

# 新型高温高熵合金材料研究进展

梁秀兵<sup>1</sup>, 万义兴<sup>1,2</sup>, 莫金勇<sup>1,2</sup>, 张志彬<sup>1</sup>, 胡振峰<sup>1</sup>, 陈永雄<sup>1</sup>

1. 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071

2. 中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116

**摘要** 高熵合金是一类新型金属材料, 对其研究目前已发展成为涉及材料、物理、化学、力学和计算科学等多学科交叉融合的前沿方向, 尤其是近10年来出现的具有高强度、高硬度、高耐磨性、耐高温性、耐腐蚀性等性能特点的高温高熵合金, 在推动高温防护领域的材料科学创新发展与工程化应用方面具有重要意义。综合阐述了高温高熵合金材料研究领域取得的一系列科技成果, 包括高温高熵合金材料的定义、形成机理、材料体系设计和综合性能等; 分析了高温高熵合金材料极端服役环境的复杂性、材料计算设计及其性能的相关性, 总结出高温高熵合金材料研究领域的十大科学问题, 为高温高熵合金材料的未来发展提供参考。

**关键词** 高温高熵合金; 综合性能; 高温防护; 创新发展; 工程应用

航空航天工业对能够提供高温防护的合金材料具有迫切需求, 但随着科学技术的发展, 工业使用温度不断提升, 目前已达到镍基高温合金、钴基高温合金的熔点温度, 传统高温合金已无法满足航空航天工业对高温防护的要求。因此, 高温高熵合金以其独特的高温性能, 受到航空航天领域科研工作者越来越多的关注。高熵合金 (high entropy alloy, HEA) 的概念在2004年提出<sup>[1]</sup>, 最初是由5种以上元素组成, 每种元素的原子百分比为5%~35%, 这使得合金的熵值非常高, 原子混乱度非常大。实

际上, 高熵合金研究的相关工作早于这一时间。1995年台湾学者叶均蔚提出多主元合金设计新理念, 设计的新合金在硬度和耐蚀性等方面均优于传统合金, 经过系统研究之后于2004年提出高熵合金的概念并给出定义<sup>[1]</sup>。20世纪90年代以来, 掀起了非晶合金研究热潮, 非晶形成三原则的提出<sup>[2]</sup>, 给研究者提供了一个思路: 添加更多的合金元素, 每种元素的摩尔分数相近, 混乱度更高, 是否非晶形成能力更高。牛津大学Cantor在这种思想指导下, 设计出CrMnFeCoNi合金并命名为Cantor合金<sup>[3]</sup>。

收稿日期: 2019-10-22; 修回日期: 2020-07-19

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC1902400), 国家自然科学基金项目(51975582)

作者简介: 梁秀兵, 研究员, 研究方向为表面新材料, 电子邮箱: liangxb\_d@163.com; 万义兴(共同第一作者), 博士研究生, 研究方向为高温高熵合金, 电子邮箱: wanyixing1@163.com

引用格式: 梁秀兵, 万义兴, 莫金勇, 等. 新型高温高熵合金材料研究进展[J]. 科技导报, 2021, 39(11): 96-108; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.11.011

北京科技大学张勇课题组早在2003年研究共晶合金中玻璃形成能力与共晶耦合带关系时<sup>[4]</sup>,也使用过高熵的概念,并在此之后开发出多种高熵合金,如 $\text{CoCrFeNi}(\text{Al}, \text{Ti})$ 、 $\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5(\text{Cu}, \text{Sn})_5$ 、 $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_{0.2}$ 、 $\text{Al}_x(\text{TiVCrMnFeCoNiCu})_{100-x}$ 等。之后,关于高熵合金研究的论文逐年增多,由2005年的10篇,迅速发展到目前每年超过1000篇。随着研究的深入,合金体系在不断丰富,相关理论也在不断完善<sup>[5]</sup>。其中,非常值得关注的是美国空军实验室Senkov等开发的难熔元素高熵合金,例如 $\text{NbMoTaW}$ 、 $\text{NbMoTaWV}$ 、 $\text{HfNbTaTiZr}$ 、 $\text{TiVCrZrNb}$ 等体系,由于使用的组成元素的熔点均高于 $1650^\circ\text{C}$ ,所以合金具有高熔点及高温高强度等诸多优点,并定义为难熔高熵合金(refractory high entropy alloy, RHEA)<sup>[6]</sup>,同时组成元素数量也由5种及以上扩展为4种及以上。难熔高熵合金在超过传统镍基高温合金使用极限温度( $1200^\circ\text{C}$ )时仍具有较高的强度,例如 $\text{NbMoTaW}$ 在 $1600^\circ\text{C}$ 时具有大于400 MPa的屈服强度,产生25%压缩变形时仍未断裂,非常有希望应用于超高温结构材料领域。另外,难熔高熵合金的密度普遍较高,室温脆性大,通过Al等元素的添加不仅能降低密度还能增加室温塑性,如 $\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{V}_{0.2}\text{ZrNbTa}_{0.8}$ <sup>[7]</sup>、 $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ <sup>[8]</sup>等,但这样却降低了合金熔点,高温强度迅速下降<sup>[9]</sup>。

为了满足航空航天发动机在超高温、高压等极端条件下服役与延寿需求,亟待开发新型耐高温合金材料,要求高温下强度高、室温下脆性小。从服役环境温度的角度来定义,难熔高熵合金亦被称为高温高熵合金,并且将其中在 $1800^\circ\text{C}$ 时仍具有超过200 MPa强度的高温高熵合金称为超高温高熵合金,以区别应用范围。新型超高温高熵合金在高温材料领域应用前景广阔。

## 1 高温服役材料需求分析

随着科技水平的提高,航空发动机部件的工作温度越来越高,飞行器发动机和热端部位材料的耐高温要求越来越苛刻,如图1所示。不仅如此,在舰船发动机、地面燃机、火箭发动机、汽轮机、核电站、

汽车增压涡轮器以及石油、化工、冶金等领域对热端部件的高温服役要求也与日俱增。这就要求结构部件具有良好的高温强度和高温韧性,以避免高温下强度不足或突发断裂而引起的灾难性结构失效。热端部件不仅要承受高温氧化,还要抵抗剧烈温度冲击和强气流冲刷,这就要求热端部件材料在高温下具有结构稳定、抗氧化、耐气流抖动和冲蚀等性能。

