

• 前沿进展 Research Progress •

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2023.3117

高熵合金 L_{12} 纳米析出相的调控研究进展

徐庆星, 戴凌锐, 沈宇凡, 李洪超, 王 军, 李金山

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 高熵合金是一种由多种合金元素以等原子比或近等原子比组成的新型金属材料, 其独特的原子结构和合金设计理念使高熵合金具有优异的性能。在高熵合金中通过引入韧性的 L_{12} 纳米析出相阻碍位错运动, 不仅可以提高强度还可以保证良好的拉伸塑性, 这种 L_{12} 析出相强化的高熵合金引起了广泛关注。对于 L_{12} 相析出强化高熵合金而言, 调控析出相的大小、形貌、分布及体积分数对改善析出强化高熵合金的力学性能至关重要。基于此, 本文回顾了合金成分的选择和热机械处理工艺参数, 如时效温度、时效时间、塑性变形等对 L_{12} 相的影响规律, 总结设计新型 L_{12} 相强化高熵合金的方法, 并对 L_{12} 相析出强化高熵合金的研究进行了综述和展望。

关键词: 高熵合金; 析出强化; 成分调控; 热机械处理

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2023)08-0737-11

Research Progress on the Control of L_{12} Nanoprecipitation in High-entropy Alloys

XU Qingxing, DAI Lingrui, SHEN Yufan, LI Hongchao, WANG Jun, LI Jinshan

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: High-entropy alloys are a new type of metal material composed of various alloy elements with equal or nearly equal atomic ratios. High-entropy alloys have excellent properties due to their unique atomic structure and alloy design concept. In the precipitation strengthened high-entropy alloys, the ductile L_{12} nanoprecipitation can hinder the dislocation movement. This phenomenon can not only improve the strength but also ensure good ductility, which has attracted widespread research interest. Furthermore, it is important to control the size, morphology, distribution and volume fraction of the L_{12} phase in the alloy to improve the mechanical properties of precipitation strengthened high-entropy alloys. Based on this, the influences of alloy composition and thermal-mechanical treatment process parameters such as aging temperature, aging time and plastic deformation on the L_{12} phase are reviewed in this article. Additionally, the methods for designing new L_{12} phase strengthened high entropy alloys are summarized. Finally, the research on L_{12} -precipitation strengthened high entropy alloys is briefly summarized and outlooked.

Key words: high-entropy alloy; precipitation strengthening; composition control; thermal-mechanical treatment

随着社会的进步和经济的发展, 现代工业对于材料性能的要求不断提高, 材料的服役环境也更加苛刻^[1-2]。传统合金一般以一或两种金属元素为主, 通过添加少量其他种类的合金化元素, 来获得所需要的性能, 但这在开发新材料、提高材料的服役性能过程中逐渐趋于瓶颈^[3-4]。高熵合金由多种元素以等原子比或近等原子比混合而成, 这打破了传统合金单主元成分设计理念。多主元的合金化特点使其

具有独特的原子结构特征, 一般表现为简单的面心立方、体心立方、密排六方等固溶体结构^[5-6], 使高熵合金呈现出诸多独特的性能^[7-8]。

国内外研究者在高熵合金领域开展了大量的研究工作, 性能更加优异的高熵合金不断被设计和报道出来。其中, 单相 FCC 高熵合金具有优异的断裂韧性^[9]、出色的低温力学性能^[10]、优良的动态拉伸性能^[11]等, 近年来在材料领域吸引了广泛关注。单相

收稿日期: 2023-05-19

基金项目: 国家重点研发项目(2022YFB3707103); 国家自然科学基金(52174375); 国家大学生创新创业训练计划(S202210699240)

作者简介: 徐庆星, 2002 年生, 本科生. 研究方向为析出强化高熵合金设计与强韧化. Email: xuqingxing@mail.nwpu.edu.cn

通讯作者: 王 军, 1985 年生, 教授. 研究方向为金属材料及其凝固行为. Email: nwpuwj@nwpu.edu.cn

引用格式: 徐庆星, 戴凌锐, 沈宇凡, 等. 高熵合金 L_{12} 纳米析出相的调控研究进展[J]. 铸造技术, 2023, 44(8): 737-747.

XU Q X, DAI L R, SHEN Y F, et al. Research progress on the control of L_{12} nanoprecipitation in high-entropy alloys[J]. Foundry Technology, 2023, 44(8): 737-747.

FCC 高熵合金虽然塑性较高,但是在室温和高温环境下强度较低,这限制了其工程化应用。例如,CoCrFeMnNi 高熵合金的室温断裂伸长率可以达到 52%,但其抗拉强度仅有 563 MPa^[12];Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ 高熵合金的拉伸塑性为 58%,但其屈服强度只有 240 MPa^[13]。因此,研究者利用细晶强化^[14]、异质结构强化^[15]、变形诱导孪晶/相变^[16]、析出强化^[17-18]等方式对单相 FCC 高熵合金进行强化。共格析出强化通过在合金中引入高密度的共格界面,不仅有效提高了合金强度,还能够促进均匀变形,保证良好的拉伸塑性。

到目前为止,以 L₁₂ 有序相为代表的纳米析出相对 FCC 高熵合金的强塑性提高最为明显,研究也最为广泛^[19-20]。国内外主要着眼于 CoCrFeNi 基高熵合金类型,通过向该合金体系中添加新元素或改变元素的含量,来控制高熵合金中产生大量的有序 L₁₂ 相。进一步控制析出相的形状、尺寸、体积分数和分布可以进一步改善合金的力学性能^[21-25]。本文从成分设计和热机械处理工艺调节两方面整理了目前对 L₁₂ 纳米析出相的调控方法,分析成分和工艺对 L₁₂ 纳米析出相的影响规律,并探究了析出相与合金力学性能的关系,希望可以为设计与研究新型 L₁₂ 相强化高熵合金带来启发。

1 成分对高熵合金析出相的调控

高熵合金多主元的特点为其调控 L₁₂ 相带来了很大的成分空间,同时各种元素对高熵合金中 L₁₂ 相析出行为的影响也极为复杂,这使得调控 L₁₂ 析出相更具挑战^[26]。利用试错或经验法可以探寻各种元素对析出相的影响,研究者已经寻找到一些普适性的规律。此外,计算机技术的发展也在高熵合金成分的高效设计中发挥着重要的作用。

1.1 经验法调控析出相

基于合金成分调控析出相,最常见的方法依然是凭借经验调整高熵合金中元素的含量,或者向高熵合金体系中添加新的元素从而改变析出相的类型、含量等。在 CoCrFeNi 高熵合金中加入 Al、Ti、

Nb 等元素,时效后会产生 L₁₂、B₂、η 和 D0₂₂ 等析出相。现有研究主要是通过调节 1 种或 2 种元素的比例或含量,通过不断地进行尝试和经验总结来研究元素对析出相的类型和体积分数的影响^[27-28]。

