

共晶高熵合金形成的热力学基础研究

李亚豪, 唐宇, 叶益聪, 李顺, 万红, 刘希月, 朱利安, 王震, 白书欣

(国防科技大学, 湖南长沙 410073)

摘要:通过收集并总结已报道的18种共晶高熵合金的整体成分和各相成分等信息分别计算了反映其性质的一些参数, 包括混合焓、混合熵、吉布斯自由能、原子尺寸失配度、电负性差和价电子数, 并从热力学角度分析了这些参数对合金结构的影响规律。发现共晶高熵合金整体成分计算出的混合熵等值均基本满足传统高熵合金形成单相固溶体的结构判据要求(即 $\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 、 $-15 \text{ kJ}/\text{mol} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ kJ}/\text{mol}$ 、 $\delta < 6.6\%$ 等), 但是由于其共晶相的平均自由能低于其整体形成单相时的总自由能, 这使得共晶高熵合金在凝固过程中发生共晶反应, 形成多相结构。

关键词: 共晶高熵合金; 热力学研究; 成分和结构

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1635-06

高熵合金^[1] (high entropy alloy, HEA) 是指由4种或4种以上的非等比组元形成的、具有单相或多相简单固溶体结构的多元合金^[2]。高熵合金概念的提出不但首次将合金材料的研究重点从单主元的相图边缘区域引向了多主元或无主元的相图中心区, 更将“熵”这个热力学函数引入到合金设计的视野当中, 使熵调控取代传统的焓调控并成为当前合金设计和研究的热点。同时, 高熵合金形成单相固溶体的倾向引起了研究者对其结构形成规律的好奇。经过多年的研究, 研究者们从混合熵 ΔS_{mix} 和混合焓 ΔH_{mix} 这2个热力学参数, 以及原子尺寸失配度 δ 、电负性差 $\Delta\chi$ 以及价电子浓度 (valence electron concentration, VEC) 等方面, 总结出了一系列针对传统的第1代高熵合金^[2]的结构形成规律和判据^[3-5], 对高熵合金的设计有着比较广泛的指导意义。

高熵合金最显著的特点就是其多主元引起的高熵效应以及严重晶格畸变引起的高强度^[6,7]。然而, 也正是由于其成分的复杂性以及组元熔点的差异, 使得熔铸法制备的高熵合金极易出现不同程度的铸造缺陷与成分偏析。为克服高熵合金在成型制备方面的困难, Lu^[8]提出了共晶高熵合金 (eutectic high entropy alloy, EHEA) 的概念。它的提出打破了传统高熵合金研究一味追求单相固溶体结构的局面, 运用了复合材料平衡强度和塑性的设计理念实现多相结构合金强韧化^[9,10]。同时, 共晶合金低熔点、无液固混合区的特点从根源上解决了高熵合金铸造性差、成分偏析严重

的问题^[11]。

目前共晶高熵合金的研究大多集中在实验上的新共晶高熵合金体系探索上, 尚缺乏对于共晶高熵合金形成的热力学本质的基础研究, 还没有形成类似第1代高熵合金的一系列结构形成规律和热力学判据, 无法对共晶高熵合金的设计提供基础性的指导。

因此, 对已报道的一些共晶高熵合金体系进行分析, 总结不同热力学参数以及结构影响参数 (包括 δ 、 $\Delta\chi$ 、VEC) 对共晶高熵合金结构形成的影响特点, 凝练其中规律, 以期对未来共晶高熵合金的设计和研究有所帮助。

1 研究方法

从 Web of Science 中搜集了140篇关于共晶高熵合金的文献, 并总结了文献中报道50种不同体系的共晶高熵合金的合金成分、结构等信息。从中选取了有完整共晶相成分信息的18种共晶高熵合金来进行混合熵 ΔS_{mix} ^[12]、混合焓 ΔH_{mix} ^[3]、吉布斯自由能 ΔG_{mix} 以及原子尺寸失配度 δ ^[3]、电负性差 $\Delta\chi$ ^[13]和价电子浓度VEC^[5]6个参数计算。计算公式表示如下:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_i^N x_i \ln(x_i) \quad (1)$$

