forging operations. The hot deformation activation energy is 113.909 kJ/mol, and the deformation microstructure is mainly elongated β grains and acicular martensite α' . The softening mechanism in the region is dynamic recovery. The underlying nature of both deformation softening mechanisms lies in the proliferation of dislocations, slip and the evolution of cellular structures.

Key words: Ti-based medium entropy alloy; hot deformation; microstructural evolution; α phase globularization; dynamic recovery

高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)因其优异 的性能和独特的合金设计理念而被广泛关注。轻质 高熵合金(lightweight high-entropy alloys, LHEAs)作 为HEAs的新分支,具有低密度、高比强度、高比硬度 等特点,在结构材料、功能材料等领域具有较大的应 用价值[1]。富钛高熵合金、钛基多主元合金是当前 LHEAs 研究的热点,目前比较典型的合金有 TiAl-CrNb^[2], TiZrAlNbV^[3-4], TiZrNbAl^[5-6]等。该类合金 存在两种同素异构晶型,即密排六方结构(hexagonal close-packed, HCP)的 α 相和体心立方结构 (body centered cubic, BCC)的β相。我国钛基多主元合金 的研发尚处于起步阶段,抗高温氧化能力差、室温 脆性高等问题限制了该类合金的广泛应用。因此, 开发新一代密度低、强塑性匹配的新型钛基多主元 合金成为研究的重点方向之一。钛基多主元合金 的力学性能取决于制造过程中形成的微观组织, 通过优化热变形工艺参数,可以调控合金的组织 性能[7]。因此,研究合金的热变形行为和热变形组 织演变规律对确定其热轧、锻造和挤压等热成形工 艺参数具有重要意义。Kanayo等^[8]指出,关于 LHEAs的研究主要集中在其力学性能方面,而对 热变形行为的研究较少。学者们对钛合金的热变 形行为和组织演变进行了大量的研究工作[9-12],如 陈慧琴等^[11]、Zhang等^[12]研究发现,随着变形温度 从α+β两相区升高到β单相区,合金组织发生了变 化,即从片层球化(α+β相区)到变形和伸长的β晶 粒(T_{a} 附近),再到明显的动态再结晶(dynamic recrystallization, DRX) 晶粒(β相区)。Gao 等^[9]对热 变形过程中片层α相球化机制进行分析,结果表明 其本质为α相中形成亚结构,致使片层组织发生剪 切、球化。

TiZrAl系合金是一种具有片层状结构的钛基多 主元合金,其中Ti-25Zr-15Al(原子分数/%,下同)合 金的抗拉强度约为1319 MPa,伸长率约为5.5%^[13]。 为进一步提高TiZrAl系合金塑性,优化热加工窗口, 本工作对Ti-25Zr-15Al-0.5Hf钛基中熵合金的热变 形行为和变形组织演变规律进行研究,构建本构方 程,阐明流动应力、温度和应变速率之间的关系,绘制 热加工图,并同微观组织图相结合,分析TiZrAlHf合 金在不同相区热变形的软化机制,并为该合金锻造工 艺的制定提供有效依据。

1 实验材料与方法

以名义成分 Ti-25Zr-15Al-0.5Hf 的钛基中熵合 金为研究对象,通过 3次真空自耗熔炼方法制备规格 为 ϕ 200 mm×800 mm 的合金铸锭,铸锭实测成分为 Ti-24.9Zr-15.1Al-0.45Hf, O 含量为 0.0006。采用 GB/T 23605—2020 标准测试的合金 β转变温度为 895 ℃。在 Gleeble-3500 热模拟试验机上对 TiZrAlHf 合金不同相区进行等温恒应变速率压缩实验,热压缩 工艺过程如图 1 所示。在 α/α + β 相区,变形温度(*T*) 为 700~850 ℃,应变速率($\dot{\epsilon}$)为 0.001~1 s⁻¹,在 β 相 区,变形温度为 900~1100 ℃,应变速率为 0.01~ 10 s⁻¹,试样尺寸为 ϕ 8 mm×12 mm,升温速率为 10 ℃/s,到温保温 5 min,压下量为高度的 50%。变形 结束后,立即对试样进行水淬处理,以保留高温变形 组织。沿压缩试样中心纵向剖开,观察剖面中心变形 区域组织。



图 1 热压缩工艺示意图 Fig. 1 Diagram of hot compression process

采用D/max-2500型X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)确定TiZrAlHf合金物相组成;采用差 示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)以10℃/min的加热速率测试合金转变温度; 采用Axiovert 200MAT型金相显微镜(optical microscopy, OM), S3400N型扫描电子显微镜(scanning electronic microscopy, SEM)和Talos F200X型 场发射透射电镜(transmission electron microscopy, TEM)研究合金的显微组织特征。金相试样表面经 研磨和机械抛光后在水、硝酸和氢氟酸(体积比为 85:10:5)的混合溶液中进行腐蚀。TEM样品进行 双喷减薄,双喷溶液采用体积分数10%高氯酸和 90%甲醇配比,双喷电压为20V,液氮冷却,温度控 制在约-15℃。

2 结果与讨论

2.1 铸态组织及相结构

图 2为铸态合金显微组织及相结构。图 2(a)为采 用热力学方法计算的 TiZrAlHf 合金相比例图,可知, 稳态条件下合金的凝固路径为:liquid→liquid+ β → β → β +Zr₅Al₃→ β + α +Zr₂Al→ α +Zr₂Al。合金凝固过 程中初生固相为 BCC 相,当温度降低至 1060 ℃左右, 合金中开始析出 Zr₅Al₃相;当温度降低至 810 ℃左右, BCC 相开始转变为 HCP 相,同时,Zr₅Al₃相消失,开始 出现 Zr₂Al相;随着温度继续降低,Zr₂Al相比例缓慢增 加,室温下合金由 63%的 HCP 相和 37%的 Zr₂Al相组 成。图 2(b)为合金铸锭的 XRD 谱图,可知,铸锭组织 由单一的 α 相组成。图 2(c)为合金铸锭的光学显微组 织,可知,在粗大的原始 β 晶粒内,交错分布着片层状 α 相,晶界附近有平行、平直的 α 束,即魏氏组织(Widmanstatten structure, α w)。图 2(d)为合金铸锭的晶粒 取向分布图(inverse pole figure,IPF),反映出合金的 相组成为单一片层状 α 相,与 XRD结果一致。合金热 力学计算结果表示铸态组织存在 Zr₂Al相,而实际情 况下并不存在,推测可能原因为,合金铸锭的凝固过 程不是在稳态条件下进行以及合金的高熵化促使相 稳定。



图 2 铸态合金显微组织及相结构 (a)平衡相图;(b)XRD谱图;(c)显微组织;(d)晶粒取向分布图 Fig. 2 Microstructures and phase structures of as-cast alloy (a)equilibrium phase diagram;(b)XRD pattern;(c)microstructure;(d)IPF map

2.2 热变形行为

图 3 为 TiZrAlHf合金的真应力-真应变曲线。图 3(a)为 TiZrAlHf铸态合金变形温度为 700~850 ℃、应 变速率为 0.001 s⁻¹的真应力-真应变曲线,与绝大多 数钛合金的应力变化特征一致^[14-16],在α/α+β相区变 形呈现典型的动态再结晶型曲线特征,即变形初期, 应力迅速达到峰值,随着应变量增加,试样发生动态 再结晶,导致位错密度下降,应力逐渐降低。当应变 再次增加时,应力达到稳态。图 3(b)为 TiZrAlHf铸态 合金变形温度为 1000 ℃、应变速率为 0.01~10 s⁻¹的 真应力-真应变曲线,可知,在β相区变形流变曲线主 要呈现动态回复型。在高应变速率下(0.1~10 s⁻¹)变 形时,应力在达到峰值后陡降到一定水平,出现不连 续屈服现象。该现象主要是由于变形初期,试样内部 产生大量位错,应力迅速升高,位错在β晶界处堆积产 生应力集中,达到一定程度后,β晶界产生可移动位 错,造成应力陡降^[16]。在应变速率为10 s⁻¹时,观察到 严重的锯齿状振荡,据报道^[12,17],该现象是由于快速压 缩过程中局部不稳定变形所导致。当合金在高温度 低应变速率(0.01 s⁻¹)下进行热变形时(图3(c)),应 力达到峰值后基本保持在一个相对稳定的应力状态, 表明该阶段加工硬化效应和动态回复软化相互抵消。 图3(d)为合金在不同温度和应变速率下的峰值应力 σ_{po} 当变形温度为700~850℃时,合金流变应力表现 出较高的温度敏感性;当变形温度升高至850℃以上

时,流变应力表现出较高的应变速率敏感性;在热变 形测试工艺范围内,应力随应变速率的降低和温度的 升高而减小,这是由于温度的升高会加剧晶格中原子 的热振动,促进动态回复、再结晶等软化过程的发生, 使得流变应力下降;相同温度条件下,应变速率的提高 会导致在更短的时间内产生大量位错并发生交割,位错 密度快速增大,从而导致流变应力增加。相反,应变速率 的降低,位错运动较慢,原子扩散相对充分,能够促进动 态回复或再结晶的进行,从而一定程度降低流变应力。



(a)700~850 ℃,0.001 s⁻¹;(b)1000 ℃,0.01~10 s⁻¹;(c)900~1100 ℃,0.01 s⁻¹;(d)峰值应力 Fig. 3 True stress-strain curves of TiZrAlHf alloy (a)700-850 ℃,0.001 s⁻¹;(b)1000 ℃,0.01-10 s⁻¹;(c)900-1100 ℃,0.01 s⁻¹;(d)peak stress

要深入研究TiZrAlHf的热变形行为,必须研究其本构特征,以便为热加工工艺参数的制定提供理论依据。阿伦尼乌斯(Arrehenius)方程通常用来描述合金变形过程中热激活现象及高温流变行为,Z常用于描述热变形温度和应变速率对流动行为的综合影响,表达形式为:

$$Z = \dot{\epsilon} \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A \left[\sinh(\alpha\sigma)\right]^n \tag{1}$$

式中:Z为 Zener-Hollomon 常数,是温度补偿因子;Q为热变形激活能,kJ/mol;R=8.314 J/(mol·K),为摩 尔气体常数;T为变形温度,K; σ 为高温流变应力, MPa;n为应力-应变指数;A, β , α 为与温度无关的材 料常数, $\alpha = \beta/n_1$ 。 将式(1)两边取对数,得到:

$$\ln Z = \ln A + n \ln \left[\sinh(\alpha \sigma) \right]$$
(2)

当温度一定时, n_1 和 β 分别为 lnέ-ln σ 和 lné- σ 曲线 的斜率,其中 n_1 值选取峰值应力较低时斜率的平均值, β 值选取峰值应力较高时斜率的平均值。通过计算可 得:TiZrAlHf铸态合金在 $\alpha/\alpha+\beta$ 相区时, β 为0.0292, n_1 为7.197, $\alpha=\beta/n_1=0.0041$;在 β 相区时, β 为0.0295, n_1 为3.076, $\alpha=\beta/n_1=0.0096$ 。

对阿伦尼乌斯方程两端同时取自然对数后进行 偏微分来计算热变形激活能Q,如式(3)所示,计算 得到TiZrAlHf铸态合金在α/α+β相区Q为827.514 kJ/mol,在β相区Q为113.909 kJ/mol。 ì

$$Q = R \left\{ \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \left[\sinh \left(\alpha \sigma \right) \right]} \right\}_{T} \cdot \left\{ \frac{\partial \ln \left[\sinh \left(\alpha \sigma \right) \right]}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right\}_{\dot{\epsilon}}$$
(3)

ſ

将计算获得的Q代入式(1),求得不同热变形条 件下的Z参数,再利用式(2)将材料的流变应力同Z参 数进行线性拟合,结果如图4所示。

TiZrAlHf铸态合金不同温度和不同应变速率下 压缩变形的本构方程如式(4),(5)所示。



Fig. 4 Linear fitting relationship between $\ln Z$ and stress $(a)\alpha/\alpha + \beta$ phase region; $(b)\beta$ phase region

(1)在 α/α+β相区,变形温度为700~850 ℃,应变
 速率为0.001~1 s⁻¹时,

$$\dot{\epsilon} = 3.228 \times 10^{38} \left[\sinh(0.0041\sigma) \right]^{5.09} \exp\left[-\frac{827.514}{RT} \right]$$
(4)

(2)在β相区,变形温度为900~1100 ℃,应变速率
 为0.01~10 s⁻¹时,

$$\dot{\epsilon} = 1.377 \times 10^{4} \left[\sinh(0.0096\sigma) \right]^{2.42} \exp \left[-\frac{113.909}{RT} \right]$$
(5)

表1为近α钛合金的激活能^[18-23]。将同一合金在 不同变形区间的热变形激活能进行对比发现,β相区 的热变形激活能显著低于 $\alpha/\alpha+\beta$ 相区,热变形抗力较 低,有利于材料的热加工。由于元素种类、含量及组 织类型影响合金的变形程度,结合表1中已研究报道 的近α钛合金热激活能分析可知,TiZrAlHf合金的热 激活能与目前已报道的大多数近α钛合金相近,变形 能力相当。此外,合金在 $\alpha/\alpha+\beta$ 相区的热激活能高于 纯α钛合金和纯β钛合金的自扩散激活能(Q_{α} = 242 kJ/mol, Q_{β} =153 kJ/mol)^[24-25],说明动态再结晶 是合金主要的软化变形机制,然而,在β单相区热激活 能较低,软化机制为动态回复。

2.3 热加工图及典型组织特征

能量耗散系数(η)是评价热加工能力的重要参数。通常情况下,耗散系数越高的工艺区间,微观组织的变化导致能量耗散越大,材料的成形性能越好^[26]。图5为TiZrAlHf合金在α/α+β相区的热加工 图和典型组织形貌。图5(a)为真应变为0.5的热加工

表1 近α钛合金的激活能

Table	el A	Activation	energy	of	near-α	titanium	alloy	
-------	------	------------	--------	----	--------	----------	-------	--

Alloy	$T_{\beta}/^{\circ}\mathbb{C}$	$T/^{\circ}\mathbb{C}$	$Q/(kJ \cdot mol^{-1})$	Ref
IMI834	1045	950-1030	703	[18]
		1050-1125	153	
Ti-Al-Sn-Zr-Mo	955	800-1100	358.78	[19]
		800-900	562.98	
Ti60	1030	950-1020	726.92	[20]
		1050-1150	117.14	
Ti600	1010	800-960	644.38	[21]
		1000-1100	239.28	
TA15	985	800-980	571.07	[22-23]
		1000-1150	176.18	
TiZrAlHf	895	700-850	827.51	This work
		900-1100	113.91	

图,阴影部分为塑性失稳区。可知,TiZrAlHf合金的 失稳区主要分布在700~750℃能量耗散系数较低的 区域,在该区域加工容易产生微裂纹、局部塑性流动 或绝热剪切带^[27]。 η >0.35的热加工区域为安全热加 工区域,其变形机制通常与动态再结晶、动态回复、球 化或超塑性变形有关^[14]。图5(b)为合金的典型组织形 貌。可知,合金在700℃,1 s⁻¹时变形后的显微组织为 典型的失稳区微观结构,沿压缩方向的45°出现一条剪 切带,表明合金在低温高应变速率下热压缩有明显的 不稳定变形和断裂倾向。当应变速率降低至0.01 s⁻¹ 时,试样表面存在宏观裂纹,片层状 α相发生扭曲、变 形,出现短棒状结构。当变形温度升高至750℃及以上 时,合金组织主要为球状 α相。系统能量主要通过球化



图 5 TiZrAlHf合金在 $\alpha/\alpha+\beta$ 相区的热加工图(a)及典型组织形貌(b) Fig. 5 Hot processing map(a) and typical microstructures(b) in $\alpha/\alpha+\beta$ phase region

过程中晶界运动和晶粒破碎消耗,从而导致η提高。

图 6为 TiZrAlHf铸态合金在β相区的热加工图和 典型组织形貌。图 6(a)为真应变为 0.5 的热加工图, 可知,在β相区测试工艺范围内,加工图中不存在失稳 区,同时所有试样均完好,无开裂。在较高应变速率 10 s⁻¹时仍然能够安全加工,说明合金在β单相区时, 能够采用自由锻造的方式进行开坯及改锻,锻造成形 性与传统的β钛合金^[28-29]相当。由显微组织图可知, 在 β单相区变形后的显微组织主要由晶界的初生 α 相和晶内的针状 α'马氏体组成。当应变速率为 10 s⁻¹ 时,β晶粒沿压缩方向被明显拉长。当应变速率降低 至 0.01 s⁻¹时,压缩变形时间较长,合金元素扩散充 分,β晶界逐渐消失。说明 TiZrAlHf合金在 β相区变 形时,由于β相为体心立方结构,具有较高的层错能, 变形过程中容易发生位错攀移和滑移,软化机制主要 为动态回复,与本构方程计算结果一致。





图 7 为 TiZrAlHf合金在 0.01 s⁻¹应变速率不同温 度变形后的 IPF 图。由图 7(a),(b)可知,当合金在 $\alpha/\alpha+\beta$ 相区变形温度范围内变形后,合金组织发生变 化,由铸态的片层状 α 相转化为具有大角度晶界(high angle grain boundary,HAGB,黑色实线)的细小等轴晶 粒,即球状 α 相。结合相关研究^[9,30-31],推测 TiZrAlHf 合金球状α相形成的机制主要为:在变形过程中,片层 状α相首先发生扭曲、变形,产生位错、孪晶等高能缺 陷,并在片层α相内部形成相同取向、不同形状和尺寸 的亚结构,该过程为后续球化提供了驱动力;随后,原 始片层晶粒被分割成短片状或球状,且球状晶粒呈现 出不同的晶体取向;最后,分割后的晶粒通过Ostwald



图 7 TiZrAlHf合金在不同温度变形后的 IPF 图 (a)700 ℃;(b)800 ℃;(c)950 ℃;(d)1100 ℃ Fig. 7 IPF maps of TiZrAlHf alloy after deformation at different temperatures (a)700 ℃;(b)800 ℃;(c)950 ℃;(d)1100 ℃

熟化机制进一步球化、粗化,该过程由界面能的降低 驱动^[32]。当变形温度升高至950 °C(图7(c))时,高于 β 相转变温度时,高温 β 相经水淬后形成大量交错排列 的具有 HAGB 的细长针状 α '相,小角度晶界(low angle grain boundary,LAGB,白色实线)含量(0.9%) 急剧降低。当变形温度升高至1100℃(图7(d))时,针 状α'马氏体尺寸增大,部分变形晶粒内部由于位错运 动、聚集、缠结形成位错胞结构,产生大量亚晶界,即 试样发生了动态回复。

图 8 为合金在 750 ℃和 1050 ℃变形后的 TEM 表



图 8 TiZrAlHf 合金在 750 ℃和 1050 ℃, 0.01 s⁻¹下变形后的 TEM 表征

 (a)750 ℃热压后组织形貌;(b)球状 α相;(c)球状 α相电子衍射花样;(d)1050 ℃热压后组织形貌;(e)位错墙;(f)针状 α相电子衍射花样 Fig. 8 TEM characterization of TiZrAlHf alloy deformed at 750 ℃ and 1050 ℃,0.01 s⁻¹
 (a)microstructure after hot pressing at 750 ℃;(b)globular α phase;(c)EDP of globular α phase;
 (d)microstructure after hot pressing at 1050 ℃;(e)dislocation wall;(f)EDP of acicular α phase

135

征照片。图 8(a),(b)为合金在 750 °C,0.01 s⁻¹条件下 热变形组织结构特征,可以观察到 α 板条内部有大量 位错缠结,片层状 α 发生动态球化,对图 8(b)中 I 区域 的电子衍射花样(electron diffraction pattern, EDP)进 行标定,如图 8(c)所示,确定其为 α 相,球状 α 相内部 位错密度降低。图 8(d),(e)为合金在 1050 °C,0.01 s⁻¹条件下热变形组织结构,图 8(f)为图 8(d)针状 α 相 晶界处 II 区域的 EDP标定。可以发现,位错在界面处 堆积,经过攀移和交滑移形成位错墙(图 8(e)),使位 错密度降低。因此,TiZrAlHf合金变形软化机制本质 为位错的增殖、滑移和胞状结构演化。

3 结论

(1)TiZrAlHf铸态合金由单一的α相组成,组织为 片层状α和晶界处的魏氏组织,呈现网篮状。

(2)TiZrAlHf合金峰值应力随应变速率的降低和 温度的升高而减小,在α/α+β相区及β相区的热变形 激活能分别为827.514 kJ/mol及113.909 kJ/mol。

(3)TiZrAlHf合金变形失稳区位于700~750℃之间,在700℃以下变形存在宏观裂纹和剪切带;在β相区测试工艺范围内,加工图中不存在失稳区,同时所有试样均完好,无开裂,能够采用自由锻造的方式进行开坯及改锻。

(4)TiZrAlHf合金在 α/α+β相区热变形组织主要 为球状 α相,软化机制为片层状 α相球化;在β相区热 变形组织主要为拉长的β晶粒和内部的针状 α'马氏 体,软化机制为动态回复。两种变形软化机制的本质 为位错的增殖、滑移和胞状结构演化。

参考文献

[1] 贾岳飞, 王刚, 贾延东, 等. 轻质高熵合金研究现状[J]. 材料导报, 2020, 34(17): 17003-17017.

JIA Y F, WANG G, JIA Y D, et al. Light-weight high-entropy alloy: a review [J]. Materials Reports, 2020, 34 (17): 17003-17017.

- [2] LIAO Y C, LI T H, TSAI P H, et al. Designing novel lightweight, high-strength and high-plasticity Ti_x(AlCrNb)_{100-x} mediumentropy alloys[J]. Intermetallics, 2020, 117:106673.
- [3] YURCHENKO N Y, STEPANOV N D, ZHEREBTSOV S V, et al. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x (x=0-1.5) high-entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 704: 82-90.
- [4] JIANG W T, WANG X H, KANG H J, et al. Microstructure and mechanical properties of AlNbTiVZr system refractory high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 925: 166767.

- [5] 刘宏武,李志昂,高帆,等. Al₂₅Nb₂₀Ti₃₀Zr₂₅低密度高熵合金的组 织和性能[J]. 金属热处理,2022,47(2):20-25.
 LIU H W, LI Z A, GAO F, et al. Microstructure and properties of Al₂₅Nb₂₀Ti₃₀Zr₂₅ low density high entropy alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2022, 47(2):20-25.
- [6] ZHANG X, YAN S, MENG M, et al. Macro-micro behaviors of Ti-22Al-26Nb alloy during warm tension [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 850:143580.
- ZHAO Q Y, BOLZONI L, CHEN Y N, et al. Processing of metastable beta titanium alloy: comprehensive study on deformation behaviour and exceptional microstructure variation mechanisms
 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 126(31): 22-43.
- [8] KANAYO K A, UCHENNA J A, ABIODUN S K. Hot deformability, microstructural evolution and processing map assessment of high entropy alloys: a systematic review [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 1754-1784.
- [9] GAO P F, FU M W, ZHAN M, et al. Deformation behavior and microstructure evolution of titanium alloys with lamellar microstructure in hot working process: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 39(4): 56-73.
- [10] LI T X, LU Y P, LI Z Q, et al. Hot deformation behavior and microstructure evolution of non-equimolar Ti₂ZrHfV_{0.5}Ta_{0.2} refractory high-entropy alloy[J]. Intermetallics, 2022, 146:107586.
- [11] 陈慧琴,林好转,郭灵,等. 钛合金热变形机制及微观组织演变规律的研究进展[J]. 材料工程,2007(1):60-64.
 CHEN H Q, LIN H Z, GUO L, et al. Progress on hot deformation mechanisms and microstructure evolution of titanium alloys
 [J]. Journal of Materials Engineering, 2007(1): 60-64.
- [12] ZHANG Z, FAN J, TANG B, et al. Microstructure/texture evolution maps to optimize hot deformation process of near-α titanium alloy [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(1): 86-93.
- [13] JIANG X J, ZHAO H T, HAN R H, et al. Grain refinement and tensile properties of a metastable TiZrAl alloy fabricated by stress-induced martensite and its reverse transformation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 722: 8-13.
- [14] WEI J, YANG F, QI M, et al. Understanding processing map and microstructural evolution of powder metallurgy Ti-6Al-4V within a wide range of deformation temperatures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 927:167061.
- LEI W, WEI L, SHIYU L, et al. Study on hot deformation behavior of as-cast Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe titanium alloy in (α+ β) phase region [J]. Materials Today Communications, 2023, 35:105797.
- [16] 田垚,余俊,张浩,等.耦合氢含量的置氢Ti65高温钛合金本构 方程[J]. 锻压技术,2023,48(6):204-213.
 TIAN Z, YU J, ZHANG H, et al. Constitutive equation on hydrogenated Ti65 high-temperature titanium alloy coupled with hydrogen content[J]. Forging & Stamping Technology, 2023, 48 (6): 204-213.
- [17] ZHU Y, ZENG W, FENG F, et al. Characterization of hot deformation behavior of as-cast TC21 titanium alloy using process-

ing map[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528 (3): 1757-1763.

- [18] WANJARA P, JAHAZI M, MONAJATI H, et al. Hot working behavior of near-α alloy IMI834[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 396(1): 50-60.
- [19] LYPCHANSKYI O, ŚLEBODA T, ZYGUŁA K, et al. Hot deformation behavior of Ti-Al-Sn-Zr-Mo alloy [J]. Procedia Manufacturing, 2020, 50: 63-68.
- [20] 冯秋元,郭佳林,杨军,等.Ti60高温钛合金的热变形行为I:本 构方程[J].塑性工程学报,2021,28(11):158-166.
 FENG Q Y, GUO J L, YANG J, et al. Hot deformation behavior of Ti60 high temperature titanium alloy. I :constitutive equations [J]. Journal of Plasticity Engineering, 2021, 28 (11): 158-166.
- [21] 威运莲.Ti600高温钛合金的热变形行为及加工图研究[D].西安:西北工业大学,2007.
 QIYL.Study on hot deformation behavior and processing map of high temperature titanium alloy Ti600[D].Xi'an;Northwestern Polytechnical University, 2007.
- [22] 熊运森,王茜茜,向伟,等. 航空用TA15钛合金热变形行为研究[J]. 塑性工程学报,2017,24(3):184-190.
 XIONG Y S, WANG X X, XIANG W, et al. Hot deformation behavior of TA15 titanium alloy for aerospace [J]. Journal of Plasticity Engineering, 2017, 24(3): 184-190.
- [23] GAO Y, MA G, ZHANG X, et al. Microstructure evolution and hot deformation behavior of Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V alloy with starting lamellar structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 809: 151852.
- [24] WEISS I, SEMIATIN S L. Thermomechanical processing of alpha titanium alloys—an overview[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 263(2): 243-256.
- [25] SARGENT P M, ASHBY M F. Deformation maps for titanium and zirconium[J]. Scripta Metallurgica, 1982, 16(12):1415-1422.
- [26] PRASAD Y V R K, GEGEL H L, DORAIVELU S M, et al. Modeling of dynamic material behavior in hot deformation: forging of Ti-6242 [J]. Metallurgical Transactions A, 1984, 15

(10): 1883-1892.

- [27] LIN X, HUANG H, YUAN X, et al. Study on hot deformation behavior and processing map of a Ti-47. 5Al-2. 5V-1. 0Cr-0. 2Zr alloy with a fully lamellar microstructure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 901:163648.
- [28] 蔺永诚,肖逸伟,丁永峰,等.TC系列钛合金锻造及组织性能调控工艺研究进展[J].锻压技术,2021,46(9):22-33.
 LINYC, XIAOYW, DINGYF, et al. Research progress on forging and control technology of microstructure and performance for TC series titanium alloys[J]. Forging & Stamping Technology, 2021, 46(9): 22-33.
- [29] 何忝锜,米磊,郭凱,等. 航空钛合金锻造技术的研究进展[J]. 世界有色金属,2021(9):113-114.
 HE T Q, MI L, GUO K, et al. Research progress of aviation titanium alloy forging technology [J]. World Nonferrous Metals, 2019(9): 113-114.
- [30] 朱鸿昌,罗军明,朱知寿.TB17钛合金β相区动态再结晶行为 及转变机理[J].材料工程,2020,48(2):108-113.
 ZHU H C, LUO J M, ZHU Z S. Dynamic recrystallization behavior and transformation mechanism in β-phase region of TB17 titanium alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48 (2): 108-113.
- [31] XU J, ZENG W, ZHANG X, et al. Analysis of globularization modeling and mechanisms of alpha/beta titanium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 788: 110-117.
- [32] FAN X G, YANG H, YAN S L, et al. Mechanism and kinetics of static globularization in TA15 titanium alloy with transformed structure [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 533: 1-8.

收稿日期:2023-08-17;修订日期:2023-09-18

通讯作者:刘宏武(1987—),男,高级工程师,博士,研究方向为高熵合 金及钛铝金属间化合物等高温结构材料的基础与应用,联系地址:北京 市81信箱15分箱(100095),E-mail:liuhongwu0335@163.com

(本文责编:王 晶)

引用格式:李子兴,朱言言,程序,等.Al和Ti含量对激光熔炼Al_NbTi,V轻质高熵合金组织与性能的影响[J].材料工程,2024,52 (1):137-145.

LI Zixing, ZHU Yanyan, CHENG Xu, et al. Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al_xNbTi_yV lightweight high entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):137-145.

Al和Ti含量对激光熔炼Al_xNbTi_yV 轻质高熵合金组织与性能的影响

Effect of Al and Ti content on microstructure and properties of laser melting Al_xNbTi_yV lightweight high entropy alloy

> 李子兴^{1,2},朱言言^{1,2,3*},程 序^{1,2,3},张言嵩^{2,4},高红卫^{1,2},霍海鑫^{1,2} (1北京航空航天大学 前沿科学技术创新研究院,北京 100191; 2北京航空航天大学 大型金属构件增材制造国家工程实验室, 北京 100191;3北京航空航天大学 宁波创新研究院, 浙江 宁波 315800;4北京航空航天大学 材料科学与 工程学院,北京 100191) LI Zixing^{1,2},ZHU Yanyan^{1,2,3*},CHENG Xu^{1,2,3},ZHANG Yansong^{2,4}, GAO Hongwei^{1,2},HUO Haixin^{1,2} (1 Research Institute for Frontier Science,Beihang University,Beijing 100191,China;2 National Engineering Laboratory of Additive Manufacturing for Large Metallic Components,Beihang University,Beijing 100191,China;3 Ningbo Institute of Technology,Beihang University,Ningbo 315800,Zhejiang, China;4 School of Materials Science and Engineering, Beihang University,Beijing 100191,China)

摘要:轻质高熵合金在结构材料轻量化方面显示出巨大的应用价值,激光熔炼和激光增材制造技术因其极端冶金条件, 为高熵合金研制提供了新思路。采用激光熔炼技术制备 Al_xNbTiV($x=0.5\sim7$)和 AlNbTi_yV($y=1\sim7$)纽扣试样,并对其 相结构、显微组织和硬度进行了系统研究。结果表明:Al含量对合金相结构和显微组织有显著影响,Al含量低($x\leqslant2$)时, Al_xNbTiV合金由 BCC 单相固溶体组成;Al含量高($2 < x \leqslant 7$)时,合金出现金属间化合物,随着 Al含量增加由 BCC,TiAl 相转变为 TiAl₃,NbAl₃相。Ti含量在一定范围($y\leqslant7$)不会影响合金相结构,AlNbTi_yV合金均由 BCC 单相固溶体组成。 Al,Ti含量对合金硬度均有较大影响,Al_xNbTiV 合金由 BCC 单相组成时,合金硬度随着 Al含量的增加硬度升高,金属间 化合物的出现使合金硬度不再随 Al含量的变化而变化;AlNbTi_yV 合金硬度随 Ti含量的增加而降低。

关键词:激光熔炼;高熵合金;成分变化;显微组织;相结构;硬度

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000505

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0137-09

Abstract: The lightweight high entropy alloys have shown great application value in the lightweight structural materials. Laser melting and laser additive manufacturing technology provide new ideas for the development of high entropy alloys due to their extreme metallurgical conditions. Al_xNbTiV (x=0.5-7) and AlNbTi_yV (y=1-7) button samples were prepared by laser melting technology, and their phase structure, microstructure and hardness were systematically studied. The results show that the Al content has a significant effect on the phase structure and microstructure of the alloy. When the Al content is low ($x\leq2$), the Al_xNbTiV alloy is composed of BCC single-phase solid solution. When the Al content is high ($2\leq x\leq7$), intermetallic compounds appear in the alloy. With the increase of Al content, the BCC and

TiAl phases change into TiAl₃ and NbAl₃ phases. Ti content in a certain range ($y \le 7$) will not affect the phase structure of the alloy. AlNbTi_yV alloys are composed of BCC single-phase solid solution. The content of Al and Ti has a great influence on the hardness of the alloy. When the Al_xNbTiV alloy is composed of BCC single phase, the hardness of the alloy increases with the increase of Al content, and the appearance of intermetallic compounds makes the hardness of the alloy no longer change with the change of Al content. The hardness of AlNbTi_yV alloy decreases with the increase of Ti content.

Key words: laser melting; high entropy alloy; compositional change; microstructure; phase structure; hardness

随着航空航天、交通运输以及军事工业等领域对 轻质合金结构材料的需求越来越大,轻质合金结构材 料成为目前非常具有挑战性的热门研究领域之一^[1]。 2004年首次提出的高熵合金概念打破了人们对传统 合金成分设计的固定思维,成为开发新型材料的重要 突破之一,为大量材料的开发提供了新的可能性^[2],这 也为新型轻质合金材料的开发打开了新思路。其中, 从 2010年开始,以 Al, Mg, Ti, Be, Li, Sc, Sn, Zn等低 密度元素为主要成分的轻质高熵合金体系逐渐受到 国内外学者的关注^[3]。目前研究发现,轻质高熵合金 具有良好的热稳定性、抗高温氧化^[4]、高耐磨性^[5]、高 强度、高硬度^[6]等优异性能,在汽车和结构件的应用中 具有潜在的应用价值。

当前传统的高熵合金制备技术主要有电弧熔 炼^[7-8]、感应熔炼^[9-10]、机械合金化^[11-12],其中应用较多 的电弧熔炼制备技术因其冷却速率低而导致合金容 易出现偏析严重、组织粗大、冶金缺陷多、元素成分控 制难度大等问题[13]。而激光熔炼和激光增材制造技 术具有小熔池冶金、强对流、超高温度、较高冷却速率 等极端冶金条件[14],为高熵合金制备提供了新思路。 Yao等^[15]通过选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)技术制备了 AlCrFeNiV 高熵合金,该合金在 FCC 固溶体中存在L1₂纳米相,合金具有良好的强塑 性结合。Vogiatzief等^[16]通过SLM技术制备了Al-CrFe₂Ni₂高熵合金,其原始组织由B2和A2结构组成, 热处理后析出微片状的FCC相,从而形成超细且均匀 的双相结构,这是传统制备技术无法获得的。Niu 等^[17]使用SLM技术制备了AlCoCrFeNi高熵合金,合 金由A2和B2相组成,B2相主要为Al,Ni元素结合形 成的Al-Ni固溶体,集中在熔池边界,其他元素形成单 一的A2相,均匀分布在B2相周围。

高熵合金中元素含量差异能够引起合金相组成 发生显著变化。Li等^[18]采用激光定向能量沉积(Laser directed enery deposition, LMD)高通量制备 $Al_xCoCrFeNi(x=0.3, 0.6, 0.85)高熵合金, 研究发现$ Al含量增加使合金相结构由FCC转变为BCC和B2 混合相结构,并且随Al含量增加, FCC相硬度增大, BCC相变化不大。Yurchenko等^[19]研究了1200℃退火 后,不同Al含量下Al_xNbTiVZr(x=0,0.5,1,1.5)高熵 合金的组织演化规律,x=0时,合金由BCC单相组成, 含铝合金则由 BCC 固溶体相、C14Laves 相和 Zr₂A1相 组成,且随着Al含量增加Zr₂Al相含量增加。Qian 等^[20]研究发现,Al₂NbTi_xV₂Zr系列轻质高熵合金在Ti 含量增加时,相结构变得更加复杂,T_{1.0}和Ti_{1.5}合金由 BCC 固溶体相和 α块状次生相(Zr₃Al)组成,当Ti摩尔 比增加到2.0时,析出暗粒状β相(Ti₂ZrAl),且随着Ti 含量增加,α相减少,β相增加。Zhou等^[21]通过LMD制 备了CoCrFeNiNb_x高熵合金,Nb元素的加入使合金组 织由柱状向等轴状转变,并容易在晶界和枝晶间形成 Laves 相(HCP),最终为FCC和Laves双相结构。因 此,通过对元素含量的控制可以调整合金相组成,进而 达到控制合金性能的目的。为了探索高 Al或高 Ti含 量下AlNbTiV系列轻质高熵合金具有良好力学性能的 合金成分,研究Al,Ti含量变化对合金的影响,对该体 系轻质高熵合金成分设计和组织性能优化具有重要 意义。

本工作选用 AlNbTiV 体系轻质高熵合金,采用铜 模激光熔炼技术,通过改变 Al,Ti含量制备了 Al_xNb-TiV (x=0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 7)和 AlNbTi_yV(y=1,1.5,2,2.5,3,4,5,7)合金纽扣样品, 对其相结构、显微组织和硬度进行了表征分析,获得 Al元素和 Ti元素对该体系轻质高熵合金组织与性能 的影响规律。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本实验采用纯度大于 99.99%(质量分数)的 Al, Nb, Ti, V四种单质粉末为原料,其原子半径、密度和 剪切模量见表1所示。粉末形貌为球形或不规则颗粒 状(如图1所示),其中 Al, Nb, Ti, V单质粉末的平均 直径分别约为:142.91,156.90,221.59,154.88 μm。 按照表2所示的元素原子比进行配粉,采用机械混合 法将配置的合金粉混合均匀。



图1 金属单质粉末形貌 (a)Al;(b)Nb;(c)Ti;(d)V Fig.1 Morphologies of metal element powder (a)Al;(b)Nb;(c)Ti;(d)V

表1 四种纯金属的原子半径、密度和剪切模量

Table 1 Atomic radius, density and shear modulus of

four pure metals					
Metal	r/nm	$ ho/(\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^{-3})$	G/GPa		
Al	0.143	2.7	27		
Nb	0.146	8.6	38		
Ti	0.145	4.5	46		
V	0.134	6.1	47		

1.2 实验方法

使用课题组自主研发的激光增材制造设备进行激 光熔炼纽扣样品制备,该设备包括YLS-12000高功率 光纤激光器、三轴运动数控系统、动态密封氩气气氛保 护系统等部件。具体工艺如下:将配好的高熵合金粉 末10~14g置于铜模内并在激光增材制造设备中放置 设定位置,对设备进行气氛保护使得氧含量维持在 100×10⁻⁶以下,在5kW激光功率下,于中心点位置开 光停留5s后立即按照类螺线形扫描路径以600 mm/ min的扫描速度对粉末进行直接激光熔化,实现高熵 合金粉末的快速高温熔化、原位合金化和快速凝固, 制备出直径约15 mm的纽扣合金锭,制备过程如图2 所示。

采用线切割从纽扣样品中心位置切取组织和性能测试试样,使用80~2000目的砂纸研磨样品,然后用50 nm SiO₂抛光液在铺有抛光绒布的金相抛光机上进行机械抛光。抛光后的试样用腐蚀液(1 mL HF+

6 mL HNO₃+43 mL H₂O)进行腐蚀。采用 MAX-2500型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对样品 相结构进行分析,仪器使用 CuKa射线源(特征波长 $\lambda = 1.54$ nm),扫描角度范围为 17.5°~91°,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA。使用 LEICA DM4M型光学 显微镜、Apreo S LoVac型扫描电子显微镜(scaning electrou microscope, SEM)和能谱仪(energy spectroneter, EDS)分析合金的显微组织。

使用 ME204T 型分析天平通过排水法测量合金 密度,结果见表2。使用 Future Tech FM800型显微硬 度计测量合金硬度,同一试样测量5个点取平均值,施 加载荷选择9.81 N,保持时间为10 s。

2 结果与分析

2.1 AI含量对合金相结构与显微组织的影响

图 3 为 Al_aNbTiV 合金的金相组织照片,其中*x*<2时,合金晶粒内存在枝晶形貌,随着 Al含量的增加,枝晶更加明显,如图 3(a)~(d)所示。随着 Al添加量的进一步增加,Al_{2.5}NbTiV 合金组织中枝晶间析出了大量针状相,Al₃NbTiV 合金中二次枝晶不明显;Al_{3.5}NbTiV 合金组织中整个树枝的整体为等轴树枝晶,同时出现少量片层组织;Al₄NbTiV 合金组织则为枝晶较短的树枝晶;Al₅NbTiV 和 Al₇NbTiV 合金中较亮的部分为自由树枝晶,在一次枝晶臂上长有大量二

A 11		Atom fraction/%			Theoretical density/	Measured density/		
Alloy		Al Nb		Ti V		$(g \cdot cm^{-3})$	$(g \cdot cm^{-3})$	
Al _x NbTiV	Al _{0.5} NbTiV	14.29	28.57	28.57	28.57	5.87	5.951	
	AlNbTiV	25.00	25.00	25.00	25.00	5.48	5.511	
	$Al_{1.5}NbTiV$	33.33	22.22	22.22	22.22	5.17	5.200	
	Al_2NbTiV	40.00	20.00	20.00	20.00	4.92	5.019	
	Al _{2.5} NbTiV	45.45	18.18	18.18	18.18	4.72	4.769	
	Al_3NbTiV	50.00	16.67	16.67	16.67	4.55	4.613	
	Al _{3.5} NbTiV	53.85	15.38	15.38	15.38	4.41	4.506	
	$\mathrm{Al}_4\mathrm{NbTiV}$	57.14	14.29	14.29	14.29	4.29	4.375	
	Al_5NbTiV	62.50	12.50	12.50	12.50	4.09	4.183	
	Al ₇ NbTiV	70.00	10.00	10.00	10.00	3.81	3.878	
AlNbTi _y V	AlNbTiV	25.00	25.00	25.00	25.00	5.48	5.511	
	$AlNbTi_{1.5}V$	22.22	22.22	33.33	22.22	5.36	5.415	
	$AlNbTi_2V$	20.00	20.00	40.00	20.00	5.27	5.272	
	AlNbTi _{2.5} V	18.18	18.18	45.45	18.18	5.20	5.258	
	AlNbTi ₃ V	16.67	16.67	50.00	16.67	5.14	5.129	
	$AlNbTi_4V$	14.29	14.29	57.14	14.29	5.05	4.977	
	$AlNbTi_5V$	12.50	12.50	62.50	12.50	4.98	4.975	
	AlNbTi ₇ V	10.00	10.00	70.00	10.00	4.88	4.882	



1 1



图2 激光熔炼过程示意图 (a)制备设备示意图;(b)扫描路径;(c)合金锭宏观尺寸;(d)观察区域 Fig. 2 Schematic diagram of laser melting process (a)preparation equipment schematic diagram; (b)scan path; (c)macro dimensions of alloy ingots; (d)viewing zone

次枝晶臂。自由树枝晶是可以在过冷液相中朝各个 方向自由生长的树枝状枝晶,但是其形貌取决于材料 及凝固条件,在该合金中由于自由树枝晶在凝固过程 中处在过冷液相包围中,结晶潜热传出比较困难,随 着枝晶长大放出潜热时使得枝晶臂之间的温度升高, 促使局部区域熔化,使枝晶臂之间不能连续向前生 长,只能形成棒状结构。

图 4 为 Al_xNbTiV(*x*=0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5, 4,5,7)合金的 XRD 图谱,分析结果可知,*x*≤2时合

金由BCC单相构成。当x=2.5时,合金出现新的相 γ-TiAl, BCC相明显减少, 衍射峰变弱并且右移, 这可 能是由于γ-TiAl相析出导致 BCC 固溶体的固溶度降 低,晶格畸变降低,使其晶面间距d减小,由布拉格方 程可知:

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

式中:d为衍射晶体的晶面间距; θ 为入射光束与晶面 的夹角;n表示n次荧光;λ为入射光的波长;当衍射角 θ 增大,故代表BCC相的衍射峰右移。当x=4时,合 金出现非常弱的 TiAl₃相结构。Al含量继续增加, BCC相消失,γ-TiAl相明显减少,出现TiAla相,并在 x=7时,完全转变为TiAl₃和NbAl₃相。

图5为不同Al含量的合金组织和元素分布情况, 表3为图5中不同相位置的元素占比。AlasNbTiV, Al₃NbTiV和Al_{3.5}NbTiV合金(图5(a)~(c))具有相同 的相组成,均是BCC相和TiAl相组成,其中BCC相 Al,V含量相对较多,TiAl相结构中Al元素原子分数 约50%,为L1。有序超点阵结构^[22],其中部分Ti原子 被 Nb, V 原子取代, 形成(Ti, Nb, V) A1相, 如图 5 所 示。随着 Al含量的增加,枝晶变成等轴状,枝晶内开始 有片层组织生成。Al₄NbTiV合金(图5(d))中片层组 织十分明显,结合XRD分析结果和该区域的元素分布 判断该片层组织为TiAl₃相,并出现了NbAl₃相。两者 具有相同的晶体结构,均为D022超点阵结构^[23],如图5


图 3 Al_xNbTiV(x=0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,5,7)合金的金相照片 (a)x=0.5;(b)x=1;(c)x=1.5;(d)x=2;(e)x=2.5;(f)x=3;(g)x=3.5;(h)x=4;(i)x=5;(j)x=7 Fig. 3 Metallographs of Al_xNbTiV(x=0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,5,7)alloys (a)x=0.5;(b)x=1;(c)x=1.5;(d)x=2;(e)x=2.5;(f)x=3;(g)x=3.5;(h)x=4;(i)x=5;(j)x=7



图 4 Al_xNbTiV(x=0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,5,7)合金的XRD图谱(a)及局部放大图(b) Fig. 4 XRD patterns of Al_xNbTiV(x=0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,5,7) alloys(a) and partial enlarged detail(b)

所示,但由于Ti和Al具有比Nb和Al更负的元素间混 合焓,TiAl₃相先于NbAl₃相形成。Al₅NbTiV合金(图 5(e))具有明显的树枝晶,二次枝晶与一次枝晶成90° 直角,根据表3的元素比例,该树枝晶Nb含量相对较 多,为NbAl₃相,枝晶间Nb含量相对较少,为TiAl₃片 层组织,枝晶间区域占比明显增多。因此,随着Al含量 的增加,TiAl相和BCC相消失,NbAl₃相和TiAl₃相析 出。Al₇NbTiV合金(图5(f))相结构与Al₅NbTiV合金 相同,但组织形貌略有差异。

2.2 Ti含量对合金相结构与显微组织的影响

图 6 为不同 Ti 含量的 AlNbTi_yV (*y*=1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 7) 合金的金相组织照片, 合金晶粒内存在 枝晶形貌, 随着 Ti 含量的增加, 晶粒内形貌由树枝晶 转变为二次枝晶不明显的胞状树枝晶。与Al_xNbTiV (x=0.5,1,1.5,2)合金一样,在一定范围内,Ti含量 变化不会导致合金组织出现明显变化。从XRD图谱 中可以看出,AlNbTi_yV系列高熵合金均由BCC单相 组成,随着Ti含量的增加,40°附近的衍射峰略向左偏 移(图7),这可能是由于晶格畸变增加,导致其晶面间 距增大,衍射角减小。

2.3 Al与Ti含量对合金硬度的影响

Al_xNbTiV合金的硬度分布如图8(a)所示,当*x*≪2 时,合金硬度随着Al含量的增加而升高,Al₂NbTiV合 金硬度最高,达到592.4HV,这是由于Al含量增加使 得固溶强化加强,硬度随之增加。因此,在只有BCC 单相的情况下,合金硬度与Al含量成正比,这是Al的



图 5 Al_xNbTiV(x=2.5,3,3.5,4,5,7)合金的SEM照片和能谱图 (a)x=2.5;(b)x=3;(c)x=3.5;(d)x=4;(e)x=5;(f)x=7 Fig. 5 SEM images and energy spectra of Al_xNbTiV(x=0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,5,7)alloys (a)x=2.5;(b)x=3;(c)x=3.5;(d)x=4;(e)x=5;(f)x=7

表3 基于图5中指定位置相组织的元素占比(原子分数/%)

Table 3 Elemental distribution percentage based on the point position in fig. 5(atom fraction/ %)

Alloy	Phase	Al	Nb	Ti	V
Al _{2.5} NbTiV	BCC	37.18	8.44	20.28	34.10
	TiAl	53.10	8.88	23.54	14.47
Al ₃ NbTiV	BCC	42.60	15.63	16.10	25.67
	TiAl	52.34	14.79	19.88	12.99
Al _{3.5} NbTiV	BCC	25.95	27.67	15.30	31.09
	TiAl	54.72	12.88	16.09	16.31
Al ₄ NbTiV	BCC	47.90	8.79	13.82	29.48
	TiAl	56.99	13.45	17.07	12.50
	TiAl_3	63.26	11.38	11.90	13.47
	$NbAl_3$	69.01	15.09	10.33	5.57
Al ₅ NbTiV	${\rm TiAl}_3$	57.26	7.08	17.68	17.99
	$NbAl_3$	74.55	12.88	8.62	3.94
Al ₇ NbTiV	${\rm TiAl}_3$	57.58	1.84	15.24	25.34
	$NbAl_3$	76.18	13.24	7.22	3.36

固溶强化效果导致的,表4中通过Senkov模型^[24]计算 得到的固溶强化效果估算值(Δσ_{ss})随着Al含量增加而 增加。但当*x*≥2.5时,因为Al大量析出形成金属间 化合物,导致BCC基体中固溶的Al含量显著降低,其 固溶强化作用明显减弱,使得合金硬度降低,此时,固 溶强化作用不再是影响合金硬度的主要因素,合金中 金属间化合物含量明显高于BCC固溶体,含量更多的 金属间化合物成为影响合金硬度的因素,导致合金硬 度没有明显变化。

本工作使用的固溶强化模型 Senkov 模型是 Senkov 等基于 Labusch 固溶强化理论给出的^[25],对于一般的金属固溶体,固溶强化主要来源于溶质原子局部应力场与位错局部应力场之间的弹性相互作用,因此由二元合金置换固溶强化效应($\Delta \sigma_i$)可通过式(2)进行估算^[24]:

$$\Delta \sigma_i = A G f_i^{4/3} c_i^{2/3} \tag{2}$$

式中:A为与材料相关的无量纲常数,这里取0.04;G



图 6 AlNbTi_yV(y=1,1.5,2,2.5,3,4,5,7)合金的金相照片 (a)y=1;(b)y=1.5;(c)y=2;(d)y=2.5;(e)y=3;(f)y=4;(g)y=5;(h)y=7 Fig. 6 Metallograph of AlNbTi_yV(y=1,1.5,2,2.5,3,4,5,7)alloys (a)y=1;(b)y=1.5;(c)y=2;(d)y=2.5;(e)y=3;(f)y=4;(g)y=5;(h)y=7

AINbTi ₇ V	1 (1	10)	(200)) 👥	211)	
AINbTi ₅ V	1		•	ti		
AINbTi₄V					◆ BC	C
AINbTi ₃ V					_	
AINbTi2.5	/		-		(2	20) •
AINbTi ₂ V				4		<u>i</u>
AINDTI	/			1		
AINDTIV	-		t			
20 30) 40	50 20/	60 (°)	70	80	90

Fig. 7 XRD patterns of AlNbTi_yV (y=1,1.5,2,2.5,3,4,5,7) alloys

为合金的剪切模量; c_i 为溶质元素i的浓度; f_i 参数可由式(3)确定:

$$f_i = \sqrt[2]{\delta_{G_i}^2 + \alpha^2 \delta_{r_i}^2} \tag{3}$$

式中:α的值是一个常数,它取决于活动位错的类型。 一般情况下,螺钉位错的α为2~4,这里取3。对于具 有 BCC 结构的单相高熵合金,元素 *i* 附近的剪切模量 δ_{G_i} 和原子尺寸 δ_{r_i} (每原子对)可分别估计为与相邻元 素剪切模量(δ_{G_g})和原子尺寸(δ_{r_g})的平均差值,如式 (4),(5)所示:

$$\delta_{G_i} = \frac{9}{8} \sum c_j \delta_{G_{ij}} \tag{4}$$

$$\delta_{r_i} = \frac{9}{8} \sum c_j \delta_{r_{ij}} \tag{5}$$

式中: c_j 为第j元素的原子分数; δ_{G_g} 为元素i和元素j的 剪切模量平均差值,计算方法见式(6); δ_{r_g} 为元素i和 元素j的原子尺寸平均差值,计算方法见式(7):

$$\delta_{G_i} = 2(G_i - G_j) / (G_i + G_j)$$
 (6)

$$\delta_{r_{ij}} = 2(r_i - r_j)/(r_i + r_j)$$
 (7)

式中: G_i 为元素i的剪切模量; G_j 为元素j的剪切模量; r_i 为元素i的原子尺寸; r_j 为元素j的原子尺寸。为对 各 $\Delta \sigma_i$ 求和得到合金固溶强化效应的估算值 $\Delta \sigma_{ss}$,如式 (8)所示:



图 8 $Al_xNbTiV(a)$ 和 AlNbTi_yV(b)合金的硬度 Fig. 8 Microhardness of $Al_xNbTiV(a)$ and AlNbTi_yV(b) alloys

 $\Delta \sigma_{\rm ss} = (\sum \Delta \sigma_i^{3/2})^{2/3} \tag{8}$

表 4 Al_xNbTi_yV 合金的剪切模量(G)和固溶强化 效果估算值

Table 4 Shear modulus(G) and $\Delta \sigma_{ss}$ of solid solution strengthening effect of Al_rNbTi_vV alloys

Alloy		<i>G</i> /GPa	$\Delta\sigma_{\rm ss}/{\rm MPa}$
Al _x NbTiV	Al _{0.5} NbTiV	41.29	646.69
	AlNbTiV	39.50	819.48
	$Al_{1.5}NbTiV$	38.11	827.15
	$\mathrm{Al}_2\mathrm{NbTiV}$	37.00	855.56
	$Al_{2.5}NbTiV$	36.09	865.03
	$\mathrm{Al}_3\mathrm{NbTiV}$	35.33	863.25
	$\mathrm{Al}_{3.5}\mathrm{NbTiV}$	34.69	854.74
	$\mathrm{Al}_4\mathrm{NbTiV}$	34.14	842.22
	$\mathrm{Al}_{5}\mathrm{NbTiV}$	33.25	811.34
	Al ₇ NbTiV	32.00	745.10
AlNbTi _y V	AlNbTiV	39.50	819.48
	$AlNbTi_{1.5}V$	40.22	714.94
	$AlNbTi_2V$	40.80	668.66
	$AlNbTi_{2.5}V$	41.27	627.38
	$AlNbTi_3V$	41.67	590.70
	$AlNbTi_4V$	42.29	528.98
	$\mathrm{AlNbTi}_5\mathrm{V}$	42.75	479.49
	$\mathrm{AlNbTi}_7\mathrm{V}$	43.40	405.65

3 结论

(1)当 $x \leq 2$ 时, Al_xNbTiV合金由BCC单相固溶体组成; 2<x < 5时, 合金主要由BCC基体和(Ti, Nb, V)Al相组成, Al含量继续增加至x = 7时, 合金相由NbAl₃枝晶和枝晶间片层组织(Ti, V)Al₃组成。

(2)当 y≪7 时, AlNbTi,V 合金均由 BCC 单相固 溶体组成,随着 Ti含量的增加,枝晶形貌由树枝晶转 变为二次枝晶不明显的胞状树枝晶。

(3)Al_NbTiV合金由BCC单相组成时,受固溶强 化作用的影响,合金硬度随着Al含量的增加而升高, 由多相组成时固溶强化作用显著降低,合金硬度降低 并且不再随Al含量的变化而有明显变化;随着Ti含 量的增加,AlNbTi_yV合金中固溶强化作用减弱,合金 硬度降低。

参考文献

[1] 李萌,杨成博,张静,等. 轻质高熵合金的研究现状[J]. 材料导 报,2020,34(21):21125-21134.

LI M, YANG C B, ZHANG J, et al. Research status of lightweight high-entropy alloys [J]. Materials Reports, 2020, 34 (21): 21125-21134.

[2] 贾岳飞,王刚,贾延东,等. 轻质高熵合金研究现状[J]. 材料导 报,2020,34(17):17003-17017.

JIA Y F, WANG G, JIA Y D, et al. Research status of lightweight high-entropy alloys[J]. Materials Reports, 2020, 34(17): 17003-17017.

