

高熵合金的低温塑性变形机制及强韧化研究进展



刘俊鹏¹ 陈浩¹ 张弛¹ 杨志刚¹ 张勇^{2,3} 戴兰宏⁴

1 清华大学 材料学院 教育部先进材料重点实验室 北京 100084

2 北京科技大学 新金属材料国家重点实验室 北京 100083

3 北京材料基因工程高精尖创新中心 北京 100083

4 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室 北京 100190

摘要 高熵合金是由多种主要元素组成的新型金属材料,固有的多主元和构型熵高等特点,使其具备诸多优异的力学及物理化学性能,从而引起了研究人员的广泛关注。在低温工程应用方面,高熵合金优异的强塑性、良好的韧性和抗冲击能力、较高的相稳定性等特点使其在深空探测、低温超导、气体工业等领域极具应用前景。本文综述了高熵合金的低温研究进展,详细总结了高熵合金在低温环境的变形机制及强韧化机理,并结合传统低温工程材料的性能对比,展望了高熵合金未来低温工程应用的主要方向。

关键词 高熵合金,低温性能,变形机理,强韧化策略

中图分类号 TG139

文章编号 0412-1961(2023)06-0727-17

Progress of Cryogenic Deformation and Strengthening-Toughening Mechanisms of High-Entropy Alloys

LIU Junpeng¹, CHEN Hao¹, ZHANG Chi¹, YANG Zhigang¹, ZHANG Yong^{2,3}, DAI Lanhong⁴

1 Key Laboratory of Advanced Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2 State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3 Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing 100083, China

4 State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Correspondent: LIU Junpeng, Tel: (010)62781646, E-mail: liujunpeng@mail.tsinghua.edu.cn

Supported by National Key Research and Development Program of China (Nos.2022YFE0110800 and 2021YFB3-702300) and National Natural Science Foundation of China (Nos.52101169 and 52273280)

Manuscript received 2022-11-21, in revised form 2023-03-20

ABSTRACT Owing to the multi-principal element and higher intrinsic configurational entropy, high-entropy alloys exhibit excellent mechanical and physicochemical performance, which has garnered extensive attention from researchers. By virtue of the excellent performances in terms of superior strength, ductility, toughness, impact resistance property, and adjustable phase stability, especially in cryogenic environments, high-entropy alloys have broad application prospects in fields such as deep-space exploration, low temperature superconducting, and the gas industry. In this paper, the deformation and strengthening-

资助项目 国家重点研发计划项目 Nos.2022YFE0110800 和 2021YFB3702300, 以及国家自然科学基金项目 Nos.52101169 和 52273280

收稿日期 2022-11-21 定稿日期 2023-03-20

作者简介 刘俊鹏,男,1988年生,博士

通讯作者 刘俊鹏, liujunpeng@mail.tsinghua.edu.cn, 主要从事高熵合金的基础研究

DOI 10.11900/0412.1961.2022.00598

toughening mechanisms of high-entropy alloys are summarized by reviewing the cryogenic progress. Furthermore, the promising research directions of high-entropy alloys in cryogenic engineering application combined with the performance of traditional cryogenic materials are also presented.

KEY WORDS high-entropy alloy, cryogenic property, deformation mechanism, strengthening-toughening strategy

高熵合金自被发现以来,由于其多主元合金的独特设计理念、新奇的结构和优异的性能,引起了研究人员的广泛关注^[1-3]。关于高熵合金的研究进展和工程应用,已有较多报道,本文重点总结了近年来高熵合金的低温研究进展。早期对高熵合金变形机理的研究^[4-6]发现,其在低温环境下位错运动受阻,而较低的层错能使高熵合金呈现出孪晶变形的特点,位错运动和孪晶机制的协同作用使高熵合金展现出“越低温、越强韧”的特征。然而与传统低温结构材料(如奥氏体不锈钢、镍基合金、钛合金等)相比,单相高熵合金的低温强度并不具备显著优势。为了拓展高熵合金的低温应用领域,推进其工程化应用,首要目标是进一步改善高熵合金的低温性能。为此,过去 10 余年研究人员^[4,7-13]开展了广泛的强韧化研究,并取得了显著进展,同时也加深了人们对高熵合金基础结构和低温塑性变形的认识。此外,由于析出强化、相变增韧等传统材料的强韧化方法和多机制耦合等理念被成功应用于强化高熵合金,实现了低温性能的大幅度提升,从而使高熵合金展现出广阔的低温工程应用前景。本文简要综述了近年来高熵合金低温性能的实验进展,归纳了高熵合金在低温环境的变形机理和强韧化策略,同时对尚未解决的重要问题进行了梳理和展望。

1 高熵合金的提出和结构特征

1.1 高熵合金的提出

高熵合金最早是在 2004 年由 Cantor 等^[1]和 Yeh 等^[2]提出的新型金属材料,主要由多种元素以等原子比或近似等原子比构成的固溶体合金。与以往传统金属材料由 1 种或 2 种主要元素构成不同,多种主要元素的添加易使组织中产生金属间化合物,从而恶化材料性能。因此,以往关于金属材料的研究主要集中于边际固溶体,而极少涉及相图的中心区域。而多主元单相固溶体的发现,打破了人们对金属材料相形成规律的传统认识,极大拓宽了金属材料的成分设计范围。

多主元的合金设计理念一经提出便引起研究人员的广泛关注,近年来的研究^[14-24]发现,高熵合金具有高强度、高塑性、高韧性、良好的耐磨和疲劳性能,以及优异的低温、耐蚀、抗辐照、抗氢脆能力和出色

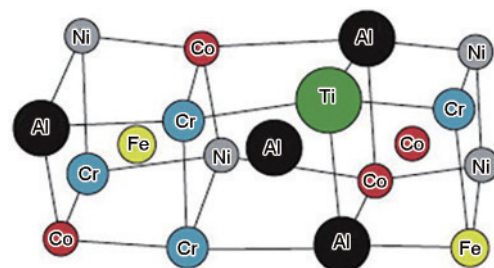
的催化效果。这些优于传统材料的力学及物理化学性能,加深了人们对高熵合金的认识,也拓展了其工程化应用前景。

1.2 高熵合金的化学无序结构

高熵合金由多种主要元素组成,导致混合熵较高。依照 Gibbs 自由能公式^[3] ($\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$, 其中, ΔG_{mix} 为合金体系的 Gibbs 自由能; ΔH_{mix} 为混合焓; ΔS_{mix} 为混合熵; T 为体系的热力学温度)可知,高的混合熵降低了体系的自由能,从而有利于保持固溶体结构而抑制金属间化合物的形成,因此高温环境高熵合金通常具有稳定的固溶体结构,而在成分上呈现出化学无序的特点^[3],典型结构如图 1^[3]所示。另外, Luan 等^[25]研究发现,随着元素数量的增加,合金体系中可能生成的金属间化合物数量会有所增加,而低温环境混合焓的影响随之提高,金属间化合物的形成会导致体系的自由能下降,因此多数高熵合金更倾向于形成多相组织。多种因素的共同作用使高熵合金的相形成规律极为复杂,同时也为调控其微结构特征提供了广阔空间。

与传统金属材料相比,这种多组元新奇结构使高熵合金具有较大的晶格畸变^[26-31]、迟滞扩散^[32,33]等特点,也因此对材料的变形机制产生了显著影响,并为其强韧化设计提供了广阔空间。

近年来的一些研究结果证明,具有非等原子比的合金也能保持稳定的固溶体结构^[34],并且某一成分的波动可以对性能产生显著影响^[14,35]。这种性能的“鸡尾酒效应”^[36]不仅使高熵合金可以在较宽的成分范围保持相结构稳定,也拓宽了其在复杂严酷环



Color online

图1 具有严重晶格畸变特征的高熵合金化学无序原子结构示意图^[3]

Fig.1 Schematic of crystal structure in high-entropy alloy (HEA) with severe distortion^[3]

境的工程应用潜力。因此高熵合金被认为有潜力突破传统材料的性能极限,成为国内外金属材料领域的研究热点。

除此之外,研究^[37]发现高熵合金的结构具有元素偏聚的特点,如 TiZrNbHf 合金中的有序氧复合体等合金中的有序相,这种纳米尺度的有序结构打破了人们对高熵合金化学无序的传统认识,也革新了固体材料的变形机理,为强韧化合金提供了新的广阔空间,具有重要的科学价值。

2 高熵合金的低温塑性流动

2.1 高熵合金低温环境的塑性流动特点

金属材料在外力作用下,会呈现出塑性流动的特点,其塑性流动规律与材料内部的微观变形机制密切相关。室温环境下大多数金属材料都依赖微观的位错运动来实现宏观的塑性流动,从而使材料呈现出特定的力学性能。然而随着温度降低,位错运动的激活能随之提高,从而使位错滑移变得困难,因此大多数金属材料在低温环境都会出现脆化的趋势,从而严重影响服役稳定性和可靠性。

由于成分的复杂和变形机制的多样性,高熵合金的低温塑性流动比传统材料更为复杂。近年来,针对多种变形机制的深入科学认识和有效调控,兼具高强度、大塑性和良好的加工硬化能力等特点的低温高强韧高熵合金得以成功研发,这不仅推进了高熵合金的基础研究和工程应用进展,同时也加深了人们对高熵合金塑性流动特点的认识。然而多机制耦合作用给准确解析高熵合金的低温塑性流动规律带来了诸多挑战。以高熵合金在超低温环境变形时的锯齿流变行为为例,本文作者^[10,38]研究了 CoCrFeNi 高熵合金在超低温环境的塑性变形特点,发现在 20 K 及以下的超低温环境变形时,高熵合金呈现出锯齿流变的特点。高分辨透射电镜(HR-TEM)结果证实,变形后的组织中存在大量的纳米孪晶(包括交叉孪晶和协同孪晶)和少量的 fcc-hcp 相转变行为,孪晶主导的变形机制和相变行为的共同作用导致了高熵合金在超低温环境优异的综合性能。Pu 等^[39]在研究 CoCrFeNiMn 高熵合金的超低温力学行为时发现,极低温环境变形会导致组织中产生大量的压杆位错(Lomer-Cottrell 位错,即 L-C 锁),而低温高应力激励下的位错惯性运动与 L-C 锁强烈的交互作用使高熵合金在 4.2 K 的超低温下涌现出非热主控的锯齿不稳定流动现象。Naeem 等^[12]利用原位中子衍射技术观察了高熵合金在极低温环境变形时的结构演变情况。研究发现,CoCrFeNi 合金在极

低温变形时的位错密度可高达 $9.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$,他们认为虽然在极低温环境位错运动仍为主要的硬化机制,但在 25 K 时明显增多的孪晶变形可能是锯齿流变的重要诱因。而后续研究^[40]表明,具有较高层错能的 CoNiV 合金在超低温变形时的锯齿流变则主要由位错运动引起。

针对高熵合金超低温变形过程中的锯齿流变行为,受制于中子衍射技术时空分辨率有限的现状,目前还无法准确解析具体的锯齿流变过程。而现已证实的多种机制无疑都可能对其塑性流动产生影响,如何科学认识低温锯齿流变行为和准确揭示对应的微观变形机理,仍然是当前制约人们对高熵合金的科学认识走向深入的难题。