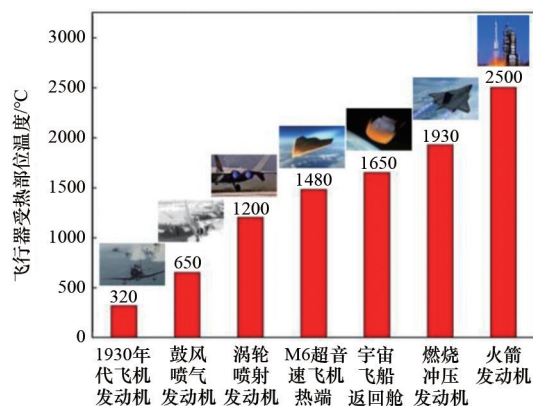


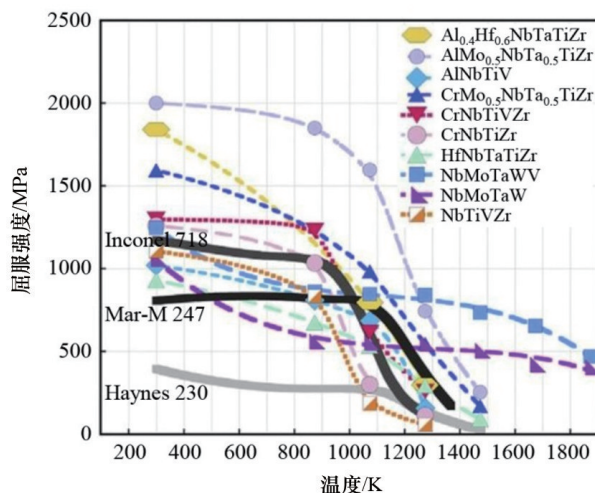
图1 飞行器发动机及受热部位的温度要求

受传统合金理念的影响,行业内目前使用的高温合金大多以Ni元素为主,并在Ni基合金中添加少量其他元素以强化合金的力学性能、耐超高温、耐磨损等性能,例如Ni基高温合金INCONEL 718、Haynes 230、MAR-M 247等。但由于合金主元熔点的限制,当前研发的镍基高温合金的熔点在 $1300^\circ\text{C}$ 左右,使用温度大多不超过 $1200^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>。铁基高温合金使用温度一般只能达到 $750\sim 780^\circ\text{C}$ ,钴基高温合金使用温度也只能到 $1100^\circ\text{C}$ 。传统的钴基、镍基、铁基高温合金已经无法满足要求,因此,亟待研究开发和发展具有高温力学性能、高温抗氧化性能和耐超高温冲蚀性能等更加优异的高温材料。

当前可用于航空航天领域的高温材料主要有3类:高温陶瓷材料、碳纤维增强陶瓷复合材料和难熔金属材料。高温陶瓷材料具有优异的抗氧化、抗烧蚀性能,但其抗热震性差、脆性大,振动环境下容易失效。碳纤维增强陶瓷复合材料虽然克服了高温陶瓷抗热震性差的缺点,具有十分优异的高温力学性能,但其内部含有大量碳纤维和碳界面相,在高温有氧环境下易发生氧化、烧蚀,高温部件难

以保持良好的外形。难熔金属材料具有良好的抗热震性和高温韧性,但在高温下的强度和抗氧化性不足。因此,亟待开发能够在高于 1200℃ 温度使用的新型高温材料,以满足当前航空发动机对高温的要求。

高温高熵合金的出现,为新型高温材料的研发提供了新的探索方向。受高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应作用,高熵合金具有高强度、高硬度、高耐磨性、耐高温性和耐腐蚀性等性能特点。最早关于高温高熵合金的报道是 2010 年美国空军实验室 Senkov 等发表的论文<sup>[6]</sup>,他们研究了 NbMoTaW 和 NbMoTaWV 这 2 种高熵合金<sup>[11]</sup>,并归类为难熔高熵合金。10 种高温高熵合金与 3 种商用镍基高温合金的压缩屈服强度与温度的关系对比如图 2<sup>[12]</sup>所示。可以看出,当温度高于 1100 K 时,所有合金的屈服强度迅速下降。当温度高于 1500 K 时,只有 NbMoTaW 和 NbMoTaWV 具有 500 MPa 以上的屈服强度,而其他合金的屈服强度均不高于 300 MPa。当温度达到 1873 K 时, Nb-MoTaW 的屈服强度为 405 MPa, NbMoTaWV 的屈服强度为 600 MPa,高温下具有良好的力学性能,是非常有希望的高温结构材料。高温高熵合金具有良好的耐高温性能,高温下具有良好的高温强度、高温韧性和优异的抗疲劳性能,有望成为航空发动机的高温结构材料<sup>[13]</sup>。



Inconel 718, Haynes 230, MAR-M 247 为 Ni 基高温合金  
图 2 13 种高温合金压缩屈服强度与温度的关系对比<sup>[12]</sup>

## 2 高温高熵合金研究现状

高温高熵合金是高熵合金的一个细分领域,主要特点在于高温下仍具有较高强度,最初也被称为难熔高熵合金。其中使用温度高于 1800℃ 的高熵合金称为超高温高熵合金。高温高熵合金不仅具有高熵合金的共同性质,还有自身的性能特点。

### 2.1 高熵合金的定义及形成机理

自 2004 年叶均蔚提出高熵合金的概念以来,高熵合金逐渐成为科学研究领域的热点。高熵合金设计理念与传统合金截然不同,由多种元素以近似等摩尔比含量形成的具有简单晶体结构的合金,确保了高熵合金中每一组元都不占据绝对的主导地位,每一组元的特征属性都会影响高熵合金的微观组织和性能。由于高熵合金具有高的混合熵和高原子混乱度,各组元在固溶时更倾向于生成简单固溶体,而非金属间化合物。高熵合金在相图中的位置如图 3 所示。

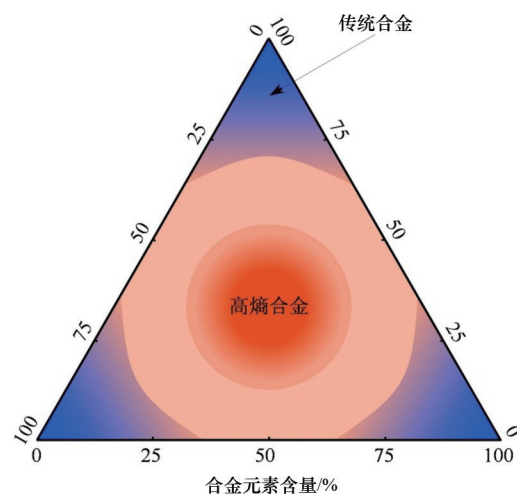


图 3 高熵合金在相图中的位置示意

高熵合金具有比传统合金更高的混合熵。在统计热力学中,熵值主要与系统的混乱度有关,系统混乱度越大,熵值越大。高熵合金熵值通常只计算由原子排列引起的混合熵<sup>[14]</sup>。根据 Boltzmann 提出的关于系统复杂度与熵的关系的假设,由  $n$  种元素组成的高熵合金混合熵的计算式为<sup>[15]</sup>

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

其中,  $R$  为气体常数, 通常取  $8.3145 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ;  $c_i$  为第  $i$  种元素在高熵合金中的原子百分数。从该式中可以发现, 当高熵合金以等摩尔比混合组成时, 合金熵值最大。研究人员通常按随机固溶状态的混合熵值划分合金系统类别:  $\Delta S_{\text{mix}} \leq 0.69R$ , 合金系统中主要组成元素不超过 2 种, 为低熵合金;  $0.69R < \Delta S_{\text{mix}} < 1.61R$ , 合金系统中主要组成元素为 2~4 种, 为中熵合金;  $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.61R$ , 合金系统中主要组成元素超过 5 种(含 5 种), 为高熵合金。

