

高熵合金制备与力学性能研究进展

张祎榕, 杨颜如, 李嘉雯, 张继峰, 武智意, 朱和国*

南京理工大学, 材料科学与工程学院, 江苏 南京
Email: *zhg1200@sina.com

收稿日期: 2021年2月2日; 录用日期: 2021年2月22日; 发布日期: 2021年3月12日

摘要

高熵合金由多种元素以等原子比或近似等原子比组成, 突破了原有金属材料对主元的限制, 微观结构独特。作为一种新型金属材料, 其具有高强度、高硬度、耐磨性、耐腐蚀性和高温稳定性等优良性能, 得到了研究人员的广泛关注。最早采用的真空熔炼法已在制备高熵合金领域非常成熟; 机械合金化技术则突破了元素熔点的差异, 扩大了元素选择范围; 而表面工程技术减少了原料投入, 更利于工业生产。近些年来, 学者们对于高熵合金性能的强化机理进行了更深入讨论, 侧重分析微观结构调控对其性能的影响。本文综述了近些年高熵合金的制备方法, 包括真空熔炼法、机械合金化技术、表面工程技术法等, 并对高熵合金力学性能的研究进展进行了说明, 简单展望了其未来研究前景。

关键词

高熵合金, 真空熔炼, 机械合金化, 表面工程技术, 力学性能

Research Progress in Preparation and Mechanical Properties of High Entropy Alloys

Yichen Zhang, Yanru Yang, Jiawen Li, Jifeng Zhang, Zhiyi Wu, Heguo Zhu*

College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu
Email: *zhg1200@sina.com

Received: Feb. 2nd, 2021; accepted: Feb. 22nd, 2021; published: Mar. 12th, 2021

Abstract

High-Entropy Alloys (HEAs) are multicomponent alloys containing several principle elements (usually ≥ 5) in equiatomic or near equiatomic ratio, breaking through the limitation of the original metal

*通讯作者。

文章引用: 张祎榕, 杨颜如, 李嘉雯, 张继峰, 武智意, 朱和国. 高熵合金制备与力学性能研究进展[J]. 材料科学, 2021, 11(3): 185-193. DOI: 10.12677/ms.2021.113024

material, and has unique microstructure. HEAs, a new type of metal material, possess a lot of distinguished properties, such as high strength, high hardness, wear resistance, corrosion resistance and high temperature stability, which attract wide attention from researchers. The vacuum smelting method, the earliest used method, has been very mature in the field of preparing HEAs; Mechanical alloying technology breaks through the difference of element melting point and enlarges the range of element selection; The surface engineering technology reduces the input of raw materials and is more conducive to industrial production. In recent years, scholars have conducted more in-depth discussions on the strengthening mechanism of HEAs performance, focusing on the analysis of the influence of microstructure regulation on its performance. In this paper, the preparation methods of HEAs in recent years, including vacuum melting, mechanical alloying, surface coating engineering, etc., are reviewed. The present research status of mechanical properties of HEAs is described, and the future development of high entropy alloys is prospected.

Keywords

High Entropy Alloys, Vacuum Melting, Mechanical Alloying, Surface Engineering Technology, Mechanical Properties

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

传统合金材料以一或两种元素为主, 通过添加少量其他元素, 实现微合金化改善材料性能。随着科学技术的发展, 传统合金材料的发展收到了局限。我国台湾学者叶均蔚[1]等在上世纪末提出了多主元高熵合金的概念, 即合金材料由五种或五种以上元素构成, 每种主元的含量在 5%~35% (摩尔比)之间。各主元基本按照等摩尔比进行合金化, 在高混合熵的作用下, 形成了简单晶体结构, 如面心立方晶格(FCC)、体心立方晶格(BCC)等; 同时具有动力学扩散迟缓效应、热力学高混合熵效应、结构上的晶格畸变和性能上的鸡尾酒效应[2] [3] [4]。

和传统合金材料相比, 高熵合金具有高硬度、高耐磨性、抗疲劳性能、高温稳定性、耐腐蚀性等优势, 在许多工程材料领域有良好的发展前景, 受到了国内外学者的广泛关注[5] [6] [7]。目前对高熵合金材料的研究更多关注在合金元素种类、制备方法和性能改善上, 本文总结了高熵合金材料制备方法的研究现状, 并对其力学性能的研究进展进行了综述。

2. 高熵合金制备方法

目前研究高熵合金(HEA)的制备方法, 主要包含三种思路, 即固态混合、液态混合和气态混合[8] [9]。液态混合主要指真空熔炼技术, 也是最常见的高熵合金块体材料制备方法, 包括电弧熔炼、感应熔炼等; 固态混合主要是机械合金化技术包含粉末冶金(MA)和放电等离子烧结技术(SPS); 气态混合常见于表面工程技术, 包括溅射沉积、热喷涂、激光熔覆等。