- [3] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [4] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys—a review[J]. Journal of Materials Research, 2018, 33(19):3092-3128.
- [5] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [6] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J]. Science, 2018, 362(6417): 36.
- [7] TSENG K, YANG Y, JUAN C, et al. A light-weight highentropy alloy Al₂₀Be₂₀Fe₁₀Si₁₅Ti₃₅[J]. Science China Technological Sciences, 2018, 61(2): 184-188.
- [8] HUANG X, MIAO J, LUO A A. Lightweight AlCrTiV highentropy alloys with dual-phase microstructure *via* microalloying
 [J]. Journal of Materials Science, 2019,54(3): 2271-2277.
- [9] HU G, XING B, HUANG F, et al. Thermodynamic analysis of the formation reaction of second phases in Mg-Zn-Mn-Sn-Nd alloys
 [J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(3): 294-298.
- [10] SHAO L, ZHANG T, LI L, et al. A low-cost lightweight entropic alloy with high strength[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(12): 6648-6656.
- [11] 斯庭智,刘清华,徐文祥,等. Mg_xTiAlFeNiCr (x=0.6~2.0)高 熵合金微结构演变及耐蚀性[J]. 过程工程学报,2019,19(2): 393-399.
 SITZ, LIUQH, XUWX, et al. Phase evolution and corrosion resistance of Mg_xTiAlFeNiCr (x=0.6~2.0) high-entropy alloys[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19

(2): 393-399.
[12] 权峰,项厚政,杨磊,等. 高熵合金粉体制备及应用研究进展
[J]. 过程工程学报,2019,19(3):447-455.
QUAN F, XIANG H Z, YANG L, et al. Research progress in preparation and application of high-entropy-alloy powders [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2019, 19(3): 447-455.

- [13] RAMAN L, ANUPAM A, KARTHICK G, et al. Strengthening mechanisms in CrMoNbTiW refractory high entropy alloy
 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 819: 141503.
- [14] YANG T, MAZUMDER S, JIN Y Q, et al. A review of diagnostics methodologies for metal additive manufacturing processes and products[J]. Materials, 2021, 14(17): 4929.
- [15] YAO H, TAN Z, HE D, et al. High strength and ductility Al-CrFeNiV high entropy alloy with hierarchically heterogeneous laser melting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 813: 152196.

145

- [16] VOGIATZIEF D, EVIRGEN A, GEIN S, et al. Laser power bed fusion and heat treatment of an AlCrFe₂Ni₂ high entropy alloy
 [J]. Frontiers in Materials, 2020,7: 248.
- [17] NIU P D, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructures and properties of an equimolar AlCoCrFeNi high entropy alloy printed by selective laser melting[J]. Intermetallics, 2019, 104:24-32.
- [18] LI M, GAZQUEZ J, BORISEVICH A, et al. Evaluation of microstructure and mechanical property variations in Al_xCoCrFeNi high entropy alloys produced by a high-throughput laser deposition method[J]. Intermetallics, 2018, 95: 110-118.
- [19] YURCHENKO N, STEPANOV N, TIKHONOVSKY M, et al. Phase evolution of the Al_xNbTiVZr (x = 0; 0.5; 1; 1.5) high entropy alloys[J]. Metals, 2016, 6(12): 298.
- [20] ZHI Q, TAN X R, XIE J L, et al. Microstructure and properties of lightweight Al₂NbTi_xV₂Zr high entropy alloy [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2022, 31(6): 4934-4944.
- [21] ZHOU K, LI J, WANG L, et al. Direct laser deposited bulk CoCrFeNiNb_x high entropy alloys [J]. Intermetallics, 2019, 114: 106592.
- [22] 何君琦,于力刚,王玮,等. Cr掺杂影响γ-TiAl金属间化合物力
 学性能的第一性原理计算[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版),2022(3):27-30.
 HEJQ,YULG,WANGW, et al. First-principles study on

mechanical properties of Cr-doped γ -TiAl[J]. Journal of Mudanjiang Teachers College (Natural Sciences Edition), 2022(3): 27-30.

- [23] 吴孝泉,罗达,胡志. TiAl₃金属间化合物的形貌控制及其研究 进展[J]. 热加工工艺,2016,45(20):20-22.
 WU X Q, LUO D, HU Z. Morphological control and research progress of TiAl₃ intermetallics[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(20): 20-22.
- [24] YAO H W, QIAO J W, HAWK J A, et al. Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: experiments and modeling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,696:1139-1150.
- [25] 文成,莫湾湾,田玉琬,等. 高熵合金固溶强化问题的研究进展
 [J]. 材料导报,2021,35(17):17081-17089.
 WEN C, MO W W, TIAN Y W, et al. Research progress on solid solution strengthening of high entropy alloys[J]. Materials Reports, 2021, 35(17): 17081-17089.

(本文责编:刘丹阳)

收稿日期:2023-07-29;修订日期:2023-10-13

通讯作者:朱言言(1989—),男,副研究员,博士,研究方向为金属增材制造,联系地址:北京市昌平区沙河高教园南三街9号北京航空航天大 学沙河校区前沿科学技术创新研究院(100191),E-mail:zhuyy@buaa. edu.cn

引用格式:成家龙,程东海,亓安泰,等. 添加高熵合金粉末AZ31B镁合金/304不锈钢电阻点焊接头组织和力学性能[J]. 材料工程, 2024,52(1):146-152.

CHENG Jialong, CHENG Donghai, QI Antai, et al. Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy / 304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powder[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52 (1):146-152.

添加高熵合金粉末AZ31B 镁合金/304不锈钢电阻点 焊接头组织和力学性能

Microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy/304 stainless steel resistance spot weld joint with high entropy alloy powder

> 成家龙,程东海*,亓安泰,肖 雄 (南昌航空大学 航空制造工程学院,南昌 330063) CHENG Jialong,CHENG Donghai*,QI Antai,XIAO Xiong (School of Aeronautical Manufacturing Engineering,Nanchang Hangkong University,Nanchang 330063,China)

摘要:以FeCoNiCrMn高熵合金为中间层,获得高质量的AZ31B/不锈钢电阻点焊接头。分析过渡区与两侧母材的反应 扩散行为,检测接头性能并优化焊接工艺。结果表明:包含FeCoNiCrMn颗粒的过渡区成功连接镁、钢两母材。镁合金 侧界面主要是颗粒周围反应生成的Fe₄Al₁₃金属间化合物;而不锈钢侧边界主要由(Fe,Ni)固溶体和Fe₄Al₁₃金属间化合 物两部分组成。拉剪载荷F随焊接电流I和焊接压力P的增加,焊接时间t的延长,呈现出先升高后降低的趋势,在 18.2~22.5 kA,15~35周波,2.0~10.6 kN的实验工艺范围内,添加高熵合金镁/钢点焊接头拉剪载荷在3.2 kN以上,最 大拉剪载荷为5.605 kN,相比未添加高熵合金镁/钢点焊接头拉剪载荷提高了397%。高熵合金过渡层形成了大量 (Fe,Ni)固溶体,减少Fe₄Al₁₃脆性金属间化合物的生成,有效提高了接头的力学性能。

关键词:AZ31B镁合金;304不锈钢;电阻点焊;高熵合金;抗剪载荷

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000615

中图分类号: TG453 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0146-07

Abstract: In order to obtain high quality AZ31B/stainless steel resistance spot welded joints, the FeCoNiCrMn high entropy alloy was used as the interlayer. The reaction-diffusion behavior of the transition zone and the base material on both sides was analyzed, and the joint performance and the welding process were investigated. The results show that the transition zone consists of FeCoNiCrMn particles which successfully connects two base materials of AZ31B and stainless steel. The interface near AZ31B is mainly Fe₄Al₁₃ intermetallic compounds generated by the reaction around the particles; while the boundary of stainless steel is mainly composed of (Fe, Ni) solid solution and Fe₄Al₁₃ intermetallic compounds. The tensile shear load *F* shows a tendency that increases first and then decreases with the increase of welding current *I*, welding force *P*, and the prolongation of welding time *t*. The tensile shear load of the added high entropy alloy magnesium/steel spot welded joints are above 3.2 kN in the test process range of 18. 2-22. 5 kA, 15-35 cycle, and 2. 0-10. 6 kN, and the maximum tensile shear load is 5. 605 kN, which is 397% higher than that of Mg/steel spot welded joints without high entropy alloy. A large number of (Fe, Ni) solid solution are formed in the high entropy alloy transition layer, which reduces the generation of Fe₄Al₁₃ brittle intermetallic compounds and effectively improves the mechanical properties of the joint.

Key words: AZ31B magnesium alloy; 304 stainless steel; resistance spot welding; high entropy alloy; shear load

镁/钢异种材料焊接具有减轻车身质量、降低生产 成本和降低燃油消耗的优点,在汽车工业中具有重要意 义^[1]。然而,Mg,Fe元素不反应不互溶,镁/钢异种材料 难以直接相连。目前,镁/钢异种材料连接主要是通过 添加中间层和镀层的方式^[2-5],在接头界面处形成 Fe₄Al₁₃,FeAl和Fe₂Al₅等脆性金属间化合物实现冶金 连接,但脆性金属间化合物层是接头力学性能的薄 弱区^[6-9]。

高熵合金(HEA)是多组元合金,可抑制界面脆性 金属间化合物层的形成,促进固溶体的产生,在异种 材料焊接方面具有很好的应用潜力,已经在铝/钢、 钛/钢以及铜/钛等异种材料焊接中有研究^[10-11]。 FeCoNiCrMn高熵合金的成分包含了钢母材主要成 分,Ni元素能够与镁母材主要成分发生反应生成化合 物,其具有优良的塑性、高强度和超塑度,以及良好的 断裂韧性,其微观组织为面心立方(FCC)(Fe,Ni)固 溶体^[12-15]。添加FeCoNiCrMn高熵合金为夹层,有望 解决镁和钢的熔点等物理性能相差悬殊,且两者之间 的固溶度较低,难以发生冶金反应的问题。

本工作以 FeCoNiCrMn 高熵合金作为夹层,对 AZ31B 镁合金和 SUS304 不锈钢异种材料进行电阻点 焊,分析过渡区与两侧母材的反应扩散行为,检测接 头性能并优化焊接工艺,为镁/钢异种材料焊接的实 际应用提供数据和理论依据。

1 实验材料与方法

选用 AZ31B 镁合金(Mg-3Al-1Zn-0.2Mn-0.1Si, 质量分数/%,下同)和 SUS304 不锈钢(Fe-19Cr-9Ni-2Mn-1Si)为母材,试样尺寸为 80 mm×20 mm×1.5 mm,搭接长度为 20 mm。中间层材料为 FeCoNiCrMn 高熵合金粉末(20Fe-20Co-20Ni-20Cr-20Mn),密度 为 8.06 g/cm³,实验中添加中间层的厚度为 0.25 mm。

采用DZ-3×100三相次级整流电阻点焊机点焊, 实验前需将高熵合金粉末放置在真空干燥箱(DZF-6020AB)中120℃条件下干燥4h,然后将方形卡槽 (卡槽面积为2 cm×2 cm)放置在不锈钢母材搭接区 域,最后将0.806 g的高熵合金粉末置于方形卡槽内铺 平即可。焊接工艺:焊接电流 I=18.2~22.5 kA,焊接 时间 t=15~35 周波,焊接压力 P=2.0~10.6 kN。采 用 PZ-3020MZ 型影像测绘仪对接头截面形貌进行分 析。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和X射 线衍射仪(XRD)对接头过渡区与两侧母材界面的显微 组织及物相进行分析。在室温下采用WDW-100D型电 子万能试验机对接头进行拉剪实验,拉伸速度设定为 0.2mm/min。拉伸剪切试样的几何尺寸如图1所示。



2 结果与分析

2.1 接头的组织分析

2.1.1 接头宏观形貌及过渡区近域组织

图 2 为 AZ31B/FeCoNiCrMn/SUS304 电阻点焊 接头横截面的宏观形貌。可以看到,两母材中间存在 明显、稳定的过渡区,接头成形好,没有裂纹、气孔等 缺陷。表明高熵合金粉末的加入能够在熔核界面形 成连接过渡层,并很好地与两侧母材进行反应扩散, 实现高质量焊接。



图 2 接头截面宏观形貌(I=20.5 kA, t=25周波, P=6.84 kN) Fig. 2 Macroscopic morphology of the joint section (I=20.5 kA, t=25 cycle, P=6.84 kN)

图 3 为接头过渡区及近域组织,从图可见过渡区 由 FeCoNiCrMn 颗粒和其间的镁合金组成,镁合金包 裹住高熵合金颗粒形成过渡层。这是因为在电阻焊 接热循环下,低熔点的镁合金先熔化,高熔点的高熵 合金颗粒嵌进镁合金液体,并在颗粒表面发生原子互 扩散和界面反应,冷却凝固后形成连接镁侧界面(A,B 位置)。不锈钢/过渡区连接界面平滑,连接分为两 种,即不锈钢与高熵合金连接以及与镁合金液体反 应。在焊接压力的作用下,界面处部分高熵合金和不 锈钢发生元素扩散而紧密咬合在一起(C位置);另外 由于钢的熔点高,在焊接热循环中钢不熔化,因此界 面平直,过渡区中熔化的镁合金在钢上铺展润湿实现 连接(D位置)。



图 3 接头过渡区及近域组织 Fig. 3 Microstructure of the joint transition zone and near-domain area

2.1.2 界面反应扩散行为

图 4 为镁合金侧界面组织及 EDS线扫描结果,从 图 4(a)可见,镁合金与高熵合金颗粒之间存在金属间 化合物层,各点成分分析结果见表1,线扫描如图 4 (c)。由表1点扫描可见,化合物成分元素(点2)与高 熵合金固溶体内部成分(点3)比较,存在Mg,Al元素, 而且Al含量比镁合金母材Al含量高(点1),Fe元素 也比其他元素含量高,表明金属间化合物为Fe₄Al₁₃。 图4(c)线扫描可见,从镁合金到高熵合金,Mg元素 含量不断降低,高熵合金中的Fe,Co,Ni,Cr,Mn元 素含量不断上升,在镁侧这些元素含量几乎为零,在 界面层处,Mg元素和Fe,Co,Ni,Cr,Mn元素含量呈 梯度变化,并呈现相反的趋势,说明镁合金与高熵合 金在界面层存在互扩散,生成脆性Fe₄Al₁₃金属间化 合物。

图 4(b)为过渡区颗粒之间的组织,可以看出,高 熵合金颗粒间存在镁合金,表明高熵合金颗粒嵌进镁 合金液体,并与镁合金发生反应扩散。各点成分(表 1)可以看到,镁合金处(点4)Al元素含量高于镁母材 中的 Al元素,生成了 Mg₁₇Al₁₂相。Mg₁₇Al₁₂相存在的 原因是在熔核形成过程中,由于颗粒之间热输入大, 加热时间短,冷却速度快,使得 Mg₁₇Al₁₂共晶物在镁 合金中的固溶度大大降低,析出的 Mg₁₇Al₁₂共晶物在 晶体中所占比例增大^[16]。反应层处(点5)Al元素含 量远高于镁母材中的 Al元素,形成 Fe₄Al₁₃金属间化 合物。



图 4 镁合金侧界面组织及EDS线扫描结果 (a)A区;(b)B区;(c)EDS线扫描结果 Fig. 4 Microstructure of magnesium alloy side interface and EDS line scanning results (a)area A;(b)area B;(c)EDS line scan results

表1 图4(a),(b)中各点EDS分析结果(原子分数/%)

```
Table 1 Results of EDS analysis of points in fig. 4(a), (b)
```

(atom fraction/%)

Point	Fe	Со	Ni	Cr	Mn	Mg	Al	
1						97.51	2.49	
2	18.05	19.90	17.13	17.64	13.23	9.74	4.31	
3	23.44	20.99	18.99	20.60	15.97			
4						94.06	5.94	
5	17.16	16.45	15.31	15.17	15.52	3.92	16.47	

因此,过渡区与镁合金母材以Fe₄Al₁₃,Mg₁₇Al₁₂等 脆性金属间化合物连接,一方面化合物的生成使得界 面发生冶金反应实现连接;另一方面当化合物厚度较 大时将影响接头力学性能,使得此区域成为接头性能 薄弱区。

图 5 为不锈钢侧边界组织及 EDS 线扫描结果。 其中图 5(a)为高熵合金颗粒与不锈钢母材界面组织, 各点成分分析结果见表 2,界面线扫描如图 5(c)。从 图 5(a)可以看出,高熵合金与不锈钢紧密咬合在一 起,界面附近区域元素比例与高熵合金成分(点1)元 素比例接近,形成(Fe,Ni)固溶体。界面处的点 2 位置 含有原子分数为 58.46% Fe,7.37% Co,11.22% Ni, 15.99% Cr,6.96% Mn,高熵合金成分含量的比例与 所添加的高熵合金成分比例相近,表明界面处存在部 分(Fe,Ni)固溶体;剩余 Fe,Cr,Ni元素的比例接近钢



图 5 不锈钢侧界面组织及EDS线扫描结果 (a)C区;(b)D区;(c)EDS线扫描1结果;(d)EDS线扫描2结果 Fig. 5 Microstructure and EDS line scanning of stainless steel side interface (a)area C;(b)area D;(c)EDS line scan 1 results;(d)EDS line scan 2 results

表 2 图 5(a),(b)中各点 EDS分析结果(原子分数/%)

Table 2 Results of EDS analysis of points in Fig. 5(a),(b)

(atom fraction, 1/2)							
Point	Fe	Со	Ni	Cr	Mn	Mg	Al
1	22.81	18.84	18.33	19.86	20.16		
2	58.46	7.37	11.22	15.99	6.96		
3	72.66		7.55	18.84	0.95		
4	3.36	6.63	4.10	4.52	3.47	64.88	13.04

母材主要元素比例,表明界面处也存在不锈钢。图5 (c)线扫描中,从高熵合金到不锈钢,Al元素含量为 零,高熵合金成分比例保持稳定,没有生成其他化合 物。而在界面层处,Fe元素和Cr,Ni,Mn,Co元素含 量呈梯度变化,并呈现相反的趋势,表明界面处发生 了元素互扩散,且没有脆性过渡区的形成,形成的是 扩散连接,具有优良的力学性能。

图 5(b)为镁合金与不锈钢界面组织,点4成分如 表2,线扫描如图 5(d)所示。从图 5(b)可见,镁合金与 不锈钢界面之间形成金属间化合物。界面成分表明 (点4),不锈钢/镁合金界面层的 Al元素含量远高于镁 合金母材中 Al元素含量,说明 Al元素在界面层富集 并参与反应。由线扫描结果可知,从镁到不锈钢,Mg 元素含量不断降低直至零,Fe元素含量由零不断升高 至趋于钢母材 Fe元素含量,在镁与不锈钢界面层处 Mg,Fe元素含量呈现相反的趋势,存在互扩散现象,导致Fe元素与Al元素发生冶金反应生成Fe₄Al₁₃金属间化合物,此部分为化合物连接。

由以上可知,过渡区与不锈钢母材界面处存在高 熵合金/不锈钢扩散连接以及镁合金/不锈钢化合物 连接两种连接方式,对比镁合金/过渡区界面纯化合 物连接,其有效提升接头性能。

2.2 接头的力学性能

图6为焊接工艺对接头拉剪载荷F的影响。整体 来看,添加高熵合金的接头拉剪载荷远高于未添加高 熵合金的接头。这主要是因为直接焊接时Fe,Mg元 素不互溶也不反应。镁、钢两母材只能依靠微量元素 的反应实现连接,接头强度低。而加入高熵合金粉末 后,在两母材中间形成过渡连接区,过渡区分别与两母 材发生连接、反应,进而接头性能高,在18.2~22.5kA, 15~35周波,2.0~10.6 kN的实验工艺范围内,接头 拉剪强度在3.2 kN以上,而未添加高熵合金镁/钢点 焊接头拉剪载荷最高只有1.127 kN。图6(a),(b)为 焊接电流、焊接时间对接头性能的影响。可以看到, 随着焊接电流、焊接时间增加,接头的拉剪载荷均呈 现先增大后减小的趋势。这是因为当焊接电流小或 者焊接时间短时,接头热输入量较低,高熵合金粉末 与镁合金的包裹需要时间,过渡区形成不稳定,与两



Fig. 6 Effect of different process conditions on the pulling and shearing loads of the spot welded joints (a)welding current; (b)welding time; (c)welding force

母材的界面连接不充分,承载能力较弱,使得接头拉 剪性能较低。随着热输入量的增大,镁合金熔化充 分,包裹粉末形成过渡区,镁合金侧界面反应逐渐充 分,钢侧连接逐渐稳定,使得接头拉剪载荷得到有效 提高。当继续增大热输入量时,热输入量过高时,界 面化合物层变厚从而降低接头的承载能力,在20.5 kA、25周波时接头性能达到最大值5.605 kN。图6 (c)为焊接压力对接头性能的影响。随着焊接压力的 增加,接头拉剪载荷也是先增大后减小。当焊接压力 较小时,接触电阻大且散热差,从而形成内部飞溅诱 发缩孔缺陷,严重降低了接头拉剪载荷;随着焊接压 力增大,接触情况改善,降低接头热输入量,减少了金 属间化合物的生成,接头承载能力得到改善;进一步 增大焊接压力,点焊热输入量大大降低,接头界面有 效连接区域面积减小,且高焊接压力下镁侧母材变形 严重,导致接头承载能力下降。综上可得添加高熵合 金能够提升接头的力学性能,添加高熵合金镁/钢点 焊接头最大拉剪载荷为5.605 kN,相比未添加高熵合 金镁/钢点焊接头拉剪载荷提高了397%。并且根据 相关文献[17-18]可知,镁/钢直接电阻点焊接头的最 大拉剪载荷都低于添加高熵合金镁/钢点焊接头的最 大拉剪载荷,进一步证明了添加高熵合金能够提升接 头的力学性能。

图 7 为接头的断口两侧形貌。从图 7(a)可见镁 合金侧断口形貌呈凹陷状,而由图 7(b)可知高熵合 金侧断口形貌呈凸起状,两侧断口形貌互补,并且可



图 7 接头断口形貌 (a)镁合金侧;(b)高熵合金侧 Fig. 7 Joint fracture morphology (a)magnesium alloy side;(b)high entropy alloy side

以观察到撕裂棱和大量的韧窝,属于脆性和韧性混 合断裂。图 8 为断口的 XRD 图谱,从图 8(a)可见镁 合金侧存在 Mg₁₇Al₁₂ 脆性金属间化合物相,而由图 8(b)可知高熵合金侧还存在 Fe₄Al₁₃ 脆性金属间化 合物相,进一步验证了上述 EDS 点扫描的结果,表 明 Mg₁₇Al₁₂, Fe₄Al₁₃ 脆性金属间化合物相的形成是 导致接头断裂发生在镁合金侧界面处的主要原因。 而高熵合金过渡层形成了大量(Fe, Ni)固溶体,阻碍 了 Al 元素富集在钢侧发生反应,减少 Fe₄Al₁₃ 脆性金 属间化合物的生成,有效提高了接头的力学性能。



Fig. 8 XRD patterns of the spot welded joints (a) magnesium alloy side; (b) high entropy alloy side

3 结论

(1)包含 FeCoNiCrMn 颗粒的过渡区成功连接 镁、钢两母材。镁合金侧界面主要是颗粒周围反应 生成的 Fe₄Al₁₃金属间化合物;而不锈钢侧边界主要 由(Fe, Ni)固溶体和 Fe₄Al₁₃金属间化合物两部分 组成。

(2)添加 FeCoNiCrMn 高熵合金的镁/钢电阻点 焊接头拉剪载荷 F 随焊接电流 I 和焊接压力 P 的增加, 焊接时间 t 的延长均表现先升高后降低的趋势,在 18.2~22.5 kA,15~35 周波,2.0~10.6 kN 的实验工 艺范围内,接头拉剪强度在 3.2 kN 以上,最大拉剪载 荷为 5.605 kN,相比未添加高熵合金镁/钢点焊接头 拉剪载荷提高了 397%。

(3)Mg₁₇Al₁₂,Fe₄Al₁₃脆性金属间化合物的生成是 导致接头断裂发生在镁合金侧界面处的主要原因,而 高熵合金过渡层形成了大量(Fe,Ni)固溶体,阻碍了 Al元素富集在钢侧发生反应,减少Fe₄Al₁₃脆性金属间 化合物的生成,有效提高了接头的力学性能。

参考文献

- LIU B, YANG J, ZHANG X, et al. Development and application of magnesium alloy parts for automotive OEMs: a review[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2023, 11(1): 15-47.
- [2] TAN C W, XIAO L Y, LIU F Y, et al. Influence of laser power on the microstructure and mechanical properties of a laser weldedbrazed Mg alloy/Ni-coated steel dissimilar joint[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(6): 2983-2997.

- [3] ZHOU H, LIU J, ZHOU D, et al. Effect of Al-foil addition on microstructure and temperature field of laser fusion welded joints of DP590 dual-phase steel and AZ31B magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(10): 2669-2680.
- [4] TAO T, LIU J S, ZHOU D W, et al. Microstructure and mechanical properties of laser welding of AZ31B magnesium alloy and DP590 dual-phase steel with concave groove joint[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 72: 227-239.
- [5] LILQ, TANCW, CHENYB, et al. CO₂ laser welding brazing characteristics of dissimilar metals AZ31B Mg alloy to Zn coated dual phase steel with Mg based filler[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(3): 361-375.
- [6] XU R Z, NI D R, YANG Q, et al. Influencing mechanism of Alcontaining Zn coating on interfacial microstructure and mechanical properties of friction stir spot welded Mg-steel joint[J]. Materials Characterization, 2018, 140: 197-206.
- [7] ELTHALABAWY W M, KHAN T I. Microstructural development of diffusion-brazed austenitic stainless steel to magnesium alloy using a nickel interlayer[J]. Materials Characterization, 2010, 61(7): 703-712.
- [8] ELTHALABAWY W M, KHAN T I. Liquid phase bonding of 316L stainless steel to AZ31 magnesium alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(1): 22-28.
- [9] MIAO Y G, HAN D F, XU X F, et al. Phase constitution in the interfacial region of laser penetration brazed magnesium-steel joints [J]. Materials Characterization, 2014, 93: 87-93.
- [10] 吴正刚,李熙,李忠涛.高熵合金应用于异种金属焊接的研究现 状及发展趋势[J].材料导报,2021,35(17):17031-17036.
 WUZG,LIX,LIZT. Research status on the application of high-entropy alloys in dissimilar metal welding[J]. Materials Reports, 2021, 35(17): 17031-17036.
- [11] 张秉刚,于涛,王厚勤,等. 高熵合金在焊接领域的应用研究现

状[J]. 航空材料学报,2022,42(5):1-14.

ZHANG B G, YU T, WANG H Q, et al. Application research status of high-entropy alloys in welding field[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(5): 1-14.

- [12] SHAHMIR H, HE J Y, LU Z P, et al. Evidence for superplasticity in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by highpressure torsion [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 685: 342-348.
- [13] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [14] WU Z, DAVID S A, FENG Z, et al. Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy [J]. Scripta Materialia, 2016, 124: 81-85.
- [15] LIUDJ, GUOR, HUY, et al. Effects of the elemental composition of high-entropy filler metals on the mechanical properties of dissimilar metal joints between stainless steel and low carbon steel
 [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9 (5): 11453-11463.
- [16] 何文. AZ31B镁合金电阻点焊工艺及接头质量的研究[D]. 南

昌:南昌航空大学,2011.

HE W. Investigation on the processing and quality of joints in resistance spot welding for AZ31B magnesium alloy [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2011.

[17] 胡崭. AZ31镁合金与DC54D钢电阻点焊研究[D]. 重庆:重庆 大学,2019.

HU Z. Study on resistance spot welding of AZ31 magnesium alloy and DC54D steel[D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.

[18] LUKE W, CAROLIN F, COLLEEN H, et al. Peculiar roles of nickel diffusion in intermetallic compound formation at the dissimilar metal interface of magnesium to steel spot welds[J]. Materials & Design, 2023, 230: 111980.

基金项目:国家自然科学基金项目(51965045)

收稿日期:2023-09-13;修订日期:2023-10-13

通讯作者:程东海(1984—),男,副教授,博士,研究方向为先进材料和 异种材料连接技术,联系地址:江西省南昌市东湖区丰和南大道696号 南昌航空大学航空制造工程学院(330063),E-mail:70269@nchu.edu.cn

(本文责编:刘丹阳)

引用格式:李亚豪,叶益聪,赵凤媛,等.机器学习指导相和硬度可控的AlCoCrCuFeNi系高熵合金设计[J].材料工程,2024,52(1): 153-164.

LI Yahao, YE Yicong, ZHAO Fengyuan, et al. Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi highentropy alloy design[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):153-164.

机器学习指导相和硬度可控的 AlCoCrCuFeNi系高熵 合金设计

Machine learning guided phase and hardness controlled AlCoCrCuFeNi highentropy alloy design

> 李亚豪,叶益聪*,赵凤媛,唐 宇,朱利安,白书欣 (国防科技大学 空天科学学院 材料科学与工程系,长沙 410073) LI Yahao,YE Yicong*,ZHAO Fengyuan,TANG Yu, ZHU Li'an,BAI Shuxin (Department of Materials Science and Engineering,College of Aerospace Science,National University of Defense Technology,Changsha 410073,China)

摘要:采用机器学习辅助高熵合金设计,致力于解决传统试错实验方法时间周期长、成本高的问题。以经典的 AlCoCrCuFeNi系高熵合金为研究对象,采用机器学习方法,分别构建高熵合金的相结构预测模型和硬度预测模型。其 中支持向量机模型(SVM)在两个任务中均有最好的训练表现,最佳的相分类准确率达0.944,硬度预测模型的均方根误 差为56.065HV。进一步串联两种机器学习模型,基于样本数据集上下限的成分空间,对AlCoCrCuFeNi系高熵合金同 时进行相和硬度的高效预测和筛选,实现新型合金成分的快速设计。实验验证5种新合金符合相预测结果,测试硬度与 预测硬度值的RMSE为12.58HV,表明建立的机器学习模型实现对高熵合金相和硬度的高效预测。

关键词:机器学习;高熵合金;相预测;硬度预测;成分设计

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000108

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0153-12

Abstract: Machine learning (ML) assisted high-entropy alloys (HEA) design is dedicated to solving the problem of long period and high cost of designing by traditional trial and error experimental methods. The classic AlCoCrCuFeNi HEA was taken as the research object. The phase structure prediction model and hardness prediction model were established respectively. The support vector machine (SVM) models have the best training performance in both tasks. The best phase classification accuracy is 0.944, and the root mean square error (RMSE) of the hardness regression model is 56.065HV. The two ML models are further connected in series. Based on the upper and lower limits of the data set, the high-throughput prediction and selection of phases and hardness of AlCoCrCuFeNi HEA are carried out simultaneously, thus realizing the efficient composition design of the new alloy. The experimental results show that the five new alloys are in accord with the predicted results, and the RMSE is 12.58HV. It shows that the ML models can predict the phase and hardness of HEA efficiently and accurately.

Key words: machine learning; high entropy alloy; phase prediction; hardness prediction; composition design

钢铁、铝合金及镁合金等传统合金是以单一元素 为主要元素,掺杂少量其他元素来改善材料性能,因 此合金的性能常常受限于其主元的性质。Yeh等^[1]和 Cantor 等^[2]提出的高熵合金(high entropy alloy, HEA)打破了传统合金的设计理念,它是一种无主元或多主元合金,每种组成元素都是合金的主元,这使

得高熵合金的原子分布混乱无序,而恰恰是这种高混 乱度产生了意想不到的稳定性,使得高熵合金更倾向 于形成固溶体结构。通过对高熵合金组成主元的自 由设计,有望解决传统结构材料低温和高应变速率 下韧脆转变、强度塑性矛盾等问题^[3-5],拥有广泛的 应用潜力^[6-7]。例如,Li等^[3]设计的相变增塑的双 相Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀高熵合金,相比同等晶粒尺寸的 CrMnFeCoNi合金,塑性提高超过20%的同时强度增 加近30%。

高熵合金多种主元的复杂性造成其潜在成分空 间过于庞大以及合金相结构与性能的影响因素众多 等问题,若采用传统的材料研究方法,合金设计过程 将十分困难,研发及性能优化周期也比较长。研究 人员曾试图从以往的数据中总结高熵合金相形成的 规律^[8-12],例如 Zhang 等^[8]通过计算 Ω参数来分辨高 熵合金是否形成固溶体结构。然而受限于可视化分 析和高熵合金样本的数据量,在对合金的参数进行结 构判据的归纳总结过程中,仅支持2个至多3个参数 同时分析,难以充分考虑高熵合金相结构影响因素, 使得经验参数的判据只能局限于小体系中。随着数 据挖掘技术和人工智能的高速发展,以机器学习方法 为代表的数据驱动材料科学能够有效联合经验、理 论、实验和计算机模拟方面的优势,更准确地探究高 熵合金成分-结构-性能间的关系与规律[13-14]。近年 来,使用机器学习手段辅助高熵合金设计的报道逐渐 增多[15-20],通过这种数据驱动的方法,能够极大减少 新型合金设计的时间和成本。目前机器学习模型已 经在高熵合金各种性质的预测上有所研究,例如, Yan 等^[16]通过训练好的梯度提升(gradient boosting, GB)模型,预测并验证了10种新型固溶体结构的难 熔高熵合金。Sun 等^[18]利用 XGBoost 模型实现了对 TiZrNbTa 合金硬度的精准预测,经过实验验证,其 预测值的准确率高达97.8%。Liu等^[19]在利用机器 学习方法研究 γ'相增强的 Co 基高温合金的工作 中,将合金的γ,γ'相分类模型和γ'相固溶度的回归 模型同时用于成分空间的高通量筛选,取得了较好 的结果。

AlCoCrCuFeNi系高熵合金具备良好的软磁性 能^[21]、力学性能^[22]、耐磨性^[23]等特点。冯力等^[23]将 AlCoCrCuFeNi0.5合金作为耐磨涂层用于45#钢表 面。自该体系高熵合金提出以来已被众多学者研究 报道,特别是关于其相组织和硬度的研究,至今已积 累了大量相关的材料数据,为数据驱动的研究提供 了有利条件。目前已有一些建立机器学习模型辅助 AlCoCrCuFeNi 合金体系研究的相关报道,例如 Huang 等^[24]基于神经网络算法构建了 AlCoCrCuFeNi 合金的相分类模型,对于该体系合金固溶体和金属间 化合物的分类准确率高达 94.3%。然而,仅做了模型 计算工作,并未进行实际的实验验证,无法证明其模 型的实际泛化能力。Wen等^[20]以AlCoCrCuFeNi合金 的成分作为输入,硬度作为输出,通过支持向量机模 型设计了硬度高达 880HV 的新型合金。本工作采用 机器学习的方法,以AlCoCrCuFeNi高熵合金为切入 点,通过同时建立高熵合金的相预测模型和硬度预测 模型,以期使用相对传统实验方法更低的设计成本和 时间,在高熵合金设计空间中快速筛选出相种类和硬 度皆符合预期的新合金,并通过实验检验模型结果, 开展合金设计的新模式。

1 实验材料与方法

1.1 机器学习方法

建立机器学习模型的过程,本质上是利用特定的 机器学习算法,根据所给的数据集计算特定的参数组 合,学习数据集中隐含的知识,得到与数据拟合程度 较高且具有一定泛化能力的预测模型。

1.1.1 数据集的建立

多年的高熵合金研究积累了大量的数据,关于高 熵合金的相结构和硬度预测模型,也有很多相关的文 献报道。本工作借鉴了 Senkov 等^[25-27]、Machaka^[28]、 Wen 等^[20]和 Qiao 等^[29]的工作。其中 Machaka^[28]使用 1460个高熵合金相数据来训练模型,并对高熵合金面 心立方(face centered cubic, FCC)相、体心立方(body centered cubic, BCC)相和FCC+BCC双相的三分类 进行了较为准确的预测,然而该数据集中涉及到制备 方法和热处理工艺等影响因素,使得合金成分上存在 较多重复。由于工艺因素影响复杂,且验证过程较难 控制,本工作将不考虑这些因素造成的影响,仅选择 报道最多的电弧熔炼法制备的铸态合金数据,最终得 到一个包含323条数据的高熵合金相结构数据集。硬 度数据集则沿用Wen等^[20]所用的一个包含155条Al-CoCrCuFeNi系高熵合金硬度的数据集。此外,注意 到 Senkov 等^[27]的报道中含有 18 个额外的 AlCoCr-CuFeNi系高熵合金硬度数据。本工作将两个硬度数 据合并,样本增加至173个。至此,构建了一个较大的 高熵合金相结构数据集和一个较小的硬度数据集,两 个数据集中的样本成分覆盖了大部分现有的 AlCoCr-CuFeNi系高熵合金成分。

值得一提的是,前人的工作中在建立相预测模型 时使用了很多经验参数,而较少使用成分作为特征, 而建立硬度预测模型时常使用成分作为特征,较少增添经验参数。为了探究AlCoCrCuFeNi系高熵合金的相结构和硬度模型,选用由合金成分及元素物理性质计算得到的价电子浓度(valence electron concentration, VEC)^[9]、电负性差 $\Delta\chi^{[11]}$ 、原子尺寸差 $\delta^{[8]}$ 、平均熔点 T_m 、混合焓 $\Delta H_{mix}^{[8]}$ 、混合熵 $\Delta S_{mix}^{[8]}$ 和 $\Omega^{[12]}$ 等7种经验参数。原因是:(1)这些经验参数都曾经被用来研究过对高熵合金相形成的影响,并取得了一定的研究成果,说明这些参数是对合金设计有一定影响作用以及指导意义的;(2)这些参数的计算较为方便,所涉及到的元素物理基本性质都较易获取,其中元素的价电子数、Pauling电负性和原子尺寸的数据来源于文献[30],元素之间的 ΔH_{mix} 数据来源于文

献[31]。

1.1.2 机器学习算法

虽然一般的机器学习算法都能解决分类和回归 任务,但是由于其原理不同,在问题解决的方式上会 有所偏好,因此使用合适的机器学习算法来拟合数据 集,能够得出最优的效果。因此,机器学习模型的选 择尤为重要,这需要了解每种模型的特点。其中表1 中所示的支持向量机(support vector machine,SVM)、 随机森林(random forest,RF)和人工神经网络(artificial neural net,ANN)三种经典算法分别代表着经典二 分类算法、树集成算法和黑箱模型算法,本工作选择 这三种算法分别训练并对比高熵合金的相预测模型 和硬度预测模型。

Table 1 Machine learning algorithms and characteristics

Algorithm	Python package	Characteristic
SVM	Shlarm cum (SVC and SVD)	A classic classification algorithm that maps to higher dimensions to solve
5 V IVI	Sklearn. svm(SVC and SVR)	lower dimensional problems
RF	Sklearn. ensemble(Random Forest Classifier/Regressor)	An integrated learning model using a large number of decision trees
ANN	$Sklearn.neural_network(MLPClassifierandMLPRegressor)$	A type of classic black box model

分类和回归是两种不同的任务,使用的评价标准 也不同。对于相分类模型的训练,选择准确率作为评价标准,对于回归模型的训练,选择可决系数*R*²和均 方根误差(root mean square error, RMSE)作为评价标 准。此外,为了提高模型的泛化能力,避免过拟合,采 用5折交叉验证(5-fold cross validation,5-CV)求取平 均准确率的方法获得模型最适合的超参数。

1.2 高熵合金设计路线

图1为机器学习指导高熵合金设计的路线图,模型部分即是高熵合金相预测模型和硬度预测模型的 建立过程。完成模型建立后,进一步选择串联两个准 确率都较高的相分类模型和硬度回归模型,对未知成 分空间中的高熵合金进行相和硬度的高通量预测,从 中选择目标相和硬度的成分,实现对含有特定相和硬



图1 机器学习指导高熵合金设计的路线图

Fig. 1 Flow chart of ML assisted HEA design

度可控的高熵合金高效设计。

1.3 实验方法

本工作所用的 Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni 单质金属原 料都是直径1 mm、长度3 mm 左右的金属颗粒,纯度 在 99.5%以上。称重配料后使用电弧熔炼法制备铸 态合金,炉内真空度7×10⁻³ Pa,0.025 MPa的氩气保 护气氛,每个锭子反复熔炼5次以上,保证合金中金属 原料混合均匀。

使用CuKα射线源对制备的合金进行X射线衍射 分析(XRD, RIGAKUD/MAX-C);硬度测试采用 HMAS-C1000SZD型号显微硬度计,测试力为10N, 保压时间10s,每个合金测试3次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 AlCoCrCuFeNi高熵合金的相结构预测模型

2.1.1 数据集分析

高熵合金中的固溶体(solid solutions, SS)相与 金属间化合物(intermetallics, IM)相是最重要的两 种相结构,它们分别代表着高熵合金中"熵"主导结 构与"焓"主导结构。结合所得相结构数据集中的信 息,本工作只研究固溶体相(包括FCC结构和BCC 结构)和 IM 相(包括 B2 相及其他 IM 相)两种相 结构。

数据集中含有不同相的合金样本数量存在较大 差异,并且多数合金为多相结构,直接建立多分类模 型需要考虑的类别较多。例如单相FCC、单相IM、 FCC+BCC相和FCC+IM相等多种类别组合,使得 每一类的数据量较少,难以达到较好的训练效果。因此,为了充分利用数据,将数据只分成两类,建立多个 二分类模型,保证每一类别的数据量。

相结构数据集中的每个样本根据其组织中的相 组成被赋予 IM 类、FCC 类和 BCC 类三种二分类标 签:含有 IM 相(1类)和不含有 IM 相(0类)、含有 BCC 相(1类)和不含有 BCC 相(0类)以及含有 FCC 相(1 类)和不含有 FCC 相(0类)。例如,其中的样本 Al_{0.7}Co_{0.3}CrFeNi 合金,其组织为 FCC+BCC+IM 混 合相结构,因此在上述的 IM 类、FCC 类和 BCC 类的 标签中都为1类。通过上述三种二分类的数据来分别 训练模型辨别合金中是否含有 IM 相、FCC 相和 BCC 相的能力。

一般而言,相关性较大的特征不宜同时存在于数据集中。因此,在将数据用于模型训练之前,通常会计算特征之间的皮尔逊相关系数(Pearson correlation coefficient, PCC),来初步判断不同特征之间是否存在较大的线性相关性。一般认为 $|PCC| \ge 0.8$ 时,两个特征之间具有强相关性(线性相关);0.3 < |PCC| < 0.8时,两个特征之间具有弱相关性; $|PCC| \le 0.3$ 时,两个特征之间没有相关性。图2为高熵合金相数据集中特征之间的PCC热度图和相结构数据集中三种分类方式下的样本数据分布图。由图2(a)可知,相关性最大的两个特征为 ΔH_{mix} 和 δ ,其PCC值为-0.76。而据上述的评价标准,这两个特征仅是具有弱相关性。因此,通过PCC值的初步评判,在相结构数据集中选用的13个特征两两之间不存在强相关性,该数据集是适合用于机器学习模型训练的。



图 2 高熵合金相数据集中特征之间的 PCC 热度图(a)和相结构数据集中三种分类方式下的样本数据分布图(b) Fig. 2 PCC heat maps between features in HEA phase data set(a) and data distribution map under three types of classification in phase data set(b)

数据集的样本分布情况也是模型训练之前需要 研究的重要部分。图2(b)给出了数据集在三种分类 方式下的样本分布情况,图中斜线左边的数字表示该 类样本的数量,右边的数据是该类样本所占的比例, 例如样本集中 IM 相的正样本有 118个,占所有样本的 37%。由此可见,三种样本分布都不均匀,其中 IM 类 和 FCC 类样本分布差异较大,说明数据集中含有 IM 相的样本数以及不含有 FCC 相的样本数目较少,这类 有偏数据集对模型的学习训练将带来一定的挑战,有 可能使得模型的学习结果产生偏好性。

2.1.2 预测模型结果分析

采用SVM,RF和ANN算法分别构建基于IM类、 FCC类和BCC类三种分类方式的二分类模型,并使 用5-CV方法求取平均准确率,如表2所示。

T doite B	ricearaey or an	ee algorianite ana	er euen tag
Algorithm	Labol	5-CV average	5-CV average
Algorithin	Laber	training accuracy	test accuracy
SVM	IM	0.944	0.811
	FCC	0.989	0.944
	BCC	0.959	0.932
RF	IM	0.902	0.805
	FCC	0.957	0.923
	BCC	0.964	0.904
ANN	IM	0.913	0.808
	FCC	0.981	0.923
	BCC	0.982	0.913

表2 三种算法在各个标签下的准确率

Table 2 Accuracy of three algorithms under each tag

对比表 2 中模型的训练效果,发现基于三种算法的模型对于相同标签的预测准确率较为相近,其中 SVM模型在三种标签的数据集中都有相对较高的分 类准确率,说明 SVM 算法在本工作所用的较小数据 集中的二分类能力更有优势。反观 RF 模型和 ANN 模型,其测试集准确率则是基本相当,但是通过对比 两个模型的训练集和测试集准确率,可以发现,两个 模型的训练集准确率显著高于测试集准确率;两个模 型的测试集准确率基本相当,而 ANN 模型的训练集 准确率更高,说明两个模型都存在一定的过拟合,且 ANN模型的过拟合程度要更高一些。

此外,IM类的分类准确率都较低,测试集准确率 仅有约80%,而FCC类和BCC类的识别准确率都在 90%以上,说明模型对IM类的识别能力比较差。三 个模型的训练结果都较差,因此问题可能出在数据集 的质量上。前文提到有偏数据集会给模型的训练带 来一些挑战,FCC类数据是比IM类更为偏的一组数 据,然而FCC类的预测准确率确很高。具体分析需要 借助混淆矩阵(confusion matrix)的计算,混淆矩阵能 够直观地观察到每一个类别的预测情况,帮助判断模 型是否存在过拟合。 图 3 为三个模型基于 5 折交叉验证方法在各个标 签类别下的混淆矩阵。图 3(a-1),(a-2),(a-3)分别表 示 SVM 模型在 IM 分类、FCC 分类和 BCC 分类情况 下计算得到的混淆矩阵。由于训练时使用了 5 折交叉 验证,而混淆矩阵只用测试集数据计算,因此这里将 5 次计算的混淆矩阵相加,最终得到全样本集预测结果 的混淆矩阵。

以图 3(a-1)为例,该图表示 SVM 模型在 IM 标签 二分类下 5次交叉验证混淆矩阵的和,其中纵坐标为 样本的实际标签,横坐标为模型预测标签。因此右下 角 0.73/86表示实际为含有 IM 类(1类),并且 SVM 模 型的预测也为 1 类的样本数为 86,占 IM 标签总数 (118)的 0.73,即正样本的召回率为 73%。

有偏数据集的训练结果往往存在偏好性,模型往 往倾向于把样本判断为类别比较多的那一方。若发 生在图 3(a-1)中所示的混淆矩阵中,则会导致把 IM 类认为是不含有 IM 类,即左下角的样本数会比较多。 这种偏好性往往是模型过拟合导致的,在样本较多的 类别召回率接近模型训练集准确率的情况下,样本较 少的类别召回率与训练集相差较大,而这种训练集准 确率异常高于测试集准确率的情况称为过拟合。

图 3(a-1),(b-1),(c-1)中的结果表明,三个模型 在 IM 类别的预测上确实存在一定程度上的过拟合, 其中 RF 模型的过拟合程度最为严重,其测试集预测 平均准确率为 0.805,但是 IM 类的召回率仅有 61%。 而 ANN 模型拥有不逊于 SVM 的测试集预测准确率 的同时,其召回率达到了三个模型最高的 0.75,与平 均准确率 0.808 较为相近。因此,在 IM 相的预测模型 中,尽管 SVM 的测试集平均预测准确率最高,但由于 存在一定程度的过拟合,凭借 0 类样本更高的准确率 提升了其平均准确率,不利于模型对未知合金的预 测。综合上述考虑,ANN 模型在 IM 类预测上的泛化 能力更优。

与 IM 类数据类似, FCC 相标签中两种类别的数据量比例失衡更为严重,因此也需要通过混淆矩阵辅助判断是否存在过拟合现象。图 3(a-2),(b-2),(c-2)的结果表明,数据更少的不含 FCC 相类别(0类)并没有被模型更多地预测为含有 FCC 相类(1类),即左上角的数值较高表明较大的负样本召回率。通过比较三个模型的混淆矩阵,可以发现 SVM 模型在 FCC类的预测上不仅有最高的召回率,平均预测准确率也是最高的,并且两个准确率相近,因此可以初步判定,本工作训练的 SVM 相分类模型没有发生过拟合,为FCC类预测的最佳模型。而 RF 模型与 ANN 模型虽然有相同且与 SVM 模型相近的平均准确率,但 RF 模



(a)SVM; (b)RF; (c)ANN; (1)IM; (2)FCC; (3)BCC Fig. 3 Nine confusion matrices calculated by 5-CV (a)SVM; (b)RF; (c)ANN; (1)IM; (2)FCC; (3)BCC

型的召回率仅有 0.82, 远低于 0.923 的平均准确率, ANN模型的召回率同样较低, 说明这两个模型存在较 大的过拟合。

相比上述两类数据,BCC相标签中的两类数据量则更为接近1:1,不会造成模型有偏好地学习。图3(a-3),(b-3),(c-3)中的结果也证明了这一点。可以看出,正负样本的预测准确率比较相近,都在90%左右。其中又以SVM模型的准确率最高,其两类样本的召回率都高于RF模型和ANN模型。

2.1.3 相形成影响因素分析

三个测试表现最佳的相分类模型分别是ANN-IM,SVM-FCC和SVM-BCC。然而机器学习模型不 仅是一个高效的预测筛选器,研究者们往往更想知道 模型为什么做出这样的预测,从而分析影响结果的因 素,辅助理论解释的完善。图4为基于ANN-IM模型 的特征重要性排序和SHAP(Shapley additive explanations)值分布图。图4(a)给出了基于ANN-IM模型的 特征重要性排序,图中纵坐标为特征名称,横坐标为 该特征对模型输出值的平均影响占比。结果表明, $T_m, \Delta H_{mix}, VEC和Al元素的含量是影响 IM 相形成最$ 重要的4个特征。图4(b)给出了基于ANN-IM模型的SHAP值分布图,其中纵坐标同样为特征名称,并 且是按照特征重要性排序,横坐标为特征中每个样本 计算得到的SHAP值,该值大于0表示样本对模型的 输出有正影响,即对IM相(1类)的形成有促进作用。 右边的彩色柱代表特征数值的大小,具体表现在图中 每一个点代表一个样本,在某一个样本中该特征的数 值越大则该点越红,反之该特征的数值越小该点越 蓝。以影响最大的T_m为例,T_m越高,合金越倾向于形 成IM相。

图 5 为基于 SVM 的 FCC 相预测模型和 BCC 相预 测模型的 SHAP 值分布图。由图 5(a)可知, Al 元素的 含量、VEC 和 T_m 是影响高熵合金 FCC 相形成的最重 要的三个特征,并且 Al 元素含量越低, VEC 越高或者 T_m 越低, 合金越会倾向于形成 FCC 相。由图 5(b)可 知, ΔS_{mix} 和 T_m 是影响高熵合金 BCC 相形成的最重要 两个特征, 并且 ΔS_{mix} 越大, T_m 越低, 越容易形成 BCC 相。

可知, ΔH_{mix} 越小,越容易形成 IM 相。 ΔH_{mix} 代表 元素之间的亲和性以及形成化合物的倾向性,因此,



图 4 基于 ANN-IM 模型的特征重要性排序(a)和 SHAP 值分布图(b) Fig. 4 Feature importance ranking(a) and SHAP value distribution(b) based on ANN-IM model





ΔH_{mix}很低时容易形成 IM 相在材料学中是容易解释 的。此外,从图4和图5(a)中还能发现,VEC和A1元 素含量都是影响 IM 相和 FCC 相形成的关键因素,其 中 VEC 越高, IM 相和 FCC 相都越易形成。VEC 对于 合金结构的影响主要取决于合金金属键的强弱。一 般而言,较强的金属键往往具有较高浓度的价电子,金 属键越强,意味着晶体结构的平衡原子间距更短、密堆 程度更高。因此,价电子就像金属原子之间的黏结剂, VEC 越大,往往更倾向于形成致密程度较高的晶体结 构。而 IM 相和 FCC 相一般都是密堆结构, 与 VEC 较 大时这两相更易形成的结论吻合。A1元素含量则对两 相起到相反的影响作用,Al含量越多越容易形成 IM 相,且越难形成FCC相,这可能与Al原子的尺寸与其 他 3d 过渡族为主的金属原子相差较大且 ΔHmix 较负的 因素有关。图 5(b)的结果表明,影响 BCC 形成的最重 要因素是 ΔS_{mix} ,且 ΔS_{mix} 越大越容易形成BCC相。 $\Delta S_{\rm mix}$ 越大越容易形成固溶体结构,再结合图4的结果, 在AlCoCrCuFeNi体系中, ΔS_{mix} 大不仅仅容易形成固 溶体结构,还易形成BCC固溶体结构。

2.2 AlCoCrCuFeNi高熵合金的硬度预测模型

2.2.1 数据集分析

构建机器学习硬度预测模型之前,同样需要对数 据进行预分析。图 6为硬度数据集的 PCC 热度图和 硬度值分布图。由图 6(a)的 PCC 热度图可知, *T*_m, Δχ 与 Ω两两之间都存在强相关性,说明在硬度数据集中, 这三个特征存在一定的信息重叠,理应删除其中两个 特征。但是,一方面,PCC 只能说明两个特征之间的 关系,在同时考虑多特征时可能出现不同的结果;另 一方面,机器学习在处理高维度问题上拥有强大能 力,能够同时纳入多特征进行多维度计算。因此,在 硬度模型计算中仍保留这13个特征。

图 6(b)给出的硬度值分布表明,数据集中除了 100~200HV低硬度的数据较多外,基本服从正态分 布。但是对于机器学习来说,均匀分布的数据更适合 其学习,正态分布的数据会使机器学习在两端的极值 处获得较少信息。因此,以该数据集建立的机器学习





模型对于数据分布较少的端部预测能力可能会较差, 这将对高硬度合金预测与设计带来挑战。

2.2.2 预测模型结果分析

在硬度预测模型的训练中同样采用5折交叉验证, 并采用*R*²和RMSE两个评价指标。图7为基于SVM, RF和ANN三种算法的计算结果。可知,在5折交叉验 证方法下,RF模型与ANN模型的测试结果非常相近 且较差,而SVM模型拥有最高的*R*²值和最低的 RMSE,表明SVM回归在硬度数据的学习和预测上有 着较大的优势。此外,模型带来的差异不可忽视,因此 选择多种算法构建模型来对比结果是有必要的。

2.2.3 硬度影响因素分析

图 8 为基于 SVM 模型计算得到的特征重要性柱 状图和 SHAP 值分布图。结果表明,A1元素含量、δ、 Ni元素含量、VEC 和 ΔH_{mix}是影响较大的特征。

由图8(b)的结果可知,Al元素含量与∂的值越 大,对形成高硬度合金的影响越显著。事实上这两个 特征存在一定的关系,相对于Co,Cr,Cu,Fe和Ni的



原子半径(都约为12 nm),A1原子的原子半径较大(约 14 nm),当A1原子与其他元素组成新合金后,δ会变得 很大,导致晶格畸变较为严重,产生原子级别的固溶 强化作用,从而提升合金的硬度。此外,Ni元素含量、 VEC和ΔH_{mix}的值越小,对形成高硬度合金的影响越 显著。实际上这几种特征之间是相互关联的,例如提 高A1元素含量并且降低Ni元素含量,导致δ增大的同 时,还会降低合金的VEC(A1价电子数为3,Ni价电子





Fig. 8 Feature importance ranking (a) and SHAP value distribution (b) based on SVM hardness prediction model

数为10)。此外,由于Al元素和其他元素都有较低的 ΔH_{mix} ,Al元素含量较高同样也会降低合金 ΔH_{mix} ,而 ΔH_{mix} 较小时倾向于形成IM相,IM相往往具有比SS 相更高的硬度,使得合金整体硬度提高。

2.3 基于串联模型的高熵合金成分高通量筛选与实 验验证

2.3.1 机器学习模型指导 AlCoCrCuFeNi高熵合金 设计方法

如图1所示,进一步选择串联两个准确率都较高的相分类模型和硬度回归模型,对未知成分空间中的高熵合金进行相和硬度的高通量预测,从中选择目标相和硬度的成分,实现对含有特定相和硬度可控的高熵合金高效设计。具体步骤如下:首先根据两个数据集的成分范围构建AlCoCrCuFeNi系合金的成分空间,数据集中各个元素成分上下限即为成分空间的上下限(5% 《Al 《47%,5% 《Co 《22%,6% 《Cr 《34%,5% 《Cu 《16%,5% 《Fe 《31%,5% 《Ni 《22%,原子分数),将成分变化步长设为1%,只保留四元、五元和六元合金,得到2730995个成分。

进一步对成分空间进行相预测和硬度预测的双 重约束预测。考虑到 SVM-FCC 模型的分类结果较 好,拥有超过 90% 的准确率,并且 FCC 相在合金中常 常起到增塑的作用,因此使用 SVM-FCC 模型对合金 是否含有 FCC 相进行初步预测筛选,得到 1408950 个 含有 FCC 相的成分点,再对这些数据(1408950 个成分 点)进一步使用硬度回归模型预测其硬度,最后选出 5 种硬度较高的合金(Al₂₈Co₁₀Cr₂₇Cu₁₀Fe₅Ni₂₀,Al₂₈Co₁₀Cr₂₅-Cu₁₅Fe₂₂,Al₁₈Co₂₁Cr₃₄Cu₁₀Fe₁₂Ni₅,Al₁₈Co₂₁Cr₃₃Cu₇Fe₁₃Ni₈ 及Al₁₈Co₂₂Cr₆Cu₁₂Fe₃₀Ni₁₂,以每个成分最后一个元素的 含量代表该成分的合金,分别表示为 Ni20,Fe22,Ni5, Ni8,Ni12)来验证模型的准确性。Ni20,Fe22,Ni5,Ni8, Ni12 的硬度预测值分别为 623.68HV,618.90HV, 651.13HV,668.16HV,503.29HV。

2.3.2 新型AlCoCrCuFeNi高熵合金制备与模型验证

图 9 为 5 种合金试样的 XRD 谱图。可知, 5 种合 金中或多或少含有一些 FCC 相, 此与相预测模型相吻 合, 也证明本工作的机器学习相预测模型的准确率 较高。

表3为5种合金的预测硬度和测试硬度值。为了 更直观对比预测硬度和实际硬度,图10给出5种合金 硬度的分布情况。可以看到,预测硬度和测试硬度较 为接近,基本都在对角线附近,其*R*²达到0.944,并且 RMSE仅有12.58HV。

在5种合金中,Ni8合金拥有最高的硬度。图9中 Ni8合金的XRD结果表明,B2相和FCC相的峰强相



图 9 所制备合金的 XRD 谱图 Fig. 9 XRD patterns of prepared alloys

表3 所制备合金的测试硬度和预测硬度

 Table 3
 Experimental hardness and predicted hardness of

prepared anoys					
Alloy	Predicted hardness	Experimental hardness			
Ni5	651.13	624.09 ± 12.38			
Ni8	668.16	$671.94 \!\pm\! 11.97$			
Ni12	503.29	512.91 ± 0.92			
Ni20	623.68	629.38 ± 5.83			
Fe22	618.90	619.62 ± 5.94			



图 10 合金的预测硬度与测试硬度对比 Fig. 10 Comparison of predicted hardness and experimental hardness of alloys

差较大,说明两相含量相差较大,更多的B2相导致合 金具有更高的硬度。通过合金显微组织分析,可以进 一步揭示不同合金硬度差异的原因。图11为5种合 金的BSE图及点成分分析。可以观察到,每种合金都 具有明显的两相组织,图中深色的相为基体相,少量 的浅色相为第二相。以硬度较大的Ni5和Ni8合金为 例,如图11(a),(b)所示,合金中存在白色条状或点状 分布的FCC相,并由成分分析可推测该相为FCC结 构富Cu的固溶体析出相,基体相为硬度较大的B2相, 与XRD谱图中含有少量FCC相与大量B2相的结果 相吻合。此外,从图11(b)高倍数下照片能够观察到, 基体相中存在纳米级别的白色细小第二相,其引入更

(a) Atom fraction/% Element Al Cr Fe Co 19.10 2.92 1.74 4.14 Ni 3.68 67.42 Cu Cu-rich phase 10 µm (b) Atom Element fraction/% AI 19.24 3.92 2.22 Cr Fe Co 4.62 Ni Cu 4.95 Cu-rich phase 65.05 10 µm 1 µm (c) (d) (e) 10 µm 10 µm

多的相界面也能在一定程度上提升材料的硬度。再结合图 11(c)~(e)中两相的比例,不难发现合金的硬

度和白色的FCC相的含量有关,与图9的XRD 谱图中 两相的峰强比结果也吻合。

图 11 Ni5(a)和Ni8合金(b)的BSE图及成分分析,Ni12(c),Fe22(d)和Ni20合金(e)的BSE图 Fig. 11 BSE images and components analysis of Ni5(a) and Ni8 alloy(b),BSE images of Ni12(c),Fe22(d) and Ni20 alloy(e)

为了进一步确认合金的相结构,选择5种合金中 硬度最高的Ni8合金,对其进行TEM观察,如图12所 示。图12(a)为Ni8合金的TEM图,能够明显观察到 两种相的存在,分别是浅色的基体相与深色的析出 相。图12(b),(c)分别为图12(a)中1,2处所指两种相 的选区电子衍射(SAED)图,根据图中所示的衍射斑 点,确认基体相为B2结构的硬质相,析出相为FCC结 构的相。因此,类比到其他4种合金,结合图11的 BSE图,可以确认FCC相结构预测模型的结果与实际 相吻合。

此外,对合金进行 EDS 表征来观察合金的元素分布,如图 13 所示。可以发现,基体相基本包含各种元素,而析出相是一种富 Cu相,且含有少量的 Al,基本 不含有其他元素,表明 Cu元素与基体相难以相容,凝 固时容易析出。

3 结论

(1)在数据集较小的材料体系中,SVM拥有比RF和ANN更好的训练结果,其中SVM模型在FCC相的平均识别准确率高达0.944,SVM硬度预测模型的RMSE为56.065HV,达到一个较好的训练水平。

(2) VEC, Al 元素含量, ΔH_{mix}是影响高熵合金形成FCC相、BCC相、IM 相最重要的因素。Al 元素的加入对合金的硬度影响最明显, 且 Al 含量越高, 形成高硬度合金的可能性越大。

(3)通过两个训练好的模型,对高熵合金成分的 巨大成分空间进行高通量相与硬度预测,筛选并制备 了5种新合金来验证模型。XRD,SEM和TEM等结 果表明,5种合金的相都是FCC+IM,与预测相吻合, 且实验测试硬度与预测硬度的*R*²为0.944,RMSE仅 有12.58HV,模型预测结果良好。





图 12 Ni8合金的 TEM 图(a)及合金中基体相(b)和析出相(c)的 SAED 图 Fig. 12 TEM image of Ni8 alloy(a), SAED images of matrix phase(b) and precipitated phase(c) in alloys



图 13 Ni8合金的 TEM 图(a),元素分布的叠层图(b)以及各元素的分布图(c)~(h) Fig. 13 TEM image(a) of Ni8 alloy, laminated map of distribution for elements(b) and distribution of each elements(c)-(h)

参考文献

- [1] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science and Engineering: A,2004, 375/377: 213-218.
- [3] LIZ, PRADEEPKG, DENGY, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. Nature, 2016, 534(7606): 227-230.
- [4] NAEEM M, HE H, ZHANG F, et al. Cooperative deformation in high-entropy alloys at ultralow temperatures [J]. Science Advances, 2020, 6(13): 4002.
- [5] LEIZ, LIUX, WUY, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy *via* ordered oxygen complexes [J]. Nature, 2018, 563(7732): 546-550.
- [6] ZHANG Z, ZHANG H, TANG Y, et al. Microstructure, me-

chanical properties and energetic characteristics of a novel highentropy alloy HfZrTiTa $_{0.53}$ [J]. Materials & Design, 2017, 133: 435-443.