一方面,研究者们通过调整高熵合金中 Co、Al、Ti、Nb 等元素的含量,消除脆性相,产生 L₁₂ 相等有利相,实现高熵合金强塑性的提升。Yang 等^[29]通过增加 Ni_{56.4-x}Co_xFe_{18.8}Cr_{18.8}Ti₆ 合金中 Co 元素的含量,减小了析出相的价电子浓度 (valence electron concentration, VEC),使得析出相由脆性的 η 相转变为韧性的 L₁₂ 相。随着 L₁₂ 相体积分数的增加,合金拉伸塑性明显提升,实现了析出强化高熵合金脆性断裂到延性断裂的转变。He 等^[30]总结了不同析出强化型高熵合金的析出相结构与合金的整体价电子浓度 (overall valence electron concentration, OVEC) 值,如图 1 所示。当合金的整体价电子浓度大于 8.4 且固溶元素为第 VB 族元素时,析出相为 D0₂₂ 相;当合金的整体价电子浓度介于 8.0~8.4 之间且固溶元素主要为 Ti 和 Al 时,析出相为 L₁₂ 相;当合金的整体价电子浓度小于 8 且固溶元素为 Ti 和 Al 时,合金的析出相为 L₁₂ 相和其他金属间化合物。通过合金名义成分可以预测合金析出相的晶体结构,He 等以此为依据分别设计了 L₁₂ 相强化的 Ni₂CoCrFeTi_{0.2}Al_{0.1} 高熵合金^[31]和 D0₂₂ 相强化的 Ni₂CoCrFeNb_{0.15} 高熵合金^[30]。Chen 等^[32]研究了 Al、Ti 比例对 CoCrFeNi 基高熵合金析出相类型的影响规律,通过调整 Ti/Al 比为 1/3、1/1 和 3/1,设计了一系列 Ni₂CoCrFeTi_{0.24}Al_{0.2} 高熵合金,发现 Ti/Al 比在 0.7~2.0 之间时 CoCrFeNi 基高熵合金更倾向于形成 L₁₂ 相,如图 2 所示。Zhao 等^[33]在 FeNiCrMn 体系的合金中研究了 Al、Ti 元素的协同作用,对于 (FeNi)₆₇Cr₁₅Mn₁₀Al_{8-x}Ti_x 合金,晶粒内部均为均匀分布的 L₁₂ 相。但是在晶界处,Ti/Al 比为 0.6 时产生了胞状析出的 L₂₁ 相,Ti/Al 比为 1 或 1.7 时产生了胞状析出的 η 相。研究者认为,Ti-Ni 的低混合焓促进了 η 相的形成,而 Al 含量的增加有利于体系立方结构相的生成,因此生成了 L₂₁ 相。Zhao 等^[34]在 Ni₂Co₂FeCr 合金中加入

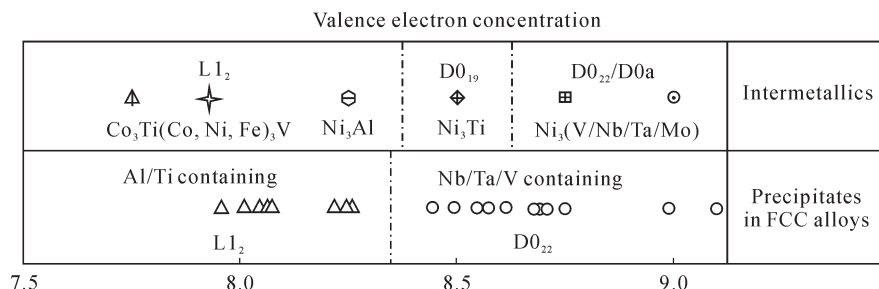


图 1 价电子浓度对金属间化合物和析出相晶体结构的影响^[30]

Fig.1 Effect of valence electron concentration on intermetallic compounds and precipitated phase crystal structure^[30]

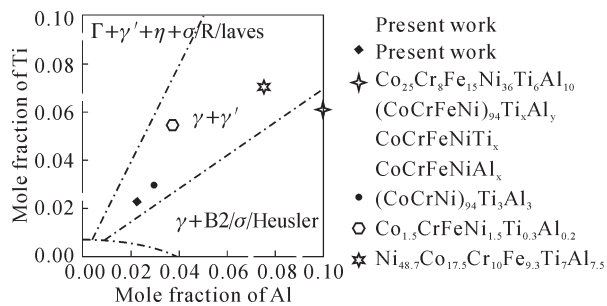


图2 700~900 °C下 Al 和 Ti 含量对 CoCrFeNi 基高熵合金析出相的影响规律^[32]

Fig.2 The influence of Al and Ti content on the precipitation phase of CoCrFeNi-based high entropy alloys at 700~900 °C^[32]

Al、Nb 元素,研究 Al、Nb 元素的共同作用对于析出相的影响。单独添加 4%Nb(原子分数)的合金产生了非共格的 D0₁₉ 相,而 Al 和 Nb 的共同添加则促进了共格 L₁₂ 相的生成,并且随着 Al/Nb 比例的增加,合金中非共格的 D0₁₉ 相全部转变为共格的 L₁₂ 相。

另一方面,研究者通过调整高熵合金中的元素比例,实现对 L₁₂ 析出相含量的调整,从而改善了高熵合金的力学性能。Gwalani 等^[35]通过在 CoCrFeNi 合金中添加少量的 Al、Ti 和 Cu 元素,开发了一种新的高熵合金 Al_{0.3}Cu_{0.3}Ti_{0.2}CoCrFeNi。Al 和 Ti 的添加促进了 L₁₂ 纳米析出相在 FCC 相基体中的析出,提高了高熵合金的强度。Cu 原子为 L₁₂ 相纳米析出相的形成提供形核位点的同时,也进一步强化了高熵合金。时效后,该高熵合金中 L₁₂ 相的体积分数提高到 34%,极限抗拉强度达到 1.1 GPa,同时具有很高的屈服强度,表现出较好的强塑性匹配。Zheng 等^[36]直接在等原子比的 CoCrFeNi 基体中添加具有

固定化学计量比的 Ni₃Al 相,形成 CoCrFeNi(Ni₃Al)_x (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 一系列高熵合金,通过优化 Ni₃Al 含量,实现了合金强度的提升。

为改善等摩尔比高熵合金中存在脆性相和 L₁₂ 相体积分数过少的问题,Liang 等^[37]提高了 AlVFeCrNi 合金中 Ni 的含量,从而增加 Ni/Al 元素比例,旨在生成近等摩尔比的 FCC 相基体,同时形成含量较高的 L₁₂ 相,如图 3 所示,最终得到了 Al_{0.5}Cr_{0.9}FeNi_{2.5}V_{0.2} 高熵合金。该合金在时效过程中,产生了调幅分解性质的 L₁₂ 相,体积分数达到了 50%,显著提高了合金强度,并保持了良好的塑性。Yang 等^[38]在 FeCoNi 合金基体中分别加入了 7%Al 和 7%Ti(原子分数),进一步提高了合金中 L₁₂ 相体积分数,而且这种多组元的特点让 Fe 和 Co 进入 L₁₂ 相中,提高了析出相的内在延性。相比于二元 Ni₃Al 相,多组元成分的 L₁₂ 相具有更高的强度和塑性。这种高含量的 L₁₂ 相既有效提高了合金强度,又使合金拉伸塑性提高至 50%以上。

综上所述,利用经验法调整合金成分可以有效控制析出相的类型和含量。相较于传统合金,高熵合金复杂的成分范围给经验法成分调控提供了广阔的空间,但也造成调控的难度成倍增加。从现有的研究成果合理外推并获得成分调控的线索,是对高熵合金进行成分设计的主要途径。

