DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.3295

增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金的研究进展

孙沁瑶[1],杜大帆[1],董安平[1],赵　凯[2],陈　彪[3],孙宝德[1]

(1. 上海交通大学 上海市先进高温材料及其精密成形重点实验室及上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室,上海 200240; 2. 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245; 3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘　要:FeCoNiAl 系高熵合金在面心立方的 FeCoNi 基体中引入体心立方相稳定元素 Al 及其他合金化元素,因此表现出独特的显微组织、力学性能和功能性,具有广阔的工业应用前景。近年来,增材制造技术为制造超细晶粒和几何复杂的高熵合金零件提供了技术支持,引起研究人员的广泛关注。本文从打印工艺、显微结构、性能、缺陷和后处理等方面综述了增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金的新进展。系统总结了几种典型增材制造技术,并讨论不同工艺下 FeCoNiAl 系高熵合金的晶体结构、显微组织及其相应的性能,阐述增材制造过程中与快速凝固和复杂热循环有关的缺陷形成机制。此外,介绍并总结了几种旨在进一步提高 FeCoNiAl 系高熵合金性能的后处理方法。最后,展望了增材制造高熵合金未来的研究方向,以解决面临的挑战,加快其在工业领域的应用。

关键词:增材制造;FeCoNiAl 系高熵合金;相转变;性能;后处理

中图分类号: TG139　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)03-0208-20

Review of Additive Manufactured FeCoNiAl-based High-Entropy Alloys

SUN Qinyao[1], DU Dafan[1], DONG Anping[1], ZHAO Kai[2], CHEN Biao[3], SUN Baode[1]

(1. Shanghai Key Lab of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming and State Key Lab of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. Shanghai Aerospace Equipment Manufacturer Co., Ltd., Shanghai 200245, China; 3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: FeCoNiAl-based high-entropy alloys (HEAs) are designed by introducing the BCC phase stabilizing element Al as well as other alloying elements into the FCC-FeCoNi matrix, thus exhibiting unique microstructures, mechanical properties, and functional performances, making them promising for a wide range of industrial applications. In recent years, additive manufacturing technology has provided technical support for manufacturing complex HEAs components with ultrafine grains, which has attracted extensive attention. This paper reviews the latest progress in additive manufacturing of FeCoNiAl-based HEAs from the aspects of printing processes, microstructures, performance, defects, and post-processing. Various typical additive manufacturing techniques are systematically summarized, the crystal structures, microstructures and corresponding properties of FeCoNiAl-based HEAs under different processes are discussed, and the mechanisms of defect formation related to rapid solidification and thermal cycles during the additive manufacturing process are elucidated. Additionally, several post-processing methods for improving the performance of FeCoNiAl-based HEAs have been introduced. Finally, future research directions in additive manufacturing of high-entropy alloys are outlined to address the current challenges and accelerate their industrial application.

Key words: additive manufacturing; FeCoNiAl-based high-entropy alloy; phase transition; performance; post-processing

收稿日期: 2023-12-06

基金项目: 国家自然科学基金(52071205, 52101089, 51821001);凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202214);航天八院–上海交大联合基金(USCAST2022-25)

作者简介: 孙沁瑶,1998 年生,博士研究生. 研究方向为金属增材制造 精密成型. Email: MSEQYSun@sjtu.edu.cn

通讯作者: 杜大帆,1987 年生,副教授,博导. 研究方向为高温合金精密成型 . Email: dafand@sjtu.edu.cn

董安平,1977 年生,研究员,博导. 研究方向为高温合金精密成型. Email: apdong@sjtu.edu.cn

引用格式: 孙沁瑶,杜大帆,董安平,等. 增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金的研究进展[J]. 铸造技术,2024, 45(3): 208-227.

SUN Q Y, DU D F, DONG A P, et al. Review of additive manufactured FeCoNiAl-based high-entropy alloys [J]. Foundry Technology, 2024, 45(3): 208-227.

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

材料的发展推动着技术革命的进步，新材料的诞生具备引导传统产业向新兴产业转变的重要作用。高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)的概念自2004 年由 Cantor[1]和 Yeh 等[2]提出后便引起了科学界的广泛关注。相较于传统合金以某一特定元素或化合物为基础，通过与其他元素合金化达到所需的强度或物理化学性能要求不同，高熵合金提出以浓度范围在 5%~35%(原子百分比)的 5 种或 5 种以上主元素构成简单晶体结构，可以有效避免脆性金属间化合物的形成。同时高熵合金拓宽了合金成分选择的灵活性和多样性，因此具有许多独特的力学和功能性，例如高强高硬、耐磨耐蚀、高温抗软化及抗氧化[3-5]，以实现在医用、工程建设、航空航天等领域的应用，极具研究和开发价值。

高熵合金又被定义为混合熵大于 1.61 R(气体常数)[6]的合金体系，基于高构型熵降低吉布斯自由能的设计理念，高熵合金趋向于形成稳定的单相固溶体，如面心立方(face-centered cubic, FCC)、体心立方(body-centered cubic, BCC)或 FCC 和 BCC 的双相结构[7-8]。结合已有的研究结果发现，高熵合金晶体结构与整体性能之间的关系为具有单相 FCC 结构的高熵合金通常表现出良好的延展性，但强度一般；而单相 BCC 结构的高熵合金则表现与之相反的特征。近年来，越来越多的研究围绕通过调整合金元素获得 FCC 相和 BCC 相双相结构展开，追求力学性能上的平衡。Guo 等[9]的研究结果表明，可以通过合金的价电子浓度 (valence electron concentration, VEC) 准确预测出合金的 FCC 和 BCC 相的结构稳定性。

$$\mathrm{VEC}=\sum_{i=1}^{n} C_i\,(\mathrm{VEC})_i \tag{1}$$

式中，C_i 为 i 元素的含量；$(\mathrm{VEC})_i$ 为 i 元素的价电子浓度。当合金的 VEC≥8.0 时，会形成单相 FCC 结构，当 6.78≤VEC<8.00 时，会形成单相 BCC 结构。因此将价电子数较低的 Al 元素引入 FeCoNi 系合金中时合金价电子浓度下降，有利于 BCC 相的生成。大量研究表明，随着 Al 元素比例增加，会使合金组织发生 FCC 相→FCC+BCC/B2→BCC/B2 相的转变[7,10-12]，BCC 相的引入有效地提高了高熵合金的强度硬度[13]。同时，可通过后续热处理得到 γ′-(Ni, Fe, Co)Al_3 相，为进一步提高合金力学性能提供了一种可行的研究思路[14-16]。另一方面，磁性元素 FeCoNi 与非磁性元素如 Al 的合金化呈现出特殊的磁性能，Zuo 等[17]在 CoFeMnNiX 合金中加入 Al、Ga 和 Sn 后，其相结构从面心立方相转变为有序体心立方相，导致饱和磁化强度(M_s)显著增强。Lucas 等[18-19]报道了 Al 和 Pd 与 CoCrFeNi 合金的合金化，增加了 CoCrFeNi 合金的饱和磁化强度和居里转变温度(T_c)，而等原子 Cr 的加入使合金的反铁磁性转变为顺磁性。Mishra 等[20]通过对比 FeCoNi 中熵合金、FeCoNiAl 和 FeCoNiAlTi 高熵合金的磁性能，证明了 Al 和 Ti 作为合金元素加入后，FeCoNi 中熵合金的饱和磁化强度降低，矫顽力(H_c)升高，这与构型熵和相组成有关。因此，FeCoNiAl 系高熵合金在用作结构材料以外，还具备作为软磁材料在功能磁性元件中的潜在应用价值。

目前，高熵合金制备主要依赖于传统铸造和粉末冶金等常规方法。然而，这些技术手段在生产形状复杂、超细晶组织的零件上存在一定挑战性，并且由于成形过程中冷却速度低，容易导致零件形成冶金缺陷。为解决以上问题，近年来快速发展的增材制造技术被应用于高熵合金的制备，为获得具有超细晶和优异性能的高熵合金提供了可能性。增材制造是利用计算机辅助设计(computer aided design, CAD)逐层自动沉积成形三维复杂零件的加工工艺，冷却速率可达到 10^3~10^8 K/s，而传统方法的冷却速率小于 100 K/s[21]。因此，增材制造更容易得到细晶结构和成分均匀的过饱和固溶体[22]，并且加工过程易于控制，有利于复杂零件成型。已有不少针对 FeNiCoAl 系高熵合金增材制造的研究，表现出优于传统加工技术的室温及高温力学性能[23-25]。然而，在快速的液固相变过程中，由于固液两相之间的热力学和动力学差异，会导致组分过冷、凝固间隔的局部变化和二次相的意外析出，使得热裂纹成为增材制造在实际生产过程中难以避免的问题[26]。由于 Al 的加入增加了 FeCoNi 基合金的熔化温度区间，有研究表明合金的开裂敏感性与 Al 含量息息相关[27-29]。因此，理解热裂纹的形成原理对筛选适合增材制造技术，制备兼具力学性能和低缺陷的 FeCoNiAl 系高熵合金具有重要作用。

综上所述，结合 FeCoNiAl 系高熵合金具有的独特组织结构、力学性能和磁学性能，本文讨论了 FeCoNiAl 系高熵合金的增材制造工艺，研究其多尺度组织、力学性能、缺陷和后处理，并且从成分设计、性能优化等方面对存在的问题和面临的挑战提出未来的发展方向。

1　FeCoNiAl 系高熵合金增材制造技术

金属的增材制造通过逐层堆积材料，个性化生产所需零件，具有加工周期短、材料损耗低、生产成本低等特点，在航空航天、生物医学、汽车船舶等方

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

面具有广阔的应用前景。金属的增材制造技术按照供料方式可以分为粉床系统和粉料系统，按照热源不同又可分为激光熔覆增材、电子束增材和电弧增材。不同增材制造技术下的熔池内热力学与动力学过程也不相同。因此，探索不同技术下 FeCoNiAl 系高熵合金工艺与质量和组织的关系，找到最适合的生产工艺区间，对其工程化应用尤为重要。

1.1 粉末床熔融工艺

将铺设在基板上的粉末通过熔化再凝固或者黏结后烧结的方式结合成形，这就是粉末床熔融工艺(powder bed fusion, PBF)。根据热源类型的不同又被分为选区激光熔化(selective laser melting, SLM)、电子束选区熔化(selective electron beam melting, SEBM)和粉末黏结剂喷射成形(binder jetting, BJ)。

选区激光熔化是目前在制备 FeCoNiAl 系高熵合金上应用最广泛的增材制造技术，是以激光束为能量源熔化金属粉末，按设定路径逐道扫描、逐层成形，最终获得目标金属零件的过程，因此又被称为激光粉床熔融(laser powder bed fusion, LPBF)，如图 1a 所示。SLM 具有高冷却速率(10^3~10^8 K/s)和细束斑直径，因此适合精密成形[30]，已有利用 SLM 成形复杂叶片和齿轮的成功案例，如图 1b~d 所示[31-33]。由于快速凝固引起的晶粒细化和位错胞的产生，SLM 制备的高熵合金表现出良好的力学性能[34-37]，但也更易产生微观裂纹[38]。除此之外，当晶体择优生长方向与热流方向一致时，晶粒容易沿一个方向生长成柱状晶，引起力学性能的各向异性[33,39]。因为 SLM 过程中的工艺参数，诸如激光功率、光斑尺寸、扫描策略等，对打印件的显微组织、机械性能和残余应力起到至关重要的作用。因此很多文章都围绕探索 FeCoNiAl 系高熵合金的最适打印工艺展开。Guo 等[31]用 SLM 法得到了 FCC 相和 B2 相组成的 AlCoCrFeNi$_{2.1}$ 共晶结构。随着激光能量输入的减小，共晶形貌由片层变为胞状，表现出明显的非均匀性，与铸造和变形合金的共晶形貌明显不同。更多研究关注的是不合适的打印工艺会引起孔洞或裂纹等缺陷，激光能量输入是一种常见的衡量标准[40]。一般来说，体积能量密度(volumetric energy density,VED)可以用激光功率 P、扫描速度 v、舱口间距 h、层厚 t 来描述:

$$\mathrm{VED}=P/vht \tag{2}$$

Luo 等[38]和 Wu 等[15]通过改变扫描速度与扫描间距进而影响能量输入和致密度，也可以通过交叉实验寻找合适的扫描速度与激光功率[23,35,41]，工艺对缺陷的具体影响将在 2.3 部分讨论。

电子束选区熔化作为另一种基于粉末床系统的增材制造技术，用电子束代替激光束作为热源，对工作仓的真空度要求更高 (高于 0.01 Pa)，以保证高质量的电子束和无污染的加工环境，如图 2a 和 b 所示。另外，SEBM 的束流尺寸和层厚也大于 SLM，因此所用的粉末颗粒往往粒径更大。其独特的优势在于更低的冷却速度和预热工艺可以很好防止残余热应力引起的模型变形，有利于减少裂纹，这与 SLM 的快速凝固不同。Kuwabara 等[42]成功利用 SEBM 制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金，并讨论了微观组织结构对其压缩性能和电化学性能的影响。Zhang 等[43]的研究表明，SEBM 制备的 AlCoCuFeNi 高熵合金

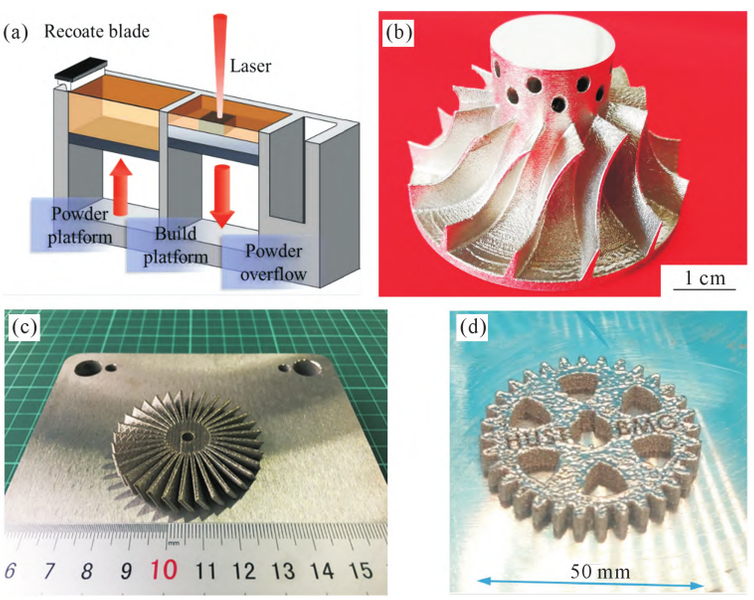


图 1 LPBF 示意图及产品：(a) LPBF 过程示意图，(b) SLM 制造的小型涡轮叶片，(c) SLM 制造的 AlCoCrFeNi$_{2.1}$ 风扇叶片，(d) SLM 制造的(FeCoNi)$_{86}$Al$_7$Ti$_7$ HEAs 齿轮[23, 31-33]