- ZHANG Z, ARMSTRONG D E J, GRANT P S. The effects of irradiation on CrMnFeCoNi high-entropy alloy and its derivatives
 [J]. Progress in Materials Science, 2022, 123: 100807.
- [8] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-538.
- [9] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10): 103505.
- [10] POLETTI M G, BATTEZZATI L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems[J]. Acta Materialia, 2014, 75: 297-306.
- [11] DONG Y, LU Y, JIANG L, et al. Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2014, 52: 105-109.
- [12] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized

solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2/3): 233-238.

- [13] ZHOU T, SONG Z, SUNDMACHER K. Big data creates new opportunities for materials research: a review on methods and applications of machine learning for materials design[J]. Engineering, 2019, 5(6): 1017-1026.
- [14] HART G L W, MUELLER T, TOHER C, et al. Machine learning for alloys[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(8): 730-755.
- [15] KRISHNA Y V, JAISWAL U K, RAHUL M R. Machine learning approach to predict new multiphase high entropy alloys
 [J]. Scripta Materialia, 2021, 197: 113804.
- [16] YAN Y, LU D, WANG K. Accelerated discovery of singlephase refractory high entropy alloys assisted by machine learning[J]. Computational Materials Science, 2021, 199: 110723.
- [17] DURODOLA J F. Machine learning for design, phase transformation and mechanical properties of alloys[J]. Progress in Materials Science, 2022, 123: 100797.
- [18] SUN Y, LU Z, LIU X, et al. Prediction of Ti-Zr-Nb-Ta highentropy alloys with desirable hardness by combining machine learning and experimental data [J]. Applied Physics Letters, 2021, 119(20): 201905.
- [19] LIU P, HUANG H, ANTONOV S, et al. Machine learning assisted design of γ'-strengthened Co-base superalloys with multiperformance optimization [J]. npj Computational Materials, 2020, 6: 62.
- [20] WEN C, ZHANG Y, WANG C, et al. Machine learning assisted design of high entropy alloys with desired property [J]. Acta Materialia, 2019, 170: 109-117.
- [21] 邓妮, 闫育洁, 赵勇, 等. 强磁场对 AlCoCrCuFeNi 高熵合金磁 性能的影响[J]. 铸造技术,2022,43(8):600-604.
 DENG N, YAN Y J, ZHAO Y, et al. Effect of high magnetic field on magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy
 [J]. Foundry Technology,2022,43(8):600-604.
- [22] 赵森林,陈希章.Al_{1.2}Co_xCrFeNi高熵合金的相形成规律及其 力学性能[J].材料工程,2023,51(5):104-111.
 ZHAO S L, CHEN X Z. Phase formation and mechanical properties of Al_{1.2}Co_xCrFeNi high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering,2023,51(5):104-111.
- [23] 冯力,杨伟杰,马凯,等.AlCoCrCuFeNi_x高熵合金涂层组织性 能[J].中国有色金属学报,2023,33(2):490-503.

FENG L, YANG W J, MA K, et al. Microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi_x high entropy alloy coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023, 33 (2) : 490-503.

- [24] HUANG W, MARTIN P, ZHUANG H L, et al. Machinelearning phase prediction of high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2019, 169: 225-236.
- [25] COUZINIÉ J P, SENKOV O N, MIRACLE D B, et al. Comprehensive data compilation on the mechanical properties of refractory high-entropy alloys[J]. Data in Brief, 2018, 21: 1622-1641.
- [26] GORSSE S, NGUYEN M H, SENKOV O N, et al. Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys[J]. Data in Brief, 2018, 21: 2664-2678.
- [27] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys—a review[J]. Journal of Materials Research, 2018, 33(19):3092-3128.
- [28] MACHAKA R. Machine learning-based prediction of phases in high-entropy alloys[J]. Computational Materials Science, 2021, 188: 110244.
- [29] QIAO L, LAI Z, LIU Y, et al. Modelling and prediction of hardness in multi-component alloys: a combined machine learning, first principles and experimental study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853: 156959.
- [30] SHENG G, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in Natural Science-Materials International, 2011, 21: 433-446.
- [31] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52171166);国家自然科学基金 联合基金项目(U20A20231)

收稿日期:2023-02-24;修订日期:2023-09-15

通讯作者:叶益聪(1985—),男,教授,博士,研究方向为机器学习加速 材料研发,联系地址:湖南省长沙市开福区德雅路109号(410073), E-mail:18505993519@163.com

(本文责编:王 晶)

引用格式:朱哲,石增敏,叶喜葱,等.Nb和Ta合金化对CoCrFeNi高熵合金组织和力学性能的协同作用[J]. 材料工程,2024,52 (1):165-174.

ZHU Zhe, SHI Zengmin, YE Xicong, et al. Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):165-174.

Nb和Ta合金化对CoCrFeNi高熵合金 组织和力学性能的协同作用

Synergistic effect of Nb and Ta alloying on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high-entropy alloy

> 朱 哲,石增敏*,叶喜葱*,王珂胜,雷浩锋, 邓李辰贵,李光宇,戴 雷 (三峡大学 水电机械设备设计与维护湖北省重点 实验室,湖北 宜昌 443002) ZHU Zhe,SHI Zengmin*,YE Xicong*,WANG Kesheng, LEI Haofeng,DENG-LI Chengui,LI Guangyu,DAI Lei (Hubei Key Laboratory of Hydroelectric Machinery Design & Maintenance, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei, China)

摘要:采用真空电弧熔炼法制备 CoCrFeNi-(Nb, Ta)系列高熵合金,详细研究 Nb和 Ta 合金化对 CoCrFeNi 基高熵合金 组织演变和力学性能的协同效应。Nb/Ta 合金化方式影响(CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_{(12-x})</sub>合金的组织组成、共晶相片层间距、 Laves 相的尺寸形貌、两相体积分数及成分组成。Nb, Ta 含量为等原子比时,合金组织组成为 FCC+Laves 两相共晶组 织; Nb, Ta 含量为非等原子比的合金则呈现为共晶(FCC+Laves)相和初生 Laves 相的组织结构,初生 Laves 相的体积分 数和晶粒尺寸随 Nb/Ta 原子比的增加而单调增加。研究合金的压缩屈服强度与 Laves 相体积分数正向相关,压缩断裂 强度几乎不受组织组成的影响,压缩塑性则与 Laves 相的体积分数、类型与尺寸分布呈现负相关。计算分析 CoCrFeNi-(Nb, Ta)高熵合金的强化机制,探讨合金组织组成对其强度的作用规律。分析表明,细晶强化和 Laves 相的第二相强化 是提升合金屈服强度的主要因素。

关键词:高熵合金;协同合金化;微观结构;Laves相;屈服强度

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000569

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0165-10

Abstract: CoCrFeNi- (Nb, Ta) high-entropy alloys (HEAs) were prepared by a vacuum arc melting process, and the synergistic effect of Nb and Ta concentrations on the microstructure evolution and mechanical properties was investigated in detail. Nb and Ta concentrations in the HEAs affect the microstructure compositions, eutectic phase lamella spacings, Laves phase size topographies, phase volume fractions and compositions. The alloy with an equal atomic ratio of Nb/Ta show an eutectic microstructure of the face centered cubic (FCC) crystal matrix and Laves phase, while those with non-equal atomic ratio of Nb/Ta exhibit the microstructure of the eutectic (FCC+Laves) phase and primary Laves phase. The volume fraction and grain size of the primary Laves phase monotonically increase with the increase of Nb/Ta atomic ratio. The compressive yield strength of HEAs is monotonously improved with the volume fraction of Laves phase, whereas the ultimate strength is hardly affected by the microstructure composition. Compression plasticity is negatively correlated with the volume fraction, type, and size distribution of Laves phase. The strengthening mechanism of CoCrFeNi-(Nb, Ta) HEAs was analyzed with theoretical calculation, and the relationship between the microstructure composition and the

alloy strengths was established. The results indicate that the fine-grain strengthening and second phase strengthening of Laves phase are the main factors for the improvement of yield strength.

Key words: high-entropy alloys; synergistic alloying; microstructure; Laves phase; yield strength

2004年,中国台湾学者叶均蔚创新性地提出了多 主元高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)的概念^[1-4]。 多主元高熵合金定义为由五种或者五种以上合金元 素组成的新型固溶体合金,它的出现打破了传统合金 以一种或者两种元素为主元,其他合金元素为辅的合 金化思路,引起了研究者们的广泛关注^[5-9]。高熵合金 具有四大效应:热力学的高熵效应、动力学的迟滞扩 散效应、结构中的晶格畸变效应和性能方面的鸡尾酒 效应^[10-11]。正是这四大效应,使得高熵合金具有了一 些突出的性能,如优异的耐磨耐蚀性、高温稳定性、低 温断裂韧度以及导电、导热性等[12-17]。其中,晶格畸变 效应通过阻碍晶格间位错运动对基体产生固溶强化, 提升合金的硬度、强度及其导电、导热性能[18];迟滞扩 散效应提高了合金的热稳定性;鸡尾酒效应使合金同 时获得不同性质元素的优良特性。基于以上原因,使 得高熵合金的研究对当前的材料科学及制造业的发 展具有重要价值。

CoCrFeNi 四元高熵合金通常为面心立方(facecentered cubic structure, FCC)的单相结构组织,因其 较低的屈服强度(145 MPa)和较高的塑性(50%以 上)^[19],而呈现出较高的均匀变形及加工硬化能力。 然而,随着研究的继续深入,单相高熵合金铸造性能 差、强度低的问题日益突出。国内外学者通常采用强 化FCC基体的方法来进一步提升合金的强度,如合金 化、热处理、机械热变形等方法,其中,合金化法应用 最广。目前主要有两种合金化方式:一是添加Al, Mo,Ti等原子半径较大的合金元素,在FCC基体内产 生固溶强化,或者形成FCC软相+BCC硬相的两相 组织合金;二是添加B,Nb,W等元素生成硬质强化 相,如硼化物相、Laves相或µ相等第二相,提高合金的 强度。Lu等^[20]在2014年提出了共晶高熵合金的概念 并制备了AlCoCrFeNi2.1铸态FCC+BCC两相共晶高 熵合金,合金的抗拉强度较FCC单相合金提高了近 800 MPa。而采用 Al和 Ti的协同合金化,则在 FCC 基体中形成L12、层状晶内γ'和γ*强化相,亦可显著 提升CoCrFeNi高熵合金的屈服强度和断裂强度^[21-24]。 鉴于 Nb, Ta分别与 Co, Cr, Fe, Ni 元素间极易形成二 元共晶相,Nb,Ta合金化CoCrFeNi共晶高熵合金逐 渐引发了研究者们的广泛关注; CoCrFeNiNb_x和 CoCrFeNiTa_x共晶高熵合金的组织皆为FCC基体和 层片状 Laves 相的两相共晶组织,其较单相 FCC 固溶

体高熵合金组织均呈现出更高的铸造性能和强度性能;但由于Laves 脆性相的形成,共晶合金的塑性较FCC单相降低近40%左右^[25-27]。相较于Nb,Ta合金化方式可以进一步细化Laves相的片层结构,从而在一定程度上可提升组织的强塑性能;Jiang等^[27]采用Ta合金化CoCrFeNi高熵合金,在断后伸长率为22.6%基础上,将合金的工程压缩屈服强度和抗压强度分别提升至1316 MPa和2293 MPa。目前对CoCrFeNi系共晶高熵合金体系的开发通常采用相图和模拟计算方法来寻找合金的共晶成分点。然而,多元素合金化时的协同效应、合金凝固结晶过程中的局部无序结构、元素在两相间的配分及晶格畸变规律等都会对合金的相结构产生影响,进而导致合金力学性能和物理性能的明显改变。

基于上述思想,本工作将采用Nb,Ta协同合金化 方法制备CoCrFeNi系共晶高熵合金,以降低合金的 制造成本。采用共晶成分计算制备共晶CoCrFeNi-(Nb,Ta)高熵合金,细致研究Nb/Ta原子量比对铸造 共晶合金的组织演变规律的影响,揭示CoCrFeNi-(Nb,Ta)系列高熵合金的强塑性能与组织组成之间的 联系,为进一步提升高熵合金的强塑性能及其研究进 展提供更多的数据依据。

1 实验材料与方法

采用纯度大于 99.9% 的商用 Co, Cr, Fe, Ni, Nb, Ta 金属块和颗粒为原料,利用 DHL-300 型非自耗真 空钨极电弧熔炼炉熔炼(CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_(12-x)(x=0,2,4,6,8,10,12,原子分数/%,下同)系列合金试 样,分别标记为 NT0-12, NT2-10, NT4-8, NT6-6, NT8-4, NT10-2, NT12-0。在熔炼室真空度为 10^{-3} Pa 后通入高纯 Ar气,炉内氩气压力保持在 0.04 MPa,引 燃电弧熔炼试样,翻转试样熔炼 6次获得圆块状合金 铸锭。

对圆块状合金铸锭进行解剖分析,沿合金铸锭横 截面方向切取试样进行组织观察。试样经过机械研 磨、抛光后,采用王水腐蚀液轻擦表面显示其组织形 貌。显微组织观察采用Sigma500扫描电子显微镜进 行测试,利用XMax-50扫描电镜自带的能谱仪测定组 织微区成分。合金物相利用XRD分析方法,采用 APD-10X射线衍射仪,Cu靶,管流40mA,管电压 40 kV,扫描角度20°~100°,扫描速度2(°)/min。

沿圆块状铸锭的轴向方向切取压缩实验试样,试 样尺寸为 \$5 mm×6 mm。在室温下进行等轴压缩实 验。压缩实验标准依据 GBT228—2002,应变速率 0.36 mm/min。取断后的试样截面,利用维氏硬度计 (HVS-30Z)测量试样的硬度。采用 Photoshop 2022 软件将扫描图片图像转化为灰度图像,依据像素点的 动态阈值将像素点分割为前景和背景,生成二值图 像,测量前景区域的面积/像素点乘积得到相体积分 数。采用直线截距法测量 Laves 相的片层宽度和间 距,对不同区域的图片分别取 120 个数据的平均值。

2 实验结果与分析

2.1 合金相组成与组织组成

CoCrFeNi合金在铸态下通常为FCC单相固溶体 组织。而(Co,Cr,Fe,Ni)-(Nb,Ta)体系合金中存在 FCC和Laves相的共晶反应,合金元素间的二元共晶 相成分可能为Co_{86.1}Nb_{13.9},Cr₈₈Nb₁₂,Fe_{89.4}Nb_{10.6}, Ni_{84.5}Nb_{15.5},Co₉₂Ta₈,Cr₈₇Ta₁₃,Fe_{92.5}Ta_{7.5}和Ni_{86.3}Ta_{13.7}^[28-35]。 依据上述二元共晶相成分,采用CoCrFeNi1:1等摩尔 比方法设计了伪二元共晶高熵合金(CoCrFeNi)- M_x (M=NbTa):

 $(1/4)(1/2Co_{86.1}Nb_{13.9} + 1/2Co_{92}Ta_8) + (1/4)(1/2Ni_{84.5}Nb_{15.5} + 1/2Ni_{86.3}Ta_{13.7}) + (1/4)(1/2Cr_{88}Nb_{12} + 1/2Cr_{87}Ta_{13}) + (1/4)(1/2Fe_{89.4}Nb_{10.6} + 1/2Fe_{92.5}Ta_{7.5}) = Co_{22,2625}Cr_{21.875}Fe_{22,7375}Ni_{21.35}Nb_{6.5}Ta_{5.275} =$

 $(CoCrFeNi)_{88.225}Nb_{6.5}Ta_{5.275} \approx CoCrFeNi - M_{12} (1)$

由式(1)可知,(Co,Cr,Fe,Ni)-(Nb,Ta)体系合金 在Nb+Ta含量为12%时形成FCC+Laves共晶合金。 因此,设计的合金体系记为(CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_(12-x)。 合金的二元混合焓如表1所示,Co,Cr,Fe,Ni间的混 合焓接近于0,形成FCC无限固溶体;Nb,Ta与Co, Cr,Fe,Ni元素间的混合焓(ΔH_{mix})皆为负值,其合金 化会优先形成含Nb/Ta的Laves相。

铸态(CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_(12-x) HEAs的SEM形貌 如图1所示。由图1可见,Nb/Ta等原子比的NT6-6 合金呈现为共晶(FCC+Laves)相组织结构,FCC相 为深灰色、Laves相为浅灰色,两相层状相间分布。 Nb/Ta 非等原子比的合金均形成了共晶(FCC+ Laves)相及初生Laves相组织;初生Laves相呈现为白 色花瓣状,随Nb/Ta原子比的升高,由细小的梅花和 花瓣状逐渐演变为粗大花瓣、雪花状,体积分数亦可 直观观察到有明显升高。由此可见,Nb/Ta非等原子

表1	高熵合金的二元混合焓(kJ mol⁻¹)	
----	----------------------	--

Table 1	Binary mixing enthalpies of high-entropy
	alloys (kJ•mol ^{-1})

Mixing enthalpy	Со	Cr	Fe	Ni	Nb	Та
Со	_	-4	-1	0	-25	-24
Cr		_	-1	-7	-7	-7
Fe			_	-2	-16	-15
Ni				_	-30	-29
Nb					_	0
Та						_

比的情况下会促进初生 Laves 相的形成, 且随 Nb/Ta 原子比的增大,初生Laves相的析出增加。Nb/Ta非 等原子比情况下,随Nb含量从0%,2%,4%,8%, 10% 增加到 12%, 初生 Laves 相体积分数从 0.6%, 5.6%, 11.8%, 8.4% 增加到 17.8% 后又略降至 15.2%。同时,随Nb/Ta原子比的增大,FCC相体积 分数从 61.2%, 57.8%, 53.4%, 54.8%, 47.6% 降至 49.2%, 共晶 Laves 相体积分数从 38.2%, 36.6%, 34.8%, 36.8%, 34.6% 降至 35.6%。另外, 共晶 Laves相的片层厚度由 315, 317, 320, 329, 322 nm 增至 350 nm,片层间距则由 690,710,700,710,720 nm 增至 730 nm。可见, Nb/Ta合金化方式影响了合金的组织 组成、Laves相的尺寸形貌及其共晶相片层间距。由 此,(CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_{(12-x})合金中FCC和Laves两 相体积分数的变化规律如图2所示。随Nb/Ta原子比 的增大,FCC和Laves两相体积分数呈现为双峰变化 规律:Nb/Ta等原子比、Ta的原子分数为12%的情况 下FCC相的体积分数位于波峰位置,分别为61.9% 和 61.2%; Nb/Ta 非等原子比的情况下, 随 Nb/Ta 原 子比的增大 FCC 相的体积分数降低, Laves 相体积分 数随之逐渐升高。可见,相比于Ta,Nb对Laves相尤 其是初生Laves相的析出,具有更显著的促进作用。

研究合金体系的 XRD 衍射图谱和 20 为 48°~58° 间的衍射峰局部放大图如图 3 所示,所有合金均呈现 为 FCC 和 Laves 相的两相结构,且 Laves 相为 C14 型 CoCr(Nb,Ta)相。与 Nb/Ta等原子比的 NT6-6 合金 相比,Nb/Ta 非等原子比合金中的 Laves 相的(102)衍 射峰峰形均出现不同程度的升幅现象,可以判断 20位 于 30.9°的(102)_{Laves}衍射峰峰形升幅是初生 Laves 相 的取向生长所致。随 Nb/Ta 原子比的增大,FCC 相的 特征峰向高角度偏移,而 Laves 相衍射峰的位置几乎 不受影响。依据布拉格方程,Nb/Ta 等原子比时 FCC 相的晶格常数为 0.36138 nm;Nb/Ta 非等原子比时, 随 Nb/Ta 原子比的增大,FCC 相的晶格常数由 0.36176,0.36129,0.36116,0.36103,0.36033 nm 降低



图 1 (CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_{(12-x})高熵合金的SEM网 (a)x=0;(b)x=2;(c)x=4;(d)x=6;(e)x=8;(f)x=10;(g)x=12 Fig. 1 SEM images of (CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_{(12-x}) HEAs (a)x=0;(b)x=2;(c)x=4;(d)x=6;(e)x=8;(f)x=10;(g)x=12



图 2 FCC 基体和 Laves 相的体积分数随 Nb/Ta 原子比的变化 Fig. 2 Volume fractions of FCC matrix and Laves phases varies with the atomic ratio of Nb/Ta



Fig. 3 XRD patterns of (CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_(12-x) HEAs

至 0.36020 nm。Co, Cr, Fe, Ni 元素的原子半径分别 为 125.3, 124.9, 124.1, 124.6 pm, 其含量的变化不会

导致 FCC 固溶体晶格常数的明显变化。Nb, Ta元素的原子半径为142.9,143 pm,远大于 Co, Cr, Fe, Ni 四 主元元素。因此可以断定,原子尺寸较大的 Nb, Ta在 FCC 相中固溶,其固溶量的变化引起 FCC 基体晶格畸变的程度不同从而导致其晶格常数发生变化。

表2为(CoCrFeNi)88NbxTa(12-x) HEAs中组成相 的元素含量。所有合金的初生 Laves 相中 Nb+Ta 掺 杂量相似,为24%~25%;共晶Laves相中的Nb+Ta 掺杂量变化受 Nb/Ta 原子比的影响较为明显: Nb 的 原子分数为0时,Ta的掺杂量为10.06%;Nb/Ta原子 比小于1时,Nb+Ta掺杂量为10%~18%;Nb/Ta原 子比大于1时,Nb+Ta掺杂量为13%~14%。这说 明,Nb,Ta协同合金化方式影响了共晶Laves相CoCr (Nb,Ta)的成分组成,富Nb的共晶Laves相更容易析 出,推断与Nb和Co,Cr的二元混合焓更低有关(表1)。 研究合金中FCC相的Co,Cr,Fe,Ni的含量接近,并固 溶了少量大原子尺寸的 Nb 和 Ta;随 Nb/Ta 原子比的 增加, Nb+Ta在FCC中的固溶含量从 3.87% (0%Nb)逐渐降低至2.93%(12%Nb),可能是导致 FCC相晶格常数随之降低的主要原因。同时可以发 现,Nb含量增加会降低Ta在FCC相中的固溶,可见 Nb,Ta在基体相中的固溶受制于其原始成分含量。 图4为EDS组织微区成分分布图,直观呈现了Cr,Fe, Ni, 尤其是Cr, 在初生Laves相中的贫化和Nb, Ta的 富集。Wang等^[36]对CoCrFeNiTa_x合金的研究亦表 明,Ta含量的增大会降低Cr,Fe,Ni在初生Laves相中的分配比,并出现Ta的富集,与本工作的研究结论一致。这进一步说明Nb,Ta合金化(Co,Cr,Fe,Ni)体系合金,Nb,Ta与Co,Fe,Ni间极负的二元混合焓导致了初生Laves相的析出。然而,Nb/Ta等原子比时合金的混合熵值(ΔS_{mix})为13.89 J/(K•mol),较Nb/

Ta非等原子比的合金高(NT0-12,13.19 J/(K·mol); NT2-10,13.64 J/(K·mol);NT4-8,13.83 J/(K·mol); NT8-4,13.83 J/(K·mol);NT10-2,13.64 J/(K·mol); NT12-0,13.19 J/(K·mol)),会导致合金吉布斯自由 能的降低,进而抑制了初生Laves相的析出;但其详细 的机制仍需要进一步研究。

Table 2 Chemical compositions (atom fraction/ $/_0$) of constituent phases in (CoCIP eNI) ₈₈ ND _x Ta _(12-x) HEAS								
Alloys	Phase	Cr	Fe	Со	Ni	Nb	Та	
NT0-12	Laves	16.61	19.10	24.17	15.92	0	24.20	
	Eutectic	22.41	22.45	22.70	22.38	0	10.06	
NT2-10	Laves	16.01	18.97	24.55	15.39	3.86	21.22	
	Eutectic	19.82	20.08	24.03	18.77	3.55	13.75	
NT4-8	Laves	16.50	18.50	23.68	16.50	6.95	17.86	
	Eutectic	19.73	20.74	23.63	18.73	5.54	11.63	
NT6-6	Eutectic	19.57	18.93	23.73	19.61	5.96	12.21	
NT8-4	Laves	16.33	18.91	23.34	16.75	14.87	9.80	
	Eutectic	22.23	21.70	22.52	20.50	8.45	4.60	
NT10-2	Laves	16.46	18.86	23.74	16.84	19.36	4.75	
	Eutectic	20.25	21.13	23.58	20.97	11.75	2.33	
NT12-0	Laves	16.09	19.20	24.22	17.24	23.25	0	
	Eutectic	20.47	21.78	22.97	21.75	13.02	0	

表 2 (CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_(12-x) HEAs 中组成相的化学组成(原子分数/%)

2.2 合金的力学性能

图5给出了所研究合金的压缩应力-应变曲线。 由图5可见,(CoCrFeNi)₈₈Nb_rTa_(12-r) HEAs 在弹性阶 段具有相同的变形规律,其弹性模量为148 GPa且不 受合金成分的影响;研究合金均未呈现明显的屈服现 象,但呈现出明显不同的压缩塑性。表3列出了研究 合金的非比例屈服强度、压缩断裂强度和硬度等力学 性能。结果表明,(CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_(12-x) HEAs的非 比例屈服强度和硬度随 Nb/Ta 原子比的增加呈现出 阶梯增加的趋势,其压缩断裂强度则随Nb/Ta原子比 的增加呈现出波浪起伏的变化规律,其压缩塑性则随 Nb/Ta原子比的增加略有增加而后逐渐降低。图6给 出了研究合金的屈服强度、Laves相体积分数、断裂强 度、应变和硬度随 Nb/Ta原子比的变化曲线。可见, 合金的屈服强度和硬度随Laves相体积分数的增大而单 调升高,说明Laves相是决定(CoCrFeNi)88NbxTa(12-x) HEAs屈服强度和硬度的主要组织单元。合金的压缩 断裂强度和压缩塑性与Laves相体积分数并不正向相 关,但可以明确的是,Nb/Ta原子比大于1时,随Nb含 量的升高,压缩塑性逐渐降低。这说明合金的压缩塑 性不仅决定于Laves相的体积分数,还受到Laves相的 类型与尺寸分布的显著影响,特别是初生Laves相对 组织塑性的不利影响。

图 7 给出了研究合金及相关高熵合金的屈服强度 和压缩断裂应变结果。通常情况下,合金的强度和塑 性很难同时提升。如图 7 所示,CoCrFeNi系列高熵 合金、CoCrFeNiNb_{0.5}和 CoCrFeNiTa_{0.4},虽具有高达 1400 MPa屈服强度,但压缩断裂应变低于 25%^[37]。 CoCrCuFeNiNb_x^[38]和 CoCrFeNiTi_{0.3}^[39]合金的断裂应 变高于 30%,但屈服强度低于 650 MPa。本研究的 (CoCrFeNi)₈₈Nb₂Ta₁₀和(CoCrFeNi)₈₈Nb₆Ta₆合金在 保持了较高的塑性基础上,具有较高的强度。

3 合金的强化机理

对于FCC+Laves两相高熵合金,其强化机制主要为固溶强化^[40]、Laves相产生的第二相强化^[41]以及细晶强化^[42]:

 $\sigma_{0.2} = \sigma_0 + \Delta \sigma_s + \Delta \sigma_{Laves} + \Delta \sigma_G$ (2) 式中: $\sigma_0 = 145$ MPa为CoCrFeNi基体合金的屈服强 度^[42]; $\Delta \sigma_s$, $\Delta \sigma_{Laves}$, $\Delta \sigma_G$ 分别为固溶强化、Laves相和晶 界强化产生的强度增量。

(CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_{(12-x})合金中Nb,Ta作为溶质 溶入CoCrFeNi溶剂基体FCC相中,产生固溶强化,引 起屈服强度的增量为^[24]:



图 4 (CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_{(12-x})高熵合金的EDS 微区成分分布图 (a)x=0;(b)x=2;(c)x=4;(d)x=6;(e)x=8;(f)x=10;(g)x=12 Fig. 4 SEM-EDS mapping of (CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_{(12-x}) HEAs (a)x=0;(b)x=12 Fig. 4 Fig.





$$\Delta \sigma_{\rm s} = M \frac{G \cdot \varepsilon_{\rm s}^{\frac{3}{2}} \cdot c^{\frac{1}{2}}}{700} \tag{3}$$

式中:M是泰勒因子(M=3.06);c是Nb和Ta在FCC

表3 (CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_(12-x)高熵合金的压缩性能

Table 3 Compressive properties of as-cast $(CoCrFeNi)_{88}Nb_xTa_{(12-x)}$ HEAs

Alloy	$\sigma_{ m 0.2}/ m MPa$	$\sigma_{\rm true}/{ m MPa}$	$\epsilon_{\rm true}/\sqrt[0]{0}$	HV
NT0-12	1178.6	1550.4	25.4	525.7
NT2-10	1189.8	1584.1	29.3	528.3
NT4-8	1254.5	1632.7	23.5	537.7
NT6-6	1198.2	1575.2	27.2	540.4
NT8-4	1224.0	1603.8	25.5	545.9
NT10-2	1411.7	1652.1	17.7	556.2
NT12-0	1354.3	1649.2	23.0	566.4

相中的总摩尔比; $G = \sum c_i G_i^{[43]} \neq \text{Co-Cr-Fe-Ni 溶剂基}$ 体的剪切模量, $G_i \neq \hat{i}$ 个元素的剪切模量(如表4所示), $c_i \neq \text{Co-Cr-Fe-Ni}$ 中单个主元素的原子分数,应



图 6 (CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_{(12-x})高熵合金力学性能和Laves 相体积分数随 Nb/Ta原子比的变化曲线





图 7 各种 HEAs 的屈服强度和断裂应变图谱 Fig. 7 Maps of yield stress and fracture strain for various HEAs

用混合物规则计算得到 G=78.3 GPa。

式(3)中,相互作用参数 ɛ_s为^[44]:

$$\epsilon_{s} = \left| \frac{\epsilon_{G}}{1 + 0.5\epsilon_{G}} - 3\epsilon_{a} \right| = \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}c} \frac{1}{a} \tag{4}$$

 ϵ_{G} 和 ϵ_{a} 分别表示弹性和原子尺寸失配对 ϵ_{s} 影响, 分别定义为:

$$\varepsilon_{\rm G} = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}c} \frac{1}{G} \tag{5}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{a} = \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}c} \frac{1}{a} \tag{6}$$

式中:a是 CoCrFeNi 溶剂基体的晶格常数,a= 0.35767nm。 ε_a 由式(6)计算,参数 ε_G 则可忽略不计。 由此,根据式(4)~(6)计算得到研究合金中Nb,Ta对 FCC相产生的固溶强化作用分别为74.8 MPa(NT0-12),74.2 MPa(NT2-10),72.1 MPa(NT4-8),71.7 MPa(NT6-6),69.3 MPa(NT8-4),67.5 MPa(NT10-2),65.1 MPa(NT12-0)。

Laves 相对合金中产生的第二相强化机制可采用 Orowan强化来探讨,即当相干析出物半径超过临界值 或析出物不相干时,就会发生向Orowan旁路机制的 转变。Laves相的第二相强化产生的屈服强度增量为^[45]:

$$\Delta \sigma_{\text{Laves}} = \Delta \sigma_{\text{Or}} = M \frac{0.4Gb}{\pi \lambda_{\text{p}}} \frac{\ln\left(\frac{2\bar{r}}{b}\right)}{\sqrt{1-\nu}}$$
(7)

式中:*b*是 Burgers 矢量, $b = \frac{\sqrt{3}}{2}a$; ν 是合金的泊松比 (见表4),利用混合物准则计算出合金的泊松比,并列 于表4; $\vec{r} = \sqrt{\frac{2}{3}}r$ 为球形沉淀物在随机平面内圆形横截 面的平均半径, r为片状 Laves 相的平均宽度; $\lambda_p = 2\vec{r}(\sqrt{\pi/4f} - 1)$ 是共晶 Laves 相片层边到边的平均距 离, *f*是 Laves 相的体积分数,这些数据的测量结果列 于表5。在强化分析中忽略初生 Laves 相,将组织内的 Laves 相视为共晶相进行计算。Laves 相第二相强化 产生的合金强度的增量分别为: 381.8 MPa(NT0-12), 441.6 MPa(NT2-10), 528.2 MPa(NT4-8), 368.6 MPa(NT6-6), 490.6 MPa(NT8-4), 709.6 MPa (NT10-2), 609.2 MPa(NT12-0)。可见, Laves 相第 二相强化作用产生的强度增量为 FCC 基体固溶强化 的 6~10倍。由此可见, Laves 相的第二相强化对合金 屈服强度的提升有显著影响。

表 4	各合金元素的弹性模量、泊松比和剪切模量
~~ ·	

 Table 4
 Elasticity modulus, Poisson's ratio and shear

 modulus of alloy elements

Element	<i>E</i> /GPa	ν	<i>G</i> /GPa
Cr	279	0.21	115.3
Fe	211	0.29	81.8
Со	210	0.32	83.0
Ni	200	0.31	76.3
Nb	105	0.40	37.5
Та	186	0.34	69.0

对于由精细薄片组成的共晶合金,大量的相界面 阻碍位错运动并增强合金。通常,由共晶片层间距的 变化引起的强度增量遵循霍尔-佩奇关系^[44]:

$$\Delta \sigma_{\rm G} = k_{\rm y} / \sqrt{\lambda} \tag{8}$$

式中: k_y 是 Hall-Petch 系数,依据Liu 等^[46]的推荐 k_y 取 值 677 MPa· μ m^{-0.5}; λ 是共晶Laves 相片层心到心的平 均间距,如表5所示。依据公式(8)计算得到研究合金 由于细晶强化作用机制所产生的强度增量分别为815 MPa(NT0-12),803.4 MPa(NT2-10),809.2 MPa (NT4-8),859.8 MPa(NT6-6),803.4 MPa(NT8-4), 797.9 MPa(NT10-2),792.4 MPa(NT12-0)。由此, 依据上述强化机制得到研究合金屈服强度的理论计 算值,并绘于图8。如图8所示,合金屈服强度的理论 计算值较好地反映了合金屈服强度的变化规律,对比 三种强化机制所产生的屈服强度增量,细晶强化作用 对合金屈服强度的贡献值最大,其次为Laves相的第 二相强化,最后为FCC相的固溶强化。三种强化方式 的综合结果导致了Nb/Ta原子比为10:2的合金具有 最高的屈服强度值,然而其较高的Laves相体积分数 降低了压缩塑性。

表 5 合金 Laves 相的体积分数、平均宽度、平均片层 间距和泊松比

Table 5Volume fraction, average width, average lamellarspacing and Poisson's ratio of Laves phase

Alloy	$V_{\rm Laves}/ \rm M_0$	<i>r</i> /nm	$\lambda/\mu m$	ν
NT0-12	38.8 ± 3	$315{\pm}12$	$0.69 {\pm} 0.05$	0.289
NT2-10	42.2 ± 5	$317\!\pm\!10$	$0.71 {\pm} 0.03$	0.291
NT4-8	46.6 ± 3	325 ± 9	0.70 ± 0.05	0.292
NT6-6	38.1 ± 2	318 ± 6	0.62 ± 0.04	0.293
NT8-4	45.2±4	329 ± 7	$0.71 {\pm} 0.02$	0.294
NT10-2	52.4 ± 3	322 ± 7	0.72 ± 0.02	0.295
NT12-0	50.8 ± 3	350 ± 8	0.73 ± 0.03	0.297



图 8 $(CoCrFeNi)_{88}Nb_xTa_{(12-x)}高熵合金屈服强度(\sigma_{0.2})的$ 理论与实验值

Fig. 8 Theoretically calculated and experimental values for the yield $strength(\sigma_{0.2}) \text{ of } (CoCrFeNi)_{88}Nb_xTa_{(12-x)} \text{ HEAs}$

4 结论

(1) Nb/Ta 合 金 化 方 式 影 响 了 (CoCrFeNi)₈₈ Nb_xTa_(12-x) HEAs 的组织组成、共晶相片层间距、Laves 相的尺寸形貌、两相体积分数及成分组成,进而对合 金的强塑性能产生影响。

(2) Nb/Ta 等原子比的合金为共晶(FCC+Laves)相组织结构, Nb/Ta非等原子比的合金均为共晶(FCC+Laves)相及初生Laves相的组织结构。

(3) Laves 相是决定(CoCrFeNi)₈₈Nb_xTa_(12-x) HEAs压缩屈服强度和硬度的主要组织单元。合金的 压缩屈服强度和硬度随 Laves 相体积分数的增加而单 调增加;合金压缩断裂强度几乎不受组织组成的影 响;合金压缩塑性则受到 Laves 相的体积分数、类型与 尺寸分布的明显影响并呈现负相关,特别是初生 Laves 相的不利影响,随初生 Laves 相的体积分数和晶 粒尺寸的增加,合金的压缩塑性降低。

(4)研究合金的强化机制主要为固溶强化、Laves 相的第二相强化以及细晶强化。通过计算分析,细晶 强化作用是增强合金的主要强化机制,其次为Laves 相的第二相强化,最后为FCC相的固溶强化。 (CoCrFeNi)₈₈Nb₂Ta₁₀和(CoCrFeNi)₈₈Nb₆Ta₆合金呈 现了较为优异的强塑组合性能。

参考文献

- [1] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5):299-303.
- [2] MA Y, WANG Q, JIANG B B, et al. Controlled formation of coherent cuboidal nanoprecipitates in body-centered cubic highentropy alloys based on Al₂ (Ni, Co, Fe, Cr)4 compositions[J]. Acta Materialia, 2018, 147:213-225.
- [3] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. Progress in Materials Science, 2014,61(8):1-93.
- [4] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [5] LU Z P, WANG H, CHEN M W, et al. An assessment on the future development of high-entropy alloys: summary from a recent workshop[J]. Intermetallics, 2015, 66:67-76.
- [6] HSU C Y, YEH J W, CHEN S K, et al. Wear resistance and hightemperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(5):1465-1469.
- [7] 卢思颖,苗军伟,卢一平. 多主元高熵合金的强韧化[J]. 稀有金属,2021,45(5):530-540.
 LUSY,MIAOJW,LUYP,et al. Strengthening and toughening of multi-principal high-entropy alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals,2021,45(5):530-540.
- [8] 王鑫,万义兴,张平,等. 难熔高熵合金 NbMoTaWTi/Zr的高温 氧化行为[J]. 材料工程,2021,49(12):100-106.
 WANG X,WAN Y X,ZHANG P, et al. High temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys NbMoTaWTi/Zr [J]. Journal of Materials Engineering,2021,49(12):100-106.
- [9] 王晓鹏,孔凡涛.高熵合金及其他高熵材料研究新进展[J]. 航空 材料学报,2019,39(6):1-19.

WANG X P, KONG F T. Resent development in high-entropy alloys and other high-entropy materials [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(6):1-19.

- [10] WU Y D, CAI Y H, WANG T, et al. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties[J]. Materials Letters, 2014, 130:277-280.
- [11] GASAN H, OZCAN A. New eutectic high-entropy alloys based on Co-Cr-Fe-Mo-Ni-Al:design, characterization and mechanical properties [J]. Metals and Materials International, 2020, 26(8): 1152-1167.
- [12] FAZAKAS É, WANG J Q, ZADOROZHNYY V, et al. Microstructural evolution and corrosion behavior of Al₂₅Ti₂₅Ga₂₅Be₂₅ equi-molar composition alloy[J]. Materials and Corrosion, 2014, 65(7):691-695.
- [13] 苗军伟,王明亮,卢一平,等. AlCr1.3TiNi2共晶高熵合金的高温 摩擦学性能及磨损机理[J].金属学报,2023,59(2):267-276.
 MIAO J W, WANG M L, LU Y P, et al. High-temperature tribological performance and wear mechanisms of AlCr_{1.3}TiNi₂ eutectic high-entropy alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2023, 59 (2):267-276.
- [14] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VÖLKER B, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. Acta Materialia,2015,96:258-268.
- [15] WANG C T, HE Y, GUO Z P, et al. Strain rate effects on the mechanical properties of an AlCoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Metals and Materials International, 2021, 27(7):2310-2318.
- [16] YI J J, YANG L, WANG L, et al. Novel, equimolar, multiphase CoCuNiTiV high-entropy alloy: phase component, microstructure, and compressive properties [J]. Metals and Materials International, 2021, 27(7):2387-2394.
- [17] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展
 [J]. 材料工程, 2022, 50(3):33-42.
 JIANG X, CHEN L, HE X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3):33-42.
- [18] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9):1758-1765.
- [19] HE F, WANG Z J, SHANG X L, et al. Stability of lamellar structures in CoCrFeNiNb_x eutectic high entropy alloys at elevated temperatures[J]. Materials & Design, 2016, 104:259-264.
- [20] LU Y P, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of hightemperature alloys: eutectic high-entropy alloys[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 6200-6204.
- [21] XU H Q, LI Z Y, ZHUO W, et al. Aluminum and titanium alloyed non- equiatomic Co-Fe-Ni medium-entropy alloy with ultra high strength and hardness [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 817:141297-141307.
- [22] FU Z Q, JIANG L, WARDINI J L, et al. A high-entropy alloy with hierarchical nanoprecipitates and ultrahigh strength [J]. Science Advances, 2018, 4(10):8712-8719.
- [23] HE J, WANG H, WU Y, et al. Precipitation behavior and its ef-

fects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2016, 79:41-52.

- [24] HE J Y, WANG H, HUANG H L, et al. A precipitationhardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties [J]. Acta Materialia, 2016, 102:187-196.
- [25] HE J Y, LIU W H, WANG H, et al. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi highentropy alloys[J]. Intermetallics, 2015, 60:1-8.
- [26] MUKARRAM M, MUJAHID M, YAQOOB K. Design and development of CoCrFeNiTa eutectic high entropy alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 10:1243-1249.
- [27] JIANG H, HAN K M, QIAO D X, et al. Effects of Ta addition on the microstructures and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210:43-48.
- [28] OKAMOTO H. Co-Nb (cobalt-niobium) [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2019, 31:94-95.
- [29] VENKATRAMAN M, NEUMANN J P. The Cr-Nb (chromium-niobium) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986,7 (5):462-466.
- [30] PAUL E, SWARTZENDRUBER L J. The Fe-Nb (ironniobium) system [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 1986,7(3):248-254.
- [31] OKAMOTO H. Nb-Ni (niobium-nickel) [J]. Journal of Phase Equilibria, 1998, 19(3): 289-289.
- [32] OKAMOTO H. Co-Ta (cobalt-tantalum) [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2004, 25(6): 571-572.
- [33] OKAMOTO H. Cr-Ta (chromium-tantalum) [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 1996, 17:457-457.
- [34] OKAMOTO H. Fe-Ta (iron-tantalum) [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2013, 34(2):165-166.
- [35] OKAMOTO H. Ni-Ta (nickel-tantalum) [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 1996, 17(4): 371-371.
- [36] WANG G X, AI C, GUO M, et al. Effect of Ta addition on solidification characteristics of CoCrFeNiTa_x eutectic high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2020, 120:106769-106775.
- [37] CHANDA B, VERMA A, DAS J. Nano-/ultrafine eutectic in CoCrFeNi (Nb/Ta) high-entropy alloys[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2018, 71(11):2717-2723.
- [38] QIN G, WANG S, CHEN R, et al. Microstructures and mechanical properties of Nb-alloyed CoCrCuFeNi high-entropy alloys
 [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34: 365-369.
- [39] SHUN T T, CHANG L Y, SHUI M H. Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi_x alloys[J]. Materials Characterization, 2012, 70:63-67.
- [40] MAO Z Z, JIN X, XUE Z, et al. Understanding the yield strength difference in dual-phase eutectic high-entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 867: 144725-144732.
- [41] FANG D, WU X, XU W Q, et al. Microstructure and properties of a novel cost-effective FeNi-based eutectic high entropy alloys
 [J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 870: 144919-

144928.

- [42] CHEN Y X, ZHU S, WANG X M, et al. Microstructure evolution and strengthening mechanism of Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_x, (x = 0-0.2) high entropy alloys prepared by vacuum arc melting and copper injection fast solidification[J]. Vacuum, 2018, 150:84-95.
- [43] LEE C H, SONG G, GAO M C, et al. Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 160: 158-172.
- [44] COURTNEY T H. Mechanical behavior of materials [M]. 2nd ed. Long Grove: Waveland Press, 2005.
- [45] WEN H, TOPPING T D, ISHEIM D, et al. Strengthening mechanisms in a high-strength bulk nanostructured Cu-Zn-Al alloy processed via cryomilling and spark plasma sintering[J]. Acta Materialia, 2013, 61 (8): 2769-2782.
- [46] LIU W H, WU Y, HE J Y, et al. Grain growth and the Hall-

Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy [J]. Scripta Materialia,2013,68(7):526-529.

基金项目:水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室开放基金 (2020KJX01)

收稿日期:2023-08-28;修订日期:2023-09-27

通讯作者:石增敏(1973—),女,教授,博士后,研究方向为超高强度钢的成形制造及高性能金属陶瓷材料的应用研究,联系地址:湖北省宜昌市大学路8号三峡大学水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室(443002),E-mail:shzm@ctgu.edu.cn;叶喜葱(1981—),男,教授,博士,研究方向为先进材料成型制造,联系地址:湖北省宜昌市大学路8号三峡大学水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室(443002), E-mail:335778961@ qq.com

(本文责编:解 宏)

引用格式:高威,宗骁,孔凡涛,等.铸造中熵金属间化合物FeCoNi₂Al组织、力学性能及工艺性[J].材料工程,2024,52(1): 175-182.

GAO Wei, ZONG Xiao, KONG Fantao, et al. Microstructure, tensile property and forming performance of FeCoNi₂Al medium entropy intermetallic fabricated by investment casting[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):175-182.

铸造中熵金属间化合物 FeCoNi₂Al 组织、力学性能及工艺性

Microstructure, tensile property and forming performance of FeCoNi₂Al medium entropy intermetallic fabricated by investment casting

> 高 威¹,宗 骁^{1,2,3},孔凡涛⁴,张凤祥^{1,2},丁贤飞^{1,2,3*},南 海^{1,2,3} (1中国航发北京航空材料研究院,北京 100095;2 北京航空材料研究 院股份有限公司,北京 100094;3 北京市先进钛合金精密成型工程 技术研究中心,北京 100095;4 哈尔滨工业大学 材料科学与 工程学院,哈尔滨 150001) GAO Wei¹,ZONG Xiao^{1,2,3},KONG Fantao⁴,ZHANG Fengxiang^{1,2}, DING Xianfei^{1,2,3*},NAN Hai^{1,2,3} (1 AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials,Beijing 100095, China;2 Beijing Institute of Aeronautical Materials Co.,Ltd.,Beijing 100094,China;3 Beijing Engineering Research Center of Advanced Titanium Alloy Precision Forming Technology,Beijing 100095, China;4 School of Materials Science and Engineering,Harbin Institute of Technology,Harbin 150001,China)

摘要:为进一步推动中/高熵金属间化合物的工程化应用,以FeCoNi₂Al中熵金属间化合物为研究对象,制备了16 kg级大 尺寸合金铸锭,细致研究和分析了铸态合金显微组织和力学性能,并采用熔模精密铸造技术浇注了特征结构元件,评价 了合金的铸造工艺性能。结果表明,大尺寸FeCoNi₂Al中熵金属间化合物铸锭具有良好的成分均匀性,铸态合金由具有 树枝状形貌的B2初生相和枝晶间具有片层结构的L1₂+B2相共晶组织构成,室温下铸态合金抗拉强度达1115 MPa,伸 长率为4.6%,650℃下合金抗拉强度为434 MPa,伸长率可达14.6%,FeCoNi₂Al中熵金属间化合物熔体的流动性低于 TC4合金,优于TiAl-4822合金。当特征结构元件壁厚为2 mm时,板状试样出现欠铸且内部存在大量缩松型铸造缺陷, 熔体以端部固相质点聚集堵塞为主的方式停止流动。相关研究结果为中/高熵金属间化合物熔模精铸成形工艺优化和 工程化应用奠定一定技术基础。

关键词:中/高熵合金;金属间化合物;熔模精密铸造;共晶组织;力学性能
doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000550
中图分类号: TG113 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)01-0175-08

Abstract: To further promote the industrial application of medium/high entropy intermetallics, a bulk of FeCoNi₂Al medium entropy intermetallic ingot with 16 kg as the research object was prepared in this study. Microstructure and mechanical properties of the as-cast alloy were studied and analyzed in detail. Moreover, characteristic structural components were obtained *via* investment casting route, by which the forming performance of the alloy was evaluated. Results show that the FeCoNi₂Al medium entropy intermetallic ingot has good composition uniformity. The as-cast alloy is composed of B2 primary phase with dendritic morphology and interdendritic L1₂+B2 phase eutectic structure with lamellar morphology. The tensile strength of the as-cast alloy is 1115 MPa at room temperature, and the elongation is 4.6%. At 650 °C, the tensile strength of the as-cast alloy is 434 MPa, and the elongation can reach 14.6%. Melt

fluidity of the FeCoNi₂Al medium entropy intermetallic is lower than that of TC4 alloy but better than that of TiAl-4822 alloy. When the thickness of the characteristic structural component is 2 mm, the plate casting is incompletely filled and a mass of shrinkage porosity is formed within the casting. Moreover, the cessation mechanism of flow for the molten alloy is due to the accumulation of solid particles at the tip of flow. Results of this research will lay a certain technical foundation for the casting process optimization and industrial application of medium/high entropy intermetallics.

