

多主元合金中局部化学短程有序的研究进展

丁佳琪, 左家栋, 王亚强, 张金钰, 吴 凯, 刘 刚, 孙 军

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 多主元合金因其独特的微观结构和优异的综合性能而展现出了广阔的应用前景, 也是近年来金属结构材料领域的研究热点之一。作为一类新型复杂合金, 多主元合金与传统合金在原子尺度上存在本质的区别, 其中局部化学短程有序作为多主元合金中一种特殊的原子级微观组织, 其与位错的交互作用将对合金的变形行为及力学性能产生重要的影响。本文综述了多主元复杂合金中局部化学短程有序的相关研究进展, 主要包括化学短程有序的形成因素、表征方法以及对位错行为和力学性能的影响, 并针对目前关于化学短程有序的定量表征、调控技术、理论模型建立及对服役性能的影响等方面存在的问题与不足进行了分析和展望。

关键词: 多主元合金; 局部化学短程有序; 位错; 力学性能; 表征

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1507-13

传统合金体系的设计理念是基于满足某些主要性能的要求, 选择一到两种主要金属元素, 通过合金化添加少量/微量其他元素来提高合金的性能, 如强度、韧性、耐腐蚀性及抗氧化性等。而近年来新兴的多主元复杂合金则提出了一种全新的合金设计理念, 其由多种元素以等原子比或近等原子比混合而成, 它区别于传统合金以混合焓为主的单主元成分设计理念, 是基于构型熵而设计的一类多主元金属材料^[1]。其中构型熵 (ΔS_{conf}) $0.69R \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 1.61R$ (R 为理想气体常数) 的合金体系通常称为中熵合金 (medium-entropy alloys, MEAs), $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.61R$ 的体系称为高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs)^[2]。传统合金的研究认为, 添加过多的合金元素易于形成脆性金属间化合物, 从而危害材料服役性能。而多主元高熵合金的研究发现^[3], 材料中没有严格的溶质或溶剂之分, 具有拓扑有序、化学无序的晶体结构特点, 且显著的高混合熵效应和晶体内原子的迟滞扩散效应, 使其更容易获得热稳定性良好的简单固溶体, 包括面心立方 (fcc)、体心立方 (bcc) 和密排六方 (hcp) 等。而这些独特的结构特点和特征效应赋予了多主元合金优异的综合性能, 如优异的高温、低温强度/塑韧性、耐腐蚀性、耐磨损性、抗氧化性、抗辐照性和组织稳定性等, 使其在耐高温磨损涂层材料、抗辐照结构材料、磁性材料和新型污染降解催化材料等方面^[4]表现出了巨大的应用潜力。

传统研究普遍认为多主元合金虽然具有拓扑长程

有序结构, 但其为随机固溶体, 即各组元元素在化学上随机占据晶格点阵位置^[1]。根据吉布斯自由能的表达式:

$$G=H-TS \quad (1)$$

式中, G 为吉布斯自由能, H 、 T 、 S 分别为焓、温度、熵。当温度很高时, 合金体系的自由能由焓值主导, 焓的作用较小, 因此合金中理想的、晶格结点上均匀的原子分布在高温下更易存在。在低温或长时间退火后, 随机化学无序的原子分布会分解成某些成分的局部化学有序^[5], 这种局部化学有序主要包括浓度波动 (local chemical fluctuation, LCF) 和化学短程有序 (chemical short-range order, CSRO) 2 种。浓度波动是指在固溶体中, 某些元素成分在原子尺度上偏离了平均浓度, 这种浓度波动的波长往往在几个纳米甚至更大, 而化学短程有序指的是固溶体中具有化学或拓扑组态的结构单元, 其尺度则一般小于 1 nm ^[6]。这引出了一系列的问题: 多主元合金中局部化学有序的形成与哪些因素有关? 如何调控合金中的化学短程有序? 它将如何影响材料的变形机制和力学性能? 这些问题不仅关系到对多主元合金力学行为调控机制的深入理解, 而且对指导合金材料的实际应用也具有重要意义。因此, 本文将对多主元合金中局部化学有序的形成、微观表征及其对位错行为和力学性能影响的研究进展进行综述, 并对未来的相关研究进行展望。

收稿日期: 2022-04-01

基金项目: 国家自然科学基金 (U2067219, 52001247, 92163201); 中国博士后科学基金 (2019M663689); 博士后创新人才支持计划 (BX20190266)

作者简介: 丁佳琪, 女, 1995 年生, 硕士生, 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, E-mail: dingjq@stu.xjtu.edu.cn

1 化学短程有序的形成因素

从本质上讲,多主元合金中短程有序的形成与合金体系中原子配对的偏好程度密切相关,例如,中熵合金 CrCoNi 中的 Cr 元素更倾向于与 Co 和 Ni 元素成键,即 Cr-Co 和 Cr-Ni 是偏好原子对^[7-8],因此在 CrCoNi 的局部区域就会形成化学短程有序。在多组分合金中,会出现各种局部亚结构,如原子团簇^[9]、纳米畴和超晶格^[10-11]、有序间隙复合物^[12]及拓扑有序^[13]等。丁俊等^[14]尝试采用短程化学有序度 (chemical short-range order, α) 和空间关联尺度 (spatial correlation length, ζ) 2 个结构参数对这些原子尺度微结构进行分类,但仍很难明确区分原子团簇和短程有序,特别是成分复杂的高/中熵合金,因此,研究者们认为高/中熵合金中的短程有序一般是指在原子尺度上不足以形成纳米级沉淀相的化学或拓扑偏离微结构,其尺度一般小于 1 nm。短程有序的形成一方面与组元元素的物理性质差异密切相关,另一方面,还受加工/热处理工艺的显著影响。下面将分析原子尺寸、原子间混合焓、原子间相互作用以及热处理工艺等对化学短程有序形成的影响作用。

1.1 原子尺寸的影响

根据晶体结构的密堆积原理,原子的排布总是趋于配位数高、空间利用率大的紧密堆积结构方式,这种堆积方式充分利用了空间,使合金体系的势能尽可能降低、结构更加稳定。可以推测,尺寸较大的原子周围更倾向于排布尺寸较小的原子,以减小原子畸变带来的局部应力^[15]。而高熵合金通常具有严重的晶格畸变,因此局部应变能的波动比较明显^[16]。一些局部区域的初始应变能远高于平均值,表明这些区域处于亚稳态,并有向更稳定状态转变的趋势。也就是说,极微小区域内的原子在局部初始应变能的驱动下倾向于重新排列^[17],从而导致短程有序的形成。合金组元原子尺寸失配增大,会增加晶格畸变程度,从而提高局部应变能。例如, Ding 等^[18]将 CrMnFeCoNi 合金中的 Mn 替换为 Pd,由于 Pd 的原子半径大于 Cr、Mn、Fe、Co 和 Ni,因而引入了更大的局部晶格畸变,提高了局域化学短程有序度的驱动力,进而促进了短程有序的形成,如图 1 所示。Fantin 等^[19]研究了 $\text{Al}_3\text{Cr}_{17}\text{Co}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$ 合金中各元素周围的局域晶体结构,分析了合金的短程有序性,发现由于 Al 原子半径较大,在第 1 和第 2 原子壳层中局部原子环境与平均值有部分偏差,使得 Al 与 Ni 和 Cu 的配对有利而与 Al 的键合不利。Tong 等^[20]采用原子对分布函数结合密度泛函理论研究了一系列 bcc 难熔高熵合金的局

部点阵畸变,结果表明在 bcc 难熔高熵合金中加入 Zr、Hf 等大尺寸原子,使第 1 壳层到第 2 层甚至第 3 层的局部畸变扩大,相应地扩大了短程有序的规模。因此,多主元合金体系中,各组元元素间一定的原子尺寸差异会促进短程有序结构的形成。

1.2 原子间混合焓的影响

键能是多主元合金中形成化学短程有序的另一重要因素,如果某些元素之间的键能很高,就会形成短程有序^[21]。合金中各原子之间结合时混合焓的变化为:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2)$$

式中, U 为内能, p 为压强, V 为体积。由于体积变化很小可以忽略不计,因此混合焓的变化主要由内能变化导致,而内能的变化主要体现在原子间结合能的变化上。因此,当原子间的混合焓为负时,该对原子的结合会降低体系的能量,则该对原子更易结合成键, Takeuchi 等^[22]根据 Miedema 模型计算了各对原子间的混合焓,并绘制成表。Fernández-Caballero 等^[23]利用集团展开 (cluster expansion) 与第一性原理相结合的计算方法,发现在 bcc 难熔高熵合金 MoTaVW 和 MoNbVW 中,由于负混合焓的作用,可能存在 Mo-Ta 和 Mo-Nb 偏好原子对,进而产生类似于 B2 和 B32 的短程有序结构。Singh 等^[24]利用密度泛函理论计算发现 fcc 高熵合金 AlCoCrFeNi 中也具有短程有序结构,原因是 Ni 与 Al 之间的混合焓非常小,从而形成了很强的 Ni-Al 键。因此,合金体系中元素之间混合焓越小的原子对更易结合形成短程有序结构。

