

高熵合金强韧化机制研究进展

马 军, 王建忠, 敖庆波, 李 焱, 吴 琛, 汤慧萍

(西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘 要: 高熵合金由于其独特的多主元元素组成, 具有很多超越传统合金的性能, 包括良好的低温强韧性和高温强度、结构稳定性等, 是未来合金研发的重要方向。总结了近 10 年来在高熵合金强韧化机制方面的研究进展, 列举了如位错强化、变形诱导孪晶(twin induced plasticity, TWIP)强化、变形诱导相变(transformation induced plasticity, TRIP)强化、细晶强化、沉淀强化、固溶强化等机制的典型应用范例, 分别评述了这些强韧化机制的潜力和局限, 如前 3 种机制单独应用时强韧化效果有限, 后 3 种机制提高韧性效果有限。最后探讨了高熵合金强韧化研究的未来重点方向, 即深入认识影响这些机制的起源, 例如层错能对 TWIP 和 TRIP 机制的影响; 并联合应用多种强韧化机制, 以达到优异的综合性能。

关键词: 高熵合金; 高熵效应; 强韧化机制; 位错; 变形

中图分类号: TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)05-0384-10

Progress in the Strengthening and Toughening Mechanisms of High Entropy Alloy

MA Jun, WANG Jianzhong, AO Qingbo, LI Ye, WU Chen, TANG Huiping

(State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: High entropy alloys are composed of multiple primary elements, they outperform many traditional alloys in the cryogenic toughness, high temperature strength and phase stability, and have been the focus of future development of alloys. This paper summarized the research progress on the strengthening and toughening mechanisms of high entropy alloys in recent 10 years. The typical applications of the strengthening and toughening mechanisms such as dislocation strengthening, twin induced plasticity(TWIP), transformation induced plasticity (TRIP), fine grain strengthening, precipitation strengthening, solid solution strengthening were reviewed. The potentials and limits of these strengthening and toughening mechanisms were analyzed, for example, the first 3 mechanisms only show limited strengthening and toughening effects when used alone, and the last 3 mechanisms show limited toughening effects. The future development directions of strengthening and toughening mechanisms for high entropy alloys were discussed, for example, deeply understanding the mechanisms source and combining multiple mechanisms to achieve best comprehensive properties.

Key words: high entropy alloy; high entropy effect; strengthening and toughening mechanism; dislocations; deformation

1 前 言

高熵合金(HEA)是指由多主元合金元素组成的合金, 不同于传统合金以一种元素为主体, 高熵合金含有 4 种或 4 种以上的主要组成元素, 每种元素的含量均在 5%~35% (原子数分数, 下文中合金成分均为原子数分数)^[1, 2]。这意味着高熵合金的成分组成都位于合金相图的中心部分,

而传统合金成分组成都位于相图的边角位置, 如图 1 所示^[3]。传统合金设计之所以规避这种多主成分组合是因为, 根据吉布斯相率, 多种合金元素之间会形成大量金属间化合物相, 使得微观结构分布不均匀, 破坏整体力学性能。然而事实表明, 很多高熵合金中并没有形成金属间化合物相, 其相组成为非常简单的 FCC、BCC 或 HCP 单相或双相固溶体组合, 因此其微观结构分布相对均匀, 组织和性能可控。

人们运用高熵合金的高熵特性来解释这种多主成分合金的单相或双相固溶体相特性, 高熵合金的混合熵主要由组成相的构型熵组成, 构型熵 ΔS_{conf} 可表示为式(1):

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k \ln w \quad (1)$$

式(1)中: k 为玻尔兹曼常数; w 为体系在玻尔兹曼分布

收稿日期: 2020-05-06 修回日期: 2020-07-07

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2020GY-289)

第一作者: 马 军, 男, 1980 年生, 高级工程师

通讯作者: 汤慧萍, 女, 1966 年生, 教授, 博士生导师,

Email: hptang@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202005003

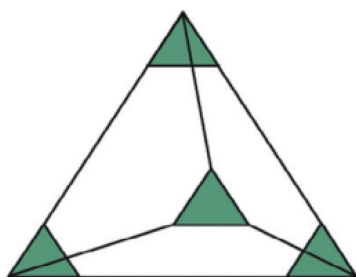


图1 四元合金相图的示意图, 绿色边角为传统合金的成分位置, 中心白色部分是高熵合金的成分位置^[3]

Fig.1 Phase diagram schematic of quaternary alloy systems, the compositions of the traditional alloys are near the corners (green), the compositions of the high entropy alloys are in the center (white)^[3]

下点阵中允许存在的元素微观分布状态数, 即混乱度。

根据吉布斯自由能公式, 某一相的吉布斯自由能越低, 则这一相越稳定, 其表达式为式(2):

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2)$$

式(2)中左边为吉布斯自由能, 右边第一项为混合焓, 第二项为温度和混合熵的乘积, 由于高熵合金中的固溶体相晶格被多种原子占据, 高度畸变, 因此构型熵远高于具有有序晶格结构和精确原子构成的金属间化合物的, 若两者的混合焓相近时, 固溶体相的吉布斯自由能远低于金属间化合物相的, 即固溶体相为稳定相^[1, 2]。此为高熵合金的高熵效应, 决定了高熵合金的基本相组成特点。一般定义高熵合金的构型熵 $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.5R$, R 为理想气体常量。此外高熵合金还有内部原子扩散缓慢的特点, 高熵合金点阵中远多于传统合金的元素种类造成原子扩散激活能较高。因此, 高熵合金中的原子扩散与相变过程都是比较缓慢的, 高熵合金的缓慢扩散效应造成合金中的相变倾向于通过马氏体相变形式, 即以短距离位移形式发生, 这使得高熵合金在温度变化或应力加载时易出现形状记忆效应或应变诱导相变效应。缓慢扩散效应也促进了高熵合金的高温稳定性。高熵合金的另一个特点是具有显著的晶格畸变效应, 高熵合金的多种主要元素随机占据晶格点阵, 由于各类元素的原子尺寸不一样, 晶格发生严重畸变, 如图2所示^[4], 引起的晶格摩擦力阻碍位错运动, 起到固溶强化效果。

高熵合金概念的提出为新型合金开发开辟了广阔的天地, 理论上元素周期表内有60种元素都可作为高熵合金主元, 在此基础上可以获得的高熵合金数量几乎是无限的, 对这些高熵合金种类进行探索, 有可能开发出具有迥异于现有低熵合金性能甚至颠覆性的高熵合金^[5]。目前一些具有鲜明特色的高熵合金种类已经被开发出来, 比如3d过渡金属族系高熵合金具有在低温下强度和塑性

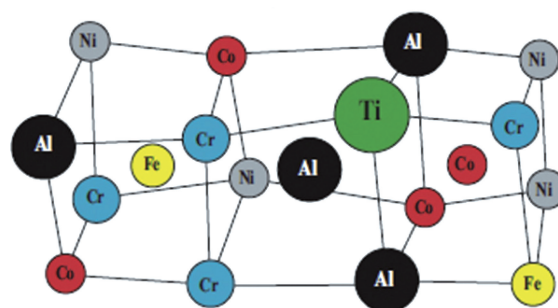


图2 BCC结构高熵合金晶体结构示意图: 具有不同原子半径的原子随机占据点阵位置引起的严重晶格畸变^[4]

