

# 高熵合金增材制造研究进展

Research progress in high entropy alloys  
by additive manufacturing

魏水淼<sup>1</sup>, 马 盼<sup>1</sup>, 季鹏程<sup>1</sup>, 马永超<sup>2</sup>, 王 灿<sup>1</sup>, 赵 健<sup>1</sup>, 于治水<sup>1</sup>

(1 上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620;

2 山推工程机械股份有限公司, 山东 济宁 272073)

WEI Shui-miao<sup>1</sup>, MA Pan<sup>1</sup>, JI Peng-cheng<sup>1</sup>, MA Yong-chao<sup>2</sup>,

WANG Can<sup>1</sup>, ZHAO Jian<sup>1</sup>, YU Zhi-shui<sup>1</sup>

(1 School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering

Science, Shanghai 201620, China; 2 Shantui Construction Machinery

Co., Ltd., Jining 272073, Shandong, China)

**摘要:** 基于不同的高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 体系, 综述了增材制造高熵合金的最新研究进展, 阐述了不同成分高熵合金增材制造的快速凝固微观组织、偏析和析出行为, 着重分析了增材制造高熵合金的力学性能、变形及强化机理。指出不同的高熵合金体系应选择适合的增材制造工艺, 并且成型质量的影响因素还有待进一步研究, 最后提出利用增材制造技术可以研发和制备出具有优异强度-塑性组合的高熵合金。

**关键词:** 高熵合金; 增材制造; 微观组织; 强化机理

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000820

**中图分类号:** TG135 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)10-0001-17

**Abstract:** Based on different high-entropy alloys (HEAs) systems, the latest research progress in additive manufactured high-entropy alloys was reviewed. The rapid solidification microstructure, segregation and precipitation behaviors of high-entropy alloys fabricated by additive manufacturing with different compositions were described. Especially, the analysis was focused on the mechanical properties, deformation and strengthening mechanisms. It was pointed out that the appropriate additive manufacturing process should be selected for different high-entropy alloy systems, and the influencing factors of forming quality need to be further studied. Finally, it was proposed that high-entropy alloys with both excellent strength and high plasticity can be developed and prepared by additive manufacturing technology.

**Key words:** high-entropy alloys (HEAs); additive manufacturing; microstructure; strengthening mechanism

高熵合金是含有 5 种或 5 种以上的主要元素, 且每种元素的原子分数在 5%~35% 之间的一种新型合金, 其概念最早由叶均蔚团队<sup>[1]</sup> 在 2004 年提出。同年, Cantor 等<sup>[2]</sup> 也将其命名为等原子比多组元合金。随着研究的深入, 也有研究人员发现了三元、四元等原子比的典型高熵合金<sup>[3-4]</sup>。高熵合金的设计理念打破了传统单一金属作为主元的设计框架, 其特性由各主元集体主导。高熵合金凝固后形成具有 BCC, FCC 或 FCC+BCC 等简单晶体结构的固溶体相, 无法区分溶质和溶剂组元。同时高熵合金独特的高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应使其具有传统

合金无法比拟的优异性能<sup>[5]</sup>, 如高强度、高硬度、高耐磨性及耐腐蚀性、高热阻、高电阻率、抗高温氧化、抗高温软化等。

目前, 高熵合金的制备方法大多数是熔铸法 (如真空电弧熔炼法) 或粉末冶金法<sup>[6]</sup>, 并通过后续的轧制、锻造和退火处理等方法来改善合金性能。由于高熵合金具有高强度、高硬度, 很难通过机械加工获得复杂的几何形状。而且常规铸态结构中存在疏松、气孔、偏析等典型冶金缺陷也会影响材料的最终性能, 这限制了高熵合金的应用潜力。

增材制造技术不同于传统的减材加工, 而是将计

计算机辅助设计(CAD)软件设计的实体三维数据模型用自下而上逐层累加的方式直接制造实体零件。这种工艺缩短了生产周期,并为制造复杂形状的零件提供了一种快捷有效的方法<sup>[7]</sup>。金属增材制造过程具有大温度梯度、高冷却速率(约  $10^6$  K/s)等特点,可以获得简单的固溶体相和超细均质组织,并抑制脆性金属间化合物的形成。目前,金属增材制造的方法主要有两种,一种是粉末床熔融技术(powder bed fusion, PBF),如激光选区熔化(selective laser melting, SLM)、电子束选区熔化(electron beam melting, EBM)等;另一种是基于送粉和送丝工艺的直接能量沉积技术(direct energy deposition, DED),如激光近净成形技术(laser engineering net shape, LENS)、电子束熔丝沉积技术(electron beam freeform fabrication, EBF3)、电弧增材制造技术(wire arc additive manufacturing, WAAM)等。由于不同研究人员对送粉工艺(使用激光作为热源,通过喷嘴把粉末送进熔池的工艺)命名不同,下文中将激光熔融沉积(laser melting deposition, LMD)<sup>[8]</sup>, LENS, 激光辅助增材制造(laser aided additive manufacturing, LAAM)<sup>[9]</sup>, 激光 3D 打印(laser 3D printing)<sup>[10]</sup>, 激光增材制造(laser additive manufacturing, LAM)<sup>[11]</sup>等技术统称为 LMD。在高熵合金增材制造的研究中使用的技术主要有激光选区熔化(SLM)、电子束选区熔化(EBM)和激光熔融沉积(LMD),少数研究人员探索了喷墨挤压(ink-extrusion)和黏结剂喷射(binder jetting)等方式。

本文基于不同高熵合金体系梳理了国内外高熵合金增材制造的研究现状,阐述了不同成分高熵合金增材制造快速凝固微观组织、偏析和析出及热处理之后的组织演变,重点分析了增材制造高熵合金的力学性能、变形及强化机理。同时提出了目前增材制造高熵合金过程中存在的问题,为综合优异性能(高强度-高塑性)高熵合金的研发以及采用增材制造技术大规模制备该类合金提供一定的参考。

## 1 高熵合金增材制造技术

### 1.1 激光选区熔化

激光选区熔化也称激光粉末床熔融(laser powder bed fusion, L-PBF)是基于 PBF 技术的一种增材制造工艺,通过刮刀或铺粉辊将粉末平铺到基板上,高能激光束在每层切片的选定区域进行扫描,将当前零件切片轮廓内的金属粉末完全熔化。加工完一层后,成型平台下降一层高度,该高度即三维模型每层切片的厚度,然后继续下一层铺粉、激光扫描,最终直接成

型零件,如图 1 所示<sup>[12]</sup>。成型过程多在惰性气体的保护气氛下进行,防止金属与空气中的氧、氮、水蒸气等发生化学反应。SLM 是目前成型精度最高的金属增材制造工艺,对形状复杂零件,可直接由三维模型直接形成最终的零件,无需模具且基本不需要后续机械加工。

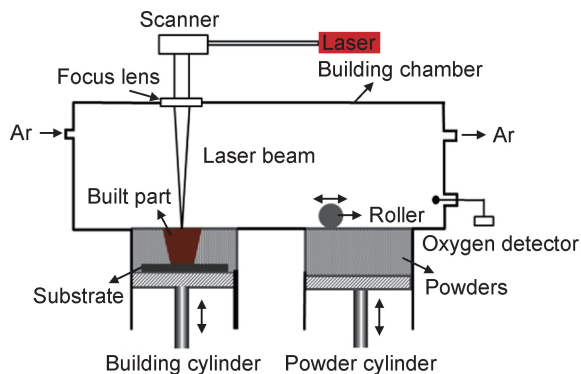


图 1 SLM 过程示意图<sup>[12]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of SLM process<sup>[12]</sup>

高熵合金增材制造所使用的粉末材料主要是通过雾化技术制备的预合金粉末和通过机械合金化方式将各元素单质粉末混合而成的预混元素粉末。对于添加其他元素或增强相的高熵合金增材制造,多是将预合金粉末与其他粉末通过机械合金化方式进行球磨混合。目前的研究中,SLM 技术使用的高熵合金粉末多数为雾化法制备的预合金粉末,最近 Chen 等在 SLM 制备 CoCrFeMnNi 高熵合金时使用了预合金 CoCrFeNi 粉末与 Mn 粉搅拌的预混合粉末,并将这种方式称为 SLM 原位合金化<sup>[13]</sup>。

### 1.2 激光熔融沉积

激光熔融沉积(LMD)通过喷嘴喷射粉末,在成型平台上形成粉末聚集的焦点,同时激光束照射在该焦点处使粉末熔化形成熔池并沉积下来,粉末与激光按照切片层零件信息同步移动,形成熔池轨迹不断熔合,在每一层重复这一过程最终形成层层沉积的零件,如图 2 所示<sup>[9]</sup>。LMD 技术通过惰性气体吹粉,一般不需要密闭的加工环境,理论上对成型零件的尺寸没有限制,并且具有较高的成型效率,但成型精度和表面粗糙度较 SLM 工艺低,成型件还需要进行少量后续机械加工才能应用。

利用 LMD 工艺制备高熵合金时,除了使用预合金粉末,还可以使用多喷嘴设备对各种元素粉末进行单独送粉。增材制造  $Al_xCoCrFeNi$  系高熵合金时,为了控制 Al 的含量,可以采用双喷嘴 LMD 设备分别送进 CoCrFeNi 混合粉末和低密度铝粉<sup>[14]</sup>或使用多喷嘴的 LMD 设备实现 5 种元素粉末单独同时送粉<sup>[15]</sup>,这

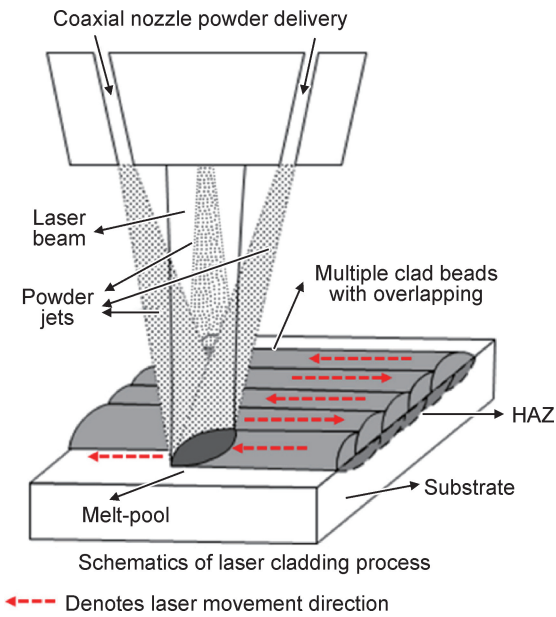


图 2 LMD 过程示意图<sup>[9]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of LMD process<sup>[9]</sup>

种制备合金的方式称为原位合金化。另外,在加工过程中通过控制送粉率还可以实现合金成分的梯度变化,从而快速制备梯度材料,这种基于 LMD 制备梯度高熵合金的方式称为高通量(high throughput)筛选技术。

1.3 电子束选区熔化

电子束选区熔化(EBM)在成型原理上与 SLM 工艺基本相似,差别主要是热源不同。电子束在电磁偏转线圈的作用下对粉末层中特定区域进行扫描熔化,一层加工完成后,成型平台下降一层高度,进行下一层铺粉与电子束扫描熔化,经过层层堆积直至加工完成,如图 3 所示<sup>[16]</sup>。与 SLM 工艺相比,EBM 工艺整个成

