

轻质高熵合金:成分设计、制备工艺与性能研究进展

徐 琴¹ 孙文龙¹ 蔡艳慧¹ 秦 刚² 殷亚军³ 陈瑞润²

(1. 河南工业大学河南省超硬磨料磨削装备重点实验室, 郑州 450001; 2. 哈尔滨工业大学金属精密热加工国家级重点实验室, 哈尔滨 150001; 3. 华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室, 武汉 430074)

摘 要 轻质高熵合金具有优异的力学性能,如高强度、良好的延展性和出色的韧性等,在金属结构轻量化方面有着广阔的应用前景,有望取代铝合金成为下一代轻质金属材料。基于此,对轻质高熵合金展开了全面论述。首先介绍了轻质高熵合金的核心效应,阐述了基于经验参数及相图计算的设计原理。随后,详细总结了轻质高熵合金常用的制备方法,包括真空电弧熔炼、真空感应熔炼以及机械合金化法。最后,总结了80多种轻质高熵合金的热力学参数、相结构、制备方法、力学性能和密度,并深入探究了热力学参数与轻质高熵合金相形成间的关系。此外,还指出了轻质高熵合金目前存在的问题,并预测了其发展前景。

关键词 轻质高熵合金;设计原理;制备方法;热力学参数;力学性能

中图分类号 G353.11;TG249.9

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.Z20250009

Research Progress in Composition Design, Preparation Process and Properties of Lightweight High Entropy Alloys

XU Qin¹, SUN Wenlong¹, CAI Yanhui¹, QIN Gang², YIN Yajun³, CHEN Ruirun²

(1. The Key Laboratory of Superhard Abrasives and Grinding Equipment of Henan Province, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001; 2. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001; 3. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: Lightweight high entropy alloys (LWHEAs) possess excellent mechanical properties such as high strength, desirable ductility and outstanding toughness, and exhibit broad application prospects in lightweight of metallic structural components, which are expected to replace aluminum alloys as the next generation of lightweight metal materials. On this basis, a comprehensive review of lightweight high entropy alloys was presented. Firstly, the core effect of lightweight high entropy alloys was introduced, and the design principles based on empirical parameters and phase diagram calculations was elaborated. Then, the common methods to prepare lightweight high entropy alloys, including vacuum arc melting, vacuum induction melting and mechanical alloying were thoroughly expounded. Finally, thermodynamic parameters, phase structures, fabrication processes, mechanical properties and density of more than 80 kinds of lightweight high entropy alloys were summarized, and the intrinsic correlations between thermodynamic parameters and phase formation mechanisms of lightweight high entropy alloys were further explored. Moreover, existing problems in lightweight high entropy alloys were pointed out, and the future prospect was forecast.

Key Words: LWHEAs, Design Principles, Preparation Methods, Thermodynamic Parameters, Mechanical Properties

近年来,随着绿色经济的发展,汽车、航空航天、海洋工业以及医疗等多个领域对轻质材料的需求显著上升,轻型结构部件凭借其低成本、高强度和使用寿命长等特点获得广泛关注^[1-2]。在室温环境下,合金的轻量

化可通过采用铝合金、镁合金、钛合金以及复合材料实现^[3-5]。而在高温条件下,需在耐高温合金中添加如铝和钛等轻元素以实现合金的轻量化^[6]。传统轻质合金的开发是以一种元素为主元,通过合金化的方法来开

收稿日期:2025-04-25;修订日期:2025-06-08

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52425401,52001114);河南省高校科技创新人才支持计划资助项目(23HASTIT022);华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室开放基金课题重点资助项目(P2023-005);河南省超硬磨料磨削装备重点实验室开放课题重点资助项目(JDKFJJ2024003)

第一作者简介:徐琴,女,1981年出生,副教授,E-mail: xuqin@haut.edu.cn

通信作者:陈瑞润,男,1975年出生,教授,E-mail: ruirunchen@hit.edu.cn

引用格式:徐琴,孙文龙,蔡艳慧,等. 轻质高熵合金:成分设计、制备工艺与性能研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2025,45(11):1 601-1 614.

XU Q, SUN W L, CAI Y H, et al. Research progress in composition design, preparation process and properties of lightweight high entropy alloys [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(11): 1 601-1 614.

发新材料进而提高合金的性能。然而,经过长期的成分调控,合金的性能几乎已经达到极限。

20 世纪初,高熵合金(High entropy alloys, HEAs)概念的首次提出,颠覆了传统的认识^[7]。与传统的通常包含一个主要元素的合金不同,HEAs 可以包含 4 个及以上的主要元素,以近似相等的摩尔比组成。熵是体系混乱程度的度量^[8]。初始设计 HEAs 的理念是通过增加合金的熵的方式促进无序固溶体相的形成。然而,随着对 HEAs 进一步研究,发现混合熵(ΔS_{mix})最大化并不能总是保证单相固溶体溶液的形成,还需要考虑添加元素的其他因素,如混合焓(ΔH_{mix})和原子尺寸偏差(δ)^[9]。因此,目前对 HEAs 的研究不再局限于各元素的等摩尔比或单一的固溶体结构,而是进一步延伸到了“多主元合金”以及“组成复合合金”的范畴,这种扩展赋予了 HEAs 在组成和结构方面前所未有的自由度。从组成角度来看,不再拘泥于等摩尔比的设定,非等摩尔比的情况变得常见。从微观组织上看,金属间化合物的存在以及沉淀现象也被允许,这进一步丰富了 HEAs 内部的微观结构^[10]。同时,出现了不同类型的 HEAs,如共晶高熵合金(Eutectic high entropy alloys, EHEAs)^[11]和轻质高熵合金(Lightweight high entropy alloys, LWHEAs)^[12]。另外,对于混合熵的研究也扩展到中熵合金(Medium entropy alloys, MEAs)和低熵合金(Low entropy alloys, LEAs)^[13-14]。

对于 HEAs 的研究,所选用的元素可分为:①由 Co、Cr、Fe、Mn 和 Ni 等过渡元素组成的合金^[15-16];②由 Mo、Nb、Hf、Ta 和 Zr 等难熔金属组成的合金^[17];③由 Al、Mg、Li 和 Ti 等组成的合金^[18],其由于组成合金的元素密度较低,被称为 LWHEAs。目前,LWHEAs 的研究还处于早期的探索阶段,对轻质合金的定义存在一定的争议。主要有以下观点:①密度低于 3 g/cm^3 的 HEAs^[19];②密度低于钛合金的 HEAs;③合金密度低于 7 g/cm^3 即可被认为是 LWHEAs^[20]。根据 HEAs 定义,满足密度低于 3 g/cm^3 的 HEAs 较少,因此第 3 种观点的支持者相对较多。本研究总结了密度小于 7 g/cm^3 的 LWHEAs 的研究状况,分析了其相关性质,旨在为进一步开发轻质高熵合金提供参考。

1 轻质高熵合金的核心效应

鉴于 HEAs 有着各不相同的化学成分,FENG R 等^[20]从热力学、结构、动力学以及性质等多个维度提出了 HEAs 的 4 种核心效应,并总结了高熵合金的独特特性。

1.1 高熵效应

熵是测量系统无序度的热力学概念。混合熵是 4 种熵的总和,即构型熵、振动熵、磁偶极子熵和电子随机熵。在合金体系中,构型熵 ΔS_{conf} 是主要的贡献者,并代表总混合熵。结合玻尔兹曼方程, n 种元素的混合熵(ΔS_{mix})可以估计为:

$$\Delta S_{\text{mix}} \approx \Delta S_{\text{conf}} = -k \ln w = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n$$

式中, R 为气体常数, $8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$; k 为玻尔兹曼常数, $1.380\ 54 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; w 为热力学概率; n 为合金主元个数。

高熵效应是 HEAs 的一个重要特性。玻尔兹曼方程提供了一种从合金组成中估计 ΔS_{mix} 的简单方法。根据式(1)计算的熵值,合金可分为低熵合金、中熵合金和高熵合金,其熵值分别在 $<1R$ 、 $1 \sim 1.5R$ 和 $>1.5R$ 范围内^[21-22]。高熵有利于无序固溶体相(SS)的形成,抑制金属间化合物(ICs)的形成。然而,这并不是 SS 形成的决定性标准,因为元素的化学性质也发挥着作用。

1.2 晶格畸变效应

HEAs 相比于单主元合金存在晶格畸变效应,单主元合金晶格阵点被主导元素占据,HEAs 多种元素互为主元,各元素有相同可能性占据晶格位置,因不同元素原子尺寸不同,含多种元素的晶格会畸变且贯穿基体,形成严重晶格畸变效应。SHAO Y T 等^[23]从原子偏离理想晶格阵点的位移与产生的应变两个维度,借助纳米尺度的会聚束电子衍射(CBED),将 $\text{Al}_{0.1}\text{CrFeNi}$ HEAs 中的晶体对称性程度、局域应力大小及原子畸变量可视化,为 HEAs 晶格畸变提供了直接证据。严重的晶格畸变会影响合金的性能,如提高合金的抗拉强度和降低合金的韧性^[24]。晶格畸变对合金的影响是多方面的,深入研究晶格畸变有助于更好地理解合金的性能特点,并且可以通过合理调控晶格畸变程度等手段来优化合金性能^[25-26]。

1.3 缓慢扩散效应

与传统合金的扩散过程不同的是,HEAs 中包含多种主元,不同原子之间相互作用及晶格畸变会严重影响原子的有效扩散效率,相变需要不同主元之间的协同扩散来达到相平衡分离,缓慢扩散效应在一定程度上影响 HEAs 中新相的形成。HEAs 的扩散速率通常低于传统合金。TSAI K Y 等^[27]通过元素追踪法对 FeCoCrNiMn 各原子的扩散速率进行了研究,发现各原子的扩散速率明显低于传统的二元或三元合金,但是扩散激活能比传统的合金要高。MIRACLE D B 等^[28]

对 $\text{CoCrFeMn}_{0.5}\text{Ni}$ 的扩散速率进行分析,发现在相同温度下其扩散速率明显高于传统合金,这与 HEAs 的缓慢扩散效应出现分歧。目前,还需要足够的数据来支持 HEAs 缓慢扩散效应理论。

1.4 “鸡尾酒”效应

鸡尾酒效应是因 HEAs 由多种主元组成,加上每种元素具有不同的特性,不同元素相互作用,使 HEAs 呈现出复合效应,该效应主要强调元素的性质对合金宏观性能的影响。为了降低合金的密度,李洪超等^[16]使用密度较低的 Al 元素代替合金中密度较高的 Cr 元素,成功将 CrNbTiVZr 耐高温合金的密度由最初的 6.49 g/cm^3 减少至 5.55 g/cm^3 ,Al 的添加也使合金的抗氧化性得到较好提升。JIANG W T 等^[29]以 $\text{Nb}_{0.5}\text{TiV}_2\text{Zr}_{0.5}$ 为基体引入 Al 元素,使合金的密度降低了 11.2%。添加 Al 元素的合金形成了新的 C14-Laves 相,合金的硬度 (HV) 增加 244,且在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下表现出高塑性和高压压缩强度的协同作用。李天昕等^[30]研究了 AlCoCrFeNi 系高熵合金,发现随着 Ni 含量的添加,合金由软质 FCC 相和硬质的 B2 相组成,其中 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 合金表现出优异的力学性能,其抗拉强度超过 1 GPa ,塑性高达 17%。该合金表现出的高强度与高塑性的协同作用源于多组元和多相结构协同作用,即典型的鸡尾酒效应。

