



# 高熵合金成分设计与性能研究进展

许桐,陈庆军\*,郑作栋,崔霞,吉丽

(南昌航空大学材料科学与工程学院,江西 南昌 330063)

**摘要:**高熵合金是一种由等量或较大比例的多元素组成的新型合金,具有较高的熵值和优异的物理化学性能。近年来,高熵合金已在结构材料、磁热材料和催化腐蚀等方面取得一定成果。结合高熵合金材料的性能及应用领域,综述了高熵合金成分设计方法、制备方法及物理化学性能。最后,总结了难熔高熵合金的成分、结构及机械和抗氧化等性能,并对其发展与应用做出展望。

**关键词:**高熵合金;合金设计;力学性能;物理性能;化学性能;难熔高熵合金

**中图分类号:**TG139

**文献标志码:**A

**文章编号:**1673-9981(2023)06-1039-12

**引文格式:**许桐,陈庆军,郑作栋,等.高熵合金成分设计与性能研究进展[J].材料研究与应用,2023,17(6):1039-1050.

XU Tong, CHEN Qingjun, ZHENG Zuodong, et al. Research Progress in Composition Design and Properties of High Entropy Alloys[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(6): 1039-1050.

## 0 引言

高熵合金(HEA)是叶均蔚教授在20世纪90年代研究多组元非晶合金时发现并提出的一种新型合金设计理念<sup>[1]</sup>,自提出以来就有大量学者进行研究。高熵合金是一种含有多种组元且组元数量大于等于5,每个组元的原子百分比在5%—35%之间,经熔炼烧结或其他方法制备得到的具有金属特性的合金材料。虽然高熵合金含有较多的主要元素,但通常表现为简单的固溶体结构,如面心立方结构(FCC)、体心立方结构(BCC)或密排六方结构(HCP)等,其中FCC高熵合金通常由Fe、Co、Cr、Ni和Mo等元素构成,BCC高熵合金一般是以Ti、Cr、Hf、Mo和Nb等金属元素构成<sup>[2-13]</sup>。

与传统合金相比,高熵合金因其特殊的原子组成,使其具有某些异于传统合金的优异性能,这些优异性能要归结于高熵合金内部的特殊效应,高熵合金的特殊效应有高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应<sup>[9,14-19]</sup>。高熵效应依据最大熵原理可以影响合金的稳定性,使高熵合金具有较高的耐腐蚀、高温强度等特性<sup>[15]</sup>。晶格畸变产生的应变能阻碍位错运动,进而影响高熵合金的力学性能,使高熵合金具有高硬度、高强度等特性<sup>[16]</sup>。迟滞扩散效应使高熵合金显示出更高的热稳定性和高温力学性能,从而有利于在高于1000℃的高温环境中的工程

应用<sup>[9,15,18]</sup>。高熵合金的鸡尾酒效应是采用不同的原子百分比设计而成,这使设计自由度增加、可用的元素也增加,由不同的原子比和具有不同性质的元素构成的微观组织性能也不同<sup>[9,19]</sup>。多组元高熵合金有成千上万个合金系统,具有丰富的应用潜能和广阔的应用前景,并且可以应用到不同的工业领域中。

本文对现有高熵合金的成分设计制备方法和物理化学性能进行简单介绍,同时对在高温具有优异性能的难熔高熵合金研究现状进行归纳分析,详细介绍了难熔高熵合金相结构、室温高温力学性能、热力学稳定性、抗氧化性的研究现状,最后对高熵合金未来的发展趋势进行总结和展望

## 1 高熵合金成分设计

高熵合金的高熵效应通常会使合金具有简单的相结构,许多研究利用这种特性设计制备出符合要求的单相高熵合金<sup>[15,20]</sup>。Zhang等<sup>[20]</sup>根据高熵合金各元素的各项热力学参数(如熔点 $T_m$ 、混合熵 $\Delta S_{mix}$ 、混合焓 $\Delta H_{mix}$ 等)定义了一个新的参数固溶体形成能力 $\Omega$ ,通过固溶体形成能力和原子尺寸差参数对已报道的高熵合金进行验证吻合,通过这种方法可以预测合金是否会形成单一固溶体相。此外,也有研究表明价电子浓度(VEC)可以预测合金中固溶体类型,VEC $\leq 6.87$ 时易形成BCC固溶体,6.87 $<$ VEC $< 8$ 时BCC和FCC共存,VEC $\geq 8$ 易形成FCC

收稿日期:2023-03-13

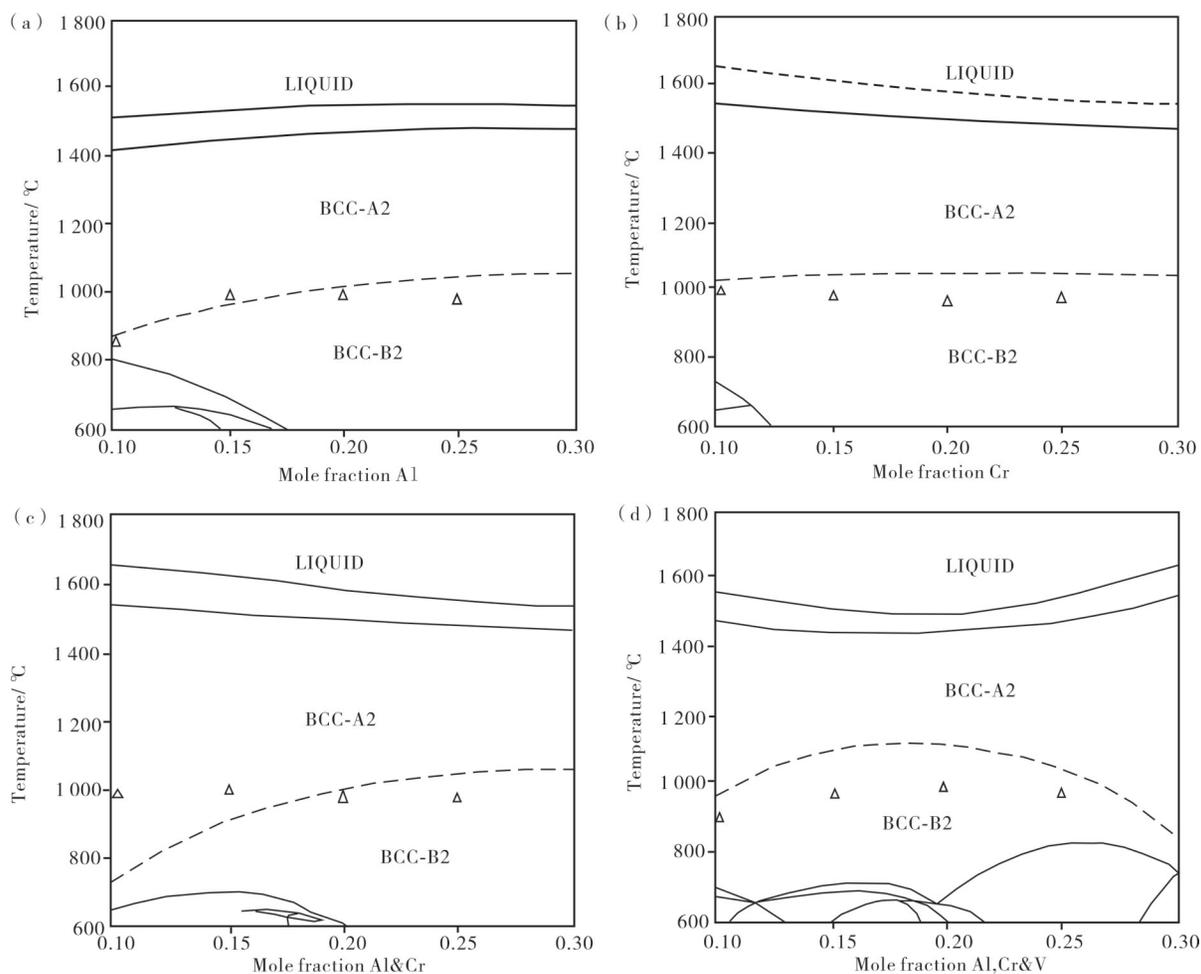
基金项目:国家自然科学基金项目(52161028);江西省主要学科学术和技术带头人计划项目(20213BCJ22017)