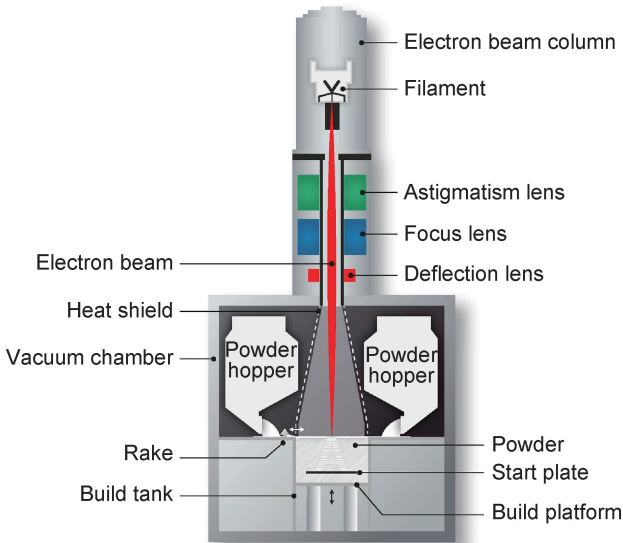


图 3 EBM 过程示意图<sup>[16]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of EBM process<sup>[16]</sup>

型过程在真空环境中进行,并且具有能量利用率高、无反射、功率密度高等优点。EBM 设备中对粉床的预热使 EBM 过程具有比 SLM 过程较低的冷却速率和较小的温度梯度,有利于降低残余应力、变形和开裂倾向,尤其适用于成型难熔高熵合金和脆性材料。目前利用 EBM 工艺制备高熵合金的研究较少,使用的粉末均为预合金粉末。

2 高熵合金增材制造研究现状

2.1 CoCrFeNi 系高熵合金

在众多的 高熵合金体系中,增材制造 CoCrFeNi 系高熵合金的研究最早且最为广泛,通过添加 Mn, Al, Ti, Mo, Zr 等元素以及 C, N, Si 等非金属元素,可以改变其晶体结构从而改善其各项性能,衍生出其他高熵合金体系。表 1 汇总了部分增材制造 CoCrFeNi 系高熵合金研究进展<sup>[17-28]</sup>。

增材制造的 CoCrFeNi 系高熵合金为单相 FCC 固溶体结构,化学成分均匀,没有明显的偏析。Brif 等<sup>[17]</sup>首次使用 SLM 制备的等摩尔 FeCoCrNi 高熵合金与铸态试样相比力学性能明显提高,证实了增材制造高熵合金的可行性。CoCrFeNi 高熵合金在 SLM 制备时条状扫描路径比棋盘状扫描的性能更好<sup>[18]</sup>。Lin 等<sup>[19]</sup>发现随着退火温度的升高,试样结构从柱状晶粒再结晶为包含大量退火孪晶的等轴晶粒,并且残余应力几乎被完全消除。Kenel 等<sup>[20]</sup>使用含有混合氧化物纳米粉末( $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ )的油墨进行 3D 喷墨挤压打印,经过共还原、互扩散和烧结形成接近全密度的 CoCrFeNi 高熵合金并保持稳定的 FCC 相,在常温和低温下具有优异的力学性能,为使用非束流进行高熵合金增材制造提供了新思路。

目前研究较多的是以 CoCrFeNi 高熵合金为基础添加其他元素的 CoCrFeNi 系高熵合金。Zhou 等<sup>[21]</sup>通过 SLM 工艺制备了含碳的 FeCoCrNi 高熵合金( $\text{FeCoCrNiC}_{0.05}$ )。合金组织是没有碳化物相的单一 FCC 结构,在较优参数下制备的试样中碳分布均匀,基体中没有偏析。退火后合金中析出纳米级的  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  型碳化物,析出物主要分布在晶界或胞状结构上<sup>[23]</sup>。Song 等<sup>[24]</sup>利用 SLM 工艺在氩气和氮气气氛中制备了仍保持单相 FCC 结构的含氮 FeCoNiCr 高熵合金, N 元素均匀溶解在 FCC 基质中。这产生了包括双峰晶粒结构、低角度边界和位错网络的异质分层结构,并且实现了强度和延展性的同时提高。Lin 等<sup>[25]</sup>采用由球形 Fe, Co, Ni 和 50CrNi 粉末组成的预混合粉末,通过 SLM 制备了含 1.5% (原子分数) Si 的 FeCoCrNi 高

表 1 增材制造 CoCrFeNi 系高熵合金

Table 1 CoCrFeNi system high-entropy alloys by additive manufacturing

Method	Composition	$\sigma_y$ /MPa	$\sigma_{uts}$ /MPa	$\epsilon_f$ /%	Segregation	Remark	Reference
SLM	FeCoCrNi	600	745	32	No		[17]
SLM	CoCrFeNi	572±7.5	691.0±15.9	17.9±0.9	No		[18]
SLM	FeCoCrNi	581.9	707.9	≈20			[19]
Ink-extrusion	CoCrFeNi	250±5	598±8	33.8±1.3		Sintering	[20]
SLM	FeCoCrNiC <sub>0.05</sub>	638	797	13.5	No		[21]
SLM	FeCoCrNiC <sub>0.05</sub>	638	795	13.5	Cr along dislocation networks	Annealed at 400 °C for 3 h followed by water quenching	[22]
SLM	FeCoCrNiC <sub>0.05</sub>	787	950	10.3	C and Cr on grain boundaries	Nano-scale Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> type carbides can precipitate under annealing at 1073 K for 0.5 h	[23]
SLM	1.8% (atom fraction) N-doped FeCoNiCr	650	853	34			[24]
SLM	FeCoCrNiSi <sub>0.05</sub>	701±14	907±25	30.8±2	No	By remelting each layer after its initial laser scanning	[25]
LMD	CoCrFeNiNb <sub>x</sub>	≈410(Nb <sub>0.1</sub> )	≈690(Nb <sub>0.1</sub> )	55(Nb <sub>0.1</sub> )	Laves phase was enriched in Nb	As the Nb concentration increased, both yield and fracture strengths increased but tensile ductility decreased	[26]
LMD	CoCrFeNiMo <sub>0.2</sub>	500(77 K)	928(77 K)	60(77 K)			[27]
LMD	Ni <sub>2.1</sub> CoCrFeNb <sub>0.2</sub>	896	1127	17	Nb	At 1250 °C for 1 h followed by water quenching, then at 650 °C aged for 96 h	[28]

熵合金,是目前少见的将预混合粉末用于 SLM 工艺的研究。试样由柱状晶粒组成,每个柱状晶粒中含有大量单相 FCC 固溶体的亚晶粒,没有析出或元素偏析现象,在保持较好塑性的同时具有较高的强度。

Zhou 等<sup>[26]</sup>通过 LMD 制备了 CoCrFeNiNb<sub>x</sub> 高熵合金,随着 Nb 元素的加入,其组织从柱状组织向等轴状组织转变,并倾向于在枝晶间和晶界形成 HCP 结构的 Laves 相,最终为 FCC-Laves 双相结构。CoCrFeNiMo<sub>0.2</sub> 高熵合金呈现单相 FCC 结构,由柱状晶粒组成。该合金表现出优异的低温力学性能,并且耐腐蚀性高于 304 不锈钢基材,其腐蚀电流密度甚至低于 316L 不锈钢<sup>[27]</sup>。

CoCrFeNi 高熵合金增材制造成型质量较好,试样致密度均在 99% 以上,但晶粒结构多为柱状晶,这与 CoCrFeNi 高熵合金的 FCC 基体结构有关,在相似的激光加工条件下,单相 FCC 结构的高熵合金更容易

形成柱状晶<sup>[29]</sup>。C 和 Nb 的添加可促进等轴晶的形核,而 N 和 Si 的添加可以实现强度和塑性的同时提高。

### 2.2 CoCrFeNiMn 高熵合金

CoCrFeNiMn 高熵合金是目前研究最为广泛的一种高熵合金,而增材制造 CoCrFeNiMn 合金具有与原始粉末相同的单一 FCC 相。XRD 检测到的(111)峰向更高的 2θ 角移动并宽化,表明(111)晶面间距减小,原因是在 SLM 过程中 Mn 元素的烧损,所以 SLM 制备的该合金比粉末的晶格常数小<sup>[7]</sup>。多数情况下,微观组织由外延生长的柱状枝晶和等轴晶组成,制造过程中的快速定向凝固使枝晶的生长方向与激光扫描方向垂直<sup>[11]</sup>。多数 LMD 制备的高熵合金具有典型的枝晶结构,原因是 LMD 的扫描速率明显低于 SLM 的扫描速率,导致冷却速率低,从而不能实现等轴晶。



增材制造过程中的快速凝固可以抑制元素偏析。在 SLM 制备的 CoCrFeNiMn 高熵合金中,Mn 在熔池边界处存在轻微偏析,其他元素分布均匀<sup>[7,30]</sup>。由于在 LMD 中倾向于生成柱状晶,Mn 和 Ni 易在晶界偏析<sup>[9,31-32]</sup>,同样,在 EBM 中 Mn,Ni 偏析于枝晶间,Fe,

Cr,Co 偏析于枝晶<sup>[33]</sup>。但在合适的工艺参数下,无论是 SLM 还是 LMD 制备的试样,各元素均表现出均匀分布无偏析<sup>[8,34-35]</sup>。表 2 总结了部分增材制造 CoCrFeNiMn 高熵合金的晶粒尺寸、力学性能、元素偏析、晶体结构和强化机理<sup>[7-11,30-33]</sup>。

表 2 增材制造 CoCrFeNiMn 高熵合金  
Table 2 CoCrFeNiMn high-entropy alloys by additive manufacturing

Method	Grain size/ $\mu\text{m}$	$\sigma_y/\text{MPa}$	$\sigma_{\text{uts}}/\text{MPa}$	$\epsilon_f/\%$	Segregation	Microstructural evolution	Strengthening mechanism	Reference
SLM	$\approx 1$	519	601	35	Mn is segregated at the boundary of weld pool	After HIP,the Mn segregation disappeared	Grain boundary strengthening	[7]
SLM	$\approx 12.9$	510	609	34	Minor segregation of Mn along the melt pool boundaries	Deformation induced twins	Dislocation strengthening	[30]
LMD		564(77 K)	891(77 K)	36(77 K)	Mn,Cr	When the strain increases to 18%, deformation twinning appears	Grain boundary strengthening, dislocation strengthening	[11]
LMD	3-4	710 (-130 $^{\circ}\text{C}$ )	850 (-130 $^{\circ}\text{C}$ )	40.2 (-130 $^{\circ}\text{C}$ )	Mn and Ni segregate into grain boundary	Deformation induced twins	Grain boundary strengthening, dislocation strengthening	[9]
LMD	50-200	402(77 K)	878(77 K)	95(77 K)	No		Grain boundary strengthening, dislocation strengthening	[8]
EBM	$\approx 65$	205 $\pm$ 3	497 $\pm$ 2	63 $\pm$ 1	Mn and Ni segregate into the interdendrite		Dislocation strengthening	[33]
LMD	30-150	448	620	57		Fine BCC phase distributed at the grain boundaries of the FCC matrix	Precipitation strengthening	[10]
LMD	10	346	566	27.5	Mn and Ni segregate into grain boundary	BCC phase appears in heat treatment	Residual stress relief by heat treatment	[31]
LMD	$\approx 13$	517		26	Mn and Ni segregate into grain boundary	Deformation induced twins	Grain boundary strengthening, dislocation strengthening	[32]