LWHEAs 在继承传统高熵合金四大核心效应的同时,因轻质合金元素的引入展现出独特的材料特性。研究表明,Al、Mg、Li 等轻质合金元素的加入不仅显著降低合金密度,还能通过增加合金的混合熵来抑制金属间化合物的形成,从而改善力学性能。以 $\text{Al}_x\text{Nb}_{0.5}\text{TiV}_2\text{Zr}_{0.5}$ ($x=0\sim 1$) 合金为例,当 Al 摩尔分数达到 20% 时,尽管 Al 与其他元素具有较低的二元混合焓,易形成金属间化合物,但高混合熵效应促进了元素间的相互固溶,使金属间化合物含量降低,使合金压缩强度提升了 12%^[29]。这种性能提升主要源于轻质合金元素带来的两个关键效应:首先是高熵效应,新元素的引入会增加合金的混合熵。其次是晶格畸变效应,轻质合金元素通常具有较大的原子半径差(如 Al、Mg、Sc 与其他元素),这会导致严重的晶格畸变。如在 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 合金中,显著的晶格畸变产生强烈的内应力,有效阻碍位错运动,使合金硬度达到 5.9 GPa ^[31],远超同密度传统合金。其次,高熵效应与轻质特性的协同作用为开发新型低密度合金提供了新思路。研究者通过在传统合金体系中引入高熵设计理念,成功开发出多种性能优异的 LWHEAs。LI R X 等^[32]开发的 Al-Zn-Li-Mg-Cu 系合金密度约为 3 g/cm^3 ,TUN K S 等^[33]研究的 $\text{Mg}_{62}\text{Li}_{13}\text{Zn}_{12}\text{Cu}_{10}\text{Y}_3$ 合金

虽未达到高熵合金标准,但其低密度与适度高熵的结合展现出独特的性能优势。这表明 LWHEAs 通过巧妙平衡轻质合金元素选择与高熵设计,在保持轻量化优势的同时,也获得了优异的力学性能,为轻量化材料开发开辟了新的方向。

2 设计方法

HEAs 作为一种全新的合金体系,在设计时涉及多种不同的合金元素。多样的元素种类赋予了 HEAs 成分选择较大的灵活性,然而,较大范围的合金元素选择也显著增加了微观结构的复杂性,进而也形成了多种 HEAs 体系。HEAs 的多主元特性为其设计带来了较大困难。在 HEAs 的设计过程中,主要采用以热力学为基础的经验参数法以及以多组分热力学数据库为基础的相图计算(CALPHAD)法。

2.1 经验参数法

经验参数法是遵循休姆-罗瑟里(Hume-Rothery)规则最早出现且最为实用的方法之一^[9]。表 1 为 HEAs 相关的热力学参数总结及相关表达方程。结果证明,计算参数法通常与相的形成有关。如极负的混合焓($\Delta H_{\text{mix}} \leq -12\text{ kJ/mol}$)会导致非晶相的形成,价电子浓度(C_{VE})可以判断合金中体心立方(BCC)和面心立方相(FCC)的稳定性。当混合熵较高时会抑制混合焓,对合金微观组织不利,但有利于无序固溶体的形成,对抑制金属间化合物至关重要^[34]。图 1 为 HEAs 原子尺寸差(δ)和熵焓比(Ω)之间的关系,发现 $\delta \leq 6.6\%$ 且 $\Omega \geq 1.1$ 时有利于 HEAs 中无序固溶体相形成。YANG X 等^[34]对合金的其他参数也进行了总结,当 $\Delta \chi \leq 0.175$, $-22\text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5\text{ kJ/mol}$ 时也有益于无序固溶体的形成。然而与过渡族元素相比,轻质元素(如 Al、Mg、Li、Zn 等元素)在化学性质方面存在着极为显著的差异。在含有轻质元素的低密度合金体系中,上述常规条件不足以使大部分固溶体相形成。因此需要对相关的临界值进行适当调整,以满足含有轻质元素的 HEAs 的形成要求。调整后的临界值为 $\delta \leq 4.5\%$, $-1\text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5\text{ kJ/mol}$, $\Omega \geq 1.1$ ^[35]。SHAO L 等^[36]研究了 6 种不同含量的 Al-Mg-Zn-Cu-Si-X (Fe、Ni、Cr、Mn 和 Zr)合金,并对其热力学参数值进行了计算。最终证实,对于含有轻质元素的 HEAs,经过调整后的临界值具备一定的指导意义,为这类合金的相关研究及应用提供有力的参考依据。

表 1 HEAs 相关参数总结

Tab.1 Summary of relative parameters in HEAs

参数	公式	公式说明
混合熵 ΔS_{mix}	参考式(1)	—
混合焓 ΔH_{mix}	$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n 4\Delta H_{AB}^{\text{mix}} c_i c_j$	c_i, c_j 为第 i 个和第 j 个元素的摩尔含量。
混合温度 T_{mix}	$T_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i$	$(T_m)_i$ 为第 i 个元素的熔化温度。
熔化温差 ΔT_{mix}	$\Delta T_{\text{mix}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i [(T_m)_i - T_{\text{mix}}]^2}$	—
熵焓比 Ω	$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{ \Delta H_{\text{mix}} }$	—
原子尺寸差异 δ	$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2}$	r_i 为第 i 个元素的原子半径; $\bar{r}$ 为平均原子半径。
价电子 C_{VE} 浓度	$C_{\text{VE}} = \sum_{i=1}^n c_i (C_{\text{VE}})_i$	$(C_{\text{VE}})_i$ 为第 i 个元素的 C_{VE} 。
鲍林电负性差 $\Delta\chi$	$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \sum_{i=1}^n c_i \chi_i)^2}$	χ_i 为第 i 个元素的鲍林电负性。
理论密度 ρ_{mix}	$\rho_{\text{mix}} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i A_i}{\sum_{i=1}^n c_i A_i / \rho_i}$	A_i, ρ_i 分别为第 i 个元素的相对原子质量和密度。

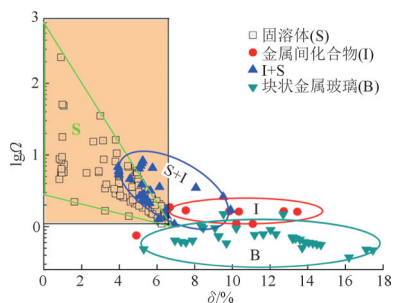


图 1 多主元合金 δ 和 Ω 之间的关系^[34]

Fig.1 Relationship between parameters δ and Ω for multi-component alloys^[34]

2.2 相图计算法(CALPHAD)

相图计算法(CALPHAD)是一种基于热力学原理的计算方法,用于预测多元材料系统的相平衡关系、相变行为及热力学性质。其通过建立和优化热力学数据库,结合数值计算模拟材料的相组成、稳定性及演化过程,广泛应用于材料设计、合金开发等领域性^[22,37]。目前通过 CALPHAD 所获得的 HEAs 相图模型就是基于已有的二元或三元热力学数据库而建立的。该方法可用于预测特定的相、相组成、体积分数和转化温度,且预测精度与热力学数据库高度相关。FENG R 等^[20]结合试验结果,对现有经验准则和 CALPHAD 法在 Al-Cr-Nb-Ti-V 系 HEAs 相形成预测的准确性进行了对比研究,发现利用 TCNI8 数据库所建立的相图模型在相形成预测方面比大多数经验准则更为有效。SANCHEZ J M 等^[38-39]借助 Thermo-Calc 软件和 TCAL5 热力学数据库,构建了铝基高熵合金相图模型,用于对合金的相进行预测。研究发现,该数据库在铝基高熵合金中的应用与试验结果吻合度较高。与经验参数法相比, CALPHAD 法建立的相图模型能够相对准确地对 LWHEAs 体系的相形成进行预测。因此,该相图模型可以作为指导 LWHEAs 体系成分设计及优化的有效手段。近期,在计算机科学的助力下发展出了一些高效的方法,如基于 CALPHAD 法的高通量计算(HTC),该方法能够从庞大的组成空间中筛选出目标合金。WEN J C 等^[40]用 CALPHAD 法基于高通量计算(HTC)在高维成分空间上快速识别 $\text{Al}_{(100-w-x-y-z)}\text{Mg}_w\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{Si}_z$ 轻质合金中的成分,可以使 $\alpha\text{-Al}$ 和 Mg_2Si 同时形核,见图 2。根据 HTC 筛选结果,成功制备了分离率较低的大型铸锭,性能良好,计算得到的形核温度与试验值吻合良好,误差在 0.5% 以内。然而, CALPHAD 法预测的精准度对数据库有较大的依赖。

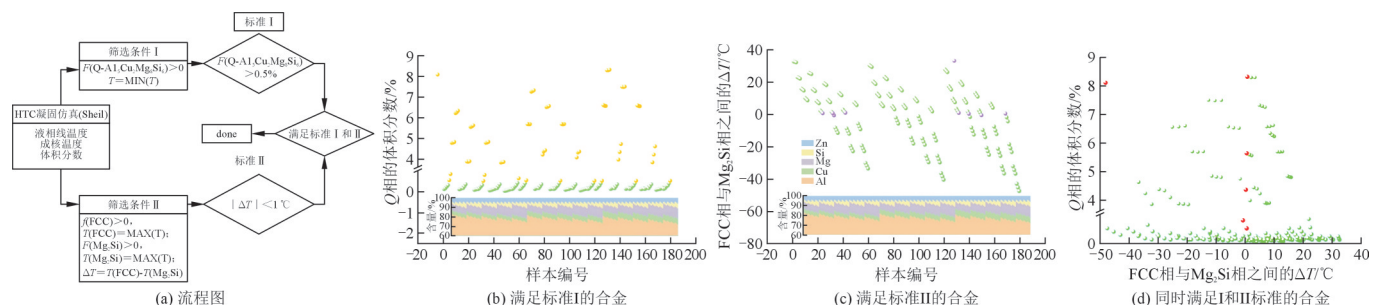


图 2 HTC 筛选 Al-Mg-Zn-Cu-Si 系统中的最佳合金成分过程^[40]

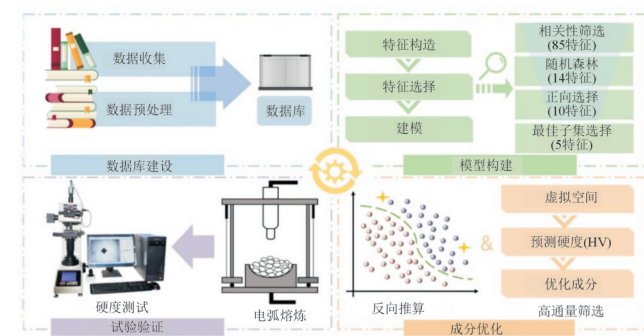
Fig.2 HTC screening process for optimal alloy composition in Al-Mg-Zn-Cu-Si system^[40]

随着计算机技术的进步,计算模拟和建模方法,如 CALPHAD 法,已在合金设计领域发挥越来越重要的作用。机器学习(ML)作为一种数据驱动的合金设计方法,正被广泛应用于合金筛选与性能预测领域,为新

