

• 今日铸造 Today Foundry •  
DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2019.09.033

# 面心立方结构高熵合金研究进展

焦东, 袁子洲, 张香云

(兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 高熵合金是一种新型的多主元合金, 因其独特的微观结构而显示出高强度、高硬度、耐磨性、热稳定性和耐腐蚀等优异的性能。近年研究发现大部分性能优异的过渡族元素高熵合金为 FCC 结构, 而且对高熵合金的原子半径差、混合焓、配置熵和价电子浓度等参数进行计算可以预测其相结构, 但此类合金的相结构及其演变与性能之间的关联尚不明确。本文综述了 FCC 高熵合金的结构、相结构演变及其性能, 并对其未来的发展进行了展望。

**关键词:** 高熵合金; 面心立方; 相转变; 稳定性预测; 性能

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)09-1008-04

## Research Progress on High Entropy Alloy with FCC Structure

JIAO Dong, YUAN Zizhou, ZHANG Xiangyun

(School of Materials and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** High entropy alloy is a new type of multi-main element alloy, which shows excellent properties such as high strength, high hardness, wear resistance, thermal stability and corrosion resistance due to its unique microstructure. In recent years, it had been found that the high-entropy alloy of transition family elements with excellent properties is mostly FCC structure, and the phase structure can be predicted by calculating the parameters such as atomic radius difference, mixed enthalpy, configuration entropy and valence electron concentration of high-entropy alloys. However, the relationship between the phase structure, evolution and properties of such alloys is not clear. The structure, phase structure evolution and properties of FCC high-entropy alloy are reviewed, and its future development is prospected.

**Key words:** High entropy alloy; face heart cube; phase transformation; stability prediction; performance

2004年, 中国台湾学者叶均蔚等<sup>[1,2]</sup>以新颖的角度提出了一种合金设计理念, 高熵合金(high-entropy alloys, 简称 HEAs)应运而生。HEAs 一般由 5 种以上元素以等摩尔比或接近等摩尔比构成, 每种元素的含量在 5%到 35%之间, 因此被称为多主元合金。Cantor 等<sup>[3]</sup>的研究表明, 多主元高熵合金因其较高的熵值, 使其倾向于形成简单固溶体结构, 例如面心立方(FCC)、体心立方(BCC)等, 而非相律公式所描述的多种复杂相。独特的微观结构使 HEAs 显示出高强度<sup>[4]</sup>、高硬度<sup>[5]</sup>、良好的塑性<sup>[6]</sup>、磁性能<sup>[7]</sup>、热稳定性<sup>[8]</sup>和耐腐蚀<sup>[9]</sup>等优异的性能。HEAs 基于过渡族元素并且多为简单 FCC 结构<sup>[7-9]</sup>, 但值得注意的是,

HEAs 不仅表现为简单 FCC 结构, 而且在不同条件下普遍存在相结构演变, 这对其各项性能产生着重要的影响。对于 HEAs 而言, 其成形机理、结构转变和预测仍缺少理论指导。本文针对目前 FCC 结构高熵合金的研究, 做一归纳总结, 并对日后的工作进行展望。

## 1 多主元高熵合金的定义

多主元高熵合金主要的特点是具有较高的熵值。熵是热力学中描述体系混乱度的一个参数, 体系的混乱度越大, 则熵值越大。在合金中, 混合熵( $S_{\text{mix}}$ )包括配置熵( $S_{\text{conf}}$ )、电子熵( $S_e$ )、振动熵( $S_v$ )和磁性熵( $S_m$ )。对于高熵合金来说, 配置熵为主导因素, 所以有  $\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{conf}}$ 。根据玻尔兹曼关于体系的熵值和其内部粒子混乱度之间定量关系的假设,  $n$  种元素以等摩尔比形成固溶体时, 其形成的熵变  $\Delta S_{\text{conf}}$  可以表示为式(1)。

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{conf}} &= -k \ln w = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots \right) \\ &= R \left( \frac{1}{n} \ln n + \frac{1}{n} \ln n + \dots \right) \\ &= R \ln n \end{aligned} \quad (1)$$

收稿日期: 2019-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(51661015); 甘肃省自然科学基金(1606RJZA050)

