

难熔高熵合金：既耐高温又高强度

Refractory High Entropy Alloys: Combined High Temperature Resistance and High Strength

供稿|梁秀兵¹, 万义兴², 王洁¹, 何鹏飞¹ / LIANG Xiubing¹, WAN Yixing², WANG Jie¹, HE Pengfei¹

内容导读

航空航天飞行器、燃气轮机等装备对高温材料的服役温度要求越来越高，传统高温合金难以满足新型装备对高温结构材料的迫切需求。开发超高温高强韧金属结构材料已成为国防建设、科技进步和经济发展的核心问题之一。难熔高熵合金表现出优异的超高温服役能力，具有非常广阔的高温应用前景。本文首先讨论了高温对金属的影响，了解金属在高温下发生的变化。然后分别从难熔高熵合金的概念发展、计算模拟、组织结构与室温力学性能、高温力学性能和结构稳定性、抗氧化和抗辐照性能等几个方面梳理了相关研究进展。

航空航天发动机、燃气轮机等装备的制造迫切需要高温强度优异的金属结构材料。随着热转换效率的增加，煤电燃气轮机的燃烧室、涡轮工作叶片以及涡轮盘等热端部件对高温合金的力学性能要求不断提高，喷射到叶片上的气体温度超过 1300 °C；可以推动高超声速飞行器以高马赫数飞行的冲压发动机，其燃烧室内壁材料面临着 1800 °C 以上的超高温极端环境。传统的耐高温合金难以适应如此高的服役温度，面向高温服役环境的金属结构材料亟待开发。

如何让金属既耐高温又高强度呢？难熔高熵合金（Refractory high entropy alloys, RHEAs）的发现，使这一问题有了新的解法。高熵合金（High entropy alloys, HEAs）是由 4 种或 4 种以上元素以等摩尔比或近似等摩尔比组成的具有简单晶体结构的合金^[1]。与传统合金不同，高熵合金没有主体元素，

倾向于形成简单固溶体结构，具有高强度、高耐磨、抗腐蚀、耐高低温、抗辐照等优异性能^[2-5]，引起了人们的极大关注。其中，主要由难熔金属元素（如钨（W）、钽（Ta）、钼（Mo）、铌（Nb）、铪（Hf）、钒（V）、锆（Zr）和钛（Ti）等）组成的难熔高熵合金具有优异的耐高温性能^[6-8]，如 NbMoTaW 合金和 NbMoTaWV 合金在 1600 °C 下的屈服强度超过 400 MPa^[9]，NbMoTaWHfN 合金在 1800 °C 下的屈服强度达到 288 MPa，有望成为新一代高温金属结构材料^[10]。

高温对金属的影响

在讨论难熔高熵合金优异耐高温性能之前，需要了解金属在高温下会发生哪些变化。金属在高温下会发生熔化、固态相变、扩散、回复和再结晶等现象。在力学性能上产生软化、蠕变等变化。

熔化

众所周知,当环境温度高于金属的熔点时,金属会熔化,从固态转变为液态。所以,作为结构材料使用的金属,其服役温度是不允许高于其熔点的。举个例子,图1(a)所示为铝(Al)-镁(Mg)合金相图,可以看出纯铝的熔点是660℃,铝镁合金的熔点在450~660℃。平时使用的铝合金制品,使用温度是不允许超过450℃的,否则将会熔化发生危险。如遇到火灾时,铝合金窗户会熔化。

固态相变

金属固态材料在温度改变时,其内部组织或结构会发生变化,即发生从一种相状态到另一种相状态的转变,这种转变就是固态相变。以铁(Fe)-碳(C)合金相图为例,如图1(b)所示,共析钢在常温时具有珠光体组织,加热到736℃以上时,珠光体开始转变为奥氏体。这是由于铁在不同温度区间具有不同晶格类型导致的。含碳原子分数为3.12%的共析钢,736℃以下具有体心立方结构,736℃以上具有面心立方结构。固态相变过程中会发生奥氏体的形成与晶粒长大两个过程。

扩散

由于热运动而导致原子在介质中迁移的现象称为扩散。在金属固态材料中,扩散是质量传输的唯一途径,表现为元素分布的变化和有序程度的变化,如渗碳处理和均匀化处理。扩散机制主要分为间隙机制、空位机制、填隙机制、直接换位和环形换位机制等。扩散主要受到温度、晶体结构类型、晶体缺陷、化学成分的影响。其中,温度升高,原子热运动加剧,扩散系数很快地提高。

