DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.3310

放电等离子烧结制备 NiCoV 中熵合金微观结构与力学性能研究

路圣晗[1],陈颂阳[1],蔡伟金[1],龙　强[1],赖敏杰[2],熊志平[3],王章维[1],宋　旼[1]

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072; 3. 北京理工大学 冲击环境材料技术国家级重点实验室,北京 100081)

摘　要:NiCoV 面心立方(FCC)单相中熵合金展现出卓越的强度和延展性,是一种极具应用潜力的结构材料。本研究采用放电等离子烧结(SPS)技术制备 NiCoV 合金,这一技术以其快速加热、低烧结温度和高产品致密度等优点而著称,特别适合于快速制备具有细小晶粒的高性能合金。通过对粉末进行球磨处理,消除了合金制备过程中的孔隙缺陷。在随后的热轧处理中,合金中沿晶界分布的硬质相得以重新排布,形成了具有大量位错亚结构、纳米孪晶和均匀分布硬质相的复合微观结构。这种结构有别于传统熔铸方法得到的均匀 FCC 单相结构的 NiCoV 合金。SPS 工艺结合热轧处理所产生的复合微观结构,通过位错、析出相、纳米孪晶和晶界的多维度协同强化作用,使得合金的屈服强度达到 1 360 MPa,抗拉强度达到 1 593 MPa,同时保持了 18.7%的均匀延伸率,实现了优异的强塑性匹配。这项研究不仅优化了 NiCoV 合金的微观结构和力学性能,还为高性能中熵合金的制备提供了一种新途径。

关键词:中熵合金;放电等离子烧结;工艺优化;力学性能

中图分类号:TB31　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)02-0134-08

Microstructures and Mechanical Properties of a NiCoV Medium-entropy Alloy Processed by Spark Plasma Sintering

LU Shenghan[1], CHEN Songyang[1], CAI Weijin[1], LONG Qiang[1], LAI Minjie[2], XIONG Zhiping[3], WANG Zhangwei[1], SONG Min[1]

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. National Key Laboratory of Science and Technology on Materials under Shock and Impact, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The NiCoV face-centered cubic (FCC) single-phase medium-entropy alloy exhibits outstanding strength and ductility, making it a highly promising structural material. In this study, a NiCoV alloy was prepared using spark plasma sintering (SPS) technology, which is renowned for its rapid heating, low sintering temperature, and high product density, making it particularly suitable for the rapid fabrication of high-performance alloys with fine grains. By ball-milling the powder, porosity defects are eliminated in the alloy preparation process. During subsequent hot rolling, the hard phases distributed along the grain boundaries in the alloy are redistributed, forming a composite microstructure with abundant dislocation substructures, nanotwins, and uniformly distributed hard phases. This structure is distinct from the uniform FCC single-phase structure of NiCoV alloys produced by traditional casting methods. The composite microstructure generated by the SPS process combined with hot rolling, through the synergistic strengthening effect of dislocations, precipitates, nanotwins, and grain boundaries, results in achieving a yield strength of 1 360 MPa and a tensile strength of 1 593 MPa, while maintaining a uniform elongation rate of 18.7%, thus realizing excellent strength-ductility matching. This study not only optimizes the microstructure and mechanical properties of NiCoV alloys but also provides a new approach for the preparation of high-performance medium-entropy alloys.

Key words: medium-entropy alloy; spark plasma sintering; process optimization; mechanical property

收稿日期: 2023-12-21

基金项目: 凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202205);冲击环境材料技术重点实验室基金(6142902220101)

作者简介: 路圣晗,2000 年生,硕士研究生. 研究方向为高熵合金力学性能调控研究. Email: 223311028@csu.edu.cn

通讯作者: 王章维,1989 年生,博士,教授. 研究方向为先进金属结构材料设计及强韧化机制研究. Email: z.wang@csu.edu.cn

引用格式: 路圣晗,陈颂阳,蔡伟金,等. 放电等离子烧结制备 NiCoV 中熵合金微观结构与力学性能研究[J]. 铸造技术,2024, 45(2): 134-141.

LU S H, CHEN S Y, CAI W J, et al. Microstructures and mechanical properties of a NiCoV medium-entropy alloy processed by spark plasma sintering[J]. Foundry Technology, 2024, 45(2): 134-141.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中/高熵合金(medium/high-entropy alloys, M/HEAs)是一种基于多主元合金理念设计的创新合金体系，依托自身独特的显微结构、优良的力学性能与理化性质[1-2],在国防、航空航天领域均有广阔的应用前景。其中,NiCoCr 中熵合金,得益于其多样的变形机制,实现了较好的强塑性匹配[3]。研究表明,钒(V)的原子尺寸比铬(Cr)更大,在面心立方与体心立方中均能引起较大的原子体积失配,是一种理想的强化元素[4-5]。因此,V 元素替代 NiCoCr 中 Cr 元素得到的 FCC 单相 NiCoV 中熵合金,其屈服强度可达到 1 GPa,抗拉强度可达到 1.3 GPa,且断裂伸长率维持在 38%,具备优异的力学性能。同时,由于 NiCoV 的 Hall-Petch 系数较高,导致其细晶强化的效果显著[6-9]。

NiCoV 合金是纯位错主导变形的具备优异强度与延展性的 FCC 单相中熵合金,因此如何进行成分设计和创新制备工艺,精细调控 NiCoV 合金的微观组织结构，实现力学性能的进一步突破成为研究热点[10-13]。在众多制备技术中,放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)技术利用耦合电–力–热的技术优势,具备升温速度快、烧结时间短、烧结温度低、加热均匀、生产效率高、节约能源等优点,除此之外由于等离子体的活化和快速升温烧结的综合作用,抑制了晶粒的长大,保持了原始颗粒的微观结构,从而在本质上提高了烧结体的性能,并使得最终的产品具有组织细小均匀、能保持原材料的自然状态、致密度高等特点,因而成为制备优异性能合金的理想工艺之一。

