多主元难熔高熵合金的研究进展

秦瑞来,黄文军,王雪姣,杨慧君,乔珺威

(太原理工大学 材料科学与工程学院,太原 030024)

摘要:近年来,高熵合金(HEAs)因其新颖的设计理念和优异的综合力学性能成为了新材料领域的研究热点 之一。作为 HEAs 一个重要分支的难熔高熵合金(RHEAs)由于将高熔点难熔元素作为主要合金成分而具 有优异的高温抗软化性能。难熔高熵合金在高温下具有良好的相稳定性,有望成为新型高温结构材料。相 比于传统的高温合金,难熔高熵合金的成分范围更广,密度区间更大,抗氧化性也更好。在过去的十余年 中,难熔高熵合金的研究已经取得了很大进展。许多合金和合金体系都已经进行了广泛的测试和表征,包 括力学性能和氧化行为等方面,有关固溶强化、变形机制和氧化行为的新模型也正在出现并不断完善。计 算机构建模型和模拟计算也逐渐应用于难熔高熵合金的研究,促进了难熔高熵合金的开发和发展。主要介 绍了难熔高熵合金的成分设计,对比分析了其制备工艺和相组成,并讨论了其室温和高温时的力学性能及 高温抗氧化性。最后总结了难熔高熵合金研究目前存在的问题和瓶颈,并对未来研究方向提出了建议。 关键词:难熔高熵合金;成分设计;制备方法;相结构;力学性能;抗氧化性 DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2022.12.004 中图分类号: TG132.32 文献标识码:A 文章编号: 1674-6457(2022)12-0031-10

Research Progress of Multi-principal Refractory High-entropy Alloys

QIN Rui-lai, HUANG Wen-jun, WANG Xue-jiao, YANG Hui-jun, QIAO Jun-wei

(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: In recent years, high entropy-alloys (HEAs) have become one of the research hotspots in the field of new materials due to their novel design concepts and excellent comprehensive mechanical properties. Refractory high-entropy alloys (RHEAs), as an important branch of HEAs, have excellent high-temperature softening resistance due to the use of high-melting refractory elements as the main alloying component. Refractory high-entropy alloys have good phase stability at high temperatures and are expected to be new high-temperature structural materials. Compared with traditional high-temperature alloys, refractory high-entropy alloys have wider composition ranges, larger alloy density intervals, and better oxidation resistance. Over the past decade or so, great progress has been made in research of refractory high-entropy alloys. Many alloys and alloy systems have been extensively tested and characterized, including mechanical properties and oxidation behavior, and new models regarding solid solution strengthening, deformation mechanisms and oxidation behavior are emerging and being refined. Computer-constructed models and simulations have also been gradually applied to the study of refractory high-entropy alloys, promoting the development of refractory high-entropy alloys. The composition design of refractory high-entropy alloys and comparative analysis of their preparation process and phase composition are presented, and their mechanical properties at room temperature are discusses, as well as high-temperature oxidation resistance. Finally, the current problems and bottlenecks in the research of refractory high-entropy alloys are summarized, and suggestions for future research directions

收稿日期: 2022-10-28

基金项目:国家自然科学基金(52271110);山西省自然科学基金(20210302124043)

作者简介:秦瑞来(1997—),男,硕士生,主要研究方向为难熔高熵合金。

通讯作者:乔珺威(1982—),男,博士,教授,主要研究方向为特种高熵合金结构材料、块体非晶合金的强韧化、新 型不锈钢等。

are presented.

KEY WORDS: refractory high-entropy alloy; composition design; preparation method; phase structure; mechanical properties; oxidation resistance

镍基高温合金具有稳定的高温力学性能,已被广 泛应用于喷气发动机、发电设备和燃气涡轮发动机的 涡轮叶片及相关部件。随着科技和社会的不断进步, 对高温材料的要求也越来越高。尽管镍基高温合金在 0.6*T*_m(*T*_m为材料熔点)的温度下具有稳定的机械性 能,但是由于镍元素熔点的限制,在更高的工况温度 下,传统镍基高温合金已经不能够满足需求^[1-2]。2004 年,高熵合金概念的提出为新一代高温材料的开发提 供了新的思路。高熵合金即由 5 种或者 5 种以上主要 元素,各元素之间按等原子比或者近等原子比组成, 每种主元素的含量在 5%~35%之间^[3-4]。在高熵合金 的基础上,Senkov等^[5]在 2010 年首次提出了难熔高 熵合金的概念,由于其在 1 600 ℃的高温下仍能保持 较高的强度^[6],受到了学者们的广泛关注,成为近些 年来高熵合金领域的研究热点之一。

最先报道的 2 种 RHEAs 是基于 5 种难熔元素 (Mo、Nb、Ta、V和W)组成的,但之后的合金从 更广泛的组合中选取了 IV 副族(Ti、Zr 和 Hf),V 副族(V、Nb和Ta)和VI 副族(Cr、Mo和W)的 9 种元素,有时还添加了非难熔金属,如Al、Si、Co 或 Ni。还有一些研究的难熔多组分合金只包含 4 个 主成分,或者含有一种浓度大于 35%的元素。这些按 严格的 HEA 定义来说,不属于高熵合金,但其满足 探索复杂相空间中心区域的一般意图。这类合金被称 为难熔复合浓缩合金(RCCAs)或难熔多主元合金^[7]。 难熔高熵合金目前的研究主要集中在两个方面:一 方面是提升性能,即室温延展性的改善、抗氧化性 能的提高以及加工性能的提升;另一方面是探究机 理,即变形和强化的机理研究、热处理和热加工工 艺的开发。