作者简介: 焦东(1995-), 甘肃宁县人, 硕士生, 研究方向: 块体非晶合金成形工艺。电话: 18809495145,

Email: jiaodong2010999@163.com

通讯作者: 袁子洲(1964-), 江苏泰兴人, 博士生导师, 教授, 研究方向: 块体非晶合金成形工艺; 电话: 0931-2976305,

Email: yuanzz@lut.cn

式中,  $k$  为玻尔兹曼常数;  $w$  表示混乱度;  $R$  为气体常数 ( $8.314 \text{ J/k}\cdot\text{mol}$ );  $n$  为元素数。通过(1)式可以得到, 当  $n$  分别取值为 2、3、4、5、6 时,  $\Delta S_{\text{conf}}$  的值分别为 0.693、1.099、1.386、1.609 和 1.792 R, 即多主元高熵合金的主元数越多, 其体系的混合熵就越大, 从而降低体系的吉布斯自由能, 使系统趋于稳定。所以, 对于高熵合金而言, 较大的熵值导致了其内部的稳定, 使系统倾向于形成简单的固溶体结构。

## 2 FCC 相结构判断

在热力学上, 等温等压下体系的自由能可用(2)式表示, 式中  $\Delta G_{\text{mix}}$  为吉布斯自由能,  $T$  为系统绝对温度,  $S_{\text{mix}}$  为混合熵,  $\Delta H_{\text{mix}}$  为混合焓。 $\Delta H_{\text{mix}}$  用(3)式表示, 其中  $\Delta H_{ij}$  为  $i$  元素和  $j$  元素以等摩尔比混合而成的二元合金的混合焓,  $c_i$  和  $c_j$  分别为  $i$  元素和  $j$  元素的百分含量。在判定合金相形成产物时也需要计算原子半径差  $\delta$ ,  $\delta$  用式(4)表示, 式中  $r_i$  为  $i$  元素原子半径, 为合金元素的平均原子半径。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \Delta H_{ij} 4c_i c_j \quad (3)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left( \frac{1-r_i}{r} \right)^2} \times 100 \quad (4)$$

为了确定 HEAs 所形成的固溶体结构, Zhang 等<sup>[10]</sup>在传统 Hume-Rothery<sup>[11]</sup>相律的基础上进行修正, 利用  $\Delta H_{\text{mix}}$  和  $\delta$  的关系预测了合金的固溶结构, 得出了如图 1 所示的  $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$  关系图<sup>[10]</sup>。从图 1 可以得知 FCC 相合金的混合焓为  $-12 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5$ ; 原子半径差为  $0.5 \leq \delta \leq 5$ ; 合金为 FCC/BCC 相时,  $3.2 \leq \delta \leq 6.6$ ,  $-19 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -3$ ; 合金为 BCC 相时,  $2.2 \leq \delta \leq 6.6$ ,  $-23 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 3$ 。

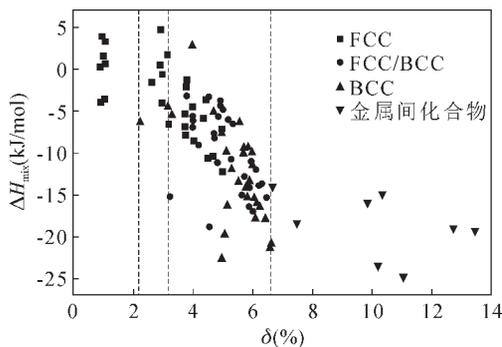


图1 合金的  $\delta-\Delta H_{\text{mix}}$  图, FCC、FCC/BCC、BCC 相以及金属间化合物处于图中的不同区域, 可以通过计算  $\delta$  和  $\Delta H_{\text{mix}}$  来预测固溶结构<sup>[10]</sup>

Fig.1  $\delta-\Delta H_{\text{mix}}$  Map of Alloys, FCC, FCC/BCC, BCC phases and intermetallic compounds are in different regions of the graph. The solid-soluble structure can be predicted by calculating  $\delta$  and  $\Delta H_{\text{mix}}$

近几年, 越来越多具有优异性能的 HEAs 被发现, 但其微观结构与性能之间并未建立起清晰的联系, 所以为 HEAs 的设计提供指导方针具有重要的意义, 例如价电子浓度理论(VEC)<sup>[12]</sup>、相图模拟法(CALPHAD)<sup>[13]</sup>。由于并非随意添加 5 种以上的金属元素就能形成简单的固溶相, 所以对 HEAs 结构预测的相关理论与算法需要不断地完善和修正, 从而更准确地指导合金设计。

## 3 FCC 结构高熵合金研究现状

### 3.1 FCC 结构高熵合金微结构与性能

Zhuang<sup>[14]</sup>等研究了退火对 FeCoNiCuAl HEA 微观结构和力学性能的影响, 铸态试样的相结构为简单的 FCC 和 BCC 相, 分别在 873、973、1 073、1 173、1 273 K 的温度下对铸态试样进行退火, 退火后其相组分保持不变。随着退火温度升高, 枝晶间区析出了富 Cu 的 FCC 相, 并且退火消除了部分缺陷和内应力, 使其抗压强度由 1.33 GPa 降低至 1.30 GPa, 屈服强度从 1.21 GPa 降低至 0.91 GPa, 塑性应变则从 8.7%提升至 27.1%。