1.3 原子间相互作用的影响

在多主元合金中不存在溶质和溶剂之分,原子随机分布,因此原子之间的相互作用(如电子结构等)对短程有序的形成有重要影响。例如,在 FeCrCoNi 高熵合金中,各原子的半径大小近似,引起的晶格畸变可以忽略,其电负性也相差不大,此时短程有序的形成原因在于其能够影响电子态密度并通过降低磁进而使合金体系的能量下降^[9]。此外,在 FeCrCoNiMn^[25] 和 CrCoNi^[26] 合金体系中, Ni、Fe 和 Co 是铁磁性的,而 Cr 和 Mn 是反铁磁性的,它们的自旋方向不同,易于形成有序结构以降低系统能量。Chen 等^[27]通过 Monte-Carlo 和分子动力学结合的模拟计算方法研究发现,在 CoCuFeNiPd 和 CoCuFeNiTi 2 种高熵合金中,尽管 Ti 元素与其他元素(Co、Cu、Fe、Ni)的原子尺寸和电负性与 Pd 相比差异更大,但 CoCuFeNiPd 表现出了更强的原子偏析和短程有序,这主要是由于 CoCuFeNiPd 高熵合金中不同元素之间显现出的化学亲和力和力差异和化学成分排他性更大,图 2 说明了这 2 种

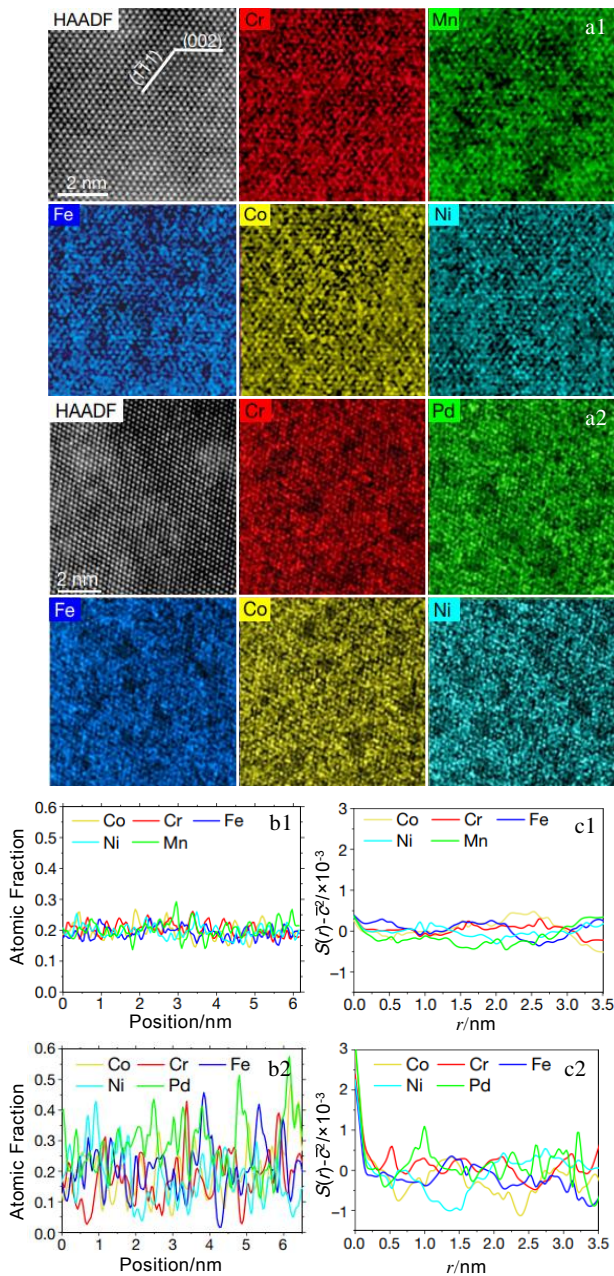


图 1 CrMnFeCoNi和CrPdFeCoNi合金的球差矫正HRTEM像、EDS元素面扫描结果及元素浓度分布差异曲线

Fig.1 Aberration-corrected HRTEM images and EDS mappings of CrMnFeCoNi (a1) and CrPdFeCoNi (a2) alloys; line profiles of atomic fraction of individual elements taken from the respective EDS element mappings in Fig.1a1 (b1) and Fig.1a2 (b2) (each line profile represents the distribution of an element in a (111) plane projected along the [110] beam direction); plots of pair correlation function $S(r)$ of individual elements against concentration wavelength r in CrMnFeCoNi (c1) and CrPdFeCoNi (c2) alloys (\bar{c} denotes the average atomic fraction of the corresponding element)^[18]

高熵合金的化学亲和力差异、化学成分排他性与短程有序 (SRO)、原子分离、团簇形成之间的关系。

1.4 热处理工艺的影响

从热力学观点上看, $G = H - TS$, 温度降低使 TS 项的贡献减小, 有利于有序结构的形成。所以当原子随机无序分布的高熵合金从高温缓冷到较低温度时, 会产生局部有序结构。Antillon等^[28]结合分子动力学和 Monte-Carlo模拟了 $\text{Co}_{30}\text{Fe}_{16.67}\text{Ni}_{36.67}\text{Ti}_{16.67}$ 在 700、1100 和 1500 K 下的退火过程, 发现模拟退火使合金产生了显著的化学短程有序结构, 并且随着退火温度降低, 短程有序度增加, 如图 3a 所示。退火倾向于使高熵区域均匀化, 这是因为: (1) 原子避免形成大失配排布, 从而减少晶格内平均失配作用; (2) 混合焓更低的原子结合成键降低了系统能量。Zhang等^[29]将中熵合金 CrCoNi 在 1200 °C 均匀化退火 48 h 后进行了不同的热处理: (1) 水淬至室温; (2) 在 1000 °C 下时效 120 h, 然后随炉缓慢冷却。通过衍射对比和高分辨透射观察发现, 高温时效样品中出现了明显的短程有序结构, 这是因为高温慢冷条件下原子具有较高的迁移率, 使合金原子能够向短程有序度较高的低自由能状态演变。然而 Yin等^[30]的研究却表明 CrCoNi 中的短程有序可以忽略不计, 或是对体系的力学性能没有显著影响。Wu等^[21]认为以上研究的差异正是源于不同的热处理过程, CrCoNi 样品在长时间退火 (1000 °C/120 h)^[29] 后形成了短程有序结构, 但在冷轧和短时间再结晶过程 (900 °C/15 min)^[30] 后, 短程有序结构消失。Shen等^[31]基于高熵合金中空位扩散的 Kinetic Monte-Carlo (KMC) 模拟框架, 用 Lennard-Jones 原子间势函数来描述五元 fcc 高熵合金, 得到了空位扩散过程中随温度变化的化学短程有序结构的形成条件, 并构建了如图 3b 所示的时间-温度-短程有序度的 TTC (time-temperature-CSRO) 图谱, 使高熵合金中的短程有序可以通过热加工来调控。

1.5 其他因素的影响

对于热处理来说, 组织的重新排序是由时间和温度控制的常规热力学条件驱动的。而高温辐照可以看作是一个超常的热力学过程, 辐照诱导的位移级联可以在局部空间和时间尺度上产生极高的瞬态温度和高压冲击波。此外, 在较长的时间尺度上, 辐照增强扩散可以进一步促进原子朝着有利于结构能量稳定的方向重排。Su等^[32]统计了不同辐照条件下 NiCoFeCrMn 合金中的化学短程有序结构, 结果表明, 在 420 °C 下, 化学短程有序结构在未辐照、辐照 30 和 50 dpa 区域的面积分数分别为 20%、26% 和 31%。当辐照温度提高到 540 °C 时, 相应区域的面积分数分别增加到了 24%、29% 和 33%。这表明化学短程有序结构的含量与辐照

