

立方晶体结构高熵合金在低温条件下的力学行为研究进展

畅海涛¹, 李万鹏², 杨 涛², 黄志青², 武保林¹, 段国升¹, 杜兴蒿¹

(1. 沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136)

(2. 香港城市大学 材料科学与工程学院, 香港 九龙)

摘要: 近年来, 立方晶体结构高熵合金在低温条件下(77 K)的力学性能成为了研究热点。研究发现, 由于一些立方晶体结构体系高熵合金的层错能随着温度的降低而降低, 相比室温条件下, 其低温综合力学性能呈现改善趋势, 是一种很有希望的高性能低温结构材料。本文综述了近年来一些立方晶体结构高熵合金在低温条件下的力学行为研究进展, 重点对高熵合金在低温环境下塑性变形过程中的强韧化机理进行了讨论, 并给出了未来发展方向。

关键词: 高熵合金; 立方晶体结构; 低温力学性能; 强韧化机制

中图法分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)09-3273-12

高熵合金是一种新型合金, 突破了传统合金以 1 种或 2 种元素为主, 辅以少量其他元素的合金设计理念, 是一种由多种元素共同充当主元元素的合金^[1-3]。目前, 主要的高熵合金体系为以 Al 及第 IV 周期元素 Fe、Co、Ni、Cr、Cu、Mn、Ti 为主的合金系, 另一类是以难熔金属元素 Mo、Ti、V、Nb、H、Ta、Cr、W 等为主的难熔高熵合金系。研究表明, 相比于传统合金, 高熵合金具有高强度、高韧性、高硬度、良好的耐蚀性、良好的抗辐照能力等特点; 特别是, 一些高熵合金在低温环境中表现出更为优异的力学性能, 即随着温度的降低, 强度、塑性、韧性等指标大幅度地提高^[4-12]。在许多工程领域中, 要求合金在低温时也要具有较高的强度与塑性, 例如极地科考船、低温液体储存箱、液氢输送泵、液体燃料火箭发动机的燃料仓等, 高熵合金优异的低温力学性能使其在低温领域具有广阔的应用前景。高性能低温材料的发展对一个国家来说, 具有重要的战略意义。

本文综述了近年来立方晶体结构高熵合金在低温条件下的力学行为研究进展, 重点对高熵合金在低温环境下塑性变形过程中的强韧化机理进行探讨, 并给出未来发展方向。

1 高熵合金低温条件下的变形方式

近些年来, 高熵合金的低温性能研究得到了广

泛关注, 研究发现多个种系的高熵合金在低温环境中相对于室温环境表现出更为优异的力学性能。目前, 高熵合金的低温实验普遍在液氮温度(77 K)进行。其他温度, 如液氢温度(20 K)^[13], 液氦温度(4.2 K)等^[14]的相关研究还较少。表 1^[15-28]列出了目前已经报道的相关高熵合金室温以及低温环境下的力学性能。

高熵合金以多种元素为主元元素, 导致其混合熵较大, 而且产生了比较大的点阵畸变, 使其具有了明显的迟滞扩散效应, 这些独特的性质使得高熵合金的塑性变形方式与传统合金出现了很大的不同。例如, 由于高熵合金大的点阵畸变, 其 Burgers 矢量很可能不再是一个定值, 而是在一定范围内是变量^[15]。传统认为合金中的位错线一般呈直线型, 但由于高熵合金较大的点阵畸变, 其位错线很可能并非直线^[16, 17]。这种高畸变的晶体结构特征对于低温环境下的塑性变形影响尤为明显, 使得高熵合金在低温环境下塑性变形表现出独特特点。以下是高熵合金在低温环境下表现出的几种主要的变形方式。

1.1 孪晶诱发塑性(TWIP)主导变形

Gludovatz 等人^[4]制备了一种等原子比的 CrCoNi 中熵合金, 发现它是一种单相 fcc 固溶体。该合金在室温和低温时都展现出了优异的力学性能。室温时, 其抗拉强度将近 1 GPa, 断裂伸长率约为 70%, 断裂

收稿日期: 2019-07-20

基金项目: 辽宁省攀登学者建设项目(507-301050602)

作者简介: 畅海涛, 男, 1989 年生, 硕士生, 沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110136, 电话: 024-89724198, E-mail: haitaochang652@163.com

韧性达到 $200 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; 当温度从 293 K 降到 77 K 时, 其强度、塑性和韧性都出现了很大的提高, 抗拉强度超过了 1.3 GPa, 断裂伸长率约 90%, 断裂韧性也增加到了 $275 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。研究发现, 无论在室温还是低温条件, 该合金均为纳米孪晶主导变形, 相比 293 K 温度, 在 77 K 变形时纳米孪晶的密度更大。Xia 等人^[29]制备了一种 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金, 对该合金在不同温度 (298, 200, 77 K) 的变形机制进行了研究, 研究发现, 随着温度的降低, 合金的变形方式由位错主导变形逐渐转变为孪晶主导变形, 在 77 K 变形时, 变形孪晶成为主导的变形方式, 在合金中可见大量纳米孪晶 (图 1)。

1.2 层错主导变形

Tong 等人^[19]报道了一种沉淀强化型的 $\text{FeCoNiCrTi}_{0.2}$ 高熵合金 (Ti-HEA), 研究了该合金在不同温度下的力学性能和组织变化。当温度从 293 K 降到 77 K 时, Ti-HEA 的屈服强度从 700 MPa 上升到 860 MPa, 抗拉强度从 1.24 GPa 增加到 1.58 GPa, 断裂伸长率从 36% 增加到 46%。对于该合金来说, 温度的改变引起了强塑性的明显改变, 意味着合金内部的变形机制发生了改变。TEM 观察表明随着变形温度的降低, 变形微观结构从高密度位错墙转变为高密度层错主导的塑性变形。在 77 K 条件下, 随着变形量的增加, 层错密度进一步增加, 变形后期出现了不同尺寸的层错, 层错出现了分级, 层错与层错之间产生了交割 (图 2), 形成了纳米网格层错, 大小在 10 nm 左右。纳米网格层错的出现, 晶粒被划分成了许多的小格子, 起到了类似于细晶强化的效果。沉淀相与层错的相互作用, 共同提高了合金的应变硬化率。在 77 K 变形时没有观察到有变形孪晶的出现。分析认为, 由于有高密度的共格沉淀存在, 提高了变形孪晶的形成临界应力^[30], 阻碍了孪晶的形核长大。

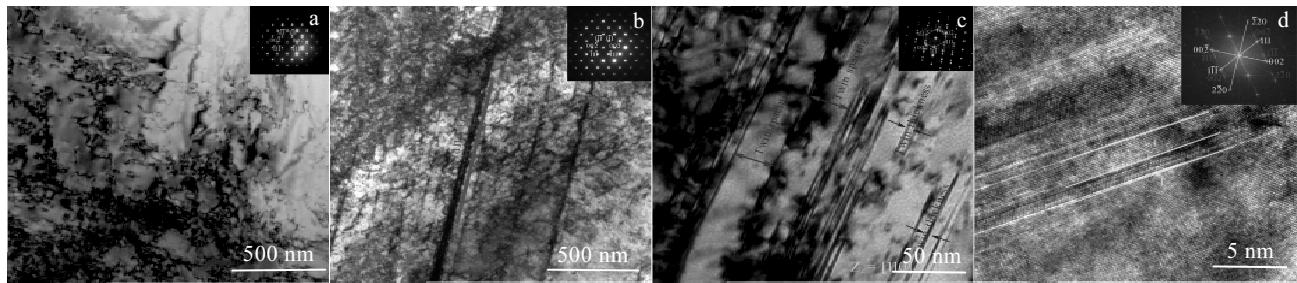


图 1 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 合金组织在不同温度的 TEM 明场像

Fig.1 TEM BF images of the microstructures of $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ alloy tested at 298 K (a), showing a tendency towards dislocation cell formation at a high strain level of 50%; at 200 K (b), showing the (111)-type slip plane, at 77 K (c), which shows nano-twinning; the HRTEM image in Fig. 1c focusing on the region where two deformation twins with a thickness of about 2 nm cross the field of observation (d)^[29]

