

轻质高熵合金的研究进展与展望

赵海朝¹, 乔玉林¹, 梁秀兵², 胡振峰², 陈永雄²

(1. 陆军装甲兵学院 机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072)
(2. 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100142)

摘要: 高熵合金是一种具有优异物理化学性能的新型合金, 其中含有轻质元素的轻质高熵合金具有较高的比强度和比硬度及耐蚀性能等突出特点, 其潜在的工程应用价值引起了人们的关注。因此, 本文详细阐述了轻质高熵合金的研究现状, 归纳了轻质高熵合金的组元设计规则与方法, 分析了轻质高熵合金的微观相结构, 总结了高熵合金的各种性能, 探讨了轻质高熵合金目前存在的问题, 并提出了轻质高熵合金的发展趋势。

关键词: 轻质高熵合金; 组元设计; 相结构; 性能; 工程应用

中图法分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1457-12

在国防工业领域, 各国针对火箭、导弹、战机、卫星、通信等制定了详细的减重计划, 重点开发高性能轻质功能和结构材料; 在能源交通领域, 各国针对环境污染及能源利用率低等问题, 大力研发低密度材料, 减轻交通车辆的质量。因此, 国内外学者相继开发了 Al 基、Mg 基、Ti 基轻合金以及 AlLi 轻合金、MgLi 轻合金等, 并对其组织结构和性能进行了详细研究, 在强度与韧性、性能与加工、效益与成本等方面已获得突破。然而, 由于受限于传统合金的设计理念, Al 合金和 Mg 合金室温强度低、Mg 合金室温下不易加工、Ti 合金价格昂贵等问题仍然存在, 从而限制了常规轻质合金的发展与应用。1995 年, Yeh 等^[1]提出多主元高熵合金的设计理念, 打破了传统的设计思维, 开创了合金设计领域的 new思路^[2]。与传统合金相比, 高熵合金拥有诸多优异特性, 如通过合理的组元设计, 赋予高熵合金更高的硬度和强度、良好的耐高温和耐腐蚀性能^[3-6]。近年来, 许多研究者设计开发了含有 Al、Li、Mg、Si、Ca 等轻质元素的系列轻质高熵合金 ($\rho < 6 \text{ g/cm}^3$), 其中 Mg₅₀(AlCuMnZn)₅₀ 合金的密度降到了 2.2 g/cm³, 并对合金的组元设计规则、相结构与性能进行了研究。

本文从轻质高熵合金的组元设计、相结构特征及性能等方面梳理了其研究成果, 总结了这类合金目前的研究进展, 提出了其发展趋势, 以期为轻质高熵合金的深入研究和实际应用提供参考。

1 轻质高熵合金的成分设计与相结构

1.1 组元设计

根据 Gibbs 自由能公式, 高熵合金体系的混合自由能 ΔG_{mix} 可表述为:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中: ΔH_{mix} 为系统的混合焓; T 为开尔文温度; ΔS_{mix} 为体系混合熵。显然, 在一个固定的合金系统中, 当温度一定时, ΔS_{mix} 越大, ΔG_{mix} 越小, 整个合金体系越稳定。因此, 尽管高熵合金拥有多个主元, 具有形成复杂相的趋势, 但“高熵效应”与“迟滞扩散效应”导致高温下合金的固溶体相得以保留^[7]。此公式被广泛用于阐释固溶体相形成的规律, 如 Du 等^[8]通过计算指出, MgCaAlLiCu 高熵合金的固溶体相自由能比合金组元间化合物的自由能更负, 合金倾向于形成单一相结构; Tong 等^[9]则指出高的混合熵促进组元间混合形成简单的固溶体相。根据 Hume-Rothery 规则, 原子间的半径差 δ 、晶体结构、平均价电子浓度 VEC 及电负性 $\Delta\chi$ 均会影响合金中固溶体的形成, 据此, 一些研究者提出了高熵合金晶体结构的判别依据。Zhang 等^[10]提出了混合焓、原子半径差判别依据: 当混合焓与混合熵的比值 $\Omega \geq 1.1$, 平均原子半径差 $\delta \leq 6.6\%$ 时, 高熵合金优先形成单一固溶体; Guo 等^[11]提出了平均价电子浓度判别依据: 当平均价电子浓度 $\text{VEC} \leq 6.87$ 时, 高熵合金形成单一的 bcc 结构; 当平均价电子浓度

收稿日期: 2019-04-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51575526)

作者简介: 赵海朝, 男, 1988 年生, 博士, 陆军装甲兵学院机械产品再制造国家工程研究中心, 北京 100072, 电话: 010-66719218, E-mail: zhchebei@sina.com

VEC $\geqslant 8$ 时, 高熵合金为 fcc 结构。Stepanov 等^[12]制备出单一 bcc 结构的 AlNbTiV 轻质高熵合金, 其原子半径差 δ 、平均价电子浓度 VEC 以及热力学参数 Ω 分别为 3.14%、4.25、1.38, 均符合固溶体形成条件。在此基础上, Feng 等^[13]利用经验参数计算了 AlCrFeMnTi 系列轻质高熵合金, 并对比研究了不同热力学参数的可靠性, 进一步缩小了经验参数的范围, 即 $\delta \leqslant 4.7\%$, $\Delta H_{\text{mix}} \geqslant -16.25 \text{ kJ/mol}$ 。Yang 等^[14]通过热力学、Hume-Rothery 计算分析了基于 Al、Mg、Li 的轻质高熵合金的相形成规律, 指出可能由于轻质元素不含 d 轨道而导致无序固溶体相不易形成, 并与传统高熵合金相形成规则对比, 给出了合金形成简单固溶相的经验参数范围, 即原子半径差: $\delta < 4.5\%$; 电负性差: $0.15 \leqslant \Delta \chi \leqslant 0.4$; 混合焓: $-15 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} \leqslant 5 \text{ kJ/mol}$; 混合焓与混合熵的比值 $\Omega > 10$ 。表 1 给出了不同轻质高熵合金的密度、相组成及经验参数 δ_r 、 ΔH_{mix} 、 ΔS_{mix} 、 Ω 、VEC、 $\Delta \chi$ 数值, 可以看出, 不同的经验参数均具有一定的有限性, 不能适用于所有系列的高熵合金。

相图是体现合金中热力学相平衡关系的图解表

达, 而相图计算 (calculation of phase diagram, CALPHAD) 已成为合金相图研究的一种基本手段, 而利用 CALPHAD 方法指导高熵合金成分设计是一种重要途径。Zhang 等^[25]给出了 CALPHAD 相图模拟计算原理图。Sun^[26]等利用 CALPHAD 预测了轻质元素 (如 Al, Ti, Si 等) 对高熵合金相形成的影响, 通过试验结果和理论计算, 发现 CALPHAD 方法适用于模拟高熵合金的微观组织, 尤其适用于传统铸造或快速冷却方法制备的高熵合金^[27]。然而, 由于当前多元合金热力学数据库不够丰富, CALPHAD 方法只能在已有的二元、三元数据库的基础上进行计算, 同时还可以结合第一性原理计算^[28,29]以及分子动力学模拟进行计算所得数据只能作为定性的结果。但是, 大量的研究结果表明, 采用 CALPHAD 方法得到的计算结果和实验结果基本吻合, 可以作为高熵合金设计的重要参考。Stepanov 等^[19,30]基于 Ti 合金热力学数据模拟计算了 Al_{0.5}CrNbTi₂V_{0.5}、AlCr_xNbTiV 高熵合金的平衡相图, 对比实验数据与模拟相图发现, 由于热力学数据库有限, 模拟相图与实验数据不能完全匹配, 如图 1 所示,

表 1 不同轻质高熵合金的密度、相组成及经验参数 δ_r 、 ΔH_{mix} 、 ΔS_{mix} 、 Ω 、VEC、 $\Delta \chi$ 数值

Table 1 Density, composition and calculated values for δ_r , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , Ω , VEC, $\Delta \chi$ of different light-weight high-entropy alloys