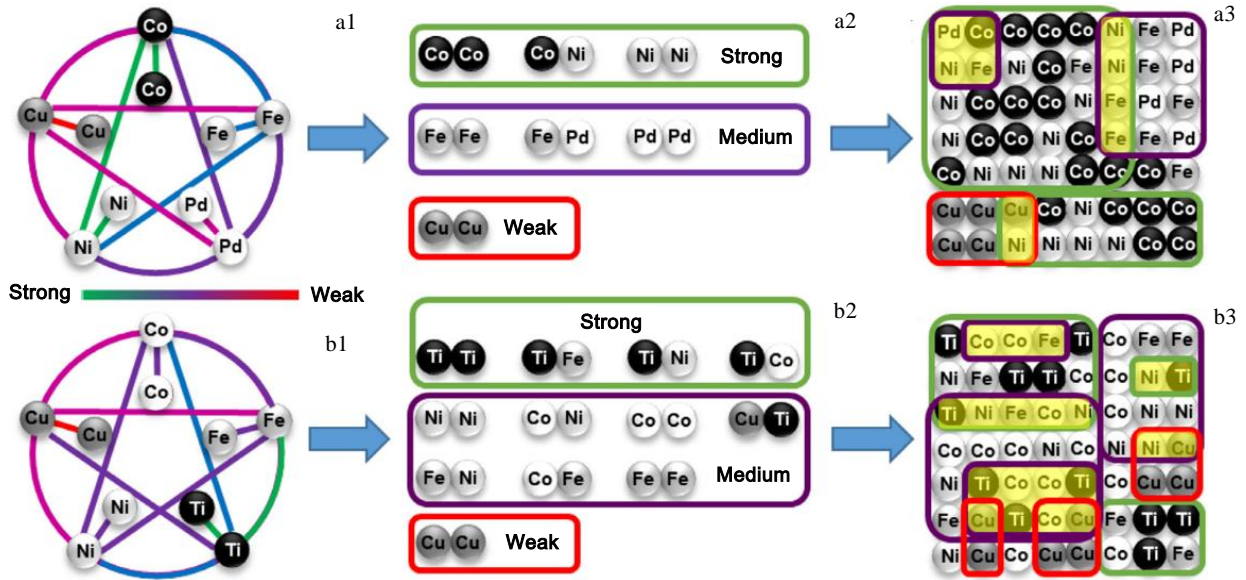


图 2 CoCuFeNiPd 和CoCuFeNiTi高熵合金中化学亲和力差异、化学成分排他性和短程有序、原子分离、团簇形成之间的关系
Fig.2 Large disparity in chemical affinities (a1, b1), high (a2) and low (b2) exclusivity in chemical compositions, and strong (a3) and weak (b3) SRO and clustering in CoCuFeNiPd (a1-a3) and CoCuFeNiTi (b1-b3) HEAs^[27]

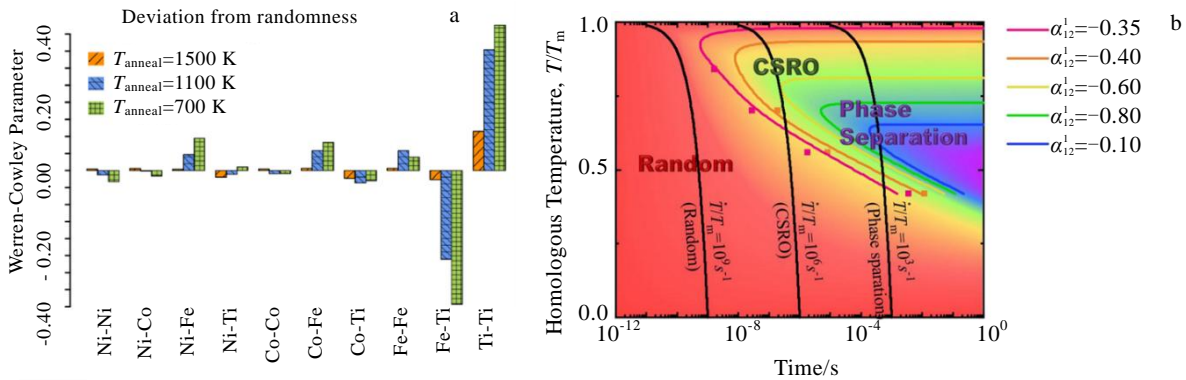


图 3 高熵合金中的短程有序度受退火温度的影响

Fig.3 The annealing temperature affected short-range order in high entropy alloys: (a) WC parameter for every pair at various annealing temperatures (first shell only)^[28]; (b) time-temperature-CSRO degree (TTC) diagram for the quinary model HEA^[31]

剂量和辐照温度密切相关，并随辐照剂量和辐照温度的升高而增大。

除此之外，合金化是金属材料强韧化的重要手段，在多主元合金中改善组元原子比例或添加其他合金元素也会对其结构产生重要影响。例如，Lei 等^[12]在 TiZrHfNb 中掺杂 2at% 的 O 元素后发现，O 原子会以有序方式占据 Ti、Zr 富集处的间隙位置，形成有序间隙复合物，而高熵合金中的短程有序促进了这一结构的产生，如图 4a~4e 所示。Chen 等^[33]分别在中熵合金 CrCoNi 和纯 Ni 中添加 3at% 的 W，

发现少量的 W 元素促使 CrCoNi 合金体系中出现了较大的浓度起伏，晶格畸变也相应增大，局部区域呈现短程有序，如图 4f 所示。Guo 等^[34]在 FeCoCr-MnNi 中掺杂少量 C 原子后，C-Mn 之间形成牢固的化学键，构成了短程有序结构。而少量间隙 B 原子固溶在高熵合金 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 中，会在滑移带上产生大量超细的短程有序域^[35]。不过通过添加和改善组元元素来调节合金中的短程有序结构，实际上是改变了材料的“内部基因”，其本质还是与各元素性质特点相关。

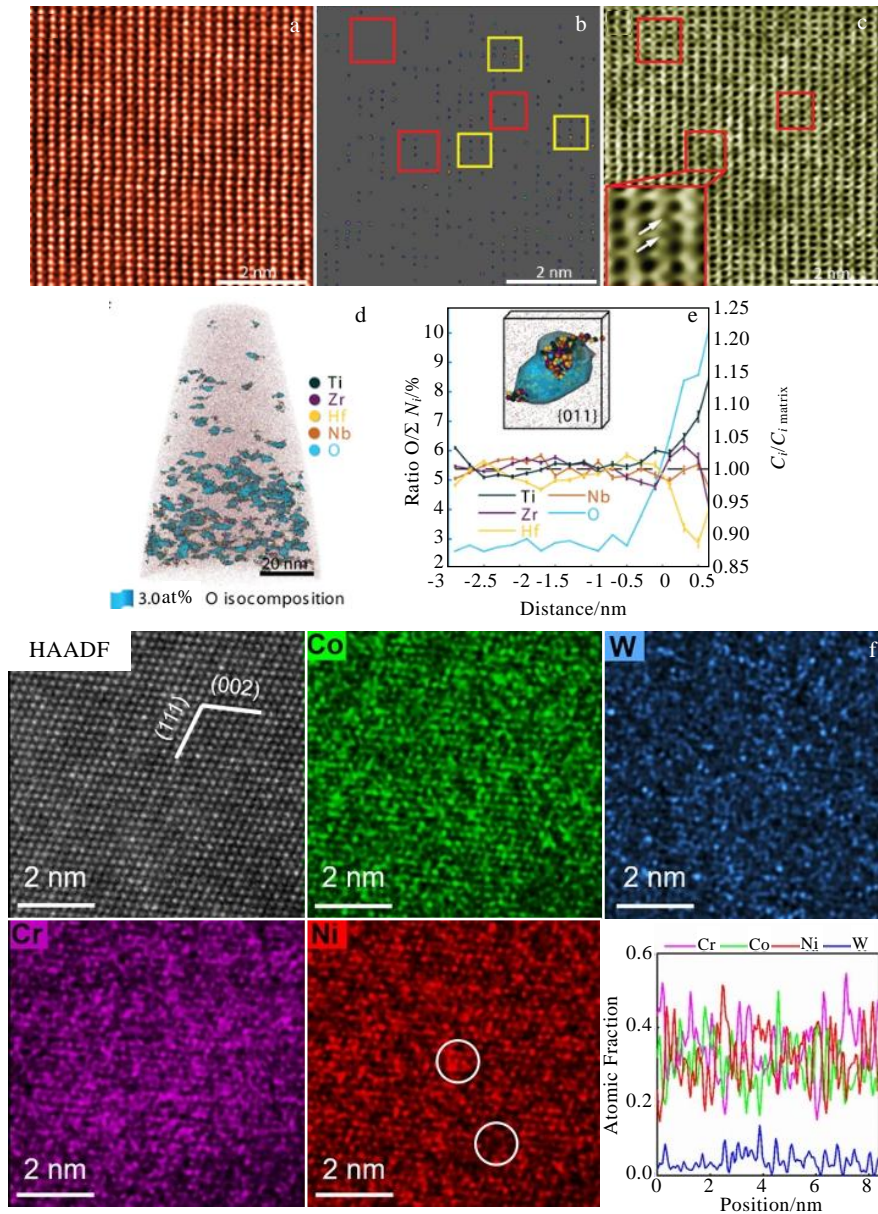


图 4 高熵合金中的短程有序现象: $(\text{TiZrHfNb})_{98}\text{O}_2$ HEA 中有序氧间隙复合物的 STEM 及 APT 表征和 CrCoNi-3W 合金中 EDS 面扫原子尺度元素分布