1.2 计算机辅助计算

利用实验测试所设计合金的性能的方法已经非常成熟,虽然可以保证结果的可靠性,但实验带来的资源消耗不可避免。近年来计算材料学和计算机科

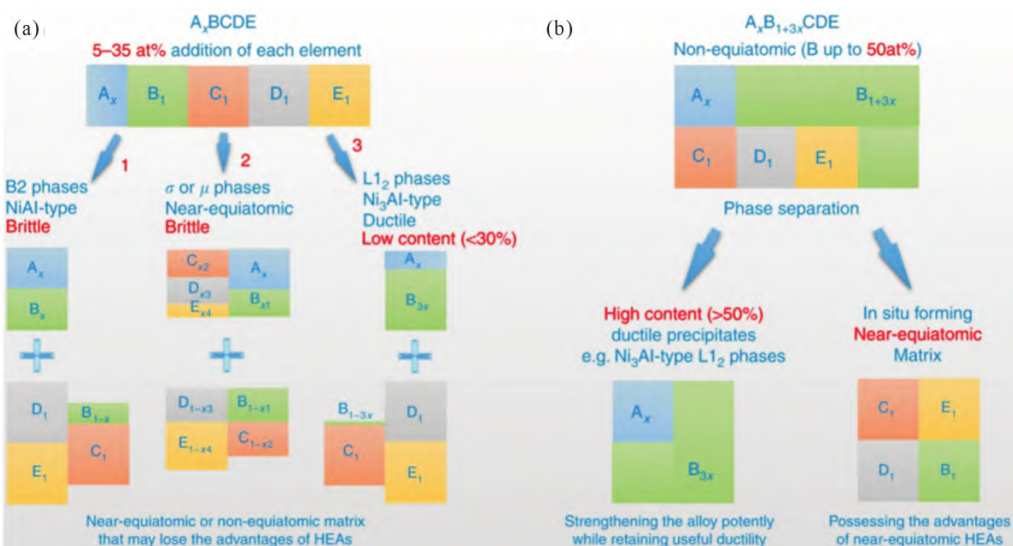


图3 近等摩尔比高熵合金与 Liang 等合金设计策略之间的比较:(a) 近等摩尔比高熵合金的相和元素组成,(b) Liang 等进行高熵合金成分设计的策略^[37]

Fig.3 Comparison between near equimolar ratio high-entropy alloys and Liang et al.'s strategy for designing alloy compositions: (a) phase and element composition of near equimolar ratio high-entropy alloys, (b) liang et al.'s strategy for designing high-entropy alloy compositions^[37]

学的兴起给高熵合金的成分设计提供了新方法,吸引了众多研究者进行探索。通过计算,可以为研究者提供一些预先性的判断和指导,从而减少无意义的资源消耗^[39-40]。

相图一直是新材料设计的有效辅助方法。根据已知相图,可以控制各元素的含量,从而获得合适的相组成;非平衡相图也可以为制定合适的加工工艺提供指导,成分和工艺共同决定了组织和性能。由于高熵合金的组成元素种类众多,对相图的要求进一步提高,更加精细的相图会为高熵合金的设计提供更好的指导^[41]。

Yang 等^[42]基于 CALPHAD 设计了一种析出强化高熵合金 $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6$ 。分别加入 6%(原子分数)的 Al 元素和 Ti 元素形成高密度的 L_{12} 纳米析出相。因为适量 Cr 可以降低 FCC 基质的层错能,而过量添加 Cr 会促进脆性 σ 相的形成,如图 4 所示,Cr 浓度最终被确定为 15%(原子分数)。该合金表现出良好的强塑性匹配,特别是在低温条件(77 K)下,该高熵合金显示出了 1.7 GPa 的超高拉伸极限和 51% 的伸长率。Gwalani 等^[43]使用最新的高熵合金热力学数据库,采用基于 CALPHAD 的热力学的迭代方法,针对较大温度范围内形成稳定的 L_{12} 相进行优化。优化的起点是 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金系统,根据使用 PANDAT 生成的相图发现当 Al 元素含量 $\sim 2.5\%$ (原子分数)时,存在 L_{12} 相的温度范围可延伸到 600 °C,所以确定 Al 的含量为 2.5%(原子分

数)。经过类似的迭代操作,Gwalani 等最终确定高熵合金为 $\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{CrFeNi}_{1.7}$,该合金实现了良好的强塑性匹配,也说明相图助力高熵合金成分设计的可能性。

第一性原理在原则上不依赖任何经验参数,只需要知道构成微观体系各元素的原子种类,通过求解定态薛定谔方程,即可预测材料体系的总能量和稳定性等。因此,可以从理论计算的角度系统地研究高熵合金的结构和性能^[44]。

Han 等^[45]利用原子探针层析技术和第一性原理研究了掺杂 Ti 的 CoFeCrNi 基高熵合金 L_{12} 相纳米粒子中成分随时效时间的演变规律。在析出早期,Co 在 L_{12} 相纳米粒子中饱和且保持稳定,形成 $(\text{CoNi})_3\text{Ti}$ 相。在 L_{12} 相纳米粒子的时效处理过程中, L_{12} 相纳米粒子中引入了 Fe 和 Cr 原子。第一性原理计算结果也表明,Co、Fe 和 Cr 在 L_{12} 纳米粒子中的不同演化行为由它们在 L_{12} 相中的特定化学势和键合状态差异造成,如图 5 所示。时效处理 1 h 后的样品在实验样品中呈现最高的硬度。Huang^[46]通过第一性原理计算了 $\text{FeCoNiAl}_{1-x}\text{Ti}_x$ 高熵合金的化学有序性和弹性性质,结果表明,富含 Al 的成分更可能形成 B2 型结构,而富含 Ti 的成分更倾向于形成 L_{12} 型结构。有序的 L_{12} 相的形成解释了 Ti 添加而产生的强化效应。

近年来,机器学习作为人工智能领域的分支被逐渐应用于材料成分设计中,机器学习可以学习已

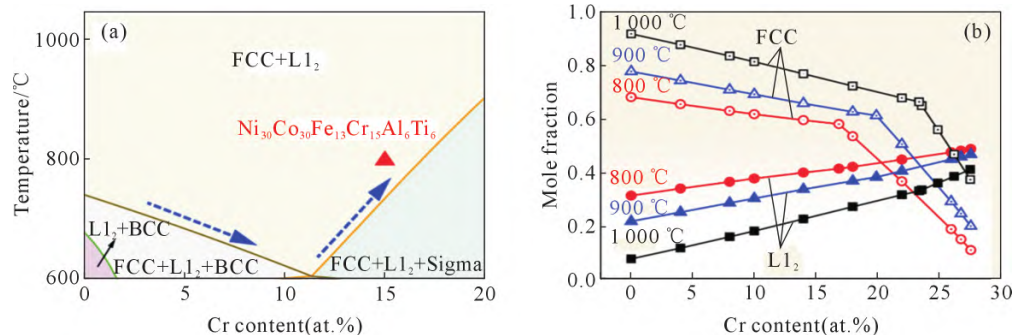


图 4 Yang 等借助相图确定 Cr 含量:(a) $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Al}_6\text{Ti}_6\text{Fe}_{28-x}\text{Cr}_x$ 合金体系的平衡相图,(b) 不同温度下,相含量随 Cr 含量的变化^[42]
Fig.4 Yang et al. used the phase diagrams to determine Cr content: (a) equilibrium phase diagram of the $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Al}_6\text{Ti}_6\text{Fe}_{28-x}\text{Cr}_x$ alloy system, (b) phase content changes with Cr content at different temperatures^[42]