2.1. 真空熔炼技术

目前高熵合金块体材料的制备主要采用真空熔炼法, 将金属元素在真空氛围内加热熔化均匀, 浇注成型, 制备铸态高熵合金材料[9]。目前真空熔炼技术在制备高熵合金领域相对成熟, 广泛应用于高熵合金及其复合材料的制备。叶均蔚等[1]早期制备高熵合金就是采用真空电弧熔炼和铜模铸造相结合的方法,

制备了 FeCrCoNiCu 块体高熵合金。Liu 等[10]采用真空电弧熔炼法制备了 $Al_xCoCrCuFeNi$ 高熵合金($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$)，讨论了 Al 含量与显微结构、力学性能之间的关系。观察到了具有 FCC 结构的 Cu 纳米沉淀相，Al-富 Ni 结构的 B₂ 相和具有 BCC 结构的 Fe-富 Cr 相。随着合金中铝含量的增加，BCC 结构增加，材料硬度增加，耐磨性和耐腐蚀性提高。Zhang 等[11]采用真空电弧熔炼法制备了 $Re_xNbMoTaW$ ($x = 0, 0.5, 1$)高熵合金，向合金中加入稀土元素。合金 BCC 基体相和颗粒相组成，适量的添加 Re 可以同时增加材料的强度和塑性，当 Re 的含量从 $x = 0$ 增加到 $x = 0.5$ 时，合金的屈服从 1058 MPa 提高到 1147 MPa，延伸率从 2.6% 提高到 7.0%。

传统的电弧熔炼法要在极高温下进行，可能会造成一些低熔点元素挥发，Xu 等[12]率先采用纳米熔融法，在透射电镜下进行了 $FeCoNiCrCuAl_x$ 的原位高通量合成，记录了 $FeCoNiCrCu$ 与 Al 的动态熔炼过程。制备了具有单一 FCC 相结构的 $FeCoNiCrCuAl_{0.75}$ 和同时具有 FCC 和 BCC 相的 $FeCoNiCrCuAl_{1.05}$ 的合金材料。与传统方法相比，原位纳米熔炼技术更加节能，便于同步测定实验过程。

Zhang 等[13]运用真空电弧熔炼技术制备了 $CoCrFeNiC_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9$)高熵合金，论述了碳含量对合金力学性能的影响。研究表明，当碳含量为 0.2 wt% 时，合金为 FCC 结构，而当碳含量高于 0.3 wt% 时，合金由单相结构转变为树枝晶结构，枝晶间出现板条 M_7C_3 碳化物和 FCC 相的共晶碳化物。间隙碳原子引起的固溶强化和 M_7C_3 碳化物引起的第二相强化使合金的屈服强度不断提高，碳含量为 0.9 wt% 时，高熵合金复合材料屈服强度较基体提高了接近 70%。此外，纳米硬度高约 17.7 GPa 的 M_7C_3 碳化物使合金显示出良好的耐磨性。合金中的共晶碳化物引起相界面处的应力集中导致脆性断裂。

2.2. 机械合金化技术

机械合金化是利用粉末在高速球磨机中与磨球之间长时间冲击、碰撞，反复地冷焊、断裂，导致粉末颗粒中原子扩散形成合金化的一种方法[4]。这种方法可以制备更为均匀的纳米晶和非晶颗粒，消除了部分元素熔点差距大难以制备的困难，具有稳定的微观结构和室温加工性能，得到了学者们的广泛关注[14]，常与烧结、熔炼等技术配合制备材料。印度学者 Varalakshmi 最先采用机械合金化法制备出 $AlFeTiCrZnCu$ 高熵合金[15]。

Cheng 等[16]采用机械合金化和热压烧结法制备了 $Al_xFeCoCrNiMn$ 高熵合金，随着高熵合金中 Al 含量的增加，材料由 FCC 相转变为 BCC 相。BCC 相伴随着晶粒细化提高了合金的硬度和强度， $FeCoCrNiMnAl_{0.7}$ 合金的屈服强度、抗压强度和硬度分别高达 2230 MPa、2552 MPa 和 622 HV。