利用 SPS 技术制备 NiCoV 中熵合金，并采用热轧工艺作为 SPS 样品的后处理工艺,以获得更优异的组织与性能。一方面粉末球磨处理可有效消除制备合金内部的孔隙等缺陷；另一方面,NiCoV 样品的 FCC 相在中低温热处理过程中易析出拓扑密排 σ 相,倾向于在晶界分布,对合金的塑性会产生较大负面影响[14-18]。而由于热轧温度在再结晶温度以上进行,在避免析出相进一步析出的同时,打散析出相在晶界处的聚集,实现析出相的重新排布,使其更好地发挥第二相强化的作用。综上所述,本研究利用 SPS 快速与低温烧结控制合金的晶粒尺寸,并采用球磨与热轧工艺完成闭合材料缺陷、析出相重新排布，实现 SPS 制备 NiCoV 中熵合金晶界、孪晶界与第二相多维度复合强化,获得具有优良综合力学性能的 NiCoV 中熵合金。

1　实验材料与方法

使用气雾化技术在 N_2 气氛下对块体材料进行雾化得到平均粒径为 44 μm 原料粉末,对部分原料粉末混合后直接在 40 MPa 单轴压力、1 100 ℃下 SPS 烧结 10 min,称非球磨态(NBM)样品。将另一部分原料粉末以 250 r/min 转速进行 8 h 球磨,得到平均粒径为 36 μm 的预合金粉末,以同样工艺烧结后得到球磨态(BM)样品。随后取部分球磨态样品进行1 000 ℃热轧,轧下量为 50%,称热轧态(BM-HR)样品。

使用 XRD、SEM、TEM 技术手段对样品显微组织进行表征。首先对各样品使用砂纸打磨表面,再依次使用金刚石膏粗抛光与二氧化硅悬浊液(粒径 0.02 μm)精抛光,制得镜面样品。采用德国布鲁克(Bruker)XRD 技术对样品物相进行初步检测。在 40 kV,40 mA 条件下使用 Cu 靶 Kα 辐射(波长 $\lambda_{K\alpha}$=1.54 Å) 检测样品物相。分别使用配备 Oxford Symmetry S1 电子背散射衍射(EBSD)检测器的 Tescan Mira4 扫描电镜对镜面样品进行显微组织观察,工作电压为 25 kV。EBSD 扫描数据使用 OIM Analysis 软件进行分析与图像绘制。用于 TEM 的样品由砂纸打磨预减薄后制成直径 3 mm、厚度约 70 μm 的圆片，随后用体积分数为 10%的高氯酸与 90%乙醇混合溶液在 -25 ℃、30 V 电压下进行电解双喷减薄。使用 FEI Titan Spectra 300 像差校正透射电镜在 300 kV 电压下对减薄之后的样品进行组织观察。对制得的 3 种样品进行力学性能测试。使用线切割将各样品制成标距长为 9 mm、宽度为 2 mm、厚度为 1 mm 的狗骨头状试样，在室温下进行拉伸试验,应变速率为 1×10^{-3} s^{-1},每组试样测试 3 次。

2　实验结果及讨论

2.1　SPS–NiCoV 的力学性能

分别对 NBM、BM、BM-HR 样品进行拉伸试验,检测其力学性能,拉伸曲线如图 1a 所示,其中各样品力学性能数据如表 1 所示。由图 1a 可知,NBM 样品屈服强度(yield strength, YS)以及加工硬化趋势基本与铸态相同,但是均匀伸长率(uniform elongation, U.EL)相较于铸态由 40%下降至 21.8%。塑性下降同时会导致加工硬化过程不完全，因此 NBM 样品抗

表1 NBM、BM、BM–HR样品与铸态NiCoV样品力学性能
Tab.1 Mechanical properties of the NBM, BM, BM–HR and as–cast NiCoV samples

Samples	YS/MPa	U.EL/%	UTS/MPa	T.EL/%
NBM	820±5	21.8±2.3	1 143±9	22.4±1.5
BM	1 081±11	15.9±1.4	1 370±8	16.1±0.3
BM-HR	1 360±10	18.7±0.8	1 593±12	22.3±2
Cast-NiCoV[5]	767	40	1 221	46

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

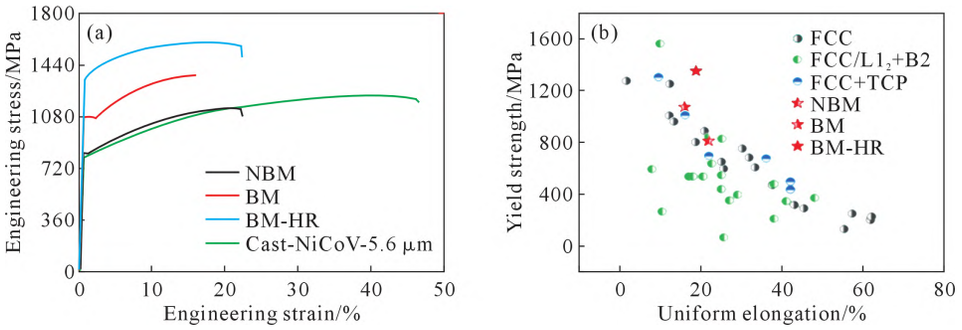


图 1 SPS 烧结 NiCoV 样品力学性能示意图：(a) NBM、BM、BM-HR 样品工程应力–应变曲线，(b) NBM、BM、BM-HR 样品力学性能与常见高熵合金对比[19-33]

