

高熵合金强韧化研究进展

杜浩楠^{1,2}, 宋兆焕¹, 韩蕊瞳¹, 孙胜英^{1,2}, 张喜亮^{1,2}, 石银冬^{1,2}, 周 骞^{1,2}, 刘宏基^{1,2*}

¹河北工程大学材料科学与工程学院, 河北 邯郸

²河北省高强韧耐磨金属材料重点实验室, 河北 邯郸

收稿日期: 2022年10月4日; 录用日期: 2022年11月12日; 发布日期: 2022年11月22日

摘 要

随着人类社会的不断发展和对材料需求的日益增长, 人们对于在特殊领域服役的材料提出了一些全新的要求。多组元合金设计理念的提出, 为合金设计提供了无限的成分空间。高熵合金(HEAs)由多种组元构成, 这种体系极大提高了合金的混合熵, 并且在得到高浓度固溶体的同时避免了形成具有脆性的金属间化合物, 使其具备了传统合金难以拥有的优异综合性能。然而, 对于服役于极端恶劣环境下的材料通常要求同时具备高塑性和高强度。因此, 近年来国内外研究者通过多种强韧化手段实现了高熵合金强度的提升, 同时, 避免了塑性的降低。本文从高熵合金的成分优化、相结构设计、强韧化方式创新等方面归纳和分析了国内外关于高熵合金强韧化的最新研究进展。

关键词

高熵合金, 强度, 塑性, 强韧化

Development of Strengthening and Toughening of High-Entropy Alloys

Haonan Du^{1,2}, Zhaohuan Song¹, Ruitong Han¹, Shengying Sun^{1,2}, Xiliang Zhang^{1,2}, Yindong Shi^{1,2}, Qian Zhou^{1,2}, Hongji Liu^{1,2*}

¹College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

²Hebei Key Laboratory of Wear-Resistant Metallic Materials with High Strength and Toughness, Handan Hebei

Received: Oct. 4th, 2022; accepted: Nov. 12th, 2022; published: Nov. 22nd, 2022

Abstract

With the continuous development of human society and the increasing demand for materials,

*通讯作者。

文章引用: 杜浩楠, 宋兆焕, 韩蕊瞳, 孙胜英, 张喜亮, 石银冬, 周骞, 刘宏基. 高熵合金强韧化研究进展[J]. 材料科学, 2022, 12(11): 1110-1121. DOI: 10.12677/ms.2022.1211123

people have put forward some brand new demands for the application of materials in different fields, and the concept of multiple alloy design has been proposed to provide an unlimited composition space for alloy design. High entropy alloys (HEAs) are composed of multiple primary elements. This system not only increases the mixed entropy of the alloy but also enables a high concentration of solid solution to be obtained, avoiding the formation of more brittle intermetallic compounds, and giving it a comprehensive performance that is difficult to have with other conventional alloys. However, materials serving in extreme environments need to have high toughness and high strength at the same time, and the existing alloys cannot meet these nearly demanding requirements, researchers in recent years through a variety of toughening means to make the performance of high-entropy alloy be greatly improved. This paper summarizes, analyzes, and reviews the latest research progress at home and abroad in terms of the composition, phase structure, and means of toughening high-entropy alloys.

Keywords

High Entropy Alloy, Strength, Plasticity, Toughening

Copyright © 2022 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

材料充斥着我们的日常生活，如出行乘坐的汽车、日常食品的外包装、电脑配件、手机等，它在我们的生活中起到了无可替代的作用。材料俨然成为支撑我们生活的三大支柱之一[1]。材料社会的发展贯穿人类文明的进步，从最早的石器、青铜器到如今的钢铁、合金等，材料的每一次变革都象征着时代的进步，材料社会与人类社会紧密相连。其中，金属材料作为代表在几千年中扮演着非常重要的角色，其作为应用最基础和最广泛的材料之一，在国家支柱产业和社会生产生活中发挥着极其重要的作用[2] [3] [4] [5]。从人类探索金属材料的过程来看，金属材料的发展经历了组成元素上的从相同到多样，性能上从单一到综合的过程。如今，人们已开发的合金系包括以铁为主的钢铁材料、以铝为主的铝合金和以钛为主的钛合金等合金系，对比这些合金的开发我们可以得出这些合金普遍选择一种或两种元素作为主要元素，主要添加少量其他元素对其进行合金化，然后通过对添加的微量元素进行控制变量，使合金的性能产生提升[6]。传统的冶金学认为如果我们在合金中添加的元素种类过多，很容易形成较多的脆性的金属间化合物或者其它复杂相，从而使得材料的脆性增大，大大降低材料综合力学性能，这就限制了研究者对新型合金的开发。但随着人类对大自然的不断探索，在造船业、油气的输送、南北极地开发等极端恶劣的环境下材料有着迫切的需求，而现有的合金难以满足这些近乎苛刻的要求[7] [8] [9] [10] [11]。这使得人们不得不对金属材料进行更加深入的研究。

2004年，Cantor等人[12]成功合成了CoCrFeMnNi多主元单相面心立方(FCC)结构合金，高熵合金(High-Entropy Alloys, HEAs)的出现和发展拓宽了合金材料的领域，同年Yeh等人[13]对高熵合金进行了初步定义，由定义可知HEAs有三个基本经验设计准则分别为组元数不少于5，各组元的原子百分比在5%~35%之间，合金的混合熵不低于12.64 J/(mol·K)，熵值高低材料的状态如图1所示。另外，HEAs还具有几大特点，分别为晶格畸变大、固溶强化效果显著、扩散缓慢、结构稳定性优异等。

