

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.5153

# 增材制造析出强化型高熵合金非均匀组织、析出行为及力学性能研究进展

王松宇, 吴宜霞, 何峰

(西北工业大学 凝固技术全国重点实验室 陕西 西安 710072)

**摘要:**析出强化型高熵合金实现了强度-塑性的良好结合,具有广阔的工程应用前景。增材制造快速凝固特性在合金中引入了独特的非均匀微观组织特征,而在析出强化型高熵合金中,这些特征组织会显著改变合金的析出行为并最终影响合金的力学性能。综述了增材制造析出强化型高熵合金的4种典型组织特征:异形晶粒形貌、凝固偏析、原位生成第二相和位错网络;重点关注了这些组织对后续热处理过程中析出行为(形核生长及粗化)的影响机制;进一步阐述了该类合金的拉伸性能、强化机理和变形行为,总结了目前的研究进展并展望了未来的研究方向。

**关键词:**高熵合金;析出强化;增材制造;微观组织;力学性能

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)08-0774-15

## Review of the Heterogeneous Microstructures, Precipitation Behavior and Mechanical Properties of Additively Manufactured Precipitation-strengthened High-entropy Alloys

WANG Songyu, WU Yixia, HE Feng

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

**Abstract:** Additively manufactured precipitation-strengthened high-entropy alloys exhibit excellent synergy between strength and ductility, demonstrating promising prospects for engineering applications. The rapid solidification characteristics inherent to additive manufacturing introduce unique heterogeneous microstructural features that significantly alter the precipitation behavior and ultimately affect the mechanical properties of these alloys. This review systematically summarizes four typical microstructural characteristics found in additively manufactured precipitation-strengthened high-entropy alloys: heterogeneous grain morphology, solidification segregation, in-situ formed secondary phases, and dislocation networks. Special emphasis is placed on the mechanisms by which these characteristics influence precipitation behavior, including nucleation, growth, and coarsening, during subsequent heat treatment. The tensile properties, strengthening mechanisms, and deformation behavior of these alloys are comprehensively discussed. Finally, current research progress is summarized, and future research directions are proposed.

**Key words:** high-entropy alloy; precipitation strengthening; additive manufacturing; microstructure; mechanical properties

以“多主元化”为主要合金设计思想的高熵合金,极大拓展了合金设计的成分空间,为开发具有更优异性能的合金提供了更大的可能性。具有面心立方(FCC)结构的单相高熵合金通常具有优异的塑性,但屈服强度不足,难以满足工程应用的需求<sup>[1-3]</sup>。以

FCC单相高熵合金为基体,添加Al、Ti、Nb等合金元素并经过恰当的热处理后,能够使合金中析出一定体积分数的析出相从而获得显著的强度提升。同时,由于FCC基体的优异塑性,析出强化型高熵合金能够保留可接受的塑性<sup>[4-5]</sup>。目前,其最优屈服强度

收稿日期: 2025-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(52474425);凝固技术全国重点实验室研究基金(2023-QZ-02)

作者简介: 王松宇, 2001年生, 硕士生. 研究方向为析出强化型高熵合金的增材制造. Email: wangsongyu.nwpu.cn@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 何峰, 1991年生, 博士, 教授. 研究方向为高熵合金设计及其非平衡凝固制备研究工作. Email: fenghe1991@nwpu.edu.cn

引用格式: 王松宇, 吴宜霞, 何峰. 增材制造析出强化型高熵合金非均匀组织、析出行为及力学性能研究进展[J]. 铸造技术, 2025, 46(8): 774-788.

WANG S Y, WU Y S, HE F. Review of the heterogeneous microstructures, precipitation behavior and mechanical properties of additively manufactured precipitation-strengthened high-entropy alloys[J]. Foundry Technology, 2025, 46(8): 774-788.

可达到 1.8 GPa,同时可保持 25%的塑性<sup>[4]</sup>。可见,析出强化型高熵合金展现出优异的力学性能,有望成为新一代结构件的候选材料。

近年来,增材制造这一新型合金制备方式以近净成型和合金力学性能优异两大优势而备受关注<sup>[6]</sup>。增材合金具有极高的凝固速度并在热源作用区域形成显著的温度梯度分布。这些特点使得增材制造的合金具有与传统制备方式迥异的多尺度非均匀微观组织特征,如特定取向的织构、粗大的柱状晶、明显的偏析和高密度的位错等<sup>[7-11]</sup>,这些非均匀组织显著影响增材合金的力学性能<sup>[12]</sup>。Lin 等<sup>[13]</sup>对比了不同方式制备的  $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.3}$  合金的力学性能,其中选区激光熔化(selective laser melting, SLM)引入了更多的强化机制,如位错强化和L2<sub>1</sub>相强化,屈服强度比锻造合金高出 284 MPa。

对于析出强化型高熵合金来说,增材制造产生的非均匀微观组织体现出更为复杂的组织-性能关联。首先,非均匀组织在热处理时对合金的析出行为产生显著影响,改变析出相的空间分布、形貌以及尺寸<sup>[12,14-16]</sup>;其次,非均匀组织在热处理后依然能保留下来,引入了位错强化等额外的强化机制。这使增材制造析出强化型高熵合金具有优异的强度,同时非均匀组织还深刻影响了合金的塑性变形机制<sup>[13,17]</sup>。虽然已有诸多针对增材制造析出强化型高熵合金的深入研究,但研究对象涉及多种合金体系,关注焦点各不相同,所持观点亦有区别,当前仍然缺乏对其共性规律与机制的系统分析与总结。

基于上述背景,本文旨在系统总结当前关于增材制造析出强化型合金非均匀组织、析出行为及力学性能的研究现状。综述非均匀微观组织特征,包括其晶粒形貌、凝固偏析现象、合金中形成第二相以及位错;厘清受非均匀组织影响下的析出相形核与生长行为;总结了增材制造析出强化型高熵合金的力学性能。对比增材制造与传统方式制备的析出强化型合金的拉伸性能差异,分析合金中不同强化机制的贡献及增材合金的变形机理,并对增材制造析出强化型高熵合金进行总结和展望。

## 1 增材制造析出强化型高熵合金中的非均匀组织特征

### 1.1 晶粒形貌

在增材制造制备的析出强化型高熵合金中,显微组织通常以柱状晶为主导。部分合金体系会表现出双态晶粒结构,在柱状晶间隙中,均匀分布尺寸细小的等轴晶。合金中柱状晶的生长倾向平行于合

金的构建方向(BD),这主要受增材制造过程中沿BD上较大的温度梯度影响。由于柱状晶沿BD生长,在合金横截面观察时,往往体现出等轴晶的特征,而在纵截面上能够看到典型的柱状晶特征。不同增材方式制备的合金中柱状晶尺寸差异明显,SLM因为较小的光斑直径和极快的冷却速度,使得柱状晶的短轴尺寸通常小于 100  $\mu\text{m}$ ;而定向能量沉积(directed energy deposition, DED)产生较大的熔池使冷却速度相对较慢,柱状晶的短轴尺寸可达数百微米,数倍于SLM工艺<sup>[18-19]</sup>。此外,即便采用同一种制备方式,由于具体工艺参数及合金物理特性的差异,柱状晶的形貌也会存在明显区别。Haftlang 等<sup>[20]</sup>利用DED制备的 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Co}_8\text{Mn}_8\text{Ti}_3\text{Si}$ 合金具有粗大且长短轴尺寸差异明显的柱状晶;而Wang 等<sup>[21]</sup>利用DED制备的 $\text{Ni}_{2.1}\text{CoCrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}$ 合金(原子比)的晶粒形貌则更接近等轴晶且尺寸更小。多篇文献报道了增材制造合金的熔池相互搭接处和层界面之间存在细小等轴晶的连续形核生长<sup>[18-19,21-23]</sup>现象。这是因为搭接区和层界面位于熔池边缘具有较大弧度的区域,而温度梯度始终为熔池边缘的法线方向,导致晶粒以较大的倾角斜向生长并相互竞争,最终形成细小的等轴晶。

受增材制造温度场的影响,增材制造析出强化型高熵合金会存在明显的织构。一般来说,FCC晶体结构倾向于沿凝固方向优选<001>取向生长<sup>[24-25]</sup>。但是受增材制造过程中熔池几何形状和扫描策略对凝固方向的影响,合金中晶粒的<001>取向相对构建方向出现不同程度的偏转,从而产生不同类型的织构。Huang 等<sup>[19]</sup>报道了增材 $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$ 合金中<110>||BD的常见织构,如图1a和b所示。Park 等<sup>[23]</sup>报道了<110>||BD织构的形成原因,认为这是受到熔池几何特征及从激光扫描点径向熔池边界扩散的温度梯度控制,<100>晶向的生长方向大致平行于激光扫描方向,因此形成了在横截面上观察到的<110>||BD织构,如图1c所示。而Peng 等<sup>[26]</sup>报道了电子束选区熔化制备的 $(\text{FeCoNi})_{86}\text{Al}_7\text{Ti}_7$ 合金中另一种常见的<001>||BD织构。很多析出强化型合金都具有相同的织构特征<sup>[12,14]</sup>,这可能是因为在增材过程中熔池形貌和温度梯度有利于<001>晶向的竖直生长。

织构的存在会改变合金中的Taylor因子,进而影响力学性能<sup>[27]</sup>。Xue 等<sup>[28]</sup>考察了SLM制备的 $(\text{Ni}_2\text{CrCo})_{94}\text{Nb}_3\text{V}_3$ 合金中的Taylor因子,发现当增材合金施加的应力方向不同时,Taylor因子会发生变化,从而引起合金力学性能的各向异性<sup>[29-30]</sup>。增材合金中Taylor因子的变化还会影响析出强化的效

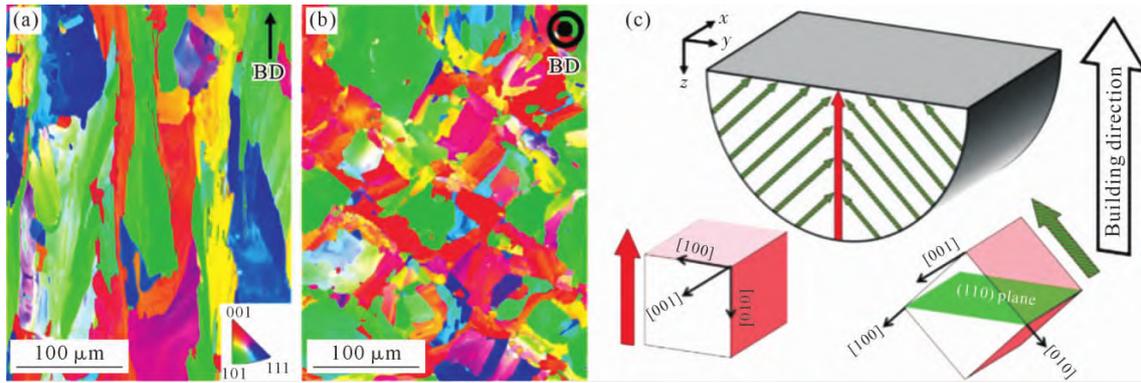


图1 SLM制备的 $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$ 合金晶粒形貌及织构演化:(a)纵截面组织;(b)横截面组织;(c)熔池内织构演化示意图<sup>[19,31]</sup>

Fig.1 Grain morphology and texture evolution of SLM-fabricated  $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$  alloy: (a) longitudinal microstructure; (b) transverse microstructure; (c) schematic of the mechanism of texture evolution within a melt pool<sup>[19,31]</sup>

果<sup>[23,30]</sup>。在对增材制造析出型高熵合金,特别是组织存在明显织构特征的合金进行强度分析时,需要充分考虑 Taylor 因子的变化,以确保力学性能评估的准确性。

