



中高熵合金的异构设计及其强韧化机理

邢汉峥, 李晓雁*

清华大学工程力学系, 北京 100084

* 联系人, E-mail: xiaoyanlithu@tsinghua.edu.cn

2024-04-20 收稿, 2024-06-24 修回, 2024-07-03 接受, 2024-07-04 网络版发表

国家自然科学基金(12325203)资助

摘要 不同于传统合金, 中高熵合金的多主元元素设计使其展示出了独特的结构特征, 并表现出中高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应。因此, 中高熵合金展示了优异的力学性能, 如超高的强度、良好的延展性、突出的耐磨性、抗腐蚀性。然而, 中高熵合金依然面临着与传统金属和合金材料同样的强度-延展性相互制约的挑战。通过对中高熵合金的元素成分比例和加工工艺进行设计与调控, 其内部能够形成稳定的跨尺度的异质结构, 包括原子尺度的局域化学有序、纳米尺度的析出相、亚微米尺度的第二相或晶内缺陷(如纳米孪晶、位错等)以及微米尺度的多模晶粒尺寸。这些通过精心设计的加工工艺引入的、或是在塑性变形过程形成的跨尺度的异质结构能够显著影响材料的塑性变形机制。跨尺度的异质结构能够在阻碍位错运动的同时提高加工硬化能力, 从而提高材料强度, 并改善材料的延展性。因此, 异构设计有助于实现中高熵合金强度与延展性的协同提升。本文对近年来关于中高熵合金的不同尺度的异构设计工作进行了总结评述, 同时揭示了不同异构中高熵合金所对应的强韧化机理, 最后总结了中高熵合金中异质结构与变形机制和力学性能之间的关系, 并对今后研究的重点和方向进行了展望。

关键词 中高熵合金, 异质结构, 塑性变形, 力学性能, 强韧化机理

金属材料具有高强度、高导热、高导电、易加工等优点, 是现代工业中不可或缺的结构材料, 在能源环保、先进制造等领域中都发挥着至关重要的作用。随着经济的快速发展和科技的不断进步, 金属材料需要具备优异的综合性能(如高强度、高韧性、抗腐蚀、抗蠕变、良好的热稳定性等), 以满足日益多样化的应用场景。作为金属材料最重要的两个力学性能指标, 强度与延展性往往呈倒置关系。这对性能的互斥关系主要是由于金属材料的力学性能与微观结构之间存在复杂的耦合关系^[1]。传统的金属材料强化方法, 如固溶强化、析出强化、细晶强化和位错强化, 能够通过阻碍位错运动或增强位错间的相互作用来提高强度, 但通

常会限制位错的增殖和存储能力, 导致加工硬化能力不足, 使得塑性失稳过早出现, 从而导致延展性下降^[2]。因此, 如何使得金属材料实现强塑匹配或强韧协同一直是固体力学和材料科学领域长期关注的关键科学问题之一。

金属材料的力学性能与其内部微结构、化学组分息息相关。因此, 通过调控微结构或改变合金成分, 可以改变合金的微观变形机制, 进而改变其宏观力学性能。作为一种新型合金材料, 中高熵合金是由三种或三种以上金属元素按照等原子比或近等原子比混合而成的固溶体^[3], 其中的每种元素都可以被视为主元元素。不同于传统合金少数主元元素的合金化理念, 中高熵

引用格式: 邢汉峥, 李晓雁. 中高熵合金的异构设计及其强韧化机理. 科学通报, 2024, 69: 3864–3886

Xing H Z, Li X Y. Architecture design and strengthening-toughening mechanisms in heterogeneous-structured medium/high entropy alloys (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 3864–3886, doi: [10.1360/TB-2024-0436](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0436)

合金主要基于多主元元素的合金化策略,使得中高熵合金具有与传统合金不同的结构特征,并展示了中高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应以及“鸡尾酒”效应。相比传统合金,中高熵合金具有更高的强度、更好的延展性、更为突出的耐磨性、抗腐蚀性等优势^[4-7]。然而,金属材料的力学性能与微结构存在复杂的耦合关系,因此中高熵合金依然面临着与传统合金同样的强度-延展性互斥(也被称为强韧互斥)的难题。

自然界中的生物材料(如贝壳、竹子等)展示出优异的力学性能,其主要原因是这些生物材料内部的微结构具有多层级、多尺度的特征,同时其局域性能展示出一定的梯度分布。这种非均匀变化的结构被称为异质结构,其所对应的设计方法被简称为异构设计,即材料在不同区域的力学性能依赖于区域的空间位置。受到异构仿生设计的启发,为了解决金属材料强韧互斥的难题,这一异构设计思想也被应用于金属材料中^[8,9],从而获得了一种新型的结构金属材料,即异构金属/合金材料。金属材料中存在各种不同类型的缺陷,如空位、间隙原子、位错、堆垛层错、孪晶界、第二相、晶界等。对于传统单相金属和合金材料,异质结构主要表现为晶粒尺寸、孪晶间距或第二相尺寸随空间位置呈现出一定的分布规律。对于中高熵合金,由于元素组成和微结构的复杂性和多样性,异质结构从小到大依次体现为原子尺度的化学序、纳米尺度的析出相、亚微米尺度的双相结构、晶粒内部缺陷(如堆垛层错、孪晶界、位错胞等)以及微米尺度的晶粒随空间位置呈现非均匀的分布^[10](图1)。这些不同尺度的异质结构能够显著影响塑性变形机制,从而有望实现中高熵合金的强塑匹配或强韧协同^[11,12]。

1 局域化学有序

中高熵合金具有多主元元素,其元素原子在晶格上的排布会受到周边各主元元素原子间相互作用的影响。由于各主元元素原子的电负性及其原子半径具有显著的差异,导致各主元元素原子间形成不同的金属键,在生成焓的驱动下使各元素原子产生局部有序或一定的相互分离^[13]。近期的理论计算结果表明:中高熵合金中各元素表现为长程无序,而在中短程范围内(即局域)存在一定程度的化学有序^[13]。在中高熵合金中,这种局域化学有序的程度可以用Warren-Cowley序参数 α_{A-B}^s 进行定量描述,该参数定义为^[14]

$$\alpha_{A-B}^s = 1 - \frac{p_{A-B}^s}{c_B}, \quad (1)$$

其中, p_{A-B}^s 为B原子在A原子第s近邻的壳区域中出现的概率, c_B 为B元素在合金中的原子分数。 α_{A-B}^s 为正表示A-B原子不倾向于成为第s近邻的近邻原子对,而 α_{A-B}^s 为负表示A-B原子倾向于成为第s近邻的近邻原子对。这种局域化学短程有序的特殊结构可以在实验中沿着特定晶带轴观测到。当利用透射电子显微镜沿<112>晶带轴观测VCoNi中熵合金时,所得到的选区电子衍射图像会在{113}晶面上出现额外的弥散衍射光晕,表明时域空间中存在着局域化学有序结构。将这些弥散衍射光晕做能量过滤得到暗场像,或将其进行快速傅里叶逆变换即可定量表征这种局部有序结构的特征尺寸普遍处于1 nm之内,平均尺寸分别为0.60和0.65 nm,这表明VCoNi中熵合金中存在短程有序结构。通过原子级分辨率的EDS(energy dispersive spectrometer)能谱也能够表明在连续的{113}晶面上存在富V-富Co/Ni-富V

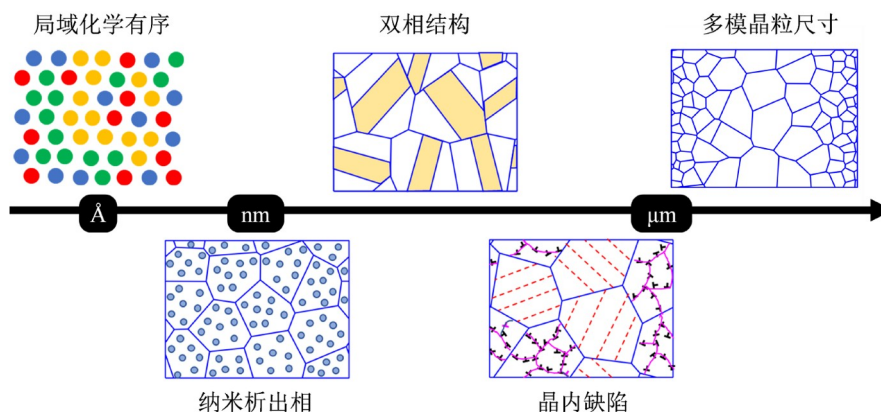


图1 (网络版彩色)中高熵合金中不同尺度的异质结构示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of heterogeneous structures at different scales in medium/high entropy alloys

的三明治结构,表明V原子倾向与Co原子或Ni原子近邻结合,而不会与V原子相结合(图2(a)).基于原子交换的蒙特卡罗方法与密度泛函理论结合的计算结果表明 α_{V-V}^1 为正, α_{V-Co}^1 和 α_{V-Ni}^1 为负,表明V-V之间不倾向于形成第一近邻原子对,而V-Co和V-Cr则更倾向于形成第一近邻原子对,这一计算结果与实验结果相一致^[14](图2(b)).同样地,利用透射电子显微镜沿<112>和<013>晶带轴观测Al_{9.5}CrCoNi中熵合金时,除短程有序的结构以外,还能够捕捉到尺寸更大的局部有序区域.通过能量过滤的暗场像或快速傅里叶逆变换可以定量表征这种较大的局部有序结构的特征尺寸大部分大于1 nm,平均尺寸分别约为2.2和1.4 nm,这表明Al_{9.5}CrCoNi中熵合金中存在中程有序结构(图2(c)).同样地,通过原子级分辨率的EDS能谱在更多连续的{113}晶面观测到了同种原子近邻的非倾向性和异种原子近邻的倾向性^[15].除了以上两种中熵合金以外,也陆续在CoCrNi中熵合金和FeMnCoCr高熵合金中观测到了短程有序结构.在经历塑性变形或高温加热后,这些局域化学有序结构在暗场像或快速傅里叶逆变换图中的特征尺寸几乎不发生改变,但其所占据的面积分数降低,说明塑性变形或高温再结晶会破坏部分局域化学有序结构^[16].为了进一步对局部有序结构进行精细的三维表征,并解决电子衍射图像和原子级分辨率EDS能谱的一些弊端,原子电子断层扫描技术被应用其中.原子电子断层扫描技术被用于确定NiPdPt中熵合金和NiCoRuRhPdAgIrPt高熵合金中内部原子的三维位置,空间分辨率达到19.5 pm,从而进一步用于局域化学有序、晶格畸变、应变分布、孪晶界和位错芯结构的定量表征^[17].这种表征方法能够与晶体缺陷相联系,有望加深对中高熵合金材料中复杂原子结构与缺陷相互作用的理解.

作为原子尺度上的异质结构,局域化学有序结构对中高熵合金的变形机制、力学行为和力学性能具有重要影响.在实验中可以通过改变热处理工艺调控局域化学有序程度.在1200℃均匀化处理后进行淬火可以抑制局域化学有序结构的形成,而在1000℃时效120 h后缓慢降至室温可以促进局域化学有序结构的形成^[18].在数值模拟中,将基于原子交换的蒙特卡罗方法与分子动力学或密度泛函理论相结合,根据温度相关的判断准则设置交换概率或控制原子交换的次数,可以得到不同程度的局部短程有序的原子构型^[19,20].CoCrNi中熵合金的纳米压痕测试结果表明:具有局域

化学有序的样品展现出更高的硬度,并且塑性不稳定(即pop-in现象)发生时对应的压入深度更大,其对应的载荷也得到了提高.其背后的根本原因是局域化学有序结构提高了位错形核的临界应力^[18].CoCrNi中熵合金的纳米压痕分子动力学模拟同样表明:短程有序结构能够同时提高硬度以及位错形核应力,并且硬度的提升会随着温度的升高而更加显著^[21].此外,CoCrNi中熵合金的单轴拉伸实验表明:局域化学有序结构并不会改变材料的弹性模量,但能够使屈服强度提高约25%,并且加工硬化率也得到了明显提升^[18].CoCrNi中熵合金的单轴拉伸分子动力学模拟表明:在单晶样品中晶格畸变会造成位错提前形核,而局域化学有序提高了位错形核应力,使得Schockley偏位错主要从非稳定堆垛层错能最低的CoCr有序团簇中形核.在多晶样品中,局域化学有序结构能够提高样品的强度,偏位错从晶界处形核后会受到有序团簇的阻碍,因此随后的塑性变形过程由形变孪晶主导^[22].原子电子断层扫描以及分子动力学的定量表征与计算表明:当孪晶界位于局域化学有序反常的区域时,其孪晶形核的能量较低,因此形变孪晶总是倾向于在这些区域形核^[17](图2(d)).

立方相金属和合金材料的塑性变形机制与堆垛层错能存在一定的关联.对于面心立方(face centered cubic, FCC)相金属和合金材料,一般认为当其堆垛层错能低于15 mJ/m²时,其变形机制主要表现为马氏体相变;当其堆垛层错能介于15~45 mJ/m²之间时,其塑性变形主要由形变孪生主导;当其堆垛层错能高于45 mJ/m²时,其塑性变形主要由位错滑移主导^[23].由于具有多种主元元素,中高熵合金的堆垛层错能通常并不是一个定值,而是在一定范围内变化,并且会随着局域化学有序程度的变化而改变.通过测量扫描电子显微镜中扩展位错的宽度可以计算得出,随机固溶CoCrNi中熵合金的层错能为8.18±1.43 mJ/m²,而局域化学有序结构会使层错能升高至23.33±4.31 mJ/m²^[18].同时,分子动力学模拟和基于密度泛函理论计算结果也表明:CoCrNi中熵合金中的局部有序会提高堆垛层错能,并且分子动力学模拟结果证明其孪晶层错能、马氏体相变能、反向畴界能同样得到提高^[19](图2(e)).值得注意的是,位错滑移会破坏所经过滑移面部分区域的局域化学有序结构.对于FCC相中高熵合金,领先位错滑移经过的区域会使FCC堆垛转变为两层六方密排(hexagonal close packed, HCP)堆垛,即内禀堆垛层错,而拖尾