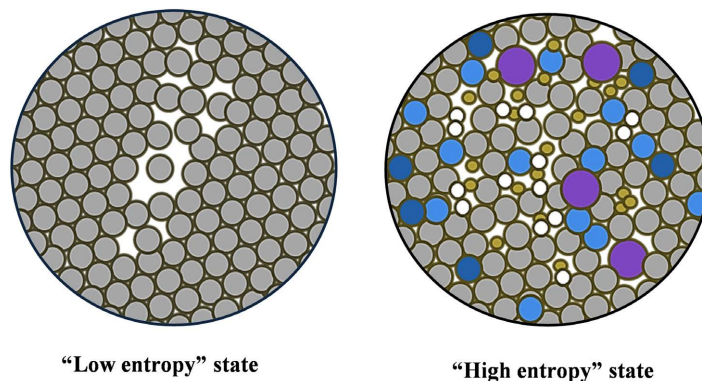


Figure 1. Comparison of entropy value
图 1. 熵值高低对比图

当前的 HEAs 在合金设计、原子排布、相图、相形成规律、强韧化、制备成本和工业应用中还面临着非常严峻的挑战。目前我们主要通过向 HEAs 加入一种或者几种微量元素或者第二相来提升其性能，另外还有研究人员通过利用表面处理来制得性能优异的 HEAs [14] [15]，这为进一步开发具有高强韧的高熵合金提供了一个宝贵的契机。近年来多组元合金设计理念吸引了很多研究者的偏爱[16] [17] [18] [19]，高熵合金强韧化成为了材料科学界中非常活跃的研究领域，过去的十年中发表了大量关于 HEAs 的论文。

2. 高熵合金发展现状

多元合金设计理念以其独特而卓越的性能，为合金设计提供了无限的组成空间，这种独特的设计理念不仅受到材料科学界的关注，部分研究人员开始了对等原子比高熵合金漫长的研究探索，例如，有报道称，等原子 CoCrFeNiMn HEA 在 77 K 时[20]具有超过 1 GPa 的抗拉强度和很高的断裂韧性，可与一些最佳的低温钢如奥氏体不锈钢和高镍钢相媲美。然而，这些单相合金的一个主要缺点是其屈服强度较低，室温下通常为 150~300 MPa，这限制了其作为结构材料的应用。Schneider 等人[21]研究了等原子 CrFeNi 中熵合金(MEA)，不同温度下的退火结果表明，CrFeNi 在~1223 K 以上形成稳定的面心立方(FCC)结构的固溶体，还在 77~873 K 范围内进行了压缩和拉伸试验，得出随着温度的降低，延性、屈服和极限抗拉强度均增加。不过等原子比大大限制了高熵合金的发展，使本来的按需设计存在一些局限。Nutor 等人[22]通过改变 $\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}$ HEA 的等摩尔限制，研制出了一种单 FCC 结构的高性价比 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{13}$ MEA。

图 2 中 ASC、CR 和 RA 分别为铸态、冷轧和退火的样品，Nutor 等人研究发现经过热机械处理后未观察到析出相，非等原子比的多组元合金依旧可以形成完全的固溶体结构。图 2(a) ASC、CR 和 RA 样品在 XRD 下仍表现为单一的 FCC 结构。RA 样品屈服强度、极限抗拉强度、伸长率分别为 205 MPa、463 MPa、42%，图 2(b)显示 RA 性能均远远大于 ASC 和 CR，且 RA 断裂后仍为单一的面心立方结构如图 2(c)所示，研究发现 RA 的抗拉性能与其他类似但更昂贵的 HEAs 合金相当，非等摩尔的设计打破了等摩尔比的限制，成为制备性能优良的新型 HEAs 的一种途径。

3. 高熵合金的主要强化手段

高熵合金的强韧化手段目前有很多，我们可以依据组织决定性能的关系改变材料的内部组织结构来实现合金的强韧化。按照传统的手段可以划分为四类：固溶强化、位错强化、细晶强化和第二相强化。另一方面，除了从内部改善高熵合金性能之外，近年来通过表面处理方式来实现高熵合金强韧化的方法也逐渐涌现，如表面喷丸处理、扭转、镀膜等处理方式。下面主要对一些强化手段进行了总结。