张勇等<sup>[15]</sup>研究了 Ti 含量对 FCC 结构 CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> HEAs 体系的磁性能的影响。CoCrCuFeNi, CoCrCuFeNiTi<sub>0.5</sub> 表现出典型的顺磁性, 饱和磁强度分别为 1.505 emu/g 和 0.333 emu/g; 由于合金中的纳米颗粒和细小非晶成分的影响, CoCrCuFeNiTi<sub>0.8</sub> 和 CoCrCuFeNiTi 显示出超顺磁性, 饱和磁强度分别为 1.368 emu/g 和 1.508 emu/g。

张素芳等<sup>[16]</sup>采用 Bridgman 一次及二次定向凝固法制备出了 FCC 结构的 CoCrFeNiAl<sub>0.3</sub> 高熵合金, 分析了吸铸、抽拉速度为 1~150  $\mu\text{m/s}$  定向凝固样品的组织形貌。结果显示, 相比 10  $\mu\text{m/s}$  的一次定向凝固样品, 二次定向凝固样品的晶界取向差角更小, 组织生长更好, 并且有更高的力学性能, 屈服强度为 338 MPa, 抗拉强度为 522 MPa, 伸长率为 35%。比吸铸样品的屈服强度提高 34.6%, 抗拉强度提高 10.2%, 伸长率提高 40%。

Verma 等<sup>[17]</sup>研究了 Cu 对 CoCrFeNiCu<sub>x</sub> HEAs 高温磨损性能的影响, 在微观结构分析中发现两个 FCC 相, 分别为 FeCrCoNi 相和纯 Cu 相。对比 CoCrFeNi 和 CoCrFeNiCu 在室温以及 600  $^{\circ}\text{C}$  下的磨损率, 发现后者磨损率更低。这归因于在高温下形成的氧化层起到的自润滑剂作用。该研究清楚地表明, Cu 可用作自润滑剂, 改善了合金的耐高温磨损性能。

HEAs 优异的性能和固溶结构有着紧密的联

系,通过适当的热处理、合金化等方法均可改变其微观结构,从而优化性能,然而如何正确的对 HEAs 进行处理并无明确的理论指导。

### 3.2 FCC 结构高熵合金相结构的演变与预测

Lv 等<sup>[18]</sup>研究了冷却速率对  $Al_xCoCrFeNi$  HEAs 的微观结构和力学性能的影响。图 2 为电弧熔炼试样(a)与铜模吸铸试样(b)的 XRD 图谱<sup>[18]</sup>,从图中可以得知,该 HEAs 的相结构随着 Al 含量的增多,产生了由单相 FCC 结构向 FCC+BCC、FCC+BCC+B2 的混合结构再向单相 BCC 结构的转变。通过分析对比不同冷却速率下试样的微观结构,发现高的冷却速率不仅可以细化晶粒,而且改变了相形态和强化机制。

Zhang 等<sup>[19]</sup>在非等原子比 HEAs 不断被报道的背景下,研究了  $FeCoNi(CuAl)_x(x=0\sim 1.2)$  HEAs 的力学性能与磁性,该合金在  $0\leq x\leq 0.6$  时显示出单相 FCC 结构, $0.7\leq x\leq 1.2$  时出现相分离现象,产生了 FCC+BCC 的双相结构。对  $FeCoNi(CuAl)_{0.8}$  进行退火处理,检测到了 FCC 相向 BCC 相的转变,该转变使铸态  $FeCoNi(CuAl)_{0.8}$  的饱和磁感应强度从  $78.9 Am^2/kg$  增加到了  $93.1 Am^2/kg$ ,屈服强度从  $536.7 MPa$  显著增加到  $1141.1 MPa$ 。该结果说明了 BCC 含量的增加导致了饱和磁感应强度和屈服强度的提升,这与 Wei 等<sup>[7]</sup>和 Wang 等<sup>[20]</sup>的研究结果吻合。

Guo 等<sup>[12]</sup>通过对比混合焓、原子半径差、电负性差和价电子浓度 (VEC),发现 VEC 可以通过元素的基本特性相对准确地预测出合金的相结构,可用式 (5)来表示。

$$VEC = \sum_{i=1}^n C_i(VEC)_i \quad (5)$$

式中,  $C_i$  为  $i$  元素的含量,  $(VEC)_i$  为  $i$  元素的价电子浓度。通过计算得出了清晰的结论,即 VEC 可以对 HEAs 中的 FCC 和 BCC 相结构稳定性进行预测。