Key words: medium/high entropy alloy; intermetallic; investment casting; eutectic microstructure; mechanical property

金属间化合物具有较低的密度、良好的高温强度 和优异的抗氧化性,有望成为新一代高温结构材料, 但其室温塑性偏低的问题仍在一定程度上制约其应 用^[1-3]。中/高熵金属间化合物(medium/high entropy intermetallic)通过在金属间化合物有序点阵上进行多 主元化提高合金组态熵值,从而综合固溶体和金属间 化合物的性质,有望解决金属间化合物强度和塑性不 能兼得的难题,成为国内外的研究热点^[4-5]。Zhu等^[6] 采用高熵化策略设计制备了具有良好综合性能的以 B2相强化、FCC固溶体相增韧的多相NiAl合金 (NiAl)₄₀-(CrFeNi)₆₀(原子分数/%),铸态下合金室温 抗拉强度达到1500 MPa以上,同时塑性超过9%; Yang 等^[7]开发了以纳米有序界面进行强化的L1₂+ FCC型Ni43.9Co22.4Fe8.8Al10.7Ti11.7B2.5合金,经机械热处 理后室温抗拉强度达到1600 MPa,塑性可达25%;Jin 等^[8]设计制备了具有 B2+L1₂相纳米复合结构的 Fe20Co20Ni41Al19合金,实现了高强度和高塑性的有效 结合。

作为一种合金设计新思路,目前中/高熵金属间化 合物的相关研究仍主要聚焦在实验室阶段的成分优化 设计与组织性能调控^[9-14]。受限于实验室设备条件,所 制备的合金尺寸普遍较小,大部分只能通过压缩实验 来评价合金的力学性能^[15-16],获得的性能数据对于合金 的工程化应用参考价值较低。由于实验室研制和工业 生产所采用的设备条件、冷却条件等不同,可能导致所 制备合金在相结构、相形貌和力学性能上存在较大差 异^[17-18]。因此,为进一步发展中/高熵金属间化合物作 为结构材料应用,有必要进行工业规模的合金制备, 对大尺寸铸锭组织、力学性能和合金的铸造性能进行 研究,并对合金的熔模精铸成形工艺进行验证。

基于实验室条件下所制备纽扣锭的研究表 明^[8,19],Fe₂₀Co₂₀Ni_xAl_(60-x)系合金具有片层状共晶组 织,有利于大尺寸铸锭成分均匀性的提高和铸造缺陷 的减少,具备一定的工程化应用潜力。基于此,本工 作以FeCoNi₂Al中熵金属间化合物为研究对象,制备 了16kg级大尺寸合金铸锭,对铸态合金显微组织进 行了细致表征;采用熔模精密铸造浇注了特征结构元 件,对附铸试棒的室、高温力学性能进行了测试,对合 金铸造工艺性能进行了评价,为中/高熵金属间化合 物的工程化应用奠定一定技术基础。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

FeCoNi₂Al中熵金属间化合物名义成分为:21.54 Fe-22.73Co-45.31Ni-10.42Al(质量分数/%,下同)。 实验所用合金材料采用高纯Al,Fe,Ni,Co,材料纯度 均在99.5%或以上。采用水冷铜坩埚真空感应熔炼 炉进行3次熔炼并浇注至钢模内,获得 \\$0 mm×320 mm的合金铸锭(约16 kg)。对所获得的铸锭头部和 尾部进行成分检测,结果如表1所示。可见,所制备合 金铸锭具有良好的成分均匀性。

表1 FeCoNi₂Al合金铸锭化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of the $FeCoNi_2Al$ ingot

1		c		1	0 /	1
(mass	trg	etion	1	<u> </u>	
١.	mass	110	ic tion	1	7 U	. 1

Location	Fe	Со	Ni	Al
Тор	21.50	22.75	45.30	10.45
Bottom	21.52	22.74	45.31	10.43

1.2 实验方法

1.2.1 熔模精密铸造

流动性试样和特征结构元件示意图见图1。流动 性采用螺旋试样进行评价,螺旋试样底面每隔50mm 有一个凸点,通过凸点计数可以计算出合金熔体的流 动长度。设计表2所示特征结构元件以评价合金对 板、变截面、筋、孔、环和曲面特征结构的成形性。采 用钛合金精铸用氧化钇陶瓷体系及工艺制备Fe-CoNi₂Al合金精铸用陶瓷型壳。采用20kg水冷铜坩 埚真空感应熔炼炉重力浇注FeCoNi₂Al合金流动性试 样和特征结构元件,浇注前型壳在台车炉中300℃预 热2h。熔炼功率450kW,浇注温度约1600℃。浇注 结束后待炉温冷却至300℃以下出炉,经人工吹砂后 去除型壳获得铸件。


图1 螺旋试样及特征结构元件试样数模 (a)螺旋试样;(b)特征结构元件

(a)spiral sample; (b)characteristic structural components

	表 2	特征结构元件形状尺寸参数	
--	-----	--------------	--

Table 2 Shape and size parameters of the characteristic structural components

Characteristic	Designation	Height/mm	Width/mm	Thickness/mm	Bore diameter/mm
Plate	A1	110	40	4	_
	A2	110	40	2	_
Variable cross-section	B1	80	20	Top:2, bottom:6	
	B2	80	20	Top:2, bottom:4	
Stiffener	C1	80	40	Plate: 4, stiffener: 2	—
	C2	80	40	Plate: 4, stiffener: 4	—
Hole	D1	40	40	4	10
	D2	40	40	4	15
Loop	E1	40	_	2	80
	E2	40	_	4	80
Hook face	F1	40	_	4	Top: 30, bottom: 80
	F2	40	_	4	Top: 50, bottom: 80

1.2.2 分析测试方法

采用电火花线切割方法从铸锭中部靠边缘位置切 取金相试样,依次使用150*,240*,500*,1000*,2000*水磨 砂纸进行打磨,并抛光至镜面,使用HCl:HNO₃体积比 为3:1的溶液对抛光表面进行腐蚀。使用莱卡DM4000 型光学显微镜(OM)、JSM-6010型扫描电子显微镜 (SEM)对试样显微组织进行观察;使用Rigaku D/max-2500型X射线衍射仪(XRD)、JSM-2100F型场发射透 射电子显微镜(TEM)对试样物相和晶体结构进行分析; 附铸试棒直接加工为长71 mm,标距段 ♦5 mm的标准拉 伸试样(图2);使用INSTRON 5982型拉伸试验机依据 HB 5143—1996 和 HB 5195—1996 分别进行室温和 650℃拉伸性能测试,每个温度均测试3根试棒取平均值。

2 结果与分析

2.1 显微组织与力学性能

图 3 为铸态 FeCoNi₂Al 合金显微组织形貌及元素



specimen in millimeter

分布。可见,铸态合金由树枝状初生相和枝晶间共晶 组织构成(图3(a),(b)),树枝状初生相占比约41%, 二次枝晶臂发达。从图3(c)高倍图观察发现,枝晶间 共晶组织呈层片状,片层厚度约1.4 μm。同时,共晶组 织并非依附于初生相直接形成,而是在初生相周围先 形成一包裹相(另一共晶组成相)后才形成共晶组织 (图3(d)),符合FeCoNiAl系近共晶多主元合金的凝固 组织形成规律^[19]。对图3(c)中矩形区域进行背散射观 察和元素分布分析,结果如图3(e)和表3所示。可见, 铸态FeCoNi₂Al合金由衬度不同的深浅两相构成,其

Fig. 1 3D model of the spiral sample and the characteristic structural components

中初生相和共晶组织中衬度较深的一相富含Ni和Al 元素,而共晶组织中衬度较浅的一相富含Fe和Co元 素。通过显微组织观察分析并对比文献中报道的实验 室条件下制备的合金铸锭组织^[8],铸态FeCoNi₂Al合金 的相组成和元素分布规律与实验室条件下获得的合金 相同,但相较于实验室条件下0.7~0.9μm的共晶片层 厚度,本工作所制备铸态合金共晶片层厚度较大,这主 要是由于大尺寸铸锭凝固过程冷却速率较低导致的。



图 3 铸态合金显微组织形貌及元素分布

(a)低倍金相照片;(b)高倍金相照片;(c)高倍SEM照片;(d)缩松周围SEM高倍照片;(e)高倍BSE照片及相应元素分布图 Fig. 3 Micromorphologies of as-cast sample and the distribution of element

(a)low magnification OM image;(b)high magnification OM image;(c)high magnification SEM image;(d)SEM image around the porosity; (e)high magnification BSE image and the corresponding element distribution maps

表3 EDS结果显示图3(d)中P1~P4处元素分布

(质量分数/%)

1 able 5 ED5 results 011 1 1 4 in fig. $5(u)$ (mass machon/ /)	Table 3	EDS results	of P1-P4 in	fig. 3(d)	(mass fraction/	'%)
---	---------	-------------	-------------	-----------	-----------------	-----

Position	Fe	Со	Ni	Al
P1	18.29	21.14	47.65	12.92
P2	17.74	19.70	48.46	14.09
Р3	26.56	27.14	40.89	5.40
P4	27.06	26.62	41.08	5.24

对铸态 FeCoNi₂Al 合金进行 X 射线衍射分析,结 果如图 4 所示。通过对比标准 PDF 卡片,发现铸态合 金的 XRD 图谱出现了 BCC 相本应消光的有序峰,对 比 文献[8,20],铸态合金可能由 B2 相和 L1₂ 两相 组成。

采用 TEM 进一步确定铸态 FeCoNi₂Al合金相结构,结果如图 5 所示。其中,图 5(a),(b)分别为初生相和共晶组织的明场像。分别对各区域内的两相进行选区衍射分析,发现两相中均出现了超点阵衍射斑点,说明两相均为有序结构;进一步对两相衍射斑点进行标定,发现初生相为 B2 相,其周围形成的包裹相



图 4 铸态合金 X 射线衍射图 Fig. 4 X-ray diffraction patterns of as-cast sample

为L1₂相,共晶组织由B2相和L1₂相组成,与XRD结 果相吻合。根据表3结果,B2初生相富含Ni和Al元 素,这是由于合金所含的4种元素中Ni-Al原子对的 混合焓最负,同时Ni与Al是易于形成BCC结构的元 素。由于初生相的形成消耗了较多Al元素,因此初生 相排出的多余原子先在初生相周围形成富Fe,Co的 包裹相,而后才形成共晶组织^[21-22]。

铸态 FeCoNi₂Al 合金室温和 650 ℃拉伸性能如表 4 所示。室温下铸态合金抗拉强度(*R*_m)可达 1115



图 5 铸态合金 TEM 照片 (a)初生相明场像及 B2相、L1₂相的选区电子衍射;(b)共晶组织明场像及 B2相、L1₂相的选区电子衍射(超晶格衍射斑点由圆圈标出) Fig. 5 TEM images of as-cast alloy

(a)bright-field image showing the primary phase and selected-area diffraction pattern corresponding to the B2 phase and L1₂ phase, respectively;(b)bright-field image showing the eutectic structure and selected-area diffraction pattern corresponding to the B2 phase and L1₂ phase, respectively(superlattice diffraction spots are indicated by circles)

MPa,但伸长率(A)仅为4.6%;650℃下合金抗拉强度 下降至434 MPa,伸长率为14.6%。对比文献中报道 的实验室条件下获得的小尺寸铸锭的性能数据^[8,19], 本工作所制备合金试样塑性较差,这一方面与铸锭尺 寸较大,凝固过程导致冷却速率降低,共晶组织片层 厚度较大有关;另一方面铸锭中不可避免地存在一定 数量的微观铸造缺陷,因此塑性较差。

表4 铸态合金室温和650℃拉伸性能

Table 4 Room temperature (RT) and 650 °C tensile properties of as-cast alloy

- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							
Temperature	$R_{\rm m}/{ m MPa}$	$R_{ m p0.\ 2}/ m MPa$	$A/\frac{0}{0}$				
RT	1115 ± 7	508 ± 2	4.6 ± 0.1				
650 °C	$434\!\pm\!9$	—	14.6 ± 1.2				

合金室温和650℃拉伸断口形貌如图6所示,在室 温和高温下合金的拉伸断口均能明显观察到树枝状 初生相的残余形貌,且在初生相周围存在大量裂纹 (图6(b),(e))。这主要是由于初生相与共晶组织的 变形能力不同,导致在初生相和共晶组织之间容易形 成裂纹源。高倍观察显示,室温断口下初生相能明显 观察到具有脆性断裂特征的短河流状花样,即撕裂 棱,同时共晶组织区所形成的韧窝较浅(图6(c))。对 河流花样进行溯源,发现其起源于初生相与共晶组织 界面处裂纹,说明随拉伸过程进行,初生相与共晶组织 织界面处发生应力集中并产生裂纹,裂纹沿变形能力 较差的B2初生相扩展,最终形成撕裂棱。而高温断口 下初生相表面则相对光滑,共晶组织区所形成韧窝相 对较深(图6(f))。这是因为随着温度的升高,滑移系 开动的数量有所增加,相界面应力集中得到缓解,因 此强度降低而塑性提高。

2.2 铸造性能与特征结构精铸成形

图 7(a)为FeCoNi₂Al合金在陶瓷铸型 300 ℃预热 条件下浇注的螺旋试样,作为对比,图 7(b),(c)和表 5 分别展示了在相同陶瓷铸型室温条件下浇注的 TC4 合金^[23]、石墨铸型 300 ℃预热条件下浇注的 TiAl-4822 合金的螺旋试样及流动长度。可见,FeCoNi₂Al合金 熔体具有较好的流动性能,其流动性低于 TC4 合金, 优于 TiAl-4822 合金,这主要与该合金凝固过程中经 历共晶反应有关。

采用熔模精密铸造法浇注的FeCoNi₂Al中熵金属 间化合物特征结构元件实物如图8(a)所示,铸件表面 质量良好,可见在本工作条件下合金具有较好的铸造 工艺性能。图8(b)~(e)为铸件的X射线检测照片,可 见当铸件壁厚达到4 mm时,FeCoNi₂Al中熵金属间化



图 6 铸态合金室温(a)~(c)和650℃(d)~(f)拉伸断口 SEM 照片 Fig. 6 SEM images of fracture surfaces of as-cast sample after room temperature(a)-(c) and 650℃(d)-(f) tensile tests



图 7 FeCoNi₂Al合金与TC4^[23]、TiAl-4822合金流动性对比 (a)FeCoNi₂Al合金;(b)TC4合金^[23];(c)TiAl-4822合金 Fig. 7 Comparison of fluidity among FeCoNi₂Al, TC4 and TiAl-4822 alloys (a)FeCoNi₂Al alloy;(b)TC4 alloy^[23];(c)TiAl-4822 alloy

表 5	FeCoNi ₂ Al合金与TC4,TiAl-4822合金流动长度
-----	--

Table 5	Flow	length	of F	eCoNi	Al,	TC4	and	TiAl-	4822	alloys
		0			2 Z					~

Alloy	Material of mould	Preheated temperature of mould	Flow length/mm
FeCoNi ₂ Al	Ceramic (yttria-based face coat)	300 ℃	1050
$TC4^{[23]}$	Ceramic (yttria-based face coat)	Room temperature	1460
TiAl-4822	Graphite	300 ℃	370

合物对板、变截面、筋、孔、环和曲面等特征结构均具 有良好的成形能力,同时内部铸造缺陷数量较少、尺 寸较小,冶金质量良好;当铸件壁厚为2mm时,A2试 样存在欠铸,其完整充型高度约为80mm,同时铸件内 部存在较多的缩松型铸造缺陷(A2和E1)。

将A2试样顶部欠铸部分及A1试样顶部同样位 置进行解剖,观察显微组织差异,结果如图9(a),(b) 所示。显然,在同样的充型位置处薄板试样树枝状初 生相枝晶臂不发达,但一次枝晶间距更小,共晶组织 含量更少。据此推测FeCoNi₂Al合金熔体以端部固相 质点聚集堵塞为主的方式停止流动(图9(c),(d)),对 于薄壁铸件,熔体内部温度梯度小,温度场趋于一致, 容易发生同时凝固,而熔体冷却速率更高,树枝晶形 核率更高,给予熔体更少的充型和补缩时间,从而导 致充型不完整。其熔体停止流动机理符合具有一定 结晶温度区间合金的一般规律^[24]。



图 8 特征结构元件铸件(a)及X射线检测照片(b)~(e) Fig. 8 Castings(a) and X-ray images(b)-(e) of the characteristic structural components



图 9 不同厚度板状试样顶部显微组织及熔体停止流动机理 (a)4 mm厚板(A1);(b)2 mm厚板(A2);4 mm(c)及2 mm(d)厚板熔体停止流动机理 Fig. 9 Microstructures on top of different thickness plates and the corresponding mechanisms of flow cessation (a)4 mm thick plate casting (A1);(b)2 mm thick plate casting (A2);mechanism of flow cessation of the 4 mm(a) and 2 mm(d) thick plate casting

3 结论

(1)本工作所制备的大尺寸FeCoNi₂Al中熵金属 间化合物铸锭具有良好的成分均匀性,铸态合金由具 有树枝状形貌的B2初生相和枝晶间具有片层结构的 L1₂+B2相共晶组织构成。

(2)FeCoNi₂Al中熵金属间化合物附铸试棒室温 下抗拉强度达1115 MPa,伸长率为4.6%;650℃下其 抗拉强度为434 MPa,伸长率可达14.6%。

(3)FeCoNi₂Al中熵金属间化合物熔体的流动性低于TC4合金,优于TiAl-4822合金。

(4)当铸件壁厚为4mm时,FeCoNi₂Al中熵金属 间化合物对特征结构具有良好的成形能力,同时内部 冶金质量良好;当铸件壁厚为2mm时,板状试样存在 欠铸,且内部存在大量缩松型铸造缺陷,熔体以端部 固相质点聚集堵塞为主的方式停止流动。

参考文献

- [1] 宫声凯,尚勇,张继,等. 我国典型金属间化合物基高温结构材料的研究进展与应用[J]. 金属学报,2019,55(9):1068-1076.
 GONG S K,SHANG Y,ZHANG J, et al. Application and research of typical intermetallics-based high temperature structural materials in China[J]. Acta Metallurgica Sinica,2019,55(9): 1068-1076.
- [2] YAMAGUCHI M, INUI H, ITO K. High-temperature structural intermetallics[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 307-322.
- [3] 熊华平,毛建英,陈冰清,等. 航空航天轻质高温结构材料的焊接 技术研究进展[J]. 材料工程,2013(10):1-12.
 XIONG H P, MAO J Y, CHEN B Q, et al. Research advances on the welding and joining technologies of light-mass high-

temperature structural materials in aerospace field [J]. Journal of Materials Engineering, 2013(10): 1-12.

- [4] LIU J Q, WANG X P, SINGH A P, et al. The evolution of intermetallic compounds in high-entropy alloys: from the secondary phase to the main phase[J]. Metals, 2021, 11(12): 2054.
- [5] LIU J Q, WANG X P, ZONG X, et al. The evolution of dualphase core-shell structure and mechanical [J]. Materials &. Design, 2023, 232: 112120.
- [6] ZHU Y C, ZHOU S C, WANG L, et al. Improving the ductility of high-strength multiphase NiAl alloys by introducing multiscale high-entropy phases and martensitic transformation [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 808: 140949.
- [7] YANG T, ZHAO Y L, LI W P, et al. Ultrahigh-strength and ductile superlattice alloys with nanoscale disordered interfaces[J]. Science, 2020, 369: 427-432.
- [8] JIN X, ZHOU Y, ZHANG L, et al. A novel Fe₂₀Co₂₀Ni₄₁Al₁₉ eutectic high entropy alloy with excellent tensile properties[J]. Materials Letters, 2018, 216: 144-146.
- [9] WU Q F, JIA Y H, WANG Z J, et al. Rapid alloy design from superior eutectic high-entropy alloys [J]. Scripta Materialia, 2022, 219: 114875.
- [10] DING Z Y, HE Q F, YANG Y. Exploring the design of eutectic or near-eutectic multicomponent alloys: from binary to high entropy alloys[J]. Science China Technological Sciences, 2018, 61 (2): 159-167.
- [11] ZHANG J, MA S H, XIONG Y X, et al. Elemental partitions and deformation mechanisms of L1₂-type multicomponent intermetallics[J]. Acta Materialia, 2021, 219: 117238.
- [12] 胡朝辉,娄照坤,王鑫,等. Fe₄₀Cr₂₅Ni₂₅Al₅Ti₅中熵合金的微观 组织和力学性能[J]. 材料工程,2023,51(6):93-100.
 HU Z H, LOU Z K, WANG X, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe₄₀Cr₂₅Ni₂₅Al₅Ti₅ medium entropy alloy
 [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(6): 93-100.
- [13] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及性能研究进展[J]. 航空材料学报,2022,42(6):33-47.
 WUJX, LIPY, DONGHF, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42 (6): 33-47.
- [14] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展
 [J]. 材料工程,2022,50(3):33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys [J].
 Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 33-42.
- [15] 赵森林,陈希章. Al_{1.2}Co_xCrFeNi高熵合金的相形成规律及其 力学性能[J]. 材料工程,2023,51(5):104-111.
 ZHAO S L, CHEN X Z. Phase formation and mechanical properties of Al_{1.2}Co_xCrFeNi high entropy alloys[J]. Journal of Materi-

als Engineering, 2023, 51(5): 104-111.

- [16] 高炜,余竹焕,阎亚雯,等. Cr对FeCoNiAlCr_x高熵合金组织与 力学性能的影响[J]. 材料工程,2023,51(2):91-97.
 GAOW,YUZH,YANYW, et al. Effect of Cr on microstructure and mechanical properties of FeCoNiAlCr_x high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(2): 91-97.
- [17] KUMAR J, BISWAS K, NAYAN N, et al. High entropy alloys: laboratory to industrial attempt[J]. International Journal of Metalcasting, 2022, 17: 860-873.
- [18] 张璐,张勇. 热处理和熔炼方式改变对 AlCoCrFeNiTi_{0.2}高熵合 金的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2021,50(1):264-270.
 ZHANG L, ZHANG Y. Effect of heat treatment and melting method changing on AlCoCrFeNiTi_{0.2} high entropy alloy [J].
 Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(1): 264-270.
- [19] 李毅. Al-Fe-Co-Ni系(近)共晶高熵合金的微观组织与力学性 能研究[D]. 上海:上海大学,2021.
 LI Y. Research on microstructure and mechanical properties of Al-Fe-Co-Ni type (near) eutectic high-entropy alloys [D].
 Shanghai: Shanghai University, 2021.
- [20] SHI P J, LI R G, LI Y, et al. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys [J]. Science, 2021, 373: 912-918.
- [21] WANG L, YAO C L, SHEN J, et al. Microstructures and room temperature tensile properties of as-cast and directionally solidified AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy[J]. Intermetallics, 2019, 118: 106681.
- [22] LU Y P, GAO X Z, JIANG L, et al. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range[J]. Acta Materialia, 2017, 124: 143-150.
- [23] 张亮.铸造Ti-6Al-4V钛合金流动性研究[J].特种铸造及有 色合金,2017,37(10):1100-1101.
 ZHANG L. Fluidity of cast titanium Ti-6Al-4V alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2017, 37(10): 1100-1101.
- [24] 叶荣茂,蒋烈光,蒋祖龄,等. 液态金属停止流动机理的探讨
 [J]. 金属科学与工艺,1983,2(4):41-50.
 YE R M, JIANG L G, JIANG Z L, et al. A study on the cessation mechanism of flow for molten metals [J]. Metal Science & Technology, 1983, 2(4): 41-50.

基金项目:国家自然科学基金项目(51971074);中国航发集团自主创新 专项基金项目(CXPT-2020-007)

收稿日期:2023-08-20;修订日期:2023-10-13

通讯作者:丁贤飞(1980—),男,高级工程师,博士,研究方向为钛合金 与钛铝系合金及其精密成形技术,联系地址:北京市81信箱10分箱 (100095),E-mail: xianfeimail@gmail.com

(本文责编:齐书涵)

引用格式:张建斌,南志远,朱程,等.AlCrNiFeTi高熵合金涂层的电火花沉积制备与摩擦磨损性能[J].材料工程,2024,52(1): 183-192.

ZHANG Jianbin, NAN Zhiyuan, ZHU Cheng, et al. Preparation and frictional wear property of AlCrNiFeTi high-entropy alloy coatings by electric spark deposition[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):183-192.

AlCrNiFeTi高熵合金涂层的电火花 沉积制备与摩擦磨损性能

Preparation and frictional wear property of AlCrNiFeTi high-entropy alloy coatings by electric spark deposition

张建斌^{1,2*},南志远^{1,2},朱 程^{1,2},郭 鑫^{1,2}

(1兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;2兰州理工大学 材料科学与工程学院,兰州 730050)
ZHANG Jianbin^{1,2*}, NAN Zhiyuan^{1,2}, ZHU Cheng^{1,2}, GUO Xin^{1,2}
(1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

摘要:采用真空电弧熔炼法制备直径为7 mm AlCrNiFeTi高熵合金(high-entropy alloy, HEA)作为电极,使用电火花沉积 技术在 304 不锈钢表面成功制备了 AlCrNiFeTi高熵合金涂层。通过 XRD、OM、EDS、SEM、显微硬度计、摩擦磨损试验 机对涂层的微观组织结构和摩擦磨损性能进行研究。结果表明, AlCrNiFeTi电极与涂层均以 BCC1和 BCC2简单固溶 体为主,电极微观组织结构呈典型的树枝晶。涂层由沉积点堆叠铺展形成,表面均匀致密呈橘皮状、凸凹不平,为喷溅花 样展开,涂层截面结构无宏观缺陷,厚度约为 59.67 μm。AlCrNiFeTi涂层最大显微硬度为 587.3HV_{0.2},比基材的硬度提 高了约 2.45 倍。随着载荷的增大,涂层的磨损机制由氧化磨损和轻微磨粒磨损转变为磨粒磨损和黏着磨损。当摩擦载 荷为 5 N时,磨损率为 1.213×10⁻³ mm³/(N·m),摩擦因数仅为 0.446,涂层的磨损率较基材的磨损率减小了约 28.3%。 **关键词:**电火花沉积;高熵合金;AlCrNiFeTi涂层;304不锈钢;组织;摩擦磨损

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000460

中图分类号:TG174.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-4381(2024)01-0183-10

Abstract: AlCrNiFeTi high-entropy alloy (HEA) with a diameter of 7 mm was prepared as electrode by vacuum arc melting method, and AlCrNiFeTi high-entropy alloy coating was successfully prepared on the surface of 304 stainless steel by using electric spark deposition technology. The microstructure and friction and wear properties of the coatings were studied by XRD, OM, EDS, SEM, microhardness tester and friction and wear tester. The results show that both the AlCrNiFeTi electrode and the coating are dominated by BCC1 and BCC2 simple solid solutions, and the microstructure of the electrode is typical of dendrites. The coating is formed by stacking and spreading of deposition points, and the surface is uniform and dense as orange peel, convex and concave, unfolding for sputtering pattern, and there is no macroscopic defects in the coating cross-section structure, and the thickness is about 59.67 μ m. The maximal microhardness of AlCrNiFeTi coating is 587. 3HV_{0.2}, which is about 2.45 times higher than that of the base material. As the load increases, the wear mechanism of the coating changes from oxidized wear and slight abrasive wear to abrasive and adhesive wear. When the friction load is 5 N, the wear rate is $1.213 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, and the friction coefficient is only 0.446. The wear rate of the coating decreases by about 28.3% compared with that of the substrate.

Key words: electro-spark deposition; high-entropy alloy; AlCrNiFeTi coating; 304 stainless steel; microstructure; friction and wear

自从 Yeh 和 Cantor 等^[1]开创性地将由至少 5 种主要元素组成、成分范围在 5%~35%(质量分数,下同)之间的合金定义为高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)以来,由于其优异的性能和潜在的应用,已经引起了研究者广泛的关注^[2-4]。随着对高熵合金的深入研究,高熵合金涂层作为一种新的应用形式被提出。由于其高构型熵^[5],会出现面心立方(FCC)、体心立方(BCC)或密排六方(HCP)结构的简单固溶相,而不是一般金属间化合物。这种独特的结构使高熵合金作为涂层具有比传统合金涂层更好的性能^[6],如具有高强度和硬度的Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅与V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀高熵合金^[7]、耐高温氧化的CrCoNi基合金^[8]、耐高腐蚀的AlCoCr_xFeNi(X=0.5~2.0)高熵合金^[9]、耐磨损的FeCoNiCrCu高熵合金^[10]、具有优异抗断裂韧性的纳米结构NbMoTaW高熵合金^[11]等。

在过去的10年中,各种技术已经被用于制备高熵 合金涂层,如赵小凤等[12]利用激光熔覆技术在304不 锈钢表面制备的(CrFeNiAl)_{100-x}Mo_xHEA涂层,涂层 硬度最高达到了636.6HV0.2,随着Mo含量的增加,耐 磨性也逐渐提高。Liu 等^[13]利用氩钨弧熔覆工艺在 304不锈钢表面制备了CoCrFeMoNiHEA涂层,涂层 最高平均硬度为585HV,约为基体的3倍,涂层的最小 体积磨损率比基体降低了58%。Xiao等^[14]利用等离 子喷涂技术在304不锈钢表面制备了FeCoNiCrSiAlx HEA涂层,涂层主要是BCC相和少量FCC相,经热处 理后涂层的磨损率最低。Xing等^[15]利用射频脉冲磁 控溅射技术在304不锈钢表面制备了 NbTiAlSiZrNx HEA 涂层,在氮气流量比(nitrogen flow ratio, R_N)为 50% 时沉积的涂层硬度最高(12.4 GPa),模量最高 (169 GPa),粗糙度小,在10%和30%的N2流量下制 备的 HEA 涂层比 304SS 更容易腐蚀。传统表面处 理技术有很多缺点,例如设备成本高、维护费用大、 使用场合受限;涂层质量不一、厚度难控、成分也不 均匀;喷涂效果易受气候、环境等影响,导致涂层脱 落或起皮,材料利用率低下,喷涂材料的成分也难以 控制。

电火花沉积(electro-spark deposition, ESD)是利 用电源储存的高电流脉冲在导电基体材料表面沉积 电极材料的工艺^[16-17]。电火花沉积技术相对于传统表 面处理技术,金属表面不仅会因迅速淬火而形成马氏体,在狭窄的沉积过渡区还会得到超细奥氏体组织。 具有设备成本低、操作方法简单、焊枪体积小、携带方 便、规避传统振动电极设备散热差等特点。可以得到 致密性好、沉积层均匀、厚度增加的涂层,而且具有界 面呈冶金结合、工件热变形小且柔性加工好等特 点^[18]。AlCrNiFeTi是由两个BCC相结构(记为BCC1 和BCC2)和一个Fe₂Ti相组成^[19],具有优异的热稳定 性及耐磨性。因此,本工作通过电火花沉积技术在 304不锈钢表面制备AlCrNiFeTi高熵合金涂层,研究 涂层的表面形貌、显微组织和摩擦磨损性能,旨在改 善不锈钢表面性能,同时寻找一种新型工艺和涂层材 料并为其选择最佳涂层材料提供新思路。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

将高纯金属粉末 Al, Ni, Cr, Fe 和 Ti(纯度≥ 99.95%)按等摩尔比配制,放入 NMS-DRXX II 铸锭 旋转式真空电弧熔炼炉中。在高纯氩气的保护下,反 复熔炼5次制备母合金,以确保均匀的化学成分和微 观结构,表1为高熵合金名义化学成分的质量分数。 然后采用旋转式真空电弧熔炼炉制备直径为7 mm 的 AlCrNiFeTi棒材作为电极材料,基体材料为304不 锈钢,沉积前基体温度为室温,试样尺寸为20 mm× 10 mm×5 mm。沉积前用砂纸打磨至2000[#],用超声 波清洗仪在丙酮酒精混合溶液中清洗15 min后干燥 备用。

表1 AlCrNiFeTi高熵合金的名义化学成分(质量分数/%)

Table 1 Nominal chemical compositions of high-entropy alloys (mass fraction/%)

Cr	Ni	Fe	Ti	Al
0.52	0.59	0.56	0.48	Bal

1.2 实验方法

采用 DL-4000D 型电火花沉积设备进行沉积实验,沉积焊枪转速为 2600 r/min。采用氩气保护,流量为 10 L/min,通过大量实验,得出优化工艺参数如表 2 所示。

表2 电火花沉积优化工艺	診数
--------------	----

Table 2	Optimized	parameters	of ESD	processin	ıg
---------	-----------	------------	--------	-----------	----

Deposition voltage/V	Deposited μF	capacitor/ Deposition Hz	frequency/	Electrode speed/ (r•min ⁻¹)	Protection media	Gas flow/($L \cdot min^{-1}$)
160	240	5000		2600	Ar	10

通过 D/max-2200PC 型 X 射线 衍射仪 (λ = 0.154060 nm, Cu 靶 Ka)分析涂层物相。检测参数为: 电压40 kV,工作电流40 mA,扫描速度为4 (°)/min,扫描 范围 20°~100°,扫描步长为0.02°。采用 Quanta FEG 450型场发射扫描电子显微镜(SEM)及其配套的能谱 仪(EDS)进行显微结构分析;通过LSM800型光学显 微镜观察涂层表面形貌;采用HVT-1000a显微硬度计 测量涂层的显微硬度;采用 TRB型往复式摩擦磨损试 验机,对沉积试样和基材进行摩擦磨损测试,在试样 表面上做往复式滑动摩擦,最终得到试样的摩擦因 数。测试条件:室温;相对湿度 20%;摩擦副为GCr15 钢球;频率为6 Hz;振幅为5 mm;时间为10 min;摩擦 载荷为2 N和5 N。

用式(1)^[20]考察涂层的耐磨性:

$$W = \frac{V}{FL} \tag{1}$$

式中:W为磨损率; $V = \Delta m / \rho$ 为磨损体积, Δm 为试样 磨损质量, ρ 为材料密度;F为施加载荷;L为滑动行



程。试样在磨损前后均经丙酮酒精混合溶液超声清洗15 min,然后用精度为0.1 mg的天平称重计算试样的磨损质量。

2 结果与分析

2.1 电极物相分析

图1(a)为AlCrNiFeTi电极的X射线衍射图谱,通 过对图谱分析可知,电极材料以BCC1和BCC2两种简 单体心立方结构的固溶体组成,还有部分化合物。经 过对图谱的分析标定,得知固溶体为无序的BCC1固溶 体在富Al-Ni结构中形成,有序的BCC2固溶体却是形 成于富Fe-Cr的结构中,还有部分Fe₂Ti相化合物^[21]。

图 1(b)为 AlCrNiFeTi高熵合金电极材料的背散 射电子图像(BSEM),从微观组织图像中可以看到,电 极材料的组织形状呈典型的树枝晶,且树枝晶由枝晶 部分(dendrite,DR)和枝晶间部分(interdendrite,ID) 组成。



图 1 AlCrNiFeTi电极的XRD图谱(a)与BSEM图(b) Fig. 1 XRD(a) and BSEM(b) patterns of AlCrNiFeTi electrode

表3为DR和ID处能谱点扫描的元素含量,其中 DR处Al,Ti,Ni元素含量较高,ID处Cr,Fe元素含量 高,所以得知DR处以Al,Ti,Ni元素为主,Cr,Fe元素 则集中于ID处。因Al和Ti元素与Ni元素的混合焓 较负,所以彼此之间结合力较大,易形成固溶体,而Cr 和Fe元素大部分则被集中于其他地方。在合金凝固 过程中,Al,Ti,Ni元素先于Cr,Fe元素形成固溶体, 因为它们的结合能力更强,呈现出树枝状的结构;而

表 3 AICrNiFeTi 合金中各区域的元素含量分布 (原子分数/%)

Table 3Distribution of elemental content in each region ofAlCrNiFeTi (atom fraction/%)

			(,	
Area	Al	Cr	Ni	Fe	Ti
DR	27.2	6.56	33.7	13.1	19.44
ID	14.5	31.3	15.3	23.4	15.5

Cr,Fe元素后来生成固溶体,就分布在枝晶状结构的 外部,构成枝晶间的部分。因此,由于元素的不均匀 分布,导致合金中存在两种不同的区域,一种是以Al, Ti,Ni元素为主的BCC1固溶体,另一种是以Cr,Fe元 素为主的BCC2固溶体,这就解释了XRD图谱中出现 两种体心立方结构固溶体的原因。

2.2 涂层物相与组织结构

图 2 为电火花沉积 AlCrNiFeTi 涂层表面微观形 貌,可以看到涂层由多个沉积点铺展形成,呈明显的 橘皮状形貌,每个沉积点都有明显的轮廓界线;沉积 点边缘以喷溅花样展开,如图 2(a)所示,并且铺展的 沉积点凹凸不平;图 2(b)中沉积点之间的界线明显, 边缘处堆积较高;沉积点之间搭接紧密,部分表面形 貌呈丘陵状,有球状熔滴颗粒,如图 2(c)所示,涂层表 面无明显裂纹等缺陷,呈现出沉积点典型特征形貌。



图 2 电火花沉积 AlCrNiFeTi涂层表面微观形貌 (a)沉积点和喷溅花样;(b)熔滴颗粒;(c)丘陵状 Fig. 2 Electric spark deposition AlCrNiFeTi coating surface microscopic morphology (a)sedimentation site and splatter pattern;(b)molten droplet;(c)hilly

图 3 为 AlCrNiFeTi 涂层 XRD 图 谱,涂层仍以 BCC1和 BCC2两种简单体心立方结构的固溶体组 成,说明涂层中的元素没有发生明显的相变或化合, 而是保持了电极材料中的原有结构。其BCC1固溶 体中主要是Al-Ni结构相,其结构具有高硬度和较好 的耐磨性,故可提高涂层的抗磨损性能^[22]。BCC2固 溶体主要是富 Fe-Cr相,其结构具有良好的耐腐蚀 性和耐高温性,可提高涂层的耐腐蚀和抗氧化性 能^[23]。还有少量的 Fe₂Ti 相化合物,这与电极材料 中的结构类似。涂层与电极的衍射峰所对应的衍射 角基本相同,这表明制备的涂层与电极的相种类大 致相同。

图 4 为涂层的截面形貌与 EDS 面扫描能谱图,从 图中可以看出,亮白区域为涂层,深灰色区域为基材, 涂层厚度约为 59.67 μm,因沉积工艺为优化后的工艺 方案以及沉积前对基材表面进行的油渍和杂质的清 除,所以得到的涂层较均匀致密,涂层与基材之间的 界面清晰可见,没有出现裂纹或孔洞等缺陷。通过对



图 3 AlCrNiFeTi涂层XRD图谱 Fig. 3 XRD pattern of AlCrNiFeTi coating

试样划痕测试曲线分析,如图5所示,AE为声发射电 压,COF为摩擦因数,F。为正向荷载。在载荷40N左 右时声信号开始出现小的波峰,与此同时,摩擦因数 曲线开始突增,说明出现轻微磨损;当载荷增加到46N 时,声信号出现最强波峰,摩擦因数曲线也持续陡增。 有相关文献表明^[24],当临界载荷即结合力满足30N时 就能符合一般服役条件下的滑动磨损,涂层试样结合



图 4 AlCrNiFeTi涂层 SEM 截面形貌与EDS 面扫描 Fig. 4 SEM cross-sectional morphology and EDS surface scan of AlCrNiFeTi coating



图 5 AlCrNiFeTi涂层试样划痕测试曲线 Fig. 5 Scratch test curves of AlCrNiFeTi coated specimen

力超过30N,在一定程度上说明涂层与304不锈钢基 材结合良好,表明涂层与基材之间有良好的结合力和 附着力。且相对于热喷涂^[25]、激光熔覆^[26]、堆焊^[27]等 的涂层截面有着更少的坑洼、气泡和裂缝缺陷。Fe, Cr,Ni,Al等元素的含量在截面图中分布不均匀,Fe和 Cr元素主要集中在基材区域,涂层区域较少;而Ni,Al 等元素主要集中在涂层区域,在基材中偏少,与涂层 截面的线扫描元素分布规律一致。

图 6 为试样从涂层表面到基材的 SEM 截面形貌 及线扫描能谱图,涂层中Fe,Cr,Ni,Al,Ti等元素含量 从涂层表面到基材方向均有明显的变化,这说明涂层 和基材之间存在着元素的相互扩散和混合,而不是简 单的机械结合。截面中Fe,Cr,Mn等元素含量从涂层 至基材呈波动增加的趋势,其中Al,Ni,Ti元素有明显 的扩散。电极材料与基材表面熔化形成熔池,且涂层 和基材中的元素相互发生了扩散,由此可以确定涂层 与基体的结合方式为冶金结合。



图 6 AlCrNiFeTi涂层 SEM 截面形貌(a)与EDS线扫描能谱图(b) Fig. 6 Cross-section SEM image(a) and EDS line scan of AlCrNiFeTi coating(b)

2.3 涂层显微硬度

图 7 为电火花沉积涂层截面的显微硬度分布图, 由图可知,涂层到基材的硬度呈阶梯式下降,涂层区 为最高硬度区、熔合区为硬度过渡区、基材区为硬度 最低区域。涂层区域曲线平滑,硬度值分别为587.3, 583.5,572.7,550.1HV_{0.2},变异系数为0.025,相较于 其他合金硬度值相对波动程度较小^[28-30],稳定性较高。



说明涂层的质量较高,涂层的制备工艺较为稳定,涂 层的固化程度较高。在第4个硬度值与第5个硬度值 之间,曲线呈明显的下跌趋势,说明涂层与基体的熔 合界面在其之间,约为2~3μm,由于电极和基体材料 间元素的扩散渗透,涂层的成分在界面区域发生了微 观稀释现象^[29]。从涂层表面到基体,电极元素含量和 硬度都逐渐降低。靠近涂层表面有最大硬度值 (587.3HV_{0.2}),约为基材304不锈钢基材的2.45倍,远大 于基材的硬度。涂层表面平均显微硬度为584.8HV_{0.2}, 远高于 304不锈钢基材(239.5HV_{0.2})。涂层中的Cr, Fe等元素能够紧密结合,并产生晶格畸变,增加涂层 的强度。同时,Ti原子的半径比其他原子大得多,会 导致更大程度的晶格畸变,形成固溶强化效应,进一 步提高涂层的硬度。

2.4 涂层摩擦磨损性能

为了了解涂层在低载荷下的耐磨损性能,对涂层 和基体分别进行了摩擦磨损测试。图8(a)为304基材 与AlCrNiFeTi HEA 涂层在2N和5N载荷下的实时 动态摩擦因数与摩擦时间的关系曲线图。涂层的摩 擦因数曲线分为3个阶段,即上升阶段、磨合阶段以及 稳定阶段。上升阶段中,涂层表面的微小凸起和磨屑 的堆积导致了摩擦因数的升高。同时,摩擦因数在 200 s之前还出现了较大的峰值波动。磨合阶段中,涂 层表面凸起被磨掉,磨屑部分脱离,摩擦因数下降并 趋于稳定。稳定阶段中,涂层与GCr15小球有更多的 面接触,摩擦因数浮动逐渐稳定。涂层和基体试样的 摩擦因数分别逐渐稳定在0.54(2 N),0.47(5 N)和 0.63(2 N),0.59(5 N)左右。涂层的摩擦因数始终低 于基材的摩擦因数。另外,涂层的波动范围相对较 小,这意味着涂层有一个相对稳定的摩擦阻力。相 反,基体的摩擦因数的波动范围很大。图8(b)为基材 和涂层在2 N和5 N载荷下的平均摩擦因数,载荷为2 N时,基材与涂层试样的平均摩擦因数分别为0.595 和0.496,而当摩擦载荷增加至5N时,其平均摩擦因 数分别为0.570和0.446,可以看出在同一载荷下,涂 层的平均摩擦因数逐渐降低,基材的平均摩擦因数均 高于涂层,说明涂层比基材有更好的耐磨性,而且传 统的电镀硬Cr涂层的摩擦因数为0.65~0.73^[31]、超音 速火焰喷涂Ni-CeO2复合涂层在CeO2含量为1% 时,复合涂层摩擦因数最小,平均摩擦因数也有 0.56^[25],电火花沉积制备的Ti6Al4V涂层摩擦因数 为0.6^[32],相较于这些传统的涂层,AlCrNiFeTi高熵 合金涂层具有更低的摩擦因数。综上结果表明,Al-CrNiFeTi高熵合金涂层具有较低且稳定的摩擦因 数,表现出较好的耐磨损性能。





表4为基材表面和电火花沉积涂层在2N和5N 载荷下磨损后的磨损体积以及经计算得出的磨损率。 当载荷为2N时,基材的磨损体积和磨损率分别为 4.8235×10⁻² mm³和3.349×10⁻³ mm³/(N·m),涂层 试样的磨损体积和磨损率均小于基材。摩擦载荷从 2N增至5N时,发现磨损体积增大,但磨损率减小, 基材的磨损体积和磨损率分别为6.0875×10⁻² mm³ 和1.691×10⁻³ mm³/(N·m),涂层的磨损体积和磨损率 分别为4.3681×10⁻² mm³和1.213×10⁻³ mm³/(N·m), 其磨损率较基材降低28.3%。随着载荷增大,基材的 磨损损失增加,涂层磨损损失幅度降低。

图 9 为 304 不锈钢基材与涂层试样在 2 N 和 5 N 载荷下的磨痕三维形貌图。由图可知,涂层试样在 2 N载荷下的磨痕较为平坦,没有明显的深度变化,而且 磨痕宽度较小;在 5 N 载荷下的磨痕也只有部分区域 较深,总体深度仍然较浅。相比之下,基材在 2 N 和 5 N 载荷下的磨痕都较深,而且磨痕宽度较大。这说 明涂层试样在不同载荷下都表现出了比基材更好的

表 4 304 基材与 AlCrNiFeTi 涂层试样的磨损数据

Table 4Wear data of 304 substrate andAlCrNiFeTi coated specimens

Specimen	Load/N	Wear volume/ $10^{-2}\mathrm{mm^3}$	Wear rate/ $(10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
304 substrate	2	4.8235	3.349
	5	6.0875	1.691
AlCrNiFeTi coating	2	3.3527	2.377
	5	4.3681	1.213

耐磨性。

图 10为涂层在 2 N 和 5 N 法向载荷下的低倍磨痕 SEM 图。由图可知,涂层在 5 N 载荷下的磨痕宽度明 显大于 2 N 载荷下的磨痕宽度,说明载荷增大会加剧 涂层的磨损。

图 11 和图 12 分别为图 10(a),(b)磨痕面的面扫 描图。通过能谱分析可以发现,在磨痕处 Al元素和 Ni 元素的含量明显减少,表明这两种元素被磨掉了。而



图 9 304基材(a)和AlCrNiFeTi涂层(b)在2N(1)和5N(2)载荷下的磨痕三维图 Fig. 9 Three-dimensional view of abrasion marks on 304 substrate(a) and AlCrNiFeTi coating(b) under load of 2N(1) and 5N(2)





且,在5N载荷下,Al元素和Ni元素的减少更加显著, 表明磨损更加严重。同时,也可以看到在磨痕处有O 元素出现,这表明涂层在摩擦磨损过程中发生了氧化 现象^[33]。

图 13和图 14为涂层试样在2N和5N法向载荷下 的高倍磨痕 SEM 图。从图中可以看出,当电火花沉积 涂层在低载荷下进行摩擦磨损测试时,磨痕处都出现 了大量的磨屑、犁皱和轻微的犁沟。这主要有两个原 因:一是由于涂层表面存在部分凸起,这些凸起在摩擦 过程中被率先磨掉,形成磨屑颗粒。如图 13(a)所示, 一部分磨屑颗粒被累积到磨痕边缘,另一部分则附着 在磨损接触面上,随着摩擦球的往复运动,在法向载荷 的作用下,在磨损表面形成犁沟。二是由于摩擦磨损 过程中有氧化膜产生,氧化膜的脆性较大,容易破碎或 剥落。如图 11所示,对磨痕面经过能谱分析得知Fe元 素含量高并且有O元素,说明有氧化膜的存在。剥落 的氧化膜一部分成为磨屑,另一部分则成为磨粒,在摩 擦球的运动下产生磨粒磨损的效果。因此,在2N的低载荷下摩擦,其磨损形式为氧化磨损和轻微磨粒 磨损。

当增加法向载荷至5N时,与2N的低载荷相比, 此时磨痕处的磨屑明显减少,但磨屑颗粒的磨损作用 却更加强烈,导致犁沟现象更加严重。如图14(a)所 示,磨损表面上出现了大量的深度增加、数量增多的 犁沟以及自由颗粒和黏着层。这是因为随着载荷增 加,附着在摩擦面上的磨屑颗粒和部分自由颗粒会被 更深地压入涂层中,随着摩擦球的往复运动,使涂层 表面产生塑性变形,形成较深较大的犁沟。此时,磨 损形式主要为磨粒磨损^[34]。同时,由于载荷增大,涂 层表面的微小凸起会更快地被磨掉或发生塑性变形, 而且摩擦过程中产生高温,使涂层表面更容易与摩擦 球发生粘黏。在持续的往复摩擦运动下,在涂层磨痕 处形成部分黏着层,如图14(b)所示。此时,磨损形式 也包括了黏着磨损。



图 11 2 N 载荷下磨痕面扫描图 Fig. 11 Scan of abrasion surface under 2 N load



图 12 5 N 载荷下磨痕面扫描图 Fig. 12 Scan of abrasion surface under 5 N load



图 13 2 N 载荷下涂层磨损后的高倍 SEM 磨痕形貌 (a)磨屑;(b)犁沟 Fig. 13 High magnification abrasion SEM images of the coating after wear under 2 N load (a)abrasive chips;(b)plow wrinkle



图 14 5 N 载荷下涂层磨损后的高倍 SEM 磨痕形貌 (a)自由颗粒;(b)黏着层 Fig. 14 High magnification abrasion SEM images of the coating after wear under 5 N load

(a) free particle; (b) adhesive layer

3 结论

(1)涂层由沉积点堆叠铺展形成,呈橘皮状形貌, 沉积点以喷溅花样展开,涂层截面形貌无明显缺陷, 涂层较均匀,涂层与基材之间呈冶金结合,厚度约为 59.67 μm。

(2)电极和涂层均以BCC1和BCC2简单固溶体 为主,还有少量Fe₂Ti相化合物,无序BCC1固溶体在 富Al-Ni结构中形成,有序BCC2固溶体形成于富Fe-Cr结构中。电极材料微观组织呈典型的树枝晶,枝晶 部分以Al,Ti,Ni元素为主,Cr,Fe元素则集中于枝晶 间部分。

(3)涂层到基材的硬度呈阶梯式下降,靠近涂层 表面最大硬度值为587.3HV_{0.2}。涂层表面平均硬度 值远高于304不锈钢基材达到584.8HV_{0.2},且硬度值 波动较小。

(4)对 304 基体和 AlCrNiFeTi涂层分别进行 2 N 与 5 N载荷的摩擦磨损测试,在同种载荷下,涂层试样 的磨损体积小于 304 不锈钢基材,磨损率也呈现如此 规律。当摩擦载荷增加至 5 N时,磨损体积有所增大, 但磨损率却减小,此时涂层最小磨损率 1.213×10⁻³ mm³/(N·m)比基材降低 28.3%。在 2 N载荷下,其磨 损形式为氧化磨损和轻微磨粒磨损;当载荷为 5 N时, 其磨损形式主要为磨粒磨损和黏着磨损。

参考文献

- GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys
 [J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4: 515-534.
- [2] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Adv Eng Mater, 2004, 6 (5) : 299-303.
- [3] 田浩亮,张晓敏,金国,等. 电火花沉积高熵合金涂层的研究现

状与展望[J]. 材料导报, 2021, 35(增刊1): 342-346.

TIAN H L, ZHANG X M, JIN G, et al. Research status and prospect of high entropy alloy coating prepared by electrospark deposition[J]. Materials Reports, 2021, 35(Suppl 1): 342-346.

- [4] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. Acta Mater, 2017, 122: 448-511.
- [5] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys [J]. European Journal of Control, 2006, 31: 633-648.
- [6] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及 性能研究进展[J]. 航空材料学报, 2022, 42(6): 33-47.
 WUJX, LIPY, DONGHF, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(6): 33-47.
- [7] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.
- [8] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. Mater Res Lett, 2014, 2(3): 107-123.
- [9] WANG X Z, WANG Y F, HUANG Z B, et al. Tribocorrosion behavior of CoCrNi medium entropy alloy in simulated seawater [J]. Metals, 2022, 12(3): 401.
- [10] 姜明明,孙树峰,王津,等.激光熔覆制备高熵合金涂层耐磨性研究进展[J].材料工程,2022,50(3):18-32.
 JIANG M M, SUN S F, WANG J, et al. Research progress in wear resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding [J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 18-32.
- [11] XIAO Y, ZOU Y, MA H, et al. Nanostructured NbMoTaW high entropy alloy thin films: high strength and enhanced fracture toughness[J]. Scr Mater, 2019, 168: 51-55.
- [12] 赵小凤,崔洪芝,姜迪,等.激光熔覆(CrFeNiAl)_{100-x}Mo_x高熵 合金涂层的组织及耐磨耐蚀性能[J].复合材料学报,2023,40 (11):6311-6323.
 ZHAO X F, CUI H Z, JIANG D, et al. Microstructure, wear and corrosion resistance of (CrFeNiAl)_{100-x}Mo_x high-entropy al-

and corrosion resistance of (CFF eNIAT) $_{100-x}$ Mox mign-entropy arloy coatings by laser cladding [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(11);6311-6323.

- [13] LIU N, ZHOU L, LIU L X, et al. Optimizing 304 stainless steel surface performance with CoCrFeMoNi high-entropy alloy coating via gas tungsten arc cladding[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, 32(20): 9114-9120.
- [14] XIAO J K, WU Y Q, CHEN J, et al. Microstructure and tribological properties of plasma sprayed FeCoNiCrSiAl_x high entropy alloy coatings[J]. Wear, 2020, 448/449:203209.
- [15] XING Q W, WANG H J, CHEN M B, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of NbTiAlSiZrN_x high-entropy films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Entropy, 2019, 21(4): 396.
- [16] HE Y L, WANG Y F, SI S S, et al. Microstructure of electrospark deposition Zr-based amorphous coating on ZL101[J]. Surface Technology, 2018, 47(7): 236-240.
- [17] 王彦芳, 闫晗, 李娟, 等. 电火花沉积 FeCoCrNiCu 高熵合金涂 层的组织结构与耐蚀性[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 144-149.
 WANG YF, YAN H, LI J, et al. Microstructure and corrosion resistance of FeCoCrNiCu high-entropy alloy coating prepared by electro-spark deposition[J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 144-149.
- [18] RUKANSKIS M. Control of metal surface mechanical and tribological characteristics using cost effective electro-spark deposition
 [J]. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2019, 55(5): 607-619.
- [19] LI Q L, ZHAO S, BAO X P, et al. Effects of AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy on microstructure and mechanical properties of pure aluminum [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 52: 1-11.
- [20] 吴昊,陈刚,唐啸天,等. Cu含量对CoCrFeNiMnAlCu_x高熵合 金微观组织及性能的影响[J]. 有色金属工程, 2022, 12(7): 1-10.

WU H, CHEN G, TANG X T, et al. Effect of Cu content on the microstructure and properties of CoCrFeNiMnAlCu_x highentropy alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(7): 1-10.

- [21] 朱程. 电火花沉积制备 AlCrNiFeTi 高熵合金涂层摩擦磨损性 能研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2023.
 ZHU C. Study on the friction and wear properties of AlCrNiFeTi high entropy alloy coatings prepared by electrospark deposition
 [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [22] 杨尚京,王伟丽,魏炳波.深过冷液态 Al-Ni 合金中枝晶与共晶 生长机理[J].物理学报,2015,64(5):341-350.
 YANG S J, WANG W L, WEI B B. Growth mechanisms of dendrites and eutectics within undercooled liquid Al-Ni alloys[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(5):341-350.
- [23] 郑辉庭. CoCrFeNi系高熵合金定向凝固组织演变及力学性能
 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
 ZHENG H T. Microstructure evolution and mechanical properties of CoCrFeNi-based high entropy alloy prepared by directional solidification[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [24] HOGMARK S, JACOBSON S, LARSSON M. Design and evaluation of tribological coatings[J]. Wear, 2000, 246(1/2): 20-33.
- [25] 刘思思,杨正航,武云文,等.超音速火焰喷涂Ni-CeO2复合涂

层的数值模拟及耐磨耐腐蚀性能[J].中国表面工程,2023,36(3):180-192.

LIU S S, YANG Z H, WU Y W, et al. Numerical simulation and abrasion and corrosion resistance properties of HVOF Ni-CeO₂ composite coatings[J]. China Surface Engineering, 2023, 36(3): 180-192.

- [26] WANG J, MENG H, YU H, et al. Surface hardening of Febased alloy powders by Nd: YAG laser cladding followed by electrospark deposition with WC-Co cemented carbide[J]. Rare Metals, 2010, 29(4): 380-384.
- [27] CHEN B Y, GAO P H, ZHANG B, et al. Wear properties of iron-based alloy coatings prepared by plasma transfer arc cladding[J]. Coatings, 2022, 12(2):243.
- [28] 王建升,孟惠民,樊自栓,等. 铸钢轧辊电火花沉积YG8涂层的组织结构和性能[J]. 北京科技大学学报,2009,31(9): 1152-1156.
 WANG J S, MENG H M, FAN Z S, et al. Microstructure and properties of the YG8 ESD coating on a cast steel roll[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31 (9): 1152-1156.
- [29] 周永权,谭业发,徐婷,等. 钴基合金 Stelite3 电火花强化层摩 擦学性能研究[J]. 金属热处理, 2011, 36(2): 51-55.
 ZHOUYQ, TANYF, XUT, et al. Tribological properties of Co-base alloy Stelite3 strengthened coating by electro spark deposition[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(2): 51-55.
- [30] WANG W Q, DU M, ZHANG X G, et al. Preparation and properties of Mo coating on H13 steel by electro spark deposition process[J]. Materials, 2021, 14(13): 3700.
- [31] 郭策安,赵宗科,赵爽,等. 电火花沉积 AlCoCrFeNi高熵合金
 涂层的高速摩擦磨损性能[J]. 材料导报,2019,33(9):1462-1465.
 GUO C A, ZHAO Z K, ZHAO S, et al. High-speed friction

and wear performance of electrospark deposited AlCoCrFeNi high-entropy alloy coating[J]. Materials Reports, 2019, 33(9): 1462-1465.