回复和再结晶

金属在经过冷塑性变形后,其组织和性能发生变化,变形金属内产生各种类型的缺陷。当温度升高时,金属原子获得足够活性,冷变形金属会自发向低能稳定态转变,组织和性能发生改变,转变过程分为回复、再结晶和晶粒长大3个阶段。回复阶段温度较低,一般是 $0.3\sim 0.5T_m$ (T_m 为金属熔点温度),显微组织几乎不发生变化,晶粒仍保持冷变形后的纤维状组织,如去应力退火。再结晶阶段比回复阶段温度高,变形晶粒通过形核和长大过程,完全转变成新的无畸变的等轴晶粒。晶粒长大阶段温度最高,等轴晶粒边界继续移动,晶粒粗化,直至达到相对稳定的形状和尺寸。

软化

金属材料在高温下会发生软化,表现为屈服强度降低,主要与原子热运动、位错滑移、相变等相关。金属软化后,塑性、韧性会提高,但是强度和硬度会降低。金属的软化是一个复杂的过程,不同的金属具有不同的软化机制。高温时位错密度会降低,位错运动阻力降低,金属变形更加容易,表现为金属变软。高温下金属材料的晶界松弛,非金属夹杂物和碳化物等不断扩散进入晶界和晶内,降低对位错的阻碍作用,也会使金属变软。此外,具有同素异构转变的金属还可以通过相变变软,如钢在高温下会相变成较软的奥氏体,使热加工变得容易。

蠕变

蠕变是金属在长时间的恒温、恒载荷作用下缓慢地产生塑性变形的现象。高温长时作用下金属的强度随载荷持续时间的增长而降低。一般采用约比

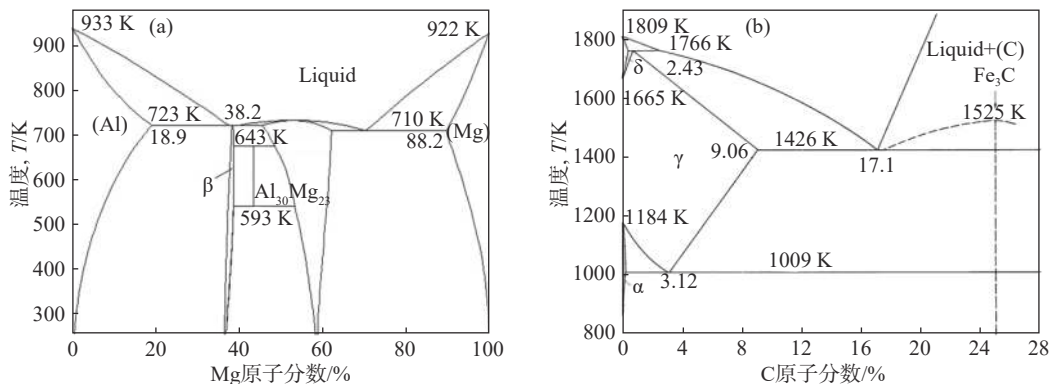


图1 二元合金相图:(a) Al-Mg合金;(b) Fe-C合金

温度 (T/T_m) 定义特定金属的温度高低, 其中 T 为试验温度, 单位为热力学温度 K。当试验温度高于 $0.3T_m$ 时蠕变已经产生, 试验温度高于 $0.5T_m$ 时蠕变加速。蠕变主要是通过位错滑移。原子扩散等机理进行的。

难熔高熵合金研究进展

概念发展

高熵合金的概念是从 2004 年开始不断发展起来的^[11]。最初的概念是, 将合金组元增加到 5 种及 5 种以上, 每种元素摩尔分数在 5%~35% 之间, 这使得合金的混合熵提高, 阻碍了复杂金属间化合物的生成, 形成了简单固溶体结构。如 CrMnFeCoNi 合金具有简单面心立方 (Face centered cubic, FCC) 固溶体结构, 强度得到提升^[12]。Ma 等^[13] 在 2003 年研究共晶合金中玻璃形成能力与共晶耦合带关系时, 也使用过高熵的概念。随着研究的深入, 由 4 种或 4 种以上元素以等摩尔比或近似等摩尔比组成的具有简单晶体结构的合金也被称为高熵合金, 如 NbMoTaW 高熵合金^[6]。在此之后, 高熵合金的概念和理论不断发展, 合金体系也不断丰富。