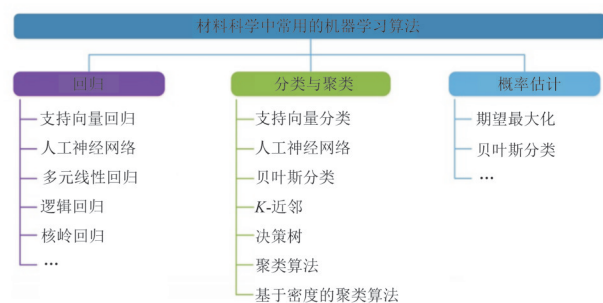
型合金的智能化设计与开发开辟了广阔前景。ML 方法是人工智能的一个子集,涉及算法和统计模型的开发,允许计算机从现有数据中学习并做出预测或决策,已成为合金设计的一个有力工具,大幅提高了合金的

设计效率^[41-45]。ML作为一种极具前景的高熵合金设计方法,为高性能合金的发现与开发提供了新的研究思路。图3为基于ML的合金设计系统示意图和材料科学中常用的机器学习算法。通过结合ML技术,WU L L等^[46]通过多项式来拟合输入特征的SHAP值,捕获特征对屈服强度的正或负的贡献,各种热物理参数中,可以观察到较低的 C_{VE} 、较高的 T_m 和接近零的 ΔH_{mix} ,对提高合金的屈服强度有较大的贡献值,见图3c,其中 C_{VE} 的平均绝对SHAP值远大于其他特征,其值超过0.28。而且, C_{VE} 的拟合多项式曲线完美符合 $R^2>85\%$ (当回归模型中 $R^2>70\%$ 表明结果是可靠的)趋势,表明可以通过这些曲线很好地判断特征对屈服强度的贡献。 T_m 的平均绝对SHAP值与合金的强度和塑性协同有较大

的贡献值,其临界值2 285 K区分了“强度和塑性弱”(低 T_m)和“强度和塑性优”(高 T_m)类别。特征交互分析显示,高 T_m +低价电子浓度(C_{VE})或接近0的混合焓(ΔH_{mix})倾向于“强度和塑性优”类,而低 T_m +大原子尺寸差(Ω)则倾向于“强度和塑性弱”类。总体而言,高 T_m 、低 C_{VE} 和 $\Delta H_{mix}\approx 0$ 是决定材料分类的核心因素。同时还提供了70种屈服强度 >1 GPa且延展性 $>20\%$ 的多主元合金。ML对结果预测的准确性关键在于需要大量的试验数据作为支撑。YAN Y G等^[47]在ML算法的辅助下,基于1 807个条目研究了单相难熔HEA,并实现了96.41%的高准确度。随着LWHEAs的快速发展,ML有潜力在不久的将来改进合金设计并加速新合金的发现和开发。



(a) 基于机器学习的合金设计系统示意图



(b) 材料科学中常用的机器学习算法

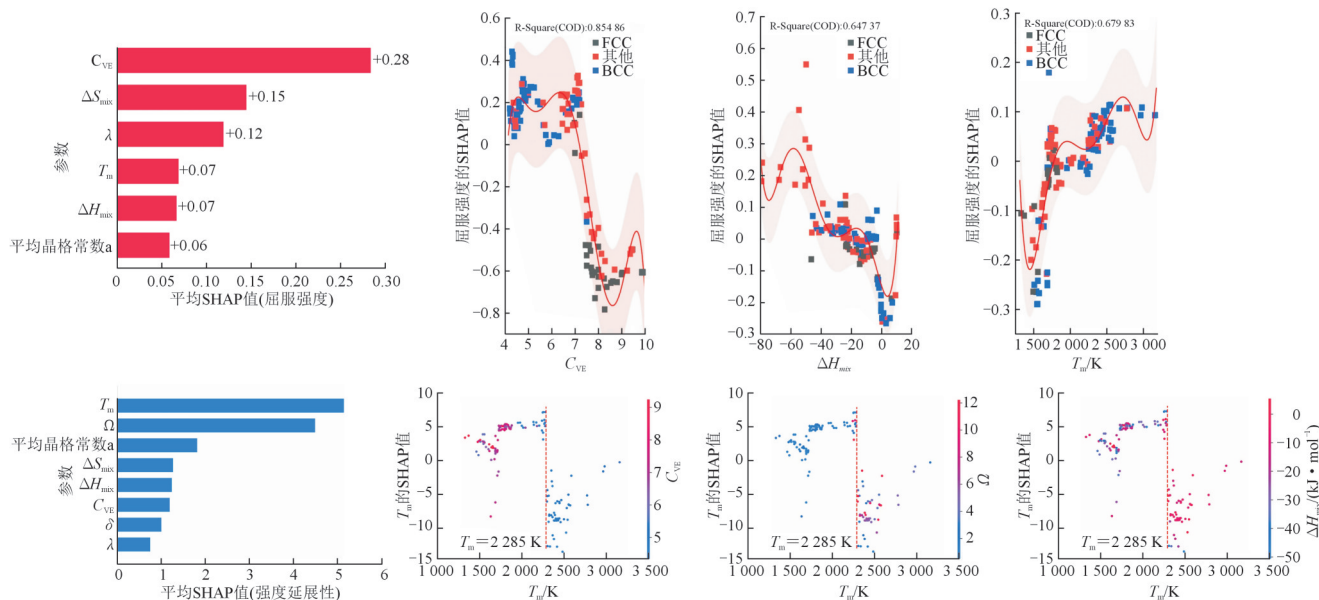

 (c) 屈服强度-延展性的SHAP值与 C_{VE} 、 ΔH_{mix} 、 T_m 的相位分布

 图3 材料科学中常用的机器学习算法^[42-44,46]

 Fig.3 Commonly used machine learning algorithms in material science^[42-44,46]

在材料相图与相结构预测领域,经验参数法和CALPHAD法各具特色。在预测精度方面,CALPHAD法凭借其基于热力学模型的定量计算优势,在多元体系预测中展现出更高的准确性。相比之下,经验参数法虽然计算简便,仅需少量热力学参数即

可完成评估,但其预测结果往往出现偏差。在适用范围方面,经验参数法因其简便快捷的特点,特别适用于简单体系的快速筛选和初步评估,而CALPHAD法则展现出更强大的功能,不仅能处理复杂的多元体系,在与相场法结合后,还可实现动态平衡过程的模拟计

算。然而,这种强大的功能也伴随着较高的开发成本,因为CALPHAD法需要持续更新和维护庞大的热力学数据库。综合来看,在实际应用中,两种方法可以形成良好的互补关系:经验参数法可用于前期的快速筛选和定性分析,而CALPHAD法则适用于需要高精度的多元体系计算。通过两者的有机结合,可以实现效率与精度的最佳平衡,为材料设计和工艺优化提供更全面的支持。在局限性方面,经验参数法利用参数进行的预测往往只是一种近似结果,其准确性存在一定局限,尤其在涉及金属间化合物形成这一情况时表现得更为明显。其次,运用该方法精准预测具体的相形成,存在一定难度,而CALPHAD法的热力学数据库是基于单主元合金,但在多元合金系统中,这些数据库在很大程度上仍未开发。虽然已经开发了一些LWHEAs数据库,但大多都是基于过渡元素的LWHEAs,这导致使用CALPHAD的方法对过渡族多元高熵合金的预测结果与试验结果高度吻合,而对于那些缺乏可靠二元或三元热力学数据库的LWHEAs体系,CALPHAD法的预测结果与试验会出现较大的差异。

针对CALPHAD数据库的不足,可采用开发多组元热力学模型和跨学科合作策略的方法。首先,开发新一代多组元热力学模型,重点是LWHEAs体系三元及以上交互作用参数精准预测的难题,通过引入亚点阵模型的扩展形式并结合第一性原理计算生成初始参数库,同时采用机器学习算法优化参数。其次,也可采用多方面协同的方法补充合金的数据库:通过定向试验(如DSC、XRD、TEM等)和高通量技术补充关键缺失数据,特别是针对新型合金体系和极端条件数据。结合理论手段,利用第一性原理计算混合焓等热力学参数,借助分子动力学模拟获取动力学数据,为数据库提供理论支撑。同时,建立跨学科协同创新机制,联合计算材料学、数据科学和试验表征团队构建动态数据库。针对性能研究单一性,建议构建多性能协同优化框架,如加强对合金化学性能(耐腐蚀性)和物理性能(导热和电磁)的研究,采用微观结构表征和机器学习相结合的方法来实现合金综合性能的评估与优化。

3 制备方法

随着研究者对HEAs的深入研究,HEAs的制备工艺越来越成熟,目前被广泛应用的熔炼方法有:真空熔炼、机械合金化法、增材制造。在轻质合金中,鉴于低密度元素的熔点相对较低,致使熔炼过程中合金的成分配比难以得到保证。在轻质合金的熔炼进程中,研

究者所能够选择的方法极为有限,仅涵盖了真空电弧熔炼、真空感应熔炼以及机械合金法工艺方法,对增材制造的研究报道较少。

3.1 真空熔炼

在LWHEAs的制备过程中,真空电弧熔炼和真空感应熔炼是两种最常用的熔炼方式,见图4。真空电弧熔炼法通过钨极引弧放电产生瞬时高温实现合金熔炼,特别适用于含有难熔元素(如Co、Nb、Ti、V、Cr、Zr等,且熔点均高于1500℃^[28])的LWHEAs体系。研究表明,采用真空电弧熔炼法制备的Al-Nb-Ti-V-Zr系^[29,48-49]、 $(\text{Ti}_8\text{Zr}_6\text{Nb}_4\text{V}_5\text{Cr}_4)_{100-x}\text{Al}_x$ 系^[50-51]以及 $\text{Al}_{0.1}(\text{MoNbTa}_{0.7}\text{ZrTi})$ ^[52]等合金,均能获得与理论设计值高度吻合的成分分布,这主要得益于反复熔炼工艺对元素均匀化的促进作用。

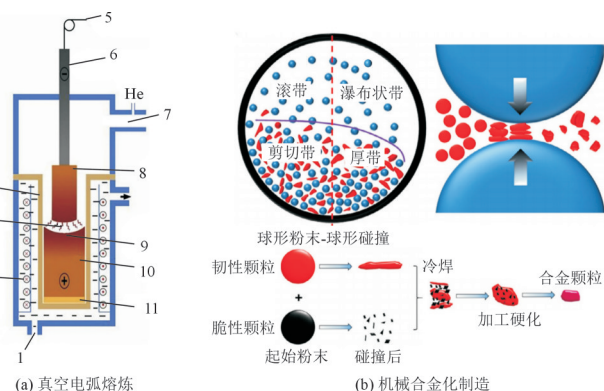


图4 LWHEAs的制备工艺示意图^[53-54]

Fig.4 Schematic diagram of preparation process for LWHEAs^[53-54]

1.冷却水 2.稳定线圈 3.电弧 4.水冷铜坩埚 5.放料口 6.电机驱动杆 7.真空泵 8.电极 9.液体池 10.铸锭 11.垫块

真空感应熔炼是利用电磁感应在线圈中产生的涡流对金属进行熔炼。对于含低熔点元素,如Al、Li、Mg、Zn等轻质合金体系,该技术能有效抑制元素挥发,确保合金成分的准确性,展现出独特优势。LI R等^[55]通过感应熔炼法成功制备了密度为2.20~4.29 g/cm³的 $\text{Mg}_x(\text{MnAlZnCu})_{100-x}$ 系合金;YANG X等^[35]利用真空感应熔炼的法制备了含有熔点较低元素Li、Mg、Zn元素的Al-Li-Mg-(Zn、Cu、Sn)系合金。CUI L等^[56]统计的100多种Al基轻质合金中,采用真空感应熔炼的合金高达70%,充分证明真空感应熔炼在低熔点合金制备中的主导地位。