表 1 一些高熵合金室温以及低温环境下的力学性能

Table 1 Mechanical properties of some high-entropy alloys at room temperature and cryogenic temperature

Alloy	T/K	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta/\%$	Ref.
$\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$	293	620	1155	20.4	[15]
	77	857	1461	16.6	
CrMnFeCoNi	293	265	600	45	[18]
	77	460	1060	60	
$\text{FeCoNiCrTi}_{0.2}$	293	700	1240	36	[19]
	77	860	1580	46	
$\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{13-\gamma}$	293	925	1310	43	[20]
	77	1080	1700	51	
FeCoCrNi	293	260	980	45	[21]
	77	480	1725	55	
$\text{FeCoCrNi}-\gamma$	293	360	1238	48	[21]
	77	602	1863	51	
VCrMnFeCoNi	293	498	752	52.5	[22]
	77	698	1128	78.6	
$\text{V}_{10}\text{Cr}_{15}\text{Mn}_{5-\gamma}$ $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}$	293	442	745	53	[23]
	77	698	1136	78.5	
$\text{V}_{10}\text{Cr}_{15}\text{Mn}_{10-\gamma}$ $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}$	293	544	860	46.2	[23]
	77	766	1225	54.1	
$\text{V}_{10}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{40-\gamma}$ $\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}$	293	397	721	58	[23]
	77	600	1073	81.4	
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{25}\text{Cr}_{15-\gamma}$ $\text{Co}_{10}\text{V}_{10}$	293	393	735	44	[24]
	77	612	1073	59.9	
CrMnFeCoNi	293	265	600	47.5	[18]
	77	460	1060	60	
$\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$	293	1147	1207	12	[25]
	77	1320	1600	17.5	
CoCrFeMnNi	29	360	670	60	[26]
	77	580	1120	90	
$\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$	293	250	635	58.5	[27]
	77	412	1042	81.6	
$\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$	293	220	620	58.4	[27]
	77	515	1010	68	
CrCoNi	293	360	750	30	[28]
	77	560	1625	44	

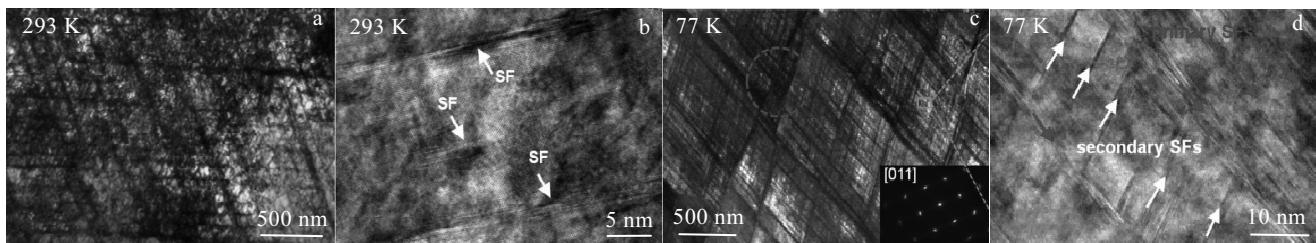
图 2 FeCoNiCrTi_{0.2} 高熵合金在 293 与 77 K 变形到 36% 的 TEM 像

Fig.2 TEM image of FeCoNiCrTi_{0.2} high-entropy alloy at 293 and 77 K with deformation to 36%: (a) at 293 K, 36%, a large number of stacking faults were observed; (b) a high-resolution map of the local area in Fig.2a; (c) at 77 K, 36%, a large number of high-density stacking faults occur, and stacking faults appear to be mutually intersected; (d) a high-resolution image of the local area in Fig.2c^[19]

1.3 相变诱发塑性 (TRIP) 主导变形

Bae 等人^[31]报道了一种 Fe₆₀Co₁₅Ni₁₅Cr₁₀ 高熵合金, 该合金在 77 K 时展现出了优异的强塑性。在 77 K 时其抗拉强度达到 1.5 GPa, 并且还有约 87% 的塑性延伸率。研究发现, 在塑性变形过程中发生了明显的相变 (fcc 相向 bcc 相的转变) (图 3), 相变诱导塑性 (TRIP) 主导了塑性变形。在传统合金中, fcc 相转变为 bcc 相被认为是不利的, 因为可能导致低温脆性的出现, 但是在 Fe₆₀Co₁₅Ni₁₅Cr₁₀ 合金中, bcc 相的出现不但没有导致低温脆性, 反而由于 bcc 相的大量产生, 合金的强度和塑性都出现了大幅度的提高, 这与传统合金形成了明显的差别。在该合金中还有一个现象是在合金晶粒内部的剪切带交叉点处有少量的 hcp 相形成, 分析认为是由于合金具有低的层错能, 层错重叠形成了 hcp 相。Wang 等人^[32]报道了一种间隙高熵合金 Fe_{49.5}Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀C_{0.5}, 研究了该合金在不同温度下的力学性能和组织变化。该合金在 77 K 时表现出优异的强塑性。晶粒细化后的合金在 77 K 拉伸时,

其抗拉强度能达到约 1300 MPa, 塑性能达到约 47%。合金在变形过程中会发生 fcc 向 hcp 相的转变(图 4), hcp 相可以由层错的重叠形成。在 293 K 和 77 K 变形过程中均没有变形孪晶被发现。说明变形孪晶在该合金中被强烈的抑制了。分析认为, 由于温度降低, 层错能随之降低^[33-36], 流变应力会增大, 有利于 hcp 相的形成, 故 hcp 优先于变形孪晶出现。

1.4 多种机制主导变形

Sun 等人^[37]通过冷轧和退火工艺制备出一种完全再结晶的超细晶高熵合金 (UFG HEA, 晶粒尺寸约 650 nm)。该合金在 293 K 拉伸时, 其屈服强度为 798 MPa, 抗拉强度为 887 MPa, 断裂伸长率为 26%。当该合金在 77 K 拉伸时, 其强度和塑性都出现了明显的提高。77 K 拉伸时, 屈服强度增加到 1.24 GPa, 抗拉强度增加到 1.46 GPa, 断裂伸长率增加到 41%。研究发现, 在 293 K 变形时, 主要的变形机制是位错滑移(图 5a), 随着变形量的增加, 位错发展成位错胞。在 293 K 变形时无变形孪晶出现。而在 77 K 变形时, 在低应变时,

