

引用格式: 郭嘉鸣, 倪冰雨, 焦增宝. 纳米析出强化高熵合金的研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(1): 31-39.
GUO J M, NI B Y, JIAO Z B. Research Progress on Nanoprecipitation-Strengthened High-Entropy Alloys[J]. Materials China, 2025, 44(1): 31-39.

特约专栏

纳米析出强化高熵合金的研究进展

郭嘉鸣^{1,2}, 倪冰雨^{1,2}, 焦增宝^{1,2}

(1. 香港理工大学机械工程学系, 香港 999077)
(2. 香港理工大学深圳研究院, 广东 深圳 518057)

摘要: 纳米析出强化是提高高熵合金强度的重要方法, 理解纳米析出相的形成机理及其对高熵合金力学性能的影响机制, 对设计和开发高性能高熵合金具有重要意义。系统综述了纳米析出强化高熵合金的研究进展和未来展望, 重点讨论了共格析出、非共格析出和复合析出等不同析出形式对高熵合金力学行为和强化机制的影响。共格析出相凭借其基体良好的晶格匹配性和应力传递能力, 在显著强化合金的同时保持了良好的塑性; 非共格析出相可显著增强合金的加工硬化能力, 但需要合理调控其形貌、尺寸和分布, 并充分利用高熵合金基体优异的塑性和应变硬化能力, 也可以实现强韧性的良好匹配; 多种纳米相的复合析出可有效发挥不同析出相的集成优势, 为高熵合金的性能优化提供了新思路。需要指出, 尽管纳米析出强化高熵合金极具应用前景, 但在热稳定性、高温性能和工业化生产成本等方面仍面临挑战, 需要进一步深入研究。对纳米析出强化高熵合金的研究现状和关键问题进行了系统归纳, 可为今后设计高性能高熵合金提供重要指导依据。

关键词: 高熵合金; 析出强化; 析出组织; 复合析出; 力学性能

中图分类号: TG139; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)01-0031-09

Research Progress on Nanoprecipitation-Strengthened High-Entropy Alloys

GUO Jiaming^{1,2}, NI Bingyu^{1,2}, JIAO Zengbao^{1,2}

(1. Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)
(2. The Hong Kong Polytechnic University Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Precipitation strengthening is considered as an effective approach to enhance the strength of high-entropy alloys (HEAs), and understanding of the precipitation mechanisms and the relationship between precipitate microstructure and mechanical properties is crucial for the development of high-performance HEAs. This article provides a comprehensive review of the research progress and future perspectives on nanoprecipitation-strengthened HEAs, with an emphasis on the influence of various types of precipitation, including coherent precipitation, incoherent precipitation, and co-precipitation, on the mechanical behavior and strengthening mechanisms of HEAs. Coherent precipitates can significantly strengthen the alloys while maintaining good ductility, benefiting from their excellent lattice matching and stress transfer with the matrix. Incoherent precipitates can provide high work hardening, but it is important to reasonably tailor their morphology, size, and distribution, and to fully utilize the excellent ductility and strain hardening capability of the matrix, in order to achieve a good strength-ductility balance in HEAs. Furthermore, the co-precipitation method can take the advantages of various types of precipitates, which opens new opportunities for optimizing mechanical properties of HEAs. Despite the great promise, nanoprecipitation-strengthened HEAs still

face challenges in terms of thermal stability, elevated-temperature performance, and cost, which require further research efforts in the future. This review presents the recent advancement and key issues of nanoprecipitation-strengthened HEAs, which can provide useful guidelines for the development of advanced HEAs for technological applications.

Key words: high-entropy alloys; precipitation strengthening; precipitate microstructure; co-precipitation; mechanical properties

收稿日期: 2024-10-12 修回日期: 2024-11-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52171162); 香港研究资助局资助项目(15227121)

第一作者: 郭嘉鸣, 男, 1996 年生, 博士研究生

通讯作者: 焦增宝, 男, 1983 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: zb.jiao@polyu.edu.hk

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202410004

1 前言

先进结构材料的不断创新对高新技术的发展和现代产业的升级至关重要,其中高强韧金属材料对国民经济发展和国防建设起关键的支撑和推动作用。传统合金受限于使用一种或两种主要基础元素,其合金设计正在接近其性能优化的极限。高熵合金(HEAs)突破了传统合金以一种或两种元素为主的设计理念,极大扩展了材料设计的成分空间,揭开了从相图中心出发的广阔未知领域的神秘面纱^[1-6]。传统经验认为,高浓度的合金化元素会导致硬脆金属间化合物的形成,从而使材料变脆。令人惊讶的是,在如此复杂的合金体系中,如 FCC、BCC 或 HCP 等具有简单晶体结构的单相固溶体却能够形成并稳定存在^[6-8]。许多高熵合金在机械加载过程中激活了新的变形机制,如纳米孪晶和局部相变,因此在低温下表现出优异的强韧性和延展性^[9-12]。然而,它们在室温以及高温下的强韧性还不能满足工程应用的实际需求^[13]。为了进一步改善高熵合金的强韧性,研究者尝试了多种强化方法,如固溶强化^[14-16]、应变硬化^[5]、细晶强化^[17]及析出强化^[18-20]。

其中,纳米析出强化是一种广泛应用于室温和高温结构材料的强化方法,其原理是在基体中析出纳米尺寸的第二相^[21-23]。这些第二相在阻碍材料内部位错运动方面起着至关重要的作用,这种阻碍作用主要通过基体与析出相之间的晶格尺寸差异、模量差异以及界面特征等因素来实现。通过控制合金成分和热处理工艺,研究者在高熵合金中引入了各种类型的第二相析出物,以实现有效的强化效果^[24]。纳米析出强化的效果在很大程度上取决于析出相的微观组织,包括其类型、尺寸、体积分数和分布等因素^[25-27]。通过优化析出相的微观组织,可以最大限度地发挥纳米析出相的强化作用。根据纳米析出相与基体之间的界面结构特征,高熵合金中的析出相可大致分为两类:① 共格纳米析出相,如 FCC 高熵合金中的 $L1_2$ 析出相和 BCC 高熵合金中的 B2 析出相;② 非共格纳米析出相,如 σ 相、 μ 相、 η 相、Laves 相和 Heusler 相等。不同类型析出相的本征特性及其与基体共格关系影响着它们与位错的交互作用方式,进而影响合金的力学性能。尺寸细小的共格纳米析出相一般可被位错切过,它们在起到阻碍位错运动的同时保持一定的位错可移动性^[28];而尺寸粗大的非共格纳米析出相通常难以被位错切过,位错一般通过奥罗万绕过机制与之交互作用,在提供强化和加工硬化的同时可能会引起应力集中^[25]。因此,对高熵合金中纳米析出相的类型、界面特征及其与基体的共格关系进行系统研究和分析,对于理

