前沿进展 Research Progress
 DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2023.3117

高熵合金 L1₂ 纳米析出相的调控研究进展

徐庆星,戴凌锐,沈宇凡,李洪超,王 军,李金山

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

摘 要:高熵合金是一种由多种合金元素以等原子比或近等原子比组成的新型金属材料,其独特的原子结构和合金设计理念使高熵合金具有优异的性能。在高熵合金中通过引入韧性的Ll₂纳米析出相阻碍位错运动,不仅可以提高强度还可以保证良好的拉伸塑性,这种Ll₂析出相强化的高熵合金引起了广泛关注。对于Ll₂相析出强化高熵合金而言,调控析出相的大小、形貌、分布及体积分数对改善析出强化高熵合金的力学性能至关重要。基于此,本文回顾了合金成分的选择和热机械处理工艺参数,如时效温度、时效时间、塑性变形等对Ll₂相的影响规律,总结设计新型Ll₂相强化高熵合金的方法,并对Ll₂相析出强化高熵合金的研究进行了综述和展望。

关键词:高熵合金;析出强化;成分调控;热机械处理

中图分类号:TG146 文献标识码:A 文章编号:1000-8365(2023)08-0737-11

Research Progress on the Control of L1₂ Nanoprecipitation in High-entropy Alloys

XU Qingxing, DAI Lingrui, SHEN Yufan, LI Hongchao, WANG Jun, LI Jinshan

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: High-entropy alloys are a new type of metal material composed of various alloy elements with equal or nearly equal atomic ratios. High-entropy alloys have excellent properties due to their unique atomic structure and alloy design concept. In the precipitation strengthened high-entropy alloys, the ductile $L1_2$ nanoprecipitation can hinder the dislocation movement. This phenomenon can not only improve the strength but also ensure good ductility, which has attracted widespread research interest. Furthermore, it is important to control the size, morphology, distribution and volume fraction of the $L1_2$ phase in the alloy to improve the mechanical properties of precipitation strengthened high-entropy alloys. Based on this, the influences of alloy composition and thermal-mechanical treatment process parameters such as aging temperature, aging time and plastic deformation on the $L1_2$ phase are reviewed in this article. Additionally, the methods for designing new $L1_2$ phase strengthened high entropy alloys are summarized. Finally, the research on $L1_2$ -precipitation strengthened high entropy alloys is briefly summarized and outlooked.

Key words: high-entropy alloy; precipitation strengthening; composition control; thermal-mechanical treatment

随着社会的进步和经济的发展,现代工业对于 材料性能的要求不断提高,材料的服役环境也更加 苛刻^[1-2]。传统合金一般以一或两种金属元素为主, 通过添加少量其他种类的合金化元素,来获得所需 要的性能,但这在开发新材料、提高材料的服役性 能过程中逐渐趋于瓶颈^[1-4]。高熵合金由多种元素以 等原子比或近等原子比混合而成,这打破了传统合 金单主元成分设计理念。多主元的合金化特点使其 具有独特的原子结构特征,一般表现为简单的面心 立方、体心立方、密排六方等固溶体结构^[5-6],使高熵 合金呈现出诸多独特的性能^[7-8]。

国内外研究者在高熵合金领域开展了大量的研 究工作,性能更加优异的高熵合金不断被设计和报 道出来。其中,单相 FCC 高熵合金具有优异的断裂 韧性¹⁰¹、出色的低温力学性能¹¹⁰¹、优良的动态拉伸性 能¹¹¹等,近年来在材料领域吸引了广泛关注。单相

基金项目:国家重点研发项目(2022YFB3707103);国家自然科学基金(52174375);国家大学生创新创业训练计划(S202210699240)

通讯作者: 王 军, 1985年生, 教授. 研究方向为金属材料及其凝固行为. Email: nwpuwj@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2023-05-19

作者简介: 徐庆星, 2002 年生, 本科生. 研究方向为析出强化高熵合金设计与强韧化. Email: xuqingxing@mail.nwpu.edu.cn

引用格式:徐庆星,戴凌锐,沈宇凡,等.高熵合金L12纳米析出相的调控研究进展[J].铸造技术,2023,44(8):737-747.

XU Q X, DAI L R, SHEN Y F, et al. Research progress on the control of L1₂ nanoprecipitation in high-entropy alloys[J]. Foundry Technology, 2023, 44(8): 737-747.

FCC 高熵合金虽然塑性较高,但是在室温和高温环 境下强度较低,这限制了其工程化应用。例如, CoCrFeMnNi 高熵合金的室温断裂伸长率可以达到 52%,但其抗拉强度仅有 563 MPa^[12];Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ 高熵合金的拉伸塑性为 58%,但其屈服强度只有 240 MPa^[13]。因此,研究者利用细晶强化^[14]、异质结构 强化^[15]、变形诱导孪晶/相变^[16]、析出强化^[17-18]等方式 对单相 FCC 高熵合金进行强化。共格析出强化通 过在合金中引入高密度的共格界面,不仅有效提高 了合金强度,还能够促进均匀变形,保证良好的拉 伸塑性。

到目前为止,以L1₂有序相为代表的纳米析出 相对 FCC 高熵合金的强塑性提高最为明显,研究也 最为广泛^[19-20]。国内外主要着眼于 CoCrFeNi 基高熵 合金类型,通过向该合金体系中添加新元素或改变 元素的含量,来控制高熵合金中产生大量的有序 L1₂相。进一步控制析出相的形状、尺寸、体积分数 和分布可以进一步改善合金的力学性能^[21-25]。本文 从成分设计和热机械处理工艺调节两方面整理了 目前对 L1₂纳米析出相的调控方法,分析成分和工 艺对 L1₂纳米析出相的影响规律,并探究了析出相 与合金力学性能的关系,希望可以为设计与研究新 型 L1₂相强化高熵合金带来启发。