Fig.1 Mechanical properties of the SPS NiCoV samples: (a) engineering stress-strain curves of the NBM, BM and BM-HR samples, (b) mechanical properties of the NBM, BM and BM-HR samples compared with those of other HEAs[19-33]

拉强度仅有 1 143 MPa，小于铸态的 1 221 MPa[5]。BM 样品即使在经过球磨细化晶粒后，屈服强度提升至 1 081 MPa，均匀伸长率只有 16%，各样品详细力学性能数据见表 1。一般情况下，晶粒尺寸的变化、合金内部的铸造缺陷以及硬质析出相等均会对合金的塑性造成影响。

鉴于上述情况，在球磨处理的基础上对烧结后的样品进行热轧处理，得到的 BM-HR 样品力学性能显著提升，其在保持塑性 18.7%的基础上，屈服强度达到 1 360 MPa，抗拉强度达到 1 593 MPa。从图 1b 中可看出，BM-HR 态 NiCoV 中熵合金强度优于大部分常规 FCC 单相、FCC+拓扑相双相高熵合金，而对于部分高强度的 FCC/L1$_2$+B2 高熵合金，BM-HR 态 NiCoV 中熵合金又具有更好的塑性[19-33]。因此采用球磨与 SPS 工艺+热轧处理的 NiCoV 中熵合金具有较为优良的综合力学性能。为了研究力学性能变化的原因，对工艺优化引起的微观结构演变进行了深入分析。

2.2 SPS–NiCoV 的初始组织

采用 XRD 分别对球磨、非球磨、球磨–热轧态 NiCoV 样品进行物相检测，并将结果与铸态合金进行对比，如图 2 所示。由图可知，尽管经过球磨与热轧处理，NiCoV 合金的晶体结构并未发生明显变化，均为 FCC 单相结构。

如图 3 合金样品的金相组织图所示，在图 3a 中 NBM 样品内部存在较多孔隙，根据图 3b 的孔隙尺寸分布统计可知样品内部孔隙尺寸面积大多分布在 10~30 μm^2 范围，平均尺寸为 22.7 μm^2。而由图 3c 可得，粉末球磨处理的 SPS 烧结样品孔隙率相较于未经球磨的样品发生明显下降。这是由于球磨过程中发生了机械合金化，原料粉末颗粒不断重复破碎–冷焊–合金化的过程，使得原料粉末粒度减小、合金化程度提高，进而在烧结后拥有更高的致密度。而热轧处理主要起到均匀化组织的效果，这点

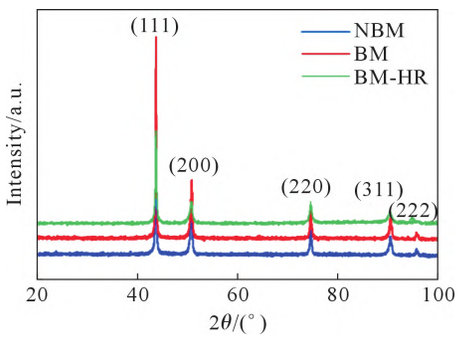


图 2 SPS 烧结 NiCoV 合金样品 XRD 结果图

Fig.2 XRD patterns of the the SPS NiCoV samples

在图 3d 上有一定程度的体现，相较于 BM 样品，BM-HR 样品的孔隙率相差不大，约为 0.01%。

为进一步观察样品显微组织，分别对 NBM、BM、BM-HR 样品进行 EBSD 扫描，结果如图 4~5 所示。由图 4a$_1$ 的 IPF 图可看出，经过 SPS 烧结的 NBM 样品晶粒尺寸整体较小，这是由于 SPS 烧结过程快，时间较短，从而抑制了合金晶粒长大。而根据图 4a$_2$~4a$_3$ 可得，NBM 样品晶粒尺寸存在明显差异，一部分集中分布在 2~6 μm，还有一部分分布在 8~12 μm。且不同尺寸的晶粒倾向于形成图 4a$_2$ 中的粗晶粒区与细晶粒区。出现此结构的原因可能是粉末颗粒本身存在一定程度的颗粒配级，即在混合时特定粒径的粉末发生一定程度的预结合，使得在烧结后组织呈双峰晶粒的结构。同时图 4a$_2$ 的 SEM 图中可观察到 NBM 样品内部存在明显的孔隙以及部分析出相，其中孔隙是粉末冶金样品的典型特征，而析出相则在中温热处理 NiCoV 合金中较为常见。

图 4b$_1$~b$_3$ 展示了粉末球磨后经 SPS 烧结制备样品的显微组织，从图 4b$_1$ 中可直观地看出球磨后样品晶粒尺寸显著降低。在烧结后的样品中，机械合金化过程的进行使合金内部形成了大量细小晶粒与少量的大晶粒。图 4b$_4$ 的晶粒尺寸统计中显示球磨样品的晶粒大多在 2 μm 以下，同时存在部分较大的晶粒。另一方面，由图 4b$_2$ 可以看出在球磨处理的