解其强韧化机理具有重要意义。

本文系统梳理了近年来纳米析出强化高熵合金的多种发展方向,总结了共格析出、非共格析出以及复合析出强化高熵合金在相组成、析出行为以及力学性能等方面的最新研究进展,并对析出强化机制和变形机理进行了系统总结和展望。这些研究成果有助于进一步理解析出相在高熵合金中的作用,也为未来设计具有优异综合性能的新型纳米析出强化高熵合金提供有价值的指导。

2 共格析出强化

共格析出相是指析出相与基体之间存在完全共格关系,即两相之间的晶格常数非常接近,晶体结构相似,界面能较低。这种特殊的共格关系赋予了析出相比较低的析出能垒和较高的热力学稳定性,使析出相能够长时间稳定存在于基体中,从而在室温和高温均能发挥强化作用。共格析出相通常以纳米尺度弥散分布于基体之中,其尺寸细小、数目密度高,可以有效阻碍位错的运动,从而显著提高材料的强度,并且保持甚至提升材料的延展性和韧性。这得益于共格析出相与基体之间良好的界面匹配和应力传递,在一定程度上降低了析出相作为裂纹源的风险。因此,共格析出强化可以帮助高熵合金获得高强度与高塑性的良好匹配^[29-32]。

在由 3d 过渡金属组成的 CoCrFeNi 基高熵合金中添加 Al 或 Ti 元素可以引发相分离,由于 Al/Ti 与过渡金属之间的复杂交互作用,导致微观组织多样化,从而提高合金的力学性能。这主要归因于金属间化合物相的共格析出,例如 FCC 基体中析出 $L1_2$ -Ni₃Al 共格纳米相, BCC 基体中析出 B2-NiAl 和 $L2_1$ -Ni₂AlTi 共格纳米相。图 1 展示了高熵合金中典型共格析出相的微观组织。He 等^[33]在 FeCoNiCr 合金中添加原子数分数为 2% 的 Al 和 4% 的 Ti,在 FCC 基体中形成了共格 $L1_2$ -Ni₃(Al, Ti) 纳米析出相。这种纳米析出组织(图 1a)具有显著的强化效应:纳米尺度的 $L1_2$ 析出相弥散分布在 FCC 基体中,在滑移面上形成强大的阻碍,有效抵抗位错运动,从而获得高强度;同时, $L1_2$ 相的纳米级尺寸和共格特征,避免了严重的应力集中,保证了合金良好的塑性。另一方面,在 BCC 结构的 3d 高熵合金中也存在类似的共格析出行为,如图 1b 所示,在 BCC 合金中,纳米尺寸的立方形态 B2-NiAl 形成相均匀分布在 BCC 基体中,并与 BCC 基体保持共格关系,形成规则的 BCC/B2 共格组织^[34]。

值得注意的是,共格析出相对高熵合金性能的影响十分显著。为了最大限度地发挥其强化作用,需要对析出相的类型、形状、大小、体积分数和分布进行精细调控,通常需要通过合金成分设计、热处理工艺优化等手

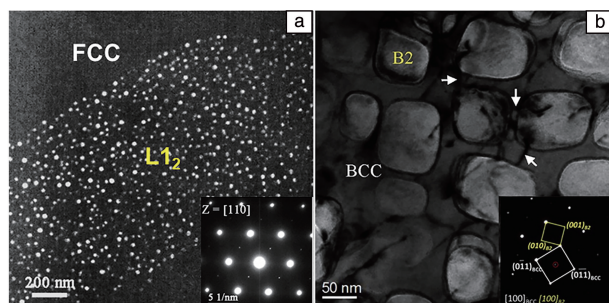


图 1 高熵合金中的共格析出相的微观组织：(a) $L1_2$ 纳米析出相^[33]，(b) B2 纳米析出相^[34]

Fig. 1 Microstructures of coherent precipitates in HEAs: (a) $L1_2$ nanoprecipitates^[33], (b) B2 nanoprecipitates^[34]

段来实现。Yang 等^[35]设计了一种新型的高熵合金，成分为 $(\text{FeCoNi})_{86}\text{Al}_7\text{Ti}_7$ (原子数分数)，该合金引入了高密度的多组元纳米析出相，实现了高强度和大塑性的优异结合。微观组织表征发现，该合金的 FCC 基体中形成高密度的球形 $L1_2$ 纳米析出相，这些 $L1_2$ 析出相的尺寸约为 30~50 nm，体积分数约 50%~55%，并且与 FCC 基体保持良好的共格关系。通过对 $L1_2$ 相的原子占位分析发现，其组成可以表示为 $(\text{Ni, Fe, Co})_3(\text{Al, Ti, Fe})$ 。在这种成分复杂的 $L1_2$ 相中，Ti 元素替代部分 Al 元素在缓解 $L1_2$ 纳米相的脆化方面起着至关重要的作用，提高了析出相的本征塑性。此外，较高的 Ti 和 Al 原子比提高了 $L1_2$ 纳米相的反相畴界面能，并通过促进位错间的交滑移来提高材料的加工硬化能力，这种位错模式有利于微带的激活，从而产生更大的均匀延伸率。另外， $L1_2$ 纳米相和基体之间具有非常低的晶格错配度，使得这些共格 $L1_2$ 纳米相能够在纳米尺度上保持稳定，而不会发生显著粗化，有效地减少了变形过程中的应力集中，抑制了微裂纹的萌生。