1 成分对高熵合金析出相的调控

高熵合金多主元的特点为其调控 L1₂ 相带来了 很大的成分空间,同时各种元素对高熵合金中 L1₂ 相析出行为的影响也极为复杂,这使得调控 L1₂ 析 出相更具挑战^[20]。利用试错或经验法可以探寻各种 元素对析出相的影响,研究者已经寻找到一些普适 性的规律。此外,计算机技术的发展也在高熵合金 成分的高效设计中发挥着重要的作用。

1.1 经验法调控析出相

基于合金成分调控析出相,最常见的方法依然 是凭借经验调整高熵合金中元素的含量,或者向高 熵合金体系中添加新的元素从而改变析出相的类 型、含量等。在 CoCrFeNi 高熵合金中加入 Al、Ti、 Nb 等元素,时效后会产生 L1₂、B₂、η和 D0₂₂ 等析出相。现有研究主要是通过调节1种或2种元素的比例或含量,通过不断地进行尝试和经验总结来研究 元素对析出相的类型和体积分数的影响^[27-28]。

一方面,研究者们通过调整高熵合金中 Co、Al、 Ti、Nb 等元素的含量,消除脆性相,产生L1,相等有 利相,实现高熵合金强塑性的提升。Yang 等[29]通过 增加 Ni_{564x}Co_xFe₁₈₈Cr₁₈₈Ti₆ 合金中 Co 元素的含量, 减小了析出相的价电子浓度 (valence electron concentration, VEC), 使得析出相由脆性的 n 相转变为 韧性的 L12 相。随着 L12 相体积分数的增加,合金拉 伸塑性明显提升,实现了析出强化高熵合金脆性断 裂到延性断裂的转变。He 等^[30]总结了不同析出强 化型高熵合金的析出相结构与合金的整体价电子 浓度 (overall valence electron concentration, OVEC) 值,如图1所示。当合金的整体价电子浓度大于8.4 且固溶元素为第 VB 族元素时,析出相为 D02 相;当 合金的整体价电子浓度介于8.0~8.4 之间且固溶元素 主要为 Ti 和 Al 时, 析出相为 L1, 相; 当合金的整体 价电子浓度小于 8 且固溶元素为 Ti 和 Al 时, 合金 的析出相为L1,相和其他金属间化合物。通过合金 名义成分可以预测合金析出相的晶体结构.He 等以 此为依据分别设计了 L12 相强化的 Ni2CoCr FeTi₀₂Al₀₁ 高熵合金^[31]和 D0₂₂ 相强化的 Ni₂CoCrFeNb₀₁₅ 高熵合金^[30]。Chen 等^[32]研究了 Al、Ti 比例对 CoCr-FeNi 基高熵合金析出相类型的影响规律,通过调整 Ti/Al 比为 1/3、1/1 和 3/1,设计了一系列 Ni₂CoCr-FeTi_{0.24}Al_{0.2}高熵合金,发现Ti/Al比在0.7~2.0之间时 CoCrFeNi 基高熵合金更倾向于形成 L12 相,如图 2 所示。Zhao 等^[33]在 FeNiCrMn 体系的合金中研究了 Al、Ti 元素的协同作用,对于(FeNi)₆₇Cr₁₅Mn₁₀Al_{8x}Ti_x 合 金, 晶粒内部均为均匀分布的 L1, 相。但是在晶界 处,Ti/Al 比为 0.6 时产生了胞状析出的 L21 相, Ti/Al 比为1或1.7时产生了胞状析出的 η相。研究 者认为,Ti-Ni的低混合焓促进了 m 相的形成,而 Al 含量的增加有利于体系立方结构相的生成,因此生 成了L21相。Zhao 等^[34]在Ni₂Co₂FeCr 合金中加入 Valence electron concentration

	$\begin{array}{c} L1_2 \\ \clubsuit \\ Co_3 Ti(Co, Ni, Fe)_3 V \end{array}$	⊖ Ni₃Al	D0₁9 � Ni₃Ti	D0 ₂₂ /D ■ Ni ₃ (V/Nb/"	0а ⊙ Га/Мо)		Intermetallics
	Al/Ti containing ▲ △⁄⁄⁄▲ L1 ₂		Nb/Ta/V ○ ○ ○ ○ ○	V containing O O $OD0_{22}$	0	0	Precipitates in FCC alloys
.5	8.0		8.5		9.0		

图1价电子浓度对金属间化合物和析出相晶体结构的影响[30]

Fig.1 Effect of valence electron concentration on intermetallic compounds and precipitated phase crystal structure^[30]



图 2 700~900 ℃下 Al 和 Ti 含量对 CoCrFeNi 基高熵合金析 出相的影响规律^[32]

Fig.2 The influence of Al and Ti content on the precipitation phase of CoCrFeNi-based high entropy alloys at 700~900 °C^[32]

Al、Nb 元素,研究 Al、Nb 元素的共同作用对于析出 相的影响。单独添加 4%Nb(原子分数)的合金产生了 非共格的 D0₁₉相,而 Al 和 Nb 的共同添加则促进了 共格 L1₂相的生成,并且随着 Al/Nb 比例的增加,合 金中非共格的 D0₁₉相全部转变为共格的 L1₂相。