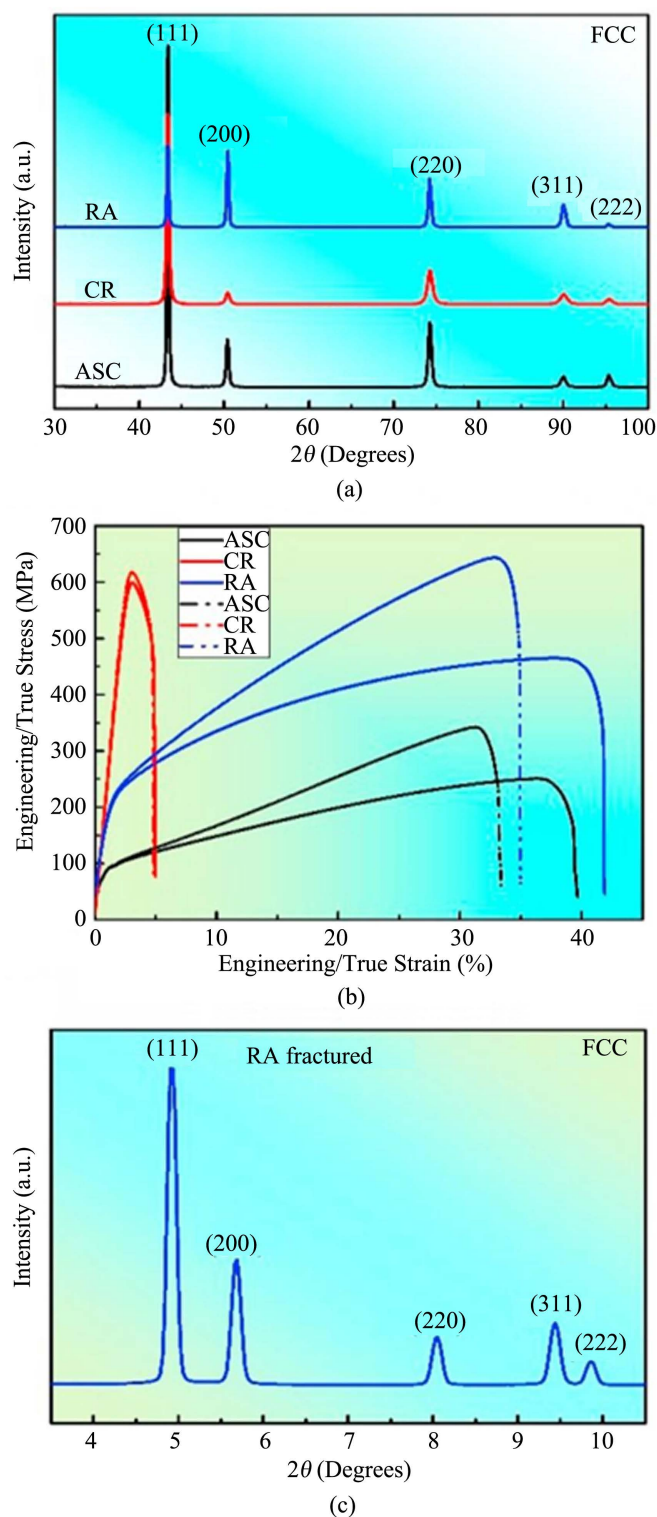


Figure 2. (a) X-ray diffraction patterns, (b) Tensile properties of ASC, CR and RA Fe₅₀Mn₂₇Ni₁₀Cr₁₃ HEAs at room temperature (dashed lines correspond to true stress-true strain curves) and (solid lines correspond to engineering stress-engineering strain curves), and (c) Synchrotron XRD pattern of fractured RA specimen [22]

图 2. (a) x 射线衍射图; (b) ASC、CR、RA Fe₅₀Mn₂₇Ni₁₀Cr₁₃ HEAs 的室温拉伸性能(虚线对应真应力-真应变曲线)和(实线对应工程应力-工程应变曲线); (c) RA 断裂试样的同步 XRD 图[22]

3.1. 固溶强化/析出强化

金属合金的固溶体强化是由溶质原子和位错之间直接或间接的相互作用引起的材料性能提高的现象, 溶质的存在导致原子间键合环境的变化[23]。固溶强化是一种有效的金属材料硬化策略, 但它往往会降低金属材料的延性。Wei 等人[24]通过在 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 中添加 1 wt% Mo 和 1 wt% C, 使 HEAs 的屈服强度由 240 MPa 提高到 560 MPa。研究发现两种元素的掺杂不仅提高了材料的强度, 而且促进了变形孪晶的形成, Mo 和 C 的加入主要的强化机制是固溶强化, 在提高了加工硬化能力的同时, 基本保持了材料的塑性, 这成为改善 FCC 结构 HEAs 力学性能的有效途径。Shang 等人[25]研究发现碳在 $(\text{NiCoCr})_{100-x}\text{C}_x$ ($x = 0, 0.10, 0.25, 0.50$ 和 0.75 at %) 中完全固溶, 没有形成任何碳化物。在 NiCoCr 合金中添加碳, 不仅很好的提高了强度, 而且很好的保留了材料的延展性。不同碳含量材料的拉伸曲线如图 3 所示, 从图中我们可以看到随着碳含量从 0 at % 增加到 0.75 at %, 屈服和断裂强度分别从 242 MPa 和 347 MPa 提高到 727 MPa 和 862 MPa, 同时伸长率保持在 75% 左右, 优异的性能超过了许多已经报道的多组元合金的平均水平。

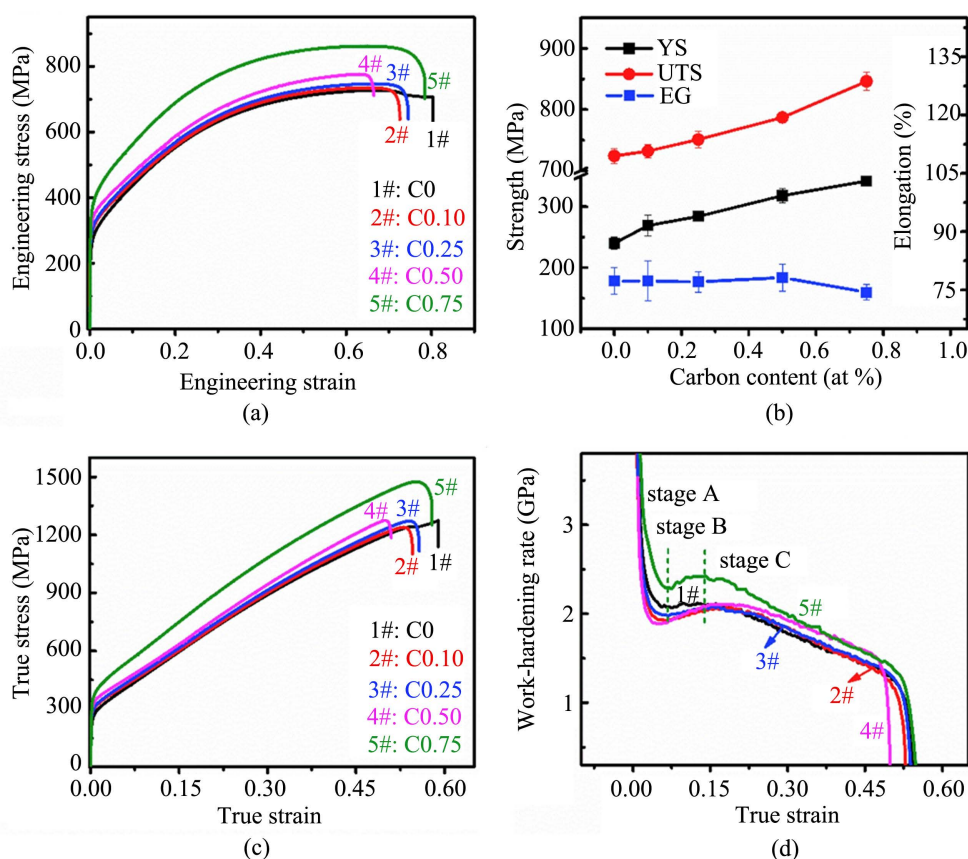


Figure 3. Engineering stress-strain diagram of NiCoCr with different carbon content [25]

图 3. 不同碳含量的 NiCoCr 工程应力-工程应变图[25]

Hu 等人[26]采用粉末冶金和原位反应技术成功制备了 FeCoCrNiMn 高熵合金, 添加单质 Ti 和 C 后, 合金的微观结构为纳米级晶粒 (~100 nm) 和超细晶粒 (~270 nm), 沿晶界分布的 TiC 纳米颗粒尺寸约为 100 nm。单质 Ti 和 C 的加入显著提高了屈服强度和硬度, 分别达到 1445 MPa 和 442 HV, 研究发现单质 Ti 和 C 对 FeCoCrNiMn HEA 有显著的强化作用, 晶界强化和析出强化成为 FeCoCrNiMn 合金的主要强化机