作者简介:许桐,硕士研究生,研究方向为轻质难熔高熵合金,E-mail:xutong15893342274@163.com。

通信作者:陈庆军,博士,教授,研究方向为非晶合金高熵合金,E-mail:qjchen@nchu.edu.cn。

固溶体<sup>[21]</sup>。相图是材料设计的重要途径,大多数二元相图和一些三元相图已经通过实验测量,但由于多组分系统相图计算较为复杂及大多成分还未被探索。近年来,高熵合金的相图是通过CALPHAD方法计算出来的(见图1),其展示出不同元素含量对有序无序转变温度的改变,可以通过相图计算出所需的合金成分<sup>[22-23]</sup>,然后根据第一性原理和分子动力学可以建立高熵合金的模型,再通过机器学习对成分进行设计,筛选出具有优异性能的高熵合金<sup>[24-26]</sup>。Rao等<sup>[27]</sup>使用 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 模型对在合金化或热处理形成的二次相进行研究,并且对所有合

金进行了热力学计算并发现,在500和900℃下进行热处理,符合热力学计算结果,优化了高熵合金设计,促进其在500℃以上温度范围的应用。Huang等<sup>[28]</sup>根据CALPHAD计算,用硼、碳和硅对 $\text{AlCrTiV}$ 高熵合金进行微合金化,形成了第二相和产生有序无序转变,微合金化后的高熵合金由无序BCC基体有序相(B2)和金属间化合物组成双相微结构, $\text{AlCrTiV}$ 的密度为 $4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、硬度高达710HV,双相微结构的 $\text{AlCrTiV}$ 微合金化具有良好的比硬度,有望在轻质材料中得到应用。



(a)—Al含量的变化对有序无序转变的影响;(b)—Cr含量的变化对有序无序转变的影响;(c)—Al和Cr含量的变化对有序无序转变的影响;(d)—Ti含量的变化对有序无序转变的影响。

(a)—effect of changes in Al content on the ordered disordered transition; (b)—effect of changes in Cr content on the ordered disordered transition; (c)—effect of changes in Al and Cr content on the ordered disordered transition; (d)—effect of changes in Ti content on the ordered disordered transition.

图1 通过CALPHAD计算具有有序无序转变的 $\text{AlCrTiV}$ 高熵合金相图<sup>[23]</sup>

Figure 1  $\text{AlCrTiV}$  high-entropy alloy with ordered disordered transition calculated phase diagrams by CALPHAD

## 2 高熵合金制备方法

高熵合金制备方法有很多,较为常见的有电弧

熔炼、机械合金化、激光熔覆法等,可以制备出高熵合金块体、粉末、涂层等。

### 2.1 电弧熔炼法

电弧熔炼采用高纯氩气气氛进行保护,通过调节电流控制电弧的强度,使试样原材料加热到各自的熔点后均匀混合,熔化后的金属液在真空负压的作用下被吸入水冷铜模中,使金属液在极短的时间内凝固。这是一种快速制备非晶合金的方法,目前高熵合金也大量使用这种方法制备。因为冷速可达  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$  以上,所以制备的高熵合金晶粒较小(如  $\text{AlFeCoNiCrCuV}_x$  电弧熔炼铜模吸铸后晶粒尺寸在  $10\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$  之间)。但是,由于技术的限制只能制备小型的高熵合金试样<sup>[29]</sup>。

### 2.2 机械合金化法

机械合金化是一种制备合金粉末的技术,通过在行星球磨机中对纯金属粉末进行反复变形、断裂、焊合、原子间扩散和固相反应等操作来形成合金粉末。这种技术工艺简单、连续可调,所制备的合金粉末粒径是微米级,而经烧结后的晶粒尺寸在纳米级,具有优异的力学性能,例如,  $\text{CoCrFeMnNi}$  合金粉末粒径约为  $30\text{ }\mu\text{m}$ ,经烧结后晶粒尺寸约为  $40\text{ nm}$ ,烧结后的样品在不同的温度和时间下退火晶粒尺寸仍较小,  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下退火  $15\text{ min}$  后的平均晶粒尺寸为  $340\text{ nm}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  退火  $60\text{ min}$  后达到  $844\text{ nm}$ ,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下退火后的样品室温拉伸屈服强度为  $754\text{ MPa}$ 、伸长率为  $58\%$ <sup>[30]</sup>。通过机械合金化法合成的高熵合金,可通过烧结制备成块体合金,通过控制烧结参数而获得不同结构的块体材料,以达到使用需求。但是,由于在合金化过程中球磨与粉末也会发生部分扩散,从而影响了粉末品质<sup>[30]</sup>。

### 2.3 激光熔覆法

激光熔覆法是一种用于制造金属部件的三维打印技术,利用激光热源将金属粉末加热至液态并熔融在打印平台上,可以用于制造各种形状和尺寸的

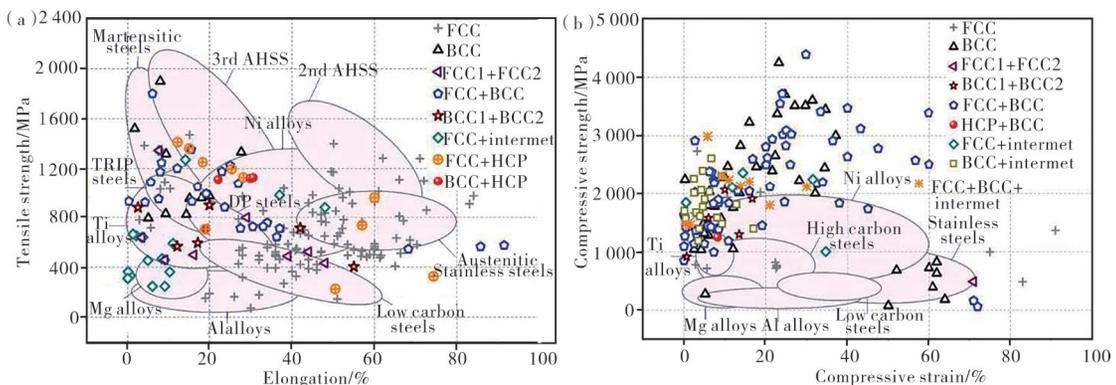
复杂金属部件,以及具有牢固冶金结合力的厚而致密的合金涂层<sup>[31]</sup>。激光熔覆是制备高熵合金涂层的主要方法之一,其也可用于制备具有各种几何形状和功能的高熵合金材料和部件,如定制部件和制备具有复杂几何形状的混合或多种结构(包括探测器、传感器、执行器和机电或磁致伸缩装置等)功能装置<sup>[32-34]</sup>。