文中首先介绍了难熔高熵合金的成分设计理论, 之后对难熔高熵合金的制备方法和相结构进行了概述,分析了难熔高熵合金在室温和高温下的力学性能 及高温抗氧化性,最后提出了难熔高熵合金的未来发 展方向及可能面临的挑战。

1 难熔高熵合金的成分设计

难熔高熵合金发展仅十余年,且包含的组元数较 多,组元间的相互作用系统非常复杂,迄今为止并没 有统一的理论指导。目前的成分设计以半经验参数法 为主。难熔高熵合金具有较强的固溶强化作用,因此, 是否能够形成固溶体结构是其成分设计的重要准则。 2008 年, Zhang 等^[8]通过实验和统计分析, 研究了 δ 、 ΔH_{mix} 、 ΔS_{mix} 与 HEAs 相组成的关系。基于热力学 和"Hume-Rothery"准则, 提出了简单固溶体形成的 半经验判据。

混合熵 (ΔS_{mix})的计算公式为^[8]

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i \tag{1}$$

式中:*R*为气体常数(8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹);*c*_i为第 *i*个元素的摩尔分数。

混合焓(ΔH_{mix})的计算公式为^[8]

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^{n} 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j$$
(2)

式中: $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 是第 *i* 个元素和第 *j* 个元素的混合 焓; c_i 为第 *j* 个元素的摩尔分数。

原子尺寸差(δ)的计算公式为

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(1 - \frac{r_i}{\overline{r}} \right)}$$
(3)

$$\overline{r} = \sum_{i=1}^{n} c_i r_i \tag{4}$$

式中: *r* 是摩尔原子平均半径; *r_i*是第 *i* 个元素的原子半径。

研究认为,当 $\delta \leq 6.6\%$ 、-15 kJ/mol< $\Delta H_{mix} < 5$ kJ/mol、12 J/(mol·K)< $\Delta S_{mix} < 17.5$ J/(mol·K)时,易形 成简单固溶体^[8]。图1为一些难熔高熵合金的相结构、 $\delta 和 \Delta H_{mix}$ 关系图,其中阴影部分所示区域易形成简 单固溶体。



图 1 难熔高熵合金相结构、 $\delta \Delta \Delta H_{mix}$ 的关系 Fig.1 The relationships between phase structure, δ and ΔH_{mix} in RHEAs

Guo 等^[9]报道了价电子浓度(VEC)与 HEAs 相组 成的关系,认为当 VEC < 6.87 时有利于 BCC 相的形 成;当 VEC > 8.0 时形成 FCC 相更稳定;当 6.87 < VEC < 8.0 时易形成 FCC+BCC 双相结构。VEC 的计 算公式如式(5)所示。

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^{n} c_i (\text{VEC})_i \tag{5}$$

式中:VEC_i为第 i 个元素的价电子浓度。部分难 熔高熵合金的 VEC 如图 2 所示。



图 2 难熔高熵合金 VEC 和相结构的关系 Fig.2 Relationship between VEC and phase structure in RHEAs

Liu 等^[10]通过统计发现,电负性差 Δ_χ和 VEC 是 控制相结构的关键。当 0.228< Δ_χ <0.296、6.5<VEC< 6.9 时,容易产生 α-Mn 相;当 0.157< Δ_χ <0.224、7.1< VEC<7, HCP 相易析出。 Δ_χ 表示为

$$\Delta \chi = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i \left(\chi_i - \overline{\chi}\right)^2} \tag{6}$$

式中: $\bar{\chi}$ 为摩尔平均电负性; χ_i 为合金中第i个元素的电负性。

Yang 等^[11]认为, $T_{\rm m} \cdot \Delta S_{\rm mix}$ 是固溶体形成的驱动 力, $|\Delta H_{\rm mix}|$ 是固溶体形成的阻力,因此提出了一个新 的参数 Ω 来反映 $\Delta S_{\rm mix}$ 和 $\Delta H_{\rm mix}$ 的共同效应。 δ 是预 测 HEAs 相结构的重要参数^[12],部分难熔高熵合金的 相结构、 δ 和 Ω 的关系如图 3 所示。当 $\Omega \ge 1.1$ 且 $\delta \le$ 6.6 时,即在图中阴影部分所示区域内,合金易形成 简单固溶体。 Ω 表示为

$$\Omega = \frac{T_{\rm m} \cdot \Delta S_{\rm mix}}{\left| \Delta H_{\rm mix} \right|} \tag{7}$$

其中,
$$T_{\rm m} = \sum_{i=1}^{n} c_i (T_{\rm m})_i$$
 (8)

式中: $(T_m)_i$ 为第*i*个元素的熔点理论值。

此外,通过构建晶体模型,并基于密度泛函理论 (DFT)进行计算,也可以为难熔高熵合金的成分设 计提供参考和指导^[13]。Hu 等^[14]基于虚拟晶体近似 (VCA)和特殊准随机超晶胞(SQS)方法建立了 NbMoTaW 和 NbMoTaWV 的晶体模型,发现 V 的加



图 3 难熔高熵合金相结构、 $\delta Q \Omega$ 的关系 Fig.3 Relationships between phase structure, δ and Ω in RHEAs

