

# 难熔高熵合金研究进展

李延超<sup>1,2</sup>, 李来平<sup>2</sup>, 高选乔<sup>2</sup>, 张文<sup>2</sup>, 林小辉<sup>1,2</sup>, 薛建嵘<sup>2</sup>, 张国君<sup>1</sup>

(1. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘要:** 高熵合金以全新的设计理念及优异的性能引起广泛关注。难熔高熵合金 (RHEAs) 作为高熵合金的一类, 主要由 bcc 晶体结构构成, 具有高强高硬的特点, 同时具有抗高温软化能力。本文针对难熔高熵合金制备方法、相结构、组织形貌、力学性能、应用领域等方面进行阐述, 并对难熔高熵合金的发展方向进行了展望。

**关键词:** 难熔金属; 高熵合金; 制备工艺; 相结构; 组织性能

中图分类号: TG132.3<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4365-08

2004 年台湾清华大学 Yeh 等人提出了高熵合金概念, 即由 5 种或者 5 种以上主元素, 各元素之间按等原子比或者近等原子比组成, 每种主元素的含量在 5%~35% 之间<sup>[1,2]</sup>。高熵合金的出现为金属材料发展开辟了一个广阔的探索领域, 引起了国内外学者的广泛关注, 特别是近年来开发的难熔高熵合金在高温下具有良好的相稳定性和迟滞扩散效应, 被认为是一种极具潜力的新型金属结构材料<sup>[3,4]</sup>。

2010 年, 美国空军研究实验室 Senkov 教授首次通过难熔金属元素 Hf、Nb、Ta、Mo、W 等制备出系列难熔高熵合金 (refractory high entropy alloys, RHEAs), 研究发现该类合金具有较高强度、优异的耐腐蚀性能及耐磨性能<sup>[5]</sup>。与传统难熔合金相比, RHEAs 的研究与开发起步较晚, 研究内容主要集中于成分设计、制备方法、力学性能以及抗氧化性等, 实验基础薄弱, 研究理论不够细致, 实现工业化生产和应用仍有较长的路要走<sup>[6,7]</sup>, 关于相结构、微观组织和性能之间的相互关系还有待进一步研究, 目前鲜见 RHEAs 在工业上应用的报道。本文重点从制备方法、力学性能、相组成、高温抗氧化性及功能应用等方面进行阐述。并对 RHEAs 的发展方向进行了展望, 希望获得综合性能优良, 适合于工业化应用的 RHEAs 体系。

## 1 RHEAs 的制备方法及其相结构

### 1.1 制备方法

从制备过程中材料的物理状态分类, RHEAs 的制

备方法主要分为 2 种, 一种是液态反应, 包括电弧熔炼、感应熔炼、激光熔覆等。另一种是固态反应, 包括机械合金化及固结过程、物理溅射沉积等, 具体见图 1。上述方法可用来制备三维块体材料、二维薄膜材料和一维纤维材料, 其中三维块体材料是目前 RHEAs 中研究最为广泛的一种。

三维块体材料制备方法主要有电弧熔炼法、粉末冶金法等。由于 RHEAs 的成分复杂, 且各主元的熔点差异很大, 电弧熔炼法容易产生宏观偏析、缩松等各种铸造缺陷, 致使组织性能下降, 不利于提升 RHEAs

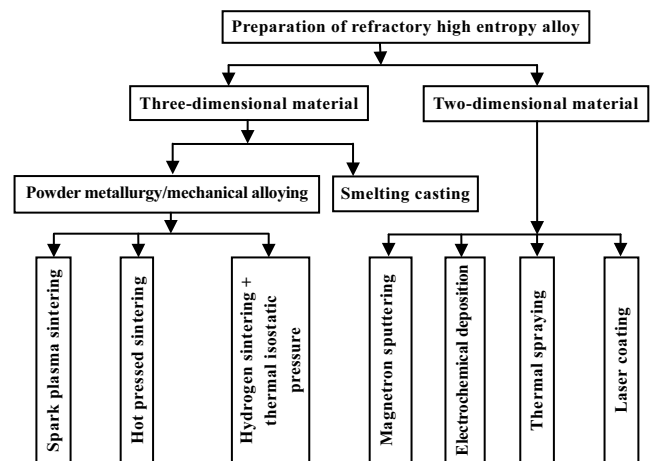


图 1 难熔高熵合金制备方法

Fig.1 Preparation of refractory high entropy alloy

收稿日期: 2020-04-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51601150); 陕西省重点产业创新链 (2019ZDLGY05-05, 2020ZDLGY12-08); 陕西省创新能力支撑计划 (2019KJXX-071)

作者简介: 李延超, 男, 1983 年生, 博士生, 高级工程师, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, E-mail: liyancho04@163.com