另一方面,研究者通过调整高熵合金中的元素 比例,实现对L12析出相含量的调整,从而改善了高 熵合金的力学性能。Gwalani等^[35]通过在CoCrFeNi 合金中添加少量的Al、Ti和Cu元素,开发了一种 新的高熵合金Al_{0.3}Cu_{0.3}Ti_{0.2}CoCrFeNi。Al和Ti的添 加促进了L12纳米析出相在FCC相基体中的析出, 提高了高熵合金的强度。Cu原子为L12相纳米析出 相的形成提供形核位点的同时,也进一步强化了高 熵合金。时效后,该高熵合金中L12相的体积分数提 高到34%,极限抗拉强度达到1.1GPa,同时具有很 高的屈服强度,表现出较好的强塑性匹配。Zheng 等^[36]直接在等原子比的CoCrFeNi基体中添加具有 固定化学计量比的 Ni₃Al 相,形成 CoCrFeNi (Ni₃Al)_x (x=0,0.25,0.5,0.75,1) 一系列高熵合金,通过优化 Ni₃Al 含量,实现了合金强度的提升。

为改善等摩尔比高熵合金中存在脆性相和 L1₂ 相体积分数过少的问题,Liang 等¹³⁷提高了 AlVFe-CrNi 合金中 Ni 的含量,从而增加 Ni/Al 元素比例,旨 在生成近等摩尔比的 FCC 相基体,同时形成含量较高 的 L1₂相,如图 3 所示,最终得到了Al_{0.5}Cr_{0.9}FeNi_{2.5}V_{0.2} 高 熵合金。该合金在时效过程中,产生了调幅分解性质 的 L1₂相,体积分数达到了 50%,显著提高了合金强 度,并保持了良好的塑性。Yang 等¹³⁸¹在 FeCoNi 合金 基体中分别加入了 7%Al 和 7%Ti(原子分数),进一 步提高了合金中 L1₂ 相体积分数,而且这种多组元 的特点让 Fe 和 Co 进入 L1₂ 相中,提高了析出相的 内在延性。相比于二元 Ni₃Al 相,多组元成分的 L1₂ 相具有更高的强度和塑性。这种高含量的 L1₂ 相既 有效提高了合金强度,又使合金拉伸塑性提高至 50%以上。

综上所述,利用经验法调整合金成分可以有效 控制析出相的类型和含量。相较于传统合金,高熵合 金复杂的成分范围给经验法成分调控提供了广阔的 空间,但也造成调控的难度成倍增加。从现有的研究 成果合理外推并获得成分调控的线索,是对高熵合 金进行成分设计的主要途径。

1.2 计算机辅助计算

利用实验测试所设计合金的性能的方法已经非 常成熟,虽然可以保证结果的可靠性,但实验带来的 资源消耗不可避免。近年来计算材料学和计算机科



图 3 近等摩尔比高熵合金与 Liang 等合金设计策略之间的比较:(a) 近等摩尔比高熵合金的相和元素组成,(b) Liang 等进行高 熵合金成分设计的策略^[37]

Fig.3 Comparison between near equimolar ratio high-entropy alloys and Liang et al. 's strategy for designing alloy compositions:
 (a) phase and element composition of near equimolar ratio high-entropy alloys, (b) liang et al. 's strategy for designing high-entropy alloy compositions^[37]

学的兴起给高熵合金的成分设计提供了新方法,吸引了众多研究者进行探索。通过计算,可以为研究者提供一些预先性的判断和指导,从而减少无意义的资源消耗^[39-40]。

相图一直是新材料设计的有效辅助方法。根据 已知相图,可以控制各元素的含量,从而获得合适 的相组成;非平衡相图也可以为制定合适的加工工 艺提供指导,成分和工艺共同决定了组织和性能。 由于高熵合金的组成元素种类众多,对相图的要求 进一步提高,更加精细的相图会为高熵合金的设计 提供更好的指导^[4]。

Yang 等^[42]基于 CALPHAD 设计了一种析出强 化高熵合金 Ni₃₀Co₃₀Fe₁₃Cr₁₅Al₆Ti₆。分别加入 6%(原 子分数)的 Al 元素和 Ti 元素形成高密度的 L1₂纳米 析出相。因为适量 Cr 可以降低 FCC 基质的层错能, 而过量添加 Cr 会促进脆性 σ 相的形成,如图 4 所 示,Cr 浓度最终被确定为 15%(原子分数)。该合金 表现出良好的强塑性匹配,特别是在低温条件(77 K) 下,该高熵合金显示出了 1.7 GPa 的超高拉伸极限 和 51%的伸长率。Gwalani 等^[43]使用最新的高熵合 金热力学数据库,采用基于 CALPHAD 的热力学的 迭代方法,针对较大温度范围内形成稳定的 L1₂ 相 进行优化。优化的起点是 Al₄CoCrFeNi 高熵合金系 统,根据使用 PANDAT 生成的相图发现当 Al 元素 含量~2.5%(原子分数)时,存在 L1₂ 相的温度范围可 延伸到 600 ℃,所以确定 Al 的含量为 2.5%(原子分 数)。经过类似的迭代操作,Gwalani 等最终确定高熵 合金为 Al₀₂Ti₀₂Co_{0.7}CrFeNi_{1.7},该合金实现了良好的 强塑性匹配,也说明相图助力高熵合金成分设计的 可能性。

第一性原理在原则上不依赖任何经验参数,只 需要知道构成微观体系各元素的原子种类,通过求 解定态薛定谔方程,即可预测材料体系的总能量和 稳定性等。因此,可以从理论计算的角度系统地研究 高熵合金的结构和性能^[44]。