那么, 什么是熵? 高熵合金的熵为什么高? 高熵化之后又有什么效果呢? 熵是热力学中表达物质体系混乱程度的参量, 混乱度越高则熵越大。高熵合金的组元多, 每种元素的含量又近似, 当高熵合金各元素以等摩尔组成时, 合金的熵最大。高熵合金一般具有简单固溶体结构, 如 FCC 结构、体心立方 (Body centered cubic, FCC) 结构、密排六方 (Hexagonal close-packed, HCP) 晶体结构。与非晶合金的区别在于, 高熵合金结构有序、成分无序, 非晶合金结构无序、成分无序。随着研究的深入, 发现析出相和第二相也可以起到强化作用。如 Lu 等^[14] 提出的 AlCoCFeNi 系共晶高熵合金, 兼具优异的组织稳定性、力学性能、铸造性能和耐蚀性能, 通过调控较软的 FCC 相和较硬的 BCC 相的共晶组织, 提高合金铸造性能和机械性能, 有望通过铸造的方法制造大型零部件。高熵合金设计理念与传统合金不同, 使得每一种组元都不占据主导地位, 每一组元的特性都会影响到合金的组织结构与性能。高熵

合金具有: 热力学上的高熵效应, 促进高熵固溶体的形成; 结构上的晶格畸变效应, 引起固溶强化提高强度; 动力学上的迟滞扩散效应, 提高合金稳定性; 性能上的鸡尾酒效应, 通过调节成分优化合金各项性能^[15]。这使得高熵合金具有高强度、高硬度、耐磨损、耐腐蚀、耐高低温、抗辐照等性能特点。

高熵合金按照组成元素在周期表中的位置分类, 可以分为 3d 过渡族高熵合金、难熔高熵合金、4f 镧系高熵合金、贵金属高熵合金、非金属元素掺杂高熵合金等。其中, 难熔高熵合金是主要由难熔金属元素组成的高熵合金, 具有优异的耐高温性能, 如热稳定性、高温高强度、高温高韧性、高红硬性等。难熔高熵合金于 2010 年首次提出, 目前报告的难熔高熵合金已超过 180 个^[16]。这其中, NbMoTaW 系难熔高熵合金^[6] 和 HfZrTi 系难熔高熵合金^[17] 获得了广泛研究。NbMoTaW 系难熔高熵合金在高温下表现出更高的强度, 但在室温下是脆性的^[9]。相比之下, HfZrTi 系难熔高熵合金在室温下表现出大的延展性, 但在高温下比 NbMoTaW 系难熔高熵合金具有较低的强度^[18]。

计算模拟

由于组成元素繁多、成分配比复杂, 即使微小的变化也会引起难熔高熵合金组织与性能巨大的差异。使用模拟计算方法可以有效帮助设计难熔高熵合金。

(1) 第一性原理计算

第一性原理计算是在量子力学和密度泛函理论的基础上发展起来的一种材料计算方法。“第一性”是指不需要任何实验数据或经验参数, 只需要知道材料的一些基本的物理常量就可以直接求解薛定谔方程从而完成对材料的基本性质预测。常见的第一性原理计算内容包括对材料的能量 (自由能、扩散能、结合能等)、结构 (晶格常数、结构因子、配位数、密度等)、力学 (模量、硬度、强度、层错能等)、电子结构 (电子态密度、局域电荷密度) 等诸多性质的计算。VASP (Vienna ab-initio simulation package) 常被用来计算高熵合金的结构稳定性、结构参数、晶格畸变、弹性、硬度、泊松比、层错能、电子结构、磁性等多方面的性质, 是预测高熵

材料各种性质的强有力的方法。同时, VASP 还可预测在极端高压下高熵合金材料的各种性质。通过相干势近似建模方法使 EMT0 (Exact muffin-tin orbitals) 方法, 可以描述任意成分, 且模拟的结构是真正的无序固溶结构。Dai 等^[19] 借助 EMT0-CPA (Coherent potential approximation) 对基于 TiZrHfNbX 系难熔高熵合金的相稳定性和弹性性质进行了研究。Mo 等^[20] 使用 VASP 和 EMT0 计算了 NbMoTaWHf_x 难熔高熵合金的局部晶格畸变和力学性能。

(2) 相图计算

热力学相图计算 (Calculation of phase diagram,

CALPHAD) 是一种应用成熟的相图预测方法, 在材料的组织成分设计、相转变温度计算、析出相分析以及成分偏析控制等方面有广泛应用。常用的相图计算软件是 Thermo-Calc、JMatPro、FactSage 和 PANDAT。利用相图计算软件, 可以计算难熔高熵合金对应成分的相种类、相比例、相转变温度、溶质分配等一系列重要信息, 从而根据需求设计出合适的组织成分, 制定工艺参数。如图 2 所示, Mo 等^[20] 和 Sun 等^[21] 使用 Thermo-Calc 软件分别计算了 NbMoTaWHf_{1.33} 和 W₂₀Ta₃₀Mo₂₀C₃₀ 难熔高熵合金的热力学相图。