如图 2a 所示，该 $L1_2$ 纳米析出相强化的高熵合金在室温下表现出超常的强塑性匹配^[36]，屈服强度超过 1000 MPa，抗拉强度达到了 1500 MPa，均匀延伸率高达 50%，这种强度水平是单相 FCC 基高熵合金的 3~5 倍^[37]，同时还保持了优异的加工硬化能力。这种优异的力学性能与其独特的变形机制密切相关(图 2b)。在塑性变形的初始阶段(10%应变)，变形机制以位错平面滑移为主；随着变形的进一步增加(20%应变)，高密度的位错墙和位错交滑移导致短程有效应力硬化和长程背应力硬化显著增加；在塑性变形后期(38%应变)，由于变形诱导微带的形成提高了材料的塑性变形稳定性。在此塑性变形过程中，共格 $L1_2$ 纳米析出相发挥了重要作用。首先，Ti 元素替代部分 Al 元素，提高了析出相的本征塑性和韧性，有效地降低了因位错与析出相交互作用而形成的裂纹，提高了合金的塑性变形能力。其次，该多组

元析出相具有较高的反相畴界面能，增强了位错与析出相的交互作用，进而促进位错的交滑移，这为微带的启动提供了有利条件。由此可见，共格 $L1_2$ 纳米析出相的多组元特性及其优异的本征力学性能是其发挥强韧化作用的关键。

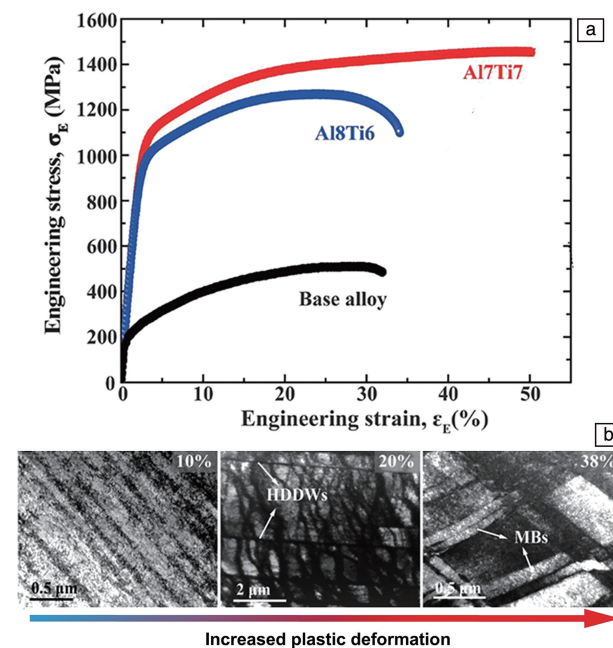


图 2 $(\text{FeCoNi})_{86}\text{Al}_7\text{Ti}_7$ 高熵合金的力学性能和微观变形组织^[36]：(a) 工程应力-应变曲线，(b) 微观变形组织的动态演变

Fig. 2 Mechanical properties and deformation microstructure of the $(\text{FeCoNi})_{86}\text{Al}_7\text{Ti}_7$ alloy^[36]: (a) engineering stress-strain curves, (b) dynamic evolution of the deformation substructures

除了球形纳米颗粒外， $L1_2$ 纳米相还能够以层状或杆状结构析出。Fan 等^[38]通过向 CoCrFeNiAlTi 多元合金中引入纳米尺度的 FCC/ $L1_2$ 共格片层组织，开发出一种具有超高强度和优异塑性的新型高性能合金。该合金的室温屈服强度高达 2000 MPa，同时具有 16% 的均匀延伸率(图 3a)。微观组织表征发现，合金中的 $L1_2$ 片层厚度约为 30 nm，并与 FCC 基体保持共格关系(图 3b)， $L1_2$ 片层与 FCC 基体的界面晶格错配度仅为 0.13%。理论计算表明，超高的强度主要源于纳米片层界面和超细晶的贡献，二者分别提供了 1000 和 800 MPa 的强化。Wang 等^[39]通过 85% 冷轧和 600 °C 时效在 FCC 基体中也获得了高密度的片层状 $L1_2$ 纳米析出相，体积分数约 50%~55%，使该合金获得 1437 MPa 的屈服强度。同时， $L1_2$ 纳米析出相与 FCC 基体之间的界面呈共格关系，有助于塑性变形的传递和协调，促使该合金在超高强度下仍能展现出 22% 的优异均匀延伸率。综合上述研究可以看出，对 $L1_2$ 纳米析出相微观组织的调控对合金力学性能的提升具有重要意义。高密度、纳米尺度的共格片层不仅能够

提供超高的强化效果,而且有助于维持材料优异的塑性变形能力。此外,基体相的相变调控(如 TRIP 效应)可以作为一种额外手段,进一步优化材料的综合力学性能。

对于以 3d 过渡金属为基体的高熵合金,除了常见的 FCC/L1₂ 共格结构外,也存在 BCC/B2 共格结构。随着 Al 含量的增加,FeCoNiCrAl_x 型高熵合金的基体从 FCC 相转变为 BCC 相,同时析出相也从 L1₂-Ni₃Al 转变为 B2-NiAl^[40-42]。实验研究发现,在 BCC 基高熵合金中经

常出现 BCC 和 B2/L2₁ 的交织状微观组织,且对 Al/Ti 含量非常敏感^[43]。为了调控 BCC 基高熵合金中 B2/L2₁ 析出相的微观组织,研究人员针对 Al 和过渡金属含量的优化方面开展了大量工作^[26, 42, 44]。然而,与 FCC/L1₂ 体系不同,BCC/B2 双相高熵合金通常表现出超高的压缩强度和一定的压缩变形能力,但在室温拉伸试验中却经常出现脆性断裂^[26, 43],一般认为高度有序的 B2 相和高 Al 含量的 BCC 基体是导致这种脆性的主要原因。