2.2 典型高熵合金的低温力学性能

近年来的研究证明,高熵合金在低温环境具有优异的强塑性^[4,11,15,41,42]、韧性^[7,13]和良好的室温耐蚀^[18,20,21]及抗辐照^[19,43,44]等优势,从而成为低温工程关键部件的新型候选材料。关于高熵合金低温性能的研究,Qiao 等^[15]于 2011 年率先研究了具有单相 bcc 结构 AlCoCrFeNi 高熵合金的低温性能,发现该合金在低温环境下具有极高的压缩性能(屈服强度达 1.88 GPa)和锯齿流变的特点,展示了高熵合金作为新型高强韧低温工程材料的应用前景。

与单相 bcc 结构高熵合金相比,单相 fcc 结构高熵合金因易于制备成形、综合性能优异等特点,其低温研究发展较为成熟。2013 年,Gali 和 George^[45]研究了 CoCrFeNiMn (后被称为 Cantor 合金)和 CoCrFeNi 高熵合金在不同温度的拉伸性能。研究发现,随着温度的降低,该合金的强度和塑性同时得到了大幅度改善。在 77 K 时,CoCrFeNi 高熵合金的拉伸强度超过 1 GPa,且延伸率超过 60%。随后,Otto 等^[4]在此基础上深入研究了晶粒尺寸对高熵合金低温力学性能的影响及其变形机理。研究发现,fcc 高熵合金在低温变形后期会出现纳米孪晶,而孪生机制产生的大量低能界面导致晶粒显著细化。另外这些低能界面可有效阻碍位错运动,提高高熵合金在低温环境的加工硬化率,进而推迟了颈缩行为的发生。在位错滑移和孪晶机制的共同作用下,Cantor 合金在 77 K 时的强度和塑性都得到了明显提高。此外,2014 年,Gludovatz 等^[16]详细评估了单相 fcc 高熵合金的室温及低温断裂韧性,发现该合金具有优异的低温韧性,其裂纹萌生初期的断裂韧性超过 $200 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,并且在 77 K 裂纹扩展阶段的断裂韧性超过 $300 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,如此优异的综合性能可以与低温性能最好的奥氏体不锈钢和高镍钢相媲美。

3 高熵合金的低温强韧化

针对单相 fcc 结构高熵合金屈服强度较低的特点,研究人员^[46-49]开展了广泛的强韧化研究,近年来取得了长足发展。强韧化的方法主要依赖于缺陷策略,即通过在组织中引入点、线、面、体缺陷的方式来提升高熵合金的性能。点缺陷,即添加 C、N 等间隙原子或 Al 等置换原子;线缺陷,即增加位错密度;面缺陷,即调控层错、孪晶等形成低能界面;体缺陷,即引入第二相或相变诱导塑性等机制。经过近 20 年的发展,传统材料的这些强韧化方法在高熵合金中得到了广泛应用,显著提高了高熵合金的低温性能。具体的变形机理和强韧化策略总结如下。

3.1 固溶强化

固溶强化是经典的强化方法,研究人员通过将间隙或置换原子加入高熵合金,可以增大晶格畸变,提高位错滑移抗力,从而提高材料强度。Tian 等^[50]通过在 Cantor 合金中加入 1% (原子分数,下同)的 C,得到了具有亚微米尺寸的超细完全再结晶组织。依赖于 C 的强化、细晶强化和低温变形过程中的位错和孪晶机制的共同作用,该合金在 77 K 的屈服强度可达 1 GPa,断裂强度可达 1.46 GPa,同时还保持 42.6% 的延伸率。

Shim 等^[51]通过电弧熔炼氮化铬铁($\text{Cr}_{60}\text{Fe}_{35}\text{Ni}_5$)的方式在 CoCrFeNiMn 合金中引入 2.1% 的间隙 N 元素,研究发现引入 N 元素可抑制 σ 相的析出,促进 Cr_2N 析出相的产生。析出相的存在明显抑制了晶粒长大而使含 N 高熵合金的晶粒尺寸更小;细晶组织和析出相的作用可明显改善高熵合金的屈服强度,且 Cr_2N 析出相的强化效果更好。另外 N 的加入在组织中可产生短程缺陷来阻碍位错滑移,低温环境的纳米孪晶和二次孪晶界显著细化了晶粒,并降低了位错的平均自由程,从而阻碍了位错运动,提高了该合金的加工硬化能力。低温环境下,在位错的平面滑移、层错和变形孪晶的共同作用下,含 N 高熵合金的低温屈服强度可高达 1 GPa,断裂强度超过 1.6 GPa,同时还保持 70% 的延伸率。然而,间隙原子强化后的高熵合金普遍出现了塑性的明显下降,且随着间隙原子含量的增加,易发生碳化物的析出和间隙原子在晶界或其他缺陷处的偏聚^[52],从而导致材料过早断裂,而低温环境会加剧这种脆化。因此,适当的间隙原子含量对高熵合金低温性能的改善至关重要。

除此之外,研究人员还详细研究了置换原子对高熵合金的低温性能影响。2016 年, Li 等^[53]通过磁

悬浮熔炼设备制备了 2 种不同 Al 含量的高熵合金,分别是 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 和 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金。研究发现,随着 Al 元素含量的增加,高熵合金的低温屈服强度可由 410 MPa 提高至 510 MPa。另外他们发现该合金具有优异的低温冲击韧性,在 77 K 的 Charpy 冲击功可高达 328 J。

3.2 形变强化

早期关于高熵合金的形变强化主要通过冷轧工艺实现。2012 年, Zhang 和 Peng^[54]详细研究了冷轧工艺对 CoCrFeNiCu 高熵合金力学性能的影响,发现冷轧工艺(50% 的压下量)可将铸态高熵合金的屈服强度由 350 MPa 提高至 900 MPa,展现了冷轧工艺显著的强化效果。2015 年, Stepanov 等^[55]探索了低温轧制工艺对 Cantor 合金力学性能的影响,研究发现,在低温轧制过程中, Cantor 合金会发生位错密度的急剧增加和大量的变形孪晶,且孪晶片层间距会逐渐变薄;在低温轧制后期,会发生孪晶片层的旋转和剪切带的萌生和扩展,而没有观察到新晶粒和亚晶的出现。受益于低温轧制后组织中的极高密度位错和极细孪晶片层,低温轧制后 Cantor 合金的拉伸强度可达 1500 MPa。

随后,本文作者^[9]深入研究了轧制工艺对 fcc 高熵合金低温性能的影响,研究发现,轧制工艺可以显著提高高熵合金的强度,其中低温轧制后的 Cantor 合金在 77 K 时的拉伸强度可达 2 GPa,且断裂应变超过 7%,如图 2^[9]所示,如此优异的低温性能突破了传统低温材料的性能极限。进一步研究发现,当温度降低至 4.2 K 时,低温轧制后的高熵合金强度可达 2.25 GPa。但由于样品初始状态的位错密度极高,而超低温环境又极大限制了位错的滑移,导致孪晶

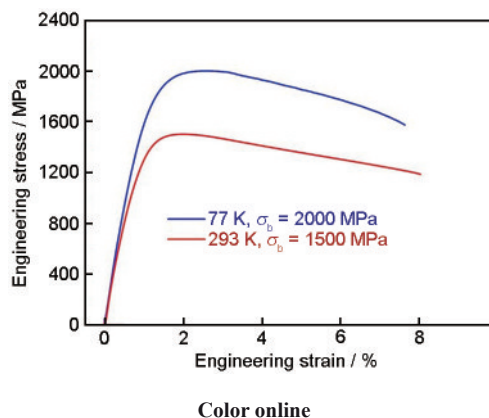


图2 低温轧制后 CoCrFeNiMn 高熵合金的室温及低温拉伸性能^[9]

Fig.2 Tensile properties of CoCrFeNiMn HEA at room temperature and cryogenic condition after cryogenic rolling process^[9] (σ_u —ultimate tensile strength)

变形也被明显抑制,从而使该合金在超低温环境下的断裂应变下降至6%。极低温环境下2 GPa超高强度高熵合金的开发,加深了人们对高熵合金低温极限性能的认识,展现了高熵合金在低温环境潜在的工程应用前景。

高压扭转工艺(high-pressure torsion, HPT)也是利用形变强化机制显著提高材料强度或硬度的有效方式。Tang等^[56]和Yu等^[57]研究了高压扭转工艺对单相高熵合金组织与性能的影响,发现高压扭转工艺可以显著细化 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的组织,且在室温环境能够激发大量的纳米孪晶和二次孪晶。由于高压扭转工艺导致的位错机制和变形孪晶强化,高熵合金的硬度可由150 HV提高至482 HV。随后Moon等^[58]研究发现,低温扭转工艺可以使 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{26}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金发生无扩散型的fcc-hcp相转变行为。虽然形变强化及高压扭转工艺显著提高了高熵合金的屈服强度,但这种方法会导致塑性的显著下降,如高压扭转后的强度可达2 GPa,但延伸率降低至5%^[47],并且高压扭转工艺无法制备厚板和样品组织不均匀等缺点制约了HPT高熵合金在低温结构材料领域的广泛应用。

为了改善高压扭转工艺导致的塑性损失,后续的热处理工艺优化被用于改善高强度材料的均匀延伸率。Sathiyamoorthi等^[59]研究发现,将高压扭转后的CoCrNi中熵合金样品在600℃退火1 h,即可获得超细晶组织(平均晶粒尺寸为650 nm),且组织中有大量的纳米孪晶;此外透射电镜(TEM)观察证实初始组织中还有部分亚晶和少量位错。超细晶组织和退火孪晶、适量的位错密度以及高的晶格摩擦力,使该合金具有极高的低温屈服强度;另外,该合金在低温变形时会产生更高密度的变形孪晶/层错和高密度位错。在多种变形机制的共同作用下,高压扭转后的CoCrNi中熵合金在77 K时的屈服强度可高达1.97 GPa,且延伸率达到27%。

3.3 孪晶强化

Deng等^[60]于2015年将孪晶诱导塑性(twinning induced plasticity, TWIP)理念引入高熵合金,制备了具有室温变形孪晶的 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 亚稳高熵合金,该合金在室温变形时会产生大量孪晶,导致了优异的塑性和加工硬化能力。 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的开发拓展了fcc高熵合金室温变形机制的可操控范围,给高熵合金的韧化提供了更多空间。但由于该合金的强度低于500 MPa,限制了其工业应用。

2017年,Jo等^[61]通过冷轧和不完全退火工艺在VCoCrFeNiMn高熵合金中实现了孪晶组织的室温

存在,研究发现该合金在冷轧后组织中会产生变形孪晶,且变形孪晶在后续的短时不完全再结晶退火过程中可以保留下来。最终形成的组织由完全再结晶的细晶区(平均晶粒尺寸为1.5 μm)和未完全再结晶的粗晶区(平均晶粒尺寸为32 μm)构成,且粗晶晶粒中存在大量的变形孪晶。室温未再结晶组织的存在极大改善了高熵合金的屈服强度,而受益于变形时的高应力状态,细晶区和粗晶区在后续的低溫拉伸过程中,能产生新的纳米孪晶和二次孪晶,从而使该合金具有优异的综合力学性能。在77 K的低溫环境,该合金的屈服强度将近1 GPa,断裂强度达1.3 GPa,延伸率为46%。