Alloy	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Crystal structure	$\delta_r/\%$	$\Delta H_{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ω	VEC	$\Delta \chi$
Al _{1.5} CrFeMnTi ^[13,15]	5.31	bcc+L2 ₁ +Laves	6.41	-17.98	13.25	1.19	5.36	0.101
Al ₂ CrFeMnTi ^[13]	5.06	bcc+L2 ₁ +Laves	6.33	-19.00	12.98	1.06	5.17	0.097
AlCrFeMnTi _{0.25} ^[13]	5.87	bcc+L2 ₁	5.78	-12.07	12.71	1.72	5.88	0.105
Al ₂ CrFeMnTi _{0.25} ^[13]	5.16	bcc+L2 ₁	6.07	-14.80	12.14	1.23	5.33	0.096
Al ₃ CrFeMnTi _{0.25} ^[13]	4.71	bcc+L2 ₁ +Laves	6.02	-16.04	11.53	1.02	4.96	0.089
Al ₄ CrFeMnTi _{0.25} ^[13]	4.40	bcc+L2 ₁ +Laves	5.86	-15.71	10.73	0.92	4.69	0.084
Al ₂ CoNiCrFe ^[16,17]	5.88*	bcc	6.04	-13.44	12.98	1.30	6.50	0.127
Al _{2.5} CoNiCrFe ^[16,17]	5.57*	bcc	6.19	-16.09	12.63	1.17	6.23	0.127
Al ₃ CoNiCrFe ^[16,17]	5.33*	bcc	6.26	-16.41	12.26	1.10	6.00	0.127
AlNbTiV ^[12]	5.59	bcc	3.30	-16.25	11.53	1.38	4.25	0.034
AlCr _{0.5} NbTiV ^[18,19]	5.71	bcc	4.55	-15.41	13.15	1.69	4.44	0.038
AlCr _{1.0} NbTiV ^[18,19]	5.82	bcc+C14 Laves	5.19	-14.56	13.38	1.84	4.60	0.040
AlCr _{1.5} NbTiV ^[18,19]	5.86	bcc+C14 Laves	5.55	-13.75	13.25	1.94	4.73	0.041
AlNbTiVZr ^[20]	5.79	bcc+Laves(C14)	5.53	-17.44	13.38	1.52	4.20	0.110
Al _{1.5} NbTiVZr ^[20]	5.55	bcc+Laves(C14)+AlZr ₂	5.32	-21.55	13.25	1.16	4.09	0.107
Al ₂₀ Li ₂₀ Mg ₁₀ Sc ₂₀ Ti ₃₀ ^[21]	2.67	hcp	5.30	-0.40	12.95	42.56	2.80	0.225
AlLiMgZnSn ^[14]	4.23	Mg ₂ Sn/Li ₂ MgSn, Zn, Al, β -Sn(fcc+IM)	5.33	-6.08	13.38	1.54	4.40	0.33
AlLi _{0.5} MgZn _{0.5} Sn _{0.2} ^[14]	3.22	Mg ₂ Sn/Li ₂ MgSn, Mg ₃₂ (AlZn) ₄ , Al(fcc+IM)	5.66	-3.89	12.31	2.50	3.84	0.27
AlLi _{0.5} MgZn _{0.5} Cu _{0.2} ^[14]	3.73	Mg ₃₂ (AlZn) ₄₀ (fcc+IM)	6.72	-3.30	12.31	3.15	4.28	0.26
AlLi _{0.5} MgCu _{0.5} Sn _{0.2} ^[14]	3.69	Mg ₂ Sn/Li ₂ MgSn, AlCuMg, β -Sn(fcc+IM)	7.60	-3.65	12.31	3.02	3.69	0.31
Al ₈₀ Li ₅ Mg ₅ Zn ₅ Sn ₅ ^[14]	3.05	Mg ₂ Sn/Li ₂ MgSn, Al, β -Sn(fcc+IM),	3.61	-0.53	6.47	10.68	3.35	0.17
Al ₈₀ Li ₅ Mg ₅ Zn ₅ Cu ₅ ^[14]	3.08	Al, Al ₂ Cu, AlCu ₃ (fcc+IM)	4.10	-0.61	6.47	9.73	3.70	0.17
MgTiVCrNi ^[22]	5.00*	bcc1+bcc2	9.80	-1.90	13.38	12.48	5.40	0.19
AlFeMgTiZn ^[23]	4.34*	bcc+IM	7.46	-6.44	13.38	1.54	5.8	0.169

Notes: IM-intermetallics; *-estimated using a rule of mixtures assumption of a disordered solid solution and listed in Table I, III, IV, as given by^[24]: $\rho_{\text{mix}} = \sum A_i c_i / ((\sum A_i c_i) / \rho_i)$; where, A_i , c_i , and ρ_i are atomic weight, concentration, and density of the i element, respectively. Good correlation between the experimentally determined and calculated values of the density is observed.

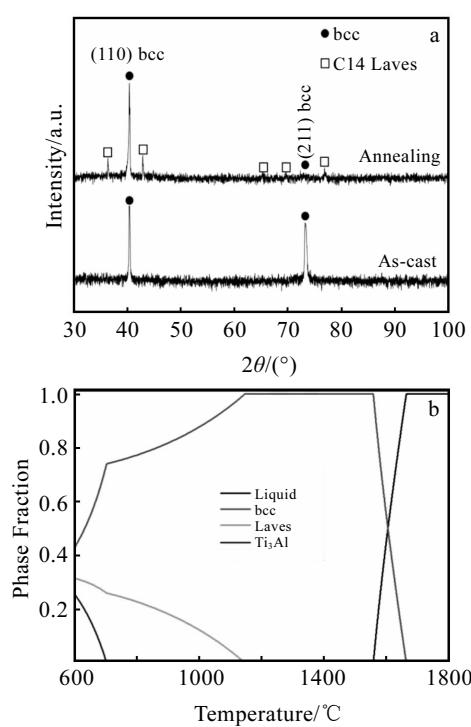
图 1 $\text{Al}_{0.5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0.5}$ 合金的 XRD 图谱和模拟平衡相图

Fig.1 XRD patterns (a) and simulated equilibrium phase diagram (b) of the $\text{Al}_{0.5}\text{CrNbTi}_2\text{V}_{0.5}$ alloy^[30]

但具有一定的指导意义, 可以通过模拟相图中各相析出温度以及不同温度下合金相结构的组成, 利用退火热处理控制合金的结构以及性能。

Sanchez 等^[31,32]等利用 Thermo-Calc 软件以及 TCAL5 数据模拟计算了 $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_5\text{Ni}_5\text{Si}_{20}\text{Zn}_{15}$ 、 $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_5\text{Fe}_5\text{Si}_5\text{Ti}_5\text{Zn}_{20}$ 、 $\text{Al}_{35}\text{Cu}_5\text{Fe}_5\text{Mn}_5\text{Si}_{30}\text{V}_{10}\text{Zr}_{10}$ 、 $\text{Al}_{50}\text{Ca}_5\text{Cu}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{20}\text{Ti}_{10}$ 、 $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{15}\text{Si}_{15}$ 、 $\text{Al}_{65}\text{Cu}_5\text{Cr}_5\text{Si}_{15}\text{Mn}_5\text{Ti}_5$ 和 $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5\text{Mn}_5\text{Ni}_5\text{Mg}_5$ 高熵合金的平衡相图, 预测了合金的相组成, 与实验测定结果对比发现, TCAL5 数据库一定程度上适合模拟铝基 LWHEAs 平衡相图。

1.2 相结构

表 2 为轻质高熵合金常用元素的密度、原子半径、价电子浓度、熔点以及晶体结构数据。由表 2 可知, 轻质高熵合金常用元素的原子半径、电负性、晶体结构以及熔点差别较大, 不利于形成单一的固溶体相。根据轻质高熵合金的晶体结构, 可将其分为 3 类: (1) 单相固溶体轻质高熵合金, (2) 在固溶体基体上析出强化的轻质高熵合金, (3) 多相组成的轻质高熵合金。

1.2.1 单相轻质高熵合金

轻质高熵合金的晶体结构分为常规元素组成的 fcc、bcc 单相结构以及 Sc、Zr、Ti 等稀贵金属元素组成的 hcp 相结构, 其中 bcc 单相结构的轻质高熵合金较为常见, 且组元之间大多为等摩尔或近等摩尔比例混合, 如 AlCrNbTiVSi ^[33]、 $\text{Al}_x\text{CoNiCrFe}$ ($x \geq 2$)^[16,17] 等, 而 Menou 等^[34]制备了非等摩尔比的 bcc 相结构的 $\text{Al}_{35}\text{Cr}_{35}\text{Mn}_8\text{Mo}_5\text{Ti}_{17}$ 高熵合金, 这类合金大多采用电弧熔炼技术制备成铸锭。为进一步降低高熵合金的密度, Mg、Li 元素被用作主元, 且这类合金采用机械球磨工艺制备。如 Maulik 等^[35]制备了 bcc 相结构的 AlFeCuCrMg 高熵合金粉末; Zepon 等^[36]在 Ar 和 H_2 氛围下分别制备了 bcc 相结构、fcc 相结构的 $\text{MgZrTiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 轻质高熵合金; Youssef 等^[21]制备了 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 合金粉末, 在球磨过程中形成了单一的 fcc 结构, 而退火之后形成了单一的 hcp 结构。

1.2.2 析出强化轻质高熵合金

高熵合金结构的一个重要特点是倾向于纳米化, 甚至非晶化。由于缓慢扩散效应的作用, 合金在冷却凝固过程中, 各元素之间的分离过程以及元素的长程扩散过程均非常缓慢, 导致了纳米相的形成, 而轻质高熵合金的组元原子半径大小差异较大, 合金纳米化、非晶化的倾向更加显著。轻质高熵合金中析出的纳米相可分为 Laves 相、 δ 相、 α 相、 β 相、 σ 相以及其他化合物相, 这些第二相的析出、析出量均与合金成分、加工工艺、热处理工艺密切相关。