Fig.4 Short-range order in high entropy alloys: (a-c) STEM-HAADF images for the $[011]_{b.c.c.}$ crystal axis with differently adjusted contrast to reveal the existence of chemical short-range ordering in the O-2 HEA $(\text{TiZrHfNb})_{98}\text{O}_2$, and the corresponding STEM-ABF image that reveals the ordered oxygen complexes (OOCs) (red squares represent the Zr/Ti-rich regions and yellow squares indicate the Hf/Nb-rich regions); the inset in Fig.4c is an enlarged view of the OOCs, with the white arrows indicating the positions of the oxygen atom columns); (d) atom probe tomography three-dimensional reconstruction from the analysis of a specimen from the O-2 HEA; (e) O composition profile as a function of the distance to the interface for a selection of particles (left axis) and evolution of the composition of the main constituents relative to their respective matrix composition (right axis) (the inset shows a close-up of one such OOC, along with the $\{011\}$ atomic plane imaged within the reconstruction. N_i is the number of the i th atom, while C_i and $C_{i, \text{matrix}}$ are the concentrations of the i th atom in the OOCs and in the matrix, respectively)^[12]; (f) atomic resolution HAADF image, corresponding EDS maps of all constituent elements and a representative line profile of atomic fraction taken from the EDS maps of CrCoNi-3W^[33]

2 局部化学有序对多主元合金位错行为与力学性能的影响

多主元合金因其独特的结构特征而具有多种强化机制，包括固溶强化、细晶强化、位错强化、形变诱导孪晶 (TWIP)/相变 (TRIP) 强化和第二相强化等^[36-37]。而最新的研究表明，局部化学有序也可以对多主元合金的变形机制和力学性能产生重要影响^[12, 18, 28-29, 38-50]。

2.1 对位错形核的影响

基于位错理论，通常可以揭示晶体材料潜在的塑性变形机制，其中位错形核过程对材料的变形行为有很重要的影响。Zhu等^[51]通过纳米压痕实验发现，与传统fcc金属相比，FeCrCoNiMn高熵合金的位错形核需要更高的激活能和激活体积，表明高熵合金中的空位迁移不是传统的原子-空位直接交换过程，而是更复杂的多个原子协同运动，因此局部成分偏离平均值的化学短程有序结构可显著影响位错的形核过程。例如，Smith等^[52]利用相场位错动力学模型分析了难熔高熵合金中Frank-Read位错源，发现局部短程有序的存在降低了Frank-Read源的平均临界激活应力；Chen等^[53]利用原子模拟技术对bcc结构的FeCoNiTi高熵合金研究表明，化学成分起伏可以促进螺位错扭折的自发形核，但对扭折扩展产生了显著的钉扎作用，导致螺位错的运动速度不再受限于扭折的形核速率，而受限于扭折的扩展速率，图5显示了FeCoNiTi高熵合金中螺位错和刃位错运动的最小能量路径，可以看出2种位错运

动的能量均崎岖不平，这正是成分不均匀造成的；Zhao等^[54]采用2种不同半径的球形压头分别对固溶和时效条件下的FeCrCoNi和FeCrCoNiMn高熵合金进行了纳米压痕实验，发现通过高温时效可提高合金中的化学短程有序度，从而有效提高位错均匀形核所需的应力。

2.2 对位错运动的影响

滑移是位错运动的主要方式，位错滑移的阻力和位错线的滑移方式在某种程度上决定着合金的变形行为。Varvenne等^[55]认为，fcc高熵合金中每个原子都可以看作是嵌入到周围基体中的溶质，材料强化主要是通过滑移位错与平均成分附近的局域浓度波动相互作用实现。Antillon等^[28]模拟了化学短程有序对fcc高熵合金塑性变形的作用，发现随着合金体系短程有序度的增加，晶体内平均失配程度减少，同时混合焓更小的原子对结合成键降低了系统整体能量。对于刃位错来说，这2种机制对位错脱钉所需的临界应力有相反的作用，而对螺位错来说，失配程度的影响可以忽略不计，临界应力随短程有序度的增加而增大，因此fcc高熵合金中短程有序对滑移阻力的影响是这2种效应耦合的结果。Sudmanns等^[56]通过大规模的三维离散位错动力学模拟发现，CrFeCoNi高熵合金中化学成分局部波动会导致位错运动缓慢，产生大量的交叉滑移和具有溶质聚集特征的位错排列。Li等^[39,57]通过计算模拟详细描述了高熵合金中位错的纳米尺度分段脱钉 (nanoscale segment detrapping) 现象，短程有序及浓度波动引起的应力场连续变化会加剧这种纳米尺度分段

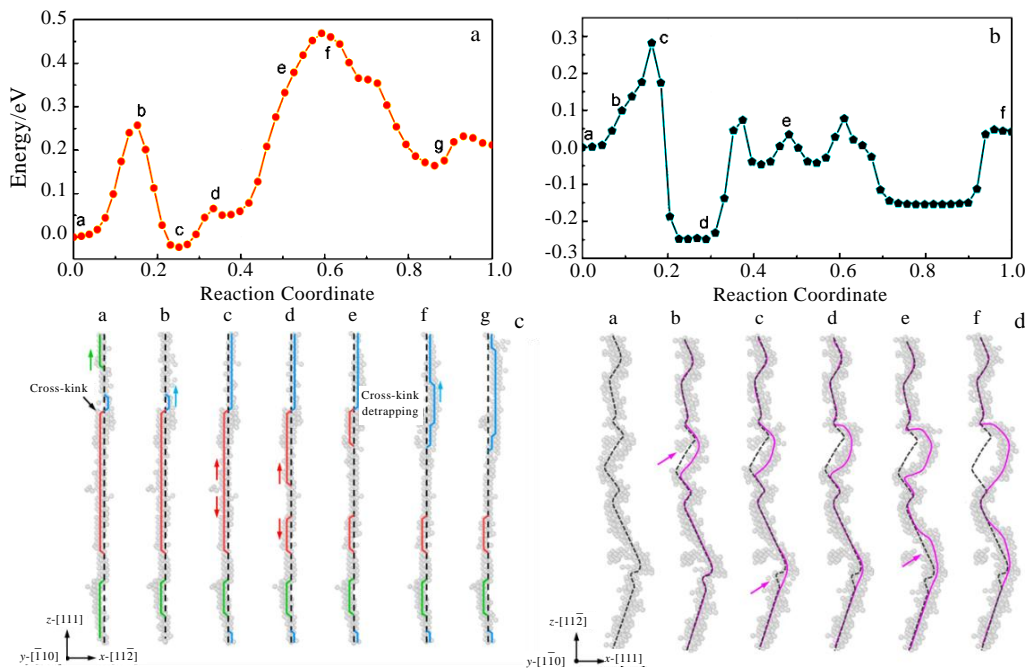


图 5 CoFeNiTi HEA中螺位错和刃位错运动的最小能量路径

Fig.5 Minimum energy pathways for the movement of a screw dislocation (a, c) and an edge dislocation (b, d) in the CoFeNiTi HEA^[53]

脱钉现象, Chen等^[33]在CrCoNi-3W合金中观察到的位错形态也证实了这一说法,如图6所示。此外,短程有序的形成促进了位错的平面滑移。Zhang等^[29]对压缩试样进行位错分析发现水淬处理的CrCoNi合金中(短程有序度低)位错倾向于随机分布,而在1000 °C时效处理的试样中(短程有序度高)位错具有明显的局域化平面构型,且领先位错倾向于形成位错对,如图7所示。局域平面滑移和领先位错对的形成通常与短程有序结构的局部破坏而产生的滑移面软化效应有关,领先位错滑移破坏了局部化学有序,克服了形成“逆扩散相界”(diffuse antiphase boundary)的能垒,产生了易于滑移的通道,使后面的位错避开“逆扩散相界”能垒而通过相同的路径滑移。而Ding等^[18]通过原位拉伸实验在CrFeCoNiPd中观察到了大量的位错交滑移现象,正是合金中显著的成分波动和短程有序导致纳米尺度交替分布的拉/压应变场使材料发生了位错塞积,进一步导致高密度的交滑移和二次交滑移。