然而, 随着高熵合金研究的发展和深入, 高熵合金的概念越来越不清晰, 好多不满足熵判据的合金也可以称为高熵合金。具有随机互溶状态引起的高熵特征、包含多种主要组成元素并表现出优良性能的合金都属于高熵合金范畴<sup>[16]</sup>, 例如 NbMo-TaW 和 AlCrFeNi<sup>[17]</sup> 四元等原子比高熵合金。为改善合金的组织 and 性能, 还可添加微量类金属元素如 B、C、Si 等<sup>[18-20]</sup> 或稀土元素如 Y 等<sup>[21]</sup>, 这些都属于高熵合金的范畴。

高熵合金的最主要的特点在于相结构往往是简单的体心立方(BCC)、面心立方(FCC)或者密排六方(HCP)结构固溶体, 或者双相结构, 而不是形成复杂的金属间化合物或端际固溶体。高熵合金随机固溶单相结构如图 4 所示。经过多年研究经验总结, 从晶体结构、原子尺寸、热力学与动力学、价电子浓度(VEC)等方面概括出如下规律。

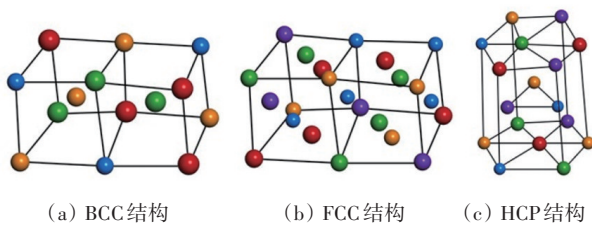


图 4 高熵合金随机固溶单相结构示意图

1) 晶体结构。各主元的晶格类型对形成简单固溶体的影响较大, 晶体结构相同时, 有利于各组元的固溶, 形成无限固溶体。当各主元的晶格类型不同时, 主元间原子固溶受到抑制, 只能形成有限固溶体。由于高熵合金主元较多, 且各主元含量较高, 有限固溶体会促使主元间形成金属间化合物, 从而不利于形成高熵合金。因此, 在设计高熵合金成

分时, 多选用同一晶格类型的元素, 例如 Nb、Mo、Ta、W、V 皆为 BCC 的金属元素, 形成的 NbMoTaWV 高熵合金为单一 BCC 固溶体。

2) 原子尺寸。原子在发生扩散固溶的同时, 会造成晶格的变形, 当溶质原子半径大于溶剂原子半径时, 晶格会发生膨胀, 反之, 则会收缩。晶格的变形程度取决于各主元原子半径之差。北京科技大学张勇根据原子尺寸差的作用原理提出了固溶判据<sup>[22]</sup>

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

其中,  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$  通过大量实验数据总结得出, 当  $\delta \leq 6.6\%$  时, 原子尺寸差异较小, 易形成固溶体。

3) 热力学与动力学。根据吉布斯自由能可知, 任何一个合金体系, 都可以通过计算混合焓  $\Delta S_{\text{mix}}$ 、混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  和绝对温度  $T$  的值来判断体系的稳定性。  $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ , 吉布斯自由能  $\Delta G_{\text{mix}}$  越小, 合金体系越稳定。当混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  相同时, 混合熵越大,  $\Delta G_{\text{mix}}$  越小, 体系越稳定。当混合熵的值远高于形成金属间化合物所需的熵值时, 体系会倾向于生成简单固溶体<sup>[23]</sup>。当绝对温度  $T$  增大时,  $\Delta G_{\text{mix}}$  减小, 体系更稳定。换言之, 在高温下, 体系更易形成简单固溶体。当然, 仅仅从吉布斯自由能的角度分析合金体系能否形成简单固溶体是比较片面的, 还需考虑混合焓和混合熵的共同作用。混合焓为正时, 其值越大, 元素之间相互排斥越明显; 反之, 混合焓为负时, 其值越小, 元素之间吸引力越大, 合金体系越容易形成金属间化合物。Guo 等<sup>[24]</sup> 提出, 当混合焓值介于  $-22 \sim 7 \text{ kJ}/\text{mol}$  时, 合金体系容易形成简单固溶体。混合熵亦是如此, 过高或过低都会抑制简单固溶体的生成, 当混合熵值介于  $11 \sim 19.5 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  时, 合金体系才可能形成固溶体。Zhang 等<sup>[15]</sup> 认为, 混合焓和混合熵在体系凝固过程中处于相互竞争的关系, 可以把混合焓和混合焓看作是形成固溶体的驱动力和阻力, 并提出了熵作用判据  $\Omega = T_m \Delta S_{\text{mix}} / \Delta H_{\text{mix}}$ 。  $\Omega$  作为判断固溶体能否形成的又一重要判据, 能够直观反映出固溶体形成的条件。当  $\Omega > 1$  时, 表明混合熵提供的驱动力大于

混合焓产生的阻力,有助于体系形成简单固溶体;反之,当 $\Omega \leq 1$ 时,驱动力小于阻力,体系易形成金属间化合物,并会导致成分偏析。Yang等<sup>[25]</sup>在此基础上,考虑到原子尺寸的影响,将焓作用判据 $\Omega$ 和固溶体判据 $\delta$ 两个参数联系起来,总结了二者与高熵合金固溶体相形成的关系:当 $\Omega \geq 1.1$ 、 $\delta \leq 6.6$ 时,合金体系倾向于形成简单固溶体。此判据是当前设计高熵合金组分的主要依据之一。

4) 价电子浓度(VEC)。上述判据给出了固溶体形成的条件,但没有指出高熵合金形成何种类型的固溶体。Guo等<sup>[26]</sup>通过研究发现,固溶体类型与价电子浓度VEC有密切关系

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

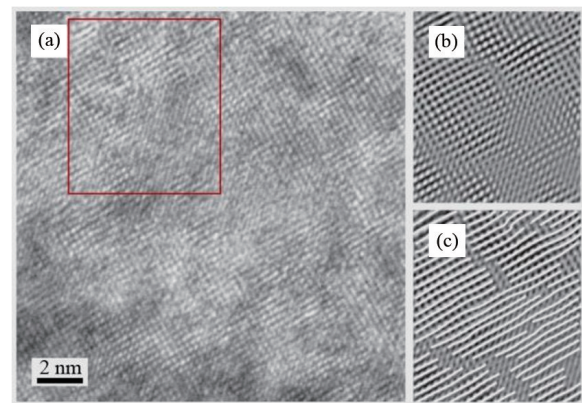
其中, $(VEC)_i$ 为合金中第*i*种元素的价电子浓度。研究表明,当 $VEC \geq 8.0$ 时,高熵合金倾向于形成FCC固溶体;当 $VEC < 6.87$ 时,倾向于形成BCC固溶体;当 $6.87 \leq VEC < 8.0$ 时,两种固溶体结构并存。值得注意的是,价电子浓度并不适用于所用类型的高熵合金,它有一定的限制:一是当高熵合金中有金属间化合物或非晶相形成时,无法用价电子浓度准确判断;二是无法判别高熵合金所形成的固溶体是否有序;三是形成的FCC或BCC固溶体并非指单一相(例如,形成的BCC固溶体可以为两种不同的BCC相);四是价电子浓度的阈值并不是完全固定的,还与合金体系的冷却速率和热处理温度有关<sup>[27-28]</sup>。