表 2 轻质高熵合金常用元素的基本特征参数

Table 2 Basic characteristic parameters of several common elements used in light-weight alloys^[8,12-15,20-22,26,31,32]

Element	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Atomic radius/nm	Electronegativity	Valence electron concentration	Melting point/°C	Crystal structure
Li	0.53	0.154	0.98	1	180	bcc
B	2.34	0.095	2.04	3	2300	Rhombohedral
Mg	1.74	0.160	1.31	2	650	hcp
Al	2.69	0.143	1.61	3	660	fcc
Si	2.33	0.134	1.90	4	1412	fcc
Ca	1.55	0.197	1.00	2	850	fcc
Ti	4.51	0.145	1.54	4	1677	hcp
V	6.1	0.135	1.63	5	1910	bcc
Zr	6.49	0.16	1.33	4	1852	hcp

Maulik 等^[37]研究了不同 Mg 含量对 AlFeCuCrMg_x 合金相结构的影响。当 $x=0.5$ 时, 合金为 bcc+Cu₂Mg+ σ 相; 当 $x=1.0, 1.7$ 时, 合金为 bcc+Cu₂Mg+CuMg₂+ σ 相。Zhu 等^[38]发现 AlCoCrFeNiSi 合金中, δ 相在晶界处析出。Feng 等^[15]研究了 750 °C (168 h)、850 °C (168 h)、1000 °C (504 h)、1200 °C (168 h) 退火处理对 Al_{1.5}CrFeMnTi 合金相结构的影响, 发现铸态条件下合金的相结构为 bcc+C14+L₂₁, 随着退火温度的升高 (不含 850 °C, 因为 L₂₁ 相在此温度下不稳定), 合金中 C14 相的含量逐渐降低, bcc+L₂₁ 含量逐渐增加, 高温下原位中子散射显示, 温度超过 1000 °C, L₂₁ 相熔解消失, 温度 1400 °C 时, 合金中 C14 相含量已很小。另外, 通过合金中各相的成分分析以及第一性原理计算发现, 合金中元素的偏析是由于不同相形成的化学驱动力造成的, 如富含 Cr 的 bcc 相。

在 Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr 系轻质高熵合金中, 研究者一方面研究了组元含量变化对合金相结构的影响。Yurchenko 等^[39]研究发现 AlCrNbTiVZr 轻质高熵合金析出了类 ZrCrAl 型 Laves 相和类 ZrAl₂ 型 Laves 相, 这 2 种 laves 相的总含量约为 67%±2%。在此基础上, Stepanov 等^[12,40]研究了 Zr 对 AlNbTiV 合金相结构的影响, 发现均匀化 AlNbTiVZr_{0.5} 合金析出了 Laves+Zr₂Al 相, 分析认为, 由于 V (134 pm) 与 Zr (158 pm) 之间原子半径差过大而形成了 Laves 相, 由于 Zr 和 Al 之间具有较强的化学亲和力 ($\Delta H_{mix}=-44$ kJ/mol) 而易形成 Zr₂Al 相。在此基础上, 还发现随着 Al 含量的增加, Al_xNbTiVZr 系合金析出的第二相 Laves 的数量逐渐增多^[20]。Yurchenko 等^[18,41]进一步研究了 Cr、Zr 含量对此系合金相结构的影响, 发现添加少量的 Cr ($x\leqslant 0.5$) 不会导致其微观结构发生明显变化, 但在 Cr 含量较高时, 会析出富含 Cr 和 Nb 的 Laves 相, AlCr_{1.5}NbTiV 合金中 Laves 相均匀分布在 bcc 晶粒上; 而添加少量的 Zr ($0.1\leqslant x\leqslant 0.25$) 时, 合金析出了 Zr₅Al₃ 相, Zr 含量继续增加, 合金析出了 Zr₅Al₃+Laves 相, 第二相主要分布在晶界处而不是在基体 (B2) 内部, 且随着 Cr、Zr 含量的逐渐增加, 第二相总含量也逐渐增加。

另外, 加工工艺、热处理工艺对合金相结构有较大影响。Stepanov 等^[42]研究了高压扭转 (high-pressure torsion, HPT) 对 AlNbTiVZr_{0.5} 轻质高熵合金相结构的影响, 发现铸态下合金为 B2+Laves 相结构, 高压扭转过程中合金 B2 有序相的晶粒逐渐细化, 且合金的长程有序参数随着扭转圈数的增加而降低, 分析认为, 这与合金中剪切带的产生、扩散有关。Stepanov 等^[19]研究了压缩变形对 AlCr_xNbTiV 轻质高熵合金相结构的影响, 800 °C 压缩变形后, AlNbTiV、

AlCr_{0.5}NbTiV 合金原始晶界处均析出了 Nb₂Al 相, 1000 °C 压缩变形后, 合金 bcc 原始晶界处均析出了 Nb₂Al 相, 且 AlCr_{0.5}NbTiV 合金 bcc 相中还析出了富含 Cr、Nb 的 Cr₂Nb 型 Laves 相。AlCrNbTiV、AlCr_{1.5}NbTiV 合金在 800, 1000 °C 压缩变形后, 合金 bcc 相中均析出了细小的 Laves 晶粒。

Yurchenko 等^[18]研究了 800 和 1000 °C 退火处理对 AlCr_xNbTiV、AlNbTiVZr_x 合金结构的影响, 发现 AlNbTiV、AlCr_{0.5}NbTiV 合金 800 °C 退火后, 合金中 B2 相发生分解, 并在晶界和基体晶粒上析出了 Nb₂Al 型 σ 相; 1000 °C 退火后, 合金中 B2 相发生分解, 但仅在基体晶粒上析出了 Nb₂Al 型 σ 相, 尺寸较 800 °C 退火稍大, AlCrNbTiV 合金 800, 1000 °C 退火后, 合金基体晶粒上析出了大量细小的 Nb₂Al 型 σ 相, AlNbTiVZr_{0.5} 和 AlNbTiVZr 合金在 800, 1000 °C 退火后, 相结构未发生变化。Stepanov 等^[30]研究发现了高温退火处理对 Al_{0.5}CrNbTi₂V_{0.5} 合金经 1200 °C 高温退火后, 合金由单相 bcc 转变为 bcc+Laves 结构, Laves 第二相均匀分布在 bcc 晶粒上以及晶界处。Tan 等^[43]研究了热压温度对 Al₂NbTi₃V₂Zr 合金的组织结构影响, 如图 2 所示, 分析认为元素之间的相互作用以及亚稳相 (简单立方相) 的存在, 热压温度升高必然导致相结构的转变。

1.2.3 多相轻质高熵合金

为了进一步降低合金密度, 含有 Mg、Li 元素的轻质高熵合金被研发。一般而言, Mg、Li 元素虽然轻质但与其它元素原子半径及化学性质相差较大, 添加 Mg、Li 元素会使合金的相结构复杂化, Sun 等^[26]还指出 Mg 和其它碱金属以及稀土元素可促进铸造合金中

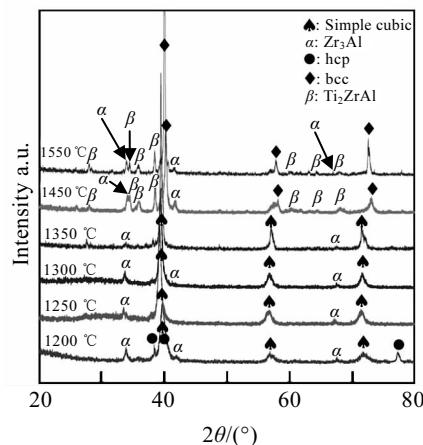


图 2 Al₂NbTi₃V₂Zr 高熵合金不同热压温度下的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the Al₂NbTi₃V₂Zr alloy sintered at various temperatures^[43]

形成多种金属间化合物; Li 等^[44,45]也发现增加 $Mg_x(MnAlZnCu)_{100-x}$ 轻质高熵合金中 Mg 的含量, 合金的相结构变得更加复杂。邱建平等^[46]研究发现 $ScTiVCrM$ ($M=Co$ 、 Ni 、 Cu) 系列合金均由复相组成。Hammond 等^[23]通过高能球磨和等通道转角挤压法制备了 $AlFeMgTiZn$ 轻质高熵合金, 不同温度挤压的 $AlFeMgTiZn$ 合金的微观组织都比较复杂, 由多相组成, 包含少的析出相和金属间化合物的形成, 合金中析出相的含量随着温度的升高而增加, 尤其是在 800 °C 挤压的合金, 析出相最多。Yang 等^[14]基于感应熔炼法 制备了 $AlLiMgZnSn$ 、 $AlLi_{0.5}MgZn_{0.5}Sn_{0.2}$ 、 $AlLi_{0.5}MgZn_{0.5}Cu_{0.2}$ 、 $AlLi_{0.5}MgCu_{0.5}Sn_{0.2}$ 、 $Al_{80}Li_5Mg_5Zn_5Sn_5$ 和 $Al_{80}Li_5Mg_5Zn_5Cu_5$, 合金的微观组织都比较复杂, 由多种结构的相组成, 如图 3 所示。