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

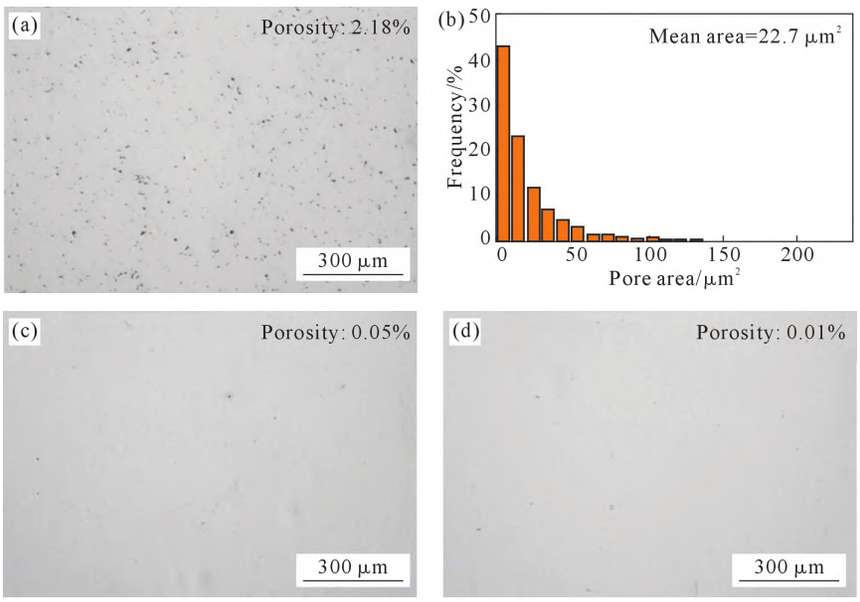


图 3 NiCoV 样品金相显微镜图:(a) NBM 样品,(b) NBM 样品孔径分布,(c) BM 样品,(d) BM-HR 样品

Fig.3 Metallographic images of the NiCoV samples: (a) NBM sample, (b) pore size distribution of the NBM sample, (c) BM sample, (d) BM-HR sample

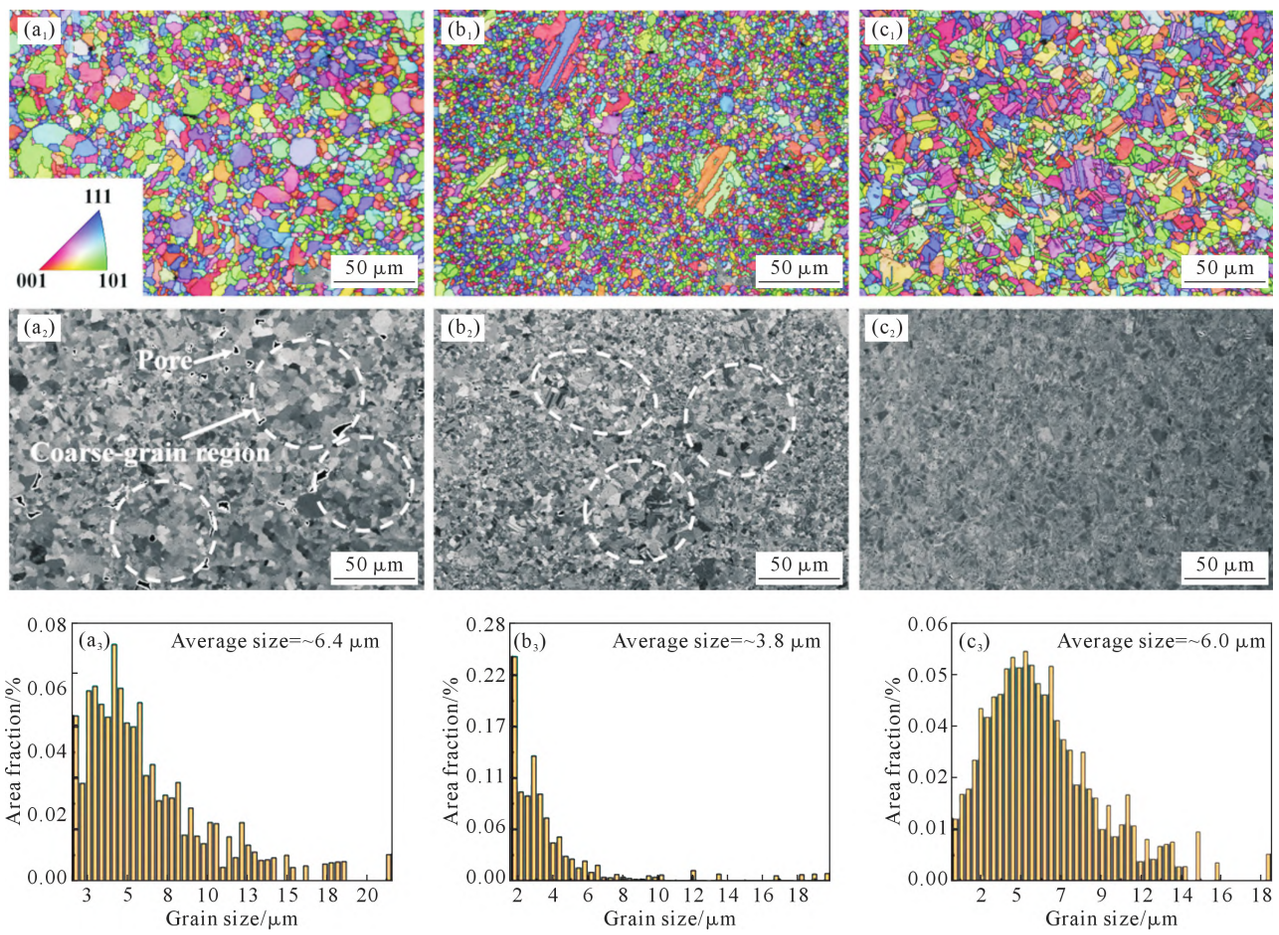


图 4 NBM、BM 与 BM-HR 样品 EBSD 与 SEM 结果:(a_1~c_1) IPF 图,(a_2~c_2) SEM 图,(a_3~c_3) 晶粒尺寸分布统计