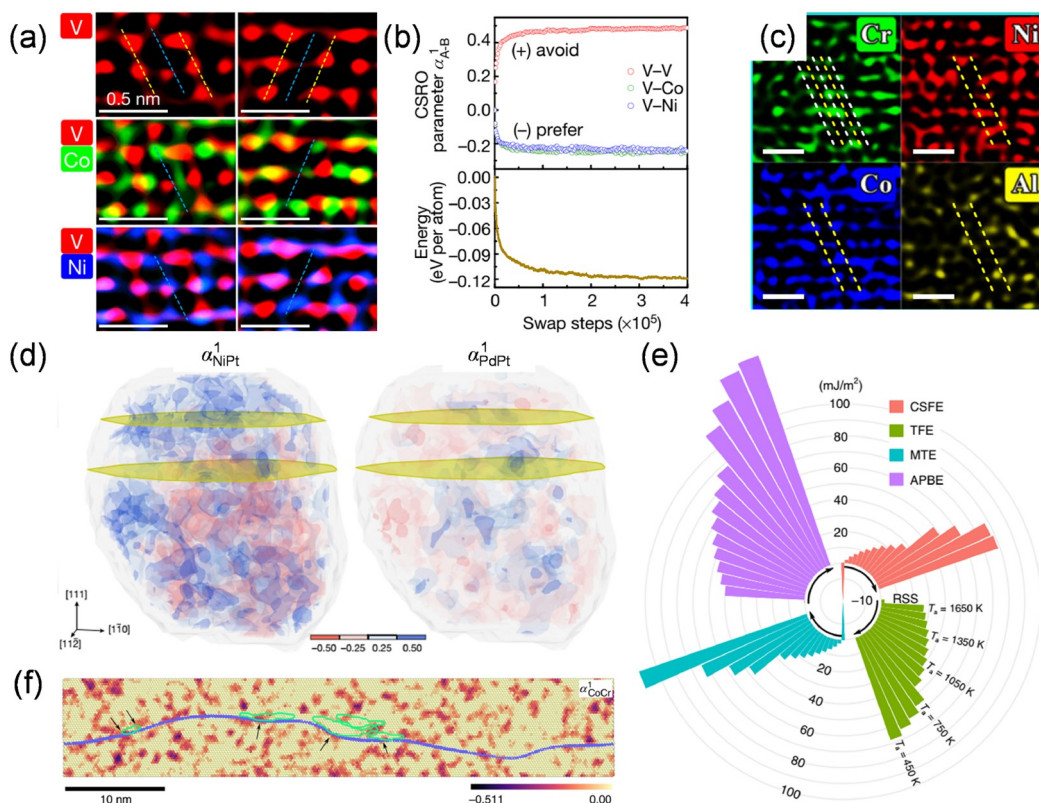


图 2 (网络版彩色)中高熵合金中局域化学有序的实验表征及强韧化机理。(a) CoCrNi中熵合金中沿 $\langle 112 \rangle$ 晶带轴观测 $\{113\}$ 晶面短程有序结构的EDS结果^[14]；(b) CoCrNi中熵合金Warren-Cowley序参数随蒙特卡罗交换次数的演化^[14]；(c) $\text{Al}_{0.5}\text{CrCoNi}$ 中熵合金中沿 $\langle 112 \rangle$ 晶带轴观测 $\{113\}$ 晶面短程有序结构的EDS结果^[15]；(d) 含有双孪晶界的NiPdPt中熵合金中 α_{NiPt}^1 和 α_{PdPt}^1 的三维分布^[17]；(e) CoCrNi中熵合金的平均堆垛层错能(CSFE)、孪晶层错能(TFE)、马氏体相变能(MTE)和反向畴界面能(APBE)随模拟退火温度的变化^[19]；(f) CoCrNi中熵合金中位错线脱离Co-Cr团簇捕获事件与化学无序的空间偏差之间的相关性。紫色线代表位错线，绿色标注部分表示位错线经过的区域。深色区域(α_{CoCr}^1 较小)展示了更强Co-Cr化学短程序^[19]

Figure 2 (Color online) Experimental characterization of local chemical order in medium/high entropy alloys and associated strengthening-toughening mechanisms. (a) EDS mapping of short range order on $\{113\}$ along $\langle 112 \rangle$ zone axis in CoCrNi medium entropy alloy^[14]; (b) evolution of Warren-Cowley order parameters with Monte Carlo swaps in CoCrNi medium entropy alloy^[14]; (c) EDS mapping of short range order on $\{113\}$ along $\langle 112 \rangle$ zone axis in $\text{Al}_{0.5}\text{CrCoNi}$ medium entropy alloy^[15]; (d) three-dimensional distribution of α_{NiPt}^1 and α_{PdPt}^1 in double-twinned NiPdPt medium entropy alloy^[17]; (e) variation of average complex stacking fault energy (CSFE), twin fault energy (TFE), martensitic transformation energy (MTE) and antiphase boundary energy (APBE) with simulation annealing temperature in CoCrNi medium entropy alloy^[19]; (f) correlation between detraping events of dislocation segments at nanoscale and spatial deviations from chemical disorder. The purple line is the dislocation line, while the swept areas by dislocation line are outlined in green. The darker region (more negative α_{CoCr}^1) has the stronger Co-Cr local chemical ordering^[19]

位错再次滑移经过此区域会使HCP相转变回FCC相,同时形成反相畴界。在分子动力学模拟中,对于局域化学有序样品(即在高温退火的样品),当位错滑移3个伯格矢量后,其堆垛层错能和反相畴界面能明显降低,与随机固溶样品相当,导致后续的位错滑移阻力降低^[19]。因此,具有局域化学有序的中高熵合金会倾向于在此滑移面上发生位错滑移,从而导致滑移面软化效应^[24]。同一位错源不断形核位错会改变内应力状态,并在附近滑移面上形核新的位错,偏位错在连续或间隔的滑移面上不断滑移导致形成形变孪生。在中高熵合金中,孪晶界与HCP堆垛的能量会随着孪晶厚度或HCP层数

的增大而逐步升高,与传统金属和合金材料中收敛到一个定值不同,因此中高熵合金中更不易发生孪晶与相变区域的扩展^[19]。

由于晶格畸变效应,相比传统合金,中高熵合金具有较高的位错运动阻力,并且具有较宽分布的堆垛层错能也会在局部产生较高的Peierls应力钉扎位错,导致位错呈波浪状或锯齿状形式运动^[25]。原子电子断层扫描结果表明:高熵合金比中熵合金具有更严重的局部晶格畸变和更大的非均匀应变^[17]。局域化学有序结构会进一步增加位错运动的能垒,并通过有序团簇钉扎位错,从而提高中高熵合金的宏观强度^[19,26](图2(f))。近

期的分子动力学模拟表明: CoCrNi中熵合金中偏位错在运动过程中会被有序团簇所钉扎, 并且产生位错结点与棱柱形位错环等复杂的位错结构^[21]. 此外, 位错在运动过程中遇到障碍会使得部分位错段产生交滑移, 而转换到其他滑移面内进行滑移, 从而避免应变局域化, 促进位错增殖以及加强位错间的相互作用, 进而增强加工硬化能力, 有助于材料延展性的提高. 此外, 局域化学有序结构同样能够通过提高堆垛层错能来降低交滑移的有效能垒^[27]. 通过透射电子显微镜表征, 在CrFeCoNiPd高熵合金的塑性变形初期观察到大量的交滑移, 多个滑移系的位错不断相互作用提高了加工硬化能力, 因此在提高屈服强度的同时仍具有一定的延展性^[28]. 类似地, 通过透射电子显微镜在HfNbTiZr高熵合金中原位观测到了位错被有序团簇钉扎, 同时局部化学结构会促进双交滑移发生, 使得在多个滑移面中增殖位错, 从而同时提高了强度与延展性^[29]. 分子动力学模拟表明: 与力学性能由螺位错主导的传统BCC相金属不同, $\text{Co}_{16.67}\text{Fe}_{36.67}\text{Ni}_{16.67}\text{Ti}_{30}$ 高熵合金中的局域化学有序结构使刃位错运动速度与螺位错相当, 共同影响其宏观力学性能. 刃位错的运动和螺位错的扭折扩展都会在纳米尺度上受到较强的钉扎, 并且二者的运动都需要克服相近的局部能垒^[30]. 在MoTaTiWZr难熔高熵合金中, 刃位错和螺位错运动的能垒同样都会由于引入局域化学有序结构而提高, 使得刃位错的运动速度与螺位错相当, 甚至低于螺位错的运动速度^[31]. 在MoNbTaW难熔高熵合金中, 分子动力学模拟表明: 局域化学有序结构对螺位错扭折的形核能垒的提升具有明显的温度相关性, 其产生的强化作用会随着温度的升高而减弱^[32].

总体来说, 局域化学有序结构能够在中高熵合金原子畸变的基础上进一步增加位错运动的阻力, 如局部有序团簇钉扎位错以及提高位错运动能垒, 从而提高合金材料的强度. 位错遇到阻碍后发生交滑移能够促进位错的增殖并增强位错间的相互作用, 提升应变硬化能力进而促使其延展性得到提高. 此外, 在变形过程中形变孪生、马氏体相变等产生的界面不仅能够阻碍位错运动, 同时能够允许位错在一定区域内运动, 有助于强度与韧性的同时提高. 分子动力学模拟表明: CoCuFeNiPd高熵合金中的局域化学有序晶格有助于FCC相变为体心立方相(body centered cubic, BCC), FCC相作为硬区阻碍位错运动, BCC相作为软区提供变形能力, 使得合金的强度和韧性同时得到提升^[33]. 关

于在中高熵合金中引入双相结构的设计及其强韧化机理将会在第3节进行详细阐述.

2 纳米析出相

由于溶质原子溶解性、时效脱溶或其他因素影响, 在传统时效处理或塑性变形加工后会出现由成核率控制的数量较多的小尺寸沉淀相或由Oswald熟化引起的数量较少的大尺寸沉淀相. 与传统金属和合金相比, 中高熵合金由于具有迟滞扩散效应, 形成析出相的各元素具有较低的扩散系数, 因此析出相不容易发生长大, 并且保持热力学稳定^[34]. 此外, 高熵合金在原子尺度的异质性(如晶格畸变、局域化学有序)为纳米析出相提供了更多的形核位点, 有助于形成高密度的纳米析出相. 对于传统金属和合金, 在晶粒中引入纳米析出相, 能够通过位错切过机制或Orowan绕过机制来提高材料的宏观强度, 但往往会导致可动位错密度降低或在析出相界面处产生应力集中导致裂纹形核, 从而牺牲了材料的延展性. 然而, 中高熵合金晶粒由于元素组成和微结构的复杂性和多样性, 内部能够形成稳定、高密度、纳米尺度的析出相, 从而拓展了析出相强化的设计空间. 因此, 可以通过改变元素配比或加工工艺来调节纳米沉淀相的元素组成和相组织结构, 从而实现中高熵合金的强塑匹配或强韧协同.

大量的研究表明, 具有共格界面的纳米析出相有助于材料的强度与延展性协调提高. 共格界面能够降低两相之间的弹性错配应变, 防止塑性变形应变较小时裂纹在相界面萌生, 使强度提高的同时保持一定的延展性. 在 $\text{Fe}_{74.11}\text{Ni}_{18}\text{Al}_3\text{Mo}_4\text{Nb}_{0.8}\text{C}_{0.08}\text{B}_{0.01}$ 钢中所形成的Ni(Al, Fe)纳米析出相(B2相)与基体形成了超低错配度的共格界面(错配度仅为 $0.03\pm 0.04\%$), 使得材料屈服强度和极限拉伸强度分别高达 1.947 ± 0.023 和 2.197 ± 0.033 GPa, 延展性提高至8.2%^[35]. 在中高熵合金中, 共格的纳米析出相也对优化力学性能起着至关重要的作用. 将 $\text{Fe}_{58.4}\text{Ni}_{32.6}\text{Al}_{6.1}\text{Ti}_{2.9}$ 合金在1100°C下溶解并在700°C下时效47 h后, 内部形成了FCC相的 $\text{Fe}_{73.7}\text{Al}_{3.6}\text{Ni}_{22.3}\text{Ti}_{0.4}$ 基体以及L1₂相的 $\text{Ni}_{68}\text{Al}_{13.8}\text{Fe}_{6.6}\text{Ti}_{1.6}$ 沉淀相^[36]. 通过原子探针断层扫描表征得到, 沉淀相呈平均半径为10.2 nm的球形嵌入基体中, 占整体样品体积的26%, 与基体相之间形成共格界面(错配度为2.2%). 与没有经过时效处理(即不含有纳米析出相)的样品进行对比发现, 纳米沉淀相具有双重功能性. 由于析出相尺寸较小并且相界面为共格界面, 位错会切过纳米析出相产

生强化作用. 在位错切过纳米析出相的过程中, 有序强化机制(order strengthening)对材料屈服应力产生的贡献 $\Delta\sigma_{OS}$ 可以通过如下公式定量计算^[36]:

$$\Delta\sigma_{OS} = 0.81M \left(\frac{\gamma_{APB}}{2b} \right) \left(\frac{3\pi f}{8} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

其中, M 为Taylor因子(FCC相为3.06、BCC相为2.73), b 为伯格矢量量的大小(FCC相为 $a/2\langle 110 \rangle$ 、BCC相为 $a/2\langle 111 \rangle$, a 为晶格常数), γ_{APB} 为纳米析出相的反向畴界面能, f 为沉淀相的体积分数. 此外, 纳米析出相能够抑制淬火过程中从FCC相奥氏体到BCC相马氏体的相变(图3(a)). 马氏体相变将会在随后的塑性变形过程中发生, 通过相变诱导塑性(transformation induced plasticity, TRIP)机制来提高材料的延展性. 对于TRIP机制, 将在第3节进行详细的讨论. 同样地, 将 $Ni_{35}(CoFe)_{55}V_5Nb_5$ 高熵合金在1200℃下均匀化处理并且在650℃下时效30 min, 能够得到 $Ni_{33.9}Co_{27.1}Fe_{31.2}V_{4.9}Nb_{2.9}$ 的FCC基体相以及半径约为5 nm的 $Ni_{38.2}Co_{28.2}Fe_{11.1}V_{6.6}Nb_{15.9}$ 的纳米析出相($L1_2$ 相), 占整体样品体积的18%, 基体相与纳米析出相之间形成共格界面(错配度约为0.2%)^[37]. 此纳米析出相同样具有双重功能性, 一方面可以通过位错切过机制提高强度, 对屈服应力的贡献可以按照式(2)进行计算. 此外, 还应考虑共格强化机制(coherency strengthening)以及模量强化机制(modulus strengthening), 这两种机制对材料屈服应力产生的贡献($\Delta\sigma_{CS}$ 和 $\Delta\sigma_{MS}$)可以分别根据如下的两个公式进行定量计算^[37]:

$$\Delta\sigma_{CS} = M\alpha_e(G\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2rf}{Gb} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (3)$$

$$\Delta\sigma_{MS} = 0.0055M(\Delta G)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2f}{G} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r}{b} \right)^{\frac{3m-1}{2}}, \quad (4)$$

其中, FCC相的系数 α_e 为2.6, G 和 ΔG 分别为析出相剪切模量和析出相与基体相剪切模量差, ε 约为约束晶格错配度(约为基体与析出相相界面错配度的2/3), r 为析出相的半径, 系数 m 为0.85. 以上两种机制发生在位错切过析出相之前, 因此对屈服应力的贡献一般选($\Delta\sigma_{CS} + \Delta\sigma_{MS}$)与 $\Delta\sigma_{OS}$ 二者较大进行计算^[37]. 另一方面, 纳米析出相的形成可以减少基体中的高堆垛层错能的元素, 使基体的堆垛层错能降低. 在塑性变形过程中, 位错滑移形成大量的堆垛层错网络阻碍位错运动, 并且不同滑移面上的位错发生位错反应形成压杆位错(Lomer-Cottrell锁), 提高了材料的加工硬化能力. 此外,

(CoCrNi)₉₄Al₃Ti₃中熵合金中形成的(Ni, Co, Cr)₃(Ti, Al)纳米析出相, 以及Co₄₀Cr₂₀Ni₃₀Mo₂Al₄Ti₄高熵合金中形成的(Co, Cr, Ni)₃(Al, Ti, Mo)纳米析出相除了能够阻碍位错运动外, 同时促进了整体以堆垛层错主导的变形模式^[38,39]. 同样地, 由于形成了高堆垛层错能Ni₃(Al, Ti)型纳米析出相, 使得Ni₃₀Co₃₀Fe₁₃Cr₁₅Al₆Ti₆高熵合金中基体相的堆垛层错能降低, 因此在77 K低温下变形时也观测到以堆垛层错主导的变形模式. 随着堆垛层错的不断形成和细化, 这些堆垛层错不仅能够阻碍位错运动导致强化, 而且有助于提高加工硬化能力, 使得材料的强度与延展性得到协同提升^[40]. 通过向NiCo-CrAlTi高熵合金中引入Ni₃(Al, Ti)型L₁相纳米沉淀相, 能够使其在600℃高温下仍具有强韧协同的优异性能^[41]. 在应变较小, 变形由堆垛层错主导; 而应变较大时, 位错滑移、形变孪生与堆垛层错共同主导了塑性变形. 位错受到纳米析出相以及多层级堆垛层错/孪晶界的阻碍, 贡献加工硬化能力促进材料延展性的提升, 同时位错之间反应形成压杆位错进一步提高了高温下的强度.