Han 等^[45]利用原子探针层析技术和第一性原理 研究了掺杂 Ti 的 CoFeCrNi 基高熵合金 L1₂ 相纳米 粒子中成分随时效时间的演变规律。在析出早期, Co 在 L1₂ 相纳米粒子中饱和且保持稳定,形成 (CoNi)₃Ti 相。在 L1₂ 相纳米粒子的时效处理过程中, L1₂ 相纳米粒子中引入了 Fe 和 Cr 原子。第一性原 理计算结果也表明,Co、Fe 和 Cr 在 L1₂ 纳米粒子中 的不同演化行为由它们在 L1₂ 相中的特定化学势和 键合状态差异造成,如图 5 所示。时效处理 1 h 后的 样品在实验样品中呈现最高的硬度。Huang^[46]通过第 一性原理计算了 FeCoNiAl_{1×}Ti_x 高熵合金的化学有 序性和弹性性质,结果表明,富含 Al 的成分更可能 形成 B2 型结构,而富含 Ti 的成分更倾向于形成 L1₂ 型结构。有序的 L1₂ 相的形成解释了 Ti 添加而 产生的强化效应。

近年来,机器学习作为人工智能领域的分支被 逐渐应用于材料成分设计中,机器学习可以学习已



图 4 Yang 等借助相图确定 Cr 含量:(a) Ni₃₀Co₃₀Al₆Ti₆Fe_{28x}Cr_x 合金体系的平衡相图,(b) 不同温度下,相含量随 Cr 含量的变化^[42] Fig.4 Yang et al. used the phase diagrams to determine Cr content: (a) equilibrium phase diagram of the Ni₃₀Co₃₀Al₆Ti₆Fe_{28x}Cr_x alloy system, (b) phase content changes with Cr content at different temperatures^[42]



图 5 Ni₂₂XTi₈(X=Co,Fe,Cr)和 Ni₂₄Ti₈ 在(010)面上的电子密度差^[45] Fig.5 Electron density difference between Ni₂₂XTi₈(X=Co,Fe,Cr) and Ni₂₄Ti₈ on plane (010)^[45]

有的数据,然后将学习所得到的模型或规律应用于 未知数据集,并对目标性能进行探索,而后根据预 测的目标性能反推满足性能的成分[47-48]。相较于传 统成分设计方法对合金性能的调控 机器学习可以 实现成分-目标性能间的直接预测,成分设计方 法更加高效^[49]。Zheng 等^[50]利用人工神经网络模 型设计了L1,相强化高熵合金,合金设计策略如图 6 所示。在数据库建立时采用 Ni 基高温合金数据, 并用高熵合金数据进行验证。在设计过程中,作者 以析出相体积分数和屈服强度为目标性能,设计 了452种析出相体积分数大于50%且屈服强度大 于1 GPa 的AlTiCoCrFeNi 高熵合金。通过分析不 同元素间的相互作用,作者最终确定合金的成分为 Ni₃₂Co₂₈Fe₂₈Cr₃Al₃Ti₆(wt.%),在机器学习模型里,该 合金 L1, 相的体积分数为 53%, 屈服强度 1067 MPa, 试验验证后发现 L1,相体积分数为 50%, 合金屈服 强度为1030 MPa. 预测值与实验值基本一致。类似 地,对于同样为L1,析出相强化的高温合金,Ruan 等[51]利用机器学习建立了 Co 基高温合金 L1,相的 溶解温度和体积分数与 Ta、V 元素的关系模型,并 综合考虑后续均匀化温度和力学性能设计了低密 度、高强度的 Co 基高温合金。

相图计算、第一性原理、机器学习等技术为析 出强化高熵合金的成分设计提供了极大助力。这些 工具的合理应用一方面可以降低实验成本并显著 提高实验效率,另一方面为新合金的设计提供指 导,同时为实验现象的追根溯源提供依据。

2 热机械处理工艺对高熵合金析出相 的调控

合适的热机械处理工艺是成分设计发挥作用 的必要条件。更重要的是,热机械处理工艺会影响 相析出动力学,从而进一步改变析出相的形貌、大 小及分布,并最终作用于析出强化高熵合金的力学 性能。其中,时效温度、时效时间和时效前的塑性应 变等对 L1₂相析出具有重要影响,因此本节主要分析热机械处理工艺对合金中 L1₂纳米析出相存在形式的影响规律^[52-53]。

2.1 时效温度的影响

由热力学平衡相图可知,在不同的温度区间进 行时效,析出相的类型、尺寸和体积分数都会受到影 响。因此,研究时效温度对析出相的影响规律、获得 析出相的温度调控机制十分必要^[54]。

He 等^[55]在不同的温度(700~900 ℃)下时效处理 (FeCoNiCr)₉₄Ti₂Al₄高熵合金,发现该高熵合金时效处 理的最佳温度在 700~800 ℃之间,在该温度范围下, 纳米级的共格 L1₂-Ni₃(Ti,Al)析出相会优先析出。而 在更高的温度下,(Ni,Co)₂Al 相的析出会加强。Yang 等^[50]研究了 Ni-30Co-13Fe-15Cr-6Al-6Ti-0.1B 高熵 合金在 800~1 000 ℃时时效行为。在较低的时效温 度处理时,晶界处的 Ti 和 Al 元素富集使 L1₂ 相不 稳定从而产生脆性的 Heusler 相。为了减少有害相 的析出,Yang 等提出了新的时效工艺。首先在较高 温度(0.7~0.8T_m)下进行时效处理,避免晶界处 L1₂ 相 的不连续析出。然后在较低温度下进行时效处理以 促进 L1₂ 相的连续析出,如图 7 所示。通过实验证明 了双重时效处理工艺消除了晶界处的 Heusler 相, 提高了材料的高温塑性。