其中, R 为理想气体常数, 数值约为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; x_i 为元素 i 的原子分数; N 为元素种类的数量。

$$\Delta H_{\text{mix}} = 4 \sum_{i=1, j \neq i}^N \Delta H_{ij}^{\text{mix}} x_i x_j \quad (2)$$

收稿日期: 2020-08-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51802345); 湖南省自然科学基金 (2019JJ40338)

作者简介: 李亚豪, 男, 1998年生, 硕士生, 国防科技大学空天科学学院, 湖南长沙 410073, E-mail: 1397946057@qq.com

其中, $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 是 i 元素和 j 元素之间的混合焓, x_i 是 i 元素的原子分数, x_j 是 j 元素的原子分数。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (3)$$

其中, T 为绝对温度。

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (4)$$

式中, c_i 为元素 i 的原子分数, r_i 是元素 i 的原子半径,

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^N c_i r_i \text{ 是平均原子半径。}$$

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

其中, c_i 为元素 i 的原子分数, x_i 为元素 i 的电负性,

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N c_i x_i \text{ 是高合金的平均电负性。}$$

$$\text{VEC} = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (\text{VEC})_i} \quad (6)$$

其中, c_i 是元素 i 的原子分数, $(\text{VEC})_i$ 则是元素 i 的价电子数, 对于过渡元素金属, 其价电子浓度还要包括 d 区自由电子。

所有参数的计算均包括合金整体和各共晶相两部分。其中合金整体是指假设合金形成理想无序固溶

体的情况, 而在这里共晶相计算时被看作 2 种单相, 从而分别计算。以 ΔG_{mix} 为例, 其计算方法如下:

(1) 根据合金组分以及由此计算出来的混合焓和混合熵, 计算合金整体的 ΔG_{mix} 。环境温度 T 按照室温 300 K 取值;

(2) 根据共晶相中各元素的 EDS 测试结果与合金整体的元素比值来估算两共晶相的占比;

(3) 根据得到的各相比例、 ΔS_{mix} 和 ΔH_{mix} 计算各相的 ΔG_{mix} ;

(4) 通过混合法则计算合金各个共晶相的平均自由能。

通过以上方法, 计算出收集到的 18 个共晶高熵合金体系的整体和不同相的各个参数。其中, 各元素两两之间的混合焓^[14]、原子半径^[15]、电负性^[16,17]的基础数据来源于相关文献, 价电子浓度来源于元素周期表。

2 结果与讨论

2.1 共晶高熵合金各结构影响参数的计算结果

图 1 为 18 种共晶高熵合金的整体和不同相的各个参数计算结果示意图。包括混合熵 ΔS_{mix} 、混合焓 ΔH_{mix} 、原子尺寸失配度 δ , 电负性差 $\Delta\chi$ 和价电子浓度 VEC。