Fig.2 Schematic illustration of BCC crystal structure with a seriously distorted lattice caused by many kinds of different-sized atoms randomly distributed in the crystal lattice with the same probability to occupy the lattice sites in multi-component solid solutions^[4]

同时提高的特殊优异性能, 而难熔金属高熵合金和高熵超合金在高温下比强度下降相对较少, 具有高于现有镍基高温合金的高温比强度。因此高熵合金作为结构-功能材料具有良好的发展前景, 这些优良性能的产生机制也引起了人们浓厚的兴趣。本文将对近10年来在高熵合金变形机制和强韧化方面的研究进展进行总结, 并展望未来的发展方向。

2 高熵合金的强韧化机制研究进展

按照相的结构类型, 高熵合金可以分为: FCC型、BCC型、HCP型等。由于以FeCoCrNiMn等原子比高熵合金(Cantor合金)为代表的FCC相3d过渡金属族高熵合金具有良好的塑性, 是进行增强改性的良好母体材料, 因此目前对其强韧化机制研究较多, 包括位错强化、应变诱导孪晶强化(TWIP)、应变诱导相变强化(TRIP)、细晶强化、沉淀强化等方法。BCC相难熔高熵合金在室温下塑性不如FCC相合金, 强化手段较少, 一般采用固溶强化作为主要增强手段。

2.1 位错强化和应变诱导孪晶强化机制

Gludovatz等^[6]研究了用轧制-再结晶工艺制备的具有FCC单一固溶体相的等原子比FeCoCrNiMn高熵合金(晶粒尺寸6 μm)的室温和低温拉伸性能, 发现其具有优异的损伤容限, 且随着温度降低, 强度和塑性都提高。如图3a所示, 77 K下拉伸屈服强度759 MPa, 断裂强度1280 MPa, 延伸率大于70%, 断裂韧性值超过200 MPa·m^{1/2}, 这个韧性水平可以与几种最好的低温钢, 比如一些奥氏体不锈钢和高镍钢相比。不同材料的断裂韧性-屈服强度Ashby图(图3b)表明, 虽然这种高熵合金的屈服强度不是最高的(因为其为单相合金), 但这种材料的韧性超过了所有纯金属和金属合金。

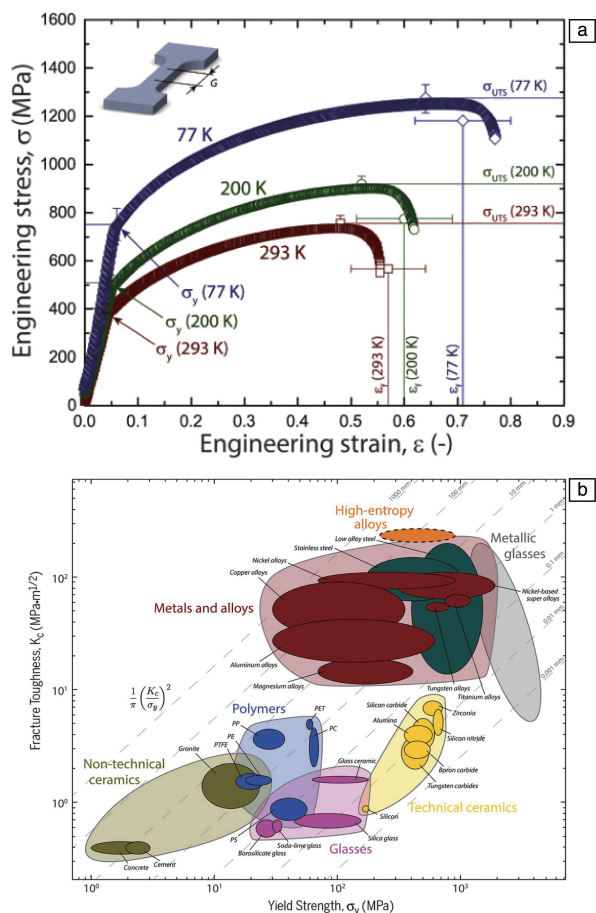


图 3 FeCoCrNiMn 高熵合金的拉伸应力-应变曲线 (a) 和断裂韧性-屈服强度 Ashby 图 (b) [6]

Fig. 3 Yield strength σ_y (and ultimate tensile strength, σ_{UTS}) and ductility (strain to failure, ϵ_f) all increase with decreasing temperature, the curves indicate typical tests at the individual temperatures, whereas the data points mean standard deviation of multiple tests (a); Ashby map showing fracture toughness as a function of yield strength for high-entropy alloys in relation to a wide range of material systems (b) [6]

一般认为这种材料在室温下以位错滑移为主要变形机制, 低温下除了位错滑移以外, 又增加了纳米变形孪晶作为附加的变形机制, 这种附加塑性变形机制是这种高熵合金低温下保持高应变强化率, 继而产生高拉伸塑性的关键原因。为了详细研究其室温变形机理, Zhang 等 [7] 采用 TEM 原位观察了 CrMnFeCoNi 合金在室温应变过程中距裂纹尖端几百纳米位置处的微观组织演化, 发现了在变形不同阶段有多重变形机制被驱动, 其共同促进了合金增韧。初始变形是由肖克莱 (Shockly) 不全位错的移动和相应生成的层错承载的, 虽然不全位错相对容易移动, 但不同平面上的不全位错的相互作用产生了堆垛平行管状体缺陷 (包含层错), 如图 4 所示。这种缺陷

很稳定, 不可移动, 能够阻碍其他位错的移动, 从而引起应变强化作用; 当施加应力增加时, 未分解的全位错开动, 但高熵合金显著的晶格摩擦力使得其移动极端困难。这些全位错的慢速移动产生了容纳着一系列非常靠近的堆积位错的平面滑移带。这些滑移带对附近不全位错移动阻碍强烈, 如图 5, 因此产生了突出的强化效果。以上两种机制最终导致了应变强化。在变形后期, 裂纹尖端产生了不同大小的孔洞, 这些孔洞之间以羽毛状纳米桥隔开, 当裂纹继续张开时, 跨越裂纹尖端部位的纳米桥也随之延长, 在桥上产生了剪切孪晶带, 以纳米孪晶形式变形, 如图 6。由于这些纳米桥承载了原本可以促进裂纹扩展的应力, 因此他们提供了潜在的阻止裂纹扩展的方法。

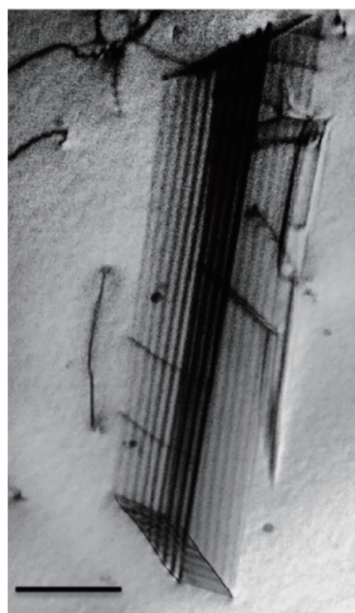


图 4 堆垛平行管状体缺陷 (各个面分别位于 3 套 $\{111\}$ 平面) 的 TEM 照片, 标尺长 200 nm [7]