尽管真空熔炼法具有成本低、效率高、操作简便等优点,但仍存在明显的技术局限:首先,铸态试样普遍存在成分偏析现象,往往需要多次重熔来改善均匀性;其次,当合金组元间熔点或密度差异显著时,即使采用反复熔炼也难以完全消除成分偏差,导致实际性能与设计预期存在较大差距^[57]。这在一定程度上制约了

LWHEAs的成分设计与性能调控,亟待开发新型制备技术予以突破。

3.2 机械合金化法

机械合金化法是一种典型的非平衡态粉末固态合金加工工艺,制备原理见图4b。与真空熔炼不同,粉末冶金化制备合金的过程可分为以下步骤:①准备粉末状的所需元素;②依据预先设计的HEAs元素比例,将各元素粉末置于球磨辊筒内,通过球磨工艺使其均匀混合,确保各元素粉末充分交融,达到理想的混合状态,为后续制备高品质HEAs奠定基础;③将元素混合的粉末在模具中进行压制;④在烧结炉中进行烧结形成块状。粉末冶金化制备的HEAs可以扩展主元间固溶度,有利于形成固溶体,可以制备晶粒细小、性能优良的HEAs。机械合金化法不仅提供了一种新的制备方法,还扩展了HEAs的应用范围。在轻质合金的制备过程中,由于轻质元素和过渡元素的混合焓大都为负值且二者的熔点温度相差较大,机械合金化法为制备这种类型的HEAs提供了新的熔炼方法。MAULIK O等^[58]采用机械合金化所制备的AlFeCuCrMg_x系LWHEAs形成了简单的双相固溶体结构(BCC+FCC或BCC1+BCC2)。在制备Al-Li-Mg-Ti-M(M=Zn, Zr, V)和Mg₂TiVNiAlCr轻质合金时,DONG Q等^[59]和申炳泽等^[60]考虑到Li、Mg元素与Ti、Zr、V、Cr、Ni元素的熔点存在显著差异,采用真空熔炼制备合金,熔点较低的元素容易挥发,从而致使合金元素配比发生较大改变,而机械合金化能够有效避免制造过程中的元素蒸发现象,这一特性使其在合金制备领域颇具优势。在合金中存在熔点相差较大的元素时,机械合金化法是优先考虑的制备方法。然而,机械合金化依赖研磨球对粉末进行长时间、反复地撞击来实现合金化,对于一些高熔点金属或者要深度合金化的体系,可能需要极长的时间,且在球磨过程中,研磨设备承受巨大的冲击和摩擦。研磨球高速撞击研磨罐壁和粉末,使得研磨罐和研磨球磨损严重导致设备快速损耗,会增加设备的维护成本。

3.3 增材制造

增材制造(AM)技术在LWHEAs制备领域展现出显著优势与挑战。该技术通过激光金属沉积(LMD)、电子束熔炼(EBM)和选择性激光熔化(SLM)等工艺,利用其快速冷却特性有效抑制有害金属间化合物的形成,实现微观组织细化,从而显著提升材料性能,在LWHEAs制备领域展现出显著的优势与挑战。采用EBM制备的AlCoCrFeNi HEA断裂强度超过1 400 MPa,同时保持优异塑性^[61];采用激光粉末床熔融(L-PBF)

制备的AlCoCrFeMnNi LWHEAs的纳米结构由富含Al和Ni的有序相和富含Cr和Fe的无序相组成,使合金的抗弹性变形能力(Er)和硬度(HV)都要优于钛基合金^[62-63]。在工艺灵活性方面,AM技术支持复杂结构一体化成形,显著提高设计自由度,避免了传统多部件组装的繁琐流程。然而,AM技术在LWHEAs制备中仍面临诸多挑战。工艺方面,高能束加工导致的快速热循环容易产生温度梯度和残余应力,需要通过后续热处理进行优化。同时,LWHEAs中包含较多的轻质元素(如Mg、Li)具有低熔点、高压力的特性,其易挥发、易燃和易爆的特性大幅增加了工艺难度。产业化方面,高昂的设备成本和当前的批量化生产限制制约了技术推广,同时对原料粉末的要求极为苛刻,需要开发高纯度、低氧含量和球形度优良的轻质金属粉末。

未来发展方向应聚焦于工艺参数优化和结合热处理改善微观结构,突破性开发新型低密度粉末制备技术,提升粉末流动性和成形精度以及深度融合计算材料学方法(如CALPHAD)来预测工艺-组织-性能关系,加速材料设计进程。尽管AM技术为LWHEAs突破传统性能极限提供了全新途径,但必须解决工艺稳定性、成本控制及轻元素加工等关键难题,才能真正实现该技术在工业领域的规模化应用。

4 相结构和力学性能

4.1 LWHEAs的相结构特性

表2为LWHEAs相结构、密度、压缩强度、制备方法以及热力学参数相关信息。可以把LWHEAs分为两类,一类是密度小于4.5 g/cm³的超轻LWHEAs,另一类是密度在4.5~7 g/cm³的LWHEAs。从微观组织来看,超轻LWHEAs相较于LWHEAs更易形成复杂的相结构。从热力学的角度分析,YANG X等^[35]和SHAO L等^[36]对合金的相关热力学参数 ΔH_{mix} 、 Ω 、 δ 进行了归纳总结并得出了相的形成准则。 ΔH_{mix} 、 Ω 以及 δ 与LWHEAs相的形成之间存在紧密联系,见图5。研究表明,对于固溶体(SS),其 ΔH_{mix} 、 Ω 、 δ 参数有着特定的分布区间,即 $-22 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ/mol}$ 、 $\Omega \geq 1.1$ 、 $\delta \leq 6.6\%$ 。当LWHEAs的这3项参数偏离上述固溶体所对应的分布范围时,合金则倾向于形成金属间化合物(IM)。LWHEAs的 ΔH_{mix} 、 Ω 、 δ 满足固溶体的分布范围时合金仍然会形成MP,可能因为合金的密度也是影响相形成的重要因素。此外,密度与热力学参数 ΔH_{mix} 、 Ω 、 δ 也存在着复杂的关联。当合金密度小于

4.5 g/cm³时,即使 ΔH_{mix} 、 Ω 、 δ 符合固溶体分布条件,也会因密度因素的介入,促使合金倾向于形成MP。这主要因为轻质元素固有的高电负性,使得LWHEAs的相形成规律呈现出特殊性,更容易出现复杂的多相结构。以固溶体为主的相结构的预测也受到密度的影响,当

ΔH_{mix} 、 Ω 、 δ 的值分布在 $\delta \leq 4.5\%$, $-1 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ/mol}$, $\Omega \geq 1.1$ 易形成固溶体。对于超轻LWHEAs,不能仅关注传统的热力学参数,还需充分考虑密度因素,以便更全面、准确地理解合金相形成机制,为材料研发提供更坚实的理论基础。

表2 已报道的LWHEAs的热力学参数、相结构、制备方法、力学性能和密度^[20, 25, 29-31, 35-36, 40-42, 55, 65-81]

Tab.2 Thermodynamic parameters, phase structure, preparation methods, mechanical properties and density of reported LWHEAs^[20, 25, 29-31, 35-36, 40-42, 55, 65-81]

合金	相结构	制备方法	σ/MPa	$\varepsilon/\%$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Ω	$\Delta\delta/\%$
Al _{1.5} CrFeMnTi	BCC+IM	AMe	3 668*	—	5.31	−17.98	1.19	6.41
Al ₂ CrFeMnTi	BCC+IM	AMe	—	—	5.06	−19.00	1.06	6.33
AlCrFeMnTi _{0.25}	BCC+IM	AMe	—	—	5.87	−12.07	1.72	5.78
Al ₂ CrFeMnTi _{0.25}	BCC+IM	AMe	—	—	5.16	−14.80	1.23	6.07
Al ₃ CrFeMnTi _{0.25}	BCC+IM	AMe	—	—	4.71	−16.04	1.02	6.02
Al ₄ CrFeMnTi _{0.25}	BCC+IM	AMe	—	—	4.40	−15.71	0.92	5.86
Al _{0.5} NbTiVZr	BCC+IM	AMe	1 100	7.6	6.07	−10.86	2.55	5.98
AlNbTiVZr	BCC+IM	AMe	1 210	5.8	5.76	−17.44	1.52	5.73
Al _{1.5} NbTiVZr	BCC+IM	AMe	1 310	4	5.50	−21.55	1.16	5.51
Al ₈₉ Zn ₅ Li ₂ Mg ₂ Cu ₂	MP	IMe	663	17.3	2.91*	—	—	—
Al ₈₆ Zn ₈ Li ₂ Mg ₂ Cu ₂	MP	IMe	899	27.4	3.03*	—	—	—
Al ₈₅ Zn11Li ₂ Mg ₂ Cu ₂	MP	IMe	908	26.7	3.15*	—	—	—
Al ₈₀ Zn14Li ₂ Mg ₂ Cu ₂	MP	IMe	1 054	21.8	3.28*	—	—	—
Al ₇₇ Zn ₁₇ Li ₂ Mg ₂ Cu ₂	MP	IMe	925	25.1	3.40*	—	—	—
Al ₂₀ Li ₂₀ Mg ₂₀ Zn ₂₀ Sn ₂₀	MP	IMe	615	1.21	4.23	−6.08	1.56	5.52
AlLi _{0.5} MgZn _{0.5} Sn _{0.2}	MP	IMe	546	1	3.22	−3.65	3.02	7.58
Al ₈₀ Li ₅ Mg ₅ Zn ₅ Cu ₅	MP	IMe	879	17	3.05	−0.61	9.72	4.09
Al ₈₀ Li ₅ Mg ₅ Zn ₅ Sn ₅	MP	IMe	836	16	3.08	−0.53	10.68	3.61
Al _{58.5} Mg _{31.5} Zn _{4.5} Cu _{4.5} Si ₁	FCC+IM	IMe	577	3.2	2.64	−2.7	2.93	6.19
Al ₆₃ Mg ₂₇ Zn _{4.5} Cu _{4.5} Si ₁	FCC+IM	IMe	676	1.9	2.69	−2.52	3.05	5.96
Al _{66.7} Mg _{23.3} Zn _{4.5} Cu _{4.5} Si ₁	FCC+IM	IMe	660	4.2	2.75	−2.34	3.15	5.67
Al ₈₀ Mg ₁₄ Zn _{2.7} Cu _{2.7} Si _{0.6}	FCC+IM	IMe	498	13.8	2.73	−1.48	3.62	4.59
Al ₈₅ Mg _{10.5} Zn _{2.025} Cu _{2.025} Si _{0.45}	FCC+IM	IMe	814	24.8	2.72	−1.13	3.88	4.02
Al ₉₀ Mg ₇ Zn _{13.5} Cu _{1.35} Si _{0.3}	FCC+IM	IMe	794	32.7	2.71	−0.76	4.24	3.33
Al ₈₀ Mg ₅ Sn ₅ Zn ₅ Ni ₅	FCC+IM	IMe	447	15	3.33	−3.33	1.88	4.3
Al ₈₀ Mg ₅ Sn ₅ Zn ₅ Mn ₅	FCC+IM	IMe	368	14	3.15	−2.71	2.22	4.2
Al ₈₀ Mg ₅ Sn ₅ Zn ₅ Ti ₅	FCC+IM	IMe	563	12	3.28	−4.64	1.32	3.2
Al ₆₅ Cu ₅ Mg ₅ Si ₁₅ Zn ₅ Fe ₅	MP	IMe	482	1	3.08	−11.75	0.97	8
Al ₆₅ Cu ₅ Mg ₅ Si ₁₅ Zn ₅ Ni ₅	MP	IMe	574	1	3.15	−13.77	0.85	8
Al ₇₀ Cu ₅ Mg ₅ Si ₁₀ Zn ₅ Cr ₅	MP	IMe	608	6	3.06	−8.65	1.17	7
Al ₇₀ Cu ₅ Mg ₅ Si ₁₀ Zn ₅ Mn ₅	MP	IMe	644	2	2.98	−10.4	0.95	7
Al ₇₀ Cu ₅ Mg ₅ Si ₁₀ Zn ₅ Zr ₅	MP	IMe	633	4	3.06	−15.22	0.67	8
Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	BCC+IM	AMe	1 557	33.4	6.10	−1.53	14.38	4.88
Al _{0.2} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	BCC+IM	AMe	1 641	21.5	5.94	−5.63	4.22	4.77
Al _{0.4} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	BCC+IM	AMe	1 845	13.7	5.79	−8.99	2.69	4.67
Al _{0.6} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	BCC+IM	AMe	1 861	14.3	5.65	−11.75	2.06	4.57
Al _{0.8} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	BCC+IM	AMe	1 938	14.8	5.53	−14.04	1.71	4.48
AlNb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	BCC+IM	AMe	1 761	16.6	5.44	−15.93	1.48	4.39
Mg ₂₀ (AlZnCuMn) ₈₀	MP	IMe	428	3.29	4.32	−3.04	4.78	7.58
Mg ₃₃ (AlZnCuMn) ₆₇	MP	IMe	437	3.41	3.41	−2.02	6.25	8.37
Mg ₄₃ (AlZnCuMn) ₅₇	MP	IMe	500	3.72	2.71	−1.38	9.22	8.55
Mg _{45.6} (AlZnCuMn) _{55.4}	MP	IMe	482	4.06	2.53	−1.28	9.86	8.52
Mg ₅₀ (AlZnCuMn) ₅₀	MP	IMe	400	4.83	2.22	−1	11.81	8.45
AlFeMgTiZn	MP	MA	1 000	5	4.34	−6.44	2.62	7.64
Al ₂₀ Be ₂₀ Fe ₁₀ Si ₁₅ Ti ₃₅	MP	AMe	2 976*	—	3.91	—	—	—