为克服增材制造中织构对性能各向异性的影响并保证合金的力学性能,增材制造合金中晶粒的等轴晶转变是一个难以绕开的话题。相比沉积态易产生粗大柱状晶的 FCC 单相合金,在制备时提高晶粒的形核有利于促进等轴晶的产生。Zhang 等<sup>[32]</sup>和 Zhou 等<sup>[33]</sup>的报道里均证实,Nb 等元素既能够产生较大的过冷度,促进 FCC 相形核,从而实现晶粒的等轴化,还可以通过形成 Laves 相等第二相提供多个异质形核位点,从而实现晶粒向等轴晶的转变。除了通过调整合金成分实现合金的等轴晶化,不同的扫描策略和打印的几何形状对合金等轴晶转变同样具有重要的影响。Wang 等<sup>[21]</sup>和 Liao 等<sup>[34]</sup>使用 DED 工艺采用往复扫描策略分别制备了单道多层的  $\text{Ni}_{21}\text{CoCrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}$  合金和  $\text{CoCrFe}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{Nb}_{0.2}$  合金(原子比),其沉积态微观组织均呈现出近等轴晶。SLM 工艺分别采用逐层旋转  $66.7^\circ$ 、 $90^\circ$ 和  $180^\circ$ 的扫描策略,合金的微观组织发生较大变化,随着旋转角度的增加,层间细晶等轴区越发明显<sup>[19,22-23]</sup>。

上述研究结果表明,增材制造制备的高熵合金呈现出显著区别于传统制备工艺的微观组织特征。一方面,合金的晶粒形貌以沿 BD 生长的柱状晶为主;同时可能具有柱状晶和等轴晶混合分布的复杂形貌特点。深入分析发现,增材制造合金微观组织的形成受多重因素调控,包括合金成分调整对熔体过冷度的影响,第二相粒子的异质形核作用,以及不同扫描策略对热历史和温度梯度的改变。另一方面,增材制造的工艺特点使合金中存在明显的织构组织,这造成合金的 Taylor 因子发生变化,在材料强度定量评估中需要特别关注。

## 1.2 凝固偏析

凝固偏析是增材制造析出强化型高熵合金的普遍现象。Xiao 等<sup>[35]</sup>报道了  $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_3\text{Al}_3\text{Ti}_3$  合金中胞状组织胞壁处的富 Ti 现象。在增材的各种含 Ti 高熵合金中,都能发现 Ti 元素在胞壁处的富集,胞内和胞壁处的 Ti 含量最多相差 1 倍<sup>[20,35-38]</sup>,图 2a 展示了胞壁处 Ti 元素的富集。此外,还有一些元素表现出与 Ti 元素相反的偏析行为。Zhang 等<sup>[18]</sup>报道了胞壁处贫 Fe 元素的现象;Wu 等<sup>[39]</sup>则报道了  $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{23}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_5\text{Al}_{85}\text{Ti}_4\text{W}_2\text{Mo}_1\text{C}_{0.5}\text{B}_{0.1}\text{Zr}_{0.2}$  合金中胞状组织边界处贫 Co 的现象。元素偏析行为的差异似乎与不同的合金成分有关,Co 元素在不同合金中既可能表现为均匀分布也可能表现为在胞内富集<sup>[16,18,20,22,36,38,40]</sup>。还有文章报道了激光粉末床熔融(laser powder bed fusion, L-PBF)技术制备的  $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{29.5}\text{Ni}_{27.5}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{6.5}$  合金中不存在明显的凝固偏析现象<sup>[12]</sup>。可见,增材制造析出强化型高熵合金的凝固偏析行为是复杂多样的,其背后的偏析机制有待总结。

元素在基体中的固溶度会显著影响偏析行为。下面以低溶解度的 Ti 元素为例进行阐述。Ti 与合金中其他元素相比具有更大的原子半径,而大原子半径会导致 Ti 在基体中的固溶度较低。受低固溶度的影响,Ti 在快速凝固过程中不断析出到熔体并在固-液界面处堆积富集,最终形成了 Ti 元素在胞壁处富集的凝固偏析现象<sup>[35]</sup>。Shi 等<sup>[8]</sup>和 Liu 等<sup>[41]</sup>也提出了类似的机制,认为在快速凝固过程中,低溶解度的元素被排斥在固相前沿,导致元素在固液界面处发生局部富集,产生溶质再分配,最终促使某些溶质元素在胞状晶界或枝晶间区域形成明显的凝固偏析。图 2b 展示了合金中 Ti 元素的偏析过程。与低溶解度元素在胞壁处富集相反,具有较高溶解度的元素倾向于在胞内富集。Zhang 等<sup>[18]</sup>认为 Fe 元素在 FCC 基体中的溶解度较大,在 FCC 相快速凝固过程中不

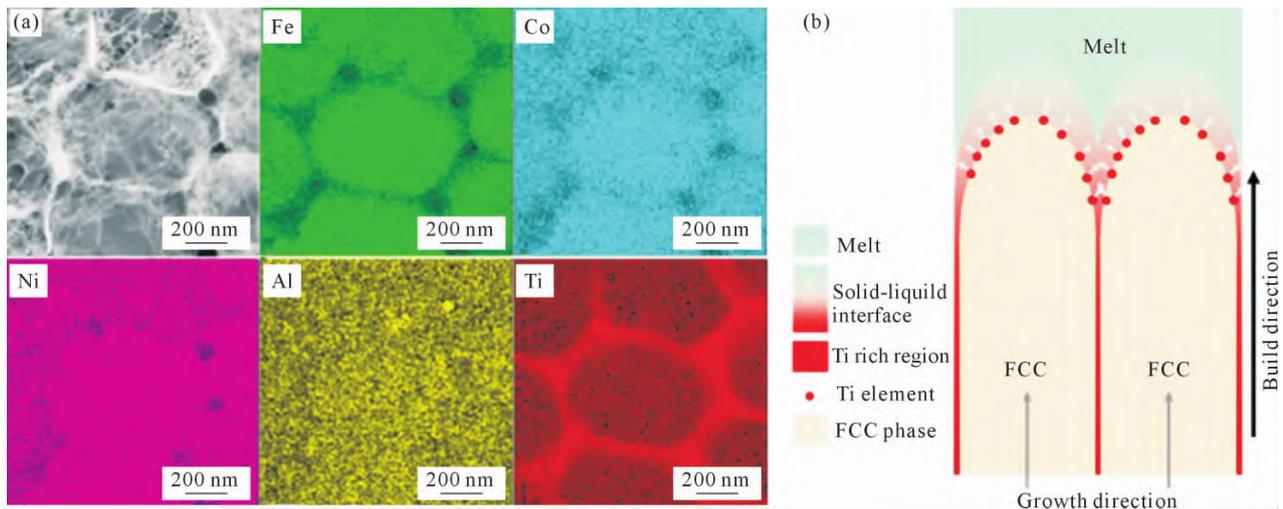


图2 SLM制备的 $\text{Fe}_{29.6}\text{Co}_{26.7}\text{Ni}_{28.8}\text{Al}_{7.1}\text{Ti}_{7.8}$ 合金TEM像及元素偏析:(a)合金中元素偏析现象;(b)Ti元素偏析示意图<sup>[8]</sup>  
Fig.2 TEM images of SLM-fabricated  $\text{Fe}_{29.6}\text{Co}_{26.7}\text{Ni}_{28.8}\text{Al}_{7.1}\text{Ti}_{7.8}$  alloy and element segregation: (a) elemental segregation phenomenon observed in the alloy; (b) schematic diagram of Ti segregation<sup>[8]</sup>

断被消耗,导致凝固末期表现出Fe在胞壁处的缺乏,如图2a所示。

除了固溶度的影响,还有其他因素影响了元素的偏析。Zhang等<sup>[18]</sup>认为元素的熔点也会影响元素偏析:Mn元素相比其他合金元素熔点更低,凝固较晚,倾向在胞状组织边界偏析。Xiao等<sup>[35]</sup>认为元素的偏析受到偏析能的影响,当高熵合金中的某种元素与合金基体主要元素的二元偏析能为负数时,将有利于元素在胞壁处富集。

目前对于影响元素偏析程度的研究相对较少。Wang等<sup>[16]</sup>认为增材制造的工艺参数会影响合金中元素的偏析程度,通过改变能量密度可以调控合金中扩散动力学,从而实现对合金中偏析程度的调节。

以上研究结果表明,增材制造析出强化型高熵合金中存在明显的元素偏析。在增材制造快速凝固的条件下,元素在合金中的固溶度是影响合金偏析行为的重要原因。此外,元素的熔点以及二元偏析能也会影响元素的偏析行为,因此增材合金中的元素偏析结果受多因素共同影响。

### 1.3 原位生成第二相

增材制造过程中存在持续的热量输入,这使得合金局部区域能够较长时间维持在较高温度,从而导致增材制造析出强化型高熵合金出现原位析出现象<sup>[12,18,22,26,37]</sup>。此外,显著的元素偏析及杂质元素的混入也是合金中第二相原位生成的原因。

增材过程中持续的热输入会导致 $L_{12}$ 析出相的原位析出。Peng等<sup>[26]</sup>报道了使用电子束选区熔化制备的沉积态 $(\text{FeCoNi})_{86}\text{Al}_7\text{Ti}_7$ 合金中存在大量 $L_{12}$ 相原位析出的现象,且这种析出行为表现出显著的空间不均匀性。在富Ti的枝晶间隙析出了体积较大的 $L_{12}$ 相,如图3a~d所示。除了因为偏析造成的尺寸

差异, $L_{12}$ 相还在不同的沉积高度上体现出尺寸的梯度变化。随着沉积高度的增加, $L_{12}$ 相的尺寸逐渐减小,这主要是因为随着沉积高度的增加, $L_{12}$ 相的析出温度区间的维持时间逐渐变短。

增材制造过程中形成的显著元素偏析促使析出强化型高熵合金在偏析处形成非共格析出相。其中,Nb元素是一种Laves相的强相关元素,增材过程中Nb元素产生强烈的偏析,诱导微米级Laves相在枝晶间或晶界处析出<sup>[32]</sup>。Laves相的体积分数和形貌特征受Nb元素含量控制,当Nb元素含量较低时,小体积分数的Laves相呈现不规则的颗粒状并均匀散布在合金的枝晶间隙中;当Nb元素含量较高,Laves相的体积分数会明显增加并连接形成大片的网状组织<sup>[21,32-34]</sup>。Laves相通常对合金的性能无益且与 $D0_{22}$ 相竞争Nb元素,不利于析出高体积分数的 $D0_{22}$ 相合金,因此在最终时效前往往往会进行一步高温均匀化热处理,使Laves相回溶<sup>[21]</sup>。对于添加Ti元素的析出型高熵合金,Ti元素的偏析促进了非共格 $L_{21}$ 相在胞壁处的形成,如图3e和f<sup>[37,42-43]</sup>。Lin等<sup>[13]</sup>认为,高体积分数的Ti有利于 $L_{21}$ 相的形成。还有报道指出,冷却速度以及凝固组织形貌与 $L_{21}$ 相的形成也有关,高冷却速度和较小的胞状组织间距有利于 $L_{21}$ 相在凝固末期形成<sup>[12]</sup>。实际上,这种由于元素强烈偏析导致非共格析出相在胞壁处析出的现象十分普遍:Jung等<sup>[22]</sup>报道了受Si元素偏析的影响,在使用SLM制备的 $\text{Cr}_{30.3}\text{Co}_{30.3}\text{Ni}_{30.3}\text{Si}_{9.1}$ 合金胞壁处析出了薄膜状 $\sigma$ 相。Haftlang等<sup>[20]</sup>报道了DED制备的 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{15}\text{Co}_8\text{Mn}_8\text{Ti}_3\text{Si}$ 合金中偏析诱导出现的 $\eta$ 相以及BCC相析出。