3.4 相变强韧化

2016年,Li等^[62]将传统高锰钢变形过程中的相变行为引入高熵合金,制备出了具有非等原子比的 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金,该合金在室温塑性变形过程中会发生fcc \rightarrow hcp相变行为,从而大幅度改善了高熵合金的强度和塑性,其室温断裂强度可达900 MPa,且延伸率超过70%。该合金的成功研发,使人们普遍关注到高熵合金的相变行为。

随后,Li等^[63]在此基础上深入研究了 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的低溫性能。发现当温度降低时,该合金的力学性得到持续强化,且随着晶粒尺寸由200 μm 细化至4 μm ,fcc相的稳定性也得到了提高,初始组织由“fcc + hcp”双相结构转变为单相的fcc结构;而在77 K低溫变形时,近80% (体积分数的)fcc相会转变成hcp新相。依赖于低溫环境相变行为的大量进行,亚稳双相高熵合金的低溫强度超过1300 MPa,同时延伸率超过50%。

相较于fcc高熵合金,具有单相bcc结构难熔高熵合金的低溫性能鲜有报道。主要原因是难熔高熵合金熔点较高且在室温环境通常较脆,难以加工和制备。2020年,Wang等^[44]制备了具有优异低溫性能的TiZrHfNbTa等原子比难熔高熵合金,该合金具有单相的bcc结构。研究发现,与以往难熔高熵合金的变形单纯依赖位错滑移机制不同,该合金在低溫变形时会发生纳米孪生和bcc \rightarrow ω 的相转变行为。受益于多种变形机制的共同作用,即便温度降低至77 K,该难熔合金也没有发生脆化,强塑性反而得到了明显改善,其低溫屈服强度达到1.5 GPa,且延伸率超过20%。进一步研究发现,在低溫环境变形时的螺旋位错滑移、机械孪晶和bcc \rightarrow ω 相变行为的协同作用导致了TiZrHfNbTa难熔高熵合金优异的综合性能。

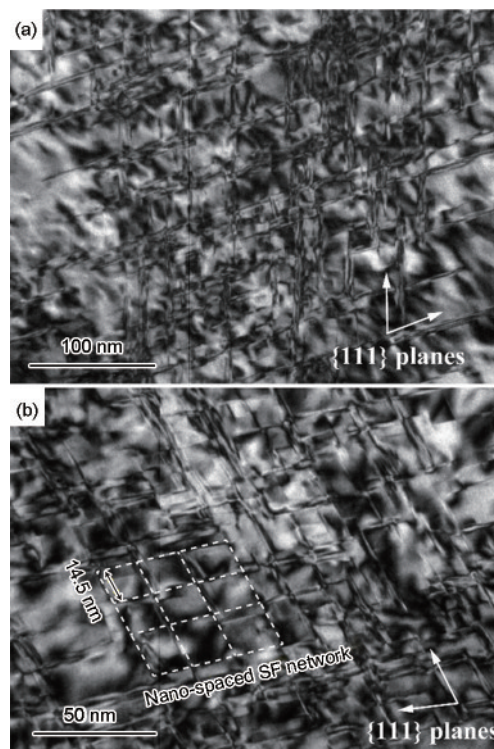
3.5 析出强化

高熵合金属于强固溶体合金,元素种类较多且

含量较高,因此将传统的析出强化应用于高熵合金来提高强度会面临很大挑战。2016年,He等^[64]通过在CoCrFeNi合金中加入适量的Al、Ti元素,成功在单相的fcc基体中制备出弥散分布的Ni₃(Al/Ti)型有序析出相,极大改善了高熵合金的强度。在经过适当的热处理工艺后,(FeCoNiCr)₉₄Ti₂Al₄高熵合金的室温强度可由固溶态的500 MPa提升至时效态的1300 MPa。

随后,Yang等^[65]通过成分优化,制备了具有高体积分数的(F₂CoNi)₈₆Al₇Ti₇(以下简称Al7Ti7合金)析出强化型高熵合金。研究发现,多组元共格L1₂有序析出相的大量存在,显著提高了该合金的屈服强度和加工硬化能力,其室温强塑积达到72 GPa·%。后续研究^[11]发现Ni₃₀Co₃₀Fe₁₃Cr₁₅Al₆Ti₆高熵合金(以下简称Al6Ti6合金)在低温环境的力学性能更为优异,其断裂强度可达1.7 GPa,且保持51%的延伸率。但与单相高熵合金在低温环境发生大量纳米孪晶不同,Al6Ti6合金虽然在低温环境也会发生孪生,但其孪晶变形明显被抑制。这主要是因为L1₂型高熵有序析出相的层错能较高,可达200~250 mJ/m²,与fcc基体的低层错能特征差异明显。TEM的结果也证实,该合金低温环境主要依靠高密度的层错(图3a^[11])进行变形,并且大量层错的相互作用使组织中出现了纳米尺度的菱形层错网,如图3b^[11]所示。这种菱形结构不仅显著细化了晶粒,而且大幅度降低了位错运动的平均自由程,从而阻碍位错运动,提高了材料的加工硬化能力。与此同时,由于晶体内部大量分位错的形成,(111)面上扩展位错极易演变为压杆位错,这种固定位错可作为很强的障碍物将(111)面上的其他位错牢牢锁住,因此也被称为面交位错,如图4^[66]所示。低温环境下,L-C锁的大量存在有效提高了材料在高应力状态的持续硬化和变形能力。

与此同时,Tong等^[67]研究发现,CoCrFeNiTi_{0.2}高熵合金(Ti_{0.2}高熵合金)中由于晶界附近的非均匀性形核和晶内的均匀形核,组织中会出现2种不同形貌的析出相,即晶界附近的片层状析出相和晶内的球形析出相。深入研究发现2种析出相的成分一致,均富集Ni和Ti元素,且片层状析出相呈连续的纳米层状分布,但片层状析出相具有化学无序的长周期堆垛有序结构,而球形析出相为有序的L1₂型结构。与Al6Ti6高熵合金类似,球形的L1₂析出相由于层错能较高,抑制了孪晶变形的发生,使得变形主要依赖于层错进行。然而化学无序的片层状析出相在低温加载过程中会发生明显变形,且变形区域中发现了微孪晶的存在。这证明球形析出相的化学有序结构会显著提高孪晶的形核势垒,抑制孪晶变形的发



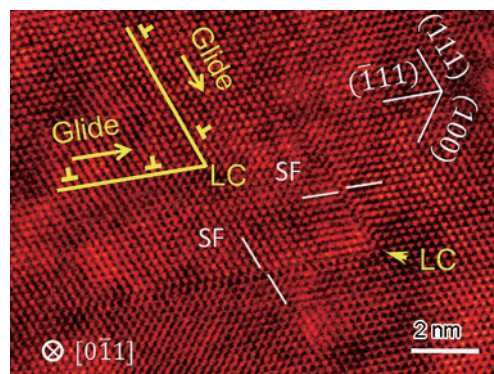
Color online

图3 Ni₃₀Co₃₀Fe₁₃Cr₁₅Al₆Ti₆高熵合金低温变形后的位错组态^[11]

Fig.3 Dislocation configurations of Ni₃₀Co₃₀Fe₁₃Cr₁₅Al₆Ti₆ HEA after cryogenic deformation^[11]

(a) TEM image of the dislocation structure of the deformed alloy at 77 K

(b) nano-spaced stacking fault (SF) network in the deformed alloy



Color online

图4 高熵合金中由位错反应生成的Lomer-Cottrell (L-C)锁^[66]

Fig.4 Typical Lomer-Cottrell (L-C) lock in HEA during dislocation motion^[66]

生。得益于析出相对位错运动的有效阻碍,Ti_{0.2}高熵合金的强塑性均较单相的CoCrFeNi高熵合金有大幅度提升,77 K时的屈服强度和断裂强度分别高达860 MPa和1.58 GPa,同时还保持46%的延伸率。

随后Liu等^[68]详细研究了Al_{3.6}Co_{27.3}Cr_{18.2}Fe_{18.2}Ni_{27.3}Ti_{5.4}

高熵合金低温变形过程中 $L1_2$ 析出相的演化规律。研究发现,该合金中的 $L1_2$ 析出相在低温变形时与基体的共格界面会被破坏,并发生溶解现象,即 $L1_2$ 有序相的无序化转变。由于 $L1_2$ 无序化转变降低了析出相的层错能,从而降低了孪晶形核的能垒,因此在变形后期 $L1_2$ 析出相可以发生孪晶变形,如图5^[68]所示,从而提高了该合金的低温塑性。析出相变形过程中的多组态层错和孪晶机制进一步提高了该合金在低温环境的强度和塑性,使析出强化型高熵合金的性能得到了进一步提升。

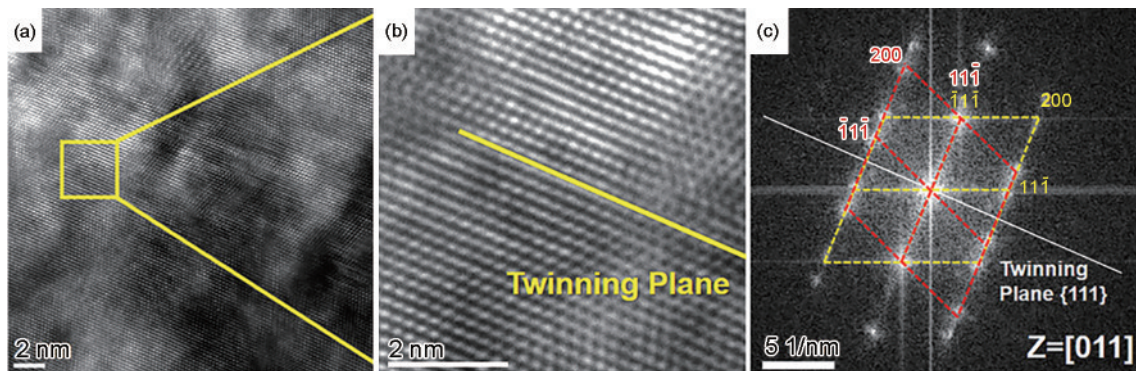
3.6 多机制耦合强韧化

随着传统材料的强韧化方法在高熵合金中的应用,结合位错、层错、孪晶和相变等多种耦合机制的强韧化方案也被研究人员广泛关注,成为推动高熵合金低温研究发展的重要方向^[12,69-85]。以亚稳双相高熵合金为例,前期研究^[62,63]虽然证实该合金具有优异的低温综合性能,但由于屈服强度普遍低于1 GPa,限制

了该合金作为高强度结构材料的应用领域。因此,结合固溶强化和相变机制的强韧化方法成为提升亚稳双相型高熵合金屈服强度的有效手段^[86-91]。

Wang等^[92]研究了间隙C原子对亚稳双相高熵合金低温性能的影响,发现 $Fe_{49.5}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}C_{0.5}$ 高熵合金室温组织为单相的fcc结构,且C的加入提高了fcc基体的相稳定性。但低温变形后,会有近70%(体积分数)的fcc相转变成hcp相,如此大比例的相变行为以及低应变时的位错运动和层错的共同作用,极大改善了该合金的低温性能,使得77 K时该合金的强度为1.3 GPa,且延伸率达到50%。

Seol等^[93]详细研究了B元素对 $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ 亚稳双相高熵合金低温性能的影响,研究发现,B元素不仅在晶界处富集,提高了界面结合强度,并且低温变形时晶内固溶的B还有利于形成短程有序结构(SRO),如图6^[93]所示。这种低温变形导致的SRO会使晶内产生严重的晶格畸变,从而可以提高低温屈