- [32] WANG W F, HAN C. Microstructure and wear resistance of Ti6Al4V coating fabricated by electro-spark deposition[J]. Metals, 2019, 9(1): 23.
- [33] TRI D V, BACH T, A. KIET T, et al. Effects of oxidation on friction and wear properties of eutectic high-entropy alloy Al-CoCrFeNi_{2.1}[J]. Tribology International, 2021, 160: 107017.
- [34] 朱正兴,刘秀波,刘一帆,等.激光熔覆FeCoCrNi系高熵合金涂 层的组织及高温摩擦学性能[J].材料工程,2023,51(3):78-88.
 ZHU Z X, LIU X B, LIU Y F, et al. Microstructure and high temperature tribological properties of laser cladding FeCoCrNibased high-entropy alloy coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(3):78-88.

收稿日期:2023-07-11;修订日期:2023-08-30

通讯作者:张建斌(1972—),男,副教授,博士,主要研究方向为表面改性与 修复再制造,联系地址:甘肃省兰州市兰州理工大学省部共建有色金属先进 加工与再利用国家重点实验室(730050),E-mail:jbzhangjb@hotmail.com

(本文责编:齐书涵)

引用格式:梅玲,牛红康,丁双东,等.高熵型MnCuNiFeZn阻尼合金的高温阻尼行为与相变特征[J].材料工程,2024,52(1): 193-199.

MEI Ling, NIU Hongkang, DING Shuangdong, et al. High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn damping alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):193-199.

高熵型 MnCuNiFeZn 阻尼合金的 高温阻尼行为与相变特征

High temperature damping behavior and phase transition characteristics of high-entropy MnCuNiFeZn damping alloy

> 梅 玲¹,牛红康¹,丁双东²,田青超^{1*} (1上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海200444;2南通东凯精密科技有限公司,江苏南通226534) MEI Ling¹,NIU Hongkang¹,DING Shuangdong²,TIAN Qingchao^{1*} (1 State Key Laboratory of Advanced Special Steel,Shanghai University, Shanghai 200444,China;2 Nantong Dongkai Precision Technology Co.,Ltd.,Nantong 226534,Jiangsu,China)

摘要:制备了新型MnCuNiFeZn高熵阻尼合金,利用X射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜、动态热机械分析仪(DMA)与热膨胀仪等研究其微观组织、阻尼特性以及相变特征。研究表明,在固溶以及不同时效工艺下,MnCuNiFeZn合金均为单一母相,合金晶粒大小均匀,呈现出高位错密度特征。随着时效时间的延长,合金常温下发生磁性转变,但常温段的内耗值很低;在673K以上的高温域,MnCuNiFeZn合金因相变使得内耗值急剧提高。

关键词:Mn基高熵合金;内耗;相变;高温阻尼性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000599

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0193-07

Abstract: A new MnCuNiFeZn high entropy damping alloy was prepared. The microstructure, damping properties and phase transition characteristics of the alloy were studied by X-ray diffractometer, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, dynamic thermomechanical analyzer (DMA) and thermal dilatometer. The results show that the MnCuNiFeZn alloy is a single parent phase with uniform grain size and high fault density under solid solution and different aging processes. It is found that the magnetic transformation of the alloy occurs at room temperature with the extension of aging time, but the internal friction value at room temperature is very low. However, the internal friction value of MnCuNiFeZn alloy increases sharply in the high-temperature domain above 673 K due to the phase transformation.

Key words: Mn-based high-entropy alloy; internal friction; phase transformation; high temperature damping property

作为界面型阻尼材料, Mn铜基阻尼合金的阻尼 能力主要来源于界面运动,包括{101}孪晶界和fcc-fct 马氏体相变过程的相界面运动^[1-3]。孪晶弛豫内耗峰 出现在220 K附近, 而马氏体相变内耗在360 K附近有 最大值^[4-6]。

高熵合金由于具有优异的强度、延展性、韧性以及良好的热稳定性^[7-9]而得到广泛的关注,根据

Boltzmann假设中熵与系统之间的关系,对于包含*n*种元素的固溶体合金而言,其混合熵为^[10]:

$$\Delta S_{\rm mix} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i \tag{1}$$

式中:R=8.314 J/(K·mol); c_i 为元素 i的摩尔分数, $\sum_{i=1}^{n} c_i = 1$ 。对某一合金体系而言,在给定的温度下,高 混合熵会降低体系自由能,加强元素间的互溶,阻碍 金属间化合物的产生,提高体系稳定性。

关于高熵合金的动态力学分析(DMA)的研究发 现,高熵合金晶体中的缺陷如空位、间隙原子、孪晶、 位错、界面会带来合金内耗的提高^[11-13]。如 Sun 等^[11] 对AlCrTiV_x不同混合熵合金的研究发现,混合熵的提 高会增加原子混乱度,导致缺陷对称性的降低,并增 加了高温弛豫概率,增强了耦合效应;另一方面,高混 合熵带来的局部晶格的大畸变增加了局部滑移阻力 并改变了位错的滑移模式,导致了与位错相关的弛豫 行为,最终使合金在高温下产生弛豫行为,导致其高 温内耗值大幅提高。Ma等^[12]研究发现,Al_xCoCrFeNi 高熵合金中也存在着高温内耗峰,并发现提高合金的 混合熵可以提高合金的有序程度,随着温度升高,在 合金中出现了峰位和高度与频率无关的内耗峰。Lei 等^[13]在(Ta_{0.5}Nb_{0.5}HfZrTi)₉₈O₂和(Ta_{0.5}Nb_{0.5}HfZrTi)₉₈N₂ 高熵合金的随温度变化的内耗谱中观察到由间隙原 子O/N引起的内耗峰,此类材料在600~800℃的宽温 度范围内表现出高阻尼。

阻尼能力的高低决定其服役温度范围,对阻尼合 金添加不同元素进行合金化或者采取适当的热处理 工艺可以调整阻尼合金的服役温度范围^[14-18]。Li等^[19] 通过在M2052阻尼合金中加入2%(质量分数,下同) Zn元素,在保持合金母相为面心立方(face centered cubic,fcc)的情况下提高合金的阻尼性能,在298~345K 温度范围内具有良好阻尼性能。研究发现,在fcc合金 中,随着合金混合熵的增加^[20-21],晶格畸变以及原子排 列方式使得位错更容易在高温下滑移,使合金在高温 下拥有优异塑性和强度。同时,研究发现高熵锰基阻 尼合金具有优良的力学性能^[22]。

传统的减振降噪方式有系统阻尼与结构阻尼,包 括吸声、隔声处理,振动的隔离以及阻尼减振等,但是 这种方式导致整套系统比较繁琐及笨重,并且在高温 状态下有时没有解决办法。然而,关于高熵型阻尼合 金高温下阻尼机制的研究鲜有报道。对于高熵型阻 尼合金作为结构功能一体化材料的应用,其高温阻尼 行为与相变特征的研究非常重要。本工作以研究高 熵型 MnCuNiFeZn 阻尼合金为例,利用 X 射线衍射 仪、扫描电镜、透射电流、动态热机械分析仪(DMA)与 热膨胀仪等研究其微观组织、阻尼特性以及相变特征。

1 实验材料与方法

实验所用的锰基合金以锰(99.9%)、铜(99.9%)、 镍(99.9%)、锌(99.9%)和工业纯铁为原料,使用 50 kg 真空感应炉,在氩气气氛中熔炼制备组分为 Mn-19%Cu-6%Ni-5%Fe-4%Zn(原子分数)的铸锭, 由式(1)可以得出,其混合熵为8.62 J/(K·mol)。比 现有M2052合金(混合熵为6.48 J/(K·mol))高33%。 将制备的铸锭原料进行锻造并轧制成20 mm厚的板 材,然后切割成20 mm×50 mm×200 mm的块状样 品,将合金放入电阻炉中进行固溶(SS)与时效处理, 根据Mn-Cu与Mn-Zn相图确定固溶工艺为1173 K保 温1h后水淬使得合金均质化。时效处理的工艺为 708 K下分别保温1,2,4,6 h后空冷。

使用 D8 Discover X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对试样进行物相分析, XRD所用的靶材为 Cu靶,实验的扫描速率为2(°)/min,管电压为40 kV, 电流为40 mA。使用 Smart Lab X 射线衍射仪进行高 温下的物相分析,实验时无气体保护,物相分析的扫 描速度为10(°)/min,采用细聚焦的9 kW 转靶 X 射线 发生器。

使用热膨胀仪(DIL 402 Expedis)测定合金线性 热膨胀系数(CTE)。采用IM4000离子研磨系统制备 EBSD样品, EBSD测试电压 30 kV, 步长为 1.56 µm, 使用安装有电子背散射衍射(electron backscattering diffraction, EBSD)系统的JSM-7001F场发射枪扫描 电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察 样品组织,所得数据运用 OIM Analysis 软件进行分 析。使用离子减薄仪(PIPS 695)对样品进行减薄,制 备透射电镜试样,并采用场发射透射电子显微镜 (TALOS F200X)观察合金内部微观结构,并进行选 区电子衍射分析。实验使用Q800型动态热机械分析 仪(dynamic mechanical analysis, DMA)与中国科学院 固体物理研究所开发的多功能内耗仪测试合金内耗 (internal friction, IF)随温度的变化情况。样品尺寸为 1 mm×10 mm×55 mm,动态热机械分析仪实验参数 如下:三点弯曲模式、应变振幅5×10⁻⁵、升温速率 5 K/min。多功能内耗仪实验参数如下:受迫振动模 式,应变振幅为5×10⁻⁵,加热速率为5K/min。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 MnCuNiFeZn 合金在室温下不同状态的 XRD图谱,不同时效工艺下合金均为单一γ相,可以 看出时效处理对 MnCuNiFeZn 合金相的影响很小。 这是由于在常温下,合金元素的添加提高了混合熵, 而高熵效应能够降低合金的自由能,提高合金的稳定 性,合金中各个元素充分互溶,所以合金并未发生调



图 1 室温下 MnCuNiFeZn 合金 XRD 谱图 Fig. 1 XRD profiles of MnCuNiFeZn alloy at room temperature

幅分解形成富锰区而生成γ'相。

2.2 微观组织

图 2 为合金固溶态 EBSD 晶粒分布及反极图。从 图中可以看出合金晶粒分布较为均匀,平均晶粒大小 为79.7 μm,从反极图中可以看出合金无择优取向。

对固溶处理后的 MnCuNiFeZn 合金进行透射电 子显微观察,结果如图3所示,呈现出高位错密度特 征。这是因为锌原子的原子尺寸比其他原子大,使得 合金晶格畸变程度变大,进而使合金位错密度增加^[23]。样品的明场图像(bright field,BF)显示,样品 中存在贯穿整个基体的细长的丝状位错滑移条带(见 图 3(a),(b)),同时样品中还出现了锰元素与铜元素 的纳米级偏析(见图 3(c)),这与固溶处理后的 M2052 合金相同^[24]。为了区分同一样品中不同区域的组成 相,分别对图中的圆圈区域进行了选区电子衍射表征 (selected area electron diffraction,SAED),由 SAED 图 可知这些区域的物相均为γ相,这与 XRD 相结构分析 结果对应。

2.3 时效工艺对合金相变行为的影响

图4为不同时效时间MnCuNiFeZn合金在不同频 率下的动态力学图谱及dE/dT随温度变化曲线图。 可见即使在时效6h后,常温段的内耗亦无明显变化, 这是由于合金锰含量低,常温下无马氏体相变,所以 均未产生相变内耗峰。将模量对温度求导后得到图4 (f),发现时效1,2h时导数变化不大,在4h时出现明 显峰值,说明常温下发生磁性转变,随着时效时间的 延长,奈尔温度(T_N)呈上升趋势。



图 2 EBSD 晶粒图和反极图 Fig. 2 EBSD grain maps and inverse pole figure



图 3 MnCuNiFeZn 合金的选区电子衍射图谱 (a)高密度位错;(b)位错滑移条带;(c)偏析组织 Fig. 3 Selected area electron diffraction image of MnCuNiFeZn alloys (a)high density dislocation;(b)dislocation slip band;(c)segregation microstructure

反铁磁转变能够诱导合金中的面心立方基体发 生马氏体相变,从而产生马氏体相变诱导产生的孪 品,此外反铁磁转变也能够直接在面心立方母相中诱 导产生孪晶^[14]。由于马氏体相变温度与锰含量成正



图 4 不同时效时间 MnCuNiFeZn 合金在不同频率下的动态力学图谱 (a)固溶态;(b)~(e)时效1,2,4,6h;(f)dE/dT随温度变化曲线图 Fig. 4 Dynamic mechanical spectra of MnCuNiFeZn alloy for different aging time (a)solid solution; aging for 1,2,4,6 h(b)-(e);(f)dE/dT dependence of temperature

比,所以MnCu合金在固溶处理后常温下会发生马氏体相变^[25];而随着锰含量变低,MnCuNiFeZn合金不仅未发生马氏体相变,且由于晶格畸变引入的内应力场严重阻碍了孪晶的运动,所以常温内耗值很低,在0.0015左右;随着温度增加内耗值不断提高,尤其是至673K后内耗值急剧上升至0.012,这使得合金在高温下具有工程应用价值。内耗的升高可能是由于锌元素的加入导致高温时产生了更多的界面,使得合金的阻尼性能提高^[25]。

由图 5给出时效 4 h 合金使用扭摆仪得到的内耗与 相对弹性模量图谱,改变测试方法后发现,合金依然从 650 K 开始内耗值 Q⁻¹随温度提高而提升,并在 880 K 时出现一个内耗峰,这两种测试方法所得内耗曲线与 热膨胀曲线相符合,这说明此处内耗峰与反铁磁转变



dependence of temperature

相关。880 K 后随温度升高,弹性模量大幅下降,内耗 大幅提升,这可能与合金软化有关,其内耗变化与 Al-CrTiV 等其他高熵合金类似。可见内耗曲线在低温 至 600 K 温度段的变化趋势和 DMA 测定结果基本一 致,在 673 K,0.1 Hz 频率下达 0.012, 而在 1073 K 后 合金的内耗值急剧提高,在 0.1 Hz 及 10 Hz 频率下 分别高达 0.235 与 0.092。MnCuNiFeZn 添加较多的 合金元素导致的晶格畸变引入了较大的内应力,阻碍了 孪晶的运动,所以内耗值较低。而在温度高于 600 K 后, MnCuNiFeZn 合金的内耗值不断提高,在 1073 K 后 合 金的内耗值急剧提高至 0.092~0.235, 具有显著的工 业应用价值。

2.4 相变分析

MnCuNiFeZn合金为面心立方 fcc相^[22],由于合金 中熵对总自由能的贡献,高熵合金在高温下比化合物 更稳定,所以在高温下合金互溶性更显著。图6为锰 铜二元合金相图^[1],可以看出锰铜合金在平衡状态下 由高温到低温会产生四种相,分别为δ-Mn,γ-Mn, β-Mn 以及 α-Mn。其中 γ-Mn 为面心立方相, α-Mn 与δ-Mn为体心立方相,β-Mn为简单立方相(simple cubic, SC)^[26]。从相图可知,锰铜基合金在热处理时需 先在1073~1273 K进行固溶处理与水淬,保证合金为 γ-Mn单相;相图右下角实线与虚线中间的区域为亚 稳混溶区,由于吉布斯自由能在此温度区间内存在两 个极小值,合金处于亚稳态,在此温度区间进行时效 处理,会通过调幅分解(spinodal decomposition)产生 上坡扩散,形成纳米级富锰和富铜区域,继而生成γ'-Mn 面心四方相 (face centered tetragonal, fct),并发生马 氏体相变[27-29]。

图 7 为 MnCuNiFeZn 合金的高温 XRD 图谱,可见 合金在 673 K时产生了β-Mn简单立方相的新峰,这与 文献[30] Mn-Zn 相图中β-Mn 的存在位置相符。此 外,由于实验没有保护气氛,合金在高温下生成了较 多的氧化物,且随温度升高至 873 K,(111)γ,(202)γ与 (311)γ峰逐渐消失。



图 7 MnCuNiFeZn合金的高温 XRD 图谱(图中的虚线 对应室温时γ-Mn特征峰的位置)

Fig. 7 XRD prefiles at high temperature of MnCuNiFeZn alloy (the dashed line corresponds to the positions of γ -Mn characteristic diffraction peak)

图 8 所示为 MnCuNiFeZn 合金的热膨胀图,图 8 (a)为热膨胀曲线,其中 dL/L_0 为热膨胀率,图 8(b)为 热膨胀系数(α)曲线。可以看出,MnCuNiFeZn 合金在 600~1000 K的热膨胀系数发生了变化,由此可证明 合金在温度提高后发生了相变,与高温 XRD 图谱对 应,说明 600 K时内耗值的突变是由 γ -Mn $\rightarrow \beta$ -Mn 的 相变引起的。



3 结论

(1)在固溶以及不同时效工艺下,MnCuNiFeZn合 金均为单一γ相,合金晶粒分布均匀,平均晶粒大小为 79.7 μm,无明显择优取向,合金微观组织呈现出高位 错密度特征。

(2)随着时效时间的延长,常温下发生磁性转变, $T_{\rm N}$ 呈上升趋势。合金常温段的内耗值很低,在0.0015 左右,升温至673 K,在0.1 Hz频率下达0.012,在1073 K后合金的内耗值急剧提高,在0.1 Hz和10 Hz频率 下分别高达0.235和0.092。

(3) MnCuNiFeZn 合金在 600~1000 K的热膨胀
 系数发生了变化,合金在 673 K时产生了β-Mn新相,
 673 K后内耗值的突变是由γ-Mn→β-Mn的相变引
 起的。

参考文献

- VITEK J M, WARLIMONT H. On a metastable miscibility gap in γ-Mn-Cu alloys and the origin of their high damping capacity [J]. Metal Science, 1976, 10(1): 7-13.
- [2] ZHANG S, GUO X P, TANG Y, et al. Microstructure and properties of Mn-Cu-based damping alloys prepared by ball milling and hot-press sintering [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28(5): 2641-2648.
- YAN J Z, LI N, F X, et al. Effect of pre-deformation and subsequent aging on the damping capacity of Mn-20at. % Cu-5at. % Ni-2at. % Fe alloy [J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17 (9): 1332-1337.
- [4] 谢存毅,文亦汀,朱贤方. 铸态 Mn-Cu 合金的马氏体相变内耗的研究[J]. 金属学报,1988,24(2):71-75.
 XIE C Y, WEN Y T, ZHU X F. Study on internal friction of martensitic transformation of as-cast Mn-Cu alloy [J] Acta Metallurgica Sinica, 1988, 24(2):71-75.
- [5] YIN F X, NAGAI K, WATANABE K, et al. The damping behavior of Ni added MnCu damping alloys [J]. Materials Transactions, 2003, 44(9): 1671-1674.
- [6] 殷福星. 实用 M2052 合金阻尼行为表征[J]. 金属学报, 2003, 39(11): 1139-1144.
 YIN F X. Characterization of damping behavior of applied M2052 alloy [J]. Acta Metallica Sinica, 2003, 39(11): 1139-1144.
- [7] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展
 [J]. 材料工程, 2022, 50(3): 33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys [J].
 Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 33-42.
- [8] 张昊, 吴昊, 唐啸天, 等. 微量W元素的添加对CoCrFeNiMnAl高 熵合金的组织与性能的影响[J]. 材料工程,2022,50(3): 50-59. ZHANG H, WU H, TANG X T, et al. Effect of microscale W elements on microstructure and properties of CoCrFeNiMnAl high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering,2022, 50(3):

50-59.

- [9] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及性能研究进展[J]. 航空材料学报, 2022, 42(6): 33-47.
 WUJX, LIPY, DONGHF, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(6): 33-47.
- [10] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [11] SUN M, LIU X, JIANG W, et al. Grain boundary relaxation behavior and phase stability of $AlCrTiV_x$ (x = 0, 0.5 and 1) high-entropy alloys[J]. Scripta Materialia, 2021, 204: 114144.
- [12] MA S G, LIAW P K, GAO M C, et al. Damping behavior of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys by a dynamic mechanical analyzer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 604: 331-339.
- [13] LEI Z, WU Y, HE J, et al. Snoek-type damping performance in strong and ductile high-entropy alloys [J]. Science Advances, 2020, 6(25): 7802.
- [14] ZHANG S B, TIAN Q C. Parent-phase twinning induced ultrahigh damping capacity of Mn-20Cu-5Ni-2Fe alloy under directional solidification process [J]. Intermetallics, 2021, 138: 107343.
- [15] ZHANG S, TIAN Q, QI Y, et al. Tuning ultra-high damping capacity of Mn-Cu alloy to fit wide-range service temperature
 [J]. Materials Science and Technology, 2022, 38(5): 299-307.
- [16] 张思斌,江泽超,田青超,等.磁场热处理对 M2052 合金阻尼 性能的影响[J].功能材料,2020,51(10):10138-10144.
 ZHANG S B, JIANG Z C, TIAN Q C, et al. Effect of magnetic field heat treatment on damping properties of M2052 alloy
 [J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(10):10138-10144.
- [17] WATANABE K, KITAMURAL Y, YIN F X. Effects of alloy composition and heat treatment on the damping behavior of Mn-CuNiFe damping alloys [J]. Electric Furnace Steel, 2004, 75 (4): 245-252.
- [18] 方正春,哈学基. 舰船螺旋桨用2301高阻尼合金的研究[J]. 材料开发与应用,1989,1:14-25.
 FANG Z C, HA X J. Study on 2301 high damping alloy for ship propeller [J]. Materials Development and Application, 1989, 1: 14-25.
- [19] LI D, LIU W, LI N, et al. Remarkable improvement of damping capacity of Mn-20Cu-5Ni-2Fe (at%) alloy by zinc element addition [J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(12): 1700437.
- [20] OTTO F, DLOUHÝ A, SOMSEN C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61 (15): 5743-5755.
- [21] JEONG H T, PARK H K, KIM W J. Hot deformation behavior and processing map of a Sn0. 5CoCrFeMnNi high entropy alloy with dual phases [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 801: 140394.

- [22] 牛红康,田青超.混合熵对Mn基合金力学性能的影响[J].材料导报,2022,36(增刊2):322-327.
 NIUHK,TIANQC. Effect of mixing entropy on mechanical properties of Mn-base alloy [J]. Materials Review, 2022,36 (Suppl 2):322-327.
- [23] 林波,李宁,滕劲,等.添加 Al 对 M2052 阻尼合金阻尼性能的 影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(12): 48-49.
 LIN B, LI N, TENG J, et al. Effect of adding Al on damping properties of M2052 damping alloy [J]. Hot Working Technology, 2011, 40(12): 48-49.
- [24] WU Y Q, YIN F X, HONO K. The decomposed γ-phase microstructure in a Mn-Cu-Ni-Fe alloy studied by HRTEM and 3D atom probe[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(10): 717-722.
- [25] TIAN Q C, YIN F X, SAKAGUCHI T, et al. Internal friction behavior of twin boundaries in tensile-deformed Mn - 15 at. %Cu alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 442(1/ 2): 433-438.
- [26] PERSON W B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys[J]. 日本物理学会誌, 1968, 23(3): 234-238.
- [27] MARKOVA G V, LEVIN D M, KAZHARSKAYA S E, et al. The effect of spinodal decomposition on martensitic transformation and shape memory effect in Mn-Cu alloys[J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2(Suppl): 841-844.

- [28] VINTAIKIN E Z, NOSOVA G I. Reversible shape memory effect in alloys of the Mn-Cu system [J]. Metal Science and Heat Treatment, 1996, 38(9): 404-407.
- [29] 胡赓祥,戎咏华,贺章. 锰铜系高阻尼合金中调幅分解的电子显微研究[J]. 电子显微学报, 1984(4):65.
 HUGX, RONGYH, HEZ. Electron microscopy study of amplitude modulation decomposition in manganese copper series high damping alloys [J]. Chinese Journal of Electron Microscopy, 1984(4):65.
- [30] OKAMOTO H, TANNER L E. The Mn-Zn (manganese-zinc) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990, 11(4): 377-384.

基金项目:省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室和上海 市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室课题(SKLASS2022-Z07);上 海市科学技术委员会资助项目(19DZ2270200)

收稿日期:2023-09-04;修订日期:2023-10-10

通讯作者:田青超(1970—),男,正高级工程师,博士,研究方向为特殊 钢研发与制备、先进金属功能材料,联系地址:上海市宝山区上大路99 号上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室 (200444),E-mail: tctian@shu.edu.cn

(本文责编:齐书涵)

第52卷 第1期	材 料 工 程	Vol. 52 No. 1
2024年1月第200-210页	Journal of Materials Engineering	Jan. 2024 pp. 200-210

引用格式:李娟,沈宽春,尹蓉,等.TiVNbTa/Inconel 600扩散焊接头的组织与性能[J].材料工程,2024,52(1):200-210.

LI Juan, SHEN Kuanchun, YIN Rong, et al. Microstructure and properties of TiVNbTa/Inconel 600 diffusion welded joint [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):200-210.

TiVNbTa/Inconel 600 扩散焊 接头的组织与性能

Microstructure and properties of TiVNbTa/Inconel 600 diffusion welded joint

> 李 娟¹,沈宽春²,尹 蓉¹,赵宏龙¹,罗少敏¹,周 念¹,秦庆东^{1*}
> (1贵州理工学院贵州省轻金属材料制备技术重点实验室,贵阳550003; 2中航工业贵州永红航空机械有限责任公司,贵阳550009)
> LI Juan¹,SHEN Kuanchun²,YIN Rong¹,ZHAO Honglong¹,LUO Shaomin¹,ZHOU Nian¹,QIN Qingdong^{1*}
> (1 Key Laboratory of Light Metal Materials Processing Technology of Guizhou Province,Guizhou Institute of Technology,Guiyang 550003, China;2 AVIC Guizhou Yonghong Aviation Machinery Co.,Ltd., Guiyang 550009,China)

摘要:鉴于 TiVNbTa 难熔高熵合金优异的耐蚀性和高温强度,针对其与高温合金复合使用的潜在应用前景,研究 TiVNbTa 和 Inconel 600 的扩散焊接性能。在 850~1150℃条件下对二者进行了扩散焊研究,对 850~1000℃下所得接头的微观组织进行了观察,对所有温度下所得接头的剪切强度进行了检测。研究结果表明,除 850℃下所得接头只含一层 富 Ni 界面层外,其余接头均具有"Inconel 600/镍基扩散层/富 Cr 层/富 Ti 层/富 Ni 层/TiVNbTaNi(Fe, Cr)扩散层/TiVNbTa RHEA"多层界面结构,其中富 Ni 层为具有菱方晶体结构的 Ni₂Ti 型金属间化合物,富 Cr 层为具有密排六方晶体结构的 Cr₂X型 Laves 金属间化合物。950℃下所得接头具有最高剪切强度,其值为 357 MPa,断裂主要发生在接头中 具有 Ni₂Ti 型晶体结构的金属间化合物层,裂纹扩展穿过多层界面。接头界面形成机理分析结果表明,扩散焊过程中, Ti,V,Nb,Ta 元素由 RHEA 侧向 Inconel 600 合金侧扩散,Ni,Fe,Cr 元素由 Inconel 600 合金侧向难熔高熵合金侧扩散。其中,Ti 和 Ni 元素扩散剧烈;Cr 和 Ni 元素在界面化学反应的驱动下发生偏聚;Nb 和 Ta 元素的扩散因 Ni₂Ti 型界面层的形成而受阻,从而出现分层。

关键词:扩散焊;难熔高熵合金;高温合金;微观组织;力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000497

中图分类号:TG453 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-4381(2024)01-0200-11

Abstract: In view of the excellent corrosion resistance and high temperature strength of TiVNbTa refractory high entropy alloy, and the potential application prospect of the TiVNbTa RHEA/Inconel 600 joining component, the diffusion bonding properties were studied. Diffusion joining of the two materials under conditions ranging from 850 °C to 1150 °C were carried out, the joints achieved at 850~1000 °C were submitted for microstructure examining, and the joints joined at all temperatures were used for shearing test. The results indicate that except for the joints obtained at 850 °C, which only contain a lot of Ni-rich interface layers, all other joints have a multi-layer interface structure of "Inconel 600/Ni-based diffusion layer/Cr-rich layer/Ti-rich layer/Ni-rich layer/TiVNbTaNi (Fe, Cr) diffusion layer/TiVNbTa RHEA". The Ni-rich layer is a Ni₂Ti type intermetallic compound with rhombohedral crystal structure, and the Crrich layer is a Cr_2X type intermetallic compound with hexagonal crystal structure. The joint achieved at 950 °C has the highest shear strength, which is 357 MPa. The fracture mainly occurs in the weak interfacial area of Ni_2Ti in the joint, and the crack propagates through the multi-layer interface. The analysis of the joints formation mechanism shows that during the diffusion joining process, Ti, V, Nb, and Ta atoms diffuse from the RHEA side to the Inconel 600 side, while Ni, Fe, and Cr atoms diffuse from the Inconel 600 side to the RHEA side. The diffusion of Ti and Ni atoms is intense. The segregation of Cr and Ni elements occurs under the driving source of interfacial chemical reactions. The diffusion of Nb and Ta atoms is hindered by the formation of Ni_2Ti type interfacial layers, resulting in delamination.

Key words: diffusion welding; refractory high entropy alloy; superalloy; microstructure; mechanical property

难熔高熵合金 (refractory high entropy alloy, RHEA) 是基于高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 设计理念,从具有高熔点的 IV, V, VI 副族中选取元素 组成的多元合金。RHEAs 高熔点和体心立方 (body centered cubic, BCC) 结构的本征特点赋予了它们优 异的高温强度^[1-2]、抗高温氧化性^[3]和耐蚀性^[4]。

2010年, Senkov 等^[5]提出 RHEAs 概念后, 目前研 究者们已探索了超过 150 种合金组合, 其中占比最多 的是具有 BCC 单相固溶体结构的合金体系, 它们具有 优异的耐蚀性。研究表明, RHEAs 在氯化钠溶液^[6]、 酸溶液^[7]、高温高压水^[8]和熔盐^[9]等环境中均表现出优 秀的耐腐蚀能力。但大多数具有 BCC 单相固溶体结 构的 RHEAs 表现出高强低韧的力学性能特点^[10], 而 TiVNbTa^[11], TiZrHfNbTa^[12], Ti₃₀Zr₃₀Hf₁₆Nb₂₄^[13], Hf_{0.25}NbTaW_{0.5}^[14], TiZrNbV^[15]则是为数不多的几种兼 具高强度和高韧性的 RHEAs。

TiVNbTa RHEA 是由美国田纳西大学针对高温 使用环境提出的单相 BCC 固溶体材料^[11]。TiVNbTa RHEA具有显著优于高温合金和不锈钢的耐蚀性,其 原因主要包含成分和组织两方面:从成分的角度而 言, TiVNbTa RHEA 包含 Ti, V, Nb, Ta 多种钝化膜 形成元素,耐蚀性好;从组织的角度而言,TiVNbTa RHEA的 BCC 单相固溶体结构也使其具有突出的耐 腐蚀能力^[16]。铸态 TiVNbTa RHEA 经 1200 ℃均质处 理后,具有1273 MPa(室温)和688 MPa(900 ℃)的压 缩屈服强度,室温和高温下的压缩塑性应变均不低于 30%,具有优异的室温和高温力学性能^[11]。机械合金 化制备的 TiVNbTa RHEA 具有 1506 MPa 的压缩屈 服强度和 33% 的塑性应变[17]。Xu 等[18] 报道了 TiV-NbTaSi_x 难熔高熵合金的拉伸性能,当x=0时,合金的 拉伸屈服强度为720 MPa,伸长率为14%。Scales 等^[19]报道了TiVNbTa RHEA的韧脆转变温度位于 -47~27℃之间。

TiVNbTa RHEA 具有优异的高温强度和耐蚀性,应用潜力巨大,但存在成本高、密度较大的问题,如能与不锈钢或高温合金复合使用,则能扬长避短。例如采用TiVNbTa RHEA 与不锈钢或高温合金的复合材料替代现有不锈钢、高温合金用于制造余热回收

换热器,在显著提高换热器耐蚀性和高温强度的同时,还能避免过多的成本和质量增长,是促进相关领域提质增效的潜在解决思路,同时也能有效促进难熔高熵合金走向应用。

目前,有关RHEAs焊接技术的研究还较少,主要 集中在激光焊、扩散焊、钎焊和电子束焊等少数几种 焊接工艺。如: Panina 等^[20]采用激光焊对 Ti_{1.89}Nb-CrV0.56RHEA进行了焊接,然而由于该RHEA韧性 差,接头极易产生裂纹,预热温度达600℃时才能获得 无裂纹的接头;Liu等^[21]研究了TiZrHfNbTa RHEA 及其与Nb基C103难熔合金的激光焊接性,结果表明, 两种接头均具有良好的激光可焊性;Du等^[22-23]通过填 充Ti40Nb30Hf15Al15RHEA中间层对Ti2AlNb合金进行 了扩散焊连接,并探索了焊后热处理对接头组织和力 学性能的影响; Peng 等^[24]和 Du 等^[25]分别对 Al₅(HfNb-TiZr)95RHEA 与 TC4 和 Ti2AlNb 合金的扩散焊进行 了研究,探讨了扩散焊温度对接头组织结构和剪切强 度的影响;黄鹏等^[26-27]分别填充Ag-Cu-Ti和碳纳米管 增强 Ag-Cu-Ti 钎料对 TiZrHfNbMo RHEA 与 Si₃N₄ 陶瓷和Y₂O₃增强钛基复合材料进行了钎焊,接头中生 成的多种 Ti-Cu 金属间化合物对接头剪切强度产生了 不利影响;Li等^[28]采用电子束焊对TiZrNbTa RHEA 进行了焊接,然而由于接头中存在孔隙缺陷、Zr偏析 和高密度晶界,导致焊缝耐蚀性降低。目前,有关 TiVNbTa RHEA的焊接及难熔高熵合金和高温合金 的焊接还鲜见报道。本工作针对 TiVNbTa RHEA/ Inconel 600 异种金属开展扩散焊研究,重点探索接头 组织性能和界面形成机理。

1 实验材料与方法

实验选用等摩尔比的 TiVNbTa RHEA 和 Inconel 600 高温合金,所用材料的化学成分如表1所示。 TiVNbTa RHEA采用 CXZGX-1 悬浮熔炼炉进行熔 炼。熔炼前,采用纯度不低于 99.9%、颗粒尺寸为 75 μm的 Ti,V,Nb和 Ta粉末通过球磨进行均匀混合 (250 r/min,4 h)。称取约 320 g混合后的金属粉末进 行压制预成型,利用 50 MPa压力将粉末压入直径为 20 mm 的圆柱形模具,保压1 min 后取出圆柱形预制件,以备熔炼。为获得组织和成分均匀的铸件,本次实验所用 TiVNbTa RHEA 材料的熔炼次数为12次。为保证材料的纯净度,每次熔炼后的材料均不进行浇铸,铸件在炉内氩气环境保护下,于熔炼水冷坩埚中冷却,每两次熔炼之间的时间间隔为30 min,每熔炼3

Tab

次进行一次洗气。最后一次熔炼结束后,待铸件在水 冷熔炼坩埚内冷却后取出,从而获得TiVNbTa RHEA纽扣锭,其拉伸强度为915 MPa。本实验所用 的 Inconel 600 合金采购自上海中镍实业集团有限公 司,供货状态为1050 ℃固溶处理3h,其拉伸强度为 642 MPa。

表1 母材的化学成分(质量分数/%)

e 1 Chemical composition of bas	se materials(mass fraction/%)
---------------------------------	-------------------------------

Alloy	Ti	V	Nb	Та	С	Si	Mn	S	Ni	Cr	Fe
TiVNbTa RHEA	14.98	14.15	26.69	44.18							
Inconel 600					0.07	0.2	0.4	0.001	Bal	16.5	9.3

利用线切割将 Inconel 600 高温合金和 TiVNbTa RHEA 纽扣锭分别加工成 15 mm×15 mm×15 mm和 15 mm×10 mm×2 mm的工件。焊前,采用 240[#]水磨 砂纸将工件各表面打磨干净,并依次采用 800[#],1500[#], 2000[#]水磨砂纸对工件待焊表面进行磨抛,然后在无水 乙醇中超声波清洗 5 min,随即冷风吹干。打磨清洗完 的工件立即按照图 1(a)示意图进行组装待焊,每炉同 时施焊 3 个接头。采用 KYM-15Y 型真空扩散焊炉对 TiVNbTa/Inconel 6600 异种材料进行真空扩散焊,扩 散 焊 温 度 为 850,900,950,1000,1050,1100 ℃和 1150 ℃,保温时间为 60 min,升温速度为 10 ℃/min,焊 接压力为800℃施加30 MPa压力、扩散焊温度下施加 15 MPa压力,扩散焊过程如图2所示。保温时间和焊 接压力是依据前期扩散焊工艺研究结果选择的。在 800℃施加30 MPa压力并保持30 min是保证 Inconel 600和TiVNbTaRHEA在预压阶段不发生变形的可靠 参数,同时又能提供足够紧密的界面接触,促进两侧母 材在界面区域发生充分扩散;在扩散焊温度下采用15 MPa的焊接压力,是在保证焊后工件基本不变形的条件 下选择的较高压力,以提高接头力学性能。保温时间选 用60 min,一方面是为了在较低的温度下获得良好的 界面结构,另一方面是为了获得较高的焊接效率。



图 1 组装和剪切示意图 (a)组装;(b)剪切 Fig. 1 Schematic diagram of assembly and shearing (a)assembly;(b)shearing

采用线切割将所得接头垂直于长度方向均分为 3个T型试样,中间试样用于开展剪切实验,每个参 数有3个剪切试样,从剪切强度与平均值最接近的 剪切试样所在接头的剩余两个试样中选择一个用于 接头组织分析,其检测面为新切割出来的截面,其余 未用到的样品作为备用样品,以备不时之需。采用 240^{*}砂纸将剪切试样各表面磨平,再按照图1(b)所 示原理进行剪切。剪切实验采用CTM-100GD型万 能试验机,加载速率为0.2 mm/min。硬度实验采用 Wilson VH3100 全自动显微维氏硬度计,测试力为 0.98 N,载荷保持时间为10 s。采用240^{*}砂纸将金 相试样各表面磨平,然后依次采用800^{*},1500^{*}, 2000^{*},3000^{*},5000^{*}对金相检测面进行打磨,其次采 用W1的抛光膏进行抛光,再采用0.3g氯化铜、 5 mL浓盐酸、5 mL无水乙醇和5 mL去离子水的混 合溶液腐蚀金相,最后对腐蚀后的试样进行检测分 析。组织和成分分析采用Imager A2M型光学显微 镜(OM),装配有 X-act型能谱仪(EDS)和背散射 (BSE)的 TESCAN-VEGA3型扫描电子显微镜 (SEM)和JXA-8530F PLUS型电子探针(EPMA)。



Fig. 2 The diffusion bonding process

物相分析采用SmartLab 9X型X射线衍射仪(XRD), 扫描速率为2(°)/min。为了更准确地分析接头界 面区域的组织、成分和物相,采用F200X型透射电子 显微镜(TEM)对界面层进行了形貌和选区电子衍 射(SAED)分析,采用NanoLab 600i型聚焦离子束 (FIB)制样。

2 结果与分析

2.1 典型接头组织

TiVNbTa RHEA 和 Inconel 600 高温合金的组织 形貌如图 3(a),(b)所示,二者在 900 °C温度下按照图 2 所示的扩散焊过程进行保温和施压,所得接头具有典 型界面形貌(图 3(c)),母材和接头断口两侧的物相分 析结果如图 3(d)所示。结果表明,TiVNbTa RHEA 的晶体结构主要为体心立方结构(body centered cubic, BCC),铸态组织为树枝晶形态;Inconel 600 合金 的晶体结构主要为面心立方结构(face centered cubic, FCC),固溶态组织为胞状晶形态。典型的扩散焊接 头界面具有多个界面层(图 3(c)),各层成分如表 2所 示。从Inconel 600 侧到 RHEA 侧,各层依次为富 Cr 层、富 Ti层、富 Ni层 I 、富 Ni层 II 和 TiVNbTaNi(Fe, Cr)扩散层。结合 XRD 分析结果可知,接头区域生成 了 Ni₂Ti和Laves金属间化合物相。



图 3 母材和接头的组织形貌和物相分析 (a)RHEA组织;(b)Inconel 600组织;(c)接头形貌;(d)物相分析 Fig. 3 Microstructure morphology and phase analysis of the base metal and joint (a)RHEA microstructure;(b)Inconel 600 microstructure;(c)morphology of joint;(d)phase analysis

为进一步深入认识接头界面层,对界面区域进行 FIB制样,并开展TEM形貌、SAED和能谱测试分析, 结果如图4所示。界面多层组织的TEM形貌如图4 (a),(b)所示,图片上部为靠近TiVNbTaRHEA侧的 界面层,下部为靠近Inconel 600合金侧的界面层。对 图4(b)中点6~9进行了能谱分析,结果如表3所示, 对区域A,B进行了选区电子衍射分析,结果分别如图 4(c),(d)所示。结果表明:点6为富Ni界面层,该层组 织为具有菱方晶体结构的Ni₂Ti型金属间化合物;点7 为富Cr层,该层组织为Cr₂X(X=Ta,Fe,V,Nb等)型 金属间化合物,具有Cr₂Nb Laves 相的密排六方晶体 结构,这与图 3(d)所示 XRD 和表2所示 EDS 能谱分

表 2 图 3(c)中各界面层的成分(原子分数/%)										
Table 2 Composition of each interface layer in fig. $3(c)$ (atom fraction/%)										
Point	Ti	V	Nb	Та	Ni	Cr	Fe	Possible phase		
1	4.70	8.95	3.85	2.03	25.38	45.33	9.76	Cr-rich phase		
2	36.53	4.29	20.78	17.80	12.01	6.80	1.78	Ti-rich phase		
3	23.22	0.25	3.93	7.57	61.40	1.90	1.73	Ni-rich layer I		
4	10.91	14.52	13.61	16.39	42.51	0.87	1.20	Ni-rich layer II		
5	16.33	18.67	17.13	16.25	28.43	0.26	2.92	TiVNbTaNi (Fe,Cr)		



图4 接头界面的TEM形貌、选区电子衍射和成分分析 (a),(b)接头界面区域TEM形貌;(c)区域A的选区电子衍射分析;(d)区域B的选区电子衍射分析 Fig. 4 TEM morphologies, SAED, and composition analysis of the joint's interface (a),(b)TEM images of the joint;(c)SAED of area A;(d)SAED of area B

表3 图4中点6~9的成分(原子分数/9	%)
----------------------	----

Table	e 3 Con	npositio	on of poi	nts 6-9 i	n fig. 4 (atom frac	ction/%)
Point	Ti	V	Nb	Та	Ni	Cr	Fe
6	5.69	8.73	10.65	27.21	30.35	6.86	10.51
7		8.35	0.05	11.91	1.87	71.71	6.08
8	18 00	3 55	24 26	52 41	0.26	0.23	0.30

 $17.18 \quad 63.58$

1.07

2.57

析结果一致;点8所在界面层为富Ti层,其中局部区 域存在Ta元素富集现象;点9为靠近Inconel 600合金 的界面扩散层,富含Ni,Ta,Ti等元素。通过上述分析 可知, Inconel 600/TiVNbTa扩散焊接头的典型界面 结构为"Inconel 600/镍基扩散层/富Cr层(Cr₂X)/富 Ti 层/富 Ni 层(Ni2Ti)/TiVNbTaNi(Fe, Cr)扩散层/ TiVNbTa RHEA"。

2.2 温度对接头组织和性能的影响

2.70

1.85

11.05

9

对 850,900,950 ℃和 1000 ℃温度下所得扩散焊接

头进行了组织分析,如图5(a)~(d)所示,为进一步清 晰地观察各接头的界面形貌,将各接头中局部区域进 行放大。结果表明,所有接头中无明显的孔隙缺陷; 当扩散焊温度为850℃时,界面层与两侧母材结合不 紧密,其余温度下所得接头界面层均与两侧母材紧密 结合;当1000℃时,界面层中有裂纹出现;在900℃和 950 ℃条件下所得接头是致密且无明显缺陷的。对 850 ℃条件下所得接头的界面层进行了 EDS 能谱分 析,结果显示,该界面层为镍基扩散层,其Ni元素的原 子分数达64.14%,此外还含有较多的Ti,Ta,Nb元素 和较少的 Cr, Fe, V 元素。在 900, 950 ℃和 1000 ℃条 件下所得接头的界面结构均与图3(b)所示的界面层 结构近似,形成"Inconel 600/镍基扩散层/富 Cr 层 (Cr₂X)/富 Ti 层/富 Ni 层 (Ni₂Ti)/TiVNbTaNi (Fe, Cr)扩散层/TiVNbTa RHEA"界面结构。界面层与两 侧母材结合紧密,各界面层之间结合紧密。随着扩散 焊温度的提高,各层厚度逐渐增厚。当界面层厚度较 大时,接头界面区域容易出现裂纹(图5(d)),这是由 于界面处形成的金属间化合物层与母材金属之间具 有较大热膨胀系数差异,在试样冷却过程中形成较大 的界面应力。镍基高温合金具有面心立方晶体结构, 有利于焊接应力的释放。当界面金属间化合物层较 薄时,通过镍基高温合金对应力的释放能有效改善界 面应力状态,避免裂纹的产生;但当界面金属间化合 物层较厚时,在应力的作用下,易在界面周围产生裂 纹。此外,在850,900,950℃和1000℃条件下扩散焊 后的TiVNbTa RHEA中均有黑色块状富Ti相析出 (图5(d)为了呈现界面处的裂纹,无法同步呈现 TiVNbTa RHEA中析出的黑色块状富Ti相),该相的 析出对接头界面组织结构无明显影响,因此本工作不 对该相进行探讨。黑色块状富Ti相的析出机理以及 其析出对TiVNbTa RHEA性能的影响将另行研究。



图 5 不同温度下所得接头组织形貌 (a)850 ℃;(b)900 ℃;(c)950 ℃;(d)1000 ℃ Fig. 5 Microstructure of tjoints achieved at different temperatures (a)850 ℃;(b)900 ℃;(c)950 ℃;(d)1000 ℃

对950℃条件下所得接头进行了显微维氏硬度测 试,接头中硬度分布情况如图 6(a)所示, Inconel 600母 材的硬度平均值约为166HV01, TiVNbTa RHEA母 材的硬度平均值约为436HV。1,界面化合物的硬度高 于两侧母材。对850,900,950,1000,1050,1100℃和 1150 ℃温度下所得接头进行了剪切实验,结果如图6 (b)所示。当扩散焊温度从850℃上升到950℃时,接 头剪切强度显著升高;当扩散焊温度为950℃时,所得 接头具有最高剪切强度357 MPa;当扩散焊温度超过 950℃时,随着温度的升高,接头剪切强度逐渐降低。 结合图5所示接头界面形貌可知,扩散焊温度较低时 (850℃),由于接头界面结合不紧密而导致接头强度 低;当扩散焊温度较高时(不低于1000℃),由于接头 界面层较厚,易在金属间化合物界面层中产生裂纹导 致接头性能恶化。当扩散焊温度为900℃和950℃时, 所得接头界面层厚度适中,既能形成良好的界面结 合,又能获得完整无明显缺陷的界面层,从而获得较

高的接头剪切强度。

900℃条件下所得接头的剪切断口如图7所示。 图 7(a)为断口截面形貌, 左侧为 Inconel 600 合金, 右 侧为TiVNbTa RHEA,中间为断口位置,断裂发生在 接头界面区域。图7(b)为断口低倍形貌,断口总体较 光亮平整,具有脆性断裂特征,断口中不同区域呈现 不同的形貌特征。为更清楚地观察各区域的形貌,对 图7(b)中c~f区域进行了放大,分别如图7(c)~(f)所 示,并对这4个区域进行了EDS能谱分析(表4)。结 果表明,图7(c)所示凹坑状组织11为富Cr相,毗邻凹 坑状组织的沙滩状组织12(图7(d))为富Ti相,呈刻 面形貌的组织13(图7(e))和冰糖状组织14(图7(f)) 为富镍层。断口中,组织13所示刻面形貌占比较大, 可见,在剪切过程中,900℃条件下所得接头的断裂主 要发生在富Ni层,该层还含有大量的Ti,V,Nb,Ta元 素,根据前述TEM分析结果推测,该层为具有菱方晶 体结构的Ni₂Ti型金属间化合物层。







图7 接头断口形貌分析 (a)断裂位置;(b)断口形貌;(c)~(f)图(b)中c~f区域的高倍形貌 Fig.7 Fracture morphologies of joints (a)fracture location;(b)fracture morphology;(c)-(f)high magnification morphology of area c-fin fig.(b)

表4 图7中点11~14的成分(原子分数/%)

Table 4Composition of point 11-14 in fig. 7 (atom fraction/ $\frac{1}{2}$)									
Point	Ti	V	Nb	Та	Ni	Cr	Fe		
11	3.53	1.99	0.83	3.23	46.34	30.35	13.73		
12	41.58		23.97	18.50	7.92	6.57	1.46		
13	12.04	15.93	19.84	16.87	33.67	0.33	1.31		
14	10.37	14.07	14.79	14.58	41.27	2.04	2.89		

为分析扩散焊温度对断口形貌的影响,并据此探 讨各界面层对接头性能的影响,对比分析了850,900, 950 ℃和1000 ℃条件下所得接头的断口形貌(图8)。 当扩散焊温度为850 ℃时,由于Inconel 600 合金和界 面层之间结合不紧密(图5(a)),因此断裂发生在该区 域,图8(a),(b)所示为Inconel 600侧断口形貌。当扩散 焊温度不低于900 ℃时,所有接头断口形貌(图8(c)~ (h))与图7所示的典型断口形貌相似,断裂主要发生 在具有 Ni₂Ti 晶体结构的富 Ni 层,呈现刻面状和冰糖 状形貌,局部区域具有凹坑状和沙滩状形貌,表现出 明显的脆性断裂特征。观察接头剪切强度相对较低 的断口(在900℃和1000℃条件下所得接头的断口)可 以发现,其断口形貌中凹坑状富Cr相较多,与之相伴 出现的沙滩状富 Ti相也较多(图 8(d), (f), (h))。由 此可以推断,此状态下的富Cr相和富Ti相不利于接 头剪切强度的提高。结合图 5(b),(d)可知:当扩散焊 温度较低(900 ℃)时,富Cr相形成锯齿状(图5(b)), 割裂基体组织,对接头力学性能的提升不利;当扩散 焊温度较高(1000 ℃)时,富Cr相易产生裂纹(图5 (d)),也不利于提高接头力学性能。此外,当扩散焊 温度升高到1000℃时,Ni2Ti型金属间化合物界面层 显著增厚,且易产生裂纹,这也会导致接头剪切强度 恶化(图 5(d))。当扩散焊温度为 950 ℃时,富 Cr 相的 厚度和形貌适宜(图5(c)),富Ni层厚度适中,无裂纹 产生,这些均有利于接头力学性能的提升。在950℃



图 8 不同温度下所得接头断口形貌

 (a),(b)850 ℃;(c),(d)900 ℃;(e),(f)950 ℃;(g),(h)1000 ℃

 Fig. 8 Fracture morphology of joints achieved at different diffusion temperatures

 (a),(b)850 ℃;(c),(d)900 ℃;(e),(f)950 ℃;(g),(h)1000 ℃

条件下所得接头断口中,凹坑状和沙滩状形貌不多, 主要呈现刻面状和冰糖状,断裂发生在具有 Ni₂Ti 晶 体结构的富 Ni 层,仍为脆性断裂(图 8(e),(f))。总而 言之,TiVNbTa RHEA/ Inconel 600扩散焊接头界面 处的富 Cr 层、富 Ti 层和具有 Ni₂Ti 晶体结构的富 Ni 层 均为脆性化合物层,其生成均会引起接头的脆性断 裂。在断裂扩展过程中,局部区域发生了裂纹在多层

界面之间穿行的现象,使得断口上露出多种界面物相。

2.3 接头界面形成机理

对TiVNbTa RHEA/Inconel 600接头界面进行了 EPMA 面扫分析,结果如图9所示,各分图的右侧为 TiVNbTa RHEA 的形貌或元素分布,左侧为 Inconel 600合金的形貌或元素分布,中间为接头界面区域的 形貌和元素分布。总体来讲,Ti,V,Nb,Ta元素由 RHEA 侧向 Inconel 600 合金侧扩散,Ni,Fe,Cr元素由 Inconel 600 合金侧向 RHEA 侧扩散。由图 9(b),(f)可 知,接头界面区域的 Ti和Ni元素浓度较高,这是由于 Ni和Ti元素之间作用强烈,大量 Ni原子和Ti原子在 界面区域分别向 RHEA 侧和 Inconel 600 合金侧扩散。 由图 9(c),(f),(g)可知,随着扩散焊的进行,Ni元素 在界面中心区域发生聚集,由前述分析可推测,促进 Ni原子聚集的原因主要是具有菱方晶体结构的 Ni₂Ti 型金属间化合物的生成,随着 Ni元素的聚集,该层中 的Fe和V元素有所减少。同时可以推测,该层化合物 具有阻碍 Nb和Ta元素从TiVNbTa RHEA 侧向 Inconel 600 侧扩散的作用,从而使得该化合物界面层两侧 Nb和Ta元素分布出现分层,从TiVNbTa RHEA 侧 向 Inconel 600 侧,含量逐层减少(图9(d),(e))。由图 9(h)可以发现,在靠近 Inconel 600 合金的界面边缘, 存在Cr元素富集。根据前面的分析可以推测,Cr元素 的偏聚主要是由化学反应生成Cr₂X型Laves金属间化 合物所推动的。Inconel 600/TiVNbTa RHEA 扩散焊 过程中,在元素扩散和界面反应的共同作用下,形成 了图 3(c)所示的多层界面结构。



图 9 接头界面形貌(a)及Ti(b),V(c),Nb(d),Ta(e),Ni(f),Fe(g),Cr(h)元素分布 Fig. 9 Morphology of joint interface (a) and elemental distribution of Ti(b),V(c),Nb(d),Ta(e),Ni(f),Fe(g),Cr(h)

3 结论

(1)在850~1150℃条件下对Inconel 600/TiVNb-Ta RHEA开展了扩散焊研究,950℃下所得接头具有 最高剪切强度,其值为357 MPa,断裂主要发生在接头 中具有 Ni₂Ti型晶体结构的界面区域,裂纹扩展穿过 多层界面。

(2)对850,900,950℃和1000℃所得接头组织进

行了研究,除850℃所得接头只含一层富Ni界面外, 其余接头均具有"Inconel 600/镍基扩散层/富Cr层/ 富Ti层/富Ni层/TiVNbTaNi(Fe,Cr)扩散层/TiVNbTa RHEA"多层界面结构,其中富Ni层为具有菱方晶体 结构的Ni₂Ti型金属间化合物,富Cr层为具有密排六 方晶体结构的Cr₂X型Laves金属间化合物。

(3)对接头界面形成机理进行了分析,扩散焊过程中,Ti,V,Nb,Ta元素由RHEA侧向Inconel 600合

金侧扩散,Ni,Fe,Cr元素由Inconel 600合金侧向 RHEA侧扩散。Ti和Ni元素扩散剧烈,Cr和Ni元素 在界面化学反应的驱动下发生偏聚,Nb和Ta元素的 扩散因Ni₂Ti型界面层的形成受阻而出现分层。

参考文献

- [1] XIE X C, LI N, LIU W, et al. Research progress of refractory high entropy alloys: a review [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2022, 35: 142.
- [2] 姜萱,陈林,郝轩弘,等. 难熔高熵合金制备及性能研究进展
 [J]. 材料工程, 2022, 50(3): 33-42.
 JIANG X, CHEN L, HAO X H, et al. Research progress in preparation and properties of refractory high entropy alloys [J].
 Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 33-42.
- [3] 丁一,程延海,张平.1000~1400℃下 NbMoTaWV 难熔高熵合 金的氧化行为[J].材料工程,2023,51(5):94-103.
 DING Y, CHENG Y H, ZHANG P, et al. Oxidation behavior of NbMoTaWV refractory high entropy alloy at 1000-1400 ℃ [J].
 Journal of Materials Engineering, 2023, 51(5): 94-103.
- [4] 张平,蒋丽,杨金学,等. 核用难熔高熵合金的研究进展[J]. 材料导报,2022,36(14):22060260.
 ZHANG P, JIANG L, YANG J X, et al. Research progress in refractory high entropy alloys for nuclear applications [J]. Materials Reports, 2022, 36(14):22060260.
- [5] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2010, 18: 1758-1765.
- [6] ZHANG X R, CUI X F, JIN G, et al. Design of NbNiTaTi refractory high-entropy alloy *via* NiTi eutectic phase [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 925: 166741.
- [7] LI M J, CHEN Q J, CUI X, et al. Evaluation of corrosion resistance of the single-phase light refractory high entropy alloy Ti-CrVNb_{0.5}Al_{0.5} in chloride environment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 158278.
- [8] ZHANG W, TANG R, YANG Z B, et al. Preparation, structure, and properties of high-entropy alloy multilayer coatings for nuclear fuel cladding: a case study of AlCrMoNbZr/(AlCrMoNbZr)N [J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 512: 15-24.
- [9] PATEL K, SADEGHILARIDIJANI M, POLE M, et al. Hot corrosion behavior of refractory high entropy alloys in molten chloride salt for concentrating solar power systems [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 230: 111222.
- [10] 徐流杰,宗乐,罗春阳,等. 难熔高熵合金的强韧化途径与调控 机理[J]. 金属学报, 2022, 58(3): 257-271.
 XULJ, ZONGL, LUOCY, et al. Toughening pathways and regulatory mechanisms of refractory high-entropy alloys [J].
 Acta Metallurgica Sinica, 2022, 58(3): 257-271.
- [11] LEE C, SONG G, CAO M C, et al. Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2018, 160: 158-172.
- [12] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaN-

bHfZrTi alloy [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(9): 4062-4074.

