

密排六方结构高熵合金研究进展

鲍美林, 乔珺威

(太原理工大学材料科学与工程学院 高熵合金研究中心, 山西 太原 030024)

摘要: 高熵合金自问世以来, 因其性能独特很快就引起了广大学者的兴趣。对高熵合金的定义, 现在大家普遍认为的是由5种及5种以上的主要元素以等摩尔比或近似等摩尔比构成, 且每种元素占总成分的5%~35%。对配置熵、混合焓、原子半径差、价电子浓度等物相参数进行计算, 并结合 CALPHAD 相图模拟和第一性原理密度泛函理论(DFT)以及 AIMD 模拟, 可用来初步预测高熵合金的相结构。目前, 主要有面心立方(FCC)、体心立方(BCC)和密排六方结构(HCP)3大类固溶体高熵合金, 其中 HCP 高熵合金鲜见, 主要为稀土元素类和贵金属元素类 HCP 高熵合金。近几年研究发现 FCC 高熵合金通过特殊的处理方式(如高压)也可转变成 HCP 高熵合金。对 HCP 高熵合金的结构、相形成规律以及性能进行了综述, 并讨论了其未来发展趋势。

关键词: 高熵合金; 密排六方结构; 物相参数; 稀土元素; 贵金属元素; 机械性能; 磁性

中图分类号: TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)04-0264-09

Research Progress of Hexagonal Close-Packed High-Entropy Alloys

BAO Meilin, QIAO Junwei

(Research Center for High-entropy Alloys, School of Materials Science and Engineering,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) possess excellent properties, and have attracted increasing researchers' interest. It is now generally accepted that the definition of high-entropy alloy is composed at least five principal elements with equimolar ratio or approximately equimolar ratio. Meanwhile, the composition of each element varies from 5% to 35%. The configuration entropy, mixing enthalpy, atomic radius difference, valence electron concentration and other physical parameters are calculated, combining with CALPHAD phase diagram simulation and first-principles density functional theory (DFT) and AIMD simulation, to predict the phase structure of high-entropy alloys. At present, there are three types of high-entropy alloys, FCC, BCC and HCP high-entropy alloys. HCP high-entropy alloys are scarce and mainly consist of rare earth elements and precious metal elements HCP high entropy alloy. In recent years, it has been found that FCC high-entropy alloys can also be transformed into HCP high-entropy alloys through special treatment methods (such as high pressure). In this paper, the structure, phase formation and properties of HCP high-entropy alloys are reviewed.

Key words: high-entropy alloys; hexagonal close-packed structure; physical parameters; rare earth elements; precious metal elements; mechanical property; magnetic ability

1 前言

高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)的发现是材料科学史上一个重要的里程碑, 它打破了传统合金中以一种或两种元素为主要元素, 通过微量添加其他元素来改变合金

的性能的设计理念^[1]。顾名思义, 高熵合金的熵值较高, 因此高熵合金的其中一个定义为: 合金在随机互溶状态下, 配置熵的值大于 $1.5R$ (包含 $1.5R$)。高熵合金的另一个定义为: 高熵合金又称多组元合金, 即由5种及5种以上的主要元素以等摩尔比或近似等摩尔比构成, 且每种元素占总成分的5%~35%^[1]。现在大家普遍采用的是第二个概念。在后续的研究进程中, 人们发现高熵合金具有高强度^[3-6]、高硬度^[7-9]、耐磨性^[10-12]、软磁性^[3]、热稳定性^[13, 14]和耐腐蚀^[15]等优异的性能。

近十几年的高熵合金研究是基于两个基本概念进行探索, 第一个基本概念是: 研究多组元相图的中心区域。在以往的研究中, 人们更多的是关注相图的顶点, 而高

收稿日期: 2017-12-05

基金项目: 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室资助项目(61420050204); 北京科技大学新金属材料国家重点实验室开放课题(2016-ZD03)

第一作者: 鲍美林, 女, 1992年生, 硕士研究生

通讯作者: 乔珺威, 男, 1982年生, 教授, 博士生导师, Email: qiaojunwei@gmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.04.03

熵合金则是研究相图的中心区域,在这一概念中对合金的元素组成及元素占比并不加以限制。第二个基本概念是:通过控制多组元合金的配置熵阻碍金属间化合物的形成,促进固溶体的形成。基于以上两个基本概念,在过去的研究中,大家普遍认为高熵合金具有四大效应^[16]:①热力学上的高熵效应:由于熵值较高导致多组元合金趋于形成固溶体,而不易形成复杂的金属间化合物;②结构上的晶格畸变效应:构成高熵合金的元素由于原子半径的差异导致合金产生严重的晶格畸变^[17,18],影响合金的机械性能;③动力学上的迟滞扩散效应:合金的相变主要取决于原子扩散,由于高熵合金大的晶格畸变导致原子扩散受阻,对新相的形核、长大、分布、形貌都有很大的影响;④性能上的“鸡尾酒”效应:这一效应由印度的一位学者提出^[19],指多种元素相互作用的一种效应,强调组成元素对合金性能的影响,即合金兼具各组成元素性能的一种效应。

2017年美国空军实验室的研究者们提出了新的看法,认为两个基本概念和四大效应可能都存在一定的偏差^[20]。对于上述两个基本概念,他们认为存在六大偏差可能导致这一概念并不是完全准确,例如:过去已报道的高熵合金大部分为铸态,并未进行退火处理;在元素的选择上也并不完全是随机选择,导致构成合金的元素不具有代表性;XRD图谱很难区分固溶体和金属间化合物,通常在XRD图谱中显示仅为固溶体,但通过TEM发现固溶体中存在金属间化合物等。对于四大效应,研究者们认为在固溶体的形成过程中,焓和熵共同作用,并不是由单一的熵值决定,这一观点与高熵效应不符;缓慢扩散效应应该有一定的限制条件,指在融化温度下,高熵合金扩散较其他相同晶体结构的平均扩散慢。

这一发现对我们已认知的高熵合金的四大效应提出了合理的质疑和修正,这对于高熵合金成分的设计以及实验过程都有一定的指导作用。关于高熵合金的晶格畸变效应和鸡尾酒效应,也可在后续的实验中进一步进行验证和修正。