## 3 高熵合金的性能

### 3.1 高熵合金的力学性能

现有许多关于高熵合金力学性能的研究正在进行,但通过控制微观组织制备出具有良好力学性能的高熵合金研究较少,这主要是由于高熵合金复杂的元素组成使高熵合金的结构也变得复杂,需要进行更多的研究才能找到合金结构与性能的关系,从而控制合金结构获得更高的性能。由于需要进行更多的成分探索,所以大部分高熵合金力学性能主要进行的是硬度或压缩试验。Zhi 等<sup>[35]</sup>通过机械合金化和真空热压制备了轻质  $\text{Al}_2\text{NbTi}_3\text{V}_2\text{Zr}_x$  高熵合金,该合金由 BCC 固溶体基体和两种间相(即  $\alpha$  和  $\beta$  相)组成,通过控制元素含量来改变合金的相组成,制备出具有优越的综合力学性能的  $\text{Al}_2\text{NbTi}_3\text{V}_2\text{Zr}_{0.4}$  高熵合金,其压缩屈服强度为  $1\,742\text{ MPa}$ 、断裂强度为  $2\,420\text{ MPa}$ 、抗压应变为  $38.2\%$ 。

对部分强度和塑性较好的单相 FCC 高熵合金(如  $\text{CoCrFeMnNi}$ )和 BCC 难熔高熵合金(如  $\text{HfNbTiZr}$ )进行了更详细的研究,如制造工艺、微观结构优化或其他关键的力学性能(如拉伸和疲劳的测量)、FCC 高熵合金的拉伸和疲劳机制(如孪晶、沉淀硬化和相变诱导塑性等机制)研究较为深入,但难熔高熵合金的拉伸和疲劳机制还需进行更深入的研究。高熵合金的部分室温力学性能如图 2 所



(a) —室温拉伸性能; (b) —室温压缩力学性能。  
 (a) —room temperature tensile mechanical properties; (b) —room temperature compressive mechanical properties.

图 2 不同相结构的高熵合金室温力学性能(粉色区域为传统合金)

Figure 2 Room temperature mechanical properties of high entropy alloys with different phase structures (pink areas are conventional alloys)

示<sup>[36-39]</sup>。高熵合金的断裂和变形机制与传统合金有较多相似之处,所以可以根据传统合金的设计理念,通过高熵合金的各种特性,获得具有强度和延展性(或韧性)的合金<sup>[40]</sup>。

部分高熵合金中还存在短程有序结构,在传统合金中短程有序结构对高温力学性能的影响较大,有序结构会在高温时产生强化作用并使合金的位错增加<sup>[41]</sup>。Senkov等<sup>[42]</sup>研究了AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr合金的显微结构、相组成和力学性能,发现合金是由高温BCC相分解产生的两相纳米级混合物组成,第一相是富含Mo、Nb和Ta的无序BCC结构,第二相是有序的B2结构以纳米级沉淀物存在且富含Al、Ti和Zr元素,该合金在20℃时的压缩屈服强度为2000 MPa,1200℃时的压缩屈服强度仍有250 MPa,在20—1200℃的温度范围这种难熔高熵合金的屈服强度优于镍基超合金。高熵合金中的短程有序结构的研究现在还比较少,短程有序的结构比较难观察测量,对其内部的元素组成和原子占位并不清楚。今后,有望通过合金设计及后续加工控制有序相的产生和分布,对高熵合金的有序相进行定量分析<sup>[38]</sup>。

传统合金的强化理论也可以应用在高熵合金中,如位错强化及界面强化,因此可以通过细化晶粒和引入沉淀物来强化高熵合金<sup>[43]</sup>。高熵合金也可以在应变过程中引入新的界面,如形成孪晶界提高位错密度或形成相界阻碍位错运动,同时提高材料的强度和塑性<sup>[25]</sup>。在FCC高熵合金中延展性经常受到颈缩的限制,但可以通过像孪晶诱导塑性或相变诱导塑性机制提供的恒定加工硬化率来延迟颈缩,这有助于提高合金的延展性和强度,如具有孪晶诱导塑性和相变诱导塑性机制的Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>C<sub>2</sub>Mo<sub>1</sub>合金的室温拉伸抗拉强度为658 MPa、延伸率高达89.8%<sup>[44-45]</sup>。由于BCC高熵合金的主要问题是室温塑性较差,所以必须了解少数BCC高熵合金在室温下表现出明显的拉伸延展性的原因,这有助于设计新的具有延展性的高熵合金。现有研究表明<sup>[46-47]</sup>,BCC高熵合金类似于简单的BCC传统合金,合金中的螺位错产生了主要强化作用,但现有部分研究也表明刃位错也在BCC高熵合金(如Ti<sub>20</sub>Zr<sub>20</sub>Hf<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>)中发挥了重要作用。在一些BCC高熵合金,可以通过调整成分或通过发生相变引入相变而诱导塑性,如Ta<sub>x</sub>HfZrTi调整成分合金从无相变Ta<sub>1</sub>的拉伸延伸率由0变为有相变Ta<sub>0.4</sub>的25%<sup>[48]</sup>。

上述研究表明,高熵合金的力学行为与合金成分、相含量和微观结构密切相关,根据高熵合金的4

大效应可以设计制备出具有卓越力学性能(如强度、延展性和韧性)的高熵合金<sup>[49-50]</sup>。

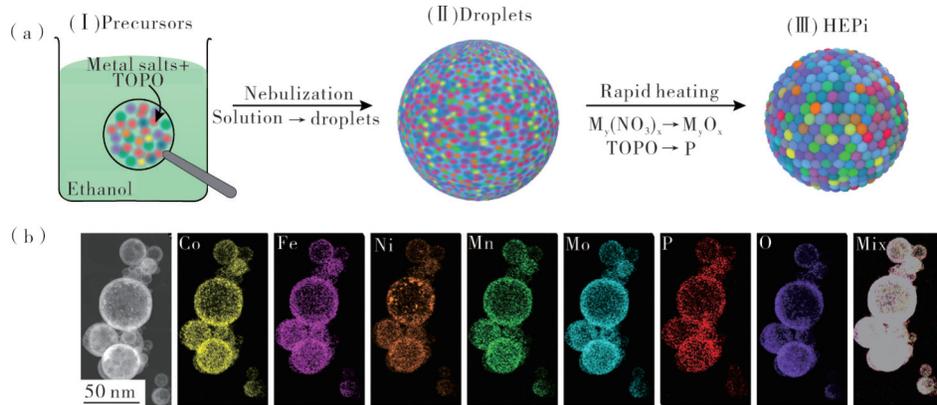
### 3.2 高熵合金的物理性能

虽然,大多数关于高熵合金的研究都集中在结构材料应用的微观结构和机械性能上,但高熵合金同时也具有很多的物理性能(如软磁、磁热、物理、热电、超导和储氢等),以及优良的力学性能和功能特性,这无疑扩展了金属材料的应用场景<sup>[51-53]</sup>。高熵合金作为高性能磁焦材料具有很好的潜力,Law等<sup>[54]</sup>制备出具有磁结构的一阶相变高熵合金,证明了具有磁结构相变的高熵合金的存在。Zhao等<sup>[55]</sup>对AlCoCrFeNi高熵合金由无序的FCC基体到BCC-B2相的转变进行了详细研究,通过热处理改变合金的相组成,从而增加合金的屈服强度和饱和磁化,经1100℃热处理50 h后,合金抗压强度为2982 MPa、磁化强度为34.42 emu·g<sup>-1</sup>,实现了力学-磁性能的良好结合。Shafeie等<sup>[56]</sup>通过使用适当的替代元素改变Al<sub>x</sub>CoCrFeNi( $x=0-3$ ,  $\Delta x=0.25$ )高熵合金系统的价电子浓度,可以显著控制他们的热电特性,500℃、 $x=0$ 时热导率从15 W·m<sup>-1</sup>·k<sup>-1</sup>降为 $x=3$ 的12.5 W·m<sup>-1</sup>·k<sup>-1</sup>,价电子浓度从8.25降为6,高熵合金复杂的微观结构和较低的平均价电子浓度可用于降低总导热系数和晶格热导率。Vrtnik等<sup>[57]</sup>研究出了超导转变温度5.0至7.3 K的Ta-Nb-Hf-Zr-Ti高熵合金,其超导特性对材料的实际结构非常不敏感。