Fig.1 LPBF schematic diagram and products: (a) schematic illustration of LPBF processing, (b) small turbine blade manufactured via SLM, (c) complex fan blade of AlCoCrFeNi$_{2.1}$ manufactured via SLM, (d) (FeCoNi)$_{86}$Al$_7$Ti$_7$ HEAs gear manufactured by SLM[23,31-33]

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

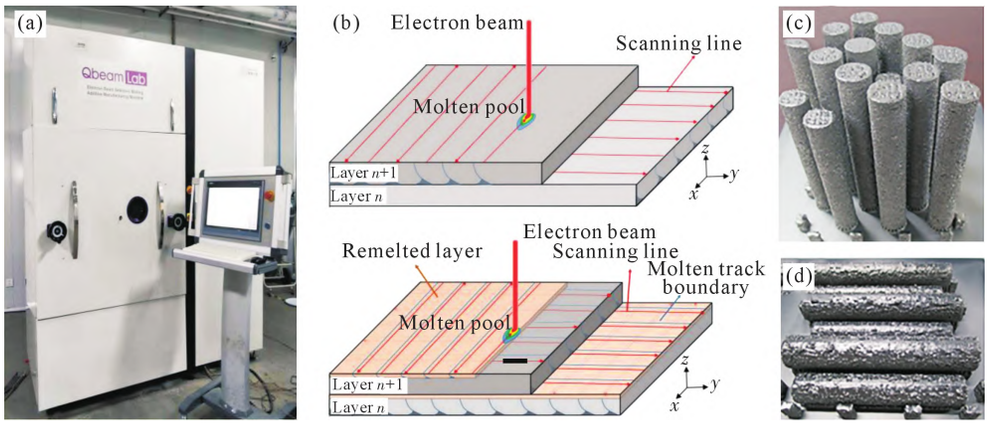


图 2 SEBM 成型工艺及样品：(a) SEBM 设备，(b) SEBM 打印过程示意图，(c) SEBM(0°)圆柱体沿打印方向试样，(d) 垂直于打印方向的 SEBM(90°)圆柱体试样[42-43]

Fig.2 SEBM forming process and samples: (a) SEBM machine, (b) schematic illustration of the SEBM printing process, (c) SEBM (0°) cylinder specimens along the building direction, (d) SEBM (90°) cylinder specimens perpendicular to the building directions[42-43]

在预热阶段会在晶界处形成具有针状和球形形貌的富 Cu 的 FCC 相，这种析出相原位强化与细晶强化共同作用增强了合金的压缩性能。

粉末黏结剂喷射成形不同于通过粉末完全融化再凝固结合层与层的 SLM 和 SBEM，粉末层间采用黏合剂选择性地黏合，后对该组件进行后处理以固化黏结剂，随后将坯体最终烧结成致密材料。Karlsson 等[44]研究了结合剂喷射烧结法制备的 AlCoCrFeNi 合金的显微组织和力学性能。结合相图计算，通过控制退火实验和快速淬火，确立不同温度下相组成与热力学之间的关系。

1.2 定向能量沉积技术

DED(directed energy deposition)技术是指在保护气氛下，以粉末或金属丝形式的原料被输送的同时，聚焦高能束源作用到基板上，从而形成一个小熔池并逐层连续沉积材料的过程，如图 3a~b 所示。多数情况下以激光束作为能量源，因此又被称为激光近成形技术(laser engineered net shaping, LENS)、激光金属沉积(laser metal deposition, LMD)或者直接激光成形(direct laser forming, DLF)。目前已有充分的案例证明了 DED 技术在 FeCoNiAl 系高熵合金上的成功应用[25,45-49]，相较于LPBF 技术，DED 具有较低的

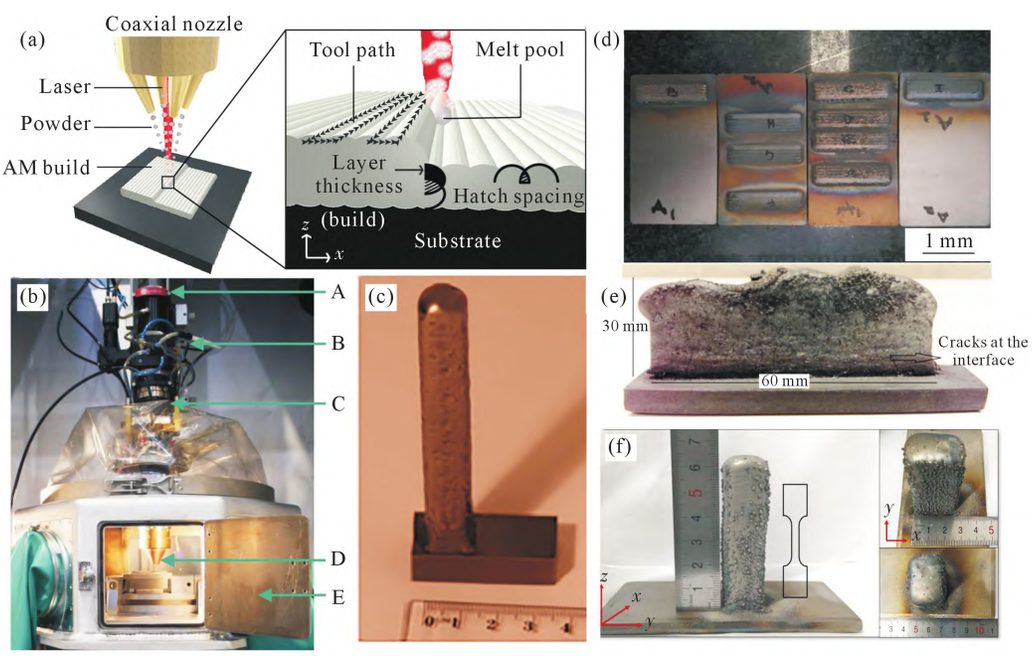


图 3 DED 成型工艺及样品：(a) 激光近净成形工艺示意图，(b) 激光金属沉积设备，(c~f) 直接激光成形高熵合金，(c) $Al_xCoCrFeNi$, (d) AlCoCrFeNiCu 和 AlTiCrFeCoNi HEAs, (e) $Al_xFeCoCrNi_{2-x}$, (f) $Ni_{32}Co_{30}Cr_{10}Fe_{10}Al_{18}$[25, 45-49]

Fig.3 DED formation process and samples: (a) schematic of the laser-engineered net shaping process, (b) laser-metal deposition test assembly, (c~f) direct laser fabricated HEAs column, (c) $Al_xCoCrFeNi$, (d) AlCoCrFeNiCu 和 AlTiCrFeCoNi HEAs, (e) $Al_xFeCoCrNi_{2-x}$, (f) $Ni_{32}Co_{30}Cr_{10}Fe_{10}Al_{18}$[25, 45-49]

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

扫描速度导致较低的冷却速度，因此打印产品的晶粒尺寸较大，强度更低，表面粗糙度高，不利于精密成形，但优势在于大型件的生产以及可以原位合金化避免昂贵的预合金粉末的使用[50]。

因为其独特的加工环境，DED 可以实现成分梯度材料的制备，为探索材料成分与功能之间的关系提供了一种有效的研究手段。Sistla 等[49]探究了 AlFeCoCrNi 体系中铝与镍的比例，观察固溶体从体心立方结构向面心立方结构的转变，优化 Al/Ni 比值以获得更好的力学性能。Joseph 等[46,50]探究织构形成的同时研究了 Al 含量对 $Al_xCoCrFeNi$ 相转变和力学性能的影响。Borkar 等[51]研究 Co 和 Cr 的比例对 $AlCo_xCr_{1-x}FeNi$ 高熵合金磁性能的影响，如图 4a 所示。Lu 等[52]的结果不但解释了 Al 含量的梯度变化对组织性能的影响还说明了强化机制的变化。

另一方面，DED 技术的独特优势更在于其可用于复合材料的制备[53]。Cai 等[54]通过激光直接成形得到的 FeCoCrNi(FCC)+FeCoCrNiAl(BCC)复合材料具有优良的延展性和强度，以及优异的抗裂性能，如图 4c 所示。Gwalani 等[55]采用激光工程净成形技术制备了成分梯度 $Al_xCoCrFeNi(x=0.3\sim0.7)$高熵合金复合材料，得到 FCC 相的 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 区和 FCC+BCC 相的 $Al_{0.7}CoCrFeNi$ 区，讨论了中间成分过渡区的显微组织特征，实现了可变强度和延展性/韧性材料的生产，如图 4b 所示。

电弧增材制造(wire arc additive manufacture, WAAM)技术属于一种特殊的 DED 技术，是通过电弧将丝材加热熔化再逐层堆积成形的方法。相较于其他以金属粉末为原料的增材方式，WAAM 具有沉积效率高、材料利用率高、制造零件尺寸大、设备成本低等优点[56]。但由于线材生产需要将原金属熔炼后拉丝，不但成本高而且耗时长，对于高强塑性低的高熵合金这种弊端更加突出。为解决这个问题，Shen 等[57]首次用复合丝材(composite cored wire, CCW)成功实现 AlCoCrFeNi 高熵合金电弧增材制造，并通过改变喷嘴的行进速度来控制高熵合金的微观结构。适当地改变行进速度，可以减少热量输入并获得更快的冷却速率，细化晶粒，从而改善机械性能，CCW-AAM 示意图如图 5a 所示，其中复合丝材如图 5b 所示。在 CCW-AAM 技术的基础上，Yao 等[58]又提出 CCW+Al 焊丝 -AAM 的方法解决 Al 焊丝质软且熔点低的问题，如图 5c 所示。Osintsev 等[59]也用相似的方法制备了 $Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1}$ 高熵合金，发现在 WAAM 制备 AlCoCrFeNi 中的脆性断裂是源于合金组织中元素偏析和晶界处的脆性第二相[60-61]，并提出通过电子束表面改性来改善。除了以金属丝为原料，Zhang 等[62]利用等离子电弧定向沉积 $CoCrFeNiX_{0.4}$(X=Al, Nb, Ta)粉末，如图 5d 所示。Lu 等[52]按照图 5e 将金属丝–电弧沉积工艺与粉末床相结合，原位制备了 Al 浓度沿建筑方向变化的功

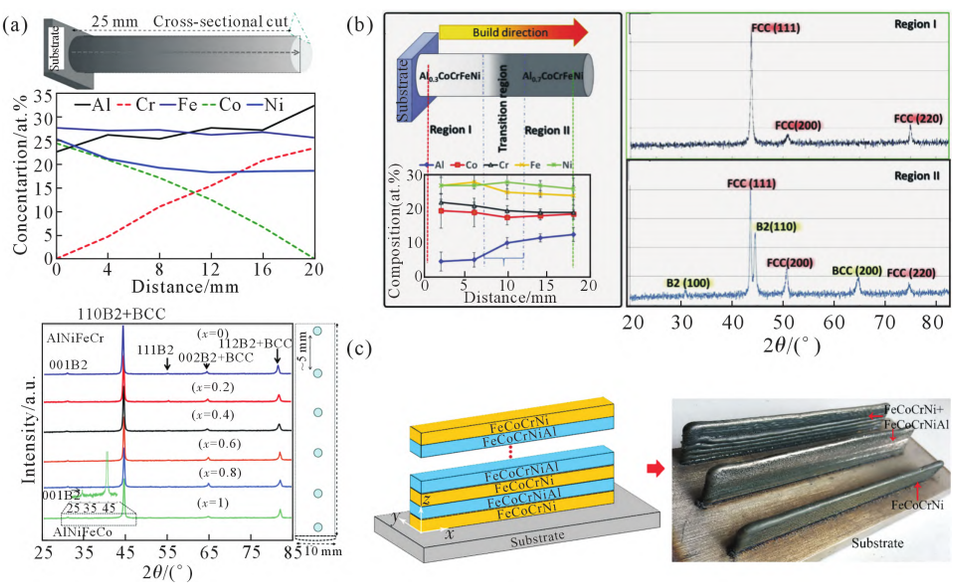


图 4 DED 研究成分梯度及复合材料：(a) 激光沉积成形 $AlCo_xCr_{1-x}FeNi$ 梯度合金的组分梯度 EDS 和 XRD 图谱，(b) 激光沉积成形 $Al_xCoCrFeNi$ 层状材料的组分分布和 XRD 谱图，(c) FeCoCrNi+FeCoCrNiAl 高熵合金层状复合材料示意图和图像[51,54-55]

Fig.4 Research on compositional gradients and composite materials via DED: (a) composition gradient in the as-deposited $AlCo_xCr_{1-x}FeNi$ graded alloy, based on SEM-EDS measurements and XRD patterns, (b) composition profile and XRD patterns in the as deposited $Al_xCoCrFeNi$ graded laminate, (c) schematic diagram and images of the FeCoCrNi+FeCoCrNiAl-laminated HEAs arrangement[51,54-55]

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

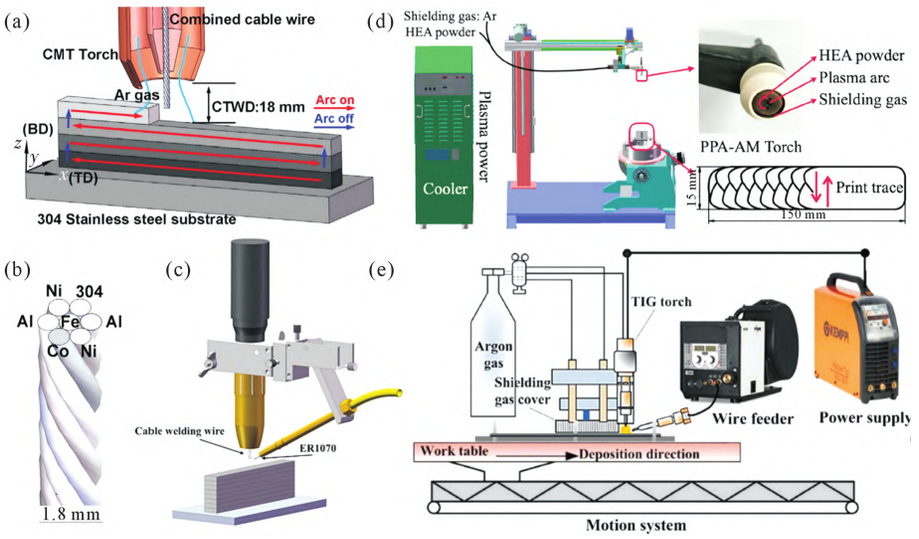


图 5 不同 WAAM 工艺示意图：(a) 高熵合金增材制造 CCW-AAM 技术示意图，(b) 复合丝材的 3D 模型，(c) 双焊丝系统，(d) 粉末等离子电弧增材制造(powder plasma arc additive manufacturing, PPA-AM)工艺的粉末送料系统和等离子源示意图，(e) 混合粉末床直接能量沉积(powder bed wire direct energy deposition, PB-WDED)装置示意图[52,57-58,62]