相对于传统热压烧结，放电等离子烧结技术 (SPS) 具有升温快，时间短等优点[17]。Wang 等[18]采用机械合金化和 SPS 技术制备了 $CoCrCu_{0.5}NiAl_{0.5}$ 高熵合金。经双步球磨法和 1100°C 烧结获得了 FCC 结构的 HEA。双步球磨法第一步在空气中球磨纯铝粉末 20 min，第二步在氩气中球磨混合粉末，使部分纯 Al 粉末转变为 $\alpha-Al_2O_3$ 。与两步均在氩气气氛下进行球磨后烧结得到的 HEA 相比，在空气中进行第一步球磨使 HEA 中沿晶界分布的粗大脆性 B2 相被连续均匀分布的小尺寸 $\alpha-Al_2O_3$ 代替，并促进 HEA 中晶粒尺寸的均匀分布。测试发现，合金的强度和延展性同时得到了提高，屈服强度约为 1398 MPa，远高于大多数报道的 FCC 铸造 HEAs。

同样采用机械合金化和 SPS 技术，Ivan A. 等[19]成功制备了 W-Ta-Mo-Nb-Zr-Cr-Ti 系高熵合金，研究了非等原子多组分 W-Ta-Mo-Nb-Zr-Cr-Ti 体系粉末经过不同时间球磨后形貌、相和显微硬度变化的三个主要阶段。在球磨阶段已经历两个阶段，分别是以体心立方难熔金属为基础的固溶体和富 Zr、Cr 和 Ti 的固溶体，在 SPS 过程中富 Zr、Cr 和 Ti 相转变为 Laves 相。随着球磨时间的增加，高熵合金粉末的显微硬度逐渐上升，显微硬度由球磨 1 min 后的 4.03 ± 1.12 GPa 提高到球磨 15.5 min 后的 8.93 ± 1.74 GPa。

2.3. 表面工程技术

表面工程技术是以较低成本赋予零件表面特殊性能和材料成形的有效手段,可以解决高熵合金块体材料成本高的问题,保证性能的同时更有利于高熵合金材料的推广生产。目前用于制备高熵合金涂层的表面技术主要有热喷涂、激光熔覆以及磁控溅射等[20]。

热喷涂技术是最常见的表面工程手段,具有加热快、基体温度低变形浅等特点。Huang 等[21]首先利用热喷涂技术制备了 $\text{AlSiTiCrFeCoNiMo}_{0.5}$ 和 $\text{AlSiTiCrFeNiMo}_{0.5}$ 高熵合金涂层,合金呈现典型的片状结构,由简单 BCC 相结构组成,涂层含氧量低,高温时产生沉淀硬化现象,具有优良的耐磨性以及抗氧化性。Ang 等[22]利用优化参数的等离子喷涂技术制备了 AlCoCrFeNi 和 MnCoCrFeNi 高熵合金涂层,物相以简单的 FCC 相为主,具有较高硬度和较低孔隙率。

激光熔覆技术利用高能激光束加热,使涂层与基体表层同时熔化并快速凝固。相对于热喷涂技术,激光熔覆制备的涂层冶金结合强度更高,尤其适用于制备较厚高熵合金涂层[23]。采用激光熔覆技术制备的 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x = 0, 0.2, 0.45, 0.7, 1$) 高熵合金,随着 Al 含量的增加,合金物相由单一 FCC 相转变为 FCC + BCC 双相混合,再转变为 BCC 相,强度大幅上升,塑性略有降低[24]。陈永星等[25]利用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 $\text{Al}_{0.4}\text{CoCu}_{0.6}\text{NiSi}_{0.2}\text{Ti}_{0.25}$ 高熵合金涂层,熔覆层的平均显微硬度达到 538 HV,不同载荷下的摩擦系数和磨损率均小于 45 钢基体,耐磨性能有较大提高。Sun 等[26]用激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备了 AlCoCrFeNiSi_x ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) 高熵合金涂层,研究不同 Si 含量对合金相组成、形貌和显微硬度的影响。硅原子固溶在合金中,致使晶格收缩,随着硅含量的增加,涂层中的晶粒细化,少量 Cr_{23}C_6 在晶界处析出,固溶强化、位错强化和细晶强化的综合作用使涂层显微硬度上升,摩擦系数下降。

磁控溅射技术可以制备大部分的金属、合金甚至陶瓷材料,而且工艺可控性好,能均匀地制备大面积涂层,磁控溅射沉积也是目前高熵合金薄膜制备中最广泛采用的方法[27]。Huo 等[28]采用磁控溅射法制备了纳米孪晶 CoCrFeNi 高熵合金薄膜,其具有元素分布均匀的 FCC 结构。利用纳米压痕技术对疲劳性能进行了测试,与粗晶样品相比,高熵合金薄膜具有更优良的抗疲劳性能,可以承受较大塑性变形。得益于薄膜结构,在疲劳循环中,纳米孪晶面平行于加载方向。在循环载荷作用下,形成了稳定的链状位错结构,并在孪晶界附近往复运动,抑制位错塞积,保证滑移体系稳定性,提高抗疲劳性能。