Fig. 4 TEM image of the stacking-fault paralleled piped structure (with faces lying on three sets of $\{111\}$ planes; scale bar 200 nm) [7]

Ding 等 [8] 采用低温 TEM 原位观察这种纳米尺度缺陷的动态变形, 发现合金的低温变形机制包括孪晶变形、不全位错和全位错滑移、螺位错的高频高密交滑移以及位错-晶界相互作用引起的多重滑移在内的多种。这些缺陷都是被低温下提高的屈服应力激发形核的, 它们高度活跃, 并且强烈相互作用, 协同促进了合金的塑性变形和应变强化, 促成了合金的低温高强韧性。93 K 下, 拉伸时孪晶首先直接在晶界形核, 继而二次孪晶在先形核的孪晶和基体之间的界面形核。低温变形时合金中也有全位错在活动, 具体来说, 相邻的孪晶界虽然强力阻碍了碰上他们的位错滑移, 但在低温时为全位错提供了长

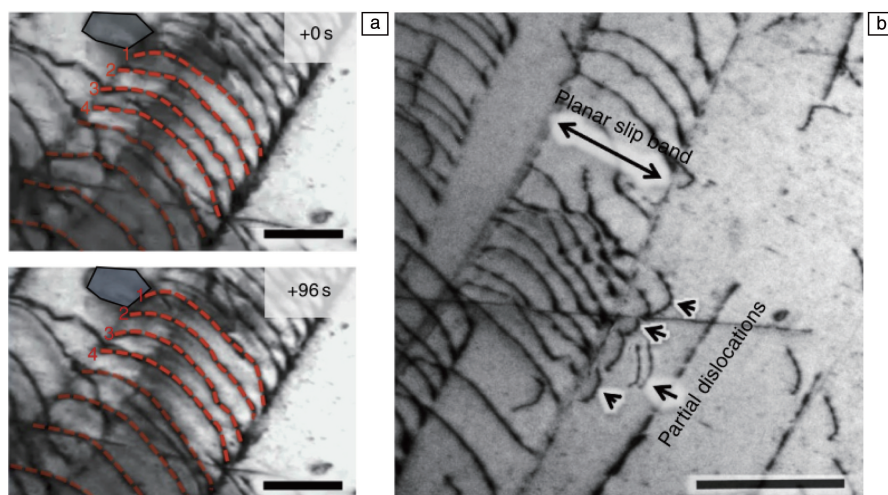


图5 原位 TEM (标尺 200 nm) 观察到的 $1/2\langle 110 \rangle$ 型未分解位错平面滑移过程, 可见其运动十分缓慢(a); TEM 明场像 (标尺 500 nm) 显示, 容纳着一系列堆积位错的平面滑移带阻止了旁边不全位错的运动(b)^[7]

Fig. 5 TEM images (scale bar 200 nm) represent the dynamic process of the planar slip of undissociated $1/2\langle 110 \rangle$ type dislocations (a), their motion was observed to be slow and quite difficult, in contrast to the easy motion of the $1/6\langle 112 \rangle$ type partials; A bright-field TEM image showing the blocking of partial dislocations by the localized band of planar slip (scale bar 500 nm)^[7]

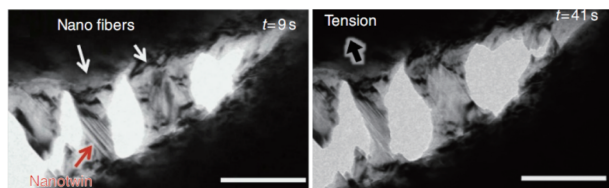


图6 裂纹尖端的纳米桥在拉伸应力下的拉长过程, 部分桥上有纳米孪晶, 显著促进了塑性(标尺 200 nm)^[7]

Fig. 6 TEM images captured from the *in situ* TEM movie showing the nanoscale tensile loading of nano 'fibres' that bridge the crack in the near-tip region (scale bar 200 nm), nanotwins formed in some of the fibres, enhancing their ductility and resulting in their significant elongation^[7]

而且通畅的滑移通道, 如图 7a。不同于单个孪生分位错, 这些移动的全位错虽然引起了塑性变形, 但不引起孪晶晶界移动, 因此孪晶界既阻止了碰到其的位错滑移, 又为

孪晶界上的位错提供了滑移通道。

CrMnFeCoNi 合金的初始低温塑性变形中存在大量的全螺位错的交滑移, 如图 7b, 这种交滑移促使位错在不同滑移面上的转移。最终高频高密度交滑移事件导致晶内位错微滑移均匀分布, 从而能够提高起始塑性变形阶段的应变强化。

由以上研究可见, FCC 固溶体相的等原子比 Fe-CoCrNiMn 高熵合金在室温条件下以全位错和不全位错的平面滑移为主要本征变形方式, 而在低温条件下高屈服应力又激活了孪晶和交滑移等多种本征变形方式, 进一步促进了应变强化, 提高了低温韧性。总体来说, 高熵合金中的复杂位错强化和变形孪晶强化同时提高了合金的强度和塑性, 特别是在低温时孪晶变形模式的开动使得某些 Cantor 合金体系的合金的低温强度达到 1.4 GPa, 延伸率达到 90%, 断裂韧性达到 $270 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 已经超

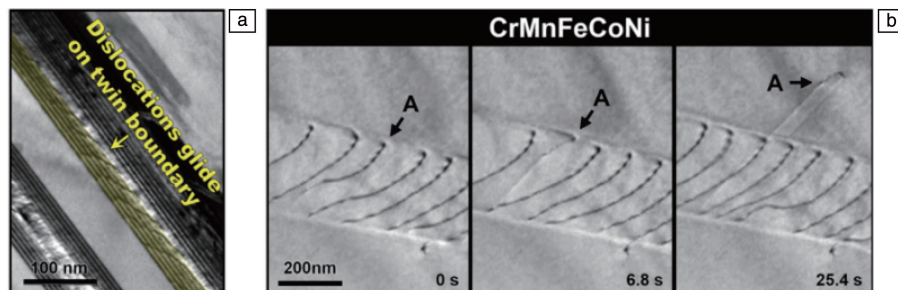


图7 在孪晶界之间移动的全位错(a); 位错 A 在第一滑移面上受阻时通过交滑移过程转向另一个滑移面(b)^[8]

Fig. 7 Screenshot from *in-situ* TEM video showing the motion of full dislocations (split into leading and trailing Shockley partials) on twin boundaries (a); Serial TEM images showing a cross-slip process: "Dislocation A" cross-slips onto a secondary slip plane when its motion becomes impeded in the primary slip plane (b)^[8]

越了现有的不锈钢等高强韧合金^[9]。但是在实际应用方面,这些合金成本较高,且工程化产品的强韧性还没有高到足以取代现有高强韧合金的程度。为了进一步提高 Cantor 体系高熵合金的强韧性,需要引进其他强化手段。