时效温度还会影响 L1₂ 相等析出相的体积分数。Pandey 等^[57]研究了 Co_{37.6}Ni_{35.4}Al_{9.9}Mo_{4.9}Cr_{5.9}Ta_{2.8}Ti_{3.5} 合金在不同温度下时效处理时 L1₂ 相的体积分数, 发现提高热处理温度会降低 L1₂ 相的体积分数。随 着热处理温度的升高,L1₂ 相的体积分数从 900 ℃ 的 76%下降到 1 000 ℃的 67%,这与溶解度随温度 升高而降低有关。而且随着 L1₂ 相体积分数降低,硬 度值也会有所下降。

以上研究表明,时效温度直接关系着析出相的 类型和体积分数。合适的热处理温度是精心设计的高 熵合金成分发挥性能的必要条件,研究者也可以通 过控制合金时效温度进一步提高高熵合金的性能。







图 7 双重时效处理工艺:(a)工艺设计示意图,(b)在 800 ℃下时效 24 h 后高熵合金的晶界结构,(c)双重时效处理后高熵合金的晶界结构^[50]

Fig.7 Duplex-aging treatment process: (a) process design diagram, (b) grain boundary structure of high-entropy alloy after aging at 800 °C for 24 h, (c) grain boundary structure of high-entropy alloy after duplex-aging treatment^[56]

2.2 时效时间的影响及析出相的粗化

时效时间的延长会使第二相的形态和大小发生 变化。研究不同时效时间对析出相形貌的影响及析 出相粗化动力学,有利于进一步调控析出相,为提高 合金的力学性能提供理论指导^[58]。 Yang 等^[59]研究了 Al_{0.5}CoCrFeNi 高熵合金在长时间时效过程中 L1₂ 相的演变,如图 8 所示。当时效保温时间较短时,析出的 L1₂ 相为颗粒状。随着保温时间延长,细小颗粒状的 L1₂ 相(直径 ~7 nm)转变为较大尺寸的长条状(长 ~48 nm,宽 ~7 nm),并且在晶



图 8 Al_{0.5}CoCrFeNi 高熵合金在不同时效时间下的 SEM 像和 TEM 像:(a) 时效 4 h,(b) 时效 80 h,(c) 时效 140 h^[59] Fig.8 SEM and TEM images of the Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy at different aging times: (a) aging treatment for 4 hours, (b) aging treatment for 80 hours, (c) aging treatment for 140 hours^[59]

粒内部开始析出 B2/BCC 相。

时效时间的延长也会引起析出相粒子的粗化。 Ming 等^[60]研究了 Al₀₂Co₁₅CrFeNi₁₅Ti₀₃ 高熵合金的 时效过程。随着时效时间的增加、析出相的平均直 径从1h时效处理时的6nm增加到100h时效处 理的 50 nm。时效处理后的高熵合金的强度有较大 提高,而塑性随着时效时间的增加而降低。Zhao 等[61] 研究了 L1,相在 CoCrNi 基中熵合金的粗化行为和 热稳定性,发现由于以 Co 为代表的主要元素的扩散系 数较小,L1,相的热稳定性较高。Zhao 等^[62]进一步研 究了(NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄高熵合金析出相的热稳定性 和粗化行为,同样也发现,相比于传统 Ni 基高温合 金,由于高熵合金中的缓慢粗化效应,高熵合金中的 L1,相热稳定性更好,如图9所示。Yang等阿通过定 量测定 Ni-30Co-13Fe-15Cr-6Al-6Ti-0.1B 合金中 L12 相的粗化动力学,发现其粗化活化能明显高于传统 Ni 基或 Co 基高温合金。Xiao 等^[63]在 Ni_{599x}Co_xFe₁₃Cr₁₅-Al₆Ti₆B₀₁高熵合金中也得出了相似的结论,报告认 为 Co 使所有主要元素特别是 Al 的扩散系数显著 降低,最终使L12相的热稳定性得到提高。L12相的 良好热稳定性意味着目前的 FCC 相高熵合金可能 在高温下具有结构应用的潜力。

以上研究说明,时效时间会影响高熵合金中 L1₂相粒子的形态和大小,进而导致合金的机械性 能发生变化。对于析出强化高熵合金粗化动力学的 研究表明,缓慢粗化效应导致高熵合金具有很好的 热稳定性,这为高熵合金在较高温度下的应用研究 提供了思路。

2.3 塑性变形的影响

除了热处理工艺,对高熵合金施加力使其发生 塑性变形也会影响析出相的成分、大小和形貌。调整 塑性变形的大小也是研究者调控 L1₂ 相析出行为的 方式之一^[6465]。

塑性变形会影响析出相的种类和成分。Gwalani 等^[60]对再结晶状态下的 Al_{0.3}CoCrFeNi 高熵合金进 行 620 ℃时效处理时,晶粒内部产生了条状且与基 体共格的 L1₂ 相,在晶界处产生了 B2 相。而在合金 冷轧状态下直接进行 620 ℃保温后,合金中析出了 B2 相和 σ 相。这主要是由于 L1₂ 相与 FCC 基体同 为 FCC 结构,界面能远低于其他相与 FCC 的界面 能,更易形核;B2 和 σ 相的高形核势垒使基体的均 相形核困难,因此更容易在晶界或冷轧后出现。 Wang 等^[67]研究了轧制变形对析出相的影响,发现变 形引起的高密度缺陷促进了 Cr 元素的偏析及富 Cr 的 BCC 层片结构析出,导致成分重新分布;促进了 FCC/L1。调幅分解共格纳米结构的形成。