在关于传统合金的认知中,简单固溶体的结构一般为面心立方(FCC)结构、体心立方(BCC)结构、密排立方(HCP)结构。但目前发现的块体高熵合金单相固溶体合金中,几乎全部为FCC和BCC体系,HCP体系高熵合金非常罕见。研究中发现,通过改变合金各组成元素的比例可形成含有HCP相的双相结构的高熵合金,如Huang等人发现Ta_xHfZrTi合金中,当x的值小于1时可形成BCC+HCP双相结构^[21]。也可通过相变诱导塑性进而产生含HCP相的双相结构的高熵合金^[22]。包含HCP相的多相结构高熵合金可由多种方法获得,但本文主要研究单相HCP结构的高熵合金。

2010年Shun等^[23]在FCC结构的CoCrFeNiTi_{0.3}高熵

合金中发现存在少量的HCP相,且HCP相为(Ni,Ti)富集相。同年Chen等^[24]利用机械合金化法试图制备单相HCP结构的高熵合金,且采用的元素全部为HCP结构的金属元素,但在实验中BeCoMgTi合金和BeCoMgTiZn合金并未形成HCP结构。2013年Gao等^[25]基于理论研究和模拟计算,预测CoFeReRu合金可能形成HCP结构的高熵合金,并通过实验验证了这一预测。Paschoal等^[26,31]制备了具有HCP结构的MoRuRhPd合金。由此对HCP结构高熵合金的开发成为国内外学者关注的热点。

2 HCP相结构判断

熵,在热力学中的解释为:一个体系的混乱程度的参量,混乱度越高,熵值越大。在合金中,混合熵是指配置熵(S_{conf})、电子熵(S_e)、振动熵(S_f)、磁性熵(S_m),在混合熵中配置熵占主导地位,因此 $\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{conf}}$,其中配置熵可由式(1)表示。在高熵合金中,各组元均是以等摩尔比进行混合,因此配置熵可表示为式(2),其中R为理想气体常数(8.314 J/k·mol), c_i 为合金组成元素i的摩尔百分比,n为合金的组元数。

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (1)$$

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \ln n \quad (2)$$

在热力学上,在等温等压下吉布斯自由能可用式(3)表示,其中 ΔG_{mix} 是合金的吉布斯自由能, ΔH_{mix} 是合金的混合焓,可由式(4)表示。在高熵合金中,构成合金的元素原子尺寸对固溶体相的稳定性有很大影响,因此在判定相的形成过程中往往需要计算原子半径差 δ , δ 可用式(5)表示。根据Hume-Rothery规则,二元固溶体中溶剂和溶质之间的原子尺寸差应不超过15%。其中 ΔH_{ij} 为i和j元素以等摩尔比组成的二元合金的混合焓。 r_i 为元素i的原子半径, \bar{r} 为组成合金元素的原子半径的平均值。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}} \quad (3)$$

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

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(\frac{1 - r_i}{\bar{r}} \right)^2} \times 100 \quad (5)$$

图1为多组元合金 δ 和 ΔH_{mix} 的关系图^[27],从图1中可以看出,HCP结构的高熵合金的 $\Delta H \approx 0$ kJ/mol,且 δ 的值偏小。目前学者们提出 -15 kJ/mol $< \Delta H_{\text{mix}} < 5$ kJ/mol, $0 < \delta < 5\%$ 可作为判断合金是否为固溶体的标准。通常在上述参数的基础上用价电子浓度(VEC)来预测相的结构。价电子浓度(VEC)可用式(6)表示,其中(VEC)_i为i元素的价电子浓度。

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i \quad (6)$$

图2为多组元合金 δ 和VEC的关系图^[27],从图中可

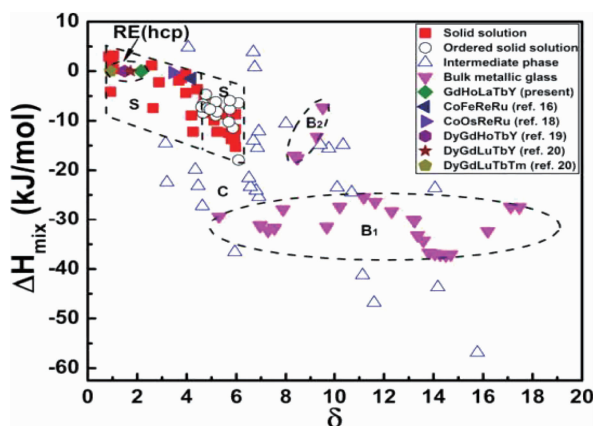


图1 合金的 δ - ΔH_{mix} 图: S区和S'区分别为无序高熵合金和有序高熵合金, B₁区为传统的非晶, B₂区为镁基非晶和铜基非晶, C区为形成高熵合金的中间相^[27]

Fig. 1 Plots of the alloy in the δ - ΔH_{mix} diagram: disordered and ordered high-entropy alloys are located in the zones S and S', respectively; the zone B₁ contains conventional bulk metallic glasses (BMGs) and zone B₂ contains Mg- and Cu-based BMGs; In the zone C, intermediate phases form for the high-entropy alloys^[27]

以看出 HCP 结构高熵合金的价电子浓度为 3。因此在研究中, 当 $\text{VEC} = 8.5 \pm 1.0$ 时, 高熵合金为 FCC 结构; 当 $\text{VEC} = 5 \pm 0.7$ 时, 合金为 BCC 结构; 当 $\text{VEC} = 2.8 \pm 0.2$ 时, 合金为 HCP 结构^[28]。此外还可以通过 CALPHAD 相图模拟和第一性原理密度泛函理论 (DFT) 以及 AIMD 模拟来具体预测合金的结构。

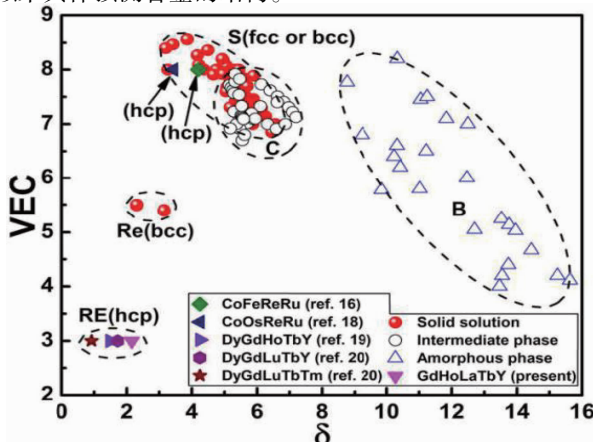


图2 合金的 δ -VEC图: S区为固溶体高熵合金, C区为含有序相的高熵合金, B区为非晶合金, RE区为稀土高熵合金, Re区为难熔高熵合金^[27]