增材制造重复的热循环过程导致合金复杂的组织演变,形成了丰富的初始异质结构。如在 FCC 基体中同时存在四方  $\sigma$  相和纳米孪晶<sup>[7]</sup>,FCC 基体的晶界上分布有细小的 BCC 相<sup>[10]</sup>等。制备过程中的大温度梯度和高冷却速率容易引起高热应力并引发裂纹,是影响致密度的主要因素。Zhang 等<sup>[36]</sup>在不同的扫描策略(每层旋转 0 $^{\circ}$ ,90 $^{\circ}$ 和 67 $^{\circ}$ )制备的试样中均观察到了裂纹,并且裂纹周围没有观察到偏析或沉淀。其中 0 $^{\circ}$ 扫描的裂纹密度和最大裂纹长度均大于其他角度,而

67 $^{\circ}$ 扫描的裂纹密度和最大长度略小于 90 $^{\circ}$ 扫描的裂纹密度和最大长度。

CoCrFeNiMn 高熵合金增材制造工艺窗口较窄,并且微观组织、元素分布、裂纹和孔隙等对工艺参数和扫描策略比较敏感,后续的热处理和热等静压处理可以改善合金的性能。热等静压处理不仅可以消除偏析,减少合金中的微裂纹、微气孔,还能显著降低合金中的残余应力<sup>[7]</sup>。Tong 等<sup>[31]</sup>发现合金初始微观组织在熔池边界内部主要是柱状晶粒,而熔池边界外部为

等轴晶粒,1100 ℃ 热处理后组织完全为等轴晶粒结构,且晶粒尺寸与热处理温度成正比。除了后续处理,对工艺参数优化和预测也是调控微观组织、抑制缺陷产生获得高质量成型件的一个重要研究方向。

为进一步提高综合力学性能,研究人员探索了增材制造 CoCrFeNiMn 高熵合金复合材料,汇总于表 3<sup>[37-45]</sup>。目前,增材制造高熵合金复合材料所使用的粉末多是预合金 CoCrFeNiMn 粉末与所添加材料混合制备的预混合粉末。采用 LMD 制备的添加 TiC<sup>[37]</sup>, WC<sup>[38]</sup>,CeO<sub>2</sub><sup>[41]</sup>,Al<sup>[42]</sup> 的 CoCrFeNiMn 高熵合金,其

微观组织中均出现了第二相。纳米 TiN 颗粒改性的 CoCrFeNiMn 高熵合金在 SLM 工艺中成型质量比 CoCrFeNiMn 高熵合金要差,这是因为陶瓷颗粒的表面层需要更多的能量输入和更小的扫描间距以形成致密的微观结构。具有高熔点和高热稳定性的纳米颗粒有助于诱导异质形核促进 FCC 晶粒为等轴晶,由于陶瓷颗粒在凝固过程中起到钉扎作用,可阻挡 FCC 晶粒长大,使晶粒更细小<sup>[39]</sup>。SLM 过程中对每一层进行重熔实现了纳米 TiN 颗粒在高熵合金基体中更均匀的再分配,颗粒越分散越有利于高熵合金晶粒细化<sup>[40]</sup>。

表 3 增材制造 CoCrFeNiMn 高熵合金复合材料  
Table 3 CoCrFeNiMn high-entropy alloy composites by additive manufacturing

Method	Addition	Crystal structure	$\sigma_y$ /MPa	$\sigma_{uts}$ /MPa	$\epsilon_f$ /%	Strengthening mechanism	Reference
LMD	TiC	FCC+TiC	385	723	32	Second-phase strengthening	[37]
LMD	WC	FCC+Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>		800	37	Grain boundary strengthening, precipitation strengthening	[38]
SLM	TiN	FCC+TiN-particles		1036	12	Grain boundary strengthening, dislocation strengthening	[39]
SLM	TiN	FCC+TiN-particles		1100	18		[40]
LMD	CeO <sub>2</sub>	FCC+oxides					[41]
LMD	Al	FCC+BCC	506	736	41.2	Grain boundary strengthening	[42]
SLM	C	FCC+nano precipitate	829	989	24.3	Solution strengthening,dislocation strengthening,precipitation strengthening	[43]
SLM	C	$\gamma$ -austenite	900		30	Precipitation strengthening	[44]
SLM	C		741	874	39.7	Grain boundary strengthening,dislocation strengthening	[45]

Park 等<sup>[43]</sup>研究了 (CoCrFeMnNi)<sub>99</sub>C<sub>1</sub> (原子分数/%,下同)高熵合金,表明 SLM 工艺可以使碳添加的强化效果最大化,因为纳米碳化物精细分布在凝固胞状结构的边界上。Kim 等<sup>[44]</sup>在较低的扫描速率下制备的 C-CoCrFeMnNi 高熵合金由  $\gamma$ -奥氏体组成,并且有胞状网络和纳米尺寸的沉淀物广泛分布在  $\gamma$ -奥氏体基体中,在胞状网络中同时发生 MnNi 偏析和 CoCeFe 贫化。

总之,在高熵合金中添加其他元素形成的复合材料可改善微观组织,有助于实现强度和塑性的协同增强,添加碳不仅阻止了晶粒的长大,而且还生成了纳米碳化物,添加纳米 TiN 颗粒有助于生成等轴晶。

2.3 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 系高熵合金

相对于等摩尔 CoCrFeNiMn 系高熵合金,Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 系高熵合金具有更多的非等原子比成分设计,使该系高熵合金的微观组织更加复杂。由于 Al 元素是一种 BCC 相稳定元素,多数研究人员通过调整 Al 元素在 FCC 体系中的含量来控制合金的微观结构。目前对铸态 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 系高熵合金的大量研究表明,随着 Al 含量的增加,Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 高熵合

金晶体结构会发生改变, $x\leq 0.4$  时为单相 FCC 结构, $0.5\leq x\leq 0.9$  时为 FCC+BCC 结构, $x\geq 1.0$  时为 BCC 结构。表 4 总结了部分国内外增材制造 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 系高熵合金的研究<sup>[14-15,46-62]</sup>。

基于 LMD 的原位合金化和高通量成分筛选技术可以快速探索高熵合金的成分,有效筛选新型合金。Li 等<sup>[53]</sup>制备了  $x=0.15\sim 1.32$  的 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 高熵合金系列,发现随着 Al 含量的增加,晶体结构由无序 FCC 结构转变为无序 BCC 结构和有序 B2 结构的混合体,并且具有较宽的多相 (FCC+BCC/B2) 成分范围,如图 4 所示<sup>[53]</sup>。Gwalani 等<sup>[51]</sup>进行了相似的研究。另外,Borkar 等<sup>[62]</sup>在 LMD 制备的 AlCo<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>FeNi ( $0\leq x\leq 1$ ) 高熵合金研究中发现不同 Co,Cr 含量合金中形成的相变化不大,均为 BCC 和 B2 相,随着 Cr 含量的增加,BCC 晶粒发生明显的调幅分解。Sistla 等<sup>[61]</sup>发现 Al 还有增加  $\sigma$  相形成的趋势。

Joseph 等<sup>[14]</sup>使用 LMD 制备的 FCC 结构 Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi 高熵合金中存在细长的柱状晶和横跨打印方向的等轴晶,在晶界处有少量 Al 偏析和第二相颗粒;FCC/BCC 结构的 Al<sub>0.6</sub>CoCrFeNi 高熵合金具有

表 4 增材制造 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi 系高熵合金  
Table 4 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys by additive manufacturing

Method	Composition	Mechanical property	Segregation	Crystal structure	Reference
LMD	Al <sub>0.3</sub> CoCrFeNi	Tension and compression yield strength: 194 MPa, tensile elongation 38%	Grain boundary rich in Al	FCC	[14,46]
SLM	Al <sub>0.3</sub> CoCrFeNi	Tensile strength: 896 MPa, yield strength: 730 MPa, elongation: 29%		FCC	[47]
LMD	Al <sub>0.3</sub> FeCoCrNi	Tensile yield strength 410 MPa		FCC, precipitation of L1 <sub>2</sub> after HT	[48]
SLM	Al <sub>0.5</sub> CrFeCoNi	Tensile strength: 878 MPa, yield strength: 540 MPa, elongation: 18%	Al and Ni rich in columnar intergranular	BCC+FCC	[49]
SLM	Al <sub>0.5</sub> FeCoCrNi	Tensile strength: 721 MPa, yield strength: 579 MPa, elongation: 22%		FCC	[50]
LMD	Al <sub>0.6</sub> CoCrFeNi	Compression yield strength: 400 MPa, compressive strength is 1420 MPa, tensile strength is 930 MPa	Grain boundary rich in Al, Ni	FCC/BCC	[14,46]
LMD	Al <sub>x</sub> CoCrFeNi (0.3< <i>x</i> <0.7)			FCC( <i>x</i> =0.3) FCC+B2( <i>x</i> =0.7)	[51]
LMD	Al <sub>x</sub> CoCrFeNi ( <i>x</i> =0.3, 0.7)			FCC( <i>x</i> =0.3) FCC+BCC( <i>x</i> =0.7)	[52]
LMD	Al <sub>0.85</sub> CoCrFeNi	Compression yield strength: 1400 MPa, elongation to failure: 0.25	BCC rich in Fe, Cr	BCC+B2	[14,46]
LMD	Al <sub>x</sub> CoCrFeNi (0.15< <i>x</i> <1.32)			FCC( <i>x</i> ≤0.37) BCC/B2( <i>x</i> ≥1.16)	[53]
LMD	AlCoCrFeNi		AlNi-rich matrix, FeCr-rich precipitates	B2+BCC precipitates	[54]
LMD	AlCoCrFeNi	Aged at 1200 °C/168 h, compression yield strength: 1.13 GPa, fracture stress: 3.02 GPa, elongation: 24.2%	B2 rich in Al-Ni FCC rich in Fe-Cr	B2 matrix+FCC precipitates after aging	[55]
EBM	AlCoCrFeNi	Compression yield strength: 1015 MPa, fracture strain 26.4%; tensile strength 1073.5 MPa, yield strength 769 MPa, elongation 1.2%	B2 rich in Al-Ni BCC rich in Cr-Fe	B2/BCC matrix+FCC precipitates	[56-57]
SLM	AlCoCrFeNi		B2 rich in Al-Ni	B2+A2+Fe-Cr precipitates	[58]
SLM	AlCoCrFeNi		Cr	B2/BCC	[59]
Binder jetting	AlCoCrFeNi	Compression yield strength: (1461±23) MPa, elongation to failure: (31.46±2.1)%	AlNi-rich B2 CrFe-rich BCC	B2/BCC+FCC+σ phase	[60]
LMD	AlCoCrFeNi <sub>2.1</sub>	Compression yield strength is (711±23) MPa at 400 °C	L1 <sub>2</sub> phase is rich in Ni and deficient in Al	L1 <sub>2</sub> +BCC	[15]
LMD	Al <sub>x</sub> FeCoCrNi <sub>2-x</sub> (0.3< <i>x</i> <1.7)			γ+B2( <i>x</i> =0.7) A2+B2+L1 <sub>2</sub> ( <i>x</i> =1)	[61]
LMD	AlCo <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> FeNi (0< <i>x</i> <1)		Ni+Al rich, Fe+Co rich	BCC+B2	[62]

Widmanstätten 晶粒结构,晶间主要由富集 Ni 和 Al 的单相 BCC 和调幅分解的 BCC 相组成;BCC 结构的 Al<sub>0.85</sub>CoCrFeNi 高熵合金也形成了柱状组织,SEM 分析表明存在两个亚微米级的离散相:富含 Ni-Al 的 B2 相(体积分数为 48%)和富含 Fe-Cr 的无序体心立方相(体积分数为 52%)。Mohanty 等<sup>[52]</sup>在 1100 °C 下进行了 200 h 的循环氧化研究,Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi 和 Al<sub>0.7</sub>CoCrFeNi 高熵合金氧化后均在表面形成一层 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜,并在其内层形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 亚层,Al<sub>0.7</sub>CoCrFeNi