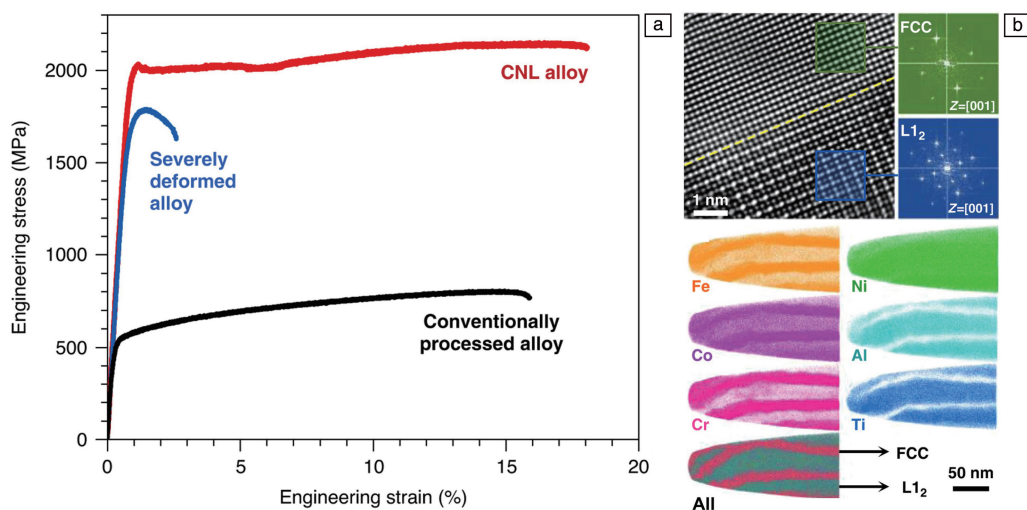


图 3 共格纳米片层强化高熵合金的力学性能和微观组织^[38]: (a) 工程应力-应变曲线, (b) FCC/L1₂ 纳米片层的共格界面和元素配分

Fig. 3 Mechanical properties and microstructure of the coherent nanolamellar alloy^[38]: (a) engineering stress-strain curves, (b) the interfacial coherency and the elemental partitioning of the FCC/L1₂ nano-lamellae

近年来,共格析出强化的设计思路也被应用于 BCC 基难熔高熵合金(RHEAs)中^[45-47]。例如,Jin 等^[48]开发了一种含有 BCC/B2 共格结构的 ZrNbTaAlTi 难熔高熵合金。经 600 °C 时效 24 h 后,在 B2 基体中形成了均匀分布的、尺寸约 10 nm 的方形 B2 纳米析出相,BCC 与 B2 相之间为共格结构,其界面的晶格错配度为 0.76%。随时效温度升高至 700~800 °C,B2 相逐渐转变为 Zr₅Al₃ 相,并在 800 °C 时完全消失。另外,研究发现 BCC/B2 共格微观组织具有优异的热稳定性,经 600 °C 长时间时效 200 h 后,B2 析出相仍保持立方形貌,粗化速率很慢,尺寸约为 20 nm。该共格微观组织赋予该合金优异的室温和高温强度(室温屈服强度为 1193 MPa,600 °C 时为 1060 MPa,800 °C 时为 460 MPa,1000 °C 时为 106 MPa),其共格 BCC/B2 界面结构和高密度纳米析出相是获得优异室温和高温力学性能的关键。因此,在难熔高熵合金中引入 B2 相,并通过优化热处理工艺获得 BCC/B2 共格微观组织,可以显著提高材料的室温和高温力学性能。共格 BCC/B2 界面能够促进位错的连续传递,高密度纳米析出相形成均匀分散的位错运动阻碍,提高材料的强

化效果。同时,BCC/B2 微观组织具有优异的热稳定性,析出相粗化速率慢,从而保证材料在高温下仍具有优异的力学性能。

综上所述,共格析出强化是提升高熵合金综合力学性能的重要途径。通过合金成分设计和工艺优化,可以在 FCC 基和 BCC 基高熵合金中引入各种类型的共格析出相,形成独特的共格纳米组织。这些纳米尺度、均匀分布的共格析出相能够有效阻碍位错运动,显著提高合金强度,同时凭借其与基体良好的界面匹配性和应力传递能力,避免了析出相作为裂纹源的风险,使合金保持优异的塑性变形能力。对共格析出相的微观组织调控是获得优异力学性能的关键,高密度、纳米尺度的共格析出相,无论是球形颗粒还是片层结构,都能够提供有效的强化作用。共格析出强化的设计理念也被拓展到了难熔高熵合金中,其 BCC/B2 共格微观组织不仅能够在室温下获得超高强度,在高温下也展现出优异的力学性能和热稳定性。因此,共格析出强化是高熵合金领域的一个重要研究方向,为开发新一代高性能结构材料提供了新思路。

3 非共格析出强化

非共格析出相, 如 σ 、 μ 、 η 、Laves 和 Heusler 等相能够有效阻碍位错的运动, 也是金属材料的有效强化相^[49-51]。然而, 一些非共格析出相具有本征脆性, 在提高材料强度的同时会降低材料塑性。因此, 在高性能结构材料的合金设计中, 控制“脆性”金属间化合物的形成是一个重要的设计理念。以镍基高温合金为例, σ 和 μ 等相的本征脆性会显著降低合金的高温性能, 因此需要通过成分优化来避免它们的形成。与传统合金不同, 以 3d 过渡金属为基体的 FCC 高熵合金展现出优异的塑韧性, 如 FCC-CoCrFeNi 高熵合金的延伸率可达 60%^[52], 这为非共格析出强化提供了良好的基体。在这种高韧性基体中引入非共格金属间化合物析出相, 可充分利用高熵合金基体容纳非共格析出相的能力, 通过优化非共格析出相的尺寸、分布和体积分数等微观组织, 有望在保证高熵合金良好塑性的同时, 显著提高其强度水平, 这也为开发兼具超高强度和优异韧性的新一代高性能结构材料提供了新思路。