## 2.2 高熵合金特性

研究人员依据大量研究,分别从高熵合金形成的热力学、动力学、高熵合金结构和性能4个方面,归纳出了高熵合金的“四大效应”。

1) 热力学上的高熵效应。一般来说,随主元数增加,传统合金会倾向于生成金属间化合物。而高熵合金却与之相反,倾向于形成简单相,这主要是受高熵效应的影响。根据Gibbs自由能公式可知,混合焓越高,Gibbs自由能越低,组元间固溶度越大,越容易形成简单相。另外,高熵效应还会降低元素之间的电负性差,从而抑制金属间化合物的生成,促进元素间的固溶,形成具有简单结构的BCC或FCC相。

2) 结构上的晶格畸变效应。受高熵效应作用,高熵合金通常为固溶体相,因此在点阵晶格中,各组元原子占据位置的概率是相同的。但是,不同组元的原子在尺寸、电负性和化学键等属性上存在差异,在占据点阵位置时,晶格会产生膨胀或收缩。严重的晶格畸变在一定程度上阻碍了原子扩散和位错移动,因而强化了高熵合金的力学性能等。例如,高温高熵合金NbMoTaW在1800℃退火7 d后的HRTEM如图5<sup>[29]</sup>所示。浙江大学Ding等<sup>[30]</sup>研究发现,高熵合金内部各元素分布存在明显的浓度起伏,呈剧烈的浓度波动,使材料内部产生了大量的交滑移,位错保持持续的、微小的运动,较大应力转化为微小的作用力,使高熵合金表现出强韧一体化的性能。



(a) 明场像;(b) 红框区放大;(c) 对应的晶格条纹

图5 NbMoTaW 高温高熵合金在1800℃退火7 d后的HRTEM<sup>[29]</sup>

3) 动力学上的迟滞扩散效应。在高熵合金的铸造凝固过程中,相分离被抑制而延迟至低温发生,这种现象被称为迟滞扩散效应<sup>[31]</sup>。简单固溶体的产生是由相变决定的。在相变过程中,各组元原子需通过协同扩散来实现分相。而在熔融状态下,各组元原子处于混乱状态,这种有顺序的协同扩散无疑会阻碍原子扩散,抑制晶核长大;另外,严重的晶格畸变也会降低原子的扩散速率。

4) 性能上的鸡尾酒效应。正如调酒师在调酒中加入不同原料以获得味道独特的鸡尾酒,研究者也在孜孜不倦地尝试着各种元素搭配,以期望获得具有优异性能的高熵合金。率先提出鸡尾酒效应的是印度学者Ranganathan<sup>[32]</sup>,他认为各组元的基

本属性和它们之间的相互作用造就了高熵合金性能多样性和复杂性。举例来说,为获得良好的储氢性能,李凯<sup>[33]</sup>选择了储氢性能较好的Mg元素作为研究对象,并发现 $MgTiV_2NiM_{0.2}$ (M代表Cr、Cu、Fe、Co、Mn、Al)高熵合金的最大吸氢量与元素密切相关,其中 $MgTiV_2NiAl_{0.2}$ 吸氢量最大。然而,这种“鸡尾酒”调试工作重复且复杂,阻碍了高熵合金的设计与应用。因此,许多研究者都致力于从理论上解释上述现象,从而科学地设计高熵合金成分。

由于高熵合金主元多,各元素的特征属性都不占优势,因而高熵合金的性能特点具有多样性。高熵合金的四大效应改变了高熵合金的结构,从而影响了高熵合金性能。高熵效应促进了简单固溶体的形成,改变了合金的力学性能、耐腐蚀性能和磁学性能等。迟滞扩散效应改变组织形貌和成分,影响析

出产物,一定程度上改变了合金的力学性能。晶格畸变效应会使高熵合金的物理和化学性能发生变化。鸡尾酒效应则是通过各元素的特征属性,改变高熵合金性能。因此,高熵合金具有高强度、高硬度、高耐磨性、耐高温性和耐腐蚀性等性能特点。

### 2.3 高温高熵合金组织性能特点

自2010年第一个难熔高熵合金问世以来,至今已有超过150种高温高熵合金成分,虽然种类繁多,但整体趋势是主要包含了W、Ta、Hf、Mo、Nb、Zr、V、Cr、Ti等高熔点金属元素,辅以部分Al、Ni、Re、C、B、N、Si等元素。高熔点元素的大量使用,使得合金的熔点普遍升高。轻质元素的添加,可以有效降低密度、改善塑性。

表1总结了部分见于报道的高温高熵合金的最高测试温度及对应的屈服强度。由于本研究方

表1 已报道部分高温高熵合金的最高测试温度及屈服强度

高温高熵合金	相组成	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	报道最高温度/℃	屈服强度/MPa	强度与密度的比值
AlTiVCr <sub>0.5</sub> Nb <sup>[34]</sup>	BCC	5.6	1000	40	7.1
AlCrFeCoNiCu <sup>[35]</sup>	FCC+BCC	7.4	1000	47	6.4
TiVZrNb <sup>[36]</sup>	2 BCC	6.5	1000	58	8.9
AlTiVCrNb <sup>[34]</sup>	BCC+Laves	5.8	1000	65	11.2
TiV <sub>2</sub> ZrNb <sup>[36]</sup>	3 BCC	6.4	1000	72	11.3
AlTiVCr <sub>1.5</sub> Nb <sup>[34]</sup>	BCC+Laves	5.9	1000	75	12.7
Al <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> V <sub>0.5</sub> CrNb <sup>[37]</sup>	BCC+Laves	5.8	1000	90	15.5
TiCrZrNb <sup>[36]</sup>	BCC+Laves	6.6	1000	115	17.4
AlTiVNb <sup>[38]</sup>	BCC	5.5	1000	158	28.7
Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.4</sub> V <sub>0.2</sub> Zr <sub>1.3</sub> NbTa <sub>0.8</sub> <sup>[39]</sup>	BCC	7.7	1000	166	21.6
Al <sub>0.5</sub> Ti <sub>1.5</sub> V <sub>0.2</sub> ZrNbTa <sub>0.8</sub> <sup>[39]</sup>	BCC+B2	7.6	1000	220	28.9
Al <sub>0.3</sub> Ti <sub>1.4</sub> Zr <sub>1.3</sub> NbTa <sup>[39]</sup>	BCC+B2	8.1	1000	236	29.1
TiVNbHfSi <sub>0.5</sub> <sup>[20]</sup>	BCC+M <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	7.8	1000	240	30.8
TiVCrZrNb <sup>[36]</sup>	BCC+Laves	6.6	1000	259	39.2
Al <sub>0.25</sub> TiZrNbTa <sup>[8]</sup>	BCC+B2	8.6	1000	366	42.6
AlTi <sub>1.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> Nb <sub>1.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> <sup>[39]</sup>	BCC	6.8	1000	403	59.3
AlTiZr <sub>0.5</sub> NbTa <sub>0.5</sub> <sup>[8]</sup>	B2	6.9	1000	535	77.5
Al <sub>0.5</sub> TiZrNbMo <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> <sup>[8]</sup>	BCC+B2	7.6	1000	579	76.2
AlTiZr <sub>0.5</sub> NbMo <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> <sup>[8]</sup>	B2	7.2	1000	935	129.9
Al <sub>2</sub> CrFeCoNiCu <sup>[35]</sup>	BCC	6.7	1100	79	11.8
Al <sub>0.5</sub> CrFeCoNiCu <sup>[35]</sup>	FCC	7.9	1100	80	10.1
TiV <sub>0.5</sub> NbMo <sub>0.5</sub> Hf <sup>[40]</sup>	BCC	9.0	1200	60	6.7
Al <sub>0.4</sub> TiZrNbHf <sub>0.6</sub> Ta <sup>[41]</sup>	BCC	9.1	1200	89	9.8
HfNbTaTiZr <sup>[42]</sup>	BCC	9.9	1200	92	9.3