入增强了 Mo 和 W 原子间的相互作用力,从而改善 了 NbMoTaW 复合材料的力学性能。Bai 等^[15]和 Tong 等^[16]通过 DFT 计算进一步预测了添加 Ti、Zr、Cr、 V、Hf、Re 对 NbMoTaW RHEAs 力学性能的影响, 并分析了不同合金元素的强化机制。Duan 等^[17]和 Gan 等^[18]用 SQS 和 DFT 研究了 HfTiZrSc_{1-x}Al_x RHEAs 中 Al 取代 Sc 对其性能的影响。研究发现,随着 Al 含 量的增加,合金的体模量、剪切模量和杨氏模量减小, 而延展性增强,同时合金的热膨胀系数也随之增大。 在仿真研究中,还有利用分子动力学和机器学习方法 的研究^[19-20]。基于分子动力学的模拟在分析合金微观 变形机理方面更具优势,这些仿真方法在难熔高熵合 金成分设计中的应用仍需要进一步的研究。

2 难熔高熵合金的制备方法和相结构

2.1 制备方法

难熔高熵合金的制备工艺根据混合状态可分为 3 类,分别为固态、液态和气态混合,如图 4 所示。





电弧熔炼法是目前难熔高熵合金最常用的制备 方法,感应熔炼一般用于制备低熔点、易挥发的合金, 在难熔高熵合金的制备中应用较少。熔炼法主要是在 真空环境或惰性气体中进行电弧熔炼^[21],其优点是对 设备和材料的要求较低,对材料的大小和形状没有特 殊的要求。但由于各组分之间的熔点和密度差异较 大,在凝固过程中很容易发生元素偏析和产生铸造缺 陷,需要在熔炼过程中多次重熔和翻转使元素充分熔 合^[22],从而使成分更加均匀。熔炼法制备的难熔高熵 合金密度低、残余应力大,可以通过冷加工和机械热 处理等工艺进行改善。对室温下塑性较好的难熔高熵 合金,可以用冷轧工艺增强其晶格畸变,从而提高合 金的硬度和强度^[23]。应用范围较广的热轧或热压工艺 可以有效提高含金的密度,但容易产生脆性析出相, 降低合金的塑性^[6]。

粉末冶金法是通过机械球磨使合金粉末化,然后 烧结固化成型^[24],常用的烧结方法有放电等离子烧结 和热压烧结。与熔炼法相比,粉末快速熔化和凝固避 免了元素偏析和孔隙等凝固缺陷,通常具有更细的组 织、更高的强度和塑性^[25-26]。但是粉末合金化的过程 中很容易掺入杂质,难以避免杂质的影响。烧结温度 是影响合金晶粒尺寸的关键因素,通过控制烧结温度 可以获得优异的强塑性组合。Liu等^[27]的报道中发现, 随着烧结温度的升高,烧结 MoNbTaTiV RHEAs 的晶 粒变粗。在1600℃的烧结温度下,合金的晶粒尺寸 适中,室温强度和塑性最佳。合金的强度和塑性受多 种因素影响,晶粒细化并不会使合金强度不断提高, 需要合理地控制烧结温度。

此外,增材制造技术工艺较为简单,可以生产较 为复杂的构件,具有很高的发展潜力和应用价值^[28]。 根据成形工艺的不同,可分为电化学沉积、原子层沉 积、磁控溅射和激光熔覆等,磁控溅射和激光熔覆技 术^[29]广泛应用于制备 RHEAs 薄膜或涂层材料。磁控 溅射法制备的 RHEAs 薄膜比铸态和烧结态的 RHEAs 薄膜具有更高的硬度和耐磨性,在表面改性领域具有 广阔的应用前景。近年来,激光熔覆的研究也在逐渐 深入。Schopphoven等^[30]在 2017 年提出了极高速激 光熔覆的概念,在形成 RHEAs 涂层方面具有更大的 优势。但目前这些工艺还不够成熟,材料易产生裂纹, 需要减少合金中的缺陷,从而实现更广泛的应用。

2.2 相结构

目前报道的大部分难熔高熵合金为单相 BCC 结 构,因为难熔元素在室温和高温下均为 BCC 结构, 而 Ti、Zr、Hf 在室温下为 HCP 结构,高温时会转化 为 BCC 结构^[7]。单相 BCC 结构密度小、总能量较低, 具有较高的热力学稳定性,可以容纳较大的溶质原 子,有利于间隙强化。最近也有研究者制备出了单相 B2 结构的 RHEAs^[31]和通过磁控溅射法制备的单相 FCC 结构的难熔高熵复合材料^[32]。

难熔高熵合金的双相结构有 BCC1+BCC2^[33]、 $BCC+FCC^{[34]}$, $BCC+HCP^{[35]}$, $BCC+B2^{[36]}$, BCC+Laves^[37]、 BCC+M-(C, B, Si, O, N)^[38] 和 BCC+IC^[39]等。双相 RHEAs 通常以 BCC 和 B2 相为 基体相,通过成分调节或热处理诱导合金中第二相的 出现。上述的前3种双相结构中,第二相一般能够提 高合金的室温强度,但会降低合金的塑性和高温抗氧 化能力。BCC+B2 双相结构的 RHEAs 具有优异的高 温热稳定性和强塑性组合。Yurchenko 等^[36]设计了一 种具有 B2+BCC 双相结构的新型 RHEAs,在拉伸过 程中, B2 基体的高延展性限制了 BCC 晶粒的断裂, 使合金在室温到 600 ℃之间都具有较强的应变硬化 能力。Laves 相一般出现在含 Cr 的合金中, 以颗粒的 形式存在于 BCC 基体中,或者以其他形式存在于基 体晶界处,可以提高合金的高温强度,但会降低其室 温塑性。BCC+M-(C, B, Si, O, N)相结构的 RHEAs 通 常比单相具有更好的室温强度和高温强塑性,但室温 塑性会急剧下降。IC相与 Laves 相类似,可以提高合 金的强度与硬度。