由于中高熵合金多主元的特点, 其析出相也表现出一定多主元的特性, 并同样能够作为形核位点析出更细小的析出相. 通过放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)的制备工艺, 在Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅Al₁₀Ti₁₅高熵合金中的一级析出相(直径约57 nm)中又析出了更加细小的二级析出相(直径从几纳米至几十纳米不等), 极大发挥了析出相的强化效果^[42](图3(b)). 基体相与一级析出相、一级析出相与二级析出相之间形成共格界面, 能够减小析出相的形核能垒, 从而形成稳定、高密度的多层级纳米析出相. 位错同时切过两级析出相产生显著的强化效果, 屈服强度与极限拉伸强度分别达到1.86和2.52 GPa. 改变初始化学配比能够控制加工过程中基体与析出相的性质, 在Al_{0.5}Cr_{0.9}FeNi_{2.5}V_{0.2}高熵合金中, 通过高Ni/Al比成分设计可以在时效加工过程中形成近等原子比的FCC相AlCrFeNiV高熵合金基体以及高含量的(>50 vol%)L₁相Ni₃Al韧性纳米析出相的双连续调幅分解结构, 并且在FCC和L₁相中弥散着富Cr的纳米层状析出相(BCC相)^[43](图3(c)). 纳米析出相的尺寸、体积分数可以通过改变预变形程度以及时效温度来进行调节, 不同尺寸、含量的纳米析出相对强度、延展性有着不同的提升效果. 调幅分解过程中的强扩散障碍能够阻碍位错运动产生强化作用, 对强度的贡献 $\Delta\sigma_{SDS}$ 可以根据如下公式进行计算^[43]:

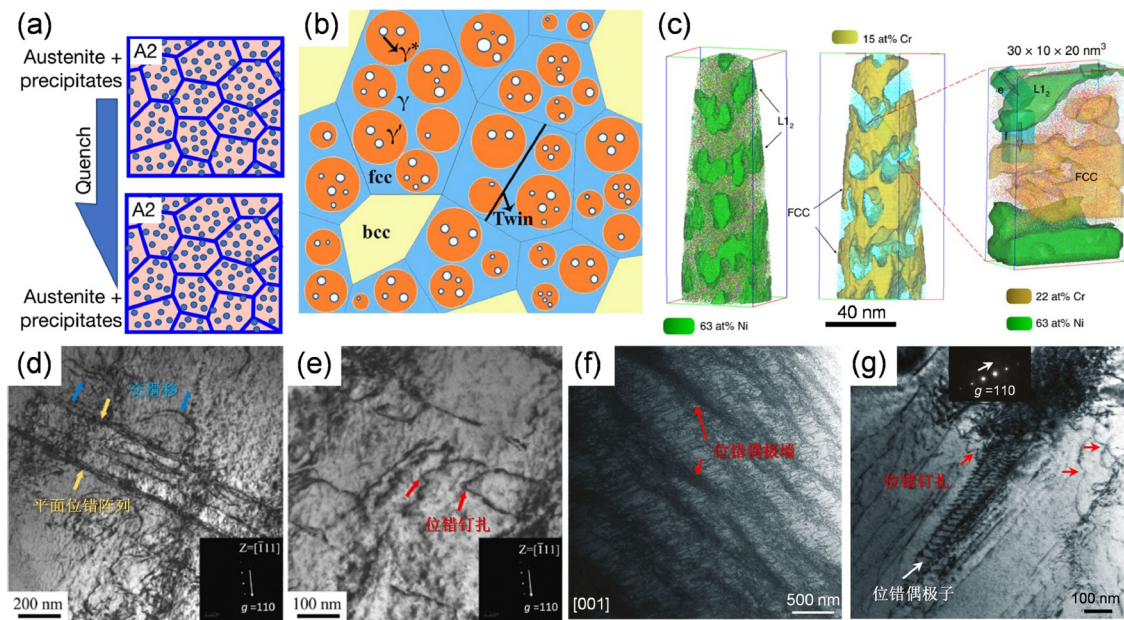


图 3 (网络版彩色)中高熵合金中纳米析出相的设计及强韧化机理。(a) $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{6.1}\text{Al}_{2.9}\text{Ti}$ 中熵合金中纳米析出相抑制淬火时发生马氏体相变的示意图^[36]。(b) $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{10}\text{Ti}_{15}$ 高熵合金中多层次纳米析出相的示意图, 其中 γ 、 γ' 和 γ'' 分别表示 FCC 基体相晶粒、一级沉淀相和二级沉淀相^[42]。(c) $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.9}\text{FeNi}_{2.5}\text{V}_{0.2}$ 高熵合金中 63 at% Ni 和 15 at% Cr 的三维浓度等值面图, 表现为调幅分解形成的 L_{12} 相沉淀和 FCC 相基体的双连续结构^[43]。(d, e) TiZrAlNbV 高熵合金在 5% 应变下的亮场透射电子显微镜表征以及选区电子衍射图案。其中观察到明显的平面位错阵列, 同时位错发生交滑移或被沉淀相钉扎^[48]。(f, g) $(\text{TiZrHfNb})_{98}\text{O}_2$ 高熵合金在 8% 应变下的扫描透射电子显微镜表征。其中观察到位错通过交滑移形成高密度位错偶极子构成位错偶极墙, 同时位错被沉淀相钉扎^[49]。

Figure 3 (Color online) Design and strengthening-toughening mechanisms of medium/high entropy alloy with nanoprecipitates. (a) Schematic illustration of the inhibition of martensitic transformation during quenching by nanoprecipitation in $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{6.1}\text{Al}_{2.9}\text{Ti}$ medium entropy alloy^[36]. (b) Schematic illustration of hierarchical nanoprecipitation in $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{10}\text{Ti}_{15}$ high entropy alloy, where γ , γ' and γ'' depict FCC matrix grains, primary precipitates and secondary precipitates, respectively^[42]. (c) Three-dimensional isoconcentration surfaces of 63 at% Ni and 15 at% Cr in $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.9}\text{FeNi}_{2.5}\text{V}_{0.2}$ high entropy alloy. It indicates a bicontinuous structure composed of L_{12} phase precipitation and FCC matrix^[43]. (d, e) Bright-field transmission electron microscopy (TEM) characterization of TiZrAlNbV high entropy alloy at 5% strain. Planar dislocation arrays, as well as dislocation cross-slip and pinning effect by precipitations are observed^[48]. (f, g) Scanning transmission electron microscopy (STEM) characterization of $(\text{TiZrHfNb})_{98}\text{O}_2$ high entropy alloy. Dipolar walls consist of densely packed dislocation dipoles generated due to dislocation cross-slip. Some dislocations are pinned by precipitates^[49].

$$\Delta\sigma_{\text{SDS}} = Mk_s(A\eta Y)^{\frac{5}{3}} \left(\frac{\lambda}{Gb} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (5)$$

其中, 材料常数 $k_s = 0.122[\pi(1-\nu)/(1-2\nu)]^{2/3}$, ν 为材料的泊松比, 调制幅度 $A = (C - C_0)/3$, C 和 C_0 分别为溶质当前和初始的原子分数。调幅分解导致的晶格的应变 $\eta = da/(adC)$, a 为晶格常数, 与弹性模量 E 和泊松比 ν 相关的常数 $Y = E/(1-\nu)$, λ 为调幅的波长。由于所有相界面都接近共格, 因此韧性的 L_{12} 相和硬度较高的 BCC 相在调幅分解强化基础上, 又通过有序强化机制(式(2))和模量强化机制(式(4))来提高强度, 同时韧性的析出相保证了材料具有一定的延展性。在塑性变形较大时, 裂纹倾向于在强度差异较大的 FCC/ L_{12} 相与 BCC 相的界面处形核, BCC 相的纳米层状结构能够阻碍裂纹扩展, 提高材料

的损伤容限, 促进延展性的进一步提高^[44]。通过高温重结晶和低温时效处理, $\text{CoCrNiAl}_{0.1}\text{Mo}_{0.1}$ 中熵合金同样发生调幅分解得到了 FCC 相的基体和高密度的 L_{12} 相纳米析出相, 同样通过位错切过纳米析出相以及共格界面改善了 CoCrNi 中熵合金的强度-延展性的互斥, 屈服强度和极限拉伸强度分别提高至 900 和 1215 MPa, 并且仍能达到 40% 的延展性^[45]。通过 700°C 下时效 20 h, $\text{Al}_{0.2}\text{CrFeCoNi}_2\text{Cu}_{0.2}$ 高熵合金中形成了共格的 L_{12} 相纳米析出相 $(\text{Ni}, \text{Cu})_3\text{Al}$, 位错首次剪切此纳米析出相会破坏该滑移面上的有序结构, 使后续位错的滑移阻力降低。位错不断在此滑移面上滑移导致滑移带的形成, 滑移带的动态形成和细化提高了加工硬化能力, 从而在不牺牲延展性的情况下提高了材料的强度^[46]。

受到纳米析出相的硬度、尺寸、界面共格程度等

因素影响, 位错除了能够切过纳米析出相外, 还有可能被纳米析出相钉扎, 随后通过位错弓出的方式绕过析出相, 即Orowan绕过机制(Orowan bypassing). 这种强化机制对材料屈服应力产生的贡献 $\Delta\sigma_{\text{ORW}}$ 可以用如下公式定量计算^[39]:

$$\Delta\sigma_{\text{ORW}} = \frac{0.4MGB}{\pi L\sqrt{1-\nu}} \ln\left(\frac{2\sqrt{2/3}r}{b}\right), \quad (6)$$

其中, L 为纳米析出相的平均间距. 在FeMnAlC钢中, Ni元素促进了FeAl型B2相纳米析出相的形成. 此纳米沉淀相不会被位错剪切, 而是造成位错在相界面处塞积或沿着运动方向弓出^[47]. 在TiZrAlNbV高熵合金基体中形成共格的B2相能够钉扎位错, 同时促进位错发生交滑移以减少相界面处的应力集中(图3(d, e)). 大量的交滑移能够使位错运动至其他滑移面中, 避免了应变的局域化, 从而提高了材料的延展性^[48].

综上所述, 当纳米析出相与基体形成共格相界面时, 能够减少相界面处由于错配而产生的弹性应变, 避免了应力集中导致裂纹在相界面处形核, 位错切过纳米析出相是产生强化的主要机制. 进一步通过调节元素的成分和比例, 可以改变基体相的堆垛层错能或促进调幅分解形成多层级纳米析出相产生进一步的强化. 当纳米析出相较硬或相界面为非共格界面时, 位错无法切过析出相, 此时位错在相界面处塞积后发生交滑移或通过弓出绕过纳米析出相, 在强化的同时释放相界面处的应力保证材料具有一定延展性. 此外, 通过添加适量的氧元素, 在局域化学有序的驱动下使 $(\text{TiZrHfNb})_{98}\text{O}_2$ 高熵合金形成富O、Zr、Ti的有序间隙原子复合体^[49]. 这种独特的纳米析出相使位错发生交滑移, 形成高密度位错偶极子结构并构成了位错偶极墙(图3(f)). 并且, 其周围由于晶格畸变而产生的弹性应力场有助于钉扎位错, 同时促进位错通过双交滑移机制进行增殖, 保证了材料具有高强度与高延展性(图3(g)).

3 双相结构

与纳米析出相的异质结构不同, 双相异质结构通过非扩散型的相变方式, 即马氏体相变(又称位错型相变)形成第二相. 这种相变一般发生在堆垛层错能较低的金属材料中, 对于FCC相金属和合金, 堆垛层错能为负时, 表明HCP相比FCC相结构更加稳定, 因此在变形过程中倾向于发生FCC→HCP的相变. 在马氏体相变

过程中, 原子仅需要移动小于一个晶格常数的距离, 因此所需能量较小. 对于堆垛层错能较低的金属和合金材料, 相变能够在室温变形过程中不断发生, 从而提高材料的变形能力, 表现出相变诱导塑性效应(即TRIP效应). 同时, 动态形成的两相能够与位错发生相互作用从而提高强度, 实现材料强度与延展性的协同提升^[23]. TRIP效应已经成功用于钢材材料的设计中, 通过调节各元素配比、塑性变形加工方式以及热处理工艺改变材料中的各相体积分数和稳定性, 从而影响TRIP相关的变形机制, 使得强度与延展性得到协同提升^[50-53].

对于中高熵合金, 等原子或近似等原子比的设计能够最大化整个体系的构型熵, 以降低整体自由能促进固溶体系的稳定. 为了在中高熵合金中引入第二相, 亚稳态工程(metastability-engineering)的设计思路应运而生^[54]. $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金采用非等原子比设计, 通过改变Mn元素的含量, 在900℃热轧50%, 在1200℃下均匀化2 h后高温水淬. 高温稳定的FCC相发生部分FCC→HCP相变, 形成FCC与HCP相的双相结构^[54]. 进一步通过冷轧60%以及900℃下的3 min退火使晶粒细化. 通过结合电子背散射衍射(electron back scatter diffraction, EBSD)以及电子通道衬度成像(electron channeling contrast imaging, ECCI)表征得到, 当Mn含量为45 at%和40 at%时, 合金为稳定的FCC相, 由于堆垛层错能发生变化, 变形机制由位错滑移转变为形变孪生. 当Mn含量进一步减少至35 at%和30 at%时, 形成了FCC与HCP的双相结构(图4(a)). 双相 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金相比于单相 $\text{Fe}_{37}\text{Mn}_{45}\text{Co}_9\text{Cr}_9$ 和FeMnNiCoCr高熵合金, 力学性能得到了明显的提升. 在局部应变较小时, FCC相中偏位错滑移形成堆垛层错, 而HCP相无明显变形. 在局部应变较大时, FCC相中的堆垛层错作为相变形核点诱使FCC→HCP相变发生, 而HCP相则主要以形变孪生和偏位错滑移为主导塑性变形(图4(b)). 在变形过程中, 合金材料中各类界面(包括相界面、孪晶界、堆垛层错)的比例随着应变的增加而不断升高, 使得位错运动被阻碍, 并且各界面之间的距离逐渐减小, 限制了位错平均自由程. 如此通过动态Hall-Petch效应提高了强度和加工硬化能力. 此外, 减小FCC相的晶粒尺寸或增加变形前HCP相的体积分数(在10%~35%范围内)能够提高FCC相的稳定性. 当FCC相晶粒尺寸较小时, 高体积分数的晶界能够作为相变的形核点并产生更强的背应力限制HCP相的长大, 更高初始含量的HCP相能够通过多重变形模式(包括形变