性能。粉末冶金主要是将金属粉末或非金属粉末压制成型，采用各种固结方式制成具有一定强度制品的方法<sup>[8]</sup>，尤其适合制备熔点较高的难熔金属合金。一般采用机械合金化（mechanical alloying, MA）高能球磨制备合金粉末，经过激烈的碰撞、冲击，促使粉末反复发生断裂、焊接，导致原子不停扩散，得到具有一定尺寸的粉末颗粒<sup>[9,10]</sup>。但对含有 Ti、Zr 等元素的 RHEAs，在粉末冶金制备过程中容易引入 O、N 等杂质元素。二维膜材料的制备方法主要有磁控溅射法<sup>[11-13]</sup>和激光熔覆法<sup>[14-16]</sup>等。激光熔覆技术是指利用大功率、高速激光熔覆具有一定物理、化学或机械性能的金属粉末<sup>[17]</sup>，采用激光熔覆技术可以获得较好的基体结合强度，得到的高熵膜材料厚度可达几毫米，但存在表面不平整，易开裂等问题。磁控溅射技术实质是一种促使高能粒子轰击靶材表面，使靶材上原子逃逸并沿一定方向移动，电子、带电粒子和气体分子相互碰撞，最终在基体上形成膜层的制备方法<sup>[18]</sup>。磁控溅射技术相对激光熔覆，得到的膜材料一致性好，结构紧凑，膜的性能和厚度均可灵活控制，但存在厚度较薄，且靶材利用率低等缺陷。

除上述一些传统制备方法外，随着 RHEAs 制备工艺的发展，可采用先进的短流程、近净成形制备技术，进一步提升产品性能。如增材制造可实现各种 RHEAs 快速原型制造，有望制得超细晶、结构复杂的 RHEA 构件。此外，金属注射成形技术（metal injection molding, MIM）具有很大的三维形状设计自由度，为 RHEAs 发展带来新的契机，具有广阔的应用前景。

### 1.2 相结构

表 1 列出了部分 RHEAs 制备工艺、相结构及力学性能。关于高熵合金中相的形成，Zhang 等<sup>[45]</sup>以高熵合金中原子半径差为横坐标、混合焓为纵坐标绘制了无序非晶、有序固溶体及中间相的形成区域（图 2）。RHEAs 因具备较高的混合熵抑制了金属间化合物的形成，易于形成简单的无序固溶体，主要是以 bcc 固溶体为主。通过热处理工艺及其它元素的掺杂，还出现在 bcc 固溶体基体上析出第二相金属间化合物（Laves、B<sub>2</sub>）的高熵合金体系。从表 1 可以看出，RHEAs 主要由 IV/V/VIB 元素构成，大体可分为 HfNbTaTiZr、MoNbTaVW 等两大单相 bcc 固溶体合金体系，通过加入 B、Si、Al 等元素来调节合金的抗氧化和抗腐蚀能力，并降低合金的密度。此外，由于一些合金中较高的 Cr 和 V 含量，还会在一定程度上促进具有 C<sub>14</sub> 和 C<sub>15</sub> 结构的 Laves 相形成，而添加 Al 和 Zr 等元素，则会促进合金中有序 B<sub>2</sub> 相的形成，例如 AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr 即具有 B<sub>2</sub>/bcc 两相结构，这与镍基高温合金的 γ/γ' 两相结构非常类似。

表 1 部分 RHEAs 的制备工艺、相结构及力学性能  
Table 1 Preparation, phase structure and mechanical properties of some RHEAs

Alloy	Phase structure	Preparation technology	Strength/MPa*
WNbMoTa <sup>[19]</sup>	bcc	Arc melting	1058
WNbMoTaV <sup>[19]</sup>	bcc	Arc melting	1246
AlNb <sub>1.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> Ti <sub>1.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> <sup>[20]</sup>	bcc	MA/HPS	1280
Al <sub>0.3</sub> Nb <sub>1.5</sub> Ta <sub>0.8</sub> Ti <sub>1.4</sub> Zr <sub>1.3</sub> <sup>[20]</sup>	bcc	MA/HPS	1020
Al <sub>0.3</sub> NbTaTi <sub>1.4</sub> Zr <sub>1.5</sub> <sup>[20]</sup>	bcc <sub>1</sub> +bcc <sub>2</sub>	MA/HPS	1965
Al <sub>0.5</sub> NbTa <sub>0.8</sub> Ti <sub>1.5</sub> V <sub>0.2</sub> Zr <sup>[20]</sup>	bcc <sub>1</sub> +bcc <sub>2</sub>	MA/HPS	2035
HfNbTiZr <sup>[21]</sup>	bcc	Arc melting	879
TaNbHfZrTi <sup>[22,23]</sup>	bcc	MA/HPS	929
NbTiVTa <sup>[24]</sup>	bcc	Arc melting	1092
NbTiVTaAl <sub>0.25</sub> <sup>[24]</sup>	bcc	Arc melting	1330
NbTiVTaAl <sub>0.5</sub> <sup>[24]</sup>	bcc	Arc melting	1012
NbTiVTaAl <sup>[24]</sup>	bcc	Arc melting	991
NbTiVZr <sup>[25,26]</sup>	bcc	MA/HPS	1020
NbTiCrZr <sup>[25,26]</sup>	bcc+laves	MA/HPS	1260
CrNbTiVZr <sup>[25,26]</sup>	bcc+laves	MA/HPS	1298
NbTiV <sub>2</sub> Zr <sup>[25,26]</sup>	bcc <sub>1</sub> +bcc <sub>2</sub>	MA/HPS	918
NbCrMoTiAl <sub>0.5</sub> <sup>[27]</sup>	bcc	Arc melting	-
NbCrMoVAl <sub>0.5</sub> <sup>[27]</sup>	bcc	Arc melting	-
NbCrMoTiVAl <sub>0.5</sub> <sup>[27]</sup>	bcc	Arc melting	-
Al <sub>0.4</sub> Hf <sub>0.6</sub> NbTaTiZr <sup>[28]</sup>	bcc	MA/HPS	1841
AlNbTiV <sup>[29]</sup>	bcc	Arc melting	1020
HfMoTaTiZr <sup>[30]</sup>	bcc	Arc melting	-
HfMoNbTaTiZr <sup>[30]</sup>	bcc	Arc melting	-
TaNbHfZr <sup>[31]</sup>	bcc	Arc melting	1315
MoTaWNbV <sup>[32]</sup>	bcc	Arc melting	-
TiZrHfNbV <sup>[33]</sup>	bcc+Laves	Arc melting	1170
TiZrHfNbCr <sup>[33]</sup>	bcc+Laves	Arc melting	1375
TiZr <sub>0.5</sub> NbCr <sub>0.5</sub> <sup>[34]</sup>	bcc+Laves	Arc melting	-
TiZr <sub>0.5</sub> NbCr <sub>0.5</sub> Mo <sup>[34]</sup>	bcc+Laves	Arc melting	-
TiZr <sub>0.5</sub> NbCr <sub>0.5</sub> V <sup>[34]</sup>	bcc+Laves	Arc melting	-
NbCrMo <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> TiZr <sup>[35]</sup>	bcc+Laves	MA/HPS	1595
MoWAlCrTi <sup>[36]</sup>	bcc <sub>1</sub> +bcc <sub>2</sub>	Arc melting	-
AlMo <sub>0.5</sub> NbTa <sub>0.5</sub> TiZr <sup>[37,38]</sup>	bcc <sub>1</sub> +b <sub>2</sub>	MA/HPS	2000
NbWMoZr <sup>[39]</sup>	bcc	MA	-
MoNbTaTiV <sup>[40]</sup>	bcc+Laves	MA	2208
NbMoTaWVCr <sup>[41]</sup>	bcc+Laves	MA/SPS	3416
MoNbTaTiV <sup>[42]</sup>	bcc	MA	-
TiNbTa <sub>0.5</sub> ZrAl <sub>0.5</sub> <sup>[43]</sup>	bcc+hcp	MA/HPS	1740
Ti <sub>50-x</sub> Al <sub>x</sub> VNbMo <sup>[44]</sup>	bcc	Arc melting	2500