续表

合金	相结构	制备方法	σ /MPa	ϵ /%	ρ /(g·cm ⁻³)	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Ω	$\Delta\delta/\%$
Al ₂₀ Li ₂₀ Mg ₁₀ Sc ₂₀ Ti ₃₀	FCC	MA	2 900*	—	2.67	-0.40	42.6	0.05
Al ₃₅ Cr ₁₄ Mg ₆ Ti ₃₅ V ₁₀	BCC+HCP	MA	1 503*	—	4.05	-18.13	1.02	0.06
Al ₉₃ Cu ₄ Zn ₁ Cr ₁ Fe ₁	MP	IMe	432	20	2.99	-0.85	3.18	2.73
Al ₈₅ Cu ₁₁ Zn ₂ Cr ₁ Fe ₁	FCC+IM	IMe	498	3.21	3.4	-0.89	5.10	3.54
Al ₈₅ Cu ₁₁ Zn ₂ Cr ₂ V ₁	FCC+IM	IMe	564	1.94	3.3	-1.43	3.25	3.82
Al ₇₈ Cu ₁₈ Zn ₂ Cr ₁ Fe ₁	FCC+IM	IMe	589	1.73	3.74	-0.95	6.02	4.39
Al ₇₈ Cu ₁₈ Zn ₁ Cr ₂ Ti ₁	MP	IMe	646	1.02	3.68	-1.98	2.94	4.39
Al ₇₈ Cu ₁₈ Zn ₁ Cr ₂ V ₁	FCC+IM	IMe	628	1.09	3.66	-1.44	4.07	4.41
Al ₈₅ Cu ₅ Zn ₅ Mg ₅	MP	IMe	634	8.62	3.02	-0.4	11.50	3.60
Al ₇₄ Cu ₁₀ Zn ₈ Mg ₈	MP	IMe	621	0.9	3.35	-0.70	9.74	4.79
Al ₉₃ Cu ₄ Zn ₁ Mg ₁ Cr ₁	MP	IMe	592	13.6	2.95	-0.53	5.02	2.73
Al ₈₄ Cu ₁₀ Zn ₃ Mg ₂ Cr ₁	MP	IMe	662	1.69	3.27	-0.65	7.55	3.86
Al ₇₇ Cu ₁₇ Zn ₃ Mg ₂ Cr ₁	MP	IMe	627	0.72	3.63	-0.79	7.82	4.61
AlTiVCoNi	BCC+IM	AMe	2 900	12	6.24	-29.44	0.78	6.35
Ti ₄₀ Al ₁₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Mo ₁₀	BCC	AMe	900	50	6.102	-3.561	7.40	3.566
Ti ₃₅ Al ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Mo ₁₀	BCC	AMe	971	50	6.027	-7.445	3.58	3.512
Ti ₃₀ Al ₃₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Mo ₁₀	BCC	AMe	1 187	10	5.876	-10.471	2.531	3.453
Al ₈₀ Li ₅ Mg ₅ Zn ₅ Cu ₅	MP	MSF	496.7	9.5	2.87	—	—	—
Al _{0.5} Mo _{0.5} NbTiVSi _{0.2}	BCC+IM	AMe	1 073	13.6	6.18	-18.50	1.66	3.23
Al _{0.8} Mo _{0.5} NbTiVSi _{0.2}	BCC+IM	AMe	1 148	13.7	6.01	-18.84	1.53	2.95
AlMo _{0.5} NbTiVSi _{0.2}	BCC+IM	AMe	1 457	13.4	5.86	-19.82	1.43	2.88
AlCrCuFe	BCC+FCC	AMe	1 125	9	6.53*	-5.00	3.10	5.04
AlCrCuFeMn _{0.5}	BCC+FCC	AMe	1 150	—	6.44*	-6.51	2.76	4.78
AlCrCuFeMn	BCC+FCC	AMe	1 250	—	6.53*	-7.36	2.51	4.62
AlCrCuFeMn _{1.5}	BCC+FCC	AMe	1 700	27.5	6.61*	-7.82	2.36	4.99
AlCrCuFe ₂	BCC+FCC	AMe	1 400	—	6.60	-7.92	2.36	4.28
Al ₄₅ Cu ₁₅ Mn ₇ Mg ₁₀ Si ₁₃ Zn ₁₀	MP	IMe	638	5	3.8	-12.70	1.20	6.5
Al ₅₀ Cu ₁₀ Sn ₅ Mg ₂₀ Zn ₁₅	MP	IMe	575	10	3.8	-1.15	8.83	6.6
Al ₇₅ (Mg Cu Mn Si Zn) ₅	MP	IMe	481	17	3.2	-7.06	1.18	5.7
Al ₈₀ (Mg Cu Sn Zn) ₅	MP	IMe	445	22	3.4	0.25	23.80	4.6
Mg ₂₀ Al ₂₀ Si ₂₀ Cr ₂₀ Fe ₂₀	MP	MA	—	—	3.72*	-15.84	3.18	12
MgAlSiCrFeNi	MP	MA	—	—	5.06	-19.84	1.84	11
Mg ₂₆ V ₃₁ Al ₃₁ Cr ₆ Ni ₆	—	MA	—	—	3.66*	-2.05	3.7	0.04
Be ₂₅ Co ₂₅ Mg ₂₅ Ti ₂₅	AM	MA	—	—	3.88	-11.5	—	13.38
Be ₂₀ Co ₂₀ Mg ₂₀ Ti ₂₀ Zn ₂₀	AM	MA	—	—	4.54	-10.56	—	11.9
AlCuSiZnFe	FCC+BCC	MA	2 000	18	5.24	-13.76	1.26	7.16
AlCuFeMnMgTi	BCC ₁ +BCC ₂	MA	2 310*	—	4.47	—	—	5.38
Ca ₂₀ Mg ₂₀ Zn ₂₀ Sr ₂₀ Yb ₂₀	AM	IMe	390	0.2	3.7	13.12	—	13.381
Sr ₂₀ Ca ₂₀ Yb ₂₀ Mg ₂₀ Zn ₁₀ Cu ₁₀	AM	IMe	420	0.2	3.8	-13	—	14.5

注: IMe为电感应熔化, MA为机械合金化, AMe为电弧熔化, MSF为磁悬浮熔炼。MP为三相以上的多相结构, IM为金属间化合物, AM为非晶结构。FCC为面心立方结构, BCC为体心立方结构, HCP为六方最密堆积结构。 σ^* 使用HV-3 σ 的关系计算。 ρ^* 使用理论密度计算。 σ 为压缩强度。

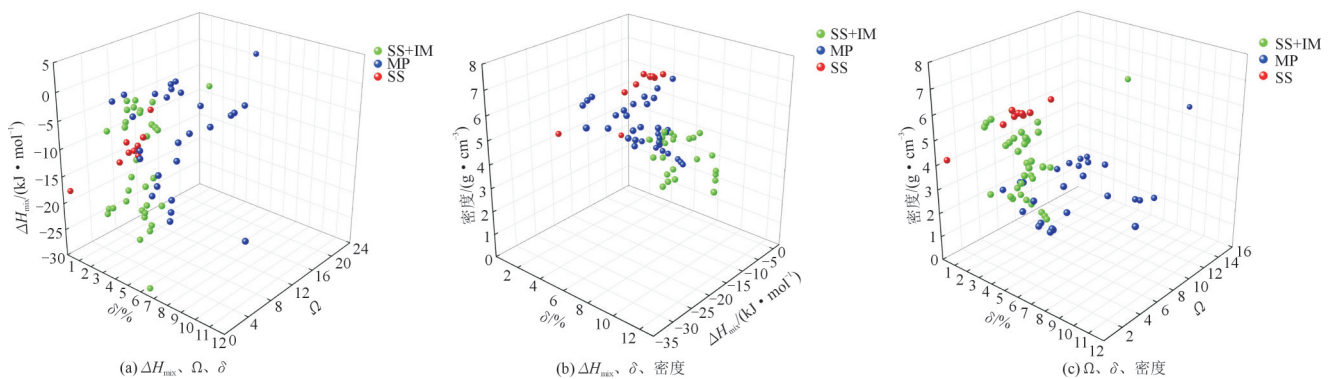


图5 LWHEAs的相形成与热力学参数之间的关系

Fig.5 Relationships between phase formation and thermodynamic parameters of LWHEAs

