

• 金属增材制造材料与控制 Materials and Control for Metal Additive Manufacturing •
DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2024.4118

特邀专栏

激光增材制造相变诱导型高熵合金的研究进展

田春茂¹, 曹裕栋³, 欧阳迪^{1,2}, 周文琰¹, 蔡超¹, 史玉升¹

(1. 华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 香港理工大学工业及系统工程系, 香港 999077; 3. 北京遥感设备研究所, 北京 100584)

摘要: 高熵合金是以 4 种及以上元素为主元的合金, 热力学上存在高熵效应, 动力学上呈现迟滞扩散效应, 晶体学上表现为晶格畸变效应, 使用时展现出鸡尾酒效应, 具有良好的力学性能和耐腐蚀性。相变诱导塑性高熵合金通过在变形过程中发生马氏体相变, 延迟了裂纹的产生, 同时提高了金属的加工硬化率, 解决了塑性-强度难题, 具有极大的研究潜力和应用前景。铸造高熵合金存在偏析严重、晶粒粗大等缺陷, 成形样品力学性能差。增材制造具有局部熔池快速凝固的特点, 成形的高熵合金成分均匀、晶粒细小, 力学性能远高于铸件。本文阐述了增材制造成形相变诱导塑性高熵合金的显微组织、力学性能、组织演变、耐蚀性等方面的研究进展, 并展望了未来的研究方向。

关键词: 增材制造; 高熵合金; 应力诱导相变; 力学性能

中图分类号: TG27

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)08-0711-15

Review on Laser Additive Manufacturing of Transformation-induced High-entropy Alloys

TIAN Chunmao¹, CAO Yudong³, OUYANG Di^{1,2}, ZHOU Wenyan¹, CAI Chao¹, SHI Yusheng¹

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Department of Industrial and Systems Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China; 3. Beijing Institute of Remote Sensing Equipment, Beijing 100584, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) consist of four or more principal elements and exhibit a high-entropy effect thermodynamically, sluggish diffusion effect kinetically, a lattice distortion effect crystallographically, and a cocktail effect in usage, which results in excellent mechanical properties and corrosion resistance. Transformation-induced plasticity (TRIP) HEAs undergo a martensitic transformation during deformation, which delays crack initiation and increases the work-hardening rate of the metal, addressing the plasticity-strength dilemma. This makes them highly promising for research and application. Cast HEAs often suffer from severe segregation and coarse grain defects, leading to poor mechanical properties in the formed samples. Additive manufacturing, characterized by rapid solidification in the local molten pool, produces HEAs with uniform compositions and fine grains, resulting in mechanical properties that are far superior to those of cast parts. This paper discusses the research progress on the microstructure, mechanical properties, microstructural evolution, and corrosion resistance of TRIP HEAs formed by additive manufacturing and anticipates future research directions.

Key words: additive manufacturing; high-entropy alloy; transformation-induced plasticity; mechanical properties

高熵合金又名多主元合金, 最初指具有 5 种及以上组成元素, 且每个组元原子分数在 5%~35%之间的合金^[1]。吉布斯自由能的大小决定了合金中可能存在相的稳定程度, 自由能的值取决于各元素间的混合焓和混合熵。传统合金以 1 种或 2 种元素为

主元, 合金中可能存在的物相种类主要受混合焓控制; 高熵合金无明显主元元素且元素种类多, 具有高混乱度, 因而高熵合金的物相组成受到混合熵的影响^[2-3]。高熵合金这种独特的设计理念, 使得其具有高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应和鸡尾酒效

收稿日期: 2024-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(52375335)

作者简介: 田春茂, 1999 年生, 博士生. 研究方向为高熵合金及异种材料连接. Email: d202380476@hust.edu.cn.

通讯作者: 蔡超, 1989 年生, 博士, 副教授. 研究方向为增材制造及热静压等. Email: chaocai@hust.edu.cn.

引用格式: 田春茂, 曹裕栋, 欧阳迪, 周文琰, 蔡超, 史玉升. 激光增材制造相变诱导型高熵合金的研究进展[J]. 铸造技术, 2024, 45(8): 711-725.

TIAN C M, CAO Y D, OUYANG D, CAI C, SHI Y S. Review on laser additive manufacturing of transformation-induced high-entropy alloys[J]. Foundry Technology, 2024, 45(8): 711-725.

应。通过选择合适的主元元素和含量,可以制备出具有优异的高温、低温力学性能,耐腐蚀性、超顺磁性、超导性和耐辐照性的高熵合金^[4-5]。因此,高熵合金是下一代金属材料,可取代高温合金、硬质合金、轻质金属材料、软磁材料,有望应用于高温涡轮叶片、高温模具、车床刀具硬质涂层、第IV代核反应堆偏滤器等关键领域的核心部件^[6-8]。

2004年,Yeh等^[1]首次提出了高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)的概念,Cantor等^[9]正式公布发现等原子比CoCrFeMnNi单相多主元合金。高熵合金一经问世就吸引了广大材料科研工作者的兴趣,其成分由最初的3d过渡金属逐渐发展出7个合金系列^[10]。但是第I代高熵合金在设计时往往是等原子比或近等原子比,晶体结构为单相固溶体,合金的强化方式仅有固溶强化和细晶强化,提升合金力学性能的手段有限^[11-13]。因此,Li等^[14]提出应以制备高性能的高熵合金为目标,有目的地调整高熵合金中主元元素的相对含量。根据这一合金制备理念,Li等制备出具有两相的相变诱导塑性(transformation induced plasticity, TRIP)高熵合金,利用合金在变形过程中发生相变,同时提高了合金的强度和塑性,进一步丰富了高熵合金的内涵。第II代高熵合金一般指含4种或以上金属元素,合金的原子比可不相等,相结构为双相或多相的复杂固溶体合金。第II代高熵合金设计以提升性能为目标,可以在合金中引入多种强化方式,极大提升了合金的力学性能^[15-17]。第III代高熵合金将主元由金属扩展到化合物,一般是通过5种化合物制备单相化合物,近几年对高熵

薄膜或高熵陶瓷的研究拉开了第III代高熵合金的序幕^[18-20]。但第III代高熵合金处于概念验证阶段,目前仍然以研究第二代高熵合金为主,图1介绍了高熵合金的发展过程^[12-13, 15, 17-23]。

相变诱导塑性高熵合金是第II代高熵合金的典型代表。TRIP高熵合金通过调整主元元素的相对含量降低合金的层错能,促使合金在室温变形过程中新相的产生。新相的产生提高了合金的加工硬化率,消耗了变形过程中合金内部增加的自由能,实现合金强度和塑性的同时提升,解决了传统的强度-延展性平衡问题^[14]。低温条件下位错滑移不易进行,大多数传统合金在低温下塑性急剧下降,TRIP高熵合金独特的合金设计理念使其层错能随温度的降低而进一步降低,低温下可以通过发生的非扩散相变发生变形,使自身在低温下具有远超室温的塑性,故而TRIP高熵合金在77~293 K均具有良好的力学性能^[24-25]。但TRIP高熵合金的成分、组织、物相含量、变形条件对高熵合金相变过程的影响机理仍有待进一步研究,相变过程和相变量与合金力学性能的具体关系还不清晰。

电弧熔炼技术(vacuum arc melting, VAM)是制备高熵合金块体最主要的方法^[26-27]。VAM是在惰性气体气氛下,利用电极间电弧放热产生的高温将坩埚中的金属熔化,金属液在水冷铜模中快速冷却,得到合金块体。VAM制备的高熵合金纯度高,可实现高熔点金属的熔炼,但高熵合金主元数量多,元素含量高,在成形过程中受重力、金属密度差等因素影响,合金样品易存在元素偏析、晶粒粗大等现象,常

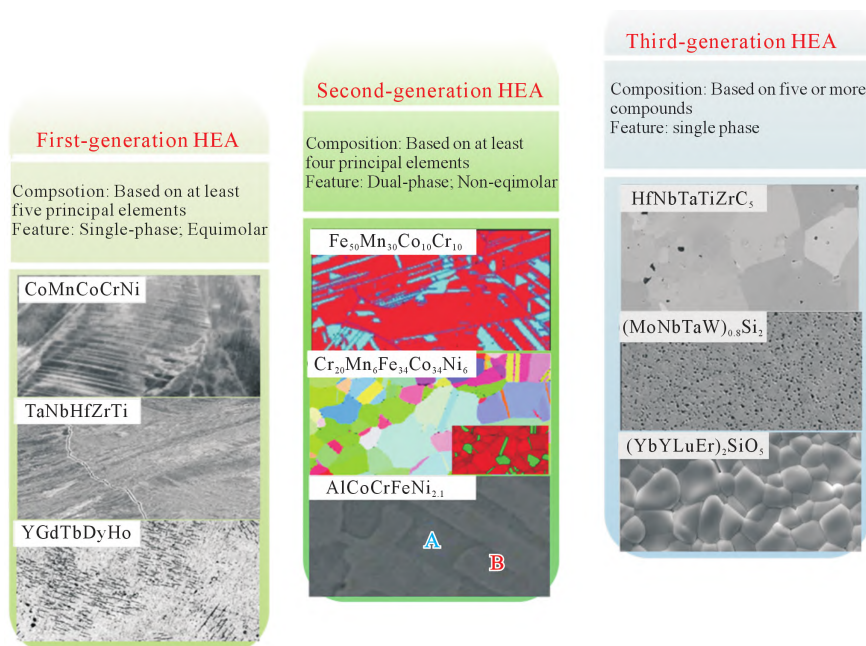


图1 高熵合金设计演变过程^[12-13,15,17-23]

Fig.1 Evolution of high-entropy alloy design^[12-13,15,17-23]

需进行轧制+退火、锻造+退火等后处理^[28-30],不仅延长了高熵合金的生产流程,而且无法成形结构复杂的零件。

增材制造技术又称 3D 打印技术,通过对三维模型进行二维切片,采用逐层堆积的方式成形所需零件。增材制造技术理论上可实现对任意复杂形状零件的成形,实现多构件组成零件的一体化成形,极大减少了材料的损耗,缩短了生产周期,提高了设计灵活性,可实现个性化定制^[31-32]。同时,增材制造技术具有加热和冷却速度快、熔池尺寸小的工艺特点,激光光斑选中区域的预合金高熵合金粉末可在极短的时间内完成熔化和凝固过程,因而增材制造高熵合金晶粒尺寸细小、元素分布均匀,强度远高于铸件,接近锻件性能^[33-35]。综上所述,增材制造技术是一种成形高熵合金零件的理想成形工艺。

