

# 激光增材制造技术制备高熵合金的研究进展

赵燕春<sup>1,2</sup>, 宋海转<sup>1</sup>, 王晓昱<sup>3</sup>, 王园园<sup>3</sup>, 马虎文<sup>1</sup>, 冯力<sup>1,2</sup>, 刘建军<sup>1,2</sup>, 段望春<sup>4</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院, 浙江 温州 325105)

(3. 兰州工业研究院, 甘肃 兰州 730050)

(4. 甘肃省机械工程研究院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 目前基于焓变的传统合金化材料设计理念趋于极限, 而基于熵变设计的新型金属材料中高熵合金设计自由度大, 弥补了亚稳态材料室温脆性以及亚稳晶化的不足, 且在性能上不断取得突破。激光增材制造技术具有不同于传统的加工设计和制造理念, 为推动先进合金材料的发展提供了新的可能, 已经成为链接材料与产品的关键技术。本文基于不同维度的激光增材制造技术, 从 2D、3D 和 4D 这 3 种维度分别介绍了激光熔覆技术制备高熵合金涂层、3D 打印技术制备高熵合金和 4D 打印技术制备高熵高温形状记忆合金的研究现状, 并结合目前研究中所面临的关键技术问题及解决方案进行了讨论, 最后对激光增材制造技术制备先进合金材料进行了总结和展望。

**关键词:** 激光增材制造; 高熵合金; 高熵高温形状记忆合金; 4D 打印

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)01-0102-11

高熵合金 (high entropy alloys, HEAs) 具有的高混合熵、多主元数的特性会产生高熵效应, 这抑制了金属间化合物和其他有序相的生成, 并且元素间不同的尺寸和结合力会导致合金具有晶格畸变和缓慢扩散效应<sup>[1-2]</sup>。此外, HEAs 中每种元素的原子数是以不同比例调配, 合金的设计自由度更大, 性能上的“鸡尾酒”效应也发挥得更加充分, 通常同时具有高强、高温热稳定性和高耐腐蚀性<sup>[3]</sup>。难熔高熵合金 (refractory high entropy alloys, RHEAs) 概念的提出更是丰富了 HEAs 材料体系, RHEAs 是一种新型特种高温合金, 它有着优异的结构稳定性和高温性能。Senkov 等<sup>[4]</sup>制备出 WMoNbTa 和 WMoNbTaV 2 种 RHEAs, 其结果显示在 1400 °C 以上这 2 种 RHEAs 能够保持稳定的 bcc 结构, 压缩屈服强度在 800~1600 °C 内也优于传统的高温合金。此外, HEAs 中各类原子的尺寸不同、性质各异, 会使固溶体产生严重的晶格畸变, 阻碍位错的运动, 从而提高合金强度。Lei 等<sup>[5]</sup>在 TiZrHfNb-RHEA 中引入氧原子, 发现合金表现出异常间隙强韧化效应, 其拉伸屈服强度可达到 1.11 GPa, 拉伸塑性可达到 27.66%, 展现出很高的屈服强度和很强的拉伸塑性, 在提高金属材料强度的同时也提高了塑形。正是由于 HEAs 具有高强

度、高硬度、高耐磨、高耐蚀性和高温热稳定性等多种优异的性能, HEAs 的应用领域非常广泛, 主要包括耐磨涂层、航空材料、储氢材料、热电材料、生物医用材料、核结构材料、超导材料和电磁材料等。

近年来, 研究者们设计将 HEAs 与传统高温形状记忆合金 (high temperature shape memory alloys, HTSMAs) 相结合, 以期获得功能结构一体化的新型高性能高熵高温形状记忆合金 (high entropy high temperature shape memory alloys, HE-HTSMAs)。HE-HTSMAs 不仅具备高相变温度、良好的可重复形状记忆效应性能、高强度以及高硬度性能, 同时还具备良好的抗蠕变性能、热稳定性和长程稳定性, 能够有效避免其他高温析出相形成。此外, HE-HTSMAs 用作高温服役材料有望解决传统高温 SMAs 的性能不足。但由于其化学活性高、导热率低、弹性回弹效果明显, 采用传统加工方法难以成形复杂和薄壁结构, 严重限制其作为先进智能材料的应用和推广<sup>[6-7]</sup>, 而增材技术恰好能解决这一问题。现基于金属的激光增材制造 (laser additive manufacturing, LAM) 技术, 具有设计自由度大、几何复杂性等方面的独特优势, 有望实现高经济价值金属材料生产的重大转变。基

收稿日期: 2023-05-08

基金项目: 甘肃省重点研发计划 (22YF7GA155); 浙江省自然科学基金 (LY23E010002); 国家自然科学基金 (52061027); 兰州市科技计划 (2022-2-75)

作者简介: 赵燕春, 女, 1984 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn

于此,本文以 LAM 技术制备 HEAs 为切入点,综述了 LAM 技术在先进合金材料领域的研究现状和面临的主要技术难题,重点介绍了激光增材制造高熵合金的成形工艺、缺陷控制、力学性能等方面的研究进展,并对本领域未来的重点发展方向进行了展望。

## 1 激光熔覆技术制备高熵合金涂层

近年来,通过激光熔覆技术制备高耐腐蚀性、高摩擦磨损的 HEAs 涂层已经成为重点研究方向,并随着激光熔覆技术的快速发展和 HEAs 成分设计的丰富化,激光熔覆技术制备的 HEAs 涂层的应用领域也更加广泛。激光熔覆是激光制造技术的重要支撑技术,其快速加热和冷却工艺,可有效细化涂层的晶粒尺寸<sup>[8-10]</sup>。激光熔覆技术制备的涂层具有高显微硬度、涂层与基体的结合力更强、涂层的稀释率更低并且热影响区更小等优异的性能,使其在工件表面的保护和金属制品耐磨性的提高等方面得以广泛应用<sup>[11-13]</sup>。另一方面,HEAs 良好的耐腐蚀性能使其成为一种优异的涂层材料。相较于传统合金涂层,由于 HEAs 涂层的制备过程具有较快的冷却速率,在较低温度下,热力学驱动力减小,高熵合金在缓慢冷却的同时可能发生各种相变。快速冷却可以有效抑制高熵合金涂层内部结构的相变,同时限制了元素的扩散和脆性金属间化合物的形成和生长,有利于高熵合金相的形成<sup>[14-15]</sup>。

### 1.1 激光熔覆技术制备耐腐蚀高熵合金涂层

CoCrFeNi HEA 及其衍生物作为高熵合金体系的代表,其不仅具有塑性高、相稳定性高等优点,而且具有良好的塑性变形能力和耐腐蚀性能,因此受到了研究者的广泛研究<sup>[16]</sup>。Zhu 等<sup>[17]</sup>采用激光熔覆技术在 AISI 1045 钢基体上制备了具有单相 fcc 结构 CoCrFeNi-HEA 涂层,如图 1 所示,这种简单的相结构和均匀的元素分布导致较高的腐蚀电位和较低的腐蚀电流密度,表明耐蚀性增强。Gu 等<sup>[18]</sup>通过激光熔覆技术系统研究了 Y 含量对 MgMoNbFeTi<sub>2</sub> 涂层耐蚀性的影响,实验结果表明,Y 的加入提高了 HEA 涂层的耐蚀性,并且 MgMoNbFeTi<sub>2</sub>Y<sub>0.8%</sub>-HEA 涂层耐腐蚀性最优异。刘昊等<sup>[13]</sup>利用激光熔覆技术在 AISI 304 不锈钢表面制备了 AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub>-HEA 涂层,涂层的热力学腐蚀倾向和均匀腐蚀速率均低于基材 AISI 304 不锈钢,实验数据显示,Si 元素可提高钝化膜的修复能力和稳定性,AlCoCrFeNiSi<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层具有最高的耐点蚀性能。并且,Si 元素的掺杂使腐蚀机制从自催化发展的点蚀转变为晶间腐蚀。邱星武等<sup>[19]</sup>在 Q235 钢表面制备了 Al<sub>2</sub>CrFeCoCuNi<sub>x</sub>Ti-HEA 涂层,HEA 涂层的自腐蚀电流密度大幅降低,说明该涂层具有优异的耐腐蚀性能。这是由于 Al<sub>2</sub>CrFeCoCuNi<sub>x</sub>Ti-HEA 中含