多相结构的 RHEAs 报道很少,主要有:BCC+ Laves1+Laves2^[40]、 BCC+FCC1+FCC2^[41]、 BCC1+ BCC2+IC^[42]、 BCC+FCC+Laves^[43]和 BCC+Laves+ Zr₅Al₃^[44]等。合金成分与制备工艺对相结构都会产生 影响。Yurchenko 等^[45]采用电弧熔炼法制备了 AlNbTiVZr_x(x = 0 ~ 1.5)合金,AlNbTiV 合金由单相 B2 相组成,而AlNbTiVZr_{0.1}与AlNbTiVZr_{0.25}合金由 B2 和 Al₅Zr₃组成,当Zr 含量较高时,合金中还出现 C14 Laves 相。放电等离子烧结制备的 NbMoTaWTi RHEAs 具有 BCC+FCC1+FCC2 多相结构^[41],而熔炼 制备的 RHEAs 具有 BCC 单相结构^[46]。

与单相 RHEAs 相比,目前双相和多相结构的 RHEAs 并没有明显的优势。析出相可以提高合金的 强度和硬度,但也降低了合金的室温塑性。而难熔高 熵合金在具有高强度的情况下,更需要室温塑性的提 升。双相和多相结构的 RHEAs 可以通过进一步的研 究来优化不同相之间的相互作用,从而提高合金的综 合力学性能,具有很大的研究潜力。

3 难熔高熵合金的力学性能

难熔高熵合金的竞争对象是镍基高温合金,因此 其既需要在高温下有有效的强度和抗氧化性,也需要 在室温下有一定的延展性。

3.1 室温力学性能

目前来说,由于难熔高熵合金本身在室温下的塑 性较低,再加上铸态条件下组织的不均匀性,制备拉 伸样品的难度较大,大多数研究报道的都是难熔高熵 合金的压缩性能。图 5a 显示了一些已经报道的难熔 多主元合金室温下的压缩塑性和屈服强度。屈服强度 主要集中在 800~1 800 MPa 之间,强度提高的同时塑 性迅速降低。当前的强度和塑性组合的上限如图中虚 线所示,是一条相对平滑的曲线,明显地表现出塑性 随着屈服强度的增加而降低的趋势。除 $Mo_{0.7}NbTiVZr^{[47]}$ 外,所有抗压延性 \geq 30%的 RCCAs 屈服强度均 \leq 1 500 MPa;所有抗压延展性 \geq 50%的 合金,其屈服强度 \leq 1 400 MPa。

等摩尔比 HfNbTaTiZr 及其衍生成分是目前发现 的一个典型的具有室温拉伸塑性的难熔高熵合金体系。 图 5b 对比了报道的 RCCAs 与常见的几种单相 BCC 高 温合金的拉伸性能,其中 HfNbTiZr^[48]和 MoNbTi^[49]只 在退火(A)条件下进行研究。对比了 HfNbTaTiZr 在 铸态(AC)^[50]、冷轧(CR)^[51]、退火(A)、不同温 度下冷轧后退火(CR+A)^[52]和严重塑性变形后退火 (SPD+A)^[53]时的不同性能,其余合金都是在铸态条 件下进行研究,结果表明,伸长率随屈服应力的增加而 减小。图中屈服强度 $\sigma_y \ge 1200$ MPa 的合金伸长率均小 于 3%,而 σ_y 值低于 800 MPa 的 RCCAs 伸长率都超过 10%。难熔高熵合金趋势线的上限与一些高强钢^[54]相 似。在屈服强度低于 1200 MPa 时,合金具有较好的拉 伸延展性。在经过冷轧热处理后,HfNbTaTiZr 合金表 现出非常优异的强度和塑性组合,拉伸屈服强度为 1262 MPa 并具有 9.7%的塑性^[51]。



图 5 压缩延展性与压缩屈服强度、拉伸屈服强度的关系^[55] Fig.5 The relationship between compressive ductility and compressive yield strength or tensile yield strength^[55]

Qi 等^[56]的理论研究认为,与第 副族元素(Ti、 Zr、Hf)合金化可以使第 副族难熔金属(Cr、Mo、 W)从脆性向韧性行为转变。这种合金化降低了合金 的价电子浓度,使晶格更加不稳定,从而使合金由解 理断裂变为剪切断裂。Sheikh 等^[57]基于这一理论解释 了单相 BCC RCCAs 的脆性和延性行为,分析了当时 的数据,认为由第 、 、 副族元素制成的单相 RCCAs 在 VEC<4.5 时是韧性的, 而当 VEC 4.5 时 是脆性的。这一标准目前来看并不完全准确,绝大部 分难熔高熵合金符合这一标准,但有两种单相合金 MoNbTi (VEC=5.0)和 NbTaTi^[58] (VEC=4.67)的伸 长率分别为 4%和 18.5%。虽然这两种合金不属于严 格意义上的难熔高熵合金,但本课题组尚未发表的一 些数据也证明了这一点 ,符合定义的难熔高熵合金在 VEC > 4.5 的情况下也存在一定的塑性,显然这一准 则是不够准确的。

Zou 等^[59]研究了均匀化 MoNbTaW 单晶微柱的室 温压缩性能,发现单晶微柱具有超高的强度和显著提 高的塑性,而双晶试样的断裂韧性比单晶试样低一个 数量级,双晶中存在元素偏析和晶界处的杂质,说明 减少元素偏析和间隙杂质是提高难熔高熵合金塑性 的关键。最近, Wang 等^[60]利用晶界工程解决了难熔 高熵合金的氧脆问题。铸态 NbMoTaW 难熔高熵合金 的室温脆性源于氧杂质向晶界处的偏析,通过掺杂微 量 B 和 C 等小原子优先取代晶界处的氧原子,净化 了晶界并增强了与基体金属原子之间的电子交互作 用。合金的断裂方式由沿晶断裂转变为穿晶断裂,大 幅提高了其在室温下的力学性能,在强度高于1 750 MPa 的同时还具有超过 10%的塑性。这一成果不仅 有助于理解难熔高熵合金的脆化机理,而且为脆性难 熔高熵合金的韧化提供了一条有效途径。