- [13] LI T X, WANG S D, FAN W X, et al. CALPHAD-aided design for superior thermal stability and mechanical behavior in a TiZrHfNb refractory high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2023, 246: 118728.
- [14] WU S Y, QIAO D X, ZHANG H T, et al. Microstructure and mechanical properties of C_xHf_{0.25}NbTaW_{0.5} refractory high entropy alloys at room and high temperatures [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 97: 229-238.
- [15] WANG J, BAISX, TANG Y, et al. Effect of the valence electron concentration on the yield strength of Ti-Zr-Nb-V highentropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159190.
- [16] TIAN Y S, ZHOU W Z, TAN Q B, et al. A review of refractory high-entropy alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32: 3487-3515.
- [17] 高楠,龙雁,彭海燕,等.粉末冶金TiVNbTa难熔高熵合金的 组织和力学性能[J].材料研究学报,2019,33(8):572-578.
 GAO N, LONG Y, PENG H Y, et al. Microstructure and mechanical properties of TiVNbTa refractory high-entropy alloy prepared by powder metallurgy [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2019, 33(8): 572-578.
- [18] XU Z Q, MA Z L, TAN Y, et al. Designing TiVNbTaSi refractory high-entropy alloys with ambient tensile ductility [J]. Scripta Materialia, 2022, 206: 114230.
- [19] SCALES R T, ARMSTRONG D E J, WILKINSON A J, et al. On the brittle-to-ductile transition of the as-cast TiVNbTa refractory high-entropy alloy [J]. Materialia, 2020, 14: 100940.
- [20] PANINA E, YURCHENKO N, ZHEREBTSOV S, et al. Laser beam welding of a low density refractory high entropy alloy[J]. Metals, 2019, 9(12): 1351.
- [21] LIU J, WANG S B, WANG J F, et al. Laser beam weldability of TiZrHfNbTa high entropy alloy and dissimilar weldability to C103 refractory alloy [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 114: 106270.
- [22] DU Y J XIONG J T, WEN G D, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti₂AlNb diffusion bonding using multiphase refractory high-entropy alloy interlayer [J]. Materials Science & Engineering A, 2022, 836: 142688.
- [23] DU Y J, XIONG J T, JIN F, et al. Nanophase strengthening Ti₂AlNb diffusion bonding joint using refractory high entropy interlayer and post-bond heat treatment [J]. Materials Characterization, 2023, 196: 112593.
- [24] PENG Y, LI J L, SHI J M, et al. Microstructure and mechanical properties of diffusion bonded joints of high-entropy alloy Al₅ (HfNbTiZr)₉₅ and TC4 titanium alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 11: 1741-1752.
- [25] DU Y J, XIONG J T, JIN F, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of diffusion bonding Al₅ (TiZrHfNb)₉₅ refractory high entropy alloy to Ti₂AlNb alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2021, 802: 140610.

- [26] 黄鹏. TiZrHfNbMo高熵合金/Si₃N₄陶瓷钎焊接头组织及力学性能研究[D]. 芜湖:安徽工程大学, 2021.
 HUANG P. Study on microstructure and mechanical properties of TiZrHfNbMo high-entropy alloy/Si₃N₄ ceramic brazed joints
 [D]. Wuhu: Anhui Polytechnic University, 2021.
 [27] 黄鹏,朱冬冬,王刚,等. TiZrHfNbMo高熵合金与钛基复合材
- [27] 黄鹏,禾冬冬,王刚,等. HZTHINDING 高洞音玉马钛蒸复合材料钎焊接头组织及力学性能[J]. 航空材料学报,2020,40(4):
 52-61.
 HUANG P, ZHU D D, WANG G, et al. Microstructure and

mechanical properties of TiZrHfNbMo high-entropy alloy and Tibased composites brazed joint [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2020, 40(4): 52-61.

[28] LIN, WANG RX, ZHAO HB, et al. Microstructure and me-

chanical properties of electron beam welded TiZrNbTa refractory high entropy alloy [J]. Materials Today Communications, 2022, 32: 103847.

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2022]一般175);国家自然科学基金项目(51964011);贵州省教育厅科技人才成长项目(黔教合KY[2022]342)

收稿日期:2023-07-27;修订日期:2023-09-15

通讯作者:秦庆东(1979—),男,教授,博士,主要从事高熵合金焊接研究,联系地址:贵州省贵阳市贵州理工学院贵州省轻金属材料制备技术 重点实验室(550003),E-mail:20140441@git.edu.cn

(本文责编:解 宏)

引用格式:孙驰,汪健,贺贺,等.选区激光熔化成形 FeCrNi 中熵合金点阵结构及其力学性能[J].材料工程,2024,52(1):211-219. SUN Chi,WANG Jian,HE He,et al. Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser melting[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(1):211-219.

选区激光熔化成形 FeCrNi 中熵 合金点阵结构及其力学性能

Lattice structures and mechanical properties of FeCrNi medium-entropy alloy prepared by selective laser melting

> 孙 驰¹,汪 健¹,贺 贺²,秦冬阳^{2*}, 曹远奎¹,付 遨¹,刘 彬^{1*} (1中南大学 粉末冶金研究院,长沙 410083; 2西北工业大学 航空学院,西安 710072) SUN Chi¹,WANG Jian¹,HE He²,QIN Dongyang^{2*}, CAO Yuankui¹,FU Ao¹,LIU Bin^{1*} (1 Powder Metallurgy Research Institute of Central South University, Changsha 410083, China;2 School of Aeronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要:金属点阵结构材料由于其轻量化、高比强度、能量吸收和多孔性等优势,广泛应用于航空航天、汽车工业等领域。 以高强韧FeCrNi中熵合金(medium entropy alloy, MEA)为研究对象,采用选区激光熔化(selective laser melting, SLM)技 术制备了具有BCC, BCCZ, FCC, FCCZ四种仿晶格结构的FeCrNi中熵合金点阵结构材料,对其显微组织、力学性能及 变形行为进行了系统研究。结果表明,采用SLM技术制备的FeCrNi中熵合金点阵结构节点搭接质量高,熔池交错堆叠 致密,晶粒均匀细小。在相对密度相近时, BCC, FCC, BCCZ, FCCZ 点阵结构的比强度和比能量吸收值依次升高。具有 FCCZ 点阵结构的FeCrNi中熵合金材料的比能量吸收值达到49.8 J·g⁻¹,显著高于Ti6Al4V及316L不锈钢点阵材料。 有限元模拟分析表明, Z型支柱的存在增加了点阵材料的表观强度和刚度,并导致变形行为由结点弯曲主导向拉轴向压 缩主导转变,是FCCZ 点阵结构强度提升的主要原因。

关键词:选区激光熔化;中熵合金;点阵结构;力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000508

中图分类号: TG141 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0211-09

Abstract: Metal lattice structural materials are widely used in aerospace, automotive industry, and other fields due to their advantages of lightweight, high specific strength, energy absorption, and porosity. High strength and toughness FeCrNi medium entropy alloy (MEA) was taken as the research object, and selective laser melting (SLM) was used to prepare FeCrNi medium entropy alloy lattice structure materials with four simulated lattice structures: BCC, BCCZ, FCC and FCC. The microstructure, mechanical properties, and deformation behavior of these materials were systematically studied. The results indicate that the FeCrNi medium entropy alloy lattice structure prepared by the skip scanning strategy has high node overlap quality, dense interlaced stacking of molten pools, and uniform and fine grains. When the relative density is similar, the specific strength and specific energy absorption values of BCC, FCC, BCCZ, and FCCZ lattice structures increase sequentially. The specific energy absorption of FeCrNi medium entropy alloy material with FCCZ lattice structure reaches $49.8J \cdot g^{-1}$, significantly higher than that of Ti6Al4V and 316L stainless steel lattice materials. The finite element simulation analysis shows that the presence of Z-

shaped pillars increases the apparent strength and stiffness of the lattice material, and leads to a transition in deformation behavior from bending dominated to tensile dominated, which is the main reason for the strength improvement of the FCCZ lattice structure.

Key words: selective laser melting; medium entropy alloy; lattice structure; mechanical property

航空航天及轨道交通等领域的快速发展对结构 材料的静态承载性能和吸能性能提出了更高要求。 具备高比强度、比能量吸收值的新型轻量化结构材 料,无论是在登陆器的缓冲支架,还是汽车的支撑吸 能结构等关键部件的制造中,都有着越来越广阔的 应用场景^[1-4]。金属点阵材料是由单元格在空间规 则重复排列得到一种多孔轻质材料,具有良好的比 强度、比刚度等特性,在航空航天、生物医疗、汽车工 业等领域的应用日益广泛[5-9]。目前用于制备金属 点阵结构的材料主要有 Ti6Al4V、AlMgSi、316L 不 锈钢和CuCrZr等合金。Ti6Al4V和AlMgSi制备的 点阵结构强度高且密度小,但塑性较差,在较小变形 量下即发生断裂或破碎,缓冲吸能阶段过短[10-11]。 316L不锈钢和CuCrZr制备的点阵结构具有较好的 变形协调能力和较长的缓冲吸能阶段,但强度较 低,比吸收能量值也较小[12-13]。因此,同时提升点 阵结构的强度和塑性是提升其冲击吸能性能的 关键。

中熵合金因其优异的综合力学性能为新型高性 能点阵结构材料的开发提供了新方向^[14-16]。中熵合金 具有强烈晶格畸变、多元固溶结构和变形诱导孪生 (TWIP)等特性而兼具高强度和高塑性。例如, CoCrNi中熵合金有较低的层错能、低的孪晶发动临界 应力以及显著的TWIP效应,使其具有优异的室/低温 拉伸性能和抗冲击性能^[17]。本团队采用SLM技术制 备了FeCrNi中熵合金,其拉伸强度超过1000 MPa,伸 长率高于30%,具有优异的强度与塑性组合。同时, 由于过饱和固溶的高铬含量,FeCrNi中熵合金具有极 好的耐腐蚀性(腐蚀电流密度*i*cor=0.06 μA·cm⁻²,仅 为316不锈钢的五分之一)^[18],在海洋和化工等领域作 为结构材料有重要应用前景。将点阵结构与高强韧 中熵合金相结合,有望制备出比强度与比能量吸收性 能更加优异的超材料,但是该方面的研究目前还十分 缺乏。

本研究选用FeCrNi中熵合金作为基体,采用选区 激光熔化方法制备具有BCC,BCCZ,FCC,FCCZ四 种仿晶格结构的金属点阵结构材料,结合实验表征与 有限元模拟方法对其显微组织、力学性能及变形行为 进行了系统研究。旨在开发兼具高比强度和高比能 量吸收值的中熵合金点阵材料,为承载-吸能一体化结 构设计与材料制备提供理论参考。

1 实验材料与方法

1.1 点阵结构的制备

本研究选取了BCC,FCC系晶格点阵结构作为研究对象,此类结构具有制备方便、可靠性高、机械效率 优越等优点,并已显示出优异的承载和吸能性能^[19-21]。 基于先前报道的SLM点阵结构力学性能数据以及可 制造性要求,最终确定点阵结构的晶格支柱直径为 0.3 mm,单胞边长2 mm。使用三维建模软件3D Metalwerks构建了四种不同点阵结构的模型,如图1所 示。图1(a)为体心立方结构(BCC);图1(b)为体心立 方 Z 轴加强结构(BCCZ);图1(c)为面心立方结构 (FCC);图1(d)为面心立方Z轴加强结构(FCCZ)。 在 ABAQUS有限元仿真平台上对FeCrNi中熵合金 点阵结构进行准静态压缩过程模拟分析。使用建模 软件 Spaceclaim 构建仿真模型,生成STP格式文件并



图 1 四种点阵结构模型及其单胞示意图 (a)BCC;(b)BCCZ;(c)FCC;(d)FCCZ Fig. 1 Four lattice structure models and their units (a)BCC;(b)BCCZ;(c)FCC;(d)FCCZ
导入 ABAQUS 中。上下压头设置为刚体,压头与点 阵结构间的摩擦因数设为 0.14,每个模型网格划分单 元数均大于 30 万。

选用气雾化法制备的 FeCrNi 中熵合金粉末为 实验原料,其物性如图 2 所示。图 2(a)为 FeCrNi 中 熵合金粉末的 SEM 图,粉末呈现球形或近球形,存 在少量卫星粉。图 2(b)为粉末粒径分布曲线,粉末 粒径分布集中,中位径(D₅₀)为 60.3 µm。图 2(c)中 的粉末 XRD 图谱显示 FeCrNi 预合金粉末为单相的 面心立方结构,五个衍射峰分别对应面心立方结构 的(111),(200),(220),(311)和(222)晶面。分别 采用电感耦合等离子体质谱技术和仪器气体分析 技术对粉末中的金属元素和非金属轻元素进行测量。FeCrNi预合金粉末实际化学组成为Fe_{32.39}Cr_{35.12} Ni_{31.58}(体积分数/%),间隙氧和碳含量分别为490× 10^{-6} 和720× 10^{-6} 。在华曙高科的FS121M金属成形 系统上进行样品制备。SLM工艺参数为:激光光斑 直径为60 µm,激光功率为350 W,扫描速度为700 mm·s⁻¹,扫描间距为110 µm,层厚为60 µm,层间旋 转67°。成形过程通入氩气,氧含量降至0.12%(体 积分数)以下。样品在400 ℃下去应力退火3h,随炉 冷却。





1.2 实验方法

使用 TESCAN Mira 4型扫描电子显微镜对不同试样压缩前后的表面状态以及微观组织进行观察。使用 INSTRON 8801 液压伺服试验机对不同结构的样品沿构建方向进行单轴压缩实验。实验温度为室温,压缩应变速率为 0.001 s⁻¹,压缩量为 70%。

测定相对密度ρ_{rel}选用直接称重法,其计算公式如 式(1)所示:

$$\rho_{\rm rel} = m/(V \cdot \rho) \tag{1}$$

式中:V为点阵结构外轮廓体积;m为试样质量; ρ 为合 金的密度,取为7.9 g·cm⁻³。

2 结果与分析

2.1 FeCrNi点阵材料微观组织

图 3 所示为 SLM 成形四种点阵结构压缩前后的 实物对照图,从左向右依次对应 BCC, BCCZ, FCC, FCCZ 点阵结构,各点阵结构均压缩到致密化阶段。 图 4 为 BCC, BCCZ, FCC, FCCZ样品压缩测试前后的 表面 SEM形貌图。从压缩前的表面 SEM形貌图可以 看出,样品的结构完整,节点之间良好搭接,成形质量 较高;但结构轮廓的粗糙度较高,主要原因是一些局 部熔化以及少量未熔化的粉末颗粒附着在支柱表面。 从压缩测试后的表面 SEM形貌图可以看出,在压缩实 验过程中,各个结构的样品均没有由于压力过大而导 致开裂,变形较为均匀,没有出现明显的局部效应和 支柱断裂痕迹,样品的结构基本保持完整。表明样品 压缩协调变形能力优异,在较大应变量下仍能维持结 构不发生严重的损坏。



图 3 四种点阵结构压缩前后的实物图 Fig. 3 Physical images of four lattice structures before and after compression

图 5 为 FeCrNi 中熵合金点阵结构的微观组织。 图 5(a-1)~(c-1)为在构建方向(X-Z平面)的微观组 织(白色虚线表示熔池边界),熔池呈现鱼鳞状交错堆 叠,互相连接,重叠率高,宽度在100 μm左右。在激光 烧结的过程中,金属粉末被熔化成半弧形熔池,且熔 融金属具有较好的流动性,保证了熔道间良好的搭接 效果并促进熔池内部的温度和成分均匀分布,提高了 熔池的稳定性和重叠率。熔池中心及顶部出现一定 数量的等轴晶粒,在熔池边界存在沿温度梯度生长的 柱状晶。由组织分析可知,相较于实心块体结构,虽 然点阵结构试样的熔池边界沿最大温度梯度方向上 仍然存在柱状晶的生长,但熔池中心部位的等轴晶明 显增多。相较于柱状晶,等轴晶的各向力学性能相 近,且更为细小,可以带来更高的强度和塑性。由凝 固理论可知,晶粒形态由G/R决定,即温度梯度(G)除 以凝固前沿的凝固速度(R)。当G/R较大时,倾向于 生成柱状晶粒;当G/R较小时,倾向于生成等轴晶 粒。点阵结构的切片面是非连续的,扫描时激光运 动轨迹是非连续的,周围未加热的金属粉末会使凝 固前沿的凝固速度显著提高,使G/R减小,有利于 等轴晶粒的产生。同时,由于激光在点阵结构中扫 描路径的不连续性,凝固前沿的凝固速率增大,有利 于形成细小晶粒,产生细晶强化,进一步提高材料的 强度和塑性。图 5(a-2)~(c-2)为在垂直构建方向 的微观组织,连续的激光熔化轨道对应于SLM工艺 中的熔池。相邻列之间的角度与激光扫描的路径有 关,激光扫描每层旋转67°。熔道边界的微观组织以 胞状晶为主。



图 4 压缩测试前(1)后(2)的点阵结构表面 SEM 形貌图 (a)BCC;(b)BCCZ;(c)FCC;(d)FCCZ Fig. 4 SEM morphology of lattice structure surfaces before(1)and after(2) compression testing

(a)BCC;(b)BCCZ;(c)FCC;(d)FCCZ

2.2 不同点阵结构对压缩真应力-应变曲线的影响

SLM技术制备的四种不同点阵结构的FeCrNi中 熵合金点阵结构材料的压缩真应力-真应变曲线如图

6所示。BCC,BCCZ,FCC,FCCZ点阵结构的压缩真 应力-真应变曲线整体较为平滑且呈上升趋势。压缩 过程大致可分为弹性变形、塑性变形和致密化三个阶



图 5 SLM 成形 FeCrNi 中熵合金点阵结构的微观组织 (a)熔池的显微照片;(b)熔道的放大图;(c)胞状晶 SEM 图;(1)在构建方向上;(2)在垂直构建方向上 Fig. 5 Microstructure of entropy alloy lattice structure in FeCrNi MEA formed by SLM (a)micrograph of molten pool;(b)enlarged view of molten pool;(c)SEM image of cellular crystal; (1)in direction of construction;(2)in direction of vertical construction



图 6 SLM 成形四种 FeCrNi 中熵合金点阵结构的 压缩真应力-真应变曲线



段。应变较小时(4%以内),压缩过程可以视为线弹 性变形,应变随应力增加而线性增加,其斜率为点阵 结构的弹性模量;随着应变增大(4%~55%),进入塑 性变形阶段,应力缓慢上升呈平台状,此阶段的平均 应力为点阵结构的平台应力,平台应力与其密度之比 为比强度;当应变超过一定值后(大于55%),进入致 密化阶段,此后类似于实体件的压缩,应力明显上 升^[22]。四种点阵结构的准静态压缩性能如表1所示。 BCC和FCC点阵结构的相对密度大小接近(约为

表1 四种点阵结构样品的准静态压缩性能

Table 1 Quasi static compression properties of four lattice

structure samples						
Туре	Relative density/%	Elastic	Plateau stress/MPa	Specific		
		GPa		$m \cdot kg^{-1}$		
BCC	35.0	1.7	80.7	29.3		
BCCZ	40.7	3.5	143.3	44.9		
FCC	35.9	3.2	184.6	65.5		
FCCZ	39.5	3.9	302.1	97.4		

35%),FCC点阵结构的弹性模量和平台应力(3.2 GPa和184.6 MPa)显著高于BCC结构的屈服强度和 模量(1.7 GPa和80.7 MPa)。FCC结构的支柱长度 长于BCC结构支柱长度且FCC结构支柱的倾斜角度 大于BCC结构支柱的倾斜角度,致使FCC结构的支 柱可以更大限度地提供支撑力。与没有Z轴支柱的相 应点阵结构相比,添加Z轴支柱的BCCZ和FCCZ结 构的相对密度增量较小,但强度和压缩模量显著提 高。FCCZ结构的相对密度仅为FCC结构相对密度 的1.14倍,但FCCZ结构的平台应力(302.1 MPa)是 FCC结构通常表现出结点弯曲主导的力学响应,而含 有Z轴支柱的BCCZ和FCCZ结构则转变为轴向压缩 主导结构的力学响应。

图7为四种点阵结构压缩应变与比能量吸收值曲 线图。随着压缩应变量的增加,比能量吸收值总体呈 单调递增趋势,根据能量吸收值增速的快慢分为3个 阶段:(1)能量吸收值较小的初始阶段。此阶段能量 吸收值增速缓慢,与真应力-真应变曲线的线弹性阶段 相对应,因为此阶段的应力相对较低,且应变较小,所 以构成的积分曲线面积较小,导致此阶段的能量吸收 值较小:(2)能量吸收值均匀增加阶段。此阶段处于 屈服平台时期,应力变化较小,所以比能量吸收值增 速接近定值;(3)能量吸收值快速增加阶段。此阶段 点阵结构开始致密化,应力随应变快速增大,此时积 分曲线的面积增加变得较快。点阵结构在压缩过程 中单位体积所吸收的能量等于压缩应力-应变曲线所 包围的面积,其与密度的比为比能量吸收值,将达到 55%的应变量作为塑性变形阶段结束的标志以计算 样品的能量吸收值。各点阵结构单位体积吸收能量 和比能量吸收值如表2所示。FeCrNi中熵合金点阵 结构显示出更好的延展性,允许其在达到致密化前充 分有效地吸收能量。由于高弹性模量和平台应力, FCCZ结构的单位体积能量吸收和比能量吸收值最 高,分别为151.0 MJ·m⁻³和49.8 J·g⁻¹。其次是



Fig. 7 Specific energy absorption-true strain curves of four FeCrNi medium entropy alloy lattice structures

表2 四种点阵结构的吸能性质

Table 2 Energy absorption properties of four lattice structures

Туре	Energy absorption per unit volume/(MJ·m ⁻³)	Specific energy absorption/(J·g ⁻¹)
BCC	36.9	13.5
BCCZ	82.9	26.2
FCC	66.4	23.8
FCCZ	151.0	49.8

BCCZ结构及FCC结构,BCC结构的单位体积能量吸 收和比能量吸收值最低。结果表明,Z轴支柱的加入 显著增加了点阵结构能量吸收能力,因为其可最大限 度地提供支撑力且不会显著提高相对密度。FCCZ结 构优异的能量吸收性能赋予其更高的材料使用效率, 适用于旨在最大化能量吸收的场景。

为降低相对密度对不同点阵结构材料的吸能性能的影响,选用比能量吸收值来比较SLM成形的不同FeCrNi中熵合金点阵结构和一些其他竞争点阵材料的吸能特性,如图8所示。在四种FeCrNi中熵合金点阵结构中,FCCZ点阵结构的比能量吸收值最大,为49.8 J·g⁻¹,并且明显高于Ti6Al4V和316L不锈钢FCCZ点阵结构材料^[23-24]。因为在高速动态冲击过程中,Ti6Al4V点阵结构材料协调变形能力差导致结构较早崩溃而停止吸能,316L不锈钢点阵结构材料协调变形能力良好但强度较低,故两者比能量吸收值较低。



图 8 SLM 制造的不同点阵材料和一些其他竞争点阵 材料的静态冲击比能量吸收值吸收

Fig. 8 Static impact specific energy absorption of four lattice materials manufactured by SLM and some other competing lattice materials

2.3 FeCrNi点阵材料准静态压缩变形行为模拟

图9为BCC,BCCZ,FCC和FCCZ点阵结构在准 静态压缩下,应变 є为1%,25%,35%和50%时有限 元模拟应力云图。当 є为1%,即变形刚发生时,BCC 点阵结构的应力集中发生在节点处,BCCZ点阵结构 的应力集中发生在竖直支柱以及倾斜支柱间的结点 上,FCC点阵结构的应力集中主要发生在倾斜支柱 上,FCCZ点阵结构的应力集中在竖直支柱和倾斜支 柱上。当应力集中在结点上时,点阵结构的压缩过程 以弯曲变形为主导;当应力集中在支柱上时,点阵结 构的压缩过程以轴向压缩变形为主导。典型的结点 弯曲主导的点阵结构通常表现出相对较低的强度和 高度顺应性,压缩时的平台应力基本恒定。相反,典 型的轴向压缩主导结构通常表现出高强度,塑性坍塌 后出现循环性平台应力。但作为点阵结构基体材料 的FeCrNi中熵合金具有良好的塑性,致使点阵结构具 有良好的协调变形能力,因此变形以轴向压缩主导的 FeCrNi中熵合金 FCCZ 点阵结构呈现基本恒定的平台应力。



图 9 BCC, BCCZ, FCC和FCCZ 点阵结构准静态压缩下不同应变的有限元模拟应力云图

Fig. 9 Finite element simulation stress cloud plots of BCC, BCCZ, FCC, FCCZ lattice structures under quasi-static compression at different strains

图 10比较了从准静态压缩实验测试和仿真模拟 中获得的 BCC, BCCZ, FCC 和 FCCZ 点阵结构的应 力-应变曲线。四种点阵结构的仿真模拟刚度始终大 于实验所测的刚度,且 BCC 和 FCC 点阵结构的刚度 偏差小于 BCCZ 和 FCCZ 点阵结构的刚度偏差。这一 发现与先前比较点阵结构模拟和实验行为的研究一 致。例如, Maconachie 等^[25]的研究表明, 对于响应高 度依赖于方向的点阵结构,例如当包括面向构建方向 的支柱(Z轴支柱)时,模拟和实验曲线之间存在更大 的误差,因为这些结构对加载方向的变化非常敏感。 而四种点阵结构仿真模拟所得的平台应力和压缩实 验塑性变形阶段的平台应力吻合良好,且实验时四种 点阵结构进入致密化阶段均快于仿真模拟,因为实际 样品会因激光精度不足、粉末粘连、未全致密等因素



Fig. 10 Comparison diagram of stress-strain curve of lattice structure by quasi-static compression test and simulation (a)BCC;(b)BCCZ;(c)FCC;(d)FCCZ

使支柱直径略大于仿真模拟结构,支柱压缩后更快接触因此应力快速提高。综上所述,采用Abaqus软件进行仿真模拟所得的应力-应变曲线虽然无法完全与实验所得的应力-应变曲线完美匹配,尤其是对刚度的预测存在较大误差,但仿真模拟所得到的不同应变下的应力云图、变形行为以及塑性变形阶段的平台应力与实验所得信息匹配良好。同时,有限元仿真模拟可作为一种有效的预测不同点阵结构变形模式以及应力大致区间的方法,用于实验前期点阵结构的设计与调控。

3 结论

(1)采用 SLM 方法制备的 FeCrNi 中熵合金点阵 结构整体节点搭接良好,成形质量高,熔池交错堆叠 致密。激光在点阵结构中扫描路径的不连续性使得 固液界面前沿的凝固速率大,促进晶粒细化,使材料 具备了更高的强度和塑性。

(2)相对密度在 35%~40% 范围时,BCC,BCCZ, FCC和FCCZ 点阵结构的比强度和比能量吸收值依 次升高。FCCZ 点阵结构的 FeCrNi 中熵合金材料比 能量吸收值达到 49.8 J·g⁻¹,显著高于 Ti6Al4V 及 316L不锈钢点阵材料。

(3)FeCrNi中熵合金点阵结构材料变形过程包括 弹性变形、塑性变形和致密化三个阶段。FCCZ和 BCCZ结构相较于FCC,BCC结构具有更高的强度和 模量,其主要原因是Z型支柱的增加导致变形行为由 结点弯曲主导向轴向压缩主导转变,使点阵材料的表 观强度和刚度显著提高。

参考文献

- PARK S J, LEE J H, YANG J, et al. Lightweight injection mold using additively manufactured Ti-6Al-4V lattice structures [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 79: 759-766.
- [2] ZINKLE S J, GHONIEM N M. Prospects for accelerated development of high performance structural materials [J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 417(1/3): 2-8.
- [3] LI H, LIU R, WANG H, et al. Ant-inspired bionic design method for the support structure of the fengyun-3 satellite payload infilled with lattice structure [J]. Materials, 2023, 16(2):736.
- [4] SONG S, WU G, ZHANG W. Lightweight of UAV based on the lattice structure characterized by additive manufacturing [J]. Journal of Machine Design, 2021, 38(6): 25-29.
- [5] MORA S, PUGNO N M, MISSERONI D. 3D printed architected lattice structures by material jetting [J]. Materials Today, 2022, 59: 107-132.
- [6] YAN C, HAO L, HUSSEIN A, et al. Evaluation of light-weight

AlSi10Mg periodic cellular lattice structures fabricated *via* direct metal laser sintering [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2014, 214(4): 856-864.

- [7] DANTAS A C S, SCALABRIN D H, De FARIAS R, et al. Design of highly porous hydroxyapatite scaffolds by conversion of 3D printed gypsum structures-a comparison study [J]. Procedia CIRP, 2016, 49: 55-60.
- [8] TYAGI S A. Additive manufacturing of titanium-based lattice structures for medical applications-a review [J]. Bioprinting, 2023, 30: e00267.
- [9] OZDEMIR Z, HERNANDEZ-NAVA E, TYAS A, et al. Energy absorption in lattice structures in dynamics: experiments [J]. International Journal of Impact Engineering, 2016, 89: 49-61.
- [10] YANG X, MA W J, GU W P, et al. Multi-scale microstructure high-strength titanium alloy lattice structure manufactured via selective laser melting [J]. RSC Advances, 2021, 11(37): 22734-22743.
- [11] LI Z H, NIE Y F, LIU B, et al. Mechanical properties of AlSi10Mg lattice structures fabricated by selective laser melting
 [J]. Materials & Design, 2020, 192: 108709.
- LEE J M, LEE J E, KIM J H, et al. Compressive behavior of 316L stainless steel lattice structures fabricated by selective laser melting [J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2020, 58 (4): 227-233.
- [13] MA Z, ZHANG D Z, LIU F, et al. Lattice structures of Cu-Cr-Zr copper alloy by selective laser melting: microstructures, mechanical properties and energy absorption [J]. Materials & Design, 2020, 187:108406.
- [14] BAE J W, KIM H S. Towards ferrous medium-entropy alloys with low-cost and high-performance [J]. Scripta Materialia, 2020, 186: 169-173.
- [15] GALI A, GEORGE E P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2013, 39: 74-78.
- [16] 胡朝辉,娄照坤,王鑫,等.Fe40Cr25Ni25Al5Ti5中熵合金的微观 组织和力学性能[J].材料工程,2023,51(6):93-100.
 HUZH,LOUZK,WANGX, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe40Cr25Ni25Al5Ti5 medium entropy alloy
 [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(6):93-100.
- [17] LAPLANCHE G, KOSTKA A, REINHART C, et al. Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy Cr-CoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi [J]. Acta Materialia, 2017, 128: 292-303.
- [18] DUAN H, LIU B, FU A, et al. Segregation enabled outstanding combination of mechanical and corrosion properties in a Fe-CrNi medium entropy alloy manufactured by selective laser melting [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 99: 207-214.
- [19] LEARY M, MAZUR M, WILLIAMS H, et al. Inconel 625 lattice structures manufactured by selective laser melting (SLM): mechanical properties, deformation and failure modes [J]. Materials & Design, 2018, 157: 179-199.
- [20] AN Q, DONG F, LUO T, et al. Influence of bracing on the mechanical properties of Ti6Al4V lattice structures [J]. Journal of

Alloys and Compounds, 2023, 937: 168354.

- [21] 吴伟,张辉,曹美文,等.仿生BCC结构的准静态压缩数值模拟及吸能性[J].高压物理学报,2020,34(6):28-35.
 WUW, ZHANG H, CAO MW, et al. Numerical simulation of quasi-static compression and energy absorption of bionic BCC structure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2020, 34(6):28-35.
- WANG Z, ZHAO Z, LIU B, et al. Compression properties of porous Inconel 718 alloy formed by selective laser melting [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(4): 1309-1321.
- [23] CHANG C, WU W, ZHANG H, et al. Mechanical characteristics of superimposed 316L lattice structures under static and dynamic loading [J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(7): 2001536.
- [24] MERKT S, HINKE C, BUELTMANN J, et al. Mechanical response of TiAl6V4 lattice structures manufactured by selective la-

ser melting in quasistatic and dynamic compression tests [J]. Journal of Laser Applications, 2015, 27:S17006.

[25] MACONACHIE T, LEARY M, TRAN P, et al. The effect of topology on the quasi-static and dynamic behaviour of SLM AlSi10Mg lattice structures [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2022, 118(11/12):4085-4104.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52020105013);湖北省自然科 学基金资助项目(2022CFB894)

收稿日期:2023-08-03;修订日期:2023-09-20

通讯作者:刘彬(1980—),男,教授,博士,研究方向为高熵合金,联系地址:湖南长沙中南大学主校区粉末冶金研究院(410083),E-mail: binliu@csu.edu.cn;秦冬阳(1983—),男,副研究员,博士,研究方向为 冲击载荷下钛合金的力学行为,联系地址:陕西西安西北工业大学航空 学院(710072),E-mail: qindongyang19831205@nwpu.edu.cn

(本文责编:解 宏)

引用格式:于丽莹,王晨,朱礼龙,等. 激光增材制造 Al_xCoCrFeNi高熵合金的组织与性能[J]. 材料工程,2024,52(1):220-230. YU Liying, WANG Chen, ZHU Lilong, et al. Microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(1):220-230.

激光增材制造Al_xCoCrFeNi高熵 合金的组织与性能

Microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing

> 于丽莹¹, 王 晨^{1,2}, 朱礼龙¹, 张 华¹, 黄海亮¹, 阮晶晶¹, 张尚洲¹, 江 亮¹, 周 鑫^{1*}
> (1烟台大学 精准材料高等研究院, 山东 烟台 264005; 2中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)
> YU Liying¹, WANG Chen^{1,2}, ZHU Lilong¹, ZHANG Hua¹, HUANG Hailiang¹, RUAN Jingjing¹, ZHANG Shangzhou¹, JIANG Liang¹, ZHOU Xin^{1*}
> (1 Institute for Advanced Studies in Precision Materials, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China; 2 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

摘要:为了研究 Al含量对 FeCoCrNi 合金组织性能的影响,采用多路送粉激光熔覆设备高通量制备 Al_xCoCrFeNi 高熵合金 (0≪x≪0.9),通过 X 射线衍射仪、金相显微镜、扫描电子显微镜、电子探针和显微硬度计测试合金的相组成、显微组织结构、 成分和硬度。结果表明:随着 Al含量的增加,Al_xCoCrFeNi高熵合金由单一FCC相(*x*≪0.35)转变为FCC+BCC双相结构 (0.35<*x*≪0.85),最后转变为单一BCC结构(*x*≥0.85)。高熵合金的微观组织为柱状枝晶和均匀的等轴枝晶,Al含量增 至 *x*=0.5时,枝晶间开始出现明暗交替的调幅分解结构,由无序相 A2和有序相 B2组成。显微硬度测试结果表明: Al_xCoCrFeNi高熵合金的硬度基本随 Al含量增加而增加,Al_{0.9}CoCrFeNi的硬度相较于FeCoNiCr提升了146%。此外,当 Al含量达到一定值时(*x*≥0.6),合金中开始有裂纹出现,裂纹尺寸和密度随 Al含量继续增加而增加,这主要与合金凝固区 间变宽、在凝固温度附近的黏度值增加导致的热裂纹增加,以及由于脆性的BCC相和σ相含量增加引起的冷裂纹有关。 **关键词:**激光熔覆;高熵合金;Al_xCoCrFeNi;相组成;微观组织

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000781

中图分类号: TG113 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0220-11

Abstract: In order to study the effect of Al content on the microstructure properties of FeCoCrNi alloy, Al_xCoCrFeNi high-entropy alloy ($0 \le x \le 0.9$) was prepared by multi-channel laser cladding. The phase composition, microstructure, chemical composition and hardness of the alloy were test by X-ray diffractometry, metallography microscope, scanning electron microscope, electron probe and microhardness tester. The results show that with the increase of Al content, Al_xCoCrFeNi high-entropy alloy changes from single FCC phase ($x \le 0.35$) to FCC+BCC biphase structure ($0.35 \le x \le 0.85$), and finally to BCC structure ($x \ge 0.85$). The microstructure of the high entropy alloy consists of epitaxial columnar dendrites and uniform equiaxed dendrites. When Al content reaches to x=0.5, characteristic structure of spinodal decomposition with alternating light and dark contrast starts to appear between the dendrites, which consists of disordered phase A2 and ordered phase B2. The microhardness test results show that the microhardness of Al_xCoCrFeNi alloys almost increases with the increasing Al content and a total of 146% improvement has been achieved when the Al content increases from x=0 to x=0.9. It should be noted

that cracks begin to appear in the alloy when the Al content increases to a certain value ($x \ge 0.6$). The size and density of cracks increase with the increase of Al content. There are two main reasons. Firstly, the hotcracking increases since the solidification range widen and their viscosity values near the solidification temperatures increase with the increasing Al content. Besides, cold cracking also increases as the brittle BCC and σ phases increase with the increasing Al content.

Key words: laser cladding; high entropy alloy; Al_xCoCrFeNi; phase composition; microstructure

Al_xCoCrFeNi高熵合金(HEAs)由于具有良好的 机械强度、高耐磨、耐腐蚀和抗氧化性能而备受关注, 有望应用于航空航天、核能电力和矿山机械等领 域[1-2]。目前,高熵合金常采用真空电弧熔炼或感应熔 炼等熔铸法制备,但该方法的凝固速率较低,合金易 发生元素偏析,组织粗大;此外,受熔腔尺寸的限制, 该方法难以制备大尺寸的高熵合金试样[2-3]。为了克 服传统铸造工艺的不足,越来越多的研究者采用增材 制造技术制备高熵合金[2-3]。与传统铸造工艺相比,增 材制造可以直接打印出具有大型复杂结构的高熵合金 构件,并且增材制造过程具有较大温度梯度、高冷却速 率等特点,可以获得简单的固溶体相和细小的均质组 织,并抑制金属间化合物的形成,有助于制备更加符 合设计目标的高熵合金样品^[4-5]。对于 Al_rCoCrFeNi 高熵合金,其相结构和材料性能与Al元素含量密切相 关。研究表明,随着 Al含量的增加, Al_aCoCrFeNi高 熵合金的强度、硬度和高温抗氧化性能都显著提 高^[3,6-7]。然而,随着Al含量的增加,Al_rCoCrFeNi也逐 渐由FCC相向脆性的BCC相转变^[8-11],并且Al含量的 添加增加了合金熔化温度区间,从而提升了增材制造 过程中的开裂倾向[12-15],从而对打印样品的宏观性能 产生不利影响。因此需要系统研究 Al含量对激光增 材制造 Al_rCoCrFeNi高熵合金组织与性能的影响。

增材制造通常采用预置合金粉末以保证化学成 分和微观结构的均匀性,然而该方法在制备大量合金 样本库时成本和时间投入高。在激光金属沉积 (LMD)过程中使用金属混合粉末不仅可以节省成本, 而且可以提高化学成分的灵活性,通过改变粉末成分 和进料速率可以实现合金成分的高通量制备^[16-17]。

本工作采用多路送粉激光熔覆设备高通量制备 一系列 Al含量变化的 Al_xCoCrFeNi高熵合金,并系 统研究 Al含量对增材制造 Al_xCoCrFeNi高熵合金的 相成分和组织结构的影响规律,从而筛选 Al_xCoCrFeNi 高熵合金的最优组分范围,使其在保持良好可打印性 的前提下尽可能提高 Al含量以降低合金密度、提高材 料性能。

1 实验材料与方法

通过多路送粉激光熔覆设备(iLAM511C,如图1 (a)所示)高通量制备了10种Al含量不同的高熵合金 Al_xCoCrFeNi(0 $\ll x \leqslant$ 0.9)块体。实验原材料金属为 等摩尔比的FeCoNiCr高熵粉末(平均粒径尺寸为 45~105 µm)和纯度大于99.9%的Al粉(平均粒径尺 寸为53~106 µm)。将合金粉末和Al粉放入真空干燥 箱中80 °C保温3h去除粉末中的水分以保证流动性, 随后将粉末分别倒入送粉器进料筒中备用。选用尺 寸为250 mm×100 mm×10 mm的45[#]钢作为基板,依 次用240,400,600,800,1000目的砂纸将基板表面打 磨至光滑,再用酒精擦拭后待用。在氩气气氛保护下通 过双送粉的方法在45^{*}钢基板上沉积出10个不同Al含量 的尺寸为30 mm×30 mm×10 mm的Al_xCoCrFeNi高 熵合金块状样品。不同Al含量的Al_xCoCrFeNi高熵合 金的设计成分如表1所示,制备工艺参数如表2所示。



图1 激光熔覆沉积 Al_rCoCrFeNi 高熵合金(a)及线切割方向(b)示意图

Fig. 1 Schematic diagram of deposition of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys by laser cladding(a) and wire cutting direction(b)

Table 1 Overall chemical compositions of $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys(atom fraction/%)							
HEA	Ingredient	Al	Со	Cr	Fe	Ni	
CoCrFeNi	Target	0.00	25.00	25.00	25.00	25.00	
	EDS	0.00	23.60	26.70	26.20	23.50	
Al _{0.25} CoCrFeNi	Target	5.88	23.53	23.53	23.53	23.53	
	EDS	5.20	22.50	25.10	24.80	22.50	
Al _{0.3} CoCrFeNi	Target	7.00	23.25	23.25	23.25	23.25	
	EDS	7.10	21.90	24.50	24.50	22.00	
Al _{0.35} CoCrFeNi	Target	8.05	22.98	22.98	22.98	22.98	
	EDS	8.10	21.60	24.30	24.30	21.70	
Al _{0.5} CoCrFeNi	Target	11.11	22.22	22.22	22.22	22.22	
	EDS	11.10	20.80	23.60	23.30	21.20	
Al _{0.55} CoCrFeNi	Target	12.00	22.00	22.00	22.00	22.00	
	EDS	11.60	20.80	23.40	23.20	21.00	
$\mathrm{Al}_{0.6}\mathrm{CoCrFeNi}$	Target	13.00	21.75	21.75	21.75	21.75	
	EDS	13.00	20.50	23.00	22.60	20.90	
Al _{0.75} CoCrFeNi	Target	15.79	21.05	21.05	21.05	21.05	
	EDS	15.30	20.00	22.50	22.20	20.10	
Al _{0.85} CoCrFeNi	Target	17.55	20.61	20.61	20.61	20.61	
	EDS	17.40	19.70	21.60	21.70	19.70	
Al _{0.9} CoCrFeNi	Target	18.35	20.41	20.41	20.41	20.41	
	EDS	17.40	19.50	22.00	21.60	19.50	

表1 Al_xCoCrFeNi高熵合金的成分(原子分数/%)

表 2 激光熔覆 Al_xCoCrFeNi 高熵合金的工艺参数

Table 2 Laser cladding parameters for fabricating Al_xCoCrFeNi high entropy alloys

Laser power/W	Sweep speed/	Powder feeed rate/	Spot diamotor/mm	Defocusing amount/	Lift	Lap
	$(mm \cdot min^{-1})$	$(g \cdot \min^{-1})$	Spot diameter/ mm	mm	distance/mm	rate/%
600,750	550	6.4	2	12	0.9	40

使用电火花线切割机对激光熔覆好的 Al_xCo-CrFeNi高熵合金块样品分别沿扫描方向和激光沉积 方向进行线切割(图1(b));使用240,400,800,1000, 1200,1500,2000目的金相砂纸及1,0.05 µm的抛光液 对样品进行打磨抛光至镜面无划痕;配置王水腐蚀液 (HCl:HNO₃的体积比为3:1)对处理好的样品进行化 学腐蚀。使用X射线衍射仪(XRD)对铸态样品进行 物相检测;使用金相显微镜及扫描电子显微镜(SEM) 观察样品的显微组织;并用扫描电子显微镜配备的能 谱仪对高熵合金样品的平均成分及显微组织的成分进 行分析;样品的显微硬度使用HV-1000显微硬度计进 行测量,测试条件为:载荷100g,保持时间10 s。

2 实验结果与讨论

对增材制造激光熔覆制备的Al_xCoCrFeNi高熵合 金样品进行宏观形貌、物相、微观结构组织以及力学 性能(主要为硬度方面)进行分析讨论。

2.1 宏观形貌分析

图 2 为激光熔覆制备 Al_xCoCrFeNi合金的宏观照 片。采用激光熔覆方法制备的 Al_xCoCrFeNi高熵合金 表面有少量细小孔洞,未见明显裂纹和其他宏观缺 陷。在样品中部沿激光扫描方向用电火花线切割出 一定尺寸的样品,发现随着 Al 元素含量提高(*x*≥ 0.75),合金内部出现大尺寸裂纹(图 2(h)~(j))。可 见四元合金 FeCoCrNi中添加过高的 Al 使样品的裂纹 敏感性增加。

2.2 物相结构分析

Al_xCoCrFeNi高熵合金的XRD图谱如图3所示。 可以看出,x=0时合金为单一的FCC结构。随着Al 的添加,由于原子半径较大的Al元素进入晶格造成晶 格畸变,使得FCC相的衍射峰逐渐向小角度方向偏 移。当x=0.6时,Al_{0.6}CoCrFeNi中开始观察到BCC 相衍射峰。随着Al含量的继续提高,FCC相的衍射强



图 2 激光熔覆制备的 Al_xCoCrFeNi 合金的宏观照片 (a)x=0;(b)x=0.25;(c)x=0.3;(d)x=0.35;(e)x=0.5;(f)x=0.55;(g)x=0.6;(h)x=0.75;(i)x=0.85;(j)x=0.9Fig. 2 Macroscopic morphologies of Al_xCoCrFeNi alloy prepared by laser cladding (a)x=0;(b)x=0.25;(c)x=0.3;(d)x=0.35;(e)x=0.5;(f)x=0.55;(g)x=0.6;(h)x=0.75;(i)x=0.85;(j)x=0.9



图 3 沉积态 Al_xCoCrFeNi 高熵合金的 X 射线衍射谱图 Fig. 3 X-ray diffraction spectra of as-deposited Al_xCoCrFeNi high entropy alloys

度逐渐降低,BCC相增强。x=0.85合金的FCC结构 的衍射峰已经很微弱,几乎完全转化为BCC相。在 $x=0.6\sim0.9$ 合金中观察到 σ 相的弱衍射峰。相较高 熵合金粉末,Al的密度和熔点低很多,在激光喷头聚 焦熔粉时会不可避免地造成Al粉的损失(烧损以及因 被载气吹走而损失),因此对激光熔覆的Al₄CoCrFeNi 合金进行平均成分测试,实际成分如表1所示。结果 表明,在激光熔覆过程中Al粉确实有一定的烧损,激 光熔覆 Al₄CoCrFeNi高熵合金中FCC与BCC两相的 比例随Al含量的变化规律与电弧熔炼方法制备的高 熵合金结果一致^[9]:低Al含量时($x \leq 0.55$)合金以 FCC相为主;随Al含量的增加,FCC相减少而BCC相 增加,直至Al含量达到某一阈值时(*x*≥0.85)合金转 变为BCC相^[10]。Al促进BCC相的形成,与各个合金 元素之间的相互作用使原来结构的自由能发生变化, 改变了其稳定性,使原有的组织发生转变,形成新的 组织^[11]。

2.3 光学显微组织分析

图 4(a)是电火花线切割后 Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合 金沉积方向的截面光学显微图。合金的堆叠方向如 图中白色箭头方向所示。熔化扫描轨迹的横截面可 见为弯曲的"槽",如图中的黑色箭头所示,表明颗粒 在熔化和凝固区域内熔合在一起。激光轨迹重叠,使 每个熔化的轨迹重叠到其他轨迹上。

合金采用激光熔覆技术进行多层打印,熔化沉积 过程中基板因具有高导热系数故主导熔池中金属的 热流方向垂直于激光扫描方向并向基板内部传递,所 以凝固从熔池底部向顶部进行^[18]。当多层沉积时,前 一熔覆层的顶部为新一熔覆层的底部。图4(b),(c) 分别为图4(a)中b,c区域的放大图,其组织由等轴枝 晶组成。由于激光熔覆快速冷却的特点,熔覆层顶部 冷却速度快,产生的温度梯度较高,使得顶部区域的 形核率较低,形成了细长的树枝晶组织,对熔覆层的 耐磨性和硬度起至关重要的作用。熔覆层中部形成



图 4 Al_{0.5}CoCrFeNi高熵合金激光沉积方向光学显微图(a)和局部放大图(b)~(d) Fig. 4 Optical micrographs of Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy along the building direction(a) and the local magnification (b)-(d)

细小均匀的等轴枝晶,取向不明显。这是由于保护气体的影响小,距离衬底较远,温度梯度没有底部大,散 热失去方向性,各方向的速度基本相同^[19]。如图4(d) 所示,熔覆层的底部产生柱状晶粒,并且柱状晶粒近 似垂直于扫描轨迹,原因是散热的方向性导致晶粒沿 散热方向择优生长。由于每层熔覆层的底部与上一 层的顶部之间温度梯度大,散热方向垂直于每层的 "基体",因此垂直于扫描轨迹产生柱状晶^[10]。

对图 2 中线切割后的样品表面抛光,然后通过光 学显微镜对试样中部位置进行观察,结果如图 5 所示。 基于对 25 mm²区域的检查结果可知,*x*=0~0.55 时 Al_xCoCrFeNi高熵合金中仅存在一些孔洞,当*x*=0.6 时,样品中开始出现裂纹,并且随着 Al含量的增加,激 光熔覆层中的裂纹尺寸进一步增加(图 5(g)~(i))。 激光熔覆是一种典型的快速熔化和凝固的过程,这是 造成样品残余应力大以及裂纹产生的根本原因。熔 覆层与基体的热应力(δ)可以由式(1)计算^[20]:

$$\delta = E \times a \times T(1 - \nu) \tag{1}$$

式中: E 为熔覆层杨氏模量; a 为熔覆层与基体热膨 胀系数之差; T 为熔覆层凝固温度与室温之差; ν 为 熔覆层泊松比。根据文献[21],在150~500 ℃的温 度范围内,45[#]钢的热膨胀系数为1.20×10⁻⁵~1.41× 10^{-5} K⁻¹。CoCrFeNi在此温度范围内的平均热膨 胀系数约为1.64×10⁻⁵ K⁻¹,随着Al含量的增加, Al_xCoCrFeNi合金的热膨胀系数下降^[22]。由式(1)可 知,对于沉积在45^{*}钢基体上的Al_aCoCrFeNi体系, a>0,冷却后熔覆层中的热应力为拉应力,且随着Al 含量的增加,熔覆层与基体的热膨胀系数差越来越 小,因而熔覆层内的残余拉应力也随着Al含量的增加 而降低;因此热膨胀引起的残余应力无法解释高Al含 量合金更易开裂的实验现象。

根据凝固范围理论,热裂倾向与凝固区间 ΔT 成 正比。通过Thermo-Calc计算了Al_xCoCrFeNi的固液 相线温度差,发现当 $x=0.6\sim0.9$ 时,其 ΔT 值(28~ 32 ℃)高于CoCrFeNi(≈13 ℃),因此凝固区间变宽可 能是高 Al含量的 Al_rCoCrFeNi更容易开裂的原因之 一。建立在凝固范围理论的基础上的 RDG 模型,指 出了液体黏度值对于通过液体回填将热裂纹最小 化的重要性[22]。通常,更黏稠的液体更容易发生热 撕裂,因为它更难流动和愈合现有的孔隙/裂缝。 Al_rCoCrFeNi在其凝固温度附近的黏度值随着 Al含 量的增加而增加[22],这可能会使合金更容易发生热 裂。高Al含量的Al,CoCrFeNi合金中凝固裂纹更容 易产生。冷裂纹也是增材制造过程中一种常见的裂纹 形式。Al_xCoCrFeNi相结构的变化在冷裂纹的形成过 程中起到重要的作用。图6是通过Thermo-Calc计算的 Al_rCoCrFeNi相图。当Al浓度≤10.38%(原子分数) 时, Al_xCoCrFeNi从液相中凝固时只析出FCC-L12 相。当A1浓度>10.38%(原子分数)时,凝固时除了 FCC-L12相外,还会析出BCC-B2#2相,即B2有序结



图 5 Al_xCoCrFeNi高熵合金激光扫描方向光学显微组织 (a)x=0;(b)x=0.25;(c)x=0.3;(d)x=0.35;(e)x=0.5;(f)x=0.55;(g)x=0.6;(h)x=0.75;(i)x=0.85 Fig. 5 Optical microstructures of Al_xCoCrFeNi high entropy alloy along the laser scanning direction (a)x=0;(b)x=0.25;(c)x=0.3;(d)x=0.35;(e)x=0.5;(f)x=0.55;(g)x=0.6;(h)x=0.75;(i)x=0.85



Fig. 6 Phase diagram of Al_xCoCrFeNi alloy

构。根据杠杆定律可知,BCC相随着Al含量增加 而增加。当Al浓度增加至约20.2%(原子分数) 时,Al₄CoCrFeNi凝固时除了FCC-L12和BCC-B2#2, BCC-B2相也开始析出(A2结构)。当Al含量增加至 约20.7%(原子分数)时,初始的凝固组织中FCC-L12 相完全消失,只留下BCC-B2和BCC-B2#2相。

由于激光增材制造是一个快速凝固的非平衡过程,合金保留着大部分的初始凝固组织,因此,打印态样品的XRD测试结果与热力学计算的结果基本一致,

但是由于相关有序原子的散射因子相似,单独使用 XRD无法区分BCC相中的A2和B2结构。此外,从 平衡相图中还可以发现,高Al含量的Al₄CoCrFeNi在 冷却过程中会析出σ相,这与前面图3中XRD结果分 析中检测到的σ相吻合,并且在各种相关HEAs^[8]的研 究中已经有过报道。因此可以推测,随着Al含量增 加,打印合金中析出σ相的概率和含量逐步增加。结 合Thermo-Calc计算和XRD实际测试结果可知,随 着Al含量的增加,Al₄CoCrFeNi合金从单一的FCC 结构转变为FCC+BCC的双相结构,且随着Al含量 增加BCC相分数不断增加,最后完全转变为脆性 的BCC结构,并且伴随有σ相产生。高Al含量的 Al₄CoCrFeNi合金主要由硬而脆的BCC以及少量的σ 相组成,因此冷裂纹的数量也会大幅上升。

2.4 SEM显微组织分析

Al_xCoCrFeNi高熵合金的SEM显微组织如图7 所示。在低Al含量(x=0~0.35)时,合金只由一个简 单相组成,组织主要以等轴晶结构为主,晶粒排列紧 密,且粒径较为均匀(图7(a)~(c))。出现这种现象的 原因主要是合金粉末在高能激光束加热后迅速熔化,





熔池中存在大量的核。这些核的生长速率与周围的 生长速率近似相等,因此形成等轴晶。另外,在高熵 合金自身的迟滞扩散特点下多种元素共同作用,影响 着相的分离,使原子扩散速率降低,从而晶粒可以充 分生长^[23-24]。随着 Al含量增加至*x*=0.5时,在共晶反应下,枝晶间开始分解为两相,在共晶反应中观察到了由交替的亮相和暗相组成的周期性编织结构(图7(d))。这与调幅分解机制形成的无序相(A2)和有序

相(B2)的调制板结构一致^[24]。*x*=0.55时,可以观察 到更清晰的两相网状结构(图7(e)),这是由调幅分解 产生的。此时这种调幅结构不多,呈区域性存在,所 以此时合金为以FCC相为主的FCC+BCC双相结 构。随着Al元素的添加(*x*=0.6),枝晶主要由调幅分 解的网状结构构成,并且调幅结构在整个材料中占据

主导地位,此时FCC相大大减弱,合金呈以BCC为主的FCC+BCC双相结构(图7(f)),与XRD结果一致(图3)。图8为 $x=0.6\pi x=0.75$ 时合金的EDS能谱图。图8(a)观察到x=0.6时合金中枝晶间Al和Ni含量高于枝晶干区域,Fe和Cr含量低于枝晶干区域,Co均匀分布,说明在Al_{0.6}CoCrFeNi合金中,FCC枝晶首



图 8 Al_xCoCrFeNi 合金的EDS能谱图 (a)x=0.6;(b)x=0.75 Fig. 8 EDS analysis of the as-deposited Al_xCoCrFeNi alloys (a)x=0.6;(b)x=0.75

先形成,然后Al,Ni原子被排斥到枝晶间区域,在调幅 分解机制下温度降到调幅分解的临界温度时,枝晶间 区域凝固为B2有序相,进一步分解为调幅结构。从凝 固到这一临界温度,越来越多的Al和Ni原子从枝晶 中被排斥出来,并在枝晶间聚集成富含Al和Ni的B2 有序相。在枝晶间区域的EDS成分显示枝晶间的亮 相 Al-Ni 聚集形成 B2 相, 暗相中 Fe-Cr 相对较高形成 A2相。当x含量超过0.75时,合金中几乎全部为致密 的调幅结构并且观察到晶界处有脉状结构出现,如图 7(g)所示。XRD图谱数据也表明FCC相几乎消失, 合金呈 BCC 相。图 8(b)中能谱显示 x=0.75 时合金 中晶界处的脉状结构中Fe和Cr轻微聚集,形成侧板 结构的魏氏组织(图8(b)局部放大图)。由于Ni阻止σ 相形成, Fe, Co, Cr, Al都促进 σ 相形成。所以当x达 到 0.75 时合金中先析出针状 σ相, 然后 σ相析出数量 增加形成魏氏组织。针状σ相是裂纹产生和传播的通 道,降低合金的塑性使合金脆化,这也是Al_{0.75} CoCrFeNi合金中开始出现大量裂纹的原因。

2.5 显微硬度分析

对激光熔覆的 Al_xCoCrFeNi(*x*=0,0.25,0.3,0.35,0.55,0.6,0.75,0.85,0.9)高熵合金样品 进行显微硬度测试。图 9为高熵合金 Al_xCoCrFeNi的 维氏硬度随 Al含量的变化图。可以看出,Al含量的改 变对合金的硬度有很大的影响。未加入 Al之前, CoCrFeNi的硬度仅为179.516HV。随着 Al含量的增 加,晶格畸变使得合金显微硬度增加,但加入少量的 Al对合金的硬度的作用并不明显。直至*x*=0.55时,

合金硬度才有了较大幅度的提高,这是由于Al的加入 使 Al,CoCrFeNi 合金由单一的 FCC 结构转变为 FCC+BCC混合结构,由于BCC结构比FCC结构的 硬度大得多,所以合金硬度增加显著。随着Al含量的 继续增加,BCC结构逐渐成为合金的主要组成,因此 合金硬度总体上随 Al含量的增加大幅增加。当x= 0.9时,平均硬度达到最高,为441.124HV,相较于未 掺杂Al元素的FeCoNiCr合金硬度提升了146%。需 要指出的是x=0.75时合金硬度高于x=0.85时的合 金硬度。这一异常可归因于两种合金中调幅结构的 特征尺寸的差异。有研究报道[7,25],包含许多具有相 干内应力的界面(A2和B2相之间的失配)干涉结构的 形成可能会导致一定程度的硬化,宽度越小,界面面 积越大,硬度值越高。图 10为 Al_rCoCrFeNi 合金调幅 分解组织图,x=0.75时的合金中调幅结构尺寸小于 x=0.85时的尺寸,因此具有更高的显微硬度。







图 10 Al_xCoCrFeNi 合金调幅分解组织图 (a)x=0.75;(b)x=0.85 Fig. 10 Microstructure of Al_xCoCrFeNi alloy showing spinodal decomposition (a)x=0.75;(b)x=0.85

3 结论

(1)通过调节CoCrFeNi和Al的送粉速率,利用激 光熔覆的方法在45[#]钢基板上快速沉积了10种不同成 分的Al_xCoCrFeNi($x=0\sim0.9$)高熵合金。随着Al含 量的增加,Al_xCoCrFeNi物相组成由FCC结构(x< 0.5)转变为FCC+BCC双相结构($0.5 \le x \le 0.85$),最 后完全呈BCC结构(x > 0.85)。

(2)Al_xCoCrFeNi(x=0~0.9)高熵合金的微观组 织为典型枝晶和枝晶间结构,当x=0.5时,枝晶组织 出现周期性的调幅编织结构。随Al含量增加,合金中 调幅结构在整个材料中占据主导地位。当超过x= 0.75时,合金中几乎全部为致密的调幅结构并且观察 到多晶结构中的脉状结构,FCC相几乎消失,合金呈 BCC相。

(3)当A1的添加量超过一定值(x>0.6)时,合金 表面有宏观裂纹出现,说明A1含量的提升增加了激光 熔覆过程中高熵合金的开裂敏感性。这主要与合金 凝固区间变宽、在凝固温度附近的黏度值增加导致的 热裂纹增加,以及由于脆性的BCC相和σ相含量增加 引起的冷裂纹有关。

(4)随着 Al含量的增加,合金的显微硬度从x=0 时的 179.516HV 增加到 x=0.9时的 441.124HV,相 较于未掺杂 Al元素的铸态 FeCoNiCr合金硬度提升了 146%。此外,调幅结构的特征尺寸也会影响合金硬 度,宽度越小,界面面积越大,硬度值越高。

参考文献

- [1] AIZENSHTEIN M, STRUMZA E, BROSH E, et al. Microstructure, kinetics and thermodynamics of HEA Al_{0.5}CoCrFeNi at $T \ge$ 800 °C[J]. Materials Characterization, 2021, 171: 110738.
- [2] 吴文恒,张亮,卢林.选区激光熔化成形 Al 系高熵合金的研究进展[J]. 粉末冶金工业,2021,31(4):1-10.
 WU W H, ZHANG L, LU L. Research progress of selective laser melting to form Al-based high-entropy alloys[J]. Powder Metallurgy Industry,2021,31(4):1-10.
- 【3】 袁碧亮,李传强,董勇,等. 增材制造 Al_xCoCrFeNi 系高熵合金的 研究进展[J]. 材料导报,2021,35(增刊2):417-423.
 YUAN B L,LI C Q,DONG Y, et al. Research progress in additive manufacturing of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys[J]. Materials Report,2021,35(Suppl 2):417-423.
- [4] OCELÍK V, JANSSEN N, SMITH S N, et al. Additive manufacturing of high-entropy alloys by laser processing[J]. JOM, 2016, 68 (7):1810-1818.
- [5] 王雪娇,吴世品,丁伟,等.激光熔覆层裂纹的控制方法及研究进展[J].金属加工(热加工),2022(10):13-19.
 WANG X J, WU S P, DING W, et al. Control methods and research progress of laser cladding layer cracks[J]. MW Metal Forming,2022(10):13-19.
- [6] BUTLER T M, WEAVER M L. Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multi-component high-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674:229-244.
- [7] WANG W R, WANG W L, WANG S C, et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2012, 26: 44-51.
- [8] BUTLER T M, WEAVER M L. Investigation of the phase stabilities in AlNiCoCrFe high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691:119-129.
- [9] WANG W R, WANG W L, YEH J W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014,

589:143-152.