2.2 变形诱导相变强化

除了位错和变形孪晶强化方式以外,变形诱导相变 (TRIP) 强化也是提高高熵合金强韧性的有效手段。Chen 等^[10]用原位 TEM 观察了 $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$ 合金 (晶粒尺寸 6~10 μm) 的变形诱导 FCC-HCP 相变过程,这种双相高熵合金室温拉伸强度达到 1 GPa,拉伸塑性达到 60%,高于包括 Cantor 合金在内的许多单相高熵合金。其应变强化效应归因于三维层错网络的形成阻碍了位错移动,为 HCP 相的形成提供了优先位置。原位 TEM 观察发现,快速移动的不全位错主导了初期塑性变形,提供了起始塑性,不全位错频繁与层错作用,产生了位错结,阻碍了局部位错移动,引起了应变强化。继之,居于不全位错之间的层错通过 Lomer-Cottrell lock (由位错反应导致的位错,由于其位于非滑移面,因此不可移动,它的作用是稳定层错网络) 相连,最后发展成在 FCC 结构中被广泛观察到的层错网络,如图 8a 所示。当伯格斯矢量为 $1/6\langle 112 \rangle$ 的先导 Shockley 不全位错在 $\{111\}$ 平面滑移并被层错网络阻挡时 (如图 8b), 对应的局部点阵结构从 FCC 的 ABCABC 的堆垛次序转变为 HCP 结构的 ABAB 的堆垛次序。即在稳定的层错网络上 HCP 相形核长大,形成几纳米厚度的薄层,如图 8c 和 8d 所示,4 个纳米 HCP 薄层在 4 个层错的结点上形成。随着应变增加, FCC 相连续转变为较硬的 HCP 相,产生持续的应变强化,最终提高了强韧性。

除了 FCC-HCP 相变强化以外, Bae 等^[11]还研究了 $\text{Fe}_x(\text{CoNi})_{90-x}\text{Cr}_{10}$ 合金的变形诱导 FCC-BCC 相变强化。用热力学计算软件 Thermo-Calc 计算了 FCC、BCC 和 HCP 相随成分和温度的稳定性,根据吉布斯自由能差发现,随着 Co, Ni 含量降低, FCC 相在 298 K 下越不稳定,随着温度从高温降到室温, BCC 相比 FCC 和 HCP 相都稳定。因此用 Fe 部分取代了 Co 和 Ni,起到了控制低温相稳定性的作用,也提供了一种开发廉价高熵合金的方法。所开发的 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金在低温下屈服强度达 600 MPa,拉伸强度达 1510 MPa,延伸率达到 88%。 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金低温变形机理包含位错滑移和应变诱导相变。低温拉伸时, BCC 相首先在晶界形核,如图 9 所示,导致在塑性变形起始段产生了陡峭的应变强化。驱动晶界形核的动力是高过剩晶界能。接着,拉伸剪切带在晶内形成,导致 BCC 相跨越形核势垒,在剪

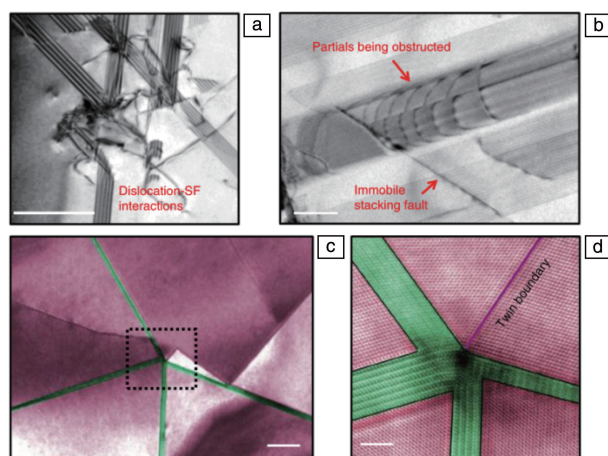


图 8 层错网络对位错的阻碍,标尺 500 nm (a); 被不可动层错阻碍的不全位错,其最终反转了滑移方向,标尺 200 nm (b); 4 个 HCP 薄板和 1 个孪晶的交叠 STEM 像,标尺 20 nm (c); 图 9c 中虚线框的放大 HAADF 像 (d)^[10]

Fig. 8 Bright-field TEM image (scale bar 500 nm) showing the blocking of dislocations by the 3D stacking-fault network (a); Partial dislocations being hindered by an immobile stacking fault, which eventually reversed the dislocation glide direction (scale bar 200 nm) (b); STEM image (scale bar 20 nm) of a conjunction with four HCP lamellae and one twin (c); Higher magnification HAADF image (scale bar 2 nm) corresponding to the region marked by the box in Fig. 9c (d)^[10]

切带的交叉部位形核并剧烈生长,如图 9 所示,从而继续产生强烈的应变强化。因此在很大的应变范围内,应变强化来源于在晶界和晶内剪切带次序产生的 TRIP 效果。

经过进一步调整上述高熵合金配方,通过 FCC → BCC 变形诱导相变强化机制将制备的 $\text{V}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{50}$ FCC + BCC 双相高熵合金在 77 K 下的拉伸强度提高到 2 GPa,但延伸率减少到 30% 左右^[12]。

以上研究表明,通过调整合金成分,例如减少 Co, Ni 的含量^[11],或减少 Mn 的含量^[13],从而降低 FCC 相的室温和低温稳定性,可以在高熵合金中引发变形诱导相变强化效应,产生极为可观的强化和塑化效果,使得拉伸强度和延伸率的极限分别达到 2 GPa 和 88%。

变形诱导相变强化机制可以与孪晶强化机制同时存在,共同促进高熵合金低温强韧性。对 FCC 相合金的研究表明,随着层错能 (SFE) 的减小,变形机理从仅有位错滑移 ($\text{SFE} > 40 \text{ MJ/m}^2$), 转变为位错滑移加变形孪晶 ($18 \text{ MJ/m}^2 < \text{SFE} < 40 \text{ MJ/m}^2$), 进一步转变为位错滑移加变形诱导马氏体相变 ($\text{SFE} < 20 \text{ MJ/m}^2$), 因此在层错能处于 $18 \sim 20 \text{ MJ/m}^2$ 时,有可能同时出现 TRIP 和 TWIP 效应^[14]。而最近对 FeCoMnCrNi 合金的 TEM 观察和计算表明,当温