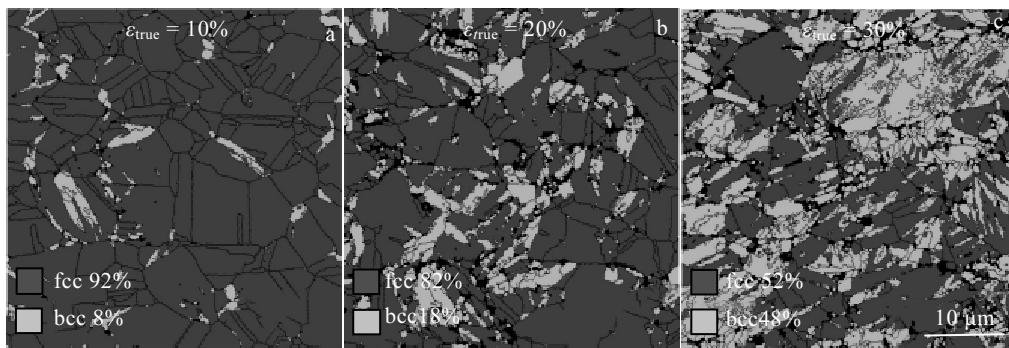
图 3 Fe₆₀Co₁₅Ni₁₅Cr₁₀ 高熵合金 77 K 变形时, 不同应变量的 EBSD 的相分布图

Fig.3 EBSD maps for Fe₆₀Co₁₅Ni₁₅Cr₁₀ high-entropy alloy deformed at 77 K, with different strains: (a) $\varepsilon_{\text{true}}=10\%$, (b) $\varepsilon_{\text{true}}=20\%$, and (c) $\varepsilon_{\text{true}}=30\%$ ^[31]

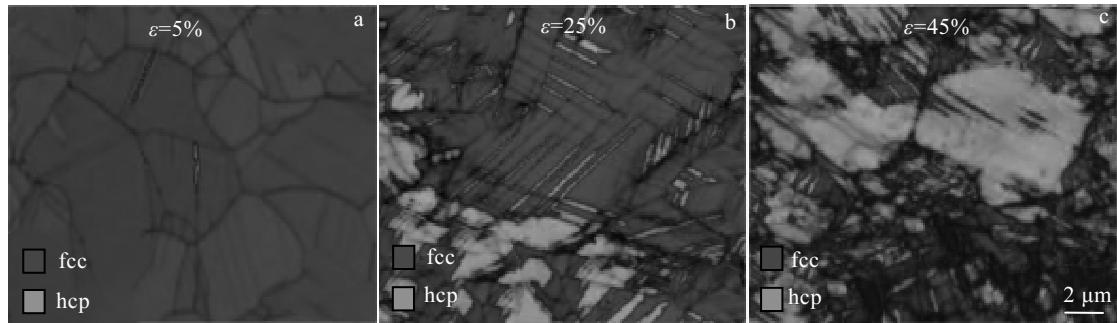


图 4 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 高熵合金 77 K 变形时, 不同应变量 EBSD 的相分布图

Fig.4 EBSD maps of $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ high-entropy alloy deformed at 77 K, with different strains: (a) $\varepsilon = 5\%$, (b) $\varepsilon = 25\%$, and (c) $\varepsilon = 45\%$ ^[32]

是位错主导变形, 随着变形量的增加, 逐步变为了层错主导变形, 当变形量达到 18.8% 时, 开始出现变形孪晶 (图 5d), 之后, 变形孪晶成为了主导的变形方式直到断裂。随着温度的改变, 变形机制由 293 K 的位错主导变形, 变为了 77 K 时的多机制主导变形 (位错、层错、变形孪晶)。

以上综述了高熵合金在低温变形时的几种主要变形方式。值得注意的是, 由于高熵合金的畸变效应, 在低温变形时, 全位错的滑动行为往往被抑制, 不全位错的滑动被激活, 在此情况下, 层错往往成为主要的变形方式。在不同的合金成分以及变形条件下, 层错行为可以演变成孪晶行为 (TWIP) 甚至相变行为

(TRIP)。因此, 高熵合金在低温下的变形往往不是一种变形机制主导, 而是多种机制共同作用的结果。高熵合金种类不同, 变形机制也会不同, 每种机制对变形的贡献程度也不同。

2 高熵合金低温条件下的强韧化机制

从前面的综述可知, 随着温度的降低, 一些种类的高熵合金不但没有出现低温脆性转变, 反而其强度、塑性都出现比较大的提高, 表现出了与传统金属材料截然不同的变形行为。高熵合金在低温时表现出的这种优异的性能, 引起了研究工作者的极大关注。近年来, 不断有新的具有优秀低温性能

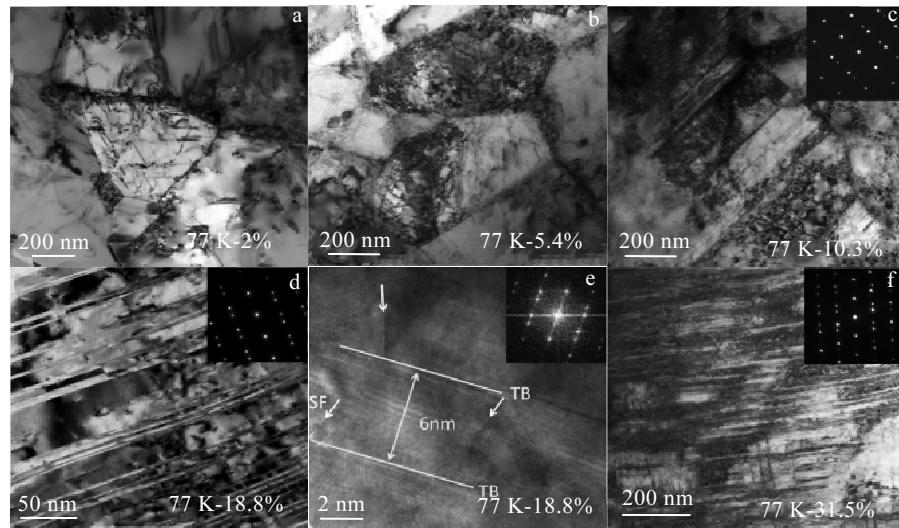


图 5 CoCrFeMnNi 高熵合金 77 K 变形时, 不同应变量的 TEM 像

Fig.5 Microstructure evolution of UFG HEA CoCrFeMnNi with different strains at 77 K: (a) $\varepsilon = 2\%$, a large number of dislocations appear; (b) $\varepsilon = 5.4\%$, high-density dislocation stored in the grain interior; (c) $\varepsilon = 10.3\%$, initiation of deformation twins in some grains, these related diffraction spots are verified from inset SAED pattern; (d) $\varepsilon = 18.8\%$, formation of profuse deformation twins; (e) $\varepsilon = 18.8\%$, HRTEM image of deformation twins and some stacking faults; (f) $\varepsilon = 31.5\%$, accommodation of profuse deformation twins and dislocations^[37]

的高熵合金被发现。高熵合金在低温环境中其强韧化微观机理具有自己的独特性。下面在总结变形方式的基础上, 重点阐述高熵合金在低温变形时的强韧化机理。

2.1 细晶强化

在材料的变形过程中, 晶界能有效的阻碍位错的运动, 从而提高其强度。在众多的强化机理中, 细晶强化是为数不多既能提高金属材料强度又不损失其塑性的强化方式。因此, 研究人员对于低温条件下高熵合金的细晶强化行为也展开了研究。

Wang 等人^[32]研究了不同晶粒尺寸的 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 高熵合金在不同温度下的拉伸性能(图 6)。他们将高熵合金铸锭通过热轧和均匀化处理得到晶粒度约为 $100 \mu\text{m}$ 的粗晶组织(CG), 再将合金进行冷轧和退火处理得到晶粒度约为 $6 \mu\text{m}$ 的细晶组织(FG)。研究发现, 在 77 K 拉伸条件下, 对比粗晶高熵合金, 细晶高熵合金的屈服强度提高了 150 MPa; 在室温拉伸时, 对比粗晶高熵合金, 细晶高熵合金的屈服强度提高了 300 MPa。在 77 K 时, 细晶高熵合金的抗拉强度最高, 达到了约 1300 MPa。He 等人^[10]制备出了 2 种不同晶粒度的 FeMnCoCr 高熵合金, 粗晶晶粒度约为 $500 \mu\text{m}$, 细晶晶粒度约为 $8 \mu\text{m}$ 。在 293 K 变形时, 粗晶合金的屈服强度约 170 MPa, 塑性约 46%; 细晶合金的屈服强度约 272 MPa, 塑性约 47%。在 77 K 变形时, 粗晶合金的屈服强度约 340 MPa, 塑性约 54%; 细晶合金屈服强度约 481 MPa, 塑性约 65%。可见, 在低温时细晶强化的效果非常明显。在低温环境下, 合金的位错行为在一定程度上被抑制, 阻碍位错运动的晶界强化效应在一定程度上被削弱, 此时, 细晶强化效应主要表现在提高变形孪晶的临界形核应力以及相变的临界应力从而达到强化合金的效果。

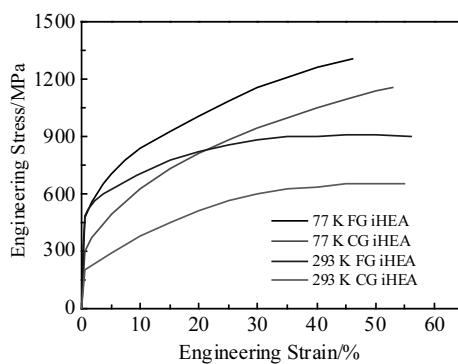


图 6 不同晶粒度的 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 高熵合金在 293 和 77 K 拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ high-entropy alloys (iHEA) with different grain sizes at 293 and 77 K (CG: coarse grain; FG: fine grain)^[32]

2.2 固溶强化

Gludovatz 等人^[4,11]研究了 CrMnFeCoNi (表 2)与 CrCoNi (表 3)高熵合金的力学性能。研究结果显示, 在室温条件下, CrCoNi 合金的屈服强度稍高于 CrMnFe CoNi 合金。而在 77 K 条件下, CrMnFeCoNi 合金的屈服强度稍高于 CrCoNi 合金。这 2 种合金均为单一 fcc 固溶体。CrMnFeCoNi 合金的熵值要高于 CrCoNi 合金, 因此 CrMnFeCoNi 合金的固溶体更加均匀, 畸变度更小。对于室温拉伸来说, 位错行为占主导, 晶格畸变度更大的 CrCoNi 合金固溶强化更明显。而在 77 K 条件下, 位错行为在一定的程度上被抑制, 依靠点阵畸变增加位错运动阻力从而强化合金的固溶强化效应有一定程度的减弱。CrCoNi 合金的固溶度低于 CrMn-FeCoNi 合金, CrCoNi 合金的层错能也较低, 在 77 K 时, CrCoNi 合金更容易启动纳米孪晶, 所以 CrMnFe-CoNi 合金的屈服强度要高于 CrCoNi 合金。

Xie 等人^[38]研究了 N 元素对 FeCoNiCrMn 合金的性能影响, 研究发现, 添加了 0.1% (原子分数) 的 N 元素后, 合金的性能明显上升。FeCoNiCrMn 与 FeCoNiCrMnN_{0.1} 的维氏硬度 HV 分别为 4150 和 4680 MPa, 屈服强度分别为 1314 MPa 和 1517 MPa, 抗压强度分别为 2026 MPa 和 2141 MPa。可见, N 元素能明显提高合金的强度。原因在于 N 元素的加入增加了合金的层错能, 使得合金的高熵相稳定性提高, 不易启动层错、孪晶或者相变来实现低温下的塑性变形。因此, 对于高熵合金在低温下的固溶强化, 往往由于位错行为被抑制, 造成固溶强化效果不明显。溶质的强化作用往往体现在增加合金的相稳定性, 增加层错、

表 2 CrMnFeCoNi 高熵合金在 293 与 77 K 的拉伸数据

Table 2 Tensile property of CrMnFeCoNi high entropy alloy at 293 and 77 K^[11]

Property	293 K	77 K
σ_y/MPa	410	759
σ_u/MPa	763	1280
$\varepsilon_f/\%$	57	71

Note: σ_y -yield strength; σ_u -ultimate tensile strength; ε_f -strain to failure

表 3 CrCoNi 中熵合金在 293 与 77 K 的拉伸数据

Table 3 Tensile property of CrCoNi high entropy alloy at 293 and 77 K^[14]

Property	293 K	77 K
σ_y/MPa	440	657
σ_u/MPa	884	1311
$\varepsilon_f/\%$	73	90

Note: σ_y -yield strength; σ_u -ultimate tensile strength; ε_f -strain to failure

孪晶或者相变的门槛应力值来实现强化。

2.3 TWIP 效应强化

孪晶诱导塑性变形 (TWIP) 效应是指材料在外力作用下变形时诱发产生变形孪晶的现象。TWIP 效能在材料保持较高强度的同时，仍能保持较高的延伸率^[39-44]。现有的研究结果表明，材料的层错能与 TWIP 效应的发生有很大关系，低的层错能更容易诱发 TWIP 效应^[21,40,45,46]。随温度降低，一些高熵合金的层错能会随着降低^[4,11]。所以经常会在低温变形高熵合金中发现变形孪晶的存在。

Gludovatz 等人^[11]报道了一种等原子比 CrMnFeCoNi 高熵合金，该合金具有 fcc 单相结构。研究发现，该合金在 293 K 变形时，主要变形机制是位错面滑移，合金的抗拉强度约为 730 MPa，塑性约为 55%；当温度降到 77 K 时，其变形机制变为了纳米变形孪晶主导，合金的抗拉强度达到了 1280 MPa，塑性达到了 75%。纳米孪晶不仅提高了合金塑性，而且在变形过程中提供了稳定的应变硬化率。Li 等人^[25]制备了一种 Al_{0.3}CoCrFeNi 高熵合金纤维，该纤维在 298 K 进行拉伸时，其屈服强度为 1147 MPa，抗拉强度为 1207 MPa，塑性为 12%；当在 77 K 进行拉伸时，屈服强度增加到了 1320 MPa，抗拉强度增加到了 1600 MPa，塑性增加到了 17.5%。研究发现，在 298 K 变形时是位错面滑移主导，在 77 K 变形时产生了大量的纳米孪晶，纳米孪晶对材料的性能提高起到了主要作用。利用高熵合金的 TWIP 效应，通过冷热机械加工制备高密度孪晶组织可有效地提高合金的屈服强度。由此可见，在低温高熵合金中 TWIP 效应能够有效地提高合金的强韧性，是一种非常重要的强化方式。

2.4 TRIP 效应强化

相变诱导塑性 (TRIP) 效应在传统材料如钢铁和钛合金中被证明能够显著提高材料的强韧性。近些年来，在低温高熵合金中也观察到了 TRIP 效应，TRIP 效应对于低温高熵合金的强韧性提高也具有非常明显的作用^[47-51]。在低温高熵合金中观察到的 TRIP 效应有 fcc 向 bcc 结构的转变^[31]（图 3），fcc 向 hcp 结构的转变^[32]（图 4），bcc 向 hcp 结构的转变^[52]等。在这些相变过程中，产生了大量的相界面，减少了位错滑移的平均自由通道，阻碍了位错滑移，促进了合金的加工硬化，提供了较高的应变硬化率。

Wang 等人^[32]报道了一种晶粒度为 6 μm 的细晶 Fe_{49.5}Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀C_{0.5} 高熵合金，研究了该合金的力学性能和组织变化。研究表明，变形之前该合金为 fcc 单相。在 293 K 变形时，会发生 fcc 向 hcp 转变，变形之后 hcp 的体积分数能够达到约 24%。293 K 变形

时，其抗拉强度约为 900 MPa，塑性约为 56%。而在 77 K 变形时，变形之后，形成的 hcp 相体积分数能够达到约 67%，此时的抗拉强度能够达到约 1300 MPa，塑性达到约 50%。可见，由于变形温度的下降，能够促进 TRIP 效应的发生，而 TRIP 效应通过提高应变硬化率能够有效的提高合金的强度。Bae 等人^[31]报道了一种 Fe₆₀Co₁₅Ni₁₅Cr₁₀ (Fe60) 高熵合金。该合金在 77 K 变形时会发生 TRIP 效应。变形之前，合金为 fcc 单相。变形时，会发生 fcc 向 bcc 的转变。变形之后，新生成的 bcc 相体积分数可以达到约 96%，可以说 fcc 相几乎全部转变成了 bcc 相，最后只有少量 fcc 相存留。77 K 变形时，该合金的抗拉强度能够达到约 1.5 GPa，塑性能够达到约 87%。作为比较，研究人员还制备了另一种成分的高熵合金 Fe₅₅Co_{17.5}Ni_{17.5}Cr₁₀ (Fe55)，该合金在 77 K 变形时，也会发生 fcc 向 bcc 的转变，变形之后新生成的 bcc 体积分数约为 47%。该合金的抗拉强度约为 1 GPa，塑性约为 125%。由于 Fe55 生成的 bcc 含量少于 Fe60 的 bcc 含量，导致 Fe55 的强度也低于 Fe60 合金。由此可见，TRIP 效应的确能够明显的提高高熵合金的强度。利用高熵合金的 TRIP 效应，通过冷热机械加工制备高体积分数的相变组织可有效地提高合金的屈服强度。

2.5 第二相强化

在传统合金如钛合金、铝合金、钢铁等合金中，第二相强化已经被证明是一种有效的强化手段。由于高熵合金的多主元性，使得高熵合金在第二相的选择上范围更加扩大了。现有的研究结果表明，通过元素的调整和合理的成分设计，诸多种类的第二相（如 L12^[53,54]，B2^[55-57]、 μ ^[58]、 η ^[59]、 σ ^[60]、L21^[61]等）皆能存在于高熵合金中。第二相强化目前已经成为高熵合金强化的一种重要手段。

Jo 等人^[23]报道了一种 VCrMnFeCoNi 高熵合金，在该高熵合金中发现存在 σ 相，研究人员制备了 3 种成分的合金，分别为 10V15Cr40Fe10Co25Ni (0Mn)、10V15Cr5Mn35Fe10Co25Ni (5Mn)、10V15Cr10Mn30-Fe10Co25Ni (10Mn)。研究人员只在 10Mn 合金中发现了 σ 相，0Mn 和 5Mn 中无 σ 相存在。当在 77 K 进行拉伸时，出现 σ 相的 10Mn 合金的屈服强度最高，达到了 766 MPa，塑性延伸率达到了 54.1%。而 0Mn 合金的屈服强度为 600 MPa，5Mn 合金的屈服强度为 698 MPa。研究发现，10Mn 合金中 σ 相主要分布于晶界处，大小为 0.24 μm 左右，体积分数约占 4.1%。由于 σ 相对晶界的钉扎作用，致使晶界迁移受阻，所以 10Mn 合金的晶粒度是 3 种合金中最小的。孪晶的形核临界应力会随着晶粒度的减小而增大，所以晶粒度最小的

10Mn 合金强度最高, 这应归功于 σ 相对合金的晶粒细化作用。Yang 等人^[20]报道了一种 $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6$ 高熵合金。由于 Al、Ti 元素的加入, 经过塑性变形和退火处理后在合金基体中析出了大量的高密度球状 L12 相(图 7), L12 相的尺寸大约 29 ± 5 nm。由于高密度纳米级第二相的出现, 导致合金强度明显升高。在 293 K 拉伸变形时, 合金的抗拉强度约为 1.31 GPa, 塑性约 43%。当在 77 K 拉伸变形时, 合金的抗拉强度达到了约 1.7 GPa, 塑性约 51%。高密度纳米级第二相 L12 会提高变形孪晶的形核临界应力, 因此低温强度提高非常明显。

以上综述了低温高熵合金的相关强化机理, 包括细晶强化、固溶强化、TWIP 效应强化、TRIP 效应强化、第二相强化等强化方式。不难发现, 由于在低温条件下高熵合金塑性变形的特点, 有效的强化在于增加孪晶、第二相的数量或者提高变形孪晶、第二相的形核临界应力来实现强化。研究发现, 高熵合金的低温强化, 往往不是一种强化方式主导的, 而是多种强化机制联合出现的, 综合运用多种强化方式, 能够有效的提高高熵合金的低温性能。

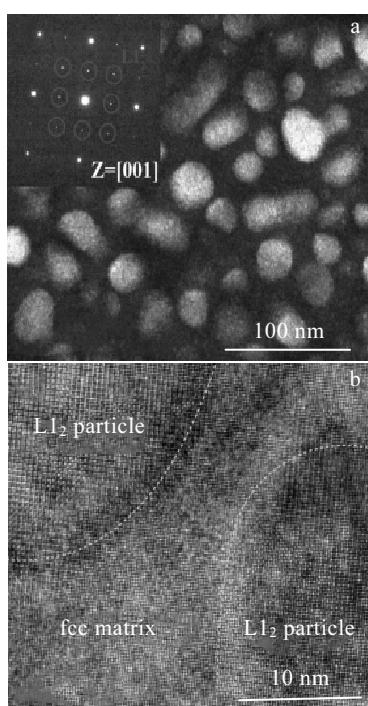


图 7 TEM 纳米沉淀相 L12 形貌与分布及 HRTEM 证明 L12 与 fcc 基体之间高度共格

Fig.7 TEM image showing the morphology and distribution of L12 nanoparticles (a) and HRTEM image demonstrating the highly coherent interfaces between the L12 nanoparticles and fcc matrix^[20]

3 高熵合金低温条件下的韧化机理

材料的韧性是体现材料强度与塑性的一个综合指标, 是材料在塑性变形和断裂过程中吸收能量能力大小的一个体现^[62-67]。传统合金材料的断裂韧性随着合金强度的提高, 会出现一个下降趋势, 出现韧性与强度倒置的一个现象, 而且随着温度降低, 传统合金材料还有可能出现低温脆性转变, 严重影响材料的使用。但是, 目前有关高熵合金的研究结果表明, 如 CoCrNi 等合金的断裂韧性会随着温度的降低而提高, 并且, 温度越低韧性反而越好^[4,11](图 8)。这种不同于传统金属材料的特殊低温表现, 引起了研究工作者的极大关注。高熵合金具体的韧化机制可分为内禀韧化机制和外禀韧化机制。

3.1 内禀韧化机制

3.1.1 位错韧化机制

面心立方合金具有较多的滑移系和较低的层错能, 在变形时, 位错滑移是主要变形方式之一。大量位错的运动能够促进塑性, 位错与位错之间, 位错与其他缺陷之间的交互作用又能有效的提高合金的应变硬化能力, 因此普遍认为位错的运动能够提高合金的韧性。Zhang 等人^[68]通过原位 TEM 技术研究了 CrMnFeCoNi 合金的相关韧化机理。单相 CrMnFeCoNi 合金拥有优异的力学性能表现, 其室温抗拉强度超过 1 GPa, 塑性接近 70%, 断裂韧性超过 $200 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 在低温时, 性能更加优异。该研究通过原位 TEM 技术仔细研究了裂纹尖端临近区域在裂纹扩展过程中的变化。研究发现在不同的阶段, 裂纹尖端区域会出现

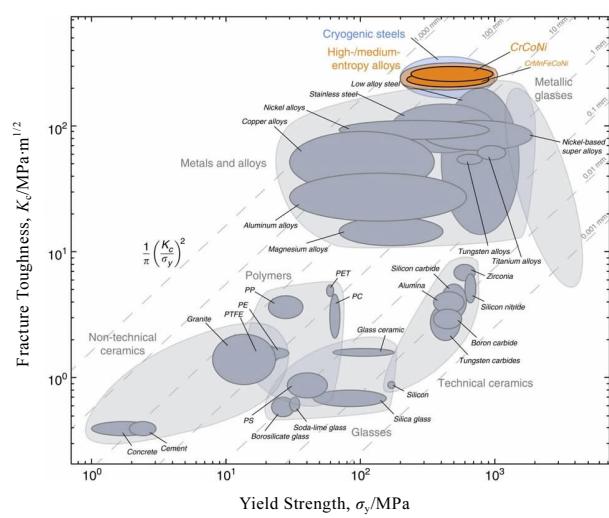


图 8 77 K 时 CoCrNi 中熵合金与其它材料的韧性比较图

Fig.8 Comparison of toughness between CoCrNi medium entropy alloy and other materials at 77 K^[4]

不同的变形机制。在变形初期，在裂纹尖端临近区域可以观察到有大量的肖克莱部分位错($1/6<112>$ 类型)开始移动。由于该合金具有较低的层错能，随着分位错的运动，在不同的 $\{111\}$ 滑移面上形成了大量的层错，如图 9a 和 9b 中的红色箭头所示。这些层错由于分位错的运动处于不停地核和湮灭的动态变化之中。原子尺度的动态层错形成过程见图 9c 和 9d。在 $t=0$ s 时，如图 9c，在裂纹尖端区域没有层错形成。随着变形量的增加，在 $t=1.2$ s 时，如图 9d，可以发现有层错形成，这是分位错在 $\{111\}$ 面上的滑移造成的。层错的傅里叶变换图，如图 9e 所示。分位错的滑移和相关层错的形成在变形早期时对于塑性变形起着至关重要的作用。随着变形的进一步增加，不同 $\{111\}$ 面上的分位错会出现交互作用，形成“层错六面体”，如图 10 所示。这种层错六面体是一种三维缺陷，它能够强有力地阻碍位错的运动，促进应变硬化效果，提高合金韧性。在变形后期， $1/2<110>$ 类型的全位错开始运动，全位错的运动相比于分位错来说非常的困难，所以这种全位错是分小段的，以非常缓慢的速度运动。由于全位错运动非常困难，它们倾向于形成位错阵列，沿着局部的滑移带进行运动，如图 11 所示。这种局部的滑移带可以有效地阻碍分位错的运动，引起分位错在面滑移带处聚集，这种阻碍作用能够提供有效的应变硬化效果，提高合金的断裂韧性。

3.1.2 孪晶韧化机制

除过位错韧化机制能够增强合金的韧性外，研究发现孪晶诱导塑性(TWIP)效应同样可以有效地提高合金的断裂韧性。研究人员通过原位 TEM 技术发现在 CrCoNi 合金变形过程中大多数晶粒内部都能形成多种孪晶系统^[69]，如图 12a 的 TEM 明场像所示。在图 12a 中可以发现 3 种孪晶系统(Twin 1, Twin 2, Twin 3)，3 种孪晶系统可以相互作用形成了一种三维的孪晶结构，这种三维孪晶结构能够有效地阻碍位错的运动。孪晶与基体的相应选区电子衍射如图 12c 所示，证明了孪晶的存在。研究发现生成的孪晶界有两种形式，一种是共格孪晶界，另一种是非共格孪晶界。这两种孪晶界都能够有效地阻碍位错的运动。例如，当位错在合金 $\{111\}$ 面上滑移时，由于 $\{111\}$ 面与共格孪晶界不平行，位错无法通过，这些位错就会在孪晶界处出现聚集，如图 12a 箭头所示。孪晶界能够阻碍位错的运动，这不利于合金的塑性，但是当有大量孪晶生成的时候，孪晶可以起到协调变形的能力，促进合金的塑性，这样既增加了应变硬化能力，又增强了合金的韧性。从图 12b 可以看到，由于孪晶界的阻碍，位错在孪晶界处聚集形成了阵列。研究发现，位错与孪晶的交互区会形成一种复杂的 9R 结构，如图 12d 所示，造成严重的晶格畸变。

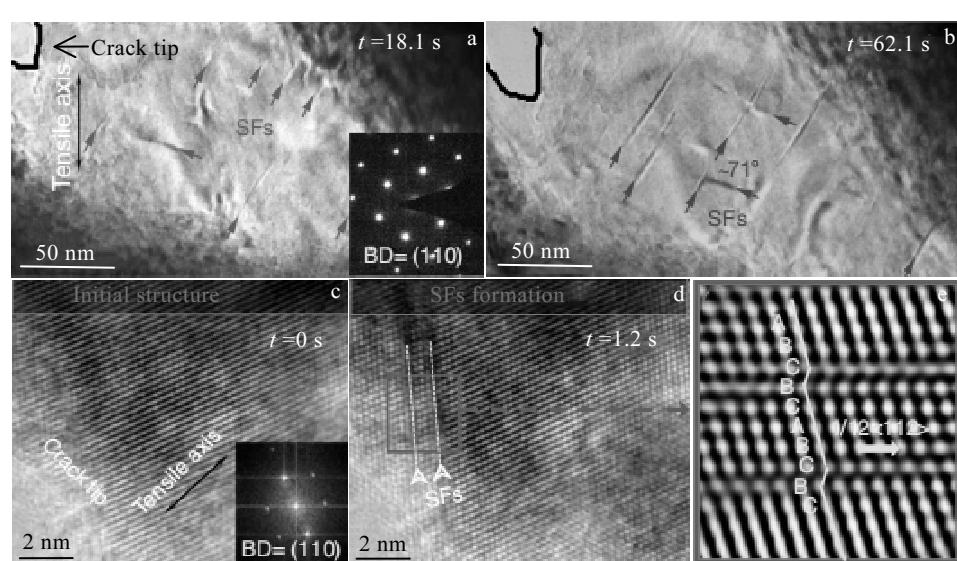


图 9 TEM 下的部分位错激活和堆垛层错形成

Fig.9 Partial dislocation activity and stacking-fault formation: (a, b) Bright-field TEM images that show the formation of SFs (indicated by the red arrows) at the crack tip (top left-hand corner) under in situ loading of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, beam direction [110]; (c, d) HRTEM images captured from the in situ high-resolution TEM movie, the formation of multiple SFs at the crack tip (bottom left-hand corner) was observed at the atomic scale; (e) the magnified inverse fast Fourier transform image showing the atomic structure and stacking sequence (marked in yellow) of the SFs, surrounded by the red box in Fig.9d^[68]

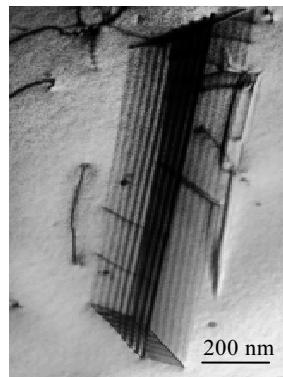


图 10 堆垛层错形成的平行六面体结构 TEM 图像

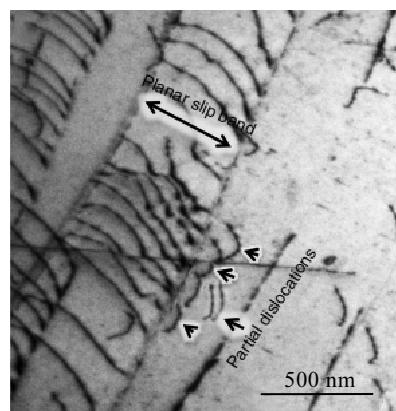
Fig.10 TEM image of the stacking-fault parallelepiped structure^[68]

图 11 明场傅里叶 TEM 图像显示部分位错被局部平面滑移带阻挡

Fig.11 Bright-field TEM image showing the blocking of partial dislocations by the localized band of planar slip^[68]

3.2 外禀韧化机制

合金的内禀韧化机制包括它的内在变形能力和应变硬化能力等。内禀韧化机制主要作用于裂纹尖端前面的塑性区域，外禀韧化机制主要作用于裂纹已开裂的开裂面之间。Zhang 等人^[68]通过原位 TEM 应变观察发现在 CrMnFeCoNi 合金微区两个裂纹面之间，有大量的纳米级纤维状区域存在（图 13a），这些纤维状区域联结两个裂纹面，在裂纹尖端的后部形成了大约几百纳米的纤维区域。这些纳米纤维对两个裂纹面起到了拽曳作用，阻碍裂纹进一步扩展。当裂纹进一步扩张的时候，纤维区域被拉长，随后在纤维区域上发现有变形孪晶出现，见图 13a 箭头所示。因为形成变形孪晶的能量要高于形成位错的能量，大量变形孪晶的出现，消耗掉了大量能量，从而减少了裂纹扩展的能量，延迟了开裂。这种在裂纹面之间形成的纤维区，以及在纤维区出现的变形孪晶，提供了一种外在的韧

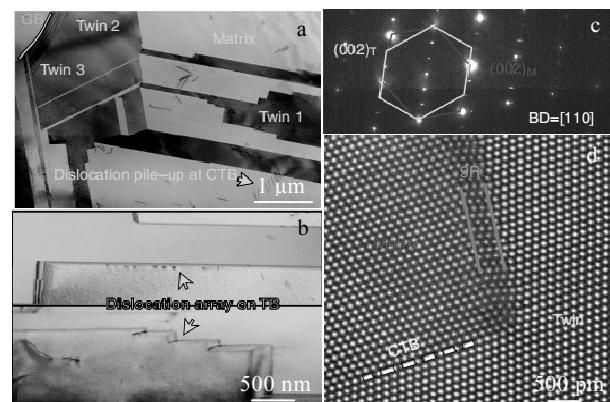


图 12 CrCoNi 合金中的孪晶结构 TEM 像

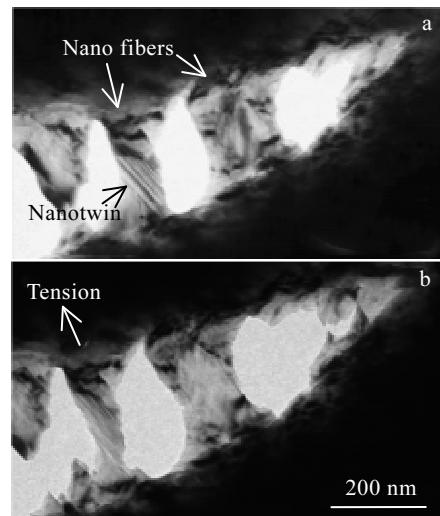
Fig.12 TEM images of twin structures in the CrCoNi alloy:
(a) bright-field TEM image showing the hierarchical twinning architecture in a grain of the CrCoNi alloy;
(b) low-magnification bright-field TEM image showing dislocation arrays on the twin boundary; (c) SAED pattern along $<110>$ beam direction of CTB;
(d) HAADF STEM image showing the structure of a CTB and an ITB which contains a 9R structure^[69]

图 13 纳米纤维和变形孪晶在 2 个裂纹面之间形成；随着裂纹的扩大，纳米纤维被拉长

Fig.13 Nanofibers and deformation twins are formed between the two crack faces (a); as the cracks expand, the nanofibers are elongated (b)^[68]

化机制，进一步提高了合金的容损能力，提高了合金的断裂韧性。内禀韧化机制对于阻碍裂纹的形成和裂纹刚开始的扩展有积极的作用；外禀韧化机制主要用于已经形成的裂纹，在 2 个裂纹面之间形成桥联，

拽曳 2 个裂纹面，阻碍裂纹进一步扩展，起到延缓开裂的作用。有的合金只单纯的具有内禀机制或者外禀机制中的某一种，而高熵合金同时具备了内、外 2 种韧化机制，所以 CoCrNi 等高熵合金的韧性在低温条件下要明显优于其他材料（见图 8）。

4 展望

从以上综述可知，经过近年来的快速发展，一些立方晶体结构的高熵合金的优异低温性能逐渐被开发出来。高熵合金优异的低温性能特点，决定了它将会成为低温领域的重要材料选择之一。高熵合金虽然具有优异的低温性能，但是，由于高熵合金的设计理念从提出到现在，只经过了短短十几年的发展，相关的低温变形机理、强化机理还不是特别清楚，低温高熵合金的发展还缺少相关的理论支撑。针对目前高熵合金的研究现状，未来高熵合金的发展应该从以下几个方面重点发展：

1) 通过优化合金设计以及冷热机械处理，进一步提高高熵合金的低温性能，使其能够满足极端环境下的使用要求；

2) 低温高熵合金的相关低温变形机理，低温强韧化机理目前研究的还不够深入，下一步应重点深入的研究其相关机理机制，并明确它们之间的相互作用，建立具有指导性的高熵合金发展理论，为以后的高熵合金发展奠定坚实的理论基础；

3) 目前知道的具有优异低温性能的高熵合金种类还不是很多，主要元素组成仅有 Co、Cr、Ni、Fe、Mn、Mo 这些元素，下一步应扩大研究范围，发掘更多的金属元素，发现更多的具有优异低温性能的高熵合金种类，丰富低温高熵合金可选择的范围。特别是，应重点发展由低成本元素组成的高熵合金，如 Fe、Al、Mn 等元素，降低合金的成本。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004(6): 299
- [2] Cantor B, Chang I T H, Knight P et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [3] Zhang W, Liaw P K, Zhang Y. *Science China Materials*[J], 2018, 61: 2
- [4] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S et al. *Nature Communications*[J], 2016, 7: 10 602
- [5] Nene S S, Frank M, Liu K et al. *Scripta Materialia*[J], 2017, 166: 168
- [6] Quiambao K F, McDonnell S J, Schreiber D K et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 164: 362
- [7] El-Atwani O, Li N, Li M et al. *Science Advances*[J], 2019(5): 3
- [8] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(16): 6308
- [9] Barr C M, Nathaniel J E, Unocic K A et al. *Scripta Materialia*[J], 2018, 156: 80
- [10] He Z F, Jia N, Ma D et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 759: 437
- [11] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D et al. *Science*[J], 2014, 345: 1153
- [12] Qun-Hua T, Xiao-Zhou L, Pin-Qiang D et al. *Journal of Materials Engineering*[J], 2015, 43(12): 45
- [13] Ke Y J, Zhang X Q, Wang J F et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 739: 897
- [14] Yang M X, Zhou L L, Wang C et al. *Scripta Materialia*[J], 2019, 172: 66
- [15] Bhattacharjee T, Zheng R, Chong Y et al. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 207
- [16] Liu S, Wei Y. *Extreme Mechanics Letters*[J], 2017, 11: 84
- [17] Fan X M, Xu L J. *Foundry Technology*[J], 2017, 38: 2796
- [18] Laplanche G, Kostka A, Horst O et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 118: 152
- [19] Tong Y, Chen D, Han B et al. *Acta Materialia*[J], 2019, 165: 228
- [20] Yang T, Zhao Y L, Luan J H et al. *Scripta Materialia*[J], 2019, 164: 30
- [21] Wang Y Q, Liu B, Yan K et al. *Acta Materialia*[J], 2018, 154: 79
- [22] Jo Y H, Jung S, Choi W M et al. *Nature Communications*[J], 2017(8): 15 719
- [23] Jo Y H, Choi W M, Sohn S S, *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 724: 403
- [24] Jang M J, Kwak H, Lee Y W et al. *Metals and Materials International*[J], 2019, 25(2): 277
- [25] Li D Y, Li C X, Feng T et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 123: 285
- [26] Otto F, Dlouhy A, Somsen C et al. *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 5743
- [27] Li D Y, Zhang Y. *Intermetallics*[J], 2016, 70: 24
- [28] Laplanche G, Kostka A, Reinhart C et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 128: 292
- [29] Xia S Q, Zhang Y. *Materials Science & Engineering A*[J], 2018, 733: 408
- [30] Zhao Y L, Yang T, Tong Y et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 138: 72

- [31] Bae J W, Seol J B, Moon J. *Acta Materialia*[J], 2018, 161: 388
- [32] Wang Z W, Lu W J, Raabe D et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 781: 734
- [33] Byun T S, Hashimoto N, Farrell K. *Acta Materialia*[J], 2004, 52: 3889
- [34] Curtze S, Kuokkala V T. *Acta Materialia* [J], 2010, 58: 5129
- [35] Remy L. *Acta Materialia*[J], 1977, 25: 173
- [36] Remy L, Pineau A, Thomas B. *Materials Science and Engineering*[J], 1978, 36: 47
- [37] Sun S J, Tian Y Z, An X H et al. *Materials Today Nano*[J], 2018, 4: 46
- [38] Xie Y C, Cheng H, Tang Q H et al. *Intermetallics*[J], 2018, 93: 228
- [39] Otto F, Dlouhy A, Somsen C et al. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(15): 5743
- [40] Huang S, Li W, Lu S et al. *Scripta Materialia*[J], 2015, 108: 44
- [41] Wu Z, Parish C M, Bei H. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 647: 815
- [42] Deng Y, Tasan C C, Pradeep K G et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 94: 124
- [43] Wu S W, Wang G, Yi J et al. *Materials Research Letters*[J], 2016(1): 1
- [44] Abuzaid W, Sehitoglu H. *Materials Characterization*[J], 2017, 129: 228
- [45] Zhao S, Stocks G M, Zhang Y. *Acta Materialia*[J], 2017, 134: 334
- [46] Huang S, Huang H, Li W. *Nature Communications*[J], 2018, 9: 2381
- [47] Li Z, Pradeep K G, Deng Y et al. *Nature*[J], 2016, 534: 227
- [48] Li Z, Tasan C C, Pradeep K G et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 131: 323
- [49] Li Z, Fritz Körmann, Grabowski B et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 136: 262
- [50] Huang H, Wu Y, He J et al. *Advanced Materials*[J], 2017, 29: 1 701 678
- [51] Wang M, Li Z, Raabe D. *Acta Materialia*[J], 2018, 147: 236
- [52] Schuh B, VÖLker B, Todt J et al. *Acta Materialia*[J], 2018, 142: 201
- [53] He J Y, Wang H, Huang H L et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 102: 187
- [54] Wani I S , Bhattacharjee T, Sheikh S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 675: 99
- [55] He J Y, Liu W H, Wang H et al. *Acta Materialia*[J], 2014, 62: 105
- [56] Lu Y, Gao X, Jiang L et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 124: 143
- [57] Lu Y, Dong Y, Guo S et al. *Scientific Reports*[J], 2014(4): 6200
- [58] Liu W H, Lu Z P, He J Y et al. *Acta Materialia*[J], 2016, 116: 332
- [59] Zhao Y L, Yang T, Zhu J H et al. *Scripta Materialia*[J], 2018, 148: 51
- [60] Jo Y H, Choi W M, Kim D G et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 665: 674
- [61] Choudhuri D, Alam T, Borkar T et al. *Scripta Materialia*[J], 2015, 100: 36
- [62] Zhang H, He Y, Pan Y. *Scripta Materialia*[J], 2013, 69(4): 342
- [63] Roy U, Roy H, Daoud H et al. *Materials Letters*[J], 2014, 132: 186
- [64] Seifi M, Li D, Yong Z et al. *JOM*[J], 2015, 67(10): 2288
- [65] Li D Y, Zhang Y. *Intermetallics*[J], 2016, 70: 24
- [66] Zou Y, Okle P, Yu H et al. *Scripta Materialia*[J] , 2017, 128: 95
- [67] Ritchie, Robert O. *Nature Materials*[J], 2011, 10(11): 817
- [68] Zhang Z J, Mao M M, Wang J W et al. *Nature Communications*[J], 2015(6): 10 143
- [69] Zhang Z J, Sheng H W, Wang Z J et al. *Nature Communications* [J], 2017(8): 14 390

Recent Development of Mechanical Behavior of Cubic High-entropy Alloys at Cryogenic Temperature

Chang Haitao¹, Li Wanpeng², Yang Tao², J. C. Huang², Wu Baolin¹, Duan Guosheng¹, Du Xinghao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: In recent years, the researches on the mechanical behavior of high-entropy alloys with cubic structure at cryogenic temperature (77 K) have become a hot topic. It is found that stacking fault energy (SFE) of some cubic high-entropy alloys decreases with the decrease of temperature. Compared with those at room temperature, the mechanical properties of these alloys at cryogenic temperature show remarkable increase, suggesting their tremendous potential as promising structural materials used at cryogenic-temperature. In this paper, recent progress on the mechanical behavior of high-entropy alloys with cubic structure at cryogenic temperature are reviewed, focusing on the underlying mechanisms of strengthening and toughening during plastic deformation. At last, the possible future development trend is also given.

Key words: high-entropy alloys; cubic structure; cryogenic temperature mechanical properties; strengthening and toughening mechanism

Corresponding author: Du Xinghao, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, P. R. China, Tel: 0086-24-89724198, E-mail: xhdu@sau.edu.cn