Fig. 2 Plots of the alloy in the δ -VEC diagram: High-entropy alloys consisted of only solid solutions are located in the zone S; High-entropy alloys containing ordered phases are located in the zone C; The zone B contains bulk metallic glasses (BMGs); "Re" and "RE" refer to the refractory HEAs and the rare earth HEAs, respectively^[27]

3 HCP 结构高熵合金的研究现状

在已报道的高熵合金中, 关于 HCP 结构的高熵合金的研究非常有限, HCP 结构高熵合金的研究仍处在初期, 目前 HCP 高熵合金的制备主要有以下 4 种方式: ① 真空电弧熔炼 (主要由此技术制备); ② 机械合金化; ③ 单分子前驱体的热分解; ④ 特定条件下的相变。现阶段对于已制备成功的 HCP 高熵合金主要是利用 HCP 结构的金属元素作为组成元素和其他结构的高熵合金在特定条件下相变来制备, 因此将 HCP 高熵合金分为以下 3 类。

3.1 贵金属类 HCP 高熵合金

Yusenko 等^[29]用贵金属元素制备了 $\text{Ir}_{0.19}\text{Os}_{0.22}\text{Re}_{0.21}\text{Rh}_{0.20}\text{Ru}_{0.19}$ 高熵合金。 $\text{Ir}_{0.19}\text{Os}_{0.22}\text{Re}_{0.21}\text{Rh}_{0.20}\text{Ru}_{0.19}$ 合金是利用单分子前驱体的热分解制备成 HCP 结构。表 1 列出了铂族元素构成的高熵合金及其相组成。由表中可以发现, 若高熵合金表示为 $\text{HCP}_x\text{FCC}_{1-x}$ (HCP 和 FCC 均为组成元素的结构), 当 x 的值大于等于 60% 时, 可形成 HCP 结构的高熵合金, 当 x 的值小于等于 20% 时, 可形成 FCC 结构的高熵合金。如图 3 所示, $\text{HCP-Ir}_{0.19}\text{Os}_{0.22}\text{Re}_{0.21}\text{Rh}_{0.20}\text{Ru}_{0.19}$ 合金为泡沫状的多晶聚合物, 由于制备温度较低, 因此结构缺陷较多。研究发现, $\text{Ir}_{0.19}\text{Os}_{0.22}\text{Re}_{0.21}\text{Rh}_{0.20}\text{Ru}_{0.19}$ 高熵合金在温度高达 1200 °C、等静压作用下压力高达 45 GPa 时仍能保持结构的稳定性, 不发生相变。通过循环伏安法研究发现, $\text{Ir}_{0.19}\text{Os}_{0.22}\text{Re}_{0.21}\text{Rh}_{0.20}\text{Ru}_{0.19}$ 合金对酸性条件下甲醇氧化的电催化活性较高。

表 1 铂族元素构成的高熵合金的组成元素以及相结构^[29]

Table 1 Elemental and phase compositions for synthesized PGM-based HEAs^[29]

Elemental composition ^a	Phase composition ^b	hcp/fcc ratio
$\text{Ir}_{0.19(1)}\text{Os}_{0.22(1)}\text{Re}_{0.21(1)}\text{Rh}_{0.20(1)}\text{Ru}_{0.19(1)}$	hcp	hcp _{0.61} fcc _{0.39}
$\text{Ir}_{0.18(1)}\text{Os}_{0.18(1)}\text{Pt}_{0.16(5)}\text{Re}_{0.17(1)}\text{Rh}_{0.16(1)}\text{Ru}_{0.15(1)}$	hcp + fcc	hcp _{0.50} fcc _{0.50}
$\text{Ir}_{0.19(1)}\text{Os}_{0.16(1)}\text{Pt}_{0.22(1)}\text{Rh}_{0.17(1)}\text{Ru}_{0.26(1)}$	hcp + fcc	hcp _{0.42} fcc _{0.58}
$\text{Ir}_{0.23(3)}\text{Os}_{0.10(1)}\text{Pt}_{0.25(1)}\text{Rh}_{0.22(1)}\text{Ru}_{0.19(3)}$	hcp + fcc	hcp _{0.29} fcc _{0.71}
$\text{Ir}_{0.26(1)}\text{Os}_{0.05(1)}\text{Pt}_{0.31(1)}\text{Rh}_{0.23(1)}\text{Ru}_{0.15(1)}$	fcc	hcp _{0.20} fcc _{0.80}

^a According to SEM/EDX; ^b According to PXRD.

Yusenko 等人提出的关于 $\text{HCP}_x\text{FCC}_{1-x}$ 高熵合金相结构的结论, 由于文中实验数据有限且均为铂族元素, 并不具有普遍性, 实验结论是否具有普适性可在以后的实验中进行验证。文中并未展示 $\text{Ir}_{0.19}\text{Os}_{0.22}\text{Re}_{0.21}\text{Rh}_{0.20}\text{Ru}_{0.19}$ 合金的 XRD 图谱, 高温高压作用后的 XRD 图谱也未呈现, 不能直观地分析合金的结构和性能。 $\text{Ir}_{0.19}\text{Os}_{0.22}\text{Re}_{0.21}\text{Rh}_{0.20}\text{Ru}_{0.19}$ 合金利用化学方式制备, 可为将来制备其他高熵合金提供思路, 且为 HCP 高熵合金将来在催化方面的应用提供思路。

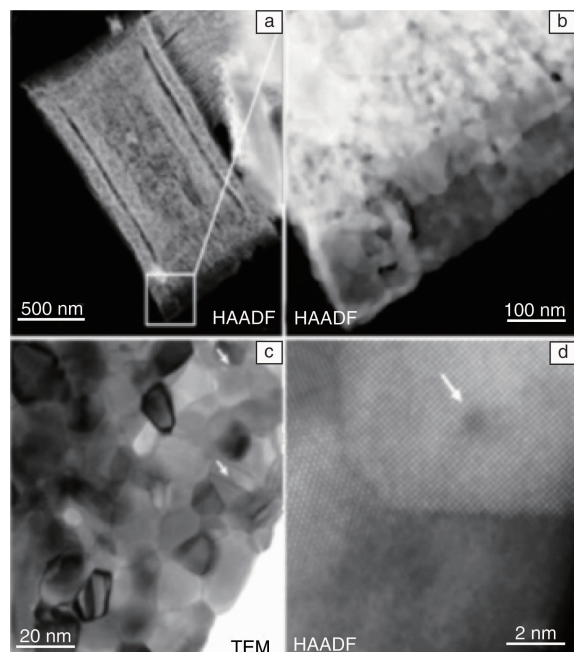


图3 单相 hcp-Ir_{0.19}Os_{0.22}Re_{0.21}Rh_{0.20}Ru_{0.19} 高熵合金的 STEMHAADF 照片 (a), 图(a)的放大图 (b), 样品的 TEM 照片 (c), 晶界处的高分辨率 HAADF 照片 (d), 箭头所指的是图(c)中晶界处的孔隙和图(d)中晶粒内的孔隙^[29]