### 3.3 高熵合金的化学性能

高熵合金复杂的元素组成和表面,可以通过合金化获得最佳吸附强度,从而最大限度地提高活性,即使在恶劣的服务环境(高温,腐蚀和高电势)下,单相固溶体结构也可以保持相对稳定,可以应用在催化,腐蚀等方面<sup>[58]</sup>。Qiao等<sup>[59]</sup>采用高温飞越法合成HEPi催化剂(即CoFeNiMnMoPi)如图3所示,将HEPi催化剂应用于析氧反应(OER),在10 mA·cm<sup>-2</sup>时过电位为270 mV、反应动力学Tafel斜率为74 mV·dec<sup>-1</sup>,与商用IrO<sub>x</sub>和高熵氧化物相比有更低的过电位和更快的动力学。Xu等<sup>[60]</sup>在碳纳米纤维上均匀碳热冲击形成高熵合金纳米粒子(HEA-NPs)制备出FeNiCoMnMg HEA-NPs/ACNFs电极,电极具有203 F·g<sup>-1</sup>的高电容和21.7 Wh·kg<sup>-1</sup>的比能量密度。Li等<sup>[61]</sup>制备出单相BCC结构TiCrVNb<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>的高熵合金,在电化学腐蚀中Ti、Cr、Al可以形成耐蚀性较强的钝化膜,具有较低的腐蚀电流密度1×10<sup>-7</sup>—1×10<sup>-8</sup> A·cm<sup>-2</sup>、较高的击穿电位1.8—1.9 V,并且在3.5%的NaCl和

1 mol·L<sup>-1</sup>的HCl溶液中由于Ti元素的作用还具有二次钝化能力。



(a)—HEPi颗粒形成过程示意图; (b)—HEPi的透射电镜图像及相应的能谱图。  
 (a)—schematic diagram of the particle formation process of HEPi; (b)—transmission electron microscope image and energy spectrum of HEPi.

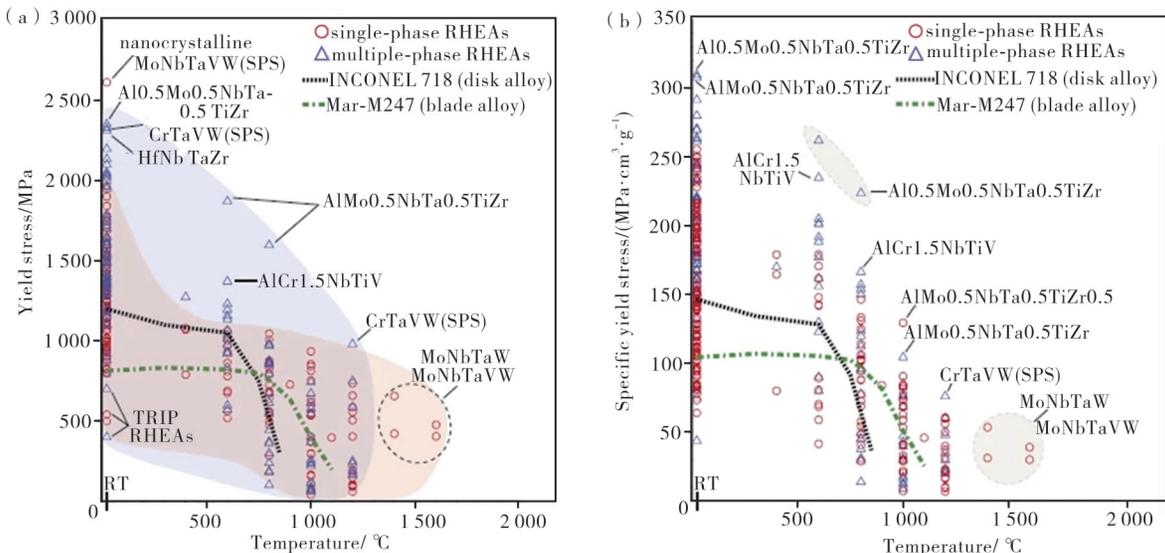
图3 通过高温飞跃法制备的CoFeNiMnMoPi高熵合金催化剂<sup>[59]</sup>

Figure 3 CoFeNiMnMoPi high-entropy alloy catalysts prepared by high-temperature leapfrog method

#### 4 难熔高熵合金

高温合金是指能够在高温环境下保持良好性能的一类合金,通常指的是在高温环境下具有高强度、高耐腐蚀性和高耐热性的金属材料<sup>[62-63]</sup>。高温合金的应用范围非常广泛,如在航空和航天领域应用于发动机、涡轮叶片、燃烧室等高温部件<sup>[63-64]</sup>。传统高温合金主要元素包括镍、铬、钼、钛、铁等,其优良性能来自于其晶格结构的稳定性和材料化学成分的合理设

计<sup>[65]</sup>。为了获得更好的性能,高温合金通常采用先进的熔炼、加工及表面处理技术来提高材料的质量和可靠性。难熔高熵合金(RHEAs)是一种新型材料,由5种或更多的难熔元素(如Cr、Mo、W、Nb、Hf、Ta、Ti、V和Zr)组成,他们的摩尔比相等或接近相等,在高温下具有较好的机械性能、抗氧化性和热稳定性,在高温下有巨大的应用潜力,部分难熔高熵与高温合金室温到1 600 °C下的屈服强度如图4所示。



(a)—屈服强度; (b)—比屈服强度。  
 (a)—yield strength; (b)—specific yield strength.

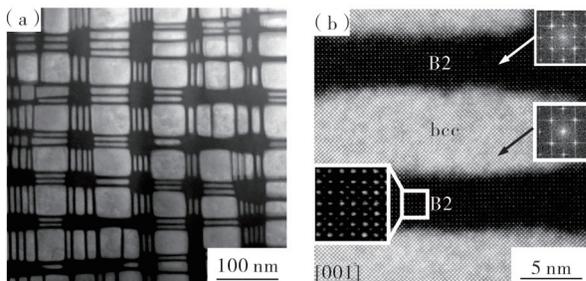
图4 难熔高熵合金和高温合金在不同温度下的屈服强度<sup>[9]</sup>

Figure 4 Yield strength of refractory high entropy alloys and conventional high temperature alloys at different temperatures

#### 4.1 难熔高熵合金的相结构

难熔高熵合金大多是单相BCC结构,因为这些合金基于过渡族V和VI的难熔金属,具有BCC晶格和高互溶性,以及过渡族IV的金属(Ti, Zr和Hf),在高温下也是BCC,但也含有Al等主族元素。Gao等<sup>[2]</sup>以单一BCC固溶体相的Hf-Mo-Nb-Ti-Zr为基体合金系统,同时加入Al或Cr的金属元素和B、C或Si的非金属元素,制备了多相强化难熔高熵合金。尽管添加了多种合金元素,但是Hf-Mo-Nb-TiZr合金体系中的主相仍为BCC固溶体相,新相的形成取决于新加入的合金元素和基体合金元素的结合能。

部分难熔高熵合金含有两相,基体相一般是体心立方(BCC)、CsCl型结构的有序相(B2)或面心立方(FCC),第二相有BCC、B2、金属间化合物相(Laves)、密排六方(HCP)或有序结构析出相(L1<sub>2</sub>镍基合金中析出的有序相)等<sup>[44,65]</sup>。Laves相(C14或C15)通常存在于含有Cr、Mo和Zr或Al及V和Zr的高熵合金中,由于Zr和Cr、V或Mo之间存在较大的原子尺寸差,这有利于Laves相的形成,而增加Nb和Ti则阻碍Laves相的形成<sup>[67]</sup>。Laves相可以大颗粒和/或细微沉淀形式存在于BCC基体中,其会显著降低室温延展性,但增加了高温强度而改善了抗氧化性。有序B2相通常与主相BCC在合金中以连续的纳米沉淀物出现(见图5),纳米级B2/BCC结构具有良好的热稳定性和高温强度。有研究表明<sup>[68]</sup>,Al和Zr有利于B2相的形成,也有人认为B2相是从高温BCC相析出的,B2相生成的机制仍需确定<sup>[9]</sup>。



(a)—微观结构图;(b)—局部放大图。

(a)—microstructure diagram; (b)—localized magnified diagram.