制。Zhuang 等人[27]研究了退火对 FeCoNiCuAl HEA 微观结构和力学性能的影响，铸态试样的相结构为简单的 FCC 和 BCC 相，分别在 873、973、1073、1173、1273 K 的温度下对铸态试样进行退火，随着退火温度升高，枝晶间区析出了富 Cu 的 FCC 相，并且退火消除了部分缺陷和内应力，使其抗压强度由 1.33 GPa 降低至 1.30 GPa，屈服强度从 1.21 GPa 降低至 0.91 GPa，塑性应变则从 8.7% 提升至 27.1%。综上固溶强化和析出强化都很好的提高了 HEAs 材料的强度和塑性，为材料性能改善提供了很好的参考。

3.2. 细晶强化

通过细化晶粒而使金属材料力学性能提高的方法。晶粒越细，晶界越多，根据霍尔-佩奇关系式，晶粒的平均值(d)越小，材料的屈服强度就越高。Sun 等人[28]采用冷轧和控制退火工艺制备了晶粒尺寸为 503~88.9 μm 的完全再结晶的 CoCrFeMnNi 高熵合金。拉伸试验在室温下进行，从图 4(a)我们可以看出所示随着晶粒的增大材料的强度在降低塑性会升高；随着晶粒细化，应变硬化能力显著提升，如图 4(b)所示，而随着晶粒尺寸的增大，材料的加工硬化能力降低且逐渐趋于平滑；另外当晶粒从 2.99 μm 减小到 1.46 μm 时，材料的强度和塑性都发生了明显地增加。研究发现当晶粒尺寸大于 2.99 μm 时，易发生形变孪晶。当晶粒尺寸接近 503 nm 时，未观察到形变孪晶，得出晶粒尺寸的变化可以控制 CoCrFeMnNi HEA 的变形行为转变。这项研究帮助研究者更加了解晶粒大小与变形孪晶之间的关系，而且清晰地反映出了晶粒大小变化与材料强度的关系。

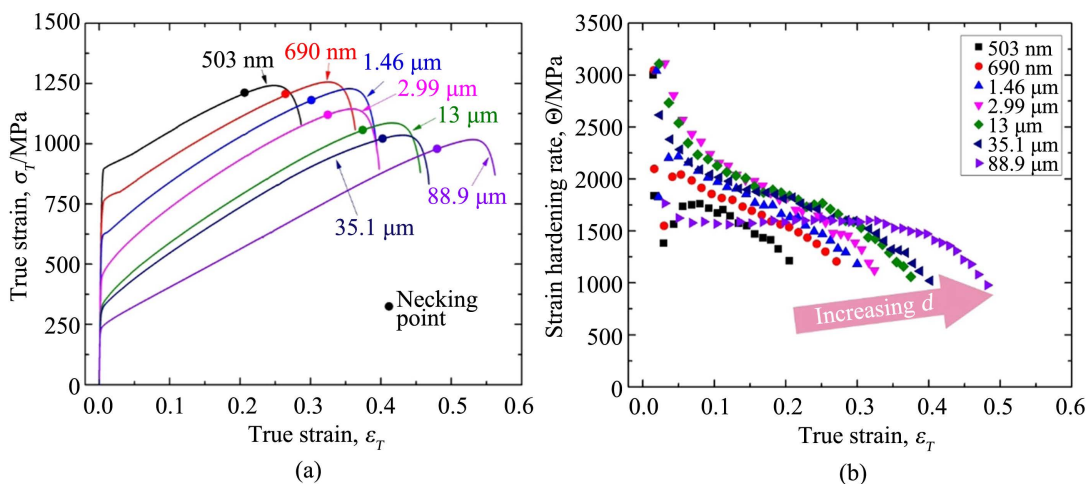


Figure 4. (a) Tensile true stress-strain curves and (b) Strain-hardening rate curves of CoCrFeMnNi HEAs with different grain sizes [28]

图 4. (a)不同晶粒尺寸 CoCrFeMnNi HEAs 的拉伸真应力-应变曲线和(b)应变-硬化速率曲线[28]

Sun 等人[29]通过冷轧和退火工艺将完全再结晶的超细晶粒(UFG)组织引入到单相 CoCrFeMnNi HEA 中，与粗晶(CG)相比，UFG HEAs 具有超高的屈服强度和极限拉伸强度，分别为 1.24 GPa 和 1.46 GPa，在 77 K 时具有优异的延展性，均匀伸长率为 41%。UFG HEAs 屈服强度和极限抗拉强度分别提升 148% 和 47%，显著提升了材料的力学性能。通过简单的冷轧和退火处理，工艺简单，易于应用于其他材料体系，在工业上具有大规模应用的潜力。这项超细晶高熵合金制备工艺方面的研究结果，不仅为我们提供了一个很好的机会来实现材料高强度与塑性的完美结合，也为制造具有优异力学性能的 UFG 合金提供了具有广泛应用价值的指导方针。

Li 等人[30]研究采用热拉伸法制备了直径为 1~3.15 mm，成分为 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 的 HEA 纤维，并对其微观结构进行了表征。利用透射电镜中的能量色散 X 射线光谱分析如图 5 所示，铸态下组织为均匀的 FCC

结构。直径为 1.00 mm 的材料在 298 K 时具有显著的拉伸强度和延展性分别为 1207 MPa 和 7.8%，在 77 K 时增加到 1600 MPa 和 17.5%。与 298 K 时的平面滑移-变形机制相比，77 K 变形后出现了变形诱导的纳米孪晶，有助于提高 77 K 时的抗拉强度和延性。如图 6 所示，与其他材料相比可以看出，该工艺制备的含铝高熵合金强韧性优异。 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 材料在低温下的良好强度和延性结合为未来高性能 HEA 工程材料的发展开辟了一条创新的道路。