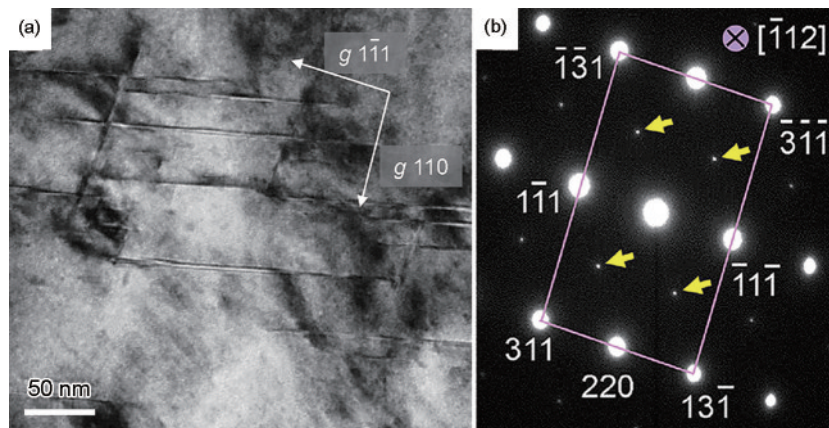


Color online

图5 $Al_{3.6}Co_{27.3}Cr_{18.2}Fe_{18.2}Ni_{27.3}Ti_{5.4}$ 高熵合金中 $L1_2$ 析出相低温变形后的孪晶特征^[68]

Fig.5 Nano-twins in $L1_2$ precipitate in $Al_{3.6}Co_{27.3}Cr_{18.2}Fe_{18.2}Ni_{27.3}Ti_{5.4}$ HEA after deformation at 77 K^[68]

(a) HRTEM image (b) enlarged image of the yellow rectangle in Fig.5a (c) SAED pattern of the twinning feature



Color online

图6 B掺杂 $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ 高熵合金低温变形组织中的短程有序结构^[93]

Fig.6 Structure of short-range-order (SRO) in B-doped $Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10}$ HEA after cryogenic deformation^[93]

(a) TEM image

(b) SAED pattern of the SRO feature (The SRO-generated reflections are seen only under [112] zone axis marked by yellow arrows)

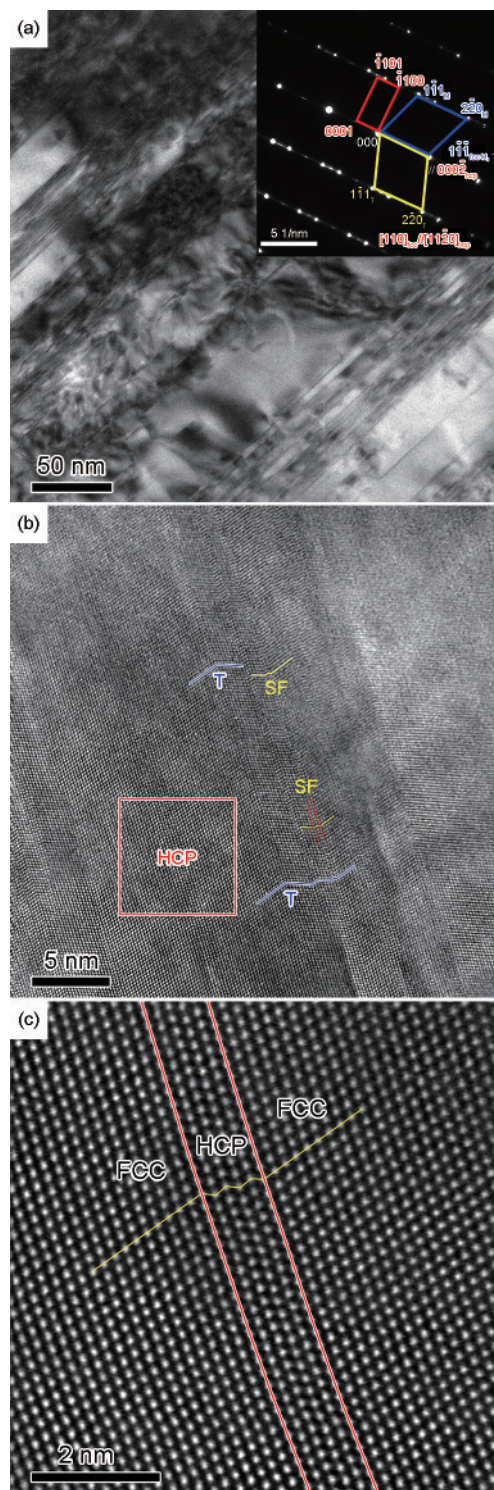
服强度。经B掺杂的FeMnCoCr高熵合金的低温拉伸屈服强度可达1.1 GPa,并兼具优异的加工硬化能力,断裂强度可达1.4 GPa。这些结果展现了B强化高熵合金低温性能的巨大潜力。

除此之外,He等^[94]利用MnN冶炼的方法将N元素引入FeMnCoCr高熵合金,研究发现经过1%N添加后,该合金的屈服强度、断裂强度和延伸率可分别高达1.08 GPa、1.63 GPa和33.5%。N的加入不仅提高了奥氏体的稳定性,使相变行为发生在更小范围内,从而导致新相的尺寸更小,且以片层状的形貌为主。较高的位错滑移抗力和孪晶及相变行为的共同作用使含N高熵合金的强度得到了大幅度提高。由于合金的氮化在工业生产中容易实现且成本低廉,因此氮强化策略有望广泛应用于不同结构高熵合金的强韧化设计中。

此外,以往研究^[10,49,86]证明,结合孪晶变形和相变增韧特征的复合强韧化机理是提高高熵合金低温性能的有效方法。2019年,本文作者^[10]研究发现,CoCrFeNi高熵合金在极低温环境(4.2 K)会发生大量的孪晶变形,TWIP机制显著提高了高熵合金在极低温环境的加工硬化能力,推迟了颈缩行为的产生,从而明显改善低温塑性。另外,在极低温环境准静态加载过程中,高熵合金组织中还会发生明显的fcc-hcp相变诱发塑性(transformation induced plasticity, TRIP)行为,如图7^[10]所示。源于“TWIP + TRIP”复合强韧化机制,高熵合金在极低温环境(4.2 K)的断裂强度可达1.26 GPa,同时保持高达61%的延伸率,其综合性能优于传统的低温工程材料,如图8^[10]所示。

由于fcc高熵合金在低温环境复杂的变形机制和微结构可调控的特点,关于高熵合金低温强韧化原理的探索也逐步涉及传统钢铁材料的相变行为^[63]。

2018年,Bae等^[95]将传统钢铁材料的马氏体相变行为引入高熵合金,研发了具有优异低温性能的低成本 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cr}_{10}$ 中熵合金。在低温环境变形时,该合金内部的多步硬化机制被激活,如图9^[95]所示,使得其低温强度可达1.5 GPa,同时延伸率达到87%。深入研究发现,该合金的初始状态为fcc结构,随着低温变形的进行,无扩散型fcc-bcc的相转变行为大量发生,且最终转变量超过90%。与此同时,大量变形导致的剪切带、层错和分位错滑移产生的hcp片层等多种机制的共同作用,导致该合金的加工硬化能力明显提高。原位中子衍射的结果也证实,马氏体相变和fcc与bcc相间的应力配分导致了强度的显著提升。由于Fe含量的提高,Co和



Color online

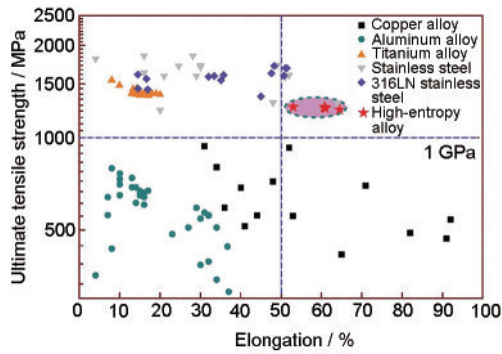
图7 CoCrFeNi高熵合金极低温变形时的孪晶及相变特征^[10]

Fig.7 Feature of twins and phase transition in CoCrFeNi HEA after deformation at 4.2 K^[10]

(a) TEM image and SAED pattern (inset), showing the twins and fcc-hcp phase transition occur in the sample

(b) HRTEM image (T—twins)

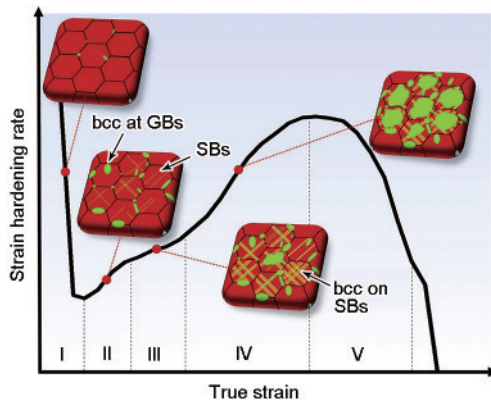
(c) atomic image of the enlarged red rectangle in Fig.7b, witness the hcp SF appears in the sample



Color online

图8 高熵合金和其他低温金属材料的超低温性能对比^[10]

Fig.8 Ashby map of tensile properties at 4.2 K among HEA with other cryogenic metallic materials^[10]



Color online

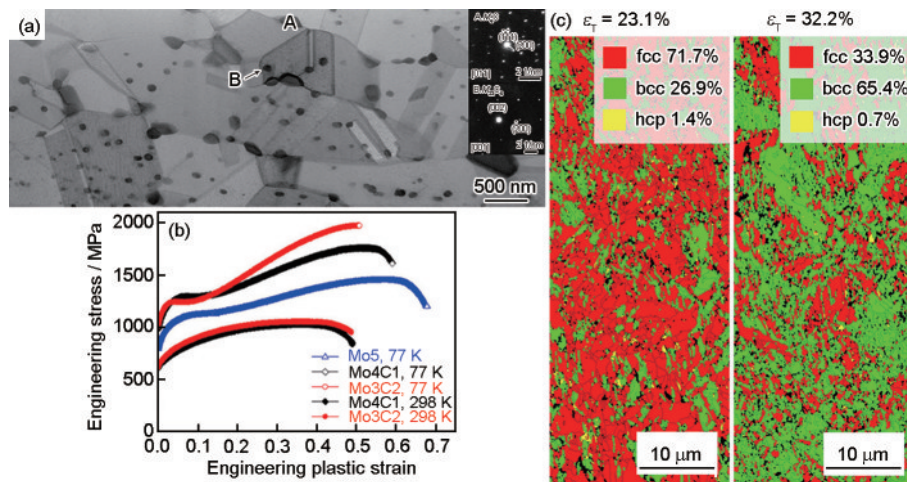
图9 铁基中熵合金的低温硬化机制示意图^[95]

Fig.9 Schematic diagram of cryogenic work-hardening mechanisms in Fe-based medium-entropy alloy (GB—grain boundary, SB—shear band)^[95]