在bcc高熵合金中,短程有序和局部成分波动的存

在也会对位错运动产生不可忽略的影响。在传统bcc金属中,螺位错的临界开动应力较高,其运动速度受限于扭折对的形核速率^[58],而刃位错的滑移阻力非常低。因此,低应力下bcc金属螺位错的运动速度远远低于刃位错,其诸多力学行为也都与螺位错的运动直接相关。然而在高熵合金中,变形并不是由螺位错单一主导的,而是由包括刃位错在内的多种途径来协调^[59]。Rao等^[60]通过分子静力学和动力学模拟了bcc结构Co_{16.67}-Fe_{36.67}Ni_{16.67}Ti₃₀合金在变形时的位错结构和位错滑移行为,发现刃位错和螺位错的运动速度相当,两者共同主导着材料的变形行为;Lee等^[61-62]甚至在NbTaTiV和CrMoNbV合金中发现,刃位错才是变形过程中的主要位错类型。Yin等^[47]利用分子动力学模拟研究了MoNbTaW中螺位错和刃位错在宽温度范围内的迁移率,发现难熔高熵合金中短程有序对螺位错和刃位错的运动起着相反的作用:它会阻碍螺位错的运动,但会加速刃位错的运动,且这种影响随着温度的升高而减弱。此外,Bu等^[49]通过扫描透射高角环形暗场像结合

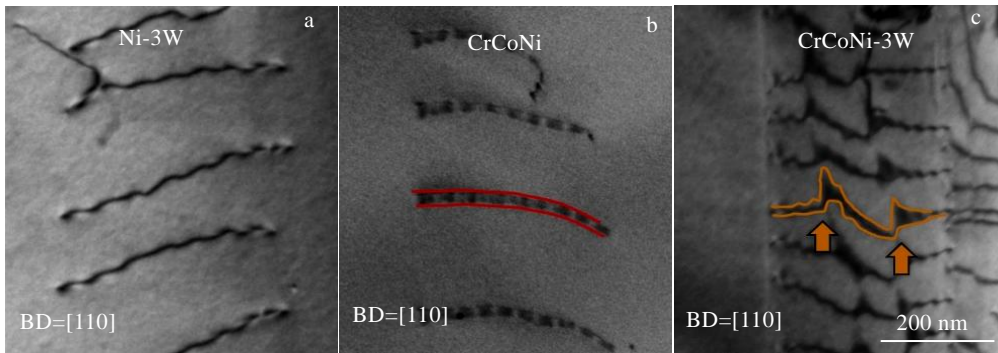


图 6 高熵合金中的纳米尺度分段脱钉现象

Fig.6 Nanoscale segment detrapping in high entropy alloys^[33]: TEM images showing the dislocation structures for Ni-3W (a), CrCoNi (b), and CrCoNi-3W (c) (the extended dislocation is indicated by orange lines with the nanoscale segment detrapping marked by orange arrows)

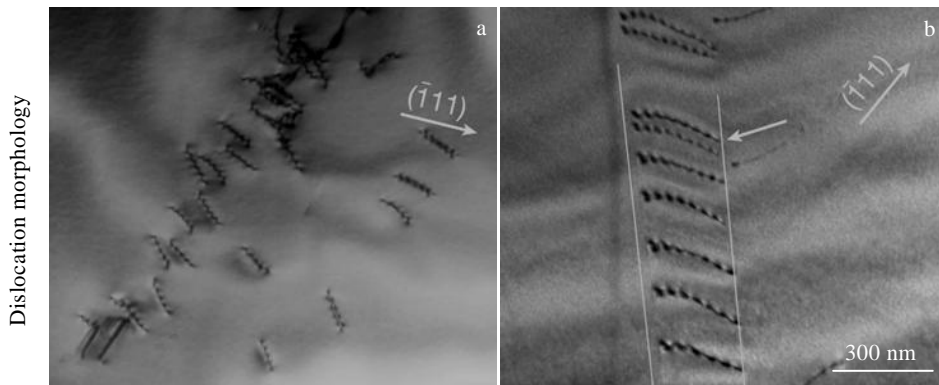


图 7 高熵合金与短程有序相关的平面滑移特性

Fig.7 Planar dislocation slip influenced by chemical short-range order in CrCoNi alloy for water-quenched (a) and aged at 1000 °C (b)^[29]

三维原子探针技术在HfNbTiZr合金中检测出了明显的局部成分波动，在Hf-Nb原子含量较高的位置因局部应变较大，位错被显著钉扎后留下大量位错环使位错密度增大，且局部浓度波动的存在导致位错在各平面上滑移的势垒与位置相关，即位错的择优滑移面随浓度波动的变化而变化，因此位错从原来的单个平面滑移转变为多个平面交叉滑移，如图8所示。

2.3 对层错能的影响

层错能 (SFE) 是影响合金中位错迁移率、交滑移能力和形变孪生以及相变发生的重要参数之一，而这些因素又都决定着晶体材料的力学行为^[63]。对于纯金属来说，当偏位错穿过晶格时，它会留下一个以层错能为特征的堆垛层错，其层错能通常不受材料加工工艺的影响，呈现为一个固定值。然而，多主元合金却具有空间可变的层错能，这正是因为，在局部区域每个元素的浓度可能显著偏离材料的平均水平，并从一个位置变化到另一个位置，从而改变层错能的局部值^[41,64]。此外，在具有短程有序的样品中，通过剪切位移产生层错时，不仅需要改变原子的排列顺序，而且要改变层错面附近的有序化状态，而这种效应会破坏此处的化学秩序，导致层错能增加^[21]。例如，Ding等^[8]利用密度泛函理论计算表明，CrCoNi合金的平均层错能随着化学短程有序度的增加而显著变化。具体地说，随着化学短程有序度的增加，CrCoNi合金的内禀层错能

(γ_{ISF}) 从 -42.9 mJ m^{-2} 增加到了 30 mJ m^{-2} ，而外禀层错能 (γ_{ESF}) 在 -27.8 和 66 mJ m^{-2} 之间。Zhang等^[29]通过透射电镜低角环形暗场像测量了CrCoNi合金扩展位错的宽度以计算层错能，结果表明 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时效后合金的层错能 ($23.33 \pm 4.31 \text{ mJ m}^{-2}$) 是水淬处理后合金 ($8.18 \pm 1.43 \text{ mJ m}^{-2}$) 的2倍，进一步在实验上证实了局域化学有序对层错能的直接影响。

2.4 对多主元合金力学性能的影响

由上述讨论可知，多主元合金中复杂的局部化学有序结构，不仅能够影响合金的位错滑移阻力、滑移方式等，还会改变合金的层错能，从而影响合金的孪生变形行为，因此，局部化学有序对多主元合金的变形行为和强化机制至关重要。Schön^[65]认为短程有序强化来源于形成了结合力较强的原子对，增大了位错滑移的阻力，在这一过程中“逆扩散相界”的形成起到了重要作用^[44]。Schön^[65]以VNbTaMoW和VNbTaWAl高熵合金为例，用集团变分法估算得到了短程有序在bcc合金中引起的强化效果可达 135 MPa ；Zhang等^[29]对不同热处理的CrCoNi合金进行纳米压痕试验和拉伸试验，测得水淬样品 (短程有序度低) 纳米压痕硬度为 $4.07 \pm 0.23 \text{ GPa}$ ，时效样品 (程有序度高) 硬度为 $4.37 \pm 0.58 \text{ GPa}$ ，同时因短程有序强化效应使合金的屈服强度提高了 25% ；Chen等^[33]发现在中熵合金CrCoNi中添加 $3\text{at}\% \text{ W}$ 后，屈服强度相对于未合金化的CrCoNi