3. 高熵合金力学性能

高熵合金的出现对材料成分、组织、性能和制备工艺之间的关系提出了新的思考与挑战。相比于传统金属,高熵合金具有更优异的力学性能,如高硬度、高温稳定性等,具有广阔的发展前景[4]。组成元素、微观结构、制备工艺和热处理都会对其力学性能产生影响,高熵合金的强化机制也受到了越来越多学者的关注[29] [30] [31] [32]。

Rogal 等[33]采用机械合金化和热等静压方法,制备了 5% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoCrFeMnNi}$ 高熵合金基纳米复合材料。与高熵合金基体相比,复合材料硬度从 418 HV 提高到 545 HV,杨氏模量达到 210 GPa,屈服强度从 1180 MPa 提高到 1600 MPa,塑性和抗压强度降低。用同样的方法制备了 5% $\text{SiC}/\text{CoCrFeMnNi}$ 高熵合金基纳米复合材料,屈服强度提高到了 1480 MPa,抗压强度和塑性有所降低[34]。

Fu 等[35]制备了一种 TiB_2 增强 TiNiFeCoAl 高熵合金复合材料,并对其强化机理进行了讨论。实验发现材料硬度和断裂韧性得到了提高。与 $\text{TiB}_2\text{-Ni}$ 复合材料相比,高熵合金基体通过反应能够消除 TiB_2 颗粒上的氧化杂质,提高烧结密度;扩散迟缓效应降低了 TiB_2 在高熵合金中的溶解度,抑制增强体晶粒长大,提高了材料的结合强度。细晶强化和较高的界面结合强度提高了材料硬度,增韧机制主要归因于裂纹偏转、晶粒桥联、晶粒拔出和裂纹分支。Joo 等[36]研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金的拉伸变形和应变

硬化行为，并与低熵和中熵合金进行了比较。材料中的变形孪晶引发了多阶段应变硬化行为，提高了强度和延伸率；同时在纳米孪晶中观察到了较高的堆垛层错。变形诱导产生的孪晶在影响动态 Hall-Petch 关系的同时，也改变了位错的结构。

合金在提高抗拉强度的同时往往会降低塑性，而具有较好塑性的高熵合金，其强度往往偏低[7] [29]。学者们通过改变材料强化机制和组分设计，对合金强度与塑性的平衡进行了深入的探究，图 1 展示了一些实现合金强度与塑性平衡的高熵合金拉伸性能。

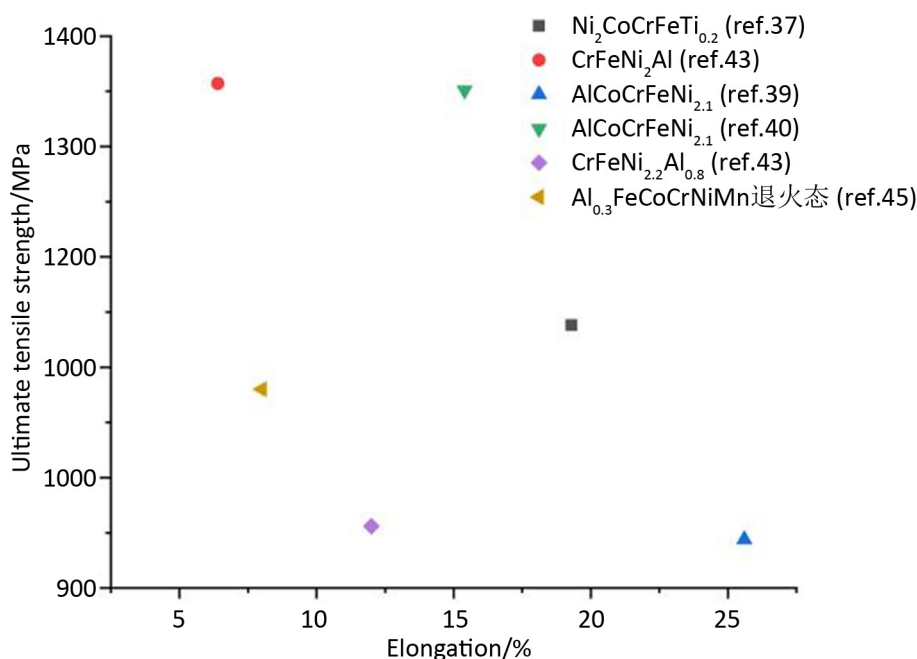


Figure 1. Tensile properties of some HEAs that achieve the balance of strength and plasticity [37] [39] [40] [43] [45]