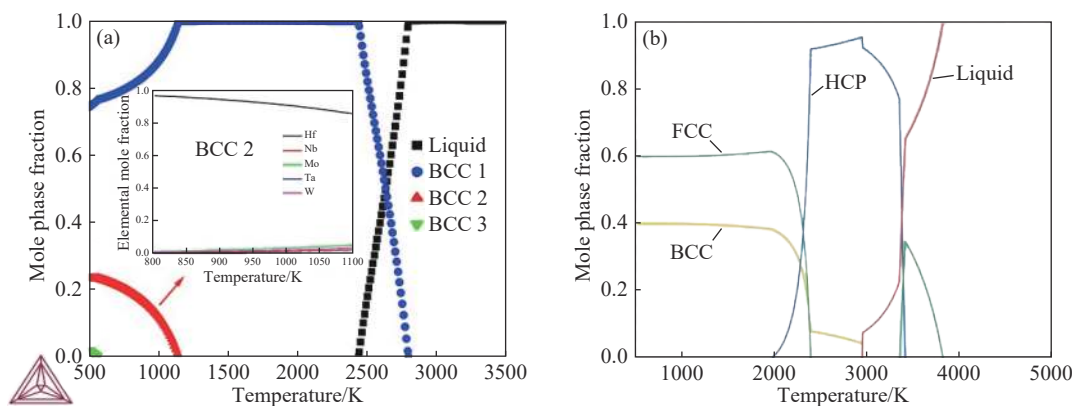


图 2 CALPHAD 法计算的热力学平衡相图: (a) NbMoTaWHf_{1.33} 难熔高熵合金; (b) W₂₀Ta₃₀Mo₂₀C₃₀ 难熔高熵合金^[20-21]

(3) 机器学习

机器学习 (Machine Learning, ML) 方法通过利用特定的算法对数据进行搜索学习, 寻找全局最优解, 并保证求解过程的效率, 已被用于搜索具有目标性能的高熵合金, 包括硬度、热性能和机械性能。以合金成分、模量、密度、混合熵、测试温度等 25 个特征参量为输入, 建立随机森林模型, 对不同温度下高熵合金的屈服强度进行预测, 机器学习的精度可以超过 95%, 研究人员利用该模型对 MoNbTaTiW、HfMoNbTaTiZr 2 种典型难熔高熵合金 800、1200、1500 °C 的屈服强度进行预测, 最高误差不超过 7.7%, 体现了模型良好的泛化性。

组织结构与室温力学性能

铸态难熔高熵合金通常具有单相 BCC 结构, 也有部分是 BCC+FCC 双相结构或者 BCC+HCP 双相结构。显微组织一般呈树枝晶组织或粗大晶粒。

Senkov 等^[6] 选用高熔点金属元素制备了 NbMoTaW 难熔高熵合金, 该合金由单相 BCC 结构固溶体组成, 呈树枝晶组织, 晶界处存在少量偏析。该合金室温屈服强度为 1058 MPa, 塑性差, 最大压缩应变为 1.5%, 失效模式为纵向裂纹扩展^[9]。添加 V 元素后, NbMoTaWV 难熔高熵合金仍为单相 BCC 结构, 呈树枝晶组织, Mo、V、Nb 元素倾向于分布在晶界处。该合金室温屈服强度增加到 1246 MPa, 塑性仍然较差, 最大压缩应变仅为 0.5%, 失效模式仍为纵向裂纹扩展。为提升 NbMoTaW 难熔高熵合金的强度和塑性, Han 等^[22] 设计了单相 BCC 结构的 Ti_xNbMoTaWV 系列难熔高熵合金, 室温塑性提升到 11.5%, 屈服强度提升到 1455 MPa。Ti 元素的加入提高了晶界内聚力, 抑制了裂纹向晶间扩展, 失效模式变为穿晶断裂。万义兴^[23] 在 NbMoTaW 合金中添加 Hf、Zr 元素, 发现合金变为双相结构。

NbMoTaWHf 合金和 NbMoTaWZr 合金的屈服强度分别提升至 1551 和 1607 MPa, 塑性应变提升至 3.8% 和 12.5%。析出的第二相致使晶粒细化, 增加相界, 从而阻碍位错的滑移, 提高强度。添加非金属元素促进陶瓷相的生成, 普遍可以提高 NbMoTaW 系难熔高熵合金的力学性能^[23]。通过调节 (NbMoTaW)_{100-x}C_x 合金的碳含量, Wan 等^[24]开发了 FCC 结构碳化物强化的难熔高熵合金。其中 NbMoTaWC 合金由 BCC 结构高熵合金相和 FCC 结构碳化物相组成, 显微组织为共晶组织, 晶粒尺寸由 NbMoTaW 合金的 118 降至 4 μm , 屈服强度提升至 1753 MPa。