Note: HPS-hot press sintering; SPS-spark plasma sintering;

\*Room temperature compression strength

## 2 RHEAs 的性能

### 2.1 力学性能

目前的高温结构材料，多存在高温强度不足、抗氧化/腐蚀能力差、室温脆性等问题。RHEAs 的研发，为解决这些问题带来了希望。高熵合金较高的混合熵赋予其优异的力学性能，较强的固溶强化效应，可显著提高合金的强度和硬度，同时少量有序相的析出及

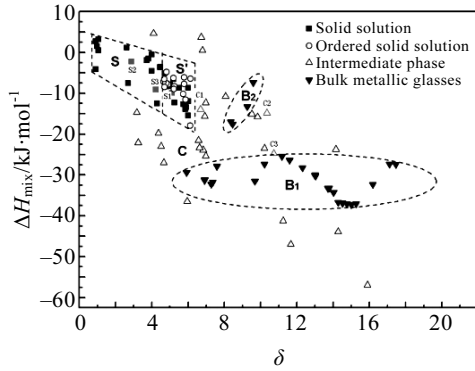


图 2 高熵合金相形成区和混合焓 ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) 及原子半径差  $\delta$  的关系

Fig.2 Relationship between phase formation region and mix enthalpy ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ),  $\delta$ <sup>[45]</sup>

其它相的掺杂, 对合金进一步起到强化、韧化作用。此外, 高熵合金多主元造成的缓慢扩散效应也显著影响材料的综合性能。

### 2.1.1 固溶强化

目前, 关于 RHEAs 固溶强化方式与强化机制之间关系尚无完整的理论研究, 一般固溶原子越多, 晶格错配度就越高, 强度也越高。NbMoTaW 和 VNbMoTaW 是最早报道的 RHEAs, 在高温下仍能保持良好的组织稳定性, 在 1600 °C 时屈服强度分别为 405 和 477 MPa<sup>[5]</sup>。可以看出, 在高温条件下, 对于 bcc 结构的 RHEAs, 仅通过固溶强化即可起到非常显著的强化效果。当向该体系中加入 Ti 元素后, 由于 Ti 原子半径较大, 有助于增加晶格畸变, 提高屈服强度, 得到固溶后的 TiNbMoTaW 和 TiVNbMoTaW 合金在 1200 °C 时的屈服强度增长至 586 和 659 MPa<sup>[46]</sup>。同时可以通过调整合金中部分元素的比例, 改善固溶强化效果, 对 TiZrNbMo<sub>x</sub>V<sub>y</sub> 高熵合金中 Mo 和 V 含量调控发现, 当 Mo 和 V 都为 0.3 时, TiZrNbMo<sub>0.3</sub>V<sub>0.3</sub> 中 Mo 元素有较大的晶格畸变和固溶强化作用, 屈服强度为 1312 MPa<sup>[47]</sup>。同理, 合金 HfNbTaTiZrMo<sub>x</sub> 中钼含量  $x$  从 0 增加到 1 时, 室温屈服强度从 1015 MPa 增加到 1512 MPa<sup>[48]</sup>。除 Mo、Ti 等元素外, Wang 等<sup>[49]</sup> 向 HfNbTaTiZr 合金中加入 W 元素, 也能提高材料的屈服强度和高温力学性能。高熵合金元素种类较多 (5 种以上), 且各主元的交互作用明显, 致使固溶强化机理变得较为复杂, 到目前为止, RHEAs 固溶强化模型还未建立。