难熔高熵合金的室温力学性能受微观结构、加工 工艺和应变速率等多种因素的影响,目前已经有相当 一部分难熔高熵合金具有室温下的延展性,后续可以 通过改善组织结构和选择合适的热处理加工等方法 进一步提高其室温性能。尤其对多相结构来说,控制 脆性相的尺寸、分布和体积分数可以显著提高延展 性。另外,控制间隙杂质也可以有效提高合金的室温 力学性能。

3.2 高温力学性能

难熔高熵合金和两种具有代表性的镍基高温合

金的屈服应力和比屈服应力与温度的关系如图 6 所 示。可以看出,难熔高熵合金高温下的强度明显优于 镍基高温合金,并且高温下的高强度不仅仅是多相结 构所具有,这与镍基高温合金的高温强度主要由析出 相控制有很大的不同,具有显著的优势,可以简化合 金的设计^[7]。





许多难熔高熵合金在高温时都会由脆性断裂转 变为韧性断裂,在600 ℃以上时,一般表现出较好的 塑性。单相 BCC MoNbTaW 和 MoNbTaVW^[5]这两种 合金在1600 ℃时仍有超过400 MPa的极高的屈服强 度,但在室温下是脆性断裂。通过合金化的方法,在 MoNbTaW 中引入 Ti 元素,将室温延展性提高到了 11.5%,屈服强度也提高至1455 MPa^[61]。这种合金 在高温下也具有稳定的相结构,加入 Ti 之后具备较 高的延展性,因此更加适合高温下的应用。

Wang 等^[62]在 HfNbTaTiZr 合金中加入了 W 和 Mo 来改善其高温性能,与 HfNbTaTiZr 合金相比, HfNbTaTiZrW 和 HfNbTaTiZrWMo 合金具有更高的 屈服强度,并且在 1 200 ℃压缩时没有新相的形成, 高温热稳定性更好。对于 HfMoNbTiVZr 合金,增加 Mo 和 Zr 的含量会使强度提高,而增加 Ti 的含量则 会使强度降低。Shafiei A^[63]认为,Ti 加入 NbMoTaW 合金中可以提高合金强度,而其存在于含 Hf 的合金 中则会降低合金强度。

用 Al 代替致密的 Hf 或形成脆性相的 Cr、V 元 素可以得到力学性能改善和密度降低的微观结构,如 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr^[64]具有双相组织结构,显示出了良 好的热稳定性。合金在高温变形过程中形成了无序 BCC 基体相和不连续的 B2 析出相,两相之间的界面 可以有效限制位错的滑移,提高合金的高温延展性, 在极端的热环境下具有较好的性能。

3.3 高温抗氧化性

难熔高熵合金在具有优异高温力学性能的同时, 也需要具有较强的抗氧化能力。难熔元素本身抗氧 化性较差,限制了难熔高熵合金的抗氧化能力,但 难熔高熵合金仍具有比镍基高温合金更好的抗氧化 能力^[7]。

图 7 所示为一些难熔高熵合金的固相线温度和 在 1 000 ℃时的质量变化图,并对比了目前常用的 CMSX-4 高温合金。含 V 的合金都表现出极高的质 量变化,抗氧化性较差,而 Al、Cr、Ti 和 Si 等元素 则有利于提高合金的抗氧化性,说明需要合理地选择 合金元素和组合,从而形成保护性氧化膜,以提供更 高的抗氧化性^[7]。但有利于提高合金抗氧化性的元素 熔点较低,会影响合金的高温性能,需要更好地平衡 高温强度和抗氧化性。

Gorr 等^[65]分析了目前研究的 RHEAs 的氧化行 为,将氧化机制分为了4类,抗氧化性从机制I到机 制 IV 不断增加。氧化机制I主要是由于氧在金属或 合金中的高溶解度,导致富氧区域形成广泛的局部 裂纹,最终导致表面的部分剥落。TiZrNbHfTa 合金 就是这种氧化机制的代表,其所有元素本质上都容 易溶解大量的氧气,并且形成的简单氧化物之间的





化学反应也会导致氧化物的体积变化,从而形成裂 缝和气孔等^[66]。

氧化机制 II 的主要特征是氧化物的形成和快速 生长,从而形成氧化物的混合物。形成的鳞片通常是 高度多孔的,允许氧气不受阻碍地向内扩散,扩散的 氧被合金中的氧化物生长和氧溶解所消耗。合金 NbMoCrTiAI 表现出氧化机制 II 的典型氧化行为^[67]。 氧化层通常具有平行于基底/氧化界面的层状结构, 这样的层状结构可能是基底/氧化物界面富氧合金外 层重复剥落的结果。

氧化机制 III 是形成相对保护的氧化层,比如 TaMoCrTiA1 和 TaMoCrTi 在氧化物/金属界面形成的 CrTaO4 层^[68-69]。在形成连续的 CrTaO4 鳞片的情况下, 可以有效地阻止金属阳离子向外扩散,降低氧化速 率。简单氧化物之间的化学反应也可能有积极的影 响,Butler 等^[70]报道,NbTiZrV 在 1 000 ℃氧化 4 h 和 100 h 后分别形成 TiO₂ 和 TiNb₂O₇,长时间氧化后 形成的复合氧化物抗氧化性能优于初始过程的单质 氧化物。但这种类型的合金通常会有较为严重的内部 氧化,说明氧或氮通过氧化层向内扩散。