Ni等贵重元素的含量大大减少,显著降低了该合金的成本。

Jo等^[96]提出利用硬而脆的 σ 相来强化高熵合金,他们设计了具有双相组织的 $\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{15}\text{V}_{20}$ 高熵合金,该合金的冷轧态样品在 900°C 时效10 min后,会在晶界处析出大量直径为110 nm的析出相。这些纳米析出相为富V-Cr的四方结构 σ 相,研究结果证实晶界处大量的纳米析出相对提高高熵合金的强度和加工硬化能力都是有益的。另外,由于 σ 相对晶界的钉扎,该合金的晶粒得到了进一步细化。与传统等原子比高熵合金添加脆性 σ 相会导致塑性恶化不同,控制适当比例的 σ 相不仅可以显著提高合金强度,且不会明显降低塑性。该合金在 900°C 退火后 σ 相的体积分数为4%,其低温强度可达1.37 GPa,同时延伸率超过40%,且断裂韧性达到 $244 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。以上结果证明,脆性的 σ 相可以作为高强韧高熵合金的有效强化手段,且该方案工艺简单,易于工业化生产。

此外,传统钢铁材料中广泛应用的碳化物强化机制也被引入高熵合金^[88,91]。2020年,Kwon等^[91]设计制备了具有优异低温性能的 $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{17.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Mo}_3\text{C}_2$ 高熵合金,该合金的室温组织由fcc基体和大量弥散分布的 $M_6\text{C}$ 和 $M_{23}\text{C}_6$ 型析出相组成,如图10a^[91]。除了Mo和C的加入导致的固溶强化,依赖于晶内和晶界处碳化物的析出强化效应,该合金的低温屈服强度可达1 GPa;另外,低温环境下被大量激发的TRIP效应(图10c^[91])进一步提升了该合金变形时的加工硬化能力,最终将高熵合金的低温强度提升至2 GPa



Color online

图10 $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{17.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Mo}_3\text{C}_2$ 高熵合金的微观形貌、力学性能及低温组织演变特征^[91]

Fig.10 Morphology, mechanical properties, and microstructure evolutions of $\text{Fe}_{55}\text{Co}_{17.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Mo}_3\text{C}_2$ HEA^[91]
(a) TEM image and SAED patterns of the $M_6\text{C}$ (inset A) and $M_{23}\text{C}_6$ (inset B) precipitates in the original sample
(b) tensile properties at room and cryogenic temperatures
(c) EBSD images of HEA alloy during the tensile test at 77 K (ϵ_T —true strain)

超高强度水平,同时还保持 53% 的优异延伸率,如图 10b^[91]所示。

另外,结合析出强化和相转变行为的耦合强韧化机制也被应用于提升高熵合金的性能。2020 年, Du 等^[97]通过 Calphad 相图计算设计了具有析出强化和相转变行为的 $\text{Co}_{35}\text{Cr}_{32}\text{Ni}_{27}\text{Al}_3\text{Ti}_3$ 高熵合金,经过锻造和完全再结晶退火后,该合金的初始组织由 fcc 基体、少量 hcp 相和弥散分布的 L_{12} 析出相构成。由于多相组织的强化和变形时明显的 fcc-hcp 相转变行为,该合金在低温环境具有优异的力学性能和加工硬化能力,其屈服强度可达 1.3 GPa,断裂强度达 1.8 GPa,同时保持 53% 的延伸率。

随着研究的深入,面向工业应用的共晶高熵合金和高强韧高熵合金丝材也被成功研发^[8,98]。2014 年, Lu 等^[98]最早提出了共晶高熵合金的概念。研究发现 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金冷却过程会发生共晶反应(液相 $L \rightarrow \text{fcc} + \text{B2}$),生成由 B2 相和 fcc 相组成的共晶组织,如图 11^[98]所示,该组织中富 Al 的 B2 相与 fcc 基体呈片层状分布。后续研究^[99]发现,依赖于极细的片层状组织,该共晶合金呈现出优异的低温性能。铸态样品在 77 K 的屈服强度可达 700 MPa,断裂强度超过 1 GPa,延伸率达到 9%,胜过目前所有铸态合金的性能。另外, Li 等^[100]深入研究了 $\text{Al}_{19}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{41}$ 共晶高熵合金的低温变形机制。该共晶组织由 L_{12} 相和富 Al 的 bcc 相组成,且两相界面满足 Kurdjumov-Sachs (K-S) 位向关系。研究发现,低温变形时该共晶组织中的 fcc 相会发生位错的多系滑移,并且毗邻 bcc 相也会发生相应的协同变形,如图 12^[100]所示。大量的几何必需位错在两相界面处的累积赋予了该合金极强的非均匀变形硬化能力。另外,随着变形的持续,由于低温环境突出的林位错硬

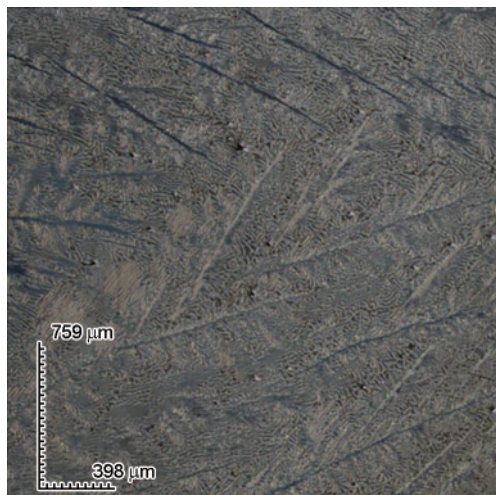
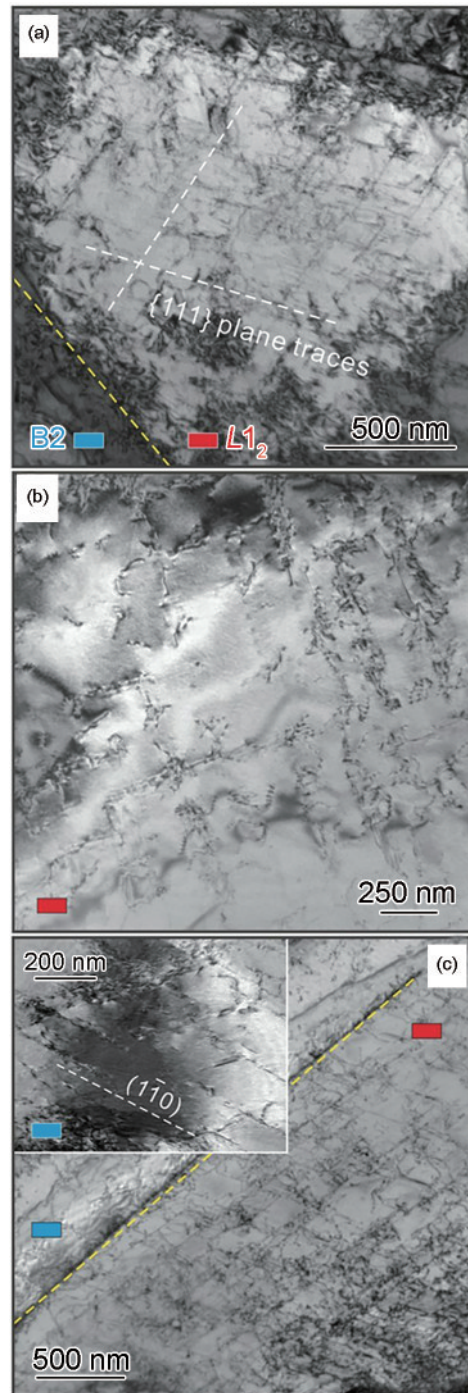


图 11 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金的共晶组织^[98]
Fig.11 Eutectic structure of $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ HEA^[98]



Color online

图 12 $\text{Al}_{19}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{41}$ 共晶高熵合金两相组织的低温变形特点^[100]

Fig.12 Deformation feature of dual-phases in $\text{Al}_{19}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{41}$ eutectic high-entropy alloy (EHEA) at cryogenic environment^[100]

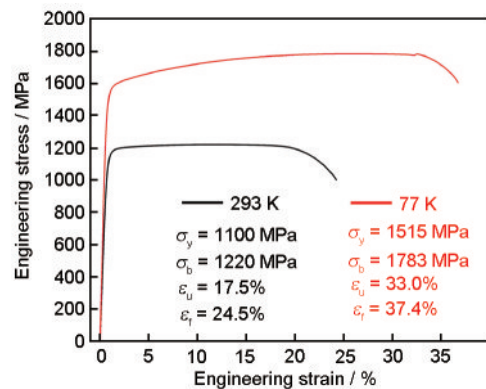
(a, b) structure features of L_{12} and B2 phase after tensile test (strain $\varepsilon \approx 12\%$) at 77 K, which forest-dislocation hardening occurs in the L_{12} phase

(c) structure feature of L_{12} and B2 phase after tensile test ($\varepsilon \approx 16\%$) at 293 K (Inset shows cooperative deformation of the adjacent B2 phase)

化效应和非均匀变形硬化的协同作用,该合金的低温性能较 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 高熵合金有明显提升,其低温强度可达 1.2 GPa,且均匀延伸率超过 11%。

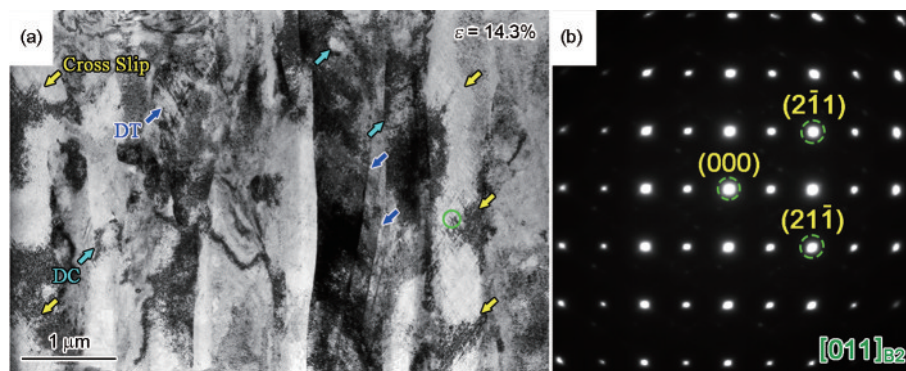
2017 年, Li 等^[8]通过悬锻拉拔的方法制备了具有优异力学性能的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金丝材,其室温组织由单相的 fcc 和少量 B2 相组成。受益于拉拔时的剧烈塑性变形,该丝材的晶粒尺寸被细化至 2 μm 以下,极高的初始位错密度和超细晶组织使高熵合金丝材的屈服强度超过 1.2 GPa,并且随着温度降低,孪晶机制被激活。低温环境纳米孪晶机制的加入进一步提高了高熵合金丝材的加工硬化能力,使该合金的强塑性得到明显改善。77 K 时该丝材的屈服强度可达 1.3 GPa,断裂强度高达 1.6 GPa,同时保持 17.5% 的延伸率。之后 Huo 等^[101]通过冷拔工艺制备了具有优异低温性能的 CoCrFeNi 高熵合金丝材,研究发现,该丝材在低温环境会发生二次孪晶变形,相关结果证实,结合孪晶机制和高密度位错能够有效提升高熵合金丝材在低温环境的加工硬化能力和强度。然而,随着强度的提升,高熵合金丝材的加工硬化能力较铸态明显降低,冷拔 CoCrFeNi 高熵合金丝材甚至在室温环境已表现出加工软化现象。为进一步提升高强度高熵合金丝材的加工硬化能力,耦合多种变形机制的复合强韧化研究成为解决该问题的有效手段。2020 年,本文作者^[49]通过热拉拔工艺制备了 CoCrNi 合金丝材,研究发现,除了低温变形时的孪晶机制,该丝材在变形过程中会产生大量层错。高密度的层错和孪晶片层显著细化了晶粒,使该丝材具有优异的加工硬化能力。另外,在低温变形后的组织中还观察到了明显的 fcc-hcp 相变行为,且组织中极细的 hcp 片层不仅显著细化了组