HfZrTi 系难熔高熵合金展现出更好的塑性。Senkov 等^[18]通过电弧熔炼和热等静压制备了单相 BCC 结构 TaNbHfZrTi 难熔高熵合金, 屈服强度仅有 929 MPa, 但是拉伸塑性却惊人的高于 50%。显微组织为等轴晶组织, 晶粒尺寸为 100~200 μm 。Lei 等^[25]在 TiZrHfNb 合金中添加了原子分数 2% 的氧 (O) 元素, 合金为单相 BCC 结构, 显微组织为等轴晶组织, 拉伸塑性从 14.2% 提高到了 27.6%, 屈服强度也从 750 MPa 提升到 1110 MPa。间隙氧原子对强韧化起到决定性作用, 合金基体中形成了有序氧复合体结构, 可以钉扎位错, 使位错从易于产生应力集中的平面滑移转变为可促进变形均匀性的波浪滑移, 提高了位错增殖速率, 从而提高了加工硬化能力和拉伸塑性。添加等摩尔 Al 元素后, AlTiZrNbHf 合金中过饱和的 Al 元素导致合金转变为双 BCC 相结构, 树枝晶组织细化, 屈服强度提升至 1245 MPa, 塑性应变为 35%^[26]。低熔点的 Al 元素与 Ti 和 Zr 元素有较大的键合, 凝固时高熔点的 Nb 和 Hf 元素先形成树枝晶, Al、Ti 和 Zr 元素在晶间析出, 从而形成第二种 BCC 相。细小双相结构提供了更多的相界, 提高了合金的强度。

高温力学性能和结构稳定性

由于鸡尾酒效应, 主要由难熔金属元素组成的难熔高熵合金具有较好的高温力学性能和结构稳定性, 这些性质使其具有广阔的高温应用前景。

NbMoTaW 和 NbMoTaWV 难熔高熵合金在 1600 $^{\circ}\text{C}$ 表现出与室温情况截然相反的大塑性, 压缩

屈服强度分别达到惊人的 405 和 477 MPa, 远高于高温合金 Inconel 718^[9]。中子衍射分析结果表明, 即使在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 保温 19 h, 这 2 种合金仍保持与铸态合金一致的单相 BCC 结构, 晶格参数无变化, 这 2 种合金具有超高的结构稳定性。Wan 等^[27]研究了 NbMoTaWTi 难熔高熵合金的高温力学性能和结构稳定性, 其 1600 $^{\circ}\text{C}$ 压缩屈服强度为 173 MPa, 压缩至 25% 应变后仍未断裂, 呈塑性变形。在室温~2000 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间, 该合金具有稳定的单相 BCC 结构。可见, NbMoTaW 系难熔高熵合金虽然室温脆性大, 但是其韧脆转变温度高于室温, 在高温下会转变为韧性材料。通过控制第二相分布, 可以提高难熔高熵合金的高温强度。Wan 等^[10]设计了一种氮化物增强的 NbMoTaWHfN 难熔高熵合金, 该合金 1000、1400 和 1800 $^{\circ}\text{C}$ 的压缩屈服强度分别为 1192、792 和 288 MPa。BCC 相基体中弥散分布的氮化物相在室温和超高温时均有效细化晶粒, 致使晶界和相界增多, 阻碍了位错的开动, 从而导致屈服强度提高。Sun 等^[21]设计的 W₂₀Ta₃₀Mo₂₀C₃₀ 难熔高熵合金由 BCC、HCP、FCC 3 种相组成, 其 1600 和 2000 $^{\circ}\text{C}$ 压缩屈服强度分别到达惊人的 1257 和 222 MPa, 如图 3 所示。高温压缩时, 陶瓷相和固溶体相互析出, 阻碍了高温软化变形。如图 4 所示, BCC 相和 HCP 相的高温变形是由位错滑移和相变诱导塑性贡献的; FCC 相的高温变形则是由孪晶和相变诱导塑性贡献的。

Senkov 等^[18]研究了 HfNbTaTiZr 难熔高熵合金不同温度的组织和力学性能。800 $^{\circ}\text{C}$ 压缩屈服强度为 535 MPa, 断口可观察到沿晶断裂产生的空化和明显的裂纹扩展。1000 $^{\circ}\text{C}$ 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 压缩屈服强度分别为 295 MPa 和 92 MPa, 动态再结晶使其主要软化机制, 变形过程中形成细小的等轴晶结构。高温变形后晶体结构稳定, 仍为单相 BCC 结构。在此基础上, 用 Mo 元素替换 Nb 元素, Juan 等^[28]设计了 HfMoTaTiZr 难熔高熵合金, 其室温、800、1000 和 1200 $^{\circ}\text{C}$ 屈服强度分别为 1600、1045、855 和 404 MPa, 相比于 HfNbTaTiZr 难熔高熵合金屈服强度显著提高。但是室温压缩断裂应变仅为 4%, 800 $^{\circ}\text{C}$ 压缩断裂应变仅为 19%, HfNbTaTiZr 难熔高熵合金塑性显著下降。