### 2.1.2 第二相强化

针对 RHEAs 成分, 其常见的第二相有 B2 相、Laves 相、hcp 相等, 调控第二相的形貌、尺寸和分布

等特征参数, 对于 RHEAs 的力学性能具有显著影响。例如, Cr 和 V 的添加可以促进 Laves 相的形成, 提高合金的高温强度, 但是大尺寸硬脆的 Laves 相对合金的室温塑性非常不利。因此, 必须对析出相进行有效调控。制备工艺对合金第二相的析出也有着明显的影响, 例如针对 HfNbTaTiZr 合金经过大塑性变形 (severe plastic deformation, SPD) 后, 细晶组织在 300~500 °C 退火温度下, 即可形成富 Hf 和 Zr 的 hcp 相, 而不是单相的 bcc 固溶体组织<sup>[50]</sup>。在 RHEAs 制备过程中, 除自身可能析出第二相外, 也可直接加入 C 和 B 元素, 形成第二相碳化物、硼化物, 从而提升晶界强度。Guo 等<sup>[51]</sup> 在 TiZrHfNbMo 高熵合金中加入 C 和 B 元素, 形成金属间化合物, 与固溶强化机制相结合, 促使硬度和强度显著增加<sup>[52,53]</sup>。也有向多元高熵体系中直接引入高塑性纳米颗粒 (MCINPs), 起到第二相强化作用, 使合金在室温下表现出优异的压缩强度<sup>[54]</sup>。由于第二相颗粒可同时起到组织细化的作用, 促使强度提高的同时, 也可改善塑性。

### 2.1.3 细晶强化

采用粉末冶金技术, 获得组织和成分均匀、晶粒尺寸可控的 RHEAs 也是目前的研究热点, 逐渐转向细小晶粒制备方法研究<sup>[55]</sup>。在 WNbMoTaV 合金制备过程中, 采用机械合金化 (MA) 方式得到纳米晶合金粉, 之后通过不同温度下 SPS 烧结固化, 制备出具有不同晶粒尺寸的纳米晶结构的高强度高熵合金, 压缩强度高达 3500 MPa 左右<sup>[56]</sup>, 同时发现细晶强化有助于提高合金的室温拉伸塑性 (图 3)。此外, 还研究了高熵合金的晶粒尺寸和拉伸性能之间的关系, 当晶粒尺寸为 38  $\mu\text{m}$  时, HfNbTaTiZr 的室温拉伸屈服强度和延伸率分别为 958 MPa 和 20%, 晶粒尺寸强化显著, 且服从霍尔-佩奇关系<sup>[57]</sup>。目前关于 RHEAs 细晶强化

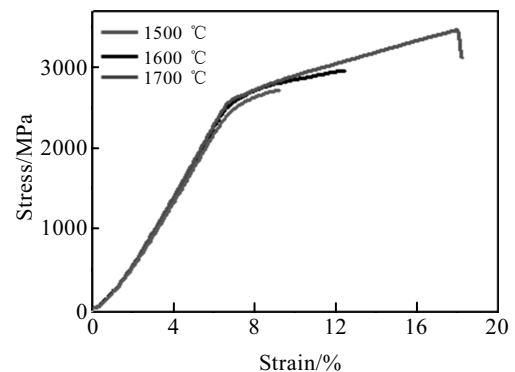


图 3 WNbMoTaV 室温压缩应力应变曲线

Fig.3 Compression stress-strain curves of WNbMoTaV at room temperature<sup>[56]</sup>

研究仅停留在简单的力学参数上, 针对细晶强化对变形机制的影响, 以及纳米孪晶变形机制与位错运动的关系等尚需进行深入研究。

#### 2.1.4 强韧化

HfNbTaTiZr 系高熵合金是目前开发的唯一具有室温拉伸塑性的 RHEAs, 但其抗氧化能力和高温强度不足, 而 MoNbTaVW 合金虽然具有优越的高温强度, 但是其存在室温脆性的问题, 因此如何实现 RHEAs 的强塑性匹配是目前亟待解决的重要问题。为了提高 HfNbTiZr 合金材料塑性, 通过 1300 °C 均匀化退火, 促使材料断裂强度保持 969 MPa 的同时塑性达到 14.9% 左右<sup>[21]</sup>。也可以添加一些元素来保持韧性的同时提升强度, 如在 HfNbTiZr 合金体系内引入 Ta、Mo 原子后, 可保持 12% 的断裂应变的同时提高材料抗拉强度<sup>[58]</sup>。高熵合金具有高的混合熵和迟滞扩散效应, 在合金基体中容易形成短程有序结构, Lei 等通过向高熵合金中引入氧原子, 形成氧有序结构, 实现了强度提升 48.5% 的同时塑性提升 95.2%<sup>[59]</sup>。后来 Ding 等<sup>[60]</sup>利用调控材料本身浓度波的方式来提升合金塑性, 可有效开发具有优异性能的新型 RHEAs 材料。此外, 类似于钛合金、钢铁、非晶复合材料等, 采用相变诱导塑性 (transformation induced plasticity, TRIP) 的方法, 也可用来改善 RHEAs 的强塑性。例如, HfTa<sub>0.4</sub>TiZr 系高熵合金, 在应力作用下可发生 bcc 向 hcp 相的转变, 提高了合金的加工硬化能力, 从而改善了合金的塑性<sup>[61]</sup>。