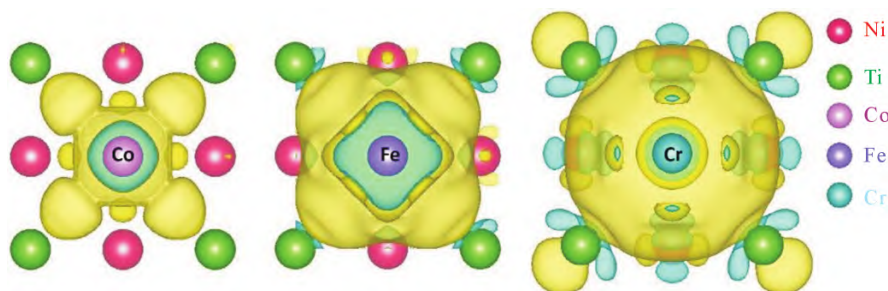


图 5 $\text{Ni}_{23}\text{XTi}_8$ (X=Co,Fe,Cr)和 $\text{Ni}_{24}\text{Ti}_8$ 在(010)面上的电子密度差^[45]
Fig.5 Electron density difference between $\text{Ni}_{23}\text{XTi}_8$ (X=Co,Fe,Cr) and $\text{Ni}_{24}\text{Ti}_8$ on plane (010)^[45]

有的数据,然后将学习所得到的模型或规律应用于未知数据集,并对目标性能进行探索,而后根据预测的目标性能反推满足性能的成分^[47-48]。相较于传统成分设计方法对合金性能的调控,机器学习可以实现成分-目标性能间的直接预测,成分设计方法更加高效^[49]。Zheng 等^[50]利用人工神经网络模型设计了 L1₂ 相强化高熵合金,合金设计策略如图 6 所示。在数据库建立时采用 Ni 基高温合金数据,并用高熵合金数据进行验证。在设计过程中,作者以析出相体积分数和屈服强度为目标性能,设计了 452 种析出相体积分数大于 50%且屈服强度大于 1 GPa 的 AlTiCoCrFeNi 高熵合金。通过分析不同元素间的相互作用,作者最终确定合金的成分为 Ni₃₂Co₂₈Fe₂₈Cr₃Al₃Ti₆(wt.%),在机器学习模型里,该合金 L1₂ 相的体积分数为 53%,屈服强度 1 067 MPa,试验验证后发现 L1₂ 相体积分数为 50%,合金屈服强度为 1 030 MPa,预测值与实验值基本一致。类似地,对于同样为 L1₂ 析出相强化的高温合金,Ruan 等^[51]利用机器学习建立了 Co 基高温合金 L1₂ 相的溶解温度和体积分数与 Ta、V 元素的关系模型,并综合考虑后续均匀化温度和力学性能设计了低密度、高强度的 Co 基高温合金。

相图计算、第一性原理、机器学习等技术为析出强化高熵合金的成分设计提供了极大助力。这些工具的合理应用一方面可以降低实验成本并显著提高实验效率,另一方面为新合金的设计提供指导,同时为实验现象的追根溯源提供依据。

2 热机械处理工艺对高熵合金析出相的调控

合适的热机械处理工艺是成分设计发挥作用的必要条件。更重要的是,热机械处理工艺会影响相析出动力学,从而进一步改变析出相的形貌、大小及分布,并最终作用于析出强化高熵合金的力学性能。其中,时效温度、时效时间和时效前的塑性应

变等对 L1₂ 相析出具有重要影响,因此本节主要分析热机械处理工艺对合金中 L1₂ 纳米析出相存在形式的影响规律^[52-53]。

2.1 时效温度的影响

由热力学平衡相图可知,在不同的温度区间进行时效,析出相的类型、尺寸和体积分数都会受到影响。因此,研究时效温度对析出相的影响规律、获得析出相的温度调控机制十分必要^[54]。

He 等^[55]在不同的温度(700~900 °C)下时效处理 (FeCoNiCr)₉₄Ti₂Al₄ 高熵合金,发现该高熵合金时效处理的最佳温度在 700~800 °C 之间,在该温度范围下,纳米级的共格 L1₂-Ni₃(Ti,Al)析出相会优先析出。而在更高的温度下,(Ni,Co)₂Al 相的析出会加强。Yang 等^[56]研究了 Ni-30Co-13Fe-15Cr-6Al-6Ti-0.1B 高熵合金在 800~1 000 °C 时时效行为。在较低的时效温度处理时,晶界处的 Ti 和 Al 元素富集使 L1₂ 相不稳定从而产生脆性的 Heusler 相。为了减少有害相的析出,Yang 等提出了新的时效工艺。首先在较高温度(0.7~0.8T_m)下进行时效处理,避免晶界处 L1₂ 相的不连续析出。然后在较低温度下进行时效处理以促进 L1₂ 相的连续析出,如图 7 所示。通过实验证明了双重时效处理工艺消除了晶界处的 Heusler 相,提高了材料的高温塑性。

时效温度还会影响 L1₂ 相等析出相的体积分数。Pandey 等^[57]研究了 Co_{37.6}Ni_{35.4}Al_{9.9}Mo_{4.9}Cr_{5.9}Ta_{2.8}Ti_{3.5} 合金在不同温度下时效处理时 L1₂ 相的体积分数,发现提高热处理温度会降低 L1₂ 相的体积分数。随着热处理温度的升高,L1₂ 相的体积分数从 900 °C 的 76%下降到 1 000 °C 的 67%,这与溶解度随温度升高而降低有关。而且随着 L1₂ 相体积分数降低,硬度值也会有所下降。

以上研究表明,时效温度直接关系着析出相的类型和体积分数。合适的热处理温度是精心设计的高熵合金成分发挥性能的必要条件,研究者也可以通过控制合金时效温度进一步提高高熵合金的性能。

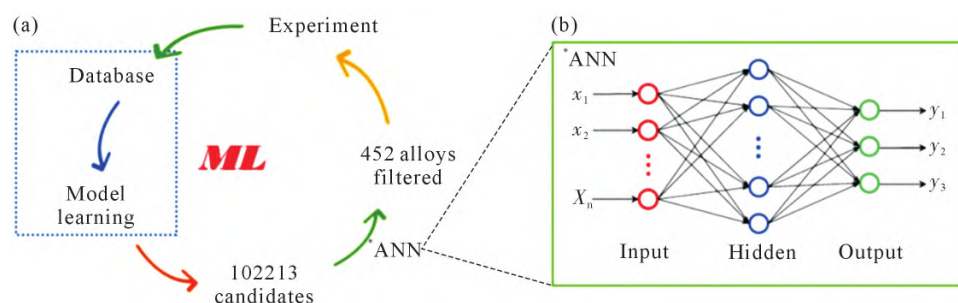


图 6 基于人工神经网络模型的当前合金设计策略示意图:(a) 一般步骤,(b) 网络结构^[50]

Fig.6 Diagram of the current alloy design strategy based on artificial neural network model: (a) general procedure, (b) network structure^[50]

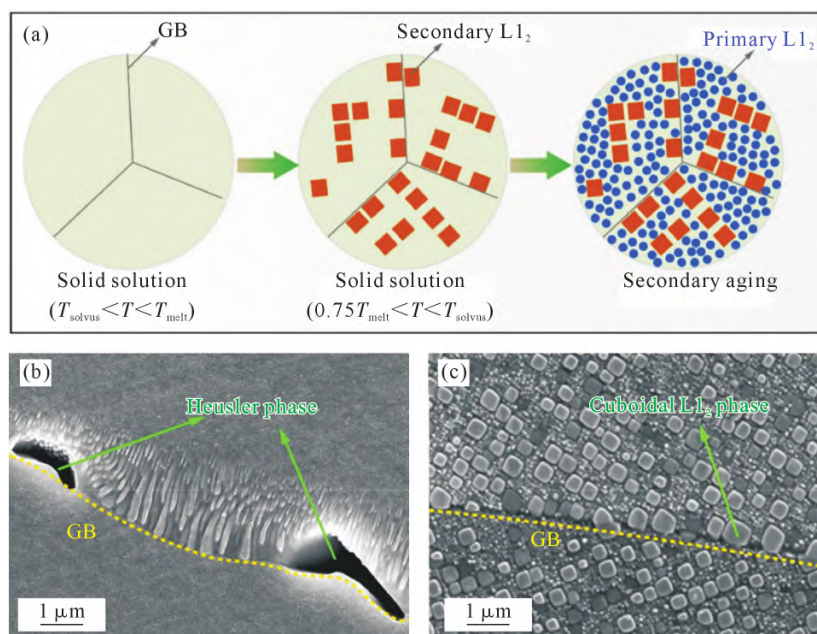


图7 双重时效处理工艺:(a) 工艺设计示意图,(b) 在 800 °C 下时效 24 h 后高熵合金的晶界结构,(c) 双重时效处理后高熵合金的晶界结构^[56]