本综述总结了增材制造成形 TRIP 高熵合金近几年的最新成果和进展,首先解释了 TRIP 高熵合金的发展历程和特点,介绍了当前增材制造成形 TRIP 高熵合金工艺与制备高熵合金预合金粉末技术。根据增材制造工艺的特点,阐明了增材制造成形 TRIP 高熵合金的显微组织、力学性能、组织演变和耐腐蚀性与增材制造工艺的关系,文章的整体结构见图 2。最后,提出了增材制造成形 TRIP 高熵合金的问题和潜在的研究方向,可为该领域的研究者

提供有益参考。

1 TRIP 高熵合金及其增材制造方式

1.1 TRIP 高熵合金

理论上,TRIP 高熵合金在设计时需要考虑合金成分对堆垛层错能(stacking fault energy, SFE)和相稳定性的影响。通常认为,当 FCC 金属的堆垛层错能 $SFE > 45 \text{ mJ/m}^2$, 位错滑移是主导的变形机制; $15 \text{ mJ/m}^2 < SFE < 45 \text{ mJ/m}^2$; 变形孪晶是主导的变形机制,当 $15 \text{ mJ/m}^2 < SFE$ 时,相变是主导变形机制^[36]。因此,为使变形过程中的主导机制为相变,TRIP 高熵合金往往具有很低的堆垛层错能。目前,TRIP 高熵合金的层错能可以通过第一性原理模拟或利用透射电子显微镜和衍射技术获得,相稳定性一般通过相图计算获得^[37-39]。影响 TRIP 高熵合金 SFE 的因素很多,如化学成分、变形温度、局部化学波动等^[16,25,40]。其中化学成分是最主要的因素,组成元素及其浓度的微小变化都会对 SFE 产生极大变化。Li 等^[41]通过调整 $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金中 Mn 元素的含量,改变 $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的堆垛层错能和 FCC 相的稳定性。如图 3 所示,随着 Mn 元素的含量由 45% (原子分数,下同)降低到 30%,初始组织由 FCC 单相转变为 FCC 和 HCP 双相组织,且两相之间无元素分布差异^[44]。合金的变形机制由高层错能时的位

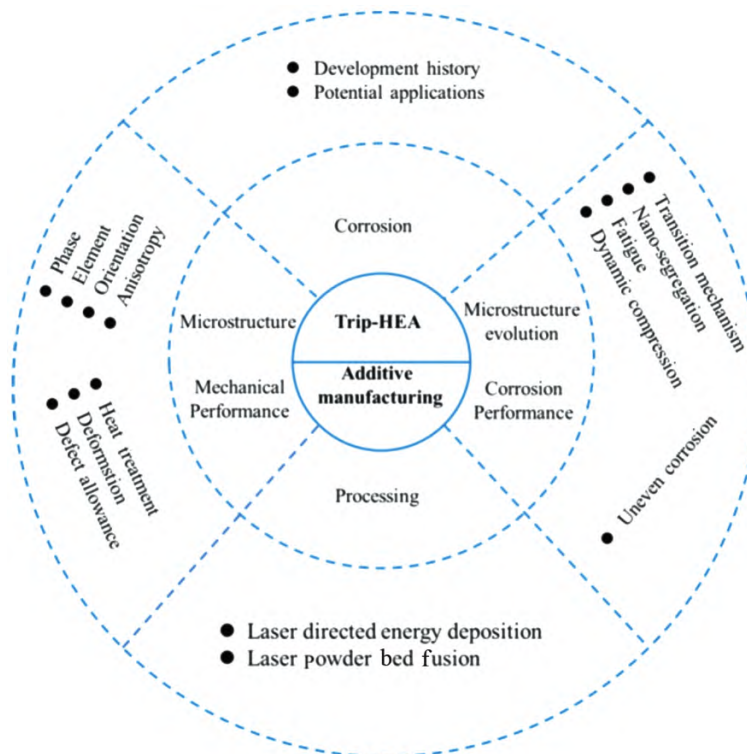


图 2 增材制造和 TRIP 高熵合金关系

Fig.2 Overview of the relationship between HEAs and additive manufacturing

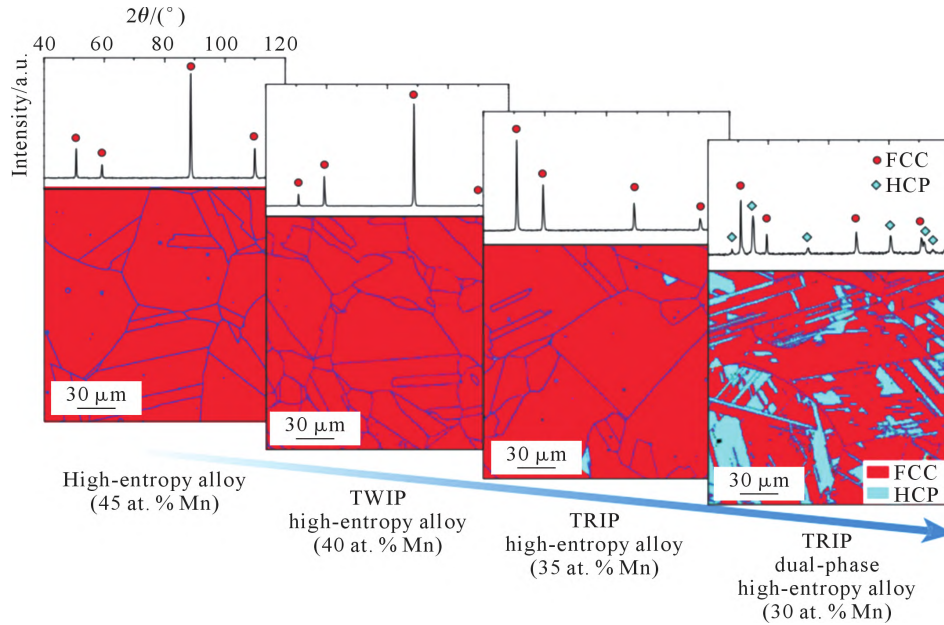


图3 $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 初始相组成和变形机制随 Mn 含量变化情况^[14]
Fig.3 Initial phase composition and deformation mechanisms of $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ as a function of the Mn content^[14]

错变形机制主导转变为位错和相变机制共同主导, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的抗拉强度和伸长率较 $\text{Fe}_{37}\text{Mn}_{45}\text{Co}_9\text{Ni}_9$ 高熵合金分别提升 100%和 6.5%^[41], 合金的性能得到大幅度提升。

TRIP 高熵合金通过在变形过程中产生新相, 增加了合金内部的界面数量, 缩小了位错运动的平均自由程, 提高了加工硬化率, 进而提升了合金的流动应力^[21]; 合金在变形过程中发生相变^[42]和应变在软硬两相中的协调分配^[43]可以有效缓解合金内部微裂纹的产生和扩展, 使 TRIP 高熵合金具有良好的塑性。Huang 等^[44]通过调整 TaHfZrTi 高熵合金中 Ta 元素含量, 成功在合金中引入 TRIP 效应, 合金强度达到 1.1 GPa, 同时伸长率超过 30%, 伸长率较 TaHfZrTi 提升 650%。Sinha 等^[45]开发出一种 TRIP

高熵合金 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$, 该合金伸长率接近 40%, 同时强度超过 1 GPa, 综合力学性能远超传统不锈钢。TRIP 高熵合金具有优异的综合力学性能、冲击韧性、断裂韧性, 有望取代传统奥氏体不锈钢应用于低温容器、航空航天等领域, 常见 TRIP 高熵合金的力学性能见表 1^[46-55]。

1.2 增材制造 TRIP 高熵合金的成形方式

目前, 增材制造成形 TRIP 高熵合金主要使用激光增材制造技术。激光增材制造是指以 CAD、3D MAX 等软件创建待打印对象的 3D 模型, 利用切片软件对 3D 模型进行切片处理并输出切片数据, 程序根据切片层信息控制激光器依据预设的工艺参数(激光功率、扫描速度等)将激光器光斑区域的粉末熔化, 逐层堆积形成预设零件的成形工艺^[56-58]。激光定

表 1 TRIP 高熵合金力学性能
Tab.1 Mechanical properties of TRIP high-entropy alloys

HEA	Processing	Crystal structure	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Ref.
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$	VAM	FCC+HCP	220	570	42	[46]
$\text{Fe}_{42}\text{Mn}_{28}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$	VAM	FCC+HCP	400	605	7	[47]
$\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$	VAM	HCP+FCC	435	705	17	[48]
$\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$	VIM+HR+HA+CR+RA	FCC+HCP	476	1 000	60	[16]
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$	VAM+HR+HA+CR+RA	FCC+HCP	295	890	62	[49]
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$	VAM+CR+RA	FCC+HCP	200	747	40	[50]
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$	VIM+HR+HA+FSP+RA	FCC+HCP	298	1 400	45	[51]
$\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{29.7}\text{Co}_{9.9}\text{Cr}_{9.9}\text{C}_1$	VAM+HA+HR+CR+RA	FCC+HCP	666	986	27	[52]
$\text{Fe}_{38.5}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_{1.5}$	VAM+FSP	FCC+HCP	1 392	1 428	29	[53]
$\text{Fe}_{46}\text{Co}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Mn}_{5}\text{Si}_7\text{V}_2$	VAM+HR+HACR+RA	FCC	564	1 102	52.3	[54]
$(\text{TiZrHf})_{87}\text{Ta}_{13}$	VAM+CR+RA	BCC	300	992.67	28.23	[55]

Note: VAM stands for vacuum arc melting; VIM stands for vacuum induction melting; HR stands for hot rolling; CR stands for cold rolling; FSP stands for friction stir processing; HA stands for homogenization annealing; RA stands for recrystallization annealing.