#### 2.2 耐磨性能

RHEAs 体系以 bcc 为主, 同时掺杂少量其它相, 促使耐磨性能良好, Mathiou 等<sup>[62]</sup>对比了 MoTaWNbV、MoTaNbZrTi 和 Inconel 718 的耐磨性能, 结果显示 MoTaNbZrTi>MoTaWNbV>Inconel 718。同时引入更多固溶元素可起到固溶强化作用, 高的强度和硬度必然提高其抗磨擦性能<sup>[63]</sup>。此外, RHEAs 优异的高温抗软化能力也是材料本身耐磨性能高的主要原因。

#### 2.3 抗氧化性能

受到难熔金属元素本身特性的影响, RHEAs 高温抗氧化性能并不理想。Sheikh 等<sup>[64]</sup>观察到在 600~1000 °C 的温度范围内, Hf<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>Zr 合金出现粉末析出的 Pesting 现象。分析显示形成复合氧化物 (Hf<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>Zr)O<sub>8</sub> 与基体合金体积膨胀系数不匹配, 未能形成保护的氧化鳞片, 加速了内部氧化。去除 Zr 和 Hf 元素可以消除合金中的 Pesting 现象, 可能是由于三元 Nb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub> 合金中形成的氧化物体积减小所致, 同时揭示结皮现象及其机理, 为进一步开发新型高温抗氧化 RHEAs 材料提供理论依据。部分研

究还发现 bcc 基体相和 Laves 第二相在一定程度上可阻碍原子扩散, 形成缓扩散效应, 起到抗氧化作用<sup>[65,66]</sup>。对于 RHEAs 而言, 可以通过添加抗氧化元素提升材料本身抗氧化性, 也可通过抗氧化涂层的制备改善材料应用性能, 氧化性能是 RHEAs 在高温环境下应用不容忽视的问题。

#### 2.4 耐腐蚀性能

由于高熵合金具有缓慢扩散效应, 当合金表面受环境腐蚀后, 合金内部元素不易向表面扩散, 从而延缓合金腐蚀。因此, 高熵合金在高浓度的硫酸、盐酸、硝酸等腐蚀液中均具有优异的耐腐蚀性能。关于 RHEAs 的耐腐蚀机理, 除缓慢扩散效应外, 主要是一些特殊 Ta、Mo、Cr 等元素易形成钝化层, 起到耐腐蚀作用。如将含有 Ta 元素的 TaNbHfZrTi 合金置于 HNO<sub>3</sub> 环境中做腐蚀实验, 结果显示出很好的抗腐蚀能力, 这是由于生成的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 氧化层钝化膜起主导作用<sup>[67]</sup>。同时, Zhou 等<sup>[68]</sup>将 Hf<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>Zr 合金放置在 3.5% (质量分数) 的 NaCl 溶液中, 阻抗测试显示点蚀电位达到 +8.36 V, 说明具有一定的抗腐蚀性。

#### 2.5 抗电阻性能

高熵合金具有较高的抗电阻率, 且随着温度的升高而增加, 与温度形成线性关系<sup>[69]</sup>。人们制备了厚度从 100 nm 到 2000 nm 系列的 NbMoTaW 薄膜, 对比发现电阻系数最高达 170 Ω·cm<sup>[70,71]</sup>。韩国科学家采用同样方法制备 NbMoTaW 高熵薄膜, 结果显示硬度和电阻系数为 12 GPa 和 168 μΩ·cm, 具有良好硬度和电阻率, 可作为硬质保护涂层和纳米器件电阻<sup>[72]</sup>。关于不同成分高熵合金电阻率随温度的变化关系及其它相关问题, 还需要进一步的研究。

#### 2.6 吸氢性能

氢气作为清洁能源的一种, 面临最大的问题是如何安全有效的储存, 高熵合金是多主元合金体系, 不同原子尺寸差异必然造成晶格畸变, 大的晶格畸变对储氢有特别意义。Zlotea 等<sup>[73]</sup>尝试对高熵合金 TiZrNbHfTa 开展储氢性能研究, 采用压力-组成-等温线法测试储氢性能。吸氢过程为单步反应, 结果显示储存能力高达 2.5 H/M (2.7%, 质量分数), 远大于传统的过渡金属氢化物 (H/M=2.0), 可与稀土金属氢化物 (H/M>2.3) 相媲美。目前关于高熵合金储氢性能的研究较少, 还需要展开更多研究, 为储氢材料的发展开辟新的途径。

#### 2.7 生物相容性

目前使用最多的生物金属材料为 Ti6Al4V 和 316L, 但存在很多问题, Al 离子能抑制骨生长, 可能引起阿尔茨海默病, V 离子对细胞有毒副作用。316L

抗腐蚀性能差, 且合金中镍和铬离子有毒副作用。为克服以上缺陷, 研究人员试图探索先进的新材料替代传统金属生物材料。在 RHEAs 中, 由 Ti、Ta、Hf、Nb、Zr、Mo 等无毒、无致敏的难熔元素组成的合金, 可能成为生物医学应用的潜在候选材料, Motallebzadeh 等<sup>[74]</sup>研究了 TiZrTaHfNb 和  $Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5}$  生物相容性, 2 种合金分别标记为 REHA1 和 REHA2, 与目前已应用的金属生物材料 316L、CoCrMo 和 Ti6Al4V 进行对比。结果发现 REHA1 和 REHA2 的生物相容性、耐磨性和耐腐蚀性均优于 316L、CoCrMo 和 Ti6Al4V, 是一种极具发展前景的新型优良金属生物材料 (如图 4)。

