

基于相结构的高熵合金设计

张 杨^{1,2} 艾云龙^{1,2} 陈卫华^{1,2} 杨启明³ 朱振滔³
(1.南昌航空大学江西省金属材料微结构调控重点实验室;
2.南昌航空大学材料科学与工程学院;3.江西同欣机械制造有限公司)

摘 要 综述了各种相结构的高熵合金的理论及试验研究,以及围绕高熵合金的相形成规律,提出了各种相形成判据的内容及相关应用,以期探索高熵合金的相形成规律提供思路。
关键词 高熵合金;相结构;相形成判据;合金设计
中图分类号 TG139 **文献标志码** A
DOI:10.15980/j.tzzz.2021.01.007 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



Design of High Entropy Alloy Based on the Phase Structure

Zhang Yang^{1,2}, Ai Yunlong^{1,2}, Chen Weihua^{1,2}, Yang Qiming³, Zhu Zhentao³

(1.Key Laboratory for Microstructural Control of Metallic Materials of Jiangxi Province, Nanchang Hangkong University; 2.School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University;
3.Jiangxi Tongxin Machinery Manufacture Co., Ltd.)

Abstract: The theoretical and experimental research of high entropy alloys with various phase structures were reviewed, and the contents and applications of various phase formation criteria proposed on the phase formation rules of high entropy alloys were summarized, which was expected to provide ideas for establishing the phase formation rules of high entropy alloys.
Key Words: High Entropy Alloy, Phase Structure, Phase Formation Criterion, Alloy Design

YE H J W 等^[1]首先提出高熵合金,并且分别从高熵合金的成分和熵两个角度对高熵合金进行了定义。从成分的角度,高熵合金是指至少含有 5 种主要元素的合金,每种主要元素的摩尔分数在 5%~35% 之间;从熵的角度,高熵合金是指在随机状态下具有大于 1.5R 的构型熵合金^[2]。CANTOR B 等^[3]合成了第一种等摩

收稿日期:2020-07-23;**修改稿收到日期:**2020-08-15
基金项目:江西省自然科学基金资助项目(20192BAB206007,20122BAB206015)
第一作者简介:张杨,男,1996 年出生,硕士研究生,南昌(330063),E-mail:zy13607045445@163.com
通信作者:艾云龙,男,1962 年出生,教授,南昌(330063),E-mail:ayunlong@126.com
引用格式:张杨,艾云龙,陈卫华,等. 基于相结构的高熵合金设计[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(1):37-42.
ZHANG Y, AI Y L, CHEN W H, et al. Design of high entropy alloy based on the phase structure[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(1):37-42.

[22] GUO S, NG C, LIU C T. Sunflower-like solidification micro-structure in a near-eutectic high-entropy alloy[J]. Materials Research Letters,2013, 1(4): 228-232.

[23] TAN Y, LI J, WANG J, et al. Seaweed eutectic-dendritic solidification pattern in a CoCrFeNiMnPd eutectic high-entropy alloy[J]. Intermetallics, 2017, 85: 74-79.

[24] CHANDA B, DAS J. Composition dependence on the evolution of nanoeutectic in CoCrFeNiNb_x (0.45 ≤ x ≤ 0.65) high entropy alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 20(4): 1700908.

[25] SHENG G, NG C, JIAN L, 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): 103 505.

[26] CHANDA B, DAS J. An assessment on the stability of the eutectic phases in high entropy alloys[J]. Journal of Alloys & Compounds,2019, 798: 167-173.

[27] HE F, WANG Z, CHENG P, et al. Designing eutectic high entropy alloys of CoCrFeNiNb_x [J]. Journal of Alloys & Compounds,2015, 656: 284-289.

[28] LU Y P, JIANG H, GUO S, et al. A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using mixing enthalpy[J]. Intermetallics,2017,91:124-128.

[29] JIANG H, HAN K M, GAO X X, et al. A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using simple mixture method[J]. Materials & Design,2018,142(4): 101-105.