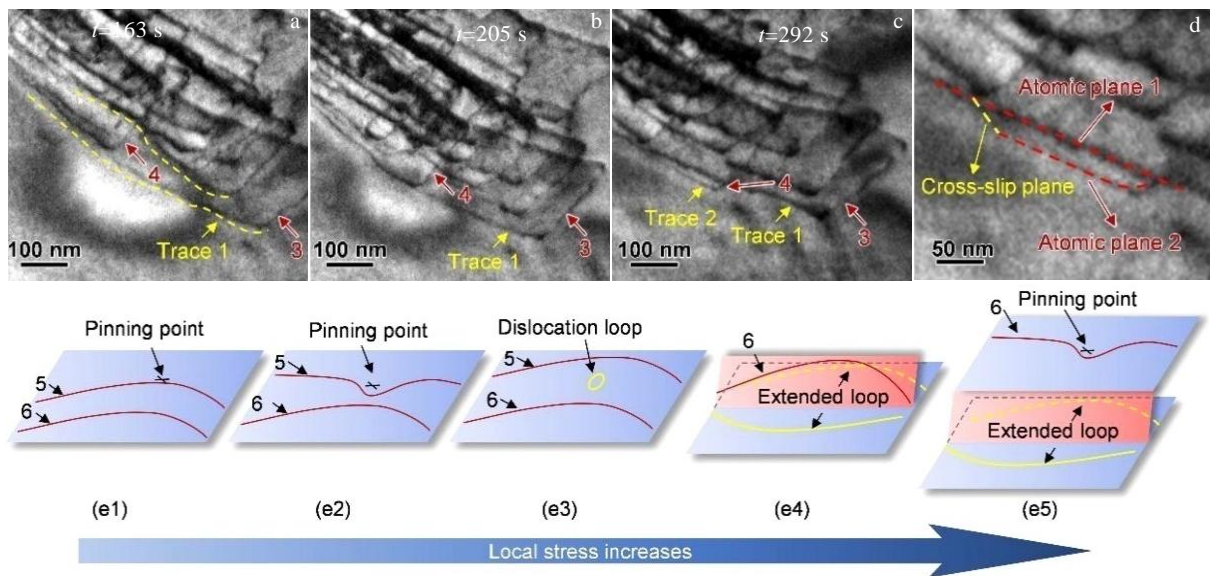


图 8 高熵合金中位错与局部浓度波动的交互作用

Fig.8 Interaction of dislocation with local chemical fluctuation in high entropy alloys^[49]: (a) the wavy slip traces are left by dislocation motions; (b) the slip traces of dislocations 3 and 4 coincide; (c) the slip trace of dislocation 4 deviates from that of dislocation 3; (d) enlarged image of the deviated slip traces; (e1-e5) the schematic illustrates that the pinning assisted by cross-slips enhances the dislocations multiplication and makes the planar slips and dislocation multiplication incidents spatially distribute in HfNbTiZr bcc HEA

提高了500 MPa, 远大于理论计算在相同条件下的增量 (150 MPa), 其原因是W元素促使CrCoNi合金体系中出现了较大的浓度波动, 使局部区域呈现短程有序强化; Ding等^[18]发现较大的浓度波动使CrFeCoNiPd合金与CrMnFeCoNi合金相比, 在保证相当水平塑性变形的条件下, 强度提高了50%; Lei等^[12]在TiZrHfNb高熵合金中掺杂2at%的O元素形成短程有序结构后, 抗拉强度提高了48.5%, 同时拉伸塑性提高了95.2%; Yang等^[66]利用纳米压痕的分子动力学模拟研究了短程有序结构在CoCrNi合金中的强化作用, 结果表明材料的强度和硬度随化学短程有序参数的增加而增加, 硬度增量可达13.7%; Jian等^[67]利用分子动力学方法研究了不同温度下晶格畸变和化学短程有序对纳米晶CrCoNi变形机制和拉伸性能的影响, 由图9所示的拉伸应力-应变曲线可以看出, 无论在1 K还是300 K条件下, 具有化学短程有序模型合金抗拉强度均远高于不含化学短程有序的合金。这些研究都表明, 通过调控多主元合金中的局部化学有序来优化其力学性能是十分可行的。

3 局部化学短程有序的实验表征方法

对多主元合金中的局部化学有序进行有效地表征是分析其对性能影响的关键。由于局部化学有序结构尺度小, 而多主元合金元素种类较多, 用实验方法准确表征出每个晶格处的元素分布是十分困难的。但目前已经有研究人员尝试用不同的实验方法来表征多主元合金中的局部化学有序, 主要有高能X射线、原子探针技术、能量过滤透射电子显微镜和扫描透射高角环形暗场像等。

3.1 高能X射线

早在2013年Guo等^[68]就利用高能同步辐射X射线和中子散射技术, 分析表征了Zr₃₃Nb₃₃Hf₃₃的局域

结构。后来, Zhang等^[69]利用中子衍射和扩展X射线吸收精细结构 (EXAFS) 定性分析了镍离子辐照对NiCoCr合金化学短程有序程度的影响。通过研究EXAFS解析获得原子对之间的键长信息发现, 辐照后Cr与Ni、Co键合形成短程有序的倾向增加; Wang等^[42]通过第一性原理计算结合同步辐射小角X射线散射 (SAXS) 技术, 证实了TiZrHfNb合金的相稳定性和强度强烈依赖于晶体中的短程有序结构, 且随着退火时间的延长, 短程有序的含量明显增加, 而平均尺寸略有减小。然而, 由于多主元合金组元元素较多, 对中子衍射、扩展X射线吸收精细结构和同步辐射小角X射线散射数据的分析十分复杂, 且还需要结合一定的理论计算, 因此该方法还有待进一步发展。

3.2 原子探针层析技术 (APT)

APT是一种在原子尺度上提供三维断层扫描图像和化学识别的技术, 具有很高的空间分辨率和探测单个原子的能力, 已成为研究多主元合金的重要工具。目前为止, 使用APT技术识别高熵合金化学短程有序较成功的例子是: Lei等^[12]采用三维原子探针技术 (3D-APT) 结合扫描透射技术在掺杂2at%含量O的TiZrHfNb中发现了富含Ti/Zr的短程有序氧间隙复合物, 如图4a~4e所示。此外, Maiti等^[70]对不同退火时间的TaNbHfZr进行APT表征, 发现了垂直于<110>方向的富集Hf和Zr的短程有序结构。然而, 鉴于目前APT所能提供的灵敏度、空间分辨率和探测效率有限, 其在探测原子尺度上的原子排布有序性或高熵合金中短程有序引起的微小化学变化方面仍有待研究^[71]。不过, 将APT技术与原子模拟或广义多组分短程有序 (GM-SRO) 参数^[72]等其他技术相结合来可视化并揭示原子排列的真实情况将为分析多主元合金中短程有序现象提供更高的可能性。

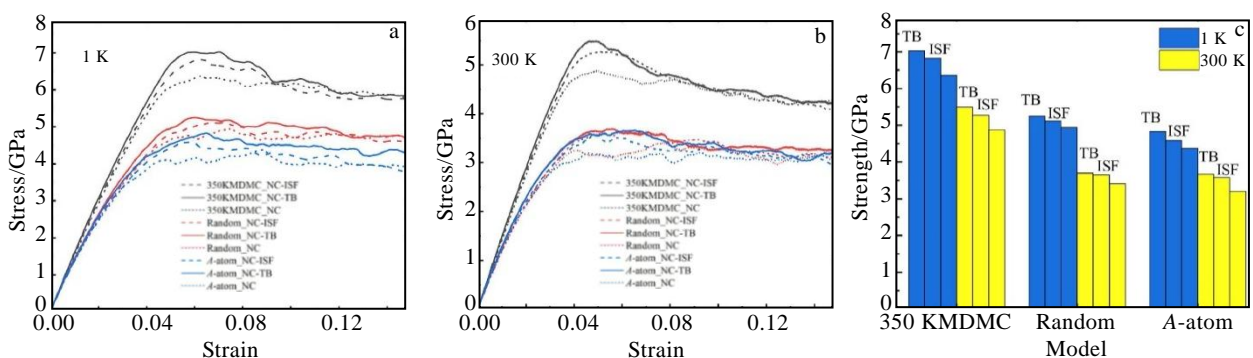


图9 纳米晶 (NC) CoCrNi在1和300 K下的拉伸应力-应变曲线及不同模型的模拟强度图

Fig.9 Tensile stress-strain curves for the NC samples at 1 K (a) and 300 K (b); (c) the ultimate strengths for the NC samples at 1 and 300 K under different models (TB-twin boundary; ISF-intrinsic stacking fault)^[67]

3.3 透射电子显微镜及其相关技术

高空间分辨率的透射电子显微镜中不同成像模式与原子尺度的能量色散 X 射线谱 (EDS)、能量过滤透射电子显微技术以及扫描透射电子显微术 (STEM) 中高角环形暗场像 (HAADF) 的结合为在原子尺度

上探测多主元合金的结构、成分、键合和自旋等信息提供了多种有效手段^[73]。例如, Chen 等^[74]在[112]带轴下, 利用透射电子显微技术, 清楚地揭示了面心立方 VCoNi 合金中的化学短程有序结构, 如图 10 所示。在图 10a 所示的选区电子衍射花样中可以看到 2 列额外的