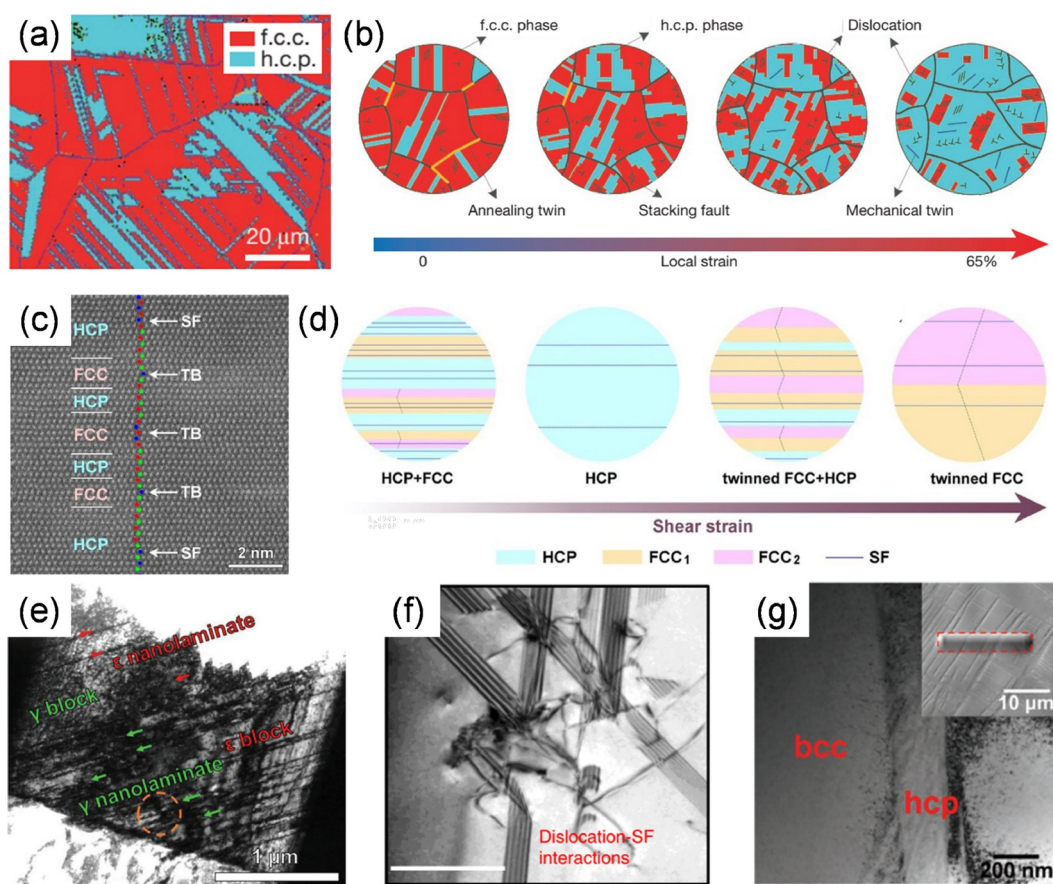


图 4 (网络版彩色)中高熵合金中双相结构的设计及强韧化机理。(a, b) $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的EBSD表征以及变形机制随局部应变的演化示意图^[54]。(c, d) CoCrNi 中高熵合金的高角环形暗场STEM表征以及双相结构随剪切应变的演化示意图^[56]。(e) $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的亮场TEM表征^[57]。(f) $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$ 高熵合金的亮场TEM表征,其中观察到位错被堆垛层错网络所阻碍^[58]。(g) $\text{Ta}_{0.5}\text{HfZrTi}$ 高熵合金的亮场TEM表征,插图展示了样品的取样位置^[61]

Figure 4 (Color online) Design and strengthening-toughening mechanisms of medium/high entropy alloys with dual-phase structures. (a, b) EBSD characterization of $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high entropy alloy and schematic illustration of deformation mechanism evolution with local strain in the alloy^[54]. (c, d) High angle annular dark field STEM characterization of CoCrNi medium entropy alloy and schematic illustration of dual-phase evolution with shear strain in the alloy^[56]. (e) Bright field TEM characterization of $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high entropy alloy^[57]. (f) Bright field TEM characterization of $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$ high entropy alloy. Dislocations are blocked by stacking fault network^[58]. (g) Bright field TEM characterization of $\text{Ta}_{0.5}\text{HfZrTi}$ high entropy alloy. The inset shows the sampling location^[61]

孪生、位错滑移、堆垛层错)适应外加应变,促进加工硬化能力的提高,使得材料的强度和延展性得到同时提高^[55]。

通过直流磁控溅射方法制备得到的 CoCrNi 中高熵合金中, FCC与HCP双相交替排列,并遵循 $\{111\}_{\text{FCC}} \parallel (0001)_{\text{HCP}}$ 和 $\langle 110 \rangle_{\text{FCC}} \parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{HCP}}$ 的取向关系,同时在两相中存在堆垛层错和孪晶界^[56](图4(c))。通过沿 $\{111\}_{\text{FCC}} \parallel (0001)_{\text{HCP}}$ 方向的微柱压缩实验以及变形后相应的扫描透射电子显微镜表征显示,剪切带附近区域为含有堆垛层错的HCP相,而剪切程度更大的剪切带区域则主要为含有纳米孪晶的FCC相,并且在相界面

上观察到 $1/6 \langle 112 \rangle_{\text{FCC}}$ 或 $1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle_{\text{HCP}}$ 位错。因此,随着剪切应变的增加,位错滑移导致双相结构按照 $\text{FCC} \rightarrow \text{HCP} \rightarrow$ 孪晶的顺序发生相变。在第一步的 $\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}$ 相变过程中,初始HCP相几乎不发生相变,直至所有FCC都相变为HCP相。在第二步的 $\text{HCP} \rightarrow$ 孪晶相变过程中,HCP逐渐相变为FCC相,最终形成纳米孪晶的FCC相(图4(d))。分子动力学模拟表明:FCC相沿 $\langle 112 \rangle$ 方向剪切产生两层HCP相所对应的平均堆垛层错能为 -24 mJ/m^2 ,因此仅在能量的驱动下可以发生 $\text{FCC} \rightarrow \text{HCP}$ 相变。相比之下,HCP相沿 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 方向剪切产生两层FCC相所对应的平均堆垛层错能为

30 mJ/m², 说明第二步HCP→孪晶的相变还需要在一定切应力条件下才会发生, 且两种相变所需跨越的能垒相近(不稳定堆垛层错能分别为305和337 mJ/m²). 进一步通过分子动力学方法计算了在不同的切应变下, FCC相、HCP相以及孪晶相的内聚能, 在切应变小于5.5%时, HCP能量最低, 而切应变大于5.5%时, 孪晶相能量最低, 证明了最终形成纳米孪晶的可能性. 这种两步相变的独特变形能够沿剪切方向产生70%的切应变, 在传统TRIP效应上进一步提高材料的延展性, 所产生的纳米孪晶也可以阻碍位错运动, 从而提高材料的强度.

此外, 由于中高熵合金的堆垛层错能具有一定的统计分布, 通过调节各元素配比可以使得两相具有相当的稳定性, 从而在变形过程中能够发生两个方向的相变即双向相变诱导塑性效应(bidirectional transformation induced plasticity, B-TRIP), 并且通过连续的双向相变细化两相的特征尺寸^[57]. 通过冷轧、再结晶退火和淬火得到的FCC与HCP双相的Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀高熵合金平均堆垛层错能为6.5 mJ/m², 热力学上两相具有几乎相同的稳定性, 因此相变能垒低. 局部的相结构由应力状态、热力学条件以及位错结构决定, 运动学上通过 $1/6\langle 112 \rangle_{\text{FCC}}$ 或 $1/3\langle 1\bar{1}0 \rangle_{\text{HCP}}$ 位错滑移完成可逆的双向相变. 透射电子显微镜表征显示样品内部的FCC和HCP相块体区域中都存在另一相的细小片层, 片层平均厚度分别为27和56 nm, 层间距为88±5 nm (图4(e)). B-TRIP效应能够使材料的强度和延展性共同提高, 较软的FCC相能够作为基体充分变形提高延展性, 较硬的HCP相作为位错运动的障碍提高强度. 两相会在变形过程中通过不断相变进行细化, 从而提高加工硬化能力. 同时, 两相之间相互转变的自适应机制能够缓解由于位错塞积导致的高应力区, 从而释放局部的应力集中, 避免裂纹提前形核^[57]. 类Cantor合金的Cr₂₀Mn₆Fe₃₄Co₃₄Ni₆高熵合金同样含有FCC与HCP两相组成, 原位透射电子显微镜观察表明: 位错滑移产生堆垛层错, 大量的堆垛层错和压杆位错构成了三维稳定的堆垛层错网络. 三维堆垛层错网络与高密度的压杆位错能够阻碍位错运动, 同时促进HCP相在堆垛层错交汇处形核和长大(图4(f)). FCC→HCP相变的持续发生有助于提高加工硬化能力, 从而同时提高材料的强度与延展性^[58]. 对CoCrNi中熵合金的多晶样品进行单轴拉伸的分子动力学模拟同样表明: 塑性变形开始时发生FCC→HCP相变, 并且HCP相会在位错

再次滑移后相变回FCC相, 紧接着位错运动使部分内禀堆垛层错扩展为外禀堆垛层错和纳米孪晶, 展现出动态的相变过程, 并揭示了加载过程中纳米孪晶的形成机理^[59].

除了FCC与HCP两相的相变以外, 通过调节V₁₀Cr₁₀Fe₄₅Co_xNi_{35-x}高熵合金中Ni与Co两元素的比例, 可以使其具有稳定的FCC单相, 并且能够显著降低FCC与BCC两相Gibbs自由能之差 $\Delta G_{\text{FCC-BCC}}$. 当Co含量为35 at%时, 在常温和低温变形时都观察到了FCC→HCP→BCC的相变^[60]. 在低温下的FCC→HCP的相变过程中, 加工硬化率曲线会发生下降. 然而, 在随后在HCP→BCC相变过程中, 加工硬化率曲线上升, 说明HCP→BCC的相变比FCC→HCP的相变更有助于加工硬化能力的提升, 使得材料具有优异的延展性. 由于HCP→BCC相变伴随着体积的扩大, 为了使应变协调, 材料内部形成了大量的大角晶界以及相界, 通过动态的晶粒细化促进强度的提高^[60]. 同理, 通过调节BCC相的Ta_xHfZrTi高熵合金中Ta元素的含量, 可以使其在制备后具有BCC和HCP的双相结构. 在Ta_{0.4}HfZrTi和Ta_{0.5}HfZrTi高熵合金中, HCP相的片层嵌入BCC基体当中, 并遵循 $\{110\}_{\text{BCC}}\parallel(0001)_{\text{HCP}}$ 的取向关系(图4(g)). Ta_{0.4}HfZrTi高熵合金的常温拉伸应力-应变曲线表现为双重屈服的特点, 其加工硬化率曲线也呈现非单调的趋势, 分别对应位错滑移、BCC→HCP的相变以及相变饱和后再次位错滑移的变形机制. 加工硬化能力的提高有助于提升材料的延展性, 并且动态形成的相界面能够作为位错运动的障碍, 从而贡献强度^[61]. 同样, 通过减少Zr元素含量降低BCC相稳定性制备出Ti₅₀Zr₃₀-Hf₁₀Nb₁₀合金, 以及根据Bo-Md图设计并加工出了Ti₃₅Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb₅Ta₅高熵合金. 这两种合金在变形过程中都会发生BCC→HCP的相变, 从而利用TRIP机制使得强度和延展性得到提升^[62,63].

上述研究表明, 中高熵合金中双相结构设计的主要目标是通过非等原子比的配比降低原有单相结构的稳定性, 从而降低相变的能垒, 使材料能够在变形过程中发生马氏体相变. 不断形成的相界面能够阻碍位错运动提高强度, 同时动态Hall-Petch效应会提升材料的加工硬化能力, 有助于提高延展性. 当堆垛层错能接近零值时, 变形过程中发生双向的相变过程, 能够进一步提高材料的加工硬化能力, 同时通过不断的相变释放局部的应力集中, 延缓裂纹的形核. 然而, 堆垛层错能不完全决定相变的方向, 还与局部的应力状态与具体

切应变下的能量有关。

4 晶内缺陷

相比于改变合金材料中各元素的类型和比例,调控晶粒内部缺陷的设计方法能够在不改变合金材料化学组分的情况下提升其力学性能,是单相纯金属材料的主要强韧化方法,并且便于对材料进行回收和重新加工使用。晶粒内部的缺陷包括点缺陷(空位、间隙原子)、线缺陷(位错)以及面缺陷(堆垛层错、孪晶界),在塑性变形过程中,位错与这些缺陷产生相互作用从而能够影响材料的力学性能。其中,作为一种共格界面,孪晶界具有较低的界面能,因此能够稳定存在,阻碍位错运动或与位错产生一定的位错反应,从而影响材料的力学性能。作为一种典型的线缺陷,位错能够与位错、堆垛层错、晶界、孪晶界等缺陷相互作用,也会影响材料的力学性能。例如:位错与位错之间的长程相互作用能够产生位错强化,导致材料强度的提高。然而,较高的位错密度往往会牺牲材料的延展性,因此仍然需要对位错的结构和类型进行调控以改善强度与延展性之间的矛盾。总体而言,基于调控晶粒内部缺陷的非均质结构设计方法对优化材料的力学性能展现出不改变元素配比、易加工、提升效果明显等优势,并已在传统金属和合金材料中得到了大量的研究。同时,通过引入纳米孪晶或调控位错结构等设计方法也为提升中高熵合金的力学性能提供了一个途径。

4.1 纳米孪晶

在传统金属和合金中,通过引入纳米孪晶能够在提高材料强度的同时不牺牲延展性。与细晶强化中的Hall-Petch关系式类似,纳米孪晶金属和合金的强度会随着孪晶界间距减小而升高,屈服强度 σ_y 与平均孪晶界间距 λ 满足如下关系式^[64]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_{TB}\lambda^{-\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

其中, σ_0 为晶格阻力, k_{TB} 为材料常数。在塑性变形过程中,孪晶界能够阻碍位错运动,从而提高材料的强度^[65]。同时,孪晶界与位错会发生一定的反应,导致可动位错密度并不会显著降低,从而保持较好的延展性^[66]。在FCC相金属中,当位错朝着孪晶界滑移或在孪晶界间受限滑移时,孪晶界会限制位错的运动,从而提高位错滑移的阻力。当位错平行于孪晶界滑移时,位错滑移阻力较低,以上的两类位错滑移模式分别称为位错滑移

的硬模式和软模式^[67]。当孪晶界间距过小时,由于位错在晶界和孪晶界交汇处形核引起退孪生,式(7)的强化关系不再成立,孪晶界从强化作用转变为软化,因此某一临界孪晶界间距恰好对应于纳米孪晶金属和合金的最高强度^[68,69]。然而,分子动力学模拟表明:纳米孪晶CoCrFeMnNi高熵合金不会在孪晶界间距过小时出现软化,强度将会随着孪晶界持续强化,直至孪晶界间距达到理论值(三层{111}原子面间距)。与位错在孪晶界上滑移导致的退孪生相比,位错在孪晶界之间滑移导致马氏体相变的能垒更低,而纳米孪晶铜则由于退孪生的能垒更低,更倾向于发生退孪生导致软化^[70]。

对于FCC相的金属和合金而言,一般认为当堆垛层错能在15~45 mJ/m²时会产生与TRIP效应类似的孪晶诱导塑性(twinning induced plasticity, TWIP)效应,导致材料在塑性变形过程中发生大量的形变孪生^[23]。所产生的孪晶界能够阻碍位错运动,使位错平均自由程下降,但不会显著降低可动位错密度,使得材料具有较好的加工硬化能力^[71]。在平均晶粒尺寸为16 nm的铁合金中引入纳米孪晶后,强度提高至约2.3 GPa,并且由于孪晶界对于位错的吸收和容纳作用,使其仍然能够具有约20%的延展性^[72]。在中高熵合金中,可以通过调整元素比例和种类调节堆垛层错能,使其达到合适的范围,从而促进形变孪生成为主导的变形机制。例如,在Co₃₅Cr₂₅Fe₁₀Mn₁₅Ni₁₅高熵合金中增加Fe元素的比例并减少Cr元素的比例,可以使得原体系由相变主导的TRIP效应转变为新体系(Co₃₅Cr₂₀Fe₁₅Mn₁₅Ni₁₅高熵合金)由形变孪生主导的TWIP效应^[73]。此外,通过降低Co和Cr元素的比例使Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀高熵合金相比FeMnCoCr高熵合金具有更低的堆垛层错能,同时防止析出相形成。在应变较小时,在位错多滑移以及交滑移机制作用下形成了高密度的位错墙(high density dislocation walls, HDDW),并且在局部形成了位错胞结构(图5(a))。在应变较大时,变形机制由形变孪生所主导,大部分的带状孪晶区域可以穿过HDDW和位错胞结构贯穿整个晶粒,而少部分带状孪晶被位错结构所阻碍产生强化(图5(b))。此外,根据晶粒取向与加载方向的角度不同,一些晶粒内部形成了次级孪晶,有助于进一步细化晶粒内部的微结构,进而提高材料的力学性能^[74](图5(c))。AlCoCrFeNi高熵合金的微柱压缩实验以及分子动力学模拟同样表明:单滑移、多滑移以及形变孪生的变形机制与晶体取向具有相关性^[75]。CoCrNi系中高熵合金(包括CoCrNi、CoCrFeMnNi和CoCr-