图5 含有B2相的AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr高熵合金微观结构<sup>[69]</sup>

Figure 5 Microstructure of AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr high-entropy alloy containing B2 phase

#### 4.2 难熔高熵合金的力学性能

难熔高熵合金通常被认为是未来高温结构应用

的主要材料类型,开发出具有卓越力学性能(如强度、延展性和韧性)的高熵合金对材料的研究发展具有重要意义。高温合金通常由无序的FCC基体通过纳米级沉淀物和有序的FCC(L1<sub>2</sub>)结构组成,难熔高熵合金可以在BCC主相中形成相似的微观结构,使其具有良好的高温性能<sup>[9,65]</sup>。研究表明<sup>[67,72]</sup>,部分难熔高熵合金具有无序BCC基体和纳米级沉淀物,这种沉淀物通常是有序B2相,难熔高熵合金也可以利用传统的高温强化方法弥散强化,通过控制合金的制备和热处理方式,生成难熔的硬质第二相阻碍位错运动。

Huang等<sup>[70]</sup>开发的一种新型单相BCC结构难熔高熵合金TiZrHfNbTaW<sub>x</sub>,当W浓度从W<sub>0</sub>增加到W<sub>3</sub>时合金的晶格常数从3.39 Å降为3.38 Å,但密度从9.88 g·cm<sup>-3</sup>升为11.52 g·cm<sup>-3</sup>、维氏硬度从348 HV升为584 HV,合金的压缩力学性能如图6所示。该高熵合金具有优异的屈服强度和塑性,TiZrHfNbTaW的屈服强度为1 726 MPa、压缩断裂应变为20.7%。

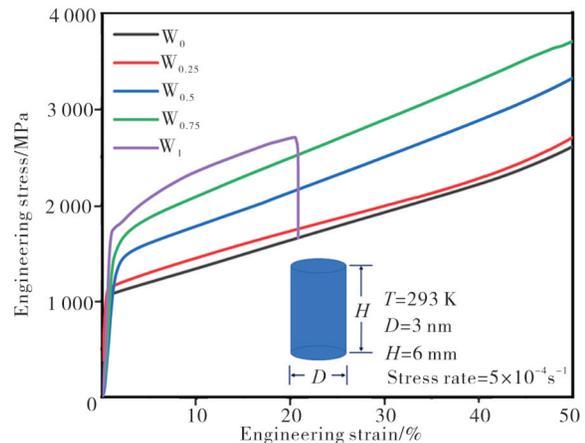


图6 TiZrHfNbTaW<sub>x</sub>室温压缩力学性能<sup>[70]</sup>

Figure 6 Room temperature compressive mechanical properties of TiZrHfNbTaW<sub>x</sub>

Wang等<sup>[71]</sup>探索了V<sub>x</sub>NbMoTa难熔高熵合金,结果表明:该合金表现出单一的BCC结构,在从凝固点到350 °C的宽温度范围内具有前所未有的相稳定性;当增加V的浓度合金的晶粒会被大幅细化,随着V含量从V<sub>0.25</sub>增加到V<sub>1.0</sub>时合金的晶粒尺寸从830 μm不断减小到250 μm;VNbMoTa在1 000 °C时表现出811 MPa的屈服强度,而且这种合金还表现出优异的室温拉伸断裂应变大于25%,高温下还可以保持一定的强度。Couzinié等<sup>[72]</sup>研究了600 °C时BCC+B2难熔高熵合金Al<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.8</sub>Ti<sub>1.5</sub>V<sub>0.2</sub>Zr的变形机制,600 °C时屈服强度为1 186 MPa,在力学性能测试过程中出现了B2相的析出和长大,一对

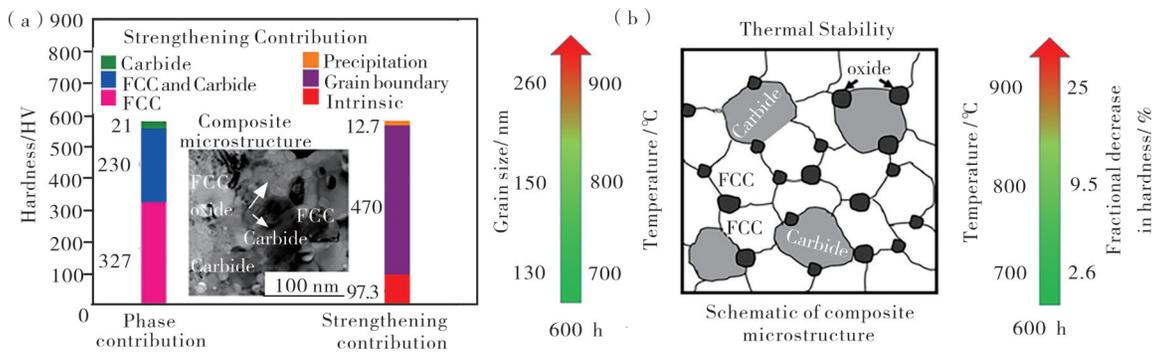
$a/2\langle 111 \rangle$  构成的位错在运动过程中剪切 B2 析出物在高温时产生强化作用。

### 4.3 难熔高熵合金的热稳定性与抗氧化性

难熔高熵合金需要具有较好的高温稳定性,因为金属材料在高温下容易发生各种类型的热失效(如软化、蠕变、疲劳、氧化、腐蚀等),这些热失效现象可能导致材料失去强度、硬度和韧性,从而限制金属材料在高温环境下的应用<sup>[63]</sup>。因此,高温稳定性较好的难熔高熵合金能够保持物理和力学性质在高温环境下的稳定性,从而提高其在高温环境下的使用寿命和可靠性<sup>[66]</sup>。金属材料的高温稳定性受到多种因素的影响,包括材料的化学成分、晶体结构、

晶界和缺陷等,为了提高难熔高熵合金的高温稳定性,可以采用多种策略,例如使用高温稳定性较高的合金元素进行制备、调整晶体结构、控制材料的缺陷和晶界等<sup>[73-74]</sup>。此外,优化材料的加工和热处理过程也可以提高难熔高熵合金的高温稳定性,拓展其在高温环境下的应用范围<sup>[75]</sup>。

Sathiyamoorthi 等<sup>[73]</sup>对 CoCrFeNi 高熵合金在机械合金化和烧结后的热稳定性进行了研究并发现,在较高的温度(0.56 T<sub>m</sub> 到 0.68 T<sub>m</sub>)下热处理 600 h 后,合金仍具有较强的热稳定性(见图 7),这主要是相界阻碍了其他相的析出,从而使合金具有较强热稳定性,而合金强化的主要贡献来自于晶界。



(a)—高温强度;(b)—高温稳定性。  
(a)—high-temperature strength; (b)—high temperature stability.