图 1. 一些实现强度与塑性平衡的高熵合金的拉伸性能[37] [39] [40] [43] [45]

Cheng 等[37]通过机械合金化和 SPS 制备了一种具有非均匀组织结构和弥散氧化物纳米颗粒的 Ni₂CoCrFeTi_{0.2} 高熵合金，以克服细晶强化 FCC 高熵合金导致延展性急剧下降的强度-延展性权衡难题，使合金同时具备高强度和高延展性的优点。这种高熵合金表现出 1070 MPa 的优异屈服强度和 11.6% 的均匀伸长率。晶界强化、氧化物弥散强化和背应力强化是合金主要的强化机制，而良好的延展性主要归因于背应力强化和位错强化。

对于铸态材料，实现高强度与高延展性共存更加困难。Yi 等[38]分析已报道的铸态 CoFeNiTi 基高熵合金后，设计了 CoFeNiTiV 高熵合金。合金具有典型的 BCC 单相结构，V 原子起到固溶强化作用和金属元素之间的强结合带来高强度；合金中元素的均匀分布和界面的减少有利于阻止裂纹成核，增加延展性。CoFeNiTiV 合金的屈服强度达 2730 MPa，极限抗压强度达 3890 MPa，是目前 CoFeNiTi 基高熵合金中强度最高的，同时，CoFeNiTiV 合金表现出 21.3% 的良好延展性，实现高强度和延展性共存。

传统的 FCC 和 BCC 单一相结构高熵合金，通常不易获得高强度与良好塑性的完美结合，为此有学者们提出共晶高熵合金概念。Lu 等[39]早期制备了具有层状结构的 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金，流动性强，铸造性能优异。合金呈现出由硬 BCC 相和软 FCC 相组成的细小片层状结构(类似珠光体组织)，实现了强度和塑性的良好结合。Gao 等[40]对其强化机理进行了进一步分析，AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的性能主要得益于片层状 FCC 相和 BCC 相的协同作用。BCC 相中弥散分布着直径 20 微米左右的富 Cr 纳

米沉淀物, 通过 Orowan 机制起到强化效果; FCC 相借助位错滑移和层错变形充当软性相; 两相之间为半共格界面, 可以承受较高的应力。Wang 等[41]通过对 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金建立力学本构模型, 采用 Mori-Tanaka 方法和 Eshelby 等效夹杂理论分析多相夹杂问题, 用理论方法验证了合金优异的力学性能。结果表明, 共晶相界面对合金的力学性能有很大的影响, 相界不仅阻碍了位错的运动, 还促进背应力的产生, 提高了材料塑性变形和加工硬化的能力。Wu 等[42]利用机器学习进行数据挖掘揭示多主元系统中共晶的形成, 提出了关键元素和强结合元素的概念。以 AlCoCrFeNi 系高熵合金为例, Al 是共晶形成的关键元素, Cr 是 Al、Ni、Co、Fe 的强结合元素。基于这些理解, Wu 等人总结出设计共晶高熵合金的三步法, 推动共晶高熵合金的研发。

为了更好投入工业生产, 降低原料成本, Xi 等[43]制备了一种无 Co 的 CrFeNi_(3-x)Al_x (x = 1, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6) 共晶高熵合金。实验表明, 随着 Al 含量的增加, 合金由“亚共晶”转变为“过共晶”组织, 强度提高, 延性降低。CrFeNi_{2.2}Al_{0.8} 合金是含有 FCC 相和 BCC 相细小片层结构的共晶高熵合金。铸态过共晶高熵合金 CrFeNi₂Al 具有良好的力学性能, 极限强度为 1357 MPa, 总伸长率为 6.4%。

研究表明, 热处理可以改善材料组织结构, 对材料的力学性能产生影响[2] [29]。FeCoNiCuAl 高熵合金退火处理后具有较好的高温稳定性, 退火温度在 973 K 时, BCC 相转变为针状富 Cu 的 FCC 相[44]。退火处理提高了材料的塑性, 降低了硬度。Li 等[45]对 Al_{0.3}FeCoCrNiMn 高熵合金进行了冷轧退火处理, 轧制之后晶粒细化, 合金强度和硬度大幅提升; 随着退火温度提高, 材料强度逐渐降低, 但仍保持较高强度, 韧性提高。当退火温度为 800℃时, 合金的屈服强度达 970 MPa、延伸率为 8%。Zhang 等[46]对真空电弧熔炼制备的 Fe₃₅Co₂₁Ni₆Cr₁₈Mn₂₀ 高熵合金进行了冷轧和退火处理, 处理后晶粒尺寸从 179.4 μm 降低到 15.2 μm, 屈服强度从 516.7 MPa 增加到了 725.4 MPa, 且延展性保持了原来优异的水平。