[30] JIN X, ZHOU Y, ZHANG L, et al. A new pseudo binary strategy to design eutectic high entropy alloys using mixing enthalpy and valence electron concentration[J]. Materials & Design,2018, 143(4): 49-55.

[31] SHAFIEI A, LI A. Design of eutectic high entropy alloys in Al-Co-Cr-Fe-Ni system[J]. Metals and Materials International,2020 (3):259-265.

尔比单相高熵合金 CoCrFeMnNi。高熵合金因其独特的晶体结构特征,表现出了许多优于传统材料的组织和性能特点,如高强度、高硬度、延展性,良好的热稳定性、耐磨性和耐腐蚀性等,因而受到广泛关注,有着广阔的应用前景。

高熵合金具有 4 大效应,即热力学上的“高熵效应”、动力学上的“迟滞扩散效应”、结构上的“晶格畸变效应”和性能上的“鸡尾酒效应”^[1]。“高熵效应”中,高的构型熵使得合金在凝固过程中固溶体相比金属间化合物或其他复杂有序相更稳定,所以在高熵合金中更倾向于固溶体相的形成,而不是金属间化合物相^[1,4~8]。但是,高熵效应只是一种假说,也并没有确凿的证据支持这一观点^[4,9]。CANTOR B 等^[3]制备的含有 20 种元素(包含非过渡金属和半金属)的等摩尔比合金,按照“高熵效应”,理应比五元的 CoCrFeMnNi 具有更大的构型熵,但是结果表明,该合金的组织为脆性多相组织,这证明了简单地增加系统的复杂性(即增加合金的元素种类)并不能形成单一稳定的高熵合金固溶相。在一些具有高混合熵的多组分合金中,可能形成固溶体相、金属间化合物相和非晶相等^[10]。

从合金设计的角度来看,相的选择和竞争是一个重要的课题,进行多组分合金的设计时,高熵合金形成性、相结构、根据性能要求设计出多组分合金等都还没有较好的理论依据,而是通过试错来进行的^[11]。因此,探索高熵合金相形成规律对于指导合金设计具有积极意义。

1 高熵合金的相结构

1.1 固溶体相

由于高熵合金的优异性能主要来源于多组分固溶体相的形成^[12,13],所以在制备高熵合金时,一般都避免非晶相、金属间化合物或其他非金属夹杂物的形成,而是期望各组成元素相互固溶形成单一的、与传统合金固溶体相似的 FCC、BCC 或 HCP 固溶体相^[14]。

高熵合金的 FCC 结构与传统合金相类似。高熵合金的 BCC 晶体结构可以分为有序结构和无序结构:当原子随机分布在晶胞的顶点和体心位置,形成无序的 BCC 结构,称为 A2 结构;而当高熵合金中原子出现有序排列,特定的原子占据体心位置,则形成有序的 BCC 结构,称为 B2 或 DO₃ 结构。高熵合金中的这种有序 BCC 结构与传统的合金相比,其长程有序程度明显降低,在 XRD 图谱上表现为有序衍射峰消失或是减弱^[15]。高熵合金中的 HCP 结构相对较少,目前的研究主要集中于以稀土元素为基体,如 HoDyYGdTb、CoFeReRu、GdHoLaTbY 等^[16,17]。

DWIVEDI A 等^[18]采用高能球磨法制备了等摩尔多组分纳米晶 Cr-Nb-Ti-V-Zn 高熵合金,在机械合金化过程中,观察到了单一的 FCC 固溶体相,并没有 FCC 结构的元素。FEUERBACHER M 等^[19]采用电弧悬浮熔炼方法,并通过高温退火使其均匀化,制备了 Zr-Nb-Ti-V-Hf 系高熵合金,对其进行表征,发现为 BCC 结构的无序固溶体,组成元素分布均匀。YUSENKO K V 等^[20]采用单分子前驱体热分解法制备了含有铂族金属元素的 Ir_{0.19}Os_{0.22}Re_{0.21}Rh_{0.20}Ru_{0.19} 高熵合金,在极端条件下(1 200 °C,等静压压力为 45 GPa)稳定性好、对酸性条件下的甲醇氧化有较高的电催化活性,这也是制备的首例单相 HCP 高熵合金。