图 7 CoCrFeNi 的热稳定性<sup>[73]</sup>

Figure 7 Thermal stability of CoCrFeNi

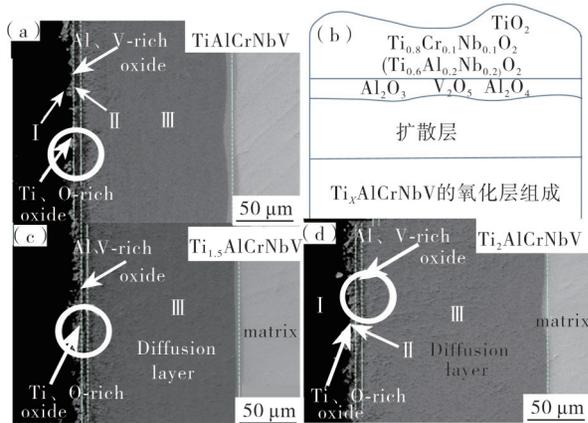
He 等<sup>[74]</sup>对可以在高温下使用的共晶 CoCrFeNiNb<sub>x</sub> 高熵合金的热稳定性进行了表征和研究,结果表明:当退火温度低于 750 °C 时高熵合金的片状结构是稳定的,当温度上升到 900 °C 时片状结构仍能表现出良好的力学性能;随着退火温度从 600 °C 升到 900 °C 时,合金的硬度从 600 HV 降为 500 HV、抗压强度保持在 2.3 GPa 左右,高温时力学性能变化较小。

Jhong 等<sup>[75]</sup>构建了 Al-Nb-V 系统的相图,通过在 800 °C 或 1 000 °C 下对三元合金进行为期一个月的后退火以确定其平衡状态,然后在相图中准确地描绘出了 BCC 固溶体、AlNb<sub>2</sub>、AlNb<sub>3</sub>、Al<sub>3</sub>Nb 和 Al<sub>3</sub>V 的各相分布的区域,Al<sub>30</sub>V<sub>35</sub>Nb<sub>35</sub> 中的纳米相 AlNb<sub>2</sub>、Al<sub>25</sub>V<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Cr<sub>25</sub> 和 Al<sub>20</sub>V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub> 中的 Laves C14 分别在进一步降低热导率方面发挥了重要作用。Qiu 等<sup>[68]</sup>通过第一原理模拟局部化学排序对 AlNbVTiZr 的结构稳定性和力学性能的影响,结果表明:局部有序化增强了理论抗拉强度,其中有序结构抗拉强度 4.1 GPa、无序结构抗拉强度 3.9 GPa;化学有序化会影响了 AlNbVTiZr 合金的热力学性能,在 0—1 500 K 有序结构的构型熵(9.87 J·mol<sup>-1</sup>·

K<sup>-1</sup>) 低于无序结构的构型熵(13.38 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),有序(AIV)-(NbZrTi) 结构的热力学性能比无序结构的更稳定。Zhang 等<sup>[76]</sup>采用了 CALPHAD 方法来了解 Al-Co-Cr-Fe-Ni 中的相稳定性,同时探索其相变,通过成分和温度构建相稳定性图谱,结果表明 Co 和 Ni 都是 FCC 稳定元素,而 Fe 对 FCC 相和 BCC 相的生成是中性作用,Cr 会稳定 BCC 相,Al 是有序 B2 相的强稳定元素。

较差的高温抗氧化性是现有商用高温合金的一个主要限制,主要依靠高温防护涂层提高合金的高温抗氧化性<sup>[77]</sup>。难熔高熵合金的抗氧化性能是由成分、晶体结构和表面状态等因素决定的,需要综合考虑合金的成分、热处理方法、表面处理等多个方面的因素,添加某些元素可以有效地增强高熵合金的抗氧化性能。例如,Cr、Al 和 Ti 等元素可以形成致密的氧化物保护层,防止氧元素进入合金内部,提高合金的抗氧化性能<sup>[78-79]</sup>;难熔高熵合金通过使用具有热稳定性和高温强度的高熔点元素(Hf、Mo、Nb、Ta、W 和 Zr)及有利于抗氧化的元素(Al、Cr、Ti 和 Si),来提供远优于现有商用高温合金的抗氧化性<sup>[9]</sup>。

合金的氧化行为通常使用氧化动力学方程  $(\Delta M)^n = K_n t$  表示。式中： $\Delta M$  为单位面积氧化增重, mg;  $K_n$  为氧化速率常数,  $n$  为指数因子;  $t$  为氧化时间, h。氧化动力学线性  $n=1$  时为无抗氧化性抛物线型,  $n=2$  时为完全抗氧化<sup>[78-80]</sup>。周渊飞<sup>[78]</sup>研究了  $Ti_xAlCrNbV$  难熔高熵合金在 800 °C 下不同氧化时间的氧化行为, 合金的氧化动力学在线性和抛物线型之间, 表明其具有弱抗氧化性, 高熵合金氧化物呈层状分布如图 8 所示。Ti 元素的含量对高熵合金抗氧化性有影响。Ti 元素含量较少时, 试样表面不能生成足够的  $TiO_2$  阻止氧气的进入而导致抗氧化性降低。当 Ti 元素含量过多时, 导致 Al 元素所占成分相应的降低, 导致  $Al_2O_3$  生成量降低, 再加上 V 元素对  $Al_2O_3$  的毒害作用, 使得合金的抗氧化能力下降。



(a)— $TiAlCrNbV$  氧化层; (b)— $Ti_xAlCrNbV$  的氧化层组成; (c)— $Ti_{1.5}AlCrNbV$  氧化层; (d)— $Ti_2AlCrNbV$  氧化层。  
(a)—Oxidation layer of  $TiAlCrNbV$ ; (b)—Oxide layer composition of  $Ti_xAlCrNbV$ ; (c)—Oxidation layer of  $Ti_{1.5}AlCrNbV$ ; (d)—Oxidation layer of  $Ti_2AlCrNbV$ 。

图 8  $Ti_xAlCrNbV$  难熔高熵合金的氧化层<sup>[77]</sup>

Figure 8 Oxidation layer of  $Ti_xAlCrNbV$  refractory high entropy alloy

Adomako 等<sup>[79]</sup>研究了在 800、850、900 和 1 000 °C 干燥空气环境下,  $CoCrNi$ 、 $CoCrNiMn$  和  $CoCrNiMnFe$  的高温氧化行为和氧化动力学, 以及添加 Mn 和 Fe 的影响, 结果表明: 在 800—1 000 °C 的温度范围内, 合金的氧化行为遵循抛物线速率规律;  $CoCrNi$  的抗氧化能力最强, 而  $CoCrNiMn$  中新加入的 Mn 增加了氧化率,  $CoCrNiMnFe$  的抗氧化性因 Fe 的加入而增强, Mn 含量的降低和 Cr 在 Fe 中高的扩散性形成的  $Cr_2O_3$  增强了抗氧化性。Gorr 等<sup>[80]</sup>在 1 000 和 1 100 °C 下研究了  $W-Mo-Cr-Ti-Al$ 、 $Nb-Mo-Cr-Ti-Al$  和  $Ta-Mo-Cr-Ti-Al$  难熔高熵合金的高温氧化行为, 3 种合金均形成了不均匀和厚而多孔的