Fig.5 Schematic diagrams of different WAAM processes: (a) schematic of the CCW-AAM technique used to create HEAs, (b) 3D model of CCW, (c) dual welding wire system, (d) PPA-AM process set-up showing a powder feeder system and plasma torch, (e) schematic illustration of the hybrid powder bed-wire direct energy deposition (PB-WDED) setup[52,57-58,62]

能梯度 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金。

2 增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金组织性能研究

FeCoNiAl 系高熵合金随着 Al 含量变化呈现出 FCC、BCC 或 FCC 和 BCC 的双相结构，然而增材制造快速冷却速度引起的非平衡凝固往往会导致打印态与铸态的相组成和微观组织完全不同[24,63]。目前被用于预测 FeCoNiAl 系高熵合金相组成的当价电子浓度[9]判定，以及基于平衡凝固的临界最大 Al 含量[64]标准并不适用于增材制造过程。因此，系统讨论不同合金成分在不同打印工艺下呈现出的相组成、位错及晶粒形貌变化规律，有助于研究 FeCoNiAl 系高熵合金的力学性能、耐腐蚀性能、磁性能，对后续研究合金成分设计、打印工艺的选择等具有指导意义。

2.1 微观组织与力学性能研究

由于独特的成形过程，增材制造零件的力学性能普遍优于传统工艺制备的零件。图 6 为部分增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金与铸态力学性能对比[23,39,42,57,65-66]。除快速凝固引入的细小晶粒外，研究发现由熔池热循环约束引入的热变形会在打印样品中产生大量位错结构[67]，对合金的强化和硬化起到关键作用。通常，增材制造的显微组织由非常细小的凝固胞状或柱状晶粒组成，当受热流影响发生外延生长则导致各性能的各向异性，因此常采用旋转一定角度的扫描策略，使晶粒不断改变生长方向，避免强织构的形成[68]。因此微观组织结构是影响增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金力学性能的关键因素。

增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金的相组成一般与粉末成分一致，但也有例外[39]，研究发现与 BCC 稳定元素 -Al 的含量以及增材过程有关。Kuczyk 等[45]将相图计算与激光直接成形结合起来，探究 x=0.2~1.5 (5%~30%Al，原子分数) 的 $Al_xCoCrFeNi$ 合金，随着 Al 含量的增加，可以观察到由固溶型 FCC 相向多相 BCC 相转变，该多相 BCC 相由富 Fe 和 Cr 的固溶

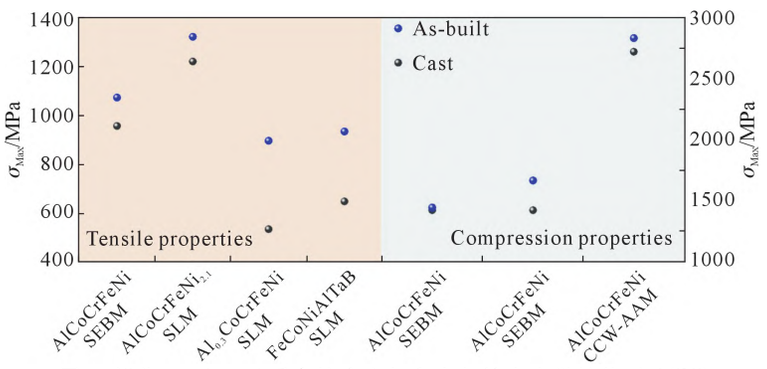


图 6 部分 FeNiCoAl 系高熵合金打印态与铸态力学性能对比[65-66]

Fig.6 Comparison of the mechanical properties of several FeNiCoAl-based high-entropy alloys in the print and cast states[65-66]

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

型BCC 相和有序的富 Al 和 Ni 的 B2 相组成，因为非平衡状态凝固实验结果与相图计算并不一致。Gwalani 等[55]在 $Al_{0.3}$CoCrFeNi-$Al_{0.7}$CoCrFeNi 复合材料中也观察到单相 FCC 相向双相结构的转变。

Al 含量不但会影响相组成，还会改变晶粒形貌。Joseph 等[46]发现 Al_xCoCrFeNi 的 x=0.3、0.6、0.8 时，发生晶体结构从 FCC→FCC+BCC→BCC 的转变过程，由于 FCC-BCC 相界处的散射效应[69]，Al_x-CoCrFeNi 在单相区域的导热系数高于两相微观结构，热导率的降低使 $Al_{0.3}$ 和 $Al_{0.85}$ 合金产生柱状晶粒，而 $Al_{0.6}$ 合金产生枝晶或等轴晶粒，如图 7a 所示。另外，在激光沉积成形近共晶 Al_xCoCrFeNi$_{2.1}$ 高熵合金中观察到随着 Al 浓度的增加，如图 7c 所示，合金组织由枝晶向片层转变[50]。Lu 等[52]系统研究了直接激光成形 Al_xCoCrFeNi 中在 FCC→BCC 过渡区，柱状晶体尺寸从毫米级跨越到微米级，随着 Al 含量不断增加，内部的 BCC 枝晶由分散生长到网状结构，最终形成 BCC 柱状晶粒。从图 7b 可见，枝晶核区为微米级 FCC 基体，枝晶间区是 BCC 结构，BCC 相可以分成富 NiAl 的有序 B2 相、点状富 Fe-Cr 无序 A2 相和棒状有序 Cr_3Fe 金属间相。A2 还是 B2 成为基体，在很大程度上取决于局部 Al 含量，Al 含量较高时，B2 会成为基体；反之，A2 会成为基体。Sistla 等[49]认为相结构的组成不仅和 Al 含量有关，还与 FCC 稳定元素 Ni 有关，随着 Al/Ni 比的减小，晶格参数从 0.288 nm 增加到 0.357 nm，微观结构发生枝晶→等轴→柱状转变。Hou 等[37]采用 SLM 成形加入了 Al-Ti 的 $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ 亚稳高熵合金，随着 Al-Ti 添加量的增加，合金的晶粒尺寸逐渐减小，基体中析出的 TiAl 金属间化合物和纳米级 $L1_2$ 相，同时提高了强度和塑性。

增材制造原位热处理过程也会对相组成造成影响，在图 8a 中，Fujieda 等[39]发现 SEBM 的热积累使得 AlCoCrFeNi 高熵合金在顶部表现出更多的 FCC 析出相，并通过相图计算出相转变的过程[42]，计算结果如图 8b 所示。Wang 等[41]在不同激光能量输入的 SLM 成形 AlCoCrCuFeNi 中发现，随着 VED 的变化 FCC/BCC 的比例也会发生快速凝固，且使BCC 的形成被抑制，如图 8c 所示，CCW-AAM 生产的 Al-Co-Cr-Fe-Ni 非等原子高熵合金由于CCW-AAM 工

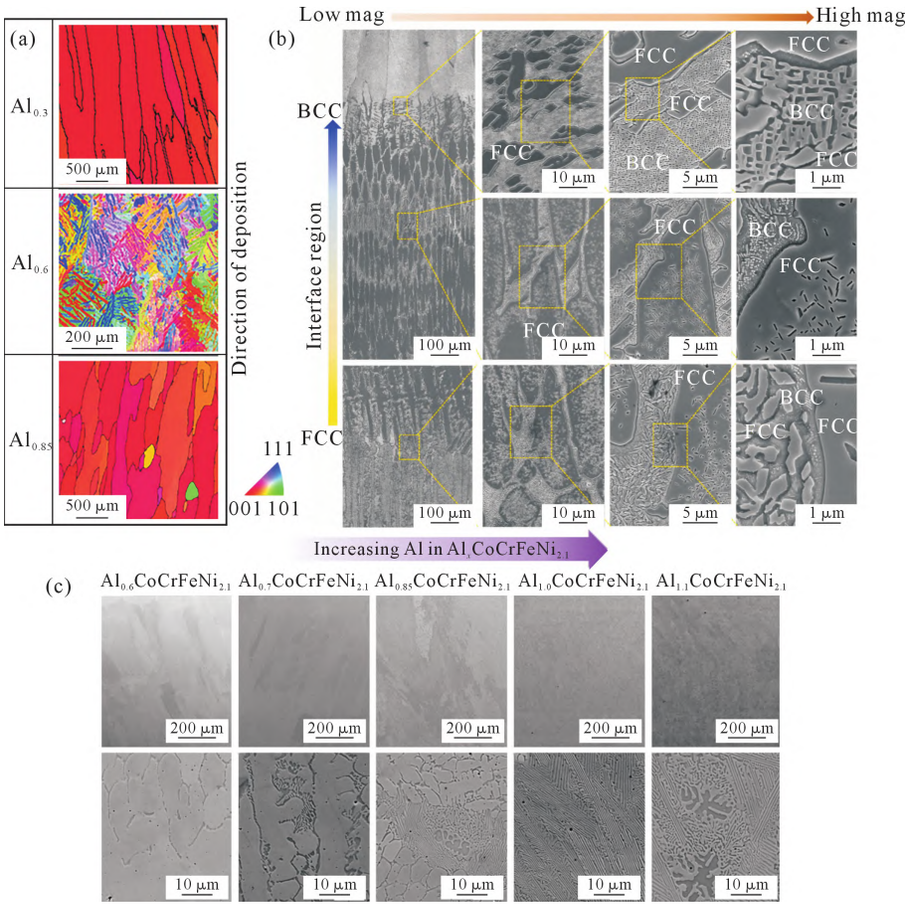


图 7 Al 含量对晶粒形貌的影响：(a) 直接激光沉积成形 Al_xCoCrFeNi 体系的 EBSD 图，(b) Al_xCoCrFeNi 高熵合金不同放大倍数下枝晶 SEM 图像，(c) 沉积态 Al_xCoCrFeNi$_{2.1}$ 合金的 SEM 显微图像[46, 50, 52]

Fig.7 Effect of the Al content on the grain morphology: (a) EBSD map of the deposited Al_xCoCrFeNi system by direct laser sintering, (b) SEM images at different magnifications of the interface region showing the dendritic morphology of the Al_xCoCrFeNi HEAs, (c) SEM images of the as-deposited Al_xCoCrFeNi$_{2.1}$ alloys[46, 50, 52]

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

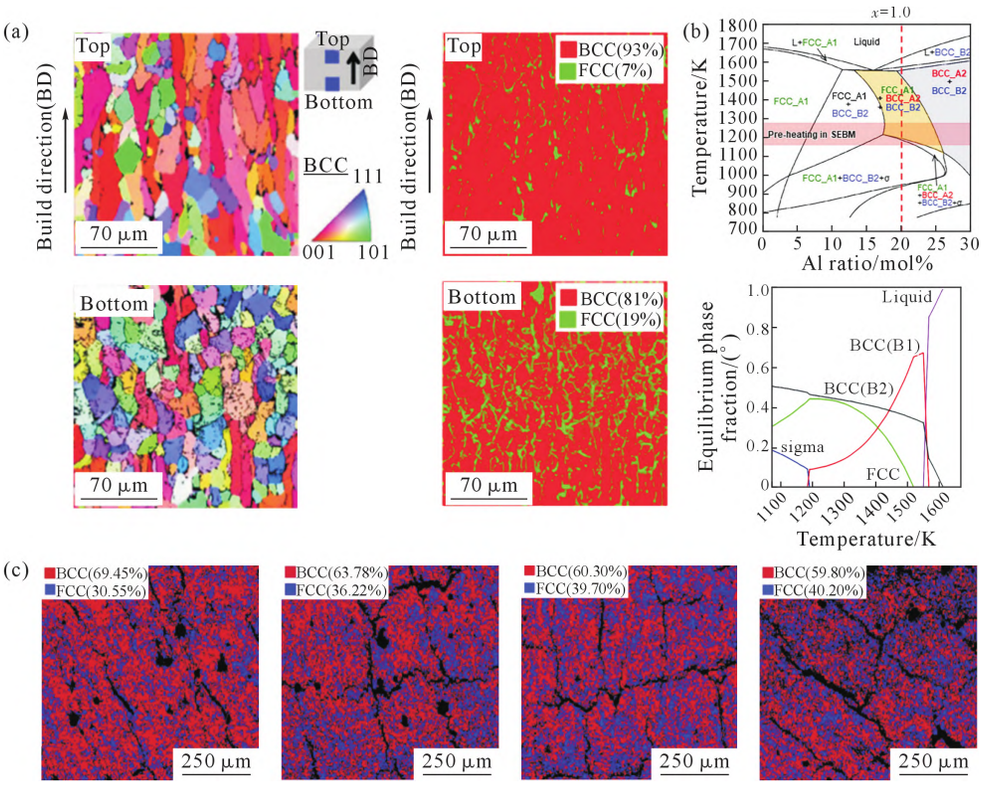


图 8　打印原位热处理对相组成的影响：(a) SEBM 制备 AlCoCrFeNi 试样的顶部和底部的 IPF 图和相图，(b) 等原子 AlCoCrFeNi 高熵合金在升温过程相变化及 $Al_xCrCoFeNi$ 相图计算结果，(c) AlCoCrCuFeNiTi 高熵合金的不同能量输入的相分布[39,41-42]

Fig.8　Effect of in situ heat treatment during printing on phase composition: (a) inverse pole figure (IPF) maps and phase maps of the top part (last built part) and the bottom part (early-built part) of the SEBM AlCoCrFeNi, (b) phase fraction change in the elevated temperature range of the equiatomic AlCoCrFeNi HEAs and phase diagram of the $Al_xCrCoFeNi$, (c) phase distribution of different VEDs of the AlCoCrCuFeNiTi HEAs[39,41-42]