织,还可以有效阻碍位错运动,从而进一步提高丝材的加工硬化能力,推迟颈缩行为的发生。经过位错运动、层错、孪晶和相变等多种变形机制的耦合作用, CoCrNi 丝材的低温屈服强度可达 1.5 GPa,断裂强度超过 1.8 GPa,并且延伸率超过 37%,如图 13^[49]所示,其综合性能优于目前报道的所有金属丝材,展现了高强韧高熵合金丝材在替代传统高性能丝材方面的显著优势。随后,通过多道次拉拔和后续热处理工艺改进,具有更高强度的共晶高熵合金丝材被成功开发^[102]。研究发现,多道次拉拔形成的径向非均匀梯度片层结构和低温环境 B2 相因高密度交滑移导致的动态微结构细化的共同作用,导致了该丝材极优异的低温性能(图 14^[102]),其低温强度可达 2.5 GPa,同时保持 14% 的均匀延伸率。高强韧共晶高熵合金丝材的成功制备不仅为新型金属丝材的开



Color online

图 13 热拉拔 CoCrNi 丝材的室温及低温力学性能^[49]
Fig.13 Tensile properties of hot-drawing CoCrNi wire at room and cryogenic temperatures^[49] (σ_y —yield strength, ϵ_u —uniform elongation, ϵ_f —fracture strain)



Color online

图 14 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 共晶高熵合金丝材低温拉伸时的组织特征^[102]

Fig.14 Microstructures of $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ EHEA wire during tensile test at 77 K^[102]

- (a) deformation twins (DT) and dislocation cells (DC) in fcc matrix and microstructure refinement deriving from dense dislocation cross-slip in B2 phase of EHEA wire during cryogenic tension
(b) SAED pattern of B2 phase (green circle) in Fig.14a

发提供了新思路,也为极端环境用金属丝材的安全服役提供了新方案。

4 高熵合金的低温应用前景总结及研究展望

高熵合金作为新型金属材料,在近20年的发展过程中,获得了研究人员的广泛关注。近年来针对其无主元、成分可调、机制多变等组织及变形特点,研究人员^[4,7-11,16,40-42,45,48-51,53,59,61,63,67-73,75,77,79-82,84,86,88-97,99,100,102]取得了一系列重要成果(图15),突破了传统材料的性能极限,并且还具备进一步优化的空间。而基于低温环境对高强韧材料的迫切需求,高熵合金在低温超导、深空探测、气体工业等极端环境领域均具有重要的工程应用潜力。

与此同时,如何精确调控组织和优化变形机制,以求低温性能提升的最大化,仍然是当前高熵合金前沿研究的重要课题。另外,作为相图中间区域的

成分复杂合金,高熵合金的成分优化任务艰巨、充满挑战。而结合高通量实验、多尺度计算和集成计算模型的新一代高通量计算平台(涉及成分筛选、制备与表征、服役性能评价及优化等技术)将显著加速高强韧高熵合金的开发与应用。

此外,新型制备工艺的探索,如增材制造、快速加热等极端制造方法也将有效提升高强韧高熵合金的研发效率和服役性能,并加速高熵合金在抗辐照、强冲击和宽温域等超常环境的工程应用示范。由于其独特结构和性能优势,高熵合金未来有望在航空航天领域的低温燃料储罐和火箭发动机低温管道、阀门/泵等关键易耗部件、聚变反应堆的低温超导铠甲材料、液氢/液氧等低温介质的储藏和运输等领域替代传统的奥氏体不锈钢或镍基合金,实现典型应用示范。

当前针对高熵合金变形机理和强韧化原理的基础研究,加深了人们对多主元合金的认识,也为新型超高强韧材料的开发提供了广阔空间,但仍存在一些尚未解决的问题,需要重点关注。

4.1 多种变形机制对低温性能的具体影响

目前已有大量研究将传统材料的强韧化机制引入高熵合金,并显著改善了其服役性能。通过耦合多种变形机制提升高熵合金性能的理念也深入人心,但如何厘清多种变形机制对服役性能的具体影响,尤其是低温环境下如何量化各机制对力学性能的贡献,是指导更高强韧高熵合金设计的基础。除此之外,析出强化被证明是提高低温强度的有效方法,但由于时效过程会导致初始位错密度的显著下降,高熵合金的屈服强度也会明显降低。如何在保证析出强化效果的同时,尽可能提升基体的位错密度,是进一步强化高熵合金的重大挑战。随着实验和计算技术的发展,人们对低温变形过程中位错与多组元析出相的交互作用、孪生行为的精确设计、晶界及相界面的元素扩散与配分的认识将更加深入。

4.2 低温超高强度高熵合金的韧塑化机理

目前虽有少量2 GPa高熵合金的研究报道^[42,48,91,103-106],但大多数合金的低温屈服强度在1.5 GPa以下,没有展现出超高强韧高熵合金在替代传统低温工程材料(如钛合金、316LN不锈钢等)方面的显著优势。未来需要进一步加强对高熵合金基础结构和变形机理的研究,深入挖掘其低温性能潜力,提高人们对2 GPa超高强韧fcc及bcc结构高熵合金低温变形机理和韧塑化原理的认识,以便开发出具有显著性能优势的新型低温超高强度高熵合金。

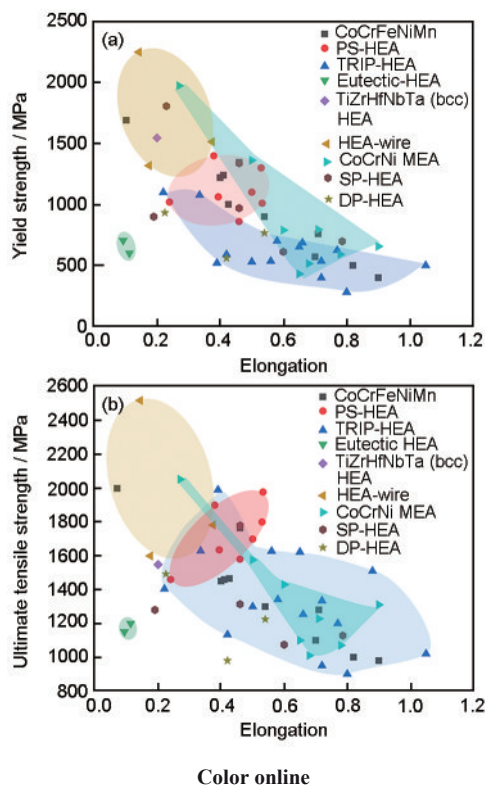


图15 不同类型高熵合金的低温强度-延伸率 Ashby 图
Fig.15 Ashby maps showing the yield strength (a) and ultimate tensile strength (b) vs elongation to failure for different HEAs at 77 K (CoCrFeNiMn alloy^[4,9,16,50,51,77,81,82]; PS—precipitate-strengthening^[11,48,67,68,80,91,97]; TRIP—phase transformation induced plasticity^[42,63,69,70,86,88-90,92-95]; eutectic HEA^[99,100]; TiZrHfNbTa HEA^[41]; HEA-wire^[8,49,102]; CoCrNi medium-entropy alloy (MEA)^[7,10,40,45,53,59]; SP—single-phase^[61,71,72,75,79]; DP—dual-phase^[73,84,96])

4.3 低成本铁基中熵合金的研发与应用

与传统材料相比,高熵合金等原子比的设计方案使其成本高昂,限制了其大规模工业应用。近年来低成本铁基中熵合金的成功研发显著降低了合金成本,有力推动了高熵合金的工程应用向前发展。但由于合金多组元的特点,铁基中熵合金中的相变行为比钢铁材料中的马氏体相变更为复杂,也更难准确调控。虽然耦合多组元碳化物、基体相稳定性控制和孪晶变形等多种机制的材料设计给铁基中熵合金的性能提升提供了广阔空间,但也增加了更多挑战。随着人们对高熵合金相变行为认识的深入,未来面向工程应用的低成本铁基中熵合金的开发仍是研究的重点和难点。

4.4 多相高强韧金属丝材的研发

高强韧金属丝材是交通、航空航天、国防等领域的重点战略性材料,其综合性能与基础设施的长寿命安全服役和重点装备的可靠运行密切相关。当前,已有少量报道证实高熵合金丝材在低温、强冲击等超常环境具有独特优势,但这些材料大多是单相的 fcc 合金,其综合性能还有待进一步提高。本文中也提到多相组织调控可以有效提高高熵合金的低温性能,但多相组织对高强韧金属丝材的成形工艺,尤其是热加工工艺提出了诸多挑战。未来,针对多相高强韧金属丝材的研发仍是该领域亟待突破的重要问题。

4.5 极端环境用高强韧高熵合金管材等工业产品的研发及应用

航空航天、低温超导等领域对装备轻量化有迫切需求,高熵合金由于其高强塑性、优异的韧性、出色的抗冲击和抗辐照性能等使其在低温及超低温领域具有广阔的轻量化设计优势。未来针对极端环境用的高强韧高熵合金管材等工业产品的成功研发,对推动高熵合金从基础研究走向工程应用具有重要意义。高强韧金属管材是航空航天低温燃料储运的关键通道,要求其具有良好的宽温域服役性能、优异的耐蚀性能、优良尺寸稳定性和简捷的连接工艺,以往工程上常采用奥氏体不锈钢或镍基合金,但这些传统合金目前的性能已优化至极限,很难再有大程度的提升。因此,针对低温超高强度高熵合金管材及部件的研发具有重要的战略意义,不仅能显著提升我国在相关领域的技术优势和自主保障能力,而且对行业的绿色低碳发展有重要助力。另外,低温高强韧金属导管、泵、阀门等航空航天、低温超导领域的关键部件往往还需要兼具优异的疲劳性能、抗辐照、抗冲击等多重特性,而高熵合金在结构功能一体化设计方面具有明显优势,因此新型低温超高

强度高熵合金工业产品的研发、应用以及连接工艺的优化等是未来高熵合金低温应用研究的重点方向。

4.6 高熵合金的低温动态力学行为研究及应用

近年来的研究^[107-110]证明,高熵合金在强冲击环境具有优异的服役表现,如自锐性、高吸能特性等,从而在交通、能源及高技术等领域展现出广阔的应用潜力。深入研究^[111-118]发现,室温环境高熵合金由于其本征的固溶强化、林位错硬化、变形孪晶及相变等多种机制的耦合作用,抑制了高速加载过程中局部绝热剪切带的形成,使得高熵合金具有优异的动力学性能。另有研究^[119,120]证实随着温度的降低,高熵合金的动态性能会明显改善。而针对低温强冲击耦合环境下,复杂组织高熵合金的动态变形机理揭示、组织优化及性能提升,仍然是目前高熵合金动态力学行为研究的重要方向。