2 轻质高熵合金的性能

2.1 硬度

高熵合金的硬度与合金的组分、相结构、原子半径以及合金元素的含量等因素有关。目前报道的轻质高熵合金主要由一些密度较小的元素, 如 Li, Mg, Al, Zn, Ti 等组成, 其硬度因体系的不同而相差较大。张力等^[17]研究发现, 因为 Al 原子半径比较大, 随着 Al 含量增多, 晶格畸变加剧, 合金硬度不断提高, 其

中 $Al_3CoNiCrFe$ 硬度最高。Stepanov 等^[20]发现 $Al_xNbTiVZr$ 系合金的硬度也随着 Al 含量的增加而逐渐增高。刘恕骞等^[47]研究发现, 添加 Ti 元素, 通过固溶强化和第二相析出强化作用使 $AlCoCrNiSiTi_x$ 高熵合金显微硬度显著提高, 其硬度 (HV, 下同) 最高可达 10410 MPa。史鹏飞等^[48]研究发现 B 的加入使合金晶格畸变加剧, 固溶强化效应增强, 合金硬度增加, $AlTiNiMnB_{0.5}$ 合金硬度最高达 7790 MPa, 代丽等^[49]在 $AlB_xCrCu_{0.5}FeTi$ 合金中发现同样规律。Li 等^[44,45]研究发现, Mg 元素的增加使得 $Mg_x(AlCuMnZn)_{100-x}$ 合金的固溶强化作用减弱, 合金硬度由 4290 MPa 降为 1780 MPa; Maulik 等^[37]同样发现 $AlFeCuCrMg_x$ 合金的硬度随着 Mg 含量的增加而降低, 当 $x=0.5$ 时, 合金的硬度值最大, 为 8530 MPa, 其中晶界强化、固溶强化、析出强化对硬度的贡献率分别为 15%、55%、28.8%。表 3 给出了文献报道的轻质高熵合金的组织、硬度与密度。可以看出, $AlCoCrNiSiTi$ 合金硬度、 $Al_{20}Be_{20}Fe_{10}Si_{15}Ti_{35}$ 合金比硬度 (硬度与密度的比值) 分别是已报道轻质高熵合金中最高的, 而且相对于 Ti64 合金, 轻质高熵合金在硬度上并不逊色, 为其工程应用提供了硬度保证。

另外, 还有一些学者研究了加工工艺及热处理工艺对合金硬度的影响规律。Stepanov 等^[42]发现

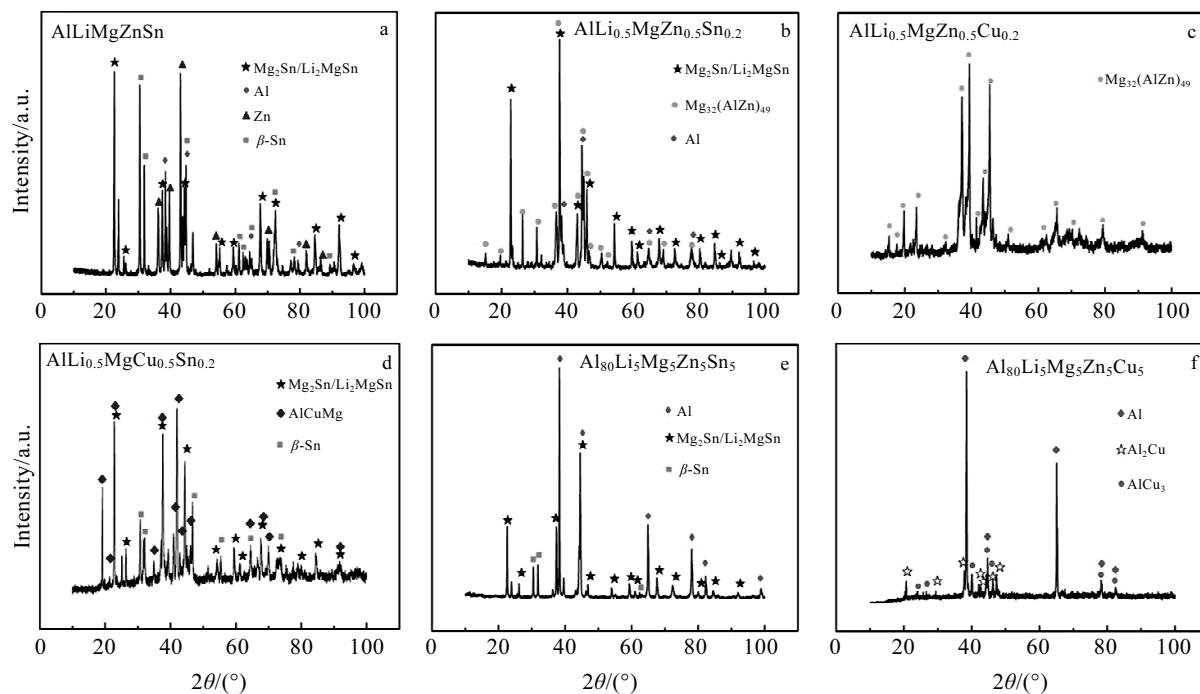


图 3 多主元低密度合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of low-density multicomponent alloys: (a) $AlLiMgZnSn$, (b) $AlLi_{0.5}MgZn_{0.5}Sn_{0.2}$, (c) $AlLi_{0.5}MgZn_{0.5}Cu_{0.2}$, (d) $AlLi_{0.5}MgCu_{0.5}Sn_{0.2}$, (e) $Al_{80}Li_5Mg_5Zn_5Sn_5$, and (f) $Al_{80}Li_5Mg_5Zn_5Cu_5$ ^[14]

表 3 不同高熵合金体系组织、硬度及密度
Table 3 Microstructure, hardness and density of various HEA systems

Alloy	Process	Microstructure	Hardness, HV/ $\times 10$ MPa	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Al _x CoNiCrFe ^[16,17]	AM	bcc	431~506	5.33~5.88*
AlCoCrNiSi _x ^[50]	AM	bcc1, bcc2	873~991	5.29~5.78*
AlCoCrNiSiTi _x ^[47]	AM	bcc1, bcc2, Ni ₃ Ti	991~1041	5.13~5.29*
AlB _x CrCu _{0.5} FeTi ^[49]	AM	fcc+bcc	765~828	5.35~5.57*
AlTiNiMnB _x ^[48]	AM	bcc+unknown phase	742~779	5.14~5.57
CuAlNiCrTiSi ^[48]	AM	bcc+B2	820	5.59
Mg ₂₀ (AlCuMnZn) ₈₀ ^[44,45]	Induction melting		431	4.29
Mg ₃₃ (AlCuMnZn) ₆₇ ^[44,45]	Induction melting		315	3.26
Mg ₄₃ (AlCuMnZn) ₅₇ ^[44,45]	Induction melting	hcp, icosahedral, Mg, Mg ₇ Zn ₃	255	2.51
Mg _{45.6} (AlCuMnZn) _{54.4} ^[44,45]	Induction melting		225	2.30
Mg ₅₀ (AlCuMnZn) ₅₀ ^[44,45]	Induction melting		178	2.20
AlFeCuCrMg _{0.5} ^[37]	MA+SPS	B2, bcc, Cu ₂ Mg, σ phase	853	5.79
AlFeCuCrMg ^[37]	MA+SPS	B2, bcc, Cu ₂ Mg, B2, bcc, Cu ₂ Mg, σ phase	740	5.37
AlFeCuCrMg _{1.7} ^[37]	MA+SPS	B2, bcc, Cu ₂ Mg, Mg ₂ Cu, σ phase	533	4.91
AlNbTiV ^[12]	AM	bcc	440	5.59
AlNbTiVZr ^[20]	AM	bcc, Laves	540	5.79
Al _{1.5} NbTiVZr ^[20]	AM	bcc, Laves, AlZr ₂	620	5.55
AlNbTiVZr _{0.5} ^[40]	AM	bcc, Laves, Zr ₂ Al	477 ^a	5.64
AlNbTiVZr _x ^[41]	AM	B2, Laves, Zr ₅ Al ₃	334~512 ^a	5.59~5.87
Al ₂ NbTi ₃ V ₂ Zr ^[43]	VHP	hcp or bcc, Ti ₂ ZrAl, Zr ₃ Al	510~728	5.05~5.23
Al ₂₀ Li ₂₀ Mg ₁₀ Sc ₂₀ Ti ₃₀ ^[21]	MA+compacting	hcp	499	2.67
Al ₂₀ Li ₂₀ Mg ₁₀ Sc ₂₀ Ti ₃₀ (N,O) ^[21]	MA+compacting	fcc	599	2.67
Al ₄₀ Cu ₁₅ Mn ₅ Ni ₅ Si ₂₀ Zn ₁₅ ^[31]	Die casting	Al ₂ Mn ₂ Si ₃ , Al ₉ Mn ₃ Si, Al ₃ Ni ₂ , Al ₇ Cu ₄ Ni, Si	887±273	4.08
Al ₄₅ Cu ₁₅ Fe ₅ Mn ₅ Si ₅ Ti ₅ Zn ₂₀ ^[31]	Die casting	Al ₁₁ Cu ₅ Mn ₃ , Al ₅ Si ₁₂ Ti ₇ , Al ₈ Mn ₅ , Al ₁₃ Fe ₄ , Al ₉ Cu ₁₁ , Cu _{0.025} Zn _{0.975}	744±134	5.07
Al ₃₅ Cu ₅ Fe ₅ Mn ₅ Si ₃₀ V ₁₀ Zr ₁₀ ^[31]	Die casting	ZrSi ₂ , Al ₉ Fe ₂ Si, Al ₅ Mn ₃ Si, Al ₂ Mn ₂ Si ₃ , Al ₁₃ Fe ₄ , Al ₉ Cu ₁₁ , VSi ₂	751±54	3.96
Al ₅₀ Ca ₅ Cu ₅ Ni ₁₀ Si ₂₀ Ti ₁₀ ^[31]	Die casting	Al ₅ Si ₁₂ Ti ₇ , Al ₃ Ni ₂ , Al ₂ CaSi ₂ , CuAl ₂ , α -Al	437±88	3.33
Al ₄₀ Cu ₁₅ Cr ₁₅ Fe ₁₅ Si ₁₅ ^[32]	Induction melting	Al ₁₃ Fe ₄ , Fe ₃ Al ₂ Si ₃ (τ), FeSi	916	4.5
Al ₆₅ Cu ₅ Cr ₅ Si ₁₅ Mn ₅ Ti ₅ ^[32]	Induction melting	Al _{0.74} Mn _{0.20} Si _{0.06} , Al ₂ Cu, Al ₅ Si ₁₂ Ti ₇ , Al ₁₉ Mn ₄	889	3.7
Al ₆₀ Cu ₁₀ Fe ₁₀ Cr ₅ Mn ₅ Ni ₅ Mg ₅ ^[32]	Induction melting	Al ₃ Ni ₂ , Al ₇ Cu ₄ Ni, Mg ₂ Cu ₆ Al ₅	743	4.6
Al ₃₅ Cr ₃₅ Mn ₈ Mo ₅ Ti ₁₇ ^[34]	AM	bcc	658	5.32
AlFeMgTiZn ^[23]	MA	Single phase	615~810	4.34*
Al ₂₀ Be ₂₀ Fe ₁₀ Si ₁₅ Ti ₃₅ ^[51]	Casting	3 phases	911	3.91
Al _{1.5} CrFeMnTi ^[15]	AM	bcc, Laves, L ₂ ₁	375	5.31*
AlTiVCr ^[52]	AM	B2	500	5.06
Ti64 (Ti-6Al-4V)	Melting/VHP	hcp+bcc	310~360	4.55