Fig. 3 STEMHAADF image of metallic polycrystalline particles in single-phase hcp-Ir_{0.19}Os_{0.22}Re_{0.21}Rh_{0.20}Ru_{0.19} HEA (a), Magnified detail of Fig. 3a (b), TEM image of a similar region (c), High resolution HAADF image of grain boundaries (d), pores at grain boundaries (Fig. 3c) and in grains (Fig. 3d) are indicated by arrows^[29]

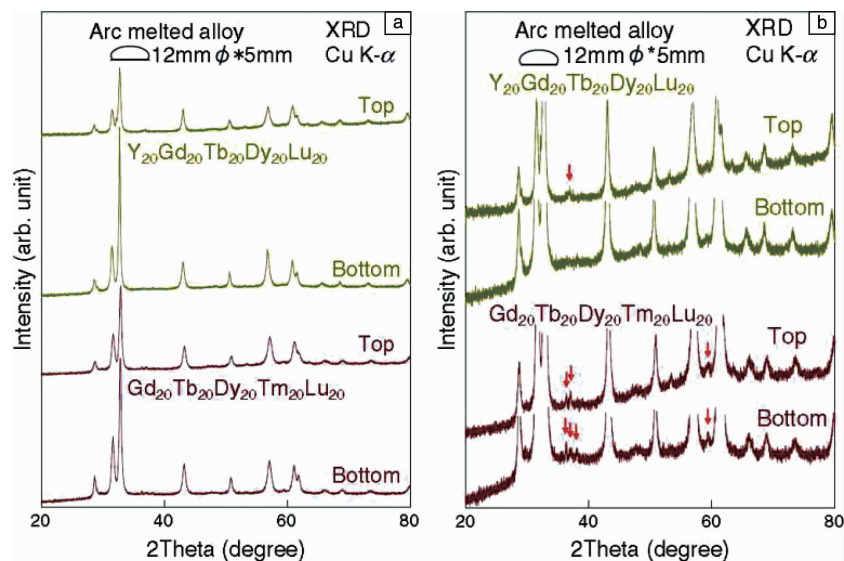


图4 尺寸为 $\Phi 12\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 YGdTbDyLu 和 GdTbDyTmLu 合金的底部和顶部的 XRD 图谱 (a), 对(a)图的基底进行放大 (b), 存在少量未知相, 如箭头所指^[31]

Fig. 4 XRD patterns of YGdTbDyLu and GdTbDyTmLu alloy ingots with approximate dimension of $\Phi 12\text{ mm}$ and 5 mm height taken from the bottom and top sides (a) and those enlarged near the bases (b), indicating the presence of small amounts of unknown phase with arrows^[31]

3.2 稀土类 HCP 高熵合金

2014 年 Zhang 等^[30] 提出由于稀土元素的原子半径相近, 元素的化学性能相似, 预测稀土元素能作为形成单相 HCP 结构高熵合金的元素。基于这一基础, 结合稀土元素的二元相图, 同年日本东京大学材料研究所的 Takeuchi 等^[31] 对稀土元素进行了进一步的分析, 预测除钇外的重稀土元素作为高熵合金的主要组成元素可形成 HCP 结构的合金, 且制备了 YGdTbDyLu 合金和 GdTbDyTmLu 合金。图 4 为合金的 XRD 图谱, 从图中可以看出合金主要为 HCP 结构, 图 4b 中箭头所指的相为少量的未知相。Takeuchi 等认为 XRD 图谱中存在少量未知相主要是由于以下 3 个原因: ① 冷却过程中热应力导致的堆垛层错; ② 制备过程中金属元素的氧化; ③ 由于 Lu 元素中不可避免地含有少量的 Ta, 而 Ta 的 XRD 图谱和合金的 XRD 图谱中的未知相相近。但本实验的不足是图 4 中未对 XRD 图谱的衍射峰进行标注, 且实验中出现了少量的未知相, 并不能完全说明 YGdTbDyLu 合金和 GdTbDyTmLu 合金为单相 HCP 结构的高熵合金。

2014 年 Feuerbacher 等^[32] 制备了 HoDyYGdTb 合金。Feuerbacher 对 HoDyYGdTb 合金组织用透射电镜进行了观察表征, 可确定该合金与单相 Mg 的结构一致, 为密排六方结构。在文中提出 HoDyYGdTb 合金的晶格常数符合混合定则, 由于文章中没有 XRD 图谱, 只能确定 HoDyYGdTb 合金在微观上具有 HCP 结构, 但 HoDyYGdTb 块体合金在宏观上是否为 HCP 结构仍需进一步考证。2015 年

Luznik 等^[33]再次研究了 HoDyYGdNb 块体合金,且通过 XRD 图谱证实 HoDyYGdNb 高熵合金为 HCP 结构,Luznik 主要研究了该合金在直流电和交流电下的磁性能。

2015 年 Gao 等^[2]对稀土元素以及过渡族元素进行研究,结合相图、CALPHAD 算法、AIMD 模拟等预测可能形成单相 HCP 结构的一系列高熵合金。预测以下几类合金可能形成 HCP 结构的高熵合金:① 稀土类元素作为高熵合金的主要元素,即使在合金中添加一到两个双 HCP 结构的元素,也有望形成单相 HCP 结构的高熵合金;② 主要元素全部为双 HCP 结构的元素,有望形成单一的双 HCP 相;③ 同晶型的过渡族元素作为合金的主要元素,有可能形成 HCP 高熵合金。但是文中只是对已发表的高熵合金进行了验证,并未对作者所预测的合金进行系统的实验验证。