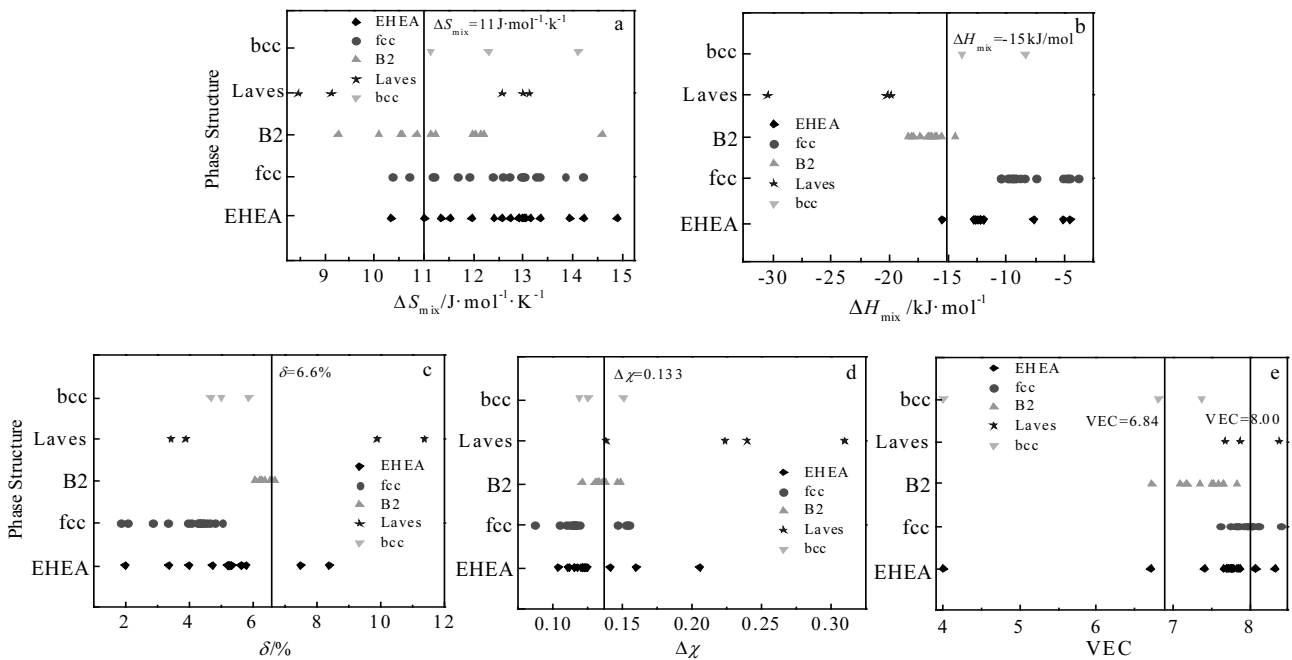


图 1 共晶高熵合金整体和各相晶体结构与混合熵、混合焓、原子尺寸失配度、电负性差和价电子浓度之间的关系(EHEA 表示共晶高熵合金的整体情况, 竖线为相应参数的判据范围)

Fig.1 Relationships between the EHEA-their crystal structure and mixing entropy ΔS_{mix} (a), mixing enthalpy ΔH_{mix} (b), atom size mismatch δ (c), electronegativity difference $\Delta\chi$ (d), and valence electron concentration VEC (e) (EHEA represents the overall situation of EHEA, and the vertical line is the criterion range of the corresponding parameter)

如图 1a 所示, 当混合熵较低($\Delta S_{\text{mix}} < 12 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 时, 共晶高熵合金的各组成相倾向于形成 B2 有序结构; 随着所处区域的混合熵增加, 各相结构的演变顺序是: bcc 固溶体 \rightarrow fcc 固溶体 \rightarrow Laves 金属间化合物。

由图 1b 可知, 当混合焓很负的时候 ($\Delta H_{\text{mix}} < -20 \text{ kJ/mol}$), 共晶合金中会形成 Laves 金属间化合物; 随着所处区域的混合焓增加, 各相结构的演变顺序是: B2 有序结构 ($-20 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < -14 \text{ kJ/mol}$) \rightarrow bcc 固溶体 ($-13 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < -8 \text{ kJ/mol}$) \rightarrow fcc 固溶体 ($-12 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < -4 \text{ kJ/mol}$)。

如图 1c 所示, 原子尺寸失配度较大时 ($6\% < \delta < 7\%$), 共晶高熵合金的组成相会倾向于形成 B2 有序结构; 随着所处区域的原子尺寸失配度减小, 各相结构的演变顺序是: bcc 固溶体 ($5\% < \delta < 6\%$) \rightarrow fcc 固溶体 ($2\% < \delta < 5\%$)。不同体系的共晶高熵合金中, Laves 相的原子尺寸失配度有着较大的差别, 难以找到统一的规律。

由图 1d 可知, 当电负性差较小时 ($0.10 < \Delta\chi < 0.12$), fcc 结构能够稳定存在; 随着电负性差的增加, 各相结构的演变顺序是: B2 有序结构 ($0.12 < \Delta\chi < 0.15$) \rightarrow bcc 固溶体 ($0.12 < \Delta\chi < 0.15$) \rightarrow Laves 金属间化合物 ($\delta > 0.13$)。