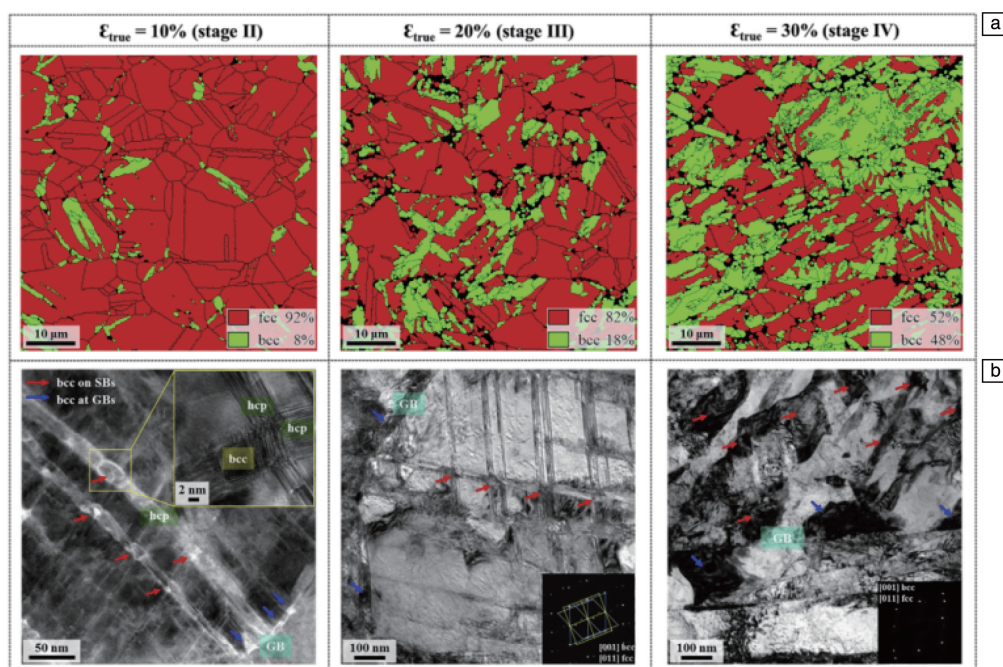


图9 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cr}_{10}$ 合金在 77 K 变形时随着拉伸应变增加的微观结构演变: (a) EBSD 照片显示变形诱导相变; (b) 对每个应变水平下在晶界 (蓝色箭头) 和晶内剪切带交叉位置 (红色箭头) 形核的 BCC 相的 TEM 分析, 在真应变 20% 时的衍射斑点被标定为 $[011]_{\text{fcc}}$, BCC 衍射斑位置被绘制进入图中^[11]

Fig. 9 Microstructure evolution during 77 K-deformation of the $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cr}_{10}$ alloy with respect to an increase in tensile strains: (a) EBSD maps showing the deformation-induced phase transformation; (b) TEM analysis under each strain level showing the formation of BCC phase at GBs (blue arrow) and at intersecting zone of SBs in FCC grains (red arrow). Inset in Fig. 11b of 10% true strain is high-resolution TEM (HRTEM) image, showing the formation of deformation-induced BCC phase at the intersecting zone of SBs. The diffraction pattern at true strain of 20% is indexed as $[011]_{\text{fcc}}$; the position of BCC diffraction spots for a Kurdjumov-Sachs orientation relationship are drawn into the image. GB: grain boundary, SB: shear band^[11]

度从 293 降到 77 K 时, SFE 从 25 降到 8 MJ/m^2 , 而在这种合金的低温拉伸实验中已经观察到了变形孪晶的出现^[8]。因此在低温且层错能远低于 20 MJ/m^2 时也有可能同时出现 TWIP 或 TRIP 效应。He 等^[15] 开发了一种非等原子比无 Ni 低 Co 高熵合金, 其成分为 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, Ni 的减少有效降低了合金层错能, 通过 ab initio 计算表明, 此合金层错能随着温度降低从 $14 \sim 22 \text{ MJ/m}^2$ (293 K) 降到 $1 \sim 8 \text{ MJ/m}^2$ (173 K) 再到 $-9 \sim -2 \text{ MJ/m}^2$ (77 K), 有效促进了低温时马氏体相变 (FCC \rightarrow HCP) 和孪晶的形核。TEM 和 EBSD 观察表明, 在 173 和 77 K 的拉伸试样断裂区附近同时有变形孪晶和 HCP 马氏体相, 前者同时存在于 FCC 相和 HCP 相中。表明, 对于 Cantor 高熵合金, 低温下层错能降到 $-9 \sim 8 \text{ MJ/m}^2$ 的较低水平时, 变形诱导相变也有可能同时与变形孪晶同时存在。孪晶强化和变形诱导相变强化使得 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 合金的拉伸加工硬化率在塑性应变初始降低后进入一个上升阶段, 从而有效避免了塑性几何失稳, 即颈缩的过早出现, 最终提高了断裂强度和塑性。该研究还计算了孪晶和相变的激活应力,

发现孪晶激活应力显著小于相变激活应力, 而且都随着温度的降低而降低, 而由于热激活能的降低, 合金的屈服应力是随着温度的降低而提高的, 如表 1 所示。这导致在 293 K 时只观察到了孪晶变形在一定的塑性应变下被激活, 而由于激活相变需要的塑性应力太高, 在室温变形中没有发现 HCP 相产生。与此相反, 在 77 K 时, 由于屈服应力的提高和孪晶、相变激活应力的降低, 在较小的应变下就观察到了孪晶, 继而观察到了变形诱导 HCP 相。从以上观察可以看出, 为了最大程度地发挥变形诱导相变与孪晶的联合强化效应, 应该精细匹配两者的激活应力和合金的屈服应力, 使得变形诱导相变与常规的位错强化、孪晶机制产生接力效果。理想的状态是: 在位错变形和增殖达到饱和时, 启动孪晶强化, 继而当孪晶萌生达到饱和时, 启动相变强化, 从而在变形过程中始终保持较高且稳定的加工硬化率, 保证合金具有较长的稳定塑性变形阶段, 最终同时提高强度和塑性。因此, 为了发挥 TWIP 和 TRIP 的联合强化作用, 既需要控制合金层错能, 又需要控制孪晶激活应力和相变激活应

力。除了采用调整 Co, Ni, Mn 等主元含量方法控制变形孪晶和相变出现时机以外, 添加 C 等间隙原子也可以控制变形孪晶的产生。Li 等开发的 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金在室温拉伸变形过程中, 变形孪晶仅仅出现在变形后期变形诱导相变产生的 HCP 相中, 不在 FCC 母相中产生^[13], 而在上述合金中添加少量 C 元素后, 合金的层错能被调控为 18 MJ/m^2 , 在其室温拉伸变形中, 变形孪晶在变形早期的母体 FCC 相中就被发现, 继而也出现了变形诱导 FCC-HCP 相变^[16]。除了调整成分以外, 调控微观组织也可以控制 TWIP 和 TRIP 的产生。Su 等^[14]通过对 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 合金进行不完全再结晶热处理, 获得了大晶粒 ($10 \sim 35 \mu\text{m}$)-中尺寸晶粒 ($1 \sim 4 \mu\text{m}$)-亚微米超细晶粒混合的组织, 其在拉伸应变较小时, TWIP 和 TRIP 先在中尺寸晶粒中启动, 提高了此时的加工硬化率, 而当应变增加到一定程度时, TWIP 和 TRIP 又在亚微米晶粒中启动, 继续稳定加工硬化率, 从而同时提高了强度和延伸率。

表 1 不同温度下 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 合金的屈服应力、孪晶激活应力、相变激活应力