## 2.8 超导性能

超导材料是指当温度达到某一值时电阻变为零的材料, 超导材料具备零电阻特性和完全抗磁性。RHEAs 作为新材料的一种, 人们试图研究开发该类材料的超导电性, Koželj 等<sup>[75]</sup>发现  $Ti_{11}Zr_{14}Ta_{34}Hf_8Nb_{33}$  的临界转变温度  $T_c$  为 7.3 K, 临界磁场上限为 8.2 T, 下限为 32 mT, 超导物理特性接近 BSC 理论, 具有一定的超导电性。同时, Cao 等<sup>[76]</sup>研究了 NbTaTiZr、GeNbTaTiZr、HfNbTaTiVZr、NbSiTaTiZr、GeNbSiTaTiZr、GeNbTaTiVZr 的超导物理特性, 均具有超导现象, 临界转变温度  $T_c$  值为 10.59 K。说明多元素混合虽然提高了熵值, 但决定材料物理性能的电子结构并未改变, 也就是说混合熵并不影响合金的低温物理性能。目前, 开发具有超导性质的 RHEAs 研究尚处于起步阶段, 后续还需要做深入的研究。

## 2.9 抗辐照性能

近年来, 由于锆合金包壳材料较低的热中子吸收截面, 且在冷却剂损失的情况下易氧化, 升高温度后会导致相转变, 人们开始关注 RHEAs 在核方面的性能开发。Egami 等<sup>[77]</sup>通过磁控溅射合成  $Zr_{21}Hf_{46}Nb_{33}$  膜材料, 并于 2 MV 电子束辐照下测试抗辐照性能, 发现当剂量高达 50 dPa, 温度为  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 晶体结构仍然保持不变。原因可能是 RHEAs 存在很高的原子级别应力, 辐照时, 该应力能使合金发生非晶化, 之

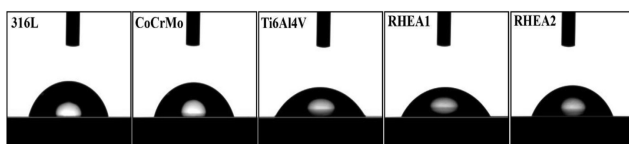


图 4 316L, CoCrMo, Ti6Al4V, RHEA1 和 RHEA2 表面的磷酸盐液滴(PBS)照片

Fig.4 PBS photographs of the surface of 316L, CoCrMo, Ti6Al4V, RHEA1 and RHEA2<sup>[74]</sup>

后发生局部热熔和再结晶, 促使材料具有一定的自愈性。RHEAs 在抗辐照方面展示出优异的特性, 如果能开发出兼具高温强度、韧性及良好的抗氧化能力的块体 RHEAs, 将会使其在未来先进核结构材料方面的应用成为可能。

## 3 第一性原理方法及计算机模拟

目前, 针对 RHEAs 材料, 第一性原理主要用于计算电子密度, 相的热稳定性、力学性能, 热膨胀系数, 杨氏模量, 层错能等。Zhang 等<sup>[78]</sup>用基于密度泛函的 KKR-CPA 方法计算 RHEAs 的电子能谱函数和电子态密度, 发现无磁的 MoNbTaVW 占据态的无序展宽比较小, 有效电荷转移少, 无明显的无序散射, 同时揭示了材料的稳定性及功能特性, 如磁性、带隙等。Chen 等<sup>[79]</sup>通过控制 VEC 设计  $ZrTiHfNb_{0.5}Mo_{0.5}$  和  $ZrTiHfNb_{0.5}Ta_{0.5}$  合金, 结果显示这些合金的压缩应变均大于 50%, 控制 VEC 有利于探索具有塑性好、强度高、便于加工和制造的新型 RHEAs。King 等<sup>[80]</sup>开发的高通量计算筛选工具 ASAP (alloy search and predict), 从 100 多万种四元素等分子量组合中识别出低热中子截面的单相 RHEAs。并采用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 对所选的 NbTiVZr 的模量和晶格参数进一步分析, 通过软件模拟最终确定了 3 种改型的 NbTiVZr<sub>0.5</sub>、NbTiVZr 和 NbTiVZr<sub>2</sub> 合金, 并采用电弧熔炼进行制备工艺验证。在后期 RHEAs 材料开发过程中, 优先选择高通量进行大量的化学成分设计、组织筛选、性能分析, 再通过实验工艺验证, 这样有助于提高 RHEAs 的开发效率。

## 4 RHEAs 复合材料

RHEAs 具有高强度、高熔点、导电性能良好等优点, 但同时有塑性、抗氧化性差, 制备成本高, 加工条件苛刻等缺陷, 限制了一定的应用。高熵合金复合材料是在高熵合金基础上发展起来的新材料, 由于其独特的性能越来越引起人们的关注。RHEAs 复合材料有助于改进其不足, 将成为重要的研究方向。通过向合金体系中加入 C、B、Si 非金属, 稀土元素, 陶瓷颗粒, 晶须, 金属间化合物, 氧化物, 氮化物, 硼化物, 硅化物等, 形成第二相, 起到增强增韧的双重效果。同时可开展相组成、增强相形成机理、强化机理及界面结构理论研究, RHEAs 复合材料有着较为广阔的应用前景和学术价值。