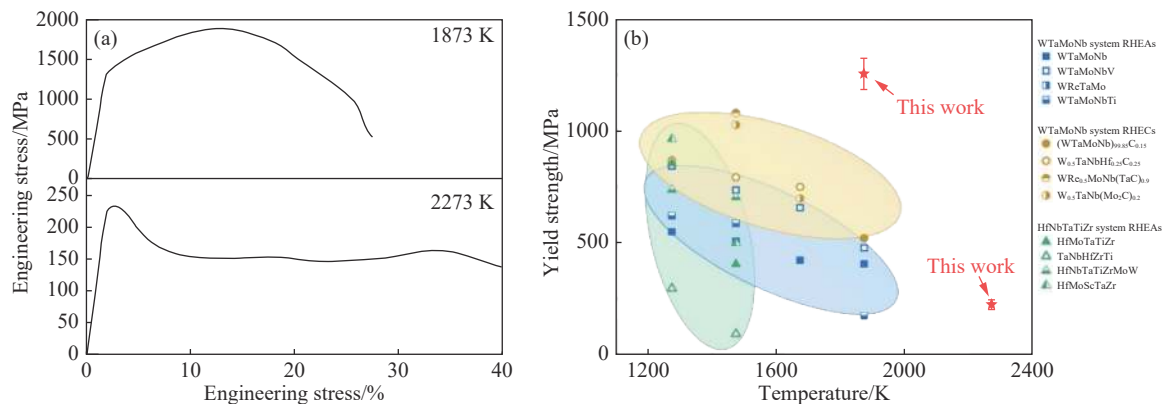


图3 $W_{20}Ta_{30}Mo_{20}C_{30}$ 难熔超高温力学性能: (a) 2273 K 和 1873 K 时工程应力应变曲线; (b) 屈服强度与测试温度的关系^[21]