Fig.7 Duplex-aging treatment process: (a) process design diagram, (b) grain boundary structure of high-entropy alloy after aging at 800 °C for 24 h, (c) grain boundary structure of high-entropy alloy after duplex-aging treatment^[56]

2.2 时效时间的影响及析出相的粗化

时效时间的延长会使第二相的形态和大小发生变化。研究不同时效时间对析出相形貌的影响及析出相粗化动力学,有利于进一步调控析出相,为提高合金的力学性能提供理论指导^[58]。

Yang 等^[59]研究了 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金在长时间时效过程中 L_{12} 相的演变,如图 8 所示。当时效保温时间较短时,析出的 L_{12} 相为颗粒状。随着保温时间延长,细小颗粒状的 L_{12} 相(直径 ~7 nm)转变为较大尺寸的长条状(长 ~48 nm,宽 ~7 nm),并且在晶

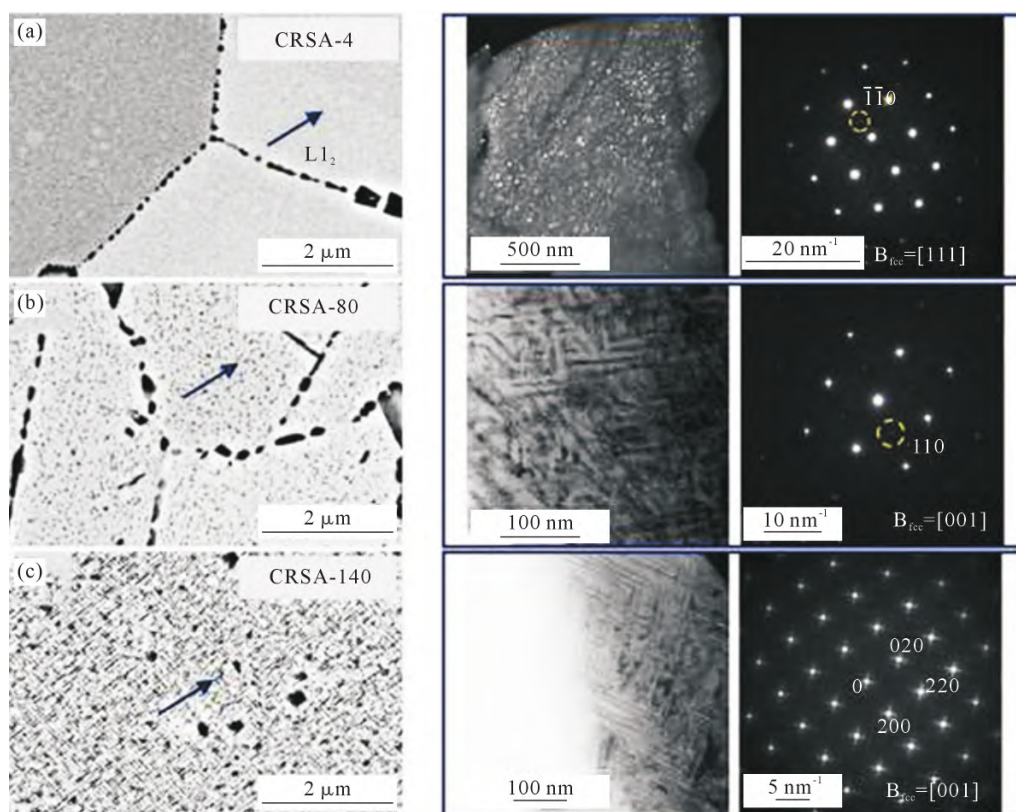


图8 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金在不同时效时间下的 SEM 像和 TEM 像:(a) 时效 4 h,(b) 时效 80 h,(c) 时效 140 h^[59]

Fig.8 SEM and TEM images of the $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy at different aging times: (a) aging treatment for 4 hours, (b) aging treatment for 80 hours, (c) aging treatment for 140 hours^[59]

粒内部开始析出 B2/BCC 相。

时效时间的延长也会引起析出相粒子的粗化。Ming 等^[60]研究了 $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$ 高熵合金的时效过程。随着时效时间的增加,析出相的平均直径从 1 h 时效处理时的 6 nm 增加到 100 h 时效处理的 50 nm。时效处理后的高熵合金的强度有较大提高,而塑性随着时效时间的增加而降低。Zhao 等^[61]研究了 L_{12} 相在 CoCrNi 基中熵合金的粗化行为和热稳定性,发现由于以 Co 为代表的主要元素的扩散系数较小, L_{12} 相的热稳定性较高。Zhao 等^[62]进一步研究了 $(NiCoFeCr)_{94}Ti_2Al_4$ 高熵合金析出相的热稳定性和粗化行为,同样也发现,相比于传统 Ni 基高温合金,由于高熵合金中的缓慢粗化效应,高熵合金中的 L_{12} 相热稳定性更好,如图 9 所示。Yang 等^[56]通过定量测定 Ni-30Co-13Fe-15Cr-6Al-6Ti-0.1B 合金中 L_{12} 相的粗化动力学,发现其粗化活化能明显高于传统 Ni 基或 Co 基高温合金。Xiao 等^[63]在 $Ni_{59.9-x}Co_xFe_{13}Cr_{15}Al_6Ti_6B_{0.1}$ 高熵合金中也得出了相似的结论,报告认为 Co 使所有主要元素特别是 Al 的扩散系数显著降低,最终使 L_{12} 相的热稳定性得到提高。 L_{12} 相的良好热稳定性意味着目前的 FCC 相高熵合金可能在高温下具有结构应用的潜力。

以上研究说明,时效时间会影响高熵合金中 L_{12} 相粒子的形态和大小,进而导致合金的机械性能发生变化。对于析出强化高熵合金粗化动力学的研究表明,缓慢粗化效应导致高熵合金具有很好的热稳定性,这为高熵合金在较高温度下的应用研究提供了思路。

2.3 塑性变形的影响

除了热处理工艺,对高熵合金施加力使其发生塑性变形也会影响析出相的成分、大小和形貌。调整塑性变形的大小也是研究者调控 L_{12} 相析出行为的方式之一。^[64-65]

塑性变形会影响析出相的种类和成分。Gwalani 等^[66]对再结晶状态下的 $Al_{0.3}CoCrFeNi$ 高熵合金进行 620 °C 时效处理时,晶粒内部产生了条状且与基体共格的 L_{12} 相,在晶界处产生了 B2 相。而在合金冷轧状态下直接进行 620 °C 保温后,合金中析出了 B2 相和 σ 相。这主要是由于 L_{12} 相与 FCC 基体同为 FCC 结构,界面能远低于其他相与 FCC 的界面能,更易形核; $B2$ 和 σ 相的高形核势垒使基体的均相形核困难,因此更容易在晶界或冷轧后出现。Wang 等^[67]研究了轧制变形对析出相的影响,发现变形引起的高密度缺陷促进了 Cr 元素的偏析及富 Cr 的 BCC 层片结构析出,导致成分重新分布;促进了 FCC/ L_{12} 调幅分解共格纳米结构的形成。