除了形成复杂和简单的相结构,部分 LWHEAs 还会形成非晶结构,即称为非晶轻质高熵合金(Amorphous lightweight high entropy alloys, AM-LWHEAs),是结合高熵合金的多主元设计、轻质元素与非晶形成能力形成的一种新型材料,利用高混合熵促进非晶相形成,同时保持非晶的优异性能。从热力学角度来分析,表 2 中 AM-LWHEAs 的混合焓为 $-15 \sim -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,原子尺寸差异在 10% 以上,合金形成非晶相与较负的混合焓和原子尺寸差异有很大的关联。

4.2 力学性能

LWHEAs 作为材料科学领域的新星,以其卓越的性能优势,在高强度应用场景中展现出巨大的潜在价值。然而,目前 LWHEAs 的制备工艺大多局限于实验室的小规模操作,试样尺寸受到极大限制。研究者通常采用硬度和压缩测试,对 LWHEAs 的力学性能进行初步评估。

密度为 $4.5 \sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ 的 LWHEAs,如 Al-Nb-Ti-V-Zr-Cr、Al-Ti-V-Co-Ni 和 Al-Ti-V-Nb-Mo 是报道相对较多的合金体系。JIANG W T 等^[29,48-49]研究了 V 和 Al 元素对 $\text{Al}_x\text{Nb}_{0.5}\text{TiV}_2\text{Zr}_{0.5}$ 和 $\text{Al}_{0.5}\text{NbTi}_3\text{V}_x\text{Zr}$ 轻质合金室温和高温下压缩性能的影响。该系列合金的密度为 $5 \sim 7 \text{ g/cm}^3$ 。发现随着 Al 含量的增多,合金的密度

降低了 11.3%。当 Al 的摩尔比由 0 增加到 0.4,硬度显著增加,而从 0.6 增加到 1.0 时合金的硬度变化不大,总体合金的硬度(HV)由 397.2 增加到 641.9。图 6 为具有代表性的 LWHEAs 的力学性能。从图 6a 可以看出,Al 含量的增加使合金的抗压强度先增加后降低的趋势,在 Al 摩尔比为 0.6 时抗压强度达到 1 727 MPa,合金的压缩应变降低,由最初的 33% 降低到 14.3%。合金的断裂形式变现为脆性断裂。由图 6b 可知,随着 V 摩尔比从 0.5 增加到 1.0, $\text{V}_{0.5}$ 合金的屈服强度从 790 MPa 增加到 $\text{V}_{1.0}$ 合金的 898 MPa,抗压强度增加了 12.06%。随着 V 含量的不断增加, $\text{V}_{1.5}$ 合金的抗压强度略有下降,至 872 MPa,但仍略高于 $\text{V}_{0.5}$ 合金。压缩试验表明, $\text{Al}_{0.5}\text{NbTi}_3\text{V}_x\text{Zr}_2$ 合金在室温下具有良好的变形能力,所有试样都可以压缩 50% 以上不发生断裂。LI Y 等^[69]报道的 AlTiVCoNi 密度为 6.24 g/cm^3 ,由图 6c 可知,AlTiVCoNi 铸态和热处理态的压缩屈服强度处于同一水平,约为 1.6 GPa,铸态和退火态合金的室温断裂强度分别为 2.9 GPa 和 2.6 GPa,压缩塑性约为 12%,该合金表现出较高的压缩强度,合金中析出纳米尺寸的 L21 (图 6d) 是该合金具有较高抗压强度的主要原因。该类型的合金通常包含多种难熔元素,因此在高温下通常也展现出优异的力学性能。

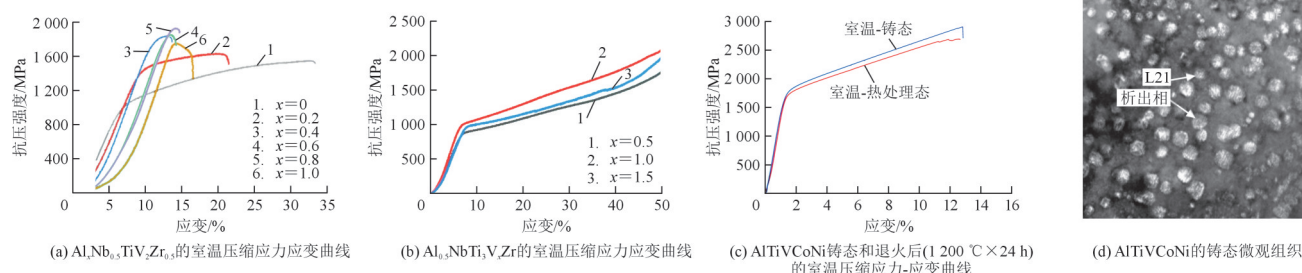


图 6 具有代表性的 LWHEAs 的力学性能和微观组织^[48-49,69]

Fig.6 Mechanical properties and microstructure of representative LWHEAs^[48-49,69]

表 3 为 LWHEAs 在不同温度下的压缩屈服强度,其力学性能见图 7。可以看出,LWHEAs 在高温下也有非常优异的性能,尤其是 $\text{Al}_{0.8}\text{Nb}_{0.5}\text{TiV}_2\text{Zr}_{0.5}$ 合金在 800°C 的条件下,屈服强度仍能达到 1 108 MPa。AlTiVCoNi 合金在 $1\,000^\circ\text{C}$ 时的屈服强度为 424 MPa。从图 7b 可以看出,在 V、Zr、Nb、Ta、Hf 等难熔元素的基础上,通过添加 Al、Ti 等轻元素,可以提升合金的比屈服强度。如在室温下 $\text{Al}_{0.8}\text{Nb}_{0.5}\text{TiV}_2\text{Zr}_{0.5}$ 和 AlTiVCoNi 的比屈服强度分别为 $312 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $261 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,远高于 Inconel 718 合金。随着温度提高,合金的比屈服强度出现一定的下降趋势,但仍高于 Inconel 718 合金。 $\text{Ti}_{50-x}\text{Al}_x\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{10}$ ($x=10, 20$ 和 $30, \%$) 不同温度下的比屈服强度则均高于 Inconel 718 合金。

LWHEAs 展现出的优异性能,为合金在高温下的应用提供了新的探索方法。

对于密度小于 4.5 g/cm^3 的 LWHEAs,Al-Li-Mg-Zn-Cu 和 Al-Mg-Zn-Cu-Si 是研究最为广泛的合金体系。LI R X 等^[32]研究的 $\text{Al}_{94-x}\text{Zn}_x\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{Cu}_2$ ($x=5, 8, 11, 14$ 和 17) 合金主要由 $\alpha\text{-Al}$ 、 Al_5CuLi_3 、Zn 和 MgZn_2 等相组成。图 8 为密度小于 4.5 g/cm^3 具有代表性的 LWHEAs 的力学性能。图 8a 可以看出,5 种合金具有优异的压缩性能,且当 Zn 摩尔分数为 14% 时压缩性能和塑性最为优异。由图 8b 和图 8c 可以看出,合金的抗压强度和抗拉强度远高于其他相同密度的传统 Al 合金和 Al 基合金。拉伸时合金的比屈服强度相对较小,约为 $100 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,但也高于 Zn 含量较高的 Al 合

表3 已报道的LWHEAs在20~1 000 °C范围内的密度和高温压缩屈服强度^[29,49,69,80]

Tab.3 Density and high temperature compression yield strength of reported LWHEAs at 20~1 000 °C^[29,49,69,80]

合金	密度/ (g·cm ⁻³)	$\sigma_{0.2}$ /MPa			
		20 °C	600 °C	800 °C	1 000 °C
Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	6.10	843	663	378	—
Al _{0.2} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	5.94	1 216	930	408	—
Al _{0.4} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	5.79	1 663	1 415	518	—
Al _{0.6} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	5.65	1 727	1 390	596	—
Al _{0.8} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	5.53	1 723	1 569	1 108	—
AlNb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	5.44	1 695	1 318	890	—
Al _{0.5} NbTiV ₂ Zr _{0.5}	6.06	1 390	1 015	635	—
Al _{0.5} Nb _{0.5} TiV ₂ Zr _{0.5}	5.76	1 480	1 317	656	—
AlTiVCoNi	6.24	1 631	1 314	828	424
Ti ₄₀ Al ₁₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Mo ₁₀	6.102	900	—	520	155
Ti ₃₅ Al ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Mo ₁₀	6.027	971	—	550	160
Ti ₃₀ Al ₃₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Mo ₁₀	5.876	1 187	—	624	180
Al _{0.5} CrNbTi ₂ V _{0.5}	6.43	1 340	910	445	90

金。整体来看,Zn₁₄表现出较为优异的力学性能。选择力学性能较好的Al₈₀Zn₁₄Li₂Mg₂Cu₂合金,进一步对合金的微观组织进行了TEM表征。结果发现,合金中长度为数百 μm 的棒状沉淀物和直径约为60 nm的不均匀球形团簇纳米析出相,这是导致合金具有优异性能的主要原因。SHAO L等^[36]研究了Al-Mg系轻质合金A₁(Al_{58.5}Mg_{31.5}Zn_{4.5}Cu_{4.5}Si₁),A₂(Al₆₃Mg₂₇Zn_{4.5}Cu_{4.5}Si₁),A₃(Al_{66.7}Mg_{23.3}Zn_{4.5}Cu_{4.5}Si₁),B₁(Al₈₀Mg₁₄Zn_{2.7}Cu_{2.7}Si_{0.6}),B₂(Al₈₅Mg_{10.5}Zn_{2.025}Cu_{2.025}Si_{0.45}),B₃(Al₉₀Mg₇Zn_{1.35}Cu_{1.35}Si_{0.3}),其中B₁、B₂、B₃合金具有优异的压缩性能和良好的塑性,B₂的最大压缩强度达到814 MPa,压缩塑性为

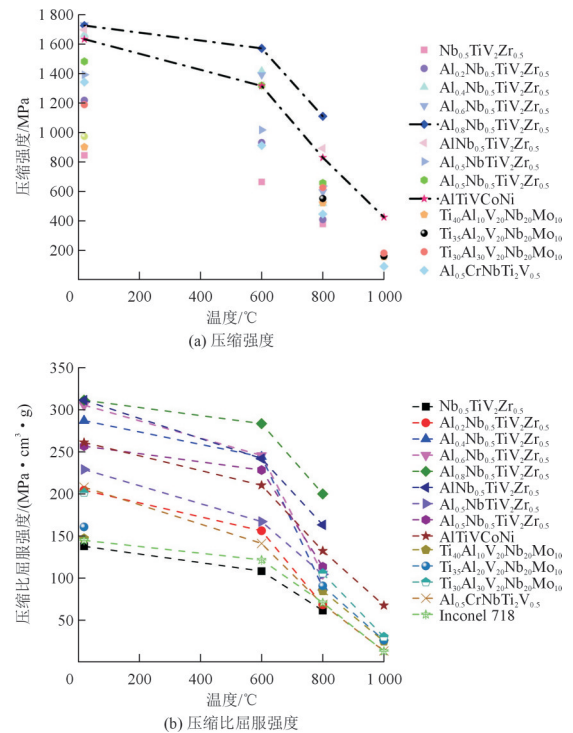


图7 不同温度下合金的力学性能比较
Fig.7 Comparison of mechanical properties of alloys at different temperatures