Fig.4 EBSD IPF and SEM images of the NBM, BM, BM-HR samples: (a_1~c_1) IPF maps, (a_2~c_2) SEM images, (a_3~c_3) grain size distributions

机械合金化作用下,原料粉末颗粒间的结合作用得到有效强化,进而在烧结后孔隙率显著降低。不过在图 $4b_2$ 中仍能观察到粗晶区与细晶区,说明机械合金化并未完全破坏颗粒间的配级。图 $4c_1$~c_3 为 BM-HR 样品的显微组织图。对比图 $4b_1$ 与图 $4c_1$ 可得,经过热轧处理后,样品的晶粒尺寸整体增大,整体组织趋于均匀化。这是因为在热轧过程中发生动态再结晶,合金内部晶粒长大为形状规则的等轴晶。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

图 5 分别展示了 NBM、BM 与 BM-HR 样品的晶界与孪晶界分布。由图 5a 可知，NBM 样品内部孪晶数量较少，约 7.3%，这是由于 NiCoV 合金本身具有较高的层错能，抑制了孪晶的形核与生长[34-35]。而图 5b 显示，BM 样品内产生的孪晶比例迅速增大至 18.7%，这是由于球磨工艺给粉末颗粒施加强烈变形作用，使粉末颗粒储存了大量残余应力，这些处于高能状态的颗粒在烧结过程中跨越势垒，最终形成高密度的细小退火孪晶。而由于球磨工艺强烈的晶粒细化效果，晶界总长度得到大幅提高，因此即便产生了大量退火孪晶，其界面长度比例相对增长也较少。而热轧工艺的动态再结晶使退火孪晶的形核与生长过程得以继续，从而使 BM-HR 样品在获得均一较大晶粒的同时，退火孪晶比例进一步增大至 56.4%。由图 5 可看到经过粉末球磨处理与热轧后处理的 SPS 烧结样品孪晶含量在逐步增长。研究表明，高密度的退火孪晶同样具有一定强化作用[36]，一方面孪晶界作为共格界面，可起到类似的钉扎位错的作用，只不过孪晶界的钉扎作用相对较弱；另一方面孪晶界两侧呈对称分布的原子为位错的滑移提供了空间，因此在尽可能保留塑性的前提下，高密度的退火孪晶可有效提高合金的屈服强度。

在传统的晶界强化、孪晶界强化之外，析出相强化和位错强化也是 NiCoV 中熵合金常见强化方式。NiCoV 的 FCC 相随着热处理温度的变化易析出不同的拓扑密排(TCP)相，这些析出相通常具有较高的硬度与较差的变形能力，对合金强度有较大提升，但会显著降低塑性。图 4 中各个样品均观察到了明显的析出相，采用 SEM 与 TEM 对析出相的分布、形貌以及成分等性质进一步分析，结果如图 6~7 所示。在图 $6a_1$ 与图 $6b_1$ 中可以观察到粉末球磨工艺虽然显著减小了烧结后样品的晶粒尺寸，但对样品析出相的形貌与分布无明显影响，仅稍微改变析出相的含量。无论粉末球磨与否，烧结后的样品均能观察到近球形的析出相，其尺寸在 200 nm 左右，且绝大部分沿晶界分布。而图 $6c_1$ 结果显示，BM-HR 样品中析出相含量相较于 BM 样品并无明显增加，但不再聚集于晶界处，而是在晶体中均匀分布，且尺寸略微增大(~280 nm)。

在图 7a~c 中可观察到 BM-HR 样品内部存在

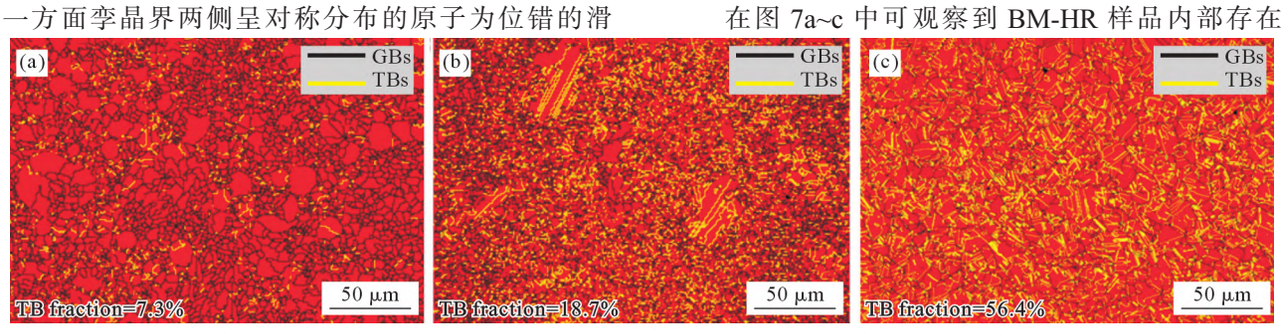


图 5 NBM、BM 与 BM-HR 样品的 EBSD 晶界与孪晶界分布扫描结果：(a) NBM 样品，(b) BM 样品，(c) BM-HR 样品

Fig.5 EBSD phase and boundary maps showing the distribution of grain boundaries and twin boundaries in the NBM, BM and BM-HR samples: (a) NBM sample, (b) BM sample, (c) BM-HR sample