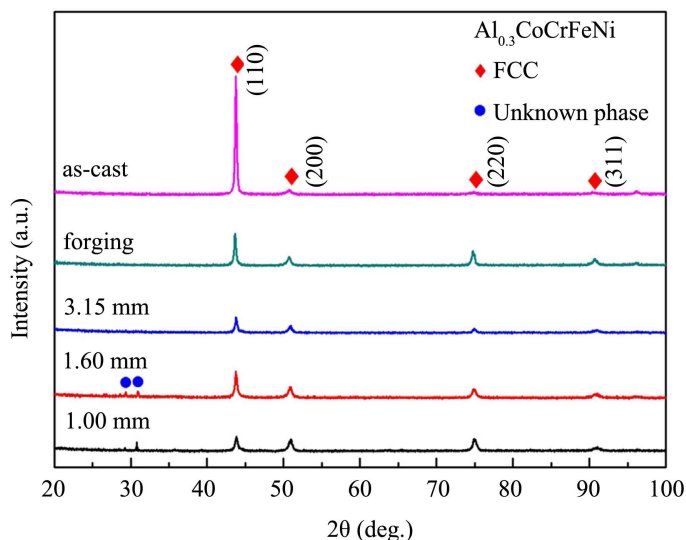


Figure 5. XRD patterns of different grain sizes [30]

图 5. 不同晶粒尺寸的 XRD 图谱[30]

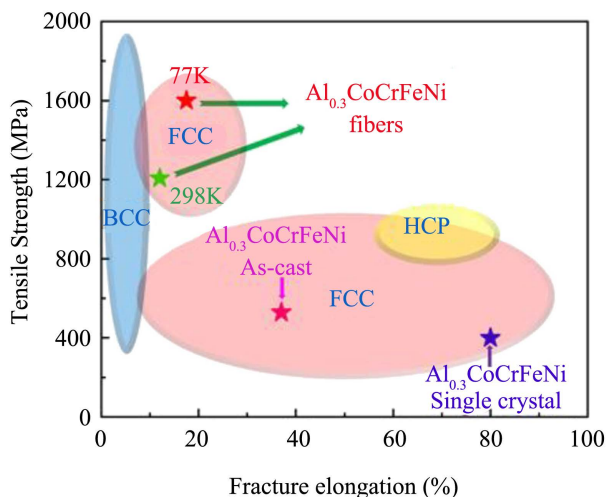


Figure 6. Comparison of properties of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ and other alloys [30]

图 6. $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 与其他合金性能对比图[30]

3.3. 第二相强化

金属材料通过基体中分布的细小弥散的第二相而产生强化的方法称为第二相强化。第二相是除基体外的所有其它相，包括碳化物、氮化物、氧化物、金属间化合物、亚稳中间相，甚至包括与基体成分一样而仅是点阵类型不同的同素异构相等。Zhang 等人[31]通过采用真空感应熔炼法制备了 3 种原位 TiC(5、

10 和 15 vol%)增强高熵合金 CoCrFeNi 基复合材料。作者主要研究了两种极端冷却条件(炉内慢冷和坩埚内快冷)对合金组织和力学性能的影响,发现在炉内缓慢冷却的情况下,含 5 vol% TiC 的样品 TiC 主要沿晶界形成。随着 TiC 增强量的增加,颗粒状 TiC 出现并扩展到基体中,从而导致硬度增加。当试样在铜坩埚中快速冷却时,沿晶界和晶内均有 TiC 颗粒形成,材料的拉伸曲线如图 7 所示。随着 TiC 体积分数的增加,复合材料的硬度和极限抗拉强度都在稳步提高,对比发现快速冷却可以大幅度提高原位 TiC 增强 CoCrFeNi 的强度。在铜坩埚中快速冷却条件下 15 vol% TiC/CoCrFeNi 复合材料,抗拉强度可达 941.7 MPa,与基体 CoCrFeNi 的 425.6 MPa 相比提高了 121.3%。

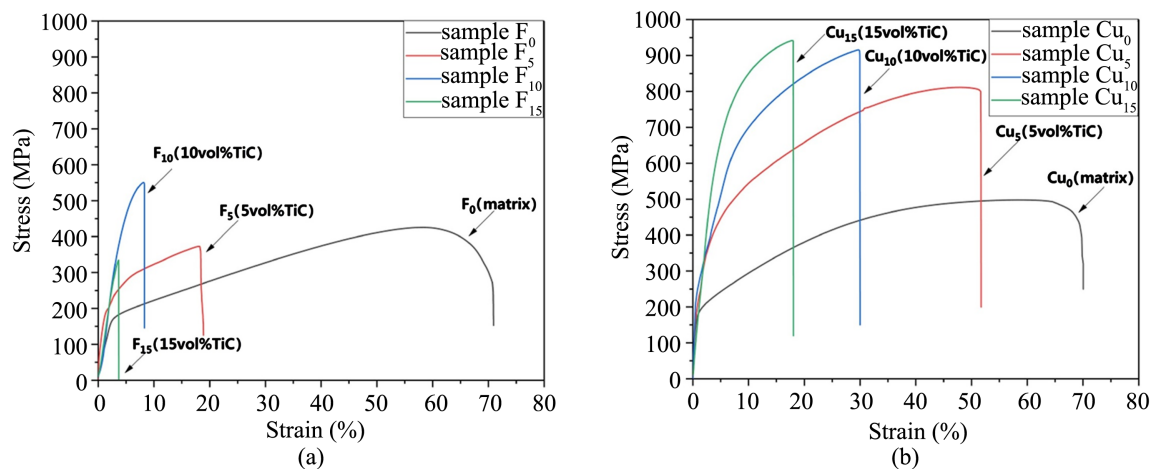


Figure 7. Typical engineering stress-strain curves of CoCrFeNi and its composites: (a) Cooling in the furnace; (b) Cooling in a copper crucible [31]

图 7. CoCrFeNi 及其复合材料典型工程应力-应变曲线: (a)炉内冷却; (b)铜坩埚内冷却[31]

Wu 等人[32]采用真空感应熔炼法制备了 TiC 颗粒增强 FeCrNiCu 高熵合金基复合材料,第二相 TiC 颗粒均匀分布在晶界使得材料的强度和硬度都得到了非常好的提升。其中 15 vol% TiC/FeCrNiCu 复合材料的室温硬度、抗拉屈服强度和极限抗拉强度分别为 797.3 HV、605.1 MPa 和 769.2 MPa,比 FeCrNiCu 高熵合金分别提高了 126.9%、65.9%和 36.0%,强度的提升大大拓宽了材料的应用范围。适量第二相的加入可以非常有效地改善材料的性能,而且这种方式极大地节约了成本,是材料强化过程中非常值得应用的强化手段。