增材制造过程中会难以避免的引入杂质元素如O元素,导致金属氧化物在增材合金中生成。在

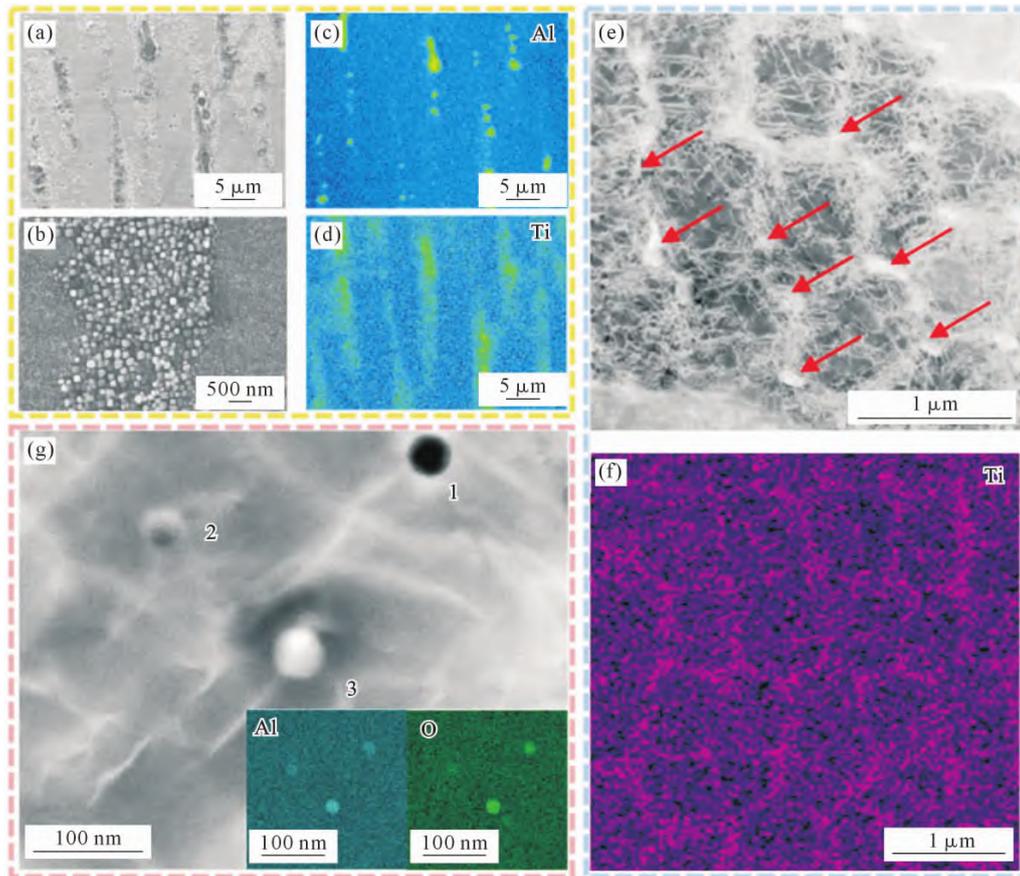


图3 增材制造析出强化型高熵合金中原位生成的不同种类第二相:(a)  $(\text{FeCoNi})_{86}\text{Al}_7\text{Ti}_7$  合金枝晶和枝晶间隙;(b) 图(a)放大图,枝晶间隙和枝晶内析出了尺寸各异的  $\text{L}_{12}$  相;(c, d) 图(a)中 Al 和 Ti 元素的分布;(e)  $(\text{FeCoNi})_{85.84}\text{Al}_{7.07}\text{Ti}_{7.09}$  合金中的  $\text{L}_{21}$  相分布;(f) Ti 元素在  $(\text{FeCoNi})_{85.84}\text{Al}_{7.07}\text{Ti}_{7.09}$  合金中的分布;(g)  $(\text{FeCoNi})_{85.84}\text{Al}_{7.07}\text{Ti}_{7.09}$  合金中的氧化物<sup>[26,37]</sup>

Fig.3 In-situ formed secondary phases in additively manufactured precipitation-strengthened high-entropy alloys: (a) dendritic and interdendritic regions in  $(\text{FeCoNi})_{86}\text{Al}_7\text{Ti}_7$  alloy; (b) magnified image of (a) showing  $\text{L}_{12}$  phase of varying sizes in both interdendritic and dendrite regions; (c, d) the distribution of Al and Ti in the area of (a); (e)  $\text{L}_{21}$  phase distribution in  $(\text{FeCoNi})_{85.84}\text{Al}_{7.07}\text{Ti}_{7.09}$  alloy; (f) Ti elemental distribution corresponding to (e); (g) oxide formations in  $(\text{FeCoNi})_{85.84}\text{Al}_{7.07}\text{Ti}_{7.09}$  alloy<sup>[26,37]</sup>

$(\text{FeCoNi})_{85.84}\text{Al}_{7.07}\text{Ti}_{7.09}$  合金中,受到粉末中或打印气氛中残余 O 元素的影响,合金中可能会出现球状的含 Al 氧化物(图 3g),这一现象在多篇文章中均有报道<sup>[13,37,44-45]</sup>。这些氧化物没有明显的分布偏好,均匀弥散的分布在合金中。Lin 等<sup>[13]</sup>定量对比了合金粉末及打印后合金中的氧含量,发现合金块体中氧化物的 O 元素主要来自粉末本身,这意味着氧化物的产生难以避免。Zhang 等<sup>[18]</sup>则报道了 DED 制备的  $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$  合金(含有 0.5%Nb,质量分数)中具有多种尺寸的球状富 Mn 氧化物。

以上研究说明,增材制造析出强化型高熵合金中会原位生成多种类型的第二相。增材制造合金受到持续热输入,会产生原位热处理效应,在基体中析出  $\text{L}_{12}$  相;非共格析出相形成并分布在元素偏析的胞壁处;合金中的氧化物来自合金粉末本身或外界中的残氧。增材制造工艺对析出强化型高熵合金微观组织的独特影响得到进一步体现。

#### 1.4 位错

增材制造过程中,析出强化型高熵合金会承受多

次加热/冷却的循环过程,使合金不断产生局部热膨胀和收缩,导致合金发生局部的微小变形,这促使合金中产生高密度位错以协调这些热应力和变形,位错密度能够达到  $10^{14}\sim 10^{15}/\text{m}^2$ <sup>[22,26]</sup>。

SLM 制备的析出强化型高熵合金具有独特的位错组织形态。Wang 等<sup>[16]</sup>报道了利用 TEM 观察到的 SLM 制备  $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Al}_5\text{Ti}_5$  合金中的高密度位错,呈不均匀分布,主要塞积在胞状组织的胞壁处形成位错网络,图 4a 和 b 分别展示了位错胞的横截面和纵截面。Park 等<sup>[23]</sup>指出增材合金中的胞状组织实际上是一种特征凝固组织。当单个晶粒形核生长,实际是大量取向一致的枝晶形核协同生长的过程;而枝晶形貌与合金凝固时的温度梯度( $G$ )和晶体生长速度( $R$ )的比值有关,SLM 的冷却速度极快( $10^5\sim 10^6$  K/s),通常使  $G/R$  的数值较高,此时合金倾向于形成胞状枝晶,因此 SLM 中常见的是胞状组织<sup>[46]</sup>。DED 中也发现了胞状组织,但是由于冷却速率较慢,其尺寸远大于 SLM 中的胞状组织<sup>[18,23]</sup>。增材合金中胞状组织的凝固伴随着热应力的产生,合金通过

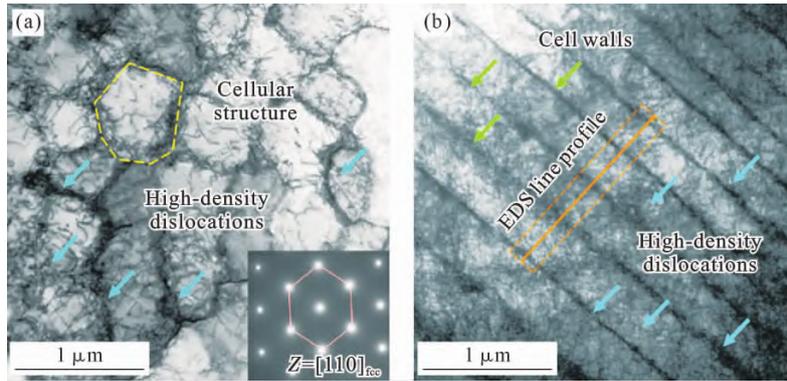


图4 SLM制备 $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Al}_5\text{Ti}_5$ 合金中的位错胞:(a)横截面;(b)纵截面<sup>[16]</sup>

Fig.4 Dislocation cells in the  $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Al}_5\text{Ti}_5$  alloy fabricated via SLM: (a) transverse section; (b) longitudinal section<sup>[16]</sup>

位错的交叉滑移或攀移等形式实现较低的低能量构型并维持晶格的连续性;位错在经历重排后最终形成了TEM下被观察到的位错<sup>[23,45]</sup>。高密度位错塞积在胞状组织边界并形成位错网络是众多SLM制备的析出强化型合金中最为常见的位错分布形式,且胞壁处的位错密度远高于胞内<sup>[16,38,47-48]</sup>。另外,胞状组织边界处的元素偏析可能有利于高密度位错的产生。SLM中的位错在高温下形成,通常具有良好的热稳定性,经过780℃时效4h后也能留存大部分位错<sup>[12]</sup>。Liao等<sup>[34]</sup>发现在 $\text{CoCrFe}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{Nb}_{0.2}$ 合金(原子比)中,Laves相周围存在高密度位错;氧化物周围也发现存在高密度位错塞积<sup>[18]</sup>。Lin等<sup>[13]</sup>认为这些位错可能是由析出相与基体之间热膨胀系数差异引起的基体塑性变形造成的。

学者们对增材合金中不同位置的位错类型进一步研究,发现在增材合金中存在严重晶格畸变的低角度晶界、亚晶界和第二相粒子周围存在高密度几何必须位错(geometrically necessary dislocations, GNDs)<sup>[12,18,34,37-38]</sup>。An等<sup>[49]</sup>利用高分辨EBSD技术对增材合金中的位错进行分析,发现胞壁处塞积的高密度位错的类型为GNDs,胞内低密度位错大部分为统计储存位错(statistically stored dislocations, SSDs)。可见,增材制造合金中的位错主要是GNDs。目前,增材制造析出强化型高熵合金中的位错密度统计方式主要有:①通过合金的KAM值结合式(1)计算得到<sup>[12]</sup>;②通过XRD和卷积多重整体轮廓(convolutional multiple whole profile, CMWP)技术拟合得到<sup>[23]</sup>。其中,利用KAM值获得的是合金中的GND密度,而CMWP统计得到的是合金中的总位错密度。

利用KAM值计算GND密度:

$$\rho_{\text{GND}} = \frac{2\theta}{\mu b} \quad (1)$$

式中, $\theta$ 为KAM值; $\mu$ 为采集EBSD图像时的步长; $b$ 为合金的Burgers矢量。由式(1)可知,GND密度与

KAM值成正比,在KAM图中,高KAM值区域被认为对应合金中高的GND密度区域。

以上研究表明,在增材制造析出强化型高熵合金中,高密度位错网络的形成机制可归因于快速凝固过程中胞状组织边界对应力和变形的协调。增材合金中的位错主要以GND为主,且表现出优异的热稳定性。值得注意的是,与SLM合金中位错行为的系统研究相比,目前针对DED合金位错特征的研究相对匮乏。此外,增材制造析出强化型合金中的第二相可作为有效的位错源,促进位错增殖。

可见,增材制造过程中产生的大温度梯度、快冷却速率及加热-冷却交替循环的特点使得增材制造析出强化型高熵合金具有多尺度下的非均匀组织,具体而言,包括合金的晶粒形貌、凝固偏析、合金中的第二相以及增材制造过程中产生的位错。