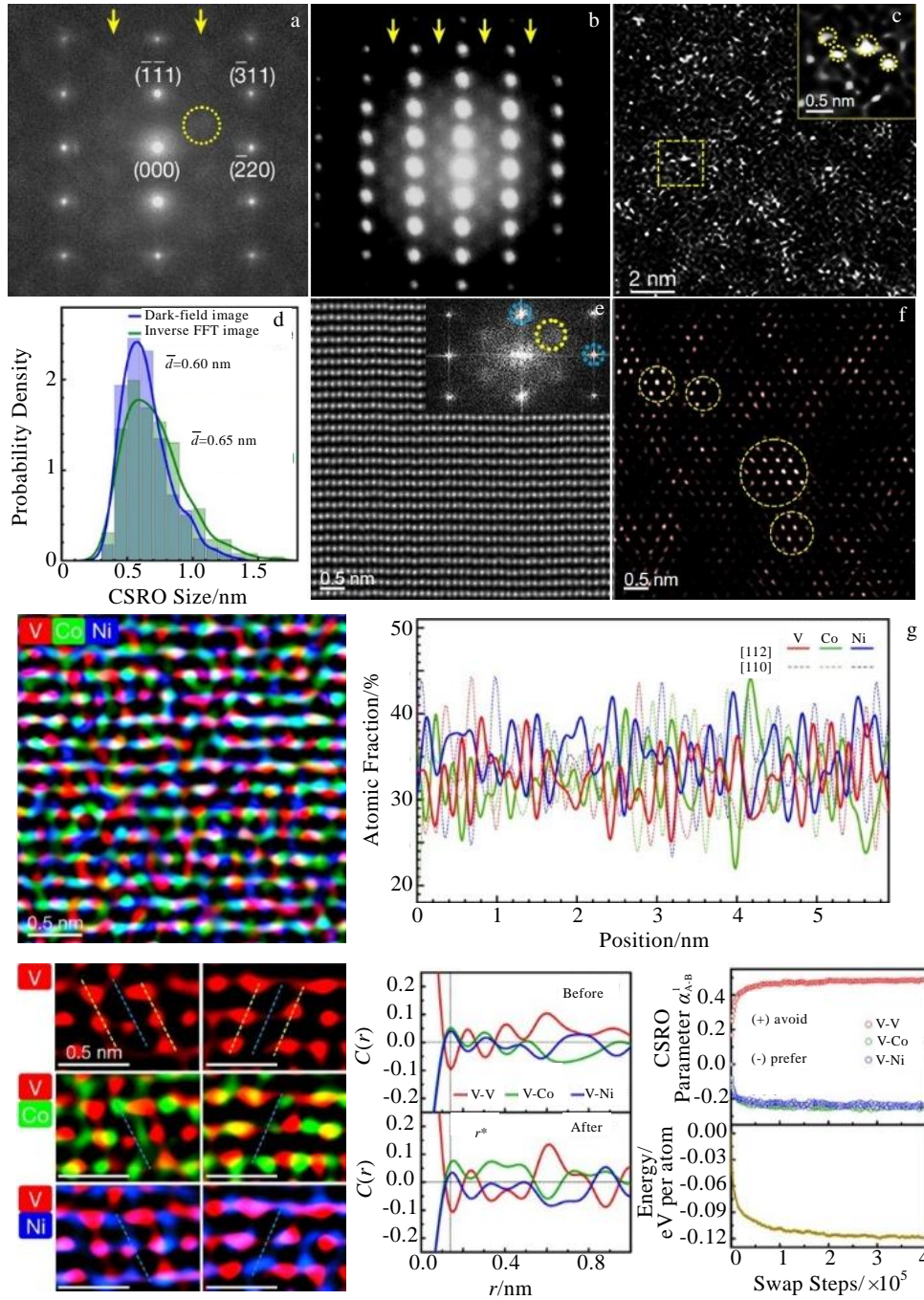


图 10 面心立方 VCoNi 合金中的化学短程有序

Fig.10 Evidence of CSRO in the fcc VCoNi^[74]: (a) selected-area EDP with the [112] zone axis; (b) nano-beam EDP with the [112] zone axis; (c) energy-filtered dark-field TEM image taken using the diffuse reflections; (d) the average size of CSRO; (e) lattice image of the fcc phase with the [112] zone axis and the corresponding FFT pattern (inset); (f) inverse FFT image showing the CSRO regions; (g) chemical mapping indicating element-specific enrichment on alternating atomic planes

弥散阵点,每个阵点的直径都是正常布拉格光斑的几倍,表明其空间尺度特别小。而在图 10b 所示的纳米束流选区电子衍射图中,同样位置也出现了超晶格反射阵列。能量过滤的暗场 TEM 像,突出显示了这些局部短程有序结构的相应位置(图 10c),其尺寸分布以图 10d 表示。在高角环形暗场晶格像及对应的快速傅里叶变换(FFT)图像中(图 10e),除了 fcc 晶格衍射点(蓝色圆圈)之外,还可以观察到额外的漫反射(黄色圆圈),其对应的快速傅里叶逆变换(IFFT)图像(图 10f)也有部分区域格外明亮(黄色圆圈)。而图 10g 显示的是图 10e 区域对应的原子分辨率 EDS 元素面扫结果,分析发现短程有序结构可以用 V 占有率来证明,即富 V 的晶面与富 Co/Ni 的晶面交替分布,而这种交替化学占位之间的距离小于 1 nm,因此可归类为化学短程有序结构。以上这些现象都直接证实了 VCoNi 合金中存在化学短程有序结构。Zhou 等^[75]使用相同的方法在 CrCoNi 中也观察到了类似的化学短程有序结构,并提出了它的三维原子结构模型。然而,使用透射电子显微镜及其相关技术来直接表征局部化学有序仍然存在很多难点,例如,需要挑选合适的带轴、计算最佳样品厚度和超长的扫描时间来提高信噪比,以及对设备的硬件和配件参数要求也十分严苛等等。因此,使用此方法来表征只涉及到几个最近邻原子层的短程化学有序还需进一步研究和发展。

4 结 语

近年来,越来越多的研究表明:化学长程无序的多主元合金普遍存在着复杂的局部化学短程有序结构。多主元合金中局部化学短程有序的形成既受合金元素本身特性的影响,如原子尺寸、电负性等,也与相关的处理工艺密切相关。局部化学短程有序不仅能够影响多主元合金位错的滑移,还能改变合金的层错能,从而影响其塑性变形行为和相稳定性,然而,与传统合金相比,多主元合金中的局部化学短程有序更为复杂,这为进一步理解局部化学短程有序结构的特点及其与性能的关系带来了严峻挑战。虽然研究人员已经在不同方面取得了一些进展,但不可否认,目前的研究工作依然存在许多问题和不足:

1) 多主元合金中局部化学短程有序结构的直接定量表征需进一步完善。局部化学短程有序结构因尺寸小且结构复杂,常规实验方法很难对其结构、尺寸、含量等进行精准的特征。因此不仅需要发展更先进的表征方法,在原子尺度上提高表征不同元素的准确性,还需完善多元素短程有序参数的模拟计算方法,并将实验结果与模拟数据相结合,以实现局部化学短程

有序的定量描述。

2) 多主元合金中局部化学短程有序结构的定量调控手段需进一步明确。实现合金性能的优化,需要对合金中局部化学短程有序结构的数量和尺寸进行可控调节。尽管有模拟数据给出了不同热处理方案所对应的短程有序度,但在实验上还缺少数值化定量调控局部化学有序度的指导方案。

3) 多主元合金中局部化学短程有序与力学性能之间的理论模型亟待建立。研究材料微观结构的重要目的是对其性能进行有效调控,并建立微观结构与力学性能之间的定量关系。因此,需要构建局部化学短程有序与性能之间的量化模型,从而实现通过调控局部化学有序优化材料力学性能的目的。

4) 多主元合金中局部化学短程有序对力学性能外其他性能的影响还有待研究。目前,针对局部化学短程有序的研究主要围绕其对合金强化和塑性变形的作用,但由于局部化学有序的浓度波动和结构不均匀性,其对辐照、腐蚀、氧化、催化等性能也会有一定程度的影响,需要进一步的探索。