添加合金元素的成分也会对材料力学性能产生影响[2] [3] [29]。Zhuang 等[47]研究了元素间作用对 FeCoNiCuAl 高熵合金组织和力学性能的影响。在 FeCoNiCuAl 合金中加入 Si、Cr 和 Ti 后, 合金的显微组织和相组成基本不变, 具有典型的铸态枝晶组织; 加入 Zr 和 Nd 之后会形成金属间化合物。Si、Cr、Ti 的加入提高了合金的抗压强度和塑性, Zr 或 Nd 元素的加入降低了合金的抗压强度和塑性。Hsu 等[48]研究了 Ti 含量对 CoCrFemNiTi_x (X = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8) 高熵合金薄膜性能的影响。结果表明: 随着钛含量的增加, 高熵合金薄膜的硬度从 6.62 GPa 增加到 8.99 GPa; 压缩性能最好的是 CoCrFemNiTi_{0.4}, 压缩屈服强度为 2.82 GPa, 断裂强度为 4.44 GPa。

4. 结语

综上, 高熵合金因其独特的成分结构, 优异的力学性能, 在近些年得到了国内外学者的广泛关注。如今对高熵合金制备方法的研究形成了比较完备的体系, 力学性能的研究也有了相对的突破。但是对于高熵合金的成分选择、形成机理的研究有待深入, 性能强化机制的研究不够明确。此外, 由于高熵合金原材料成本较高, 现阶段较难进行大规模生产, 如何降低成本是高熵合金研究面临的一个严峻问题。随着研究的深入, 高熵合金展现出的优良性能预示其未来有一个良好的开发前景。

基金项目

国家级大学生创新创业训练项目(202010288144Z); 国家自然科学基金项目(No.51371098, 51571118)。

参考文献

- [1] Yeh, J.W., Chen, S.K., Chang, S.J., *et al.* (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>