Notes: ^a-Tabor relation^[53]; AM-arc-melting; MA-milled alloying; SPS-spark plasma sintering; VHP-vacuum hot pressing; the Vickers hardness divided by 3 should approximate the yield strength.

AlNbTiVZr_{0.5} 合金的硬度随着高压扭转圈数的增多而增高，且合金边缘的强化比合金中心部位作用更快，在扭转圈数 0.25 到 0.5 变化时，距离合金试样中心 3~4 mm 处的硬度增加最多，随后硬度随扭转圈数增多变化不大。Hammond 等^[23]研究发现 AlFeMgTiZn 合金粉末的硬度随着球磨时间的延长而增高，而随着退火温度的升高先增高后降低，退火温度 600 °C 时，合金粉末硬度最高，约为 8100 MPa，分析认为，退火后硬度的变化与元素的偏析有关。AlFeMgTiZn 块状合金的硬度明显受到挤压温度的影响，合金在 400 °C 挤压时

硬度约 7600 MPa，600 °C 挤压时硬度降至约 6400 MPa，而在 800 °C 挤压时硬度又提高到约 7150 MPa，分析认为，600 °C 挤压时硬度下降可能与挤压过程中元素 Zn 或 Mg 的损失有关，在 800 °C 挤压时硬度上升可能与碳化物或金属间化合物生成有关。Tan 等^[43]则研究了热压温度对 Al₂NbTi₃V₂Zr 合金硬度的影响，发现热压温度在 1200~1450 °C 时，合金硬度值逐渐增大，热压温度为 1450 °C 时，硬度值为 7280 MPa，在 1550 °C 时，合金硬度下降到 5494 MPa，分析认为，1450 °C 时硬度最高是因为合金中相结构发生了转变，位错较

多的 bcc 结构出现以及 β 相沉淀析出, 而 1550 °C 时, 合金中晶粒粗化、 β 相熔解消失导致合金硬度下降。

农智升等^[54]利用反向传播人工神经网络建立了 AlCrFeNiTi 合金的加热温度时间-硬度关系网络, 实现了对合金硬度的预测, 表现出良好的精度和适用性, 可预测加热温度从 400~900 °C 之间, 保温时间从 0.5~10 h 的 AlCrFeNiTi 高熵合金的硬度值, 预测的结果(如图 4 所示)与实验结果有很好一致性, 对工业应用具有指导作用。

2.2 力学性能

目前轻质高熵合金多采用电弧熔炼、机械合金化制备, 样品的尺寸有限, 难以进行拉伸测试。文献报道的轻质高熵合金大多采用压缩性能来表征材料的强度及延展性等力学性能, 高熵合金表现出的高强度主要归结于固溶强化, 析出强化以及弥散强化等的作用, 不同的强化机制可单独存在, 也可同时存在。如: 陈玉勇等^[2]发现由于组元的固溶强化作用, MgCaAlLiCu 高熵合金断裂强度为 910 MPa; Yurchenko 等^[39]研究发现 AlCrNbTiVZr 合金的强化机理为固溶强化、析出强化, 断裂强度约 1335 MPa; Li 等^[44]发现 Mg_x(MnAlZnCu)_{100-x} 系列合金抗压缩强度比较接近(428~500 MPa), 与合

金的固溶强化及 Al-Mn 相的弥散强化有关。表 4 给出了典型轻质高熵合金的室温力学性能。

研究发现, 影响轻质高熵合金力学性能的主要因素有: 主元或添加元素及其含量、制备工艺以及热处理工艺^[56]。Yang 等^[14]研究发现 Al-Mg-Li-(Zn, Cu, Sn) 系列合金的压缩性能随着 Al 含量的增加而得到改善, 因为 Al 含量高时容易形成大量的塑性较好的 α -Al 相, 其中, Al₈₀Mg₅Li₅Zn₅Sn₅ 和 Al₈₀Mg₅Li₅Zn₅Cu₅ 合金表现出较好的综合力学性能, 断裂强度超过 800 MPa, 延伸率达到 16%~17%。Stepanov 等^[12]研究发现, Al 与其他组元形成高的化学结合能是导致 AlNbTiV 合金具有较高屈服强度的重要原因, 同时 Al 的添加导致合金具有较差的韧性。在此基础上, 研究了 Zr 组元的作用^[40]和 Cr 组元的作用^[19](如表 5 所示), 分析认为, AlNbTiVZr_{0.5} 合金具有高强度的原因是: (1) Al 元素的强化效应, (2) 第二相在晶界和晶粒的存在, (3) bcc 晶粒的细化; 而合金具有良好延展性的原因是: Zr 的添加导致 bcc 相本身具有了一定的延展性, Yurchenko 等^[41]也发现 AlNbTiVZr_{0.5} 合金表现出高延展性, 并通过该合金压缩后试样的分析认为, 由于 B2 相长程有序参数的减小降低了反相界能, 进而减小了位错滑移阻力, 促进了超晶格单位晶格的滑动, 并指出高熵合金的有序化程度对合金的性能有明显的影响。添加 Cr 对合金高温强度会产生积极影响, 但由于 Laves 相的形成, 降低了室温下的延展性。通过与已报道的高强合金、Ni 合金、Ti 合金对比发现, 在 600 和 800 °C 时, AlNbTiVZr_{0.5} 和 AlCr_xNbTiV 合金的比强度优于大多数参考合金, 尤其 Ni 合金、Ti 合金。Stepanov 等^[30]还研究了退火处理对 Al_{0.5}CrNbTi₂V_{0.5} 合金力学性能的影响以及合金的高温力学性能, 发现退火后, 由于 Laves 第二相析出, 合金的室温压缩屈服强度由退火处理前的 1240 MPa 提高到退火处理后的 1340 MPa, 退火态合金的压缩屈服强度随着温度的升高, 屈服强度逐渐降低, 而韧性逐渐提高, 由 30% 断裂提高到不断裂。Li 等^[45]发现冷却速率越快, MgMnAlZnCu 合金的固溶强化与晶粒强化作用越强, 合金的压缩强度越高, 且优于已报道的 Mg 基合金。

通过对不同组分高熵合金力学性能的分析发现, 高熵合金力学性能的改变主要通过: 一是改变合金体系中的主元类别, 开发具有优异性能的新型合金; 二是改变合金体系中主元的含量, 研究其对合金强化机制及性能的影响。Al、V、Cr 等元素的加入促使合金生成 bcc 结构, 使合金强度提高; Mg、Ca 等元素的加入会使晶格产生严重畸变, 阻碍位错运动, 使合金强度提高; Cu、Sn 等元素的加入可以明显改善合金的