塑性变形也会显著影响析出相的大小和形貌。 Zheng 等^[50]设计了一种新型的 Ni₃₂Co₂₈Fe₂₈Cr₃Al₃Ti₆高熵合金,该合金实现了较好的强塑性匹配。与不进行预变形样品相比,当时效前的预变形为 10%时,纳米析出相的尺寸从 30 nm 减少到 19 nm,但析出相的体积分数和晶体结构没有发生改变,并表现出更好的屈服强度(1.31 GPa)、抗拉强度(1.65 GPa)和伸长率(15%)。He 等^[11]对 Al₄Ti₂(CoCrFeNi)₉₄ 合金冷 轧 70%后直接在 750 ℃下时效,相比于在无应变下时效,Ll₂析出相更加均匀细小,合金的强度得到大



Fig.9 Size distribution of L1₂ phase particles in (NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄ high-entropy alloy aged at 800 °C for different time: (a) 0.5 h, (b) 17 h, (c) 102 h, (d) 503 h^[62]

幅提高。

塑性变形的大小会导致析出相的析出方式发生 改变。Fang等^[68]系统研究了预变形对 L1₂ 相在(Fe-CoCrNi)₉₄Al₃Ti₃高熵合金中析出行为的影响,如图 10 所示,析出行为包括连续析出和非连续析出。在 应变较低时,塑性变形会增加位错密度,而对晶粒结 构影响不大,从而促进了连续析出,抑制了非连续析 出。当应变较大时,塑性变形导致了高密度变形区和 亚晶的形成,析出行为以非连续析出主导。

利用特殊的变形工艺使材料发生较大的塑性变形,也会对高熵合金中析出相产生影响,从而改变析出强化高熵合金的力学性能^[69-70]。

Fan 等^[71]对 Ni_{32.8}Fe_{21.9}Co_{21.9}Cr_{10.9}Al_{7.5}Ti_{5.0} 高熵合金 室温冷变形 90%直接在 600 ℃下时效,在这种剧烈 的冷变形和较低的时效温度下,合金形成了纳米共 格层片结构特征,同时细化了合金晶粒,通过细晶强 化和析出相强化,合金屈服强度达到了 2 GPa 以上, 且保持了较好的塑性。Lee 等^[72]研究了利用高压扭 转工艺提高(CoCrFeNi)₉₄Ti₂Al₄高熵合金强度的可能 性。在高压扭转过程中该高熵合金的晶粒会被细化, 伴随着纳米晶粒结构的形成,高压扭转会诱导第二 相 Ni₃(Ti,Al)相颗粒逐渐溶解,残余颗粒的结构从 有序的 L1₂ 相变成了无序的 FCC 相。但由于细晶强 化占据主导作用,合金的强度得到了提高。Gwalani 等^[49]对 Al_{0.3}Ti_{0.2}Co_{0.7}CrFeNi_{1.7} 合金施加了大的冷变形 时效,除了产生细小的再结晶外,还引入了非连续析 出的纳米棒状析出相。相比于再结晶条件下的连续 析出,冷变形改变了析出相的析出方式,这种棒状 析出的纳米相显著提高了合金强度。此外,Li等^[7] 将 Co₂CrNi_{1.5}Al_{0.25}Ti_{0.25} 冷轧后在 700 ℃下时效,合金 形成变形区、微米再结晶和纳米再结晶 3 个区 域,并且在 3 个区域均发现了 L1₂ 析出相,He 等^[31]在 Ni₂CoCrFeTi_{0.24}Al_{0.2} 合金中也发现了此类包含 L1₂ 析 出相的非均质结构。

塑性变形对析出强化高熵合金析出行为及力学 性能的影响是多方面的,有时甚至直接改变高熵合 金的析出方式。由于研究者施加变形的方式和大小 不同,变形对高熵合金析出行为的影响表现得极为 复杂,探究这些现象背后的内在规律也是研究高熵 的合金析出行为的重要方向。

3 结语和展望

L1₂相析出强化是 FCC 结构高熵合金主要的强 韧化手段之一。在 CoCrFeNi 基高熵合金中引入有 序的 L1₂相可以阻碍位错运动从而提高合金强度, 并且由于析出相与基体的错配度很小,因此在提高 高熵合金强度的同时还能保持较好的塑性。而调控 L1₂纳米析出相是进一步增强析出强化高熵合金力 学性能的有效途径。



Fig.10 Schematic diagram of the precipitation mechanism of the $L1_2$ phase in the (FeCoCrNi)₉₄Al₃Ti₃ high entropy alloy under different prestrain^[68]

本文总结了调整合金成分和热机械处理工艺参

数调控析出相的方法。其中,利用经验法改变元素的 含量和比例可以调控高熵合金的析出相组成和体积 分数,是研究者调控析出强化高熵合金成分的重要 手段。另外,第一性原理、相图辅助设计、机器学习等 方法的出现为更优异高熵合金的高效设计提供了极 大助力。热机械处理工艺进一步调控析析出相的大 小、形貌和分布。预变形的引入极大地改变了相析出 机制,不仅可以细化析出相,还可以改变析出相形 貌,从而改善合金力学性能。

考虑到加工性能对合金拉伸塑性的要求,且添加 Al、Ti 元素来提高 Ll₂ 析出相的体积分数的作用有限,因此通过提高 Ll₂ 相的体积分数来进一步提高合金力学性能的办法难以满足更高的性能需求。因此,通过添加 Nb、Ta 等元素改善 Ll₂相的本征属性,如反相畴界能、错配度可以进一步提高析出相的强化能力。此外,现有的研究多着眼于 Ll₂纳米析出相的调控,但是对于析出强化高熵合金而言,其优异的塑性也与基体良好的变形能力相关,基体成分如何影响变形机制及基体-析出相的协同变形作用也需要进一步研究。

参考文献:

- GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(8): 515-34.
- [2] 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): 2883-905.
- [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 (5): 299-303.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [7] XIONG W, GUO A X Y, ZHAN S, et al. Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 142: 196-215.
- [8] LI W, XIE D, LI D, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2021, 118: 100777.
- [9] 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.
- [10] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, THURSTON K V, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi

at cryogenic temperatures[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 10602.