## 2 增材制造析出强化型高熵合金的析出行为

### 2.1 形核与生长

增材制造析出强化型高熵合金通常需要经过后热处理来调控合金主要析出相的体积分数、分布和尺寸,使合金具有较高的强度。而增材制造合金特有的微观结构会显著影响热处理过析出行为。

如果位错密度够高,则有利于晶粒发生再结晶, $L_{12}$ 相会在再结晶晶粒的新生晶界处形核并生长成板条状形貌<sup>[16]</sup>。Huang等<sup>[19]</sup>报道了 $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$ 合金中的 $L_{12}$ 相通过这一机制的形核生长过程,合金在时效过程中发生再结晶的同时,Ti、Al元素在新生晶界发生偏析,促进 $L_{12}$ 相的形核生长; $L_{12}$ 相在形核后, $L_{12}$ 相两侧的晶界不断向外弯曲生长,同时,在来自晶界的输送的溶质帮助下, $L_{12}$ 相在原始析出位置上持续生长,最终形成片状或短棒的 $L_{12}$ 相,如图5a所示<sup>[19]</sup>。值得关注的是,增材合金中再结晶的驱动力和再结晶的形核位置。Huang等<sup>[19]</sup>指出残余应变(这与位错密切相关)提供了再结晶的驱动

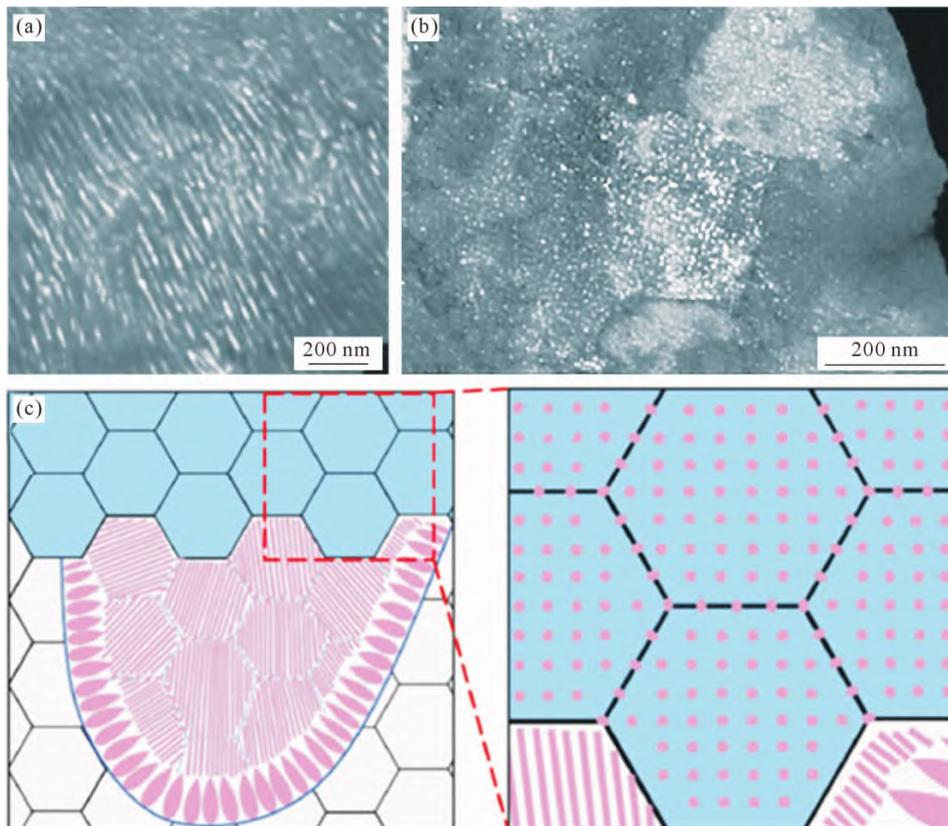


图 5 SLM 制备的  $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$  合金中  $\text{L}_{12}$  相的 2 种形态:(a) 板条状  $\text{L}_{12}$  相;(b) 球状  $\text{L}_{12}$  相;(c) 2 种  $\text{L}_{12}$  相的分布示意<sup>[16,19]</sup>  
Fig.5 Two morphologies of  $\text{L}_{12}$  precipitates in the  $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$  alloy by SLM: (a) lamellar  $\text{L}_{12}$  phase; (b) spheroidal  $\text{L}_{12}$  phase; (c) schematic diagrams of two distinct  $\text{L}_{12}$  phases in the alloy<sup>[16,19]</sup>

力;而 Yao 等<sup>[36]</sup>证实,高角度晶界是再结晶的起源。

如果位错密度不足以诱导再结晶发生,合金中的  $\text{L}_{12}$  相倾向于形成球状  $\text{L}_{12}$  相并在合金中均匀分布,如图 5b<sup>[16]</sup>。Mu 等<sup>[12]</sup>报道了  $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{29.5}\text{Ni}_{27.5}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{6.5}$  合金中的  $\text{L}_{12}$  相通过相邻基体中元素的富集或耗尽从而形核,并依赖短程扩散生长的模式。增材合金中的位错对球状  $\text{L}_{12}$  相的生长具有显著促进作用。首先,高密度位错区域的应变较大且原子排列松散,此处的原子具有更高的跳跃频率,这使得此区域的元素扩散速度较快,有利于  $\text{L}_{12}$  相率先在此处形核生长。其次,位错还是元素快速扩散的通道,Ti 和 Al 元素通过位错扩散通道向胞壁处偏析,这进一步促进了胞壁处  $\text{L}_{12}$  相的快速生长。此外,胞壁处的位错和因为元素富集产生的元素阻力效应使胞壁处的  $\text{L}_{12}$  相被略微拉长呈现椭球状<sup>[12]</sup>。

在增材制造的  $\text{L}_{12}$  相析出强化型高熵合金中,由于合金中的再结晶驱动力不足,合金只能发生部分再结晶,从而产生球状  $\text{L}_{12}$  相和板条状  $\text{L}_{12}$  相混合的微观组织特征<sup>[16]</sup>。图 5c 展示了  $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$  合金中 2 种  $\text{L}_{12}$  相形核生长的示意图。

增材合金中的偏析会显著影响合金中析出相的形核生长行为。Xiao 等<sup>[35]</sup>报道了  $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_3\text{Al}_5\text{Ti}_3$  合金中由于 Ti 元素在胞壁处偏析造成的  $\text{L}_{12}$  相仅

在胞壁处析出现象。这一现象是由于胞壁处的 Ti 元素含量显著高于胞内,使得  $\text{L}_{12}$  相的临界析出温度发生改变:富 Ti 区域的临界析出温度显著上升至  $950\text{ }^\circ\text{C}$ ,而贫 Ti 区域的  $\text{L}_{12}$  相临界析出温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此合金在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时效时,胞壁能够析出  $\text{L}_{12}$  相而胞内则始终不能析出,最终形成了  $\text{L}_{12}$  相骨架,如图 6a 和 b。Wang 等<sup>[16]</sup>的研究表明,当热处理温度同时满足贫 Ti 区和富 Ti 区的  $\text{L}_{12}$  相析出条件时,可形成分布均匀的球状  $\text{L}_{12}$  强化相,从而有效消除因元素偏析导致的析出相不均匀分布现象。经过长时间高温均匀化热处理后, $\text{CoCrFe}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{Nb}_{0.2}$  合金(原子比)中的位错密度减小、偏析被很大程度上削弱,也有利于析出相的均匀析出<sup>[34]</sup>。

以上研究表明,增材制造析出强化型高熵合金中的位错和偏析对热处理析出相的形核生长存在显著的影响。其中,高密度位错既能影响析出相的形核方式,也能促进析出相的生长。而元素偏析能够显著改变偏析区域的临界析出温度,通过精确控制时效的温度,能够调控析出相在特定区域析出。

## 2.2 析出相的粗化

析出相在经历长时间时效处理后尺寸会不断长大,这个过程被称为析出相的粗化,而增材制造产生的独特组织会对析出相的粗化行为产生影响。Mu

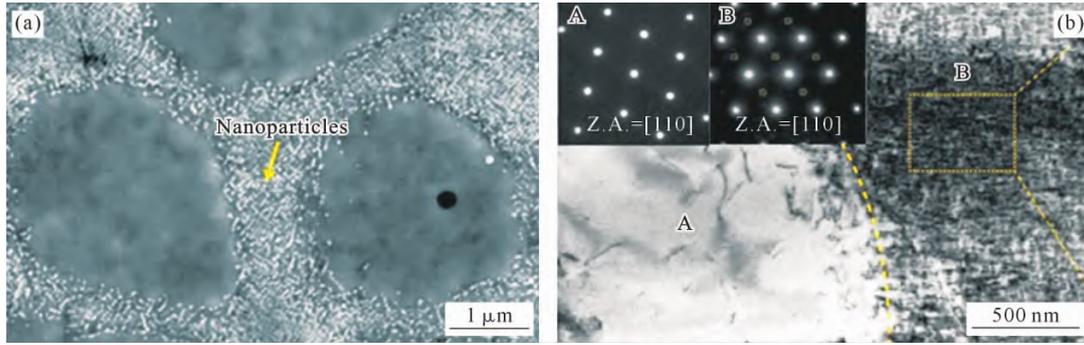


图6 SLM制备的 $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_3\text{Al}_3\text{Ti}_3$ 合金中胞壁处的析出相:(a) SEM像;(b) TEM像及对应区域的SAED花样<sup>[35]</sup>  
Fig.6 Precipitates at the cell walls in the SLM-fabricated  $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_3\text{Al}_3\text{Ti}_3$  alloy: (a) SEM image; (b) TEM image with the corresponding SAED pattern<sup>[35]</sup>

等<sup>[12]</sup>认为析出相的粗化行为受位错影响,指出 $L_{12}$ 相的粗化需要元素的长程扩散,而位错胞内的元素扩散速度由于位错密度较小而扩散缓慢,导致胞内析出相的粗化速率较低;相比之下,胞壁处的大量位错组成了元素的长程扩散通道,促进元素的扩散,因此胞壁处更容易粗化成较大的尺寸的 $L_{12}$ 相,如图7a所示。另外,热处理温度对析出相的粗化速率影响明显,随着热处理温度由 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 增加至 $820\text{ }^\circ\text{C}$ ,合金中的析出相粗化速率加快。在相同热处理时间后,析出相的平均尺寸由 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 时效的 $50\text{ nm}$ 显著上升至约 $100\text{ nm}$ 。此外,高温下位错对合金的粗化效果更加显著, $820\text{ }^\circ\text{C}$ 时效时,胞壁和胞内的析出相尺寸差距扩大1倍,如图7b所示。

Jung等<sup>[22]</sup>认为析出相的粗化是位错与元素偏析共同作用的结果。 $\text{Cr}_{30.98}\text{Co}_{30.27}\text{Ni}_{30.53}\text{Si}_{8.23}$ 合金在制备后,胞壁处存在Si和Cr元素的富集并形成包裹胞壁连续薄膜状 $\sigma$ 相。在经过一段时间的热处理后, $\sigma$ 相的形态发生了显著变化,转变为不连续的颗粒状并在胞状组织的3个胞壁交界形成稳定近三角状颗粒,其平均尺寸由 $10.75\text{ }\mu\text{m}$ 粗化至 $11.62\text{ }\mu\text{m}$ ,这是由于位错对胞壁处富集的Si和Cr元素的快速扩散作用。