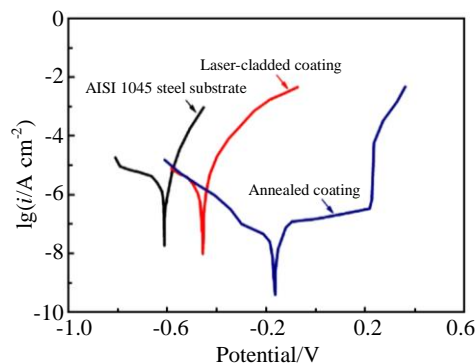


图 1 AISI 1045 钢基体和 CoCrFeNi-HEA 涂层在激光熔覆和退火状态下的电位极化曲线

Fig.1 Potential polarization curves of AISI 1045 steel substrate and CoCrFeNi HEA coating under laser cladding and annealing<sup>[17]</sup>

有 Cr、Fe、Ni、Ti (易钝化金属) 元素,使涂层表现出一定的钝化效果,从而涂层具有较好的耐腐蚀性能。激光熔覆制备 HEAs 涂层的过程中,由于在高熵合金的高熵效应和激光熔覆快速凝固的协同作用下,激光熔覆高熵合金涂层往往形成简单的 fcc 或 bcc 固溶相,并且其微观组织致密均匀。细密的微观结构不仅降低晶界上的杂质含量,同时还会减少快速冷却过程中的成分偏析,从而减少腐蚀原电池的形成<sup>[20]</sup>。另一方面,有相关研究表明,高熵合金中 Ni、Cr、Mo 和 Co 等元素,这些元素的电化学反应产物吸附在高熵合金表面,形成稳定的钝化膜,阻碍腐蚀性离子与合金表面的接触,在一定程度上可以提高涂层的耐腐蚀性。

### 1.2 激光熔覆技术制备耐磨高熵合金涂层

Shi 等<sup>[21]</sup>采用激光熔覆的方法在 H13 模具钢上原位合成了 NiCoCrMnFe-HEA 涂层,研究了涂层的显微硬度和耐磨性,并与未处理钢基体进行了比较。结果表明,涂层的显微硬度 (HV) 大于 4900 MPa,为基体的 2.5 倍以上,且压痕周围无微裂纹。在相同的摩擦条件下,基体的平均磨损痕宽度为 0.71 mm,涂层的平均磨损痕宽度为 0.48 mm,涂层的磨损率比基体降低了 63.2%。由此可以看出,激光熔覆原位合成的 HEA 涂层可显著提高 H13 模具钢的表面显微硬度、耐磨性。Zhang 等<sup>[22]</sup>通过激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 TiZrNbWMo-RHEAs 涂层,涂层的显微组织表现为典型的枝晶和枝晶间组织,TiZrNbWMo-HEA 涂层的显微硬度 (HV) 达到 6860 MPa 左右,是 45 钢基体的 3 倍。如图 2 所示,退火后涂层显微硬度显著提高,经过 800 °C 热处理后,最高可达 12 740 MPa。陈磊等<sup>[23]</sup>在 Q235 钢表面通过激光熔覆形成 MnCrTiCoNiSi<sub>x</sub>-HEA 涂层,实验结果显示,MnCrTiCoNiSi<sub>1</sub>-HEA 涂层主要组织为枝状晶,涂层

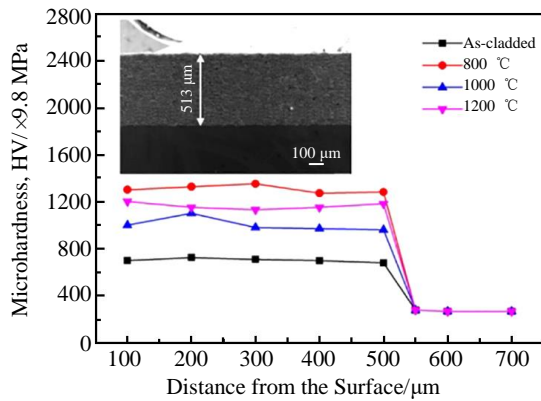


图 2 激光熔覆 TiZrNbWMo 涂层退火前后的显微硬度分布  
Fig.2 Microhardness distribution of the laser-cladded TiZrNbWMo coating before and after annealing<sup>[22]</sup>

的表面硬度可升高至 2940 MPa, 耐磨性能最佳。Wu 等<sup>[24]</sup>使用激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备了 FeCoCrAlNiTi<sub>x</sub>-HEA 涂层, 添加 Ti 元素后, FeCoCrAlNiTi<sub>x</sub> 涂层的显微硬度从 6027 MPa 明显提高到 7154 MPa, 是 304 不锈钢基体 (1666 MPa) 的 3.6 倍以上。这是由于 Ti 元素的原子半径大, 会加剧合金内晶格畸变效应, 促进 σ 相等硬质相析出, 产生固溶强化与析出强化作用, 阻碍裂纹发展, 提高耐磨性能的同时也可以细化晶粒。

### 1.3 激光熔覆技术制备高熵合金涂层的关键问题

首先, 在激光熔覆技术制备 HEAs 涂层过程中, 因超快速熔化和冷却过程中产生的巨大残余热应力会极大地影响工件的结构刚度、静载荷强度、疲劳强度、加工精度和尺寸稳定性<sup>[25]</sup>。熔覆涂层过程中产生的微裂纹、气孔等缺陷显著降低了涂层的质量和综合性能, 因此亟待降低激光熔覆过程中残余应力。有相关研究表明, 可通过应力自调节效应, 由相变释放施加的应力, 产生匹配的相变以适应宏观变形<sup>[11,26]</sup>; 也可采用如基板预热、激光熔覆参数优化或在熔覆材料中加入异质相如高分子材料等有效降低残余应力<sup>[11]</sup>。Farahmand 等<sup>[27]</sup>研究发现, 使用感应加热设备预热基板再进行熔覆, 可以减少基体和熔覆层之间的温度差, 并降低了冷却速率。Shu 等<sup>[28]</sup>采用不同的激光功率在 H13 钢表面制备了 CoCrBFeNiSi-HEAs 涂层, 此实验结果显示涂层中非晶含量与激光功率有关, 激光功率通过改变热输入影响稀释率和实际冷却速率。由于 CoCrBFeNiSi-HEAs 是在 HEAs 的性能优势基础上与非晶合金的优点相结合而产生的一种高性能 HEAs, 在制备 CoCrBFeNiSi-HEAs 涂层时可利用合成非晶相来增强 HEAs 涂层的性能, 将这种非晶基高熵镀层的优势放大。非晶态含量的增加会导致涂层显微硬度的增加, 当非晶含量降低时, 涂层的耐磨性会变差。如

图 3 所示, 涂层的显微硬度明显高于基体, 并且随着距离上表面的增加而降低。当激光功率为 476 W 时, 涂层的显微硬度是基体硬度的 2.9~5 倍。涂层显微硬度的差异应归因于非晶态含量的不同, 但这归根结底是由于激光功率的不同而造成的。