艺中的飞溅引起 Al 损失会降低其 BCC 相的含量[57]。

因为 FCC 结构滑移系多、容易开动，且滑移面密排程度高，FCC 的 FeCoNiAl 系高熵合金往往表现出优良的塑性。Sarswat 等[70]利用 SLM 制备含稀土元素的 FCC 单相 AlCoFeNiSmTiVZr 高熵合金，表现出良好的机械和腐蚀性能。为进一步提高强度，增加 Al 含量，组织向 FCC+BCC 的两相结构转变，合金的强度和硬化率越高，塑性越低。BCC 相取代了 FCC 相在材料中的基体作用，但不同 BCC 相(无序 A2 相、有序 B2 相和有序 Cr_3Fe 金属间化合物)之间的非共格界面明显失配和低位错间距甚至会加剧加工硬化。量化 Al 含量对拉伸屈服强度强化影响，各因素对应程度不同：析出强化为主，次为固溶硬化和位错强化，对晶界强化影响不大[52]。同时，FCC+BCC 的结构往往在塑性变形过程中会因为弹性模量不同在两相交界处形成裂纹源[39]，因此高铝含量合金易脆，抗裂性差[50]。表 1 为部分增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金的组织与力学性能[23,33,36-37,39,42,52,57,65,68,71-77]。

增材制造试样会因为微观组织的不均匀性和缺陷分布引起力学性能的各向异性，其中晶粒外延生长形成的织构往往通过不同面上 XRD 最强峰差异和 EBSD 结果反应出来[35,40,66]。Fujieda 等[39]在 SEBM 制备的 AlCoCrFeNi 合金中观察到平行打印方向试样压缩性能优于垂直打印方向试样，这是由于晶粒表现出明显的外延生长，柱状晶使垂直于打印方向上的晶界更密集，由于 FCC 相和 BCC 基体相间对变形的弹性应变不同以及微裂纹的存在，晶界处更容易萌生裂纹。Wang 等[41]发现 SLM 成形 AlCoCrCuFeNi 合金 *XY* 平面显微硬度值最高为 710.4 HV，高于 *XZ* 平面。Liu 等[33]将 SLM 制备的$(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$ 拉伸各向异性归因于图 9a~c 中的熔池、织构和亚结构，并进行了单边切口梁测试，垂直于打印方向的试样同样表现出与拉伸试验结果一致的断裂韧性，熔池边界引起的裂纹萌生/扩展使垂直打印方向的试样塑性优于平行于打印方向，相同的结论在 Sun 等[23]的研究中也有报道。Joseph 等[78]在直接激光沉积的FCC 结构的 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 中观察到明显的拉压不对称性，且组织中存在<001>织构，以及 Σ3 孪晶在压缩和拉伸激活状态不同。力学各向异性也有可能由相分布的不均匀造成，Vikram 等[24]在直接激光成形的 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 高熵合金中发现，FCC 相主要沿构建面(*X*)分布，BCC 相主要沿构建方向(*Z*)分布，进而引起高温压缩屈服的各向异性(图 9d)。

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

表 1 部分增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金的组织与力学性能

Tab.1 Microstructure and mechanical properties of FeCoNiAl high-entropy alloys fabricated by additive manufacturing

Alloytype	Process	Lattice	Compressive			Tensile			Hardness	Ref.
			$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_{max}/MPa	ε_f/%	$\sigma_{0.2}$/MPa	σ_{max}/MPa	ε_f/%	(HV)	
AlCoCrFeNi	SEBM	BCC+FCC	944.0	1 447.0	14.5	-	-	-	-	[39]
AlCoCrFeNi	SEBM	BCC+FCC	-	-	-	769	1 073.5	1.2	-	[42]
AlCoCuFeNi	SLM	BCC+FCC	1342	1471	0.9	-	-	-	541	[71]
$Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$	SLM	FCC	-	-	-	781	1 042	20.6	-	[72]
$Al_{0.3}CoCrFeNi$	LMD	BCC+FCC	-	-	-	476.9	501.8	0.6	208.8	[73]
$Al_{0.3}CoCrFeNiCu$	SLM	FCC	-	-	-	-	419	-	255	[36]
$Al_{0.3}CoCrFeNi$	SLM	-	-	-	-	730	896	20	-	[68]
AlCoCrFeNi	CCW-AAM	BCC+FCC	816	2835	41.8	-	-	-	-	[57]
AlCoCrFeNi	CCW-AAM	BCC+FCC	-	-	-	654.3	975.5	3.1	-	[74]
$(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$	As-built	FCC	-	-	-	710	1 055	29	-	[75]
$(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$	$SLM_{\perp BD}$	FCC+$L2_1$	-	-	-	718	1 090	30	-	[33]
	$SLM_{//BD}$					729	1 080	13		
$AlCoCrFeNi_{2.1}$	SLM	BCC+FCC	-	-	-	982.1	1 322.8	12.3	-	[65]
AlCrFeNiV	LPBF	FCC+$L1_2$	-	-	-	619	810.9	35.3	-	[76]
$(CrMnFeCoNi)_{96}(TiAl)_4+Cr_3C_2$	SLM	-	-	-	-	633.1	807.2	18.5	-	[77]
		-	-	-	-	594.5	787.4	19.1	-	
$Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}+Al_{0.7}Ti_{0.6}$	SLM	FCC+HCP	-	-	-	342.6	813.2	27	-	[37]
$Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}+Al_{1.3}Ti_{1.1}$			-	-	-	543.5	854.2	31.8	-	
$Al_{0.76}CoCrFeNi$	DED	BCC+FCC	-	-	-	1 080	715	11.3	-	[52]
FeCoNiAlTaB	SLM	FCC	-	-	-	704	934	23.3	-	[23]

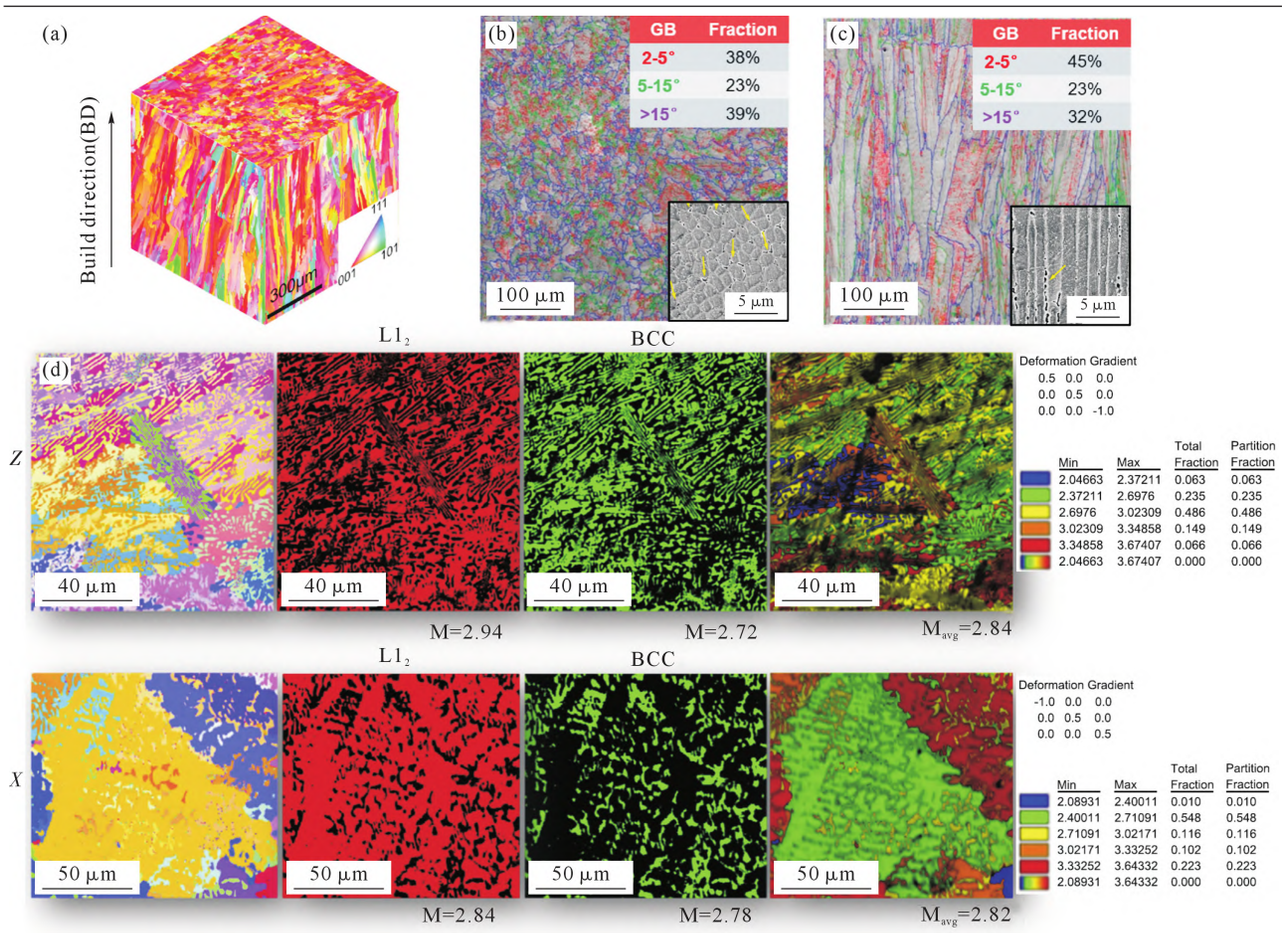


图 9 组织形貌的各向异性：(a~c) SLM 制备$(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$高熵合金的 EBSD 结果，(d) 沿构建方向(*Z*)和垂直方向(*X*)的$AlCoCrFeNi_{2.1}$高熵合金初始微观结构的 EBSD 结果[24, 33]

Fig.9 Anisotropy in the microstructure: (a~c) EBSD result of the SLMed $(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$ HEAs, (d) EBSD results of the initial microstructure of the $AlCoCrFeNi_{2.1}$ HEAs along (*Z*) and across (*X*) the build[24, 33]

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

2.2 磁性能的研究

Fe-Co-Ni 基合金作为典型的软磁合金，具有高饱和磁化强度、低矫顽力、高磁导率等特点，广泛应用于传感器，变压器、感应装置、电机等装置。目前，人们主要通过电弧熔炼法、粉末冶金法等方法制备软磁材料，然而这类方法制备的合金存在大量缩孔和成分偏析严重等问题使其难以满足力学需求。与之相对应，增材制造技术可以更加灵活的控制样品的形状和磁性能，但目前相关的研究并不多[79]。

增材制造技术为软磁材料功能磁性的研究提供了途径。Borkar 等[51]和 Chaudhary 等[80]利用激光近净成型技术制备出难以用传统技术加工的功能梯度材料 $FeNiAlCo_xC_{1-x}$($0\leqslant x\leqslant 1$)，通过调控成分和微观结构系统，研究性能的变化。所有合金成分均表现为 BCC 和 B2(有序 BCC)相的结合，如图 10a 所示，随着 Cr 含量的增加，BCC 颗粒内的 spinodal 分解更为明显；随着 Co 的加入，磁化强度单调上升，而矫顽力的变化是非单调的。在 $0<x<0.4$ 时，H_c 降低后急剧增加，然后在 $x>0.4$ 后再次下降，在 $x=1$ 时达到低值。同时对于不同成型工艺下的 M_s 和 H_c 的变化趋势不同，这与合金中 BCC 相的含量有关，饱和磁化强度的变化可归因于总磁矩的变化。Larsen 等[81]利用磁力显微镜(magnetic force microscope, MFM)观察激光熔覆成型技术制备 $FeCoNiAl_xMn_x$ ($0.05\leqslant x\leqslant 3.08$)高熵合金，当 $x=0.3$ 时，在图 10b 中可观察到一种小且形状不规则的高 Al 含量的强磁性颗粒，在 $x=0.9$ 和 0.08 的合金中未发现。这种相存在较高的磁能量密度和条状畴结构，大量的纳米氧化铝颗粒固定在畴壁上，增加磁滞回线的矫顽力。

现阶段工业技术的发展对软磁材料的应用提出了新的要求，不但要具备一定的功能性，还要满足高机械载荷条件下对力学性能的要求。Song 等[82]利用激光粉末床熔融技术设计了一种良好磁性–力学综合性能的 $Co_{47.5}Fe_{28.5}Ni_{19}Si_{3.4}Al_{1.6}$ 高熵合金，如图 10c 所示。合金组织中高密度位错和富 Al 析出相形成的独特位错－析出框架是优异力学性能的主要原因，而良好的磁性能归因于高浓度的铁磁性元素和均匀的成分分布。

因此，增材制造技术与 FeCoNiAl- 软磁材料的结合有利于制定生产具有目标磁性能的高熵合金策略，为高性能软磁材料的设计提供了新的思路，适合大规模工业应用。

2.3 缺陷及其形成机理

增材制造零件可能存在一些微尺度的缺陷，如孔隙、微裂纹和夹杂物，这些缺陷在塑性变形过程中可作为裂纹起裂部位，影响力学性能。最典型的就是孔洞和热裂纹[83-84]，其形成与打印工艺与合金成分的选择有很大关系。能量输入低导致粉末颗粒不完全熔化而产生的未熔缺陷，不规则孔洞内部可以看到未完全融化的球状粉末[85]。随着激光功率的增大、扫描速度以及间距的减小导致能量输入增大，重熔面积增加，相邻层具有良好的粘附性，未熔缺陷减少。