高熵合金形成了连续的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜,其厚度随着氧化时间的延长而增加,从而提高了合金的抗氧化能力。Peyrouzet 等<sup>[47]</sup>在 SLM 制备的 Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi 高熵合金中发现了的〈110〉纤维织构,而〈001〉织构是增材制造的 FCC 合金中最常观察到的。原因是在熔池底部,晶粒以〈001〉取向沿打印方向生长,而在熔池的两侧,〈001〉取向的晶粒在相对于打印方向的 45°,可形成与打印方向一致的〈110〉的纤维织构。因此,通过合适的扫描策略和激光功率可以形成更强的织构或者

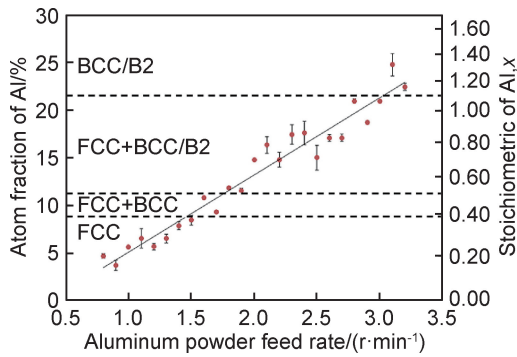


图4 激光沉积的  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  合金库的成分范围与粉末进料速率的函数关系<sup>[53]</sup>

Fig. 4 Composition range of the laser deposited  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  alloy library as a function of the powder feed rate<sup>[53]</sup>

改变沿打印方向的择优取向。SLM 制备的采用预混合粉末的  $\text{Al}_{0.5}\text{FeCoCrNi}$  高熵合金熔池内存在明显的柱状晶和晶间结构,试样由简单的 BCC 相与 FCC 相组成<sup>[49]</sup>,但 Zhou 等<sup>[50]</sup>采用预合金粉末制备的  $\text{Al}_{0.5}\text{FeCoCrNi}$  高熵合金中只有 FCC 相,预合金粉末中的 BCC 相在 SLM 过程中转变为 FCC 相,这表明粉末特性对增材制造合金有一定影响。

在等摩尔  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金的研究中,LMD 制备的该合金 BCC 晶体结构由(富 Al,Ni)有序 B2 基体和其中的(富 Fe,Cr)无序 BCC 析出物组成<sup>[54]</sup>。Wang 等<sup>[55]</sup>发现试样中具有接近 B2 单相的固溶体组织,而 800 °C 时效试样中发现 B2 基体中大量 FCC 相沿晶界呈片状析出,晶粒内部呈较细的片状和针状析出。B2 相富 Al-Ni,Fe-Cr 偏析于 FCC 相。Niu 等<sup>[58]</sup>采用 SLM 制备了等摩尔  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金,试样由无序体心立方相(A2)和有序体心立方相(B2)组成,B2 相主要集中在熔池边界,Al 和 Ni 元素结合形成具有 BCC 超晶格结构的有序 Al-Ni 固溶体相,其他元素均匀分布在 Al-Ni 相(B2)周围,形成单一的 A2 相,且 B2 相的含量随着体能量密度的增强而增加。Fujieda 等<sup>[56]</sup>首次使用 EBM 尝试  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金的制备,研究发现铸态和粉末为单相 BCC 结构,EBM 试样同时具有 BCC 和 FCC 两种结构,大部分的 FCC 晶体存在于顶部和底部的晶界处,且底部比顶部高 3 倍左右,原因是较长的预热过程促进了晶界面心立方相的析出。随后,Shiratori 等<sup>[57]</sup>发现其晶体结构为无序 BCC 相和有序 B2 相组成的纳米片层结构,且 B2/BCC 混合相的晶界也有 FCC 相析出。Karlsson 等<sup>[60]</sup>使用黏结剂喷射技术制备了  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金,烧结后的试样由 BCC/B2 相、FCC 相和脆性  $\sigma$  相组成。1000~1100 °C 的退火处理可抑制  $\sigma$  相,呈现 B2/BCC 相和 FCC 相的混合。升高温度进一步抑制 FCC 相,

1200 °C 和 1300 °C 淬火样品只有 BCC 与 B2 相组成。因此,等摩尔  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金的相组成与制备工艺、热处理工艺有关,制备时较低的凝固速率和热处理时缓慢冷却都有利于 FCC 相析出。

SLM 制备的  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金致密性较差,密度随着体能量密度的增加而逐渐增大,最大相对密度为 98.4%<sup>[58]</sup>;并且易产生裂纹,成形过程中热循环导致热应力和偏析驱动相变是大范围裂纹形成的一个重要原因,预热和改变合金成分可减少裂纹<sup>[59]</sup>。因此,对 SLM 制备高致密度的  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金还需要更深入的研究,仅仅考虑工艺参数有很大局限性,更详细的前处理过程(如制粉方式、粉末预热)、扫描策略和后续处理也应考虑在内。

## 2.4 难熔高熵合金

增材制造难熔高熵合金多使用纯元素粉末或纯元素的预混合粉末,为使化学成分均匀,可在制备过程中增加重熔的扫描策略。

Kunce 等<sup>[63]</sup>采用 LMD 制备的  $\text{TiZrNbMoV}$  高熵合金呈现由 BCC 固溶体和正交  $\text{NbTi}_4$  相组成的两相树枝晶基体以及富 Zr 析出物。Dobbelstein 等<sup>[64]</sup>通过脉冲激光 LMD 制备了  $\text{TiZrNbHfTa}$  高熵合金,结构为单相 BCC,细小均匀的等轴晶组织。脉冲激光的动态温度演化影响颗粒附着在表面的概率,未沉积的高熔点颗粒在激光脉冲间隙会弹离并落到工作台之外,通过对粉末混合物的成分调整,使熔点较低的元素以低于等原子浓度的方式加入制备了等原子组成的合金。李青宇等<sup>[65]</sup>通过 LMD 制备了  $\text{NbMoTaTi}$  高熵合金,由于气孔、Ta 粉末不完全熔化和裂纹的存在,合金未表现出理想的高温力学性能。Zhang 等<sup>[66]</sup>采用 SLM 方式制备了  $\text{WTaMoNb}$  耐高温高熵合金,组织为单一 BCC 结构,晶界周围出现了微小的树枝晶。为提高试样致密度(不足 90%),结合数值模拟对工艺进行了改进,成功抑制了翘曲和裂纹。

由于难熔高熵合金中高熔点元素熔点与低熔点元素沸点接近,导致最终试样的化学成分与初始粉末成分有偏差,在 LMD 中高熔点元素颗粒易掉落<sup>[64]</sup>,在 SLM 中低熔点元素易蒸发<sup>[66]</sup>,并且具有脆性断裂或开裂的倾向,难熔高熵合金的增材制造性能并不理想。Dobbelstein 等<sup>[67]</sup>通过 LMD 制备了成分梯度  $\text{TiZrNbTa}$  耐火高熵合金,用铌粉逐步取代锆粉,得到  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{50}\text{Nb}_0\text{Ta}_{25}$  到  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_0\text{Nb}_{50}\text{Ta}_{25}$  的成分梯度。 $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_0\text{Nb}_{50}\text{Ta}_{25}$  与  $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ta}_{25}$  之间为单相 BCC 固溶体,晶粒粗大。当 Zr/Nb 比超过等原子组成时可获得更细、更硬的多相组织。Melia 等<sup>[68]</sup>制备了多种成分的  $\text{MoNbTaW}$  高熵合金,基本上在所有情况下,整个



试样横截面都存在贯穿厚度的裂纹以及明显的孔隙率和部分未熔化的粉末。每种组合均为无序的 BCC 固溶体,Nb 起到稳定单一无序 BCC 相的作用,而 Ta 起

到使单一无序 BCC 相不稳定的作用,导致相分离和有序体心立方第二相的形成<sup>[69]</sup>。表 5 汇总了部分增材制造难熔高熵合金的成分和组织结构<sup>[63-69]</sup>。

表 5 增材制造难熔高熵合金  
Table 5 Refractory high-entropy alloys by additive manufacturing

Method	Composition	Crystal structure	Segregation	Mechanical property	Reference
LMD	TiZrNbMoV	BCC	Mo,Zr-rich precipitates		[63]
LMD	TiZrNbHfTa	BCC			[64]
LMD	NbMoTaTi	BCC	Micro segregation between grain boundaries	Compression strength 1301.83 MPa at 25 °C	[65]
SLM	WTaMoNb	BCC			[66]
LMD	TiZrNbTa	BCC			[67]
LMD	MoNbTaW	BCC			[68-69]

2.5 其他高熵合金

此外,一些学者还研究了其他的增材制造高熵合金体系,将部分研究成果汇总于表 6<sup>[12,70-88]</sup>。无 Co 的 AlCrCuFeNi 高熵合金作为一种廉价合金,有利于降低工程制造成本,引起了广泛关注。SLM 制备的 AlCrCuFeNi 高熵合金具有较高的裂纹敏感性,晶体结构为包含 B2 相和 A2 相的简单 BCC 固溶体。纳米级富 Cu 相在大角度晶界处析出并呈链状分布,而在小角度晶界处呈颗粒状析出<sup>[70]</sup>。在随后 SLM 制备 AlCrCuFeNi<sub>x</sub> (2. 0≤*x*≤3. 0) 体系研究<sup>[71]</sup> 中,发现 Ni 的加入促进柱状晶向近等轴晶的转变,尤其是 AlCrCuFeNi<sub>3. 0</sub> 高熵合金表现出明显的非均质组织,包括近等轴晶、纳米片层或胞状双相(FCC+B2)结构、大量的小角度晶界和位错堆积以及 B2 相中大量的共格 A2 纳米析出物,具有抗拉强度和塑性的最佳组合。另外,AlCrCuFeNi<sub>3. 0</sub> 高熵合金近共晶双相纳米结构与近等轴晶的协同作用有效地消除了裂纹<sup>[72]</sup>。

Borkar 等<sup>[73]</sup> 利用 LMD 制备了梯度的 Al<sub>x</sub>CrCuFeNi<sub>2</sub> (0<*x*<1. 5)高熵合金,随着 Al 含量的增加,显微组织由 FCC 相(含有序 L1<sub>2</sub> 相)逐渐转变为 BCC 相(含有序 B2 相),当 *x*<0. 9 时,FCC 为首先凝固相,而当 Al 含量较高时,BCC 相首先凝固<sup>[74]</sup>。在 SLM 制备 Al<sub>x</sub>CrCuFeNi<sub>2</sub> 研究中<sup>[75]</sup>,随着铝含量的增加,晶体结构同样由 FCC 向 FCC+BCC/B2 转变,并伴有柱状晶向等轴晶转变。Al<sub>0. 75</sub> 和 Al<sub>1. 0</sub> 合金形成由片层/胞状 FCC 基体和嵌入球形 BCC 纳米析出物的树枝状 B2 基体组成的类共晶组织。FCC 枝晶和 BCC 纳米沉淀物富 Fe 和 Cr,而枝晶间 B2 基体富 Al 和 Ni。

Chen 等<sup>[76]</sup> 通过 LMD 制备了 Al<sub>x</sub>CoFeNiCu<sub>1-*x*</sub> 高熵合金,发现随着 Al 含量的增加和 Cu 含量的减少,晶体结构由以 FCC 为主转变为 FCC 和 BCC 相结合。微观组织为柱状树枝晶,树枝晶相均为富 Fe,Co 相,