## 5 结 语

RHEAs 已被证明具有优异的高温力学性能, 耐磨

性, 耐腐蚀性, 超导及生物相容性, 并在薄膜表面工程、电子器件阻抗等方面显示出巨大的发展潜力。然而, 关于这些方面的研究还存在一些问题。

1) RHEAs 尚处于材料基本工艺制备及性能表征阶段, 对晶格畸变、变形机制与性能之间关系的理论研究较少。目前, 针对 RHEAs 的室温和高温力学性能及其强化机理、高温蠕变和疲劳性能有待开展深入研究, 需要更加完整和可靠的数据积累, 为后期 RHEAs 的开发和应用提供理论依据。

2) 难熔高熵合金的熔点高, 给合金的加工应用带来了新的挑战。但受高温结构材料应用驱动, RHEAs 部分可作为镍基高温合金替代材料。如 NbMoTaW 合金高温性能(1600 °C)优于镍基高温合金。可以考虑尝试采用电子束区域悬浮熔炼法(EBFZM)制备高纯度 NbMoTaW 高熵合金单晶, 有助于提升材料高温蠕变性能, 延长服役寿命, 同时提升塑性和韧性。

3) RHEAs 和其它难熔金属合金一样, 高温环境下抗氧化性差是后期应用面临的关键问题。目前, 主要解决的方法是制备抗氧化涂层。氧化物、硅化物、贵金属(Rt、Rh、Ir)等涂层体系将作为 RHEAs 涂层首选。如何开发更多、效果更好的 RHEAs 抗氧化涂层, 提升材料抗氧化性将成为后续面临的应用难题。

4) 传统的“试错法”消耗大量的人力物力, 研究周期较长。如何快速评价材料的微观结构、抗拉强度、抗拉延性、断裂韧性、蠕变和疲劳性能, 有效开发新型的 RHEAs, 迫切需要建立相应的高通量测试方法, 可迅速筛选实验, 排除部分合金, 从而节省时间, 降低成本, 有助于开展大量高性能 RHEAs 的筛选工作。

#### 参考文献 References

- [1] Yeh J W, Lin S J, Chin T S *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2004, 35(8): 2533
- [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J. *Adv Eng Mater*[J], 2004, 6(5): 299
- [3] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J], 2017, 122: 448
- [4] Yang X, Zhang Y. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 132(2-3): 233
- [5] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [6] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2000, 41(11): 1372
- [7] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Science & Engineering A*[J], 2001, 304-306: 446
- [8] Shen Yuanxun(沈元勋), Xiao Zhiyu(肖志瑜), Wen Liping(温利平) *et al. Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2006, 16(3): 19
- [9] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(1-2): 1
- [10] Murty B S, Ranganathan S. *International Materials Reviews* [J], 1998, 43(3): 101
- [11] Shen W J, Tsai M H, Chang Y S *et al. Thin Solid Films*[J], 2012, 520(19): 6183
- [12] Huang P K, Yeh J W. *J Phys D Appl Phys*[J], 2009, 42(11): 115 401
- [13] Chang Z C, Liang S C, Han S *et al. Nucl Instrum Methods Phys Res*[J], 2010, 268(16): 2504
- [14] Zhang H, Pan Y, He Y Z. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2011, 47(8): 1075
- [15] Zhang H, He Y Z, Pan Y *et al. Advanced Materials Research* [J], 2010, 97-101: 1408
- [16] Huang C, Zhang Y Z, Shen J Y *et al. Surf Coat Technol*[J], 2011, 206: 1389
- [17] Li Guoying(李国英). *New Technology for Surface Processing of Materials and Products*(材料及其制品表面加工新技术)[M]. Changsha: Central South University Press, 2003
- [18] Li F, Zhu Y, Li L H *et al. Vacuum Electronics*[J], 2011, 3: 49
- [19] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [20] Senkov O N, Woodward C, Miracle D B. *Journal of the Minerals Metals and Materials Society*[J], 2014, 66(10): 2030
- [21] Wu Y D, Cai Y H, Wang T *et al. Materials Letters*[J], 2014, 130: 277
- [22] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(20): 6043
- [23] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(9): 4062
- [24] Yang X R, Zhang Y J, Liaw P K. *Procedia Engineering*[J], 2012, 36: 292
- [25] Senkov O N, Senkova S V, Miracle D B *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 565: 51
- [26] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(5): 1545
- [27] Liu C M, Wang H M, Zhang S Q *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 583: 162
- [28] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C. *Acta Materialia*[J], 2014, 68: 214
- [29] Stepanov N D, Shaysultanov D G, Salishchev G A *et al. Materials Letters*[J], 2015, 142: 153
- [30] Juan C C, Tsai M H, Tsai C W *et al. Intermetallics*[J], 2015,