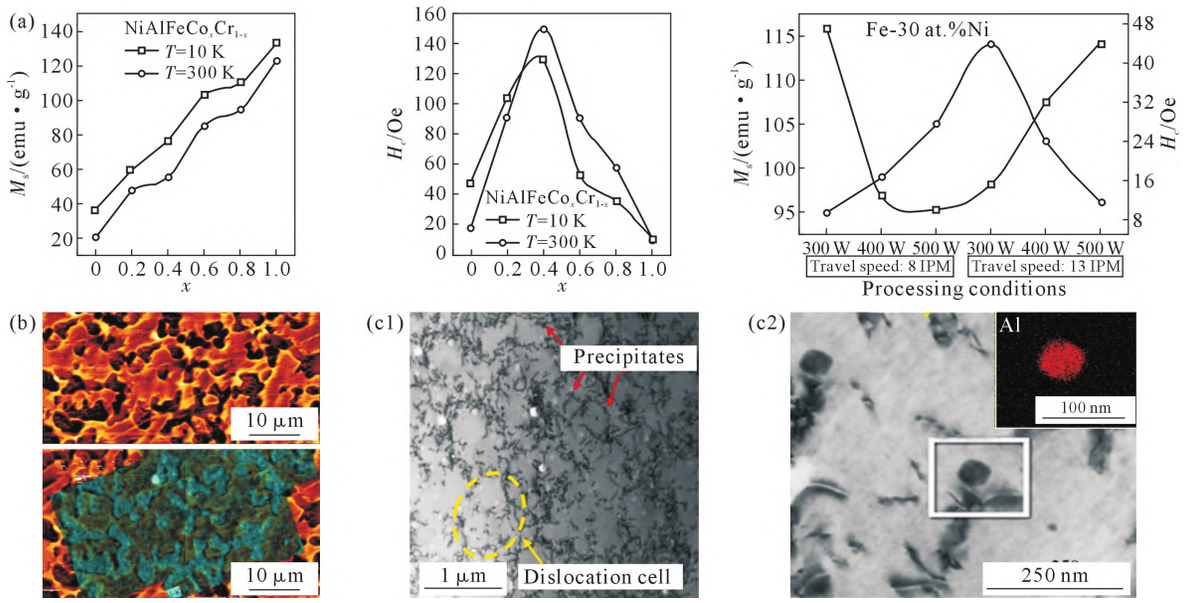


图 10 FeCoNiAl-HEAs 磁性能研究：(a) $FeNiAlCo_xCr_{1-x}$ 高熵合金的饱和磁化强度和矫顽力随钴浓度(x=0~1)和加工条件(10 和 300 K)的变化，(b)MFM 磁图和 Al 元素的分布覆盖图，(c1~c2) $Co_{47.5}Fe_{28.5}Ni_{19}Si_{3.4}Al_{1.6}$ HEAs 的透射电镜明场图像[80-82]

Fig.10 Study of magnetic properties of FeCoNiAl-HEAs: (a) saturation magnetization and coercivity as a function of cobalt concentration (x=0 to 1) and processing conditions at 10 and 300 K in $FeNiAlCo_xCr_{1-x}$ HEAs, (b) MFM magnetic map and elemental map of Al, (c)TEM bright field images of the $Co_{47.5}Fe_{28.5}Ni_{19}Si_{3.4}Al_{1.6}$ HEAs[80-82]

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

然而能量输入密度过高时，孔洞的产生的机理可以主要概括为锁孔诱导、原料粉末形成的孔隙，以及激光熔化过程中挥发性物质蒸发或因微小被困气体膨胀形成的沿熔化边界形成的孔隙[86]，图 11a 中分别是规则与不规则孔洞。Wang 等[41]在 SLM 制备的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金中观察到了两种不同的孔洞缺陷，一类是由于气雾化粉末自身孔隙(图 11b)以及低沸点的 Al 元素挥发造成的球形孔隙，另一类是枝晶臂间补缩不足形成的不规则孔洞。在 SLM制备 AlCoCrFeNi$_{2.1}$ 共晶高熵合金中也观察到相似的现象[31]，图 11c 展示了缺陷随激光能量输入的变化。

一般认为，热裂纹是半固态糊状区因机械应变和凝固收缩引起的拉应力超过临界值而引发的裂纹扩展，影响因素一般包括热力学条件和材料固有性能。温度梯度和冷却速度是重要的热力学条件，对于材料自身，热膨胀系数、液体黏度和金属间化合物形成热力学和动力学都会产生影响[87]。热裂纹的表面大多是光滑的，因在凝固的最后阶段存在液膜而近似于枝晶形态，则随着 Al 含量的增加裂纹的形貌和密度也发生变化，如图 12a1~a4 所示[29]。工艺参数的选择与热裂纹的产生有直接关系，Luo 等[38]认为在高扫描速度下，粉末的不完全熔化可能导致相邻两层之间的冶金结合不良，从而促进微裂纹的形成。而在低扫描速度下，观察到大量沿打印方向的竖直裂纹，这是因为一旦粉末完全熔化，热收缩迅速发生，当收缩累积的热应力超过合金的固有塑性时，裂纹沿晶界萌生扩展，形成垂直微裂纹。除此以外，热裂纹的形成还依赖于合金的可焊性[88-89]。Wang 等[41]认为 AlCoCrCuFeNi 的高裂纹敏感性是由于高角度晶界、含 Cu 低熔点共晶化合物以及BCC 相与 FCC 相强度差异导致的。其中，高角度晶界 (high-angle grain boundary, HAGB) 更容易发生热撕裂的原因 Wang 等[90]的研究中有所讨论，即相邻枝晶之间的桥接起始温度较低，延长了液膜的存在时间，导致 HAGB 的承载能力明显低于其他固体区域，并在固定的拉伸残余应力下发生断裂。Karlsson等[91]对比铸造和 SLM 制备的 AlCoCrFeNi 高熵合金的三维原子探针 (atom probe tomography, APT)结果(图 12c)，推测裂纹的形成是由热应力和偏析驱动的 FeCr 相 spinodal 分解引起的 Cr 偏析导致。针对抑制热裂纹的产生，Sun 等[29]基于 AlxCoCrFeNi 高熵合金提出一种利用晶界偏析控制凝固结束时液态或半固态膜性能的方法，如 12b 所示。当 x=0.5 时，会由于 Al 偏析在枝晶间形成 BCC/B2 相，固化的 B2 相防止连续液膜的形成，有利于枝晶的桥接，且 B2/BCC 颗粒可以有效吸收应力，降低整体拉伸残余含量，甚至可以将残余应变从拉伸状态转换为压缩状态。除调整合金成分组成外，还可以通过添加适当的颗粒，以减小合金的凝固区间及凝固开裂指数，减少金属元素在胞界晶界的偏聚。Wang 等[77]向(CrMnFeCoNi)$_{96}$(TiAl)$_4$ 合金中添加了 2.5%Cr_3C_2(原子百分数)颗粒，试验结果表明，添加该颗粒后可以提高固相线温度，减小凝固区间，降低凝固末期的凝固开裂指数(solidification cracking index, SCI)；另外连续偏聚在晶界和胞界的 Ti 被转化为离散的 TiC 颗粒(图 12d3)。TiC 颗粒的作用不仅降低了这些区域的凝固区间及 SCI 值(图 12d4)，也有助于凝固末期相邻晶粒的搭接，从图 12d1~d2 可明显看出加入 Cr_3C_2 前后裂纹的减少。

综上所述，增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金的打印缺陷很难完全避免[91]，并且对样品的力学性能影响很大，甚至引起强度的各向异性。在讨论过形成机制后，可以从选择合适工艺和调整合金成分两个角度来降低缺陷产生的可能性，例如预热基板以减少热应力，改变打印工艺使其与合金凝固区间相匹配。另一方面，也可利用后处理过程消除打印过程中的打印缺陷。

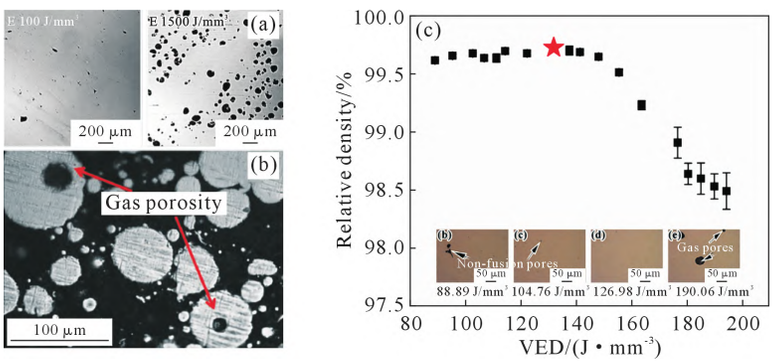


图 11 增材过程产生的气孔缺陷：(a) 不同输入能量下的不同孔隙度，(b) 粉末中存在的原始气孔缺陷，(c) 激光能量密度对选区激光融化 AlCoCrFeNi$_{2.1}$ 样品相对密度的影响[31, 41, 85]

Fig.11 Pore defects generated during the additive manufacturing process: (a) different porosities with different input energies, (b) gas porosity defects in the original powder, (c) effect of the laser energy density on the relative density of the SLMed AlCoCrFeNi$_{2.1}$ sample[31, 41, 85]

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

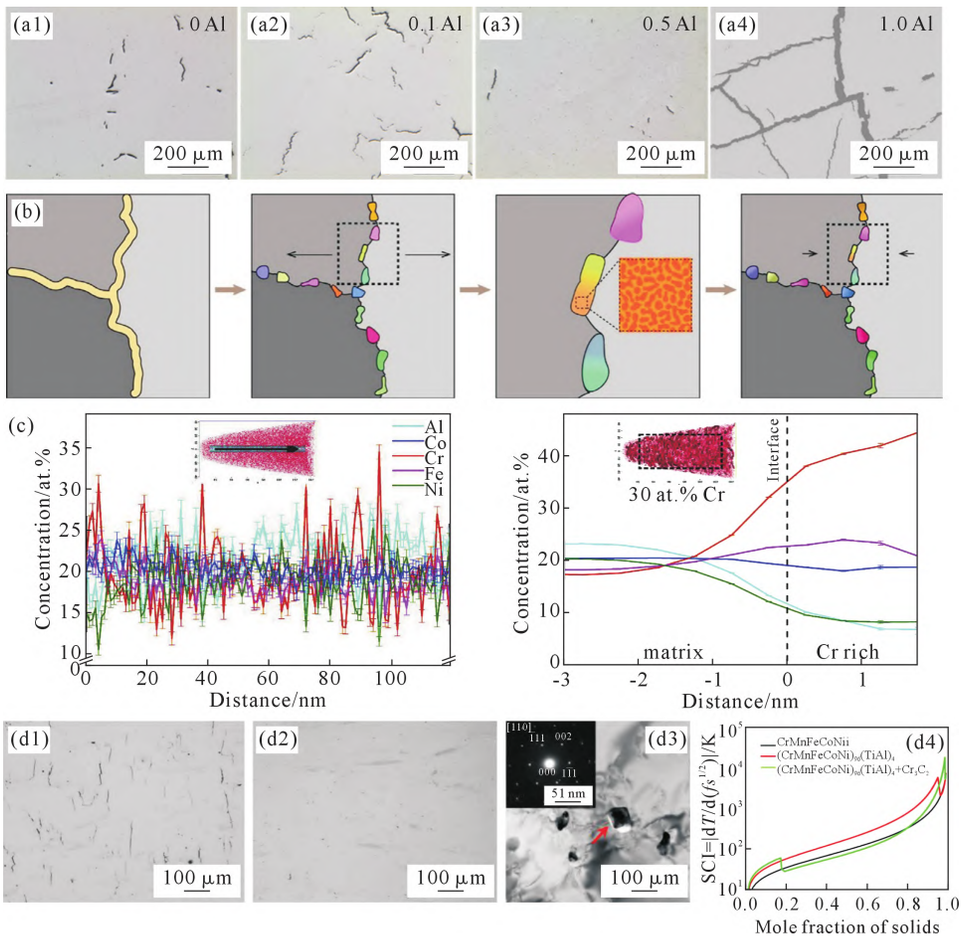


图 12 增材过程中热裂纹的产生因素：(a1~a4) 选区激光熔化制备 $Al_xCoCrFeNi$ 的光镜图，(b) 消除 $Al_{0.5}CoCrFeNi$ 试样残余应力原理图，(c) 打印态 AlCoCrFeNi 合金的 APT 结果，(d1~d2) $(CrMnFeCoNi)_{96}(TiAl)_4$ 和 $(CrMnFeCoNi)_{96}(TiAl)_4$+2.5%$Cr_3C_2$(原子分数)合金样品的缺陷分布光镜图，(d3) TiC 的 TEM 显微图和选择区域衍射图，(d4) $(CrMnFeCoNi)_{96}(TiAl)_4$ 合金在固体组分范围的 SCI 值[29,77,91]

Fig.12 Causes of thermal cracks during printing: (a1~a4) representative optical images of SLM-built $Al_xCoCrFeNi$, (b) schematic of residual stress minimization for the $Al_{0.5}CoCrFeNi$ sample, (c) APT analysis of the as-printed AlCoCrFeNi alloy, (d1-d2) OM images showing the distribution of defects in the as-printed $(CrMnFeCoNi)_{96}(TiAl)_4$ and $(CrMnFeCoNi)_{96}(TiAl)_4$+2.5%$Cr_3C_2$(atomic percent) alloy samples, (d3) TEM micrographs and selected area diffraction patterns (SADPs) of TiC, (d4) SCI values of the $(CrMnFeCoNi)_{96}$-$(TiAl)_4$ alloy over the full range of solid fractions[29,77,91]

3 增材制造 FeCoNiAl 系高熵合金后处理工艺

众所周知，后处理工艺常被用于消除铸造缺陷和优化铸态 HEAs 的组织和性能[92-93]，与铸件类似，增材制造零件也存在微观元素偏析、气孔缺陷及残余应力等问题。因此，很多研究采用后处理工艺，例如时效、均质化、热等静压等来修复打印缺陷、消除残余应力，甚至改变微观组织以提高力学性能[94-96]。

热等静压(hot isostatic pressing, HIP)是一种高温致密化过程，零件在高温密闭环境下，以高压气体为介质，受到各向均等静压力以修复空洞和热裂纹等缺陷，并使微观组织均匀化[97]。Joseph 等[98]研究了 HIP 对直接激光成型 $Al_xCoCrFeNi$ (x=0.3, 0.6, 0.85) HEAs 的微观结构和力学性能的影响。如图 13 所示，HIP 工艺可以消除 DLF 加工过程中产生的大直径气孔(>5 um)，伴随微观组织粗化和相变。3 种不同成分的 $Al_xCoCrFeNi$ 在 HIP 后表现出不同的微观组织演变，产生了不同的力学行为响应，具体表现为 FCC-HEAs(x=0.3)的机械性能普遍改善，双相 HEAs (x=0.6)的抗压性能提高。然而，对于 BCC-HEAs(x=0.85)晶界析出物的粗化，在相界和晶界处形成了 σ 相，导致拉伸和压缩脆性断裂，从而影响了合金的力学性能。因此，针对不同的合金成分、缺陷类型和期望的性能，所采用的 HIP 工艺的进行针对性的选择与设计。

增材制造的逐层堆积过程虽然会发生层间热处理，但时间较短很难形成析出相，所以主要的强化机制在于位错强化[99]和细晶强化[66]。对于 FeCoNiAl 系高熵合金，利用适当的热处理制度可以改变组织和性能[15, 63, 71-72, 74-77, 100]。Wang 等[63]研究了直接激光成型 AlCoCrFeNi 合金及在 600、800、1 000 和 1 200 ℃下