2016 年作者团队^[27]在前面研究的基础上,首次制备了块体单相 HCP 结构的高熵合金。作者团队利用真空电弧熔炼的方式制备了 GdHoLaTbY 高熵合金,结合理论和实验证实此合金为单相 HCP 结构的高熵合金,首次将混合定则广泛地应用于合金的 c/a 、硬度、屈服强度、断裂强度、塑性变形、晶格常数等,且发现均符合混合定则。图 5 是 GdHoLaTbY 合金的 XRD 图谱,图中对合金的各个衍射峰进行了明确的标注,从图中可以看出此合金为单相 HCP 结构,无其他杂相存在。图 6 是 3 种典型类型固溶体高熵合金的合金硬度与组成元素硬度之间的关系。从图中可以看出 HCP 高熵合金几乎没有固溶强化,而其他 FCC 和 BCC 的合金都有明显的固溶强化。在 GdHoLaTbY 高熵合金中几乎无固溶强化效应,这一发现挑战了“固溶强化是高熵合金最重要的强化机制”的基本论断,对将来研究材料的机械性能以及开发多种优异性能集一身的合金极具指导性作用。

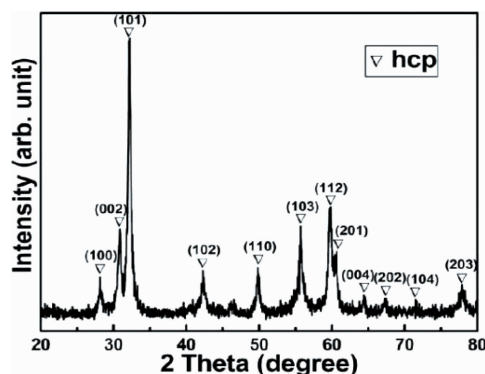


图 5 铸态 GdHoLaTbY 合金的 XRD 图谱^[27]

Fig. 5 XRD pattern of the as cast GdHoLaTbY alloy^[27]

2016 年日本东京大学材料研究所的 Takeuchi 等^[34]在 YLaScTiZrHf 合金的研究基础上,制备了 ScYLaTiZrHf 高熵合金。从 ScYLaTiZrHf 合金的 XRD 图谱发现该合金中

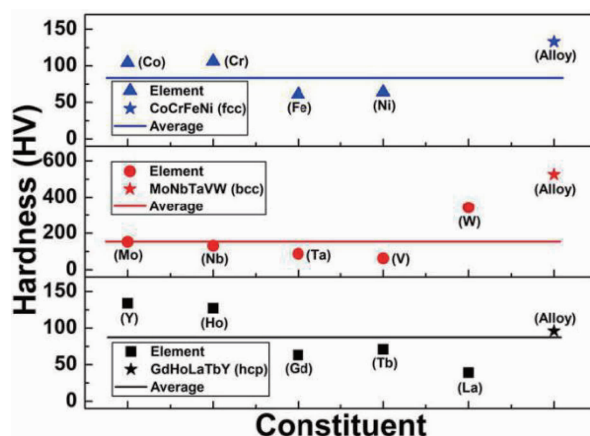
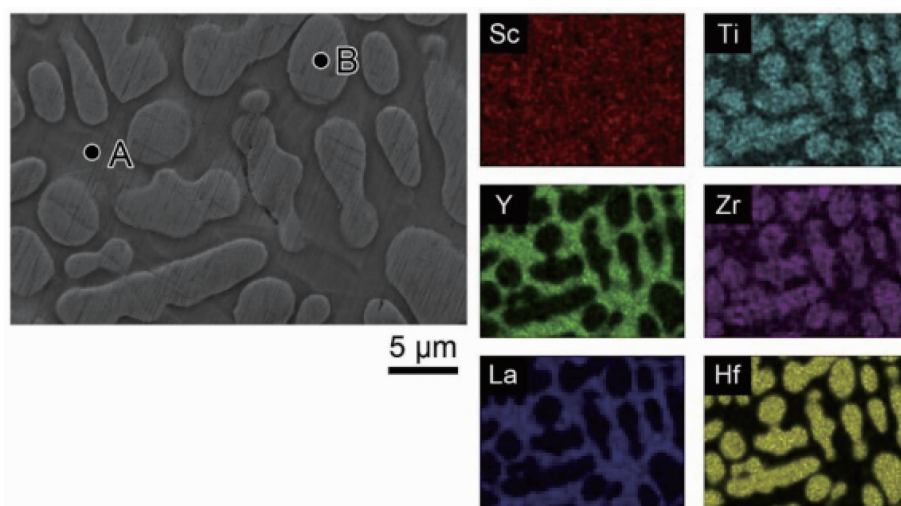
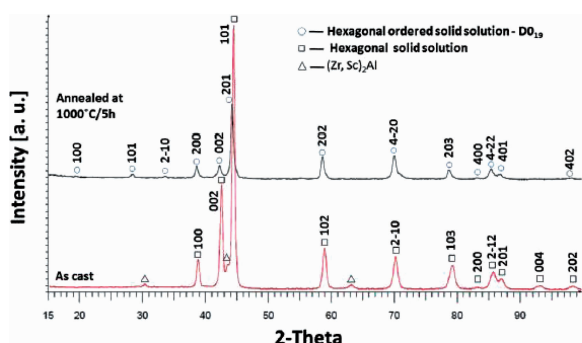


图 6 CoCrFeNi、MoNbTaVW 和 GdHoLaTbY 3 类高熵合金硬度与其组成元素硬度的关系^[27]

Fig. 6 The relationships between hardness of three kinds of HEAs, CoCrFeNi, MoNbTaVW, and GdHoLaTbY, and their constituent elements^[27]

存在两种类型的 HCP 结构,且 Takeuchi 认为 ScYLaTiZrHf 合金的两相结构是由树枝晶转变而来。图 7 是 ScYLaTiZrHf 的扫描电镜照片以及各个元素的分布图。从图 7 中可以看出 A 主要为 Y, Sc, La, B 主要为 Ti, Zr, Hf, Sc, 从分布图可以确定两相 HCP 结构的具体成分。通过计算得出 ScYLaTiZrHf 合金的 δ 的值为 8.3, 混合焓为 11.4 kJ/mol, 价电子浓度为 3.5, 该合金在 $\delta - \Delta H_{\text{mix}}$ 图(图 1)中位于 S 区。对 ScYLaTiZrHf 高熵合金所测的物相参数与已报道的单相 HCP 高熵合金的物相参数存在一定差异,Takeuchi 认为这是由于该合金为双相所造成。虽然物相参数的变化可以作为合金产生两相结构的一个评判标准,但 ScYLaTiZrHf 高熵合金形成两相结构的本质原因仍需进一步探索。