其次, 对于熔覆涂层过程中产生的微裂纹、气孔等缺陷对涂层质量和性能的影响, 有研究表明可以通过调整激光工艺参数 (激光功率、激光扫描速率、铺粉厚度等)、后处理、使用动态磁场辅助和超声振动等方法来进行优化<sup>[29]</sup>。Zhang 等<sup>[30]</sup>采用高速激光熔覆和普通激光熔覆的方法在 Q235 钢板上制备 CoCrFeMnNi-HEA 涂层, 并对比分析了 2 种 CoCrFeMnNi 涂层的成形性能和微观组织结构等。结果表明, 高速激光熔覆比普通激光熔覆方法制备的 CoCrFeMnNi-HEA 涂层组织更加均匀、缺陷少、晶粒更加细小, 如图 4 所示。并且由涂层重叠区两侧的枝晶生长形状和方向可知, 高速激光熔覆保证了 CoCrFeMnNi-HEA 涂层显微组织与性能的整体连续性。此外, Zhao 等<sup>[31]</sup>采用往复动态磁场辅助激光熔覆技术在 Inconel 718 基体上制备了 WTaNbMo-RHEA 涂层, WTaNbMo 属于 RHEAs 的一种, RHEAs 是由多种难熔金属元素组成, 其高温强度和耐磨性均优于普通高温合金, 因此更适合极端环境下的高温应用。此实验结果表明往复磁场可以提高激光熔覆 WTaNbMo 涂层的组织均匀性。沉积时的 WTaNbMo 涂层 M0 和 M1 的截面分别如图 5a 和 5b 所示。M0 是无动态磁场辅助组, 其组织分布不均匀, 白色相聚集在涂层中间; M1 在动态磁场的辅助组, 其截面组织中白相的分布比 M0 中均匀, 由此可以证明往复的动态磁场可提高 WTaNbMo 涂层的组织均匀性。而且在往复磁场的辅助下, 加速了熔池的流动, 降低了孔隙率, 抑制了涂层内部的残余应力, 从而抑制了涂层中裂纹的产生。

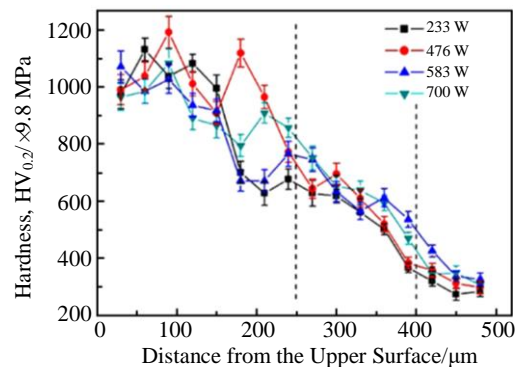


图 3 不同激光功率下 CoCrBFeNiSi-HEAs 涂层上层的显微硬度分布  
Fig.3 Microhardness distribution of CoCrBFeNiSi-HEAs coating layer under different laser power<sup>[28]</sup>

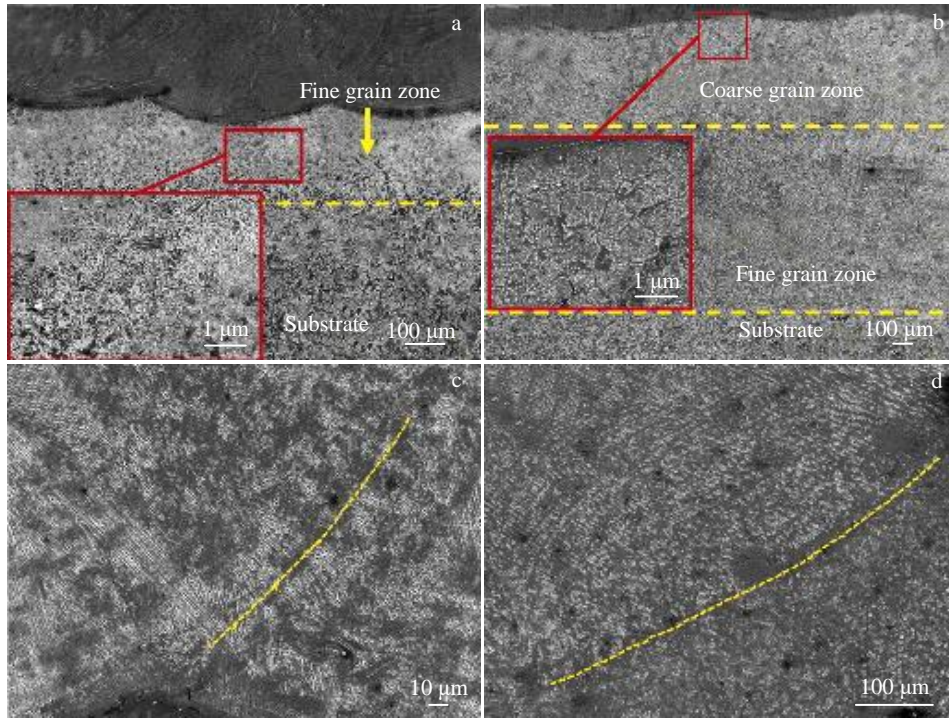


图 4 高速激光熔覆制备的 CoCrFeMnNi 涂层 HAZ 放大形貌；普通激光熔覆制备的 CoCrFeMnNi 涂层 HAZ 放大形貌；高速激光熔覆制备的 CoCrFeMnNi 涂层搭接区；普通激光熔覆制备的 CoCrFeMnNi 涂层搭接区

Fig.4 Enlarged HAZ morphology of CoCrFeMnNi coating prepared by high-speed laser cladding (a) and normal laser cladding (b); CoCrFeMnNi coating lap zone prepared by high-speed laser cladding (c) and normal laser cladding (d)<sup>[30]</sup>

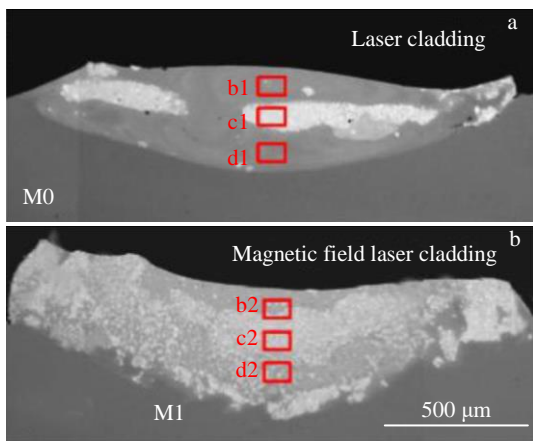


图 5 沉积时 WTaNbMo 涂层 M0 截面和 M1 截面<sup>[31]</sup>

Fig.5 Section M0 (a) and M1 (b) of WTaNbMo coating during deposition<sup>[31]</sup>

本节中由激光熔覆技术制备的部分 HEAs 涂层的性能参数如表 1 所示，从表中可知，利用激光熔覆制备的 HEAs 涂层的腐蚀电流数值相对于比照材料均较小，有些甚至降低了 1~2 个数量级，这表明利用激光熔覆制备的 HEAs 涂层的腐蚀速率更慢，耐腐蚀性更为优异。同时可以看出，利用激光熔覆制备的 HEAs 涂层的显微硬

度明显增加，相较于比照材料提高了 2~4 倍不等。综上所述，使用激光熔覆技术制备 HEAs 涂层，涂层相对基材的显微硬度和耐蚀性、耐磨性等性能均得到一定程度的改善和提升。对于在激光熔覆加工过程中由于快速熔化和快速冷却产生的残余应力，可通过调节由相变释放施加应力的方法来适应宏观变形，也可以使用基板预热、调整激光熔覆参数或在熔覆材料中加入异质相如高分子材料等方法降低残余应力。此外，对于熔覆涂层过程中产生的微裂纹、气孔等微观组织缺陷，通过适当调整激光工艺参数、辅助动态磁场和超声振动等措施使涂层组织更加均匀、减少缺陷的同时晶粒也更加细小。

## 2 3D 打印技术制备高熵合金

对于制造复杂形状及其极端应用环境下（低温、高温环境）的 HEAs，3D 打印技术可在兼顾 HEAs 材料优异性能的同时，更大程度地满足应用场景的多变性，极大丰富了应用领域。HEAs 通常由电弧熔炼、铸造、粉末冶金和机械合金化等传统的冶金工艺制造，而传统的制造工艺难以制备复杂形状的零件。3D 打印技术作为近净形状制造工艺，在制造复杂几何形状的前提下，也具有灵活性和设计性<sup>[32]</sup>。另一方面，由于 3D 打印技术可