表1 已报道部分高温高熵合金的最高测试温度及屈服强度(续表)

高温高熵合金	相组成	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	报道最高温度/°C	屈服强度/MPa	强度与密度的比值
AlTiCrMo <sup>[43]</sup>	BCC	6.0	1200	100	16.7
AlTiCrNbMo <sup>[44]</sup>	BCC	6.6	1200	105	15.9
TiV <sub>0.5</sub> NbMo <sub>0.5</sub> HfSi <sub>0.3</sub> <sup>[40]</sup>	BCC+M <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	8.5	1200	166	19.5
TiCrZrNbMo0.5Ta <sub>0.5</sub> <sup>[45]</sup>	2 BCC+Laves	8.0	1200	170	21.3
TiZrNbMoHf <sup>[46]</sup>	BCC	8.7	1200	187	21.5
TiV <sub>0.5</sub> NbMo <sub>0.5</sub> HfSi <sub>0.5</sub> <sup>[40]</sup>	BCC+M <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	8.2	1200	188	22.9
AlTiNbMo <sup>[43]</sup>	BCC	6.5	1200	200	30.8
TiV <sub>0.5</sub> NbMo <sub>0.5</sub> HfSi <sub>0.7</sub> <sup>[40]</sup>	BCC+M <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	7.9	1200	235	29.7
AlMo <sub>0.5</sub> NbTa <sub>0.5</sub> TiZr <sup>[47]</sup>	BCC+B2	7.1	1200	250	35.2
TiZrMoHfTa <sup>[48]</sup>	BCC	10.2	1200	404	39.6
TiZrNbMoHfTa <sup>[48]</sup>	BCC	9.9	1200	556	56.2
Ti <sub>0.33</sub> VCrTaW <sup>[49]</sup>	BCC+Laves	12.3	1200	586	47.6
TiNbMoTaW <sup>[50]</sup>	BCC	11.8	1200	586	49.7
TiVNbMoTaW <sup>[50]</sup>	BCC	11.0	1200	659	59.9
Ti <sub>0.17</sub> VCrTaW <sup>[49]</sup>	BCC+Laves	12.6	1200	750	59.5
VCrTaW <sup>[49]</sup>	BCC+Laves	13.0	1200	979	75.3
NbMoTaW <sup>[11]</sup>	BCC	13.7	1600	405	29.6
NbMoTaWV <sup>[11]</sup>	BCC	12.4	1600	477	38.5

向着重点关注合金高温下服役的力学性能,所以仅统计1000°C及以上温度测试的数据,并取已报道最高测试温度列入表中。

含低熔点元素的高温高熵合金的高温力学强度普遍偏低,如含Al元素等,最高测试温度没有超过1200°C的报道。最高的报道测试温度为1600°C,材料体系只有NbMoTaW和NbMoTaWV,1600°C下的屈服强度分别为405和477 MPa。可见,虽然高温高熵合金出现已有10年之久,但是服役温度能够到达1600°C的合金体系研究较少。同时需要注意,1200°C时VCrTaW的屈服强度高达979 MPa,非常有希望获得1600°C下的高强度。至于更高温度的测试,需要材料学研究者进一步探索开发,以满足高温合金的应用需求。

### 2.3.1 高温高熵合金的组织结构

高温高熵合金的组成元素一般原则是以高熔点金属元素为主体,添加或不加其他元素,通过调节每种元素的相对含量,从而影响组织、结构、熔点等,并获得不同的性能。添加的主体元素一般取W、Ta、Mo、Nb、Hf、Zr、Ti、V、Cr中的3~5种,组合方

式多样。研究较多的成分体系主要有NbMoTaW系<sup>[51-54]</sup>、HfZrTi系<sup>[42,55-57]</sup>和ZrNbMo<sup>[45-48]</sup>系等,其中,广泛研究的成分为NbMoTaW及元素添加与替换<sup>[58-60]</sup>和HfNbTaTiZr及元素添加与替换<sup>[57]</sup>。高温高熵合金的显微组织一般为树枝晶组织,但也有少部分合金的显微组织为等轴晶组织。

高温高熵合金的相结构大多是简单的BCC结构固溶体,也有少部分成分在BCC基体上析出其他相(如Laves相、B2相、FCC相或其他金属间化合物),形成多相组织。第二相的析出,有利于合金强度的提高。Laves相一般出现于合金中含有Cr、Zr元素,可以改善合金的高温抗氧化性能,但是脆性的Laves相恶化了合金的室温性能<sup>[49]</sup>。Al元素的添加会促使合金在BCC基体上析出B2相。B2相具有良好的热稳定性,能够在高温下弥散增强合金,有利于高温强度的提高<sup>[8]</sup>。

### 2.3.2 高温高熵合金的力学性能

高温高熵合金的室温力学性能特点是脆性大、塑性低,强度一般为1000~2500 MPa。通过添加FCC结构元素(Al)或HCP结构元素(Ti、Zr、Hf)等,

可以明显改善高温高熵合金的室温塑性。例如, NbTaVW<sup>[61]</sup>断裂应变为 12%, 添加 Ti 元素后, NbTaVWTi 在应变达到 50% 时仍未断裂。HfNbTaTiZr<sup>[56]</sup>中含有大量的 HCP 结构元素 Ti、Zr、Hf, 室温下表现出大于 50% 的塑性, 远远高于 NbMoTaW<sup>[11]</sup> 的 2.1% 的塑性。受样品尺寸和脆性的限制, 高温高熵合金的拉伸性能数据报道较少。Senkov 等<sup>[62]</sup>在对 HfZrTiNbTa 合金进行冷轧、热处理后测试了室温拉伸性能, 发现合金的屈服强度为 1262 MPa, 拉伸塑性应变接近 10%。

高温高熵合金的突出力学性能特点是高温、高强度、高韧性, 如表 1 和图 2 所示。高温下的强化机理与室温下不同, 主要是由 BCC 相基体的固溶强化作用导致。例如, Senkov 等<sup>[42]</sup>研究了 HfNbTaTiZr 在不同温度的组织和性能: 室温屈服强度为 929 MPa, 具有应变强化效应较好的塑性; 600°C 屈服强度为 675 MPa, 与室温类似, 也表现出一定的应变硬化和塑性; 800°C 屈服强度为 535 MPa, 断口可观察到沿晶断裂产生的空化和明显的裂纹扩展; 1000 和 1200°C 屈服强度分别为 295 和 92 MPa, 变形过程中发生了动态再结晶, 形成了细小的等轴晶结构; 室温和高温下的晶体结构均为单相 BCC 结构。高熵合金中的固溶强化作用与原子大小、模量以及元素间相互作用均有关系, 由局部应力场与溶质原子之间的弹性相互作用共同产生<sup>[63-64]</sup>。