参考文献

- [1] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2004, A375-377: 213
- [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2004, 6: 299
- [3] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2014, 61: 1
- [4] Otto F, Dlouhý A, Somsen C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. *Acta Mater.*, 2013, 61: 5743
- [5] Zaddach A J, Niu C, Koch C C, et al. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy [J]. *JOM*, 2013, 65: 1780
- [6] Huang S, Li W, Lu S, et al. Temperature dependent stacking fault energy of FeCrCoNiMn high entropy alloy [J]. *Scr. Mater.*, 2015, 108: 44
- [7] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures [J]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 10602
- [8] Li D Y, Li C X, Feng T, et al. High-entropy Al_{0.3}CoCrFeNi alloy fibers with high tensile strength and ductility at ambient and cryogenic temperatures [J]. *Acta Mater.*, 2017, 123: 285
- [9] Liu J P. Cryogenic deformation mechanisms and serration behavior of CoCrFeNi FCC high-entropy alloys [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018
(刘俊鹏. CoCrFeNi 系面心立方高熵合金的低温变形机制及锯齿流变行为 [D]. 北京: 北京科技大学, 2018)
- [10] Liu J P, Guo X X, Lin Q Y, et al. Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures [J]. *Sci. China Mater.*, 2019, 62: 853
- [11] Yang T, Zhao Y L, Luan J H, et al. Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an excep-

- tional strength-ductility synergy [J]. *Scr. Mater.*, 2019, 164: 30
- [12] Naeem M, He H Y, Harjo S, et al. Temperature-dependent hardening contributions in CrFeCoNi high-entropy alloy [J]. *Acta Mater.*, 2021, 221: 117371
- [13] Liu D, Yu Q, Kabra S, et al. Exceptional fracture toughness of CrCoNi-based medium- and high-entropy alloys at 20 kelvin [J]. *Science*, 2022, 378: 978
- [14] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L, et al. Solid solution alloys of Al-CoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 181904
- [15] Qiao J W, Ma S G, Huang E W, et al. Microstructural characteristics and mechanical behaviors of AlCoCrFeNi high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures [J]. *Mater. Sci. Forum.*, 2011, 688: 419
- [16] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. *Science*, 2014, 345: 1153
- [17] Hemphill M A, Yuan T, Wang G Y, et al. Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys [J]. *Acta Mater.*, 2012, 60: 5723
- [18] Li J M, Yang X, Zhu R L, et al. Corrosion and serration behaviors of TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}V_xMo_y high entropy alloys in aqueous environments [J]. *Metals*, 2014, 4: 597
- [19] Xia S Q, Yang X, Yang T F, et al. Irradiation resistance in Al_xCoCrFeNi high entropy alloys [J]. *JOM*, 2015, 67: 2340
- [20] Shi Y Z, Yang B, Xie X, et al. Corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior [J]. *Corros. Sci.*, 2017, 119: 33
- [21] Luo H, Sohn S S, Lu W J, et al. A strong and ductile medium-entropy alloy resists hydrogen embrittlement and corrosion [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11: 3081
- [22] Pu Z, Chen Y, Dai L H. Strong resistance to hydrogen embrittlement of high-entropy alloy [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2018, A736: 156
- [23] Yao Y G, Huang Z H, Xie P F, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles [J]. *Science*, 2018, 359: 1489
- [24] Cheng Z, Wang S Z, Wu G L, et al. Tribological properties of high-entropy alloys: A review [J]. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2022, 29: 389
- [25] Luan H W, Shao Y, Li J F, et al. Phase stabilities of high entropy alloys [J]. *Scr. Mater.*, 2020, 179: 40
- [26] Song H Q, Tian F Y, Hu Q M, et al. Local lattice distortion in high-entropy alloys [J]. *Phys. Rev. Mater.*, 2017, 1: 023404
- [27] Lee C, Song G, Gao M C, et al. Lattice distortion in a strong and ductile refractory high-entropy alloy [J]. *Acta Mater.*, 2018, 160: 158
- [28] Tong Y, Jin K, Bei H, et al. Local lattice distortion in NiCoCr, FeCoNiCr and FeCoNiCrMn concentrated alloys investigated by synchrotron X-ray diffraction [J]. *Mater. Des.*, 2018, 155: 1
- [29] Sohn S S, Da Silva A K, Ikeda Y, et al. Ultrastrong medium-entropy single-phase alloys designed via severe lattice distortion [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31: 1807142
- [30] Lee C, Chou Y, Kim G, et al. Lattice-distortion-enhanced yield strength in a refractory high-entropy alloy [J]. *Adv. Mater.*, 2020, 32: 2004029
- [31] Li J, Chen Y, He Q F, et al. Heterogeneous lattice strain strengthening in severely distorted crystalline solids [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2022, 119: e2200607119
- [32] Tsai M H, Wang C W, Lai C H, et al. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)₅₀N₅₀ nitride film as diffusion barrier in copper metallization [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 052109
- [33] Hsiao Y T, Tung C H, Lin S J, et al. Thermodynamic route for self-forming 1.5 nm V-Nb-Mo-Ta-W high-entropy alloy barrier layer: Roles of enthalpy and mixing entropy [J]. *Acta Mater.*, 2020, 199: 107
- [34] Yao M J, Pradeep K G, Tasan C C, et al. A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility [J]. *Scr. Mater.*, 2014, 72-73: 5
- [35] Tang Z, Gao M C, Diao H Y, et al. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems [J]. *JOM*, 2013, 65: 1848
- [36] Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails [J]. *Curr. Sci.*, 2003, 85: 1404
- [37] Lei Z F, Liu X J, Wu Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes [J]. *Nature*, 2018, 563: 546
- [38] Lin Q Y, Liu J P, An X H, et al. Cryogenic-deformation-induced phase transformation in an FeCoCrNi high-entropy alloy [J]. *Mater. Res. Lett.*, 2018, 6: 236
- [39] Pu Z, Xie Z C, Sarmah R, et al. Spatio-temporal dynamics of jerky flow in high-entropy alloy at extremely low temperature [J]. *Philos. Mag.*, 2021, 101: 154
- [40] Nutor R K, Xu T D, Wang X L, et al. Liquid helium temperature deformation and local atomic structure of CoNiV medium entropy alloy [J]. *Mater. Today Commun.*, 2022, 30: 103141
- [41] Wang S B, Wu M X, Shu D, et al. Mechanical instability and tensile properties of TiZrHfNbTa high entropy alloy at cryogenic temperatures [J]. *Acta Mater.*, 2020, 201: 517
- [42] Kim D G, Jo Y H, Yang J H, et al. Ultrastrong duplex high-entropy alloy with 2 GPa cryogenic strength enabled by an accelerated martensitic transformation [J]. *Scr. Mater.*, 2019, 171: 67
- [43] Zhang Y W, Stocks G M, Jin K, et al. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys [J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 8736
- [44] Parkin C, Moorehead M, Elbakhshwan M, et al. In situ microstructural evolution in face-centered and body-centered cubic complex concentrated solid-solution alloys under heavy ion irradiation [J]. *Acta Mater.*, 2020, 198: 85
- [45] Gali A, George E P. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys [J]. *Intermetallics*, 2013, 39: 74
- [46] Lyu Z Y, Fan X S, Lee C, et al. Fundamental understanding of mechanical behavior of high-entropy alloys at low temperatures: A review [J]. *J. Mater. Res.*, 2018, 33: 2998
- [47] Moon J, Qi Y S, Tabachnikova E, et al. Microstructure and mechanical properties of high-entropy alloy Co₂₀Cr₂₆Fe₂₀Mn₂₀Ni₁₄ processed by high-pressure torsion at 77 K and 300 K [J]. *Sci. Rep.*, 2018, 8: 11074

- [48] Nutor R K, Cao Q P, Wei R, et al. A dual-phase alloy with ultra-high strength-ductility synergy over a wide temperature range [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7: eabi4404
- [49] Liu J P, Chen J X, Liu T W, et al. Superior strength-ductility CoCrNi medium-entropy alloy wire [J]. *Scr. Mater.*, 2020, 181: 19
- [50] Tian Y Z, Peng S Y, Chen S F, et al. Temperature-dependent tensile properties of ultrafine-grained C-doped CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. *Rare Met.*, 2022, 41: 2877
- [51] Shim S H, Moon J, Pouraliakbar H, et al. Toward excellent tensile properties of nitrogen-doped CoCrFeMnNi high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 897: 163217
- [52] Wang Y T, Li J B, Yang K H, et al. Research progress and prospects of interstitial atoms and particle enhanced CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. *Trans. Mater. Heat Treat.*, 2022, 43: 1
(王毅涛, 李建波, 杨凯华等. 间隙原子及颗粒增强 CoCrFeMnNi 高熵合金的研究进展及展望 [J]. *材料热处理学报*, 2022, 43: 1)
- [53] Li D Y, Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys at room and cryogenic temperatures [J]. *Intermetallics*, 2016, 70: 24
- [54] Zhang Y, Peng W J. Microstructural control and properties optimization of high-entropy alloys [J]. *Procedia Eng.*, 2012, 27: 1169
- [55] Stepanov N, Tikhonovsky M, Yurchenko N, et al. Effect of cryo-deformation on structure and properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy [J]. *Intermetallics*, 2015, 59: 8
- [56] Tang Q H, Huang Y, Huang Y Y, et al. Hardening of an $Al_{0.3}CoCrFeNi$ high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing [J]. *Mater. Lett.*, 2015, 151: 126
- [57] Yu P F, Cheng H, Zhang L J, et al. Effects of high pressure torsion on microstructures and properties of an $Al_{0.1}CoCrFeNi$ high-entropy alloy [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2016, A655: 283
- [58] Moon J, Qi Y S, Tabachnikova E, et al. Deformation-induced phase transformation of $Co_{20}Cr_{26}Fe_{20}Mn_{20}Ni_{14}$ high-entropy alloy during high-pressure torsion at 77 K [J]. *Mater. Lett.*, 2017, 202: 86
- [59] Sathiyamoorthi P, Moon J, Bae J W, et al. Superior cryogenic tensile properties of ultrafine-grained CoCrNi medium-entropy alloy produced by high-pressure torsion and annealing [J]. *Scr. Mater.*, 2019, 163: 152
- [60] Deng Y, Tasan C C, Pradeep K G, et al. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy [J]. *Acta Mater.*, 2015, 94: 124
- [61] Jo Y H, Jung S, Choi W M, et al. Cryogenic strength improvement by utilizing room-temperature deformation twinning in a partially recrystallized VCrMnFeCoNi high-entropy alloy [J]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15719
- [62] Li Z M, Pradeep K G, Deng Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. *Nature*, 2016, 534: 227
- [63] Li D Y, Li Z M, Xie L, et al. Cryogenic mechanical behavior of a TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy [J]. *Nano Res.* 2022, 15: 4859
- [64] He J Y, Wang H, Huang H L, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties [J]. *Acta Mater.*, 2016, 102: 187
- [65] Yang T, Zhao Y L, Tong Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys [J]. *Science*, 2018, 362: 933
- [66] Xu X D, Liu P, Tang Z, et al. Transmission electron microscopy characterization of dislocation structure in a face-centered cubic high-entropy alloy $Al_{0.1}CoCrFeNi$ [J]. *Acta Mater.* 2018, 144: 107
- [67] Tong Y, Chen D, Han B, et al. Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened $FeCoNiCrTi_{0.2}$ high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures [J]. *Acta Mater.*, 2019, 165: 228
- [68] Liu H C, Kuo C M, Shen P K, et al. Disorder of $L1_2$ phase in high-entropy alloy deformed at cryogenic temperature [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2021, 23: 2100564
- [69] Jo Y H, Yang J H, Doh K Y, et al. Analysis of damage-tolerance of TRIP-assisted $V_{10}Cr_{10}Fe_{45}Co_{30}Ni_5$ high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 844: 156090
- [70] Zhang K S, Zhang X H, Zhang E G, et al. Strengthening of ferrous medium entropy alloys by promoting phase transformation [J]. *Intermetallics*, 2021, 136: 107265
- [71] Wei C B, Lu Y P, Du X H, et al. Remarkable strength of a non-equiatom $Co_{29}Cr_{29}Fe_{29}Ni_{12.5}W_{0.5}$ high-entropy alloy at cryogenic temperatures [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2021, A818: 141446
- [72] Liu D, Jin X, Guo N, et al. Non-equiatom $FeMnCrNiAl$ high-entropy alloys with heterogeneous structures for strength and ductility combination [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2021, A818: 141386
- [73] Dong Y, Duan S G, Huang X, et al. Excellent strength-ductility synergy in as-cast $Al_{0.6}CoCrFeNi_2Mo_{0.08}V_{0.04}$ high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures [J]. *Mater. Lett.*, 2021, 294: 129778
- [74] Fiocchi J, Mostaed A, Coduri M, et al. Enhanced cryogenic and ambient temperature mechanical properties of CoCuFeMnNi high entropy alloy through controlled heat treatment [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 910: 164810
- [75] Pei B, Fan J P, Wang Z, et al. Excellent combination of strength and ductility in CoNiCr-based MP159 alloys at cryogenic temperature [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 907: 164144
- [76] Giwa A M, Aitken Z H, Liaw P K, et al. Effect of temperature on small-scale deformation of individual face-centered-cubic and body-centered-cubic phases of an $Al_{0.7}CoCrFeNi$ high-entropy alloy [J]. *Mater. Des.*, 2020, 191: 108611
- [77] Sun S J, Tian Y Z, Lin H R, et al. Temperature dependence of the Hall-Petch relationship in CoCrFeMnNi high-entropy alloy [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 806: 992
- [78] Ding Q Q, Fu X Q, Chen D K, et al. Real-time nanoscale observation of deformation mechanisms in CrCoNi-based medium- to high-entropy alloys at cryogenic temperatures [J]. *Mater. Today*, 2019, 25: 21
- [79] Jang M J, Kwak H, Lee Y W, et al. Plastic deformation behavior of 40Fe-25Ni-15Cr-10Co-10V high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. *Met. Mater. Int.*, 2019, 25: 277
- [80] Górecki K, Bała P, Bednarczyk W, et al. Cryogenic behaviour of the $Al_5Ti_5Co_{35}Ni_{35}Fe_{20}$ multi-principal component alloy [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2019, A745: 346
- [81] Sun S J, Tian Y Z, Lin H R, et al. Achieving high ductility in the