现阶段研究的绝大部分高熵合金均为无序固溶体,2016 年 Rogal 等^[35]结合热力学和第一性原理设计并制备了 HCP 结构有序的高熵合金固溶体。通过控制合金中 Al 的含量,可以使合金形成 D0_{19} 有序相。Rogal 根据二元相图构建了多组元合金的 3D 相图,由此确定 Al 含量为 15% 时,合金中 D0_{19} 含量最高,因此制备了有序结构含量最高的 $\text{Al}_{15}\text{Hf}_{25}\text{Sc}_{10}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ 合金,对合金进行了 1000 °C 下 5 h 的退火处理。退火后合金更加稳定且晶粒粗化。如图 8 所示为 $\text{Al}_{15}\text{Hf}_{25}\text{Sc}_{10}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ 合金铸态和退火后的 XRD 图谱。从图中可以看到合金为 HCP 结构,退火后由于有序结构的影响,在较低的角度产生新的衍射峰,这也表明退火后导致晶体中原子的重新分布。 $\text{Al}_{15}\text{Hf}_{25}\text{Sc}_{10}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ 合金较典型的有序合金的压缩塑性高。这一发现为我们将来开发高熵合金的超结构提供了思路。

图7 ScYLaTiZrHf合金的SEM照片以及通过EDX分析得到的元素分布图^[34]Fig. 7 SEM image and elemental-maps by EDX of the ScYLaTiZrHf alloy ingot^[34]图8 $\text{Al}_{15}\text{Hf}_{25}\text{Sc}_{10}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ 高熵合金铸态和退火后的XRD图谱^[35]Fig. 8 XRD patterns of the $\text{Al}_{15}\text{Hf}_{25}\text{Sc}_{10}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ at% HEA in the as cast state and after annealing^[35]

2017年Li等^[36]再次研究了 HoDyYGd Tb 高熵合金。他们主要研究 HoDyYGd Tb 高熵合金在等静压作用下的相变行为,研究发现合金在4.4 GPa时由HCP结构转变为Sm型结构,继续加压到26.7 GPa,合金转变为双相HCP结构,持续加压到40.2 GPa,合金的结构转变为畸变的FCC结构。研究证实 HoDyYGd Tb 高熵合金在压力作用下的相结构并不稳定,很大程度上限制了合金在工业方面的应用。2017年北京科技大学Wu等^[37]研究了稀土高熵合金的巨磁热效应。他们制备了 GdDyErHo Tb 合金,通过XRD确定该合金为HCP结构,并通过STEM进一步确定 GdDyErHo Tb 合金为HCP结构的高熵合金,且合金中各元素分布均匀。图9为 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Er}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}$ 合金零场冷却磁化强度和温度的关系(温度变化范围是50~300 K),从图中可以看出在磁感应强度为0.3 T时,曲线出现一个小的凸起,但是磁场强度增加到3 T时,小的凸起消失不见,

说明磁场诱导的反铁磁向铁磁的转变抑制了顺磁向反铁磁的转变。从插图中可以看出,利用高斯拟合可确定奈尔温度为186 K。研究发现 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Er}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}$ 合金的磁熵变较大,且合金的磁滞较小,在保证强的制冷能力的同时合金不易产生开裂和疲劳,现阶段磁制冷材料寿命较短,因此需要开发能循环利用且寿命较长的磁制冷材料,HCP结构的高熵合金的开发将能满足这一工业需求。

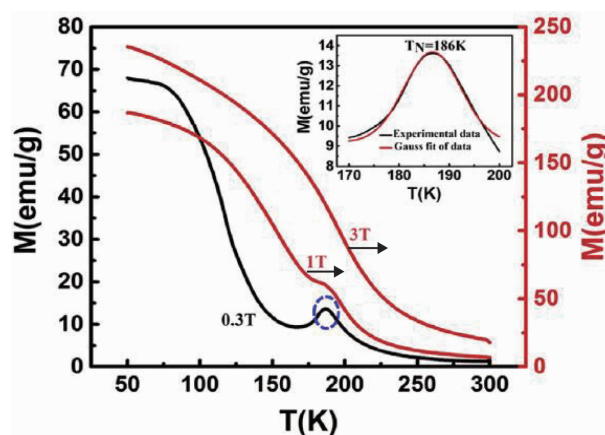
图9 $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Er}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}$ 高熵合金在不同磁场下的温度-零场冷却磁化曲线,温度变化范围是50~300 K,插图为在170~200 K温度下0.3 T磁场环境中 M - T 曲线峰值的放大图且结合了高斯拟合曲线^[37]

Fig. 9 Temperature dependences of zero-field-cooling (ZFC) magnetizations of the $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Er}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}$ HEA under various magnetic fields in the temperature range between 50 and 300 K. The inset shows the enlarged peak of the M - T curve of $\text{Gd}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Er}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Tb}_{20}$ HEA measured under a magnetic field of 0.3 T from 170 to 200 K, along with the corresponding Gaussian fit^[37]

3.3 其他类 HCP 高熵合金

由于稀土元素较易氧化,且稀土元素纯金属合金的质地较软,不易于制备机械性能良好的高熵合金,而贵金属元素的成本较高,因此上述两类高熵合金的研究受到了一定程度的限制,因此研究人员致力于寻找一类 HCP 高熵合金以克服以上缺点。

2014 年 Youssef 等^[38]发现 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 高熵合金在 500 °C 条件下退火后可由 FCC 结构转变为 HCP 结构,但 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 高熵合金中仍有稀土元素且并未研究合金形成 HCP 结构后相是否稳定。

2016 年北京科技大学的 Wu 等^[39]和美国斯坦福大学的 Tracy 等^[40]同时发现 CoCrFeMnNi 高熵合金在高压下可由 FCC 结构转变为 HCP 结构,且减小压力后合金仍能保持 HCP 结构,Wu 认为相变不可逆是由于 CoCrFeMnNi 高熵合金的 FCC 结构和 HCP 结构的自由能相近且两相具有较大的能量势垒。对于产生相变的原因,Wu 和 Tracy 都认为这是由于 CoCrFeMnNi 合金在高压下 HCP 结构相较于 FCC 结构具有更低的堆垛层错能。Wu 等采用气体雾化的方式(如图 10 所示)制备 CoCrFeMnNi 合金,研究发现合金在 19.5 GPa 下全部为 FCC 相,在 41 GPa 时几乎全部转变为 HCP 相,如图 10c 所示。Tracy 等采用电弧熔炼