### 2.3.3 高温高熵合金的抗氧化性能

高温高熵合金一般服役于高温有氧环境。这就要求高温高熵合金除具有较高的高温力学性能以外, 还应具有较强的抗氧化能力。由于高温高熵合金的主要组成元素是难熔金属, 抗氧化性差的难熔金属限制了高温高熵合金的抗氧化能力。现有研究表明, 抗氧化性差是高温高熵合金的共性。王康等<sup>[65]</sup>研究了 NbMoTaW 高温高熵合金的氧化行为, 发现在 800~1000°C 范围内, 氧化后期的氧化增重规律呈直线规律, 氧化层主要氧化产物为 Ta<sub>16</sub>W<sub>18</sub>O<sub>94</sub> 和 Nb<sub>14</sub>W<sub>3</sub>O<sub>44</sub>。Mo 元素发生氧化后生成易挥发的 MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> 挥发导致氧化膜疏松多孔, 在高温下生成的氧化膜从基体上剥落, 导致氧化遵循直线规律。Senkov 等<sup>[66]</sup>研究了 CrMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr 在

1000°C 流动空气中加热 100 h 的氧化行为, 氧化后期的氧化增重规律也呈直线规律。并发现 CrMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr 合金中存在 BCC1、BCC2 和 FCC 三相, 氧化时氧在 BCC1 相中的缓慢扩散提升了合金的抗氧化能力。研究表明<sup>[67-68]</sup>, V 元素的添加会降低高温高熵合金的抗氧化性, 而 Al、Ti、Si 元素的添加有利于提高高温高熵合金的抗氧化性。合金化元素的加入使得合金在氧化时生成保护性的氧化膜, 阻碍了氧的进一步扩散, 起到了抗氧化保护的作用。

## 3 高温高熵合金研究难点

### 3.1 超高温高熵合金开发

Miracle 等<sup>[12]</sup>统计了 408 种高熵合金, 并将它们按照元素族群, 分为了 7 个合金系列, 分别为 3d 过渡族金属高熵合金、难熔金属高熵合金、4f 镧系稀土高熵合金、贵金属高熵合金、轻质高熵合金、铜族高熵合金以及间隙化合物(含 B、C、N 元素)高熵合金。

将高熵合金按照其极限使用温度范围与对应强度做范围图, 如图 6 所示。可以看出, 轻质高熵合金以及高熵非晶合金的最高使用温度较低, 一般不超过 400°C。3d 过渡族金属高熵合金的最高使用温度为 500~1100°C。高温高熵合金的最高使用温度为 1100~1700°C。对于在低温区仍具有高强度的高熵合金, 归为超低温高熵合金, 极限使用温度可达 -269.15°C。贵金属高熵合金以及稀土基高熵合金的高温性能, 有待进一步探索。到目前为止, 尚无关于超高温高熵合金的数据报道, 1800°C 以上可以安全服役的超高温高熵合金亟待开发。

### 3.2 计算模拟

随着计算机科学的发展, 使得利用计算机软件预测合金性能成为可能, 而大数据的开发, 云计算的发展, 推动了材料研发中的材料基因组计划的实施。传统的材料研究方法是以实验室研究为主, 通过经验的成分选择、合适的加工工艺, 制备出相应的研究试样, 然后进行一系列相关的性能表征, 最终通过不断尝试总结出影响规律, 优化材料体系。但随着研究的深入, 可研究的材料体系不但没有不

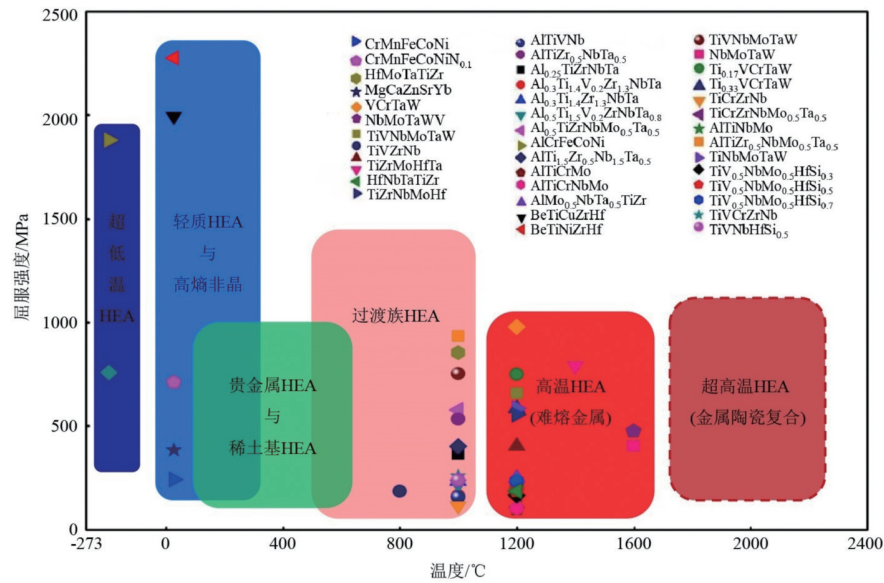


图6 高熵合金应用温度区间

断减少,反而越来越多。尤其是高熵合金设计理念的出现,使得材料体系的设计迈入了更广阔的空间,可设计的材料体系已不是传统试错法能够完成的。另外,更加严苛的服役条件以及更微观的尖端测试,使得试错成本越来越高。然而,利用计算机模拟技术,可以根据有关的基本理论,在计算机虚拟环境下模拟材料在服役条件下的性能演变规律和失效机理,小到原子电子尺度,大到零件、结构、设备,从超低温到超高温,从高真空到超高压,都可以通过模拟来实现。

要做到精确模拟材料性能,不仅需要合理的模拟软件的开发、基础数据库系统的建立,还需要合适的建模方法。目前模拟软件种类繁多,如CALPHAD (computer coupling of phase diagrams and thermochemistry) 软件、基于VASP (vienna ab-initio simulation package) 的第一性原理计算软件、EMTO (exact muffin-tin orbitals) 软件等,这些软件各有所长。基础数据库是各家独享,并没有建立统一的、经过审核的数据库。计算方法也是各有千秋,如蒙特卡罗方法、分子动力学方法、第一性原理方法等。目前各研究团队都还停留在摸索阶段,并不能真正做到准确预测合金性能。

西北工业大学的李金山课题组<sup>[69-71]</sup>基于集成计算材料工程(ICME)方法,集成第一性原理、分子

动力学和晶体塑性有限元计算,通过数字孪生设计范式,建立团簇,充分考虑近邻的影响,应用局域环形近似法,系统揭示了高温高熵合金的结构遗传与转变、弹性、塑性、硬度、强度等基本性质,成功预测了高温高熵合金的熔点、高温力学性能等数据。西安交通大学丁向东课题组<sup>[72-73]</sup>基于机器学习方法,应用EMTO软件,采用精确松饼轨道-相干势近似CPA建模方法,发展了优化合金组元及其配比的快速设计方法。采用第一性原理EMTO-CPA方法高通量计算高熵合金组元及配比变化、合金化、不同结构相、温度4种效应对物性参数、形成能、相稳定性、广义层错能、弹性模量和力学性能的影响规律。基于现有数据,建立机器学习回归的分类模型,预测新型合金的相结构、力学性能,再通过实验数据反馈数据库,优化模型,经数次循环反馈得到性能优异的高熵合金。该方法还可以预测高熵合金的冲击韧性、抗辐照能力、熔点等数据。