3.4. 位错强化

喷丸表面处理技术可以使金属表面物理性能得到提高。从力学性质来看,金属得到强化的原因是金属产生了残余应力[33] [34] [35]。从微观角度来看,主要是晶粒尺寸、位错、相变和晶胞等变化使得金属强化[36] [37]。Guo 等人[38]采用喷丸处理工艺制备了梯度结构 FeCoCrNiMo_{0.15}高熵合金(HEA),同时利用电子背散射衍射(EBSD)、电子通道对比成像(ECCI)和透射电镜(TEM)对梯度结构 HEA 的微观结构进行了表征。结果显示,喷丸处理后表面形成了由纳米晶粒、纳米孪晶和高密度位错组成的复杂微观结构。此外,Guo 等人[38]发现表面到中心随着深度从增加,依次出现了形变孪晶和大量的位错,而在距表面约 100 μm~150 μm 区域没有观察到形变孪晶。梯度结构与均匀结构的 HEA 相比,其屈服强度从 418 MPa 提高到 486 MPa,拉伸伸长率从 50.9%略微降低到 46.8%。梯度结构使 HEA 在拉伸变形过程中产生了强烈的变形孪晶,形成了多层纳米孪晶。大量的位错和形变孪晶使材料的强度和伸长率达到了良好的协同效果。

激光冲击强化(LSP)技术具有制品形状无损的特点, Fu 等人[39]通过利用该技术对 $\text{CrFeCoNiMn}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}$ 进行了激光冲击强化, 拉伸曲线如图 8 所示。研究发现, 由于在处理表面附近引入了由亚晶粒、位错和纳米孪晶组成的梯度组织。位错硬化和机械孪晶的结合提高了经激光冲击处理的高熵合金的应变硬化能力, 使其在拉伸加载的过程中具有良好的塑性。其中经过 4 次激光冲击处理的高熵合金样品的屈服强度是铸态合金的 2 倍以上, 拉伸曲线如图 8 所示。证明利用激光冲击强化技术得到的梯度结构强化高熵合金是一种非常有效的手段。

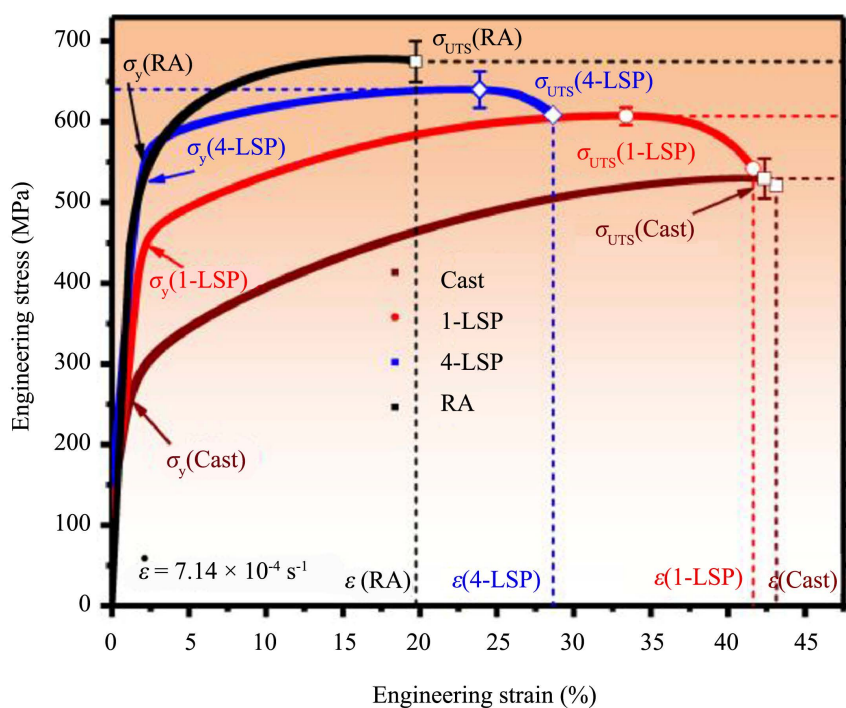


Figure 8. Engineering stress-strain curves [39]

图 8. 工程应力应变曲线[39]

Han 等人[14]对 CoCrFeMnNi 高熵合金材料进行了对称轧制(SR)和不对称轧制(ASR), EBSD 分析(如图 9 所示)发现, 对称轧制加退火后材料晶粒分布较为均匀未出现明显的梯度结构, 而不对称轧制和退火处理后表面获得了平均晶粒尺寸较小, 且呈现出梯度结构组织。这种梯度结构组织使材料获得了较好的强度-塑性协同效果, 拉伸曲线如图 10 所示。在低温条件下, ASR 仍具有良好的强度和延性平衡, 不对称轧制 + 退火成为设计高性能高熵合金的一种新策略。

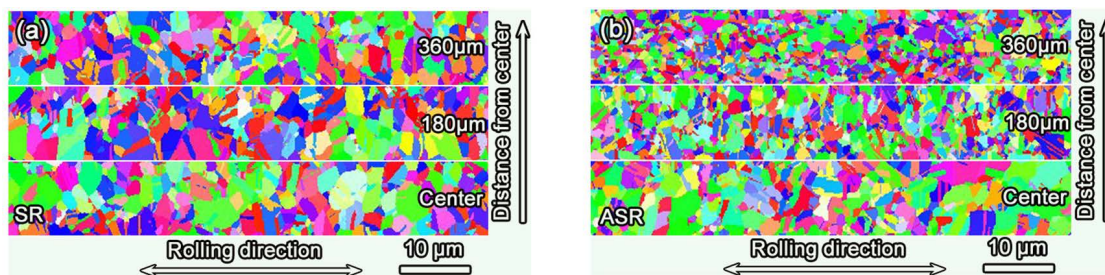


Figure 9. EBSD plots of different depths of symmetric rolling + annealing and asymmetric rolling + annealing [14]

图 9. 对称轧制 + 退火和不对称轧制 + 退火不同深度的 EBSD 图[14]