的方式制备 CoCrFeMnNi 合金,研究发现合金在 14 GPa 下全部为 FCC 相,在 54.1 GPa 下几乎全部转化为 HCP 相。CoCrFeMnNi 合金发生相转变的压强临界值的差异可能是由于两人制备合金的方式不同造成。Wu 在此研究的基础上进一步研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金在压强不变的条件下,改变周围的温度是否发生组织变化。研究发现温度升高,合金由 HCP 相转变为 FCC 相,且随着周围压强的增加,合金的临界转变温度也随之增加。2017 年 Zhang 等^[41]在 CoCrFeNi 合金中也发现类似现象,但 Zhang 发现 CoCrFeNiPb 高熵合金在等静压压力达到 74 GPa 时仍未发生由 FCC 向 HCP 的转变。2017 年 Jongun 等^[41]发现 $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{26}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{14}$ 合金在低温条件下进行高压扭转可发生由 FCC 结构向 HCP 结构的转变,但并未对转变后 HCP 结构的稳定性进行研究。

研究发现在低温高压作用下高熵合金可由 FCC 相转变为不可逆的 HCP 相,但仅限于部分 FCC 结构的高熵合金,因此利用高压(高温)对高熵合金进行相结构的转变,以期形成 HCP 结构的高熵合金仍需进一步探索和研究。表 2 总结了近年来对单相 HCP 结构高熵合金的研究,可由表中的合金元素,逐步探索更多的高熵合金,为 HCP 高熵合金的大家族增添新成员。

表 2 单相 HCP 结构高熵合金列表

Table 2 A list of the hexagonal close-packed high-entropy alloy

Elemental composition	Phase composition	Publication date	Ref.
$\text{Ti}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$	fcc + weak hcp	2010	[23]
CoOsReRu	hcp (prediction)	2013	[25]
MoRuRhPd	hcp	2013	[26]
$\text{Ir}_{0.19}\text{Os}_{0.22}\text{Re}_{0.21}\text{Rh}_{0.20}\text{Ru}_{0.19}$	hcp	2017	[29]
YGdTbDyLu GdTbDyTmLu	hcp + unknown phase	2014	[31]
HoDyYGdTb	hcp	2014	[32–33,36]
GdHoLaTbY	hcp	2016	[27]
ScYLaTiZrHf	hcp	2016	[34]
$\text{Al}_{15}\text{Hf}_{25}\text{Sc}_{10}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$	hcp	2016	[35]
GdDyErHoTb	hcp	2017	[37]
$\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$	hcp (annealing)	2014	[38]
CoCrFeMnNi	hcp (high-pressure)	2016	[39–40]
$\text{Co}_{20}\text{Cr}_{26}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{14}$	hcp (high-pressure torsion)	2017	[42]

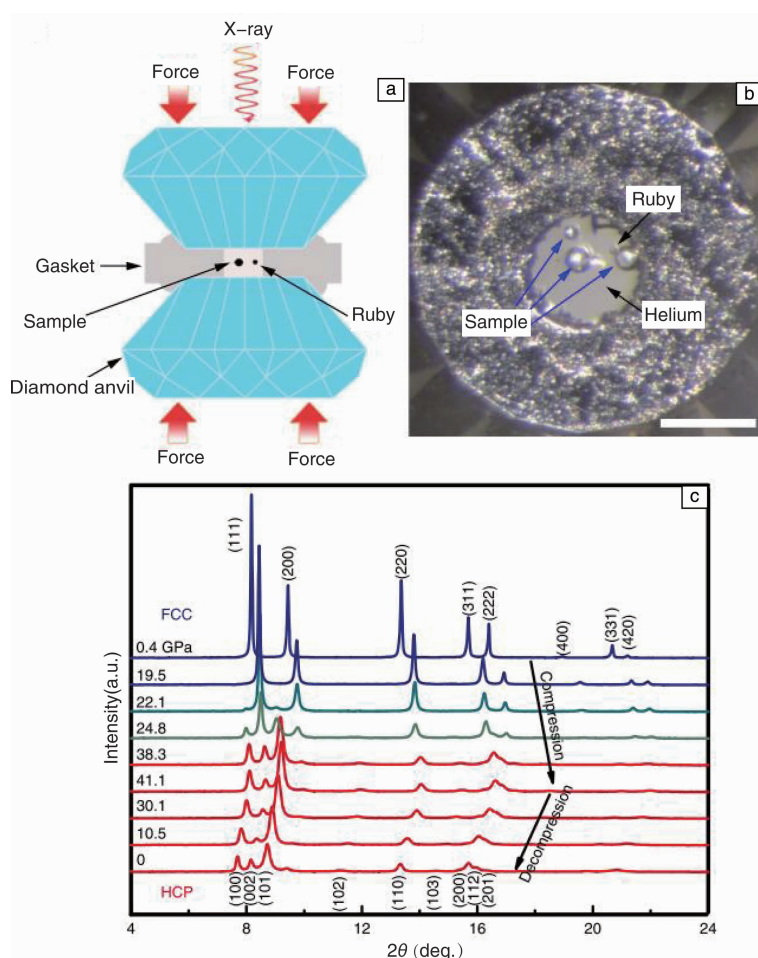


图 10 CoCrFeMnNi 高熵合金在室温下加压和减压过程中的原位高压 XRD 图谱: (a) 和 (b) 对微小样品产生原位高压的金刚石压砧的示意图; (c) 加压和减压过程中的 XRD 图谱, 初始相为 FCC 结构, 超过 22 GPa 后出现了 HCP 结构的新相^[39]

Fig. 10 Experimental set-up and the *in situ* high-pressure XRD patterns of the CoCrFeMnNi HEA in a DAC during compression and decompression at room temperature: (a) and (b) A schematic illustration of the DAC used to generate high-pressure on tiny samples for the *in situ* high-pressure experiment; (c) XRD patterns as a function of pressure obtained during compression and decompression, the initial phase is indexed to a fcc lattice, whereas the new phase synthesized above 22 GPa is well indexed to a hcp lattice^[39]