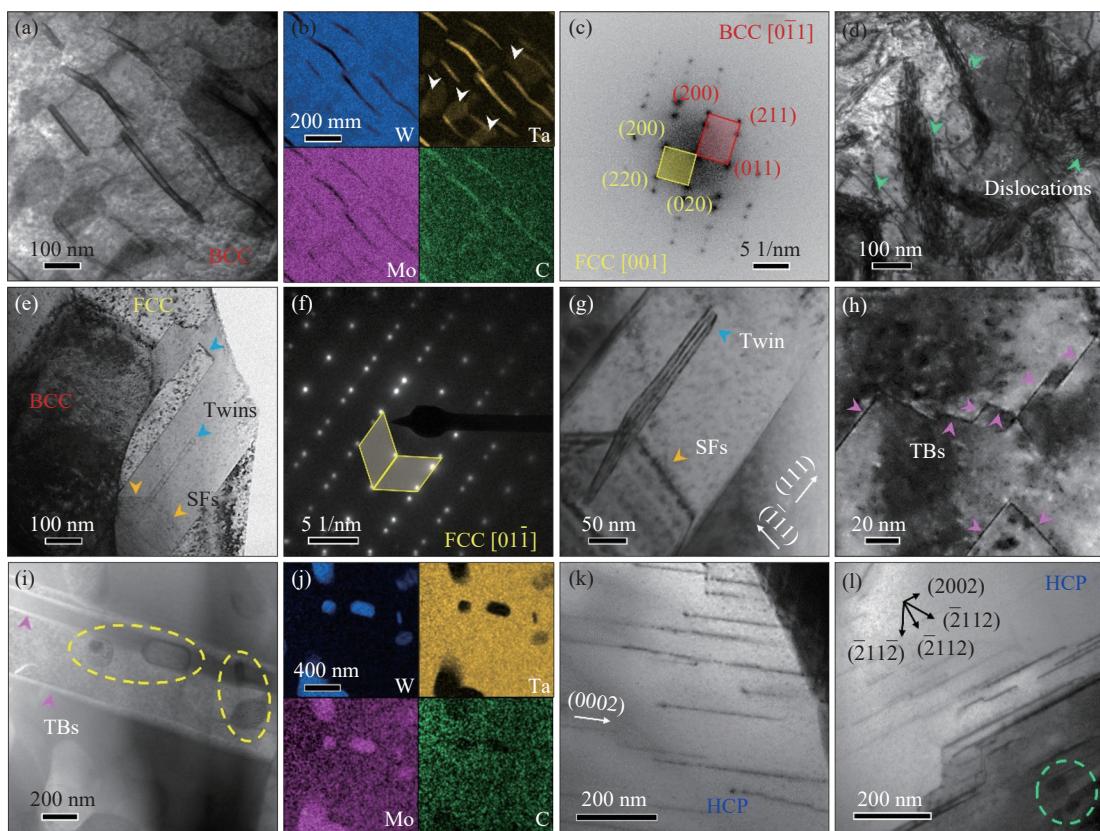


图4 2273 K 压缩后样品透射电子显微分析: BCC 相中 (a) 暗场像、(b) 元素分布图、(c) 选区电子衍射图、(d) FCC 结构析出相与位错的相互作用; FCC 相中 (e) 明场像、(f) 选区电子衍射图; (g, h) 图 (e) 的放大图; (i) 孪晶界处析出的 BCC 相; (j) 图 (i) 的元素分布图; HCP 相中位错的 (k) 平面滑移和 (l) 交滑移^[21], 其中, SFs (Stacking faults) 为层错; TBs (Twin boundaries) 为孪晶界

其它性能

抗氧化性差是难熔金属工程应用时存在的主要问题之一, 难熔高熵合金继承了这一弱点^[29]。有氧环境中, 300 °C 时 Ta 元素就开始氧化, 350 °C 时 Nb 元素剧烈氧化, 400 °C 时 Mo 和 W 发生氧化。王鑫等^[30]研究了 NbMoTaWTi/Zr 难熔高熵合金的高温

氧化行为, 2 种合金在 700 °C 以上均发生了剧烈的氧化反应, 在 1200 °C 恒温氧化时都以氧向内扩散为主, Ti 和 Zr 元素的添加并未使合金发生选择性氧化, 主要是因为产生的复合氧化层致密度不够, 阻止氧化能力不足。通过包埋渗工艺, Kuang 等^[31]在 NbMoTaW 难熔高熵合金表面成功制备了具有抗氧

化性的 (NbMoTaW)Si₂ 涂层, 涂层厚度为 70~120 μm。在 1300 °C 空气环境中保持 24 h 后, 合金基体未发生氧化。硅优先氧化生成致密的 SiO₂, WSi₂ 析出相抑制了 SiO₂ 层与合金基体的相互扩散。

以难熔金属为主要组成元素的难熔高熵合金, 在抗辐照方面潜力较大, 在核结构材料领域应用前景广阔。反应堆结构材料在高速粒子轰击下会产生辐照硬化和脆化、辐照位错环、辐照肿胀、辐照诱导偏析或析出等一系列辐照效应。Lu 等^[32]发现 Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} 难熔高熵合金具有优异的抗辐照性能, 在 600 °C 经 3 MeV 氦离子辐照后几乎不发生硬化, 晶格常数在长时间辐照后反常地减小, 合金内部高密度的晶格空位和缺陷导致其特殊的抗辐照性能。Chang 等^[33]发现 HfNbTaTiZr 难熔高熵合金具有抗辐照硬化和抗辐照肿胀性能。与传统核材料相比, 在 100 °C 经 300 keV Ni 离子辐照后, 该合金肿胀和硬化效应不明显。

结束语

金属在高温下会发生熔化、固态相变、扩散、回复和再结晶等现象。在力学性能上产生软化、蠕变等变化。通过材料计算模拟可以大量计算预测合金的相结构和力学性质, 从而快速筛选出性能优异的难熔高熵合金。通过对难熔高熵合金组织结构的调控, 可以显著提升其室温和高温的综合力学性能。难熔高熵合金既具有耐高温又具有高强度的优异性能, 为航空航天能源等领域高温装备提供了新的材料解决方案, 在高温金属结构材料领域具有重要战略意义。