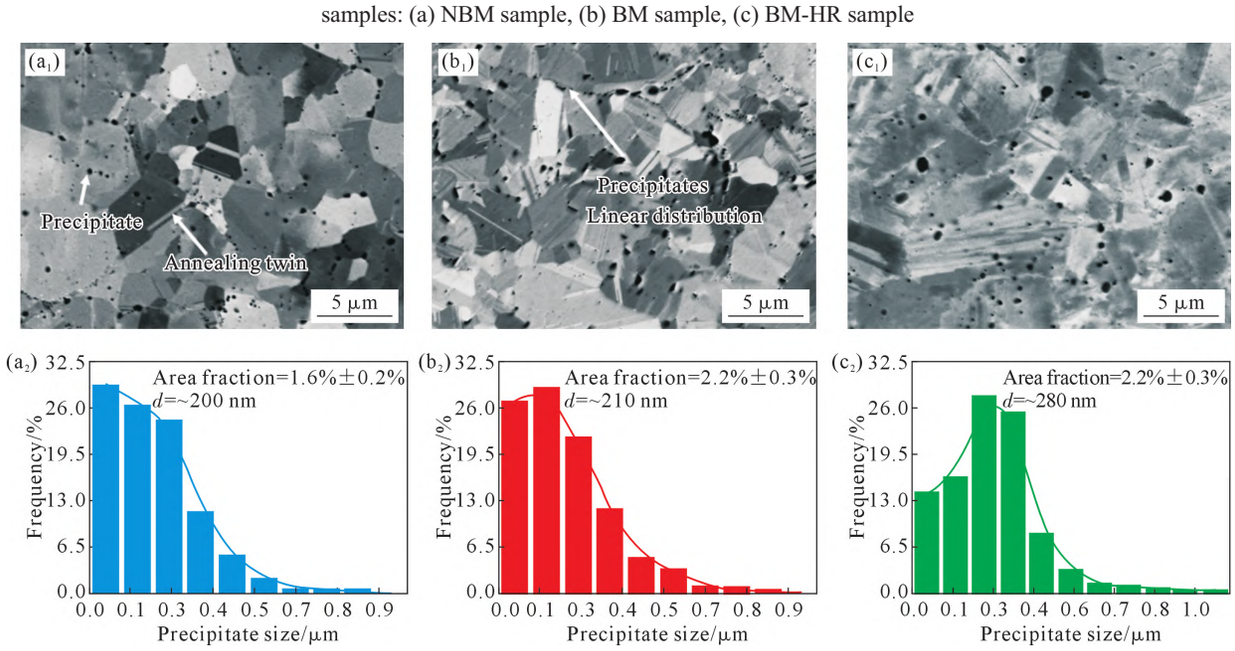


图 6 NBM、BM 与 BM-HR 样品：(a_1~c_1) SEM 图，(a_2~c_2) 析出相尺寸分布

Fig.6 NBM、BM and BM-HR samples: (a_1~c_1) SEM images, (a_2~c_2) size distribution of the precipitates

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

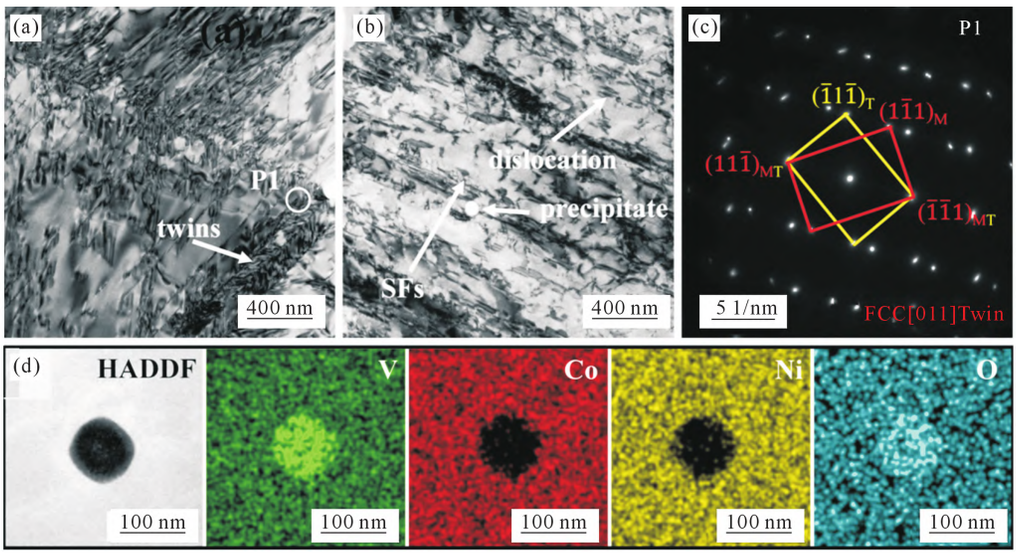


图 7 BM-HR 样品 TEM 图:(a~b) 不同区域明场相,(c) 图(a)所示 P1 区域选区电子衍射结果,(d) 析出相的 HAADF 图以及 V、Co、Ni、O 的元素 EDS 面扫分布图

Fig.7 TEM images of BM-HR sample: (a~b) BF images of different areas, (c) SAED patterns of the corresponding area P1 in (a), (d) HAADF image of the precipitate and EDS maps of V, Co, Ni and O

大量孪晶,其中位错是由轧制过程的变形作用产生的大量位错,而孪晶则是在动态再结晶过程中产生的退火孪晶。从图 7b 中则可观察到样品内部的析出相及其周围的位错与层错。同时由图 7d 的能谱结果可知,样品内部析出相为富 V、O,贫 Ni、Co 的 V 氧化物,是一种典型的硬质相。在变形过程中,热轧带来高密度位错强化与析出相协同作用,有效提升了合金的屈服强度。随着析出相周围塞积的位错密度增大,该处的应力随之不断增大,最终导致裂纹产生。而这些重排的析出相周围的位错在产生宏观裂纹之前,分解为层错与不全位错,使应力得到释放,对塑性的负面影响也被最大程度地降低。