24.8%。这是因为合金的微观组织均以Al基固溶体为主和少量的Mg₃₂(AlZn)₄₉金属间化合物的简单结构。为了探索Al-Cu-Mg-Zn轻质高熵合金在高温应用中的潜力,CUI L等^[68]在Al-Cu-Mg-Zn的基础上加入熔点较高的Cr元素以促进在高温下形成耐热Al₄₅Cr₇相来提升合金的高温性能。从图8d可见,5种合金的塑性均在50%以上,合金5(Al₇₇Cu₁₇Zn₃Mg₂Cr₁)的最大抗压强度

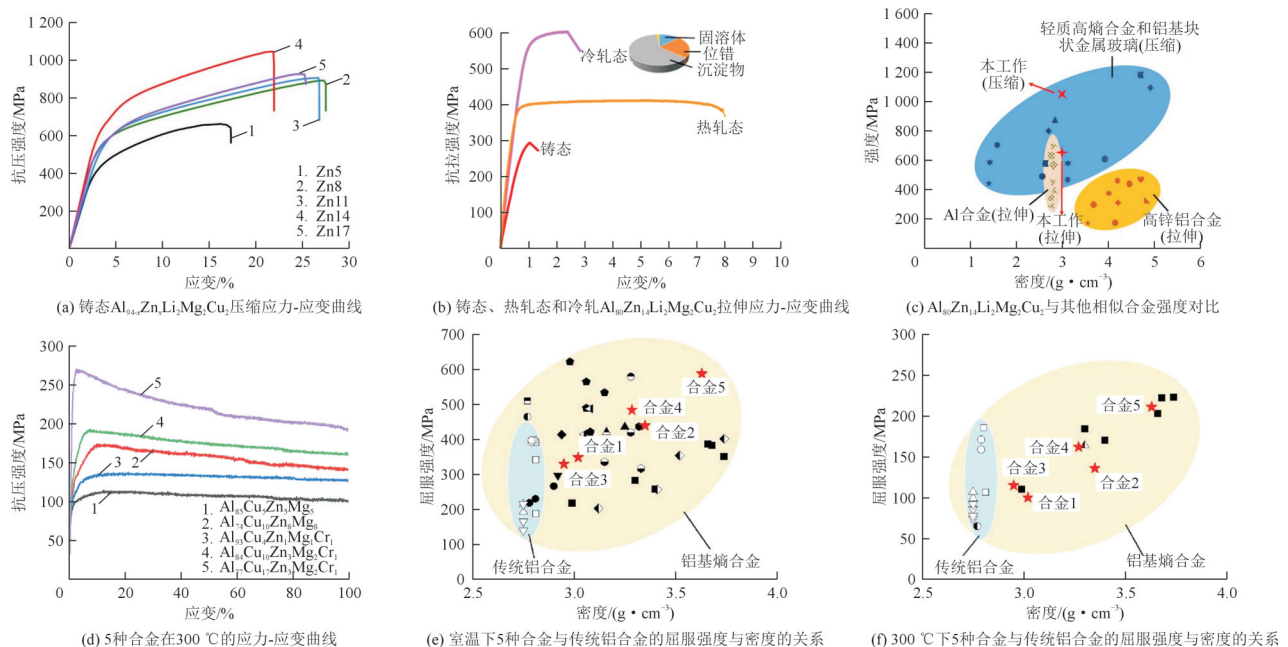


图8 具有代表性的密度小于4.5 g/cm³ LWHEAs 力学性能^[32,68]
Fig.8 Mechanical properties of representative LWHEAs with density lower than 4.5 g/cm³^[32,68]

为257 MPa,压缩性能最为优异。当Cu和Cr的添加量较多时形成了耐高温的 $\text{Al}_{45}\text{Cr}_7$ 和 Al_2Cu 的金属间化合物,合金表现出较好的高温性能。从图8e和图8f可知,合金5在图中占据优异的位置。目前,大多数关于密度小于 4.5 g/cm^3 的LWHEAs的研究都是在常温下进行的,关于高温下的性能的报道极少。

对于低密度的AM-LWHEAs的研究相对较少。GAO X Q等^[64]研究的 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}$ 和 $\text{Ca}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{10}\text{Zn}_{10}$ 合金的抗压强度分别为390 MPa和420 MPa,合金的延展性不足1%,非晶合金一直存在塑性不足的问题。但是,AM-LWHEAs具有低弹性模量、低应变速率敏感性,使其在航空航天、生物医用和国防领域具有独特潜力,但需突破塑性-韧性的瓶颈以实现广泛应用。未来可以借助机器学习辅助成分优化来平衡强度-塑性-密度,采用先进制备工艺(如3D打印)实现复杂形状与性能调控。

恶劣的工作环境对金属材料的综合性能提出了更高的要求。低密度、耐高温、耐腐蚀和耐磨损的LWHEAs是未来汽车、航空航天、海洋工业以及医疗等多个领域的理想材料^[41,57,70]。LWHEAs独特的化学成分体系与创新设计理念,为研发兼具轻量化特性与极端环境服役性能的新型合金材料开辟了全新路径,其具有与传统HEAs相似的结构和性能优势,如显著的晶格扭曲和混合熵效应使合金表现出一系列优异的力学性能。然而,复杂的“组成-结构-性能”关系中涉及的许多科学问题仍然是待探索的领域。

根据密度不同可将LWHEAs分为两类,一类是密度小于 4.5 g/cm^3 的超轻LWHEAs,该类合金主要由Al、Li、Mg等轻元素组成,其主要的合金体系有:Al-Mg-Zn-Cu-Si、Al-Li-Mg-Zn-Cu、Al-Li-Mg-Sc-Ti、Al-Mg-Zn-Cu-M($M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$ 和 Zr 等)^[31-32,36,39]。此类合金通常包含较多的轻质元素,导致合金中拥有复杂的微观组织,因此这类合金的抗压强度相对较高,压缩比屈服强度通常高于传统合金。但其成本相对较低,能满足合金轻量化的需求,成为制备具有低成本、高强度和长使用寿命等特点的轻质结构部件的潜在材料;另一类是密度为 $4.5\sim 7\text{ g/cm}^3$ 的LWHEAs,该类合金主要由Al、Ti、Nb、Mo过渡族元素和难熔元素组成,合金体系主要有Al-Nb-Ti-V-Zr、Al-Ti-Cr-V等^[25,73]。此类合金通常有较为简单的微观组织,一般由BCC相和Laves相组成,因此具备不弱于成熟Ni基高温合金的抗压强度。由于基体大都是耐高温元素,使得合金在高温下也能表现出优异的力学性能。此类LWHEAs的出现为耐高温合金的研究提供了新的思路。

5 结语与展望

LWHEAs的研究还处于起步阶段,目前还存在着一些关键的问题需要继续深入研究和探索。首先,LWHEAs的设计仍然存在一定的问题,缺乏可靠的方法来指导组合设计。热力学经验判据作为最基本的相结构预测方法,其步骤相对简单,比较容易实现,缺乏精确性是其最大的缺点。CALPHAD可以提高预测合金结构相的精确性。但是,目前多组元合金的热力学数据库尚未完善,有时模拟的相图也不能完全拟合试验数据。因此,对于LWHEAs的设计方法仍需进一步研究和完善。未来可以通过多方面协同方法完善CALPHAD数据库,来进一步解决设计方法的局限性。其次,目前对于LWHEAs的性能研究主要集中在硬度和压缩性能上。为了满足工程应用,高强度和高韧性的LWHEAs始终是重要的研究方向,还需要在此基础上系统地研究合金在特定使用条件下的综合性能。需要对所选择的具有优异力学性能的合金构件进行系统的研究,如其蠕变、氧化、磨损和疲劳行为等。

真空电弧熔炼、真空感应熔炼以及机械合金化是已报道的LWHEAs的主要制备方法,其冶炼工艺较为简单,但容易出现偏析现象,而粉末冶金因高成本和高风险因素限制了合金的规模化生产。因此,需要探索一种全新的合金制备方法。增材制造作为一种新型合金制备工艺,为LWHEAs的制备提供了新的思路。故而,利用增材制造技术探索一种低成本、低风险、低损耗且高效率的制备工艺,以获得性能最佳的LWHEAs,是主要研究方向之一。未来,增材制造技术在LWHEAs中的应用值得进行广泛而深入的研究。