塑性变形也会显著影响析出相的大小和形貌。Zheng 等^[50]设计了一种新型的 $Ni_{32}Co_{28}Fe_{28}Cr_3Al_3Ti_6$ 高熵合金,该合金实现了较好的强塑性匹配。与不进行预变形样品相比,当时效前的预变形为 10% 时,纳米析出相的尺寸从 30 nm 减少到 19 nm,但析出相的体积分数和晶体结构没有发生改变,并表现出更好的屈服强度(1.31 GPa)、抗拉强度(1.65 GPa)和伸长率(15%)。He 等^[11]对 $Al_4Ti_2(CoCrFeNi)_{94}$ 合金冷轧 70% 后直接在 750 °C 下时效,相比于在无应变下时效, L_{12} 析出相更加均匀细小,合金的强度得到大

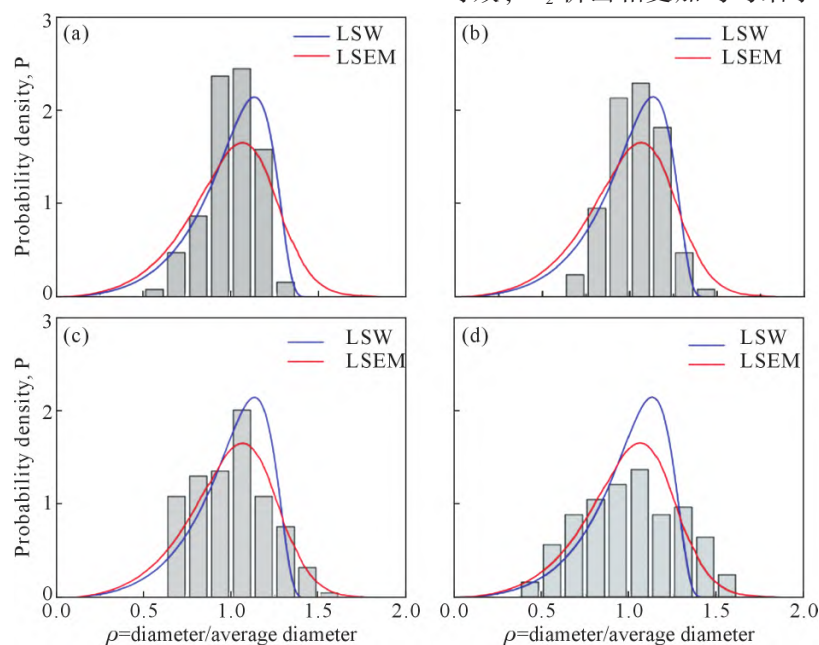


图 9 $(NiCoFeCr)_{94}Ti_2Al_4$ 高熵合金在 800 °C 时效不同时间时 L_{12} 相粒子的尺寸分布:(a) 0.5 h, (b) 17 h, (c) 102 h, (d) 503 h^[62]
Fig.9 Size distribution of L_{12} phase particles in $(NiCoFeCr)_{94}Ti_2Al_4$ high-entropy alloy aged at 800 °C for different time: (a) 0.5 h, (b) 17 h, (c) 102 h, (d) 503 h^[62]

幅提高。

塑性变形的大小会导致析出相的析出方式发生改变。Fang 等^[68]系统研究了预变形对 L_{12} 相在 $(\text{FeCoCrNi})_{94}\text{Al}_3\text{Ti}_3$ 高熵合金中析出行为的影响,如图 10 所示,析出行为包括连续析出和非连续析出。在应变较低时,塑性变形会增加位错密度,而对晶粒结构影响不大,从而促进了连续析出,抑制了非连续析出。当应变较大时,塑性变形导致了高密度变形区和亚晶的形成,析出行为以非连续析出主导。

利用特殊的变形工艺使材料发生较大的塑性变形,也会对高熵合金中析出相产生影响,从而改变析出强化高熵合金的力学性能^[69-70]。

Fan 等^[71]对 $\text{Ni}_{32.8}\text{Fe}_{21.9}\text{Co}_{21.9}\text{Cr}_{10.9}\text{Al}_{7.5}\text{Ti}_{5.0}$ 高熵合金室温冷变形 90% 直接在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下时效,在这种剧烈的冷变形和较低的时效温度下,合金形成了纳米共格层片结构特征,同时细化了合金晶粒,通过细晶强化和析出相强化,合金屈服强度达到了 2 GPa 以上,且保持了较好的塑性。Lee 等^[72]研究了利用高压扭转工艺提高 $(\text{CoCrFeNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ 高熵合金强度的可能性。在高压扭转过程中该高熵合金的晶粒会被细化,伴随着纳米晶粒结构的形成,高压扭转会诱导第二相 $\text{Ni}_3(\text{Ti,Al})$ 相颗粒逐渐溶解,残余颗粒的结构从有序的 L_{12} 相变成了无序的 FCC 相。但由于细晶强化占据主导作用,合金的强度得到了提高。Gwalani 等^[43]对 $\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{CrFeNi}_{1.7}$ 合金施加了大的冷变形

时效,除了产生细小的再结晶外,还引入了非连续析出的纳米棒状析出相。相比于再结晶条件下的连续析出,冷变形改变了析出相的析出方式,这种棒状析出的纳米相显著提高了合金强度。此外, Li 等^[73]将 $\text{Co}_2\text{CrNi}_{1.5}\text{Al}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}$ 冷轧后在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下时效,合金形成变形区、微米再结晶和纳米再结晶 3 个区域,并且在 3 个区域均发现了 L_{12} 析出相, He 等^[31]在 $\text{Ni}_2\text{CoCrFeTi}_{0.24}\text{Al}_{0.2}$ 合金中也发现了此类包含 L_{12} 析出相的非均质结构。

塑性变形对析出强化高熵合金析出行为及力学性能的影响是多方面的,有时甚至直接改变高熵合金的析出方式。由于研究者施加变形的方式和大小不同,变形对高熵合金析出行为的影响表现得极为复杂,探究这些现象背后的内在规律也是研究高熵的合金析出行为的重要方向。

3 结语和展望

L_{12} 相析出强化是 FCC 结构高熵合金主要的强化手段之一。在 CoCrFeNi 基高熵合金中引入有序的 L_{12} 相可以阻碍位错运动从而提高合金强度,并且由于析出相与基体的错配度很小,因此在提高高熵合金强度的同时还能保持较好的塑性。而调控 L_{12} 纳米析出相是进一步增强析出强化高熵合金力学性能的有效途径。