4 结 语

如同一个人的成长, 高熵合金已经历了它的幼儿时期, 正逐步进入它的青壮年时期, 有着蓬勃的发展力, 随着人们对高熵合金的逐步探索和研发, 高熵合金的理论基础和性能将会更加完善。从高熵合金的提出到现在, 高熵合金已历经十几年的岁月, 学者对高熵合金进行了从形成原因到结构的逐步探索, 现阶段认为当合金满足 $-15 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ kJ/mol}$, $0 < \delta < 5\%$ 时可形成固溶体合金, 在此基础上当 $\text{VEC} = 2.8 \pm 0.2$ 时, 合金为 HCP 结构^[28], 同时可结合 CALPHAD 相图模拟和第一性原理密度泛函理论(DFT)以及 AIMD 模拟对高熵合金相结构做出准确判断。随着认识的进一步深入, 制备了双相 HCP 结构的高熵合金^[36] 以及 HCP 有序结构的高熵合金固溶体^[35], 并且发现通过特殊的处理方式(如高压)可发生相转变形成

HCP 结构高熵合金^[38-42]。与此同时, 对 HCP 结构高熵合金的性能进行了逐步的探索, 研究发现 HCP 结构高熵合金具有较高的电催化活性^[29]、几乎无固溶强化效应^[27]、磁制冷能力较强等特点。对 HCP 结构高熵合金的形成以及性能的研究是未来的主要研究方向, 高熵合金如同一棵参天大树, 学者们从叶入手, 逐步了解到它的枝干, 但深埋地下的无尽根须仍激励大家去不断探索。

对于高熵合金的进一步探索研究, 可从下列几个方面开展: ① 现在报道的 HCP 结构高熵合金的数量较少, 可进一步制备 HCP 结构的高熵合金, 逐步完善形成 HCP 结构高熵合金的理论基础。② 可通过特殊的处理方式对高熵合金进行处理, 研究高熵合金是否会发生相转变而形成结构稳定的 HCP 高熵合金, 并对合金发生相转变的内在原因进行探索。③ 基于已报道的磁制冷材料, 可进一步研究对环境友好且磁性良好的 HCP 结构高熵合

金。④通过微量添加非 HCP 结构的元素制备 HCP 结构高熵合金,研究合金的固溶强化效应。⑤利用稀土元素制备 HCP 结构高熵合金,研究合金是否具有催化活性。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. *Advanced Engineering Materials* [J], 2004, 6(5): 299–303.
- [2] Gao M C, Zhang B, Guo S M, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 47: 3322–3332.
- [3] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(18): 181904–1–3.
- [4] Ma S G, Zhang Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012 (532): 480–486.
- [5] Liu S, Gao M C, Liaw P K, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015(619): 610–615.
- [6] Dong Y, Zhou K, Lu Y, et al. *Materials & Design*[J], 2014(57): 67–72.
- [7] Tong C J, Chen Y L, Yeh J W, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 36: 881–893.
- [8] Chen W, Fu Z, Fang S, et al. *Materials & Design*[J], 2013, 51: 854–860.
- [9] Zhu J M, Fu H M, Zhang H F, et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2010, 527: 6975–6979.
- [10] Zhang Y J, Zhang X Q, Wang X Y, et al. *The Rangeland Journal* [J], 2014, 36: 1–9.
- [11] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R, et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59: 6308–6317.
- [12] Hsu C Y, Sheu T S, Yeh J W, et al. *Wear*[J], 2010, 268: 653–659.
- [13] Hemphill M A, Yuan T, Wang G Y, et al. *Acta Materialia* [J], 2012, 60: 5723–5734.
- [14] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, et al. *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47: 4062–4074.
- [15] Lee C P, Chen Y Y, Hsu C Y, et al. *Thin Solid Films*[J], 2008, 517: 1301–1305.
- [16] Yeh J W. *Annales de Chimie Science des Matériaux*[J], 2006, 31: 633–648.
- [17] Yeh J W, Chang S Y, Hong Y D, et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2007, 103: 41–46.
- [18] Paul A. *Scripta Materialia*[J], 2017, 135: 153–157.
- [19] Kim K B, Warren P J, Cantor B. *Journal of Non-Crystalline Solids* [J], 2003, 317: 17–22.
- [20] Miracle D B. *Jom*[J], 2017, 69: 2130–2136.
- [21] Huang H, Wu Y, He J, et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29: 1701678–1–7.
- [22] Li Z, Pradeep K G, Deng Y, et al. *Nature*[J], 2016, 534: 227–230.
- [23] Shun T T, Hung C H, Lee C F. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2010, 493: 105–109.
- [24] Chen Y L, Tsai C W, Juan C C, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506: 210–215.
- [25] Gao M, Alman D. *Entropy*[J], 2013, 15: 4504–4519.
- [26] Paschoal J O A, Kleykamp H, Thummel F. *Z Metall*[J], 1983, 74: 652.
- [27] Zhao Y J, Qiao J W, Ma S G, et al. *Materials & Design*[J], 2016, 10–15.
- [28] Ye Y F, Wang Q, Lu J, et al. *Materials Today*[J], 2016, 19: 349–362.
- [29] Yusenko K V, Riva S, Carvalho P A, et al. *Scripta Materialia*[J], 2017, 138: 22–27.
- [30] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. *Progress in Materials Science*[J], 2014, 61: 页码正确.
- [31] Takeuchi A, Amiya K, Wada T, et al. *Jom*[J], 2014, 66: 1984–1992.
- [32] Feuerbacher M, Heidelmann M, Thomas C. *Materials Research Letters*[J], 2014, 3: 1–6.
- [33] Lužnik J, Koželj P, Vrtnik S, et al. *Physical Review B*[J], 2015, 92: 224201–1–14.
- [34] Takeuchi A, Amiya K, Wada T, et al. *Intermetallics* [J], 2016, 69: 103–109.
- [35] Rogal L, Bobrowski P, Körmann F, et al. *Scientific Reports* [J], 2017, 7: 1–14.
- [36] Yu P F, Zhang L J, Ning J L, et al. *Materials Letters*[J], 2017, 196: 137–140.
- [37] Yuan Y, Wu Y, Tong X, et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 125: 481–489.
- [38] Youssef K M, Zaddach A J, Niu C, et al. *Materials Research Letters* [J], 2014, 3: 95–99.
- [39] Zhang F, Wu Y, Lou H, et al. *Nature Communications* [J], 2017, 8: 15687–1–7.
- [40] Tracy C L, Park S, Rittman D R, et al. *Nature Communications* [J], 2017, 8: 15634–1–6.
- [41] Zhang F X, Zhao S, Jin K, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2017, 110: 011902–1–5.
- [42] Jongun M, Qi Y S, Elena T, et al. *Materials Letters* [J], 2017, 202: 86–88.

(编辑 惠 琼)