向能量沉积(laser directed energy deposition, LDED)和激光粉末床熔化(laser powder bed fusion, LPBF)是最常见的两种激光增材制造方法,其示意图如图4所示^[59-60]。

LDED和LPBF工艺根据其成形原理,在实际生产过程中各有优劣。LDED是指通过喷嘴送粉,同时利用激光熔化金属粉末并沉积到建造平台上将工件逐层堆积成形,LPBF是指利用高能激光束选择性地熔化粉末床中的粉末层将工件逐层堆积成形^[61-62]。LDED单层熔覆厚度(0.1 mm以上)远高于LPBF(0.03~0.05 mm)^[63-64],因此LPBF成形样品相较于LDED技术具有更高的成形精度并且可以成形复杂性更高的零件。然而,LDED技术可以同时使用多个喷嘴送粉,送粉量较大,成形效率高于LPBF。

使用激光增材制造成形材料的特点就是在增材制造过程中不易产生裂纹和翘曲缺陷。激光增材制造技术由于逐层扫描的工艺特点,导致已沉积部分存在热循环和温度梯度,合金内部产生热应力,严重时生成裂纹和翘曲缺陷^[65-67]。TRIP高熵合金在塑性变形的过程中可通过发生非扩散型相变松弛局部应力集中,有效抑制上述缺陷的产生。Li等^[68]观察了相同工艺参数成形CoCrFeMnNi和Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀高熵合金的内部组织,在CoCrFeMnNi高熵合金中发现微裂纹缺陷,而TRIP高熵合金无裂纹缺陷。表明TRIP高熵合金在增材制造过程中可以通过发生相变,释放增材制造过程中产生的热应力,因而TRIP高熵合金是使用增材制造成形的好材料。

1.3 增材制造高熵合金粉末的要求及制备方式

增材制造成形金属零件的成分、组织、性能不仅与成形工艺密切相关,金属粉末特性对于成形金属制件的性能也有重要的影响。在制备样品过程中,

使用质量差的粉末会导致成形金属样品产生气孔、裂纹、夹杂物等缺陷,严重影响样品的性能^[69]。Wang等^[70]研究发现CoCrFeMnNi高熵合金粉末中存在的气孔会提高成形样品中的孔隙率,缩小增材制造成形高熵合金的工艺窗口。因此,LPBF和LDED工艺使用的高熵合金粉末在球形度、粉末粒度、杂质和氧含量、粒径分布、粉末初始熵值(>1.5R)等方面具有严格的要求^[71]。使用流动性好、氧含量和杂质少、粒径分布合理的高熵合金粉末,可以提高LPBF和LDED工艺成形高熵合金样品的致密度和力学性能^[72]。目前,高熵合金粉末应用最为广泛的方式为雾化法^[73]和机械合金化^[74],图5是两种工艺的示意图^[71]。

雾化法是利用高压高速惰性气体冲击坩埚中熔融的高熵合金,雾化合金熔融流,雾化液滴在飞行过程中冷却凝固形成粉末颗粒。但在雾化凝固过程中,部分小熔融液滴附着在大液滴表面,导致部分粉末表面存在卫星颗粒,对粉末流动性产生不利影响^[75-76]。机械合金化是利用碾磨球反复碰撞和搅动预先放入球磨机中各元素配料粉末,各元素配料经反复断裂和冷焊,形成粉末形状和尺寸分布稳定的高熵合金粉末。机械合金化法成形的合金粉末具有元素固溶度高、室温处理和均匀元素分布等优势,但粉末的球形度低,粉末流动性低于雾化粉末^[77]。因此,激光增材制造高熵合金使用的高熵合金粉末大多数是具有高球形度的雾化粉末。

2 增材制造 TRIP 高熵合金研究现状

2.1 增材制造 TRIP 高熵合金组织

根据经典金属材料研究理论,成形工艺和材料成分对材料最终组织具有重要影响。增材制造成形

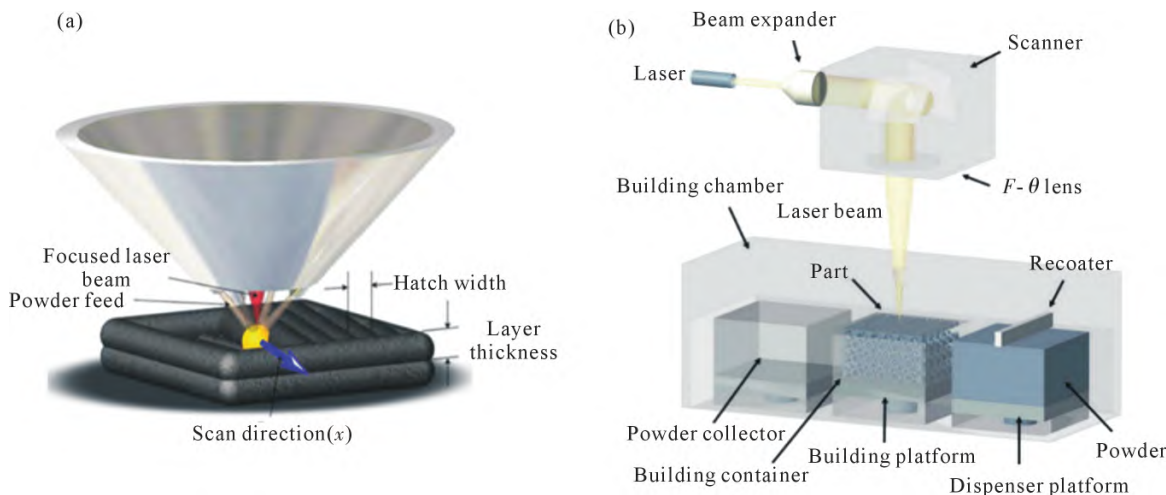


图4 不同激光增材制造方法示意图:(a)激光定向能量沉积技术;(b)激光粉末床熔化技术^[59-60]

Fig.4 Schematic of the different additive manufacturing methods: (a) laser directed energy deposition technique; (b) laser powder bed fusion technique^[59-60]

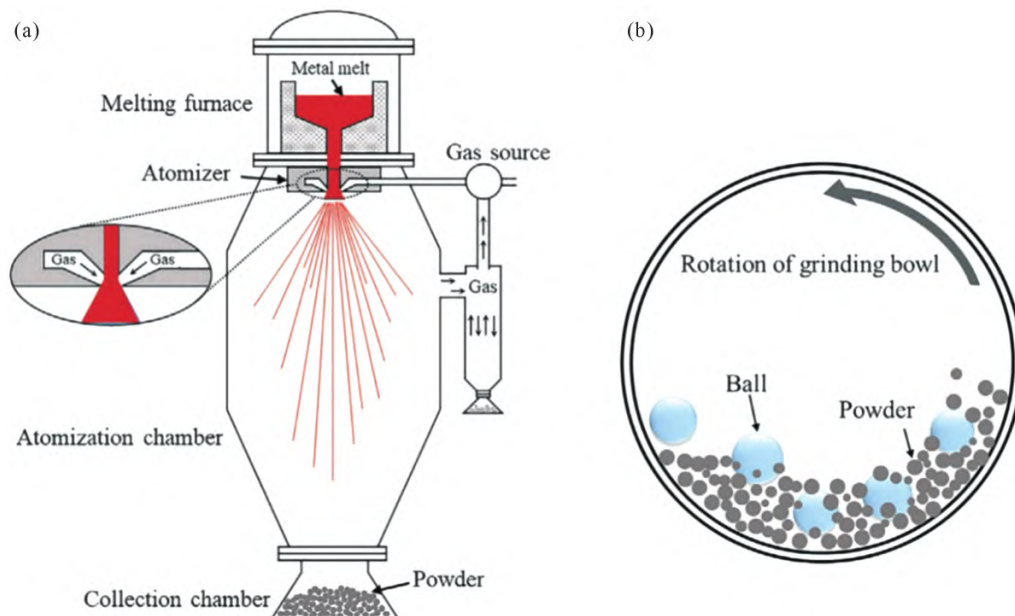


图 5 增材制造高熵合金粉末制备方法:(a) 雾化法;(b) 机械合金化^[71]

Fig.5 Schematic of the preparation of additive manufactured high-entropy alloy powders: (a) gas atomization; (b) mechanical alloying^[71]

TIRP 高熵合金工艺参数和合金成分的变化都会对高熵合金的物相含量、显微形貌、晶粒取向、元素分布等产生影响。

增材制造过程是一个复杂的物理、化学冶金过程^[78],激光能量密度的变化对成形金属样品的组织具有重要影响。Li 等^[68]观察了不同激光能量密度下 LPBF 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金样品的组织,阐明了能量密度对 LPBF 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金样品的致密度、物相组成、微观成分的影响。随着能量密度由 92.6 J/cm^3 上升到 185.2 J/cm^3 ,样品的致密度由 97.8% 上升到 99.8%,样品内部的未熔合缺陷大幅度减少。能量密度越高,样品内部的温度梯度越大,内部热应力越大。 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的物相组成随能量密度的升高,高熵合金由单一的 FCC 相组织逐渐转变为 FCC+HCP 的双相组织,有力证明了 TRIP 高熵合金可以通过相变来释放成形过程中产生的热应力。同时,由于 LPBF 工艺的冷却速度可以达到 $10^5 \sim 10^7 \text{ K/s}$ ^[74], $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金因快速凝固样品内部无元素偏析。

增材制造逐层堆积的加工过程会导致成形样品中存在热循环和热积累,熔池不同位置的凝固参数存在差异,导致成形的 TRIP 高熵合金在不同位置物相含量和晶粒形态存在区别。Niu 等^[79]使用 LDM 技术成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金,并观察不同面的凝固组织,如图 6a 所示。熔池边界的凝固速度快,有利于合金的非平衡凝固,因而熔池边界占比更高的 XZ 面比 XY 面存在更多的 HCP 相,如图 6b 所示。随着逐层堆积过程的进行,熔池不断向沉积层

散热,导致沉积层出现热积累,进而使凝固过程中产生的 HCP 相重新转为 FCC 相,最终使得成形的 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 样品底部的 HCP 相含量低于顶部的 HCP 相,如图 6c 所示。Bi 等^[80]使用 LAAM 制备 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 样品时发现,在熔化当前切片层时会导致沉积层重熔使得成形样品内部形成复杂的凝固组织。熔合区下方未重熔的沉积层为细小的胞状组织,重熔区域表现出明显的外延生长,柱状晶的生长方向垂直于熔合边界,长度超过单层熔道的深度,这种强烈的组织取向与金属的凝固过程有关,因此对比样品顶端和底部的 EBSD,晶粒取向无明显变化。

合金组成元素的调整会改变 FCC 相的稳定性和合金的层错能,进而对增材制造成形 TRIP 高熵合金初始物相产生影响。Zhu 等^[81]向 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 合金中加入可以稳定 FCC 基体的 C 元素,通过 SLM 工艺制备 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 高熵合金样品,凝固组织中出现亚微米级的胞状组织,但仍然具有多个量级的分层异质结构。与之相反,Agrawal 等^[82]在高熵合金中加入降低合金层错能的 Si 元素,使用 LPBF 工艺成形了 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ 样品,打印态样品的 HCP 相高达 72%,但是两相间元素分布均匀,无明显偏析,如图 6d~i 所示。Thapliyal 等^[83]在 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ 高熵合金中加入 1.5% 的 Cu 元素,增材制造较快的冷却速度使 Cu 全部固溶进 FCC 基体中,成形样品没有出现明显的偏析。Thapliyal 等^[84]向 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ 高熵合金中加入 0.5% B_4C ,通过 B 和 C 元素在晶界处偏析抑制柱状枝晶的生