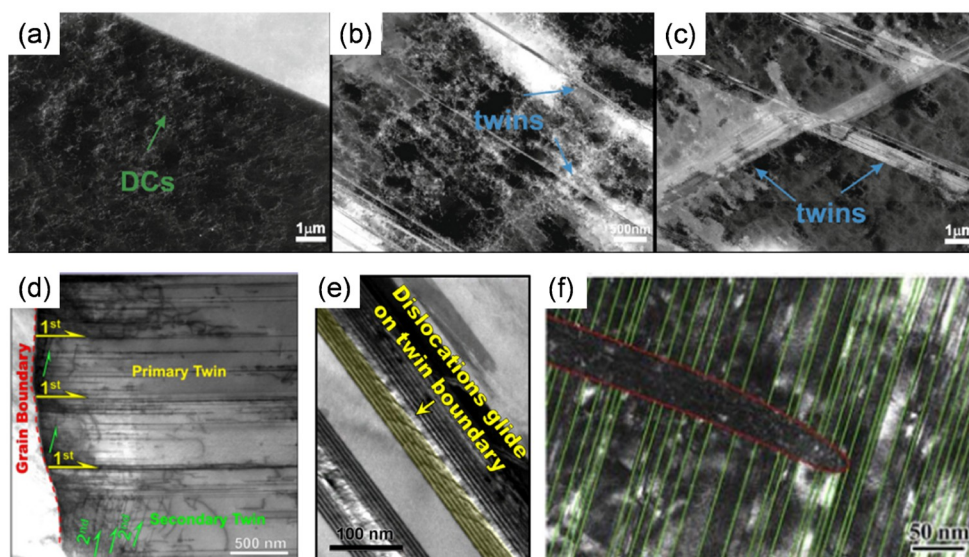


图 5 (网络版彩色)中高熵合金中晶粒内纳米孪晶结构的设计及强韧化机理。(a-c) $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金在5%、10%、25%应变下的ECCI表征,分别观察到位错胞、纳米孪晶以及次级纳米孪晶^[74]。(d, e) CoCrFePdNi 高熵合金的亮场STEM表征,其中观察到次级孪晶以及位错沿孪晶界滑移^[76]。(f) CoCrNi 中熵合金的TEM表征,其中观察到剪切带的扩展被纳米孪晶所阻碍^[78]

Figure 5 (Color online) Design and strengthening-toughening mechanisms of nanotwinned medium/high entropy alloys. (a-c) ECCI characterization of $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high-entropy alloys at 5%, 10%, and 25% strain. Dislocation cells (DC), nanotwins and secondary nanotwins are observed^[74]. (d, e) Bright-field STEM characterization of CoCrFePdNi high entropy alloy. Secondary twin and dislocation gliding on twin boundary are observed^[76]. (f) TEM characterization of CoCrNi medium entropy alloy. Shear band is blocked by nanotwins^[78]

FePdNi)在低温93 K下展示了优异的力学性能,其背后的变形机理主要是次级孪晶对位错的阻碍,以及位错沿着多级孪晶界进行滑移(图5(d, e))。同时,由于低温热激活能力弱,在三种中高熵合金中都观察到了大量的交滑移,从而促进位错增殖、发生多滑移并与晶界产生相互作用^[76]。通过均匀化处理后并在室温下冷轧,在 $\text{V}_{10}\text{Cr}_{15}\text{Mn}_5\text{Fe}_{35}\text{Co}_{10}\text{Ni}_{25}$ 高熵合金中引入纳米孪晶,并且纳米孪晶在退火后得以保留。在低温下变形时进一步形成次级孪晶,使高熵合金呈现出优异的强度和延展性^[77]。由于具有较低堆垛层错能, CoCrNi 中熵合金在液氮温度下冲击时,会在裂尖附近一个较大的塑性区范围内通过形变孪生释放局部的高应力,所形成的高密度纳米孪晶能够阻碍剪切带的传播,避免裂纹进一步扩展,有助于提高材料的韧性^[78](图5(f))。受到具有TWIP效应的Fe-Mn钢的启发,在 CoCrFeMnNi 和 CoCrFeMn 高熵合金中加入少量碳元素能够降低堆垛层错能,使得材料的塑性变形由形变孪生主导,提高加工硬化能力,促进强度和延展性的协同提升^[79,80]。

4.2 位错

作为金属和合金材料中典型的线缺陷,位错通过在晶粒内滑移产生不可恢复的塑性变形,并且位错与

位错之间或者与其他点/面缺陷之间相互作用,将会显著影响材料的力学性能。对于FCC相金属和合金而言,当堆垛层错能较低时,全位错倾向于分解成为两个偏位错夹着堆垛层错的扩展位错,并且堆垛层错的宽度与堆垛层错能呈负相关。偏位错在晶粒中运动能够产生堆垛层错,并在此基础上进一步通过偏位错滑移产生形变孪晶、发生相变或形成位错胞等结构。随后位错的运动会被这些早先形成的界面或位错所阻碍,导致可动位错运动的阻力增加,进而产生强化。位错密度改变对强度的贡献 $\Delta\sigma_{\text{dis}}$ 可以根据Bailey-Hirsch公式(Taylor公式)定量表达为^[50]

$$\Delta\sigma_{\text{dis}} = M\alpha Gb\left(\rho^{\frac{1}{2}} - \rho_0^{\frac{1}{2}}\right), \quad (8)$$

其中, α 为与位错类型和分布有关的系数, ρ 和 ρ_0 分别为当前和变形前的位错密度。在透射电子显微镜下测量 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金中扩展位错的宽度后,通过理论公式计算可得到其堆垛层错能为6~21 mJ/m²。较低的堆垛层错能使全位错分解后的两个偏位错之间的距离更大,从而促进偏位错之间发生反应形成不可移动的位错。不可动位错能够作为位错源促进位错增殖,进而产生较高的位错密度实现位错强化,并贡献一定的

加工硬化能力^[81](图6(a)). 此外, 机械加工是一种有效提高位错密度的方式. 通过不断轧制, 可以提高CoCr-Ni中熵合金内部的位错密度产生强化. 然而, 当轧制厚度过小时, 位错增殖和相互作用会导致位错湮灭, 从而导致强度下降^[82]. 由于中高熵合金具有多主元元素的特征, 相比传统金属和合金材料能够更灵活地调节HCP相中的 c/a 值, 从而影响塑性变形中可动位错的类型. 在双相 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金中, HCP相的 c/a 值为1.616, 因此能够在变形过程中同时开动 $\langle a \rangle$ 、 $\langle c \rangle$ 和 $\langle c+a \rangle$ 三种类型的位错, 提高了HCP相的变形能力. 此外, 非基面的 $\langle c+a \rangle$ 型位错促进了位错的交滑移避免应变局域化, 并且观察到位错通过双交滑移机制增殖, 有助于位错密度的提高从而产生强化^[83](图6(b)). 在塑

性变形由位错滑移主导的 $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金中, 随着应变的增加, 位错通过滑移形成显微带, 这些显微带能够作为位错源形核位错, 也可以作为位错运动的障碍. 显微带处位错的不断累积使得相邻区域的取向差增加, 产生位错胞结构(图6(c)). 位错胞中的高密度可动位错能够适应外加应变, 有助于提高加工硬化, 从而贡献材料的延展性. 随着晶粒尺寸下降, 变形过程中会产生更多可动位错, 促进强度和延展性的进一步提高^[84]. 在变形前引入位错胞结构同样有助于优化材料的力学性能, 将 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的哑铃状试样进行循环扭转, 材料内部形成了从表面向芯部尺寸梯度分布的位错胞结构(图6(d)). 室温拉伸实验表明: 梯度位错胞结构能够在不明显丧失延展性的情

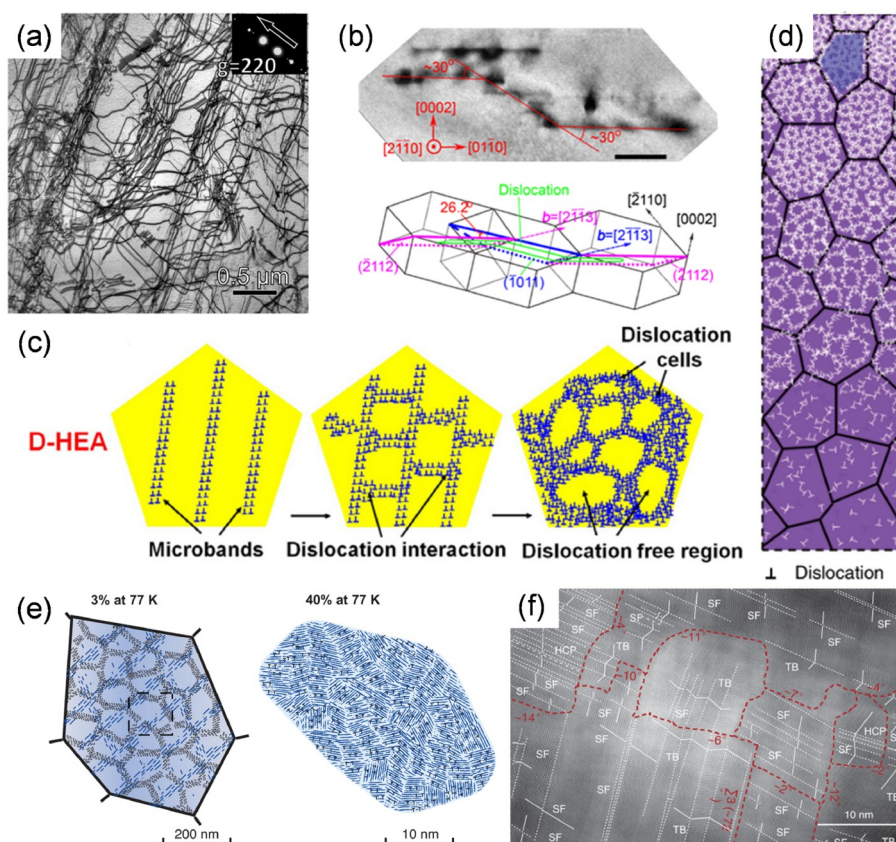


图 6 (网络版彩色)中高熵合金中晶粒内位错结构的设计及强韧化机理. (a) $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金变形过程中的位错结构亮场STEM表征^[81]. (b) $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 高熵合金的 $\langle c+a \rangle$ 位错双交滑移STEM表征和示意图^[83]. (c) $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{10}$ 高熵合金的变形机制示意图^[84]. (d) 具有梯度位错胞结构的 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的位错分布示意图^[85]. (e, f) 具有梯度位错胞结构的 $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的变形机制示意图以及高密度层错的高角环形暗场STEM表征^[86]

Figure 6 (Color online) Design and strengthening-toughening mechanisms of medium/high entropy alloys with dislocation structures. (a) Bright-field STEM characterization of dislocation structures in $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy during deformation^[81]. (b) Schematic illustration and STEM characterization of $\langle c+a \rangle$ dislocation cross-slip in $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ high entropy alloy^[83]. (c) Schematic illustration of deformation mechanisms in $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{10}$ high entropy alloy^[84]. (d) Schematic illustration of $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy with gradient dislocation structures^[85]. (e, f) Schematic illustration of deformation mechanisms in $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy with gradient dislocation structures and high angle annular dark field STEM characterization of dislocation structures^[86]

况下提高强度^[85]。在低温77 K的拉伸实验中,含梯度位错胞的样品表现出超高的加工硬化能力,显著高于粗晶样品。在应变较小时,位错胞和晶界同时作为位错源形核并发射位错,形成堆垛层错网络。在应变较大时,位错胞结构完全消失,形成“马赛克”状的纳米层错畴(图6(e, f))。这些纳米层错畴既能够阻碍位错运动,又能存储高密度的位错,从而显著提高了材料低温下的强度和加工硬化能力^[86]。在梯度位错胞结构中,高密度堆垛层错诱导的动态结构细化机制主导了塑性变形,为金属材料的强韧化设计提供了一种全新的方法。

5 多模晶粒尺寸

细晶强化是常见的提高金属和合金强度的方法,减小晶粒尺寸可以提高晶界占比,较高体积分数的晶界能够显著阻碍位错运动从而产生强化。Hall-Petch关系式给出了晶体材料的屈服强度 σ_y 与平均晶粒尺寸 d 的定量关系,即^[64]

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_{GB}d^{-1/2}, \quad (9)$$

其中, k_{GB} 为材料常数。然而,晶粒尺寸的减小会造成位错运动和储存区域变小,使得位错运动被限制,导致材料延展性降低。受到生物材料中结构单元非均匀分布的启发,将金属和合金材料设计为晶粒尺寸显著变化且具有一定分布的多模晶粒尺寸结构,能够使得强度与延展性协同提升^[8,87]。通过式(9)可知,不同尺寸的晶粒之间的强度存在差异,因此多模晶粒尺寸样品在变形的过程中会产生不均匀的变形,晶粒尺寸较大的区域(软区)先发生塑性变形,晶粒尺寸较小的区域(硬区)后发生塑性变形。这种不均匀变形会导致软区比硬区承受更多的塑性应变,即出现应变分配(strain partitioning)现象。为了保证应变协调,在软硬区界面处会产生应变梯度,从而导致几何必需位错(geometry necessary dislocation, GND)在界面处形成。几何必需位错的位错密度 ρ_{GND} 可以表示为^[8]

$$\rho_{GND} = \frac{1}{b} \frac{\partial \gamma}{\partial x}, \quad (10)$$

其中, γ 为由于位错运动引起的切应变, x 为沿着几何必需位错塞积方向(即存在应变梯度的主方向)的空间坐标。几何必需位错的密度可以通过中心点平均取向差(Kernel average misorientation, KAM)图定量计算,如下式所示^[39]。

$$\rho_{GND} = \frac{2\theta}{\mu b}, \quad (11)$$

其中, θ 为根据KAM图计算得到的局部平均取向差, μ 为EBSD分析中的采样步长。变形过程中几何必需位错不断增殖导致位错密度升高,从而通过位错强化机制提高材料强度。当几何必需位错在软硬区界面处塞积时,由于位错间存在相互作用,将产生与塞积位错滑移方向相反的长程作用力,阻碍软区中位错的进一步滑移,这种长程作用力称为背应力(back stress)^[9]。背应力 σ_b 与几何必需位错密度的梯度成正比,其正比关系式如下^[8]。

$$\sigma_b \propto GbR^2 \frac{\partial \rho_{GND}}{\partial x}, \quad (12)$$

其中, R 为几何必需位错影响区域的半径,通常反映了几何必需位错分布的范围。背应力能够提高加工硬化能力,其实际值可以通过分析拉伸加载卸载曲线中的迟滞环来确定。类似地,软硬区塞积的几何必需位错同样会导致硬区中产生与背应力等大且反向的作用力,这一作用力被称为前应力(forward stress)。前应力能够使硬区内已有位错沿滑移面反向滑移或交滑移,导致位错解开缠结或湮灭,使位错能够在晶粒内部重新储存。因此,前应力能够延缓并抑制硬区过早应变局域化的倾向,有助于材料延展性的提高^[88,89]。在多模晶粒样品的塑性变形过程中,背应力与前应力协同作用所产生的强化和加工硬化是实现材料强塑匹配或强韧协同的主要机制,被称为异质变形诱导强化和硬化(heterodeformation induced strengthening/hardening, HDIS/H)^[88]。根据软硬区分布的不同,多模晶粒尺寸设计包括粗晶随机嵌入细晶基体的双峰结构^[90]、粗晶片层镶嵌在细晶片层基体中的层状结构^[91]、均匀分布的粗晶核被连续的细晶壳网络所包裹的调和组织结构^[92]、晶粒尺寸逐渐变化的梯度结构^[93-95]等。

在中高熵合金中,多模晶粒尺寸的异构设计在优化力学性能方面也起着至关重要的作用。将CoCrNi中熵合金在873 K下退火1 h,部分区域发生重结晶,导致形成微米至纳米尺度的多模晶粒尺寸分布。在塑性变形阶段,不同尺寸晶粒之间的应变分配会导致产生显著的背应力,使得加工硬化率曲线出现二次上升。此外,由于堆垛层错能较低,变形过程中在超细晶粒的晶界附近动态形成纳米孪晶,并进一步演化为纳米晶粒。相比于室温(298 K),低温(77 K)下会产生更多的纳米

孪晶,在随后的变形过程中演化成更多的纳米晶粒,从而增加了微结构的非均匀程度,导致了强度和加工硬化能力的提高^[96](图7(a, b)).向CoCrFeMn高熵合金加入Nb和C元素并改变退火时间,有助于内部发生可控的部分重结晶,从而得到高位错密度且具有双峰晶粒尺寸分布的异质结构.样品内部形成了从纳米尺度到微米尺度的NbC析出相,有助于析出相强化和异质变形诱导强化协同作用促进强度提升.同时,样品表现出多段加工硬化的特点,这种显著的加工硬化来源于TRIP、TWIP以及位错强化等多种机制的协同作用,并且可以通过改变加工工艺调节晶粒尺寸分布和位错密度,从而进一步优化其力学性能^[97].