Liu 等^[53] 在 FeCoNiCr 高熵合金中添加 Mo 元素, 开发了一种非共格析出相强化的新型高强韧高熵合金。如图 4a 所示, 合金在凝固过程中会形成富 Mo 的非共格 σ 析出相。经过 850 °C 时效 1 h 后, 从 FCC 过饱和固溶体基体中会析出大量细小、弥散分布的非共格 σ 和 μ 析出相(图 4b)。纳米压痕测试表明, 这些非共格析出相的硬度高达 15 GPa。拉伸测试结果显示, 这些非共格析出相强化高熵合金的抗拉强度高达 1.2 GPa, 同时仍保有 19% 的延伸率, 展现出优异的强塑性匹配。进一步的显微组织分析发现, σ 和 μ 析出相虽然是硬质金属间化合物, 但在高韧性 FCC 基体中弥散分布时, 并不会严重恶化材料的延展性。在拉伸变形过程中, σ 和 μ 析出相附近会萌生微裂纹, 但 FCC 基体的高韧性可以阻止裂纹的快速扩展, 因此不会导致材料的脆性断裂。这主要得益于 FCC 高熵合金基体的优异塑性变形能力和加工硬化能力。通过对合金基体的分析发现, 其加工硬化指数高达 0.75, 在变形过程中, 基体会发生明显的孪晶变形。进一步研究发现, 这种高加工硬化能力源自 FCC 高熵合金基体的低层错能, 有利于位错分解和形变孪晶形成, 同时高密度的位错缠结也为材料提供了额外的强化贡献。因此, 得益于 FCC 高熵合金基体优异的韧性和加工硬化能力, 非共格纳米相的析出也可以显著强化材料而不引起明显的脆化。

Feng 等^[54] 设计了一种利用多组元非共格 B2 析出相强化的 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金, 并分析了 B2 析出相对合金疲劳性能的影响和强韧化机理。拉伸试验表明, 该

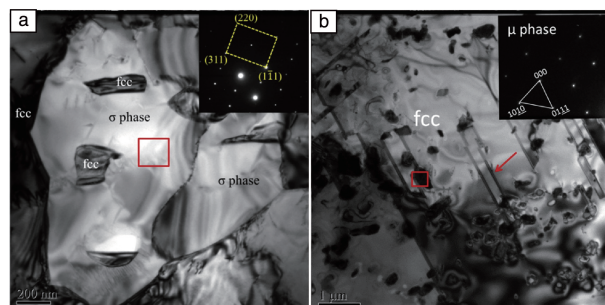


图4 FeCoNiCrMo_{0.3} 合金在不同热处理条件下的 TEM 照片和 SEAD 图谱^[53]: (a) 铸态, (b) 60%轧制并在 850 °C 下退火

Fig. 4 TEM images and SEAD patterns of the as-cast (a) and 60%-rolled and annealed at 850 °C (b) for FeCoNiCrMo_{0.3}^[53]

合金具有优异的综合力学性能, 抗拉强度达 973 MPa, 总延伸率达到 40%。低周疲劳测试结果显示, 该合金在塑性应变为 0.03% 时, 疲劳寿命比传统合金高 4 倍以上。微观组织表征发现, 合金中非共格 B2 析出相在尺寸上分为 3 种形态: FCC 晶粒内弥散分布的细小块状和针状 B2 析出相, 以及沿晶界分布的片状 B2 析出相。透射电镜观察发现, B2 析出相能够发生显著的塑性变形, 并伴随着向马氏体的相变。模拟研究证实该多组元 B2 析出相比传统二元 NiAl 相具有更低的反相畴界面能和更强的局部晶格畸变, 使该合金具备优异的塑性变形能力。在疲劳变形过程中, 非共格 B2 相的“韧性-相变”特征使其能够有效协调 FCC 基体与 B2 析出相之间的协同变形, 缓解界面应力集中, 抑制微裂纹的萌生, 从而显著提高合金的疲劳裂纹萌生阻力。在高应变疲劳时, B2 析出相向马氏体的相变、FCC 基体中的变形孪晶和位错滑移等多重塑性变形机制协同作用, 既贡献了强化作用, 还抵消了由于界面微裂纹形成导致的软化, 使循环应力响应保持稳定。

上述工作显示, 通过优化高熵合金成分和热处理工艺, 并充分利用非共格析出相的强化作用和高熵合金基体的优异塑性和加工硬化能力, 也可以获得理想的强韧化效果, 这为开发高强韧、高疲劳寿命新型结构材料提供了新思路。而另一方面, 研究者也尝试在难熔高熵合金中引入非共格析出相, 包括 Laves 和 HCP 相^[55-58]。例如, Senkov 等^[57] 开发了一种 Laves 析出相强化的 BCC 难熔高熵合金。压缩测试表明, 该合金具有优异的高温强度, 在 800 °C 时屈服强度高达 983 MPa, 但其室温塑性较差, 在 20 °C 时的压缩应变仅为 5% 左右。微观组织分析表明, Laves 相的脆性断裂是导致合金室温延展性较低的主要原因, 然而在高温下, Laves 相能够阻碍位错运动, 增加基体的变形抗力, 从而提高该难熔高熵合金的高温屈服强度和蠕变抗力。因此, 如何平衡非共格析出相对难熔高熵合金综合力学性能的作用, 是该领域需要重点

解决的科学问题。

综上,非共格析出相强化也为高熵合金力学性能的调控提供了解决方案,但其作用效果与基体性质密切相关。析出相在基体中的形貌、尺寸和分布是决定强韧化效果的关键因素,弥散分布的细小非共格相更有利于发挥强化作用,而粗大的片状或网状析出相则易引发脆性断裂。因此,需要通过成分设计和工艺优化,精准调控非共格析出相的析出行为,使其在提高合金强度的同时保证材料优异的塑韧性。

4 复合析出强化

近年来,研究者尝试使用复合析出的思路来进一步优化高熵合金的力学性能。复合析出强化的优势在于同时引入多种具有不同性质的析出相,如共格与非共格析出相的组合,或者构建具有不同尺度的分级析出组织,利用它们的协同作用来提升合金的综合力学性能^[59-61]。