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

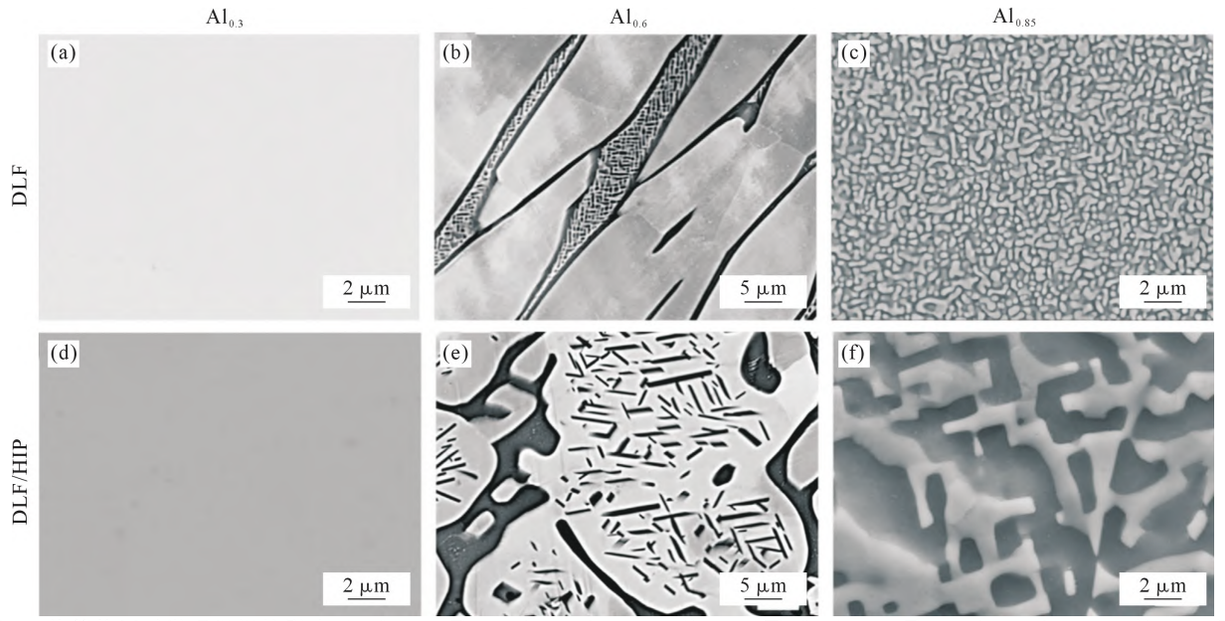


图 13 热等静压对微观组织的影响：(a, d) DLF 及 DLF/HIP $Al_{0.3}$ HEAs 的 SEM 图，(b, e) DLF 及 DLF/HIP $Al_{0.6}$ HEAs 的 SEM 图，(c, f) DLF 及 DLF/HIP $Al_{0.85}$ HEAs 的 SEM 图[98]

Fig.13 Effect of HIP on microstructure: (a, d) SEM images of DLF DLF/HIP $Al_{0.3}$ HEAs, (b, e) SEM images of DLF DLF/HIP $Al_{0.6}$ HEAs, (c, f) SEM images of DLF DLF/HIP $Al_{0.85}$ HEAs[98]

时效 168 h 的微观组织。图 14a1~a10 表明，800 ℃以上，针状和片状的 FCC 相沿晶界析出使抗压屈服强度降低，塑性增强。Zhang 等[71]引入了一种后热处理方法来改变 SLM 加工的 AlCoCuFeNi 高熵合金的相组成，如图 14b1~b4 所示。在 900 和 1 000 ℃热处理后，原本的 BCC 基体内出现针状和近球形的 FCC 相，且随着热处理温度的升高，FCC 相含量增加。同时，热处理后高熵合金的晶粒尺寸略有粗化，由于 BCC 相与 FCC 相的有效结合，合金的压缩性能和塑性得到改善，但硬度略有下降。Lin 等[72]通过 SLM 制备 $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$ 高熵合金在 750 ℃下时效 50 h 得到了复杂的微观结构如图 14d1~d2 所示，不仅包含 $L1_2$ 析出相，还包含纳米氧化物分散体和具有亚晶界的 $L2_1$ 结构颗粒，显著提高了拉伸强度。为探究双相高熵合金在不同热处理温度下的相转变，Shen 等[74]对 WAAM-AlCoCrFeNi 试样进行了 600、800 和 1 000 ℃的热处理，600 ℃热处理后，富 Cr 的 σ 相在 B2 基体中析出，$L1_2$ 相在 FCC 基体中析出，析出强化作用使显微硬度、屈服强度和极限抗拉强度提高，伸长率下降。继续升高温度到 800 ℃，σ 相长大减弱了析出强化效果，FCC 基体中 $L1_2$ 相和棒状 B2 相析出，削弱了固溶强化，显微硬度、屈服强度基本与 WAAM 态相似，但拉伸强度和拉伸伸长率均有提高。等到温度进一步升高到 1 000 ℃，σ 相在 B2 基体中溶解，粗化的棒状 B2 在 FCC 基体中析出，进一步削弱了合金的固溶强化，表现出良好的伸长率，如图 14c1~c4 所示。低温退火也被用于直接激光成形[73]的 Al_{03}CoCrFeNi 高熵合金和SLM 成形的 $Al_{0.3}$CoCrFeNiCu[36]的强化。对于挤压成型烧结后的 AlCoCrFeNi 合金，退火处理可以抑制 σ 相，组织中观察到 B2/BCC 相和 FCC 相，升高温度进一步抑制 FCC 相，有利于形成 B2/BCC 单相结构，提高屈服强度。另外在 1 200 ℃下退火 20 h 后得到厚度小于 5 μm 的氧化层，有利于提高抗氧化性[44]。

有研究表明，引入位错和析出相是改善金属材料断裂强度–塑性平衡的有效方法[101]。利用增材制造过程中发生在熔池内的冷–热循环形成稳定的高密度位错，通过“打印+时效”处理的方式同时引入位错和析出两种强化机制，保障了强度提高的同时避免一定塑性的损失。Wang 等[77]对改良后的$(CrMnFeCoNi)_{96}(TiAl)_4$-$Cr_3C_2$ 合金进行了时效处理，打印形成的纳米胞状结构和高密度位错等都被保留了下来，同时基体还形成了直径在 2~10 nm 且均匀分布的 $L1_2$ 型长程有序畴。Mu 等[100]利用 SLM 技术打印 $Fe_{28.0}Co_{29.5}Ni_{27.5}Al_{8.5}Ti_{6.5}$ 高熵合金后分别在 740、780、820、860、900、940 ℃ 下热处理 4 h，观察图 15 a1~a2 得到具有高密度网格和大量的 $L1_2$ 型有序多组分纳米析出相分布的新合金，这种合金结构在塑性变形过程中减少了晶界处的应力集中，纳米级分层堆垛层错网络和高密度的 Lomer-Cottrell 锁使其具有较高的加工硬化能力和变形稳定性，同时在高均匀伸长率的前提下获得极高的强度。Wu 等[15]针对析出强化后的$(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$ 高熵合金的断裂机理展开讨论，认为在时效过程中发生 $L2_1$ 相和纳米 $L1_2$ 的形成以及位错密度降低，在塑性变形过程中纳米析出相钉扎位错提高了屈服强度，应力集中在 $L2_1$ 相和

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

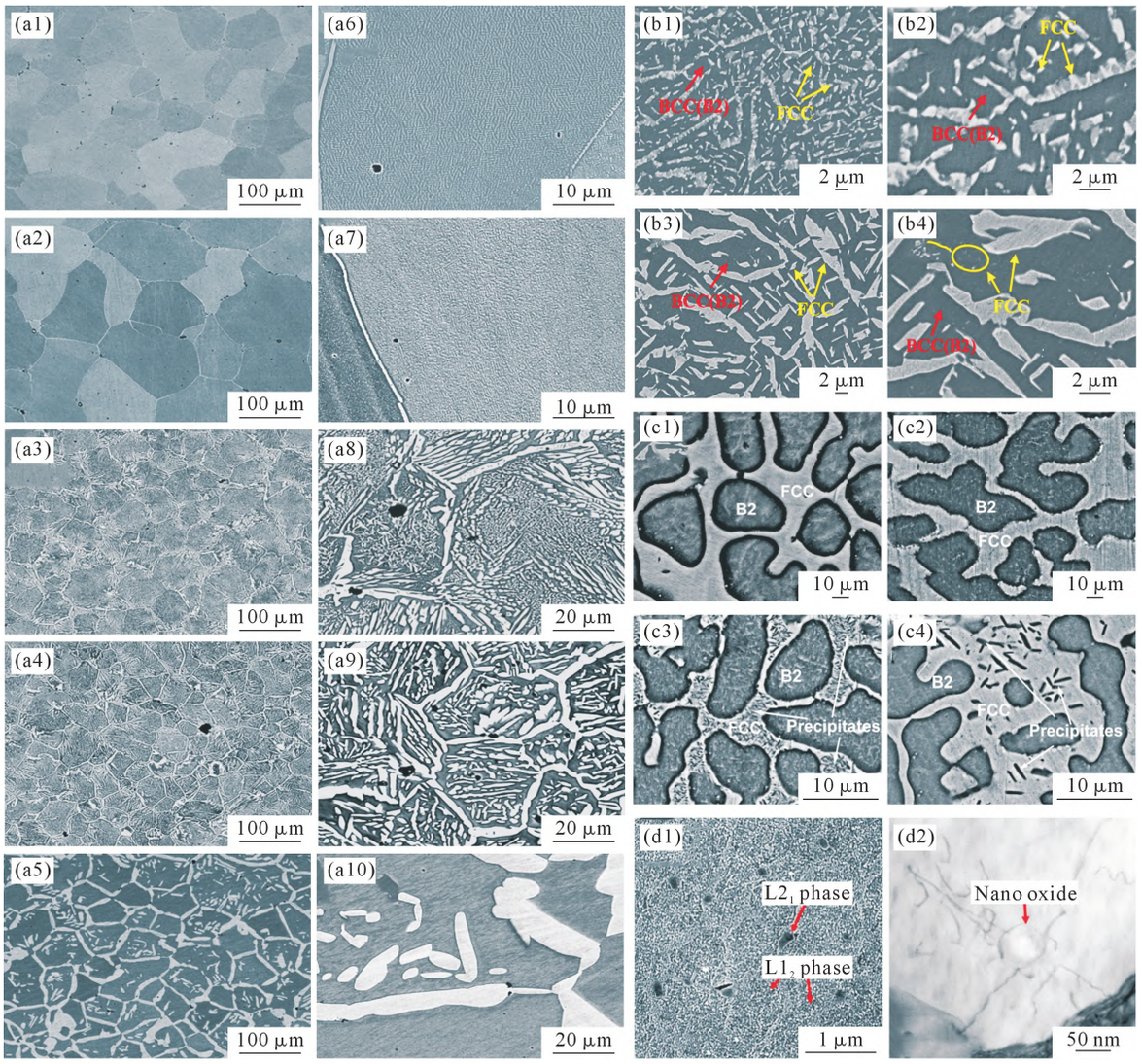


图 14　时效热处理对析出相的影响：(a1~a10) 不同热处理条件下，AlCoCrFeNi 试样垂直构建方向截面的 BSE 图，其中(a1~a5)分别为沉积态及 600、800、1 000 和 1 200 ℃下时效 168 h 的合金，(a6~a10)是(a1~a5)的高倍放大图像，(b1~b4) AlCoCuFeNi 高熵合金经过 900 和 1000 ℃热处理后水平截面的 SEM 图，(c1~c4) 沉积态及不同热处理条件(600、800、1 000 ℃)下 AlCoCrFeNi HEAs 的 SEM 图，(d1) 时效后 $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$ 高熵合金的 SEM 图，(d2) $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$ 高熵合金中氧化物和位错的 TEM 明场图像[63,71-72,74]

Fig.14　The effect of aging heat treatment on precipitates: (a1~a10) BSE images of AlCoCrFeNi specimens obtained at the cross-section perpendicular to the build direction with various heat treatment conditions, showing the as-deposited and aged alloys (600, 800, 1 000 and 1 200 ℃ for 168 h, respectively) in (a1~a5) and the corresponding higher magnification images in (a6~a10), (b1~b4) SEM images of horizontal cross-sections of the samples heat treated at 900 and 1 000 ℃, (c1~c4) SEM images of as-deposited and heat treated (600, 800 and 1 000 ℃) AlCoCrFeNi HEAs, (d1) SEM image showing dispersion of $L1_2$ particles and $L2_1$ phase in aged $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$, (d2) STEM BF image of oxide and dislocations in aged $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$[63,71-72,74]

基体的界面处形成裂纹源，如图 15b1~b4 所示，沿位错胞扩展，最终呈现出韧窝大小与位错胞尺寸有关的断口形貌。因此，相较于直接时效处理，Liu 等[75]在对$(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$ 高熵合金时效前先采用了一步均质化处理，从图 15c1~c3 可知晶粒再结晶，打印过程中产生的偏析被消除并且位错密度降低。这样在进一步时效时可以减少有序 $L2_1$ 相的析出，提高时效高熵合金的塑性变形能力。

除了时效热处理，电子束表面改性也可以有效提高 WAAM-AlCoCrFeNi 高熵合金的强度与塑性[102-103]。经过电子束照射后，合金的相组成没有改变，表面元素均质化消除脆性相，熔融表面层在快速凝固过程中形成了具有亚微米–纳米晶结构的柱状结构。电子束照射导致合金表层显微硬度下降，这可能是由于初始内应力减弱，同时可使材料的强度和塑性得到提高，但对摩擦系数和材料磨损率影响较小。

图 16 总结了部分热处理前后的 FeNiCoAl 系高熵合金力学性能。由此可知，虽然打印态 FeNiCoAl 系高熵合金具有缺陷、枝晶间微观偏析等问题，但在后续的研究中可以采取适当的后处理工艺消除缺陷、释放内应力，改善显微组织和力学性能。