如图 8 所示,SPS 烧结制备样品在烧结过程中存在温度的区域异质性,即在烧结过程中,由于是固相烧结,颗粒间原子扩散较剧烈的烧结颈处温度比颗粒中部更高。区域异质的温度场一方面在颗粒配级的协同作用下会形成如图所示的双峰晶粒结构;另一方面也更有利于析出相的生长,由于高熵合金的缓慢扩散特性,晶粒间原子交换整体速度较慢,不易进入晶格占位,因而更倾向于析出,二者共同导致了大量析出相在晶界聚集。而球磨工艺使颗粒细化,界面增多,且颗粒内部存在较大残余应力,因此 BM 样品内不仅晶粒得到细化,析出相含量也更高。此类沿晶界分布的析出相硬且脆,变形过程中易在界面产生应力集中,从而产生裂纹,最终导致宏观层面的脆性。而在 BM-HR 样品中,热轧带来的动态再结晶过程使得合金内部晶粒尺寸趋于均匀,同时将烧结过程中产生的退火孪晶密度提升至较高水平。原本在晶界富集的析出相伴随动态再结晶过程发生重新排布,最终实现晶界与晶内的均匀分布,且在高温作用下发生一定程度的生长。热轧工艺的主要优势:①形成大量的位错亚结构;②通过变形与再结晶的协同作用,在调控晶粒尺寸的同时引入大量退火孪晶,达到孪晶界强化的效果;③在热轧过程中,析出相重新排布,均匀分布在晶粒内部与边界。一方面晶粒内部的析出相可以更好发挥阻碍位错运动的作用,另一方面也尽可能避免了其在晶界处聚集,进而降低其对塑性的恶化作用。

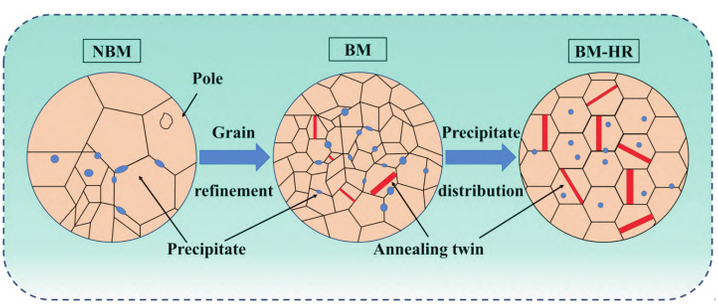


图 8 NBM、BM 和 BM-HR 样品显微组织演变示意图

Fig.8 Schematic illustration of the microstructural evolution of the NBM, BM and BM-HR samples

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结论

(1)NBM 样品展现出相对较弱的力学性能，其屈服强度为 820 MPa，略高于铸态的 767 MPa，但其伸长率仅为铸态的 1/2。经球磨处理后的粉末样品在烧结之后，虽然屈服强度显著提升，但伸长率下降至 16%。为了改善综合力学性能，BM 样品接受了热轧处理，结果表明，热轧处理后样品的屈服强度提高至 1 360 MPa，抗拉强度达到 1 593 MPa，相较于铸态合金分别提升了 77%和 30%，同时均匀伸长率保持在 18.7%，显示出优异的综合力学性能。

(2)NBM 样品由于原始颗粒的不均匀尺寸分布，在烧结后形成了双峰晶粒结构，并存在较多的孔隙以及沿晶界分布的 V 氧化物析出相。这些孔隙和析出相容易在变形过程中产生应力集中，进而形成裂纹，降低材料的塑性。而粉末球磨处理后烧结的样品中，晶粒尺寸显著减小，孔隙率大幅下降。虽然样品强度由于晶粒细化和缺陷闭合而提高，但晶界处的析出相仍导致塑性进一步下降。热轧工艺不仅调整了晶粒尺寸，而且打散了析出相的分布，并引入大量位错和退火孪晶，形成了位错、析出相、孪晶界和晶界多维度协同强化效果，从而实现了良好的强塑性匹配。

参考文献：

[1] LI W D, XIE D, LI D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2021, 118: 100777.

[2] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107-123.

[3] VARVENNE C, LUQUE A, CURTIN W A. Theory of strengthening in fcc high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 118: 164-176.

[4] YIN B, MARESCA F, CURTIN W A. Vanadium is an optimal element for strengthening in both fcc and bcc high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2020, 188: 486-491.

[5] SOHN S S, KWIATKOWSKI DA SILVA A, IKEDA Y, et al. Ultrastrong medium-entropy single-phase alloys designed via severe lattice distortion[J]. Advanced Materials, 2019, 31(8): 1807142.

[6] WANG M L, LU Y P, LAN J G, et al. Lightweight, ultrastrong and high thermal-stable eutectic high-entropy alloys for elevated-temperature applications[J]. Acta Materialia, 2023, 248: 118806.

[7] LIU G D, LUO X M, ZOU J P, et al. Effects of grain size and cryogenic temperature on the strain hardening behavior of VCoNi medium-entropy alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2023, 36: 973-986.

[8] 李天昕,王书道,卢一平, 等. 高熵合金材料研究进展与展望 [J]. 中国工程科学, 2023, 25(3): 170-181.
LI T X, WANG S D, LU Y P, et al. Research progress and prospect of high-entropy alloy materials [J]. Strategic Study of CAE, 2023, 25(3): 170-181.