如图 1e 所示, 当价电子浓度较高时 ($7.5 < \text{VEC} < 8.5$), 共晶高熵合金的组成相倾向于形成无序的 fcc 固溶体结构或者 Laves 金属间化合物; 当价电子浓度较低时 ($\text{VEC} < 6.9$), 组成相则倾向于形成无序 bcc 固溶体结构; 有序的 B2 固溶体相的价电子浓度主要介于 $7 < \text{VEC} < 8$ 之间。

2.2 共晶产生的原因

如图 1 所示, 大部分共晶高熵合金整体的混合熵 ΔS_{mix} 都在 $11 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 以上, 混合焓 ΔH_{mix} 位于 $-15 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ kJ/mol}$, 原子尺寸失配度 $\delta < 6.6\%$, 电负性差 $\Delta\chi < 0.133$ 。这意味着, 按照传统的高熵合金结构判据, 大部分共晶高熵合金都应该形成一个无序固溶体结构, 而不会发生共晶反应。从热力学本质上来说, 多元合金的凝固过程和稳态结构取决于体系的吉布斯自由能变换情况。因此, 要理解共晶高熵合金发生共晶反应的热力学本质, 还需要进一步计算合金整体和各共晶相的吉布斯自由能。

表 1 列出了 9 种不同体系得到共晶高熵合金整体及共晶相的吉布斯自由能 ΔG_{mix} , 这里将共晶相的平均自由能当作产生多相, 即发生了共晶反应的自由能变化。由于 EDS 测试误差较大, 根据两相的成分和整体成分比较估算两相占比时, 会出现某些相占比超过 1 的情况。因此, 表 1 中只列出了理论上符合实际情况的 9 种体系的吉布斯自由能。

表 1 共晶高熵合金整体和共晶相 300 K 时的吉布斯自由能 ΔG_{mix}

Table 1 Gibbs free energy ΔG_{mix} of EHEAs and their eutectic phases at 300 K

Alloy	Proportion	$\Delta G_{\text{mix}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
AlCoCrFeNi _{2.1}	Entirety	-15.816	
	fcc	0.598	-13.443 -16.232
	B2	0.402	-20.384
Al _{0.8} CoCr _{0.6} Fe _{0.7} Ni _{1.5}	Entirety	16.064	
	fcc	0.650	-14.404 -16.306
	B2	0.350	-19.834
AlCrFeNiMo _{0.2}	Entirety	-16.424	
	bcc	0.516	-12.086 -16.549
	B2	0.404	-21.312
Fe ₂₀ Co ₂₀ Ni ₄₁ Al ₁₉	Entirety	-15.536	
	fcc	0.303	-10.680 -15.541
	B2	0.697	-17.650
CoCrFeNiHf _{0.4}	Entirety	-15.845	
	fcc	0.517	-8.204 -15.888
	Laves	0.483	-24.103
Ni ₃₀ Co ₃₀ Fe ₁₀ Cr ₁₀ Al ₁₈ W ₂	Entirety	-16.120	
	fcc	0.559	-13.357 -16.721
	bcc	0.441	-20.981
CoCrFeNiMnPd	Entirety	-12.136	
	fcc	0.734	-9.306 -12.839
	Laves	0.266	-22.604
AlCo _{0.6} CrFeNi _{2.4}	Entirety	-16.034	
	fcc	0.527	-12.924 -16.161
	B2	0.473	-19.765
AlCrFeNi ₃	Entirety	-15.877	
	fcc	0.530	-13.583 -16.942
	B2	0.470	-20.732

根据能量最小化原理, 吉布斯自由能越低, 体系越稳定。或者说, 材料体系会自发向体系总能量最低的方向转变。由表 1 的结果可知, 所有计算出的 9 种体系的共晶高熵合金整体的吉布斯自由能都高于共晶相的平均自由能。这意味着, 共晶高熵合金发生共晶反应, 形成两相结构, 要比形成单一的固溶体更加稳定。因此, 共晶相的平均自由能低于共晶高熵合金的整体自由能, 是使得在结构影响参数上满足高熵合金单一固溶体判据的共晶高熵合金, 发生共晶反应、形成两相结构的根本原因。