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

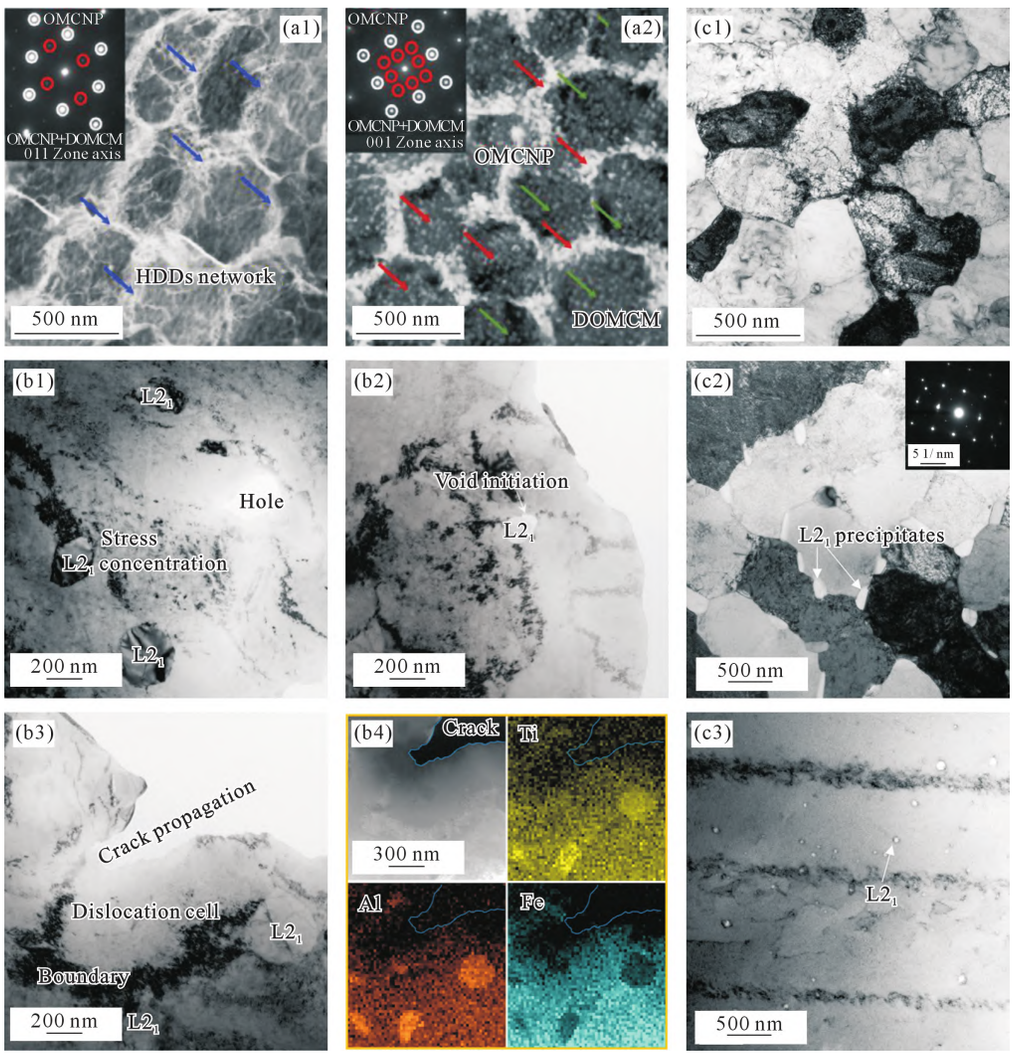


图 15　时效热处理对原始位错的影响：(a1~a2) 打印态 FCNAT780 扫描透射电子显微镜明场图像, (b1~b4) $(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$ 断裂处的 TEM 图像, (c1~c3) 打印态，时效态及均质+时效态$(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$ HEAs 的 TEM 图像[15,75,100]

Fig.15　Effect of aging on the original dislocations: (a1~a2) BF STEM image of 3D-FCNAT780, (b1~b4) TEM image of the fractured surface region of the 780 ℃-2 h $(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$ HEA, (c1~c3) TEM images of the as-built, aged and homogenized+aged $(FeCoNi)_{86}Al_7Ti_7$ HEAs[15,75,100]

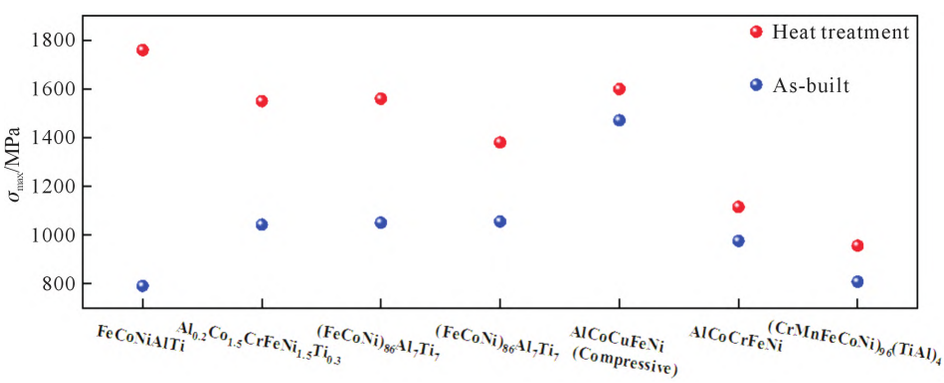


图 16 热处理对部分 FeNiCoAl 系高熵合金力学性能的提升[15,71-72,74-75,77,100]

Fig.16　Improvement in the mechanical properties of several FeNiCoAl-based high-entropy alloys by heat treatment[15,71-72,74-75,77,100]

4　总结与展望

相较于传统工艺，增材制造采用逐层堆积个性化生产所需零件，因其具有更高的冷却速度和精密控制过程，在生产具有细晶粒、优越机械性能和复杂形状的高熵合金方面具有更大潜力，应用于工业生产中具有成本低、周期短、材料利用率高、性能好等优良特性。因此在航空航天、生物医学、汽车船舶等领域具有广阔的应用前景。本文综述了近年来 FeNiCoAl 系高熵合金在增材制造领域的研究进展，

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

得到以下结论。

(1)目前已有应用的增材制造技术包括选区激光熔化、电子束选区熔化、粉末黏结成形以及定向能量沉积。其中，SLM 具有精密成形的优点，SEBM 可以有效减少裂纹的产生，DED 可以高效生产大尺寸零件。然而对任意工艺而言，参数的选择影响了成形合金的组织性能和缺陷，因此探究并选择合适的成形工艺尤为重要。另一方面，增材制造技术也提供了一种开发工程材料成分的有效手段，可以更加方便的生产成分及功能梯度(复合)材料。

(2)增材制造零件往往表现出优于传统工艺的机械性和功能性，这和其独特的微观组织有关，极快的凝固冷却速率可以起到细化晶粒引入高密度位错的作用，然而受热流影响往往存在由晶粒外延生长引起的各向异性。

(3)不同相组成的 FeNiCoAl 系高熵合金表现出不同的力学性能，改变 Al 元素的含量，会导致合金从 FCC 向 BCC 结构转变。高 Al 含量高熵合金强度、硬度都有所提升，但塑性更差。一方面是两相界面会产生裂纹，另一方面高 Al 含量更容易产生缺陷。

(4)增材制造过程中的缺陷类型一般包括孔隙和裂纹。孔洞往往可分为不规则的未熔缺陷和规则的锁孔和气孔，而裂纹主要是枝晶间液膜形成的热裂纹。FeNiCoAl 系高熵合金作为裂纹敏感性合金，其热裂纹的产生原因可以归因为高角度晶界、低熔点共晶相和两相间的应力作用。

(5)打印后处理是一种有效改善缺陷、调整微观组织、引入析出相的途径，可以进一步提高合金的力学性能，同步实现高强高韧的工程需求。

综上所述，增材制造 FeNiCoAl 系高熵合金作为具有工业应用潜力的材料，已经得到了广泛关注。然而，这方面的研究仍面临一些挑战，例如试错实验的成本过高，针对非平衡凝固过程的相图模拟尚未得到实现等。此外，增材制造产品的耐蚀性、耐氧化性、蠕变性能、超高温稳定性及疲劳性能等也需要进一步探索，以便使其适应更广泛的行业需求。最后，虽然 Al 元素的作用已经得到了清晰的解释，但各元素之间的相互作用机制仍不甚明确，这也是未来研究的一个重要方向。

参考文献：

[1] 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.

[2] 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.

[3] LEI Z F, LIU X J, WU Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes[J]. Nature, 2018, 563: 546-550.

[4] WU P F, GAN K F, YAN D S, et al. A non-equiatomic FeNiCoCr high-entropy alloy with excellent anti-corrosion performance and strength-ductility synergy[J]. Corrosion Science, 2021, 183: 109341.

[5] XIAO B, LUAN J H, ZHAO S J, et al. Achieving thermally stable nanoparticles in chemically complex alloys via controllable sluggish lattice diffusion[J]. Nature Communications, 2022, 13: 4870.

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

[7] WANG W R, WANG W L, YEH J W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 589: 143-152.

[8] 焦东，袁子洲，张香云. 面心立方结构高熵合金研究进展[J]. 铸造技术，2019, 40(9): 1008-1011.
JIAO D, YUAN Z Z, ZHANG X Y. Research progress on high entropy alloy with FCC structure[J]. Foundry Technology, 2019, 40 (9): 1008-1011.

[9] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10): 103505.

[10] CHEN S, AITKEN Z H, WU Z X, et al. Hall-Petch and inverse Hall-Petch relations in high-entropy CoNiFeAl_xCu_{1-x} alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 773: 138873.

[11] NIU L C, LI J, ZHAO S J, et al. Effect of aluminium content on microstrure and mechanical properties of Al_xCoFe$_{1.9}$Ni$_{2.1}$ high entropy alloys[J]. Materials Transactions, 2021, 62(12): 1681-1687.

[12] 马金磊，孟祥然，曲涛. Al_xCoCrFeNi 高熵合金组织性能研究[J]. 材料化学前沿，2021, 9(2): 66.
MA J L, MENG X R, QU T. Research on microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Advances in Material Chemistry, 2021, 9(2): 66.

[13] 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-eqniatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloys[J]. Foundry Technology, 2022, 43(1): 1-5.

[14] CZERNY M, MAZIARZ W, CIOS G, et al. The effect of heat treatment on the precipitation hardening in FeNiCoAlTa single crystals [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 784: 139327.

[15] WU Y W, ZHAO X Y, CHEN Q, et al. Strengthening and fracture mechanisms of a precipitation hardening high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2022, 17(3): 451-467.

[16] ZHANG C, YU Q, TANG Y T, et al. Strong and ductile FeNiCoAl-based high-entropy alloys for cryogenic to elevated temperature multifunctional applications[J]. Acta Materialia, 2023, 242: 118449.

[17] ZUO T T, GAO M C, OUYANG L Z, et al. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX (X=Al, Cr, Ga, and Sn) high entropy alloys

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

by metal doping[J]. Acta Materialia, 2017, 130: 10-18.

[18] LUCAS M S, MAUGER L, MUÑOZ J A, et al. Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(7): 07E307.

[19] LUCAS M S, BELYEA D, BAUER C, et al. Thermomagnetic analysis of $FeCoCr_xNi$ alloys: Magnetic entropy of high-entropy alloys [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(17): 17A923.

[20] MISHRA R K, KUMARI P, GUPTA A K, et al. Comparison on structural andmagnetic properties of FeCoNi medium entropy alloy, FeCoNiAl and FeCoNiAlTi high entropy alloys[J]. Proceedings of the Indian National Science Academy, 2023, 89: 347-354.

[21] CAO C Z, YAO G C, JIANG L, et al. Bulk ultrafine grained/nanocrystalline metals via slow cooling [J]. Science Advances, 2019, 5(8): eaaw2398.

[22] MOGHADDAM A O, SHABUROVA N A, SAMODUROVA M N, et al. Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 77: 131-162.

[23] SUN Q Y, DU D F, HE L, et al. Laser powder bed fusion of a non-equiatomic FeNiCoAl-based high-entropy alloy: Printability, microstructure, and mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 938: 168562.

[24] VIKRAM R J, MURTY B S, FABIJANIC D, et al. Insights into micro-mechanical response and texture of the additively manufactured eutectic high entropy alloy $AlCoCrFeNi_{2.1}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 154034.

[25] CHAI Z S, ZHOU K X, WU Q F, et al. Deformation behaviors of an additive-manufactured $Ni_{32}Co_{30}Cr_{10}Fe_{10}Al_{18}$ eutectic high entropy alloy at ambient and elevated temperatures[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2022, 35: 1607-1616.

[26] SUN Z J, MA Y, PONGE D, et al. Thermodynamics-guided alloy and process design for additive manufacturing[J]. Nature Communications, 2022, 13: 4361.

[27] 于丽莹,王晨,朱礼龙,等. 激光增材制造 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金的组织与性能[J]. 材料工程,2024, 52(1): 220-230.
YU L Y, WANG C, ZHU L L, et al. Microstructure and properties of $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys fabricated by laser additive manufacturing [J]. Journal of Materials Engineering, 2024, 52 (1): 220-230.

[28] VOGIATZIEF D, EVIRGEN A, PEDERSEN M, et al. Laser powder bed fusion of an Al-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy produced by blending of prealloyed and elemental powder: Process parameters, microstructures and mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 918: 165658.

[29] SUN Z J, TAN X, WANG C C, et al. Reducing hot tearing by grain boundary segregation engineering in additive manufacturing: Example of an $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2021, 204: 116505.

[30] 吴伟辉,杨永强,毛星,等. 激光选区熔化增材制造金属零件精度优化工艺分析[J]. 铸造技术,2016, 37(12): 2636-2640.
WU W H, YANG Y Q, MAO X, et al. Precision optimization process for metal part manufactured by selective laser melting[J]. Foundry Technology, 2016, 37(12): 2636-2640.

[31] GUO Y N, SU H J, ZHOU H T, et al. Unique strength-ductility balance of $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high entropy alloy with ultra-fine duplex microstructure prepared by selective laser melting[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 111: 298-306.

[32] ZHOU P F, XIAO D H, WU Z, et al. $Al_{0.5}FeCoCrNi$ high entropy alloy prepared by selective laser melting with gas-atomized pre-alloy powders[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 739: 86-89.

[33] LIU L X, PAN J, ZHANG C, et al. Achieving high strength and ductility in a 3D-printed high entropy alloy by cooperative planar slipping and stacking fault[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 843: 143106.

[34] BRIF Y, THOMAS M, TODD I. The use of high-entropy alloys in additive manufacturing[J]. Scripta Materialia, 2015, 99: 93-96.

[35] JI P C, WANG Z H, MU Y K, et al. Microstructural evolution of $(FeCoNi)_{8584}Al_{707}Ti_{709}$ high-entropy alloy fabricated by an optimized selective laser melting process[J]. Materials & Design, 2022, 224: 111326.