- [10] RAO J C, OCELÍK V, VAINCHTEIN D, et al. The fcc-bcc crystallographic orientation relationship in Al_xCoCrFeNi highentropy alloys[J]. Materials Letters, 2016, 176: 29-32.
- [11] JOSEPH J, JARVIS T, WU X, et al. Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted Al_xCoCrFeNi high entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 633:184-193.
- [12] 侯锁霞,任呈祥,吴超,等.激光熔覆层裂纹的产生和抑制方法
 [J]. 材料导报,2021,35(增刊1):352-356.
 HOU S X, REN C X, WU C, et al. Generation and suppression method of laser cladding layer crack[J]. Materials Report, 2021, 35(Suppl 1):352-356.
 [13] 邓操,李瑞迪,袁铁锤,等. Al 含量对选区激光熔化
- [15] 林葉, 平加道, 定伙证, 守工相百重, 位世(初元相名)
 Al_xCoCrFeNi (x=0.3,0.5,0.7,1.0)的显微组织及纳米压痕的影响[J]. 材料工程,2022,50(6):27-35.
 DENG C, LI R D, YUAN T C, et al. Influence of Al content on microstructure and nanoindentation of selective laser melting Al_xCoCrFeNi (x=0.3,0.5,0.7,1.0)[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(6):27-35.
- [14] 王艳丽,黄朝晖,张强,等.合金成分对定向凝固柱晶高温合金 热裂倾向性的影响[J].材料工程,2009(6):35-38.
 WANG Y L, HUANG Z H, ZHANG Q, et al. Effects of chemical compositions on hot tearing of directionally solidified alloys
 [J]. Journal of Materials Engineering,2009(6):35-38.
- [15] 刘小辉,刘允中.激光选区熔化形成高强铝合金晶粒细化抑制裂纹研究现状[J].材料工程,2022,50(8):1-16.
 LIU X H, LIU Y Z. Research status of crack inhibition via grain refinement of high-strength aluminum alloys fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50 (8):1-16.
- [16] HAASEC, TANG F, WILMS M B, et al. Combining thermodynamic modeling and 3D printing of elemental powder blends for high-throughput investigation of high-entropy alloys-towards rapid alloy screening and design[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 688:180-189.
- [17] LI M, GAZQUEZ J, BORISEVICH A, et al. Evaluation of microstructure and mechanical property variations in Al_xCoCrFeNi high entropyalloys produced by a high-throughput laser deposition method[J]. Intermetallics, 2018, 95: 110-118.
- [18] HUANG W D. Laser solid forming [M]. Xi' an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007.
- [19] CHEN Y, WANG X, ZHAO Y, et al. Interactive optimization of process parameters and coating analysis of lasercladding JG-3 powder[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 107(5): 2623-2633.
- [20] WANG P, HUANG P, NG F L, et al. Additively manufactured CoCrFeNiMn high-entropy alloy via pre-alloyed powder[J]. Materials & Design, 2019, 168:107576.
- [21] PANG Y, LIN P, SUN Q, et al. Experimental and numerical analyses of 45 steel during three dimensional severe plastic deformation(3D-SPD)[J]. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2020, 20(4):1-11.

- [22] SUN Z, TAN X, WANG C, et al. Reducing hot tearing by grain boundary segregation engineering in additive manufacturing: example of an Al_xCoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2021,204:116505.
- [23] 代宁波,赵宇宏.Ni₅₉Al₂₂V₁₉中熵合金异相界面结构及沉淀机 制的微扩散相场法研究[J].航空材料学报,2022,42(6): 72-80.

DAI N B, ZHAO Y H. Micro-diffusion phase-field study on heterogeneous interface structure and precipitation mechanism of $Ni_{59}Al_{22}V_{19}$ medium entropy alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(6):72-80.

 [24] 郝文俊,孙荣禄,牛伟,等.激光熔覆CoCrFeNiSi_x高熵合金涂层 组织及耐蚀性能研究[J].表面技术,2021,50(8):343-348.
 HAO W J,SUN R L,NIU W, et al. Study on microstructure and corrosion resistance of CoCrFeNiSi_x high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Surface Technology, 2021, 50(8): 343-348.

[25] 赵森林,陈希章.Al_{1.2}Co_xCrFeNi高熵合金的相形成规律及其力 学性能[J].材料工程,2023,51(5):104-111.
ZHAO S L, CHEN X Z. Phase formation and mechanical properties of Al_{1.2}Co_xCrFeNi high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2023,51(5):104-111.

基金项目:泰山学者工程专项经费资助(tsqn202306162,tsqn202211115); 山东省高等学校青年创新团队发展计划(2022KJ272)

收稿日期:2022-09-16;修订日期:2023-11-02

通讯作者:周鑫(1988—),男,教授,博士,研究方向为激光熔覆、热障涂 层、材料基因工程,联系地址:山东省烟台市莱山区清泉路30号烟台大 学(264005),E-mail:zhouxin@ytu.edu.cn

(本文责编:高 磊)

引用格式:闫维亮,周辉,朱亮,等. 电爆喷涂 FeCoCrNiAl_x高熵合金涂层的形成机制与性能[J]. 材料工程,2024,52(1):231-240. YAN Weiliang,ZHOU Hui,ZHU Liang, et al. Formation mechanism and properties of FeCoCrNiAl_x high-entropy alloy coatings by electrical explosion spraying[J]. Journal of Materials Engineering,2024,52(1):231-240.

电爆喷涂 FeCoCrNiAl_x高熵合金 涂层的形成机制与性能

Formation mechanism and properties of $FeCoCrNiAl_x$ high-entropy alloy coatings by electrical explosion spraying

闫维亮¹,周 辉^{1,2*},朱 亮^{1,2*},魏玉鹏^{1,2}
(1兰州理工大学 材料科学与工程学院,兰州 730050;2兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州 730050)
YAN Weiliang¹,ZHOU Hui^{1,2*},ZHU Liang^{1,2*},WEI Yupeng^{1,2}
(1 School of Materials Science and Engineering,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050,China;2 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050,China)

摘要:采用电爆喷涂技术在TC4 钛合金表面制备FeCoCrNiAl_x(x=0,0.5,1.0,摩尔比,下同)涂层。使用XRD,SEM, EDS,显微硬度计以及摩擦磨损实验等材料分析手段,研究 Al含量对高熵合金涂层物相结构、表面形貌、显微硬度和耐磨 性能的影响。结果表明:涂层的晶粒尺寸为纳米级,均形成了简单的FCC,BCC及FCC+BCC结构固溶体。随 Al元素 的增加,物相结构由FCC相逐渐向BCC相转变。涂层表面平整、致密,没有明显的裂纹等缺陷,且各元素分布均匀,并没 有发现元素偏聚现象。划痕测试表明,FeCoCrNiAl_{1.0}涂层出现失效的平均临界载荷为37.2N;涂层与基体呈冶金结合。 涂层的硬度和耐磨性与 Al含量呈正相关关系,x=1.0时,平均显微硬度达到最大值531.8HV,约为基体的1.62倍; FeCoCrNiAl_{1.0}涂层的磨损量最小,耐磨性约为基体的3.9倍,磨损机制主要为磨粒磨损。

关键词:电爆喷涂;高熵合金涂层;合金化;耐磨性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2022.000679

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0231-10

Abstract: FeCoCrNiAl_x(x=0,0.5,1.0, mole ratio, the same below) coatings were prepared on the surface of TC4 titanium alloy by electric explosion spraying technology. The effects of Al content on the phase structure, surface morphology, microhardness and wear resistance of high-entropy alloy coatings were studied by means of XRD, SEM, EDS, microhardness tester and friction and wear test. The results show that the grain size of the coatings is nano-scale, and simple FCC, BCC and FCC+BCC solid solutions are formed. With the increase of Al element, the phase structure is gradually changed from FCC phase to BCC phase. The surface of the coatings is smooth and dense, without obvious cracks, and the elements are evenly distributed on the surface of the coatings, and no obvious segregation of elements is found. The scratch test shows that the average critical load for the failure of the FeCoCrNiAl_{1.0} coatings is 37.2 N. The coating is metallurgically bonded to the substrate. The hardness and wear resistance of the coatings are positively correlated with the Al content. When x is 1.0, the average microhardness reaches the maximum value of 531. 8HV, which is about 1. 62 times that of the substrate. The FeCoCrNiAl_{1.0} coatings have the smallest amount of wear, and the wear resistance is about 3.9 times that of the substrate. The wear mechanism is mainly abrasive wear.

Key words: electrical explosion spraying; high entropy-alloy coating; alloying; wear resistance

高熵合金是近年来发展起来的新型合金,因其全 新的设计理念、独特的组织结构和高强度、高硬度、优 异的耐磨性和耐蚀性等特点,在新合金领域引起了广 泛关注[1-2]。块状高熵合金受成本、尺寸及形状的影 响,限制了其工程应用[3]。将高熵合金制备成涂层进 行表面改性,既能发挥其特有的性能,又能降低成本, 节约稀有材料的消耗。目前,激光熔覆[4-5]、等离子喷 涂^[6]和磁控溅射^[7]是高熵合金涂层常用的制备方法。 激光熔覆能量密度高,应用较广泛[8];等离子喷涂沉积 速率快^[9];磁控溅射厚度可控^[10]。这些制备方法存在 以下局限性:(1)原混合粉末需要长时间球磨形成高 熵合金粉体,然后再制备成涂层,降低效率;(2)能量 热输入较大,冷却速度较慢,易形成脆性金属间化合 物,导致材料性能恶化;(3)设备复杂,制备成本高。 电爆喷涂是制备高熵合金涂层的一种新方法[11]。它 是通过高电压对混合均匀的粉末脉冲放电,瞬时大电 流将其加热熔化并合金化,然后发生爆炸,产生的高 温粒子伴随冲击波喷射到基体表面形成涂层[12-13]。该 方法具有以下特点:(1)在制备涂层前将多种粉末混 合均匀即可,无须球磨成高熵合金粉体;(2)电爆喷涂 过程时间极短,仅需10 µs 左右^[14],凝固速度快,有利 于扩大固溶度及 BCC 或 FCC 固溶体形成,抑制脆性 金属间化合物产生:(3)其热能是由瞬间高功率脉冲 电能通过欧姆加热的形式转化而来,可根据电压大小 来调控喷涂材料所需的能量,常用于高熔点材料,如 钽、钼、钨等[15-16];(4)喷射粒子在冲击波的作用下获得 的速度很快,可达2000~5000 m/s,结合强度高^[17]; (5)厚度可控,装置简单,成本低。

本工作采用电爆喷涂技术在TC4钛合金表面制备FeCoCrNiAL高熵合金涂层,分析Al元素含量对涂层物相结构、表面形貌、结合界面、显微硬度以及耐磨性的影响,探究涂层的磨损失效机理,为高熵合金的应用提供一定的参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

选用 TC4(Ti-6Al-4V) 钛合金作为基体材料,线 切割制备成 20 mm×15 mm×1 mm 试样。实验前用 CJ-1210 型喷砂机对预喷涂表面进行喷砂,再用无水 乙醇和丙酮清洗以保证基材表面清洁。选取颗粒度 为 5000 目(2.6 μ m)、纯度为 99.99%(质量分数)的 Fe 粉、Co粉、Cr粉、Ni粉、Al粉,按照 Fe:Co:Cr:Ni:Al= 1:1:1:1:x(x=0,0.5,1.0,摩尔比,下同),在精度为 0.1 mg的 FA 1004N 型电子天平上进行称量,然后放 入混料机中混合 2~4 h以保证粉末均匀。通过电爆喷 涂制备 FeCoCrNiAl,高熵合金涂层。

1.2 实验方法

为实现多组元混合粉末的合金化,提出带载粉约 束电爆喷涂方法,其过程图如图1所示。先用混料机把 多种粉末混合均匀,然后在每克粉末中加入0.1 mL溶 液(水和聚乙烯醇按照体积比100:1配置),并不断搅拌 使其呈现"团絮状",之后将"团絮状"粉末均匀铺放在自 行研发的载料带的凹槽内,再在其表面放置一根比凹槽 直径稍小的钢铁丝,在其上方施加力F,"团絮状"粉末在 力F的作用下被压实在凹槽内。因水溶性胶黏剂(聚乙 烯醇)具有黏性,稀释后加入粉末中能够提高成型性, 使其更紧实,大电流通过粉末时更易熔化并合金化。



将载有粉末的载料带依次放入约束孔盘上的约 束孔中。通过高压发生器对储能电容器充电,使电极 间建立起高压电场。当约束孔转到两电极之间时,脉 冲大电流通过气体放电的形式导入粉末中,在焦耳热 的作用下将其加热熔化并合金化,然后发生爆炸,其 高温粒子伴随冲击波喷射到基体表面形成涂层。喷 涂结束后,载料孔盘在传动装置的作用下进行旋转, 当下一个约束孔转到两电极之间时再次发生爆炸,如 此循环实现连续喷涂。整个过程在真空腔室中进行, 避免合金化时产生杂质。

1.3 分析测试与表征

利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)分 析涂层的晶体结构,参数为:Cu 靶 K_a线,管电压 40 kV,管电流40 mA,扫描步长0.02°,扫描速度2(°)/ min,扫描范围20°~100°, λ =0.15406 nm;使用 FEG-450型扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)分析涂 层的形貌及成分分布;采用LSM-800型激光共聚焦显 微镜观察涂层的三维表面形貌;使用RST³型划痕仪 测试涂层的结合强度,划头以5mm/min的滑动速度 横向运动,以50N/min的加载速率从0N加至50N, 最终划痕长度为5mm;利用HT-1000摩擦磨损试验 机在室温条件下进行实验,参数为:摩擦副Si₃N₄,摩擦 半径6mm,载荷5N,旋转速度385r/min,时间300s。

2 结果与讨论

2.1 涂层的物相结构

图 2为FeCoCrNiAl₄涂层的XRD谱图。可以看出, 涂层均由简单的FCC相、BCC相和少量σ相组成,并没 有出现复杂的金属间化合物,这是因高熵效应和电爆喷 涂快速冷却的特点形成的。随着 Al含量的增加,物相结 构由FCC相向BCC相转变,则 Al元素的加入有利于 BCC相的形成^[18-19]。分析认为,Al原子半径较大,溶入 后产生严重的晶格畸变,体系呈亚稳定状态,而新BCC 相的形成有助于减少晶格畸变,降低体系的能量^[20]。 其次,BCC结构的原子致密度为68%,FCC结构的原 子致密度为74%,低的原子堆积密度更易容纳较大尺 寸的原子,释放部分晶格畸变能,使体系趋于稳定^[21]。



图 2 FeCoCrNiAl_x高熵合金涂层的XRD 谱图 Fig. 2 XRD patterns of FeCoCrNiAl_x high-entropy alloy coatings

由 Scherrer 公式分析 FeCoCrNiAl_x高熵合金涂层的晶粒尺寸。

$$D = K\lambda/(B\cos\theta) \tag{1}$$

式中:D为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度,nm;K为 Scherrer 常数,K=0.89; λ 为X射线波长, λ = 0.154056 nm;B为涂层样品的衍射峰半高宽度,rad; θ 为衍射角。根据式(1)可以计算出FeCoCrNiAl₄高熵 合金涂层中BCC相和FCC相的晶粒尺寸,结果如图3 所示。BCC相的平均晶粒尺寸是26~47 nm,FCC相 的平均晶粒尺寸是17~45 nm。随着Al元素含量的增加,BCC相的平均晶粒尺寸逐渐减小,FCC相的平均 晶粒尺寸逐渐增大。



由上述可知,Al元素的加入有利于BCC相的形成,则随着Al含量的增加,BCC相的形核质点随之增 多,形核率上升,晶粒长大速度受到抑制,导致晶粒细 化;反之,FCC相的形核受到抑制,使晶粒粗化。可 见,电爆喷涂方法制备的涂层晶粒尺寸在纳米级范 围,其较快的冷却凝固速度抑制了晶粒的长大。

2.2 涂层的表面形貌及沉积特性

FeCoCrNiAL涂层的表面形貌如图4所示。不添加Al元素时,涂层表面存在较多的凸起组织,平整性较差,致密的光滑扁平组织少,出现少量孔洞等缺陷,如图4(a)所示。当添加Al元素后,涂层整体均匀性和致密性均有明显改善,喷涂粒子在表面充分扁平铺展,没有发现裂纹、孔洞等缺陷,如图4(b),(c)所示。随着Al含量的增加,涂层表面的成型性变好。分析认为Al元素的熔点较其他Fe,Co,Cr,Ni等元素低(Fe: 1535 ℃,Co: 1495 ℃,Cr: 1855 ℃,Ni: 1455 ℃,Al: 660 ℃),所以Al的添加会使合金的熔点降低。在同等能量密度条件下,熔滴获得的能量多,喷涂过程中熔滴温度持续时间更长,到达涂层表面后有充分的时间扁平铺展。

图 5 为 FeCoCrNiAl_a涂层的三维表面形貌及粗糙 度轮廓曲线。FeCoCrNiAl_o涂层表面的峰起伏较大, 整体较为凹凸不平,在某些区域出现较尖锐的峰,说 明凸起较为严重,如图 5(a)所示。而FeCoCrNiAl_{0.5}和 FeCoCrNiAl_{1.0}涂层表面整体起伏较为平整,没有明显 的尖锐峰出现,如图 5(b),(c)所示。经计算,涂层的 粗糙度 R_a 分别为1.53,1.46,1.20 μ m。随着 Al含量 的增加,粗糙度逐渐减小,涂层的平整性更好。

电爆喷涂的沉积特性是由液相沉积和熔滴喷涂 形成。液相沉积过程是均匀的混合粉末在焦耳热的 作用下熔化并合金化形成熔滴,通过冲击波将尺寸稍 大的熔滴快速喷射到基体表面形成熔潭,其他小液滴 持续撞击熔潭,使其凝聚在一起,聚集的较大液滴凝 固过程较缓慢,具有一定的流动性,在基体表面充分







铺展,凝固后呈现"扁平状"或"薄饼状"的组织,这一 过程也称为熔滴的扁平化行为。对于尺寸小且未被 熔潭吞噬的熔滴,高速喷射到基体表面后快速冷凝形 成熔滴喷涂层。这两种沉积方式形成的涂层平整、均 匀致密、无明显缺陷。另外,在涂层表面还黏附着少 量纳米级和1~2μm左右的微米级小颗粒,它们并没 有完成扁平铺展或熔滴喷涂。这是由于,细小熔滴获 得的初动能较小,在喷射过程中因冷凝作用使得这些 熔滴未到达基体表面时已变成半凝固状态,撞击力 小,无法充分铺展。

图 6 为 FeCoCrNiAl_{1.0}涂层的元素分布图。可以 看出,各色素点分布均匀,没有出现元素偏聚,说明元 素均匀分布在涂层表面。除 Al含量偏低外,其他元素 基本保持在1:1的初始成分比。分析认为,Al的熔点 较低,而电爆喷涂过程瞬时温度较高,微量 Al元素挥 发在腔体中。结合 XRD,FeCoCrNiAl_{1.0}涂层由结构 单一、组织均匀的固溶体组成。

2.3 涂层与基体的结合

在外部载荷作用下,涂层剥落是限制其工程使用 的重要因素。涂层与基体的结合强度是评判涂层质 量的关键指标,是保证涂层满足各种性能的基本前 提。涂层与基体的结合强度越大,在恶劣环境中承受 大载荷的能力就越强,涂层的耐久性能就越好^[22]。

图7为FeCoCrNiAl_{1.0}涂层的划痕形貌(多张SEM 图拼接而成)及相应的声发射信号曲线。可以看出, 随着测试载荷的增加,划痕不断变深、变宽,相应的声 发射信号曲线在较长的范围内出现微小波动和变化, 这可能是表面不平整导致少量涂层剥落造成的。当 载荷增加至约36N时(即划痕至约3.6mm位置处), 声发射信号曲线中出现一个较大的峰值,表明涂层在 此发生局部剥落或开裂,此时的载荷即为失效临界载 荷L_c,见图7中圆圈处。

在声发射信号曲线中,第一个峰值信号出现时, 认为发生了层间失效;第一个峰值信号后出现的二次 信号峰,表明涂层与基体间发生失效。说明涂层的结



图 6 FeCoCrNiAl_{1.0}高熵合金涂层的元素分布 Fig. 6 Element distributions of FeCoCrNiAl_{1.0} high-entropy alloy coatings





合强度基本一致,力学性能比较均匀,不存在应力集 中或局部缺陷^[23]。

图 8 为 FeCoCrNiAl_{1.0}涂层失效位置的放大形貌。 划痕内出现了分层开裂现象,并且局部位置发生基体 裸露。在不同位置重复测试,其失效临界载荷平均值 为 37.2 N。一般情况下,利用 Rockwell C 压头进行划 痕测试,若获得的临界载荷大于 30 N,则该涂层与基 体的结合强度满足大多数工程应用的要求^[24]。可见, FeCoCrNiAl_{1.0}涂层与基体之间有较大的结合强度,满 足大多数工程应用。

图 9为 FeCoCrNiAl_{1.0}涂层的结合界面及 EDS 线 扫描。涂层与基体的结合界面呈波浪状,说明形成良 好的冶金结合,结合区无明显的裂纹、孔洞等缺陷。 涂层整体较为均匀、致密,表明电爆喷涂的薄层之间



图 8 FeCoCrNiAl_{1.0}涂层失效位置放大图 Fig. 8 Enlarged image of failure position of FeCoCrNiAl_{1.0} coatings

同样形成冶金结合,其厚度大约为30μm。另外,有少 量层状界面出现,这是由于喷涂粒子碰撞后形成的扁 平粒子以铺展的形式堆积成层,很少的一部分没有达



图 9 FeCoCrNiAl_{1.0}涂层的结合界面 SEM 图(a)及 EDS线扫描分析(b) Fig. 9 SEM image of bonding interface(a) and EDS line scan analysis(b) of FeCoCrNiAl_{1.0} coatings

到完全冶金结合。

从EDS线扫描可以看出,涂层中的Fe,Co,Cr,Ni 和Al元素含量逐渐升高,而基体中的Ti元素变化呈 相反的趋势。各元素的含量在结合界面处不是突然 变化的,而是有一定的过渡。这是因为在电爆喷涂过 程中,喷涂粒子在高能冲击波的作用下撞击基体,与 基体发生强烈的机械咬合,形成"抛锚结合",并且通 过极高的热能,在咬合过程中与基体发生相互熔合形 成微小熔池^[23]。此时基体与涂层中的元素发生相互 扩散,在结合界面处各元素的含量呈缓慢过渡趋势, 产生一个元素扩散的过渡层(transition layer)。这些 现象均表明涂层与基体形成了良好的冶金结合。 FeCoCrNiAl_x涂层与基体既发生了"抛锚结合",又出 现了界面间的元素互扩散,为典型的冶金结合界面。

为更直观地观察各元素在横截面的分布情况,对 涂层的横截面进行EDS面扫描,结果如图10所示。 可以看到,涂层中的Fe,Co,Cr,Ni,Al元素和基体中 的Ti元素上下分布比较明显,以结合界面为分界线形 成良好的对应,各元素在结合处呈波浪形,出现了元 素的互扩散现象,与上述结果相同。另外,涂层中的 各元素分布均匀,没有明显的成分偏析,进一步验证 了FeCoCrNiAl_{1.0}涂层的均匀性。



图 10 FeCoCrNiAl_{1.0}涂层的横截面 EDS 面扫描 Fig. 10 EDS scanning results of cross-section of FeCoCrNiAl_{1.0} coatings

2.4 涂层的显微硬度

FeCoCrNiAl₄涂层的显微硬度如图 11 所示。可知,涂层的显微硬度随 Al含量的增加不断增大,在*x*= 1.0时达到最大值 531.8HV,大约是基体的 1.62 倍。由前述可知,随 Al元素含量的增多,BCC结构逐渐成为涂层的主要组成相。因有序 BCC结构比 FCC结构的硬度高,所以显微硬度显著增加。其次,随着 Al含量的增多,晶格畸变加剧,固溶强化效果越明显^[25]。此外,电爆喷涂具有加热和冷却速度极快的特点,晶粒来不及长大,起到晶粒细化的作用。这几个方面的共同作用使涂层的硬度进一步增加。

2.5 涂层的耐磨性能

图 12 为 FeCoCrNiAl。涂层的摩擦因数-时间曲 线和显微硬度-平均摩擦因数曲线。实验开始时,摩 擦曲线上下浮动较大,这是摩擦过程的跑合阶段。 对磨材料与涂层表面的微凸体优先发生摩擦,此时 因接触面积小,承载面上的压强较大,两表面的微凸 体发生剧烈破坏,摩擦因数波动较大,磨损率较高。



high-entropy alloy coatings

随着摩擦的进行,微凸体被逐渐磨平,摩擦副由点接触变为面接触,该过程为稳定磨损阶段。通过跑合阶段的剧烈摩擦,摩擦副表面发生应变硬化,使摩擦副具有一定的抵御磨损的能力,摩擦曲线比较平稳。





Fig. 12 Friction coefficient-time curves (a) of recorriginal r_x coatings at room temperature and micronardness-average inction coefficient

摩擦因数是表征材料耐磨性的一个重要参数,反 映材料表面形貌、接触形式以及载荷和滑动速度之间 的相互作用。一般情况下,摩擦因数越小,表明材料 在滑动过程中水平方向上的阻力和材料间相互作用 力越小,材料不易受到破坏,相对来说耐磨性就越 好^[26]。由图12(a)数据计算得到涂层的平均摩擦因数 分别为0.1766,0.1578和0.1502,基体TC4的平均摩 擦因数为0.3577。随着A1含量的增加,涂层的摩擦因 数逐渐减小,耐磨性增强,并且均远远低于相同摩擦条 件下基体的摩擦因数^[27-29]。与显微硬度的变化规律相 一致,符合经典的Archard定律^[26]。说明随着涂层硬度 的升高,摩擦因数呈逐渐降低的趋势,如图12(b)所示。 而TC4合金的摩擦因数波动更为剧烈,TC4钛合金较 软,摩擦过程中产生大量的碎屑,从而导致黏滑现象。 为了能够简单、直观地衡量涂层的磨损情况,采 用质量损失量来表征其耐磨性。一般来说,磨损量越 小,耐磨性越好^[30]。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \Delta m / \Delta t \tag{2}$$

式中: ε为磨损率; Δm为磨损量; Δt为磨损时间。磨损 率的倒数定义为耐磨性, 它代表材料抵抗磨损的能 力。由式(2)计算出FeCoCrNiAl₄涂层和基体的磨损 率,结果如表1所示。随着Al含量的增加,磨损量和 磨损率均减小,这与平均摩擦因数规律相一致。当 x=1.0时,涂层在相同条件下的磨损量最少,摩擦率 最低, 耐磨性也就越好, 约为基体的3.9倍。整体来 讲,涂层的磨损量和磨损率较基体低, 这是由于随着 涂层硬度的增加, 磨损过程中涂层表面抵御摩擦的能 力变强。可见, 高熵合金涂层提升了基体的耐磨性能。

表1 FeCoCrNiAl,涂层和基体的磨损量和磨损率

Table 1 Wear amount and wear rate of $FeCoCrNiAl_x$

coatings and substrate						
Samala	Mass before	Mass after	Loss of	Wear rate/		
Sample	wear/g	wear/g	mass/g	$(g \cdot min^{-1})$		
Substrate	0.4024	0.3921	0.0103	0.00206		
$\rm FeCoCrNiAl_0$	0.4265	0.4213	0.0052	0.00104		
${\rm FeCoCrNiAl}_{0.5}$	0.4213	0.4172	0.0041	0.00082		
FeCoCrNiAl _{1.0}	0.4180	0.4154	0.0026	0.00052		

图 13 为 FeCoCrNiAl₄涂层和 TC4 基体磨损后的 表面形貌。从图 13(a)可以看出,基体表面出现平行 排列的犁沟状划痕,还有少量磨屑和材料脱落形成的 凹坑,说明基体的磨损形式是以磨粒磨损为主,并伴 随着少量的黏着磨损。分析认为,TC4基体的硬度远低于摩擦副Si₃N₄球的硬度(约为1500HV),在摩擦过程中,Si₃N₄球在循环压力的作用下逐渐嵌入基体中, 对其产生持续不断的切削作用,且基体较软,韧性较好,切下来的磨屑一般是连续屑,形成沿摩擦运动方向的犁沟。其次,在磨损过程中发生了材料转移,也就证明黏着磨损的存在^[31-32]。与基体相比,磨损表面比较光滑,如图13(b)~(d)所示,其主要磨损机制为 磨粒磨损。这得益于涂层硬度的大幅提升,使得抵抗 塑性变形能力明显增强。同时,随着A1含量的增加, 涂层表面的划痕和沟壑逐渐变浅,其耐磨损性能逐渐 提高。当x=1.0时,犁沟明显较浅,磨损表面较为光 滑,耐磨性能最好。



图 13 FeCoCrNiAl_x涂层和基体的磨损表面形貌 (a)TC4基体;(b)FeCoCrNiAl₀;(c)FeCoCrNiAl_{0.5};(d)FeCoCrNiAl_{1.0} Fig. 13 Worn surface morphologies of FeCoCrNiAl_x coatings and substrate (a)TC4 substrate;(b)FeCoCrNiAl₀;(c)FeCoCrNiAl_{0.5};(d)FeCoCrNiAl_{1.0}

3 结论

(1) FeCoCrNiAl_x(x=0,0.5,1.0) 涂层的晶粒尺 寸为纳米级,均形成了简单的FCC,BCC及FCC+ BCC结构固溶体,没有出现复杂的金属间化合物。随Al 含量的增加,物相结构由FCC相逐渐向BCC相转变。

(2)涂层表面形貌由液相沉积和熔滴喷涂形成。两种沉积方式形成的涂层平整、均匀致密、无明显缺陷。各元素均匀分布在涂层表面,并没有发现明显的 元素偏聚现象。 (3)划痕测试表明,FeCoCrNiAl_{1.0}涂层出现失效 的平均临界载荷为37.2 N。涂层与基体发生抛锚结 合的同时又出现界面间的元素互扩散,为典型的冶金 结合界面。

(4)FeCoCrNiAl_x涂层的显微硬度和耐磨性均随 Al含量的增加而增强,当*x*=1.0时,涂层的平均显微 硬度约为基体的1.62倍,其耐磨性约为基体的3.9 倍,改善了基体材料的摩擦学性能。

参考文献

239

high-entropy alloys [J]. Science China Materials, 2018, 61(1): 2-22.

- [2] CUI Y, SHEN J Q, MANLADAN S M, et al. Strengthening mechanism in two-phase FeCoCrNiMnAl high entropy alloy coating[J]. Applied Surface Science, 2020, 530:147205.
- [3] 杨明波,刘婧,钟罗喜,等. Gd对Mg-3Dy-2Zn-0.5Zr镁合金铸态 显微组织和力学性能的影响[J]. 重庆理工大学学报(自然科 学),2019,33(2):99-105.

YANG M B, LIU J, ZHONG L X, et al. Effect of Gd addition on as-cast microstructure and tensile properties of Mg-3Dy-2Zn-0.5Zr magnesium alloy [J]. Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science), 2019, 33(2):99-105.

- [4] 朱正兴,刘秀波,刘一帆,等.激光熔覆 FeCoCrNi系高熵合金涂
 层的组织及高温摩擦学性能[J].材料工程,2023,51(3):78-88.
 ZHU Z X,LIU X B,LIU Y F,et al. Microstructure and high temperature tribological properties of laser cladding FeCoCrNi-based high-entropy alloy coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2023,51(3):78-88.
- [5] 姜明明,孙树峰,王津,等.激光熔覆制备高熵合金涂层耐磨性研究进展[J].材料工程,2022,50(3):18-32.
 JIANG M M, SUN S F, WANG J, et al. Research progress in wear resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(3):18-32.
- [6] LIAO W B, WU Z X, LU W J, et al. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy coatings by detonation spraying[J]. Intermetallics, 2021, 132:107138.
- [7] LIAO W B, LAN S, GAO L B, et al. Nanocrystalline highentropy alloy (CoCrFeNiAl_{0.3}) thin-film coating by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2017, 638: 383-388.
- [8] 闫维亮,黄勇,王晟,等.碳纤维网层内增韧激光表面熔覆原位合成 碳化钨层的组织与性能[J]. 热加工工艺,2021,50(20):105-110. YAN W L,HUANG Y,WANG S, et al. Microstructure and performance of *in-situ* synthesized tungsten carbide coating deposited on toughened laser surface of carbon fiber mesh[J]. Hot Working Technology,2021,50(20):105-110.
- [9] 安邦,王亚强,张金钰,等.高熵合金薄膜制备、微观结构与性能的研究进展[J].表面技术,2021,50(2):74-90.
 AN B, WANG Y Q, ZHANG J Y, et al. Research progress in preparation, microstructure and properties of thin high-entropy alloy films[J]. Surface Technology,2021,50(2):74-90.
- [10] YAN X H, LI J S, ZHANG W R, et al. A brief review of highentropy films [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210: 12-19.
- [11] 闫维亮,朱亮,魏玉鹏,等.FeCoCrNiAl_x高熵合金的电爆合金 化[J]. 稀有金属材料与工程,2021,51(4):1525-1530.
 YAN W L,ZHU L,WEI Y P, et al. Electric-explosive alloying of FeCoCrNiAl_x high-entropy alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering,2021,51(4):1525-1530.
- [12] HAN F, ZHU L, LIU Z H, et al. The study of refractory Ta10W and non-refractory Ni60A coatings deposited by wire electrical explosion spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 374: 44-51.
- [13] 闫维亮, 王旭东, 周辉, 等. 电爆喷涂方法的研究进展[J]. 稀有

金属材料与工程,2021,50(8):3020-3030.

YAN W L, WANG X D, ZHOU H, et al. Research progress of electrical explosion spraying method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(8): 3020-3030.

- [14] 刘宗德,杨昆,段鹏,等. 线爆炸法制备WC-Co硬质合金涂层的 实验研究[J]. 爆炸与冲击,2003,23(2):116-121.
 LIU Z D, YANG K, DUAN P, et al. An experimental study on preparation of WC-Co coatings with the explodings wires technique[J]. Explosion and Shock Waves,2003,23(2):116-121.
- [15] 于万洋,朱亮. 电爆法制备钽微米粉[J]. 金属功能材料,2020, 27(5):1-5.
 YU W Y,ZHU L. Tantalum micron powder by electrical explosion[J]. Metallic Functional Materials,2020,27(5):1-5.
- [16] 蒲泽林,刘宗德,陆辛,等. 电热定向爆炸制备高速钢涂层的试验研究[J]. 金属热处理,2004,29(10):36-38.
 PU Z L,LIU Z D,LU X, et al. Experimental study of preparation of high-speed steel coating produced by electrothermal directional explosion[J]. Heat Treatment of Metals,2004,29(10):36-38.
- [17] SIDKY P S, HOCKING M G. Review of inorganic coatings and coating processes for reducing wear and corrosion[J]. British Corrosion Journal, 1999, 34(3):171-183.
- [18] LI C, LI J C, ZHAO M, et al. Effect of aluminum contents on microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(4): 515-518.
- [19] ZHANG K, FU Z. Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2012, 22(3):24-32.
- [20] LI R X, LIAW P K, ZHANG Y. Synthesis of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys by high-gravity combustion from oxides [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 707:668-673.
- [21] ZHANG Y, CHEN G L, GAN C L. Phase change and mechanical behaviors of Ti_xCoCrFeNiCu_{1-y}Al_y high entropy alloys [J]. Journal of ASTM International, 2010,7(5):102527.
- [22] 魏世丞,王海斗,王玉江,等. 电热爆炸喷涂腐蚀防护技术[M]. 北京:科学出版社,2017:1-137.
 WEISC,WANGHD,WANGYJ,et al. Corrosion protection technology of electrothermal explosion spraying[M]. Beijing:Science Press,2017:1-137.
- [23] 韩峰.约束电爆喷涂方法及机理研究[D].兰州:兰州理工大学,2019.

HAN F. Study on the process and mechanism of constrained electrical explosion spraying [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2019.

- [24] CHEN K W, LIN J F. Investigation of the relationship between primary and secondary shear bands induced by indentation in bulk metallic glasses [J]. International Journal of Plasticity, 2010, 26 (11):1645-1658.
- [25] 刘源,陈敏,李言祥,等. Al_xCoCrCuFeNi多主元高熵合金的微观结构和力学性能[J]. 稀有金属材料与工程,2009,38(9):1602-1607.
 LIU Y, CHEN M, LI Y X, et al. Microstructure and mechanical performance of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering,2009,38(9):1602-1607.
- [26] HSU C, YEH J, CHEN S, et al. Wear resistance and high-

temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions,2004,35(5):1465-1469.

- [27] 陈国进.激光熔覆 FeCoCrNiB,高熵合金涂层组织与性能的研 究[D]. 福州:福州大学,2014. CHEN G J. The study of FeCoCrNiB_x high-entropy alloy coating prepared by laser cladding for the microstructure and property [D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2014.
- [28] 蔡冰杰.等离子喷涂-物理气相沉积 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层 组织与性能研究[D]. 福州:福建工程学院,2020. CAI B J. Study on the Microstructures and performances of Al-CoCrFeNi high-entropy alloy coatings deposited by plasma sprayphysical vapor deposition [D]. Fuzhou: Fujian University of Technology, 2020.
- [29] 袁野. AlFeCoCrNi高熵合金磨损与腐蚀行为研究[D]. 哈尔 滨:哈尔滨工业大学,2017. YUAN Y. Study on wear and corrosion behaviors of an AlFe-CoCrNi high entropy alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2017.
- [30] ZHAO P, LI J, ZHANG Y, et al. Wear and high-temperature oxidation resistances of AlNbTaZr, high-entropy alloys coatings fabricated on Ti6Al4V by laser cladding[J]. Journal of Alloys and

Compounds, 2021, 862: 158405.

- [31] LIANG H, QIAO D X, MIAO J W, et al. Anomalous microstructure and tribological evaluation of AlCrFeNiW_{0.2}Ti_{0.5} highentropy alloy coating manufactured by laser cladding in seawater [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 85: 224-234.
- [32] SUN Z L, ZHANG M Y, WANG G Q, et al. Wear and corrosion resistance analysis of FeCoNiTiAl, high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Coatings, 2021, 11(2):155.

基金项目:国家自然科学基金(51765038);甘肃省2021年度优秀研究 生"创新之星"(2021CXZX-432);西北稀有金属材料研究院宁夏有限公 司稀有金属特种材料国家重点实验室开放课题基金(SKL2021K001) 收稿日期:2022-08-17;修订日期:2023-03-27

通讯作者:朱亮(1964-),男,教授,博士,研究方向为约束电爆喷涂设 备研制及材料合成,联系地址:甘肃省兰州市七里河区兰工坪路287号 兰州理工大学校本部(730050), E-mail: zhul@lut. cn;周辉(1988-), 男, 讲师,博士,研究方向为难熔金属涂层的电爆喷射沉积法制备及组织性 能调控,联系地址:甘肃省兰州市七里河区兰工坪路287号兰州理工大 学校本部(730050), E-mail: zhouhui@lut. edu. cn

> (本文责编:王 品)

引用格式:刘建军,马凯,丁雨田,等.Ni,Co元素对FeCrAlCu系高熵合金涂层组织和耐磨性能的影响[J].材料工程,2024,52(1): 241-248.

LIU Jianjun, MA Kai, DING Yutian, et al. Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):241-248.

Ni,Co元素对FeCrAlCu系高熵合 金涂层组织和耐磨性能的影响

Effect of Ni and Co element on microstructure and wear resistance of FeCrAlCu HEA coating

> 刘建军^{1,2},马 凯^{1,2},丁雨田^{1,2*},冯 力^{1,2*} (1兰州理工大学 材料科学与工程学院,兰州730050;2兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,兰州730050) LIU Jianjun^{1,2},MA Kai^{1,2},DING Yutian^{1,2*},FENG Li^{1,2*} (1 School of Materials Science and Engineering,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050,China;2 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050,China)

摘要:为了解决金属零件表面的防护问题,采用冷喷涂辅助感应重熔合成高熵合金涂层的方法,在45°钢基体表面制备 FeCrAlCu,FeCrAlCuNi,FeCrAlCuCo,FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层,通过XRD,SEM,EDS,TEM,磨擦磨损试验机等, 研究Ni,Co元素添加对FeCrAlCu系高熵合金涂层的相结构、显微组织以及耐磨性能的影响。结果表明:FeCrAlCu系高 熵合金涂层均为FCC+BCC相构成,其中Ni元素添加可以促进FCC相形成,Co元素添加促进B2相(AlCo)生成。 FeCrAlCu系高熵合金涂层组织均为树枝晶,随着Ni,Co元素的同时添加,涂层中的枝晶数目增加,并明显粗化。Ni,Co 元素同时添加时,FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层的摩擦性能最佳,涂层的硬度为565.5HV,摩擦因数为0.349,磨损率为 3.97×10⁻⁵ mm³·N⁻¹·m⁻¹。

关键词:冷喷涂;感应重熔;高熵合金涂层;耐磨性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000015

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2024)01-0241-08

Abstract: In order to solve the protection problem of metal parts surface, the mixed metal coating was prepared on 45^{\ddagger} steel by cold spraying, and then synthesized into FeCrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo HEA coating by induction remelting technology. The effect of the addition of Ni and Co on the phase composition, microstructure, hardness and wear resistance of the FeCrAlCu series HEA coating were investigated by XRD, SEM, EDS, TEM, microhardness tester and abrasive wear tester, *etc.* The results show that the coating of FeCrAlCu series HEA is composed of FCC+BCC phase, and the addition of Ni element can promote the formation of FCC phase, and the addition of Co element can promote the formation of FCC phase, and the addition of Ni and Co, the dendrite number in the coating increases and coarsenes obviously. When Ni and Co are added at the same time, the friction property of FeCrAlCuNiCo HEA coating is the best. The hardness of the coating is 565. 5HV, the friction coefficient is 0. 349, and the wear rate is 3.97×10^{-5} mm³· N⁻¹·m⁻¹.