最后,根据机制 IV 氧化的 RHEAs 具有最高的抗 氧化性,形成了致密的 Al₂O₃鳞片,非常有效地阻止 了扩散。只有在合金 Nb_{1.3}Si_{2.4}Ti_{2.4}Al_{3.5}Hf_{0.4}中才观察 到这种非常具有保护性的氧化铝鳞片^[71]。这种合金中 的高铝含量应该是形成致密氧化铝层的决定性因素, 而合金中大量的 Si 和 Hf 也支撑了氧化铝的形成,这 两种元素都有助于形成保护性氧化层。

了解难熔高熵合金的氧化行为仍需要大量的基础工作。不同合金元素及其组合对复合氧化物的形成机制、相关元素活性和内部氧化速率的影响都需要仔细研究,不同复合氧化物的氧化保护机理和程度也有

待进一步研究。微观结构、晶粒尺寸、化学成分、体 积分数和二次相的分布都可能对难熔高熵合金的氧 化行为产生很大影响。

4 结语

难熔高熵合金在航空航天、国防科技、核能工业 等领域具有广阔的应用前景,是未来主要的高温应用 材料,但目前仍处于研究阶段。由于其成本较高、制 备工艺不够成熟,难以普遍应用,需要进一步地研究 来促进其实际应用。

 1)目前还没有系统的难熔高熵合金设计理论, 当前的半经验准则可以提供参考,但其中各个参数对 合金性能的影响机理尚未明确,需要进行更加深入的 研究。可以增加仿真模拟在合金成分设计中的应用, 相比较于传统的试错法,其可以从原子或电子尺度预 测材料性能,大量减少时间和成本的投入。

2) 难熔高熵合金的性能非常敏感地受到微观结构、间隙元素等因素的影响。大多数有关难熔高熵合金的报道都是在铸态条件下进行的,微观组织存在晶粒尺寸不均匀、元素偏析等缺点,降低了合金的性能,因此当前的数据可能代表的是难熔高熵合金性能的下限。未来应该更加严格地控制微观结构和间质含量,减少缺陷,通过机械加工和热处理等工艺进行组织优化,从而更好地理解难熔高熵合金的变形和断裂机理。

3)双相和多相难熔高熵合金发展比较迅速,但 相比于单相难熔高熵合金,它们的优势还不够突出。 析出相通常可以增强合金强度,但也会破坏基体的连 续性,降低合金的塑性。当然,也有已经开发出的 既具有室温延展性和良好高温强度的多相合金,但 仍需要更多的研究来确定具有优异性能和组织稳定 性的双相和多相合金,探索不同相之间的强化机理, 协同增强难熔高熵合金的性能,促进合金性能的突 破性进展。

参考文献:

- 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.
- [2] TSAKIROPOULOS P. Alloys for Application at Ultra-High Temperatures: Nb-Silicide *in Situ* Composites: Challenges, Breakthroughs and Opportunities[J]. Progress in Materials Science, 2022, 123: 100714.
- [3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375/376/377: 213-218.

- [4] YEH J W, LIN S J, CHIN T S, et al. Formation of Simple Crystal Structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(8): 2533-2536.
- [5] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory High-Entropy Alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [7] 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.
- [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. Valence Electron Concentration on Stability of FCC or BCC Phase in High Entropy Alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10): 103505.
- [10] LIU Bin, WU Ji-feng, CUI Yan-wei, et al. Structural Evolution and Superconductivity Tuned by Valence Electron Concentration in the Nb-Mo-Re-Ru-Rh High-Entropy Alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 85: 11-17.
- [11] 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.
- [12] MISHRA S S, YADAV T P, SRIVASTAVA O N, et al. Formation and Stability of C14 Type Laves Phase in Multi Component High-Entropy Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 832: 153764.
- [13] TIAN F Y, VARGA L K, VITOS L. Predicting Single Phase CrMoWX High Entropy Alloys from Empirical Relations in Combination with First-Principles Calculations[J]. Intermetallics, 2017, 83: 9-16.
- [14] HU Y L, BAI L H, TONG Y G, et al. First-Principle Calculation Investigation of NbMoTaW Based Refractory High Entropy Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 153963.
- [15] BAI Lin-hui, HU Yong-le, LIANG Xiu-bing, et al. Titanium Alloying Enhancement of Mechanical Properties of NbTaMoW Refractory High-Entropy Alloy: First-Principles and Experiments Perspective[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 157542.
- [16] TONG Yong-gang, BAI Lin-hui, LIANG Xiu-bing, et al. Influence of Alloying Elements on Mechanical and Electronic Properties of NbMoTaWX (X=Cr, Zr, V, Hf and Re) Refractory High Entropy Alloys[J]. Intermetallics, 2020, 126: 106928.
- [17] DUAN Jia-ming, SHAO Lin, FAN Tou-wen, et al. An

Initio Study of Influence of Substitution of Sc with Al on Intrinsic Mechanical Properties of Hexagonal High-Entropy Alloys $Hf_{0.25}Ti_{0.25}Zr_{0.25}Sc_{0.25-x}Al_x$ (x \leq 15%)[J]. Materials Today Communications, 2021, 29: 102875.