1.2 金属间化合物相

高熵合金的高混合熵对金属间化合物(IMC)的形成有一定的抑制作用,但有研究发现,在部分高熵合金中仍存在少量金属间化合物析出相,这些细小的金属间化合物析出相改善了高熵合金的力学性能^[21~23]。从力学性能上看,金属间化合物具有高的比强度和比刚度、良好的抗氧化性能和优异的高温力学性能,但是,金属间化合物的室温脆性严重制约了其作为结构材料的工程应用^[24]。

借鉴于高熵材料的设计理念,赵宇^[25]提出了“高熵金属间化合物”这一概念,并将其定义为:一类至少某一亚点阵由 3 种或 3 种以上原子按等摩尔比或近等摩尔比随机占据的具有长程有序晶体结构的金属间化合物,其中金属间化合物相(主相)的体积分数至少在 75% 以上。基于第三组元的占位规律和伪二元相形成条件并结合“Hume-Rothery 规则”,对高熵金属间化合物进行成分设计,提出了高熵金属间化合物元素选择的基本规律,建立了结合 ΔS_{conf} 、 V_{EC} 、 ΔH_{mix} 和 δ 等经验参数的高熵金属间化合物计算模型,设计了一系列以简单晶体结构为主相的高熵金属间化合物,其中,有几种高熵金属间化合物的强度较高,室温塑性良好^[24]。金属间化合物强度和塑性不能兼得的问题,有可能在特定成分的高熵金属间化合物中得到解决,这必将对金属间化合物作为结构材料在工程上的应用产生推动作用。

1.3 非晶相

高熵合金中的非晶结构主要是通过急冷凝固得到的,在快速冷却下,合金中的原子来不及有序排列结晶,而得到具有长程无序结构的固态合金,这种固态合金没有晶态合金的晶粒、晶界存在。非晶相的形成与其非晶形成能力(GFA, glass forming ability)有关,对此 INOUE A^[2]提出了 3 条经验规则:①合金系统至少含有 3 种元素;②主元间的混合焓 ΔH_{mix} 具有较大的负

值;③主要组成元素的原子半径差 δ 大于 12%。虽然这 3 条经验规则并不适用于所有的合金系统,但可以作为合金设计的基本准则。另外, GREERL A^[26] 提出的“混乱原则”指出,更多的组分增加了非晶形成的可能性。基于此,由 3 种以上元素组成的合金具有较强的 GFA。虽然“混乱原则”没有明确给出每种元素对于非晶相形成的必要浓度,但可以合理推知,高的混合熵可以提高合金的 GFA^[27]。

然而,“混乱原则”并不适用于高熵合金,高熵合金中存在“高熵效应”,高的混合熵会抑制金属间化合物和复杂相的形成,往往形成具有简单结构的固溶体^[7,19]。Adams-Gibbs 方程也证实了上述观点^[27]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \frac{C}{T \Delta S_{\text{mix}}(T)} \quad (1)$$

式中, η 为实际粘度; η_0 为理想粘度; C 为协同排列的活化能垒; T 为温度; ΔS_{mix} 为混合熵,在数值上约等于构型熵 ΔS_{conf} 。由式(1)可知,粘度随着 ΔS_{mix} 的增加而下降,而粘度的降低有利于合金熔体中原子的迁移和非晶形成能力的降低,因此,高熵会抑制高熵合金中非晶相的形成。在研究高熵合金中非晶相的形成时,通常需要结合多个经验参数来考虑。

2 高熵合金的相形成规律

2.1 ΔS_{mix} 判据

根据 Boltzmann 假设,多元合金中固溶体的混合熵 ΔS_{mix} 可由以下公式表示:

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{conf}} = -k \ln \omega = -R \left(\frac{1}{n_1} \ln \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \ln \frac{1}{n_2} + \frac{1}{n_3} \ln \frac{1}{n_3} + \dots + \frac{1}{n_i} \ln \frac{1}{n_i} \right) = R \ln n \quad (2)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数; ω 为混乱度; R 为摩尔气体常数; n 为元素种类。