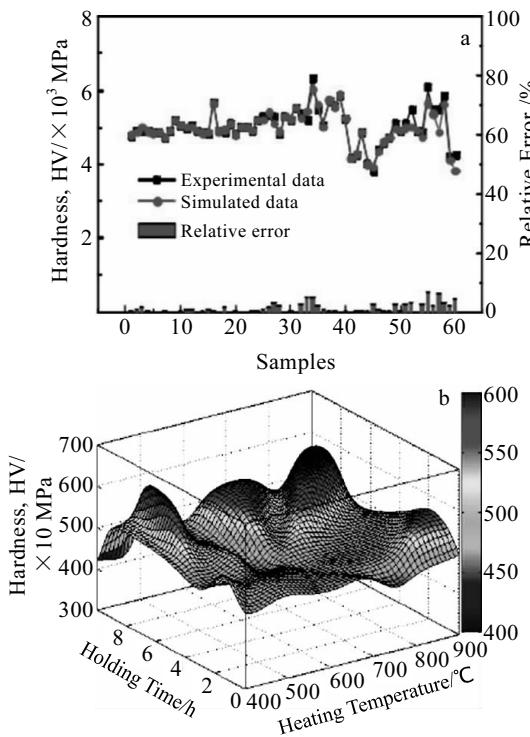


图 4 AlCrFeNiTi 合金加热温度时间-硬度 BP 神经网络误差图
以及加热温度和保温时间对合金硬度的影响规律

Fig.4 Comparison of heat treatments-hardness network and experiments (a) and change of hardness with heating treatments (b) of AlCrFeNiTi alloy^[54]

表 4 轻质高熵合金的室温力学性能

Table 4 Mechanical properties of low-weight high-entropy alloys at room temperature

Alloy	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Yield stress, $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	Peak stress, σ_m/MPa	Fracture strain/%	Instruction
AlCoCrFeNiSi _{0.8} ^[38]	5.82*	2179	2664	1.77	
AlCoCrFeNiSi _{1.0} ^[38]	5.65*	2411	2950	1.17	
Al _{1.5} CoCrFeNiTi ^[55]	5.9*	-	2110	9.8	
Al ₂ CoCrFeNiTi ^[55]	5.62*	-	1030	5.2	
AlNbTiV ^[12]	5.59	1020	1318	5	
AlCr _{0.5} NbTiV ^[18,19]	5.71	1300	1430	0.8	
AlCr _{1.0} NbTiV ^[18,19]	5.82	1550	1570	0.4	
AlCr _{1.5} NbTiV ^[18,19]	5.9	1700	1700	0	
AlNbTiVZr _{0.1} ^[41]	5.53	1290	1395	3.7	
AlNbTiVZr _{0.25} ^[41]	5.57	1360	1480	9.3	
AlNbTiVZr _{0.5} ^[18,40,41]	5.64	1485	-	>50	
AlNbTiVZr ^[18,41]	5.79	1500	1675	3.0	
AlNbTiVZr _{1.5} ^[18,41]	5.87	1535	1550	0.4	
Al _{1.5} NbTiVZr ^[20]	5.55	NA	1310	0	
Al ₂ NbTi ₃ V ₂ Zr ^[43]	5.05~5.23	1530~2184 ^a	-	-	
Al _{0.5} CrNbTi ₂ V _{0.5} ^[30]	5.76	1240	-	NF	Water-cooled
Al _{0.5} CrNbTi ₂ V _{0.5} ^[30]	5.76	1340	-	18.5	Air-cooled
AlLiMgZnSn ^[14]	4.23	600	615	1.2	
AlLi _{0.5} MgZn _{0.5} Sn _{0.2} ^[14]	3.22	-	546	-	
Al ₈₀ Li ₅ Mg ₅ Zn ₅ Sn ₅ ^[14]	3.05	415	836	16	
Al ₈₀ Li ₅ Mg ₅ Zn ₅ Cu ₅ ^[14]	3.08	488	879	17	
Mg ₂₀ (AlCuMnZn) ₈₀ ^[44]	4.29	428	428	3.29	
Mg ₃₃ (AlCuMnZn) ₆₇ ^[44]	3.26	437	437	3.41	
Mg ₄₃ (AlCuMnZn) ₅₇ ^[44]	2.51	500	500	3.72	
Mg _{45.6} (AlCuMnZn) _{54.4} ^[44]	2.30	482	482	4.06	
Mg ₅₀ (AlCuMnZn) ₅₀ ^[44]	2.20	340	400	4.83	
		428	428	3.3	Air-cooled
MgAlCuMnZn ^[45]	4.29~5.06	437	437	4.4	Water-cooled
		450	450	5.5	Salt water-cooled
Al ₄₀ Cu ₁₅ Mn ₅ Ni ₅ Si ₂₀ Zn ₁₅ ^[31]	4.08	2900 ^a	-	-	
Al ₃₅ Cu ₅ Fe ₅ Mn ₅ Si ₃₀ V ₁₀ Zr ₁₀ ^[31]	3.96	2455 ^a	-	-	
Al ₅₀ Ca ₅ Cu ₅ Ni ₁₀ Si ₂₀ Ti ₁₀ ^[31]	3.33	1429 ^a	-	-	
Al ₄₅ Cu ₁₅ Fe ₅ Mn ₅ Si ₅ Ti ₅ Zn ₂₀ ^[31]	5.07	2432 ^a	-	-	
Al ₄₀ Cu ₁₅ Cr ₁₅ Fe ₁₅ Si ₁₅ ^[32]	4.5	2994 ^a	-	-	
Al ₆₅ Cu ₅ Cr ₅ Si ₁₅ Mn ₅ Ti ₅ ^[32]	3.7	2916 ^a	-	-	
Al ₆₀ Cu ₁₀ Fe ₁₀ Cr ₅ Mn ₅ Ni ₅ Mg ₅ ^[32]	4.6	2429 ^a	-	-	
AlFeCuCrMg _{0.5} ^[37]	5.79	2559	-	-	
AlFeCuCrMg _{1.0} ^[37]	5.37	2220	-	-	
AlFeCuCrMg _{1.7} ^[37]	4.91	1599	-	-	
AlFeMgTiZn ^[23]	4.34*	690	-	-	
Al ₂₀ Be ₂₀ Fe ₁₀ Si ₁₅ Ti ₃₅ ^[51]	3.91	2976 ^a	-	-	
Ti64 (Ti-6Al-4V)	4.55	1172	-	-	

表 5 AlNbTiV, AlNbTiVZr_{0.5}, AlCr_xNbTiV 合金的压缩性能Table 5 Compression mechanical properties of the AlNbTiV, AlNbTiVZr_{0.5} and AlCr_xNbTiV alloys^[19,40]

Alloy	Room temperature		600 °C		800 °C		1000 °C	
	$\varepsilon/\%$	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\varepsilon/\%$	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\varepsilon/\%$	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\varepsilon/\%$	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$
AlNbTiV	5	1020	12	810	>50	685	>50	158
AlNbTiVZr _{0.5}	>50	1480	>50	1160	>50	680	>50	75
AlCr _{0.5} NbTiV	0.8	1300	2.5	1005	>50	640	>50	40
AlCr _{1.0} NbTiV	0.4	1550	1.5	1015	>50	860	>50	65
AlCr _{1.5} NbTiV	0	1700	0.8	1370	>50	970	>50	75

塑性, 提高综合性能, 而 Nb、Ti 等元素的添加则不利于合金塑性的提高。

2.3 耐腐蚀性能

高熵合金中形成的耐腐蚀结晶相, 以及含有能够形成致密氧化膜的元素, 使其表现出优良的耐腐蚀性能。如 Ni 与 Cr 元素本身具有良好的耐蚀性, Cu、Al、Ti 等元素促进钝化膜的形成, 提高了合金的抗腐蚀性能。