Guo 等^[59]通过调控 Ni-Co-Fe-Cr-Al-Nb 高熵合金体系中 Al 和 Nb 的含量比例以及时效处理工艺,同时获得了纳米级 $L1_2$ 共格析出相和 Laves 非共格析出相的复合析出组织。该复合析出强化合金的屈服强度超过 1400 MPa,抗拉强度高达 1800 MPa,且均匀延伸率达到 18%,实现了优异的强韧性匹配。微观组织分析表明,均匀分布的纳米 $L1_2$ 共格析出相的体积分数高达 27%,平均半径约 5 nm,而非共格的 Laves 相则主要析出于晶界处。位错切过 $L1_2$ 纳米析出相产生的有序强化是材料强化的主要来源,而 Laves 相通过位错绕过机制提供额外强化效果。因此, $L1_2$ 和 Laves 相的复合析出强化效应,以及固溶强化和晶界强化作用,使该合金的屈服强度提升至 1400 MPa 以上。变形微观组织分析显示,该合金中共格和非共格析出相有不同的位错作用机制。图 5a 中的高分辨 TEM 照片显示共格 $L1_2$ 析出相可以被位错切割,从而促进位错在 FCC/ $L1_2$ 基体中的长程滑移,使材料变形均匀。相比之下,图 5b 中的非共格 Laves 相作为硬质第二相,可以有效地阻碍位错运动,在其界面处形成大量的位错堆积,提高了合金在塑性变形早期的加工硬化能力,但同时也引起一定的应力集中。综合来看,共格 $L1_2$ 和非共格 Laves 相的复合析出强化机制在提升合金强度的同时,仍能保证足够的塑性变形和加工硬化能力,从而实现合金的高强韧化。这项工作系统研究了 FCC 基高熵合金中“共格+非共格”的复合析出行为及其对合金力学性能的影响。结果表明,合理利用 $L1_2$ 和 Laves 相在尺寸、形貌和分布特征上的差异,并契合二者在强化效应和塑性影响方面的互补作用,可在高强度水平下保持优异的塑韧性。

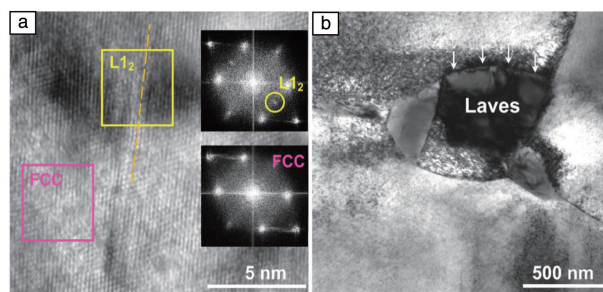


图 5 复合析出强化高熵合金的微观变形组织^[59]: (a) 共格 $L1_2$ 析出相被位错切过, (b) 位错在非共格 Laves 析出相界面的塞积

Fig. 5 Deformation microstructures of the dual precipitation strengthened HEA^[59]: (a) the shearing of $L1_2$ precipitates by dislocations, (b) the interaction of dislocations with Laves phase

Li 等^[62]系统研究了 $(\text{CoCrFeNi})_{87}\text{Al}_7\text{Ti}_6$ (原子数分数) 的 FCC/ $L2_1$ 共晶高熵合金 (EHEAs) 在时效过程中的纳米析出行为、微观组织演变及力学性能。结果表明,时效处理促进 FCC 相中析出共格 $L1_2$ 纳米相, $L2_1$ 中析出共格 BCC 纳米相,形成了一种独特的 FCC/ $L1_2$ + $L2_1$ /BCC 复合析出分级结构,显著增强了材料强度,同时保持了良好的塑性。微观组织表征和热力学分析揭示, FCC 和 $L2_1$ 相中的纳米析出都不是传统的一步形核,而是经历了初始的调幅分解和随后的结构转变两个阶段(图 6)。对 FCC 基体相而言,时效初期首先发生调幅分解,导致富 Ni/Al/Ti 的 FCC 结构纳米团簇形成;随着时效的进行,这些纳米团簇中 Ni/Al/Ti 含量进一步升高,当其原子比接近 $L1_2$ 化学计量比时,发生 FCC 到 $L1_2$ 的有序化转变,形成 $L1_2$ 结构的纳米析出相并均匀分布于 FCC 基体中。类似地, $L2_1$ 相内部也首先发生调幅分解,形成富 Cr/Fe 的 $L2_1$ 结构纳米团簇;随着 Cr/Fe 含量的进一步升高,这些 $L2_1$ 结构的纳米团簇逐渐转变为无序的 BCC 纳米析出相。这种 FCC/ $L1_2$ + $L2_1$ /BCC 分级复合析出结构对共晶高熵合金的力学性能有显著影响,与固溶态合金相比,时效后的屈服强度提高了 86%,伸长率并未出现明显下降,这种 FCC/ $L1_2$ + $L2_1$ /BCC 复合析出分级结构为开发新一代高强韧共晶高熵合金提供了新思路。

Li 等^[63]提出了一种新颖的分步可控共格纳米析出策略,在钨基难熔高熵合金中实现了复合析出强化。通过精心设计热处理工艺,研究者在 BCC 和 FCC 双相基体中引入了两种形貌和结构不同的纳米析出相: δ 片层相和 γ'' 颗粒相。力学性能测试表明,该合金的抗拉强度高达 2150 MPa,且均匀延伸率达到 15% 以上,展现出优异的强韧化效果。更重要的是,在 800 °C 高温下,该合金的