而基体相为富 Cu,Al 相。Zhang 等<sup>[12]</sup> 经过 SLM 制备的 AlCoCuFeNi 高熵合金由单一的有序体心立方(BCC)(B2)固溶体相和细小的柱状亚结构组成,沿层堆积方向有很强的<001>织构。1000 °C 热处理后,体心立方(B2)基体中析出细小的富铜 FCC 相,基体富 Al 和 Ni,Fe 和 Co 在两相中分布均匀。SLM 制备的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金晶体结构为 FCC 和 BCC 相,具有较高的裂纹敏感性。高角度晶界、Cu 元素的偏析以及 BCC 和 FCC 相之间的失配是 SLM 过程中裂纹形成的原因<sup>[77]</sup>。

Fujieda 等<sup>[78]</sup> 比较了 SLM 和 EBM 制备 Co<sub>1. 5</sub>CrFeNi<sub>1. 5</sub> Ti<sub>0. 5</sub> Mo<sub>0. 1</sub> 高熵合金的力学性能与耐腐蚀性能,SLM 过程中较高的凝固速率促进生成了没有明显偏析且细小的均匀组织,XRD 图像显示出少量的 TiCo<sub>2</sub> 或 MoFe<sub>2</sub> 金属间化合物,固溶处理后 XRD 图像显示为单一 FCC 相,但 STEM-EDS 图像显示有富 Ni-Ti 颗粒析出;固溶处理的 SLM 试样屈服强度和抗点蚀性能明显优于 EBM 试样,但伸长率低于 EBM 试样。SLM 制备的 Fe<sub>49. 5</sub> Mn<sub>30</sub> Co<sub>10</sub> Cr<sub>10</sub> C<sub>0. 5</sub> 间隙溶质强化高熵合金(简称 iHEA)具有层次化的非均质微结构,其长度范围跨越几个数量级,使合金具有相当高的强度-延性协同效应<sup>[81]</sup>。亚稳态 Fe<sub>40</sub> Mn<sub>20</sub> Co<sub>20</sub> Cr<sub>15</sub> Si<sub>5</sub> 高熵合金同样具有优异的高强度-延展性组合<sup>[82]</sup>。SLM 制备的 Fe<sub>38. 5</sub> Mn<sub>20</sub> Co<sub>20</sub> Cr<sub>15</sub> Si<sub>5</sub> Cu<sub>1. 5</sub> 高熵合金表现出目前最高的抗拉强度(1235 MPa),并且具有较大的极化斜率,因此表现出较高的钝化倾向<sup>[83]</sup>。

Yao 等<sup>[84]</sup> 通过 SLM 制备了几乎完全致密的 AlCrFeNiV 高熵合金。微观结构分析表明,由 FCC 固溶体和 L1<sub>2</sub> 纳米相组成,并且存在柱状晶、亚晶和位错等层次结构,合金具有高强度和优异塑性的结合。Vogiatzief 等<sup>[85]</sup> 通过 SLM 制备的 AlCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> 原始组织为亚稳组织,具有纳米级调幅分解的柱状BCC晶

表 6 增材制造其他体系高熵合金

Table 6 Other system high-entropy alloys by additive manufacturing

Method	Composition	Mechanical property	Crystal structure	Reference
SLM	AlCrCuFeNi	Compressive strength 2052.8 MPa, strain of 6.8%	BCC	[70]
SLM	AlCrCuFeNi <sub>x</sub>			[71]
SLM	AlCrCuFeNi <sub>3.0</sub>	Yield strength≈775 MPa, tensile strength ≈ 957 MPa, elongation≈14.3%	B2+FCC	[72]
LMD	Al <sub>x</sub> CrCuFeNi <sub>2</sub> (0< <i>x</i> <1.5)		FCC+L1 <sub>2</sub> +BCC+B2 ( <i>x</i> =1)	[73-74]
SLM	Al <sub>x</sub> CrCuFeNi <sub>2</sub>		BCC/B2( <i>x</i> =1)	[75]
LMD	Al <sub>x</sub> CoFeNiCu <sub>1-x</sub> ( <i>x</i> =0.25, 0.5, 0.75)		FCC( <i>x</i> =0.25, 0.5) FCC+BCC( <i>x</i> =0.75)	[76]
SLM	AlCoCuFeNi	HT at 1000 °C, compressive fracture strength of 1600 MPa, yield strength of 744 MPa, strain of 13.1%	BCC(B2)+FCC(HT)	[12]
SLM	AlCoCrCuFeNi		FCC+BCC	[77]
SLM/EBM	Co <sub>1.5</sub> CrFeNi <sub>1.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> Mo <sub>0.1</sub>	SLM specimens yield strength: (773.0±4.2) MPa, tensile strength: 1178.0 MPa, elongation: (25.8±0.6)%	FCC	[78]
LMD	AlCrFeMoV <sub>x</sub> ( <i>x</i> =0-1)		BCC	[79]
SLM	AlCoFeNiSmTiVZr system		FCC	[80]
SLM	Fe <sub>49.5</sub> Mn <sub>30</sub> Co <sub>10</sub> Cr <sub>10</sub> Co <sub>0.5</sub>	Yield strength: 710 MPa, tensile strength: 1 GPa, elongation: 28%	FCC	[81]
SLM	Fe <sub>40</sub> Mn <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Cr <sub>15</sub> Si <sub>5</sub>	Yield strength of (530±40) MPa, ultimate tensile strength (≈1.1 GPa) and ductility (30%)	ε+γ	[82]
SLM	Fe <sub>38.5</sub> Mn <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Cr <sub>15</sub> Si <sub>5</sub> Cu <sub>1.5</sub>	Ultimate tensile strength ≈1235 MPa, average yield strength is (665±13) MPa, ductility is 17.2%	γ+ε	[83]
SLM	AlCrFeNiV	Ultimate tensile strength≈1057.47 MPa and plastic strain≈30.3%	FCC+L1 <sub>2</sub> nano phase	[84]
SLM	AlCrFe <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>	Flexural strength is 2051 MPa	BCC+FCC	[85]
EBM	Al <sub>0.5</sub> CrMoNbTa <sub>0.5</sub>		BCC	[86]
SLM	C <sub>0.12</sub> Al <sub>0.26</sub> CoFeMnNi	Yield strength: 500 MPa, tensile strength: 800 MPa, elongation: 41%		[87]
SLM	Ni <sub>6</sub> Cr <sub>4</sub> WFe <sub>9</sub> Ti	Yield strength: 742 MPa, tensile strength: 972 MPa, elongation: 12%	γ+unknown phase	[88]

粒、B2 和 A2 结构,热处理之后,FCC 相以微片的形式析出,从而形成超细且均匀的双相结构,这种结构在传统工艺下是无法获得的。LMD 制备的复合梯度 AlCrFeMoV<sub>x</sub> (*x*=0~1)高熵合金,V 含量从 0.3%增加到 18.5%微观结构未发生变化,为单相 BCC 固溶体,V 的增加使高熵合金的熔点降低,晶粒尺寸增大,但硬度明显增加<sup>[79]</sup>。Sarswat 等<sup>[80]</sup>采用 SLM 制备了 AlCoFeNiSmTiVZr 系高熵合金 (AlCoFeNiSm<sub>0.1</sub>V<sub>0.9</sub>, AlCoFeNiSm<sub>0.1</sub>TiV<sub>0.9</sub>, AlCoFeNiSm<sub>0.05</sub>TiV<sub>0.95</sub>Zr 和大块金属玻璃 AlCoFeNiTiVZr),这些合金大多为单相 FCC 结构。AlCoFeNiSm<sub>0.1</sub>V<sub>0.9</sub> 的 EDS 元素分析表明所有成分分布均匀,但晶界中铝含量不高。AlCoFeNiSm<sub>0.05</sub>TiV<sub>0.95</sub>Zr 的 XRD 图谱显示了合金中存在几种金属间化合物,如 Al-Sm,Al<sub>3</sub>V,Al<sub>3</sub>Zr,V<sub>2</sub>Zr,(Fe,Al)<sub>2</sub>Zr,Fe<sub>7</sub>Sm<sub>2</sub>Ti,

Sm<sub>4</sub>Ni<sub>6</sub>Al<sub>23</sub>和 Zr<sub>6</sub>FeSm<sub>2</sub>,这些相会导致合金的脆性。Katz-Demyanetz 等<sup>[86]</sup>通过 EBM 制备了 Al<sub>0.5</sub>CrMoNbTa<sub>0.5</sub>高熵合金,相组成为体心立方基固溶体和金属间化合物相 C14,C36,6H 和 C15。

Ewald 等<sup>[87]</sup>使用预混合粉末制备 C<sub>0.12</sub>Al<sub>0.26</sub>CoFeMnNi 高熵合金时发现化学均匀性强烈依赖于能量输入和在 SLM 过程中形成的熔池的大小。一方面,能量输入不足导致元素分布不均匀,高熔点的粉末只有部分熔化。另一方面,较小的熔池尺寸阻碍了充分的元素混合。Yang 等<sup>[88]</sup>通过 SLM 制备了自行设计的Ni<sub>6</sub>Cr<sub>4</sub>WFe<sub>9</sub>Ti高熵合金,其显微组织由 γ 相和未知析出相构成,在 γ 相的晶界上,析出相以细小的斑点和不连续的网状结构均匀分布,并且在快速凝固的基体内部也发现了析出相,提高了合金的延展性。

### 3 增材制造高熵合金力学性能强化机理

高熵合金本身具有优异的强韧性组合,而增材制造制备的高熵合金更是有可能突破金属材料性能的极限。目前的研究中,通过增材制造制备的高熵合金大多数表现出比铸态同成分高熵合金明显更高的屈服强度和极限抗拉强度,随工艺参数和扫描策略的不同,伸长率呈现与屈服强度协同增加,或者伸长率表现出随强度增加而降低的现象。增材制造高熵合金主要的强化机制主要为传统的四大类:细晶强化,固溶强化,位错强化,沉淀强化,但在传统方式制备的试样中,这些强化方式需要通过锻造、轧制等不同程度的后处理消除原始缺陷后才能被激发。根据 Hall-Petch 效应,细晶强化(或晶界强化)是目前已发表文献中普遍存在的强化机理,这也是增材制造技术的主要优势之一。

#### 3.1 CoCrFeNi 系高熵合金

Brif 等<sup>[17]</sup>采用 SLM 制备的 FeCoCrNi 高熵合金获得了细小组织,具有很强的 Hall-Petch 效应,而且没有脆性金属间化合物或第二相,试样同时具有高强度和良好的塑性。退火温度显著影响 SLM 制备的 FeCoCrNi 高熵合金的微观结构和力学性能<sup>[19]</sup>,凝固过程中的收缩应变在晶粒内的亚结构边界上形成了大量位错网络,在变形时会阻碍内部位错的定向运动,并在网络内形成位错塞积提高材料强度。在变形过程中,退火孪晶连接并阻止位错运动,从而在晶界处形成位错壁,并在退火后保持较高的屈服强度。