梁红英等^[57]研究了 AlCoCrFeNiTiSi 合金在 5%、10%、12% 和 30% 硝酸溶液中的腐蚀行为, 并与铸造铝硅合金 ZL104 相比较, 发现合金在不同浓度的硝酸溶液中的腐蚀率及自腐蚀电流密度均低于铸造铝硅合金, 说明其耐蚀性要高于铸造铝硅合金。分析认为, 具有较好的耐蚀性是因为其微观组织为简单的固溶体, 且晶格结构单一, 近似于单相不锈钢的组织; 同时 Al、Cr、Ni 等耐腐蚀元素在合金表面形成了钝化膜, 降低金属的腐蚀速率。CuAlNiCrTiSi 合金的抗腐蚀能力也十分优异, 在 5%HCl 中比 304 不锈钢更加耐蚀, 在 10% NaOH 溶液中也远比 A309 铝合金耐蚀^[58]。代丽等^[49]研究发现, 在 3.5% (质量分数) 的 NaCl 标配溶液条件下, 合金 AlB_{0.6}CrCu_{0.5}FeTi 的腐蚀电流为 3.024×10^{-6} A/cm², 为 Fe 的 26.89%, 即 Fe 的腐蚀速率约为合金的 5 倍, 合金的腐蚀电位为 -0.369 V, 与纯 Fe 相比, 腐蚀电位正移 0.101 V, 显示出良好的耐腐蚀性能。戴义等^[59]研究了镍含量对 AlMgZnSnCu-MnNi_x 合金电化学性能的影响, 结果表明, AlMgZn-SnCuMnNi_x 合金的微区成分相对而言较为均匀, 没有电位高的单一纯锡、纯铜和纯锰区域, 其自腐蚀电位都比较低, 镍含量从 x=0 增加到 x=1 时, 合金的自腐蚀电位从 -1.429 V 上升到 -1.029 V (vs. SCE), 自腐蚀电流密度由 2.41×10^{-4} A/cm² 降低到 1.13×10^{-5} A/cm²。当镍含量较高时, 在自腐蚀电位以上较宽的电位范围内, 出现了明显的钝化区间。

Tan 等^[43]研究了 Al₂NbTi₃V₂Zr 高熵合金在 10% (质量分数) HNO₃ 中的腐蚀性能, 发现合金的抗腐蚀性能优于 Ti64 合金, 热压温度 1200~1450 °C 时, 合金的抗腐蚀性能与合金中 α 相的含量变化趋势相反, 热压温度 1350 °C 时, 合金的抗腐蚀性能最优, 而热压温度 1550 °C 时, 合金的腐蚀机理与合金内晶粒粗化、晶界宽化有关, 晶粒粗化程度越高, 晶界宽化越明显, 越不利于合金的抗腐蚀性能。

2.4 耐高温性能

基于某些元素能有效提高合金的高温抗氧化性能, 如添加 Ti、Si 元素能够有效改善合金的高温抗氧化性, 以及高熵合金的“缓慢扩散效应”会阻碍元素扩散和非稳定的瞬态氧化物的形成, 部分学者研究探

索了轻质高熵合金的耐高温性能, 如高温抗氧化性、高温稳定性以及抗高温软化能力。

Tseng 等^[51]研究发现, Al、Si 元素在 Al₂₀Be₂₀Fe₁₀Si₁₅Ti₃₅ 合金表面形成氧化保护层, 在 700, 900 °C 时合金均表现出良好的抗高温氧化性能, 且性能优于 Ti-6Al-4V。刘恕骞等^[50]通过机械合金化制备了不同组元数和等摩尔比组成的合金体系 Mg-Ti-V-Cr-Ni, 研究发现高熵合金 MgTiVCrNi 球磨产物可形成富 Mg 的非晶相与贫 Mg 的纳米晶 bcc 型相, 该 bcc 型固溶体结构具有较高的热稳定性。Maulik 等^[35,37]通过机械合金化和等离子烧结法制备了 AlFeCuCrMg_x, DTA 结果表明, AlFeCuCrMg_x 合金在 500 °C 以下具有较高的热稳定性, 但 Mg 含量越高, 合金热稳定性越差。史鹏飞等^[48]也通过 DTA 测试发现, 在 900 °C 左右时, AlTiNiMnB_{0.5} 合金试样出现氧化现象, 但是未观察到明显的分解变化, 直到温度达到 1150 °C 左右时试样才开始熔化, 说明合金具有较高的热稳定性。

Yurchenko 等^[18]研究发现 AlCr_xNbTiV 系合金经过退火处理后, 合金硬度均增高, 且 800 °C 退火处理作用最为明显, 未退火态和 1000 °C 退火态合金硬度随 Cr 含量的增加而增高, 其中 800 °C 退火处理后 AlCrNbTiV 合金的硬度最高, 为 10 950 MPa。退火处理对 AlNbTiVZr_x 系列合金硬度几乎没有影响, 这说明合金表现出良好的抗高温软化能力。

3 轻质高熵合金研究存在的问题及解决途径

3.1 体系设计

轻质高熵合金的体系设计通常采用常规高熵合金的设计规则与方法, 即 Hume-Rothery 规则、热力学计算及 CALPHAD 技术, 但由于轻质元素相互之间的特性差异较大 (如表 2), 常规设计难免存在偏差, 降低了研发效率, 并且 CALPHAD 技术数据库数据不够丰富, 难以准确预测合金相图的详细数据。要想加速轻质高熵合金体系、性能、应用的研究, 合理高效的体系设计必须得到提高。Sun 等^[26]研究发现非平衡制备技术是制备含 Si、碱金属及碱土金属高熵合金的有效途径, 且对于非平衡快速凝固制备过程的 CALPHAD 计算, 溶质俘获效应需要考虑^[27]。Menou 等^[34]以固溶强度和轻质为目标, 通过多目标优化遗传算法设计计算了 3155 种简单固溶体 Pareto 优化合金, 发现优化后的合金成分均为非等摩尔比比例, 指出高熵不是形成单一固溶体的主要因素^[60]。农智升等^[61]等尝试将二元合金 Sutton-Chen 多体势扩展到适用于 Al-Cr-Fe-Ni-Ti 系多元合金的相互作用势, 研究了 AlCrFeNiTi 五元系

高熵合金在不同温度下的原子迁移能力以及结构稳定性, 计算结果显示体心结构的 AlCrFeNiTi 合金结构稳定性比面心结构的高, 体心结构将优先于面心结构在合金中形成, 且实验制备的合金为简单体心结构, 计算结果与实验结果相吻合。另外, 学者们尝试研发高熵合金的专用热力学数据库, 用于指导高熵合金设计, 但仍然存在不小的差距, 如: Yurchenko 等^[18]用 TCHEA2 数据计算了 AlNbTiVCr_x 与 AlNbTiVZr_x 合金的平衡相图, 对比实验数据发现, 相图计算能够预测合金相形成趋势, 但仍不能够准确预测相变温度, 以及组成相的化学成分。

3.2 室温脆性

轻质高熵合金以 bcc 型高熵合金、多相高熵合金为主, 大多都拥有较高的抗压强度, 但其室温塑性并不好(如表 4), 这主要是由于轻质元素原子性质差异较大引起严重的晶格畸变效应和固溶强化作用, 如 Al 元素是轻质金属的代表, Al 加入到高熵合金起到明显的 bcc 相稳定作用^[62,63]。同时, 合金内部通常析出第二相, 使合金的脆性增加。除了 AlNbTiVZr_{0.5} 合金的室温压缩延伸率达到 50%, 其余的轻质高熵合金大多都是脆性断裂, 这限制了轻质高熵合金的适用范围, 因此改善轻质高熵合金的塑性很有必要。为获得既有较高强度又有良好延展性能的轻质高熵合金, 可通过 3 种途径实现, 一是基于 fcc 固溶体合金具有良好延展性, 强化单相 fcc 轻质高熵合金, 如固溶强化、形变强化、析出强化、晶界强化等; 二是改善单相 bcc 固溶体轻质高熵合金的塑韧性, 如 AlNbTiVZr_{0.5}; 三是研究开发共晶轻质高熵合金, 通过调整组元添加及其成分比例控制制备面心立方(fcc)/体心立方(bcc)调制层状的共晶合金结构^[64,65], 获得优异塑韧性与强度的共晶轻质高熵合金, 虽然已有共晶轻质高熵合金的制备研究^[54,66], 但并未开展系列的深入研究, 规律性认识以及基础理论尚未建立。

3.3 高温性能

轻质高熵合金研究的出发点是开发新型的轻质功能、结构材料, 因此, 其性能研究主要集中于硬度、屈服强度、塑性等力学性能和腐蚀性能, 但轻质高熵合金若要应用于航空航天领域, 还必须具备优异的耐高温性能, 如优异的耐高温稳定性和很强的抗高温氧化性, 然而, 目前轻质高熵合金的高温性能研究十分欠缺, 需要系统地投入研究。例如, 针对轻质高熵合金中较多元素熔点低、易氧化性这一问题, 尝试添加 Al、Ti、Cr、Si 等元素, 使得合金表面形成致密氧化膜, 阻止氧化反应的进行; 开发难熔共晶轻质高熵合金, 如 CoFeNi₂V_{0.5}Nb_{0.75}^[67], 不断提高其使用温度。