氧化层, 只有  $Ta-Mo-Cr-Ti-Al$  在 1 000 和 1 100 °C 下表现出良好的抗氧化性, 氧化动力学遵循抛物线速率规律, 这是由于该合金在氧化过程中形成了薄而紧凑的富铝氧化膜。

## 5 结语

高熵合金系统成分的多样性大大地扩展了应用范围, 在处理过程中发生的相变和微观结构的变化会对合金性能产生极大的影响, 仅通过传统的热力学方法无法预测, 随着材料模拟计算的发展, 通过传统的热力学与相图及计算机机器学习等方法, 通过大量计算预测合金的相组成和结构变换, 从而筛选出性能优异的高熵合金。

由于高熵合金的结构简单和较大的晶格畸变, 在力学方面展现出巨大的潜力。现有进行的力学性能研究也较多, 已经有几种力学强化机制被提出, 但由于成分和结构差异强化机制的适用范围较窄, 部分强化机制只能针对由某些元素所形成的特定结构的高熵合金, 后续还要提出更准确的强化模型并进行大量的实验进行验证。高熵合金在物理和化学性能方面也有独特的优势, 利用鸡尾酒效应可以充分发挥每种元素的作用, 在软磁、磁热、物理、热电、超导、储氢、催化、耐腐蚀和高温等方面均有应用潜力。

研究难熔高熵合金是为了取代高温合金或部分难熔合金, 这些合金通常应用于航空航天推进系统中的高温组件、陆基燃气轮机、核反应堆、热交换器管等中, 使用这些合金的任何零件都是难熔高熵合金的潜在用途。为了能够取代这些传统的高温合金, 难熔高熵合金必须具有优于传统合金的强度(或比强度)和室温拉伸延展性, 这样才能在使用过程中较稳定地提高使用寿命及降低风险, 大多数高温合金会在最高工作温度下运行数千小时, 因此需要较强的微观结构稳定性和抗氧化性。但现有的难熔高熵合金仅能满足部分高温下使用的条件, 无法取代现有的高温合金, 因此还需对难熔高熵合金的室温延展性、热稳定性和抗氧化性能进行更加深入的研究。

## 参考文献:

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] GAO X, WANG L, GUO N, et al. Microstructure and mechanical properties of multi-phase reinforced Hf-Mo-Nb-Ti-Zr refractory high-entropy alloys [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 102: 105723.

- [3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375(1): 213-218.
- [4] GUO L, WU W, NI S, et al. Strengthening the FeCoCrNiMo<sub>0.15</sub> high entropy alloy by a gradient structure [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 841: 155688.
- [5] ZHOU D, CHEN Z, EHARA K, et al. Effects of annealing on hardness, yield strength and dislocation structure in single crystals of the equiatomic Cr-Mn-Fe-Co-Ni high entropy alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2021, 191: 173-178.
- [6] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V., et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(20): 6043-6048.
- [7] ZOU Y, MAITI S, STEURER W, et al. Size-dependent plasticity in an Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> refractory high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2014, 65: 85-97.
- [8] CANTOR B. Multicomponent high-entropy cantor alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 120: 100754.
- [9] 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.
- [10] 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: 1-6.
- [11] YOSHIDA S, IKEUCHI T, BHATTACHARJEE T, et al. Effect of elemental combination on friction stress and hall-petch relationship in face-centered cubic high/medium entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2019, 171: 201-215.
- [12] SENKOV O N, SEMIATIN S L. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649: 1110-1123.
- [13] XU L, CHEN Z, ZHENG Y, et al. Deformation behavior and microstructure evolution of as-cast Ti<sub>2</sub>ZrMo<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub> high entropy alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 13: 2469-2481.
- [14] YEH J W, CHEN Y L, LIN S J, et al. High-entropy alloys—A new era of exploitation [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 560: 1-9.
- [15] SHARMA P, DWIVEDI V K, DWIVEDI S P. Development of high entropy alloys: A review [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 43: 502-509.
- [16] ROY A, SREERAMAGIRI P, BABUSKA T, et al. Lattice distortion as an estimator of solid solution strengthening in high-entropy alloys [J]. *Materials Characterization*, 2021, 172: 110877.
- [17] AN Z, MAO S, LIU Y, et al. A novel HfNbTaTiV high-entropy alloy of superior mechanical properties designed on the principle of maximum lattice distortion [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, 79: 109-117.
- [18] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(13): 4887-4897.
- [19] RANGANATHAN S. Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails [J]. *Current Science*, 2003, 85(10): 1404 - 1406.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] ASADIKIYA M, ZHANG Y, WANG L, et al. Design of ternary high-entropy aluminum alloys (HEAls) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 891: 161836.
- [23] HUANG X, MIAO J, LUO A A. Order-disorder transition and its mechanical effects in lightweight AlCrTiV high entropy alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2022, 210: 114462.
- [24] LI Z, KÖRMANN F, GRABOWSKI B, et al. Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity [J]. *Acta Materialia*, 2017, 136: 262-270.
- [25] LI W, XIE D, LI D, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 118: 100777.
- [26] 文成. 基于机器学习的高熵合金成分设计与性能优化 [D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
- [27] RAO J C, DIAO H Y, OCELÍK V, et al. Secondary phases in Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys: An in-situ TEM heating study and thermodynamic appraisal [J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 206-220.
- [28] HUANG X, MIAO J, LUO A A. Lightweight AlCrTiV high-entropy alloys with dual-phase microstructure via microalloying [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(3): 2271-2277.

- [29] 孙昭媛. 高熵合金的制备及其组织和力学性能的研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2014.
- [30] ASGHARI-RAD P, SATHIYAMOORTHY P, NGUYEN N T C, et al. A powder-metallurgy-based fabrication route towards achieving high tensile strength with ultra-high ductility in high-entropy alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2021, 190: 69-74.
- [31] 任虔弘, 陈超越, 卢战军, 等. 激光选区熔化制备镍钛合金的研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(3): 276-286.
- [32] 马清, 张艳梅, 卢冰文, 等. 激光熔覆硬质颗粒增强高熵合金复合涂层研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(5): 583-592.
- [33] LIU H, YANG D, JIANG Q, et al. Additive manufacturing of metallic glasses and high-entropy alloys: Significance, unsettled issues, and future directions [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2023, 140: 79-120.
- [34] 马旻昱. 激光熔覆抗氧化耐磨 CoCrFeNbNi 系高熵合金涂层的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- [35] ZHI Q, TAN X, LIU Z, et al. Effect of Zr content on microstructure and mechanical properties of lightweight  $\text{Al}_2\text{NbTi}_3\text{V}_2\text{Zr}_x$  high entropy alloy [J]. *Micron*, 2021, 144: 103031.
- [36] XU L, JIA Y, WU S, et al. Low cycle fatigue properties of refractory high-entropy HfNbTiZr alloy [J]. *Intermetallics*, 2023, 152: 107751.
- [37] SHAMS S A A, JANG G, BAE J W, et al. Low-cycle fatigue behavior and surface treatment of a twinning-induced plasticity high-entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2022, 853: 143724.
- [38] 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.
- [39] WANG X, BAI W, ZHANG Z, et al. Enhanced fatigue resistance of a face-centered-cubic single-phase  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  high-entropy alloy through planar deformation characteristic [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2023, 862: 144499.
- [40] YI J, WANG L, ZENG L, et al. Excellent strength-ductility synergy in a novel single-phase equiatomic CoFeNiTiV high entropy alloy [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, 95: 105416.
- [41] WU Y, ZHANG F, YUAN X, et al. Short-range ordering and its effects on mechanical properties of high-entropy alloys [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, 62: 214-220.
- [42] SENKOV O N, ISHEIM D, SEIDMAN D N, et al. Development of a refractory high entropy superalloy [J]. *Entropy*, 2016, 18(3): 1-13.
- [43] 刘飞.  $\text{Al}_{15}\text{Mg}_{45}\text{Li}_{30}\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  轻质高熵合金半固态组织演变和触变行为研究[D]. 南昌: 华东交通大学, 2022.
- [44] LV Y, ZHAO X, SHI T, et al. Excellent room temperature ductility of as-cast TRIP high-entropy alloy via Mo and C alloying [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(5): 2239-2244.
- [45] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227-230.
- [46] DIRRAS G, GUBICZA J, HECZEL A, et al. Microstructural investigation of plastically deformed  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{20}$  high entropy alloy by X-ray diffraction and transmission electron microscopy [J]. *Materials Characterization*, 2015, 108: 1-7.
- [47] LEE C, MARESCA F, FENG R, et al. Strength can be controlled by edge dislocations in refractory high-entropy alloys [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6-13.
- [48] HUANG H, WU Y, HE J, et al. Phase-transformation ductilization of brittle high-entropy alloys via metastability engineering [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(30): 1-7.
- [49] DING 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.
- [50] 孙士杰. 面心立方高熵合金强韧性设计[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- [51] ZHANG Y, STOCKS G M, JIN K, et al. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8736.
- [52] GAO M C, MIRACLE D B, MAURICE D, et al. High-entropy functional materials [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3138-3155.
- [53] 闫巨擘, 赖振国, 谭心, 等. 物理气相沉积高熵合金涂层/薄膜性能研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(4): 626-636.
- [54] LAW J Y, MORENO-RAMÍREZ L M, DÍAZ-GARCÍA Á, et al. MnFeNiGeSi high-entropy alloy with large magnetocaloric effect [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 855: 157424.
- [55] ZHAO C, LI J, LIU Y, et al. Optimizing mechanical and magnetic properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy via FCC to BCC phase transformation [J].