CoCrFeNi 高熵合金为单相 FCC 结构,其可利用的强化方式只有细晶强化和位错强化,在含有析出相的高熵合金中,位错网络还可以与析出相相互作用激发其他强化方式。对于 SLM 制备的含碳 FeCoCrNi 高熵合金(FeCoCrNiC<sub>0.05</sub>),Wu 等<sup>[22]</sup>提出可以简单地将碳作为溶质,将 CoCrFeNi 作为溶剂。碳溶质在 CoCrFeNi 高熵合金中产生强烈的间隙固溶强化;另外,热处理后亚晶界布满了高密度的纠缠位错网络,并出现 60°全位错和可以显著提高合金加工硬化能力的 Lomer 位错锁。同时还有一定数量的带有层错的纳米孪生束,纳米孪晶/层错的形成也有助于应变硬化,因为孪晶界可以阻止位错滑移。Zhou 等<sup>[23]</sup>发现退火时合金中析出纳米级 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 型碳化物,碳化物主要形核在晶界和胞状结构上,而高密度缺陷为碳化物提供了形核场所,许多细小的碳化物形成并钉扎在晶界上,使晶粒长大受到抑制,晶粒细化产生了较高的晶界密度,阻碍了位错滑移,位错壁具有与晶界相同的作用。所以,增材制造 FeCoCrNiC<sub>0.05</sub> 高熵合金性能的提高是细晶强化、固溶强化、析出强化和位错强化共同作用,

相互影响的结果。Park 等<sup>[43]</sup>在 SLM 制备 1% C-CoCrFeMnNi 高熵合金研究中也得到相似的结论。

SLM 制备的添加 N 的 FeCoNiCr 高熵合金在 5% 的拉伸应变下,形成许多滑移带并穿透了粗晶粒中的位错网络,最终在粗晶粒和细晶粒区域之间的边界堆积,造成高背应力显著促进应变硬化,从而稳定塑性变形提高拉伸伸长率,实现了强度和延展性的同时提高<sup>[24]</sup>。在中后期变形阶段,由于滑移带细化诱导塑性(slipbands refinement induced plasticity, SRIP)和孪晶诱导塑性(twinning induced plasticity, TWIP)效应的共同激活,背应力持续增加,有助于获得优异的延展性<sup>[89]</sup>。所以,高背应力和包括滑移带与孪晶的多种变形机制引起的高应变硬化率可同时提高强度和延展性。另外,SLM 制备的 AlCrCuFeNi<sub>3.0</sub> 高熵合金中也发现了类似于晶界强化的晶间背应力硬化<sup>[72]</sup>。

在 SLM 制备的含 Si 的 FeCoCrNi 高熵合金中位错和位错环之间发生了两种类型的相互作用,与螺型位错具有相同柏氏矢量的位错环导致螺型位错通过螺旋转弯吸收位错环。如果柏氏矢量不同,位错环起到较强的钉扎点的作用<sup>[25]</sup>。另外,该合金还具有较大的固溶强化效应,这些因素在不降低塑性的情况下提高了合金的强度。LMD 制备的 Ni<sub>2.1</sub>CoCrFeNb<sub>0.2</sub> 高熵合金在 650 °C 退火后析出具有 D0<sub>22</sub> 有序结构的 γ' 相,其强化作用是通过析出物与位错之间的相互作用实现的。当析出物相对较小且连续时,强化效果以剪切机制为主,而当析出物超过临界值且变得越来越难以剪切时,则会出现 Orowan 机制<sup>[28]</sup>。

因此,增材制造 CoCrFeNi 高熵合金的强化机理主要是细晶强化和位错强化,这也是增材制造高熵合金最普遍的强化机理。添加的元素不同,增材制造 CoCrFeNi 高熵合金的微观组织略有区别,但固溶强化以及位错与变形孪晶、滑移带的综合强化作用是性能提高的主要原因。另外,在添加不同元素的合金中发现了不同的位错结构,如位错锁、位错环等,并且具有不同的析出相,这些因素均有助于提高强度与塑性。

#### 3.2 CoCrFeNiMn 高熵合金

增材制造过程中的快速熔化和凝固循环提供了一个非平衡环境,该环境使增材制造的 CoCrFeNiMn 高熵合金具有丰富的异质结构,包括位错、析出和溶质不均匀性,从而提高了材料的强度。

多数研究均发现,增材制造的 CoCrFeNiMn 高熵合金具有超细晶粒,根据 Hall-Petch 理论,随着晶粒尺寸的减小,极限抗拉强度提高,因此,增材制造试样比缓慢凝固的铸态试样具有更高的强度。这是因为晶



粒细小提供了丰富的晶界,增强了整体扩散,在重复热循环过程中有利于相析出,Li 等<sup>[7]</sup>在增材制备的试样中观察到  $\sigma$  相,通过快速凝固和  $\sigma$  相细化晶粒可协同改善力学性能,Gao 等<sup>[10]</sup>观察到在 FCC 基体的晶界处分布着精细的 BCC 相,激光加工的高冷却速率和晶界 BCC 相的析出强化的协同作用使增材制造合金具有高强度和出色的延展性。

增材制造 CoCrFeNiMn 高熵合金具有非常高的初始位错密度<sup>[9,31]</sup>,这种致密位错的形成可能是由于零件在凝固后迅速冷却到环境温度时内应力的发展以及由此产生的内部应变,增材制造零件中逐渐累积的热应变有一部分由位错来调节<sup>[32]</sup>。在变形过程中,位错介导的塑性占主导地位,变形后的晶胞内有明显的位错捕获和保留机制,导致胞壁内位错密度明显增加。分层位错活动控制着合金的变形过程,而变形孪晶对塑性流动有额外贡献<sup>[30]</sup>。Guan 等<sup>[32]</sup>也有相似地发现,屈服点之后纳米级变形孪晶的形成引入了额外的晶粒内界面,这些界面充当了位错滑移的障碍,提高了加工硬化率。CoCrFeNiMn 高熵合金在低温下变形时具有相似的变形机理,因此具有良好的低温拉伸性能,并且随实验温度的降低表现出屈服强度和延展性的同时提高<sup>[9,11]</sup>。

对于增材制造 CoCrFeNiMn 高熵合金复合材料,随着 TiC 添加量的增加,试样的屈服应力增加可归因于 TiC 相通过阻止和偏转滑移使基体增强<sup>[37]</sup>。添加 WC 的 CrMnFeCoNi 高熵合金基复合材料力学性能的改善归因于 LMD 时形成更细的等轴晶粒和 WC 添加实现析出强化的综合作用。制备时的高温还可以使 WC 或其他具有高熔点的金属间化合物快速熔化。形成的  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  析出物可能在凝固过程中充当异质形核点,导致晶粒尺寸分布更精细<sup>[38]</sup>。

因此,增材制造 CoCrFeNiMn 高熵合金的强化机制与 CoCrFeNi 高熵合金类似,主要是细晶强化、位错强化以及变形孪晶,但 Mn 作为易偏析元素,纳米级锰氧化物起到析出强化作用。该合金在低温下力学性能优异,但还缺乏高温下拉伸性能的研究。

### 3.3 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 系高熵合金

EBM 制备的  $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金表现出压缩性能的各向异性,即平行于打印方向的压缩性能优于垂直于打印方向,这种各向异性与垂直于打印方向时沿压缩方向包含微裂纹的大量晶界有关<sup>[56]</sup>。EBM 过程中的预热导致 FCC 相析出,其拥有比 B2/BCC 相更低的屈服应力和更好的塑性,使 EBM 试样在没有明显强度损失的情况下具有较高的塑性<sup>[57]</sup>。在 SLM 过程中,随着体能量密度的增加, $\text{AlCoCrFeNi}$  高熵合金

的显微硬度明显提高,由于 B2 相为富 Ni-Al 相(硬脆相),其无序存在会增加其显微硬度<sup>[58]</sup>。Nartu 等<sup>[48]</sup>研究了 LMD 制备的  $\text{Al}_{0.3}\text{FeCoCrNi}$  高熵合金,晶粒尺寸与铸态相似,但屈服强度几乎提高了 1 倍。成型过程中由于沉积层的二次加热,形成了纳米尺度的富 Al-Ni 溶质团簇,这些团簇在塑性变形过程中与位错相互作用,导致屈服强度的提高。热处理之后进一步提高了屈服强度,可归因于晶内有纳米级  $\text{L}_{12}$  沉淀,但伸长率降低。因此,增材制造的  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  系高熵合金强度随 Al 元素的增加而提高,但无序 BCC 相和有序 B2 相的增加使塑性明显降低。另外,合金表现出力学性能各向异性,可以通过改进增材制造策略来改善合金的性能。

### 3.4 其他体系高熵合金

在含 Cu 的高熵合金中,SLM 制备的  $\text{AlCoCuFeNi}$  高熵合金具有高强度和高塑性的主要原因是 BCC (B2)相和细小 FCC 相的综合强化作用,同时 FCC 析出物中的调幅结构抑制了位错的运动<sup>[12]</sup>。SLM 制备的  $\text{AlCrCuFeNi}$  高熵合金具有明显的压缩性能各向异性,在垂直于打印方向具有优异压缩性能是因为沿压缩方向存在较多的晶粒和富 Cu 相。另外,SLM 过程中超细晶粒和亚晶的形成,使各个方向的塑性都得到了提高。同时交替的纳米 A2 和 B2 相之间大量的失配界面产生了巨大的共格内应力,提升了压缩断裂强度<sup>[70]</sup>。

Zhu 等<sup>[81]</sup>研究了 SLM 制备的  $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$  高熵合金,在变形初期 FCC 基体中发现了变形诱导的少量板条状 HCP 相,同时在 FCC 基体中形成了一些孪晶,这表明变形孪晶被激活以适应塑性,随着应变的增加,HCP 相和孪晶均增加。这些 HCP 结构驻留在纳米孪晶中,形成纳米孪晶-HCP 片状复合结构,在高应力水平下,变形孪晶和相变对保持稳定的加工硬化能力起着重要的作用。SLM 制备的以  $\epsilon$  相为主的柱状晶组织促进了  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$  高熵合金优异的加工硬化能力,从而在拉伸载荷下产生了非常高的强塑性协同效应。原因是  $\gamma/\epsilon$  相之间应变的均匀分配,这是由于  $\gamma$  晶粒中存在明显的相变诱发塑性,而  $\epsilon$  晶粒中存在包括孪晶在内的非基体塑性<sup>[82]</sup>。孔隙率为 1.5%(体积分数)的  $\text{Fe}_{38.5}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5\text{Cu}_{1.5}$  高熵合金<sup>[83]</sup>比孔隙率仅为 0.1%的  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$  高熵合金抗拉强度要高得多,表明 TRIP 效应的激活可以防止在存在裂纹和气孔的情况下力学性能的显著恶化,有助于增材制造损伤容限合金的设计。