- [2] Miracle, D.B. and Senkov, O.N. (2017) A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts. *Acta Materialia*, **122**, 448-511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- [3] Sharma, P., Dwivedi, V.K. and Dwivedi, S.P. (2020) Development of High Entropy Alloys: A Review. *Materials Today: Proceedings*, **12**. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.023>
- [4] 杨迪, 孟旭, 赵越超, 等. 多主元高熵合金基复合材料的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 16(8): 29-33.
- [5] 周航, 杨少锋, 杨亚楠, 等. 高熵合金的研究进展及发展趋势[J]. 热加工工艺, 2018, 47(18): 5-9.
- [6] Lu, Z.P., Wang, H., Chen, M.W., et al. (2015) An Assessment on the Future Development of High-Entropy Alloys: Summary from a Recent Workshop. *Intermetallics*, **66**, 67-76. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.06.021>
- [7] Ye, Y.F., Wang, Q., Lu, J., et al. (2016) High-Entropy Alloy: Challenges and Prospects. *Materials Today*, **19**, 349-362. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
- [8] Zhang, W.R., Liaw, P.K. and Zhang, Y. (2018) Science and Technology in High-Entropy Alloys. *Science China Materials*, **61**, 2-22. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
- [9] 贺毅强, 徐虎林, 任昌旭, 等. 多组元高熵合金制备方法的研究现状[J]. 有色金属工程, 2020, 10(6): 30-33.
- [10] Liu, Y.Y., Chen, Z., Shi, J.C., et al. (2019) The Effect of Al Content on Microstructures and Comprehensive Properties in $Al_xCoCrCuFeNi$ High Entropy Alloys. *Vacuum*, **161**, 143-149. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.12.009>
- [11] Zhang, J., Hu, Y.Y., Wei, Q.Q., Xiao, Y., Chen, P.A., Luo, G.Q. and Shen, Q. (2020) Microstructure and Mechanical Properties of $Re_xNbMoTaW$ High-Entropy Alloys Prepared by Arc Melting Using Metal Powders. *Journal of Alloys and Compounds*, **827**, Article ID: 154301. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154301>
- [12] Xu, Y.Q. (2019) *In-Situ* High Throughput Synthesis of High-Entropy Alloys. *Scripta Materialia*, **160**, 44-47. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.09.040>
- [13] Zhang, L.J., Yu, P.F., Fan, J.T., Zhang, M.D., Zhang, C.Z., Cui, H.Z. and Li, G. (2020) Investigating the Micro and Nanomechanical Properties of $CoCrFeNi-C_x$ High-Entropy Alloys Containing Eutectic Carbides. *Materials Science & Engineering A*, **796**, Article ID: 140065. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140065>
- [14] 陈哲, 陆伟, 严彪. 机械合金化制备高熵合金研究进展[J]. 金属功能材料, 2012, 19(3): 51-54.
- [15] Varalakshmi, S., Kamaraj, M. and Murty, B.S. (2008) Synthesis and Characterization of Nanocrystalline $AlFeTiCrZnCu$ High Entropy Solid Solution by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, **460**, 253-257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104>
- [16] Cheng, H., Liu, X.Q., Tang, Q.H., et al. (2019) Microstructure and Mechanical Properties of $FeCoCrNiMnAl_x$ High Entropy Alloys Prepared by Mechanical Alloying and Hot-Pressed Sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, **775**, 742-751. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.168>
- [17] 白玲, 葛昌纯, 沈卫平. 放电等离子烧结技术[J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(3): 217-223.
- [18] Wang, M.L., Cui, H.Z., Zhao, Y., Wang, C.M., Wei, N., Gao, X.H. and Song, Q. (2019) Enhanced Strength and Ductility in a Spark Plasma Sintered $CoCrCu_{0.5}NiAl_{0.5}$ High-Entropy Alloy via a Double-Step Ball Milling Approach for Processing Powders. *Materials Science & Engineering A*, **762**, Article ID: 138071. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138071>
- [19] Ditenberg, I.A., Smirnov, I.V., Grinyaev, K.V., et al. (2020) Morphology, Structural-Phase State and Microhardness of a Multicomponent Non-Equiatomic $W-Ta-Mo-Nb-Zr-Cr-Ti$ Powders Mixture Depending on the Duration of Ball Milling. *Advanced Powder Technology*, **31**, 4401-4410. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.09.016>
- [20] 董天顺, 刘琦, 李艳姣, 李国禄, 孟宏杰, 冯阳. 高熵合金涂层的研究现状及展望[J]. 材料保护, 2020, 53(7): 137-141.
- [21] Huang, P.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., et al. (2004) Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 74-78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
- [22] Ang, A.S.M., Berndt, C.C., Sesso, M.L., et al. (2015) Plasma-Sprayed High Entropy Alloys: Microstructure and Properties of $AlCoCrFeNi$ and $MnCoCrFeNi$. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **46**, 791-800. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2644-z>
- [23] 张津超, 石世宏, 龚燕琪, 等. 激光熔覆技术研究金属[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 65-68.
- [24] Huang, L.F., Sun, Y.N., Amar, A., Wu, C.G., Liu, X., Le, G.M., Wang, X.Y., Wu, J., Li, K., Jiang, C.L. and Li, J.F. (2021) Microstructure Evolution and Mechanical Properties of $Al_xCoCrFeNi$ High-Entropy Alloys by Laser Melting Deposition. *Vacuum*, **183**, Article ID: 109875. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109875>
- [25] 陈永星, 朱胜, 王小明, 等. 激光熔覆 $Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_{0.2}Ti_{0.25}$ 高熵合金成形层耐磨性及机理分析[J]. 热加工工艺, 2018, 47(22): 1-6.