[36] YUAN B L, DONG Y, LI C Q, et al. Excellent strengthening effect of $L1_2$ precipitates on the selective laser melting $Al_{0.3}CoCrFeNiCu$ high entropy alloy via annealing treatment [J]. Materials Letters, 2021, 304: 130628.

[37] HOU Y X, LI Z J, CHEN L, et al. SLM $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ metastable high entropy alloy with Al-Ti addition: Synergizing strength and ductility[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 941: 168830.

[38] LUO S C, GAO P, YU H C, et al. Selective laser melting of an equiatomic AlCrCuFeNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical behavior[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 771: 387-397.

[39] FUJIEDA T, SHIRATORI H, KUWABARA K, et al. First demonstration of promising selective electron beam melting method for utilizing high-entropy alloys as engineering materials[J]. Materials Letters, 2015, 159: 12-15.

[40] SUN K, PENG W X, YANG L L, et al. Effect of SLM processing parameters on microstructures and mechanical properties of $Al_{0.5}CoCrFeNi$ high entropy alloys[J]. Metals, 2020, 10(2): 292.

[41] WANG Y, LI R D, NIU P D, et al. Microstructures and properties of equimolar AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting [J]. Intermetallics, 2020, 120: 106746.

[42] KUWABARA K, SHIRATORI H, FUJIEDA T, et al. Mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated with selective electron beam melting[J]. Additive Manufacturing, 2018, 23: 264-271.

[43] ZHANG M N, ZHOU X L, WANG D F, et al. Additive manufacturing of in-situ strengthened dual-phase AlCoCuFeNi high-entropy alloy by selective electron beam melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 893: 162259.

[44] KARLSSON D, LINDWALL G, LUNDBÄCK A, et al. Binder jetting of the AlCoCrFeNi alloy [J]. Additive Manufacturing, 2019, 27: 72-79.

[45] KUCZYK M, KOTTE L, KASPAR J, et al. Alloy design and microstructure evolution in the $Al_xCoCrFeNi$ alloy system synthesized by laser metal deposition[J]. Frontiers in Materials, 2020, 7: 242.

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

[46] JOSEPH J, JARVIS T, WU X H, et al. Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 633: 184-193.

[47] DADA M, POPOOLA P, MATHE N, et al. Process optimization of high entropy alloys by laser additive manufacturing[J]. Engineering Reports, 2020, 2(10): e12252.

[48] WOLFF S J, LIN S, FAIERSON E J, et al. A framework to link localized cooling and properties of directed energy deposition (DED)-processed Ti-6Al-4V[J]. Acta Materialia, 2017, 132: 106-117.

[49] SISTLA H R, NEWKIRK J W, LIOU F F. Effect of Al/Ni ratio, heat treatment on phase transformations and microstructure of $Al_xFeCoCrNi_{2-x}$ (x=0.3, 1) high entropy alloys[J]. Materials & Design, 2015, 81: 113-121.

[50] JOSEPH J, IMRAN M, HODGSON P D, et al. Towards the large-scale production and strength prediction of near-eutectic $Al_xCoCrFeNi_{2.1}$ alloys by additive manufacturing[J]. Manufacturing Letters, 2020, 25: 16-20.

[51] BORKAR T, CHAUDHARY V, GWALANI B, et al. A combinatorial approach for assessing the magnetic properties of high entropy alloys: Role of Cr in $AlCo_xCr_{1-x}FeNi$[J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(8): 1700048.

[52] LU Y, WANG J, WILLIAMS S, et al. Additive manufacturing of a functionally graded high entropy alloy using a hybrid powder-bed wire-based direct energy deposition approach[J]. Additive Manufacturing, 2023, 63: 103424.

[53] 张婷，李仲杰，许浩，等. 激光沉积法制备 Ti/TNTZO 层状材料及其组织性能[J]. 金属学报，2021，57(6): 757-766.
ZHANG T, LI Z J, XU H, et al. Microstruture and properties of Ti/TNTZO multi-layered material by direct laser deposition[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(6): 757-766.

[54] CAI Y C, ZHU L S, CUI Y, et al. Manufacturing of FeCoCrNi+FeCoCrNiAl laminated high-entropy alloy by laser melting deposition (LMD)[J]. Materials Letters, 2021, 289: 129445.

[55] GWALANI B, GANGIREDDY S, SHUKLA S, et al. Compositionally graded high entropy alloy with a strong front and ductile back [J]. Materials Today Communications, 2019, 20: 100602.

[56] 耿海滨，熊江涛，黄丹，等. 丝材电弧增材制造技术研究现状与趋势[J]. 焊接，2015(11): 17-21.
GENG H B, XIONG J T, HUANG D, et al. Development of friction stitch welding equipment for tubular structures repairing[J]. Welding & Joining, 2015(11): 17-21.

[57] SHEN Q K, KONG X D, CHEN X Z. Fabrication of bulk Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy using combined cable wire arc additive manufacturing (CCW-AAM): Microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 74: 136-142.

[58] YAO X K, PENG K, CHEN X Z, et al. Microstructure and mechanical properties of dual wire-arc additive manufactured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy[J]. Materials Letters, 2022, 326: 132928.

[59] OSINTSEV K A, KONOVALOV S V, GLEZER A M, et al. Research on the structure of $Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1}$ high-entropy alloy at submicro-and nano-scale levels[J]. Materials Letters, 2021, 294: 129717.

[60] IVANOV Y F, OSINTSEV K A, GROMOV V E, et al. Deformation behavior of a high-entropy Al-Co-Cr-Fe-Ni alloy fabricated by means of wire-arc additive manufacturing[J]. Steel in Translation, 2021, 51: 27-32.

[61] IVANOV Y F, GROMOV V E, OSINTSEV K A, et al. Deformation and fracture of high entropy AlCoCrFeNi alloy[J]. Russian Physics Journal, 2022, 64: 1697-1702.

[62] ZHANG Y P, CHEN X Z, JAYALAKSHMI S, et al. Factors determining solid solution phase formation and stability in $CoCrFeNiX_{0.4}$(X=Al, Nb, Ta) high entropy alloys fabricated by powder plasma arc additive manufacturing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857: 157625.

[63] WANG R, ZHANG K, DAVIES C, et al. Evolution of microstructure, mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy prepared by direct laser fabrication[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 971-981.

[64] CHOUDHURI D, GWALANI B, GORSSE S, et al. Change in the primary solidification phase from *fcc* to *bcc*-based B2 in high entropy or complex concentrated alloys[J]. Scripta Materialia, 2017, 127: 186-190.

[65] HE L, WU S W, DONG A P, et al. Selective laser melting of dense and crack-free $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high entropy alloy: Synergizing strength and ductility[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 117: 133-145.

[66] PEYROUZET F, HACHET D, SOULAS R, et al. Selective laser melting of $Al_{0.3}CoCrFeNi$ high-entropy alloy: Printability, microstructure, and mechanical properties[J]. JOM, 2019, 71: 3443-3451.

[67] BERTSCH K M, MERIC DE BELLEFON G, KUEHL B, et al. Origin of dislocation structures in an additively manufactured austenitic stainless steel 316L[J]. Acta Materialia, 2020, 199: 19-33.

[68] LI R D, NIU P D, YUAN T C, et al. Selective laser melting of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical property[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 746: 125-134.

[69] CHOU H P, CHANG Y S, CHEN S K, et al. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leqslant x \leqslant 2$) high-entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: B, 2009, 163(3): 184-189.

[70] SARSWAT P K, SARKAR S, MURALI A, et al. Additive manufactured new hybrid high entropy alloys derived from the AlCoFeNiSmTiVZr system[J]. Applied Surface Science, 2019, 476: 242-258.

[71] ZHANG M N, ZHOU X L, WANG D F, et al. AlCoCuFeNi high-entropy alloy with tailored microstructure and outstanding compressive properties fabricated via selective laser melting with heat treatment[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 743: 773-784.

[72] LIN W C, CHANG Y J, HSU T H, et al. Microstructure and tensile property of a precipitation strengthened high entropy alloy processed by selective laser melting and post heat treatment [J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101601.

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

[73] PENG H P, XIE S Y, NIU P D, et al. Additive manufacturing of $Al_{0.3}$CoCrFeNi high-entropy alloy by powder feeding laser melting deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 862: 158286.

[74] SHEN Q K, KONG X D, CHEN X Z. Significant transitions of microstructure and mechanical properties in additively manufactured Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy under heat treatment[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 815: 141257.

[75] LIU Z Y, ZHAO X Y, WU Y W, et al. Homogenization heat treatment for an additively manufactured precipitation-hardening high-entropy alloy[J]. Rare Metals, 2022, 41: 2853-2863.

[76] LIU Z W, TAN Z, YAO H L, et al. Heat treatment induced microstructural evolution and strength enhancement of Al-Cr-Fe-Ni-V high-entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 861: 144348.

[77] WANG X T, JI Z Y, RITCHIE R O, et al. Solving the problem of solidification cracking during additive manufacturing of CrMnFeCoNi high-entropy alloys through addition of Cr_3C_2 particles to enhance microstructure and properties [J]. Materials Today Advances, 2023, 18: 100371.

[78] JOSEPH J, STANFORD N, HODGSON P, et al. Tension/compression asymmetry in additive manufactured face centered cubic high entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2017, 129: 30-34.

[79] MIKLER C V, CHAUDHARY V, BORKAR T, et al. Laser additive manufacturing of magnetic materials [J]. JOM, 2017, 69: 532-543.

[80] CHAUDHARY V, BORKAR T, MIKLER C V, et al. Additively manufactured functionally graded FeNi based high entropy magnetic alloys[A]. 2018 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG)[C]. Singapore: IEEE, 2018. 1.

[81] LARSEN A, POULIA A, AZAR A, et al. Identifying magnetic phases in additively manufactured high-entropy alloy FeCoNiAlxMnx[A]. 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) [C]. Odessa: IEEE, 2021. 1-4.

[82] SONG X F, LIAW P K, WEI Z Y, et al. Evolution of the microstructures, magnetic and mechanical behaviors of $Co_{47.5}Fe_{28.5}Ni_{19}Si_{3.4}Al_{1.6}$ high-entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. Additive Manufacturing, 2023, 71: 103593.

[83] SANAEI N, FATEMI A. Defects in additive manufactured metals and their effect on fatigue performance: A state-of-the-art review [J]. Progress in Materials Science, 2021, 117: 100724.

[84] 万宏远,刘壮壮,韩泉泉,等. 激光增材制造高温合金抗开裂行为研究进展[J]. 航空科学技术,2022, 33(9): 26-42.
WAN H Y, LIU Z Z, HAN Q Q, et al. Laser additive manufacturing of cracking-resistant superalloys [J]. Aeronautical Science & Technology, 2022, 33(9): 26-42.

[85] KUZMINOVA Y, FIRSOV D, DUDIN A, et al. The effect of the parameters of the powder bed fusion process on the microstructure and mechanical properties of CrFeCoNi medium-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2020, 116: 106651.

[86] HOJJATZADEH S M H, PARAB N D, GUO Q L, et al. Direct observation of pore formation mechanisms dur ing LPBF additive manufacturing process and high energy density laser welding [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2020, 153: 103555.

[87] RAPPAZ M, DREZET J M, GREMAUD M. A new hot-tearing criterion[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30: 449-455.

[88] FU J, LI H, SONG X, et al. Multi-scale defects in powder-based additively manufactured metals and alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 122: 165-199.

[89] SUN Z, TAN X P, DESCOINS M, et al. Revealing hot tearing mechanism for an additively manufactured high-entropy alloy via selective laser melting[J]. Scripta Materialia, 2019, 168: 129-133.

[90] WANG N, MOKADEM S, RAPPAZ M, et al. Solidification cracking of superalloy single-and bi-crystals [J]. Acta Materialia, 2004, 52(11): 3173-3182.

[91] KARLSSON D, MARSHAL A, JOHANSSON F, et al. Elemental segregation in an AlCoCrFeNi high-entropy alloy-A comparison between selective laser melting and induction melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 784: 195-203.

[92] ZOU Y, LI S L, LIU S H, et al. Improved mechanical and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy with cold rolling and post deformation annealing process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 887: 161416.

[93] GUO T, LI J S, WANG J, et al. Microstructure and properties of bulk $Al_{0.5}$CoCrFeNi high-entropy alloy by cold rolling and subsequent annealing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 729: 141-148.

[94] SONG B, DONG S J, LIU Q, et al. Vacuum heat treatment of iron parts produced by selective laser melting: Microstructure, residual stress and tensile behavior [J]. Materials & Design (1980-2015), 2014, 54: 727-733.

[95] SAMES W J, LIST F, PANNALA S, et al. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing[J]. International Materials Reviews, 2016, 61(5): 315-360.

[96] 耿汝伟,杜军,魏正英. 电弧增材制造成形规律,组织演变及残余应力的研究现状[J]. 机械工程材料,2020, 44(12): 11-17.
GENG R W, DU J, WEI Z Y. Research process of formation law, microstructure evolution and residual stressin wire and arc ddditive manufacturing [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2020, 44(12): 11-17.

[97] BENZING J, HRABE N, QUINN T, et al. Hot isostatic pressing (HIP) to achieve isotropic microstructure and retain as-built strength in an additive manufacturing titanium alloy (Ti-6Al-4V) [J]. Materials letters, 2019, 257: 126690.

[98] JOSEPH J, HODGSON P, JARVIS T, et al. Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of additive manufactured Al_5CoCrFeNi high entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 733: 59-70.

[99] ZHU Z G, NGUYEN Q B, NG F L, et al. Hierarchical microstructure and strengthening mechanisms of a CoCrFeNiMn high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting [J]. Scripta Materialia, 2018, 154: 20-24.

[100] MU Y K, HE L H, DENG S H, et al. A high-entropy alloy with dislocation-precipitate skeleton for ultrastrength and ductility [J]. Acta Materialia, 2022, 232: 117975.

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

[101] HE B B, HU B, YEN H W, et al. High dislocation density-induced large ductility in deformed and partitioned steels[J]. Science, 2017, 357(6355): 1029-1032.

[102] GROMOV V E, IVANOV Y F, KONOVALOV S V, et al. Effect of electron beam treatment on the structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy[J]. CIS Iron Steel Review, 2021, 22: 72-76.

[103] GROMOV V, IVANOV Y, KONOVALOV S, et al. Modification of high-entropy alloy AlCoCrFeNi by electron beam treatment[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 787-797.

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