Table 1 The yield stress, twin activation stress and transformation activation stress for $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ alloy at different temperature

Temperature /K	Yield stress /MPa	Twin activation stress/MPa	Transformation activation stress /MPa
293	~270	428~496	628~633
173	~400	318~377	620~624
77	~481	232~292	614~619

2.3 固溶强化机制

高熵合金的多种主元成分导致不同元素之间有强烈的原子错配和模量错配, 为其固溶体主相提供了良好的固溶强化效果, 固溶强化在 BCC 相的难熔高熵合金的室温和高温强化中具有典型的应用。最早开发的 NbMo-TaWV 难熔高熵合金是 BCC 固溶体单相, 1600°C 下屈服强度达 477 MPa , 其强化机理是剧烈的晶格畸变引起的固溶强化效应和迟滞扩散效应, 但其室温脆性较大, 断裂应变仅 2% ^[17]。为了改善这一缺陷, Senkov 等^[18, 19]设计了单一 BCC 相 HfNbTaTiZr 高熵合金, 其室温断裂应变大于 50% , 但其在 1200°C 屈服强度只有 92 MPa 。为了提高其高温强度, Wang 等^[20]将熔点高的 W, Mo 元素加入 HfNbTaTiZr 合金中以提高软化温度, 铸态经冷却速度 160 K/s 快冷获得的组织结构为 2 种不同的无序 BCC 结构固溶相, 通过 W, Mo 原子的加入引起的额外固溶强化和不同 BCC 相之间的相界强化显著提高了合

金室温和高温压缩强度, 同时保持了良好的塑性。添加 W, Mo 元素的 HfNbTaTiZr 高熵合金在 1200°C 屈服强度达到 700 MPa , 断裂应变达到 35% , 相较母相合金其综合力学性能更好。

最近, Lei 等^[21]将 O 元素作为间隙固溶原子掺杂进 BCC 相 TiZrHfNb 高熵合金中, 将母体合金的室温拉伸强度提高了 48% , 延伸率提高了 95% , 如图 10 所示, 掺杂 O 元素的 TiZrHfNb 合金的加工硬化率远高于母合金和掺杂 N 元素合金的加工硬化率, 这导致了掺 O 高熵合金较高的强塑性。TiZrHfNb 高熵合金中本征存在富 Ti, Zr 局部短程化学有序 BCC 点阵结构, 掺杂 O 原子选择性固溶进入这些局部化学有序点阵的间隙中, 形成了含氧有序复杂结构(OOCs), OOCs 对位错的作用介于间隙原子强化和纳米沉淀颗粒强化之间。塑性变形起始阶段, 平面滑移仍然主导, 但一旦位错遇到这种严重畸变的间隙原子富集的 OOCs 时, 强烈的钉扎效应促进了交滑移, 导致大量位错增殖。当达到更高的位错密度和更高的应力水平时, 位错也开始越过这些 OOCs, 又一次促进平面滑移直到遇到其他 OOCs。次序发生的钉扎、切断和交滑移之间的相互作用引起这些位错亚结构的均匀化, 这一方面避免了在平面位错阵列中观察到的局部应力峰, 另一方面通过双交滑移和 Frank-Read 源的形成促进了高位错增殖率。这些特征导致了高应变强化, 如图 10 所示。继而, 越来越多的位错被 OOCs 钉扎, 并且随着应变增加, 双极性位错墙出现, 进一步促进了加工硬化, 延迟了颈

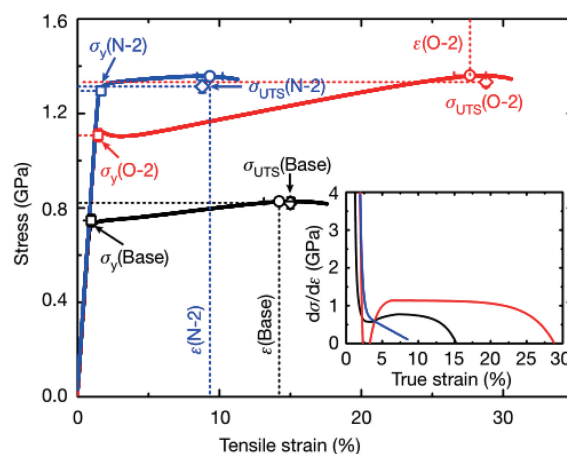


图 10 富氧 TiZrHfNb 高熵合金 (O-2) 和母体 TiZrHfNb 高熵合金 (Base) 的真应力-应变曲线, 插图为对应的加工硬化率-真应变曲线^[21]

Fig. 10 Room-temperature tensile stress-strain curves for the as-cast TiZrHfNb (denoted as base alloy) and $(\text{TiZrHfNb})_{98}\text{O}_2$ (denoted as O-2), the inset shows the corresponding strain-hardening response ($d\sigma/d\varepsilon$) versus strain, a higher work-hardening rate is observed for the O-2 HEA compared with the base TiZrHfNb^[21]

缩出现, 最终导致更高的延性。图 11 为上述塑性变形机制的示意图。在母合金中没有观察到如此复杂的位错动

态过程和结构, 只有传统的平面位错滑移主导, 因此其强度和塑性较低。

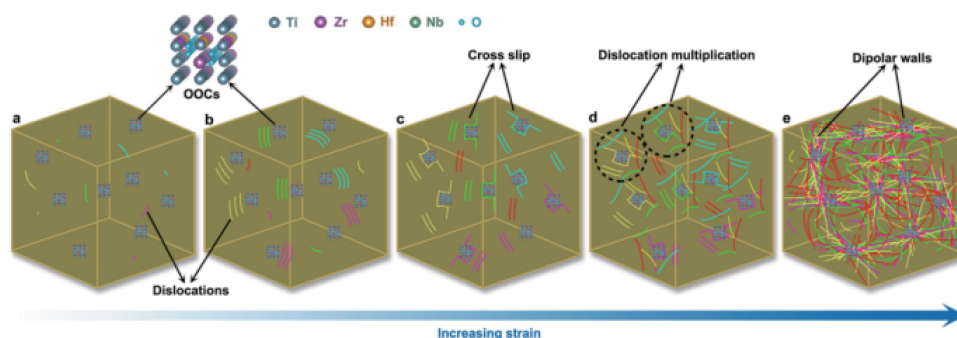


图 11 富氧 TiZrHfNb 高熵合金的塑性变形机制示意图^[21]

Fig. 11 Schematic diagram illustrating the plastic deformation mechanisms in the oxygen-rich alloy variant O-2 HEA^[21]

Chen 等^[22]将 0.05% 的 C 元素加入 CoCrFeMnNi 高熵合金, 通过填隙原子强化同时提高了合金的室温拉伸强度和延伸率, 但随着含 C 量进一步提高, 形成了碳化物颗粒, 导致强度提高, 塑性下降。在含 C 0.05% 的合金拉伸样中发现了变形孪晶, 但随着含 C 量进一步提高, 变形孪晶消失。