- [11] 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.
- [12] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [13] 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.
- [14] YOSHIDA S, BHATTACHARJEE T, BAI Y, et al. Friction stress and Hall-Petch relationship in CoCrNi equi-atomic medium entropy alloy processed by severe plastic deformation and subsequent annealing[J]. Scripta Materialia, 2017, 134: 33-36.
- [15] WU S W, WANG G, WANG Q, et al. Enhancement of strength-ductility trade-off in a high-entropy alloy through a heterogeneous structure[J]. Acta Materialia, 2019, 165: 444-458.
- [16] BAE J W, SEOL J B, MOON J, et al. Exceptional phase-transformation strengthening of ferrous medium entropy alloys at cryogenic temperatures[J]. Acta Materialia, 2018, 161: 388-399.
- [17] 李洪超,王军,袁睿豪,等. AlCoCrFeNi 系高熵合金的强化方法研究[J]. 材料导报,2021,35(17):17010-17018.
 LI H C, WANG J, YUAN R H, et al. Study on strengthening methods of AlCoCrFeNi high-Entropy alloys [J]. Materials Reports, 2021,35(17):17010-17018.
- [18] 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.
- [19] 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.
 LI H C, 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.
- [20] LI Z Z, ZHAO S T, RITCHIE R O, et al. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys [J]. Progress in Materials Science, 2019, 102: 296-345.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] LIU L Y, ZHANG Y, HAN J H, et al. Nanoprecipitate-strengthened High-entropy alloys[J]. Advanced Science, 2021, 8(23): 202100870.
- [24] 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): 2390.
- [25] ZHANG Z, SHENG H, WANG Z, et al. Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate exceptional strength-ductili-

ty-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 14390.

- [26] DING Q, ZHANG Y, CHEN X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys[J]. Nature, 2019, 574: 223-227.
- [27] DONG Y, YUAN J, ZHONG Z, et al. Accelerated design eutectic-high-entropy-alloys using simple empirical rules [J]. Materials Letters, 2022, 309: 131340.
- [28] GAO X Z, LU Y P, ZHANG B, et al. Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi₂₁ eutectic high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2017, 141: 59-66.
- [29] YANG T, ZHAO Y L, LIU W H, et al. Ductilizing brittle high-entropy alloys via tailoring valence electron concentrations of precipitates by controlled elemental partitioning [J]. Materials Research Letters, 2018, 6(10): 600-606.
- [30] HE F, CHEN D, HAN B, et al. Design of D0₂₂ superlattice with superior strengthening effect in high entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2019, 167: 275-286.
- [31] HE F, YANG Z S, LIU S F, et al. Strain partitioning enables excellent tensile ductility in precipitated heterogeneous high-entropy alloys with gigapascal yield strength [J]. International Journal of Plasticity, 2021, 144: 103022.
- [32] CHEN D, HE F, HAN B, et al. Synergistic effect of Ti and Al on L1₂-phase design in CoCrFeNi-based high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2019, 110: 106476.
- [33] ZHAO Y L, YANG T, ZHU J H, et al. Development of high-strength Co-free high-entropy alloys hardened by nanosized precipitates[J]. Scripta Materialia, 2018, 148: 51-55.
- [34] ZHAO Y L, YANG T, LI Y R, et al. Superior high-temperature properties and deformation-induced planar faults in a novel L1₂strengthened high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2020, 188: 517-527.
- [35] GWALANI B, GORSSE S, SONI V, et al. Role of copper on L1₂ precipitation strengthened fcc based high entropy alloy[J]. Materialia, 2019, 6: 100282.
- [36] ZHENG F K, ZHANG G N, CHEN X J, et al. A new strategy of tailoring strength and ductility of CoCrFeNi based high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 774: 138940.
- [37] LIANG Y J, WANG L, WEN Y, et al. High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 4063.
- [38] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J]. Science, 2018, 362(6417): 933-937.
- [39] WANG Q S, VELASCO L, BREITUNG B, et al. High-entropy energy materials in the age of big data: A critical guide to next-generation synthesis and applications [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(47): 2102355.
- [40] RICKMAN J M, CHAN H M, HARMER M P, et al. Materials informatics for the screening of multi-principal elements and high-entropy alloys[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2618.
- [41] FENG R, ZHANG C, GAO M C, et al. High-throughput design of high-performance lightweight high-entropy alloys [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4329.