- 1.7 GPa grade CoCrFeMnNi high-entropy alloy at 77 K [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2019, A740–741: 336
- [82] Sun S J, Tian Y Z, An X H, et al. Ultrahigh cryogenic strength and exceptional ductility in ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloy with fully recrystallized structure [J]. *Mater. Today Nano.*, 2018, 4: 46
- [83] Bönisch M, Wu Y, Sehitoglu H. Twinning-induced strain hardening in dual-phase FeCoCrNiAl_{0.5} at room and cryogenic temperature [J]. *Sci. Rep.*, 2018, 8: 10663
- [84] Jo Y H, Choi W M, Sohn S S, et al. Role of brittle sigma phase in cryogenic-temperature-strength improvement of non-equi-atomic Fe-rich VCrMnFeCoNi high entropy alloys [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2018, A724: 403
- [85] Lu Z P, Lei Z F, Huang H L, et al. Deformation behavior and toughening of high-entropy alloys [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2018, 54: 1553
(吕昭平, 雷智锋, 黄海龙等. 高熵合金的变形行为及强韧化 [J]. *金属学报*, 2018, 54: 1553)
- [86] Abuzaid W, Egilmez M, Chumlyakov Y I. TWIP–TRIP effect in single crystalline VFeCoCrNi multi-principle element alloy [J]. *Scr. Mater.*, 2021, 194: 113637
- [87] Wu P F, Gan K F, Yan D S, et al. The temperature dependence of deformation behaviors in high-entropy alloys: A review [J]. *Metals*, 2021, 11: 2005
- [88] Rizi M S, Minouei H, Lee B J, et al. Effects of carbon and molybdenum on the nanostructural evolution and strength/ductility trade-off in Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloys [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 911: 165108
- [89] Park H D, Won J W, Moon J, et al. Fe₅₅Co_{17.5}Ni₁₀Cr_{12.5}Mo₅ high-entropy alloy with outstanding cryogenic mechanical properties driven by deformation-induced phase transformation behavior [J]. *Met. Mater. Int.*, 2023, 29: 95
- [90] Jo Y H, Choi W M, Kim D G, et al. FCC to BCC transformation-induced plasticity based on thermodynamic phase stability in novel V₁₀Cr₁₀Fe₄₅Co_xNi_{35-x} medium-entropy alloys [J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9: 2948
- [91] Kwon H, Moon J, Bae J W, et al. Precipitation-driven metastability engineering of carbon-doped CoCrFeNiMo medium-entropy alloys at cryogenic temperature [J]. *Scr. Mater.*, 2020, 188: 140
- [92] Wang Z W, Lu W J, Raabe D, et al. On the mechanism of extraordinary strain hardening in an interstitial high-entropy alloy under cryogenic conditions [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 781: 734
- [93] Seol J B, Bae J W, Kim J G, et al. Short-range order strengthening in boron-doped high-entropy alloys for cryogenic applications [J]. *Acta Mater.*, 2020, 194: 366
- [94] He Z F, Jia N, Wang H W, et al. Synergy effect of multi-strengthening mechanisms in FeMnCoCrNi HEA at cryogenic temperature [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2021, 86: 158
- [95] Bae J W, Seol J B, Moon J, et al. Exceptional phase-transformation strengthening of ferrous medium-entropy alloys at cryogenic temperatures [J]. *Acta Mater.*, 2018, 161: 388
- [96] Jo Y H, Choi W M, Kim D G, et al. Utilization of brittle σ phase for strengthening and strain hardening in ductile VCrFeNi high-entropy alloy [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2019, A743: 665
- [97] Du X H, Huo X F, Chang H T, et al. Superior strength–ductility combination of a Co-rich CoCrNiAlTi high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures [J]. *Mater. Res. Express*, 2020, 7: 034001
- [98] Lu Y P, Dong Y, Guo S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys [J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6200
- [99] 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 Mater.*, 2017, 124: 143
- [100] Li Y, Shi P J, Wang M Y, et al. Unveiling microstructural origins of the balanced strength–ductility combination in eutectic high-entropy alloys at cryogenic temperatures [J]. *Mater. Res. Lett.*, 2022, 10: 602
- [101] Huo W Y, Fang F, Zhou H, et al. Remarkable strength of CoCrFeNi high-entropy alloy wires at cryogenic and elevated temperatures [J]. *Scr. Mater.*, 2017, 141: 125
- [102] Chen J X, Li T, Chen Y, et al. Ultra-strong heavy-drawn eutectic high entropy alloy wire [J]. *Acta Mater.*, 2023, 243: 118515
- [103] Fan L, Yang T, Zhao Y L, et al. Ultrahigh strength and ductility in newly developed materials with coherent nanolamellar architectures [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11: 6240
- [104] Du X H, Li W P, Chang H T, et al. Dual heterogeneous structures lead to ultrahigh strength and uniform ductility in a Co–Cr–Ni medium-entropy alloy [J]. *Nat. Commun.*, 2020, 11: 2390
- [105] Wang S D, Wang J H, Yang Y, et al. Ultrastrong interstitially-strengthened chemically complex martensite via tuning phase stability [J]. *Scr. Mater.*, 2023, 226: 115257
- [106] Chung H, Choi W S, Jun H, et al. Doubled strength and ductility via maraging effect and dynamic precipitate transformation in ultrastrong medium-entropy alloy [J]. *Nat. Commun.*, 2023, 14: 145
- [107] Liu X F, Tian Z L, Zhang X F, et al. "Self-sharpening" tungsten high-entropy alloy [J]. *Acta Mater.*, 2020, 186: 257
- [108] Li Z, Zhao S, Diao H, et al. High-velocity deformation of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 42742
- [109] Jiao Z M, Ma S G, Chu M Y, et al. Superior mechanical properties of AlCoCrFeNiTi_x high-entropy alloys upon dynamic loading [J]. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2016, 25: 451
- [110] Tang Y, Wang R X, Xiao B, et al. A review on the dynamic-mechanical behaviors of high-entropy alloys [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2023, 135: 101090
- [111] He J Y, Wang Q, Zhang H S, et al. Dynamic deformation behavior of a face-centered cubic FeCoNiCrMn high-entropy alloy [J]. *Sci. Bull.*, 2018, 63: 362
- [112] Li Z Z, Zhao S T, Alotaibi S M, et al. Adiabatic shear localization in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy [J]. *Acta Mater.*, 2018, 151: 424
- [113] Wang L, Qiao J W, Ma S G, et al. Mechanical response and deformation behavior of Al_{0.6}CoCrFeNi high-entropy alloys upon dynamic loading [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2018, A727: 208
- [114] Qiao Y, Chen Y, Cao F H, et al. Dynamic behavior of CrMnFe-

- CoNi high-entropy alloy in impact tension [J]. *Int. J. Impact Eng.*, 2021, 158: 104008
- [115] Zhao S T, Li Z Z, Zhu C Y, et al. Amorphization in extreme deformation of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy [J]. *Sci. Adv.*, 2021, 7: eabb3108
- [116] Wang R X, Tang Y, Li S, et al. Research progress on deformation mechanisms under dynamic loading of high-entropy alloys [J]. *Mater. Rep.*, 2021, 35: 17001
(王睿鑫, 唐宇, 李顺等. 高熵合金动态载荷下变形机制的研究进展 [J]. *材料导报*. 2021, 35: 17001)
- [117] Qin S, Yang M X, Liu Y K, et al. Superior dynamic shear properties and deformation mechanisms in a high entropy alloy with dual heterogeneous structures [J]. *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, 19: 3287
- [118] Huang A M, Fensin S J, Meyers M A. Strain-rate effects and dynamic behavior of high entropy alloys [J]. *J. Mater. Res. Technol.*, 2023, 22: 307
- [119] Hu M L, Song W D, Duan D B, et al. Dynamic behavior and microstructure characterization of TaNbHfZrTi high-entropy alloy at a wide range of strain rates and temperatures [J]. *Int. J. Mech. Sci.*, 2020, 182: 105738
- [120] Qiao Y, Cao F H, Chen Y, et al. Impact tension behavior of heavy-drawn nanocrystalline CoCrNi medium entropy alloy wire [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2022, A856: 144041

(责任编辑:毕淑娟)