4 结语

诸多研究者以混合焓、混合熵、平均原子半径差、价电子浓度以及 CALPHAD 等理论依据为指导, 设计了不同系列的轻质高熵合金, 但这些理论依据存在不足, 尚需实验数据不断修正完善, 建立科学的指导体系; 通过合适的组元设计以及加工工艺可获得性能优异的轻质高熵合金, 如高强度高硬度, 但其性能还有较大的研究潜力, 一方面可在现有的优异性能上寻求突破与优化, 如室温脆性问题亟待解决, 另一方面可尝试探索其他性能, 如电磁学性能。虽然国内外众多学者开始关注此类高熵合金, 但其研究尚处于起步阶段, 所得数据属于试验探索阶段, 没有形成完整的研究体系, 如强韧化机制仍未探明, 多数轻质高熵合金的强度与塑性、韧性还没有达到较好的匹配, 因此, 对轻质高熵合金的设计、形成以及性能的研究是未来的主要研究方向。轻质高熵合金优良的比强度、比硬度特性, 通过不同元素组合搭配及工艺优化可获得众多轻质高熵合金, 这一新型合金必将促进能源交通、甚至航空航天工业的发展。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J et al. Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Chen Yuyong(陈玉勇), Si Yufeng(司玉峰), Kong Fantao(孔凡涛) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 655
- [3] Nong Zhisheng(农智升), Li Diansheng(李殿生), Zhu Jingchuan(朱景川) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 30(S2): 550
- [4] Wu Bo(吴波), Zhao Chunfeng(赵春凤), Yang Shangjin(杨上金) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3228
- [5] Hong Lihua(洪丽华), Zhang Hua(张华), Tang Qunhua(唐群华) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 424
- [6] Yu Yuan(于源), Xie Faqin(谢发勤), Zhang Tiebang(张铁邦) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 862
- [7] Wang Yin(王茵), Guo Yaxiong(郭亚雄), Wang Zheng(汪震) et al. Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)[J], 2018, 47(2): 68
- [8] Du X H, Wan R, Chen C et al. Key Engineering Materials[J], 2017, 727: 132
- [9] Tong C J, Chen Y L, Chen S K et al. Metall Mater Trans A[J],

- 2005, 36: 881
- [10] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z et al. *Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 1
- [11] Guo S, Hu Q, Ng C P et al. *Intermetallics*[J], 2013, 41: 96
- [12] Stepanov N D, Shaysultanov D G, Salishchev G A et al. *Materials Letters*[J], 2015, 142: 153
- [13] Feng R, Gao M C, Lee C et al. *Entropy*[J], 2016, 18(9): 333
- [14] Yang X, Chen S Y, Cotton J D et al. *JOM*[J], 2014, 66: 2009
- [15] Feng R, Gao M C, Zhang C et al. *Acta Materialia*[J], 2018, 146: 280
- [16] Wang W R, Wang W L, Wang S C et al. *Intermetallics*[J], 2012, 26: 44
- [17] Zhang Li(张力). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2007
- [18] Yurchenko N Y, Stepanov N D, Gridneva A O et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 757: 403
- [19] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Skibin D V et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 652: 266
- [20] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Shaysultanov D G et al. *Mater Sci Technol*[J], 2015, 31: 1184
- [21] Youssef K M, Zaddach A J, Niu C et al. *Materials Research Letters*[J], 2015, 3(2): 95
- [22] Xu Shihong(许世红), Qiu Jianping(邱建平), Chang Guohua(常国华) et al. *Journal of Gansu Normal Colleges*(甘肃高师学报)[J], 2015, 20(2): 44
- [23] Hammond V H, Atwater M A, Darling K A et al. *JOM*[J], 2014, 66: 2021
- [24] Senkov O N, Wilks G B, Miracl D B et al. *Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [25] Zhang C, Gao M C. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016: 399
- [26] Sun W H, Huang X J, Luo A A. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*[J], 2017, 56: 19
- [27] Tan Xinrong(谭欣荣). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2017
- [28] Wang Lanxin(王兰馨), Wen Bin(温斌), Yao Shan(姚山). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1674
- [29] Wang Lanxin(王兰馨), Yao Shan(姚山), Wen Bin(温斌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 635
- [30] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Panina E S et al. *Materials Letters*[J], 2017, 188: 162
- [31] Sanchez J M, Vicario I, Albizuri J et al. *Metals*[J], 2018, 8(3): 167
- [32] Sanchez J M, Vicario I, Albizuri J et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2018, 424: 1
- [33] Wang Yanqing(汪燕青), Liu Zhaogang(刘兆刚). *Materials Review*(材料导报)[J], 2014, 28(3): 111
- [34] Menou E, Tancre F, Toda-Caraballo I et al. *Scripta Materialia*[J], 2018, 156: 120
- [35] Maulik O, Kumar V. *Materials Characterization*[J], 2015, 110: 116
- [36] Zepon G, Leiva D R, Strozi R B et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(3): 1702
- [37] Maulik O, Kumar D, Kumar S et al. *Intermetallics*[J], 2016, 77: 46
- [38] Zhu J M, Fu H M, Zhang H F et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2010, 527(27): 7210
- [39] Yurchenko N Y, Stepanov N D, Shaysultanov D G et al. *Materials Characterization*[J], 2016, 121: 125
- [40] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Sokolovsky V et al. *Materials Letters*[J], 2015, 161: 136
- [41] Yurchenko N Y, Stepanov N D, Zhrebtssov S V et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 704: 82
- [42] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Gridneva A O et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2018, 716: 308
- [43] Tan X R, Zhao R F, Ren B et al. *Materials Science and Technology*[J], 2016, 32(15): 1582
- [44] Li R, Gao J C. *Materials Science Forum*[J], 2010, 650: 265
- [45] Li R, Gao J C, Fan K. *Materials Science Forum*[J], 2011, 686: 235
- [46] Qiu Jianping(邱建平), Luo Yongchun(罗永春), Liu Yulin(刘玉林) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2017, 46(2): 85
- [47] Liu Shuqian(刘恕骞), Huang Weigang(黄维刚). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 41(6): 35
- [48] Shi Pengfei(史鹏飞). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2006
- [49] Dai Li(代丽), Liu Liming(刘黎明). *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2012, 40(16): 66
- [50] Liu Shuqian(刘恕骞), Huang Weigang(黄维刚). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2012(1): 5
- [51] Tseng K K, Yang Y C, Juan C C et al. *Sci China Tech Sci*[J], 2018, 61: 184
- [52] Qiu Y, Hu Y J, Taylor A et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 123: 115
- [53] Tabor D. *Br J Appl Phys*[J], 1956, 7: 159
- [54] Nong Zhisheng(农智升), Li Hongyu(李宏宇), Wang Jijie(王

- 继杰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 191
- [55] Zhang K B, Fu Z Y, Zhang J Y et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2009, 508: 214
- [56] Li Anmin(李安敏), Shi Junzuo(史君佐), Xie Mingkuan(谢明款). *Materials Review*(材料导报)[J], 2018, 32(2): 461
- [57] Liang Hongying(梁红英). *Journal of Mechanical Engineer*(机械工程师)[J], 2016(12): 11
- [58] Gao Jiacheng(高家诚), Li Rui(李锐). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2008, 39(7): 1059
- [59] Dai Yi(戴义), Gan Zhanghua(甘章华), Zhou Huanhua(周欢华) et al. *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2014, 35(9): 871
- [60] Gorsse S, Tancret F. *Journal of Materials Research*[J], 2018, 33(19): 2899
- [61] Nong Zhisheng(农智升), Li HongYu(李宏宇), Zhu Jingchuan(朱景川). *Journal of Shenyang Institute of Aeronau-*
- tical Engineering*(沈阳航空航天大学学报)[J], 2016, 33(3): 52
- [62] Zhou Yunjun(周云军), Zhang Yong(张勇), Wang Yanli(王艳丽) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(12): 2136
- [63] Liu Yuan(刘源), Chen Min(陈敏), Li Yanxiang(李言祥) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [64] Lu Y P, Yong D, Sheng G et al. *Scientific Reports*[J], 2014, 4: 1
- [65] Gao X Z, Lu Y P, Zhang B et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 141: 59
- [66] Yin Kexin(尹可心), Wu Baolin(武保林), Wang Dapeng(王大鹏) et al. *Journal of Shenyang Institute of Aeronautical Engineering*(沈阳航空航天大学学报)[J], 2015, 32(3): 25
- [67] Jiang L, Lu Y P, Wu W et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2016, 32(3): 245

Research Progress and Prospects of Light-Weight High-Entropy Alloys

Zhao Haichao¹, Qiao Yulin¹, Liang Xiubing², Hu Zhenfeng², Chen Yongxiong²

(1. National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing,
Academy of Army Armored Force, Beijing 100072, China)

(2. National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Sciences PLA China, Beijing 100142, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) are a new class of alloys that have excellent physical and chemical properties. The light-weight high-entropy alloys with light elements have high specific strength, specific hardness and corrosion resistance. Light-weight HEAs have attracted worldwide attention for their outstanding potential value in the field of engineering application. Therefore, in this paper, the research status of light-weight high-entropy alloys was elaborated. The design rules and methods of light-weight HEAs were assessed, the microscopic phase structure of lightweight HEAs were analyzed, and different properties of HEAs were summarized. Accordingly, current problems of light-weight HEAs were also discussed, and the development trend of light-weight HEAs was proposed.

Key words: light-weight high-entropy alloy; component design; phase structure; performance; engineering application

Corresponding author: Qiao Yulin, Ph. D., Professor, National Engineering Research Center for Mechanical Product Remanufacturing, Academy of Army Armored Force, Beijing 100072, P. R. China, Tel: 0086-10-66719218, E-mail: zhchebei@sina.com