综上所述,增材制造的高熵合金具有细小的晶粒和高密度初始位错为高强韧性提供了组织基础,由于元素偏析或添加其他元素形成的纳米级析出相在成型



过程中可以抑制晶粒长大,在变形过程中可以阻碍位错运动,同时变形诱导孪晶也会阻碍位错运动,是提高塑性的重要原因。总之,高熵合金优异的强度-塑性组

合是固溶强化、细晶强化、位错强化、析出强化、孪晶诱导塑性、滑移带诱导塑性以及高背应力引起的高应变硬化率共同作用的结果,如图 5 所示。

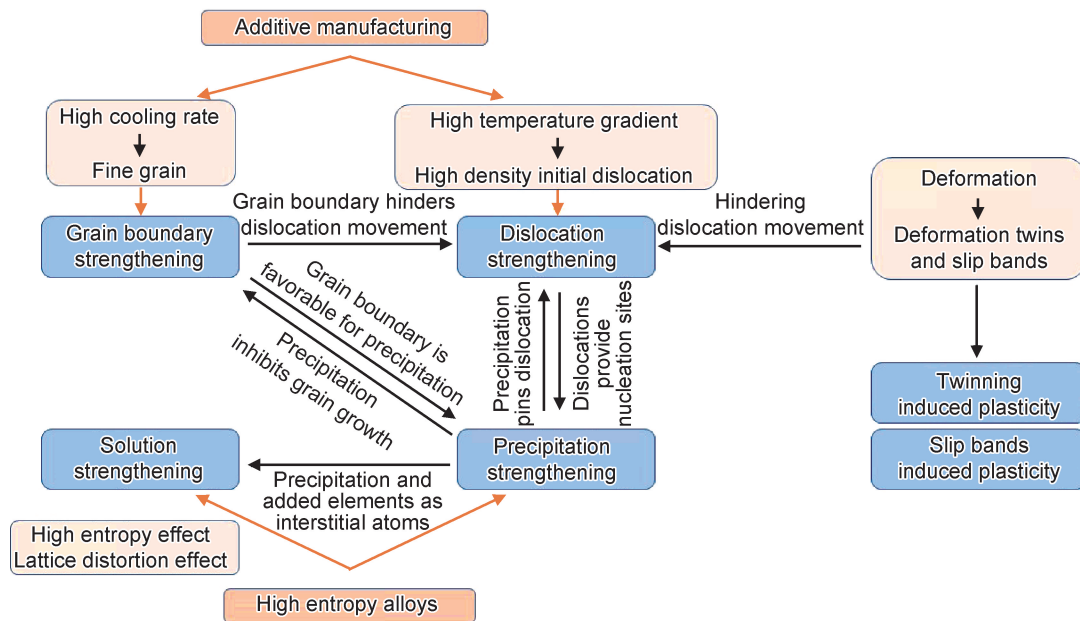


图 5 增材制造高熵合金力学性能强化机理

Fig. 5 Strengthening mechanism of mechanical properties of high-entropy alloys prepared by additive manufacturing

## 4 结束语

高熵合金作为一种新型材料,打破了基于一种元素为主元的传统合金设计方式,凭借优异的强韧性能、耐高温耐腐蚀性能等有望成为钛基、镍基等贵金属合金之后的新一代金属材料。增材制造技术作为一种新兴技术,给复杂零件设计、加工制造都带来了无限新的可能。但作为两个新领域的结合,高熵合金增材制造也面临着很多问题。

(1)增材制造高熵合金面临的问题很多来自增材制造技术本身,在其他合金增材制造过程中也面临同样的问题。不同材料增材制造过程中的球化与飞溅、热应力控制与消除等问题直接影响成型质量,应考虑粉末质量、工艺参数和扫描策略等多个因素,而不仅仅是调整工艺参数。预合金粉末与预混合粉末在相同工艺下制备的合金具有不同的相,需要更深入的熔池热力学研究。此外,除了利用大量增材制造文献数据统计分析,数值模拟和制备过程中对熔池的实时监测也将有助于探索这些影响因素的统一性和规律性。

(2)高熵合金诞生时间较短,目前关于高熵合金的研究还处于初始阶段,其单固溶体形成机理还不完善。另外,高熵合金一般可含有 5~13 种元素,其成分设计有巨大的灵活性,通过基于 LMD 的高通量方式可有

效筛选新型高熵合金以及快速制备不同成分的高熵合金,从而提高高熵合金研发速度。同时可以建立不同高熵合金体系的平衡凝固和非平衡凝固相图,以期在增材制造制备时可以获得所需要的组织。

(3)目前高熵合金的制备多是在实验室中,高熵合金的优异性能使其拥有广泛的应用潜力,但高强度高硬度也限制了其通过传统机械加工方式制备复杂形状,通过增材制造技术可以实现高熵合金的大规模工业化应用。目前的研究表明,多数增材制造的高熵合金具有比铸态试样更优异的拉伸压缩性能、耐腐蚀性能,但普遍缺少疲劳性能的研究。而增材制造试样中大量的微裂纹和孔隙恰好是影响零件疲劳性能的主要因素,因此,增材制造高熵合金的疲劳性能研究对其工程应用将产生一定影响。

(4)SLM 或 LMD 制备的常规高熵合金 CoCrFeMnNi 具有优异的低温拉伸性能,但耐高温难熔高熵合金的增材制造效果并不理想,需要更深入地研究增材制造策略。另外,EBM 制备高熵合金研究较少,但已有的研究表明 EBM 制备的 AlCoCrFeNi 高熵合金致密度高,性能优于 SLM 试样。因此,对于使用 SLM 方式制备时易开裂的高熵合金,可考虑使用具有较低冷却速率和较小温度梯度的 EBM 设备制备,从而减少裂纹产生。可以探索不同高熵合金体系对应的最佳增材

制造方式(如 SLM,LMD,EBM,喷墨挤出和黏结剂喷射等),建立高熵合金增材制造工艺体系。

(5)晶粒细小是高强度、高塑性的基础,但不是所有高熵合金都适合利用 SLM 工艺的高冷却速率和大温度梯度产生细小晶粒,高热应力造成的材料开裂也是影响 SLM 试样性能的主要因素之一。应根据材料本身的性质和使用目的选择合适的增材制造工艺,如耐高温、耐腐蚀、抗辐照等功能性应用并不需要过高的强韧性组合,制备时应在满足主要需求的基础上提高综合性能或者使用高熵合金涂层材料。此外,C,N,Si 等非金属元素以及陶瓷等其他材料的添加,均有助于提高高熵合金的综合力学性能,高熵合金复合材料将是未来重要的研究方向之一。

### 参考文献

- [1] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5):299-303.
- [2] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375: 213-218.
- [3] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [4] 王峰,郑欣,张小明,等. MoNbZr 高熵合金微观组织的研究[J]. *热加工工艺*, 2012, 41(24):117-120.  
WANG F, ZHENG X, ZHANG X M, et al. Study on microstructure of multielement MoNbZr high entropy alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2012, 41(24):117-120.
- [5] 谭雅琴,王晓明,朱胜,等. 高熵合金强韧化的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(5):120-126.  
TAN Y Q, WANG X M, ZHU S, et al. Research progress on strengthening and ductilizing high-entropy alloys[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(5): 120-126.
- [6] 陈永星,朱胜,王晓明,等. 高熵合金制备及研究进展[J]. *材料工程*, 2017, 45(11):129-138.  
CHEN Y X, ZHU S, WANG X M, et al. Research progress in advanced materials of high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2017, 45(11):129-138.
- [7] LI R, NIU P, YUAN T, et al. Selective laser melting of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: processability, non-equilibrium microstructure and mechanical property[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 746: 125-134.
- [8] XIANG S, LUAN H, WU J, et al. Microstructures and mechanical properties of CrMnFeCoNi high entropy alloys fabricated using laser metal deposition technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773: 387-392.
- [9] CHEW Y, BIG G J, ZHU Z G, et al. Microstructure and enhanced strength of laser aided additive manufactured CoCrFeNiMn high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 744: 137-144.
- [10] GAO X, LU Y. Laser 3D printing of CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 77-80.
- [11] QIU Z, YAO C, FENG K, et al. Cryogenic deformation mechanism of CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing process[J]. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2018, 1(1): 33-39.
- [12] ZHANG M, ZHOU X, WANG D, et al. AlCoCuFeNi high-entropy alloy with tailored microstructure and outstanding compressive properties fabricated *via* selective laser melting with heat treatment[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 743: 773-784.
- [13] CHEN P, LI S, ZHOU Y, et al. Fabricating CoCrFeMnNi high entropy alloy *via* selective laser melting *in-situ* alloying [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2020, 43: 40-43.
- [14] JOSEPH J, JARVIS T, WU X, et al. Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 633: 184-193.
- [15] VIKRAM R J, MURTY B S, FABIJANIC D, et al. Insights into micro-mechanical response and texture of the additively manufactured eutectic high entropy alloy AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 154034.
- [16] GALATI M, IULIANO L. A literature review of powder-based electron beam melting focusing on numerical simulations[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 19: 1-20.
- [17] BRIF Y, THOMAS M, TODD I. The use of high-entropy alloys in additive manufacturing[J]. *Scripta Materialia*, 2015, 99: 93-96.
- [18] SUN Z, TAN X P, DESCOINS M, et al. Revealing hot tearing mechanism for an additively manufactured high-entropy alloy *via* selective laser melting[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 168: 129-133.
- [19] LIN D, XU L, JING H, et al. Effects of annealing on the structure and mechanical properties of FeCoCrNi high-entropy alloy fabricated *via* selective laser melting[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 101058.
- [20] KENEL C, CASATI N P M, DUNAND D C. 3D ink-extrusion additive manufacturing of CoCrFeNi high-entropy alloy micro-lattices[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-8.
- [21] ZHOU R, LIU Y, ZHOU C, et al. Microstructures and mechanical properties of C-containing FeCoCrNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Intermetallics*, 2018, 94: 165-171.
- [22] WU W, ZHOU R, WEI B, et al. Nanosized precipitates and dislocation networks reinforced C-containing CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Materials Characterization*, 2018, 144: 605-610.
- [23] ZHOU R, LIU Y, LIU B, et al. Precipitation behavior of selective laser melted FeCoCrNiC<sub>0.05</sub> high entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2019, 106: 20-25.
- [24] SONG M, ZHOU R, GU J, et al. Nitrogen induced heterogeneous structures overcome strength-ductility trade-off in an additively manufactured high-entropy alloy[J]. *Applied Materials*