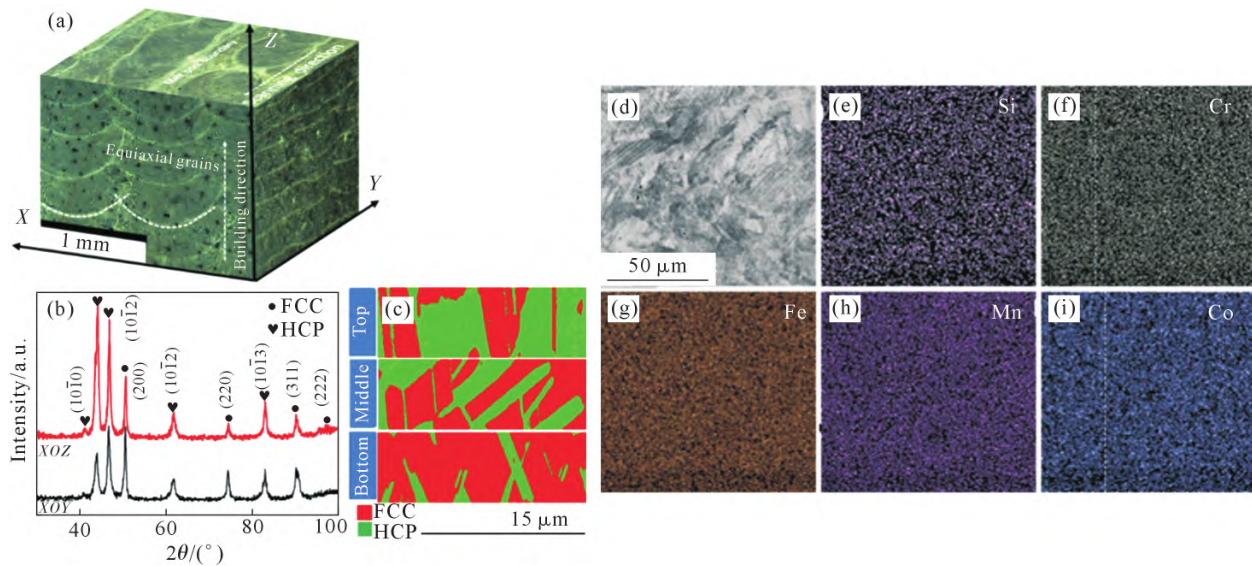


图6 增材制造成形 TRIP 高熵合金凝固组织:(a) LDM 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金腐蚀后的光镜图;(b) LDM 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金 XZ 面和 XY 面的 XRD;(c) LDM 成形高熵合金 XZ 面从底部到顶部的两相分布;(d) SLM 成形 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ 高熵合金背散射图;(e~i) 图(d)中相应元素分布图^[79-82]

Fig.6 Solidification microstructure of additive manufactured TRIP high-entropy alloys: (a) optical micrograph of the etched $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high-entropy alloy formed by LDM; (b) XRD patterns of the XZ and XY planes of the LDM-formed $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high-entropy alloy; (c) phase distributions from the bottom to the top of the XZ plane of the LDM-formed high-entropy alloy; (d) backscatter image of the SLM-formed $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ high-entropy alloy; (e~i) corresponding elemental distribution maps from (d)^[79-82]

长,降低热裂敏感性。C 元素因原子半径较小,固溶在 FCC 基体中,B 因原子半径大于基体点阵的间隙,无法固溶于基体中,以析出物的形式存在于晶界。

2.2 增材制造 TRIP 高熵合金力学性能

增材制造工艺逐层堆积的工艺过程,快速凝固的工艺特点,成形高熵合金具有位错密度高、含有孔隙、存在明显织构等组织特点,独特的组织对合金在不同变形状态、变形温度下的力学行为产生影响。因此,研究增材制造成形 TRIP 高熵合金的位错密度、组织不均匀性、孔隙、变形温度和后处理对合金力学性能的影响,有助于了解增材制造成形 TRIP 高熵合金的优势,厘清增材制造成形 TRIP 高熵合金的使用范围。表 2^[45,68,79,81-86]总结了增材制造成形 TRIP

高熵合金在室温下的力学性能。

增材制造制备的样品晶粒尺寸比铸造样品细小,样品内部的位错密度更高,因而相较于铸造样品,增材制造制备的样品屈服强度更大。Agrawal 等^[82]使用 LPBF 成形了孔隙率为 0.1%的 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ 样品。较快的冷却速度使得样品晶粒明显细化,等轴晶和柱状晶混合组织的平均晶粒尺寸为 $30\text{ }\mu\text{m}$,其屈服强度(530 MPa)高于铸态样品(420 MPa)。同时, $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ 应变小于 8.4%,样品的加工硬化率高于 3 578 MPa,高的加工硬化率使高熵合金变形初期即可取得较大的流动应力,样品在发生颈缩前就出现塑性不稳定,防止裂纹在颈缩处形核和生长,使得样品在具有较高抗拉强度的同时具有较

表2 增材制造TRIP高熵合金的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of additive manufactured TRIP high-entropy alloys

HEA	Process	Crystal structure	Yield strength/MPa	Tensile strength/MPa	Elongation/%	Ref.
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$	LENS	FCC+HCP	-	670	35	[79]
$(\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5)_{99.5}(\text{B}_4\text{C})_{0.5}$	LPBF	FCC+HCP	915	1 209	5.1	[84]
$(\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5)_{99.5}(\text{B}_4\text{C})_{0.5}$	LPBF+Annealing	FCC+HCP	690	1 200	16.8	[84]
$\text{Fe}_{38.5}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_{1.5}$	LPBF	FCC	665	1 235	17.2	[83]
$\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$	LPBF	HCP+FCC	530	1 100	30	[82]
$\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$	LENS	FCC	645	917	27	[85]
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$	LPBF	HCP+FCC	-	776	26	[68]
$\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$	LPBF	FCC	710	1 000	28	[81]
$(\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10})_{95}\text{Si}_5$	LPBF	FCC+HCP	-	945	30	[45]
$\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_6\text{Mn}_6$	LPBF	FCC	305	808	18.9	[86]

Note: LENS stands for laser engineer net shaping

高的伸长率。

增材制造成形金属样品存在组织不均匀性的问题, Niu 等^[79] 为研究增材制造成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 样品的组织不均匀性对 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金力学性能的影响, 将 LMD(laser metal deposition) 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 样品分别沿扫描间距方向、扫描方向和堆积方向切取狗骨头状拉伸件。研究表明, 沿扫描方向的样品表现出最高的伸长率(35%), 但抗拉强度为 670 MPa, 断口为锯齿状; 扫描间距方向的样品抗拉强度达到 760 MPa, 但伸长率仅为 28%, 断口为光滑的曲面。对比断裂样品的 HCP 相含量, 扫描方向的 HCP 含量为 94.4%, 比扫描间距和堆积方向的转变量高 82% 和 14%, 因而扫描方向较高的伸长率可归因于相变塑性。对比断裂样品的 KAM 图的平均偏向角大小, 扫描间距方向的样品具有最大的平均偏向角为 2.6, 比扫描方向和堆积方向分别高 13% 和 73%, 平均取向差的大小和样品内部几何必要位错密度呈正相关关系, 表明扫描间距方向断裂样品具有更高密度的几何必要位错, 因而扫描间距方向较高的抗拉强度归因于其具有更高的加工硬化率。增材制造成形 TRIP 高熵合金的组织由于存在不均匀性, 导致扫描方向的强度是扫描间距方向的 88%, 但是伸长率是扫描间距方向的 125%, 整个样品表现出良好的综合力学性能。

增材制造成形样品必然会存在孔隙, 甚至裂纹缺陷, 在塑性变形过程中, 这些孔隙和裂纹会成为样品应力集中的地方, 导致样品机械性能变差。Thapliyal 等^[83] 利用 LPBF 技术成形了柱状生长倾向高、凝固范围大、极易产生热裂的 $\text{Fe}_{38.5}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_{1.5}$ 高熵合金, 研究 TRIP 在变形过程中对缺陷的容忍性。在塑性变形过程中, 拉伸样品自由能的增加通过 TRIP 相变来消耗, 而不是通过产生裂纹形成新的界面来降低体系的自由能。因而, 成形样品虽具有高达 1.5% 的孔隙率和裂纹, 但其伸长率仍然可以达到 17.5%。

变形温度是影响材料力学性能的重要因素, 大多数金属材料如高强钢、钛合金等在室温条件下具有良好的综合力学性能, 但低温下塑性急剧下降, 低温综合力学性能差。Chew 等^[85] 增材制造技术成形 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 高熵合金, 研究 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 高熵合金低温力学性能。 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 高熵合金室温屈服强度为 645 MPa, 伸长率达到 27%。当变形温度下降至 -40°C 时, 合金的屈服强度上升至 681 MPa, 伸长率为 27.8%, 变形温度为 -130°C 时更达到了 872 MPa, 较室温提升 35.1%, 伸长率较

室温略有下降为 20.4%。通过对比不同温度下断裂样品的 HCP 相含量, 发现室温下的相变比例仅有 6.3%, 低于 -40°C 下的相变比例(21.2%), 较高的相变率使得样品可以通过 HCP 相的产生来消耗变形过程中产生的自由能, 提高样品的塑形。

退火处理是常见的改善材料力学性能的热处理方法, 可以降低残余应力, 促进第二相析出。Thapliyal 等^[84] 研究了向 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ 高熵合金中加入 0.5% B_4C 退火前后合金力学性能的变化。未退火样品的抗拉强度约为 1 210 MPa, 但伸长率仅为 5%, 样品退火后强度稍有降低, 约为 1 180 MPa, 但伸长率急剧上升, 约为 17%, 较未退火样品提升 150% 以上。退火样品具有高强度和高塑性的原因归因于以下 2 个方面: ①退火后, 样品内部析出大量纳米碳化物, 缩短了相邻析出物的间距, 减小了位错运动的距离, 增大了几何必要位错的密度, 提高了样品的背应力, 进而提高了样品的加工硬化率和强度; ②C 以析出物的形式出现在晶胞边界, 降低了 FCC 相的稳定性, 促进样品发生 TRIP 效应, 提高了样品的塑性。