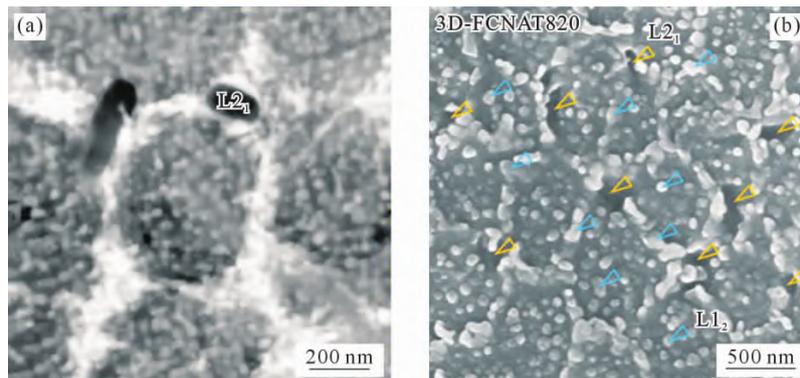


图7 SLM制备 $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{29.5}\text{Ni}_{27.5}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{6.5}$ 合金中 $L_{12}$ 相的粗化行为:(a)  $780\text{ }^\circ\text{C}$ 下胞内和胞壁处的 $L_{12}$ 相;(b)  $820\text{ }^\circ\text{C}$ 下胞内和胞壁处的 $L_{12}$ 相<sup>[12]</sup>

Fig.7 Coarsening behavior of the  $L_{12}$  phase in the  $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{29.5}\text{Ni}_{27.5}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{6.5}$  alloy fabricated via SLM: (a)  $L_{12}$  phase in the intracellular and intercellular regions at  $780\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b)  $L_{12}$  phase in the intracellular and intercellular regions at  $820\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[12]</sup>

合金中析出相的粗化速度还与合金成分密切相关。Liao等<sup>[34]</sup>设计的 $\text{CoCrFe}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{Nb}_{0.2}$ (原子比)合金在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下时效48h后,析出相已经快速粗化至 $40\text{ nm}$ 。而Wang等<sup>[21]</sup>设计的 $\text{Ni}_{2.1}\text{CoCrFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}$ (原子比)合金在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下时效120h后,析出相尺寸依然小于 $10\text{ nm}$ 且无相变的发生,表现出极低的粗化速率和优异的热稳定性。

上述研究表明,位错对增材制造析出强化型合金内析出相的粗化起到促进作用,通过加快元素的长程扩散加速析出相的粗化;由于合金中位错分布不均,加剧了增材合金中析出相的差异性。元素偏析对析出相的粗化也起到促进作用。此外,热处理温度和合金成分也是影响析出相粗化速度的重要因素。

可见,增材制造析出强化型高熵合金的非均匀组织对合金后续热处理的析出行为产生了显著的影响,包括析出相的形核与生长以及长时间保温下的粗化行为。

### 3 增材制造析出强化型高熵合金的力学性能

#### 3.1 拉伸性能

增材制造析出强化型高熵合金具有优异的室温拉伸性能。表1列出了近年来析出相强化型高熵合

金的成分、主要析出相种类、拉伸性能及制备方式，其中未标注制备方式的合金均通过传统方式制备。截至目前，对 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 相析出强化型高熵合金的研究较多而对其他析出相的合金研究较少。

为直观对比不同合金体系的性能差异，基于表 1 所列实验数据，绘制了力学性能对比图。图 8a 展示了合金的伸长率和屈服强度，图 8b 展示了合金的伸长率和抗拉强度。通过对比分析可以发现，图 8a 和 b 的曲线分布趋势表现出高度相似性。如图 8 所示，L<sub>1</sub><sub>2</sub> 相合金的力学强度显著优于 D0<sub>22</sub> 相合金。值

得注意的是，采用增材制造技术制备的 L<sub>1</sub><sub>2</sub> 相析出强化型高熵合金，在保持与传统制备工艺同等塑性的条件下，展现出更为优异的屈服强度和抗拉强度。强度的提升可归因于增材制造工艺引入的多种强化机制协同作用，具体机制将在 3.2 节详细讨论。与之形成鲜明对比的是，D0<sub>22</sub> 相合金的力学性能并未因制备工艺的不同而产生显著差异，这主要是由于增材制造合金经过了高温均匀化热处理，其微观组织结构与传统铸造合金基本一致。

增材制造析出强化型高熵合金可能会表现出拉

表 1 析出强化型高熵合金拉伸性能统计  
Tab.1 Tensile properties of precipitation-strengthened high-entropy alloys

Alloy composition	Precipitated phase	Yield strength /MPa	Ultimate strength /MPa	Elongation rate /%	Preparation method	Ref
CoCrFe <sub>0.25</sub> Ni <sub>1.75</sub> Nb <sub>0.2</sub>	D0 <sub>22</sub>	885	1 048	13	DED	[34]
Ni <sub>2.1</sub> CoCrFe <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.2</sub>	D0 <sub>22</sub>	1 005	1 240	20	DED	[21]
Ni <sub>2</sub> CoCrFeNb <sub>0.15</sub>	D0 <sub>22</sub>	954	1 230	27	-	[50]
(Ni <sub>2.1</sub> CoCrFeNb <sub>0.2</sub> ) <sub>99</sub> Mo <sub>1</sub>	D0 <sub>22</sub>	1 038	1 309	18	-	[51]
Ni <sub>2.1</sub> CoCrFeTa <sub>0.2</sub>	D0 <sub>22</sub>	1 124	1 377	9	-	[52]
Fe <sub>38</sub> Ni <sub>32</sub> Co <sub>10</sub> Cr <sub>10</sub> Al <sub>5</sub> Ti <sub>5</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 138	1 477	11	L-PBF	[16]
Al <sub>0.2</sub> Co <sub>1.5</sub> CrFeNi <sub>1.5</sub> Ti <sub>4</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 235	1 550	11	SLM	[13]
Co <sub>47</sub> Ni <sub>28</sub> Cr <sub>16</sub> Fe <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	748	1 148	28	DED	[35]
Fe <sub>28</sub> Co <sub>29.5</sub> Ni <sub>27.5</sub> Al <sub>8.5</sub> Ti <sub>6.5</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 420	1 760	16	L-PBF	[12]
Co <sub>42</sub> Cr <sub>20</sub> Ni <sub>30</sub> Ti <sub>4</sub> Al <sub>4</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 180	1 586	23	SLM	[19]
(CoCrNi) <sub>94</sub> Al <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	921	1 346	27	L-PBF	[36]
Ni <sub>46.23</sub> Co <sub>23</sub> Cr <sub>10</sub> Fe <sub>5</sub> Al <sub>8.5</sub> Ti <sub>4</sub> W <sub>2</sub> Mo <sub>1</sub> C <sub>0.15</sub> B <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.02</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 211	1 327	6	L-PBF	[39]
(FeCoNi) <sub>86</sub> Al <sub>7</sub> Ti <sub>7</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 203	1 580	13	SLM	[53]
Co <sub>45</sub> Cr <sub>15</sub> Ni <sub>30</sub> Al <sub>5</sub> Ti <sub>5</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 100	1 480	24	SLM	[44]
Ni <sub>46</sub> Co <sub>24</sub> Fe <sub>24</sub> Al <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	820	1 236	23	-	[54]
Ni <sub>45.2</sub> Co <sub>22.5</sub> Fe <sub>23.2</sub> Al <sub>2.4</sub> Ti <sub>6.7</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 100	1 500	18	-	[55]
(CoFeNi) <sub>84</sub> Ti <sub>8</sub> V <sub>8</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	950	1 394	25	-	[56]
(CoFeNi) <sub>82</sub> Ti <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> V <sub>8</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 500	1 747	11	-	[57]
Al <sub>0.2</sub> Ti <sub>0.2</sub> Co <sub>0.7</sub> CrFeNi <sub>1.7</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 630	1 720	15	-	[58]
Fe <sub>35</sub> Ni <sub>29</sub> Co <sub>21</sub> Al <sub>12</sub> Ta <sub>3</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 800	2 400	25	-	-
Al <sub>0.5</sub> Cr <sub>1.0</sub> FeNi <sub>2.5</sub> V <sub>0.2</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 500	1 905	9	-	-
(Ni <sub>2.1</sub> CoCrFeTa <sub>0.2</sub> ) <sub>99</sub> Al <sub>1</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	1 124	1 319	13	-	[52]
Al <sub>0.4</sub> Cr <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.5</sub> Ni <sub>2</sub> V <sub>0.2</sub>	L <sub>1</sub> <sub>2</sub>	628	1 524	22	-	-

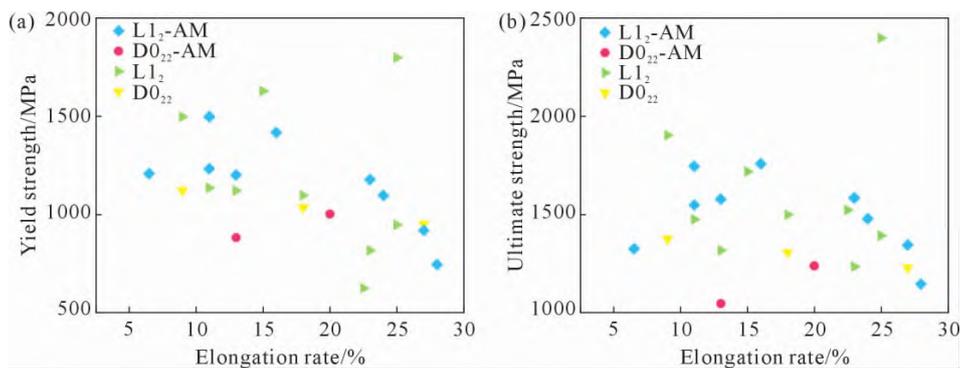


图 8 铸造或增材制造制备的析出强化型高熵合金拉伸性能：(a) 伸长率和屈服强度；(b) 伸长率和抗拉强度  
Fig.8 Tensile properties of precipitation-strengthening high-entropy alloys fabricated by casting or additive manufacturing: (a) elongation and yield strength; (b) elongation and ultimate strength

伸性能的各向异性。Xu等<sup>[60]</sup>使用SLM制备了Fe<sub>29.32</sub>-Co<sub>28.72</sub>Ni<sub>28.64</sub>Al<sub>6.78</sub>Ti<sub>6.56</sub>合金并分别考察合金水平方向和竖直方向上的拉伸性能,发现合金在不同取样方向下存在明显的塑性差异;作者认为这是由于合金中柱状晶在不同取向存在晶界排布的差异,影响了裂纹的形成和扩展。Peng等<sup>[26]</sup>使用选区电子束熔化技术制备了(F<sub>86</sub>CoNi)<sub>86</sub>Al<sub>7</sub>Ti<sub>7</sub>合金,L<sub>12</sub>相尺寸随沉积高度的提升而逐渐细化;受这种不均匀的析出相的影响,合金在不同取向下的抗拉强度相差800 MPa。

L<sub>12</sub>相析出型合金是目前研究的主流方向。对比传统制备方式,增材制造析出强化型高熵合金的强度更高。另一方面,增材合金中的非均匀组织会引起合金拉伸性能的各向异性。

### 3.2 强化机制

增材制造析出强化型高熵合金具有的独特组织引入了丰富的强化机制,多种强化机制共同作用,使增材合金拥有良好的屈服强度。

高体积分数的析出相是合金中最主要的强度来源。L-PBF制备的Fe<sub>28</sub>Co<sub>29.5</sub>Ni<sub>27.5</sub>Al<sub>8.5</sub>Ti<sub>6.5</sub>合金经过热处理后能够析出极高体积分数的L<sub>12</sub>相(55%~58%),从而使合金获得高强度,析出强化贡献了总强度的56%。具体分析其强化机制,L<sub>12</sub>相与基体相的错配度很低,相界面处较低的晶格畸变难以起到阻碍位错运动的效果;当位错剪切L<sub>12</sub>相的有序晶格时,会形成反向畴界并引起的能量升高,从而有效阻碍了位错的运动。这种通过破坏有序相结构的强化机制被称为序强化机制( $\Delta\sigma_{\text{Ordering}}$ ),其计算公式为<sup>[12]</sup>:

$$\Delta\sigma_{\text{Ordering}}=M \cdot 0.81 \frac{\gamma_{\text{APB}}}{2b} \left( \frac{3\pi f_{\text{L}_{12}}}{8} \right)^{1/2} \quad (2)$$