表 1 部分激光熔覆高熵合金涂层的性能参数

Table 1 Performance parameters of some laser cladding high entropy alloy coatings in this paper

HEA-coating	Structure	Reference material	$E_{corr}(V)/i_{corr}(A\ cm^{-2})$		Microhardness, HV/ $\times 9.8\ MPa$		Refs.
			HEA-coating	Reference material	HEA-coating	Reference material	
CoCrFeNi (after 1000 °C annealing)	fcc	AISI 1045	-0.458/-	-0.643/-	-	-	[17]
MgMoNbFeTi <sub>2</sub> Y <sub>0.8%</sub>	fcc+bcc	MgMoNbFeTi <sub>2</sub>	-0.326/4.521 $\times 10^{-5}$	-1.252/7.231 $\times 10^{-5}$	650 $\pm 5$	387	[18]
FeCoCrAlNiTi <sub>1.0</sub>	fcc+bcc	AISI 304	-0.23/7.3 $\times 10^{-8}$	-	>615	170	[24]
Al <sub>2</sub> CrFeCoCuNi <sub>1.0</sub> Ti	fcc+bcc	Q235	-0.33/7.33 $\times 10^{-9}$	-0.35/2.4 $\times 10^{-7}$	-	-	[19]
NiCoCrMnFe	fcc	H13	-	-	>500	200	[21]
ZrNbWMoTi	bcc+ $\beta$ -Ti <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub>	45#	-	-	700	280	[22]
AlCoCrFeNiSi <sub>0.5</sub>	bcc	AISI 304	-0.271/6.284 $\times 10^{-7}$	-0.48/7.0 $\times 10^{-7}$	865	204	[13]

简化复杂零件的生产，并产生快速的凝固冷却速度，更加适合制造 HEAs，可以在快速凝固过程中发挥 HEAs 的缓慢扩散效应，更好地形成固溶体，同时可以实现晶粒组织的细化，从而提高材料的性能<sup>[33]</sup>。

### 2.1 增材制造高熵合金在低温环境下的研究

HEAs 由于其在低温和高温下优异的物理和化学性能，在过去十年中得到了广泛的研究。特别是等原子 CoCrFeMnNi-HEA，即所谓的 Cantor 合金，由于其优异的断裂韧性、耐腐蚀性以及低温下优异的抗拉强度和延展性组合而得到了广泛的研究。Lu 等<sup>[34]</sup>通过激光粉末床熔合 (laser powder bed fusion, LPBF) 技术系统地研究了低温 (93 K) 和室温 (293 K) 下增材制造的 CoCrFeMnNi-HEA 和 2%TiC/CoCrFeMnNi (质量分数) 复合材料 (HEC) 的力学性能、变形行为和强化机制。在 293 K 时，TiC/CoCrFeMnNi-HEC 的屈服强度、抗拉强度、延伸率分别为 764.3 $\pm 4.4$  MPa、1022.6 $\pm 8.0$  MPa、22.3% $\pm 0.8%$ ；而在 93 K 时，其屈服强度、抗拉强度、延伸率分别为 1108.7 $\pm 10.2$  MPa、1506 $\pm 8.4$  MPa、24.6% $\pm 0.8%$ ，相对 CoCrFeMnNi-HEA 均大幅提升。这是因为 TiC 纳米颗粒在 LPBF 制备的 HEC 样品中分布均匀，主要沿胞亚结构分布。纳米颗粒的加入不仅可以防止 Mn 的损失，从而具有更好的致密性，而且与纯 HEA 样品相比，HEC 样品具有更好的强化效果，且低温变形后 HEC 样品中仍未出现纳米颗粒断裂，证明 HEC 样品具有良好的低温塑性变形能力。Kim 等<sup>[35]</sup>采用激光选区熔化技术 (selective laser melting, SLM) 制备原位氧化增强 CrMnFeCoNi-HEA，在低温 (77 K) 下利用增材制造和添加间隙原子来开发高性能 CrMnFeCoNi-HEAs。拉

伸结果显示，77 K 时纳米复合材料的 CrMnFeCoNi-HEA 屈服强度、抗拉强度、延伸率分别为 1150 MPa、1450 MPa、23.4%。这优异的力学性能被认为主要是由位错网络、非均质晶粒结构和纳米级氧化物引起的，特别是与原位形成的纳米级氧化物有关的绕过强化机制对超低温屈服强度有显著的贡献。

### 2.2 增材制造高熵合金在高温环境下的研究

RHEAs 是一类以 Nb、Mo、Hf、Ta、W、Cr、V、Zr 和 Ti 难熔元素为主元的 HEAs，其具有简单的相结构和优异的高温综合力学性能，在航空航天、核能和石油等领域具有广阔的应用前景<sup>[36]</sup>。李青宇<sup>[37]</sup>等通过 SLM 技术制备了 WNbMoTa、NbMoTa 等多种高性能 HEAs，成形的高熵合金晶粒尺寸细小且无微观成分偏析。其中 NbMoTa 高熵合金在 1000 °C 下屈服强度达到 530 MPa、极限抗压强度为 684 MPa，延伸率大于 8%。其 1000 °C 下的屈服强度均高于国内应用于航空发动机涡轮叶片的 GH4169、DZ125 高温合金和应用用于航空航天工业的 T111、C103、Nb-1Zr 难熔合金。Zhang 等<sup>[38-39]</sup>采用 SLM 成型了无裂纹缺陷的难熔 NbMoTa 系 HEAs: RHEA-01 (Nb<sub>30</sub>Mo<sub>24</sub>Ta<sub>30</sub>Ti<sub>8</sub>Ni<sub>8</sub>)、RHEA-02(NbMoTaTi<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)，对其多温度段抗压强度进行了测试。实验结果如表 2 所示，RHEA-01、RHEA-02 的耐高温性能具有良好保持性。1000 °C 下 RHEA-01 的抗压强度高达 993.84 MPa，只比常温下的下降了 37.8%，如图 6b 所示，RHEA-01 在 1400 °C 下动态抗压强度高达 1015 MPa，RHEA-01 的高温抗压综合性能处于高温 HEAs 领域的领先水平。

### 2.3 增材制造高熵合金的关键问题

SLM 由于其具有制造工艺效率高、灵活度高等优

表 2 不同温度下激光增材制造 RHEAs 的抗压性能对比

Table 2 Comparison of compressive properties of RHEAs fabricated by laser additive manufacturing at different temperatures

Temperature/°C	Alloy	Yield stress/MPa	Stress/MPa	Strain/%
25	RHEA-01	1277.35	1597.62	9.50
	RHEA-02	1750.46	2277.79	15.00
600	RHEA-01	1131.42	1207.21	8.00
	RHEA-02	1279.34	1669.75	28.42
800	RHEA-01	693.34	150.53	10.00
	RHEA-02	756.92	1033.63	28.00
1000	RHEA-01	724.45	993.84	10.00
	RHEA-02	554.61	651.36	11.00

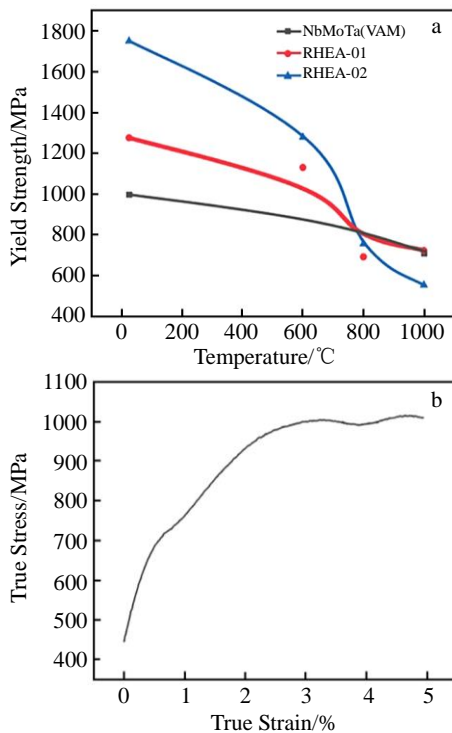


图 6 RHEA-01 与 RHEA-02 抗压性能对比; 1400 °C 下 RHEA-01 的动态压缩曲线

Fig.6 Comparison of compressive properties between RHEA-01 and RHEA-02 (a); dynamic compression curve of RHEA-01 at 1400 °C (b)<sup>[39]</sup>