当 HEAs 的  $VEC \geq 8.0$  时,会形成单相 FCC 结构; $6.78 \leq VEC < 8.0$  时,会形成单相 BCC 结构。该研究表明 VEC 可作为预测 HEAs 相结构稳定性的物理参数,为 HEAs 的设计提供有重要价值的理论依据。

HEAs 性能的多样化归功于其独特且可调的微观结构,因此高熵合金相结构的演变引起了越来越多学者的关注,而主元数的增加,使 HEAs 不再遵循传统合金的相律,提升了 HEAs 的设计难度。复杂的相组成机制和演变规律也使 HEAs 的相结构预测变得困难,所以对于 HEAs 的形成机制、相结构预测及其性能的探索依然任重道远,需要研究者为此付出更多努力与尝试。

## 4 结语

传统合金在人类科技与生活中发挥着不可磨灭的作用,但随着研究的不断深入,其发展已陷入瓶颈,而非晶合金的应用仍存在诸多问题,如何在这种局面中寻求突破,设计新型的合金成为了材料学家所共同追求的目标。正是在这种历史背景下,高熵合金在 2004 年被中国台湾学者正式报道,极大的丰富了现有的合金体系,从此一跃成为万众瞩目的焦点。

高熵合金的概念从提出至今,广大学者已合成并报道了多种不同成分的合金体系,但目前所报道的高熵合金大多还是利用“鸡尾酒效应”去调配而成,试错成本高,效率低,对其合成机理的认识仍存在诸多问题,缺乏相关的研究,例如被广泛报道的单相 FCC 结构高熵合金,其成相机理与相演变过程的认识仍然不清晰。所以对高熵合金相结构的成形以及稳定性的预测不仅有利于理解其成形机理,也使合金设计更高效;另外,在微观结构的演变与合金性能(如力学性能、耐高温、耐腐蚀、电学和磁学性能)之间的联系也有很大的研究空间。历史的车轮在不断前进,不同于已迈入末期的传统合金,高熵合金这

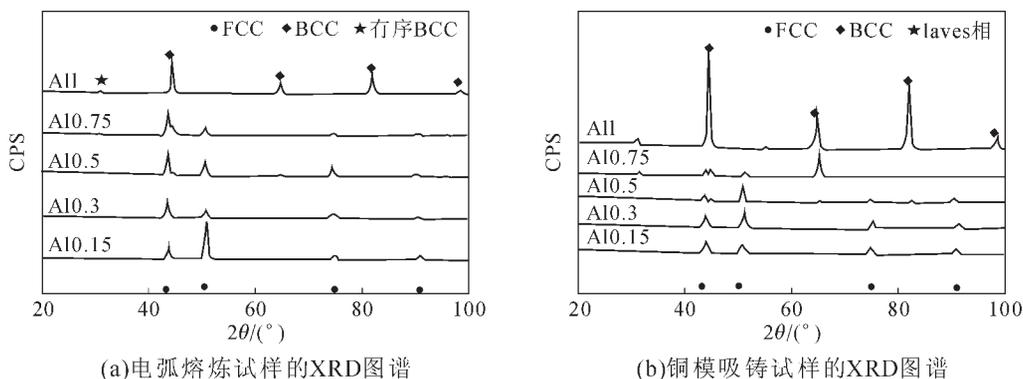


图 2 电弧熔炼试样和铜模吸铸试样的 XRD 图谱<sup>[18]</sup>

Fig.2 XRD spectrum of Arc smelting specimens and copper mold suction casting specimens

—新兴材料正值壮年,其无穷的潜力与应用前景值得材料科学家们为之倾注心血。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Tsai M H, Yeh J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(3):107-123.
- [3] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2004, 375-377(1):213-218.
- [4] Wang J, Niu S, Guo T, et al. The FCC to BCC phase transformation kinetics in an Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi high entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 710:144-150.
- [5] 王春伟,唐健江,欧子义,等. AlCoCrCuFeNi-x 高熵合金微观组织及硬度的研究[J]. *铸造技术*, 2010, 31(12):1584-1587.
- [6] 邵霞,张云鹏,周航. 粉末冶金制备 AlCrFeNi<sub>x</sub>CoCuTi 高熵合金的组织及性能研究[J]. *铸造技术*, 2013, 34(3):283-285.
- [7] Wei R, Sun H, Chen C, et al. Effect of cooling rate on the phase structure and magnetic properties of Fe<sub>26.7</sub>Co<sub>28.5</sub>Ni<sub>28.5</sub>Si<sub>4.6</sub>B<sub>8.7</sub>P<sub>3</sub>, high entropy alloy [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 435:184-186.
- [8] 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.
- [9] Tian Y, Lu C, Shen Y, et al. Microstructure and corrosion property of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating on Q235 substrate via mechanical alloying method[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2019, 15: 135-140.
- [10] Zhang Y, Lu Z P, Ma S G, et al. Guidelines in predicting phase for-