参考文献

- [1] Tang Y, Wang R X, Xiao B, et al. A review on the dynamic-mechanical behaviors of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci*, 2023, 135: Art No. 101090
- [2] Moniri S, Yang Y, Ding J, et al. Three-dimensional atomic structure and local chemical order of medium- and high-entropy nanoalloys. *Nature*, 2023, 624: 564
- [3] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*, 2014, 345(6201): 1153
- [4] Shi P J, Li R G, Li Y, et al. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys. *Science*, 2021, 373(6557): 912
- [5] Pan Q S, Zhang L X, Feng R, et al. Gradient-cell-structured high-entropy alloy with exceptional strength and ductility. *Science*, 2021, 374(6570): 984
- [6] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, et al. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758
- [7] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater*, 2017, 122: 448
- [8] Sangiovanni D G, Kaufmann K, Vecchio K. Valence electron concentration as key parameter to control the fracture resistance of refractory high-entropy carbides. *Sci adv*, 2023, 9(37): Art No. eadi2960
- [9] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698
- [10] Wan Y X, Cheng Y H, Chen Y X, et al. A nitride-reinforced NbMoTaW_{0.5}HfN refractory high-entropy alloy with potential ultra-high-temperature engineering applications. *Engineering*, 2023, 30: 110
- [11] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299
- [12] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375/377: 213
- [13] Ma D, Tan H, Zhang Y, et al. Correlation between glass formation and type of eutectic coupled zone in eutectic alloys. *Mater Trans*, 2003, 44(10): 2007
- [14] Lu Y P, Dong Y, Guo S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: eutectic high-entropy alloys. *Sci Rep*. 2014, 4: Art No. 6200
- [15] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv Eng Mater*, 2008, 10(6): 534
- [16] Couzinié J P, Senkov O N, Miracle D B, et al. Comprehensive data compilation on the mechanical properties of refractory high-entropy alloys. *Data Brief*, 2018, 21: 1622
- [17] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *J Alloys Compd*, 2011, 509(20): 6043
- [18] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, et al. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *J Mater Sci*, 2012, 47: 4062
- [19] Dai J H, Li W, Song Y, et al. Theoretical investigation of the phase stability and elastic properties of TiZrHfNb-based high entropy alloys. *Mater Des*, 2019, 182: Art No. 108033
- [20] Mo J Y, Liang X B, Shen B L, et al. Local lattice distortions, phase stability, and mechanical properties of NbMoTaW_{0.5}Hf_x alloys: A combined theoretical and experimental study. *Comput Mater Sci*, 2023, 217: Art No. 111891

- [21] Sun B, Mo J Y, Wang Q Q, et al. Outstanding specific yield strength of a refractory high-entropy composite at an ultrahigh temperature of 2273 K. *J Mater Sci Technol*, 2023, 166: 145
- [22] Han Z D, Luan H W, Liu X, et al. Microstructures and mechanical properties of $\text{Ti}_x\text{NbMoTaW}$ refractory high-entropy alloys. *Mater Sci Eng A*, 2018, 712: 380
- [23] 万义兴. 稀有金属 Nb/Mo/Ta/W 基超高温高熵合金制备与力学性能研究 [学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2021
- [24] Wan Y X, Wang X, Zhang ZB, et al. Structures and properties of the $(\text{NbMoTaW})_{100-x}\text{C}_x$ high-entropy composites. *J Alloys Compd*, 2021, 889: Art No. 161645
- [25] Lei Z F, Liu X J, Wu Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes. *Nature*, 2018, 563: 546
- [26] Bhardwaj V, Zhou Q, Zhang F, et al. Effect of Al addition on the microstructure, mechanical and wear properties of TiZrNbHf refractory high entropy alloys. *Tribol Int*, 2021, 160: Art No. 107031
- [27] Wan Y X, Mo J Y, Wang X, et al. Mechanical properties and phase stability of WTaMoNbTi refractory high-entropy alloy at elevated temperatures. *Acta Metall Sin Engl Lett*, 2021, 34: 1585
- [28] Juan C C, Tsai M H, Tsai CW, et al. Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 2015, 62: 76
- [29] Senkov O N, Miracle D B, Chaput K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys: A review. *J Mater Res*, 2018, 33: 3092
- [30] 王鑫, 万义兴, 张平, 等. 难熔高熵合金 NbMoTaWTi/Zr 的高温氧化行为. *材料工程*, 2021, 49(12): 100
- [31] Kuang J, Zhang P, Wang Q Q, et al. Formation and oxidation behavior of refractory high-entropy silicide $(\text{NbMoTaW})\text{Si}_2$ coating. *Corros Sci*, 2022, 198: Art No. 110134
- [32] Lu Y P, Huang H F, Gao X Z, et al. A promising new class of irradiation tolerant materials: $\text{Ti}_2\text{ZrHfV}_{0.5}\text{Mo}_{0.2}$ high-entropy alloy. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(3): 369
- [33] Chang S, Tseng K K, Yang T Y, et al. Irradiation-induced swelling and hardening in HfNbTaTiZr refractory high-entropy alloy. *Mater Lett*, 2020, 272: Art No. 127832

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目 (52105233)。

作者简介: 梁秀兵 (1974—), 男, 研究员, 博士生导师。长期从事新型耐超高温结构材料、熵合金材料与激光增材制造设备研发, 解决了高端装备制造关键难题。承担国家重点研发计划等重点项目 20 余项, 获国家科技进步二等奖 2 项、国家自然科学基金二等奖 1 项、省部级科技进步一等奖 2 项, 入选教育部新世纪优秀人才、科技部中青年领军人才、军队高层次科技领军人才和国家百千万人才, 担任北京大学、浙江大学等知名高校兼职教授/研究员。通信地址: 北京市丰台区东大街国防科技创新研究院; E-mail: liangxb_d@163.com。