点, 在金属增材制造技术应用较广泛。然而 SLM 过程是一个复杂的冶金过程, 在成型过程中, 高能量密度的激光快速移动, 导致金属的快熔快冷, 再加上每层金属、每个微熔池均会受到周期性的热循环, 这些将对金属件的微观组织及缺陷的形成产生重要影响。SLM 技术也会对成形件产生一些很不利的因素, 如成型过程中, 激光

束撞击金属粉末形成熔池, 零件快速冷却 ( $10^3 \sim 10^8$  K/s), 快速冷却导致非平衡凝固机制改善了固体溶解度、晶粒细化和亚稳相形成的限制。这种快速冷却和加热会形成残余应力, 可导致 3D 打印零件失效。此外, 由于 SLM 增材制造成形零件很难达到锻压件的致密度, 成形件中都会存在一些组织缺陷。一类是由原材料特性导致的缺陷, 主要表现为气孔; 另一类是由工艺参数、设备配合度等原因导致的, 其中起决定性作用的是工艺参数 (包含激光功率、扫描速度、扫描间距、铺粉层厚和扫描策略等), 这类原因导致的缺陷主要包括孔隙、裂纹、高密度夹杂及组织的各向异性等。

针对上述 3D 打印成型过程中的主要缺陷类型, 科研人员做了大量的研究工作来试图避免或阻止这些缺陷的生成。其中 Karimi 等<sup>[40]</sup>利用 SLM 工艺在不同的扫描间距下制备 AlCoCrFeNi-HEA, 结果表明, 扫描间距直接影响熔道轨迹宽度。从图 7 可以看到扫描间距为 80  $\mu\text{m}$  的熔道轨迹宽度明显比扫描间距增加到 100  $\mu\text{m}$  时的窄一些。谷鹏飞等<sup>[41]</sup>采用 SLM 制备了 VNbMoTaW-RHEA, 研究了激光功率、扫描速度对 VNbMoTaW-RHEA 试样的表面成形质量、微观组织和力学性能的影响。结果表明, 原始试样的 SEM 形貌随着激光功率的增加表面质量逐步得到改善。如图 8 所示, 表面从大孔、熔体粘结间隙和非连续熔体逐渐改善到平坦。而与激光功率相反, 随着扫描速度的增加, 原始试样的表面质量下降, 这是由于大量未熔化粉末造成的孔洞会随扫描速度的增加变得越来越大。徐勇勇等<sup>[33]</sup>采用 SLM 制备了  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi-HEA}$ , 分别研究激光功率、扫描间距及扫描速度等工艺参数对试样相对密度的影响。如图 9 所示, 试样相对密度随着激光功率的提高而增加, 在不同扫描速度下, 试样的相对密度随激光功率变化的趋势一致; 而试样相对密度随扫描间距、扫描速度的增加而减小, 在不同的激光功率下, 相对密度随扫描间距的变化趋势是一致的。由以上研究可知, 通过调控优化激光功率、扫描速度、扫描间距、铺粉层厚和扫描策略等工艺参数可以适当地提高成型件的质量。

目前, 国内外开展针对超高温、超低温 HEAs 的增材制造研究较少, 并且主要集中在成形特性、显微组织、力学性能这些方面。总体而言, 激光增材制造极端环境下的 HEAs 展现出了可观的应用前景。但在激光增材制造过程中, 对材料特性与制备工艺的调控仍需深入研究; 并且还需要开发出适用于增材制造的超高温、超低温 HEAs 材料体系; 此外, 要进一步研究激光增材制造 HEAs 的高温、低温服役行为, 包括高低温蠕变、疲劳、氧化、腐蚀和辐照等。综合来看, 3D 打印技术制备的 HEAs 具有优良的力学性能、高抗拉强度、较高的强度

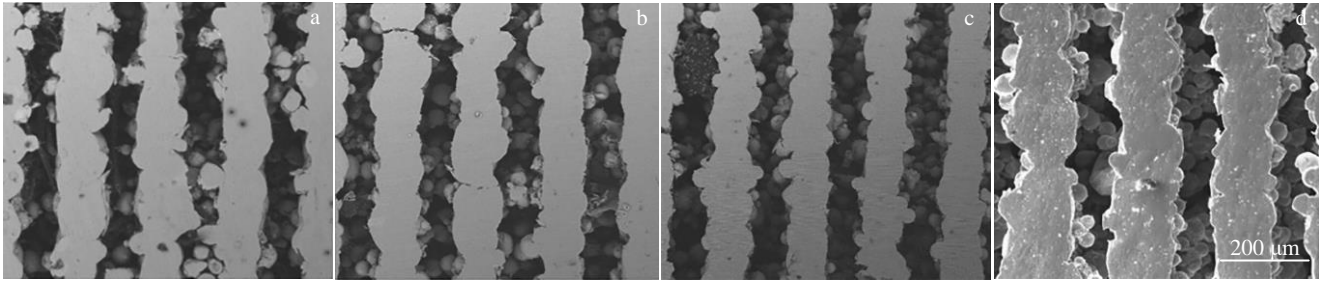


图 7 扫描间距为 80 和 100 μm 时获得的 AlCoCrFeNi-HEA SLM 样品的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of AlCoCrFeNi-HEA SLM samples obtained at scanning spacing of 80 μm (a-c) and 100 μm (d)<sup>[40]</sup>

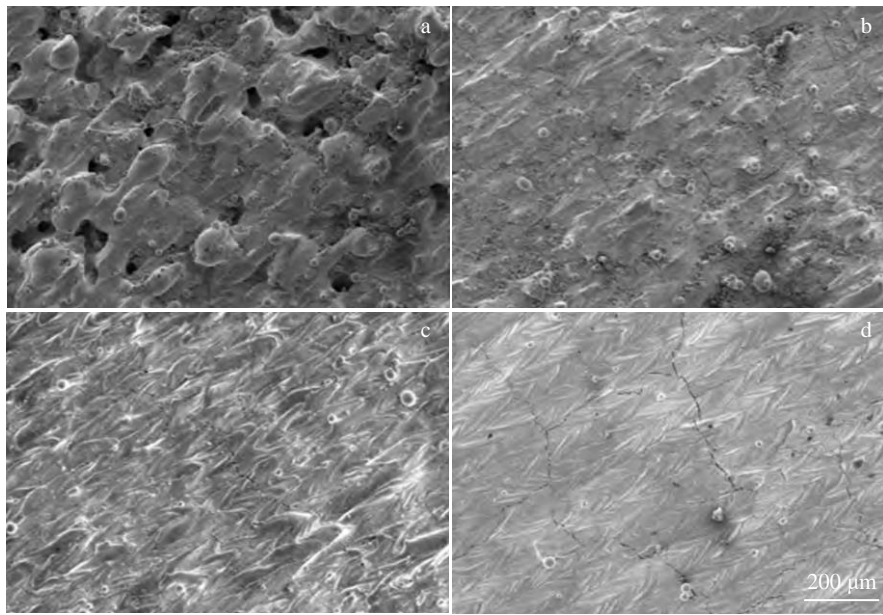


图 8 不同激光功率下试样上表面 SEM 照片

Fig.8 SEM images of the upper surface of the sample under different laser powers (scanning speed of 50 mm/s)<sup>[41]</sup>: (a) 200 W, (b) 300 W, (c) 400 W, and (d) 450 W