mation of high-entropy alloys [J]. *Mrs Communications*, 2014, 4 (2): 57-62.

- [11] Rudman, Strom P. Phase stability in metals and alloys [M]. McGraw-Hill, 1967.
- [12] 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):213.
- [13] Gao M C, Alman D E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions[J]. *Entropy*, 2013, 15(10):4504-4519.
- [14] Zhuang Y X, Xue H D, Chen Z Y, et al. Effect of annealing treatment on microstructures and mechanical properties of FeCoNiCuAl high entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 572:30-35.
- [15] Zhang Y, Wang X F, Chen G L, et al. Effect of Ti on the microstructure and properties of CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> high-entropy alloys [C]. *Annales de chimie. Lavoisier*, 2006, 31(6):699-709.
- [16] Ma S G, Zhang S F, Qiao J W, et al. Superior high tensile elongation of a single-crystal CoCrFeNiAl<sub>0.3</sub> high-entropy alloy by Bridgman solidification[J]. *Intermetallics*, 2014, 54:104-109.
- [17] Verma A, Tarate P, Abhyankar A C, et al. High temperature wear in CoCrFeNiCu<sub>x</sub> high entropy alloys: The role of Cu [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 161:28-31.
- [18] Yu kun Lv, Ru yi Hu, Zhi hao Yao, et al. Cooling rate effect on microstructure and mechanical properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys[J]. *Materials & Design*, 2017, 132:392-399.
- [19] Zhang Q, Xu H, Tan X H, et al. The effects of phase constitution on magnetic and mechanical properties of FeCoNi(CuAl)<sub>x</sub> (x= 0-1.2) high-entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693:1061-1067.
- [20] Wang W R, Wang W L, Wang S C, et al. Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2012, 26:44-51.

(上接第 1004 页)

表现的腐蚀情况不同。经过 72 h 盐雾试验后对应锌花较小的上表面耐腐蚀性能要好于对应锌花大的下表面。

### 3 结论

(1)合金层显微组织厚度的差异主要与气刀工艺和基板表面粗糙度有关,粗糙度越大,锌花越小,锌花尺寸较小的上表面对应的镀层厚度也小。

(2)对锌层厚度为 180 g/m<sup>2</sup> 的试样上下表面成分分析知,上表面 δ 相层中 Fe 元素大于下表面 δ 相层中 Fe 元素含量,即上表面的锌花尺寸小。

(3)通过盐雾试验后试样上下表面宏观照片对比分析,锌花尺寸小的上表面耐腐蚀性能较好。

### 参考文献:

- [1] 吴光治. 带钢连续热镀锌及其退火炉的技术进步 [J]. *金属热处理*, 2005, 30(26):1-4.

理, 2005, 30(26):1-4.

- [2] 符寒光, 吴建中. 汽车用镀锌钢板的现状与发展 [J]. *钢铁研究*, 1998(6):57-60.
- [3] 张晓亮. 汽车板锌镁涂层耐蚀性研究 [J]. *铸造技术*, 2017,38(8): 1898-1900.
- [4] 李九玲. 带钢连续热镀锌[M]. 北京:冶金工业出版社, 2010.
- [5] Cameorn D I, Havrey G J. Slidification and spangle of galvanized Coatings//The7th Int Conf on Dip Galvanizing [C]. London, EGGA, 1967. 11-23.
- [6] Jaffrey D, Browne J D, Howard T J. The cracking of zinc spangles on hot-dipped galvanized steel [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1980, 11(4):631-635.
- [7] 王新华. 热镀锌钢上锌花形成机制和批量热镀锌的锌花的研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2008.
- [8] 孙力, 刘大亮, 韩冰. 宝钢学术年会论文集 // 唐钢镀锌锌花尺寸及均匀性控制的实践 [C]. 北京:中国金属学会, 2015: 1915-1918.
- [9] 赵卫红, 赵新. 连续热镀锌生产线中气刀的使用实践[J]. *河北冶金*, 2016, 243(3):71-73.