式中, $M$ 为Taylor因子; $\gamma_{\text{APB}}$ 为反向畴界能,与L<sub>12</sub>相的成分有关; $b$ 是合金的Burgers矢量; $f_{\text{L}_{12}}$ 是合金中L<sub>12</sub>相的体积分数。增材制造合金中的Taylor因子因为织构的存在,与传统方式制备的合金相比可能存在偏差。

对于D<sub>022</sub>相,当位错剪切D<sub>022</sub>相时,其有序的晶格排列同样能引起有序强化机制( $\Delta\sigma_{\text{Ordering}}$ );另外,D<sub>022</sub>相与基体相的错配度较大,两相界面处的晶格畸变也可能对位错的运动起到阻碍效果,产生共格强化( $\Delta\sigma_{\text{Coherency}}$ )。D<sub>022</sub>相通常被认为同时具有这两种位错剪切强化机制,其计算公式分别为<sup>[21]</sup>:

$$\Delta\sigma_{\text{Ordering}}=M \left( \frac{\gamma_{\text{APB}}}{2b} \right) \left\{ \left[ \frac{4f\gamma_{\text{APB}}}{\pi T} \left( \frac{\sqrt{6}Rh}{3} \right)^{1/2} \right]^{1/2} - f \right\} \quad (3)$$

$$\Delta\sigma_{\text{Coherency}}=1.7MG|\varepsilon|^{3/2} \left[ \frac{h^2 f(1-\beta)}{2bR} \right]^{1/2} \quad (4)$$

式中, $\gamma_{\text{APB}}$ 为D<sub>022</sub>相的反向畴界能; $R$ 为D<sub>022</sub>相的长轴尺寸; $h$ 为D<sub>022</sub>相的短半轴尺寸; $\beta$ 是一个与变体比例有关的影响因子; $f$ 为D<sub>022</sub>相的体积分数; $G$ 为合金基体的剪切模量; $\varepsilon$ 为D<sub>022</sub>相与基体间的晶格错配度。

随着析出相与基体的错配度逐渐增加,位错会变得难以切过析出相,此时析出相的强化机制为Orowan绕过机制( $\Delta\sigma_{\text{Orowan}}$ )<sup>[61]</sup>,通过下式<sup>[62]</sup>计算获得:

$$\sigma_{\text{Orowan}}=\frac{Gb}{2\pi l} \ln\left(\frac{l}{r_0}\right) \quad (5)$$

式中, $l$ 为析出相的平均间距; $r_0$ 为位错核心半径。

利用上述公式,能够量化析出相对强度的贡献。实际应用这些公式时,其中的很多参数需要结合具体的合金成分确定。采用成分相近的合金中的已知参数是常用的简化方式,但在使用时需要仔细考察其合理性。以Taylor因子为例,具有随机取向的多晶FCC相合金的常用值是3.06,但是增材合金中的晶粒取向通常具有择优取向,这会导致Taylor因子发生显著变化。在织构明显的增材合金中采用3.06的Taylor因子并带入公式进行计算,会导致计算值与实际强度的偏差。

高密度位错是增材制造合金另一个重要的强度来源。Huang等<sup>[19]</sup>考察了增材位错的强化机制,发现高密度的增材位错在变形过程中不能抵抗拉伸位错的穿透,难以起到类似晶界的作用,因此增材位错对合金强度的贡献是位错强化而不是晶界强化。Wu等<sup>[53]</sup>的文章报道了增材制造合金中高密度位错为合金提供了较大的强度贡献。位错强化( $\Delta\sigma_{\text{D}}$ )通过下式计算:

$$\Delta\sigma_{\text{D}}=M\alpha Gb\rho^{1/2} \quad (6)$$

式中, $\alpha$ 为FCC相基体的一个常数; $\rho$ 为合金中的位错密度。

前文提及了几种合金中位错密度的统计方式,不同方式的统计结果会存在一定差距。EBSD是一种方便的统计方式,但只能统计GND密度,而沉积态增材合金中的大部分位错是GND,因此这种方式得到的位错密度数值是可接受的<sup>[49]</sup>。XRD和CMWP可以统计合金中的全部位错,但需要对衍射峰进行拟合,这可能会引入误差<sup>[23]</sup>。目前研究尚缺少对这两种统计方式结果的对比。

增材制造析出强化型高熵合金在热处理后具有的非均质微观组织可能会产生异质结构(hetero-deformation induced, HDI)硬化,但产生HDI硬化的前

提是具有强度差异极大的非均质微观组织<sup>[19]</sup>。这种硬化效应由非均质组织在变形过程中发生 GND 在软区的积累,产生与施加应力方向相反的应力场,此时,需要施加更高的应力才能发生进一步变形,从而产生硬化效应。Wang 等<sup>[16]</sup>使用 L-PBF 制备  $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{32}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Al}_5\text{Ti}_5$  合金,在经过热处理后,产生非均质微观组织特征并通过加载-卸载-重新加载的拉伸试验定量分析了 HDI 应力对合金强度的贡献, HDI 应力高达 600 MPa,起到了显著的强化效果。Yao 等<sup>[36]</sup>利用 SLM 制备了  $(\text{CoCrNi})_{94}\text{Al}_3\text{Ti}_3$  合金并通过热处理获得期望的 HDI 组织,软域和硬域的强度巨大差距使 HDI 硬化效果十分显著。HDI 应力与析出相共同作用,显著提高了合金的加工硬化能力。在此给出 HDI 硬化产生的背应力( $\sigma_b$ )的计算公式<sup>[63]</sup>:

$$\sigma_b = \frac{\sigma_r + \sigma_u}{2} \quad (7)$$

式中,  $\sigma_r$  和  $\sigma_u$  分别为加载-卸载-加载试验中的加载屈服应力和卸载屈服应力。

合金中还存在晶界强化( $\Delta\sigma_{gb}$ )和固溶强化( $\Delta\sigma_{ss}$ )。这两种强化机制也贡献了相当的强度,不能忽略这两种机制<sup>[19,36,39]</sup>。两种强化机制的计算公式分别为:

$$\Delta\sigma_{gb} = k_{gb} \cdot d^{-1/2} \quad (8)$$

$$\Delta\sigma_{ss} = M \frac{G \cdot \varepsilon_s^{3/2} \cdot c^{1/2}}{700} \quad (9)$$

式中,  $k_{gb}$  为 Hall-Petch 系数;  $d$  为平均晶粒尺寸。  $c$  为溶质的摩尔浓度;  $\varepsilon_s$  为与原子错配度有关的参数,通常认为  $\varepsilon_s = 3\varepsilon_a$ , 而  $\varepsilon_a$  为原子尺寸不匹配度,可以通过  $\varepsilon_a = \frac{1}{a_m} \frac{\partial a}{\partial c}$  计算,其中,  $a_m$  为合金基体的晶格常数,  $a$  和  $c$  为对应各元素的原子尺寸和摩尔浓度<sup>[38]</sup>。

增材制造析出强化型高熵合金的强度来自多种强化机制。析出强化是最重要的强化机制。位错强化是增材制造工艺引入的额外强化机制。增材合金热处理后的非均质组织能够诱导 HDI 硬化,需要软域和硬域具有较大的强度差异。分别总结了各种强化机制的定量计算公式,当公式中的参数采用经验值时,需要考其合理性。

### 3.3 变形机理

增材制造析出强化型高熵合金中的位错胞状组织会显著影响变形机制。增材制造  $\text{Ni}_{46.23}\text{Co}_{23}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_5\text{-Al}_{8.5}\text{Ti}_4\text{W}_2\text{Mo}_1\text{C}_{0.15}\text{B}_{0.1}\text{Zr}_{0.02}$  合金内的位错胞是具有多个 Burgers 矢量的位错在胞壁相互缠结而成,具有较好的稳定性。在拉伸变形过程中,胞壁处的高密度位错可以作为位错的固定位点,能够有效降低位错的平均自由程,从而维持应变硬化速率<sup>[39]</sup>。在时效

态  $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{29.5}\text{Ni}_{27.5}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{6.5}$  合金中,位错胞内的层错在变形时更容易被激活,胞内的层错密度显著高于胞壁处,如图 9a~c<sup>[12]</sup>。Huang 等<sup>[19]</sup>发现  $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$  合金在变形后位错胞的胞壁变厚,如图 9d 所示,表明变形后在胞壁处产生了更多的位错缠结;同时,合金中的位错以平面滑移的方式运动,如图 9e 所示。

位错胞在增材制造析出强化型高熵合金的变形过程中表现出不同的行为。Mu 等<sup>[12]</sup>考察了 L-PBF 制备的时效态  $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{29.5}\text{Ni}_{27.5}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{6.5}$  合金进行拉伸试验时的位错胞的变化,随着应变的增加,位错胞的形态始终未发生明显变化,表现出良好的结构稳定性。Wu 等<sup>[39]</sup>报道了时效后  $\text{Ni}_{46.23}\text{Co}_{23}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_5\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_4\text{W}_2\text{Mo}_1\text{-C}_{0.15}\text{B}_{0.1}\text{Zr}_{0.02}$  合金中的位错胞在变形过程中结构稳定性良好的原因。认为高密度析出相抑制了胞壁处位错的交滑移并使位错倾向于发生割阶和缠结从而起到了稳定位错胞形状的作用。而 Yao 等<sup>[36]</sup>报道了  $(\text{CoCrNi})_{94}\text{Al}_3\text{Ti}_3$  合金无论是否进行热处理,位错胞都会随着合金应变的增加而发生严重畸变。对于位错胞在合金变形过程中的种种变化,目前依然缺少充分的认识。

增材制造析出强化型合金所产生的非均质微观组织会使合金中出现明显的应变分配。Xiao 等<sup>[35]</sup>使用 DED 制备的  $\text{Co}_{47}\text{Ni}_{28}\text{Cr}_{16}\text{Fe}_3\text{Al}_3\text{Ti}_3$  合金经过时效后在胞壁处形成  $\text{L}_{12}$  相骨架。在发生变形时,胞内和胞壁发生了显著的应变分配。

析出相也会影响增材合金的变形机制。有文章报道了随着  $\text{L}_{12}$  相的析出,合金的变形机制由孪晶主导转变为由层错主导的现象<sup>[19,35]</sup>。Huang 等<sup>[19]</sup>认为这是由于  $\text{L}_{12}$  相的析出增加了合金的整体层错能,从而增加了孪生形核的临界应力,导致变形孪晶的形成受到了抑制。

以上研究表明,增材制造析出强化型高熵合金中的位错胞在变形时能成为阻碍位错运动的有效屏障;而位错胞本身在合金变形时也表现出不同的行为,其原因有待进一步研究。增材合金中的非均质组织会导致合金不同位置的不均匀变形,在软域产生大量 GNDs 并产生应变分配。还注意到,合金中析出相的出现也能够改变合金中的变形机制。