图 7 展示了目前增材制造成形常见金属包括铝合金、钛合金、高温合金、TRIP 钢和 TRIP 高熵合金的塑性和断裂强度的关系, 可以看出 TRIP 高熵合金的力学性能居于右上角, 表明增材制造 TRIP 高熵合金的力学性能优于增材制造常见金属的力学性能^[66, 81-83, 85, 87-96]。

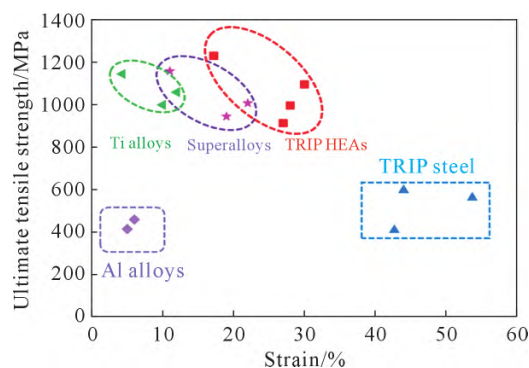


图 7 增材制造成形的常见金属塑性和断裂强度的关系^[66, 81-83, 85, 87-96]

Fig.7 Mechanical properties of TRIP high-entropy alloys compared with those of aluminium alloys, stainless steels, titanium alloys and nickel-based superalloys formed via additive manufacturing techniques^[66, 81-83, 85, 87-96]

2.3 变形过程中 TRIP 高熵合金的组织演变

TRIP 高熵合金成分的变化, 影响 FCC 相的稳定性。增材制造成形 TRIP 高熵合金的两相含量存在差异。初始 FCC 相含量高的样品倾向于发生相变来协调塑性; 初始 HCP 相含量高的样品会发生 HCP 相的非基底滑移来协调变形^[97]。对于 FCC 相稳

定性较高的高熵合金,初始 HCP 相的宽度可能仅有几百纳米,同时 FCC 相和 HCP 相的原子面为全共格,如图 8a 和 b 所示。相变过程中(FCC→HCP)新相的形核过程与 $1/6[112]$ 不全位错在滑移过程中产生的层错^[98]及变形过程中 Lomer-Cottrell 锁导致三维层错网络的形成有关^[24],具体的位错反应见式(1)~(3)。增材制造过程的特殊性,导致样品组织不均匀,样品内部可设计纳米级偏析和胞状结构,影响 TRIP 高熵合金在变形过程中的组织演变过程。同时,变形方式和变形速度的变化,也会改变 TRIP 高熵合金的组织演变过程。

$$\frac{a}{2}[101] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{1}\bar{2}] \quad (1)$$

$$\frac{a}{2}[0\bar{1}\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[1\bar{1}\bar{2}] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}\bar{1}] \quad (2)$$

$$\frac{a}{6}[1\bar{1}0] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}\bar{1}] \quad (3)$$

Zhu 等^[81]通过 SLM 技术成形元素分布均匀的 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$,并通过中断实验来研究增材制造 TRIP 高熵合金变形过程的不同阶段主导变形过

程的主要方式,如图 8c 和 d。变形初期($\approx 4\%$),高熵合金的变形方式以平面滑移为主,同时样品局部存在纳米孪晶并在纳米孪晶中发现少量的 HCP 相,形成纳米孪晶和 HCP 相的复合结构。FCC 母相和 HCP 相保持共格关系,二者具有典型的 N-S 取向关系即 $\langle 1\bar{2}10 \rangle \text{HCP} // \langle 1\bar{1}0 \rangle \text{FCC}$ 和 $\{0001\} \text{HCP} // \{111\} \text{FCC}$,见图 8e 和 f。在变形后期(12%至断裂 28%),样品内部层错含量增高,HCP 相的形核位点增加,孪晶的含量由 6.3%小幅提升至 7.4%,HCP 相含量由 1.9%急剧上升 9.5%,变形后期相变对维持 TRIP 高熵合金变形能力具有重要作用。

Park 等^[99]利用 SLM 工艺在 $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Cr}_{10}$ 中熵合金中设计出存在纳米级元素偏析的胞状微观结构,研究偏析胞状结构对合金变形过程组织演变的影响。胞状边界存在较高密度的位错且存在 Ni、Cr 元素的富集,胞状内部存在 Fe 元素的富集。试样内部的位错密度和晶界导致样品在变形初期便出现颈缩,胞状内部的 FCC 相快速切变为 BCC 相,使得局部应变区向临近区域扩展,样品进入稳定应变阶段。

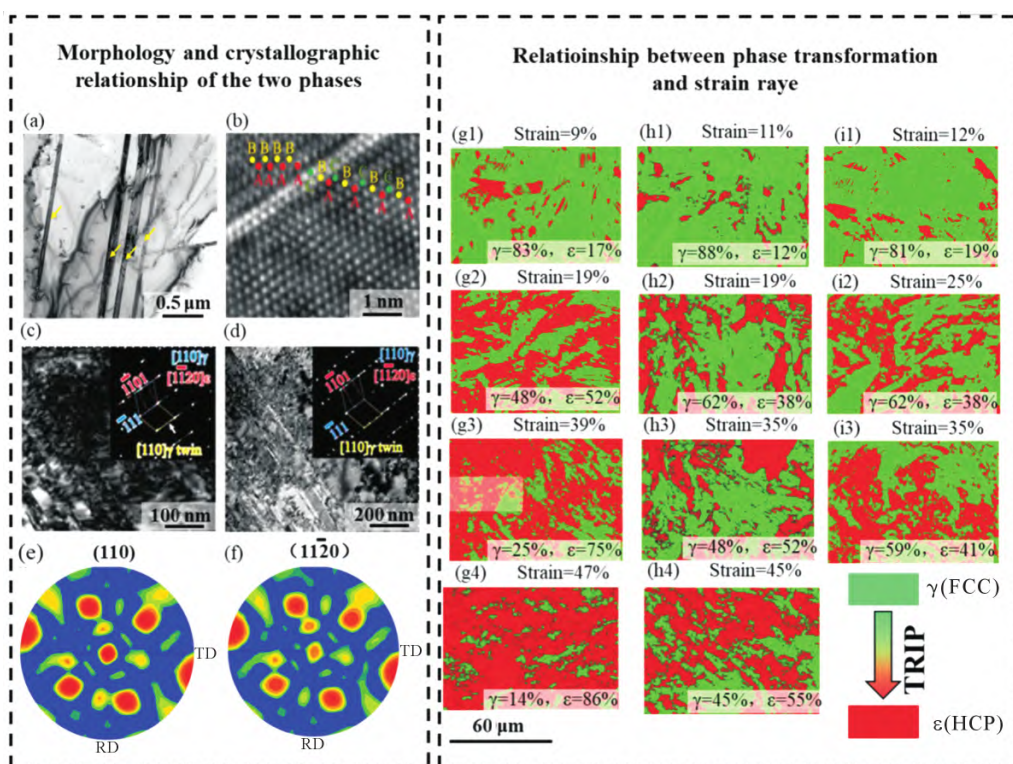


图 8 TRIP 高熵合金变形过程前后的组织演变:(a) LMD 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的明场像,黄色箭头为 HCP 相;(b) SLM 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的高分辨像;(c~d) SLM 成形 $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ 高熵合金变形 4%和 12%的明场像和衍射花样;(e~f) SLM 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金 FCC 相和 HCP 相的极图;(g1~i3) SLM 成形 $\text{Fe}_{38.5}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_{1.5}$ 高熵合金在应变速率 10^{-3} s^{-1} (g1~g4)、 10^0 s^{-1} (h1~h4)和 $2.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (i1~i3)下 HCP 相的演变行为^[68,79,81,101]

Fig.8 Microstructural evolution of TRIP high-entropy alloys before and after deformation: (a) bright-field image of LMD-formed $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high-entropy alloy, with yellow arrows indicating the HCP phase; (b) high-resolution TEM image of SLM-formed $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high-entropy alloy; (c~d) bright-field images and SAED patterns of SLM-formed $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$ high-entropy alloy deformed by 4% and 12%; (e~f) pole figures of FCC and HCP phases in SLM-formed $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high-entropy alloy; (g1~i3) evolution of the HCP phase in SLM-formed $\text{Fe}_{38.5}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_{1.5}$ high-entropy alloy under strain rates of 10^{-3} s^{-1} (g1~g4), 10^0 s^{-1} (h1~h4), and $2.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ (i1~i3)^[68,79,81,101]

边界仍保留为 FCC 相,内部位错线密集堆积成几乎平面的阵列配置。BCC 和 FCC 的强度存在差异,进而产生强烈的塑性不匹配,界面处产生更高密度的几何必要位错密度,产生背应力延缓裂纹的产生。

Agrawal 等^[100]对 SLM 成形的 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ TRIP 高熵合金进行中断疲劳实验,研究 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$ TRIP 高熵合金疲劳裂纹萌生和扩展的过程。在疲劳应力作用下,不规则孔隙处具有最大的应力集中,疲劳裂纹优先在样品的孔隙处萌生。裂纹扩展过程中会出现二次裂纹并发生马氏体相变,提高了合金的裂纹扩展能。倾向于沿滑移带扩展的二次裂纹增加样品断裂的距离,消耗体系增加的自由能,延缓了裂纹扩展过程。无裂纹区的 HCP 相含量仅为 74%,裂纹两侧 HCP 相的含量达到 94.6%并在 HCP 相内部观察到孪晶。在裂纹扩展过程,TRIP 高熵合金通过马氏体相变和 HCP 相中的孪晶来协调应力,提高疲劳性能。上述两种机制的综合作用,使得增材制造 TRIP 高熵合金存在孔隙等缺陷,其高周疲劳耐久极限为 325 MPa(10^7 次),应力振幅与屈服强度的比值约为 0.65,表现出优于同种工艺制备的不锈钢的疲劳性能。

Haridas 等^[101]通过霍普金森压杆实验,研究 $\text{Fe}_{38.5}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_{1.5}$ TRIP 高熵合金在不同应变速率下变形组织的演变情况。随着压缩应变速率的提升,样品内部产生绝热温升,相转变含量由 10^{-3} s^{-1} 的 80%,降至 10^0 s^{-1} 的 49%,当应变速率达到 $2\,500 \text{ s}^{-1}$ 相转变含量仅有 35%,如图 8g1~i3。打印态初始组织主要是 FCC 相,具有强烈的(110)和(111)织构。变形过程中(111)FCC 织构和(110)FCC 织构直接转变或通过原子重排转变为强烈的(0001)HCP 织构。随