总体而言, 在 HfNbTaTiZr 系难熔高熵合金中加入 Mo, W 等替位元素可以有效提高室温和高温强度, 但却带来塑性的下降, 因此其添加量要审慎。诸如 O, C, N 之类的填隙元素也可以有效提高强度, 添加量合适时还有可能同时提高塑性, 其强化机制值得深入研究, 特别是对高温强度的影响。

2.4 细晶强化机制

采用冷变形+热处理的方法可以获得晶粒尺寸在 500 nm 到 20 μm 的细晶 CoCrFeMnNi 合金, 其强度较粗晶状态显著提升, 同时保持良好的塑性。采用室温高压扭转 (HPT) 等强烈塑性变形法可以进一步将晶粒尺寸降至 500 nm 到 10 nm 之间, 其强度进一步提高, 但塑性显著下降。表 2 总结了一些晶粒尺寸下的力学性能^[6, 23, 24, 25]。

Sun 等^[23]采用冷轧再结晶的方法制备了超细晶 (650 nm) CoCrFeMnNi 合金, 其在 77 K 下屈服和断裂强度分别达到 1.24 和 1.46 GPa, 延伸率为 41%, 如图 12 所示。与粗晶合金相比, 晶粒尺寸减小后, 强度提高, 而延伸率下降。其变形机制与微米级晶粒尺寸的 CoCrFeMnNi 合金低温变形模式类似, 当变形温度降到 77 K 时, 超细晶 CoCrFeMnNi 合金主导变形模式从位错滑移转变为多种模式, 包括位错、层错和孪晶变形。

总体来说, 细晶强化在提高强度的同时难以兼顾塑性, 很少作为单一的强化手段来使用, 但晶粒尺寸会影响很多其他强化机制的效果, 例如晶粒尺寸的降低会导

表 2 CoCrFeMnNi 合金不同晶粒尺寸下的室温力学性能

Table 2 Room temperature mechanical property of CoCrFeMnNi alloy with different grain size

Hot mechanical process	Grain size / μm	Yield strength / MPa	Ultimate tensile strength / MPa	Elongation / %
Hot forge (1200 $^{\circ}\text{C}$ /1 h)	105	225	557	60
Cold forge (900 $^{\circ}\text{C}$ /1 h)	17	265	600	48
Cold forge, Cross rolling (60%, 800 $^{\circ}\text{C}$ /1 h)	6	410	763	57
Hot forge, Cold forge (675 $^{\circ}\text{C}$ /0.5 h)	650	798	887	26
High pressure torsion (HPT)	0.01	1400	1740	4

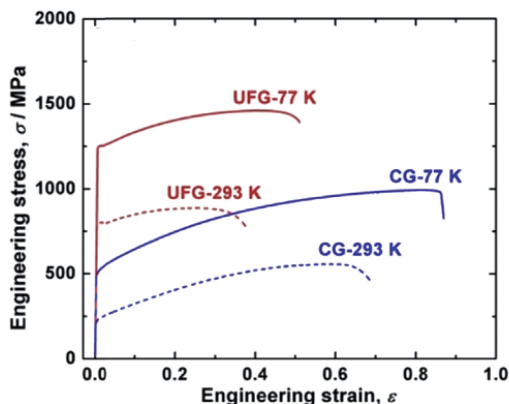


图 12 粗晶 (CG, 晶粒尺寸 105 μm) 和细晶 (UFG, 晶粒尺寸 650 nm) CoCrFeMnNi 高熵合金的 293 和 77 K 下拉伸应力应变曲线^[23]

Fig. 12 Tensile engineering stress-strain curves of the CG (grain size of 105 mm) and UFG (grain size of 650 nm) CoCrFeMnNi HEA at 77 and 293 K^[23]

致孪晶激活应力的提高,推迟变形孪晶的产生。因此应用其他强化机制时也需要控制晶粒尺寸。

2.5 沉淀强化机制

Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni 体系高熵合金具有和镍基超合金类似的相组成,其基体为畸变 FCC 结构的 γ 相,其中分布有有序 (Ni, Al) $L1_2$ 结构共格沉淀 γ' 相,如图 13 所示,因此也被称为高熵超合金 (HESA)。HESA 的高温强度主要由 γ' 沉淀相维持,随着温度上升, γ' 沉淀相的强度也随之上升,在 800 °C 达到峰值。因此,当 γ' 沉淀相的体积分数达到一定值时,高熵超合金的高温强度也随着温度上升而提高^[26]。 γ' 沉淀相也能促进蠕变强度的提高,当 $Al_{10.2}Co_{16.9}Cr_{7.4}Fe_{8.9}Ni_{47.9}Ti_{5.8}Mo_{0.9}Nb_{1.2}W_{0.4}Cu_{0.4}$ 高熵超合金中的 γ' 沉淀相的体积分数和粒子尺寸分别为 69% 和 290 nm 时,合金在 982 °C、159 MPa 的拉伸应力下蠕变寿命为 114 h,与第一代镍基合金相当^[27]。这种沉淀相对室温和低温强度也有很大促进效果。室温下富 Mo 沉淀强化的 FeCrNiCr 高熵合金屈服强度达到 800 MPa,延伸率达到 20%^[28, 29]。采用连贯 $Ni_3(Al, Ti) L1_2$ 型 γ' 相沉淀强化的 FeCoNiCr 高熵合金的室温拉伸屈服强度可达到 1 GPa,同时延伸率保持在 20%^[30]。Tong 等^[31]采用冷轧+再结晶+时效的方法制备了 FeCoNiCrTi_{0.2} 沉淀强化型 FCC 相高熵合金。经过 800 °C/1 h 的时效处理, γ' 相 Ti-Ni 金属间化合物圆形纳米颗粒在晶内形成。随着温度

从 293 降到 77 K, FeCoNiCrTi_{0.2} 合金的屈服强度和抗拉强度分别从 700 MPa、1.24 GPa 增长到 860 MPa、1.58 GPa,延伸率从 36% 提高到 46%。图 14 是固溶强化的中/高熵合金和沉淀强化的 FeCoNiCrTi_{0.2} 高熵合金在 77 K 下的拉伸屈服强度和抗拉强度对比图。可见沉淀强化使得母合金的屈服强度和抗拉强度分别提高了 80% 和 35%,而延伸率仅减少 10%。这种沉淀强化的高熵合金的屈服强度和抗拉强度比图中最强的 FeCrNi-CrMn 高熵合金分别高 30% 和 20%。

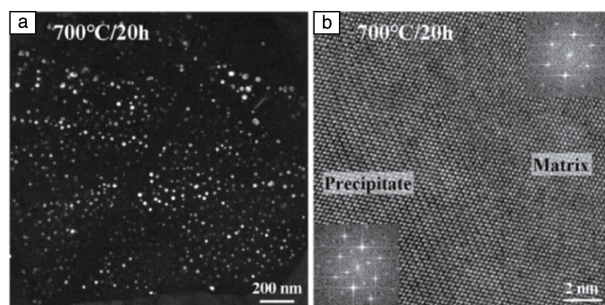


图 13 Al_{0.2}CrFeCoNi₂Cu_{0.2} 高熵超合金的 TEM 照片: 经 700 °C、20 h 时效处理后,基体的 FCC 结构的 γ 相分布有有序 $L1_2$ 结构共格沉淀 γ' 相^[26]