可见,增材制造析出强化型高熵合金具有优异的室温力学性能,高强度来自增材制造析出强化型高熵合金丰富的强化机制,增材合金的变形行为受其多尺度非均匀组织调控显著。

## 4 结论

(1)增材制造析出强化型高熵合金具有多尺度

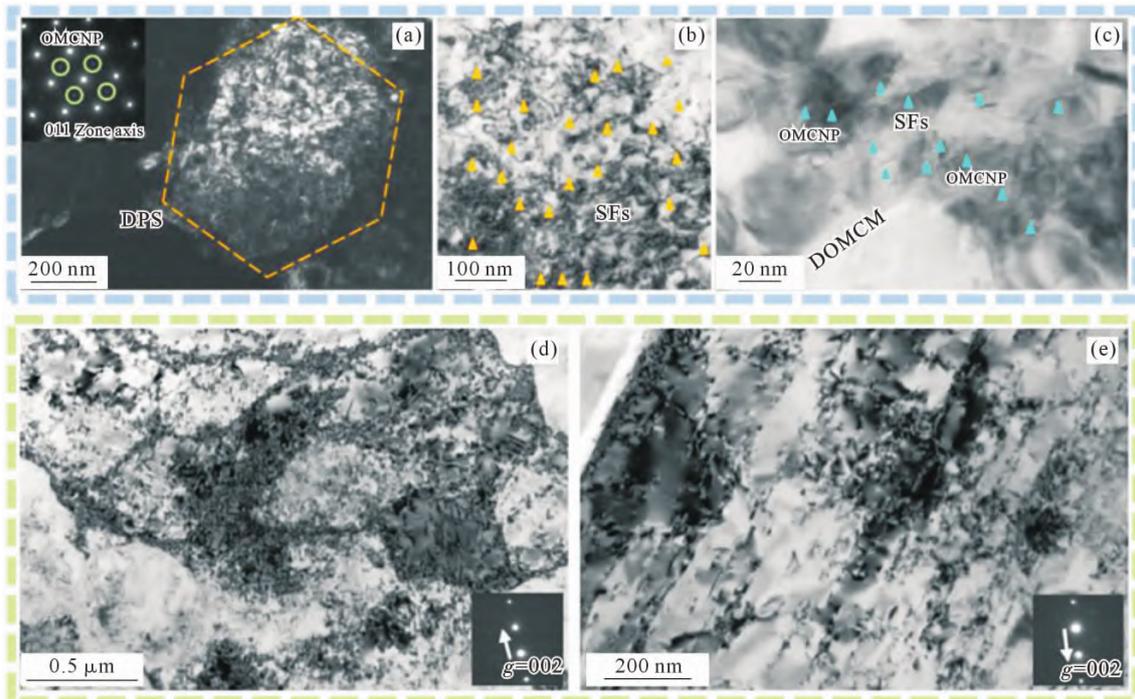


图9 合金中位错胞对变形机制的影响:(a)时效态  $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{29.5}\text{Ni}_{27.5}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{6.5}$  合金变形后的位错胞形貌;(b, c)位错胞内和胞壁处的层错分布差异,胞内的层错密度显著高于胞壁;(d)沉积态  $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$  合金变形后位错胞变厚;(e)双束 TEM 图像,展示了  $\{111\}$  滑移带组成的平面位错滑移<sup>[12,19]</sup>

Fig.9 Effects of dislocation cells on deformation mechanisms in alloys: (a) dislocation cell morphology in aged  $\text{Fe}_{28}\text{Co}_{29.5}\text{Ni}_{27.5}\text{Al}_{8.5}\text{Ti}_{6.5}$  alloy after deformation; (b, c) differential stacking fault distributions within cells versus cell walls, showing significantly higher stacking fault density inside cells than in walls; (d) thickened dislocation cells in as-deposited  $\text{Co}_{42}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Ti}_4\text{Al}_4$  alloy post-deformation; (e) two-beam TEM image revealing planar dislocation slip composed of  $\{111\}$  slip bands<sup>[12,19]</sup>

非均匀组织。在晶粒尺度上,合金呈现出显著的组织和复杂的晶粒形貌,并受到工艺参数、合金成分等多因素的影响。在亚晶尺度层面,合金元素受快速冷却产生明显的元素偏析现象,偏析行为主要受元素固溶度的影响。值得注意的是,析出强化型合金中可能出现析出相原位生成的现象,这与增材过程中的循环加热、元素偏析以及杂质元素的引入有关。SLM合金具有高位错密度并在凝固胞状组织边界塞积形成位错网络;增材过程中产生的高密度位错大部分为GND,仅有少量的SSDs。

(2)增材制造过程中产生的元素偏析和位错促进了析出强化型高熵合金热处理时  $L_{12}$  相的形核生长。高密度位错还诱发了两种不同的  $L_{12}$  相形核机制,使合金中产生球状和板条状两种形态的  $L_{12}$  相。由于位错和偏析的不均匀分布,使得合金中不同区域的析出相尺寸、形貌存在差异。此外,位错和偏析也是加速析出相粗化的关键影响因素。

(3)材制造析出强化型高熵合金中独特的微观组织对合金的拉伸性能起到了重要影响。一方面,非均匀组织可能会导致合金的性能各向异性,使合金在不同取向下的强度塑性存在明显差异。另一方面,非均匀组织的存在引入丰富的强化机制,有效提升了合金强度。增材合金中的位错胞影响了合金的

变形机制,既阻碍了位错/层错的运动,又使胞内的变形层错密度显著高于胞壁。增材合金中的非均匀组织能够产生显著的应变分配,有助于保持合金的塑性特性。

## 5 展望

(1)目前对于增材制造析出强化型高熵合金的组织调控依然面临巨大挑战。由于合金晶粒形貌受多因素共同影响,因此对合金晶粒形貌的准确调控是困难的。对于增材合金中的偏析现象,尽管对偏析行为有了定性的理论依据,但是元素的偏析程度依然难以控制。高温均匀化热处理是消除增材合金中原位生成的第二相的主要方式,但是这会消除增材特征组织。因此,需要进一步针对增材制造析出强化高熵合金组织调控开展深入研究。

(2)当前关于增材制造非均匀组织对析出行为影响的研究主要聚焦于  $L_{12}$  相析出型高熵合金。对于  $D_{022}$  相析出型高熵合金等其他析出相合金体系的析出行为研究存在明显不足,有待进一步研究。另外,析出相的粗化行为尚未深入研究。

(3)对于增材制造析出强化型高熵合金的性能研究主要集中在室温性能,为了扩展其使用场景,有必要对高温下的性能进行研究。虽然析出强化型高

合金展现出优异的室温强度，但存在力学性能各向异性，而合金的力学性能各向异性与增材制造析出强化型高熵合金的独特微观组织尚未建立关系，变形过程中位错胞的演化机制缺乏系统研究。

#### 参考文献:

- [1] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT A J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 213-218.
- [2] AGUSTIANINGRUM M P, YOSHIDA S, TSUJI N, PARK N. Effect of aluminum addition on solid solution strengthening in CoCrNi medium-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 866-872.
- [3] TODA-CARABALLO I, RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO P E J. Modelling solid solution hardening in high entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2015, 85: 14-23.
- [4] SOHAIL Y, ZHANG C L, XUE D Z, ZHANG J Y, ZHANG D D, GAO S H, YANG Y X, FAN X, ZHANG H, LIU G, SUN J, MA E. Machine-learning design of ductile FeNiCoAlTa alloys with high strength[J]. *Nature*, 2025, 643: 119-124.
- [5] LIANG Y J, WANG L, WEN Y, CHENG B, WU Q, CAO T, XIAO Q, XUE Y, SHA G, WANG Y, REN Y, LI X, WANG L, WANG F, CAI H. High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4063.
- [6] OSTOVARI MOGHADDAM A, SHABUROVA N A, SAMODUROVA M N, ABDOLLAHZADEH A, TROFIMOV E A. Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 77: 131-162.
- [7] SABZI H E, LIM S H, CROCIATA D D, CASTELLOTE-ALVAREZ R, SIMONELLI M, SAN-MARTÍN D, HAO X, CHOI P P, RIVERA-DÍAZ-DEL-CASTILLO P E J. Genetic design of precipitation-hardening stainless steels for additive manufacturing[J]. *Acta Materialia*, 2024, 274: 120018.
- [8] SHI J Q, HUANG C P, DENG S H, TAN Z J, LU H L, HAO J Z, SHEN F R, JIA Y F, CHEN J, WANG Q, HE L H, WANG G. In-situ neutron diffraction study of the strengthening mechanism and deformation behavior of cellular structure in high-entropy alloys by additive manufacturing[J]. *International Journal of Plasticity*, 2024, 181: 104081.
- [9] ZHANG G, ZHANG C, ZHU M, SHI Y. Effect of high pulse frequency on microstructure and mechanical properties of Inconel 718 alloy prepared by wire filling stepped-dual pulsed GTA-AM [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2024, 124: 1037-1052.
- [10] SUN Z, TAN X, TOR S B, CHUA C K. Simultaneously enhanced strength and ductility for 3D-printed stainless steel 316L by selective laser melting[J]. *NPG Asia Materials*, 2018, 10(4): 127-136.
- [11] GUAN S, WAN D, SOLBERG K, BERTO F, WELO T, YUE T M, CHAN K C. Additive manufacturing of fine-grained and dislocation-populated CrMnFeCoNi high entropy alloy by laser engineered net shaping[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 761: 138056.
- [12] MU Y, HE L, DENG S, JIA Y, JIA Y, WANG G, ZHAI Q, LIAW P K, LIU C T. A high-entropy alloy with dislocation-precipitate skeleton for ultrastrength and ductility[J]. *Acta Materialia*, 2022, 232: 117975.
- [13] LIN W C, CHANG Y J, HSU T H, GORSSE S, SUN F, FURUHARA T, YEH A C. Microstructure and tensile property of a precipitation strengthened high entropy alloy processed by selective laser melting and post heat treatment[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101601.
- [14] LUO J, LU H, WEN M, MA S, CHEN X. Exceptional strength-ductility synergy in additively manufactured (CoCrNi)<sub>90</sub>Al<sub>5</sub>Ti<sub>5</sub> medium-entropy alloy by heat treatment[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 31: 3642-3651.
- [15] NARTU M S K K Y, CHESETTI A, DASARI S, SHARMA A, MANTRI S A, DAHOTRE N B, BANERJEE R. Engineering heterogeneous microstructures in additively manufactured high entropy alloys for high strength and strain hardenability[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 849: 143505.
- [16] WANG S D, WU W H, ZHAO Y X, SUN Y, SONG C H, ZHANG Y Y, SHA G, JIAO Z B, YANG T, CHEN H. Modulating L1<sub>2</sub> precipitation behavior and mechanical properties in an Fe-rich medium-entropy alloy fabricated via laser powder bed fusion[J]. *International Journal of Plasticity*, 2025, 188: 104290.
- [17] WANG J, YANG H, LIU Z, FAN L, YAN W, QIU D, FU M W. Compositional regulation in additive manufacturing of precipitation-hardening (CoCrNi)<sub>94</sub>Ti<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> medium-entropy superalloy: Cellular structure stabilization and strength enhancement[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 281: 111570.
- [18] ZHANG W, CHABOK A, WANG H, SHEN J, OLIVEIRA J P, FENG S, SCHELL N, KOOI B J, PEI Y. Ultra-strong and ductile precipitation-strengthened high entropy alloy with 0.5% Nb addition produced by laser additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 187: 195-211.
- [19] HUANG J, LI W P, YANG T, CHOU T H, ZHOU R, LIU B, HUANG J C, LIU Y. An additively manufactured precipitation hardening medium entropy alloy with excellent strength-ductility synergy over a wide temperature range[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 197: 247-264.
- [20] HAFTLANG F, KIM E S, KWON J, HEO Y U, KIM H S. Extraordinary combination of strength and ductility in an additively manufactured Fe-based medium entropy alloy through in situ formed η-nanoprecipitate and heterogeneous microstructure [J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 63: 103421.
- [21] WANG F P, GUO Y X, LIU Q B, SHANG X J. A novel D0<sub>22</sub> precipitation-hardened Ni<sub>21</sub>CoCrFe<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.2</sub> high entropy alloy with outstanding tensile properties by additive manufacturing [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2023, 18(1): e2147553.
- [22] JUNG H, LEE J, GU G H, LEE H, SEO S M, ZARGARAN A, KIM H S, SOHN S S. Multiscale defects enable synergetic improvement in yield strength of CrCoNi-based medium-entropy alloy fabricated via laser-powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 61: 103360.
- [23] PARK J M, ASGHARI-RAD P, ZARGARAN A, BAE J W, MOON J, KWON H, CHOE J, YANG S, YU J H, KIM H S. Nano-scale heterogeneity-driven metastability engineering in fer-