Key words: cold spraying; induction remelting; HEA coating; wear resistance

多主元素合金是 Yeh 等^[1]、Cantor 等^[2]在 2004 年 提出的一种合金设计的新思想,多主元素合金以多组 非晶合金与多组元高熵合金为代表。这种多主元素 合金设计理念,主元素的数量一般是5种或5种以上, 这个数量显著扩展了合金成分设计的空间,能展现出 诸多异于传统合金的结构和性能,成为合金材料发展 的新趋势^[3-5]。高熵合金中的高熵效应,导致高熵合金 微观组织一般为简单的固溶体结构组织,不容易形成 复杂的金属间化合物。多主元素高熵合金微观结构 上的多种效应使得多主元素高熵合金具有优良的力 学性能,如优异的耐腐蚀、耐磨性能^[6-7],被广泛应用于 表面工程。

高熵合金具有优异的性能,众多学者将高熵合金 制备成涂层用于金属零件表面防护。Zhang 等^[8]采用 激光熔覆制备CoCrFeNiSi高熵合金涂层,研究结果表 明,CoCrFeNiSi高熵合金涂层由单一的FCC相构成, 熔覆层与基体之间形成良好的冶金结合,涂层的硬度 为 580HV_{0.2}。Chen 等^[9]采用机械合金化制备 AlCu-NiFeCr高熵合金涂层,研究结果表明,AlCuNiFeCr高 熵合金涂层形成单一的FCC相,获得比较均匀组织和 较好的力学性能。Dong等^[10]采用等离子和感应重熔 制备 NiCrBSiNb 高熵合金涂层,研究结果表明,经过 感应重熔后,等离子涂层中缺陷基本消除,涂层与基 体之间产生良好的冶金结合。经感应重熔后,涂层的 力学性能得到改善,涂层的耐磨损性显著提高。Feng 等[11]采用冷喷涂辅助感应重熔方法在45*钢表面制备 AlCoCrCuFeNi,高熵合金涂层,研究结果表明,Al-CoCrCuFeNi_x高熵合金涂层由BCC和FCC相构成, 随着Ni含量的增加,AlCoCrCuFeNi,高熵合金涂层中 BCC结构衍射峰逐渐减弱,涂层组织中树枝晶二次枝晶 间距先减小后增大,枝晶间组织减少。Ni元素的增加会 降低Cu元素偏析,涂层的硬度为534.7HV,冷喷涂辅 助感应重熔合成高熵合金涂层表现出良好的耐磨性。

本工作采用冷喷涂辅助感应重熔合成高熵合金 涂层的方法,在45[#]钢表面制备FeCrAlCu,FeCrAl-CuNi,FeCrAlCuCo,FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层,研 究Ni,Co元素添加对FeCrAlCu系高熵合金涂层组织 和摩擦性能影响。

1 实验材料与方法

本工作选用 Al, Co, Cr, Fe, Ni, Cu 等六种金属单 质粉末(纯度>99.5%)作为冷喷涂原料的基本材料, 冷喷涂原料的制备方法是将上述六种金属单质粉末 机械混合 4 h, 冷喷涂原料粉末微观形貌如图1所示。 六种金属单质粉末机械混合工艺、涂层的制备工艺以 及涂层厚度控制工艺与文献[12-13]中的涂层制备工 艺相同,并选取45[#]钢作为基体材料。

冷喷涂预制FeCrAlCuNiCo混合金属涂层的设备 是GDU-3-15低压冷喷涂,冷喷涂设备参数如表1所 示,将预制的FeCrAlCu,FeCrAlCuNi,FeCrAlCuCo,



图 1 冷喷涂预制粉末微观形貌 Fig. 1 Microstructure of cold-spraying prefabricated powder

FeCrAlCuNiCo混合金属涂层样品进行感应重熔合成 高熵合金涂层,感应重熔工艺如表2所示。

表1 冷喷涂设备参数

11 1 5		C 11	•	•
oblo I Proces	poromotore c	t oold	coroting	ogunpmont
) (() ()	SDLdving	eunnnen
100000	parameters c		COLCE TILL	e q aipiii eile

Working	Atmospheric	Distance/	Speed/	Heating
gas	pressure/MPa	nm	$(\mathbf{m} \boldsymbol{\cdot} \mathbf{s}^{-1})$	temperature/°C
Air	0.8	10-15	0.7-0.8	510

表2 感应重熔工艺参数

1 able 2 Process parameters of induction remeiting						
Heating	Heating	Frequency/	Heating	Heating		
distance/mm	power/kW	kHz	time/s	frequency		
4-5	1.5-2.0	175	15-20	3-4		

采用X射线衍射仪(XRD,D/MAX2500PC)对冷 喷涂预制 FeCrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, Fe-CrAlCuNiCo混合金属涂层样品和感应重熔合成Fe-CrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo 高熵合金涂层样品表面进行表征,扫描速度为4(°)/ min,扫描范围为20°~90°。采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-IT500LA)和能量色散光谱(EDS)观察 感应重熔合成FeCrAlCu,FeCrAlCuNi,FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层样品表面的微观组织形 貌以及各元素的分布情况。采用透射电子显微镜 (TEM, F200S 200 keV)分析感应重熔合成 Fe-CrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo 高熵合金涂层样品的微观结构。采用摩擦磨损试验 机测试感应重熔合成FeCrAlCu,FeCrAlCuNi,Fe-CrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo 高熵合金涂层的摩擦性 能,摩擦样品尺寸为10mm×10mm×5mm,摩擦副 为Al₂O₃小球,实验载荷为5N,测试时间为20min,重 复三次摩擦实验然后求其平均值作为实验结果。采 用型号HV1102型显微硬度计测量试样的硬度,施加 载荷0.5N,载荷保持时间为10s,在测量涂层表面的

微观硬度时,需在不同的点分别测量15组数据,求其 平均值作为表面微观硬度值。

2 结果与讨论

2.1 FeCrAlCu系混合金属涂层微观组织及相组成

图 2 是 FeCrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo冷喷涂预制混合金属涂层横截面的

微观形貌及 XRD 图谱。由图 2(a)~(d)涂层横截面 可以看出,基体与涂层之间通过机械咬合的方式结合 在一起,并且结合的界面存在明显不平整,从文献[14] 可以得知,这种结合特征是典型的冷喷涂涂层与基体 的结合界面。通过 Image-Pro-Plus 6.0软件测得四种 涂层的孔隙率分别为0.27%,0.33%,0.36%, 0.24%。从图 2(e)可以看出,在冷喷涂后各个金属 粒子均以金属单质相的方式存在。



图 2 冷喷涂预制混合粉末涂层的微观形貌及 XRD 图谱 (a)FeCrAlCu;(b)FeCrAlCuNi;(c)FeCrAlCuCo;(d)FeCrAlCuNiCo;(e)XRD 图谱 Fig. 2 Microstructure and XRD patterns of prefabricated powder coating by cold spraying (a)FeCrAlCu;(b)FeCrAlCuNi;(c)FeCrAlCuCo;(d)FeCrAlCuNiCo;(e)XRD patterns

2.2 原位合成 FeCrAlCu 系高熵合金涂层的相结构

图 3 是 FeCrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo系高熵合金XRD衍射图谱,从图中可 以看出,FeCrAlCu系高熵合金涂层的相结果为简单 FCC+BCC相。添加Ni元素时,FCC相的衍射峰强 度逐渐增加,而BCC相衍射峰几乎没有变化。添加 Co元素时,FeCrAlCuCo,FeCrAlCuNiCo高熵合金涂 层中BCC相结构中出现了B2有序相(AlCo),同时添 加Ni,Co元素时,BCC相和FCC相衍射峰达到最大。 由布拉格方程"2dsinθ=nλ"可得BCC相和FCC相晶 格常数分别为0.28853,0.36689 nm。Ni,Co原子融入 BCC和FCC晶格所导致的晶格畸变,与文献[15-16] 研究结果相符合。为了从理论与定义上确定本工作 采用冷喷涂辅助感应重熔合成FeCrAlCu系多主元涂 层的微观结构和相组成属于高熵合金的范畴,通过计



图 3 FeCrAlCu系高熵合金涂层的XRD衍射图谱 Fig. 3 XRD patterns of FeCrAlCu series HEA coatings

算合金的价电子浓度(VEC),混合熵 ΔS_{mix} ,热力学参数 Ω ,原子尺寸差异 δ 等参数。计算方法如式(1)~(4) 所示^[17-18]:

$$\operatorname{VEC} = \sum_{i=1}^{n} c_i (\operatorname{VEC})_i \tag{1}$$

$$\Delta S_{\rm mix} = -R \sum_{i}^{n} c_i \ln c_i \tag{2}$$

$$\Omega = \frac{T_{\rm m} \Delta S_{\rm mix}}{|\Delta H_{\rm mix}|} \tag{3}$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)} \bar{r} = \sum_{i=1}^{n} c_i r_i \qquad (4)$$

式中: c_i 为各组分的原子分数;R为气体常数,8.314 J· (mol·K)⁻¹; T_m 为合金相变温度; H_{mix} 为混合焓; r_i 是分 量i的原子半径; \bar{r} 是平均原子半径。 Guo等^[19]从最外层电子的角度出发,研究高熵合 金中BCC和FCC相固溶体稳定性与VEC的判据,得 到如下结论:当6.87<VEC<8.0时,合金更易形成 FCC和BCC相结构。使用式(1)~(4)计算,Fe-CrAlCu系高熵合金的相关参数计算结果如表3所示, 表3与图3中的XRD分析结果相符合,证明本实验采用 冷喷涂辅助感应重熔合成的FeCrAlCu系多主元素合 金涂层的微观组织结构属于高熵合金组织的范畴。

表 3	FeCrAlCu系高熵合金涂层的参数

Table 3 Par	ameters of FeCrAIC	Cu series HEA	coatings
-------------	--------------------	---------------	----------

Coating	$H_{\rm mix}/({\rm kJ}{\scriptstyle \cdot}{\rm mol}^{-1})$	$S_{\rm mix}/({\rm kJ}{\cdot}{ m mol}^{-1})$	Ω	$\delta/\sqrt[n]{0}$	VEC
FeCrAlCu	-1.96	11.515	39.49	5.14	6.98
FeCrAlCuNi	-1.76	11.685	11.89	5.08	7.28
FeCrAlCuCo	-2.39	13.344	11.64	5.00	7.37
FeCrAlCuNiCo	-4.76	14.891	9.56	5.04	7.79

2.3 Ni, Co元素添加对 FeCrAlCu 高熵合金涂层微 观组织性能的影响

图 4 是 FeCrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层表面SEM形貌,其中图 4(a)是FeCrAlCu高熵合金涂层,从图中可以看出,形 成的枝晶数目较少且晶粒尺寸较小,枝晶的平均尺寸 为0.16 µm,枝晶组织的面积分数为12%。图4(b), (c)分别是FeCrAlCuNi,FeCrAlCuCo高熵合金涂层, 从图中可以看出,分别添加Ni,Co元素时,涂层中枝晶 的平均尺寸分别为0.42,0.49 μm,枝晶组织的面积分 数为38%,43%。图4(d)是FeCrAlCuNiCo高熵合金 涂层,从图中可以看出,涂层的组织均匀,晶粒粗化。 枝晶的平均尺寸为0.68 μm,枝晶组织的面积分数为 63%。Ni,Co元素同时添加,树枝晶逐渐粗化,充满整 个界面,枝晶的平均尺寸和枝晶组织的面积分数达到 最大,进一步提高了涂层的性能。



图 4 FeCrAlCu系高熵合金涂层表面 SEM 形貌 (a)FeCrAlCu;(b)FeCrAlCuNi;(c)FeCrAlCuCo;(d)FeCrAlCuNiCo Fig. 4 SEM morphologies of FeCrAlCu series HEA coating surface (a)FeCrAlCu;(b)FeCrAlCuNi;(c)FeCrAlCuCo;(d)FeCrAlCuNiCo

图 5 和图 6 是 FeCrAlCuCo和 FeCrAlCuNiCo高熵 合金涂层的明场显微 TEM 及 SAED分析,其中图 5(a) 和图 6(a)是 FeCrAlCuCo和 FeCrAlCuNiCo高熵合金 涂层的明场显微形貌,涂层的结构由枝晶(BCC)和枝 晶间(FCC)结构组成。图 5(b),(c)和图 6(b),(c)分别 为 FeCrAlCuCo和 FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层枝晶 和枝晶间的衍射花样,从衍射花样可以确定枝晶为 BCC结构,枝晶间组织为 FCC结构。图 5 和图 6 表明, 冷喷涂辅助感应重熔合成FeCrAlCu系高熵合金涂层 由枝晶(BCC)和枝晶间(FCC)组成。图7是FeCrAl-CuNiCo高熵合金涂层EDS能谱分析图,可以看出,Fe-CrAlCuNiCo高熵合金涂层各元素均匀分布在枝晶区 域,Cu元素后凝固,分布在枝晶间,形成枝晶偏析。在 文献[20-21]报道中,因为Ni元素与其他元素具有良好 的化学亲和力,添加Ni元素时,会降低Cu元素的偏析, 因此,几种元素均匀地分布在枝晶和枝晶间组织中。



图 5 FeCrAlCuCo高熵合金涂层 TEM 图 (a)涂层 TEM 明场;(b)BCC相衍射花样;(c)FCC相衍射花样 Fig. 5 TEM images of FeCrAlCuCo HEA coating (a)TEM bright field of coating;(b)BCC phase diffraction pattern;(c)FCC phase diffraction pattern





 $(a) TEM \ bright \ field \ of \ coating; (b) BCC \ phase \ diffraction \ pattern; (c) FCC \ phase \ diffraction \ pattern$

冷喷涂辅助感应重熔合成FeCrAlCu系高熵合金 涂层的优异性能,主要来自高熵合金晶格畸变效应, 晶体点阵的畸变程度可以用晶格应变(ε)来表示,计算 公式如式(5)和(6)所示^[22]:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \Delta \boldsymbol{a} / \boldsymbol{a}_0 \tag{5}$$

$$\Delta a = |a - a_0| \tag{6}$$

式中:*a*和*a*₀分别为实际晶格点阵和理想晶格点阵的 点阵常数。FCC相和BCC相的晶格应变ε会随原子 尺寸差异δ的增大而减小。按照式(5),(6)计算的 结果,感应重熔合成FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层中 BCC相晶格应变为0.82%,FCC相的晶格应变为 3.86%。同时添加Ni,Co元素时,FeCrAlCuNiCo高 熵合金涂层更倾向于形成BCC结构,原子尺寸差异 ∂的增大(减少)可能是导致FeCrAlCuNiCo高熵合 金涂层中BCC相增加(减少)、FCC相减少(增加) 的主要原因;同时添加Ni,Co元素时,晶格应变 最大。

2.4 Ni, Co元素对 FeCrAlCu 系高熵合金涂层耐磨 性影响

图 8(a)为冷喷涂辅助感应重熔合成 FeCrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo高熵合金 涂层的显微硬度,从图中可以发现,添加 Ni元素时,



图7 FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层EDS图谱 Fig.7 EDS spectra of FeCrAlCuNiCo HEA coating



图 8 FeCrAlCu系高熵合金涂层硬度(a)和摩擦因数(b) Fig. 8 Hardness(a) and friction coefficient(b) of FeCrAlCu HEA coatings

FeCrAlCuNi高熵合金涂层的硬度为470 HV,Ni元素 的增加,促进了Fe,Cr,Al等元素的偏聚,抑制了Cu元 素偏析。添加Co元素时,FeCrAlCuCo高熵合金涂层 的硬度为502HV,Co元素的增加,相比其他任意两种 元素的混合焓,Al和Co可以形成更稳定的固溶体,感 应重熔过程中形成(AlCo)超点阵固溶体结构。同时 添加Ni,Co元素时,FeCrAlCuNiCo高熵合涂层的硬 度达到565.5HV,既抑制了Cu元素的偏析,又形成更 稳定的固溶体结构,感应重熔过程元素分布均匀。图 8(b)中FeCrAlCu系高熵合金涂层的摩擦因数分别为 0.579,0.426,0.397,0.349。在相同摩擦条件下,材 料的硬度越高,摩擦因数越小,耐磨性越好^[23-24]。感应 重熔合成FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层硬度高的主要 原因:随着Ni,Co元素的添加,树枝晶粗化,硬度较高的BCC结构枝晶增多,涂层二次枝晶臂间距减小,提高了高熵合金涂层的硬度。结合XRD可以看出,Co元素的添加,FeCrAlCuCo,FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层促进B2(AlCo)生成,由于元素A1和Co之间有较负的混合焓(-19kJ/mol),固溶体形成过程中两种元素之间的结合能力比较强,可以形成稳定的固溶体,这个相是合金涂层微观组织中的硬质点。感应重熔合成Fe-CrAlCuNiCo高熵合金涂层中的BCC结构晶格和FCC结构晶格应变最大,因此固溶强化足,微观组织的硬度大。感应重熔合成FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层的磨损率是3.97×10⁻⁵ mm³·N⁻¹·m⁻¹,与FeCrAlCu,Fe-CrAlCuNi,FeCrAlCuCo高熵合金涂层相比,涂层的磨

损率分别降低了48%,41%,35%,FeCrAlCuNiCo高熵 合金涂层涂层表现出良好的耐磨性。

图 9 是 FeCrAlCu, FeCrAlCuNi, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层磨痕形貌以及磨屑形 貌,其中从图 9(a-1),(a-2)可以看出,FeCrAlCu高熵 合金涂层表面粗糙,存在大量的犁沟并存在片状分 层,表明 FeCrAlCu高熵合金涂层的磨损机制主要是 粘着磨损、磨粒磨损、分层磨损^[25]。从图 9(b-1),(c-1)看出,分别添加 Ni,Co元素时,FeCrAlCuNi,FeCrAlCuCo高熵合金涂层表面犁沟减少,存在极少的 片状分层。图9(d-1)是同时添加Ni,Co元素时Fe-CrAlCuNiCo高熵合金涂层表面明显变得光滑,犁沟 变得少而浅,黏着层的数量也明显减少,这表明当同 时添加Ni,Co元素时,FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层 表面的磨损机制改变,使得FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层 素质的磨损机制改变,使得FeCrAlCuNiCo高熵合金 涂层摩擦因数减小。图9(a-2)~(d-2)是FeCrAlCu系 高熵合金涂层磨屑产物,从图中可以发现,摩擦过程 产生的磨粒形貌相似,磨屑大小相近。



图 9 FeCrAlCu系高熵合金涂层的磨痕形貌(1)和磨屑形貌(2) (a)FeCrAlCu;(b)FeCrAlCuNi;(c)FeCrAlCuCo;(d)FeCrAlCuNiCo Fig. 9 Wear morphologies(1) and debris morphology (2) of FeCrAlCu series HEA coatings (a)FeCrAlCu;(b)FeCrAlCuNi;(c)FeCrAlCuCo;(d)FeCrAlCuNiCo

3 结论

(1) 感应重熔合成 FeCrAlCu 系高熵合金涂层的 相结构为 BCC+FCC相,添加 Ni元素有利于 FCC 相当 生成。添加 Co元素, FeCrAlCuCo, FeCrAlCuNiCo高 熵合金涂层出现 B2有序相(AlCo)。同时添加 Ni, Co元 素时, FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层的晶格应变最大。

(2) 感应重熔合成 FeCrAlCu 系高熵合金涂层的 的组织为树枝晶组织,其中枝晶为 BCC 结构,晶间组 织为 FCC 结构, Ni, Co 元素的添加,涂层中树枝晶变 粗。Ni 元素添加降低高熵合金 Cu 元素的偏析, 几种 元素均匀地分布在枝晶和枝晶间组织中。

(3) 分别添加Ni, Co元素时, FeCrAlCuNi, Fe-CrAlCuCo高熵合金涂层的硬度增加,同时添加Ni, Co 元素时, FeCrAlCuNiCo高熵合金涂层的硬度达到最 大565.5HV,此时涂层的摩擦性能最好,摩擦因数为 0.349,磨损率为 $3.97 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] YEH S K, CHEN S J, LIN G, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004,6 (5):299-303.
- [2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375/377(1): 213-218.
- [3] CUI Y, SHEN J, MANLADAN S M, et al. Wear resistance of FeCoCrNiMnAl_x high-entropy alloy coatings at high temperature
 [J]. Applied Surface Science, 2020, 512: 145736.
- [4] LIAO W B, WU Z X, LU W, et al. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy coatings by detonation spraying[J]. Intermetallics, 2021, 132(1):107138.
- [5] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-entropy alloy: challenges and prospects[J]. Materials Today, 2016, (19): 349-362.
- [6] DONG Q J, JIA W C, et al, Effects of Ni content on the corrosion behavior of Al_{0.5}CoCrFeNi_x high entropy alloys in acid and alkaline media[J]. Materials Corrosion, 2022, 73: 1274-1285.

- [7] 姜明明,孙树峰,王津,等.激光熔覆制备高熵合金涂层耐磨性研究进展[J].材料工程,2022,50(3):18-32.
 JIANG M M, SUN S F, WANG J, et al. Research progress in wear resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Journal of Materials Engineering,2022,50(3):18-32.
- [8] ZHANG S Y, HAN B, LI M Y, et al. Microstructure and high temperature erosion behavior of laser cladded CoCrFeNiSi high entropy alloy coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 417: 127218.
- [9] CHEN C L, SUPRIANT O. Microstructure and mechanical properties of AlCuNiFeCr high entropy alloy coatings by mechanical alloying[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 386: 125443.
- [10] DONG T S, LI L, LI G L, et al. Effect of induction remelting on microstructure and wear resistance of plasma sprayed NiCrB-SiNb coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 364: 347-357.
- [11] FENG L, YANG W J, MA K, et al. Microstructure and properties of cold sprayingAlCoCrCuFeNi_x HEA coatings synthesized by induction remelting [J]. Materials Technology, 2022, 37: 2567-2579.
- [12] LIU J J, MA K, DING Y T, et al. Microstructure and Properties of an FeCoCrAlCu HEA coating synthesized *via* the induction remelting method[J]. Coatings, 2023, 13: 399.
- [13] 冯力, 王军, 王贵平,等. 冷喷涂辅助原位合成 FeCo_xCrAlCu高 熵合金涂层组织性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50 (11): 3987-3994.
 FENG L, WANG J, WANG G P, et al. *In situ* synthesis of FeCo_xCrAlCu high entropy alloy coating assisted by cold spraying [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(11): 3987-3994
- [14] 冯力,胡昱轩,李文生,等.冷喷涂辅助原位合成CuFeCrAl-NiTi高熵合金涂层的组织性能研究[J].表面技术,2021,50 (7):194-202.

FENG L, HU Y X, LI W S, et al. Study on microstructure and properties of CuFeCrAlNiTi high entropy alloy coating assisted by cold spraying[J]. Surface Technology, 201,50(7):194-202.

 [15] 刘聪. AlCoCuFeNi_x系高熵合金组织与性能的研究[D]. 南昌: 南昌大学,2019.
 LIU C. Study on microstructure and properties of AlCoCuFe-

LIU C. Study on microstructure and properties of AlCoCuFe-Ni_x series high entropy alloys[D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.

[16] 冯力,王贵平,马凯,等. 冷喷涂辅助感应重熔合成AlCo_{x-} CrFeNiCu高熵合金涂层的显微组织和性能[J]. 金属学报, 2023, 59(5): 703-712.

FENG L, WANG G P, MA K, et al. Microstructure and properties of $AlCo_xCrFeNiCu$ high entropy alloy coatings prepared by cold spraying assisted induction remelting [J]. Acta Materials Sinica, 2023, 59(5): 703-712.

- [17] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. Progress in Materials Science, 2014, 61:1-93.
- [18] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2/3):233-238.
- [19] GUO S, HU Q, NG C, et al. More than entropy in highentropy alloys: forming solid solutions or amorphous phase [J]. Intermetallics, 2013, 41: 96-103.
- [20] ZHUANG Y X, XUE H D, CHEN Z Y, et al. Effect of annealing treatment on microstructures and mechanical properties of Fe-CoNiCuAl high entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 572:30-35.
- [21] ZHUANG Y X, LIU W J, CHEN Z Y, et al. Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of Fe-CoNiCuAl alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 556;395-399.
- [22] PRAVEEN S, MURTY B S, KOTTADA R S, et al. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012,534: 83-89.
- [23] LI H G, CHE P C, YANG X K, et al. Enhanced tensile properties and wear resistance of additively manufactured CoCrFeMnNi high-entropy alloy at cryogenic temperature [J]. Rare Metals, 2022, 41(4):1210-1216.
- [24] 张昊,吴昊,唐啸天,等. 微量W元素的添加对CoCrFeNiMnAl高 熵合金的组织与性能的影响[J]. 材料工程,2022,50(3): 50-59.
 ZHANGH,WUH,TANGXT,et al. Effect of microscale W elements on microstructure and properties of CoCrFeNiMnAl high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(3): 50-59.
- [25] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及性能研究进展[J]. 航空材料学报,2022,42(6):33-47.
 WUJX,LIPY,DONGHF, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42(6): 33-47.

基金项目:甘肃省青年博士基金项目(2021QB-043) 收稿日期:2023-01-10;修订日期:2023-10-09 通知作者 工画田(1062-) 用 教授 博士生导师 研

通讯作者:丁雨田(1962—),男,教授,博士生导师,研究方向为生物医 用镁合金、镍基变形高温合金,联系地址:甘肃省兰州市七里河区兰公坪路 287号兰州理工大学(730050),E-mail:dingyt@lut.edu.cn;冯力(1981—), 男,教授,博士生导师,研究方向为高熵合金及涂层制备与性能,联系地 址:甘肃省兰州市七里河区兰公坪路287号兰州理工大学(730050),Email:fenglils@lut.edu.cn

(本文责编:高 磊)
引用格式:曹雷刚,王帆,侯鹏宇,等.高温热处理对Al_xCoCrFeNi(0.5≪x≪0.8)高熵合金微观组织及力学性能的影响[J].材料工程,2024,52(1):249-258.

CAO Leigang, WANG Fan, HOU Pengyu, et al. Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi ($0.5 \le x \le 0.8$) high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52(1):249-258.

高温热处理对 Al_xCoCrFeNi(0.5≪ *x*≪0.8)高熵合金微观组织及 力学性能的影响

Effect of high-temperature heat treatment on microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi$ (0. 5 $\leq x \leq 0.8$) high-entropy alloys

> 曹雷刚^{*}, 王 帆, 侯鹏宇, 杨 越, 崔 岩 (北方工业大学 机械与材料工程学院, 北京 100144) CAO Leigang^{*}, WANG Fan, HOU Pengyu, YANG Yue, CUI Yan (School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

摘要:采用电弧熔炼法制备 Al_xCoCrFeNi(0.5≪*x*≪0.8)高熵合金,研究 1100 ℃高温热处理对合金微观组织和力学性能的影响。结果表明:铸态合金依次呈现为 FCC 枝晶组织(*x*=0.5和0.6)、类共晶组织(*x*=0.7)和 BCC/B2 枝晶组织(*x*=0.8)。相应地,合金屈服强度和抗拉强度分别由 291 MPa 和 733 MPa(*x*=0.5)提升至 1004 MPa 和 1423 MPa(*x*=0.7), 伸长率由 39.7%(*x*=0.5)降低至 6.8%(*x*=0.7)。经 1100 ℃高温热处理,FCC 枝晶相脱溶析出大量棒状 B2 相,可以提升合金强度,而 BCC/B2 调幅组织转变为 FCC 和 B2 双相组织(FCC 相含量增加),可以提升合金塑性。因此,以 FCC 枝晶组织为主的 Al_{0.5}CoCrFeNi 合金高温热处理后屈服强度和抗拉强度分别提升至 370 MPa 和 866 MPa,伸长率降低至 30.1%。相比而言,Al_{0.6}CoCrFeNi 合金调幅组织体积分数有所增加,两种相变对合金组织和性能影响均较大,故而热处理态合金力学性能基本不变。Al_{0.7}CoCrFeNi 和 Al_{0.8}CoCrFeNi 合金调幅组织体积分数更高,热处理态合金均表现为 FCC 和 B2 双相组织,合金塑性提升,强度降低。其中热处理态 Al_{0.7}CoCrFeNi 合金伸长率提升至 14.2%,屈服强度和抗拉强度分别降低至 586 MPa 和 1092 MPa。

关键词:高熵合金;热处理;相变;微观组织;力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000067

中图分类号: TG113 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2024)01-0249-10

Abstract: Al_xCoCrFeNi (0. 5 $\leq x \leq 0.8$) high-entropy alloys were prepared by arc-melting method and the effect of 1100 °C heat treatment on the microstructure and mechanical properties of the alloys was investigated. The results show that the as-cast Al_xCoCrFeNi (0. 5 $\leq x \leq 0.8$) high-entropy alloys present FCC dendrite (x=0.5 and 0.6), "eutectic-like" structure (x=0.7) and BCC/B2 dendrite (x=0.8) morphologies successively as Al content increases. Correspondingly, the yield strength and tensile strength of the alloys increase from 291 MPa and 733 MPa (x=0.5) to 1004 MPa and 1423 MPa (x=0.7), respectively, and the elongation decreases from 39.7% (x=0.5) to 6.8% (x=0.7). After heat treatment at 1100 °C, a large number of rod-like B2 phases are precipitated from the FCC dendrite region, which can improve the strength of heat-treated alloys, while the BCC/B2 spinodal structure transforms into FCC and B2 dual-phase structure, which can enhance the plasticity of heat-treated alloys. Therefore, the yield strength and tensile strength of heat-treated Al_{0.5}CoCrFeNi alloy with FCC dendrite morphology

increase to 370 MPa and 866 MPa, respectively, and the elongation decreases to 30.1%. However, both phase transition behaviors have great influence on the microstructure and property of $Al_{0.6}CoCrFeNi$ alloy due to the increasing fraction of spinodal structure. Therefore, the mechanical properties of heat-treated $Al_{0.6}CoCrFeNi$ alloy are basically unchanged in comparison to that of the as-cast alloy. The as-cast $Al_{0.7}CoCrFeNi$ and $Al_{0.8}CoCrFeNi$ alloys contain higher fractions of spinodal structure, while the heat-treated alloys present typical FCC and B2 dual-phase structure, resulting in an increase of plasticity but a decrease of strength. Correspondingly, the elongation of heat-treated $Al_{0.7}CoCrFeNi$ alloy increases to 14.2%, and the yield strength and tensile strength decrease to 586 MPa and 1092 MPa, respectively. **Key words**: high-entropy alloy; heat treatment; phase transition; microstructure; mechanical property

高熵合金由5种及5种以上元素构成,且每种元 素含量在5%~35%(原子分数,下同)之间^[1-2]。在多 种高含量组元共存的条件下可形成简单物相组成甚 至单一固溶体结构,例如,面心立方CoCrFeNiMn合 金^[3]、体心立方AlCoCrFeNi合金^[4]和密排六方型 HoDyYGdTb合金^[5]。现已证实,高熵合金表现出优 异的力学性能,包括高强度^[6]、高硬度^[7]、高耐磨 性^[8-10]、抗辐照^[11]、良好的高低温力学性能^[12-14]等,具有 潜在的广阔应用前景和重要的理论研究价值。

尽管多主元高熵合金原子排列化学无序,但是晶体结构清晰,经典位错理论依然适用,采用传统合金强化机制可以有效调控高熵合金的组织和性能,例如有关CoCrFeNi基高熵合金的固溶强化、第二相强化、细晶强化等。其中,通过改变组元含量即可有效调控合金的微观组织和力学性能。Wang等^[15]研究表明,添加A1元素可促使Al₄CoCrFeNi高熵合金析出BCC相,使得合金相组成由FCC相(x < 0.5),经由FCC+BCC双相组织(0.5 < x < 0.9),最终转变为BCC相组织(x > 0.9),合金硬度显著提升。然而,合金熔体凝固过程的枝晶生长和元素偏析等行为使得铸态合金微观组织不均匀,难以达到良好的综合力学性能。

当合金的塑性变形能力较好时,可以通过变形和 再结晶等工艺进一步调控铸态合金的组织和性能。 Gludovatz等^[16]通过冷锻、冷轧和再结晶工艺成功获得 晶粒度为6µm的等轴晶CoCrFeNiMn高熵合金,合金 的抗拉强度为759 MPa,伸长率约为57%。Schuh 等^[17]通过高压扭转技术成功制备出晶粒度约为50 nm 的超细晶CoCrFeNiMn高熵合金,抗拉强度和硬度显 著提升,分别约为1950 MPa和520HV,但合金塑性较 差。He等^[18]基于析出强化思路,通过冷轧变形和时效 处理,在引入2%Ti和4%Al元素的FCC型CoCrFeNi 四元高熵合金中成功实现大密度共格纳米相(TiAl) 的均匀弥散析出,合金表现出优异的塑性变形和加工 硬化能力。

共晶高熵合金设计思路也可以较好地解决因偏 析造成的组织不均匀的情况。凝固过程双相耦合生 长使得合金呈现典型的层状共晶组织,例如 Al-CoCrFeNi_{2.1}共晶高熵合金由L1₂和B2双相交替排列 而成,合金具有良好的室温和低温综合力学性能^[13]。 通过干预凝固过程晶体生长机制可以进一步调控合 金的微观组织和力学性能,例如 Shi 等^[19]采用定向凝 固技术成功制备出"鱼骨状"取向型、兼具高强度和高 延展性的共晶高熵合金。此外,采用高能激光束对高 熵合金表层进行局部重熔再凝固的表面改性处理,也 可以显著提高合金表面硬度和耐磨性等^[20-22]。

目前有关Al_aCoCrFeNi系高熵合金物相稳定性研 究表明,合金热处理过程存在两类固态相变行为。首 先,当铝含量较低时,Al_xCoCrFeNi铸态合金以FCC 相为主,热处理过程FCC相会脱溶析出第二相,可以 提高合金强度^[23]。其次,高铝含量的AlCoCrFeNi高 熵合金塑性较差,升温过程无序BCC相在600℃以上 会分解为σ相和FCC相,950℃以上σ相会再次分解为 FCC 相和B2 相。因此,高温热处理最终析出软FCC 相可以有效提升合金塑性[24-26]。由此可知,高温热处 理固态相变行为可以改变 AlCoCrFeNi 系铸态高熵合 金微观组织和力学性能。然而,铸态合金物相组成和 微观组织随合金成分而改变,两种固态相变共同作用 下合金组织和性能的变化规律尚不完全清楚。本工 作对比分析了铸态和高温热处理态 Al_xCoCrFeNi(x= 0.5,0.6,0.7和0.8)高熵合金的物相组成、微观组织 和力学性能,揭示了高温热处理过程相变和合金成分 共同作用下合金微观组织演变和力学性能变化规律。

1 实验材料与方法

选用纯度均为 99.99% 以上的高纯金属 Al, Co, Cr, Fe 和 Ni 作为原材料,采用真空电弧熔炼制备 Al_xCoCrFeNi(*x*=0.5,0.6,0.7和 0.8)高熵合金铸锭 和铸棒。为了简化描述,将 4 种合金分别标记为 Al0.5, Al0.6, Al0.7和 Al0.8。熔铸过程均在高纯氩 气保护下进行,为了充分除去炉腔内残余的氧,熔铸 前先用机械泵和分子泵将炉腔压力抽至 3×10⁻³ Pa, 继而通入高纯氩气至 3×10³ Pa,"抽气-通气"操作重 复 4次,炉腔惰性气体压力最终保持在 3×10³ Pa。其 次,通过熔炼腔内中央工位的钛锭进一步消耗腔内残 余氧分子,该过程中使用陶瓷片遮盖熔炼工位的原材 料。合金熔铸环节借助机械臂移开陶瓷片,合金熔炼 过程不再熔炼钛锭,为了保证合金样品成分均匀性, 合金逐次熔炼时需翻转5次。将所得纽扣铸锭放在腔 内浇铸工位,采用相同的抽真空和除氧操作获得所需 的惰性保护气氛,进而制备尺寸为10 mm×10 mm× 60 mm的合金棒。

采用马弗炉对合金铸棒进行1100℃高温热处理, 保温3h,置于空气中冷却。尽管高熵合金具有良好的 抗氧化性能^[24],但为了防止热处理过程高温氧化对测 试结果的影响,一方面,在铸棒表面涂覆以MgO和 Cr₂O₃为主的高温抗氧化涂料^[27],实验证实热处理态合 金铸棒表面经简单打磨即可恢复原有的金属光泽。 另一方面,实验过程先对合金铸棒整体进行高温热处 理,后续避开表层区域,从合金铸棒内部取样,用于组 织和性能表征。

采用线切割获取用于物相分析、微观组织分析和 力学性能测试的试样。其中物相分析和力学性能分 析试样需依次用 200[#]~2000[#]砂纸将涉及的测试面进 行打磨,除去切割过程产生的痕迹。微观组织分析试 样选用导电树脂进行热镶嵌,依次用 200[#]~2000[#]的 SiC 砂纸研磨样品表面,再用 W2.5,W1.0,W0.5的金 刚石抛光膏和0.05 μm的 Al₂O₃研磨液进行抛光处理。 实验采用 Rigaku Ultima IV型 XRD测试仪进行物相分 析 (Cu 靶材 Kα辐射,管电流 40 mA,扫描速率为 5(°)/min),采用 Sigma-300扫描电镜(Bruker 能谱仪) 分析高熵合金的微观组织和断口形貌分析。力学性 能测试采用厚 1 mm的工字型合金试样,两端夹持区 宽 10 mm,中间测试段截面宽度 4 mm。采用满载荷 100 kN的UTN5105X电子万能试验机和EAG-010M-1000-S型引伸计(标距 10 mm)测试合金拉伸力学性 能(拉伸速率为1×10⁻³ s⁻¹)。

2 结果与分析

2.1 物相组成

图1为铸态和1100℃热处理态Al_xCoCrFeNi(0.5≪ *x*≪0.8)高熵合金的XRD测试结果,其中横坐标约44° 和50°衍射峰分别对应于面心立方晶体(111)和(200) 晶面,45°衍射峰对应体心立方晶体(110)晶面。由图1 可知,随着Al含量增加,铸态合金体心立方相含量逐 渐增加。其中,Al0.5和Al0.6铸态合金以面心立方相 为主,而Al0.7和Al0.8铸态合金以体心立方相为主。



(a)x=0.5;(b)x=0.6;(c)x=0.7;(d)x=0.8

有关 Al_xCoCrFeNi 铸态合金物相组成研究较多,实验 结果与文献报道一致^[15]。需要重点关注的是 1100 ℃ 热处理态合金的物相组成,对比同一合金热处理前后 的图谱可以发现,经高温热处理合金体心立方相衍射 强度显著降低,面心立方相衍射强度显著增加。 Al0.7和Al0.8合金变化最为明显,高温热处理达合金 均转变为以面心立方相为主,证实高温热处理过程无 序 BCC 相发生固态相变,最终转变为面心立方相^[24]。

需指出,根据单晶衍射和粉末衍射原理,合金面 心立方相(111)晶面理论衍射强度最高,(200)和 (220)晶面衍射强度依次降低,而体心立方晶体(110) 晶面衍射强度最高,(200)晶面衍射强度次之。对比 图 1 的 4 种合金衍射图谱可知,Alo.7(图1(c))和 Alo.8(图1(d))各物相相对衍射强度比较符合理论衍 射规律,然而 Al0.5(图 1(a))和 Al0.6(图 1(b))面心 立方相(200)衍射强度最高。这是因为合金凝固过程 需要通过四周模壁快速散热,面心立方相逆着散热方 向生长会使得合金内部晶粒存在一定程度的取向性, 从而造成物相晶面衍射峰强度错序^[28-29],但这不影响 衍射角和物相分析结果。

2.2 微观组织形貌

图 2为 Al0.5和 Al0.6铸态高熵合金的微观组织, 微观组织均呈现为典型的枝晶形貌,晶间区域为细化 的双相组织。结合物相分析结果和文献报道可知,枝 晶相应为 FCC 相,双相组织为 BCC 相和 B2 相调幅分 解组织^[24,30]。同时,随着 Al含量增加,Al0.6铸态合金 枝晶区域面积明显减少,晶间区域面积明显增加,对 应于图 1(b)体心立方相衍射强度有所升高。



图 2 Al0.5(a)和Al0.6(b)铸态合金微观组织形貌 Fig.2 Microstructure morphologies of as-cast Al0.5(a) and Al0.6(b) high-entropy alloys

图 3 为 1100 ℃高温热处理态 Al0.5 和 Al0.6 高熵 合金微观组织。由图 3 可知,尽管 Al0.5 和 Al0.6 合金 整体组织形貌没有变化,但是枝晶区域和晶间区域微 观组织均发生了改变。首先,枝晶区域析出大量细长 棒状第二相,表明 Al0.5 和 Al0.6 铸态高熵合金 FCC 枝晶相是过饱和固溶体,高温热处理过程发生过饱和 相脱溶分解,形成细小均匀分布的短棒状 B2 相^[23,31]。 过饱和相的形成可能是因为多主元高熵合金凝固过 程的动力学迟滞扩散行为^[32]。其次,晶间区域的 BCC/B2调幅分解组织转变为粗化的两相组织。根据 已有文献报道可知,无序 BCC 相升温过程可发生连续 固态相变,最终会转变为FCC相和B2有序相^[24-25]。

不同于 Al0.5和 Al0.6合金, Al0.7和 Al0.8铸态 和热处理态合金微观组织均有较大变化。图4为 Al0.7和 Al0.8铸态合金的微观组织形貌。由图4(a) 可知, Al0.7高熵合金呈现为均匀细化的"类共晶组 织"形貌, 不同的是它包括絮状 FCC 相和调幅分解组 织, 而调幅分解组织包括无序 BCC 相和有序 B2相。 由图4(b)可知, Al0.8合金组织基本上由调幅分解组 织组成, 只有相界或晶界等位置零星分散着少量絮状 的面心立方相, 这与 XRD 衍射图谱各物相衍射强度 相符。



图 3 1100 ℃热处理态 Al0.5(a)和 Al0.6(b)高熵合金微观组织形貌 Fig. 3 Microstructure morphologies of 1100 ℃ heat-treated Al0.5(a) and Al0.6(b) high-entropy alloys



图 4 Al0.7(a)和 Al0.8(b)铸态合金微观组织 Fig.4 Microstructure morphologies of as-cast Al0.7(a) and Al0.8(b) high-entropy alloys

图 5为1100 ℃高温热处理态 Al0.7和 Al0.8高熵合 金的微观组织。首先,由图 5(a)可知,热处理态 Al0.7合 金 BCC/B2调幅分解组织消失,"类共晶组织"也完全转 变为双相组织。这是因为高温条件下原子扩散能力增 强,无序 BCC 分解的过程中,细小晶粒也同时会发生粗 化长大。其次,热处理态 Al0.8高熵合金微观组织变化 最为显著(图 5(b)),由铸态合金的 BCC/B2 调幅分解 组织完全转变为双相组织,其中 FCC 相均匀分布于 B2 基体相。综合物相组成和微观组织形貌分析可以发 现,借助 FCC 相的脱溶和无序 BCC 相的分解可以有效 改变 Al_xCoCrFeNi($0.5 \leq x \leq 0.8$)铸态高熵合金的微 观组织,这也会对合金力学性能有较大的影响。



图 5 1100 ℃高温热处理态 Al0.7(a)和 Al0.8(b)高熵合金微观组织形貌 Fig. 5 Microstructure morphologies of 1100 ℃ heat-treated Al0.7(a) and Al0.8(b) high-entropy alloys

2.3 室温拉伸力学性能

图 6 为高温热处理前后 Al_CoCrFeNi(0.5 < x < 0.8)高熵合金室温拉伸应力-应变曲线,相应的屈服强度、抗拉强度和伸长率等数据见表1。结果表明,随着Al含量的增加,铸态合金屈服强度先由291 MPa(x=0.5)升高至462 MPa(x=0.6),继而显著升高至1004 MPa(x=0.7)。合金的抗拉强度表现出类似的变化趋势,由733 MPa(x=0.5)依次升高至994 MPa(x=0.6)和1423 MPa(x=0.5)依次升高至994 MPa(x=0.6)和1423 MPa(x=0.7)。合金伸长率的变化规律正好相反,先由39.7%(x=0.5)降低至20.3%(x=0.6),后迅速降低至6.8%(x=0.7)。其中,Al0.8铸态合金强度和塑性均较差,这是因为Al含量过高使得合金由细化的BCC和B2调幅分解组织组成,体心立方相塑性变形能力很差,材料拉伸过程会存在显著的应力集中而发生提前断裂的情况,故而表1未列出Al0.8合金的力学性能数据。



图 6 铸态和 1100 ℃热处理态 Al_xCoCrFeNi(0.5≪x≪0.8)高熵 合金室温拉伸应力-应变曲线



经1100℃高温热处理后,Al_xCoCrFeNi(0.5≤x≤ 0.8)高熵合金力学性能展现出不同的变化规律。其 中,Al0.5合金屈服强度和抗拉强度分别由291 MPa 和733 MPa提升至370 MPa和866 MPa,塑性稍有下

表 1 铸态和 1100 ℃ 热处理态 Al_xCoCrFeNi(0.5≤x≤0.8) 高熵合金强度和伸长率

Table 1 Strength and elongation of as-cast and heat-treated at 1100 °C Al,CoCrFeNi ($0.5 \le x \le 0.8$) high-entropy alloys

Alloy	State	$\sigma_{0.2}/\mathrm{MPa}$	$\sigma_{\rm UTS}/\rm MPa$	Elongation/%
Al0.5	As-cast	291	733	39.7
	1100 ℃	370	866	30.1
Al0.6	As-cast	462	994	20.3
	1100 ℃	492	1007	19.6
Al0.7	As-cast	1004	1423	6.8
	1100 °C	586	1092	14.2
Al0.8	As-cast			
	1100 ℃	648	1013	4.6

降。Al0.6合金高温热处理前后强度和塑性基本保持 一致。Al0.7和Al0.8合金的力学性能变化与Al0.5 合金截然相反,表现为塑性显著提升,强度有所下 降。尤其是Al0.8高熵合金,经高温热处理后,合金 应力-应变曲线可以观察到明显的屈服现象,这也间 接表明了Al0.8铸态合金由于塑性较差导致试样提 前断裂。

已知面心立方相比体心立方相更容易发生位错 滑移,前者强度低、塑性好,而后者强度高、塑性差^[24]。 由物相组成和微观组织分析结果可知,随着Al含量的 增加,Al0.5和Al0.6铸态合金枝晶FCC相含量逐渐 降低,Al0.7铸态合金呈现为FCC相和BCC/B2相类 共晶组织形貌,Al0.8铸态合金以BCC/B2枝晶形貌 为主。铸态高熵合金BCC/B2调幅组织含量逐渐增 加,使得合金强度逐渐提升。

经高温热处理后,Al0.5合金枝晶区域FCC相脱 溶析出大量细小的硬质B2相,可以起到明显的析出强 化作用^[23,31,33]。尽管晶间区域因相变产生的FCC相会 降低合金强度、提升合金塑性^[34],但由于晶间区域体 积分数较低(仅为7.1%),对力学性能作用较小。整 体上,1100℃热处理态Al0.5高熵合金枝晶区域B2析 出强化作用明显,使得合金强度上升、伸长率下降。 随着 Al含量的增加,Al0.6铸态合金枝晶区域体积分 数降低至72.5%(Al0.5合金对应体积分数是 92.9%),使得高温热处理后第二相析出强化的效果 有所减弱。与此同时,铸态合金晶间区域体积分数增 加至27.5%,无序 BCC 相分解产生的 FCC 相含量比 Al0.5合金更高,这对合金强度降低、塑性增加的作用 更显著。在两种机制的共同作用下,1100℃热处理前 后 Al0.6高熵合金的力学性能基本无变化。

研究表明,由L12和B2相组成的AlCoCrFeNi21共 晶高熵合金具有良好的综合力学性能。这是因为共 晶合金双相耦合生长,获得两相交替排列、各相均匀 分布的细化组织,其中"软"L1。相(有序FCC相)可以 通过不断的塑性变形来减缓局部应力集中程度,材料 的承载能力得以提升,唯有继续增加载荷才会使界面 区域L1₂相一侧位错不断集聚,最终导致材料失稳断 裂^[13]。由图 4(a)可知, Al0.7 铸态合金呈现为细化的 类共晶合金组织形貌(分别为FCC相和BCC/B2调幅 组织),得益于类似的变形机制,铸态合金具有良好的 综合力学性能,屈服强度和抗拉强度分别为1004 MPa 和 1423 MPa, 并保持着一定的伸长率 6.8%。由于 Al0.7 铸态合金调幅组织含量进一步提高, 无序 BCC 相变产生的FCC相含量也有所增加,再考虑到热处理 态合金晶粒粗化,1100 ℃热处理态 Al0.7 双相合金的 屈服强度和抗拉强度大幅下降,分别降低为586 MPa 和1092 MPa,伸长率提升至14.2%。

体心立方型晶体比面心立方型晶体的位错滑移 难度大,因此由BCC/B2调幅组织组成的Al0.8铸态 合金在应变早期就会发生局部应力集中,导致合金过 早断裂。由图6可知,Al0.8铸态合金抗拉强度和伸 长率均较低。由图1(d)和图5(b)可知,高温热处理 态Al0.8合金FCC相含量显著增加,组织转变为典型 的FCC和B2双相组织,这使得Al0.8合金塑性得以 显著提升,可以观察到明显的屈服阶段,屈服强度为 648 MPa。

2.4 断口形貌分析

图 7 为高温热处理前后 Al0.5和 Al0.6高熵合金 断口形貌。由图 7(a-1)可知,以FCC 相为主的 Al0.5 合金断口形貌可观察到明显的位错滑移现象(图中箭 头),同时存在明显的撕裂带,这是因为 FCC 枝晶粗 大。相比而言,由图 7(b-1)可知,Al0.6合金断口形 貌可观察到韧窝和明显的解理断裂区域(图中箭头), 这是因为合金晶间区域(BCC/B2 调幅组织)体积分 数增加。由图 7(a-2),(b-2)可知,经高温热处理后 Al0.5和 Al0.6合金断口发现大量的小尺寸蜂窝状形 貌(图中椭圆区域),结合微观组织分析结果可以确定 该蜂窝状断口形貌对应于热处理态合金含 B2 析出相 的 FCC 枝晶区域,细长解理脆断形貌对应于热处理 态合金晶间区域,因为该区域以塑性较差的 B2 相 为主。



图 7 铸态(1)和高温热处理态(2)Al0.5(a)和Al0.6(b)高熵合金断口形貌 Fig. 7 Fracture surface of as-cast(1) and 1100 ℃(2) heat-treated Al0.5(a) and Al0.6(b) high-entropy alloys

图 8 为高温热处理前后 Al0.7和 Al0.8 合金断口 形貌。由图 8(a-1)可知, Al0.7铸态合金表现为准解理 断裂,断口由韧性断裂区(椭圆标记)和解理断裂区(图 中箭头)交替组成,这与微观组织分析一致,即铸态合 金表现为类似共晶合金的组织形貌。可以确定韧窝区 域对应合金中的面心立方相,而解理断裂片状区域对 应于 BCC/B2 调幅组织区域。由图 8(a-2)可知, 经高 温热处理后, Al0.7 合金断面韧窝区域显著增加,表现 为片状交错形貌, 这与图 5(a)所示的 FCC 和 B2 双相组 织相吻合。由图8(b-1)可知,Al0.8铸态合金断面表现 为典型的解理断裂形貌,这是因为合金微观组织主要 为枝晶区域的BCC/B2调幅组织,受力过程中极易产 生局部应力集中现象,宏观表现为合金过早断裂,强度 和伸长率均较低(图6和表1)。由图8(b-2)可知,高温 热处理态合金断口形貌存在一定量的韧窝,这是因为合 金微观组织已经转变为FCC和B2双相组织,具有一定 的塑性变形能力。但是由于其B2相体积分数依然很高 (42.2%),合金塑性依然较差,伸长率仅为4.6%。



图 8 铸态(1)和高温热处理态(2)Al0.7(a)和Al0.8(b)高熵合金断口形貌 Fig. 8 Fracture surface of as-cast(1) and 1100 ℃ heat-treated(2) Al0.7(a) and Al0.8(b) high-entropy alloys

3 结论

(1)随着 Al含量增加, Al_xCoCrFeNi高熵合金微 观组织依次为FCC 枝晶组织($x=0.5 \pm 0.6$), 类共晶 组织(x=0.7)和BCC/B2 枝晶组织(x=0.8), 断裂方 式分別为韧性断裂、准解理断裂和解理断裂。合金屈 服强度和抗拉强度分别由 291 MPa ± 733 MPa(x=0.5)提升至 1004 MPa ± 1423 MPa(x=0.7), 伸长率 由 39.7%(x=0.5)降低至 6.8%(x=0.7)。以BCC/ B2调幅组织为主的 Al0.8合金性能较差。

(2)1100 ℃高温热处理过程 Al₄CoCrFeNi高熵合 金FCC 枝晶区域析出大量棒状 B2 相,BCC/B2 调幅 组织转变为FCC 和B2 双相组织,两者分别可以提升 合金强度与塑性。两种机制协同作用下,高温热处 理态 Al_{0.5}CoCrFeNi 合金强度提升、塑性降低, Al_{0.6}CoCrFeNi 合金力学性能基本不变,而 Al_{0.7} CoCrFeNi和Al_{0.8}CoCrFeNi合金强度显著降低、塑性显著提升。

(3) 热处理态 Al_{0.5}CoCrFeNi 和 Al_{0.6}CoCrFeNi 高熵合金断口形貌由细密韧窝区和细长解理断 裂区组成,分别对应于含 B2棒状相的 FCC 枝晶组 织和晶间双相组织。而热处理态 Al_{0.7}CoCrFeNi和 Al_{0.8}CoCrFeNi高熵合金均呈现为准解理断裂,对应于 交替均匀分布的 FCC 和 B2 双相组织。

参考文献

- CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375/377:213-218.
- [2] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured highentropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004,6(5):299-303.

- [3] OTTO F, YANG Y, BEI H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2013, 61(7): 2628-2638.
- [4] CAO L, WANG X, WANG Y, et al. Microstructural evolution, phase formation and mechanical properties of multi-component Al-CoCrFeNi_x alloys[J]. Applied Physical A, 2019, 125; 699.
- [5] FEUERBACHER M, HEIDELMANN M, THOMAS C. Hexagonal high-entropy alloys[J]. Materials Research Letters, 2015, 3 (1):1-6.
- [6] LU Y, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of hightemperature alloys: eutectic high-entropy alloys[J]. Scientific Reports,2014,4:6200.
- [7] TONG C J, CHEN M R, YEH J W, et al. Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high entropy alloy system with multiprincipal elements [J]. Metallurgical and Materials Transaction A,2005,36(5):1263-1271.
- [8] POULIA A, GEORGATIS E, LEKATOU A, et al. Microstructure and wear behavior of a refactory high entropy alloy [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2016, 57: 50-63.
- [9] 苗军伟,王明亮,张爱军,等.AlCr_{1.3}TiNi₂共晶高熵合金的高温 摩擦学性能及磨损机理[J].金属学报,2023,59(2):267-276. MIAO J W, WANG M L, ZHANG A J, et al. Tribological properties and wear mechanism of AlCr_{1.3}TiNi₂ eutectic high-entropy alloy at elevated temperature[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2023, 59(2):267-276.
- [10] MIAO J W, LIANG H, ZHANG A, et al. Tribological behavior of an AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy sliding against different counterfaces [J]. Tribology International, 2021, 153: 106599.
- [11] LU Y, HUANG H, GAO X. A promising new class of irradiation tolerant materials: Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35 (3) : 369-373.
- [12] WANG W R, WANG W L, YEH J W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589(9): 143-152.
- [13] LU Y, GAO X, JIANG L, et al. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range [J]. Acta Materialia, 2017, 124: 143-150.
- [14] 武俊霞,李培友,董洪峰,等. 难熔高熵合金成分设计微观组织及性能研究进展[J]. 航空材料学报, 2022, 42(6): 33-47.
 WUJX, LIPY, DONGHF, et al. Research progress in composition design, microstructure and properties of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2022, 42 (6): 33-47.
- [15] WANG W R, WANG W L, WANG S C, et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2012, 26: 44-51.
- [16] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al.

A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. Science, 2014, 345(6201):1153-1158.

- [17] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VÖLKER B, et al. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation[J]. Acta Materialia, 2015, 96: 258-268.
- [18] HE J Y, WANG H, HUANG H L, et al. A precipitationhardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. Acta Materialia, 2016, 102:187-196.
- [19] SHI P, LI R, LI Y, et al. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys [J]. Science, 2021, 373(6557): 912-918.
- [20] MIAO J W, LI T, LI Q, et al. Enhanced surface properties of the Al_{0.65}CoCrFeNi high-entropy alloy *via* laser remelting [J]. Materials, 2023, 16: 1085.
- [21] 朱正兴,刘秀波,刘一帆,等.激光熔覆FeCoCrNi系高熵合金涂 层的组织及高温摩擦学性能[J].材料工程,2023,51(3):78-88. ZHU Z X,LIU X B,LIU Y F,et al. Microstructure and high temperature tribological properties of laser cladding FeCoCrNi-based high-entropy alloy coatings [J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(3): 78-88.
- [22] MIAO J W, YAO H W, WANG J, et al. Surface modification for AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy *via* laser remelting technology and subsequent aging heat treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 894: 162380.
- [23] WANG X D, ZHANG Z, WAGN Z B, et al. Microstructural evolution and tensile properties of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy associated with B2 precipitates[J]. Materials, 2022, 15(3):1215.
- [24] MUNITZ A, SALHOV S, HAYUN S, et al. Heat treatment impacts the micro-structure and mechanical properties of Al-CoCrFeNi high entropy alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 683: 221-230.
- [25] 吴兴财,张伟强,秦力,等.退火处理对AlCoCrFeNi高熵合金组 织结构及性能的影响[J].热加工工艺,2015,44(8):220-222.
 WU X C, ZHANG W Q, QIN L, et al. Effects of annealing treatment on microstructure and mechanical properties of Al-CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Hot Work Technology,2015, 44(8):220-222.
- [26] CAI Y C, SHAN M D, MANLADAN M S, et al. Effect of high temperature heat treatment on microstructure and properties of FeCoCrNiAl high-entropy alloy laser cladding layer[J]. Materials Characterization, 2022, 191: 112137.
- [27] 段方苗,孔祥华,胡守天,等.取向硅钢板坯高温抗氧化涂料
 [J].北京科技大学学报,2010,32(5):616-621.
 DUAN F M, KONG X H, HU S T, et al, High-temperature oxidation resistance coating for silicon steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing,2010,32(5):616-621.
- [28] AHMAD R, COCHRANE R F, MULLIS A M. Disorder trapping during the solidification of βNi3Ge from its deeply undercooled melt[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47 (5): 2411-2420.
- [29] 曹雷刚,朱琳,张磊磊,等.快速凝固 AlCoCrFeNi_{2.1}共晶高熵 合金的微观组织演变和力学性能[J].材料研究学报,2019,33

(9): 650-658.

CAO L G, ZHU L L, ZHANG L L, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of rapid solidified AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2019, 33(9): 650-658.

- [30] LINDEN Y, PINKAS M, MUNITZ A, et al. Long-period antiphase domains and short-range order in a B2 matrix of the Al-CoCrFeNi high-entropy alloy [J]. Scripta Materialia, 2017, 139: 49-52.
- [31] GWALANI B, SONI V, LEE M, et al. Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy [J]. Materials and Design, 2017, 121: 254-260.
- [32] LI Q, CHEN W M, ZHONG J, et al. On sluggish diffusion in fcc Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloys: an experimental and numerical study [J]. Metals, 2018, 8: 16.
- [33] GANGIREDDY S, GWALANI B, SONI V, et al. Contrasting mechanical behavior in precipitation hardenable Al_xCoCrFeNi

high entropy alloy microstructures: single phase FCC vs. dual phase FCC-BCC [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 739: 158-166.

 [34] 赵森林,陈希章.Al_{1.2}Co_xCrFeNi高熵合金的相形成规律及其力 学性能[J].材料工程,2023,51(5):104-111.
 ZHAO S L, CHEN X Z. Phase formation and mechanical properties of Al_{1.2}Co_xCrFeNi high entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(5): 104-111.

基金项目:国家自然科学基金项目(52001006);北京市教委科技一般项 目(KM201910009005);北京市自然科学基金项目(2194074);北方工 业大学青年毓优人才支持计划(20XN212/001)

收稿日期:2023-02-07;修订日期:2023-04-23

通讯作者:曹雷刚(1985—),男,副教授,博士,从事高熵合金和金属基 复合材料相关研究,联系地址:北京市石景山区晋元庄路5号北方工业 大学(100144),E-mail:caolg@ncut.edu.cn

(本文责编:高 磊)

一代材料 一代装备

北京航空材料研究院股份有限公司 BAIMTEC MATERIAL CO., LTD.



北京航空材料研究院股份有限公司(简称:航材股份;股票代码:688563)由中国航发北京航空材料研究 院控股,是中国航空发动机集团有限公司下属航空新材料综合性上市公司。公司位于中关村高新技术园区,是 一家主要从事航空、航天用部件及材料研发、生产和销售的高新技术企业,公司首批入选国资委"科改示范行 动",通过AS9100宇航质量体系认证。

公司业务面向钛合金精密铸造、橡胶与密封材料、飞机座舱透明件和高温合金母合金等领域。掌握钛合金 薄壁复杂结构件精密铸造技术,承担国际知名民用航空发动机钛合金机匣以及国内大部分航空发动机用钛合金 机匣等构件的研制生产;掌握橡胶密封型材、弹性元件核心技术,并进行氟醚橡胶、全氟橡胶、改性聚硫低密度 密封剂、防火密封剂、导电密封剂、高强度高硬度密封剂的批生产;掌握大曲率复杂外形有机玻璃透明件的结 构、外形、电磁屏蔽等功能的设计制造技术和超轻薄型无机风挡玻璃成型技术,并可批量生产。拥有完整的铸 造、粉末高温合金母合金制备技术体系,生产的高温合金母合金产品批量用于在役、在研的航空发动机高/低压 工作叶片、导向叶片、结构件、涡轮盘等多种关键件、重要件。

公司始终面向航空航天新材料市场需求,持续推进自主创新,逐年加大研发投入,多年来形成一批高质量 成果,在多个领域完成从无到有、从有到优的跨越,有力支撑航空、航天新材料研制。"一代材料、一代装备", 公司紧密聚焦国内飞机、直升机、航空发动机领域,深度融入国际宇航产业链,成为中国航发、航空工业和赛 峰、GE航空、罗罗、空客等国际知名民用航空制造企业的重要供应商。



www.baimtec.com.cn

Q

股票代码: 688563

《材料工程》编辑委员会

名	誉 主	任	陈祥宝					
主		任	杨晖					
副	主	任	李园春	陈 刚	吴文生			
顾	问 委	员	(以姓氏笔	画为序)				
			才鸿年	王玉忠	尹泽勇	邢丽英	向 巧	刘大响
			刘正东	刘忠范	孙晋良	杜善义	李 卫	冷劲松
			张平祥	张立同	张联盟	陈 光	周 廉	单忠德
			赵振业	黄伯云	韩杰才	潘复生	薛其坤	魏炳波
委		员	(以姓氏笔	画为序)				
			马朝利	卢一平	朱怡超	刘兴江	刘雪峰	李 红
			李 垚	李海涛	张少平	张代军	张国庆	张宝艳
			张政军	张新全	陈张伟	郑玉峰	赵志国	祝世哲
			姚俊臣	骆宇时	徐友良	徐樑华	郭广平	黄 旭
			黄清江	曹文斌	梁秀兵	董世运	熊华平	
主		编	戴圣龙					
副	主	编	李兴无	陆峰				
执	行 副 主	编	王俊丽	赵淼				
编	辑 部 成	员	解 宏	寇凤梅	王 晶	齐书涵	高 磊	徐永祥
			辛玉婷	曹茂生	张宝玲			

材料工程

(月刊) (1956年创刊) 2024年1月 第52卷 第1期

JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING

(Monthly)		(Since 1956)	
Vol. 52	No. 1	January 2024	

主	管	中国航空发动机集团有限公司	Competent Authority: Aero Engine Corporation of
主	办	中国航发北京航空材料研究院	China
编辑出	出版	《材料工程》编辑部	Sponsor: AECC Beijing Institute of Aeronautical
主	编	戴圣龙	Materials
发	行	《材料工程》编辑部	Editor & Publisher: Journal of Materials Engineering
耕	+ı-	北京 81 信箱 44 分箱(100095)	Editor-in-Chief:DAI Shenglong
л <u>е</u>	<u>川</u>		Address: P. O. Box 81-44, Beijing 100095, China
电	话	010 - 62496276	Tel:+8610-62496276
传	真	010 - 62496289	Fax:+8610-62496289
电子信	言箱	matereng@biam. ac. cn	E-mail:matereng@biam.ac.cn
X	址	http://jme. biam. ac. cn	Website:http://jme.biam.ac.cn
印	刷	北京科信印刷有限公司	Printery: Beijing Kexin Printing Co., Ltd.