参考文献 References

- [1] Lv Zhaoping(吕昭平), Lei Zhifeng(雷智锋), Huang Hailong(黄海龙) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2018, 54(11): 1553
- [2] Yeh J W. *Annales de Chimie-Science des Matériaux*[J], 2006, 31: 633
- [3] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6: 299
- [4] Lu Yidi(鲁一荻), Zhang Xiaoyong(张骁勇), Hou Shuo(侯硕) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(1): 333
- [5] Laurent-Brocq M, Akhatova A, Perrière L *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 88: 355
- [6] Yu Qian(余倩), Chen Yujie(陈雨洁), Fang Yan(方研). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2021, 57(4): 393
- [7] Zhang F X, Zhao S J, Jin K *et al. Physical Review Letters*[J], 2017, 118: 205 501
- [8] Ding J, Yu Q, Asta M *et al. PNAS*[J], 2018, 115(36): 8919
- [9] Tamm A, Aabloo A, Klintonberg M *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 99: 307
- [10] Zhang R P, Zhao S T, Ophus C *et al. Science Advances*[J], 2019, 5(12): 2799
- [11] Chen H Y, Wang Y D, Nie Z H *et al. Nature Materials*[J], 2020, 19: 712
- [12] Lei Z F, Liu X J, Wu Y *et al. Nature*[J], 2018, 563: 546

- [13] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M *et al.* *Nature*[J], 2006, 439: 419
- [14] Ding Jun(丁俊), Wang Zhangjie(王章洁). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(4): 413
- [15] Ren Xianli(任县利), Zhang Weiwei(张伟伟), Wu Xiaoyong(伍晓勇) *et al.* *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2020, 69(4): 172
- [16] Ye Y F, Zhang Y H, He Q F *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 150: 182
- [17] Xu X D, Liu P, Guo S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 84: 145
- [18] Ding Q Q, Zhang Y, Chen X *et al.* *Nature*[J], 2019, 574: 223
- [19] Fantin A, Lepore G O, Manzoni A M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 193: 329
- [20] Tong Y, Zhao S J, Bei H B *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 183: 172
- [21] Wu Y, Zhang F, Yuan X Y *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 62: 214
- [22] Takeuchi A, Inoue A. *Materials Transactions*[J], 2005, 46(12): 2817
- [23] Fernández-Caballero A, Wróbel J S, Mummery P M *et al.* *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2017, 38: 391
- [24] Singh P, Smirnov A V, Johnson D D. *Physical Review B*[J], 2015, 91: 224 204
- [25] Niu C, Zaddach A J, Oni A A *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2015, 106(16): 161 906
- [26] Walsh F, Asta M, Ritchie R O. *PNAS*[J], 2021, 118(13): 1
- [27] Chen S, Aitken Z H, Pattamatta S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 206: 116 638
- [28] Antillon E, Woodward C, Rao S I *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 190: 29
- [29] Zhang R P, Zhao S T, Ding J *et al.* *Nature*[J], 2020, 581: 283
- [30] Yin B L, Yoshida S, Tsuji N *et al.* *Nature Communications*[J], 2020, 11: 2507
- [31] Shen Z Q, Du J P, Shinzato S *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2021, 198: 110 670
- [32] Su Z X, Shi T, Shen H H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2022, 212: 114 547
- [33] Chen Y J, Fang Y, Fu X Q *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 73: 101
- [34] Guo L, Gu J, Gong X *et al.* *Micron*[J], 2019, 126: 102 739
- [35] Seol J B, Bae J W, Kim J G *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 194: 366
- [36] Li Yanchao(李延超), Li Laiping(李来平), Gao Xuanqiao(高选乔) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(12): 4365
- [37] Chang Haitao(畅海涛), Huo Xiaofeng(霍晓峰), Li Wanpeng(李万鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(10): 3633
- [38] Ding J, Yu Q, Asta M *et al.* *PNAS*[J], 2018, 115(36): 8919
- [39] Li Q J, Sheng H, Ma E. *Nature Communications*[J], 2019, 10: 3563
- [40] Ma Y, Wang Q, Li C L *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 144: 64
- [41] Ma E. *Scripta Materialia*[J], 2020, 181: 127
- [42] Wang S D, Liu X J, Lei Z F *et al.* *Physical Review B*[J], 2021, 103: 104 107
- [43] Dasari S, Jagetia A, Sharma A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 212: 116 938
- [44] Antillon E, Woodward C, Rao S I *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 215: 117 012
- [45] He F, Wei S L, Cann J L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 220: 117 314
- [46] Xie Z C, Jian W R, Xu S Z *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 221: 117 380
- [47] Yin S, Zuo Y X, Abu-Odeh A *et al.* *Nature Communications*[J], 2021, 12: 4873
- [48] Chen S, Aitken Z H, Pattamatta S *et al.* *Nature Communications* [J], 2021, 12: 4953
- [49] Bu Y Q, Wu Y, Lei Z F *et al.* *Materials Today*[J], 2021, 46: 28
- [50] Li X G, Chen C, Zheng H *et al.* *npj Computational Materials*[J], 2020, 6(1): 70
- [51] Zhu C, Lu Z P, Nieh T G. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(8): 2993
- [52] Smith L T, Su Y Q, Xu S Z *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2020, 134: 102 850
- [53] Chen B, Li S Z, Zong H X *et al.* *PNAS*[J], 2020, 117(28): 16 199
- [54] Zhao Y K, Park J M, Jang J I *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 202: 124
- [55] Varvenne C, Luque A, Curtin W A. *Acta Materialia*[J], 2016, 118: 164
- [56] Sudmanns M, El-Awady J A. *Acta Materialia*[J], 2021, 220: 117 307
- [57] Ma E, Wu X L. *Nature Communications*[J], 2019, 10: 5623
- [58] Chaussidon J, Fivel M, Rodney D. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(13): 3407
- [59] Wang F L, Balbus G H, Xu S Z *et al.* *Science*[J], 2020, 370(6512): 95
- [60] Rao S I, Varvenne C, Woodward C *et al.* *Acta Materialia*[J],

- 2017, 125: 311
- [61] Lee C, Kim G, Chou Y *et al. Science Advances*[J], 2020, 6(37): 4748
- [62] Lee C H, Maresca F, Feng R *et al. Nature Communications*[J], 2021, 12: 5474
- [63] Zhang F, Wu Y, Lou H B *et al. Nature Communications*[J], 2017, 8: 15 687
- [64] Xu X D, Liu P, Tang Z *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 144: 107
- [65] Schön C G. *Scripta Materialia*[J], 2021, 196: 113 754
- [66] Yang X F, Xi Y Z, He C Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2022, 209: 114 364
- [67] Jian W R, Xie Z C, Xu S Z *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 199: 352
- [68] Guo W, Dmowski W, Noh J Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44: 1994
- [69] Zhang F X, Zhao S J, Jin K *et al. Physical Review Letters*[J], 2017, 118: 205 501
- [70] Maiti S, Steurer W. *Acta Materialia*[J], 2016, 106: 87
- [71] Hu R, Jin S B, Sha G. *Progress in Materials Science*[J], 2022, 123: 100 854
- [72] Ceguerra A V, Moody M P, Powles R C *et al. Acta Crystallographica Section A*[J], 2012, 68: 547
- [73] Chen Xinfeng(陈鑫峰), Wang Zechao(王泽朝), Zhong Xiaoyan(钟斌葵). *Journal of Chinese Electronic Microscopy Society (电子显微学报)*[J], 2018, 37(5): 540
- [74] Chen X F, Wang Q, Cheng Z Y *et al. Nature*[J], 2021, 592: 712
- [75] Zhou L L, Wang Q, Wang J *et al. Acta Materialia*[J], 2022, 224: 117 490

Progress in the Local Chemical Short-Range Order of Multi-Principal Alloys

Ding Jiaqi, Zuo Jiadong, Wang Yaqiang, Zhang Jinyu, Wu Kai, Liu Gang, Sun Jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Multi-principal alloys have exhibited broad structural applications due to their unique microstructure and excellent comprehensive properties, and also been the research focus of structural metallic materials in recent years. As a new type of complex concentrated alloys, there are essential differences between multi-principal alloys and traditional alloys in atomic structure, in which the local chemical short-range order (CSRO) is one special atomic microstructure. The interactions between CSRO and moving dislocations can make a significant influence on the deformation behavior and mechanical properties of multi-principal alloys. Therefore, this paper mainly summarized the progress in the local chemical order in multi-principal alloys, including the formation factors, characterization methods, and effects on deformation behavior and mechanical properties. Moreover, the existing problems and shortcomings in the directly quantitative characterization, quantitative manipulation, theoretical model development and the influence on service performance of chemical short-range order in current research were analyzed and prospected.

Key words: multi-principal alloys; local chemical short-range order; dislocation; mechanical properties; characterization

Corresponding author: Wang Yaqiang, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: yaqiangwang@xjtu.edu.cn