正是计算机模拟具有广阔的应用前景,目前正受到越来越多的关注。更好更准确的模拟软件以及建模方法,有待更多的学者加入研究。

### 3.3 高熵合金十大研究难点

由于高熵合金的大门被打开仅仅17年时间,各种新奇的性能与现象不断刷新人类的认识,传统合金理论并不能完全解释清楚高熵合金中的各种

现象。这就需要材料科学工作者与其他学科融合探索,深入研究高熵合金的基础理论。同时,高熵合金也面临着许多研究难点。经过对高熵合金的不断研究与深入思考,本课题组总结出高熵合金的十大研究难点,可以归纳为:(1)高熵合金的概念与分类;(2)高熵合金热力学相分解计算;(3)高熵合金非弹性变形力学性能模拟;(4)原子尺度微观结构对宏观性能的影响机制;(5)小原子半径非金属元素在高熵合金中的作用;(6)高熵合金的强韧一体化特点解析;(7)超低温环境下高熵合金的韧脆转变规律;(8)超高温复杂环境下高熵合金的性能退化机制;(9)极端环境下高熵合金的原位表征;(10)面向工程应用的构件形性调控。希望能够为高熵合金的深入研究提供思路。

## 4 结论

受热部件在高温下长期服役的要求越来越严苛,传统高温合金已无法满足使用要求,高温高熵合金以其独特的耐高温性能(高温下高强度高塑性)有望作为突破高温合金材料力学性能极限,成为最有价值的高温金属材料。需要开发具有高熔点、低密度、室温脆性小、高温高强度、高温抗氧化的新型高温高熵合金。目前关于高温高熵合金体系的高温力学性能研究较少,尤其是超高温高熵合金的相关研究尚属空白。高温下的抗氧化性能、耐烧蚀性能等更是亟待研究。采用计算机模拟计算的方法辅助设计合金组分,可以减少实验量,加快研究进程,但目前可靠且简单易行的计算方法仍然缺乏,需要加快深入研发。总之,高温高熵合金诸多难点的突破需要开展大量的、深入的研究工作。

### 参考文献(References)

- [1] Yeh J, Chen S, Lin S, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48: 279-306.
- [3] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375/376/377: 213-218.
- [4] Ma D, Tan H, Zhang Y, et al. Correlation between glass formation and type of eutectic coupled zone in eutectic alloys[J]. *Materials Transactions*, 2003, 44(10): 2007-2010.
- [5] Gorsse S, Nguyen M H, Senkov O N, et al. Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys[J]. *Data in Brief*, 2018, 21: 2664-2678.
- [6] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [7] Soni V, Senkov O N, Gwalani B, et al. Microstructural design for improving ductility of an initially brittle refractory high entropy alloy[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 8816.
- [8] Senkov O N, Jensen J K, Pilchak A L, et al. Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy  $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ [J]. *Materials and Design*, 2018, 139: 498-511.
- [9] Couzinié J P, Senkov O N, Miracle D B, et al. Comprehensive data compilation on the mechanical properties of refractory high-entropy alloys[J]. *Data in Brief*, 2018, 21: 1622-1641.
- [10] Karakose E, Keskin M. Microstructure evolution and mechanical properties of intermetallic  $\text{Ni}_{x-1}\text{Si}$ ( $x=5, 10, 15, 20$ ) alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 528: 63-69.
- [11] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, et al. Mechanical properties of  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  and  $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$  refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698-706.
- [12] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [13] Melnick A B, Soolshenko V K. Thermodynamic design of high-entropy refractory alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 223-227.
- [14] 张勇, 周云军, 陈国良. 快速发展中的高熵液体合金[J]. *物理*, 2008, 37(8): 600-605.
- [15] Zhang Y, Zhou Y. Solid solution formation criteria for high entropy alloys[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 561/562/563/564/565: 1337-1339.
- [16] Yeh J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *An-*

- nales de Chimie Science des Matériaux, 2006, 31(6): 633–648.
- [17] Tang Y P, Wang S R, Bin S, et al. Fabrication and wear behavior analysis on AlCrFeNi high entropy alloy coating under dry sliding and oil lubrication test conditions [J]. Surface Review and Letters, 2016, 23(4): 1650018.
- [18] Lin D, Zhang N, He B, et al. Tribological properties of FeCoCrNiAlB<sub>x</sub> high-entropy alloys coating prepared by laser cladding[J]. Journal of Iron and Steel Research (International), 2017, 24(2): 184–189.
- [19] Shun T T, Du Y C. Age hardening of the Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNiC<sub>0.1</sub> high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 478(1/2): 269–272.
- [20] Zhang Y, Liu Y, Li Y, et al. Microstructure and mechanical properties of a refractory HfNbTiVSi<sub>0.5</sub> high-entropy alloy composite[J]. Materials Letters, 2016, 174: 82–85.
- [21] Hu Z H, Zhan Y Z, Zhang G H, et al. Effect of rare earth Y addition on the microstructure and mechanical properties of high entropy AlCoCrCuNiTi alloys[J]. Materials and Design, 2010, 31(3): 1599–1602.
- [22] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1–93.
- [23] 梁秀兵, 魏敏, 程江波, 等. 高熵合金新材料的研究进展[J]. 材料工程, 2009(12): 75–79.
- [24] Guo S, Liu C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. Progress in Natural Science-Materials International, 2011, 21(6): 433–446.
- [25] Yang X, Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012(2/3), 132: 233–238.
- [26] Guo S, Ng C, Lu J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 109(10): 103505.
- [27] Miracle D B, Miller J D, Senkov O N, et al. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications[J]. Entropy, 2014, 16(1): 494–525.
- [28] Wang Z J, Guo S, Liu C T. Phase selection in high-entropy alloys: From nonequilibrium to equilibrium[J]. JOM, 2014, 66(10): 1966–1972.
- [29] Zou Y, Maiti S, Steurer W, et al. Size-dependent plasticity in an Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> refractory high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2014, 65: 85–97.
- [30] Ding Q, Zhang Y, Chen X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys[J]. Nature, 2019, 574(7777): 223–227.
- [31] 张勇. 非晶和高熵合金[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [32] Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallurgical cocktails[J]. Current Science, 2003, 85(10): 1404–1406.
- [33] 李凯. 轻质及含镁高熵合金的微观组织及储氢性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
- [34] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Skibin D V, et al. Structure and mechanical properties of the AlCr<sub>x</sub>NbTiV ( $x=0, 0.5, 1, 1.5$ ) high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 652: 266–280.
- [35] Tong C J, Chen M R, Chen S K, et al. Mechanical performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36A: 1263–1271.
- [36] Senkov O N, Senkova S V, Miracle D B, et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 565: 51–62.
- [37] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Panina E S, et al. Precipitation-strengthened refractory Al<sub>0.5</sub>CrNbTi<sub>2</sub>V<sub>0.5</sub> high entropy alloy[J]. Materials Letters, 2017, 188: 162–164.
- [38] Stepanov N D, Shaysultanov D G, Salishchev G A, et al. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy[J]. Materials Letters, 2015, 142: 153–155.
- [39] Senkov O N, Woodward C, Miracle D B. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys[J]. JOM, 2014, 66(10): 2030–2042.
- [40] Liu Y, Zhang Y, Zhang H, et al. Microstructure and mechanical properties of refractory HfMo<sub>0.5</sub>NbTiV<sub>0.5</sub>Si<sub>x</sub> high-entropy composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 869–876.
- [41] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2014, 68: 214–228.
- [42] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(9): 4062–4074.
- [43] Chen H, Kauffmann A, Laube S, et al. Contribution of lattice distortion to solid solution strengthening in a series of refractory high entropy alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49A(3): 772–781.
- [44] Chen H, Kauffmann A, Gorr B, et al. Microstructure and

- mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 661: 206-215.
- [45] Senkov O N, Woodward C F. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>TiZr alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 529: 311-320.
- [46] Guo N N, Wang L, Luo L S, et al. Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy[J]. *Materials and Design*, 2015, 81: 87-94.
- [47] Senkov O, Isheim D, Seidman D, et al. Development of a refractory high entropy superalloy[J]. *Entropy*, 2016, 18 (3): 102.
- [48] Juan C C, Tsai M H, Tsai C W, et al. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2015, 62: 76-83.
- [49] Waseem O A, Lee J, Lee H M, et al. The effect of Ti on the sintering and mechanical properties of refractory high-entropy alloy Ti<sub>1</sub>W<sub>1</sub>TaV<sub>1</sub>Cr fabricated via spark plasma sintering for fusion plasma-facing materials[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210: 87-94.
- [50] Han Z D, Chen N, Zhao S F, et al. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2017, 84: 153-157.
- [51] Roh A, Kim D, Nam S, et al. NbMoTaW refractory high entropy alloy composites strengthened by in-situ metal-non-metal compounds[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153423.
- [52] Xiao Y, Zou Y, Ma H, et al. Nanostructured NbMoTaW high entropy alloy thin films: High strength and enhanced fracture toughness[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 168: 51-55.
- [53] Kim H, Nam S, Roh A, et al. Mechanical and electrical properties of NbMoTaW refractory high-entropy alloy thin films[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 80: 286-291.
- [54] Zhang H, Xu W, Xu Y, et al. The thermal-mechanical behavior of WTaMoNb high-entropy alloy via selective laser melting (SLM): Experiment and simulation[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 96: 461-474.
- [55] Senkov O N, Pilchak A L, Semiatin S L. Effect of cold deformation and annealing on the microstructure and tensile properties of a HfNbTaTiZr refractory high entropy alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49(7): 2876-2892.
- [56] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(20): 6043-6048.
- [57] Wu Y D, Cai Y H, Wang T, et al. A refractory Hf<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub> high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties[J]. *Materials Letters*, 2014, 130: 277-280.
- [58] Han Z D, Luan H W, Liu X, et al. Microstructures and mechanical properties of Ti<sub>1</sub>NbMoTaW refractory high-entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 712: 380-385.
- [59] Pan J, Dai T, Lu T, et al. Microstructure and mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and Ti<sub>8</sub>Nb<sub>23</sub>Mo<sub>23</sub>Ta<sub>23</sub>W<sub>23</sub> high entropy alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 738: 362-366.
- [60] Li Q, Zhang H, Li D, et al. W<sub>x</sub>NbMoTa refractory high-entropy alloys fabricated by laser cladding deposition[J]. *Materials (Basel)*, 2019, 12(3) : 533-538.
- [61] Yao H W, Qiao J W, Gao M C, et al. NbTaV-(Ti,W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 674: 203-211.
- [62] Senkov O N, Semiatin S L. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649: 1110-1123.
- [63] Labusch R. A statistical theory of solid solution hardening[J]. *Physica Status Solidi B*, 1970, 41(2): 659-669.
- [64] Fleischer R L. Substitutional solution hardening[J]. *Acta Metallurgica*, 1963, 11(3): 203-209.
- [65] 王康, 陈宇红, 王鸿业, 等. 高熵合金 Mo<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub>的氧化行为[J]. *特种铸造及有色合金*, 2018, 38(6): 661-665.
- [66] Senkov O N, Senkova S V, Dimiduk D M, et al. Oxidation behavior of a refractory NbCrMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>TiZr alloy[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(18): 6522-6534.
- [67] Liu C M, Wang H M, Zhang S Q, et al. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 583(3): 162-169.
- [68] Gorr B, Mueller F, Christ H J, et al. High temperature oxidation behavior of an equimolar refractory metal-

- based alloy 20Nb–20Mo–20Cr–20Ti–20Al with and without Si addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 468–477.
- [69] Wang W Y, Shang S L, Wang Y, et al. Atomic and electronic basis for the serrations of refractory high-entropy alloys[J]. *NPJ Computational Materials*, 2017, 3: 1–10.
- [70] Wang W Y, Wang J, Lin D Y, et al. Revealing the microstates of body-centered-cubic (BCC) equiatomic high entropy alloys[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2017, 38(4): 404–415.
- [71] Wang W Y, Li J S, Liu W M, et al. Integrated computational materials engineering for advanced materials: A brief review[J]. *Computational Materials Science*, 2019, 158: 42–48.
- [72] Zhang H L, Sun X, Lu S, et al. Elastic properties of  $Al_xCrMnFeCoNi$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) high-entropy alloys from *ab initio* theory[J]. *Acta Materialia*, 2018, 155: 12–22.
- [73] Sun X, Zhang H L, Lu S, et al. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles[J]. *Acta Materialia*, 2017, 140: 366–374.

## Research progress in novel high-temperature high entropy alloys

LIANG Xiubing<sup>1</sup>, WAN Yixing<sup>1,2</sup>, MO Jinyong<sup>1,2</sup>, ZHANG Zhibin<sup>1</sup>, HU Zhenfeng<sup>1</sup>, CHEN Yongxiong<sup>1</sup>

1. National Innovation Institute of Defense Technology, Academy of Military Science, Beijing 100071, China

2. School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China

**Abstract** High entropy alloy (HEA) is a novel metallic material that has emerged for 20 years. Its frontier research involves a multidisciplinary fusion of materials science, physics, chemistry, mechanics, and computational science. The high-temperature high entropy alloy, discovered in the last decade, is of great significance in the field of material science innovation development and engineering application. Affected by four effects including high entropy effect, lattice distortion effect, hysteresis diffusion effect, and cocktail effect, the high-temperature HEA has the characteristics of high strength, high hardness, high wear resistance, high-temperature resistance, and corrosion resistance. Herein, a series of recent scientific and technological achievements in high-temperature HEAs are reviewed in terms of definition, formation mechanism, material system design, and overall performance of high-temperature HEAs. Some problems are analyzed. The complexity of the extreme service environment and the correlation between material calculation design and high-temperature HEA performance are pointed out. Top ten scientific problems in the research are summarized. Finally, the future development trend and application prospects of high-temperature HEAs are presented.

**Keywords** High-temperature; High entropy alloy; Mechanical properties; Aerospace; Computational simulation ●



(责任编辑 韩星明)