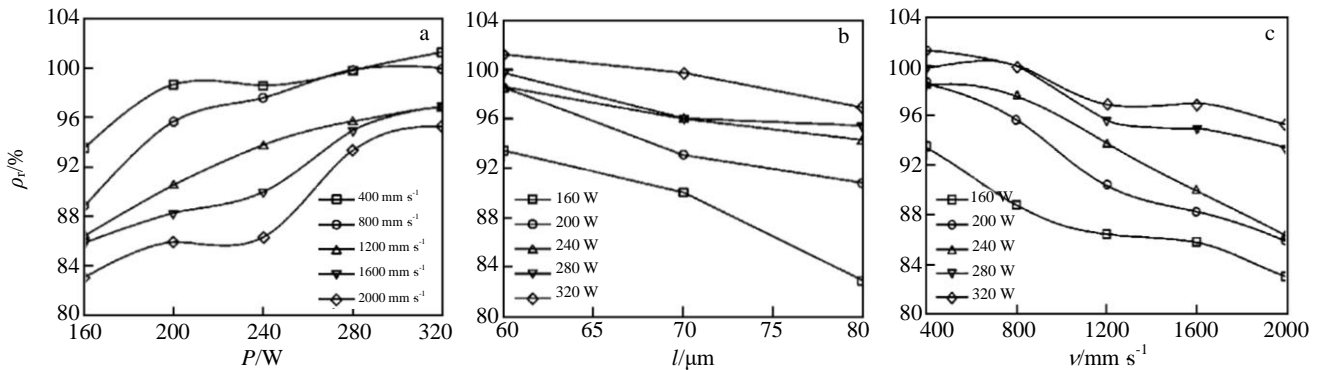


图 9 激光功率，扫描间距和扫描速度对 Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi-HEA 试样相对密度的影响

Fig.9 Effect of laser power (a), scan spacing (b), scan speed (c) on the relative density of the Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi-HEA specimen<sup>[33]</sup>

和延展性。然而，实现成形质量的优化仍是需要面临的一大难题。首先，打印过程中高能束热源输入不足、扫描过程中金属粉末未完全熔化，或者高功率激光与金属

粉末相互作用产生的声波驱使尖端孔远离，随后均会在凝固时形成孔洞，因此可通过优化高能激光功率、扫描速度等工艺参数来抑制不规则气孔的发生；其次，因快

熔、快冷造成的残余应力和组织缺陷,可以通过优化增材制造扫描路径,降低温度梯度,使变形程度尽可能变小,也可以通过基板预热降低构件内部的残余应力。

### 3 4D 打印制备高熵高温形状记忆合金

近年来,将智能材料(如形状记忆合金、高温形状记忆合金等)与3D打印技术相结合以实现4D打印的概念引起研究者的广泛关注,赋予传统增材制造构件以“智能”特性,给传统的3D打印工艺增加了时间和空间的维度<sup>[42]</sup>。4D打印构件的形状、性能或者功能能够随时空变化而自主调控,且4D打印构件在每次回收后可被重复利用,甚至在某个周期中可以持续使用,这一技术实现了组织再生和构件再利用,极具工业运用吸引力<sup>[43]</sup>。随着先进材料、成形方法、控制软件和机器精度的不断发展,4D打印技术发展迅速,正逐步走向智能化、精确化和高效化。

#### 3.1 4D 打印制备形状记忆合金

4D打印将智能材料与3D打印工艺相结合,制造出具有四维特性的构件。4D打印构件可实现3个方面的可控变化,分别是形状变化、性能变化和功能变化<sup>[44]</sup>。Zhang等<sup>[45]</sup>利用SLM技术制备TiNi形状记忆合金(shape memory alloys, SMAs),实验结果表明,在扫描速度较慢的样品中有典型的细化马氏体组织且样品致密度可达99.5%及以上,显微硬度(HV)在3430~4410 MPa范围内,并具有优异的力学性能。卢海洲等<sup>[46]</sup>运用4D打印技术基于SLM打印机制备出具有不同相变温度和微观结构的TiNi-SMAs,研究了不同扫描速度对4D打印钛镍合金相组成、相转变、微观结构和超弹性的影响。研究发现,当激光扫描速度从80 mm/s到150 mm/s时,4D打印钛镍合金中马氏体相(B19')含量减少,奥氏体相(B2)含量增加;马氏体转变开始温度( $M_s$ )和奥氏体转变结束温度( $A_f$ )随激光扫描速度增加而降低;如图10所示,超弹性测试表明激光扫描速度为80 mm/s时,试样具有更大的可回复应变,1次循环可回复应变可达5.78%,10次循环后可回复应变稳定在5%左右;通过回复应变曲线的变化趋势,可以发现采用150 mm/s扫描速度制备的4D打印钛镍合金经过3次压缩后能够表现出更加稳定的超弹性性能,稳定的回复应变可以达到4.55%。TiNi-SMAs作为应用最广泛的一类SMAs,不但具有优异的形状记忆效应和超弹性效应,而且性能十分稳定。大量的研究也表明,将TiNi-SMAs和3D打印技术相结合,可实现激光增材制造SMAs微观组织可控、相变过程可控、力学和功能特性可控。

#### 3.2 4D 打印制备高温形状记忆合金

由于NiTi形状记忆合金的相变温度通常低于

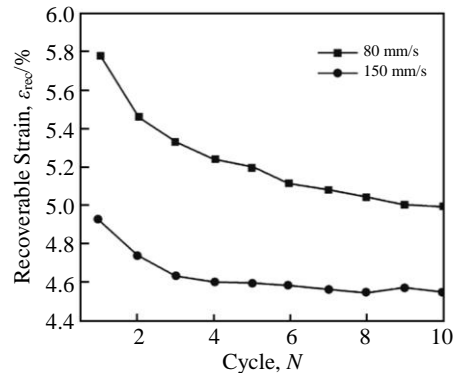


图10 TiNi-SMAs可回复应变的变化趋势

Fig.10 Change trend of recoverable strain of TiNi-SMAs<sup>[46]</sup>

100 °C,这极大地限制了它在高温服役环境下的应用<sup>[47]</sup>。相关研究表明,在NiTi合金中加入Au、Pd、Zr、Pt或Hf三元元素是获得更高相变温度的最有效方法之一。与其他高马氏体相变起始温度( $T_{Ms}$ )的化学成分相比,NiTiHf-HTSMAs性价比相对较高,同时保持了优异的力学性能和功能特性,在高温形状记忆合金领域中最受欢迎<sup>[48]</sup>。Toker等<sup>[49]</sup>研究了SLM技术制备的NiTiHf-HTSMAs的高温形状记忆行为,结果表明,在激光功率为100 W时制备的样品具有良好的形状记忆行为,可恢复应变为1.67%,并且具有超弹性。Zhang等<sup>[50]</sup>利用LPBF制备了Ni<sub>50.3</sub>Ti<sub>29.7</sub>Hf<sub>20</sub>-HTSMAs,研究激光功率、扫描速度和舱口间距等工艺参数对制造高质量HTSMAs的影响。结果表明,Ni<sub>50.3</sub>Ti<sub>29.7</sub>Hf<sub>20</sub>-HTSMAs在激光功率、扫描速度、舱口间距等方面的可打印窗口较窄,主要是由于在舱口间距设置较高时,会发生匙孔、缺熔、成球等缺陷以及翘曲现象。较低的舱口间距值是首选,可以减轻翘曲缺陷。且在相同或相似的体积能量密度水平下,扫描速度变化对Ni<sub>50.3</sub>Ti<sub>29.7</sub>Hf<sub>20</sub>相变行为的影响比舱口间距变化更显著。在相同的体积能量密度水平下,单个激光功率、扫描速度或舱口间距的变化在一定程度上改变了相变温度。这些工艺参数的改变可以用来微调LPBF制备的NiTiHf合金的相变行为,以满足特定的应用要求。

#### 3.3 设计高熵高温形状记忆合金的关键问题

在TiNi基SMAs中添加第3种元素可以获得更高相变温度,但是在TiNiZr、TiNiHf-HTSMAs中Zr、Hf的含量直接影响相变温度,需要谨慎调控其含量范围,否则容易引起合金的脆化难以提高 $T_{Ms}$ 。Au、Pd、Zr、Pt、Hf元素价格昂贵且在合金中元素占比很大,高昂的成本也阻碍了此类HTSMAs的应用<sup>[51]</sup>。而在2015年,Firstov<sup>[52]</sup>首次提出了(TiZrHf)<sub>50</sub>(NiCoCu)<sub>50</sub>高熵高温形状记忆合金体系,并且制备出了具有单向组织、形状记忆效应、高相变温度的合金铸锭。这种(TiZrHf)<sub>50</sub>(NiCoCu)<sub>50</sub> HE-