- [18] GAN Guo-yong, MA Li, LUO Dong-ming, et al. Influence of Al Substitution for Sc on Thermodynamic Properties of HCP High Entropy Alloy Hf_{0.25}Ti_{0.25}Zr_{0.25}Sc_{0.25-x}Al_x from First-Principles Investigation[J]. Physica B: Condensed Matter, 2020, 593: 412272.
- [19] LI Jia, FANG Qi-hong, LIU Bin, et al. Mechanical Behaviors of AlCrFeCuNi High-Entropy Alloys under Uniaxial Tension via Molecular Dynamics Simulation[J]. RSC Advances, 2016, 6(80): 76409-76419.
- [20] AFKHAM Y, BAHRAMYAN M, MOUSAVIAN R T, et al. Tensile Properties of AlCrCoFeCuNi Glassy Alloys: A Molecular Dynamics Simulation Study[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 698: 143-151.
- [21] FENG Jiang, SONG Ke-xing, LIANG Shu-hua, et al. Electrical Wear of TiB₂ Particle-Reinforced Cu and Cu-Cr Composites Prepared by Vacuum Arc Melting[J]. Vacuum, 2020, 175: 109295.
- [22] CHEN H, KAUFFMANN A, GORR B, et al. Microstructure and Mechanical Properties at Elevated Temperatures of a New Al-Containing Refractory High-Entropy Alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 661: 206-215.
- [23] YURCHENKO N Y, PANINA E S, ZHEREBTSOV S V, et al. Microstructure Evolution of a Novel Low-Density Ti-Cr-Nb-V Refractory High Entropy Alloy during Cold Rolling and Subsequent Annealing[J]. Materials Characterization, 2019, 158: 109980.
- [24] AZARNIYA A, AZARNIYA A, SOVIZI S, et al. Physicomechanical Properties of Spark Plasma Sintered Carbon Nanotube-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites[J]. Progress in Materials Science, 2017, 90: 276-324.
- [25] HU Xin, LIU Xin-li, YAN Ding-shun, et al. A High-Density Non-Equiatomic WTaMoNbV High-Entropy Alloy: Alloying Behavior, Microstructure and Mechanical Properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 894: 162505.
- [26] SHAHBAZKHAN A, SABET H, ABBASI M. Microstructural and Mechanical Properties of NiCoCrAlSi High Entropy Alloy Fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 896: 163041.
- [27] LIU Qing, WANG Guo-feng, SUI Xiao-chong, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-Fine Grained MoNbTaTiV Refractory High-Entropy Alloy Fabricated by Spark Plasma Sintering[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(11): 2600-2607.
- [28] HAFTLANG F, KIM H S. A Perspective on Precipita-

tion-Hardening High-Entropy Alloys Fabricated by Additive Manufacturing[J]. Materials & Design, 2021, 211: 110161.

- [29] LIU Zhi-yuan, ZHAO Dan-dan, WANG Pei, et al. Additive Manufacturing of Metals: Microstructure Evolution and Multistage Control[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 100: 224-236.
- [30] SCHOPPHOVEN T, GASSER A, WISSENBACH K, et al. Investigations on Ultra-High-Speed Laser Material Deposition as Alternative for Hard Chrome Plating and Thermal Spraying[J]. Journal of Laser Applications, 2016, 28(2): 022501.
- [31] QIU Shi, CHEN Shu-ming, NAIHUA N H, et al. Structural Stability and Mechanical Properties of B2 Ordered Refractory AlNbTiVZr High Entropy Alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 886: 161289.
- [32] BACHANI S K, WANG C J, LOU B S, et al. Fabrication of TiZrNbTaFeN High-Entropy Alloys Coatings by Hipims: Effect of Nitrogen Flow Rate on the Microstructural Development, Mechanical and Tribological Performance, Electrical Properties and Corrosion Characteristics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 873: 159605.
- [33] WANG S P, XU J. TiZrNbTaMo High-Entropy Alloy Designed for Orthopedic Implants: As-Cast Microstructure and Mechanical Properties[J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 73: 80-89.
- [34] ROH A, KIM D, NAM S, et al. NbMoTaW Refractory High Entropy Alloy Composites Strengthened by *in Situ* Metal-Non-Metal Compounds[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 822: 153423.
- [35] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, ZHEREBTSOV S V, et al. Aging Behavior of the HfNbTaTiZr High Entropy Alloy[J]. Materials Letters, 2018, 211: 87-90.
- [36] YURCHENKO N, PANINA E, SHAYSULTANOV D, et al. Refractory High Entropy Alloy with Ductile Intermetallic B2 Matrix/Hard BCC Particles and Exceptional Strain Hardening Capacity[J]. Materialia, 2021, 20: 101225.
- [37] 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.
- [38] GAO Xu-jie, WANG Liang, GUO Na-na, et al. In-Situ Development of MB2 and Their Effect on Microstructure and Mechanical Properties of Refractory Hf_{0.5}Mo_{0.5}NbTiZr High Entropy Alloy Matrix Composites[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 96: 105473.
- [39] ZHANG Mi-na, ZHOU Xiang-lin, YU Xiang-nan, et al. Synthesis and Characterization of Refractory TiZrNbWMo High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 311: 321-329.
- [40] ZHANG Xue-run, CUI Xiu-fang, JIN Guo, et al. Micro-

structure Evolution and Properties of NiTiCrNbTa_x Refractory High-Entropy Alloy Coatings with Variable Ta Content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 891: 161756.