着变形过程的进行,相变内部 HCP 相含量升高,HCP 相会发生滑移来协调塑性。变形初期,HCP 相的基底滑移 $\{0001\}\langle 1210 \rangle$ 具有最高的施密德因子为 0.37,同时样品内部存在孪晶,二者是 HCP 相的 c 轴重新定向为压缩轴方向,促进了近基底织构的形成。在较高应变水平下, $\langle c+a \rangle$ 滑移活动优于基底滑移,有助于维持样品较高的应变硬化率。

2.4 增材制造 TRIP 高熵合金的耐蚀性能

TRIP 高熵合金实现了较高强度和塑性的有机结合,具有广阔的应用前景,但在实际应用过程中,材料往往因耐蚀性差而提前失效,因而研究 TRIP 高熵合金的耐蚀性对 TRIP 高熵合金的实际应用具有重要意义。

增材制造因其极快的冷却速度及较小的熔化区域,使得成形样品的成分均匀,但熔池由边界到内部的晶粒尺寸和不同方向的组织存在差异,导致其耐腐蚀性的不同。Zhang 等^[102]测试 LMD 成形的 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 具有不同组织形貌的垂直于堆积方向的 XY 面和垂直于扫描方向的 YZ 面在活性电解质 H_2SO_4 中的耐蚀能力,研究其组织不均匀性对样品耐蚀性的影响。在 XY 面的扫描轨迹边缘区域分布着粗大的柱状晶,中心区域为细小的等轴晶,经过 H_2SO_4 腐蚀后,中心区域出现了明显的全面腐蚀,小晶粒促进了全面腐蚀的进行。图 9a 和 b 显示了 XY 和 YZ 平面在 H_2SO_4 在腐蚀后的微观组织形貌,两个平面不同区域均发生了不均匀腐蚀,并在边界处出现了点蚀。图 9a1 和 b1 为 XY 和 YZ 平面在 H_2SO_4 在腐蚀后的宏观组织形貌,由于不均匀腐蚀,导致两个面出现了周期性的条纹。YZ 面 E_{corr} 值和 I_{corr} 值分别为 -570 mV 和 55.68 mA/cm^2 , 小于 XY 面的 E_{corr} 值

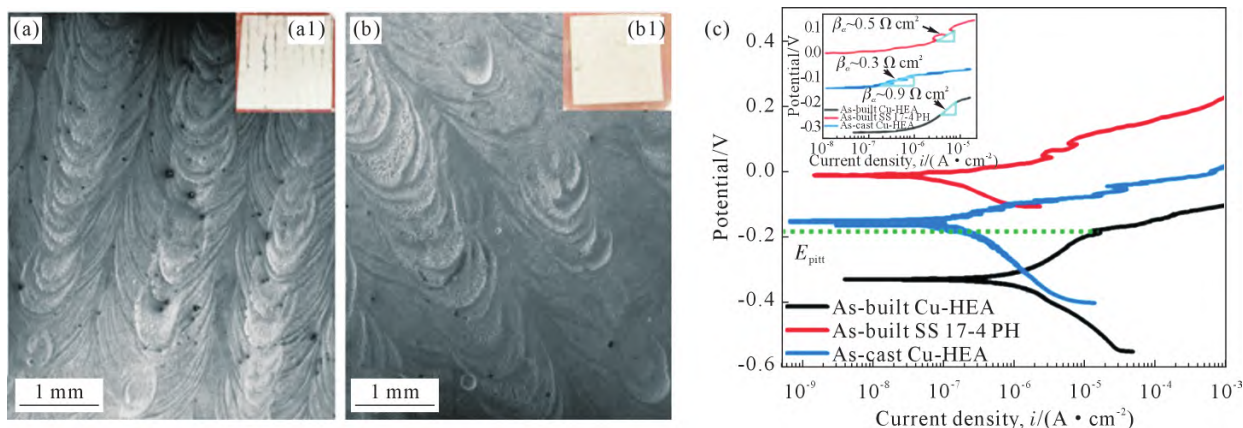


图 9 高熵合金腐蚀后的组织和电化学曲线:(a, a1) 电化学测试后 LMD 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金 XY 平面的形貌;(b, b1) 电化学测试后 LMD 成形 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金 YZ 平面的形貌;(c) LPBF 成形的 Cu-HEAs, SS 17-4 PH 和铸态 Cu-HEAs 的 Tafel 极化图^[53,103]

Fig.9 Microstructure and electrochemical curves of the high-entropy alloys after corrosion: (a, a1) morphologies of the XY plane of LMD $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ HEAs after the electrochemical test; (b, b1) morphologies of the YZ plane of LMD $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ HEAs after the electrochemical test; (c) Tafel polarization plots for the as-built Cu-HEAs, SS 17-4 PH and as-cast Cu-HEAs^[53,103]

和 I_{crit} 值(分别为 -509 mV 和 65.14 mA/cm²),表明 YZ 面更易受到腐蚀。这主要是由于 YZ 面熔池边界含量较高,熔池边界具有较高的残余应力和更粗的晶粒,导致点蚀优先在边界处形成。

Thapliyal 等^[83]研究了 LPBF 成形 Fe_{38.5}Mn₂₀Co₂₀-Cr₁₅Si₅Cu_{1.5} 高熵合金在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中的电化学行为并与铸态高熵合金和 LPBF 成形的 17-4 PH 不锈钢的电化学行为进行对比。如图 9c 所示,LPBF 成形高熵合金的腐蚀电压低于铸态高熵合金和 LPBF 成形 17-4 PH 不锈钢,腐蚀电流密度高于铸态高熵合金和 LPBF 成形 17-4 PH 不锈钢,表明 LPBF 高熵合金更易发生腐蚀。但是 LPBF 成形高熵合金的阳极极化斜率高于 17-4 PH 不锈钢,阳极极化斜率控制氧化层的生长和由此产生的氧化行为,阳极极化斜率越大,其钝化倾向越大。因此,LPBF 成形高熵合金与 17-4 PH 不锈钢相比,更容易发生腐蚀但腐蚀进程较慢。LPBF 成形高熵合金腐蚀后的表面存在凹坑,表明局部点蚀是腐蚀的主要机制。通过观察凹坑附近的 EDS 图,在凹坑附近发现了 O 和 Cu 的偏析,表明 Cu 偏析导致局部点蚀的优先位置形成。铸态高熵合金的晶粒尺寸(113 μm)大于 LPBF 成形高熵合金(8 μm)并且铸造高熵合金的冷却速度较慢,铸造高熵合金的铜相含量高于 LPBF 成形的高熵合金,导致铸造高熵合金的钝化能力低于 LPBF 成形高熵合金。

3 结论与展望

TRIP 高熵合金虽然问世时间尚短,但其实现了强度和塑性的协调及良好的低温性能,在结构材料方面具有很大的应用潜力。增材制造技术不仅在成形复杂零件时有明显优势,同时其较快的冷却速度和较小熔池使得增材制造高熵合金晶粒尺寸小、成分均匀,表现出较传统铸造工艺更好的力学性能。但增材制造 TRIP 高熵合金仍然有较多问题需要解决。

(1)目前增材制造成形的 TRIP 高熵合金成分多根据经验设计,开发出性能良好的 TRIP 高熵合金周期长、成本高,因此在理论上急需建立高熵合金成分和层错能间的定性关系,以便快速设计出具有 TRIP 效应的高熵合金。

(2)熔池较高的温度梯度、循环加热和冷却过程中导致 TRIP 高熵合金产生了残余应力,但残余应力在零件不同位置的大小和性质存在差异。残余应力的大小和分布会严重影响材料的强度、塑性和耐蚀性等。因而,需要研究增材制造过程中产生的残余

应力对 TRIP 高熵合金非平衡凝固组织和性能的影响,并通过后续处理对其进行调控。

(3)虽然马氏体相变(FCC→HCP)过程中,HCP 相的形核机理已经基本达成共识,但增材制造过程中较高的位错密度和局部溶质偏析,导致其结构和局部层错能的变化对合金相变的影响尚未进行深入研究。

(4)虽然当前的研究已经证明增材制造成形 TRIP 高熵合金在低温条件下具有较室温更出色的力学性能,但其中、高应变速率下的拉伸性能、高温力学性能等仍然值得研究。同时,除了力学性能的尝试之外,由于增材制造 TRIP 高熵合金独特的显微结构,其在辐照等极端条件下的性能亦值得深入研究。通过研究增材制造 TRIP 高熵合金在各种条件下的性能,建立合金成分-组织-性能关系,确定增材制造成形 TRIP 高熵合金的应用场景。

参考文献:

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, GAN J Y, CHIN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] KANG Y B, PELTON A D, CHARTRAND P, FUERST C D. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Al-Ce, Al-Y, Al-Sc and Mg-Sc binary systems[J]. *Calphad*, 2008, 32(2): 413-422.
- [3] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, CHANG E H, GEORGE E P, RITCHIE R O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153-1158.
- [4] SHAFEIE S, GUO S, ERHART P, HU Q, PALMQVIST A. Balancing scattering channels: A panoscopic approach toward zero temperature coefficient of resistance using high entropy alloys[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(2): 1805392.
- [5] KOŽELJ P, VRTNIK S, JELEN A, JAZBEC S, JAGLIČIĆ Z, MAITI S, FEUERBACHER M, STEURER W, DOLINŠEK J. Discovery of a superconducting high-entropy alloy[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 113(10): 107001.
- [6] YE H J W, LIN S J. Breakthrough applications of high entropy materials[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3129-3137.
- [7] KHAN N A, AKHAVAN B, ZHOU H R, CHANG L, WANG Y, SUN L X, BILEK M M, LIU Z W. High entropy alloy thin films of AlCoCrCu_{0.5}FeNi with controlled microstructure[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 495: 143560.
- [8] EL-ATWANI O, LI N, LI M, DEVARAJ A, BALDWIN J K S, SCHNEIDER M M, SOBIERAJ D, WRÓBEL D J S, NGUYEN-MANH D, MALOY S A, MARTINEZ E. Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys[J]. *Science Advances*, 2019, 5(3): eaav2002.
- [9] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT A J B. Mi-

- crostructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 213-218.
- [10] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [11] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C, BEI H, EGGER G, GEORGE E P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(15): 5743-5755.
- [12] TAKEUCHI A, AMIYA K, WADA T, YIBUTA K, ZHANG W. High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams[J]. *JOM*, 2014, 66(10): 1984-1992.
- [13] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, MIRACLE D B, WOODWARD C F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 6043-6048.
- [14] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, RAABE D, TASAN C C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227-230.
- [15] LI Z M, TASAN C C, PRADEEP K G, RAABE D. A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior[J]. *Acta Materialia*, 2017, 131: 323-335.
- [16] HE J Y, WANG H, HUANG H L, XU X D, CHEN M W, WU Y, LIU X J, NIEH T G, AN K, LIU Z P. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties[J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 187-196.
- [17] LU Y P, DONG Y, GUO S, JIANG L, KANG H J, WANG T M, WEN B, WANG Z J, JIE J C, CAO Z Q, RUAN H H, LI T J. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6200.
- [18] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, OSES C, SAMIEE M, MARIA J P, BRENNER D W, VECCHIO K S, CURTAROLO S. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4980.
- [19] GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, MARIN E, HARRINGTON T, HOPKINS P, VECCHIO K, LUO J. A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ [J]. *Journal of Materials*, 2019, 5(3): 337-343.
- [20] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, LIU J C, ZHOU Y C. High entropy $(\text{Yb}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{Lu}_{0.25}\text{Er}_{0.25})_2\text{SiO}_5$ with strong anisotropy in thermal expansion[J]. *Journal of Materials Science Technology*, 2020, 36: 134-139.
- [21] OTTO F, DLOUHY A, SOMSEN C H, BEI H, EGGER G, GEORGE E P. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61: 5743-5755.
- [22] CHEN S J, OH H S, GLUDOVATZ B, KIM S J, PARK E S, ZHANG Z, RITCHIE R O, YU Q. Real-time observations of TRIP-induced ultrahigh strain hardening in a dual-phase CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 826.
- [23] ZHANG W R, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. *Science China Materials*, 2018, 61: 2-22.
- [24] GHOLIZADEH R, YOSHIDA S, BAI Y, KUOKAWA S, SHIBATA A, TSUJI N. Global understanding of deformation behavior in CoCrFeMnNi high entropy alloy under high-strain torsion deformation at a wide range of elevated temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2023, 243(15): 118514.
- [25] HE Z F, JIA N, MA D, YAN H L, LI Z M, RAABE D. Joint contribution of transformation and twinning to the high strength ductility combination of a FeMnCoCr high entropy alloy at cryogenic temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 759: 437-447.
- [26] NENE S S, FRANK M, LIU K, MISHRA R S, MCWILLIAMS B A, CHO K C. Extremely high strength and work hardening ability in a metastable high entropy alloy[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 9920.
- [27] ZHANG W Y, YAN D S, LU W J, LI Z M. Carbon and nitrogen co-doping enhances phase stability and mechanical properties of a metastable high-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020, 831(5): 154799.
- [28] DEBROY T, MUKHERJEE T, WEI H L, ELMER J W, MILEWSKI J O. Metallurgy, mechanistic models and machine learning in metal printing[J]. *Nature Reviews. Materials*, 2020, 6: 48-68.
- [29] PARK S, NAM H, NA Y, KIM H, MOON Y, KANG N. Effect of initial grain size on friction stir weldability for rolled and cast CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. *Metals and Materials International*, 2020, 26(5): 641-649.
- [30] KLIMOVA M V, SHAYSULTANOV D G, ZHEREBTSOV S V, STEPANOV N D. Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth in a CoCrFeMnNi high entropy alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 748: 228-235.
- [31] LIU Z Y, ZHAO D D, WANG P, YAN M, YANG C, CHEN Z W, LU J, LU Z P. Additive manufacturing of metals: Microstructure evolution and multistage control[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 100: 224-236.
- [32] BLAKEY-MOLNER B, GRADL P, SNEDDEN G, BROOKS M, PITOT J, LOPEZ E, LWARY M, BERTO F, DU PLESSIS A. Metal additive manufacturing in aerospace: A review[J]. *Materials & Design*, 2021, 209: 110008.
- [33] YANG X G, ZHOU Y, XI S Q, CHEN Z, WEI P, HE C, LI T T, GAO Y, WU H J. Additively manufactured fine grained $\text{Ni}_6\text{Cr}_4\text{WFe}_9\text{Ti}$ high entropy alloys with high strength and ductility [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 767: 138394.
- [34] ZHU Z G, NGUYEN Q B, NG F L, AN X H, LIAO X Z, LIAW P K, NAI S M L, WEI J. Hierarchical microstructure and strengthening mechanisms of a CoCrFeNiMn high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 154: 20-24.
- [35] PARK J M, CHOE J, KIM J G, BAE J W, MOON J, YANG S, KIM K T, YU J H, KIM H S. Superior tensile properties of 1% C-CoCrFeMnNi high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. *Materials Research Letters*, 2020, 8(1): 1-7.
- [36] DE COOMAN B C, ESTRIN Y, KIM S K. Twinning-induced plas-

- ticity (TWIP) steels[J]. *Acta Materialia*, 2018, 142: 283-362.
- [37] YU P J, FENG R, DU J P, SHUHEI S, JYH-PIN C, CHEN B, CHIEH L Y, LIAW P K, QGATA S, ALICE H. Phase transformation assisted twinning in a face-centered-cubic FeCrNiCoAl_{0.36} high entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2019, 181: 491-500.
- [38] LIU S F, WU Y, WANG H T, HE J Y, LIU J B, CHEN C X, LIU X J, WANG H, LU Z P. Stacking fault energy of face-centered-cubic high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2018, 93: 269-273.
- [39] ZADDACH A J, NIU C, KOCH C C, IRVING D L. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy[J]. *JOM*, 2013, 65: 1780-1789.
- [40] CHANG R B, FANG W, YAN J H, YU H Y, BAI X, LI J, WANG S Y, ZHENG S J, YIN F X. Microstructure and mechanical properties of CoCrNi-Mo medium entropy alloys: Experiments and first-principle calculations[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 62: 25-33.
- [41] LI Z M, RAABE D. Strong and ductile non-equiatomic high entropy alloys: Design, processing, microstructure, and mechanical properties[J]. *JOM*, 2017, 69: 2099-2106.
- [42] LI J, FANG Q H, LIU B, LIU Y. Transformation induced softening and plasticity in high entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2018, 147: 35-41.
- [43] BHADESHIA H K D H. TRIP-assisted steels?[J]. *ISIJ International*, 2002, 42(9): 1059-1060.
- [44] HUANG H L, WU Y, HE J Y, WANG H, LIU X J, AN K, WU W, LU Z P. Phase transformation ductilization of brittle high entropy alloys via metastability engineering[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(30): 1701678.
- [45] SINHA S, NENE S S, FRANK M, LIU K, LEBENSOHN R A, MISHRA R S. Deformation mechanisms and ductile fracture characteristics of a friction stir processed transformative high entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 184: 164-178.
- [46] WEI R, ZHANG K S, CHEN L B, HAN Z H, CHEN C, WANG T, JIANG J Z, HU T W, GUAN S K, LI F S. Toughening FeMn-based high-entropy alloys via retarding phase transformation[J]. *Journal of Material Science & Technology*, 2020, 51: 167-172.
- [47] NENE S S, FRANK M, LIU K, MISHRA R S, MCWILLIAMS R A, CHO K C. Extremely high strength and work hardening ability in a metastable high entropy alloy[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 9920.
- [48] NENE S S, FRANK M, LIU K, SINHA S, MISHRA R S, MCWILLIAMS B, CHO K C. Reversed strength-ductility relationship in microstructurally flexible high entropy alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 154: 163-167.
- [49] BAHADUR F, JAIN R, BISWAS K, GURAO N P. Low cycle fatigue behavior of non-equiatomic TRIP dual-phase Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high entropy alloy[J]. *International Journal of Fatigue*, 2022, 155: 106545.
- [50] FU S, BEI H, CHEN Y, LIU T K, YU D, AN K. Deformation mechanisms and work-hardening behavior of transformation-induced plasticity high entropy alloys by in-situ neutron diffraction[J]. *Materials Research Letters*, 2018, 6(11): 620-626.
- [51] NENE S S, LIU K, FRANK M, MISHRA R S, BRENNAN R E, CHO K C, LI Z, RAABE D. Enhanced strength and ductility in a friction stir processing engineered dual phase high entropy alloy[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 16167.
- [52] LI X L, HAO X X, JIN C, WANG Q, DENG X T, WANG H F, WANG Z D. The determining role of carbon addition on mechanical performance of a non-equiatomic high-entropy alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 110: 167-177.
- [53] NENE S S, FRANK M, LIU K, SINHA S, MISHRA R S, MCWILLIAMS B A, CHO K C. Corrosion-resistant high entropy alloy with high strength and ductility[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 166: 168-172.
- [54] JO Y H, KIM D W, KIM H S, LEE S. Effects of grain size on body-centered-cubic martensitic transformation in metastable Fe₄₀Co₃₀Cr₁₀Mn₅Si₇V₂ high-entropy alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 194: 113620.
- [55] HUANG Y H, GAO J H, VORONTSOV V, GUAN D K, GOODALL R, DYE D, WANG S Z, ZHU Q, RAINFORTH W M, TODD I. Martensitic twinning transformation mechanism in a metastable element-based body-centered cubic high-entropy alloy with high strength and high work hardening rate[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 124: 217-231.
- [56] KHAIRALLAH S A, ANDERSON A T, RUBENCHIK A, KING W E. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones[J]. *Acta Materialia*, 2016, 108: 36-45.
- [57] RADHAKRISHNAN M, HASSAN M M, LONG B E, OTAZU D, LIENERT T J, ANDEROGU O. Microstructures and properties of Ti/TiC composites fabricated by laser-directed energy deposition[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 46: 102198.
- [58] HAMILTON R F, BIMBER B A, PALMER T A. Correlating microstructure and superelasticity of directed energy deposition additive manufactured Ni-rich NiTi alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 739: 712-722.
- [59] MELIA M A, NGUYEN H D A, RODELAS J M, SCHINDELHOLZ E J. Corrosion properties of 304L stainless steel made by directed energy deposition additive manufacturing[J]. *Corrosion Science*, 2019, 152: 20-30.
- [60] NAGARAJAN B, HU Z H, SONG X, ZHAI W, WEI J. Development of micro selective laser melting: the state of the art and future perspectives[J]. *Engineering*, 2019, 5(4): 702-720.
- [61] YADOLLAHI A, SHAMSAEI N, THOMPSON S M, SEELY D W. Effects of process time interval and heat treatment on the mechanical and microstructural properties of direct laser deposited 316L stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 644: 171-183.
- [62] SUN S S, TENG Q, XIE Y, LIU T, MA R, BAI J, CAI C, WEI Q S. Two-step heat treatment for laser powder bed fusion of a nickel-based superalloy with simultaneously enhanced tensile strength and ductility[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 46: 102168.
- [63] LEWIS G K, SCHLIENGER E. Practical considerations and capabilities for laser assisted direct metal deposition[J]. *Materials & Design*, 2000, 21(4): 417-423.
- [64] CAI C, QIU J C D, SHIAN T W, HAN C J, LIU T, KONG L B, SRIKANTH N, SUN C N, ZHOU K. Laser powder bed fusion of Mo₂C/Ti-6Al-4V composites with alternately laminated α' / β phases for enhanced mechanical properties[J]. *Additive Manufacturing*,