HTSMAs 不仅降低了形状记忆合金设计的成本，并且在上述三元合金成分的基础上优化了合金的性能。在此成分基础上，Yaacoub 等<sup>[53]</sup>研究了  $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$  HE-HTSMAs 在较宽变形温度范围内的超弹性特性。图 11 为  $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ -HESMAs 在室温下时效和未时效的应力应变行为，样品预先在 1050 °C 下溶解 2 h。实线和虚线分别代表老化样品和未老化样品的整体响应。常温下，时效试样表现出超弹性，卸载后局部峰值应变达到 5%。而且在此研究中高达 175 °C 的大温度范围内可以观测到超弹性。Li 等<sup>[54]</sup>利用迟滞扩散效应及晶格畸变效应可以有效抑制高熵合金高温热软化的作用，制备出了有优异功能特性的  $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{15}\text{Hf}_{15}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$  新型 HE-HTSMAs，该合金在 458~558 K 温度范围内表现出应变可达 4% 的超弹性，三点弯曲模式下可回复应变可达 2.6% 的形状记忆效应。再次验证了  $(\text{TiZrHf})_{50}(\text{NiCoCu})_{50}$  合金体系的优良性能，为后来者的研究提供了理论依据。

HE-HTSMAs 较传统 SMAs 具有显著提升的马氏体相转变温度、高屈服强度、优异的高温物相稳定性，宽温域内的超弹以及高阻尼等特性。如 Zhang 等<sup>[55]</sup>制备的  $\text{AlBCoFeNiTa}$  在 973 K 温度下时效处理 5 h，测得其能量吸收率 ( $15 \text{ MJ/m}^3$ ) 约是  $\text{CuAlNi-SMAs}$  的 10 倍，且其在 4% 应变条件下的能量吸收量和  $\text{NiTi-SMAs}$  在 6% 应变下相当，这意味着高阻尼 HESMAs 可在小形变条件下实现较大的能量耗散，较传统 SMAs 内耗明显提升，这可能是由于 HESMAs 所具有的较大应力滞后以及高屈服强度所致。此外，HEAs 的高熵效应使材料在高温下具有良好的相稳定性，晶格畸变效应使基体可以吸附辐照产生的空位缺陷，从而减轻辐照损伤。随着 HEAs 中子辐照损伤的研究以及面向聚变堆的 RHEAs 体系的开发逐渐兴起，有研究发现，目前开发的 RHEAs 体系，例如  $\text{VCrMn}$  和  $\text{VCrMnTi}$  体系、 $\text{TiVZrTa}$  和  $\text{TiVCrTa}$  体系、

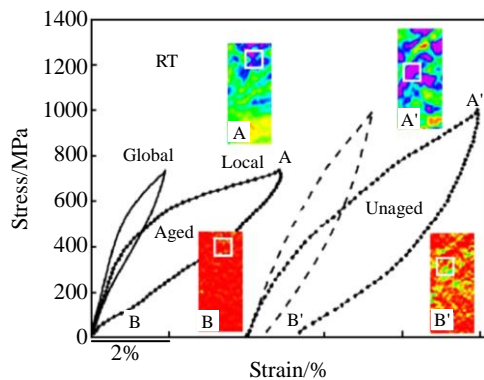


图 11  $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$  HE-HTSMAs 在室温下时效和未时效的应力应变行为

Fig.11 Stress-strain behavior of  $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$  HE-HTSMAs with and without aging at room temperature<sup>[53]</sup>

$\text{V}_{2.5}\text{Cr}_{1.2}\text{WMoCo}_{0.04}$  体系等，经离子辐照后这些体系都表现出良好的抗辐照性能及相稳定性<sup>[56]</sup>。

综上所述，HTSMAs 本身具有良好的力学性能优势、成型性和实际应用性，且通过 4D 打印技术制备的 HTSMAs 性能优异并具有高的回复率。目前 4D 打印的主要研究内容包含了拉压中应力应变的响应和对工艺参数的调控两方面，这为激光增材技术制备 HTSMAs 提供了新的解决方案。然而，还应进一步研究在弯曲实验等综合变形状态下 HTSMAs 的微观组织与应力应变的协同作用。此外，对于利用 4D 打印技术制备 HE-HTSMAs 的基础研究也至关重要，找出打印工艺参数、成分、组织、性能之间的对应关系，实现对成形件结构和功能的精确调控。从而为智能结构的设计提供基础，并将激光增材制造技术的应用进一步推广，为激光制造技术制备先进智能材料的研究做出更有意义的理论参考。

#### 4 结 语

激光增材制造技术随着成形工艺及装备的不断发展和优化，可应用范围从普通合金材料也逐渐拓展到各类先进合金材料，为新型合金材料的制备提供了新的技术途径。但面向高端制造业领域的迫切需求，激光增材制造技术在快速实现复杂结构成形件精确度的同时实现构件的高性能，即功能结构一体化调控，是推进材料工程化应用亟需突破的关键问题。本文基于不同维度的激光增材制造技术，从 2D、3D 和 4D 这 3 种维度分别介绍了激光熔覆技术制备高熵合金涂层、3D 打印技术制备高熵合金和 4D 打印技术制备高熵高温形状记忆合金的研究现状，对激光增材制造技术制备先进合金材料进行了以下展望：

1) HEAs 由于其优异的耐腐蚀性和耐磨性而成为重要的涂层材料，目前激光熔覆技术制备 HEAs 的研究主要集中在熔覆工艺参数对涂层组织和性能的影响，而缺少研究高熵合金成分设计、高熵合金粉末对涂层质量的影响。因此，在兼顾优化工艺参数和涂层质量的同时，建立全面的高熵体系涂层制备工艺流程，是未来的重点研究方向。

2) 3D 打印技术制备 HEAs 已有大量的基础研究，但大多数是基于传统合金与 HEAs 的组织及性能的对比如研究，或者基于工艺参数的变化对 HEAs 组织和性能的研究，而对于实际应用极端环境下增材制造 HEAs 的研究尚不全面。因此，可以将 3D 打印技术与材料模拟方法、热力学计算方法结合起来，为 3D 打印技术制备超低温、超高温 HEAs 提供更多的理论指导。

3) 随着航天航空、生物医学、电子精密制造等重点领域的发展需求，迫切需要探索如何实现将 4D 打印技术与先进合金材料更好地融合起来，使先进技术与先进

材料相辅相成,从而实现应用优势最大化。目前 4D 打印技术依旧处于发展的初级阶段,制备 HE-HTSMAs 工艺参数、成分、组织性能之间的对应关系尚不明朗,还有许多 4D 打印材料仍处于实验阶段,并没有广泛应用于解决实际问题。因此在未来的研究中要将 4D 打印技术与先进合金材料更好地融合起来,使先进技术与先进材料相辅相成,从而实现应用优势最大化。