- rous medium-entropy alloy induced by additive manufacturing[J]. *Acta Materialia*, 2021, 221: 117426.
- [24] XUE P S, LIU D K, GAO Z T, WEN G D, REN Y, CAO X G. Effect of deposit scale on mechanical properties of in-situ alloyed CrCoNi medium entropy alloys formed by directed energy deposition[J]. *Materials*, 2024, 17(19): 4795.
- [25] KIM E S, RAMKUMAR K R, KARTHIK G M, JEONG S G, AHN S Y, SATHIYAMOORTHY P, PARK H, HEO Y U, KIM H S. Cryogenic tensile behavior of laser additive manufactured CoCr-FeMnNi high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 942: 169062.
- [26] PENG C D, JIA Y D, LIANG J, XU L, WANG G, MU Y K, SUN K, MA P, PRASHANTH K G. Electron beam melting of  $(\text{FeCoNi})_{88}\text{Al}_7\text{Ti}_7$  high-entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170752.
- [27] KOCKS U F, MECKING H. Physics and phenomenology of strain hardening: The FCC case[J]. *Progress in Materials Science*, 2003, 48(3): 171-273.
- [28] XUE P S, LU H, WEN G D, REN Y, GAO W, CAO X G. Comprehensive study on scale-induced heterogeneity of  $(\text{Ni}_2\text{CrCo})_{94}\text{Nb}_3\text{V}_3$  high-entropy alloy variable-width thin-walled structure fabricated by additive manufacturing[J]. *Optics & Laser Technology*, 2024, 179: 111347.
- [29] SUN Y M, ZHAO H Y, HUANG R R, LIU L C, TAN C W, LIN D Y, CHEN B, SONG X G, MA R. The effect of thickness on the defects and anisotropy of thin-wall Hastelloy X fabricated via laser powder-bed fusion[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 27: 703-717.
- [30] FARIAS F W C, DUARTE V R, DA CRUZ PAYÃO FILHO J, FIGUEIREDO A R, SCHELL N, MAAWAD E, ALVES DA FONSECA F M, CORMIER J, RAMIREZ A J, SANTOS T G, OLIVEIRA J P. Ni-based superalloy 718 fabricated by arc-based directed energy deposition: An experimentally-based strengthening mechanisms analysis[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2025, 939: 148417.
- [31] PARK J M, CHOE J, PARK H K, SON S, JUNG J, KIM T S, YU J H, KIM J G, KIM H S. Synergetic strengthening of additively manufactured  $(\text{CoCrFeMnNi})_{99}\text{C}_1$  high-entropy alloy by heterogeneous anisotropic microstructure[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 35: 101333.
- [32] ZHANG Y D, SHEN Q K, CHEN X Z, JAYALAKSHMI S, SINGH R A, KONOVALOV S, DEEV V B, PRUSOV E S. Strengthening mechanisms in  $\text{CoCrFeNiX}_{0.4}$  (Al, Nb, Ta) high entropy alloys fabricated by powder plasma arc additive manufacturing[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(3): 721.
- [33] ZHOU K X, LI J J, WANG L L, YANG H D, WANG Z J, WANG J C. Direct laser deposited bulk  $\text{CoCrFeNiNb}_x$  high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2019, 114: 106592.
- [34] LIAO T H, DING G D, CAO J P, WANG F P, SHANG X J, YANG Y, JIA Y W, GUO Y X, LIU Q B. The  $\text{D}_{022}$  precipitation strengthening behavior in the  $\text{CoCrFe}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{Nb}_{0.2}$  high-entropy alloy via laser additive manufacturing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1022: 180149.
- [35] XIAO B, CHEN R, ZHANG J Y, ZHANG J X, ZHOU Y H, JU J, ZHAO Y L, XU L Y, YANG T. Additively manufactured heterogeneous precipitation-strengthened high-entropy alloys with high strength and ductility[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 77: 103795.
- [36] YAO N, LU T W, FENG K, SUN B H, WANG R Z, WANG J, XIE Y, ZHAO P C, HAN B L, ZHANG X C, TU S T. Ultrastrong and ductile additively manufactured precipitation-hardening medium-entropy alloy at ambient and cryogenic temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2022: 118142.
- [37] JI P C, WANG Z H, MU Y K, JIA Y D, WANG G. Microstructural evolution of  $(\text{FeCoNi})_{85.84}\text{Al}_{7.07}\text{Ti}_{7.09}$  high-entropy alloy fabricated by an optimized selective laser melting process[J]. *Materials & Design*, 2022, 224: 111326.
- [38] CHEN X S, KONG J K, FENG S, DONG K W, LIANG Y Z, WANG Q P, YANG Y, LIU X K. A precipitation-strengthened high-entropy alloy prepared by selective laser melting in-situ alloying and post-heat treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 936: 168145.
- [39] WU S W, CHIA H Y, ZHANG T L, JIA Y F, MU Y K, ZHANG Q, LEK Y Z, HU D J, FAN L, YAN W T. A precipitation-strengthened high-entropy alloy with high (Al+Ti) content for laser powder bed fusion: Synergizing intrinsic hot-cracking resistance and ultrahigh strength[J]. *Acta Materialia*, 2023: 119193.
- [40] YUAN B L, DONG Y, LI C Q, YANG Y, ZHANG P. Excellent strengthening effect of  $\text{L}_{12}$  precipitates on the selective laser melting  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiCu}$  high entropy alloy via annealing treatment[J]. *Materials Letters*, 2021, 304: 130628.
- [41] LIU L X, PAN J, ZHANG C, XU J Y, GUO R, LIU L. Achieving high strength and ductility in a 3D-printed high entropy alloy by cooperative planar slipping and stacking fault[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 843: 143106.
- [42] MU Y K, SUN K, JIA Y F, ZHANG N Z, WU S W, JIA Y D, WANG G. 3D-printed strong and ductile high-entropy alloys with orientation arranged nanostructure complex[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 968: 171824.
- [43] LIU Z Y, ZHAO X Y, WU Y W, CHEN Q, YANG B H, WANG P, CHEN Z W, YANG C. Homogenization heat treatment for an additively manufactured precipitation-hardening high-entropy alloy[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(8): 2853-2863.
- [44] WANG Y L, CHAN K C. A super strong high entropy alloy with discontinuous precipitation and fine grains by additive manufacturing and thermomechanical treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 876: 145164.
- [45] ZHU X J, LIU S, WANG X B, WANG G C. Effect of solution and aging treatments on the microstructure and mechanical properties of dual-phase high-entropy alloy prepared by laser-powder bed fusion using  $\text{AlSi10Mg}$  and  $\text{FeCoCrNi}$  powders[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 70: 103548.
- [46] KONG D C, DONG C F, WEI S L, NI X Q, ZHANG L, LI R X, WANG L, MAN C, LI X G. About metastable cellular structure in additively manufactured austenitic stainless steels[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 38: 101804.
- [47] WANG C B, GUO W H, JI Q Y, ZHANG Y H, ZHANG J C, LU B H. Microstructure and mechanical properties of  $\text{FeCoNiCrTi}_x$  high entropy alloys by selective laser melting[J]. *Intermetallics*, 2025,

- 180: 108683.
- [48] DU Y H, GUO C H, JIANG F C, LI Y C, SUN X J, SUN Q F, ZHANG H X, DONG T, KONOVALOV S. Effect of heat treatment on microstructure and properties of  $Al_{0.5}CoCrFeNi$  high entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 882: 145466.
- [49] AN D Y, LIU X X, XIAO Y, LI X F, CHEN J. Correlating the evolution of spatial-resolved microscale residual stress and the associated dislocation behavior in additively manufactured 316L stainless steel upon short-term annealing[J]. *Additive Manufacturing*, 2025, 106: 104807.
- [50] HE F, CHEN D, HAN B, WU Q F, WANG Z J, WEI S L, WEI D X, WANG J C, LIU C T, KAI J J. Design of  $D0_{22}$  superlattice with superior strengthening effect in high entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2019, 167: 275-286.
- [51] LIU P K, LU J L, SHI X B, ZHANG Y D, CAO R T, ZHU F Y, LIU S F, KAI J J, LI J L, WANG J C, HE F. Effect of Mo-doping on the stability of  $D0_{22}$  superlattice and mechanical properties in the  $Ni_{21}CoCrFeNb_{0.2}$  high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 886: 145730.
- [52] CAO R T, LU J L, YANG Z S, WANG S Y, WANG L, LI J J, WANG Z J, WANG J C, HE F. Minimal Al promotes dual-superlattice precipitates in  $Ni_{21}CoCrFeTa_{0.2}$  high entropy alloy with excellent tensile properties[J]. *Intermetallics*, 2025, 185: 108888.
- [53] WU Y W, ZHAO X Y, CHEN Q, YANG C, JIANG M G, LIU C Y, JIA Z, CHEN Z W, YANG T, LIU Z Y. Strengthening and fracture mechanisms of a precipitation hardening high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2022, 17(3): 451-467.
- [54] JIA Z Y, ZHANG S Z, HUO J T, ZHANG C J, ZHENG L W, KONG F T, LI H. Heterogeneous precipitation strengthened non-equiatomic  $NiCoFeAlTi$  medium entropy alloy with excellent mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 834: 142617.
- [55] ZHANG S Z, JIA Z Y, ZHAO G X, ZHANG J, HAN J C, ZHANG C J, KONG F T. Microstructural and mechanical properties of non-equimolar  $NiCoFeAlTi$  medium entropy alloy strengthening by  $L1_2$  nanoparticles [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 863: 144550.
- [56] WANG L, WU X Y, SU H J, DENG B, LIU G, HAN Z H, SU Y N, HUANG Y D, ZHANG Y P, SHEN J, ZHANG G J. Microstructure and mechanical property of novel  $L1_2$  nanoparticles-strengthened  $CoFeNi$ -based medium entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 840: 142917.
- [57] WANG L, KONG L M, LI Y X, WU Y, SU H J, SU Y N, DENG B, LIU G, HAN Z H, ZHANG Y P, SHEN J, ZHANG G J. A novel  $(CoFeNi)_2Ti_3Al_5V_8$  medium entropy alloy showing an ultra yield strength and a good ductility by  $L1_2$  nanoparticles strengthening and dislocation strengthening[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 893: 146138.
- [58] GWALANI B, DASARI S, SHARMA A, SONI V, SHUKLA S, JAGETIA A, AGRAWAL P, MISHRA R S, BANERJEE R. 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.
- [59] SHEN Q, HUANG D Z, LI F J, LIU M, WANG X W. Microstructures and mechanical properties of the precipitation strengthened  $Al_{0.4}Cr_{0.7}Fe_2Ni_2V_{0.2}$  high entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 864: 144606.
- [60] XU L, JIA Y D, WU S W, JIA Y F, SONG K K, WANG G. Multi-scale crack deflection overcomes intermediate-temperature brittleness via hierarchical fiber-like structure in a dual nanoprecipitation-strengthened high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Scripta Materialia*, 2023, 225: 115189.
- [61] ZHOU K X, WANG Z J, HE F, LIU S F, LI J J, KAI J J, WANG J C. A precipitation-strengthened high-entropy alloy for additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 35: 101410.
- [62] MING K S, BI X F, WANG J. Realizing strength-ductility combination of coarse-grained  $Al_{10}Co_{15}CrFeNi_{15}Ti_{10}$  alloy via nano-sized, coherent precipitates [J]. *International Journal of Plasticity*, 2018, 100: 177-191.
- [63] YANG M X, PAN Y, YUAN F P, ZHU Y T, WU X L. Back stress strengthening and strain hardening in gradient structure[J]. *Materials Research Letters*, 2016, 4(3): 145-151.

(责任编辑:李亚敏)