高的混合熵会增加合金体系的混乱程度,显著降低合金的自由能,导致不同合金元素混乱地分布在晶体的点阵位置,抑制有序相的产生及相分离的发生,从而促进固溶体相的生成。而且,温度越高,混合熵的作用就越明显。因此,从热力学的角度考虑, $T \cdot \Delta S_{\text{mix}}$ 的值可以用来表征高熵合金中固溶体形成的动力。

2.2 ΔH_{mix} 判据

多元合金的混合焓一般在二元合金混合焓基础上进行计算,根据规则熔体模型,只考虑合金中最近邻原子间的键能, n 元合金中固溶体的混合焓为^[28]:

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

式中, $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 是第 i 个组元和第 j 个组元组成的二元合金的液态混合焓; c_i 、 c_j 分别为第 i 、 j 个组元的摩尔分数。

对合金而言, ΔH_{mix} 表现为合金组元之间的亲和力^[29]。当 $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ 时,合金组元之间产生排斥力,合金的固溶度降低,导致合金出现相分离或成分偏析;当 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 时,合金组元之间的结合力较强,容易产生金属间化合物。因此, ΔH_{mix} 为正或为负都会限制高熵合金形成单一固溶体,只有当 ΔH_{mix} 的数值接近 0 时,不同合金元素才会倾向于无序地分布在晶体的晶格中,形成稳定的无序固溶体。因此,在高熵合金的研究中,正的混合焓与负的混合焓对于固溶体相的稳定性具有相同的效果,所以可以将混合焓的绝对值 $|\Delta H_{\text{mix}}|$ 用来表征高熵合金中固溶体形成的阻力。

LU Y P 等^[30] 提出了一种设计共晶高熵合金的新方法,该方法通过计算 ΔH_{mix} 对高熵合金中的共晶成分进行确定,并根据计算 ΔH_{mix} 的方法制备了一系列高熵合金。TIAN F 等^[31] 利用 Hume-Rothery 定律和计算混合焓,设计了由 3d 过渡金属(Mn、Fe、Co、Ni、Cu)和 CrMoW 组成的新型高熵合金。结果表明, CrMoW、CrMoWMn、CrMoWCo 和 CrMoWNi 均为单相 BCC 晶体结构。

2.3 Ω 判据

由 ΔS_{mix} 和 ΔH_{mix} 判据可知,两者对高熵合金固溶体相的形成有截然不同的影响,其中 $T \cdot \Delta S_{\text{mix}}$ 是固溶体相形成的动力,且 T 越高,动力越大; ΔH_{mix} 是固溶体相形成的阻力,且 $|\Delta H_{\text{mix}}|$ 越小,阻力越小。

因此, YANG X 等^[32] 提出了新的参数 Ω , 它反映了 ΔS_{mix} 和 ΔH_{mix} 对高熵合金固溶体相稳定性的影响, Ω 定义为:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (4)$$

式中, $T_m = \sum_{i=1}^n c_i T_{mi}$ 为合金的熔点; T_{mi} 为第 i 个组元的熔点。

Ω 为合金混合熵效应与混合焓效应的比,可更直观地描述两者之间的竞争关系,从而预测高熵合金中固溶体相的形成。 Ω 恒为正值,可用于表征合金凝固时形成多组元固溶体的能力,且 $\Omega = 1$ 可认为是多组元固溶体形成的临界值,即固溶体形成过程中,熵的作用等于焓的作用。如果 $\Omega > 1$,则表示在合金凝固时, ΔS_{mix} 对固溶体形成的作用超过了 ΔH_{mix} 的作用, ΔS_{mix} 在固溶体的形成中占主导地位,合金易于形成固溶体;如果 $\Omega < 1$,则表示 ΔS_{mix} 的作用弱于 ΔH_{mix} 的作用, ΔH_{mix} 在固溶体的形成中占主导地位,合金易于形成金属间化合物