[9] NUTOR R K, CAO Q, WANG X, et al. Accelerated emergence of CoNi-based medium-entropy alloys with emphasis on their mechanical properties[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2022, 26(6): 101032.

[10] AN F, HOU J, LIU J, et al. Deformable κ phase induced deformation twins in a CoNiV medium entropy alloy[J]. International Journal of Plasticity, 2023, 160: 103509.

[11] JANG T J, CHOI W S, KIM D W, et al. Shear band-driven precipitate dispersion for ultrastrong ductile medium-entropy alloys[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4703.

[12] 安子冰，毛圣成，张泽，等. 高熵合金跨尺度异构强韧化及其力学性能研究进展[J]. 金属学报，2022, 58(11): 1441-1458.
AN Z B, MAO S C, ZHANG Z, et al. Strengthening-toughening mechanism and mechanical properties of span-scale heterostructure high-entropy alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 58(11): 1441-1458.

[13] TIAN J, TANG K, WU Y K, et al. Effects of Al alloying on microstructure and mechanical properties of VCoNi medium entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 811: 141054.

[14] TSAI M H, TSAI K Y, TSAI C W, et al. Criterion for sigma phase formation in Cr- and V-containing high-entropy alloys[J]. Materials Research Letters, 2013, 1(4): 207-212.

[15] 幸定琴，涂坚，罗森，等. C 含量对 VCoNi 中熵合金微观组织和性能的影响[J]. 材料研究学报，2023, 37(9): 685-696.
XING D Q, TU J, LUO S, et al. Effect of different C contents on microstructure andproperties of VCoNi medium-entropy alloys [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2023, 37(9): 685-696.

[16] 朱晨辉，徐流杰，刘美君，等. 间隙原子掺杂高熵合金的研究进展[J]. 工程科学学报，2023, 45(9): 1459-1469.
ZHU C H, XU L J, LIU M J, et al. Research progress on interstitial-atom-doped high-entropy alloys [J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45(9): 1459-1469.

[17] SALISHCHEV G A, TIKHONOVSKY M A, SHAYSULTANOV D G, et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 11-21.

[18] TIAN J, WU Y K, CAO T H, et al. Fast and diverse phase evolution in VCoNi medium entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 860: 144277.

[19] MING K S, BI X F, WANG J, et al. Precipitation strengthening of ductile $Cr_{15}Fe_{20}Co_{35}Ni_{20}Mo_{10}$ alloys [J]. Scripta Materialia, 2017, 137: 88-93.

[20] PARK J M, CHOE J, KIM J G, et al. Superior tensile properties of 1%C-CoCrFeMnNi high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting [J]. Materials Research Letters, 2020, 8(1): 1-7.

[21] BAE J W, PARK J M, MOON J, et al. Effect of μ-precipitates on the microstructure and mechanical properties of non-equiatomic CoCrFeNiMo medium-entropy alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 781: 75-83.

[22] HE J Y, LIU W H, WANG H, et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system [J]. Acta Materialia, 2014, 62: 105-113.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[23] SUN S J, TIAN Y Z, LIN H R, et al. Enhanced strength and ductility of bulk CoCrFeMnNi high entropy alloy having fully recrystallized ultrafine-grained structure [J]. Materials & Design, 2017, 133:122-127.

[24] ZADDACH A J, SCATTERGOOD R O, KOCH C C. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 636: 373-378.

[25] TSAI C W, TSAI M H, TSAI K Y, et al. Microstructure and tensile properties of $Al_{0.5}$CoCrCuFeNi alloys produced by simple rolling and annealing[J]. Materials Science and Technology, 2015, 31(10): 1178-1183.

[26] SATHIYAMOORTHI P, ASGHARI P, BAE J W, et al. Fine tuning of tensile properties in CrCoNi medium entropy alloy through cold rolling and annealing[J]. Intermetallics, 2019, 113: 106578.

[27] WANI I S, BHATTACHARJEE T, SHEIKH S, et al. Tailoring nanostructures and mechanical properties of $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high entropy alloy using thermo-mechanical processing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 675: 99-109.

[28] WANG Z, LU W, ZHAO H, et al. Ultrastrong lightweight compositionally complex steels via dual-nanoprecipitation[J]. Science Advances, 2020, 6(46): eaba9543.

[29] NIU S, KOU H, GUO T, et al. Strengthening of nanoprecipitations in an annealed $Al_{0.5}$CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 671: 82-86.

[30] LU Y P, GAO X Z, JIANG L, et al. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range[J]. Acta Materialia, 2017, 124: 143-150.

[31] LU Y P, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6200.

[32] WANG Z W, BAKER I, GUO W, et al. The effect of carbon on the microstructures, mechanical properties, and deformation mechanisms of thermo-mechanically treated $Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr_6$ high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2017, 126: 346-360.

[33] LIANG Y J, WANG L J, WEN Y R, et al. High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys[J]. Nature Communications, 2018, 9: 4063.

[34] WANG S B, CHEN S H, JIA Y W, et al. FCC-$L1_2$ ordering transformation in equimolar FeCoNiV multi-principal element alloy[J]. Materials & Design, 2019, 168: 107648.

[35] HAN Z H, DING C Y, LIU G, et al. Analysis of deformation behavior of VCoNi medium-entropy alloy at temperatures ranging from 77 K to 573 K[J]. Intermetallics, 2021, 132: 107126.

[36] LI J H, LU K J, ZHAO X J, et al. A superior strength-ductility synergy of $Al_{0.1}$CrFeCoNi high-entropy alloy with fully recrystallized ultrafine grains and annealing twins [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 131: 185-194.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net