通过在不同温度下退火后冷轧,分别制备得到了由粗晶与细晶、细晶与极细晶构成具有异质层状结构的 $\text{Fe}_{42.26}\text{Ni}_{27.5}\text{Co}_{17.5}\text{Al}_{10.5}\text{Ta}_{2.2}\text{B}_{0.04}$ 高熵合金(图7(c, d)).细晶和极细晶在冷轧过程中产生的剪切带处形核,同时形成的NiAl析出相(B2相)限制了极细晶的长大^[98].在异质变形诱导强化和硬化的基础上,细晶强化、析出相强化、TWIP机制共同作用,并且Ta和B的掺杂分

别有助于提高固溶强化和晶界强化效果,促进了强度与延展性协同提升^[99].此外,在 $\text{Fe}_{42.46}\text{Ni}_{27.5}\text{Co}_{17.5}\text{Al}_{10.5}\text{Ta}_{2.2}\text{B}_{0.04}$ 高熵合金变形过程中,在细晶层晶粒内部形成了高密度位错墙并发生相变,使得二次异质变形诱导强化发生,进一步提高了合金的加工硬化能力.粗晶层中由位错构成的显微带能够抑制应变局域化,有助于材料延展性的提高^[100].

通过对高熵合金粉末进行机械研磨和放电等离子烧结,可以得到具有调和结构的CoCrFeMn高熵合金,并且能够进一步改变机械研磨的时间以调节细晶区的体积分数(图7(e, f)).相比具有均匀晶粒尺寸分布的样品,具有调和结构的样品通过异质变形诱导强化和硬化以及形变孪生、高密度的堆垛层错等机制使得强度和延展性协同提高^[101].通过冷轧以及一定温度下的退火和时效处理后, $\text{Co}_{34.46}\text{Cr}_{32.12}\text{Ni}_{27.42}\text{Al}_3\text{Ti}_3$ 中熵合金中形成了FCC相的软区(核)被析出相的硬区(壳)所包围的类调和结构,其中析出相由 σ 相、 L_{12} 相以及少部分的FCC相组成.在局部较高的背应力作用下,较硬的沉淀相能够被位错切过,同时在FCC相的软硬区界面处塞

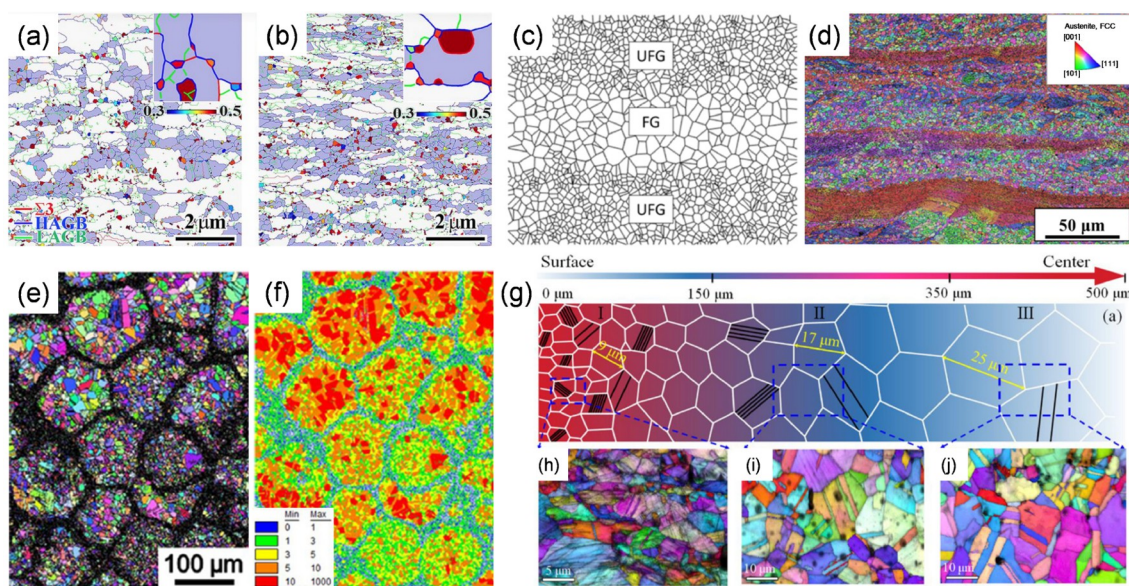


图 7 (网络版彩色)中高熵合金中多模晶粒尺寸的设计。(a, b) 具有双峰晶粒尺寸分布的CoCrNi中熵合金在298和77 K温度下拉伸后的EBSD表征,微米晶粒和极细晶粒分别用白色和浅蓝色表示,插图展示了在超细晶粒的晶界处形成的纳米晶粒,纳米晶粒根据Schmid因子进行染色^[96]。(c, d) 具有层状结构的 $\text{Fe}_{42.26}\text{Ni}_{27.5}\text{Co}_{17.5}\text{Al}_{10.5}\text{Ta}_{2.2}\text{B}_{0.04}$ 高熵合金的示意图和EBSD反极图^[98]。(e, f) 具有调和结构的CoCrFeMn高熵合金的EBSD反极图以及晶粒尺寸映射图^[101]。(g-j) 具有晶粒尺寸和孪晶厚度双梯度结构的CoCrFeMnNi高熵合金的示意图以及不同深度处的EBSD表征^[108]。
Figure 7 (Color online) Design of multi-modal grain sizes in medium/high entropy alloy. (a, b) EBSD characterization of CoCrNi medium entropy alloy with bi-modal grain sizes after tensile deformation at 298 and 77 K. Micrometer-sized grains and ultrafine grains are colored in white and light blue, respectively. The inset shows the generation of several nanograins at the grain boundaries of ultrafine grains. Nanograins are colored based on the magnitude of Schmid factor^[96]. (c, d) Schematic illustration and EBSD inverse polar figure of $\text{Fe}_{42.26}\text{Ni}_{27.5}\text{Co}_{17.5}\text{Al}_{10.5}\text{Ta}_{2.2}\text{B}_{0.04}$ high entropy alloy with lamellar structures^[98]. (e, f) EBSD inverse polar figure and grain size mapping of CoCrFeMn high entropy alloy with harmonic structures^[101]. (g-j) Schematic illustration of CoCrFeMnNi high entropy alloy with double gradient structures in both grain size and twin thickness, and EBSD characterization at different depths of such high entropy alloy^[108].

积的大量位错使得界面附近产生纳米晶粒,二者在异质变形诱导强化和硬化的基础上进一步提高了材料的力学性能^[102]。分子动力学模拟表明:具有调和结构的CoCrNi中熵合金在变形过程中,各晶粒的屈服顺序由晶粒尺寸和Schmid因子共同决定。在粗晶与细晶的晶粒尺寸比例更大的样品中,应变分配效果更加明显。低温下CoCrNi中熵合金具有较低且在一定范围内分布的堆垛层错能,使得晶粒内同时出现了相变和多级形变孪生,在异质变形诱导强化的基础上促进了加工硬化能力的进一步提高^[103]。

为了获得晶粒尺寸呈梯度分布的样品,通常采用表面机械处理、累积叠轧焊、激光冲击喷丸、物理/化学沉积等加工工艺来实现。分子动力学模拟表明:在对堆垛层错能较低的CoCrNi中熵合金进行车削加工时,随着晶粒的不断细化,形变孪生机制也随着改变,从而形成了从表面到内部晶粒尺寸和孪晶厚度双重梯度变化的结构^[104]。此外,具有梯度晶粒尺寸分布的CoCrNi中熵合金在变形过程中能够观察到明显的应变和应力梯度,表明梯度晶粒尺寸分布能够引起异质变形诱导强化和硬化效果,并且具有较大晶粒尺寸的晶粒通过形变孪生以及相变为9R相或HCP相以释放局部应变局域化,有助于进一步提高材料的加工硬化能力^[105]。通过表面喷丸处理所制备得到的CoCrFeNiMo_{0.15}高熵合金具有梯度晶粒尺寸分布,并且形成了与距离表面深度相关的缺陷分布。在表面层中形成了含有纳米孪晶、高密度位错的纳米晶粒。随着远离表面,晶粒尺寸逐渐增大,纳米孪晶消失,芯部的晶粒没有发现明显塑性变形。在变形过程中,梯度层的塑性变形由形变孪生主导,大量的纳米孪晶形成有助于通过动态Hall-Petch效应提高加工硬化能力。同时,表面层进一步形成次级孪晶,并且随着应变的增加逐渐向内部演化,促进强度与延展性的协同提升^[106]。类似地,旋转加速喷丸处理得到的具有梯度晶粒尺寸分布的CoCrFeMnNi高熵合金同样具有与深度相关的纳米孪晶密度和位错密度分布,并在变形过程中通过多级孪晶以及孪晶与位错的相互作用提高加工硬化能力。此外,当表面与芯部的强度差异较大时,这种优异的强韧协同性能就更为显著^[107]。通过降低Ni元素的含量比,可以使Co_{21.5}Cr_{21.5}-Fe_{21.5}Mn_{21.5}Ni₁₄高熵合金的堆垛层错能(7.7 mJ/m²)低于具有等原子比的CoCrFeMnNi高熵合金(~25 mJ/m²),促进后续加工过程中形变孪生的发生。经过旋转加速喷丸处理后,形成了具有晶粒尺寸和孪晶厚度双重梯度

分布的异质结构,晶粒尺寸从表面到芯部逐渐由9 μm增加至25 μm(图7(g~j))。在塑性变形时存在多种变形机制的共同作用,除了梯度分布的晶粒尺寸导致的异质变形诱导强化,还形成了堆垛层错、形变孪生、显微带等多种微结构,能够在更大程度上提高材料的强度和延展性^[108]。通过表面机械研磨和时效处理,使得Al_{0.5}Cr_{0.9}FeNi_{2.5}V_{0.2}高熵合金具有晶粒尺寸和纳米析出相体积分数双重梯度分布的结构特征。相比仅有晶粒尺寸单一梯度的样品,位错通过切过L1₂相/绕过析出相颗粒,弥补了表面细晶区域加工硬化能力的不足,使得双重梯度样品具有更加优异的力学性能^[109]。

总而言之,多模晶粒尺寸的异质结构所对应的强韧化机理不受堆垛层错能以及元素比例等本征因素的影响。与传统金属和合金材料类似,通过退火处理、冷轧、研磨烧结、表面处理等加工工艺,可以制备得到具有多种不同晶粒尺寸空间分布的异质结构。具有显著尺寸差异的晶粒间的非均匀变形所导致的异质变形诱导强化与硬化提高了材料的强度和延展性,并且在Hall-Petch强化范围内,粗细晶粒的晶粒尺寸差异越大,力学性能提升越明显。此外,通过多模晶粒尺寸异构设计的样品在变形过程中能够与中高熵合金中的其他强韧化机理(如析出相强化、TRIP、TWIP等)共同作用,为中高熵合金多尺度异构的强韧化设计提供了一个新的思路。

6 总结与展望

强度与韧性(或延展性)是结构金属材料最重要的两个力学性能指标,二者之间的互斥关系一直是高性能金属材料设计中的瓶颈问题。与传统金属和合金材料相比,中高熵合金多主元元素的组成为中高熵合金提供了更大的设计空间和性能潜力,从而有望解决强韧互斥的难题。由于复杂的化学成分和微结构,中高熵合金展示了从原子尺度到微米尺度的跨尺度的异质结构特征。由于这些异质结构的引入,异构中高熵合金展示了比传统金属材料更为优异的强韧化性能。图8总结了异构中高熵合金和传统金属的屈服强度-均匀延伸率Ashby图。从图8中可以看出,纳米析出相在提升强度方面具有明显的优势,双相结构和晶内缺陷则可以显著地提高延展性,而局域化学有序和多模晶粒尺寸异构能够兼顾强度和延展性的提升。这些力学性能的提升归因于异构中高熵合金的强韧化机制。对于处于原子尺度的局域化学有序和纳米尺度的析出相而言,强

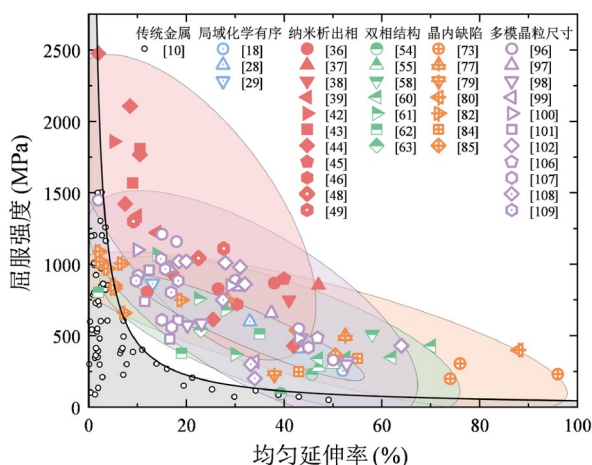


图 8 (网络版彩色) 异构中高熵合金与传统金属材料的屈服强度-均匀延伸率Ashby图

Figure 8 (Color online) Yield strength-uniform elongation Ashby diagram for heterogeneous-structured medium/high entropy alloys and conventional metals

化主要是由于局域化学有序的原子团簇或纳米析出相对位错的钉扎, 导致位错的运动能垒提高, 而位错在受到钉扎后发生交滑移能够促进位错的增殖并增强位错间的相互作用, 提升应变硬化能力, 进而使得材料的延展性也得到提高(图9(a)). 对于亚微米尺度的双相结构、晶粒内部缺陷(如堆垛层错、孪晶界、位错胞等)而言, 强化源于这些界面对位错的阻碍作用, 同时由于TRIP和TWIP效应导致较为均匀的塑性变形, 使得延展性得到提高(图9(b)). 对于微米尺度的多模晶粒尺寸分布而言, 强韧化机制则是几何必需位错的形核和塞积以及其所引起的背应力(图9(c)). 为了引入或调控这些跨尺度的异质结构, 可以通过元素成分设计、制备工艺优化、相图(CALPHAD)分析等方法来改变高熵合金的局域化学有序程度、纳米析出相的尺寸及分布、第二相的体积分数、纳米孪晶的厚度、位错密度和晶