或发生相分离。因此, $\Omega > 1$ 可作为多组元高熵合金的固溶体形成判据(通常取 $\Omega > 1.1$), 但 Ω 不适用于判断不同高熵合金固溶体的形成能力。

2.4 δ 判据

除了热力学因素外, 拓扑学因素, 即合金元素的原子尺寸差(原子尺寸错配度), 同样会影响到多组元合金的固溶体相的稳定性。大的原子尺寸差, 一方面会增加合金中的晶格畸变程度, 导致晶体的应变能增大, 从而使得合金的内能升高, 不利于固溶体相的稳定; 另一方面会造成组元之间的迟滞扩散, 使得相转变速率降低和组元偏聚, 甚至会导致非晶相和纳米晶在合金局部析出。只有当合金的元素尺寸相似时, 各合金元素原子才能相互取代, 形成无序的高熵固溶体相。为了综合描述 n 元合金中的固溶体组元的原子尺寸差, 参数 δ (原子半径差) 可表示如下^[32]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (5)$$

式中, $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, $\bar{r}$ 为合金元素原子的平均半径; r_i 为第 i 个组元的原子半径。

ZHANG Y 等^[5]研究了各种晶体结构的 δ 值, 发现 $\delta < 6.6\%$ 时多主元合金倾向于形成无序固溶体结构, 其中 FCC 结构的 δ 值小于 BCC 结构; $\delta > 6.6\%$ 时合金倾向于形成金属间化合物等复杂结构。因此可将 $\delta = 6.6\%$ 作为判断高熵合金能否生成固溶体的依据。

2.5 $\Delta\chi$ 判据

由于元素之间的电负性差异对固溶体中固溶度的影响很大, 若电负性差异较小, 则容易形成固溶体且溶质元素的固溶度很大; 相反, 若电负性差异较大, 则固溶度就较小^[33], 此时合金中的两组元易形成化合物, 这一规则为负电价效应。

FANG S 等^[34]定义了多主元合金的 $\Delta\chi$, 其计算如下:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (6)$$

式中, $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$, 为合金元素的平均电负性; χ_i 为第 i 种元素的电负性。

由负电价效应可知, 元素间的电负性差异对固溶体的固溶度有很大影响: 合金元素间的 $\Delta\chi$ 越大, 则固溶度就越小, 越容易形成金属间化合物; 反之, $\Delta\chi$ 越小, 则固溶度就越大, 越容易形成固溶体^[35]。

DONG Y 等^[36]发现根据 $\Delta\chi$ 指数可以预测 HEAs 中的拓扑密堆(TCP)相的形成, 研究了含有 Al、Co、Cr、

Fe、Ni、Cu、Ti、V、Nb、Mo 和 Si 等元素的高熵合金体系中的 $\Delta\chi$, 结果发现, $\Delta\chi > 0.133$ 时, TCP 相稳定存在; 而 $\Delta\chi < 0.117$ 时, 不能形成 TCP 相。并设计了一系列 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ 合金(其中, $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$) 来验证这一判据, 结果发现试验数据与预测相符合。

2.6 V_{EC} 判据

价电子浓度(V_{EC})是影响相形成的一个重要物理参数。对于多组元高熵合金, 合金的 V_{EC} 定义为^[10]:

$$V_{\text{EC}} = \sum_{i=1}^n c_i (V_{\text{EC}})_i \quad (7)$$

式中, $(V_{\text{EC}})_i$ 为合金中第 i 个组元的原子价电子数。

V_{EC} 对固溶体相的形成没有影响^[37], 但在决定高熵合金中的晶体结构类型起着非常重要的作用^[31]。从合金设计的角度看, 高熵合金中 FCC 或 BCC 固溶体的形成可以通过调节 V_{EC} 来合理控制。