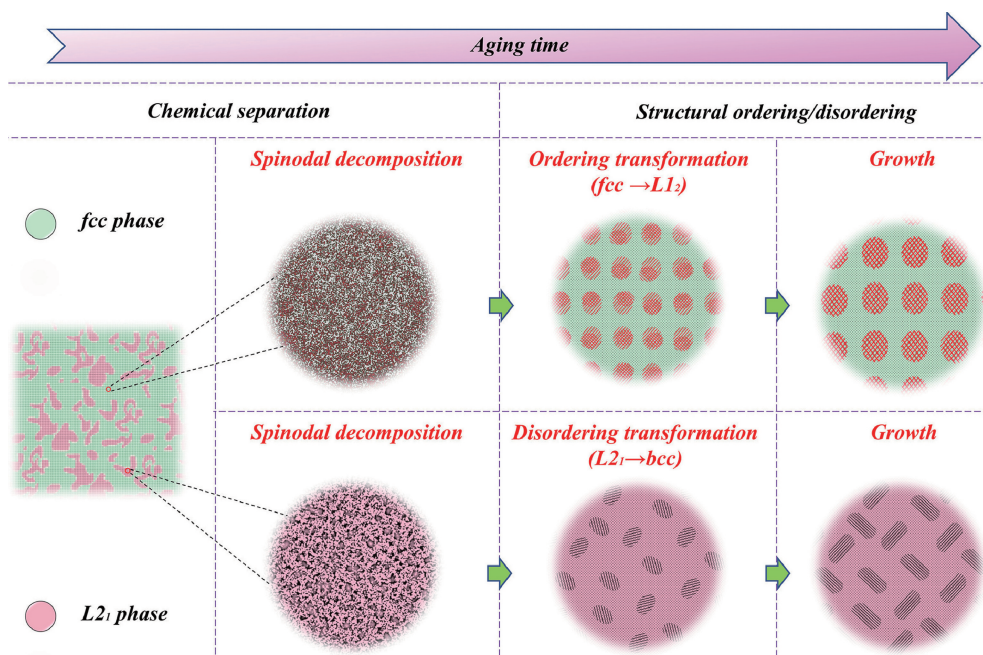


图 6 共晶高熵合金 FCC 和 L_{21} 相中 L_{12} 和 BCC 纳米相的析出机制示意图^[62]

Fig. 6 Schematic diagram of precipitation mechanism of L_{12} and BCC nanoprecipitates in the FCC and L_{21} phases of a eutectic HEA^[62]

屈服强度仍能维持在 1000 MPa 以上。与单一析出强化方式相比，分步可控的复合共格纳米析出策略能够在不同温度范围内逐步调控多种析出相的形成，从而发挥它们在强化效应、塑性影响等方面的作用。 δ 相和 γ'' 相虽然形貌和结构不同，但都与各自基体保持良好的共格关系，具有相似的化学成分和优异的热稳定性。这种共格特征不仅有助于提高析出相的强化效果，还能够降低界面的应力集中，减少析出相作为裂纹源的风险，使合金保持优异的塑性变形能力。此外，该合金独特的 BCC/FCC 双相基体组织也是实现优异力学性能的重要因素。两相界面能够促进位错运动和应力传递，提高材料的加工硬化能力和塑性。 δ 相和 γ'' 相还可以被位错切过，从而进一步缓解应力集中。这些因素的协同作用共同促进了合金力学性能的优化。该研究利用高熵合金的组分自由度，通过调控 δ 相和 γ'' 相的形核和生长动力学，实现了纳米析出相在类型、形貌、分布等方面的精细调控，充分发挥了复合析出强化效应。

综上所述，复合析出强化为调控高熵合金力学性能带来了新的思路。通过合理设计多种类型析出相的组合，可充分发挥不同析出相在强化效应、塑性变形、加工硬化等方面的协同作用，突破单一析出强化的局限，在超高强度水平下实现优异塑性。因此，深入理解复合析出强化高熵合金中多组元元素作用、形成机制、结构演化的热力学和动力学基础，实现对析出相成分、尺寸、形貌和分布的精细调控，是发挥复合析出强化优势的关键。

5 结 语

本文主要概述了析出强化高熵合金的研究现状和最新进展，系统总结了共格析出、非共格析出以及复合析出强化对高熵合金力学性能的影响规律和强韧化机理。通过合金成分设计和热处理工艺优化，可以在高熵合金中引入不同类型的析出相，其中共格析出相凭借其与其基体良好的界面匹配性和应力传递能力，在显著强化材料的同时，避免了作为裂纹源的风险。非共格析出相可以显著增强高熵合金的加工硬化能力，但需要合理调控其形貌、尺寸和分布，并充分利用高熵合金基体优异的塑性和加工硬化能力，也可以获得良好的强韧化效果。此外，共格/非共格析出相的复合效果以及析出物的梯度分布为进一步优化高熵合金力学性能提供了新思路。综合利用不同析出相在强化效应、塑性变形、加工硬化等方面的协同作用，有望使超高强度高熵合金实现优异塑性。

需要指出，析出强化高熵合金虽然在力学性能和工程应用方面具有巨大潜力，但目前仍有一些基础性和技术性问题需要进一步探索。首先，高熵合金中析出相的多组元特性无疑会改变析出相的本征属性。因此，需要进一步研究多组元析出相的形成机制及其对高熵合金综合力学性能的影响规律。由于多组元纳米析出相的复杂特征(如元素分布、界面偏聚以及在生长和粗化过程中发生的相变等)，目前对高熵合金中纳米析出相的本征特性

与力学性能之间定量关联的认识和精细调控理论还不完善。此外,多组元析出相的强化效应还取决于其微观力学性质和物理特性,如弹性性质、堆垛层错能和反相畴界面能等。因此,需要建立对复杂多组元纳米析出强化高熵合金的全面认识,以实现微观组织和力学性能的精细调控。其次,关于析出强化高熵合金在高温下的热稳定性和力学性能的研究还比较有限,特别是对于需要在高温载荷条件下长期保持稳定性的应用,材料抗蠕变性能的研究至关重要。然而,纳米析出相在高温下的粗化和结构转变限制了这些材料的应用。为了开发可工程应用的高性能析出强化高熵合金,未来需要提高这些材料在较宽温度范围内的综合性能。此外,很多高熵合金中含有大量的昂贵合金元素(如镍和钴),在工程应用尚不具备显著的成本优势,因此未来开发兼具优异力学性能和低成本的新一代高熵合金具有重要的工程价值。

因此,纳米析出强化无疑是推动高熵合金走向实际应用的重要途径,但在未来仍需在以下几个方面开展深入和系统的工作:①加深対高熵合金中多组元析出相形成机制、热力学和动力学行为的认识;②系统地建立高熵合金中析出相微观组织与合金力学性能之间的定量关联,发展析出强化高熵合金的设计准则;③拓展析出强化高熵合金的服役温度和环境适应性,提高其高温和极端环境下的综合性能;④优化高熵合金的成分体系,降低合金成本,推动其工程化应用。可以预见,通过研究者的不懈努力,析出强化可成为开发新一代高性能高熵合金的关键技术,有望推动高熵合金在航空航天、能源、极端环境等领域的应用。