- [41] KALALI D G, ANTHARAM S, HASAN M, et al. On the Origins of Ultra-High Hardness and Strain Gradient Plasticity in Multi-Phase Nanocrystalline MoNbTaTiW Based Refractory High-Entropy Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 812: 141098.
- [42] DAS S, ROBI P S. Processing and Characterization of W₂₃Mo₂₃V₁₇Cr₈Ta₇Fe₂₂ and WMoVCrTa Refractory High Entropy Alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 100: 105656.
- [43] KUANG Shi-hua, ZHOU Fang, ZHENG Shi-song, et al. Annealing-Induced Microstructure and Properties Evolution of Refractory MoFeCrTiWAlNb₃ Eutectic High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding[J]. Intermetallics, 2021, 129: 107039.
- [44] YURCHENKO N, PANINA E, TIKHONOVSKY M, et al. Structure and Mechanical Properties of an *in Situ* Refractory Al₂₀Cr₁₀Nb₁₅Ti₂₀V₂₅Zr₁₀ High Entropy Alloy Composite[J]. Materials Letters, 2020, 264: 127372.
- [45] 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.
- [46] XIAO Bang, JIA Wen-peng, TANG Hui-ping, et al. Microstructure and Mechanical Properties of WMoTaNbTi Refractory High-Entropy Alloys Fabricated by Selective Electron Beam Melting[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 108: 54-63.
- [47] WU Y D, CAI Y H, CHEN X H, et al. Phase Composition and Solid Solution Strengthening Effect in TiZrNbMoV High-Entropy Alloys[J]. Materials & Design, 2015, 83: 651-660.
- [48] WU Yi-shan, XU Chun-mei, GUO Jin-xin, et al. Enhanced Electrochemical Performance by Wrapping Graphene on Carbon Nanotube/Sulfur Composites for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries[J]. Materials Letters, 2014, 137: 277-280.
- [49] WANG F, BALBUS G H, XU S, et al. Multiplicity of Dislocation Pathways in a Refractory Multiprincipal Element Alloy[J]. Science, 2020, 370(6512): 95-101.
- [50] DIRRAS G, LILENSTEN L, DJEMIA P, et al. Elastic and Plastic Properties of as-Cast Equimolar TiHfZrTaNb High-Entropy Alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 654: 30-38.
- [51] 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.
- [52] SENKOV O N, PILCHAK A L, SEMIATIN S L. Effect of Cold Deformation and Annealing on the Microstructure and Tensile Properties of a HfNbTaTiZr Refractory

High Entropy Alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49(7): 2876-2892.

- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] SENKOV O N, MIRACLE D B, RAO S I. Correlations to Improve Room Temperature Ductility of Refractory Complex Concentrated Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 820: 141512.
- [56] QI L, CHRZAN D C. Tuning Ideal Tensile Strengths and Intrinsic Ductility of Bcc Refractory Alloys[J]. Physical Review Letters, 2014, 112(11): 115503.
- [57] SHEIKH S, SHAFEIE S, HU Q, et al. Alloy Design for Intrinsically Ductile Refractory High-Entropy Alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(16): 164902.
- [58] ZÝKA J, MÁLEK J, VESELÝ J, et al. Microstructure and Room Temperature Mechanical Properties of Different 3 and 4 Element Medium Entropy Alloys from HfNbTaTiZr System[J]. Entropy (Basel, Switzerland), 2019, 21(2): E114.
- [59] 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.
- [60] WANG Zheng-qi, WU Hong-hui, WU Yuan, et al. Solving Oxygen Embrittlement of Refractory High-Entropy Alloy via Grain Boundary Engineering[J]. Materials Today, 2022, 54: 83-89.
- [61] HAN Z D, LUAN H W, LIU X, et al. Microstructures and Mechanical Properties of Ti_xNbMoTaW Refractory High-Entropy Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 712: 380-385.
- [62] WANG Meng, MA Zhao-long, XU Zi-qi, et al. Microstructures and Mechanical Properties of HfNbTaTiZrW and HfNbTaTiZrMoW Refractory High-Entropy Al-

loys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 803: 778-785.

- [63] SHAFIEI A. New Approach to Model the Yield Strength of Body-Centered Cubic Solid Solution Refractory High-Entropy Alloys[J]. Tungsten, 2020, 2(3): 307-320.
- [64] 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.
- [65] GORR B, SCHELLERT S, MÜLLER F, et al. Current Status of Research on the Oxidation Behavior of Refractory High Entropy Alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23(5): 2001047.
- [66] CHANG C H, TITUS M S, YEH J W. Oxidation Behavior between 700 and 1300 °C of Refractory TiZrNbHfTa High-Entropy Alloys Containing Aluminum[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(6): 1700948.
- [67] MÜLLER F, GORR B, CHRIST H J, et al. On the Oxidation Mechanism of Refractory High Entropy Alloys[J]. Corrosion Science, 2019, 159: 108161.
- [68] LO K C, CHANG Y J, MURAKAMI H, et al. An Oxidation Resistant Refractory High Entropy Alloy Protected by CrTaO₄-Based Oxide[J]. Scientific Reports, 2019, 9: 7266.
- [69] LI Li-chao, LI Ming-xing, LIU Ming, et al. Enhanced Oxidation Resistance of MoTaTiCrAl High Entropy Alloys by Removal of Al[J]. Science China Materials, 2021, 64(1): 223-231.
- [70] BUTLER T M, CHAPUT K J, DIETRICH J R, et al. High Temperature Oxidation Behaviors of Equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr Refractory Complex Concentrated Alloys (RCCAs)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 1004-1019.
- [71] GHADYANI M, UTTON C, TSAKIROPOULOS P. Microstructures and Isothermal Oxidation of the Alumina Scale Forming Nb_{1.45}Si_{2.7}Ti_{2.25}Al_{3.25}Hf_{0.35} and Nb_{1.35}Si_{2.3}Ti_{2.3}Al_{3.7}Hf_{0.35} Alloys[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2019, 12(5): E759.