CHEN R R 等^[12]系统地研究了 Mo 和 Ni 对 $(\text{CoCrCuFeNi})_{100-x}\text{Mo}_x$ 和 $(\text{AlCoCrFeNi})_{100-x}\text{Ni}_x$ 两种常见 HEAs 合金化的影响, 发现高 V_{EC} 有利于形成 FCC 相, 提高合金的塑性; 低 V_{EC} 有利于形成 BCC 相, 提高合金的强度。当 $V_{\text{EC}} \geq 8$ 时, 会形成面心立方(FCC)结构的固溶相, 但是当 $6.87 \leq V_{\text{EC}} < 8$ 时, 会形成 FCC 结构和 BCC 结构的固溶相。当 $V_{\text{EC}} < 6.87$ 时, 只形成 BCC 结构的固溶相。因此, 可以通过调整各元素的比例来控制相结构, 优化 HEAs 的力学性能。

2.7 $\overline{M_d}$ 判据

d 轨道能级(M_d)与元素的电负性和金属半径有关, M_d 的值随电负性的增大而减小, 随金属半径的增大而增大。 $\overline{M_d}$ 判据是由 LU Y P 等^[38]提出来预测 HEAs 中的 TCP 相形成的, d 轨道平均能级($\overline{M_d}$)定义为:

$$\overline{M_d} = \sum_{i=1}^n c_i (M_d)_i \quad (8)$$

式中, $(M_d)_i$ 为 i -M 二元固溶体合金中 M 元素中心团簇中 i 元素的 d 轨道能级, 其中 i 是溶剂, M 是溶质。

LU Y P 等^[38]通过计算含有 Al、Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Mo、Si、Ti、Nb 等过渡元素的 HEAs 的 $\overline{M_d}$ 值, 提出了 TCP 相的形成规律。计算结果表明, $\overline{M_d} > 1.09$ 时, TCP 相稳定存在; $\overline{M_d} < 0.95$ 时, 没有 TCP 相形成; 而在 $0.95 \sim 1.09$ 范围内, TCP 相的存在是未知的。需要指出的是, 该规律只适用于过渡元素含量较高的 HEAs, 特别是 Co、Cr、Cu、Fe、Ni、Mo、Ti、Mn 和 Nb 等过渡元素, 因为这些元素容易形成 TCP 相。另外, 当合金中 Al 和 V 的含量较高时, 此规律也不适用, Al 和 V 元素对 TCP 相稳定性的影响还有待进一步研究。

2.8 判据结合

以上判据从不同方面描述了高熵合金中相结构的形成规律,但仍存在一定缺陷,很难简单地通过某个单一判据准确地预测相的形成。因此,在高熵合金的研究中往往需要多个判据结合,才能更准确地把握高熵合金的相形成规律,为新型高熵合金的设计提供理论基础和指导方向。

LIU W H 等^[39]研究了几种典型高熵合金的相竞争和稳定性,并结合原子半径差值(δ)和 V_{EC} 两个参数来预测高熵合金中的相形成。结果表明, δ - V_{EC} 图可用于区分高熵合金中固溶体相和金属间化合物相的形成,绝大部分的高熵合金的 δ - V_{EC} 图见图 1。当 $\delta < 4.6\%$ 时,形成简单固溶体相,然后通过 V_{EC} 区分 FCC、FCC+BCC 和 BCC,即 $V_{EC} \geq 7.8$ 为 FCC 相区, $6.7 \leq V_{EC} < 7.8$ 为 FCC+BCC 两相区, $V_{EC} < 6.7$ 为 BCC 相区;当 $\delta > 4.6\%$ 时,形成金属间化合物或者有序固溶体相(如无序 BCC 相、有序 BCC、富 Cu-FCC 等),这时结合 V_{EC} 进行区分,即 $V_{EC} < 6.7$ 时有序和无序 BCC 固溶体主要与一些金属间化合物形成,而当 $V_{EC} > 7.8$ 时 FCC 固溶体主要与一些金属间化合物形成。

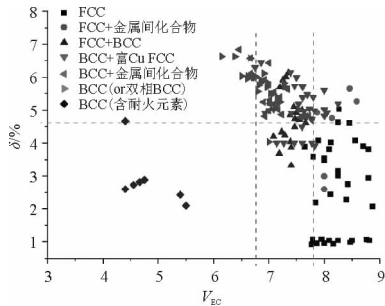


图 1 典型的高熵合金体系的 δ - V_{EC} 关系图^[38]