Fig. 13 TEM image of the high entropy super alloy Al_{0.2}CrFeCoNi₂-Cu_{0.2} containing γ and γ' phase after aging^[26]

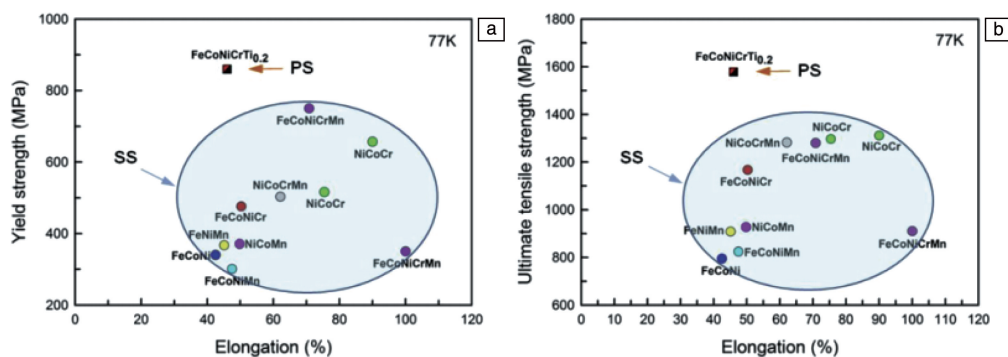


图 14 沉淀强化的 FeCoNiCrTi_{0.2} 高熵合金 (PS) 和其他固溶强化的中/高熵合金 (SS) 的拉伸性能对比: (a) 拉伸屈服强度; (b) 抗拉强度^[31]

Fig. 14 Tensile properties of the aged FeCoNiCrTi_{0.2} precipitation strengthened (PS) HEA at 77 K compared with solid-solution (SS) MEAs/HEAs^[31]

沉淀强化提高高熵合金强度的效果非常显著,但通常需要牺牲一定的塑性,在提高室温和低温强塑性方面需要审慎使用。但对高熵超合金的高温强度和稳定性发挥着不可替代的作用,未来需要参考对镍基超合金中沉淀相的研究结论进一步优化高熵超合金中的沉淀相的体积分数和颗粒尺寸,以提高高温性能。

3 结 语

新型高熵合金的开发将成为未来 10 年内冶金科学领域的研究热点。高熵合金在强韧化性能上有巨大的优化潜力,也是最受关注的研究内容,目前包括位错强化、变形诱导孪晶 (twin induced plasticity, TWIP) 强化、变形

诱导相变 (transformation induced plasticity, TRIP) 强化、固溶强化、细晶强化、沉淀强化在内的一系列强化机制已经在提高其强韧性方面起到了明显的作用。为了进一步提高高熵合金的强韧性, 需要对多种强化机制进行设计, 控制其在变形过程中的产生次序、相互作用, 使其产生联合强化作用。例如, 高熵合金变形过程中的变形孪晶形核和马氏体相变形核受合金层错能影响很大, 随着层错能的降低, FCC 相合金的变形机制由位错滑移主导次第演变为位错滑移+变形孪晶、位错滑移+马氏体相变等多种机制联合主导。恰当控制层错能和孪晶、相变激活应力以及晶粒尺寸分布等参数, 可使不同强化机制在变形过程中产生“接力”效果, 在较大应变范围内保持稳定的加工硬化率, 推迟塑性失稳的发生, 从而提高合金强韧性。高熵超合金中的 γ' 相沉淀粒子是制约高温强度的关键因素, 需要提高其体积含量, 优化其粒子尺寸, 以进一步提高高温强度和蠕变强度。一些间隙元素 (C, O, H 等) 显示出了同时提高高熵合金强度和塑性的良好效果, 其机理值得深入研究。而为了取得突破性效果, 联合应用上述多种强韧化机制, 将是最可行的办法。

参考文献 References

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(5): 299–303.
- [2] CANTOR B, CHANG I T, KNIGHT P, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2004, 375–377(7): 213–218.
- [3] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z. *et al.* Progress in Materials Science [J], 2014, 61(11): 1–93.
- [4] ZHANG Y, CHEN G L, GAN C L. Journal of ASTM International [J], 2010, 7(5): 102527.
- [5] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. Nature[J], 2019, 8(4): 515–534.
- [6] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D. Science [J], 2014, 345(9): 1153–1158.
- [7] ZHANG Z J, MAO M M, WANG J W, *et al.* Nature Communications [J], 2015, 12: 1–6.
- [8] DING Q Q, FU X Q, CHEN D K, *et al.* Materials Today[J], 2019, 25(5): 21–27.
- [9] GLUDOVATZ B, ANTON H, KELI V S T, *et al.* Nature Communications[J], 2016, 7: 10602.
- [10] CHEN S J, OH H S, GLUDOVATZ B, *et al.* Nature Communications [J], 2020, 11: 826.
- [11] KIM D G, JO Y H, YANG J H, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 161 (9): 388–399.
- [12] KIM D G, JO Y H, YANG J H. Scripta Materialia[J], 2019, 171 (6): 67–72.
- [13] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, *et al.* Nature[J], 2016, 534(6): 227.
- [14] SU J, RAABE D, LI Z M. Acta Materialia [J], 2019, 163 (2): 40–54.
- [15] HE Z F, JIA N, MA D, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2019, 759(5): 437–447.
- [16] LI Z, TASAN C C, SPRINGER H, *et al.* Scientific Reports [J], 2017, 7(2): 40704.
- [17] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, *et al.* Intermetallics [J], 2011, 19(5): 698–706.
- [18] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, *et al.* Journal of Alloy and Compounds[J], 2011, 509(5): 6043–6048.
- [19] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, *et al.* Journal of Material Science[J], 2012, 47(9): 4062–4074.
- [20] WANG M, MA Z L, XU Z Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 803(6): 778–785.
- [21] LEI Z F, LIU X J, WU Y, *et al.* Nature[J], 2018, 563(11): 546–552.
- [22] CHEN J, YAO Z H, WANG X B, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2018, 210(8): 136–145.
- [23] SUN S J, TIAN Y Z, AN X H, *et al.* Materials Today Nano [J], 2018, 4(12): 46–53.
- [24] LAPLANCHE G, KOSTKA A, HORST O M, *et al.* Acta Materialia [J], 2016, 118(7): 152–163.
- [25] SHAHMIR H, HE J Y, LU Z P, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 676(8): 294–303.
- [26] CHEN J, ZHOU X Y, WANG W L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 760(5): 15–30.
- [27] TSAO T K, YEH A C, KUO C M, *et al.* Science Reports[J], 2017, 7(10): 12658.
- [28] LIU W H, LU Z P, HE J Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 116 (9): 332–342.
- [29] SHUN T T, CHANG L Y, SHIU M H. Materials Characterization[J], 2012, 70(8): 63–67.
- [30] HE J Y, WANG H, HUANG H L, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 102(1): 187–196.
- [31] TONG Y, CHEN D, HAN B, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 165 (11): 228–240.

(编辑 惠 琼)