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] YEH J W. *JOM*[J], 2013, 65: 1759–1771.
- [3] MIRACLE D B, SENKOV O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448–511.
- [4] TSAI M H, YEH J W. *Materials Research Letters*[J], 2014, 2(3): 107–123.
- [5] LU Z, WANG H, CHEN M, *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 66: 67–76.
- [6] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, *et al.* *Progress in Materials Science* [J], 2014, 61: 1–93.
- [7] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, *et al.* *Science* [J], 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [8] GAO M C, QIAO J. *Metals*[J], 2018, 8(2): 108.
- [9] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, *et al.* *Nature* [J], 2016, 534 (7606): 227–230.
- [10] BAE J W, SEOL J B, MOON J, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 161: 388–399.
- [11] LI D, LI C, FENG T, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 123: 285–294.
- [12] SON S, ASGHARI-RAD P, ZARGARAN A, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2022, 213: 114631.
- [13] YASUDA H Y, SHIGENO K, NAGASE T. *Scripta Materialia* [J], 2015, 108: 80–83.
- [14] YAO M, PRADEEP K G, TASAN C C, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2014, 72: 5–8.
- [15] SHENG G, LIU C T. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21(6): 433–446.
- [16] LAURENT-BROCQ M, AKHATOVA A, PERRIÈRE L, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 88: 355–365.
- [17] YOSHIDA S, BHATTACHARJEE T, BAI Y, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2017, 134: 33–36.
- [18] YE Y, WANG Q, LU J, *et al.* *Materials Today* [J], 2016, 19(6): 349–362.
- [19] GWALANI B, CHOUDHURI D, SONI V, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 129: 170–182.
- [20] MING K, BI X, WANG J. *Scripta Materialia*[J], 2017, 137: 88–93.
- [21] ZHANG W T, WANG X Q, ZHANG F Q, *et al.* *Rare Metals* [J], 2024, 43(10): 1–138.
- [22] JIANG S, WANG H, WU Y, *et al.* *Nature*[J], 2017, 544(7651): 460–464.
- [23] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, *et al.* *Science* [J], 2006, 312 (5770): 90–91.
- [24] LIU L, ZHANG Y, HAN J, *et al.* *Advanced Science*[J], 2021, 8 (23): 2100870.
- [25] ARDELL A J. *Metallurgical Transactions*[J], 1985, 16: 2131–2165.
- [26] MA Y, WANG Q, JIANG B, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 147: 213–225.
- [27] LI C, MA Y, HAO J, *et al.* *Materials Science and Engineering: A* [J], 2018, 737: 286–296.
- [28] GLADMAN T. *Materials Science and Technology*[J], 1999, 15(1): 30–36.
- [29] ZHAO Y, YANG T, ZHU J, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 148: 51–55.
- [30] ANTONOV S, DETROIS M, TIN S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49: 305–320.
- [31] YANG T, ZHAO Y, LUAN J, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2019, 164: 30–35.
- [32] CHANG Y J, YEH A C. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 111–119.
- [33] HE J, WANG H, HUANG H, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 102: 187–196.
- [34] WANG Q, MA Y, JIANG B, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2016, 120: 85–89.
- [35] YANG T, ZHAO Y, TONG Y, *et al.* *Science*[J], 2018, 362(6417): 933–937.

- [36] YANG T. High-Density Coherent Nano-Precipitation and Mechanical Properties of Face-Centered-Cubic High-Entropy Alloys [D]. Hong Kong: City University of Hong Kong, 2018.
- [37] WU Z, BEI H, PHARR G M, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 81: 428–441.
- [38] FAN L, YANG T, ZHAO Y, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 6240.
- [39] WANG S, WANG J, SUN Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2024, 247: 116100.
- [40] KAO Y F, CHEN T J, CHEN S K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 488(1): 57–64.
- [41] WANG W R, WANG W L, YEH J W. Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 589: 143–152.
- [42] MA Y, JIANG B, LI C, *et al.* Metals[J], 2017, 7(2): 57.
- [43] WANG Y, LI B, REN M, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2008, 491(1/2): 154–158.
- [44] LI C, MA Y, HAO J, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2018, 33(19): 3266–3275.
- [45] SENKOV O N, ISHEIM D, SEIDMAN D N, *et al.* Entropy[J], 2016, 18(3): 102.
- [46] SONI V, SENKOV O N, GWALANI B, *et al.* Scientific Reports[J], 2018, 8(1): 8816.
- [47] SENKOV O N, SENKOVA S, WOODWARD C. Acta Materialia[J], 2014, 68: 214–228.
- [48] JIN D, WANG Z, YUAN J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 931: 167546.
- [49] TENG Z, GHOSH G, MILLER M K, *et al.* Acta Materialia[J], 2012, 60(13/14): 5362–5369.
- [50] SUN Z, LIEBSCHER C, HUANG S, *et al.* Scripta Materialia[J], 2013, 68(6): 384–388.
- [51] LU W, GUO W, WANG Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2023, 246: 118717.
- [52] REHMAN H, DURST K, NEUMEIER S, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2015, 634: 202–208.
- [53] LIU W, LU Z, HE J, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 116: 332–342.
- [54] FENG R, RAO Y, LIU C, *et al.* Nature Communications[J], 2021, 12(1): 3588.
- [55] YAN J, LI K, WANG Y, *et al.* JOM[J], 2019, 71: 2489–2497.
- [56] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(5): 1545–1557.
- [57] SENKOV O N, WOODWARD C. Materials Science and Engineering: A[J], 2011, 529: 311–320.
- [58] STEPANOV N, YURCHENKO N Y, PANINA E, *et al.* Materials Letters[J], 2017, 188: 162–164.
- [59] GUO J M, ZHOU B C, QIU S, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2023, 166: 67–77.
- [60] HE F, WANG Z, NIU S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 667: 53–57.
- [61] XIONG T, ZHENG S, PANG J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 186: 336–340.
- [62] LI W, WANG W, NIU M, *et al.* Acta Materialia[J], 2024, 262: 119426.
- [63] LI T, LIU T, ZHAO S, *et al.* Nature Communications[J], 2023, 14(1): 3006.