Fig.1 δ - V_{EC} diagram of typical high entropy alloy system^[38]

JIN X 等^[40]提出一种伪二元法,将稳定的 FCC 固溶体与稳定的 IMC 混合,利用 V_{EC} 和 ΔH_{mix} 两个参数设计共晶高熵合金。利用这一方法,成功制备了一系列由 B2/FCC 结构组成的具有良好综合力学性能的共晶高熵合金,抗拉强度 $> 1\,000\text{ MPa}$,伸长率 $> 10\%$,试验中形成 FCC 固溶体的经验参数为 $-5\text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol}) < \Delta H_{mix} < 0, V_{EC} \geq 8$ 。这种新的伪二元法为设计高性能的共晶高熵合金提供了一种高效实用的方法。JIANG L 等^[41]通过综合 δ 、 ΔH_{mix} 和 V_{EC} 等 3 个经验参数,并结合已被报道的 HEAs 进行验证,指出形成单相 FCC 固溶体相的条件为: $\delta < 4.27\%$ 、 $-7.27\text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol}) < \Delta H_{mix} < 4\text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 、 $V_{EC} > 8$;形成单相 BCC 固溶体相条件为: $\delta < 4.27\%$ 、 $-7.27\text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol}) < \Delta H_{mix} < 4\text{ kJ}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 、 $V_{EC} < 6.87$ 。这 3 个经验参数计算比较简单,可以作为预测 HEAs 形成单相固溶体相的新经

验规律应用于高熵合金的设计。

3 结 语

高熵合金为开发各类高性能合金提供了全新的设计理念,可结合以上所述的各种判据进行多组分合金的相结构预测,也可以根据这些判据设计出所需的高熵合金相结构。但是高熵合金具有主元数多、原子运动复杂等多种不同于传统合金的特性,尽管对于高熵合金的设计已经提出了多种方法,但是每种方法都有自身的局限性,参数计算法和计算机模拟方法必须通过试验来验证其有效性。随着对高熵合金研究的不断深入和持续发展,未来高熵合金的相稳定性影响及相形成规律方面将会有更大的突破,关于高熵合金开发设计的研究将会有更大进展。

参 考 文 献

[1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6 (5): 299-303.

[2] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 279-306.

[3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A(375-377): 213-218.

[4] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys (HEAs) and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.

[5] ZHANG Y, ZHOU Y, LIN J, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-538.

[6] ZHOU Y J, ZHANG Y, WANG F J, et al. Phase transformation induced by lattice distortion in multiprincipal component CoCrFeNiCu_xAl_{1-x} solid-solution alloys[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(24): 121-123.

[7] SINGH S, WANDERKA N, MURTY B S, et al. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2011, 59, 182-190.

[8] YE H J W, LIN S J, CHIN T S, et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements[J]. Metallurgical & Materials Transactions, 2004, A35(8): 2 533-2 536.

[9] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in Natural Science, 2011, 21(6): 433-446.

[10] 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): 103 505.

[11] ZHANG Y, YANG X, LIAW P K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys[J]. JOM, 2012, 64(7): 830-838.