2.3 与各共晶相的结构的关系

分析了共晶高熵合金发生共晶反应的本质原因, 我们将进一步讨论不同结构的共晶相的各个参数的特点。

(1) 混合熵 ΔS_{mix}

由图 1a 可知, 形成单一固溶体(包括 fcc 相和 bcc 相)的共晶相的混合熵 ΔS_{mix} 都大于经典的高熵合金单相固溶体判据值($\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$)。同时, B2 有序结构相的混合熵则大部分小于 $11 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 的临界值。从这个意义上来说, Zhang^[2,3]提出的混合熵判据在解释共晶高熵合金不同相的结构类型上是适用的。而 Laves 相作为金属间化合物相, 不适合采用现有的计算公式(1)来计算混合熵, 也自然不符合高熵合金单相固溶体的判据。

(2) 混合焓 ΔH_{mix}

如图 1b 所示, 所有共晶高熵合金的相的混合焓 ΔH_{mix} 均小于 0。因此, 已报道的共晶高熵合金中均不存在以单质形式存在的某种金属。另一方面, 除了个别特例外, Laves 和 B2 相的 ΔH_{mix} 均小于 $-15 \text{ kJ}/\text{mol}$ (即高熵合金形成单一固溶体的混合焓判据下限), 而 bcc 和 fcc 固溶体相的 ΔH_{mix} 均大于 $-15 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。也就是说, 不仅仅是混合熵, 传统高熵合金的混合焓判据也适用于解释和预测共晶高熵合金中相的结构。

(3) 原子尺寸失配度 δ

δ 主要以晶格畸变能的形式来影响高熵合金的结构。多主元的高熵合金中, 任意一种组元的原子可以占据晶格中的任意格点位置。这样, 不同元素本征具有的原子尺寸差异就必然会导致固溶体晶格出现晶格畸变, 产生晶格畸变能。如果晶格畸变能过大, 也会导致固溶体结构的总能量升高, 发生结构失稳。只有当原子尺寸失配度 δ 小于某一临界值时, 固溶体结构才是总能量最低的稳定结构。而如果多元合金形成了具有周期性的有序结构(包括有序固溶体和金属间化合物), 有序结构相的晶格畸变程度必然会大幅度降低。因此, 当 δ 大于临界值时, 多元合金中就会生成一定数量的有序结构。换言之, 具有有序结构的多元合金或者某一有序相的 δ 值一定会大于形成单一固溶体的临界 δ 值。正是以上原因, 导致了在共晶高熵合金的不同相中, fcc 和 bcc 固溶体相的 δ (分别为 $2\% < \delta < 5\%$ 和 $\delta \approx 5.5\%$) 均明显小于 B2 有序相的 δ ($6\% < \delta < 6.7\%$), 如图 1c 所示。

另一方面, 在原子有序程度相同的情况, 晶体结构的密堆程度越高, 相同原子尺度失配度给同一晶格带来的晶格畸变能会更高。换言之, 对于相同的固溶体来说, 晶体结构的密堆程度越高, 其所能容纳的极限原子尺寸失配度越小。所以, fcc 固溶体的 δ 上限值明显小于 bcc 固溶体的 δ 下限值。

虽然以上现象均与传统的高熵合金结构形成规律相符, 但是图 1c 所示的共晶高熵合金的 δ 取值范围也

表现出了一些不同于传统单相高熵合金的特点。即 B2 有序相的 δ 值大部分小于 6.6% (传统高熵合金形成单一固溶体的 δ 临界值), 同时, 各个固溶体相的 δ 上限值也下降到了大约 5.5% 。换言之, 就是在共晶高熵合金中, 无序固溶体形成的原子尺寸失配度的临界值降低了。