- [42] YANG T, ZHAO Y L, LUAN J H, et al. Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy[J]. Scripta Materialia, 2019, 164: 30-35.
- [43] GWALANI B, DASARI S, SHARMA A, et al. High density of strong yet deformable intermetallic nanorods leads to an excellent room temperature strength-ductility combination in a high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2021, 219: 117234.
- [44] WALLE A, CEDER G. Automating first-principles phase diagram calculations[J]. Journal of Phase Equilibria, 2002, 23(4): 348-359.
- [45] HAN B, WEI J, TONG Y, et al. Composition evolution of gamma prime nanoparticles in the Ti-doped CoFeCrNi high entropy alloy [J]. Scripta Materialia, 2018, 148: 42-46.
- [46] HUANG S. The chemical ordering and elasticity in FeCoNiAl_{1-x}Ti_x high-entropy alloys[J]. Scripta Materialia, 2019, 168: 5-9.
- [47] RACCUGLIA P, ELBERT K C, ADLER P D, et al. Machine-learning-assisted materials discovery using failed experiments[J]. Nature, 2016, 533(7601): 73-76.
- [48] LOOKMAN T, BALACHANDRAN P V, XUE D Z, et al. Active learning in materials science with emphasis on adaptive sampling using uncertainties for targeted design[J]. npj Computational Materials, 2019, 5: 21.
- [49] HART G L W, MUELLER T, TOHER C, et al. Machine learning for alloys[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(8): 730-755.
- [50] ZHENG T, HU X B, HE F, et al. Tailoring nanoprecipitates for ultra-strong high-entropy alloys via machine learning and prestrain aging[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 69: 156-167.
- [51] RUAN J, XU W, YANG T, et al. Accelerated design of novel W-free high-strength Co-base superalloys with extremely wide γ/γ' region by machine learning and CALPHAD methods[J]. Acta Materialia, 2020, 186: 425-433.
- [52] MARLAUD T, DESCHAMPS A, BLEY F, et al. Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al-Zn-Mg-Cu alloys[J]. Acta Materialia, 2010, 58(1): 248-260.
- [53] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCr-FeMnNi high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2013, 61 (15): 5743-5755.
- [54] GONG M, QU H, XU C, et al. Effect of heat treatment temperature on microstructure and properties of FeCoNiCuTi high-entropy alloy[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2022, 75 (8): 1951-1956.
- [55] HE J Y, WANG H, WU Y, et al. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2016, 79: 41-52.
- [56] YANG T, ZHAO Y L, FAN L, et al. Control of nanoscale precipitation and elimination of intermediate-temperature embrittlement in multicomponent high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2020, 189: 47-59.
- [57] PANDEY P, KASHYAP S, PALANISAMY D, et al. On the high temperature coarsening kinetics of γ' precipitates in a high strength Co₃₇₆Ni₃₅₄Al₉₉Mo₄₉Cr₅₉Ta₂₈Ti₃₅ fcc-based high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2019, 177: 82-95.

- [58] KIM Y M, LEE S W, KIM K J, et al. Effects of aging time on the microstructural evolution and strengthening behavior of a VCoNi-Mo medium-entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2022, 857: 144112.
- [59] YANG H X, LI J S, PAN X Y, et al. Nanophase precipitation and strengthening in a dual-phase Al_{0.5}CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 72: 1-7.
- [60] MING K S, BI X F, WANG J. Realizing strength-ductility combination of coarse-grained Al_@Co₁₅CrFeNi₁₅Ti_@ alloy via nano-sized, coherent precipitates[J]. International Journal of Plasticity, 2018, 100: 177-191.
- [61] ZHAO Y, YANG T, HAN B, et al. Exceptional nanostructure stability and its origins in the CoCrNi-based precipitation-strengthened medium-entropy alloy[J]. Materials Research Letters, 2019, 7 (4): 152-158.
- [62] ZHAO Y Y, CHEN H W, LU Z P, et al. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened (NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄ high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 147: 184-194.
- [63] XIAO B, LUAN J, ZHAO S, et al. Achieving thermally stable nanoparticles in chemically complex alloys via controllable sluggish lattice diffusion [J]. Nature Communications, 2022, 13 (1): 4870.
- [64] WANG B F, YAO X R, WANG C, et al. Mechanical properties and microstructure of a NiCrFeCoMn high-entropy alloy deformed at high strain rates[J]. Entropy, 2018, 20(11): 892.
- [65] ZHENG C W, WANG Y, JIN J S, et al. Recrystallization and grain growth behavior of variously deformed CoCrFeMnNi high-entropy alloys: microstructure characterization and modeling[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20: 2277-2292.

- [66] GWALANI B, GORSSE S, CHOUDHURI D, et al. Modifying transformation pathways in high entropy alloys or complex concentrated alloys via thermo-mechanical processing[J]. Acta Materialia, 2018, 153: 169-185.
- [67] WANG L J, WANG L, ZHOU S C, et al. Precipitation and micromechanical behavior of the coherent ordered nanoprecipitation strengthened Al-Cr-Fe-Ni-V high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2021, 216: 117121.
- [68] FANG J Y C, LIU W H, LUAN J H, et al. Dual effects of pre-strain on continuous and discontinuous precipitation of L1₂-strengthened high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 925: 166730.
- [69] SHAHMIR H, ASGHARI-RAD P, MEHRANPOUR M S, et al. Evidence of FCC to HCP and BCC-martensitic transformations in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy by severe plastic deformation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 807: 140875.
- [70] TANG Q H, HUANG Y, HUANG Y Y, et al. Hardening of an Al_{α3}CoCrFeNi high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing[J]. Materials Letters, 2015, 151: 126-129.
- [71] FAN L, YANG T, ZHAO Y, et al. Ultrahigh strength and ductility in newly developed materials with coherent nanolamellar architectures[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 6240.
- [72] LEE D H, PARK J M, YANG G H, et al. Nano-graining a particle-strengthened high-entropy alloy [J]. Scripta Materialia, 2019, 163: 24-28.
- [73] LI W P, CHOU T H, YANG T, et al. Design of ultrastrong but ductile medium-entropy alloy with controlled precipitations and heterogeneous grain structures[J]. Applied Materials Today, 2021, 23: 101037.