- [12] CHEN R R, QIN G, ZHENG H, et al. Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility[J]. *Acta Materialia*, 2018, 144: 129-137.
- [13] YE H J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 2006, 31: 633-648.
- [14] 李工, 崔鹏, 张丽军, 等. 高熵合金研究现状[J]. *燕山大学学报*, 2018, 42(2): 4-13.
- [15] 张勇, 陈明彪, 杨潇, 等. 先进高熵合金技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [16] ZHAO Y J, QIAO J W, MA S G, et al. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy[J]. *Materials & Design*, 2016, 96(4): 10-15.
- [17] 赵雪柔, 吕煜坤, 石拓. 高熵合金相形成理论研究进展[J]. *材料导报*, 2019, 33(7): 99-106.
- [18] DWIVEDI A, KOCH C C, RAJULAPATI K V. On the single phase fcc solid solution in nanocrystalline Cr-Nb-Ti-V-Zn high-entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2016, 183(15): 44-47.
- [19] FEUERBACHER M, LIENIG T, THOMAS C. A single-phase bcc high-entropy alloy in the refractory Zr-Nb-Ti-V-Hf system[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 152: 40-43.
- [20] YUSENKO K V, RIVA S, CARVALHO P A, et al. First hexagonal close packed high-entropy alloy with outstanding stability under extreme conditions and electrocatalytic activity for methanol oxidation[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 138: 22-27.
- [21] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multi-component intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys[J]. *Science*, 2018, 362: 933-937.
- [22] WANG Z G, ZHOU W, FU L M, et al. Effect of coherent L_{12} nanoprecipitates on the tensile behavior of a fcc-based high-entropy alloy[J]. *Materials Science & Engineering*, 2017, A696: 503-510.
- [23] GWALANI B, SONI V, CHOUDHURI D, et al. Stability of ordered L_{12} and B_2 precipitates in face centered cubic based high entropy alloys- $\text{Al}_{0.3}\text{CoFeCrNi}$ and $\text{Al}_{0.3}\text{CuFeCrNi}_2$ [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 123: 130-134.
- [24] 王晓鹏, 孔凡涛. 高熵合金及其他高熵材料研究新进展[J]. *航空材料学报*, 2019(6): 1-19.
- [25] 赵宇. L_{12}/B_2 型高熵金属间化合物的设计及组织性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [26] GREER L A. Confusion by design[J]. *Nature*, 1993, 366: 303-304.
- [27] XING Q W, ZHANG Y. Amorphous phase formation rules in high-entropy alloys[J]. *Chinese Physics*, 2017, B26(1): 018 104.
- [28] KAO Y F, CHEN S K, CHEN T J, et al. Electrical, magnetic, and Hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2011, 509(5): 1 607-1 614.
- [29] NAGASE T, PACK P D, NOH J H, et al. In-situ TEM observation of structural changes in nano-crystalline CoCrCuFeNi multi-component high-entropy alloy (HEA) under fast electron irradiation by high voltage electron microscopy (HVEM)[J]. *Intermetallics*, 2015, 59: 32-42.
- [30] LU Y P, JIANG H, GUO S, et al. A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using mixing enthalpy[J]. *Intermetallics*, 2017, 91: 124-128.
- [31] TIAN F, VARGA L K, VITOS L, et al. Predicting single phase CrMoW_x high entropy alloys from empirical relations in combination with first-principles calculations[J]. *Intermetallics*, 2017, 83: 9-16.
- [32] 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.
- [33] CHANG S Y, CHEN D S. Ultrathin $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x/\text{AlCrTaTiZr}$ bilayer structures with high diffusion resistance for Cu interconnects[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(6): 154-159.
- [34] FANG S, XIAO X, XIA L, et al. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 321(1): 120-125.
- [35] 权峰, 项厚政, 杨磊, 等. 高熵合金粉体制备及应用研究进展[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(3): 447-455.
- [36] DONG Y, LU Y P, JIANG L, et al. Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2014, 52: 105-109.
- [37] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. *Progress in Natural Science; Materials International*, 2011, 21(6): 433-446.
- [38] LU Y P, DONG Y, JIANG L, et al. A criterion for topological close-packed phase formation in high entropy alloys[J]. *Entropy*, 2015, 17: 2 355-2 366.
- [39] LIU W H, WU Y, HE J Y, et al. The phase competition and stability of high-entropy alloys[J]. *JOM*, 2014, 66(10): 1 973-1 983.
- [40] JIN X, ZHOU Y, ZHANG L, et al. A new pseudo binary strategy to design eutectic high entropy alloys using mixing enthalpy and valence electron concentration[J]. *Materials & Design*, 2018, 143(4): 49-55.
- [41] JIANG L, LU Y P, JIANG H, et al. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys[J]. *Materials Science and Technology*, 2016, 32(6): 588-592.

(编辑:刘晨辉)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com