本文总结了调整合金成分和热机械处理工艺参

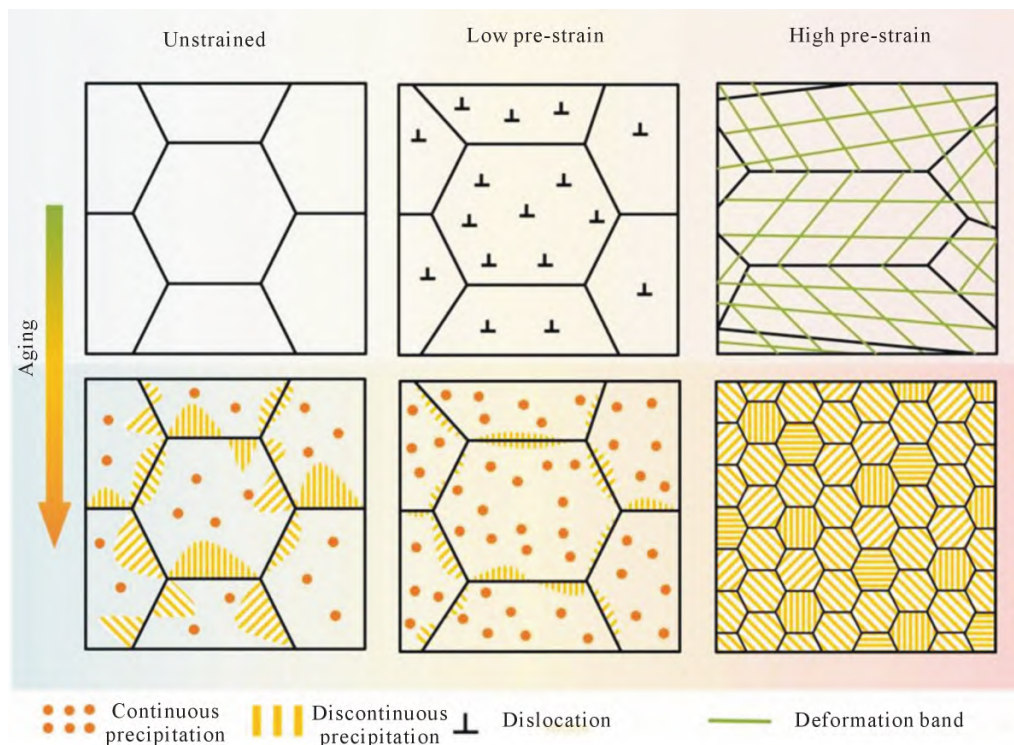


图 10 $(\text{FeCoCrNi})_{94}\text{Al}_3\text{Ti}_3$ 高熵合金中在不同预应变下 L_{12} 相的析出机理示意图^[68]

Fig.10 Schematic diagram of the precipitation mechanism of the L_{12} phase in the $(\text{FeCoCrNi})_{94}\text{Al}_3\text{Ti}_3$ high entropy alloy under different prestrain^[68]

数调控析出相的方法。其中,利用经验法改变元素的含量和比例可以调控高熵合金的析出相组成和体积分数,是研究者调控析出强化高熵合金成分的重要手段。另外,第一性原理、相图辅助设计、机器学习等方法的出现为更优异高熵合金的高效设计提供了极大助力。热机械处理工艺进一步调控析出相的大小、形貌和分布。预变形的引入极大地改变了相析出机制,不仅可以细化析出相,还可以改变析出相形貌,从而改善合金力学性能。

考虑到加工性能对合金拉伸塑性的要求,且添加 Al、Ti 元素来提高 L₁2 析出相的体积分数的作用有限,因此通过提高 L₁2 相的体积分数来进一步提高合金力学性能的办法难以满足更高的性能需求。因此,通过添加 Nb、Ta 等元素改善 L₁2 相的本征属性,如反相畴界能、错配度可以进一步提高析出相的强化能力。此外,现有的研究多着眼于 L₁2 纳米析出相的调控,但是对于析出强化高熵合金而言,其优异的塑性也与基体良好的变形能力相关,基体成分如何影响变形机制及基体-析出相的协同变形作用也需要进一步研究。

参考文献:

- [1] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. *Nature Reviews Materials*, 2019, 4(8): 515-34.
- [2] MA Y J, MA Y, WANG Q S, et al. High-entropy energy materials: challenges and new opportunities[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 2883-905.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
- [6] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [7] XIONG W, GUO A X Y, ZHAN S, et al. Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 142: 196-215.
- [8] LI W, XIE D, LI D, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 118: 100777.
- [9] SHI P, LI R, LI Y, et al. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys[J]. *Science*, 2021, 373(6557): 912-918.
- [10] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, THURSTON K V, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 10602.
- [11] HE J Y, WANG H, HUANG H L, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 187-196.
- [12] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [13] DENG Y, TASAN C C, PRADEEP K G, et al. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2015, 94: 124-133.
- [14] YOSHIDA S, BHATTACHARJEE T, BAI Y, et al. Friction stress and Hall-Petch relationship in CoCrNi equi-atomic medium entropy alloy processed by severe plastic deformation and subsequent annealing[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 134: 33-36.
- [15] WU S W, WANG G, WANG Q, et al. Enhancement of strength-ductility trade-off in a high-entropy alloy through a heterogeneous structure[J]. *Acta Materialia*, 2019, 165: 444-458.
- [16] BAE J W, SEOL J B, MOON J, et al. Exceptional phase-transformation strengthening of ferrous medium entropy alloys at cryogenic temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2018, 161: 388-399.
- [17] 李洪超,王军,袁睿豪,等. AlCoCrFeNi 系高熵合金的强化方法研究[J]. *材料导报*, 2021, 35(17): 17010-17018.
LI H C, WANG J, YUAN R H, et al. Study on strengthening methods of AlCoCrFeNi high-Entropy alloys [J]. *Materials Reports*, 2021, 35(17): 17010-17018.
- [18] 吕昭平,雷智锋,黄海龙,等. 高熵合金的变形行为及强韧化[J]. *金属学报*, 2018, 54(11): 1553-1566.
LU Z P, LEI Z F, HUANG H L, et al. Deformation behavior and toughening of high-Entropy alloys [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(11): 1553-1566.
- [19] 李洪超,王军,赵萌萌,等. 非等原子比 AlCoCrFeNi 高熵合金组织及力学性能研究[J]. *铸造技术*, 2022, 43(1): 1-5.
LI H C, WANG J, ZHAO M M, et al. Research on microstructure and mechanical properties of non-equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloys[J]. *Foundry Technology*, 2022, 43(1): 1-5.
- [20] LI Z Z, ZHAO S T, RITCHIE R O, et al. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 102: 296-345.
- [21] ZHAO Y L, YANG T, TONG Y, et al. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2017, 138: 72-82.
- [22] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227-230.
- [23] LIU L Y, ZHANG Y, HAN J H, et al. Nanoprecipitate-strengthened High-entropy alloys[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(23): 202100870.
- [24] DU X H, LI W P, CHANG H T, et al. Dual heterogeneous structures lead to ultrahigh strength and uniform ductility in a Co-Cr-Ni medium-entropy alloy [J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2390.
- [25] ZHANG Z, SHENG H, WANG Z, et al. Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate exceptional strength-ductility