- 2021, 46: 102134.
- [65] PARRY L, ASHCROFT I A, WILDMAN R D. Understanding the effect of laser scan strategy on residual stress in selective laser melting through thermo-mechanical simulation[J]. Additive Manufacturing, 2016, 12: 1-15.
- [66] MARTIN J H, YAHATA B D, HUNDLEY J M, MAYER J A, SCHAEGLER T A, POLLOCK T M. 3D printing of high-strength aluminum alloys[J]. Nature, 2017, 549: 365-369.
- [67] VAN DE WERKEN N, TEKINALP H, KHANBOLOUKI P, OZCAN S, WILLIAMS A, TEHRANI M. Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: State of the art and perspective [J]. Additive Manufacturing, 2020, 31: 100962.
- [68] LI R D, NIU P D, YUAN T C, LI Z M. Displacive transformation as a pathway to prevent micro-cracks induced by thermal stress in additively manufactured strong and ductile high entropy alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(4): 1059-1073.
- [69] ANDERSON I E, WHITE E M H, DEHOFF R. Feedstock powder processing research needs for additive manufacturing development [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2018, 22(1): 8-15.
- [70] WANG P, HUANG P F, NG F L, SIN W J, LU S L, NAI S M L, NAI S, DONG Z L, WEI J. Additively manufactured CoCrFeNiMn high-entropy alloy via pre-alloyed powder[J]. Materials & Design, 2019, 168: 107576.
- [71] HAN C J, FANG Q H, SHI Y S, TOR S B, CHUA C K, ZHOU K. Recent advances on high entropy alloys for 3D printing[J]. Advanced Materials, 2020, 32(26): 1903855.
- [72] DOBBELSTEIN H, GEORGE E P, GUREVICH E L, KOSTKA A, OSTENDORF A, LAPLANCHE G. Laser metal deposition of refractory high-entropy alloys for high-throughput synthesis and structure-property characterization[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2021, 3: 015201.
- [73] LI B, ZHANG L, XU Y, LIU Z Y, QIAN B, XUAN F Z. Selective laser melting of CoCrFeNiMn high entropy alloy powder modified with nano-TiN particles for additive manufacturing and strength enhancement: Process, particle behavior and effects [J]. Powder Technology, 2020, 360: 509-521.
- [74] RUZIC J, SIMIĆ M, STOIMENOV N, BOŽIĆ D, STAŠIĆ J. Innovative processing routes in manufacturing of metal matrix composite materials[J]. Metallurgical and Materials Engineering, 2021, 27(1): 1-13.
- [75] BOES J, RÖTTGER A, THEISEN W, CUI C, UHLENWINKEL V, SCHULZ A, ZOCH H W, STERN F, TENKAMP J, WALTHER F. Gas atomization and laser additive manufacturing of nitrogen alloyed martensitic stainless steel[J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101379.
- [76] DEBROY T, MUKHERJEE T, WEI H L, ELMER J W, MOLEWSKI J O. Metallurgy, mechanistic models and machine learning in metal printing[J]. Nature Reviews Materials, 2021, 6: 48-68.
- [77] TONG Y G, QI P B, LIANG X B, CHEN Y X, HU Y L, HU Z F. Different shaped ultrafine MoNbTaW HEA powders prepared via mechanical alloying[J]. Materials, 2018, 11(7): 1250.
- [78] JOSEPH J, JARVIS T, WU X H, STANFORD N, HODGSON P, FABIANIC D M. Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted Al_x-CoCrFeNi high entropy alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 633: 184-193.
- [79] NIU P D, LI R D, FAN Z Q, YUAN T C, ZHANG Z J. Additive manufacturing of TRIP-assisted dual-phases Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloy: Microstructure evolution, mechanical properties, and deformation mechanisms[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 814: 141264.
- [80] BI G J, ZHU Z G, CHEW Y X, NG F L, LEE B Y. Microstructure and mechanical characterization of laser-aided additive manufactured Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high entropy alloy[A]. Lasers in Manufacturing Conference 2019[C]. Munich: Wissenschaftliche Gesellschaft Lasertechnik e.V., 2019. 1-7.
- [81] ZHU Z G, AN X H, LU W J, LI Z M, NG F L, LIAO X Z, RAMAMURTY U, NAI S M L, WEI J. Selective laser melting enabling the hierarchically heterogeneous microstructure and excellent mechanical properties in an interstitial solute strengthened high entropy alloy[J]. Materials Research Letters, 2019, 7(11): 453-459.
- [82] AGRAWAL P, THAPLIYAL S, NENE S S, MISHRA R S, MCWILLIAMS B A, CHO K C. Excellent strength-ductility synergy in metastable high entropy alloy by laser powder bed additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2020, 32: 101098.
- [83] THAPLIYAL S, NENE S S, AGRAWAL P, WANG T H, MORPHEW C, MOSHRA R S, MCWILLIAMS B A, CHO K C. Damage-tolerant, corrosion-resistant high entropy alloy with high strength and ductility by laser powder bed fusion additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101455.
- [84] THAPLIYAL S, AGRAWAL P, AGRAWAL P, NENE S S, MISHRA R S, MCWILLIAMS B A, CHO K C. Segregation engineering of grain boundaries of a metastable Fe-Mn-Co-Cr-Si high entropy alloy with laser-powder bed fusion additive manufacturing[J]. Acta Materialia, 2021, 219: 117271.
- [85] CHEW Y, ZHU Z G, WENG F, GAO S B, NG F L, LE B Y, BI G J. Microstructure and mechanical behavior of laser aided additive manufactured low carbon interstitial Fe_{49.5}Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀C_{0.5} multi-component alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 77: 38-46.
- [86] TIAN C T, OUYANG D, WANG P B, ZHANG L C, CAI C, ZHOU K, SHI Y S. Strength-ductility synergy of an additively manufactured metastable high-entropy alloy achieved by transformation-induced plasticity strengthening[J]. International Journal of Plasticity, 2024, 172: 103823.
- [87] RAO X W, GU D D, XI L X. Forming mechanism and mechanical properties of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites by selective laser melting[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2019, 55(15): 1-9.

- [88] PEREVOSHCHIKOVA N, RIGAUD J, SHA Y, HEIMAIER M, FINNIN B, LABELLE E, WU X H. Optimization of selective laser melting parameters for the Ni-based superalloy IN-738 LC using Doehlert's design[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, 23(5): 881-892.
- [89] KREITZBERG A, BRAILOVSKI V, TURENNE S, CHANAL C, URLEA V. Influence of thermo-and HIP treatments on the microstructure and mechanical properties of IN625 alloy parts produced by selective laser melting: A comparative study[J]. *Materials Science Forum*, 2017, 879: 1008-1013.
- [90] CHLEBUS E, GRUBER K, KUŹNICKA B, KURZAC J, KURZY-
NOWSKI T. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Inconel 718 processed by selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 639: 647-655.
- [91] SABBAN R, BAHL S, CHATTERJEE K, SUWAS S. Globulariza-
tion using heat treatment in additively manufactured Ti-6Al-4V for high strength and toughness[J]. *Acta Materialia*, 2019, 162: 239-254.
- [92] HAO Y B, HUANG Y L, ZHAO K, QI C Q, DU Y. Research on the microstructure and mechanical properties of doubled annealed laser melting deposition TC11 titanium alloy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2022, 150: 107983.
- [93] YAN W G, WANG H M, TANG H B, CHENG X, ZHU Y Y. Effect of Nd addition on microstructure and tensile properties of laser additive manufactured TC11 titanium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32(5): 1501-1512.
- [94] TOLOSA I, GARCIA DÍA F, ZUBIRI F, ZAPIRAIN F, ESNAO-
LA A. Study of mechanical properties of AISI 316 stainless steel processed by "selective laser melting", following different manufacturing strategies[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2010, 51: 639-647.
- [95] LEUDERS S, LIENEKE T, LAMMERS S, TRÖSTER T, NIEN-
DORF T. On the fatigue properties of metals manufactured by selective laser melting-The role of ductility[J]. *Journal of Materials Research*, 2014, 29(17): 1911-1919.
- [96] GUAN K, WANG Z M, GAO M, LI X Y, ZENG X Y. Effects of processing parameters on tensile properties of selective laser melted 304 stainless steel[J]. *Materials & Design*, 2013, 50: 581-586.
- [97] SINHA S, NENE S S, FRANK M, LIU K, LEBENSOHN R A, MISHRA R S. Deformation mechanisms and ductile fracture characteristics of a friction stir processed transformative high entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 184: 164-178.
- [98] OLSON G B. A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC-HCP transformation[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1976, 7: 1897-1904.
- [99] PARK J M, ASGHARI-RAD P, ZARGARAN A, BAE J W, MOON J, KWON H, CHOE J, YANG S S, YU J H, KIM H S. Nano-scale heterogeneity-driven metastability engineering in ferrous medium-entropy alloy induced by additive manufacturing[J]. *Acta Materialia*, 2021, 221: 117426.
- [100] AGRAWAL P, HARIDAS R S, THAPLIYAL S, YADAV S, MISHRA R S, MCWILLIAMS B A, CHO K C. Metastable high entropy alloys: An excellent defect-tolerant material for additive manufacturing [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 826: 142005.
- [101] HARIDAS R S, AGRAWAL P, THAPLIYAL S, YADAV S, MISHRA R, MCWILLIAMS B A, CHO K C. Strain rate sensitive microstructural evolution in a TRIP assisted high entropy alloy: Experiments, microstructure and modeling[J]. *Mechanics of Materials*, 2021, 156: 103798.
- [102] ZHANG Z, YUAN T, LI R. Striped non-uniform corrosion behavior of non-equiatomic FeMnCoCr high entropy alloy prepared by laser melting deposition in 0.1 M H₂SO₄ solution[J]. *Materials*, 2020, 13(23): 5554.
- [103] SCHALLER R F, TAYLOR J M, RODELAS J, SCHINDELHOLZ E J. Corrosion properties of powder bed fusion additively manufactured 17-4 PH stainless steel[J]. *Corrosion*, 2017, 73(7): 796-807.