参 考 文 献

- [1] RAABE D, TASAN C C, OLIVETTIE A. Strategies for improving the sustainability of structural metals[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 64-74.
- [2] 柳建, 郭煜, 蔡志海, 等. 轻质高熵合金在车辆装备中的应用前景[J]. *特种铸造及有色合金*, 2021, 41(7): 849-852.
- [3] RASHAD M, PAN F, ASIF M. Exploring mechanical behavior of Mg-6Zn alloy reinforced with graphene nanoplatelets[J]. *Materials Science and Engineering*, 2016, A649: 263-269.
- [4] YU Q, QI L, TSURU T, et al. Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium[J]. *Science*, 2015, 347(6222): 635-639.
- [5] HIRSCH J. Aluminium in innovative light-weight car design[J]. *Materials Transactions*, 2011, 52(5): 818-824.
- [6] XU Y L, ZHANG L, LI J, et al. Relationship between Ti/Al ratio and stress-rupture properties in nickel-based superalloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2012, A544: 48-53.
- [7] 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.
- [8] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2004, A375: 213-218.
- [9] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(6): 534-538.
- [10] DASH A, PAUL A, SEN S, et al. Recent advances in understanding diffusion in multiprincipal element systems[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2022, 52(1): 383-409.
- [11] 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.
- [12] FENG R, GAO M C, ZHANG C, et al. Phase stability and transformation in a light-weight high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2018, 146: 280-293.
- [13] CUI L, ZHANG Z, CHEN X G. Development of lightweight Al-based entropy alloys for elevated temperature applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 938: 168 619.
- [14] HUANG E W, YU D, YE H J W, et al. A study of lattice elasticity from low entropy metals to medium and high entropy alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 101: 32-35.
- [15] NAM S, HWANG J Y, JEON J, et al. Deformation behavior of nanocrystalline and ultrafine-grained CoCrCuFeNi high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(5): 720-731.
- [16] 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.
- [17] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1 758-1 765.
- [18] CAI Z H, GUO Y, LIU J, et al. Progress in light-weight high entropy alloys [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2021, 36(5): 737-753.
- [19] KUMAR A, GUPTA M. An insight into evolution of light weight high entropy alloys: A review[J]. *Metals*, 2016, 6(9): 199.
- [20] FENG R, GAO M C, LEE C, et al. Design of light-weight high-entropy alloys[J]. *Entropy*, 2016, 18(9): 333.
- [21] YE J W. Recent progress in high entropy alloys[J]. *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2006, 31(6): 633-648.
- [22] GAO M C, YE H J W, LIAW P K. High-entropy alloys: Fundamentals and applications[M]. Springer:Berlin,2016.
- [23] SHAO Y T, YUAN R L, HU Y, et al. The paracrystalline nature of lattice distortion in a high entropy alloy [J]. *arXiv Materials Science*, 2019,3:1-22.
- [24] WANG H, HE Q F, YANG Y. High-entropy intermetallics: From alloy design to structural and functional properties [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(6): 1 989-2 001.
- [25] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, SHAYSULTANOV D G, et al. Effect of Al on structure and mechanical properties of $Al_xNbTiVZr$ ($x=0, 0.5, 1, 1.5$) high entropy alloys[J]. *Materials Science and Technology*, 2015, 31(10): 1 184-1 193.
- [26] BULTER T M, CHAPUT K J, DIETRICH J R, et al. High temperature oxidation behaviors of equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr refractory complex concentrated alloys (RCCAs) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 729: 1 004-1 019.
- [27] TSAI K Y, TSAI M H, YE H J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(13): 4 887-4 897.
- [28] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [29] JIANG W T, WANG Y, WANG X H, et al. Effect of Al on microstructure and mechanical properties of lightweight $Al_xNb_{0.5}TiV_2Zr_{0.5}$ refractory high entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering*, 2023, A865: 144 628.
- [30] 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.
- [31] YOUSSEF K M, ZADDACH A J, NIU C, et al. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures [J]. *Materials Research Letters*, 2015, 3(2): 95-99.
- [32] LI R X, REN Z, WU Y, et al. Mechanical behaviors and precipitation transformation of the lightweight high-Zn-content Al-Zn-Li-Mg-Cu alloy [J]. *Materials Science and Engineering*, 2021, A802: 140 637.
- [33] TUN K S, CHARADVA V, GUPTA M. Lightweight medium entropy magnesium alloy with exceptional compressive strength and ductility combination [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30: 2 422-2 432.
- [34] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132(2-3): 233-238.
- [35] YANG X, CHEN S Y, COTTON J D, et al. Phase stability of low-density, multiprincipal component alloys containing aluminum, magnesium, and lithium [J]. *JOM*, 2014, 66: 2 009-2 020.
- [36] SHAO L, ZHANG T, LI L G, et al. A low-cost lightweight entropic alloy with high strength [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27: 6 648-6 656.
- [37] KAUFMAN L, ÅGREN J. CALPHAD, first and second generation-Birth of the materials genome [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 70: 3-6.
- [38] SANCHEZ J M, PASCUAL A, VICARIO I, et al. Microstructure and phase formation of novel $Al_{80}Mg_5Sn_5Zn_5X_5$ light-weight complex concentrated aluminum alloys [J]. *Metals*, 2021, 11(12): 1 944.
- [39] SANCHEZ J M, VICARIO I, ALBIZURI J, et al. Design, microstructure and mechanical properties of cast medium entropy aluminium alloys [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 6 792.
- [40] WEN J C, CHENG J H, HUANG Y C, et al. Achieving strength-ductility synergy in a novel Al-Mg-Zn-Cu-Si lightweight multi-component alloy via eutectic structure refinement [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 976: 173 190.
- [41] PICKERING E J, JONES N G. High-entropy alloys: A critical assessment of their founding principles and future prospects [J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61(3): 183-202.
- [42] LIU X L, ZHANG J X, PEI Z R. Machine learning for high-entropy alloys: Progress, challenges and opportunities [J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 131: 101 018.
- [43] YANG C, REN C, JIA Y F, et al. A machine learning-based alloy design system to facilitate the rational design of high entropy alloys with enhanced hardness [J]. *Acta Materialia*, 2022, 222: 117 431.
- [44] LIU Y, ZHAO T L, JU W W, et al. Materials discovery and design using machine learning [J]. *Journal of Materiomics*, 2017, 3 (3): 159-177.
- [45] WANG C S, FU H D, JIANG L, et al. A property-oriented design strategy for high performance copper alloys via machine learning [J]. *NPJ Computational Materials*, 2019, 5(1): 87.
- [46] WU L L, WEI G Y, WANG G, et al. Creating win-wins from strength-ductility trade-off in multi-principal element alloys by machine learning [J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32: 104 010.

- [47] YAN Y G, LU D, WANG K. Accelerated discovery of single-phase refractory high entropy alloys assisted by machine learning[J]. Computational Materials Science, 2021, 199: 110 723.
- [48] WANG T T, JIANG W T, WANG X H, et al. Microstructure and properties of $\text{Al}_{0.5}\text{NbTi}_3\text{V}_x\text{Zr}_2$ refractory high entropy alloys combined with high strength and ductility [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 1 733-1 743.
- [49] JIANG W T, WANG X H, KANG H J, et al. Microstructure and mechanical properties of AlNbTiVZr system refractory high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 925: 166 767.
- [50] XU Q, GUO C Y, WANG Q, et al. Formation of laves phase and its effect on microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_8\text{Zr}_6\text{Nb}_4\text{V}_5\text{Cr}_x$ lightweight high-entropy alloys[J]. Steel Research International, 2025, 96(6): 2 400 700.
- [51] XU Q, GUO C Y, WANG Q, et al. Microstructure evolution and mechanical properties improvement of $(\text{Ti}_8\text{Zr}_6\text{Nb}_4\text{V}_5\text{Cr}_4)_{100-x}\text{Al}_x$ lightweight high-entropy alloy by Laves phase transformation [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2024, 32: 1 753-1 762.
- [52] 董福宇,关金源,张悦,等.高温变形对 $\text{Al}_{0.1}(\text{MoNbTa}_{0.7}\text{ZrTi})$ 难熔高熵合金微观组织的影响[J].特种铸造及有色合金,2024,44(3): 294-298.
- [53] FENG J, SONG K X, LIANG S H, et al. Electrical wear of TiB_2 particle-reinforced Cu and Cu-Cr composites prepared by vacuum arc melting[J]. Vacuum, 2020, 175: 109 295.
- [54] SHUAI C J, HE C X, PENG S P, et al. Mechanical alloying of immiscible metallic systems: Process, microstructure, and mechanism [J]. Advanced Engineering Materials, 2021, 23 (4) : 2 001 098.
- [55] LI R, GAO J C, FAN K. Study to microstructure and mechanical properties of Mg containing high entropy alloys[J]. Materials Science Forum, 2010, 650: 265-271.
- [56] CUI L, ZHANG Z, CHEN X G. Lightweight Al-based entropy alloys: Overview and future trend [J]. Science China Materials, 2024, 67(1): 31-46.
- [57] YADAV S, SARKAR S, AGGARWAL A, et al. Wear and mechanical properties of novel $(\text{CuCrFeTiZn})_{100-x}\text{Pb}_x$ high entropy alloy composite via mechanical alloying and spark plasma sintering [J]. Wear, 2018, 410: 93-109.
- [58] MAULIK O, KUMAR V. Synthesis of $\text{AlFeCuCrMg}_x(x=0, 0.5, 1, 1.7)$ alloy powders by mechanical alloying[J]. Materials Characterization, 2015, 110: 116-125.
- [59] DONG Q, MENG L, ZHANG Y F, et al. Microstructure, phase stability, and mechanical properties of $\text{Al-Li-Mg-Ti-M}(M=\text{Zn, Zr, Mn})$ [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2025, 35(6): 1 742-1 757.
- [60] 申炳泽,樊建峰,郭卉君.含镁高熵合金 $\text{Mg}_2\text{TiVNiAlCr}$ 储氢性能的研究[J].铸造技术,2021,42(7):565-569.
- [61] 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.
- [62] JUNG H Y, PETER N J, GARTNER E, et al. Bulk nanostructured AlCoCrFeMnNi chemically complex alloy synthesized by laser-powder bed fusion [J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101 337.
- [63] SARSWAT P, SMITH T, SARKAR S, et al. Design and fabrication of new high entropy alloys for evaluating titanium replacements in additive manufacturing[J]. Materials, 2020, 13(13): 3 001.
- [64] GAO X Q, ZHAOK, KE H B, et al. High mixing entropy bulk metallic glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357 (21): 3 357-3 560.
- [65] HAMMOND V H, ATWATERM A, DARLING K A, et al. Equal-channel angular extrusion of a low-density high-entropy alloy produced by high-energy cryogenic mechanical alloying [J]. JOM, 2014, 66: 2 021-2 029.
- [66] TSENG K K, YANG Y C, JUAN C C, et al. A light-weight high-entropy alloy $\text{Al}_{20}\text{Be}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{15}\text{Ti}_{35}$ [J]. Science China Technological Sciences, 2018, 61: 184-188.
- [67] CHAUHAN P, YEBAJI S, NADAKUDURU V N, et al. Development of a novel light weight $\text{Al}_{35}\text{Cr}_{14}\text{Mg}_6\text{Ti}_{35}\text{V}_{10}$ high entropy alloy using mechanical alloying and spark plasma sintering [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 820: 153 367.
- [68] CUI L, ZHANG Z, CHEN X G. Microstructure and mechanical properties of novel Al-Cu-Mg-Zn lightweight entropy alloys for elevated-temperature applications [J]. Materials Characterization, 2023, 200: 112 927.
- [69] LI Y, LIAO W B, CHEN H, et al. A low-density high-entropy dual-phase alloy with hierarchical structure and exceptional specific yield strength [J]. Science China Materials, 2023, 66(2): 780-792.
- [70] XU Z Q, MA Z L, WANG M, et al. Design of novel low-density refractory high entropy alloys for high-temperature applications [J]. Materials Science and Engineering, 2019, A755: 318-322.
- [71] HU Y, LIU Y Y, ZHAO L Z, et al. Investigation on microstructures and properties of semi-solid $\text{Al}_{80}\text{Mg}_5\text{Li}_5\text{Zn}_5\text{Cu}_5$ light-weight high-entropy alloy during isothermal heat treatment process [J]. China Foundry, 2022, 19(6): 519-527.
- [72] 王晔,汪天天,蒋文韬,等. Al对 $\text{Al}_x\text{Mo}_{0.5}\text{NbTiVSi}_{0.2}$ HEAs组织和性能影响[J].特种铸造及有色合金,2023,43(7):871-875.
- [73] WANG N, MA K, LI Q D, et al. Effect of Mn content on microstructure and properties of AlCrCuFeMn_x high-entropy alloy [J]. China Foundry, 2024, 21(2): 147-158.
- [74] SAHIN H, ZENGİN H. Microstructure, mechanical and wear properties of low-density cast medium and high entropy aluminium alloys [J]. International Journal of Metalcasting, 2022, 16(4): 1 976-1 984.
- [75] SINGH N, SHADANGI Y, GOUD G S, et al. Fabrication of MgAlSiCrFe low-density high-entropy alloy by mechanical alloying and spark plasma sintering [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2021, 74(9): 2 203-2 219.
- [76] SINGH N, SHADANGI Y, SHIVAM V, et al. MgAlSiCrFeNi low-density high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering: Effect on phase evolution and thermal stability [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 875: 159 923.
- [77] SINGH N, SHADANGI Y, MUKHOPADHYAY N K. Phase evolution and thermal stability of low-density MgAlSiCrFe high-entropy alloy processed through mechanical alloying [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2020, 73(9): 2 377-2 386.
- [78] CHEN Y L, TSAI C W, JUAN C C, et al. Amorphization of equimolar alloys with HCP elements during mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 506(1): 210-215.
- [79] SHARMA A, OH M C, AHN B. Microstructural evolution and mechanical properties of non-Cantor AlCuSiZnFe lightweight high entropy alloy processed by advanced powder metallurgy [J]. Materials Science and Engineering, 2020, A797: 140 066.
- [80] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, PANINA E S, et al. Precipitation-strengthened refractory $\text{Al}_{0.5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0.5}$ high entropy alloy [J]. Materials Letters, 2017, 188: 162-164.
- [81] CHAE M J, SHARMA A, OH M C, et al. Lightweight AlCuFeMnMgTi high entropy alloy with high strength-to-density ratio processed by powder metallurgy [J]. Metals and Materials International, 2021, 27: 629-638.

(编辑:彭瑾)