(4) 电负性差 $\Delta\chi$

在传统高熵合金中电负性差主要影响了拓扑密堆相(TCP 相)的形成。当 $\Delta\chi > 0.133$ 时, 合金中倾向于生成稳定的 TCP 相。图 1d 所示的结果表明, 共晶高熵合金中, 所有 Laves 相以及大部分 B2 相的 $\Delta\chi$ 值都大于 0.133 。但也有部分 B2 相的 $\Delta\chi$ 值小于 0.133 。与之相对, 部分 fcc 和 bcc 固溶体相的 $\Delta\chi$ 值却大于 0.133 。总体看来, 所有共晶相的电负性差都处于 $\Delta\chi < 0.15$ 的区域。在这个区域内较小的 $\Delta\chi$ 意味着较弱的共价结合的倾向, 以及更强的固溶体形成倾向。另一方面, 无序固溶体和 B2 的 $\Delta\chi$ 值的大部分重合的现象, 意味着与目前报道的传统高熵合金的情况类似, 电负性差 $\Delta\chi$ 主要影响了共晶高熵合金中 TCP 相的形成, 而对于其他非密堆有序结构和无序结构的影响并不明显。

(5) 价电子浓度 VEC

VEC 对于合金结构的影响更多地体现在金属键的强弱上。更高浓度的价电子通常会导致更强的金属键。更强的金属键则意味着更短的平衡原子间距和更高密堆程度的晶体结构。换言之, 价电子就像金属原子之间的粘结剂。粘结剂浓度越大, 所形成的晶体结构密度程度越高^[2]。对于共晶高熵合金整体来说, 大多落在 $(6.87, 8)$ 区间内的 VEC 一定程度上造成了合金内共晶两相的形成。同时, 在共晶高熵合金的各个组成相中, 结构密堆程度最高的 fcc 固溶体区和 Laves 相的 VEC 较大, 结构密堆程度较低的 bcc 固溶体区和 B2 相的 VEC 较小。

虽然以上现象与传统的高熵合金结构形成规律相符, 但是共晶高熵合金各相内的 VEC 也表现出了一些特点。即无论相的结构怎样, 所有相的 VEC 大多也落在 $(6.87, 8)$ 的区间内。这意味着结构密堆程度较低的 bcc 固溶体的 VEC 临界上限增加, 而结构密堆程度较高的 fcc 固溶体的 VEC 临界下限减小。这一现象很可能是由共晶高熵合金中共晶相的平均自由能较传统单相高熵合金更低、结构稳定性更好所导致的。通常情况下, 晶体结构稳定性的增加, 会扩大结构的稳定区间, 增大低 VEC 相(低密堆相)的 VEC 上限和减小高 VEC 相(高密堆相)的 VEC 下限。

此外, 共晶高熵合金中的 bcc 固溶体 VEC 增加的现象也可以理解为由前文所讨论的晶格原子失配度, 即晶格畸变程度降低所引起的。通常情况, 在实际晶格中, 即使是有大量自由电子的金属键晶体, 自由电子分布都不是完全均匀的, 一定会有相对的高密度区和相对的低密度区。随着晶格畸变的产生和增加, 价电子分布的均匀性会降低; 而晶格畸变程度降低, 晶格内价电子的分布均匀性则将增加。自由价电子分布的均匀化会减轻局部价电子浓度超过极限而导致的结构失稳现象, 使结构可以容纳更多的价电子。因此, 共晶高熵合金中晶格畸变程度更低、结构更为稳定的 bcc 固溶体可以容纳的自由价电子数要大于传统的单相高熵合金。

3 结 论

1) 共晶高熵合金整体的结构影响参数均满足传统高熵合金形成单相固溶体的结构影响参数判据要求。但是共晶高熵合金中共晶相的平均自由能低于其整体形成单相固溶体时的总自由能, 这导致了共晶高熵合金在凝固过程中发生共晶反应, 形成共晶两相结构。

2) 共晶高熵合金中, 各个共晶相的混合熵 ΔS_{mix} 和混合焓 ΔH_{mix} 均符合传统高熵合金的相关规律, 即 $\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 时, 倾向于形成固溶体结构; $\Delta S_{\text{mix}} < 11 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 时则会倾向于形成有序结构。 $\Delta H_{\text{mix}} > -15 \text{ kJ/mol}$ 时, 倾向于形成固溶体结构; $\Delta H_{\text{mix}} < -15 \text{ kJ/mol}$ 时则会形成有序结构。