- [26] Liu, H., Sun, S.F., Zhang, T., Zhang, G.Z., Yang, H.F. and Hao, J.B. (2021) Effect of Si Addition on Microstructure and Wear Behavior of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding. *Surface & Coatings Technology*, **405**, Article ID: 126522. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126522>
- [27] 张毅勇, 张志彬, 姚雯, 梁秀兵. 高熵合金薄膜研究现状与展望[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 117-129.
- [28] Huo, W.Y., Fang, F., Liu, X.D., Tan, S.Y., Xie, Z.H. and Jiang, J.Q. (2019) Fatigue Resistance of Nanotwinned High Entropy Alloy Films. *Materials Science and Engineering: A*, **739**, 26-30. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.112>
- [29] 李安敏, 史君佐, 谢明款. 高熵合金力学性能的研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2018, 32(2): 461-466.
- [30] Li, W.D., Xie, D., Li, D.Y., Zhang, Y., Gao, Y.F. and Liaw, P.K. (2021) Mechanical Behavior of High-Entropy Alloy. *Progress in Materials Science*, **2021**, Article ID: 100777. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100777>
- [31] Chen, J., Zhou, X.Y., Wang, W.L., et al. (2018) A Review on Fundamental of High Entropy Alloys with Promising High-Temperature Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **760**, 15-30. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.067>
- [32] Gorsse, S., Couzinie, J.-P. and Miracle, D.B. (2018) From High-Entropy Alloys to Complex Concentrated Alloys. *Comptes Rendus Physique*, **19**, 721-736. <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2018.09.004>
- [33] Rogal, L., Kalita, D. and Litynska-Dobrzynska, L. (2017) CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Matrix Nanocomposite with Addition of Al₂O₃. *Intermetallics*, **86**, 104-109. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.03.019>
- [34] Rogal, L., Kalita, D., Tarasek, A., et al. (2017) Effect of SiC Nano-Particles on Microstructure and Mechanical Properties of the CoCrFeMnNi High Entropy Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **708**, 344-352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.274>
- [35] Fu, Z.Z. and Koc, R. (2017) Ultrafine TiB₂-TiNiFeCrCoAl High-Entropy Alloy Composite with Enhanced Mechanical Properties. *Materials Science & Engineering A*, **702**, 184-188. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.008>
- [36] Joo, S.H., Kato, H., Jang, M.A., et al. (2017) Tensile Deformation Behavior and Deformation Twinning of an Equimolar CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy. *Materials Science & Engineering A*, **698**, 122-133. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.043>
- [37] Cheng, Z., Yang, L., Mao, W.H., Huang, Z.K., Liang, D.S., He, B. and Ren, F.Z. (2020) Achieving High Strength and High Ductility in a High-Entropy Alloy by a Combination of a Heterogeneous Grain Structure and Oxide-Dispersion Strengthening. *Materials Science and Engineering: A*, **805**, Article ID: 140544. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140544>
- [38] Yi, J.J., Wang, L., Zeng, L., Xu, M.Q. and Yang, L. (2021) Excellent Strength-Ductility Synergy in a Novel Single-Phase Equiatomic CoFeNiTiV High Entropy Alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **95**, Article ID: 105416. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105416>
- [39] Lu, Y.P., Dong, Y., Guo, S., et al. (2014) A Promising New Class of High Temperature Alloys: Eutectic High-Entropy Alloys. *Scientific Reports*, **4**, Article No. 6200. <https://doi.org/10.1038/srep06200>
- [40] Gao, X.Z., Lu, Y.P., Zhang, B., et al. (2017) Microstructural Origins of High Strength and High Ductility in an Al-CoCrFeNi_{2,1} Eutectic High-Entropy Alloy. *Acta Materialia*, **141**, 59-66. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.041>
- [41] Wang, Y.T., Chen, W., Zhang, J. and Zhou, J.Q. (2021) A Quantitative Understanding on the Mechanical Behavior of AlCoCrFeNi_{2,1} Eutectic High-Entropy Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **850**, Article ID: 156610. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156610>
- [42] Wu, Q.F., Wang, Z.J., Hu, X.B., Zheng, T., Yang, Z.S., He, F., Li, J.J. and Wang, J.C. (2020) Uncovering the Eutectics Design by Machine Learning in the Al-Co-Cr-Fe-Ni High Entropy System. *Acta Materialia*, **182**, 278-286. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.043>
- [43] Jin, X., Bi, J., Zhang, L., et al. (2019) A New CrFeNi₂Al Eutectic High Entropy Alloy System with Excellent Mechanical Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **770**, 655-661. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.176>
- [44] Zhuang, Y.X., Xue, H.D., Chen, Z.Y., et al. (2013) Effect of Annealing Treatment on Microstructures and Mechanical Properties of FeCoNiCuAl High Entropy Alloys. *Materials Science & Engineering A*, **572**, 30-35. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.01.081>
- [45] Li, Z.Y., Fu, L.M., Peng, J., Zheng, H. and Shan, A.D. (2020) Effect of Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of an Ultrafine-Structured Al-Containing FeCoCrNiMn High-Entropy Alloy Produced by Severe Cold Rolling. *Materials Science and Engineering: A*, **786**, Article ID: 139446. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139446>
- [46] Zhang, W., Ma, Z.C., Zhao, H.W. and Ren, L.Q. (2021) Breakthrough the Strength-Ductility Trade-Off in a High Entropy Alloy at Room Temperature via Cold Rolling and Annealing. *Materials Science and Engineering: A*, **800**, Article ID: 140264. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140264>
- [47] Zhuang, Y.X., Liu, W.J., Chen, Z.Y., et al. (2012) Effect of Elemental Interaction on Microstructure and Mechanical

Properties of FeCoNiCuAl Alloys. *Materials Science & Engineering A*, **556**, 395-399.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.003>

- [48] Hsu, Y.-C., Li, C.-L. and Hsueh, C.-H. (2020) Modifications of Microstructures and Mechanical Properties of CoCr-FeMnNi High Entropy Alloy Films by Adding Ti Element. *Surface & Coatings Technology*, **399**, 12614.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126149>