- 62: 76
- [31] Maiti S, Steurer W. *Acta Materialia*[J], 2016, 106: 87
- [32] Poulia A, Georgatis E, Lekatou A *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2016, 57: 50
- [33] Fazakas E, Zadorozhnyy V, Varga L K *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2014, 47: 131
- [34] Li J M, Yang X, Zhu R L *et al. Metals*[J], 2014, 4(4): 597
- [35] Senkov O N, Woodward C F. *Materials Science & Engineering A*[J], 2011, 529: 311
- [36] Gorr B, Azim M, Christ H J *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 624: 270
- [37] Senkov O N, Isheim D, Seidman D N *et al. Entropy*[J], 2016, 18(3): 102
- [38] Jensen J K, Welk B A, Williams R E A *et al. Scripta Materialia*[J], 2016, 121: 1
- [39] Zhang D Z, Qin M L, Rafiuddin L *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 32: 45
- [40] Wang B F, Fu A, Huang X X *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2016, 25(7): 2985
- [41] Long Y, Liang X B, Su K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 780: 607
- [42] Wang G F, Liu Q, Yang J L *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2019, 84: 104 988
- [43] Cao Y K, Liu Y, Li Y P *et al. Materials Letter*[J], 2019, 246: 186
- [44] Xu Z Q, Ma Z L, Wang M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 755: 318
- [45] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [46] Han Z D, Chen N, Zhao S F *et al. Intermetallics*[J], 2017, 84: 153
- [47] Wu Y D, Cai Y H, Chen X H *et al. Materials & Design*[J], 2015, 83: 651
- [48] Juan C C, Tseng K K, Hsu W L *et al. Materials Letters*[J], 2016, 175: 284
- [49] Wang M, Ma Z L, Xu Z Q *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 803: 778
- [50] Schuh B, Volker B, Todt J *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 142: 201
- [51] Guo N N, Wang L, Luo L S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 651: 698
- [52] Guo N N, Wang L, Luo L S *et al. Intermetallics*[J], 2016, 69: 74
- [53] Guo N N, Wang L, Luo L S *et al. Intermetallics*[J], 2016, 69: 13
- [54] Yang T, Zhao Y L, Tong Y *et al. Science*[J], 2018, 362(6417): 933
- [55] Zou Y, Ma H, Spolenak R. *Nature Communications*[J], 2015, 6: 7748
- [56] Kang B, Lee J, Ryu H J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 712: 616
- [57] Juan C C, Tsai M H, Yeh J W *et al. Materials Letters*[J], 2016, 184: 200
- [58] Juan C C, Tsai M H, Tsai C W *et al. Intermetallics*[J], 2015, 62: 76
- [59] Lei Z F, Liu X J, Wu Y *et al. Nature*[J], 2018, 563(7732): 546
- [60] Ding Q Q, Zhang Y, Chen X *et al. Nature*[J], 2019, 574: 223
- [61] Huang H, Wu Y, He J Y *et al. Adv Mater*[J], 2017, 29: 1 701 678
- [62] Mathiou C, Poulia A, Georgatis E *et al. Materials Chemistry & Physics*[J], 2018, 210: 126
- [63] Mathiou C, Poulia A, Georgatis E *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 126
- [64] Sheikh S, Bijaksana M K, Motallebzadeh A *et al. Intermetallics*[J], 2018, 97: 58
- [65] Senkov O N, Senkova S V, Dimiduk D M *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(18): 6522
- [66] Gorr B, Muller F, Azim M *et al. Oxidation of Metals*[J], 2017, 88: 339
- [67] Jayaraj J, Thinaharan C, Ningsheng S *et al. Intermetallics*[J], 2017, 89: 123
- [68] Zhou Q Y, Sheikh S, Ou P *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2019, 98: 63
- [69] Chou H P, Chang Y S, Chen S K *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2009, 163(3): 184
- [70] Feng X B, Zhang J Y, Wang Y Q *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2017, 95: 264
- [71] VijaiBharathy P, Chang Y Y, Nataraj D *et al. Thin Solid Films* [J], 2010, 519(5): 1623
- [72] Kim H, Nam S, Roh A *et al. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2019, 80: 286
- [73] Zlotea C, Sow M A, Ek G *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 775: 667
- [74] Motallebzadeh A, Peighambaroust N S, Sheikh S *et al. Intermetallics*[J], 2019, 113: 106 572
- [75] Koželj P, Vrtnik S, Jelen A *et al. Physical Review Letters*[J], 2014, 113(10): 107 001
- [76] Gao M C, Yeh J W, Liaw P K *et al. High-Entropy Alloys:*

- Fundamentals and Applications*[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016
- [77] Egami T, Guo W, Rack P *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45(1): 180
- [78] Zhang Y W, Stocks G M, Jin K *et al. Nature Communication* [J], 2015, 6: 8736
- [79] Chen Y W, Li Y K, Cheng X W *et al. Materials*[J], 2018, 11(2): 208
- [80] King D J M, Cheung S T Y, Humphry-Baker S A *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 166: 435

## Research Progress on Refractory High Entropy Alloys

Li Yanchao<sup>1,2</sup>, Li Laiping<sup>2</sup>, Gao Xuanqiao<sup>2</sup>, Zhang Wen<sup>2</sup>, Lin Xiaohui<sup>1,2</sup>, Xue Jianrong<sup>2</sup>, Zhang Guojun<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** High-entropy alloys have attracted extensive attention due to their new design concept and excellent performance. As a kind of high-entropy alloy, refractory high-entropy alloys are mainly composed of bcc crystal structure, which has the characteristics of high strength and high hardness as well as the high temperature softening resistance. In the present paper, the preparation method, phase structure, microstructure, mechanical properties and application fields of refractory high-entropy alloy were described, and the directions of future research were also discussed.

**Key words:** refractory metal; high-entropy alloy; preparation process; phase structure; microstructure and performance

---

Corresponding author: Zhang Guojun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: zhangguojun@xaut.edu.cn