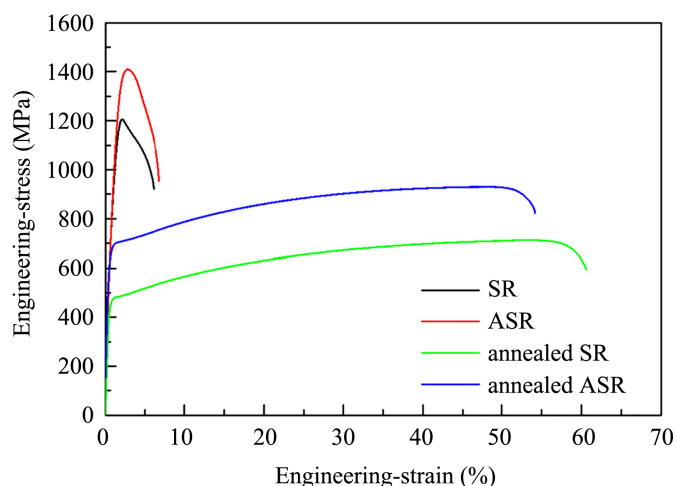


Figure 10. Engineering stress-strain image [14]

图 10. 工程应力应变图像[14]

An 等人[40]通过对非等原子 CoCrFeMnNi 高熵合金进行旋转加速喷丸处理, 构建合金的梯度结构, 使其屈服强度达到 750 MPa, 抗拉强度达到 1050 MPa, 拉伸均匀伸长率达到 27.5%。与未进行旋转加速喷丸处理的合金相比, 强度提升了 2 倍, 而断后伸长率则仅下降了~5%, 表现出了优异的强韧性配合。强度的提高是由于合金组织中非均匀性导致的晶界强化、位错强化、孪晶强化和异质变形强化协同作用的结果。通过位错变形、孪生变形和微带变形等多种变形机制的同时发生, 使合金获得适当的应变硬化, 有助于防止早期缩颈, 保证稳定的塑性变形, 从而获得高韧性[20] [41] [42]。

4. 结语

当下研究的高熵合金体系大都含有贵金属, 价格较为昂贵, 因此, 亟需开发适用于产业化的新型的低成本、高性能的合金体系。但若一味追求价格, 则有可能会难以获得具有优异强韧性的高熵合金, 这一矛盾点考验研究者如何降低其价格的同时保证材料的综合性能。另一方面, 由于高熵合金设计的多样性, 不同材料的强韧化又存在较大的差异性, 所以如何根据不同的高熵合金体系来开发特定的强韧化策略, 以提升材料的性能使其达到应用的各项要求, 这也具有一定的挑战性。最后, 高熵合金在低温和超低温等一些极端环境下的优异表现促使我们不能停下探索的脚步, 相信在不断的探索中, 高熵合金体系将逐渐扩大, 在我们的工业和生活中将会发挥重要的作用。

基金项目

河北省高等学校科学技术研究项目青年拔尖人才项目(No. BJ2021015)。

参考文献

- [1] George, E.P., Raabe, D. and Ritchie, R.O. (2019) High-Entropy Alloys. *Nature Reviews Materials*, **4**, 515-534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
- [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] 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.
- [4] Pigott, V.C. (1999) The Development of Metal Production on the Iranian Plateau: An Archaeometallurgical Perspective. In: Pigott, V.C., Ed., *The Archaeometallurgy of the Asian Old World*, MASCA Research Papers in Science and Archaeology 16, Philadelphia, 73-106.

- [5] Yang, T., Zhao, Y.L., Tong, Y., *et al.* (2018) Multicomponent Intermetallic Nanoparticles and Superb Mechanical Behaviors of Complex Alloys. *Science*, **362**, 933-937. <https://doi.org/10.1126/science.aas8815>
- [6] Tang, K., Wu, Y.K., *et al.* (2021) Achieving Superior Cryogenic Tensile Properties in a Ti-Doped (Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀)_{96.7}C_{3.3} High-Entropy Alloy by Recovering Deformation Twinning. *Materials Science and Engineering: A*, **808**, Article ID: 140927. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140927>
- [7] Han, Z., Ren, W., Yang, J., *et al.* (2019) The Deformation Behavior and Strain Rate Sensitivity of Ultra-Fine Grained CoNiFeCrMn High-Entropy Alloys at Temperatures Ranging from 77 K to 573 K. *Journal of Alloys and Compounds*, **791**, 962-970. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.373>
- [8] Tsuji, N., Ogata, S., Inui, H., *et al.* (2020) Strategy for Managing both High Strength and Large Ductility in Structural Materials-Sequential Nucleation of Different Deformation Modes Based on a Concept of Plaston. *Scripta Materialia*, **181**, 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.001>
- [9] Wang, Z., Lu, W., Raabe, D., *et al.* (2019) On the Mechanism of Extraordinary Strain Hardening in an Interstitial High-Entropy Alloy under Cryogenic Conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, **781**, 734-743. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.061>
- [10] Naeem, M., He, H., Harjo, S., *et al.* (2020) Extremely High Dislocation Density and Deformation Pathway of CrMnFeCoNi High Entropy Alloy at Ultralow Temperature. *Scripta Materialia*, **188**, 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.004>
- [11] Tong, Y., Chen, D., Han, B., *et al.* (2019) Outstanding Tensile Properties of a Precipitation-Strengthened FeCoNiCr-Ti_{0.2} High-Entropy Alloy at Room and Cryogenic Temperatures. *Acta Materialia*, **165**, 228-240. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.049>
- [12] Cantor, B., Chang, I., Knight, P., *et al.* (2004) Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **375-377**, 213-218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- [13] Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, 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>
- [14] Han, Z.H., Liang, S., Yang, J., *et al.* (2018) A Superior Combination of Strength-Ductility in CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy Induced by Asymmetric Rolling and Subsequent Annealing Treatment. *Materials Characterization*, **145**, 619-626. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.09.029>
- [15] Chen, Y., Chen, D., An, X., *et al.* (2021) Unraveling Dual Phase Transformations in a CrCoNi Medium-Entropy Alloy. *Acta Materialia*, **215**, Article ID: 117112. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117112>
- [16] 李甲, 冯慧, 陈阳, 等. 高熵合金强韧化理论建模与模拟研究进展[J]. 固体力学学报, 2020, 41(2): 93-108.
- [17] Sun, S.J., Tian, Y.Z., Lin, H.R., *et al.* (2019) Achieving High Ductility in the 1.7 GPa Grade CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy at 77 K. *Materials Science and Engineering: A*, **740-741**, 336-341. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.094>
- [18] 焦东, 袁子洲, 张香云. 面心立方结构高熵合金研究进展[J]. 铸造技术, 2019, 40(9): 1008-1011.
- [19] Lu, K. (2014) Making Strong Nanomaterials Ductile with Gradients. *Science*, **345**, 1455-1456. <https://doi.org/10.1126/science.1255940>
- [20] Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Catoor, D., *et al.* (2014) A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications. *Science*, **345**, 1153-1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
- [21] Huang, S. (2019) The Chemical Ordering and Elasticity in FeCoNiAl_{1-x}-Ti_x High-Entropy Alloys. *Scripta Materialia*, **168**, 5-9. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.04.008>
- [22] Nutor, R.K., Azeemullah, M., Cao, Q.P., *et al.* (2021) Microstructure and Properties of a Co-Free Fe₅₀Mn₂₇Ni₁₀Cr₁₃ High Entropy Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **851**, Article ID: 156842. <https://doi.org/10.2139/ssrn.3542973>
- [23] Toda-Caraballo, I. and Rivera-Díaz-Del-Castillo, P. (2015) Modelling Solid Solution Hardening in High Entropy Alloys. *Acta Materialia*, **85**, 14-23. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.014>
- [24] Wei, R., Sun, H., Han, Z.H., *et al.* (2018) Strengthening of Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ High Entropy Alloy via Mo/C Alloying. *Materials Letters*, **219**, 85-88. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.065>
- [25] Shang, Y.Y., Wu, Y., He, J.Y., *et al.* (2019) Solving the Strength-Ductility Tradeoff in the Medium-Entropy NiCoCr Alloy via Interstitial Strengthening of Carbon. *Intermetallics*, **106**, 77-87. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.12.009>
- [26] Cheng, H., Chen, W., Liu, X., *et al.* (2018) Effect of Ti and C Additions on the Microstructure and Mechanical Properties of the FeCoCrNiMn High-Entropy Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **719**, 192-198. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.040>