3) 原子尺寸失配度对共晶相结构的影响主要表现在晶格畸变能上。为了降低晶格畸变能, δ 较大的相会倾向于形成密堆程度较低的 bcc 固溶体以及有序的 B2 和 Laves 相结构。相较于传统高熵合金, 共晶高熵合金中各种共晶相结构所能容纳的 δ 上限值均明显下降。

4) 传统高熵合金中电负性差 $\Delta\chi$ 对 TCP 相形成的影响在共晶高熵合金各相中也适用, 但是对于其他非密堆有序结构和无序结构的形成影响并不明显。

5) 价电子浓度 VEC 较高时倾向于形成致密度高的 fcc 固溶体和 Laves 相结构。相较于传统高熵合金, 共晶高熵合金中 bcc 固溶体的 VEC 上限提高, fcc 固溶体的 VEC 下限降低。

参考文献 References

- [1] Yeh Jienwei, Chen Swekai, Lin Sujien *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Zhang Yong, Zhang Weiran, Liaw Peter K. *Science China Materials*[J], 2017, 61(1): 2
- [3] Zhang Yong, Zhou Yunjun, Lin Junping *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2008, 10(6): 534
- [4] Dong Yong, Lu Yiping, Jiang Li *et al.* *Intermetallics*[J], 2014, 52: 105
- [5] Guo Sheng, Ng Chun, Lu Jian *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 109: 103 505
- [6] Hou Lili(侯丽丽), Yao Yuhong(要玉宏), Liang Xiaoyu(梁霄羽) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(1): 111
- [7] Tan Yaqin(谭雅琴), Wang Xiaoming(王晓明), Zhu Sheng(朱胜) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(5): 5120
- [8] Lu Yiping, Dong Yong, Guo Sheng *et al.* *Scientific Reports*[J], 2014(4): 4
- [9] Lu Yiping, Gao Xuzhou, Jiang Li *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 124: 143
- [10] Liu Yuan(刘源), Chen Min(陈敏), Li Yanxiang(李言祥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1602
- [11] Gao Xuzhou, Lu Yiping, Zhang Bo *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 141: 59
- [12] Yeh Jienwei, Lin Sujien, Chin Tsung-Shune *et al.* *Metallurgical and Materials Transaction A*[J], 2004, 35(8): 2533
- [13] Fang Shoushi, Xiao Xueshan, Xia Lei *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2003, 321(1-2): 120
- [14] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [15] Guo Sheng, Liu C T. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21: 433
- [16] Mann Joseph B, Meek Terry L, Allen Leland C. *Journal of American Chemical Society*[J], 2000, 122(12): 2780
- [17] Mann Joseph B, Meek Terry L, Knight Eugene T *et al.* *Journal of American Chemical Society*[J], 2000, 122(21): 5132

Basic Thermodynamic Research of Eutectic High Entropy Alloys Formation

Li Yahao, Tang Yu, Ye Yicong, Li Shun, Wan Hong, Liu Xiyue, Zhu Li'an, Wang Zhen, Bai Shuxin

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: By collecting and summarizing the reported overall composition and phase composition of 18 kinds of eutectic high-entropy alloys (EHEAs), some parameters reflecting their properties were calculated, including mixing enthalpy, mixing entropy, Gibbs free energy, atomic size mismatch, electronegativity difference and valence electron concentration, and the influence of these parameters on the structure of the alloy were analyzed from a thermodynamic point of view. It is found that the calculated mixing entropy equivalent of the overall composition of the eutectic high-entropy alloy basically meets the structural criterion requirements of the traditional high-entropy alloy (such as $\Delta S_{\text{mix}} > 11 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $-15 \text{ kJ}/\text{mol} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ kJ}/\text{mol}$, $\delta < 6.6\%$) to form a single-phase solid solution. But the average free energy of the eutectic phase is lower than the total free energy when the whole forms a single phase, so the eutectic reaction occurs in the solidification process of the eutectic high-entropy alloy forming a multi-phase structure.

Key words: eutectic high-entropy alloys; thermodynamic research; composition and structure

Corresponding author: Tang Yu, Ph. D., College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, E-mail: tangyu15@zju.edu.cn