#### 参考文献 References

- [1] Guo Wenhui(郭文晖), Qi Mingfan(祁明凡), Xu Yuzhao(徐玉召) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2570
- [2] Wang Yongxing(王永兴), Zhang Dongdong(张东东), Zhang Jinyu(张金钰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 743
- [3] Qi Yanfei(齐艳飞), Ren Xiqiang(任喜强), Zhou Jingyi(周一) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 735
- [4] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B et al. *Intermetallics*[J], 2010, 18: 1758
- [5] Lei Zhifeng, Liu Xiongjun, Wu Yuan et al. *Nature*[J], 2018, 563(7732): 546
- [6] Li Binqiang(李斌强), Wang Liang(王亮), Yao Longhui(姚龙辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2208
- [7] Mohammad Elahinia, Narges Shayesteh Moghaddam, Mohsen Taheri Andani et al. *Progress in Materials Science*[J], 2016, 83: 630
- [8] Sun Shuting, Fu Hanguang, Ping Xuelong et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 359: 300
- [9] Muvvala Gopinath, Karmakar Debapriya Patra, Nath Ashish Kumar et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740: 545
- [10] Liu Jian, Li Jia, Cheng Xu et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(4): 643
- [11] Tian Jiayu, Xu Peng, Chen Jianhua et al. *Optics and Lasers in Engineering*[J], 2019, 122: 97
- [12] Xu Peng(徐鹏), Dong Liang(董梁), Ju Heng(鞠恒) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2014, 35(S1): 221
- [13] Liu Hao(刘昊), Gao Qiang(高强), Hao Jingbin(郝敬宾) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2199
- [14] An Zhinan, Jia Haoling, Wu Yueyin et al. *Materials Research Letters*[J], 2015, 3: 203
- [15] Katakam Shravana, Joshi Sameehan S, Mridha Sanghita et al. *Journal of Applied Physics*[J], 2014, 116(10): 104906
- [16] Vaidya M, Karati A, Marshal A et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 770: 1004
- [17] Zhu Qi, Liu Yu, Zhang Chunyang et al. *Materials Letters*[J], 2022, 318: 132
- [18] Gu Zhen, Mao Pu, Gou Yifan et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126303
- [19] Qiu Xingwu(邱星武), Wu Mingjun(吴明军), Qi Yan(戚燕) et al. *Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2018, 47(7): 100
- [20] Huang Liufei(黄留飞), Sun Yaoning(孙耀宁), Wang Guojian(王国建) et al. *Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2019, 56(24): 34
- [21] Shi F K, Zhang Q K, Xu C et al. *Optics & Laser Technology*[J], 2022, 151: 108020
- [22] Zhang Mina, Zhou Xianglin, Yu Xiangnan et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 311: 321
- [23] Chen Lei(陈磊), Liu Qibin(刘其斌). *Applied Laser*(应用激光)[J], 2014, 34(6): 494
- [24] Wu C L, Zhang S, Zhang C H et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 698: 761
- [25] Wen Peng, Feng Zhenhua, Zheng Shiqing. *Optics & Laser Technology*[J], 2015, 65: 180
- [26] Ghafoori E, Hosseini E, Leinenbach C et al. *Materials & Design*[J], 2017, 133: 349
- [27] Farahmand P, Liu S, Zhang Z et al. *Ceramics International*[J], 2014, 40(10): 15421
- [28] Shu Fengyuan, Zhang Binglin, Liu Tao et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 358: 667
- [29] Yang Chaofeng(杨超锋), Wu Shipin(吴世品), Wang Quan(王权) et al. *Machinist Metal Forming*(金属加工:热加工)[J], 2023(3): 12
- [30] Zhang Qi, Wang Qin, Han Bin et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 947: 169517
- [31] Zhao Yue, Wu Mingfang, Jiang Pengcheng et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 20: 1908
- [32] Arif Zia Ullah, Khalid Muhammad Yasir, Rehman Ehtsham ur et al. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2022, 78: 131
- [33] Xu Yongyong(徐勇勇), Sun Kun(孙琨), Zou Zengqi(邹增琪) et al. *Journal of Xi'an Jiaotong University*(西安交通大学学报)[J], 2018, 52(1): 151
- [34] Lu Tiwen, Yao Ning, Chen Hongyu et al. *Additive Manufacturing*[J], 2022, 56: 102918
- [35] Kim Young-Kyun, Kim Min-Chul, Lee Kee-Ahn et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 97: 10
- [36] Zhang Wenjun(张文军), Yi Hao(伊浩), Cao Huajun(曹华军) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2023, 47(5): 601

- [37] Li Qingyu(李青宇), Zhang Hang(张航), Li Dichen(李涤尘) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2019, 55(15): 10
- [38] Zhang Hang, Zhao Yizhen, Cai Jianglong *et al. Materials & Design*[J], 2021, 201(5): 109462
- [39] Zhao Yizhen(赵懿臻), Zhang Hang(张航), Cai Jianglong(蔡江龙) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2022, 49(14): 60
- [40] Karimi J, Ma P, Jia Y D *et al. Manufacturing Letters*[J], 2022, 24: 9
- [41] Gu Pengfei(谷鹏飞), Qi Tengbo(齐腾博), Chen Lan(陈兰) *et al. Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2023, 60(5): 141
- [42] Qi Xin(祁忻), Li Hao(李昊), Chen Wengang(陈文刚) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2023, 54(3): 3071
- [43] Ma Ji, Franco Brian, Tapia Gustavo *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7: 46707
- [44] Shi Yusheng(史玉升), Wu Hongzhi(伍宏志), Yan Chunze(闫春泽) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2020, 56(15): 1
- [45] Zhang Baicheng, Chen Jing, Coddet Christian *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2013, 29(9): 863
- [46] Lu Haizhou(卢海洲), Ma Hongwei(马宏伟), Luo Xuan(罗炫) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2020, 56(15): 65
- [47] Li Binqiang(李斌强), Wang Liang(王亮), Yao Longhui(姚龙辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(6): 2208
- [48] Santamarta R, Arróyave R, Pons J *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(16): 6191
- [49] Toker Guher P, Nematollahi Mohammadreza, Saghaian Sayed E *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 178: 361
- [50] Zhang Chen, Xue Lei, Pestka Stephanie A *et al. Materials & Design*[J], 2022, 222: 110988
- [51] Khaleghi F, Tajally M, Emadoddin E *et al. Journal of Alloys and Compound*[J], 2019, 787: 882
- [52] Firstov G S, Kosorukova T A, Koval Y N *et al. Materials Today: Proceedings*[J], 2015, 2(3): S499
- [53] Yaacoub J, Abuzaid W, Brenne F *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 186: 43
- [54] Li Shaohui, Cong Daoyong, Chen Zhen *et al. Materials Research Letters*[J], 2021, 9(6): 263
- [55] Zhang Cheng, Zhu Chaoyi, Harrington Tyler *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 21: 1438
- [56] Wang Xuejiao(王雪皎), Qiao Junwei(乔珺威), Wu Yucheng(吴玉程) *et al. Materials Review*[J], 2020, 34(17): 17058

## Progress in the Preparation of High Entropy Alloys by Laser Additive Manufacturing Technology

Zhao Yanchun<sup>1,2</sup>, Song Haizhuan<sup>1</sup>, Wang Xiaoyu<sup>3</sup>, Wang Yuanyuan<sup>3</sup>, Ma Huwen<sup>1</sup>, Feng Li<sup>1,2</sup>, Liu Jianjun<sup>1,2</sup>, Duan Wangchun<sup>4</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Wenzhou Pump and Valve Engineering Research Institute, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, China)

(3. Lanzhou Industrial Research Institute, Lanzhou 730050, China)

(4. Gansu Institute of Mechanical Science, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** At present, the traditional design concept of alloying materials based on enthalpy change is approaching its limit, while new metal materials based on entropy change design have a large degree of freedom in the design of medium and high entropy alloys. Therefore, the medium and high entropy alloys make up for the shortcomings of room temperature brittleness and metastable crystallization of metastable materials and continuously make breakthroughs in performance. Laser additive manufacturing technology differs from traditional processing design and manufacturing concepts, providing new possibilities for promoting the development of advanced alloy materials and has become a key technique for linking materials and products. In the present paper, based on laser additive manufacturing technology, the research status of high-entropy alloy coating prepared by laser cladding technology, high-entropy alloy prepared by 3D printing technology and high-entropy high-temperature shape memory alloy prepared by 4D printing technology were described from three dimensions of 2D, 3D and 4D, respectively. The key technical problems and solutions in the current research were discussed. Finally, the preparation of advanced alloy materials by laser additive manufacturing technology was summarized and prospected.

**Key words:** laser additive manufacturing; high entropy alloys; high entropy high temperature shape memory alloys; 4D printing

Corresponding author: Zhao Yanchun, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn