● 前沿进展 Research Progress ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.2261

特邀论文

高熵合金高温性能研究进展

贾宇浩,王志军,吴庆峰,王晋宇,刘林翔,何 峰,李俊杰,王锦程
(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

摘 要:高熵合金作为一种全新的合金设计理念,将合金设计的范围从传统合金设计所着眼的相图边角扩展到了相图中间广阔的区域,也造就了其独特的性质。在众多高熵合金种类中,有一部分具有广阔的高温应用前景,有望成为新一代高温材料,如高温高熵合金和难熔高熵合金等。高温高熵合金一般具有 γ/γ′ 相结构,与传统镍基高温合金类似;而难熔高熵合金则通过多种高熔点难熔元素实现高温强度。本文将从短时力学性能、组织稳定性、蠕变、疲劳、抗氧化性方面对高熵合金的高温性能研究进展进行综述和讨论。

关键词:高熵合金;高温力学性能;高温组织稳定性;高温抗氧化性

中图分类号:TG139 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2022)11-0935-13

Research Progress on High Temperature Properties of High-Entropy Alloys

JIA Yuhao, WANG Zhijun, WU Qingfeng, WANG Jinyu, LIU Linxiang, HE Feng, LI Junjie, WANG Jincheng
(State Key Laboratory of Solidification, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: As a new alloy design concept, high-entropy alloys expand the scope of alloy design from the corners of the phase diagram that traditional alloy design focuses on to the broad area in the middle of the phase diagram. This concept also creates its own unique properties. Among many types of high-entropy alloys, some have broad high-temperature application prospects and are expected to become a new generation of high-temperature materials, such as high-temperature high-entropy alloys and refractory high-entropy alloys. High-temperature high-entropy alloys generally have a phase structure of γ/γ′, which is similar to traditional nickel-based superalloys. Refractory high-entropy alloys achieve high-temperature strength by adding a variety of high-melting refractory elements. In this paper, the research progress on the high-temperature properties of high-entropy alloys will be reviewed and discussed in terms of short-term mechanical properties, microstructure stability, creep, fatigue, and oxidation resistance.

Key words: high-entropy alloys; high-temperature mechanical properties; high-temperature microstructure stability; high-temperature oxidation resistance

传统合金的设计思路通常是以单一金属元素作为主要组成元素,添加少量合金化元素,以达到实际应用所需要的性能,如钢铁、镁合金、铝合金、钛合金等。传统合金设计策略将合金设计的范围限制在相图的角落,而忽略了多组分相空间的广阔中心区域。2004 年,Cantor[1]和 Yeh[2]等创造性地提出了多主元合金也就是高熵合金的概念,其最初定义为由至少 5 个摩尔分数相等或接近相等的主元素组成,溶质和溶剂之间没有明显差异。目前,超过 3 个主元素且最大元素的浓度大于 35%[3]或构型熵大于等于 1.5 R[4]的合金也可被视为高熵合金,如图 1 所示[5]。高熵合金的成分位于多元相图中心广阔的未知区域,使合金设计的范围得到扩展,极大地丰富了合金设计的选择与内涵。高熵合金概念的这一突破为物理冶金领域提供了新的研究方向。过去十几年里,世

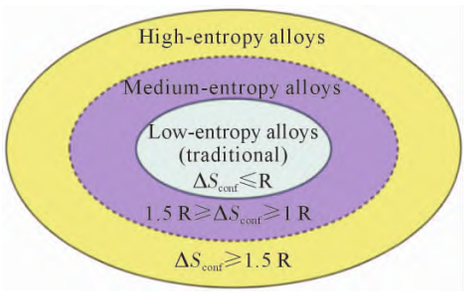


图 1 基于构型熵的合金分类[5]
Fig.1 Classification of alloys based on configuration entropy[5]

收稿日期:2022-08-26
基金项目:国家自然科学基金(51874245);陕西省自然科学基金(2020JQ-720)
作者简介:贾宇浩(1996—),博士.研究方向:高熵合金研究.电话:17644219880, Email: jiayh@mail.nwpu.edu.cn
通讯作者:王志军(1984—),博士,教授.研究方向:材料微观组织演化、高性能金属材料及合金设计、金属增材制造研究. Email: zhjwang@nwpu.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

界各地加快了对多元化的研究，并且催生出一大批性能优异的高熵合金[6-18]。

近年来，关于高熵合金在高温性能方面的报道与日俱增。相关研究主要集中在双相高熵合金、析出强化型高熵合金以及难熔高熵合金 3 个方面。其中，γ/β 共晶高熵合金作为在 750 ℃下使用的一类合金，具有优异的中温强塑性组合，在 700 ℃的力学性能与常见的如 In718 这类镍基高温合金接近，并且具有低密度、低成本等独特优势。析出强化型高熵合金也被称为高温高熵合金，与大多数传统镍基、钴基高温合金一样，多采用 γ′沉淀相作为主要强化手段。γ′沉淀相结合高熵合金固有的高熵、晶格畸变等效应，对合金高温性能的提升十分可观，是最具高温实用化前景的一类高熵合金。与高温高熵合金主要使用析出沉淀等传统手段强化不同，难熔高熵合金作为一类特殊的高熵合金，主要通过其组元的高熔点来实现出色的高温性能。然而，难熔高熵合金与生俱来的高密度与羸弱的抗氧化性极大地限制了其应用场景。因此，本文重点综述关于共晶高熵合金、高温高熵合金以及难熔高熵合金的研究现状，并提出高熵合金在高温领域的一些见解。

1 高熵合金的高温短时力学性能

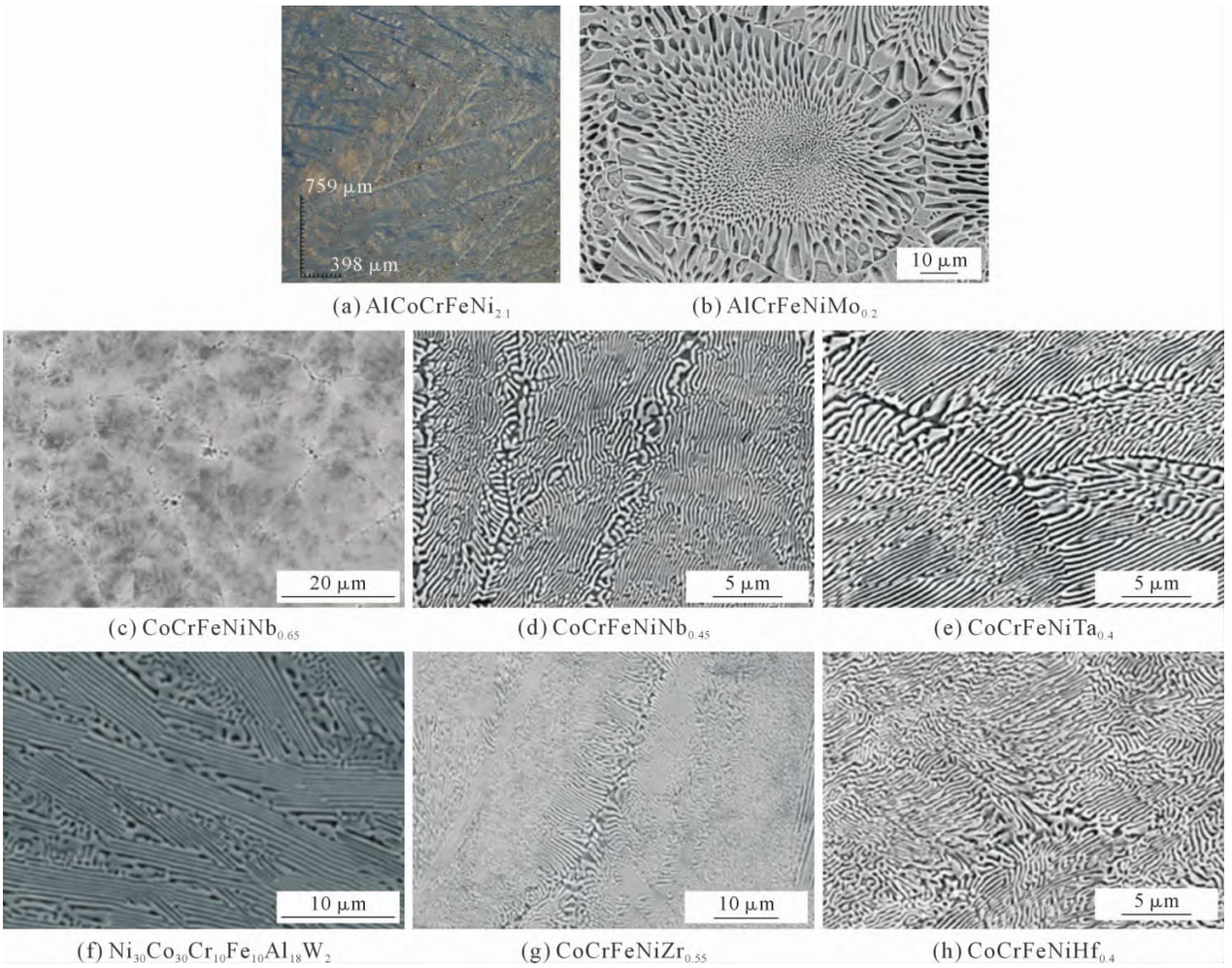
高温短时力学性能作为合金高温性能的指标之一，在中温以下使用(如 600 ℃以下)或对于工作时间很短(如火箭、导弹中的某些零件)的应用场景来说是较为重要的。因此，研究高熵合金在特定高温下的短时力学性能对于高熵合金的高温应用场景的扩展十分必要。因此，本节将对双相高熵合金(凝固过程中生成的双相)、析出强化型高熵合金、难熔高熵合金 3 类高温短时力学性能优异的高熵合金的研究进展进行讨论。

1.1 共晶高熵合金

高熵合金的性质往往与其相结构密切相关，双相合金利用复相强化效应，可以获得优异的力学性能。γ/β 双相高熵合金在凝固过程中直接形成同时具有软硬两相的原位复合材料，利用界面强化，可以实现在室温下的高强度与高塑性的结合以及高温下出色的热稳定性。然而，现有的 γ/β 型共晶高熵合金在 750 ℃以上时强度会急剧下降[19-20]，限制了这类合金在中温与高温条件下的应用场景。

为了实现高熵合金室温强度与塑性的平衡，除了通过析出强化引入第二相外，人们还设计了各种同时包含软相与硬相的共晶高熵合金[21]，其中软相通常为 γ 型高熵固溶体，可以为合金提供塑性；而硬相有 β 相、Laves 相、$CoMo_2Ni$ 相等，其与软相的界面可以阻碍位错运动，起到强化作用。由于 HCP 相通常较硬而脆，含有 Laves 相和 $CoMo_2Ni$ 相的共晶高熵合金一般压缩性能很高而拉伸塑性较差。因此，在侧重于拉伸性能的研究中，共晶高熵合金受到了最广泛的关注，其典型的显微组织如图 2 所示[22-26]。其中研究最多的是 Lu 等[25,27]设计的 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ γ/β 型共晶高熵合金，如图 2(a)所示。该合金由富含钴、铬、铁的 γ′相与富含镍、铝的 B2 相组成，具有层片状共晶结构。得益于其独特的成分与组织，$AlCoCrFeNi_{2.1}$ 合金铸态性能十分优异，其抗拉强度达到 1 100 MPa 的同时保持了 18 %的塑性。在拉伸过程中两相协同变形，γ 相以位错滑移和层错的方式进行塑性变形，而 β 相中富铬的纳米颗粒充当强化相。为了进一步提升该合金的性能，Wani 等[28]对其热机械调控进行了系统的研究。他们对 90 %冷轧后的合金进行退火处理得到了纳米尺度的 γ 与 β双相等轴晶组织，在保证 12%伸长率的同时，其抗拉强度达到 1 200 MPa。Bhattacharjee 等[29]对该合金进行液氮轧制，并通过后续热处理得到了不完全再结晶组织。由于背应力强化，合金拉伸强度达到 1 562 MPa 的同时保持了 14%的塑性，与室温轧制相比，实现了强塑性的同时提升。然而，目前对共晶高熵合金的热机械处理缺乏设计思路，并没有将其与析出强化和多层级结构相结合。另一方面，也有人从成分优化的角度设计具有更优异性能的共晶高熵合金。Dong 等[30]用铁代替钴元素，得到了铸态拉伸强度达到 1 228 MPa 的共晶高熵合金，此外，他们还发现在 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 合金中添加钨元素可以起到固溶强化的作用[31]，提升合金的性能。Jiang 等[24]通过对 CoCrFeNi 系高熵合金进行合金化，得到了一系列性能优异的 CoCrFeNi($Nb_{0.45}$/$Ta_{0.4}$/$Zr_{0.55}$/$Hf_{0.4}$)高熵合金，如图 2(d~e, g~h)所示。随着计算科学的发展，Wu 等[32]通过机器学习手段，开发出了成分为 $Ni_{30}Co_{30}Cr_{10}Fe_{10}Al_{18}W_2$ 的 γ/β 型共晶高熵合金。从图 2(f)可以看出[26]，该合金具有 γ/β 层片结构，在室温具有 1 300 MPa 的抗拉强度以及 20%以上的塑性，具有很大的发展潜力。Ye 等[33]在 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 合金中加入少量钼、铌、铪、碳等元素，形成复合碳化物，并利用在退火过程中形成的纳米相对合金进行强化，使合金在 700 ℃下的抗拉强度从 538 MPa 提高到 771 MPa，塑性没有下降。Zhang 等[34]对采用定向凝固方法制备的 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 高熵合金进行研究后发现，孪晶在变形过程中起到了强韧化的双重作用，使合金在 600 ℃的抗拉强度达到 780 MPa，700 ℃的抗拉强度达到 630 MPa。双相

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) $AlCoCrFeNi_{2.1}$　(b) $AlCrFeNiMo_{0.2}$　(c) $CoCrFeNiNb_{0.65}$　(d) $CoCrFeNiNb_{0.45}$　(e) $CoCrFeNiTa_{0.4}$　(f) $Ni_{30}Co_{30}Cr_{10}Fe_{10}Al_{18}W_2$　(g) $CoCrFeNiZr_{0.55}$　(h) $CoCrFeNiHf_{0.4}$

图 2 典型的共晶高熵合金显微组织图[22-26]

Fig.2 Microstructure of typical eutectic high-entropy alloys[22-26]

高熵合金通常具有优异的室温、中温强度以及塑性，并具有密度低、组织稳定性高等特点，使其在中温应用的结构材料领域具有发展潜力。

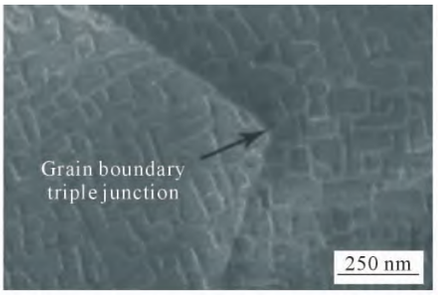
1.2 析出强化型高熵合金

通常情况下，金属的屈服应力随温度的升高而急剧下降。然而，对于主要由 γ 和 γ′ 相组成的高熵合金，屈服应力会随着温度的升高而反常增加[35]。对于镍基高温合金来说，屈服应力通常在 800 ℃左右，达到流变应力的峰值。当温度超过 800 ℃时，因为γ′相开始迅速溶解，屈服应力迅速下降[36-37]。在 $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$[37]，$Al_{10.3}Co_{17}Cr_{7.5}Fe_9Ni_{48.6}Ti_{5.8}Ta_{0.6}$-$Mo_{0.8}W_{0.4}$[38]和 $Al_{7.8}Co_{20.6}Cr_{12.2}Fe_{11.5}Ni_{40.7}Ti_{7.2}$[38]中也观察到了流变应力的反常增加。这是由 γ′相内位错从八面体{111}向立方平面{100}的位错热激活交叉滑移引起的[39]。需要注意的是，温度的升高降低了 γ 基体的屈服强度。当合金中 γ′的体积分数较低，且 γ′屈服强度的提高不能弥补 γ 基体屈服强度的下降时，流变应力异常现象消失。Li 等[40]设计了析出强化型$(FeCoNi)_{81}Cr_9A_{l8}Ti_1Nb_1$ 高熵合金。在两步时效后，在基体中析出了共格 γ′相和非共格 β 相。由于 γ′相的高热稳定性以及 β 相在晶界上的钉扎效应，使得该合金在 600 ℃和 700 ℃下的抗拉强度分别达到了 939 MPa 和 714 MPa，同时保持 30%以上的高温塑性。γ 基体的高加工硬化能力可以极大地抑制脆性 β 相处萌生的微裂纹扩展，从而在保证强度的同时维持塑性。Cao 等[41]开发了成分为 $Co_{43}Ni_{29}Al_{10}Cr_{10}Mo_{2.1}Ti_{2.2}Ta_{2.2}Nb_{1.5}$ 的富钴高熵合金。在 800~1 100 ℃等温时效后，在 γ 基体中发现高密度 γ′相(图 3)。而在长期热暴露后，在晶界和晶粒内部都没有形成脆性金属间相。原子探针分析表明，钽和铌元素优先分配到 γ′相中，这对于稳定 $L1_2$ 有序晶体结构非常重要。该合金在 800 ℃下的抗拉强度达到 755 MPa，900 ℃下抗拉强度为 664 MPa，性能较为优异。从目前的研究结果来看，γ′型析出强化高熵合金室温以及中高温性能优异。由于与镍基高温合金组织相似，因此相关研究较为丰富，设计与制备难度较低，是目前最接近实用化的高温高熵合金种类。

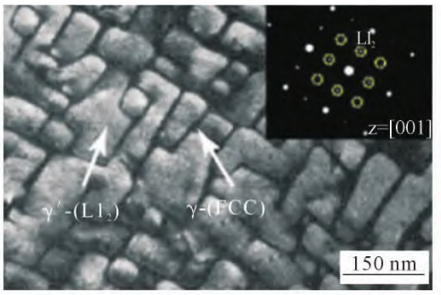
1.3 难熔高熵合金

难熔高熵合金作为高熵合金中较为独特的种

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) $Co_{43}Ni_{29}Al_{10}Cr_{10}Mo_{2.1}Ti_{2.2}Ta_{2.2}Nb_{1.5}$合金三角晶界的SEM放大图，显示了γ/γ'双相显微组织



(b) TEM暗场像，在γ基体中析出了高密度γ'相
右上角插图中显示了沿[001]轴的γ'相选定区域衍射斑点

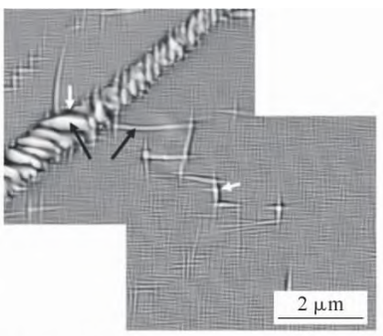
图 3 $Co_{43}Ni_{29}Al_{10}Cr_{10}Mo_{2.1}Ti_{2.2}Ta_{2.2}Nb_{1.5}$ 合金三角晶界的 SEM 放大图及基体区域 γ′析出相的 TEM 暗场像[41]

Fig.3 SEM image of triangle grain boundary of $Co_{43}Ni_{29}Al_{10}Cr_{10}Mo_{2.1}Ti_{2.2}Ta_{2.2}Nb_{1.5}$ alloy, and TEM dark field image of high-density γ′ precipitates embedded in the γ matrix[41]

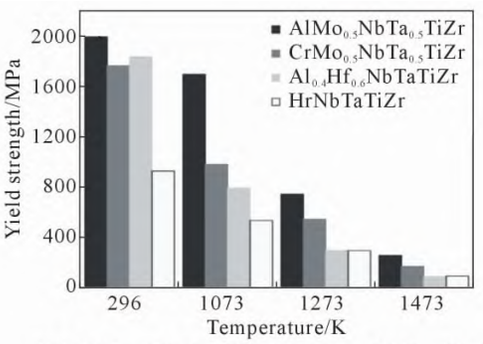
类，由熔点高于 1 650 ℃的铌、钽、钨、锆等难熔金属元素组成。从其定义可知难熔高熵合金的熔点极高，因此具有较高的高温强度。Senkov 等[42-43]设计出 NbMoTaW 和 VNbMoTaW 2 种具有单相无序体心立方结构的难熔高熵合金，其在 1 600 ℃具有超过 400 MPa 的极高屈服强度。难熔高熵合金出色的高温强度促使人们对其开展了广泛研究[44-51]。

除了高熔点之外，难熔高熵合金还具有独特的高温强化机制。首先，在高温下使合金软化的晶界滑移现象与元素的扩散率密切相关，即扩散率越高，晶界迁移速度越快。对于难熔高熵合金来说，即使在高温下，其内部元素的扩散也是较为缓慢的，例如 NbMoTaW 和 VNbMoTaW 高熵合金在 1 400 ℃变形后仍存在枝晶组织[43]。因此，在难熔高熵合金中，晶界迁移率较低。其次，再结晶消除位错和堆垛层错的驱动力取决于位错能和晶界能，难熔高熵合金显著的晶格畸变效应可以降低再结晶驱动力。因此，难熔高熵合金的再结晶温度(>0.6 T_m[52-54]，T_m 为合金熔点)远高于传统合金的再结晶温度(0.33~0.5 T_m)。此外，还可以通过相与组织优化来提高难熔高熵合金的高温强度。Xian 等[55]研究发现，$V_{35}Ti_{35}Fe_{15}Cr_{10}Zr_5$ 合金由 2 个不同的体心立方固溶体相组成，在 500 ℃以下强度随温度的升高而提高，其室温和 500 ℃时的压缩屈服强度分别为 917.8、1 238.1 MPa。在分析了合金在 500 ℃变形后的显微组织后，发现滑移局限于一定的滑移面，位错则在相界面上产生塞积，使得位错难以产生滑移或交滑移。$AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ 合金具有两个共格的体心立方纳米相(图 4(a))。共格的 2 个体心立方纳米相之间的界面可以有效地限制位错的运动。因此，$AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ 合金在 1 000、1 200 ℃下的屈服强度比 $CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ 合金提高了 36%~50%(图 4(b))[56-57]。

然而，现有的难熔高熵合金普遍具有极高的密度、较差的拉伸塑性以及高温抗氧化性[58-60]，限制了该类合金的应用范围。为了实现难熔高熵合金领域的发展，科研人员开发出多种方法来弥补以上几种缺点。针对难熔高熵合金密度普遍较高的缺陷，Senkov 等[61-63]开发了富 Ti 的 NbTiVZr, $NbTiV_2Zr$, CrNbTiZr, 和 CrNbTiVZr 等低密度难熔高熵合金。对于面心立方型难熔高熵合金存在的塑性不足的问题，研究人



(a) $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$的篮网状片层结构



(b) $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$、$CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$、$Al_{0.4}Hf_{0.6}NbTaTiZr$和HfNbTaTiZr 3种难熔高熵合的屈服强度对比图

图 4 $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ 的篮网状片层结构及其与 $CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$、$Al_{0.4}Hf_{0.6}NbTaTiZr$ 和 HfNbTaTiZr 难熔高熵合的屈服强度对比图[56]

Fig.4 Network lamellar structure of $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ alloy and the yield strength of $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$, $CrMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$, $Al_{0.4}Hf_{0.6}NbTaTiZr$, and HfNbTaTiZr refractory high-entropy alloys[56]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

员利用体心立方向密排六方相变诱导产生塑性的原理开发了 $Ta_xHfZrTi$[64]、$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb_5Ta_5$[65]等难熔高熵合金。目前，难熔高熵合金高温方面性能的研究较为丰富，而其独有的优势将吸引大批学者对其强化机理进行更深入的研究。

2　高熵合金高温组织稳定性

金属材料在高温时通常会发生组织粗化，进而严重影响其力学性能。特别是在高温下，颗粒粗化动力学受晶格扩散的控制。粗化通常可以由 Litshitz，Slyosov 和 Wagner (LSW)理论[66-67]来描述，其中颗粒半径 r，随着时间 t 的增加而增加，如下式所示：

$$r^n - r_0^n = kt \tag{1}$$

式中，r_0 为初始颗粒尺寸；n 为粗化指数；常数 k 取决于各种参数，包括界面自由能和化学扩散系数等。

2.1　双相合金的粗化

一般来说，双相合金由于两相的差异，对中高温组织粗化的抵抗能力比单相合金更强。在双相合金的组织稳定性与组织粗化方面，Baker 等[68]对铸态双相共析 $Fe_{28}Ni_{18}Mn_{33}Al_{21}$ 合金在 1 173 K 不同时间(250 h)退火前后的显微组织和力学性能进行了研究。由于在较高温度时晶格扩散行为对粗化的影响很大，因此在高温热处理后，β 相尺寸从 50 nm 增大到2.5 μm，相宽度与保温时间的关系如图 5 所示。He 等[69]对 $CoCrFeNiNb_x$ (x=0.5，0.65 和 0.8)合金的 γ/Laves 片层结构在高温下的稳定性进行了研究。合金的片层组织在 750 ℃以下稳定，高于 750 ℃时片层组织迅速粗化，共晶相在 600～900 ℃之间保持稳定，硬度随退火温度的升高而降低。随退火时间的延长，$CoCrFeNiNb_{0.65}$ 共晶合金的片层间距从 0.3 μm 缓慢演化到 0.5 μm，并出现了边界分裂和边缘球化现象。Wu 等[70]将 $Ni_{27}Co_{34}Cr_{12}Fe_{12}Al_{12}W_3$ 的 γ/β 型亚共晶高熵合金在 700 ℃下时效 1 440 h 后，

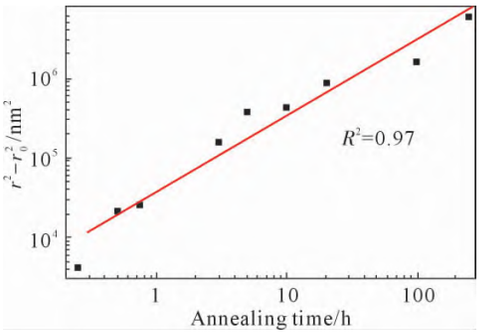


图 5　相尺寸与保温时间的关系[68]

Fig.5　Relationship between phase size and holding time[68]

发现合金的晶粒与 γ/β 两相没有产生明显的粗化，并且再结晶程度始终没有超过 50%，如图 6 所示。其原因为回复、再结晶和析出之间的竞争导致再结晶进程在超过 50%后陷入停滞。在未再结晶区，细小的 β 相和 μ 相的析出消耗了变形储能，延缓了再结晶，为回复提供了足够的时间，从而进一步降低了再结晶的驱动力。在再结晶区域，由于 β 相和 μ 相粗化速度缓慢，产生较强的 Zener 钉扎效应，使长时间退火后，再结晶区的晶粒度仍然保持在亚微米的尺度。

2.2　析出相的粗化

与高温合金类似，高熵合金的析出相包括 γ′、$D0_{22}$、μ、σ、Laves 相等。合适形态、位置的析出相的产生可以显著提升合金的室温、高温力学性能[35]。

高熵合金中 γ′相的体积分数和尺寸对其高温力学性能有显著影响[35]。镍基高温合金中 γ′相的最佳体积分数和尺寸分别接近 70%和 500 nm[36,71-75]，而在高熵合金中，关于 γ′相最佳体积分数与尺寸的确定则取决于合金的体系。Gwalani 等[76]研究发现，$Al_{0.3}CrCuFeNi_2$ 合金在 550 ℃时效 150 h、700 ℃时效 50 h，γ′相尺寸分别为 5 nm 和 50 nm。随着 800 ℃时效时间从 1 h 增加到 100 h，$Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$ 高熵合金中的 γ′相尺寸从 6 nm 增加到 51 nm，体积分数从

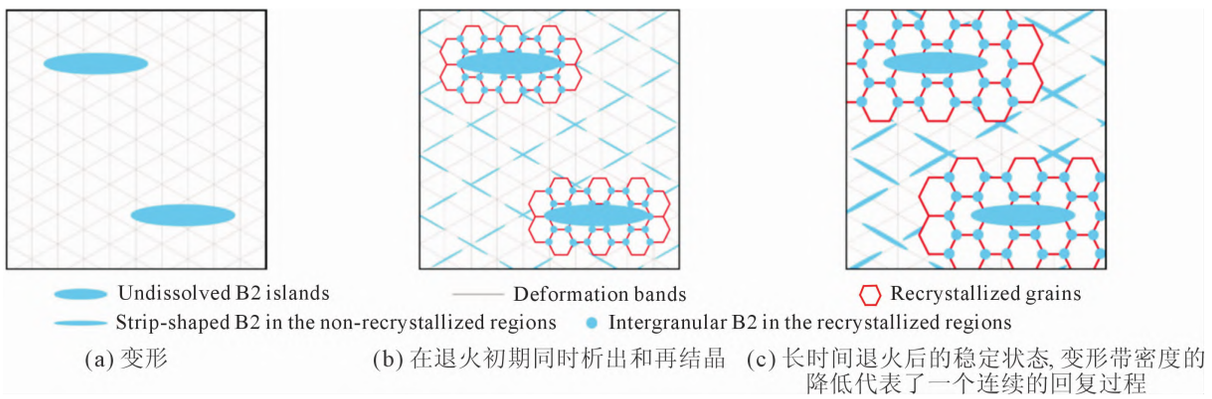


图 6　700 ℃退火过程中的组织演变示意图[70]

Fig.6　Schematic diagram of the microstructure evolution during annealing at 700 ℃[70]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

15.8%增加到 42.9%[77]。在 $Al_8Co_{17}Cr_{17}Cu_8Fe_{17}Ni_{33}$ 和 $Al_8Co_{17}Cr_{14}Cu_8Fe_{17}Ni_{34.8}W_{0.1}Mo_{0.1}Ti_1$[78]中，少量钨、钼和钛的加入也使 γ′相尺寸从 20 nm 增大到 50 nm。Tong 等[79]研究表明，Ta 的加入可以促进$Al_{7.8}Co_{20.6}Cr_{12.2}Fe_{11.5}$-$Ni_{40.7}Ti_{7.2}$ 高熵合金中 γ′相的体积分数的提升。添加 0.6%(原子分数) 钽后的合金中 γ′相的体积分数增加了 53%。

除了体积分数与尺寸的影响，高温过程中的粗化行为还会影响析出相的形态。Pandey 等[80]研究了 $Co_{37.6}Ni_{35.4}Al_{9.9}Mo_{4.9}Cr_{5.9}Ta_{2.8}Ti_{3.5}$ 高熵合金中两相组织的高温演化过程。在 1 156 ℃的固溶温度以下形成了极高体积分数的有序 γ′相。固溶淬火后的组织中含有球状和不规则 γ′相的纳米双峰尺寸分布。该合金在时效过程中出现硬化现象，在 900 ℃/50 h 时效后，硬度达到峰值。在这一阶段，γ′相的形态由不规则形状演变为具有圆角的立方体形状，与基体的晶格失配度为 +0.22%。γ′相的粗化遵循改进的 LSW 机制，在 900~1 000 ℃之间的粗化活化能为 (360±50) kJ/mol，略高于不含钨或铼等重元素的 γ-Co基体中大多数溶质的粗化活化能。γ′相的高体积分数与高粗化阻力使得合金具有优异的高温强度。

微量元素的添加有利于降低析出相的粗化速率，提高相稳定性。Zhang 等[81]研究了铼和铷对 $Ni_{29}Co_{27}Fe_{27}Cr_3Al_7Ti_7$ 高熵合金中 γ′相的相稳定性和粗化动力学的影响。γ′相的体积分数高达 40.29%，并且在长期暴露过程中保持了稳定的形态。铼的加入没有改变 γ′相的体积分数，而铷的加入使 γ′相的体积分数降低到 34.42%。铼和铷对 $L2_1$ 析出物的形成有一定的促进作用。微量铼显著降低了 γ′相的粗化率，微量铷也在一定程度上抑制了 γ′相的粗化，这主要是由于铼和铷原子扩散缓慢所致。因此，在合金设计过程中需要着重考虑如何利用微量元素以及工艺手段来提升相稳定性，以减缓相的粗化进程，提升合金的力学性能。

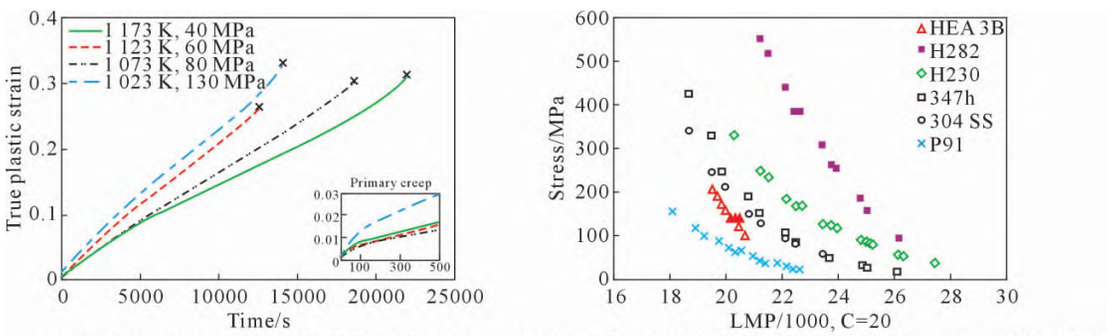
3　高熵合金的高温蠕变与疲劳性能

高温合金工件通常需要在高温环境下应对循环载荷的考验，因此合金的高温蠕变和疲劳性能对于其工程应用来说至关重要。对于高熵合金来说，其独特的严重晶格畸变效应和缓慢扩散效应从理论上来说对于提升合金的蠕变与疲劳强度有所裨益。本节将基于目前已有的部分研究，对高熵合金的高温蠕变与疲劳性能进行综述。

3.1　高熵合金的高温蠕变性能研究

金属材料的蠕变是指其在恒定应力下，应变随时间延长而增加的现象。与塑性变形不同，蠕变在应力小于弹性极限时就会出现[82]。因此，对于新材料研发，评估其蠕变性能对实际工程应用具有重要意义。经过近 20 年的发展，高熵合金在高温环境表现出了诸多优势，其蠕变方面研究也受到了越来越广泛的关注。

部分高熵合金具有严重晶格畸变[83]和缓慢扩散[84]效应，理论上应具有优于传统合金的抗蠕变性能。He 等[85]最早分析了经典单相 CoCrFeMnNi 高熵合金的高温流变行为。在高应变速率时，应力指数接近 5，变形过程由位错攀移主导；在低应变速率时，应力指数约为 2~3，位错的黏滞性滑移可能是主要的变形机制。Kang 等[86]研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金在 535~650 ℃的中温拉伸蠕变行为，发现随着应力升高合金蠕变机制也会发生从位错攀移到黏滞性滑移的转变，并指出与基体原子半径错配最大的铬元素对合金高应力条件的黏滞性滑移具有最重要影响。Zhang 等[87]研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金在 750~900 ℃的高温拉伸蠕变行为，其蠕变曲线如图 7 (a)所示。合金蠕变应力指数约为 3.7，蠕变激活能约为 230 kJ/mol，表明了其应力辅助的热激活蠕变机制。对位错组态的微观分析证实合金变形由位



(a) CoCrFeMnNi高熵合金拉伸蠕变曲线　(b) CoCrFeMnNi高熵合金拉伸蠕变性能与商用钢对比

图 7　CoCrFeMnNi 高熵合金拉伸蠕变曲线及拉伸蠕变性能与商用钢对比[87-88]

Fig.7　Tensile creep curve of CoCrFeMnNi high-entropy alloy and comparison of tensile creep properties between CoCrFeMnNi high-entropy alloy and commercial steels[87-88]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

错–位错和位错–晶格相互作用共同决定。此外，Rozman 等[88]首次评估了锻造板状 CoCrFeMnNi 高熵合金 23 500 s 以上的长时间拉伸蠕变性能。结果表明合金呈现韧性断裂方式，其抗蠕变性能优于铁素体/马氏体，但不如奥氏体不锈钢，如图 7 (b)所示。

对于单相高熵合金，研究表明合金成分和晶粒尺寸会对会其抗蠕变性能产生重要影响。Xie 等[89]发现 CoCrNi 合金抗蠕变性能优于 CoCrFeMnNi 合金，可与商用钢媲美。他们将其优异的抗蠕变性能归因于合金中显著的固溶强化效果以及更低的层错能降低了高温位错攀移速率。晶粒尺寸对高熵合金抗蠕变性能的影响与传统合金相似，即高温下裂纹容易沿高能晶界扩展，降低合金蠕变性能。Lee 等[90]对不同晶粒尺寸 CoCrFeMnNi 高熵合金蠕变性能的研究表明，粗晶合金蠕变应力指数约为 3，对应位错滑移机制；纳米晶合金蠕变应力指数约为 1，对应晶界扩散机制。

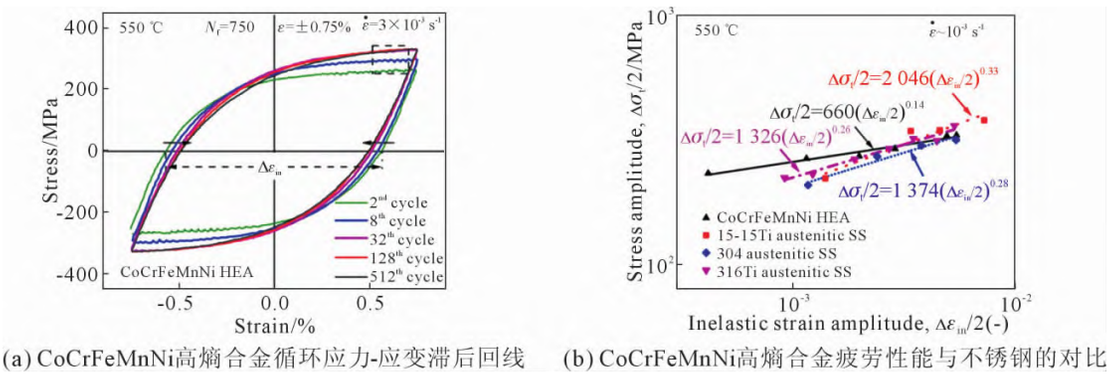
基于对单相高熵合金蠕变行为的理解，Cao 等[91]研究了 $Al_xCoCrFeNi$ 高熵合金中第二相对蠕变性能的影响，发现随着铝含量增加，合金由单相 γ 组织转变为 γ 和 BCC 双相组织的同时，抗蠕变性能显著下降。He 等[92]对比了 γ′析出强化型$(CoCrFeNi)_{94}Ti_2Al_4$ 高熵合金和单相 CoCrFeMnNi 高熵合金在 750～800 ℃的高温流变行为。结果表明，纳米析出相的存在不仅可以提升合金的拉伸强度，还可显著降低其高温稳态蠕变速率(约 2 个数量级)。此外，Dobeš 等[93]在 CoCrFeMnNi 高熵合金中引入纳米尺寸氧化物颗粒同样实现了高温强度与抗蠕变性能的同时提升。他们认为高应力条件下，合金抗蠕变性能的提升与氧化物颗粒添加阻碍位错运动有关。这些研究结果表明，通过引入析出、弥散第二相可有效提升高熵合金的抗蠕变性能，是未来值得进一步探索的研究方向。

3.2　高熵合金的高温疲劳性能研究

金属材料的疲劳是指其在循环应力或循环应变作用下，逐渐累积损伤而突然断裂的过程。疲劳断裂作为金属构件最常见的失效方式，可能引起毁灭性的灾难，因而对其深入研究至关重要[94]。高熵合金疲劳行为已有部分研究开展，但主要集中在室温疲劳行为。Thurston 等[95]研究了 CoCuFeMnNi 高熵合金的高周疲劳行为，发现其疲劳裂纹主要沿晶间扩展，抗疲劳性能与奥氏体钢和孪晶诱导塑性钢相近。Chlup 等[96]对比不同晶粒尺寸 CoCuFeMnNi 高熵合金的高周疲劳性能发现细晶高熵合金具有更优异的疲劳性能。最近，Lu 等[97]首次研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金高温下的低周疲劳行为，发现其低周疲劳寿命与奥氏体不锈钢相近，如图 8 所示。合金循环应力响应可分为循环硬化、稳态、失效 3 个阶段。其中，循环硬化由位错增殖、位错–位错相互作用、位错–溶质相互作用引起；稳态循环响应阶段位错增殖与湮灭保持平衡。此外，他们发现晶界附近富含铬元素和镍、锰元素的两种析出相对疲劳寿命有害。目前对于高熵合金疲劳性能的认识还十分有限，其高温疲劳行为亟待深入研究。

4　高熵合金的抗氧化性能研究

抗氧化性对与金属结构性材料的工程化应用来说十分重要。高熵合金中常含有多种合金成分，既有活泼的铝、钛、铬等元素，又有铌、钽、钨、钼等难熔金属，有些还会加入锆、硼、碳等微量元素。在高温环境下，合金元素容易发生选择性氧化或加速氧化，形成氧化物。同时，由于高熵合金的组织复杂，不同相的表面与氧反应的产物也不同。由于表面生成的氧化物会减少工件的有效界面积，增大应力，并且氧化容易沿晶界优先深入，形成大量裂纹源，极易造成工件的提前断裂。图 9 为部分高熵合金、不锈钢、高温合



(a) CoCrFeMnNi高熵合金循环应力-应变滞后回线　(b) CoCrFeMnNi高熵合金疲劳性能与不锈钢的对比

图 8　CoCrFeMnNi 高熵合金循环应力–应变滞后回线及其疲劳性能与不锈钢的对比[97]

Fig.8　Cyclic stress-strain hysteresis loop of CoCrFeMnNi high entropy alloy, and comparison of fatigue properties between CoCrFeMnNi high entropy alloy and stainless steels[97]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

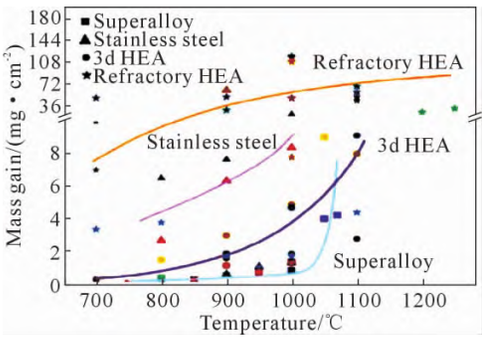


图 9 部分不锈钢、高温合金以及高熵合金 100 h 内的氧化增重[98]

Fig.9 Oxidation mass gain of some stainless steels, superalloys and high-entropy alloys within 100 h[98]

金 100 h 内的氧化增重[98],可以发现相比一些传统合金，高熵合金在高温下的抗氧化性能并没有显著优势。目前,一般通过添加不同合金元素来探究高熵合金的抗氧化性能，表 1 给出了高温用高熵合金常用的组元及其特性和功能[98],在进行元素添加时,可从特性和功能方面来选择合适的添加量。

4.1 高温高熵合金的抗氧化性研究

高熵合金通常含有较高原子比例的铬、铝等元素,与传统的高温合金相比,从理论上具有更优异的抗氧化性。Tsao 等[99]研究了基于 Al-Ti-Cr-Fe-Co-Ni 体系的高温高熵合金的 900~1 100 ℃/5~200 h 高温氧化和腐蚀性能，并与 CM247LC 镍基高温合金进行了比较。该研究观察到高熵合金由于不同的溶质形成了复杂的氧化物，并认为含量较高的铬和铝促进了保护性铬和氧化铝层的形成，表现出优异的热腐蚀和抗氧化性。Moghaddam 等[100]对 $Al_{0.25}CoCrFeNiMn$ 和 $Al_{0.45}CoCrFeNiSi_{0.45}$ 高熵合金进行了 700~1 000 ℃内氧化行为的研究,2个样品均呈现出树枝状微观结构，在 900 ℃加热 10 h 时经历了不同的相变。$Al_{0.45}CoCrFeNiSi_{0.45}$ 高熵合金在 900 ℃/10 h 后仅表现出约 0.1 mg/cm² 的增重,而对于在 900 ℃氧化的 $Al_{0.25}CoCrFeNiMn$ 高熵合金为 1 mg/cm²。该类型高熵合金的优异耐高温氧化性主要归因于在合金表面形成了富 Al_2O_3-SiO_2 的保护性氧化层。含钇/铪的 $Al_{0.7}CoCrFeNi$ 合金[101]具有优良的高温抗氧化性能,添加元素可以抑制缺陷并减少偏析，更少的界面缺陷可以降低氧化过程中的氧化速率，从而提高抗氧化性。极低的氧化速率和强大的界面结合使掺钇/铪的高熵合金成为一种很有前途的高温抗氧化材料。Wang 等[102]通过在中频感应炉中采用非氧化法熔炼了单独及组合添加铝和硅的 Fe-Cr-Ni 耐热合金以研究合金的抗氧化性,发现 Cr_2O_3、α-Al_2O_3、SiO_2 和 $FeCr_2O_4$ 的细小的复合鳞片状化合物结构紧凑,在 1 200 ℃时表现出完全的抗氧化性。当复合鳞片缺少 α-Al_2O_3 或 SiO_2 时,其抗氧化性变弱,结构松散。复合鳞片的形成是铝、硅与铁、铬、镍等基体金属元素之间氧化还原竞争的结果。

4.2 难熔高熵合金抗氧化性研究

难熔高熵合金主要是由铌、钼、钽、钨、锆、钒等抗氧化性较差的高熔点元素作为主元，在高温氧化过程中难以生成致密的氧化物来阻碍氧内扩散。对于难熔高熵合金通常研究钨、钼等在氧化过程中的作用。钼的氧化物 MoO_3 在 650 ℃以上会有升华现象[103],使合金的氧化层出现孔洞。Lu 等[104]将 0.6%(原子分数)的钇加入 $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ 难熔高熵合金中研究其抗氧化性能,加入钇的高熵合金在800~1 000 ℃具有更好的抗氧化性，主要是由于钇的加入导致树枝状区域形成了连续的 $AlNbO_4$ 基复合氧

表 1 高温用高熵合金常用组元的元素特性与功能[98]

Tab.1 Elemental characteristics and functions of common components of high entropy alloys for high temperature applications[98]

Element	Melting point /℃	Density at 300 ℃ /(K·g⁻¹·cm⁻³)	Main oxide	Melting point of oxide/℃	Performance improvement
Al	660	2.70	Al_2O_3	2 800	Oxidation resistance
Si	1 414	2.33	SiO_2	1 723	Oxidation resistance, hardness, corrosion resistance
Ti	1 660	4.51	TiO_2	1 830	Oxidation resistance, hardness, corrosion resistance
Zr	1 852	6.51	ZrO_2	2 700	Oxidation resistance
Cr	1 857	7.19	Cr_2O_3	2 435	Oxidation resistance, hardness, corrosion resistance, plasticity
V	1 902	6.11	V_2O_5	690	Corrosion resistance
Hf	2 227	13.31	HfO_2	2 758	Corrosion resistance, plasticity
Nb	2 468	8.57	Nb_2O_3	1 460	Oxidation resistance, hardness, corrosion resistance, creep resistance
Mo	2 610	10.22	MoO_3	793	Hardness, plasticity
Ta	2 996	16.65	Ta_2O_5	1 800	Oxidation resistance, corrosion resistance, creep resistance
Re	3 180	21.04	Re_2O_7	360	Plasticity, creep resistance
W	3 410	19.35	WO_3	1 473	Hardness, creep resistance

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化物，减少了钼的挥发，同时氧化物与基体界面处形成的钉扎氧化钇提高了氧化膜的黏附性，但钇的含量过高也不利于高温抗氧化性，需要适量添加。要玉宏等[105]研究硼元素对 $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ 氧化性的影响。结果表明，添加适量的硼后，可以改善合金短时氧化过程中出现的氧化皮剥落现象，防止合金在长时氧化过程中出现灾难性氧化。Senkov 等[106]研究了 $TiCrZrNbMo_{0.5}Ta_{0.5}$ 难熔高熵合金在 1 000 ℃/1 000 h 的氧化行为，得到了比商用铌基合金更好的抗氧化性。合金中形成了由复杂氧化物组成的连续氧化物，并且合金的氧化动力学遵循近抛物线依赖关系。Gorr 等[107]研究了 AlTiCrMoW 难熔高熵合金在 1 000 ℃/40 h 的氧化行为。该研究得到由二氧化钛、氧化铝、氧化铬和三氧化钨组成的多尺度氧化物，界面上有不连续的氧化铬层，并且氧化速率遵循抛物线速率定律。他们认为，铌的加入可以促进连续氧化铝层的形成，加速氧化行为。针对高熵合金的实际开发需求，可以从涂层、热处理工艺和制备方法等方面优化高熵合金的氧化性能。目前高熵合金的抗氧化性能研究尚未形成体系，还需继续进行研究。

5　总结与展望

本文综述了目前共晶高熵合金、高温高熵合金以及难熔高熵合金在高温短时力学性能、高温蠕变、疲劳、抗氧化性方面的进展。与传统镍基、钴基高温合金相比，共晶高熵合金与高温高熵合金具有同样优异的高温稳定性、更低的成本、更低的密度等优势。此外，由于 γ′ 析出强化型高熵合金的合金化程度较高，使得其晶格畸变与 γ′ 相的反相畴界能很高，这进一步增强了高温高熵合金的高温力学性能。在抗氧化性方面，铬与铝的加入可以极大提升共晶高熵合金与高温高熵合金在高温下的抗氧化性。铝含量的提升虽然可以提升抗氧化性、降低合金密度，但一定程度上会降低合金的抗蠕变性。对于难熔高熵合金来说，其优异的超高温强度与独特的强化手段具有很高的研究价值。虽然难熔高熵合金具有密度高、抗氧化性差等不可回避的问题，但随着研究的深入，这些棘手的问题也正逐渐好转。然而，尽管现有的许多高熵合金包括难熔高熵合金具有优异的高温性能，但高温强化机理等方面的研究仍处于初期阶段，还存在一些问题需要进一步研究：

(1)高温强度对高熵合金来说只是一方面，高温下的塑性、抗氧化性、相稳定性、界面稳定性等都是高温结构材料需要考虑的重要问题。目前的高熵合金很难在保证强度的前提下满足其他所有高温性能。因此，通过合金化、工艺优化等手段对高熵合金的高温综合性能进行优化是今后的重点研究方向之一。

(2)共晶高熵合金具有优异的中温性能，在 700 ℃以下具有强度高、塑性好、成本低、密度小等突出优点。与传统高温合金普遍超过 8.3 g/cm^3 的密度相比，较低的密度将较大地扩展其适用范围，尤其是对质量敏感的航空、航天等领域。

(3)目前高温综合性能最好的高熵合金是 γ′ 析出强化型高熵合金。其中的 γ′ 相的体积分数与尺寸对其高温性能具有重大影响。对于目前报道的大多数高熵合金的高温性能来看，其相体积分数及尺寸并没有像高温合金一样形成一个最优化参数。由于高熵合金元素种类较多，如何形成一个优化的、对不同体系析出型高熵合金都适用的析出相参数将是未来需要研究的难点。

(4)蠕变性能与耐久性对高温结构材料来说至关重要，其保证了工件在高温高应力情况下的可靠性。目前为止，对高熵合金高温蠕变性能和持久性能的研究报道还很少，说明高熵合金在蠕变持久方面还有很大的优化空间。

(5)抗氧化性是高温结构材料最重要的性能之一。由于目前许多高熵合金中都加入了大量的铝、铬等元素，因此抗氧化性相较于传统的高温合金具有一定的优势。难熔高熵合金由于富含多种难熔易氧化元素，其抗氧化性差的问题十分棘手，也是其推广应用的最大障碍。如何解决难熔高熵合金的抗氧化性是今后需要着重研究的问题。

参考文献：

[1] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375-377: 213-218.

[2] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.

[3] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.

[4] PRAVEEN S, KIM H S. High-entropy alloys: Potential candidates for high-temperature applications-an overview[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20: 1700645.

[5] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153-1158.

[6] HEMPHILL M A, YUAN T, WANG G Y, et al. Fatigue behavior of $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2012, 60(16): 5723-5734.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

[7] TANG Z, YUAN T, TSAI C W, et al. Fatigue behavior of a wrought $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ two-phase high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2015, 99: 247-258.

[8] WU Y D, CAI Y H, WANG T, et al. A refractory $Hf_{25}Nb_{25}Ti_{25}Zr_{25}$ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties[J]. Materials Letters, 2014, 130: 277-280.

[9] CHUANG M H, TSAI M H, WANG W R, et al. Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Tiy$ high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(16): 6308-6317.

[10] SHI Y Z, YANG B, XIE X, et al. Corrosion of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior[J]. Corrosion Science, 2017, 119: 33-45.

[11] WANG W R, WANG J Q, YI H G, et al. Effect of molybdenum additives on corrosion behavior of $(CoCrFeNi)_{100-x}Mo_x$ high-entropy alloys[J]. Entropy, 2018, 20(12): 908.

[12] EL-ATWANI O, LI N, LI M, et al. Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys[J]. Science Advances, 2019, 5(3): eaav2002.

[13] SCHUH B, VÖLKER B, TODT J, et al. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties[J]. Acta Materialia, 2018, 142: 201-212.

[14] GLASSCOTT M W, PENDERGAST A D, GOINES S, et al. Electrosynthesis of high-entropy metallic glass nanoparticles for designer, multi-functional electrocatalysis[J]. Nature Communications, 2019, 10: 2650.

[15] MA S G, ZHANG S F, GAO M C, et al. A successful synthesis of the $CoCrFeNiAl_{0.3}$ single-crystal, high-entropy alloy by Bridgman solidification[J]. JOM, 2013, 65: 1751-1758.

[16] XIA S Q, GAO M C, YANG T F, et al. Phase stability and microstructures of high entropy alloys ion irradiated to high doses[J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 480: 100-108.

[17] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8485.

[18] YEH J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. JOM, 2013, 65: 1759-1771.

[19] BOWMAN R R, NOEBE R D, RAJ S V, et al. Correlation of deformation mechanisms with the tensile and compressive behavior of NiAl and NiAl(Zr) intermetallic alloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(5): 1493-1508.

[20] 齐义辉,郭建亭,崔传勇. NiAl-Cr(Zr)合金的高温力学行为与韧脆转变[J]. 材料研究学报,2001, 15(2): 209-214.

[21] LU Y P, DONG Y, JIANG H, et al. Promising properties and future trend of eutectic high entropy alloys[J]. Scripta Materialia, 2020, 187: 202-209.

[22] DONG Y, LU Y P, KONG J R, et al. Microstructure and mechanical properties of multi-component $AlCrFeNiMo_x$ high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 573: 96-101.

[23] HE F, WANG Z J, CHENG P, et al. Designing eutectic high entropy alloys of $CoCrFeNiNb_x$[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 656: 284-289.

[24] JIANG H, HAN K M, GAO X X, et al. A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using simple mixture method[J]. Materials & Design, 2018, 142: 101-105.

[25] LU Y P, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 6200.

[26] WU Q F, WANG Z J, ZHENG T, et al. A casting eutectic high entropy alloy with superior strength-ductility combination[J]. Materials Letters, 2019, 253: 268-271.

[27] GAO X Z, LU Y P, ZHANG B, et al. Microstructural origins of high strength and high ductility in an $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2017, 141: 59-66.

[28] WANI I S, BHATTACHARJEE T, SHEIKH S, et al. Ultra-fine-grained $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high-entropy alloy[J]. Materials Research Letters, 2016, 4(3): 174-179.

[29] BHATTACHARJEE T, ZHENG R X, CHONG Y, et al. Effect of low temperature on tensile properties of $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high entropy alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 210: 207-212.

[30] DONG Y, GAO X X, LU Y P, et al. A multi-component $AlCrFe_2Ni_2$ alloy with excellent mechanical properties[J]. Materials Letters, 2016, 169: 62-64.

[31] DONG Y, LU Y P. Effects of tungsten addition on the microstructure and mechanical properties of near-eutectic $AlCoCrFeNi_2$ high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27: 109-115.

[32] WU Q F, WANG Z J, HU X B, et al. Uncovering the eutectics design by machine learning in the Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy system[J]. Acta Materialia, 2020, 182: 278-286.

[33] YE Q L, YANG B, ZHAO J Q, et al. $AlCoCrFeNi_{1.9}$(Mo, Nb, Hf, C) high entropy alloy strengthened by a novel long-period stacking ordered (LPSO) structure and (Nb, M)C (M=Mo, Hf, Cr)[J]. Materials Letters, 2021, 304: 130646.

[34] ZHANG Y L, LI J G, WANG X G, et al. The interaction and migration of deformation twin in an eutectic high-entropy alloy $AlCoCrFeNi_{2.1}$[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(5): 902-906.

[35] 郭建亭. 高温合金材料学: 应用基础理论(上册)[M]. 北京:科学出版社,2008.

[36] REED R C. The superalloys: Fundamentals and applications[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

[37] DAOUD H M, MANZONI A M, WANDERKA N, et al. High-temperature tensile strength of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ compositionally complex alloy (high-entropy alloy)[J]. JOM, 2015, 67: 2271-2277.

[38] TSAO T K, YEH A C, KUO C M, et al. On the superior high temperature hardness of precipitation strengthened high entropy Ni-based alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2017, 19(1): 1600475.

[39] KORNER A, KARNTHALER H P, HITZENBERGER C. Transmission electron microscopy study of cross-slip and of Kear-Wilsdorf locks in $L1_2$ ordered Ni_3Fe[J]. Philosophical Magazine A, 1987, 56(1): 73-88.

[40] LI Z Y, FU L M, PENG J, et al. Improving mechanical properties of an FCC high-entropy alloy by γ′ and B2 precipitates strengthening[J]. Materials Characterization, 2020, 159: 109989.

[41] CAO B X, KONG H J, DING Z Y, et al. A novel $L1_2$-strengthened

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

multicomponent Co-rich high-entropy alloy with both high γ′-solvus temperature and superior high-temperature strength[J]. Scripta Materialia, 2021, 199: 113826.

[42] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698-706.

[43] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758-1765.

[44] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy[J]. Materials & Design, 2015, 81: 87-94.

[45] MELNICK A B, ASOOLSHENKO V B. Thermodynamic design of high-entropy refractory alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 223-227.

[46] YAO H W, QIAO J W, HAWK J A, et al. Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 1139-1150.

[47] MU Y K, LIU H X, LIU Y H, et al. An *ab initio* and experimental studies of the structure, mechanical parameters and state density on the refractory high-entropy alloy systems[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 714: 668-680.

[48] SONG R K, WEI L J, YANG C X, et al. Phase formation and strengthening mechanisms in a dual-phase nanocrystalline CrMnFeVTi high-entropy alloy with ultrahigh hardness[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 744: 552-560.

[49] LI R B, QIAO B W, SHANG H L, et al. Multi-component AlCrTaTiZrMo-nitride film with high diffusion resistance in copper metallization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 748: 258-264.

[50] JIANG S Y, LIN Z F, XU H M, et al. Studies on the microstructure and properties of $Al_xCoCrFeNiTi_{1-x}$ high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 741: 826-833.

[51] SENKOV O N, WOODWARD C F. Microstructure and properties of a refractory $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 529: 311-320.

[52] BHATTACHARJEE P P, SATHIARAJ G D, ZAID M, et al. Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 587: 544-552.

[53] TSAI C W, CHEN Y L, TSAI M H, et al. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1-2): 427-435.

[54] POGREBNJAK A D, BAGDASARYAN A A, YAKUSHCHENKO I V, et al. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them[J]. Russian Chemical Reviews, 2014, 83(11): 1027.

[55] XIAN X, ZHONG Z H, ZHANG B W, et al. A high-entropy $V_{35}Ti_{35}Fe_{15}Cr_{10}Zr_5$ alloy with excellent high-temperature strength[J]. Materials & Design, 2017, 121: 229-236.

[56] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2014, 68: 214-228.

[57] SENKOV O N, WOODWARD C, MIRACLE D B. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys[J]. JOM, 2014, 66: 2030-2042.

[58] VAZQUEZ A, VARMA S K. High-temperature oxidation behavior of Nb-Si-Cr alloys with Hf additions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(25): 7027-7033.

[59] LI B R, JIANG S S, ZHANG K F. Effects of W content on high temperature oxidation resistance and room temperature mechanical properties of hot-pressing Nb-*X*W alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 556: 15-22.

[60] XIE M, HELMIN K, TIN S. The influence of Ta on the solidification microstructure and segregation behavior of γ (Ni)/γ′(Ni_3Al)-δ (Ni_3Nb) eutectic Ni-base superalloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 562: 11-18.

[61] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 565: 51-62.

[62] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C, et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis[J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1545-1557.

[63] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review[J]. Journal of Materials Research, 2018, 33: 3092-3128.

[64] HUANG H L, WU Y, HE J Y, et al. Phase transformation ductilization of brittle high-entropy alloys via metastability engineering[J]. Advanced Materials, 2017, 29(30): 1701678.

[65] LILENSTEN L, COUZINIÉ J P, BOURGON J, et al. Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity[J]. Materials Research Letters, 2017, 5(2): 110-116.

[66] LIFSHITZ I M, SLYOZOV V V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961, 19(1-2): 35-50.

[67] WAGNER C. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen (Ostwald-reifung)[J]. Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1961, 65(7-8): 581-591.

[68] BAKER I, MENG F L. Lamellar coarsening in $Fe_{28}Ni_{18}Mn_{33}Al_{21}$ and its influence on room temperature tensile behavior[J]. Acta Materialia, 2015, 95: 124-131.

[69] HE F, WANG Z J, SHANG X L, et al. Stability of lamellar structures in $CoCrFeNiNb_x$ eutectic high entropy alloys at elevated temperatures[J]. Materials & Design, 2016, 104: 259-264.

[70] WU Q F, WANG Z J, HE F, et al. Endless recrystallization of high-entropy alloys at high temperature[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 128: 71-78.

[71] GWALANI B, CHOUDHURI D, SONI V, et al. Cu assisted stabilization and nucleation of $L1_2$ precipitates in $Al_{0.3}CuFeCrNi_2$ fcc-based high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2017, 129: 170-182.

[72] FLEISCHMANN E, KONRAD C, PREUßNER J, et al. Influence of solid solution hardening on creep properties of single-crystal

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

nickel-based superalloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46: 1125-1130.

[73] MURAKUMO T, KOBAYASHI T, KOIZUMI Y, et al. Creep behaviour of Ni-base single-crystal superalloys with various γ′ volume fraction[J]. Acta Materialia, 2004, 52(12): 3737-3744.

[74] NATHAL M V. Effect of initial gamma prime size on the elevated temperature creep properties of single crystal nickel base superalloys[J]. Metallurgical Transactions A, 1987, 18: 1961-1970.

[75] SENGUPTA A, PUTATUNDA S K, BARTOSIEWICZ L, et al. Tensile behavior of a new sin gle-crystal nickel-based superalloy (CMSX-4) at room and elevated temperatures[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1994, 3: 73-81.

[76] GWALANI B, SONI V, CHOUDHURI D, et al. Stability of ordered $L1_2$ and B2 precipitates in face centered cubic based high entropy alloys-$Al_{0.3}CoFeCrNi$ and $Al_{0.3}CuFeCrNi_2$[J]. Scripta Materialia, 2016, 123: 130-134.

[77] MING K S, BI X F,WANG J. Realizing strength-ductility combination of coarse-grained $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$ alloy via nano-sized, coherent precipitates[J]. International Journal of Plasticity, 2018, 100: 177-191.

[78] MANZONI A M, DAOUD H M, VOELKL R, et al. Influence of W, Mo and Ti trace elements on the phase separation in $Al_8Co_{17}Cr_{17}Cu_8Fe_{17}Ni_{33}$ based high entropy alloy[J]. Ultramicroscopy, 2015, 159: 265-271.

[79] TONG C J, CHEN M R, YEH J W, et al. Mechanical performance of the Al_x CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36: 1263-1271.

[80] PANDEY P, KASHYAP S, PALANISAMY D, et al. On the high temperature coarsening kinetics of γ′ precipitates in a high strength $Co_{37.6}Ni_{35.4}Al_{9.9}Mo_{4.9}Cr_{5.9}Ta_{2.8}Ti_{3.5}$ fcc-based high entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2019, 177: 82-95.

[81] ZHANG K W, HE F, YANG Z S, et al. Effect of Re and Ru on the phase stability and coarsening kinetics of $L1_2$ phase in a $Ni_{29}Co_{27}Fe_{27}Cr_3Al_7Ti_7$ high entropy alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 866: 158904.

[82] BLUM W, EISENLOHR P, BREUTINGER F. Understanding creep-A review[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(2): 291-303.

[83] 杨勇赫,全锋. 高熵合金中的晶格畸变[J]. 金属学报,2021,57(4): 385-392.

[84] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2013, 61 (13): 4887-4897.

[85] HE J Y, ZHU C, ZHOU D Q, et al. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures[J]. Intermetallics, 2014, 55: 9-14.

[86] KANG Y B, SHIM S H, LEE K H, et al. Dislocation creep behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy at intermediate temperatures[J]. Materials Research Letters, 2018, 6(12): 689-695.

[87] ZHANG M, GEORGE E P, GIBELING J C. Tensile creep properties of a CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. Scripta Materialia, 2021, 194: 113633.

[88] ROZMAN K A, DETROIS M, LIU T, et al. Long-term creep Behavior of a CoCrFeNiMn high-entropy alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29: 5822-5839.

[89] XIE D, FENG R, LIAW P K, et al. Tensile creep behavior of an equiatomic CoCrNi medium entropy alloy[J]. Intermetallics, 2020, 121: 106775.

[90] LEE D H, SEOK M Y, ZHAO Y K, et al. Spherical nanoindentation creep behavior of nanocrystalline and coarse-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 109: 314-322.

[91] CAO T S, SHANG J L, ZHAO J, et al. The influence of Al elements on the structure and the creep behavior of $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys[J]. Materials Letters, 2016, 164: 344-347.

[92] HE J Y, WANG H, WU Y, et al. High-temperature plastic flow of a precipitation-hardened FeCoNiCr high entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 686: 34-40.

[93] DOBEŠ F, HADRABA H, CHLUP Z, et al. Compressive creep behavior of an oxide-dispersion-strengthened CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 732: 99-104.

[94] 周惠久,黄明志. 金属材料强度学[M]. 北京:科学出版社,1989.

[95] THURSTON K V S, GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, et al. Effect of temperature on the fatigue-crack growth behavior of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi[J]. Intermetallics, 2017, 88: 65-72.

[96] CHLUP Z, FINTOVÁ S, HADRABA H, et al. Fatigue behaviour and crack initiation in CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by powder metallurgy[J]. Metals, 2019, 9(10): 1110.

[97] LU K J, CHAUHAN A, LITVINOV D, et al. High-temperature low cycle fatigue behavior of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 791: 139781.

[98] 丁一,胡振峰,梁秀兵,等. 高熵合金高温抗氧化性的研究进展[J]. 表面技术,2021, 50(1): 162-172.

[99] TSAO T K, YEH A C, KUO C M, et al. High temperature oxidation and corrosion properties of high entropy superalloys[J]. Entropy, 2016, 18(2): 62.

[100] MOGHADDAM A O, SHABUROVA N A, SUDARIKOV M V, et al. High temperature oxidation resistance of $Al_{0.25}CoCrFeNiMn$ and $Al_{0.45}CoCrFeNiSi_{0.45}$ high entropy alloys[J]. Vacuum, 2021, 192: 110412.

[101] LU J, CHEN Y, ZHANG H, et al. Y/Hf-doped $Al_{0.7}CoCrFeNi$ high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance at 1 200 ℃[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108803.

[102] WANG H T, WANG Y Q, YU H S, et al. Effects of composite scale on high temperature oxidation resistance of Fe-Cr-Ni heat resistant alloy[J]. China Foundry, 2009, 6(2): 109-114.

[103] PARTHASARATHY T, MENDIRATTA M G, MDIMIDUK D M. Oxidation mechanisms in Mo-reinforced Mo_5SiB_2 (T2)-Mo_3Si alloys[J]. Acta Materialia, 2002, 50(7): 1857-1868.

[104] LU S D, LI X X, LIANG X Y, et al. Effect of Y additions on the oxidation behavior of vacuum arc melted refractory high-entropy alloy $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ at elevated temperatures[J]. Vacuum, 2022,

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

201: 111069.

[105] 要玉宏,梁霄羽,金耀华,等. 硼对 $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ 难熔高熵合金组织和高温氧化性能的影响[J]. 表面技术,2020, 49(2): 235-242,287.

[106] SENKOV O N, SENKOVA S V, DIMIDUK D M, et al. Oxidation behavior of a refractory $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ alloy [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47: 6522-6534.

[107] GORR B, AZIM M, CHRIST H J, et al. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 624: 270-278.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net