- Journal of Materials Science and Technology, 2021, 86: 117-126.
- [56] SHAFEIE S, GUO S, HU Q, et al. High-entropy alloys as high-temperature thermoelectric materials [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118 (18) : 184905.
- [57] VRTNIK S, KOŽELJ P, MEDEN A, et al. Superconductivity in thermally annealed Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 3530-3540.
- [58] WANG Y, WANG Y. High-entropy alloys in catalyses and supercapacitors: Progress, prospects [J]. Nano Energy, 2022, 104: 107958.
- [59] QIAO H, WANG X, DONG Q, et al. A high-entropy phosphate catalyst for oxygen evolution reaction [J]. Nano Energy, 2021, 86: 106029.
- [60] XU X, DU Y, WANG C, et al. High-entropy alloy nanoparticles on aligned electrospun carbon nanofibers for supercapacitors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822: 153642.
- [61] LI M, CHEN Q, CUI X, et al. Evaluation of corrosion resistance of the single-phase light refractory high entropy alloy  $\text{TiCrVNb}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$  in chloride environment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 158278.
- [62] 赵卫卫, 林鑫, 刘奋成, 等. 热处理对激光立体成形 Inconel718 高温合金组织和力学性能的影响[J]. 中国激光, 2009(12): 3220-3225
- [63] 胡壮麒, 刘丽荣, 金涛, 等. 镍基单晶高温合金的发展[J]. 航空发动机, 2005, 31(3): 1-7
- [64] 陈荣章, 王罗宝, 李建华. 铸造高温合金发展的回顾与展望[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 55-61
- [65] 李相伟, 夏忠虎, 郭秋娟, 等. 热等静压对第三代单晶高温合金微观组织和高温持久性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(5): 794-803
- [66] DU X H, LI W P, CHANG H T, et al. Dual heterogeneous structures lead to ultrahigh strength and uniform ductility in a Co-Cr-Ni medium-entropy alloy [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-7.
- [67] FAN A C, LI J H, TSAI M H. On the phase constituents of four  $\text{CoCrFeNiX}$  ( $X=\text{Y, Ti, Zr, Hf}$ ) high-entropy alloys after prolonged annealing [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 11231-11243.
- [68] QIU S, CHEN S M, NAIHUA N, et al. Structural stability and mechanical properties of B2 ordered refractory  $\text{AlNbTiVZr}$  high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 886: 161289.
- [69] 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  $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$  [J]. Materials and Design, 2018, 139: 498-511.
- [70] HUANG W, WANG X, QIAO J, et al. Microstructures and mechanical properties of  $\text{TiZrHfNbTaW}_x$  refractory high entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 914: 165187.
- [71] WANG M, MA Z L, XU Z Q, et al. Designing  $\text{V}_x\text{NbMoTa}$  refractory high-entropy alloys with improved properties for high-temperature applications [J]. Scripta Materialia, 2021, 191: 131-136.
- [72] COUZINIÉ J P, HECZKO M, MAZÁNOVÁ V, et al. High-temperature deformation mechanisms in a BCC+B2 refractory complex concentrated alloy [J]. Acta Materialia, 2022, 233.
- [73] SATHIYAMOORTHY P, BASU J, KASHYAP S, et al. Thermal stability and grain boundary strengthening in ultrafine-grained  $\text{CoCrFeNi}$  high entropy alloy composite [J]. Materials and Design, 2017, 134: 426-433.
- [74] HE F, WANG Z, SHANG X, et al. Stability of lamellar structures in  $\text{CoCrFeNiNb}_x$  eutectic high entropy alloys at elevated temperatures [J]. Materials and Design, 2016, 104: 259-264.
- [75] JHONG M J, JEN I L, WANG K K, et al. From nano-structure to laves phase: Reduced thermal conductivity from medium-entropy alnbv to high-entropy alnbvrti alloys [J]. Materialia, 2020, 14: 100889.
- [76] ZHANG C, ZHANG F, DIAO H, et al. Understanding phase stability of  $\text{Al-Co-Cr-Fe-Ni}$  high entropy alloys [J]. Materials and Design, 2016, 109: 425-433.
- [77] 姚明明, 蔡英俊, 何业东. 高温防护涂层研究进展[J]. 中国粉体技术, 2005(3): 32-37.
- [78] 周渊飞. 难熔  $\text{Ti}_x\text{AlCrNbV}$  高熵合金的显微组织与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [79] ADOMAKO N K, KIM J H, HYUN Y T. High-temperature oxidation behaviour of low-entropy alloy to medium- and high-entropy alloys [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133 (1) : 13-26.
- [80] GORR B, MÜLLER F, AZIM M, et al. High-temperature oxidation behavior of refractory high-entropy alloys: effect of alloy composition [J]. Oxidation of Metals, 2017, 88(3): 339-349.

## Research Progress in Composition Design and Properties of High Entropy Alloys

XU Tong, CHEN Qingjun\*, ZHENG Zuodong, CUI Xia, JI Li

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Jiangxi 330063, China)

**Abstract:** High-entropy alloy (HEA), composed of multiple elements with equal or near-equal atomic ratio, is a novel kind of alloy, exhibiting high entropy values and excellent physical and chemical properties. In recent years, there are many significant achievements of HEAs obtained in structural materials, magnetocaloric materials, catalytic corrosion, and other fields. This paper provides a comprehensive review of the composition design methods, preparation techniques, and physical and chemical properties of HEAs. Furthermore, it summarizes the composition, structure, and mechanical and oxidation resistance properties of refractory HEAs. The future development and applications of refractory HEAs have been also prospected.

**Keywords:** high entropy alloys; alloy design; mechanical properties; physical properties; chemical properties; refractory high entropy alloys

(学术编辑:李艳辉)