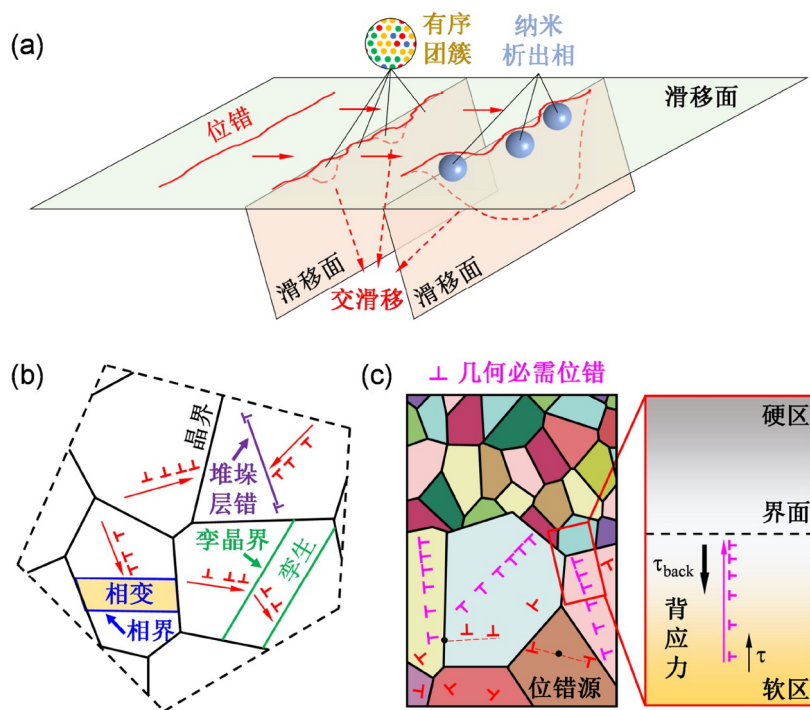


图 9 (网络版彩色) 异构中高熵合金的强韧化机理示意图. (a) 有序原子团簇和纳米析出相钉扎位错, 导致位错运动能垒提高, 产生强化, 同时位错发生交滑移促进位错增殖并增强位错间相互作用, 提高加工硬化能力, 进而使得延展性提高. (b) 晶界、相界、孪晶界和堆垛层错阻碍位错运动产生强化, 同时TRIP和TWIP效应导致其延展性提升. (c) 非均匀变形引起应变梯度, 导致几何必需位错形核和塞积, 使得位错密度提高, 从而产生强化, 同时塞积的几何必需位错相互作用会产生背应力, 提高材料的加工硬化能力, 使得延展性提升

Figure 9 (Color online) Schematic illustrations of strengthening-toughening mechanisms in heterogeneous-structured medium/high entropy alloys. (a) Ordered atomic clusters and nanoprecipitates pin dislocations and increase dislocation motion barrier, leading to the strengthening; the cross-slip of dislocations promotes dislocation multiplication and enhances the interactions among dislocations, resulting in the improvement in the work-hardening capacity and ductility. (b) Grain boundaries, phase boundaries, twin boundaries and stacking faults block dislocation motion, leading to the strengthening; TRIP and TWIP effects leading to the enhancement in the ductility. (c) Non-uniform deformation-induced strain gradient results in the nucleation and accumulation of GNDs, leading to the increase of dislocation density and resultant strengthening; the back stress generated due to the interaction among GNDs leads to the improvement of the work-hardening ability and ductility

粒尺寸分布等,从而使中高熵合金材料具有强塑匹配或强韧协同的优异性能。此外,引入具有强化/硬化作用的微纳米结构(如能够作为位错源的纳米析出相^[110]、多级纳米孪晶^[111]、超纳双相结构^[112]等),或将多种不同尺度的异质结构相结合^[113,114],将有助于进一步优化中高熵合金的微结构,并实现更优异的力学性能。

目前已有的一些相关研究表明,元素配比能够显著影响中高熵合金的堆垛层错能,进而改变其变形机制,从而影响其力学性能。然而,元素种类、成分配比与变形机制、力学性能之间存在着十分复杂的映射关系。如何调控中高熵合金的元素配比形成特定的异构结构,从而实现优异的综合力学性能是中高熵领域未来研究的热点问题之一。另外,对于给定元素成分的中高熵合金,制备工艺对其力学性能起到了决定性的作用,相比于传统机械加工和热处理方法,增材制造(3D打印)方法具有更高的设计自由度和热处理工艺的可调节性,通过改变加热融化时的激光或电子束的功率、冷却固化时的冷却速率等参数,可以影响中高熵合金中跨尺度的异质结构的形成和分布。因此,探究异构中高熵合金的微结构与增材制造工艺参数之间的关

联也将会成为中高熵领域未来研究的热点问题之一。此外,目前关于异构中高熵合金的绝大多数研究局限于在室温、准静态下的力学性能。考虑到金属和合金材料在现代工业生产等领域的广泛应用,需要考虑其在极端环境下(如高温、低温、冲击载荷、辐照等)的力学响应。因此,研究异构中高熵合金在极端环境下的力学性能及其背后的微观机理^[115]也将会成为中高熵领域未来研究的热点问题之一。上述所提到的三个研究热点问题对异构中高熵合金的元素设计、制备工艺、实验测试和数值模拟提出了挑战。在未来的研究中,应致力于构建多元合金原子间势函数,推动高通量、跨尺度的材料模拟和实验研究^[116]。同时,整合已有实验和模拟数据,利用人工智能模型指导高性能异构中高熵合金的元素设计。此外,还需要积极推动相关数值模拟方法的发展,以建立增材制造工艺参数与异构中高熵合金微结构之间的关联,从而优化增材制造工艺,实现高性能合金的高效制备。针对极端服役环境的需求,将瞄准研发在极端环境下具有优异力学性能的异构中高熵合金,并揭示其塑性变形机理,这需要发展在极端环境下的表征技术、实验测试方法以及相关的数值模拟方法^[117,118]。

参考文献

- 1 Ritchie R O. The conflicts between strength and toughness. *Nat Mater*, 2011, 10: 817–822
- 2 Ma Y, Yuan F P. Strengthening and toughening of metals and alloys (in Chinese). *Mech Eng*, 2021, 43: 316–319 [马彦, 袁福平. 金属材料的强化. *力学与实践*, 2021, 43: 316–319]
- 3 Yeh J, Chen S, Lin S, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater*, 2004, 6: 299–303
- 4 George E P, Raabe D, Ritchie R O. High-entropy alloys. *Nat Rev Mater*, 2019, 4: 515–534
- 5 Tsai M H, Yeh J W. High-entropy alloys: A critical review. *Mater Res Lett*, 2014, 2: 107–123
- 6 Ye Y F, Wang Q, Lu J, et al. High-entropy alloy: Challenges and prospects. *Mater Today*, 2016, 19: 349–362
- 7 Li J G, Huang R R, Zhang Q, et al. Mechanical properties and behaviors of high entropy alloys (in Chinese). *J Theor Appl Mech*, 2020, 52: 333–359 [李建国, 黄瑞瑞, 张倩, 等. 高熵合金的力学性能及变形行为研究进展. *力学学报*, 2020, 52: 333–359]
- 8 Li X, Lu L, Li J, et al. Mechanical properties and deformation mechanisms of gradient nanostructured metals and alloys. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 706–723
- 9 Jiang J, Chen Z, Ma H, et al. Strength-ductility synergy in heterogeneous-structured metals and alloys. *Matter*, 2022, 5: 2430–2433
- 10 Ma E, Wu X. Tailoring heterogeneities in high-entropy alloys to promote strength–ductility synergy. *Nat Commun*, 2019, 10: 5623
- 11 An Z B, Mao S C, Zhang Z, et al. Strengthening-toughening mechanism and mechanical properties of span-scale heterostructure high-entropy alloy (in Chinese). *Acta Metall Sin*, 2022, 58: 1441–1458 [安子冰, 毛圣成, 张泽, 等. 高熵合金跨尺度异构强化及其力学性能研究进展. *金属学报*, 2022, 58: 1441–1458]
- 12 Ma E, Zhu T. Towards strength–ductility synergy through the design of heterogeneous nanostructures in metals. *Mater Today*, 2017, 20: 323–331
- 13 Singh P, Smirnov A V, Johnson D D. Atomic short-range order and incipient long-range order in high-entropy alloys. *Phys Rev B*, 2015, 91: 224204
- 14 Chen X, Wang Q, Cheng Z, et al. Direct observation of chemical short-range order in a medium-entropy alloy. *Nature*, 2021, 592: 712–716
- 15 Wang J, Jiang P, Yuan F, et al. Chemical medium-range order in a medium-entropy alloy. *Nat Commun*, 2022, 13: 1021

- 16 Zhou L, Wang Q, Wang J, et al. Atomic-scale evidence of chemical short-range order in CrCoNi medium-entropy alloy. *Acta Mater*, 2022, 224: 117490
- 17 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: 564–569
- 18 Zhang R, Zhao S, Ding J, et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy. *Nature*, 2020, 581: 283–287
- 19 Li Q J, Sheng H, Ma E. Strengthening in multi-principal element alloys with local-chemical-order roughened dislocation pathways. *Nat Commun*, 2019, 10: 3563
- 20 Ding J, Yu Q, Asta M, et al. Tunable stacking fault energies by tailoring local chemical order in CrCoNi medium-entropy alloys. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 8919–8924
- 21 Yang X, Xi Y, He C, et al. Chemical short-range order strengthening mechanism in CoCrNi medium-entropy alloy under nanoindentation. *Scripta Mater*, 2022, 209: 114364
- 22 Jian W R, Xie Z, Xu S, et al. Effects of lattice distortion and chemical short-range order on the mechanisms of deformation in medium entropy alloy CoCrNi. *Acta Mater*, 2020, 199: 352–369
- 23 Yu H, Zhang J, Fang W, et al. A brief review of metastable high-entropy alloys with transformation-induced plasticity. *Mater Sci Tech*, 2020, 36: 1893–1902
- 24 Gerold V, Karnthaler H P. On the origin of planar slip in f.c.c. alloys. *Acta Metall*, 1989, 37: 2177–2183
- 25 Utt D, Lee S, Xing Y, et al. The origin of jerky dislocation motion in high-entropy alloys. *Nat Commun*, 2022, 13: 4777
- 26 Ma E. Unusual dislocation behavior in high-entropy alloys. *Scripta Mater*, 2020, 181: 127–133
- 27 Nöhring W G, Curtin W A. Cross-slip of long dislocations in FCC solid solutions. *Acta Mater*, 2018, 158: 95–117
- 28 Ding Q, Zhang Y, Chen X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys. *Nature*, 2019, 574: 223–227
- 29 Bu Y, Wu Y, Lei Z, et al. Local chemical fluctuation mediated ductility in body-centered-cubic high-entropy alloys. *Mater Today*, 2021, 46: 28–34
- 30 Chen B, Li S, Zong H, et al. Unusual activated processes controlling dislocation motion in body-centered-cubic high-entropy alloys. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 16199–16206
- 31 Chen S, Aitken Z H, Pattamatta S, et al. Short-range ordering alters the dislocation nucleation and propagation in refractory high-entropy alloys. *Mater Today*, 2023, 65: 14–25
- 32 Yin S, Zuo Y, Abu-Odeh A, et al. Atomistic simulations of dislocation mobility in refractory high-entropy alloys and the effect of chemical short-range order. *Nat Commun*, 2021, 12: 4873
- 33 Chen S, Aitken Z H, Pattamatta S, et al. Simultaneously enhancing the ultimate strength and ductility of high-entropy alloys via short-range ordering. *Nat Commun*, 2021, 12: 4953
- 34 Liu L, Zhang Y, Han J, et al. Nanoprecipitate-strengthened high-entropy alloys. *Adv Sci*, 2021, 8: 2100870
- 35 Jiang S, Wang H, Wu Y, et al. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation. *Nature*, 2017, 544: 460–464
- 36 Yang Y, Chen T, Tan L, et al. Bifunctional nanoprecipitates strengthen and ductilize a medium-entropy alloy. *Nature*, 2021, 595: 245–249
- 37 Liu L, Zhang Y, Li J, et al. Enhanced strength-ductility synergy via novel bifunctional nano-precipitates in a high-entropy alloy. *Int J Plast*, 2022, 153: 103235
- 38 Zhao Y L, Yang T, Tong Y, et al. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy. *Acta Mater*, 2017, 138: 72–82
- 39 Yuan J L, Wang Z, Jin X, et al. Ultra-high strength assisted by nano-precipitates in a heterostructural high-entropy alloy. *J Alloys Compd*, 2022, 921: 166106
- 40 Yang T, Zhao Y L, Luan J H, et al. Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy. *Scripta Mater*, 2019, 164: 30–35
- 41 Zhang H, Meng H, Meng F, et al. Magnificent tensile strength and ductility synergy in a NiCoCrAlTi high-entropy alloy at elevated temperature. *J Mater Res Tech*, 2024, 28: 522–532
- 42 Fu Z, Jiang L, Wardini J L, et al. A high-entropy alloy with hierarchical nanoprecipitates and ultrahigh strength. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat8712
- 43 Liang Y J, Wang L, Wen Y, et al. High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys. *Nat Commun*, 2018, 9: 4063
- 44 Wang L, Wang L, Zhou S, et al. Precipitation and micromechanical behavior of the coherent ordered nanoprecipitation strengthened Al-Cr-Fe-Ni-V high entropy alloy. *Acta Mater*, 2021, 216: 117121
- 45 Liu X S, Li R, Lu Y, et al. Spinodal decomposition induced nanoprecipitates strengthened CoCrNi-base medium entropy alloy. *Mater Sci Eng-A*, 2021, 822: 141674