- [27] Zhuang, Y., Xue, H., Chen, Z., *et al.* (2013) Effect of Annealing Treatment on Microstructures and Mechanical Properties of FeCoNiCuAl High Entropy Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, **572**, 30-35. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.01.081>
- [28] Sun, S.J., Tian, Y.Z., Lin, H.R., *et al.* (2018) Transition of Twinning Behavior in CoCrFeMnNi High Entropy Alloy with Grain Refinement. *Materials Science and Engineering: A*, **712**, 603-607. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.022>
- [29] Sun, S.J., Tian, Y.Z., An, X.H., *et al.* (2018) Ultrahigh Cryogenic Strength and Exceptional Ductility in Ultrafine-Grained CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy with Fully Recrystallized Structure. *Materials Today Nano*, **4**, 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2018.12.002>
- [30] Li, D., Li, C., Feng, T., *et al.* (2017) High-Entropy Al_{0.3}CoCrFeNi Alloy Fibers with High Tensile Strength and Ductility at Ambient and Cryogenic Temperatures. *Acta Materialia*, **123**, 285-294. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.10.038>
- [31] Zhang, J., Jia, T., Qiu, H., *et al.* (2020) Effect of Cooling Rate upon the Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ TiC Reinforced High Entropy Alloy CoCrFeNi. *Journal of Materials Science & Technology*, **42**, 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.12.002>
- [32] Wu, H., Huang, S.-R., Zhu, C.-Y., *et al.* (2020) In Situ TiC/FeCrNiCu High-Entropy Alloy Matrix Composites: Reaction Mechanism, Microstructure and Mechanical Properties. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, **33**, 1091-1102. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01084-2>
- [33] Pan, Q., Zhou, H., Lu, Q., *et al.* (2017) History-Independent Cyclic Response of Nanotwinned Metals. *Nature*, **551**, 214-217. <https://doi.org/10.1038/nature24266>
- [34] 王仁智. 金属材料的喷丸强化原理及其强化机理综述[J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 1-9.
- [35] 杨晓松, 孙田浩, 邓想涛, 等. 梯度结构钢铁材料的研究进展[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(1): 1-9.
- [36] Deng, Y., Tasan, C.C., Pradeep, K.G., *et al.* (2015) Design of a Twinning-Induced Plasticity High Entropy Alloy. *Acta Materialia*, **94**, 124-133. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.014>
- [37] Ma, E. (2020) Unusual Dislocation Behavior in High-Entropy Alloys. *Scripta Materialia*, **181**, 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.021>
- [38] Guo, L., Wu, W., Ni, S., *et al.* (2020) Strengthening the FeCoCrNiMo_{0.15} High Entropy Alloy by a Gradient Structure. *Journal of Alloys and Compounds*, **841**, Article ID: 155688. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155688>
- [39] Fu, W., Huang, Y., Sun, J., *et al.* (2022) Strengthening CrFeCoNiMn_{0.75}Cu_{0.25} High Entropy Alloy via Laser Shock Peening. *International Journal of Plasticity*, **154**, Article ID: 103296. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2022.103296>
- [40] He, Z.F., Jia, N., Ma, D., *et al.* (2019) Joint Contribution of Transformation and Twinning to the High Strength-Ductility Combination of a FeMnCoCr High Entropy Alloy at Cryogenic Temperatures. *Materials Science and Engineering: A*, **759**, 437-447. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.057>
- [41] Gwalani, B., Dasari, S., Sharma, A., *et al.* (2021) High Density of Strong Yet Deformable Intermetallic Nanorods Leads to an Excellent Room Temperature Strength-Ductility Combination in a High Entropy Alloy. *Acta Materialia*, **219**, Article ID: 117234. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117234>
- [42] Gigax, J.G., El-Atwani, O., McCulloch, Q., *et al.* (2020) Micro- and Mesoscale Mechanical Properties of an Ultra-Fine Grained CrFeMnNi High Entropy Alloy Produced by Large Strain Machining. *Scripta Materialia*, **178**, 508-512. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.11.042>