- ty-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 14390.
- [26] DING Q, ZHANG Y, CHEN X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys [J]. Nature, 2019, 574: 223-227.
- [27] DONG Y, YUAN J, ZHONG Z, et al. Accelerated design eutectic-high-entropy-alloys using simple empirical rules [J]. Materials Letters, 2022, 309: 131340.
- [28] GAO X Z, LU Y P, ZHANG B, et al. Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi₂₁ eutectic high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2017, 141: 59-66.
- [29] YANG T, ZHAO Y L, LIU W H, et al. Ductilizing brittle high-entropy alloys via tailoring valence electron concentrations of precipitates by controlled elemental partitioning [J]. Materials Research Letters, 2018, 6(10): 600-606.
- [30] HE F, CHEN D, HAN B, et al. Design of D0₂₂ superlattice with superior strengthening effect in high entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2019, 167: 275-286.
- [31] HE F, YANG Z S, LIU S F, et al. Strain partitioning enables excellent tensile ductility in precipitated heterogeneous high-entropy alloys with gigapascal yield strength [J]. International Journal of Plasticity, 2021, 144: 103022.
- [32] CHEN D, HE F, HAN B, et al. Synergistic effect of Ti and Al on L1₂-phase design in CoCrFeNi-based high entropy alloys [J]. Intermetallics, 2019, 110: 106476.
- [33] ZHAO Y L, YANG T, ZHU J H, et al. Development of high-strength Co-free high-entropy alloys hardened by nanosized precipitates [J]. Scripta Materialia, 2018, 148: 51-55.
- [34] ZHAO Y L, YANG T, LI Y R, et al. Superior high-temperature properties and deformation-induced planar faults in a novel L1₂-strengthened high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2020, 188: 517-527.
- [35] GWALANI B, GORSSE S, SONI V, et al. Role of copper on L1₂ precipitation strengthened fcc based high entropy alloy [J]. Materialia, 2019, 6: 100282.
- [36] ZHENG F K, ZHANG G N, CHEN X J, et al. A new strategy of tailoring strength and ductility of CoCrFeNi based high-entropy alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 774: 138940.
- [37] LIANG Y J, WANG L, WEN Y, et al. High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 4063.
- [38] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys [J]. Science, 2018, 362(6417): 933-937.
- [39] WANG Q S, VELASCO L, BREITUNG B, et al. High-entropy energy materials in the age of big data: A critical guide to next-generation synthesis and applications [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(47): 2102355.
- [40] RICKMAN J M, CHAN H M, HARMER M P, et al. Materials informatics for the screening of multi-principal elements and high-entropy alloys [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2618.
- [41] FENG R, ZHANG C, GAO M C, et al. High-throughput design of high-performance lightweight high-entropy alloys [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4329.
- [42] YANG T, ZHAO Y L, LUAN J H, et al. Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy [J]. Scripta Materialia, 2019, 164: 30-35.
- [43] GWALANI B, DASARI S, SHARMA A, et al. High density of strong yet deformable intermetallic nanorods leads to an excellent room temperature strength-ductility combination in a high entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2021, 219: 117234.
- [44] WALLE A, CEDER G. Automating first-principles phase diagram calculations [J]. Journal of Phase Equilibria, 2002, 23(4): 348-359.
- [45] HAN B, WEI J, TONG Y, et al. Composition evolution of gamma prime nanoparticles in the Ti-doped CoFeCrNi high entropy alloy [J]. Scripta Materialia, 2018, 148: 42-46.
- [46] HUANG S. The chemical ordering and elasticity in FeCoNiAl_{1-x}Ti_x high-entropy alloys [J]. Scripta Materialia, 2019, 168: 5-9.
- [47] RACCUGLIA P, ELBERT K C, ADLER P D, et al. Machine-learning-assisted materials discovery using failed experiments [J]. Nature, 2016, 533(7601): 73-76.
- [48] LOOKMAN T, BALACHANDRAN P V, XUE D Z, et al. Active learning in materials science with emphasis on adaptive sampling using uncertainties for targeted design [J]. npj Computational Materials, 2019, 5: 21.
- [49] HART G L W, MUELLER T, TOHER C, et al. Machine learning for alloys [J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6(8): 730-755.
- [50] ZHENG T, HU X B, HE F, et al. Tailoring nanoprecipitates for ultra-strong high-entropy alloys via machine learning and prestrain aging [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 69: 156-167.
- [51] RUAN J, XU W, YANG T, et al. Accelerated design of novel W-free high-strength Co-base superalloys with extremely wide γ/γ' region by machine learning and CALPHAD methods [J]. Acta Materialia, 2020, 186: 425-433.
- [52] MARLAUD T, DESCHAMPS A, BLEY F, et al. Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. Acta Materialia, 2010, 58(1): 248-260.
- [53] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCr-FeMnNi high-entropy alloy [J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5743-5755.
- [54] GONG M, QU H, XU C, et al. Effect of heat treatment temperature on microstructure and properties of FeCoNiCuTi high-entropy alloy [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2022, 75(8): 1951-1956.
- [55] HE J Y, WANG H, WU Y, et al. Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2016, 79: 41-52.
- [56] YANG T, ZHAO Y L, FAN L, et al. Control of nanoscale precipitation and elimination of intermediate-temperature embrittlement in multicomponent high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2020, 189: 47-59.
- [57] 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.

- [58] KIM Y M, LEE S W, KIM K J, et al. Effects of aging time on the microstructural evolution and strengthening behavior of a VCoNi-Mo medium-entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2022, 857: 144112.
- [59] YANG H X, LI J S, PAN X Y, et al. Nanophase precipitation and strengthening in a dual-phase Al_{0.5}CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 72: 1-7.
- [60] MING K S, BI X F, WANG J. Realizing strength-ductility combination of coarse-grained Al_{0.2}Co_{0.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3} alloy via nano-sized, coherent precipitates[J]. *International Journal of Plasticity*, 2018, 100: 177-191.
- [61] ZHAO Y, YANG T, HAN B, et al. Exceptional nanostructure stability and its origins in the CoCrNi-based precipitation-strengthened medium-entropy alloy[J]. *Materials Research Letters*, 2019, 7 (4): 152-158.
- [62] ZHAO Y Y, CHEN H W, LU Z P, et al. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened (NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄ high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2018, 147: 184-194.
- [63] XIAO B, LUAN J, ZHAO S, et al. Achieving thermally stable nanoparticles in chemically complex alloys via controllable sluggish lattice diffusion [J]. *Nature Communications*, 2022, 13 (1): 4870.
- [64] WANG B F, YAO X R, WANG C, et al. Mechanical properties and microstructure of a NiCrFeCoMn high-entropy alloy deformed at high strain rates[J]. *Entropy*, 2018, 20(11): 892.
- [65] ZHENG C W, WANG Y, JIN J S, et al. Recrystallization and grain growth behavior of variously deformed CoCrFeMnNi high-entropy alloys: microstructure characterization and modeling[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20: 2277-2292.
- [66] GWALANI B, GORSSE S, CHOUDHURI D, et al. Modifying transformation pathways in high entropy alloys or complex concentrated alloys via thermo-mechanical processing[J]. *Acta Materialia*, 2018, 153: 169-185.
- [67] WANG L J, WANG L, ZHOU S C, et al. Precipitation and micro-mechanical behavior of the coherent ordered nanoprecipitation strengthened Al-Cr-Fe-Ni-V high entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2021, 216: 117121.
- [68] FANG J Y C, LIU W H, LUAN J H, et al. Dual effects of pre-strain on continuous and discontinuous precipitation of L1₂-strengthened high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 925: 166730.
- [69] SHAHMIR H, ASGHARI-RAD P, MEHRANPOUR M S, et al. Evidence of FCC to HCP and BCC-martensitic transformations in a CoCrFeNiMn high-entropy alloy by severe plastic deformation[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 807: 140875.
- [70] TANG Q H, HUANG Y, HUANG Y Y, et al. Hardening of an Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing[J]. *Materials Letters*, 2015, 151: 126-129.
- [71] FAN L, YANG T, ZHAO Y, et al. Ultrahigh strength and ductility in newly developed materials with coherent nanolamellar architectures[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 6240.
- [72] LEE D H, PARK J M, YANG G H, et al. Nano-graining a particle-strengthened high-entropy alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 163: 24-28.
- [73] LI W P, CHOU T H, YANG T, et al. Design of ultrastrong but ductile medium-entropy alloy with controlled precipitations and heterogeneous grain structures[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 23: 101037.