- 46 Wang Z G, Zhou W, Fu L M, et al. Effect of coherent $L1_2$ nanoprecipitates on the tensile behavior of a fcc-based high-entropy alloy. *Mater Sci Eng-A*, 2017, 696: 503–510
- 47 Kim S H, Kim H, Kim N J. Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility. *Nature*, 2015, 518: 77–79
- 48 Liu F, Chen S, Wang B, et al. High specific yield strength TiZrAlNbV high-entropy alloys via coherent nanoprecipitation strengthening. *Mater Sci Eng-A*, 2022, 861: 144346
- 49 Lei Z, Liu X, Wu Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes. *Nature*, 2018, 563: 546–550
- 50 He B B, Hu B, Yen H W, et al. High dislocation density-induced large ductility in deformed and partitioned steels. *Science*, 2017, 357: 1029–1032
- 51 Sohn S S, Song H, Kwak J H, et al. Dramatic improvement of strain hardening and ductility to 95% in highly-deformable high-strength duplex lightweight steels. *Sci Rep*, 2017, 7: 1927
- 52 Yuan L, Ponge D, Wittig J, et al. Nanoscale austenite reversion through partitioning, segregation and kinetic freezing: Example of a ductile 2 GPa Fe–Cr–C steel. *Acta Mater*, 2012, 60: 2790–2804
- 53 Wang M M, Tasan C C, Ponge D, et al. Spectral TRIP enables ductile 1.1 GPa martensite. *Acta Mater*, 2016, 111: 262–272
- 54 Li Z, Pradeep K G, Deng Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off. *Nature*, 2016, 534: 227–230
- 55 Li Z, Tasan C C, Pradeep K G, et al. A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior. *Acta Mater*, 2017, 131: 323–335
- 56 Chen Y, Chen D, An X, et al. Unraveling dual phase transformations in a CrCoNi medium-entropy alloy. *Acta Mater*, 2021, 215: 117112
- 57 Lu W, Liebscher C H, Dehm G, et al. Bidirectional transformation enables hierarchical nanolaminate dual-phase high-entropy alloys. *Adv Mater*, 2018, 30: 1804727
- 58 Chen S, Oh H S, Gludovatz B, et al. Real-time observations of TRIP-induced ultrahigh strain hardening in a dual-phase CrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Nat Commun*, 2020, 11: 826
- 59 Dong H, Ning T, Wu D, et al. TRIP-TWIP effect in deformation mechanisms of Co–Cr–Ni medium entropy via molecular dynamics simulations. *J Mater Res Tech*, 2024, 28: 1303–1317
- 60 Jo Y H, Choi W M, Kim D G, et al. FCC to BCC transformation-induced plasticity based on thermodynamic phase stability in novel $V_{10}Cr_{10}Fe_{45}Co_xNi_{35-x}$ medium-entropy alloys. *Sci Rep*, 2019, 9: 2948
- 61 Huang H, Wu Y, He J, et al. Phase-transformation ductilization of brittle high-entropy alloys via metastability engineering. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701678
- 62 Wang S, Lu S, Wu M, et al. Decreasing Zr content to improve tensile properties of non-equiatomc TiZrHfNb medium entropy alloys with transformation-induced plasticity. *Mater Sci Eng-A*, 2022, 832: 142476
- 63 Lilensten L, Couzinié J P, Bourgon J, et al. Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity. *Mater Res Lett*, 2017, 5: 110–116
- 64 Wei Y J. Investigation of mechanical behavior of interfaces in nanostructured metals (in Chinese). *Acta Metall Sin*, 2014, 50: 183–190 [魏宇杰. 纳米金属材料的界面力学行为研究. *金属学报*, 2014, 50: 183–190]
- 65 Lu K, Lu L, Suresh S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale. *Science*, 2009, 324: 349–352
- 66 Lu L, Shen Y, Chen X, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 2004, 304: 422–426
- 67 Lu K. Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16019
- 68 Lu L, Chen X, Huang X, et al. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper. *Science*, 2009, 323: 607–610
- 69 Li X, Wei Y, Lu L, et al. Dislocation nucleation governed softening and maximum strength in nano-twinned metals. *Nature*, 2010, 464: 877–880
- 70 Xiao J, Deng C. Continuous strengthening in nanotwinned high-entropy alloys enabled by martensite transformation. *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 043602
- 71 De Cooman B C, Estrin Y, Kim S K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Mater*, 2018, 142: 283–362
- 72 Edalati K, Toh S, Furuta T, et al. Development of ultrahigh strength and high ductility in nanostructured iron alloys with lattice softening and nanotwins. *Scripta Mater*, 2012, 67: 511–514
- 73 Wei D, Li X, Jiang J, et al. Novel Co-rich high performance twinning-induced plasticity (TWIP) and transformation-induced plasticity (TRIP) high-entropy alloys. *Scripta Mater*, 2019, 165: 39–43
- 74 Deng Y, Tasan C C, Pradeep K G, et al. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy. *Acta Mater*, 2015, 94: 124–133
- 75 Zhang Q, Huang R, Zhang X, et al. Deformation mechanisms and remarkable strain hardening in single-crystalline high-entropy-alloy micropillars/nanopillars. *Nano Lett*, 2021, 21: 3671–3679
- 76 Ding Q, Fu X, Chen D, et al. Real-time nanoscale observation of deformation mechanisms in CrCoNi-based medium- to high-entropy alloys at cryogenic temperatures. *Mater Today*, 2019, 25: 21–27
- 77 Jo Y H, Jung S, Choi W M, et al. Cryogenic strength improvement by utilizing room-temperature deformation twinning in a partially

- recrystallized VCrMnFeCoNi high-entropy alloy. *Nat Commun*, 2017, 8: 15719
- 78 Yang M, Zhou L, Wang C, et al. High impact toughness of CrCoNi medium-entropy alloy at liquid-helium temperature. *Scripta Mater*, 2019, 172: 66–71
- 79 Wu Z, Parish C M, Bei H. Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys. *J Alloys Compd*, 2015, 647: 815–822
- 80 Rizi M S, Minouei H, Lee B J, et al. Hierarchically activated deformation mechanisms to form ultra-fine grain microstructure in carbon containing FeMnCoCr twinning induced plasticity high entropy alloy. *Mater Sci Eng-A*, 2021, 824: 141803
- 81 Xu X D, Liu P, Tang Z, et al. Transmission electron microscopy characterization of dislocation structure in a face-centered cubic high-entropy alloy $\text{Al}_{0.1}\text{CoCrFeNi}$. *Acta Mater*, 2018, 144: 107–115
- 82 Zhi H, Ma S, Wang Z, et al. Excellent mechanical properties and strengthening mechanisms in ultrathin foils of CoCrNi medium-entropy alloy via accumulative rolling. *J Mater Res Tech*, 2024, 28: 2326–2337
- 83 Bu Y, Li Z, Liu J, et al. Nonbasal slip systems enable a strong and ductile hexagonal-close-packed high-entropy phase. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 075502
- 84 Guo W, Su J, Lu W, et al. Dislocation-induced breakthrough of strength and ductility trade-off in a non-equiatomic high-entropy alloy. *Acta Mater*, 2020, 185: 45–54
- 85 Pan Q, Zhang L, Feng R, et al. Gradient cell-structured high-entropy alloy with exceptional strength and ductility. *Science*, 2021, 374: 984–989
- 86 Pan Q, Yang M, Feng R, et al. Atomic faulting induced exceptional cryogenic strain hardening in gradient cell-structured alloy. *Science*, 2023, 382: 185–190
- 87 Lu K. Making strong nanomaterials ductile with gradients. *Science*, 2014, 345: 1455–1456
- 88 Wu X L, Zhu Y T. Heterostructured metallic materials: plastic deformation and strain hardening (in Chinese). *Acta Metall Sin*, 2022, 58: 1349–1359 [武晓雷, 朱运田. 异构金属材料及其塑性变形与应变硬化. *金属学报*, 2022, 58: 1349–1359]
- 89 Shimokawa T, Hasegawa T, Kiyota K, et al. Heterogeneous evolution of lattice defects leading to high strength and high ductility in harmonic structure materials through atomic and dislocation simulations. *Acta Mater*, 2022, 226: 117679
- 90 Wang Y, Chen M, Zhou F, et al. High tensile ductility in a nanostructured metal. *Nature*, 2002, 419: 912–915
- 91 Wu X, Yang M, Yuan F, et al. Heterogeneous lamella structure unites ultrafine-grain strength with coarse-grain ductility. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 14501–14505
- 92 Li G, Jiang J, Ma H, et al. Superior strength–ductility synergy in three-dimensional heterogeneous-nanostructured metals. *Acta Mater*, 2023, 256: 119143
- 93 Fang T H, Li W L, Tao N R, et al. Revealing extraordinary intrinsic tensile plasticity in gradient nano-grained copper. *Science*, 2011, 331: 1587–1590
- 94 Cheng Z, Zhou H, Lu Q, et al. Extra strengthening and work hardening in gradient nanotwinned metals. *Science*, 2018, 362: eaau1925
- 95 Wu X L, Jiang P, Chen L, et al. Extraordinary strain hardening by gradient structure. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 7197–7201
- 96 Yang M, Yan D, Yuan F, et al. Dynamically reinforced heterogeneous grain structure prolongs ductility in a medium-entropy alloy with gigapascal yield strength. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 7224–7229
- 97 Wang Q, Li X, Song K, et al. Synergistic effect of precipitation strengthening and multi-heterostructure on the improvement of strength and ductility in NbC-reinforced FeMnCoCr high entropy alloys. *Mater Sci Eng-A*, 2022, 853: 143679
- 98 Zhang C, Zhu C, Vecchio K. Non-equiatomic FeNiCoAl-based high entropy alloys with multiscale heterogeneous lamella structure for strength and ductility. *Mater Sci Eng-A*, 2019, 743: 361–371
- 99 Zhang C, Zhu C, Harrington T, et al. Design of non-equiatomic high entropy alloys with heterogeneous lamella structure towards strength-ductility synergy. *Scripta Mater*, 2018, 154: 78–82
- 100 Zhang C, Zhu C, Cao P, et al. Aged metastable high-entropy alloys with heterogeneous lamella structure for superior strength-ductility synergy. *Acta Mater*, 2020, 199: 602–612
- 101 Li G, Liu M, Lyu S, et al. Simultaneously enhanced strength and strain hardening capacity in FeMnCoCr high-entropy alloy via harmonic structure design. *Scripta Mater*, 2021, 191: 196–201
- 102 Du S, Zhang T, Jiao Z, et al. Strength-ductility synergy and grain refinement mechanisms in a Co-Cr-Ni medium-entropy alloy with novel analogous harmonic structure. *Scripta Mater*, 2023, 235: 115635
- 103 Yuan F, Cheng W, Zhang S, et al. Atomistic simulations of tensile deformation in a CrCoNi medium-entropy alloy with heterogeneous grain structures. *Materialia*, 2020, 9: 100565
- 104 Yuan S, Gan B, Qian L, et al. Gradient nanotwinned CrCoNi medium-entropy alloy with strength-ductility synergy. *Scripta Mater*, 2021, 203: 114117
- 105 Li J, Li L, Jiang C, et al. Probing deformation mechanisms of gradient nanostructured CrCoNi medium entropy alloy. *J Mater Sci Tech*, 2020, 57:

85–91

- 106 Guo L, Wu W, Ni S, et al. Strengthening the FeCoCrNiMo_{0.15} high entropy alloy by a gradient structure. *J Alloys Compd*, 2020, 841: 155688
- 107 Hasan M N, Liu Y F, An X H, et al. Simultaneously enhancing strength and ductility of a high-entropy alloy via gradient hierarchical microstructures. *Int J Plast*, 2019, 123: 178–195
- 108 An Z, Mao S, Liu Y, et al. Hierarchical grain size and nanotwin gradient microstructure for improved mechanical properties of a non-equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *J Mater Sci Tech*, 2021, 92: 195–207
- 109 Qin S, Yang M, Jiang P, et al. Designing structures with combined gradients of grain size and precipitation in high entropy alloys for simultaneous improvement of strength and ductility. *Acta Mater*, 2022, 230: 117847
- 110 Peng S, Wei Y, Gao H. Nanoscale precipitates as sustainable dislocation sources for enhanced ductility and high strength. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117: 5204–5209
- 111 Sun L, He X, Lu J. Nanotwinned and hierarchical nanotwinned metals: A review of experimental, computational and theoretical efforts. *npj Comput Mater*, 2018, 4: 6
- 112 Wu G, Chan K C, Zhu L, et al. Dual-phase nanostructuring as a route to high-strength magnesium alloys. *Nature*, 2017, 545: 80–83
- 113 Liu L, Zhang Y, Zhang Z, et al. Nanoprecipitate and stacking fault-induced high strength and ductility in a multiscale heterostructured high-entropy alloy. *Int J Plast*, 2024, 172: 103853
- 114 An Z, Li A, Mao S, et al. Negative mixing enthalpy solid solutions deliver high strength and ductility. *Nature*, 2024, 625: 697–702
- 115 Zhang T W, Jiao Z M, Chang H, et al. Mechanical behavior of large-gradient nanostructured high entropy alloys prepared by high velocity impact (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 3125–3136 [张团卫, 焦志明, 常慧, 等. 高速撞击诱导大梯度纳米结构化高熵合金的力学行为. 科学通报, 2023, 68: 3125–3136]
- 116 Su Y J, Fu H D, Bai Y, et al. Progress in materials genome engineering in china (in Chinese). *Acta Metall Sin*, 2020, 56: 1313–1323 [宿彦京, 付华栋, 白洋, 等. 中国材料基因工程研究进展. 金属学报, 2020, 56: 1313–1323]
- 117 Huang Q S, Wang J W, Zhou H F, et al. Exploring grain boundary plasticity mechanisms of nanostructured metals through atomistic simulations: A review (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2023, 68: 1182–1191 [黄绮珊, 王江伟, 周昊飞, 等. 纳米结构金属晶界塑性机理的原子尺度模拟研究进展. 科学通报, 2023, 68: 1182–1191]
- 118 Huang M S, Huang S, Liang S, et al. Discrete dislocation dynamics algorithms and their application in modeling of plastic behaviors of crystalline materials (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 1864–1877 [黄敏生, 黄嵩, 梁爽, 等. 离散位错动力学算法及其在材料塑性行为模拟中的应用. 科学通报, 2019, 64: 1864–1877]

Summary for “中高熵合金的异构设计及其强韧化机理”

Architecture design and strengthening-toughening mechanisms in heterogeneous-structured medium/high entropy alloys

Hanzheng Xing & Xiaoyan Li*

*Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China** Corresponding author, E-mail: xiaoyanli@tsinghua.edu.cn

Metallic materials are indispensable structural materials in modern industry and play an important role in energy, environmental protection, advanced manufacturing, aerospace and aviation, owing to their high strength, high thermal conductivity, high electrical conductivity and processability. To meet the increasingly diversified engineering applications, metallic materials are demanded to exhibit excellent mechanical properties and performances, such as high strength, high toughness, corrosion resistance, creep resistance and good thermal stability. As two most important mechanical properties of metallic materials, strength and ductility are often mutually exclusive, which is attributed to a complex coupling between mechanical properties and microstructures of metallic materials. Traditional strengthening methods have been utilized to enhance strength by impeding the dislocation motion or improve the interactions among dislocations. However, traditional strengthening methods can limit dislocation multiplication and storage capacity, leading to insufficient work hardening capacity, premature plastic destabilization and consequent reduction in ductility. As a novel class of alloys, medium/high entropy alloys are a mixture of three or more metallic elements with equiatomic or near equiatomic ratio, with each element being regarded as a principal component. Different from the conventional alloys, medium/high-entropy alloys demonstrate unique structural features and exhibit the medium/high-entropy effect, lattice distortion effect, sluggish diffusion effect, and “cocktail” effect, which is attributed to the presence of the multi-principal elements. Medium-high entropy alloys possess superior mechanical properties, such as ultrahigh strength, excellent ductility, remarkable wear resistance and corrosion resistance. However, like traditional metal and alloys, medium/high entropy alloys encounter a persistent dilemma of balancing strength and ductility, i.e. a strength-ductility trade-off. Biomaterials in nature exhibit excellent mechanical properties, which is mainly attributed to their heterogeneous structures across multiple scales. Drawing inspiration from this natural heterogeneity, the concept of heterogeneous design has been proposed and applied to metallic materials to overcome the strength-ductility trade-off. Consequently, a new class of structural metallic materials (known as heterogeneous structured metals/alloys) is emerging. By manipulating the element composition and refining the processing techniques, stable heterogeneous structures across various scales can be introduced into the medium/high entropy alloys. These heterogeneous structures include the local chemical ordering at atomic scale, precipitates at nanoscale, second phases or intra-grain defects (such as nanotwins and dislocations) at sub-microscale, and multi-modal grain sizes at microscale. These cross-scale heterogeneous structures, either introduced through elaborately designed processing techniques or formed during plastic deformation, can significantly affect the plastic deformation mechanisms of medium/high-entropy alloys. These structures can impede dislocation motion and enhance work hardening rate, consequently improving both strength and ductility of medium/high entropy alloys. Therefore, the heterogeneous-structured design contributes to achieving a strength-ductility synergy in medium/high-entropy alloys. This paper provides a summary and review of recent studies about the heterogeneous-structured design in the medium/high-entropy alloys, and reveals the associated strengthening-toughening mechanisms. The typical strengthening-toughening mechanisms include heterogeneous structures blocking dislocation motion and promoting dislocation interaction, twinning induced plasticity, transformation induced plasticity, and nucleation and accumulation of geometrically necessary dislocations and resultant back stress. Finally, this paper summarizes the correlation among heterogeneous structures, deformation mechanisms, and mechanical properties in medium/high-entropy alloys, and outlines future research focuses and directions. Three prospective research directions for future include customizing the elemental composition to create the specific heterogeneous structures in order to achieve the strength-ductility synergy, investigating the relationships between microstructures and additive manufacturing processes, and studying the mechanical properties and deformation mechanisms under extreme conditions.

medium/high entropy alloys, heterogeneous structures, plastic deformation, mechanical properties, strengthening-toughening mechanisms

doi: [10.1360/TB-2024-0436](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0436)