- Today, 2020, 18: 100498.
- [25] LIN D, XU L, LI X, et al. A Si-containing FeCoCrNi high-entropy alloy with high strength and ductility synthesized *in situ* via selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101340.
  - [26] ZHOU K, LI J, WANG L, et al. Direct laser deposited bulk CoCrFeNiNb<sub>x</sub> high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2019, 114: 106592.
  - [27] WANG Q, AMAR A, JIANG C, et al. CoCrFeNiMo<sub>0.2</sub> high entropy alloy by laser melting deposition: prospective material for low temperature and corrosion resistant applications[J]. Intermetallics, 2020, 119: 106727.
  - [28] ZHOU K, WANG Z, HE F, et al. A precipitation-strengthened high-entropy alloy for additive manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101410.
  - [29] KIM J, WAKAI A, MORIDI A. Materials and manufacturing renaissance: additive manufacturing of high-entropy alloys[J]. Journal of Materials Research, 2020, 35(15): 1963-1983.
  - [30] ZHU Z G, NGUYEN Q B, NG F L, et al. Hierarchical microstructure and strengthening mechanisms of a CoCrFeNiMn high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. Scripta Materialia, 2018, 154: 20-24.
  - [31] TONG Z, REN X, JIAO J, et al. Laser additive manufacturing of FeCrCoMnNi high-entropy alloy; effect of heat treatment on microstructure, residual stress and mechanical property[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 1144-1159.
  - [32] GUAN S, WAN D, SOLBERG K, et al. Additive manufacturing of fine-grained and dislocation-populated CrMnFeCoNi high entropy alloy by laser engineered net shaping[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 761: 138056.
  - [33] WANG P, HUANG P, NG F L, et al. Additively manufactured CoCrFeNiMn high-entropy alloy *via* pre-alloyed powder[J]. Materials & Design, 2019, 168: 107576.
  - [34] XU Z, ZHANG H, LI W, et al. Microstructure and nanoindentation creep behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 766-771.
  - [35] KIM Y K, YANG S, LEE K A. Superior temperature-dependent mechanical properties and deformation behavior of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 1-13.
  - [36] ZHANG C, FENG K, KOKAWA H, et al. Cracking mechanism and mechanical properties of selective laser melted CoCrFeMnNi high entropy alloy using different scanning strategies[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 789: 139672.
  - [37] AMAR A, LI J, XIANG S, et al. Additive manufacturing of high-strength CrMnFeCoNi-based high entropy alloys with TiC addition[J]. Intermetallics, 2019, 109: 162-166.
  - [38] LI J, XIANG S, LUAN H, et al. Additive manufacturing of high-strength CrMnFeCoNi high-entropy alloys-based composites with WC addition[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2019, 35(11): 2430-2434.
  - [39] LI B, ZHANG L, XU Y, et al. Selective laser melting of CoCrFeNiMn high entropy alloy powder modified with nano-TiN particles for additive manufacturing and strength enhancement: process, particle behavior and effects[J]. Powder Technology, 2020, 360: 509-521.
  - [40] LI B, ZHANG L, YANG B. Grain refinement and localized amorphization of additively manufactured high-entropy alloy matrix composites reinforced by nano ceramic particles *via* selective laser-melting/remelting[J]. Composites Communications, 2020, 19: 56-60.
  - [41] SAVINOV R, WANG Y, SHI J. Microstructure and properties of CeO<sub>2</sub>-doped CoCrFeMnNi high entropy alloy fabricated by laser metal deposition[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 56: 1245-1251.
  - [42] GAO X, YU Z, HU W, et al. *In situ* strengthening of CrMnFeCoNi high-entropy alloy with Al realized by laser additive manufacturing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847: 156563.
  - [43] PARK J M, CHOE J, KIM J G, et al. Superior tensile properties of 1% C-CoCrFeMnNi high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. Materials Research Letters, 2020, 8(1): 1-7.
  - [44] KIM J G, PARK J M, SEOL J B, et al. Nano-scale solute heterogeneities in the ultrastrong selectively laser melted carbon-doped CoCrFeMnNi alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 773: 138726.
  - [45] PARK J M, CHOE J, PARK H K, et al. Synergetic strengthening of additively manufactured (CoCrFeMnNi)<sub>99</sub>C<sub>1</sub> high-entropy alloy by heterogeneous anisotropic microstructure[J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101333.
  - [46] JOSEPH J, STANFORD N, HODGSON P, et al. Understanding the mechanical behaviour and the large strength/ductility differences between FCC and BCC Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 885-895.
  - [47] PEYROUZET F, HACHET D, SOULAS R, et al. Selective laser melting of Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy: printability, microstructure, and mechanical properties[J]. JOM, 2019, 71(10): 3443-3451.
  - [48] NARTU M S K K Y, ALAM T, DASARI S, et al. Enhanced tensile yield strength in laser additively manufactured Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high entropy alloy[J]. Materialia, 2020, 9: 100522.
  - [49] 徐勇勇, 孙琨, 邹增琪, 等. 选区激光熔化制备 Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi 高熵合金的工艺参数及组织性能[J]. 西安交通大学学报, 2018, 52(1): 151-157.
  - XU Y Y, SUN K, ZOU Z Q, et al. Processing parameters, microstructure and properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi high entropy alloy prepared by selective laser melting[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2018, 52(1): 151-157.
  - [50] ZHOU P F, XIAO D H, WU Z, et al. Al<sub>0.5</sub>FeCoCrNi high entropy alloy prepared by selective laser melting with gas-atomized pre-alloy powders[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 739: 86-89.
  - [51] GWALANI B, GANGIREDDY S, SHUKLA S, et al. Composi-

- tionally graded high entropy alloy with a strong front and ductile back[J]. *Materials Today Communications*, 2019, 20: 100602.
- [52] MOHANTY A, SAMPREETH J K, BEMBALGE O, et al. High temperature oxidation study of direct laser deposited  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $x=0.3, 0.7$ ) high entropy alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 380: 125028.
- [53] LI M, GAZQUEZ J, BORISEVICH A, et al. Evaluation of microstructure and mechanical property variations in  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  high entropy alloys produced by a high-throughput laser deposition method[J]. *Intermetallics*, 2018, 95: 110-118.
- [54] KUNCE I, POLANSKI M, KARCZEWSKI K, et al. Microstructural characterisation of high-entropy alloy  $\text{AlCoCrFeNi}$  fabricated by laser engineered net shaping[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 648: 751-758.
- [55] WANG R, ZHANG K, DAVIES C, et al. Evolution of microstructure, mechanical and corrosion properties of  $\text{AlCoCrFeNi}$  high-entropy alloy prepared by direct laser fabrication[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 971-981.
- [56] FUJIEDA T, SHIRATORI H, KUWABARA K, et al. First demonstration of promising selective electron beam melting method for utilizing high-entropy alloys as engineering materials[J]. *Materials Letters*, 2015, 159: 12-15.
- [57] SHIRATORI H, FUJIEDA T, YAMANAKA K, et al. Relationship between the microstructure and mechanical properties of an equiatomic  $\text{AlCoCrFeNi}$  high-entropy alloy fabricated by selective electron beam melting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 656: 39-46.
- [58] NIU P D, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructures and properties of an equimolar  $\text{AlCoCrFeNi}$  high entropy alloy printed by selective laser melting[J]. *Intermetallics*, 2019, 104: 24-32.
- [59] KARLSSON D, MARSHAL A, JOHANSSON F, et al. Elemental segregation in an  $\text{AlCoCrFeNi}$  high-entropy alloy—a comparison between selective laser melting and induction melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 784: 195-203.
- [60] KARLSSON D, LINDWALL G, LUNDBÄCK A, et al. Binder jetting of the  $\text{AlCoCrFeNi}$  alloy[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 27: 72-79.
- [61] SISTLA H R, NEWKIRK J W, LIOU F F. Effect of Al/Ni ratio, heat treatment on phase transformations and microstructure of  $\text{Al}_x\text{FeCoCrNi}_{2-x}$  ( $x=0.3, 1$ ) high entropy alloys[J]. *Materials & Design*, 2015, 81: 113-121.
- [62] BORKAR T, CHAUDHAARY V, GWALANI B, et al. A combinatorial approach for assessing the magnetic properties of high entropy alloys: role of Cr in  $\text{AlCo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{FeNi}$ [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2017, 19(8): 1700048.
- [63] KUNCE I, POLANSKI M, BYSTRZYCKI J. Microstructure and hydrogen storage properties of a  $\text{TiZrNbMoV}$  high entropy alloy synthesized using laser engineered net shaping (LENS)[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(18): 9904-9910.
- [64] DOBBELSTEIN H, GUREVICH E L, GEORGE E P, et al. Laser metal deposition of a refractory  $\text{TiZrNbHfTa}$  high-entropy alloy[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 24: 386-390.
- [65] 李青宇, 李涤尘, 张航, 等. 激光熔覆沉积成形  $\text{NbMoTaTi}$  难熔高熵合金的组织与强度研究[J]. *航空制造技术*, 2018, 61(10): 61-67.
- LI Q Y, LI D C, ZHANG H, et al. Study on structure and strength of  $\text{NbMoTaTi}$  refractory high entropy alloy fabricated by laser cladding deposition[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2018, 61(10): 61-67.
- [66] ZHANG H, XU W, XU Y, et al. The thermal-mechanical behavior of  $\text{WTaMoNb}$  high-entropy alloy *via* selective laser melting (SLM): experiment and simulation[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 96 (1/4): 461-474.
- [67] DOBBELSTEIN H, GUREVICH E L, GEORGE E P, et al. Laser metal deposition of compositionally graded  $\text{TiZrNbTa}$  refractory high-entropy alloys using elemental powder blends[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 25: 252-262.
- [68] MELIA M A, WHETTEN S R, PUCKETT R, et al. High-throughput additive manufacturing and characterization of refractory high entropy alloys[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 19: 100560.
- [69] MOOREHEAD M, BERTSCH K, NIEZGODA M, et al. High-throughput synthesis of  $\text{Mo-Nb-Ta-W}$  high-entropy alloys *via* additive manufacturing[J]. *Materials & Design*, 2020, 187: 108358.
- [70] LUO S, GAO P, YU H, et al. Selective laser melting of an equiatomic  $\text{AlCrCuFeNi}$  high-entropy alloy: processability, non-equilibrium microstructure and mechanical behavior[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 387-397.
- [71] LUO S, ZHAO C, SU Y, et al. Selective laser melting of dual phase  $\text{AlCrCuFeNi}_x$  high entropy alloys: formability, heterogeneous microstructures and deformation mechanisms[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 31: 100925.
- [72] LUO S, SU Y, WANG Z. Tailored microstructures and strengthening mechanisms in an additively manufactured dual-phase high-entropy alloy *via* selective laser melting[J]. *Science China Materials*, 2020, 63(7): 1279-1290.
- [73] BORKAR T, GWALANI B, CHOUDHURI D, et al. A combinatorial assessment of  $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$  ( $0 < x < 1.5$ ) complex concentrated alloys: microstructure, microhardness, and magnetic properties[J]. *Acta Materialia*, 2016, 116: 63-76.
- [74] CHOUDHURI D, GWALANI B, GORSSE S, et al. Change in the primary solidification phase from fcc to bcc-based B2 in high entropy or complex concentrated alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 127: 186-190.
- [75] SU Y, LUO S, WANG Z. Microstructure evolution and cracking behaviors of additively manufactured  $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$  high entropy alloys *via* selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 842: 155823.
- [76] CHEN X, YAN L, KARNATI S, et al. Fabrication and characterization of  $\text{Al}_x\text{CoFeNiCu}_{1-x}$  high entropy alloys by laser metal deposition[J]. *Coatings*, 2017, 7(4): 47.
- [77] WANG Y, LI R, NIU P, et al. Microstructures and properties



- of equimolar AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. *Intermetallics*, 2020, 120: 106746.
- [78] FUJIEDA T, CHEN M, SHIRATORI H, et al. Mechanical and corrosion properties of CoCrFeNiTi-based high-entropy alloy additive manufactured using selective laser melting[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 25: 412-420.
- [79] GWALANI B, SONI V, WASEEM O A, et al. Laser additive manufacturing of compositionally graded AlCrFeMoV<sub>x</sub> ( $x=0$  to 1) high-entropy alloy system[J]. *Optics and Laser Technology*, 2019, 113: 330-337.
- [80] SARSWAT P K, SARKAR S, MURALI A, et al. Additive manufactured new hybrid high entropy alloys derived from the AlCoFeNiSmTiVZr system[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 242-258.
- [81] ZHU Z G, AN X H, LU W J, et al. Selective laser melting enabling the hierarchically heterogeneous microstructure and excellent mechanical properties in an interstitial solute strengthened high entropy alloy[J]. *Materials Research Letters*, 2019, 7 (11): 453-459.
- [82] AGRAWAL P, THAPLIYAL S, NENE S S, et al. Excellent strength-ductility synergy in metastable high entropy alloy by laser powder bed additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 101098.
- [83] THAPLIYAL S, NENE S S, AGRAWAL P, et al. Damage-tolerant, corrosion-resistant high entropy alloy with high strength and ductility by laser powder bed fusion additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101455.
- [84] YAO H, TAN Z, HE D, et al. High strength and ductility AlCrFeNiV high entropy alloy with hierarchically heterogeneous microstructure prepared by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 813: 152196.
- [85] VOGIATZIEF D, EVIRGEN A, GEIN S, et al. Laser powder bed fusion and heat treatment of an AlCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> high entropy alloy[J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 248.
- [86] KATZ-DEMYANETZ A, GORBACHEV I I, ESHED E, et al. High entropy Al<sub>0.5</sub>CrMoNbTa<sub>0.5</sub> alloy: additive manufacturing *vs* casting *vs* CALPHAD approval calculations[J]. *Materials Characterization*, 2020, 167: 110505.
- [87] EWALD S, KIES F, HERMSEN S, et al. Rapid alloy development of extremely high-alloyed metals using powder blends in laser powder bed fusion[J]. *Materials*, 2019, 12(10): 1-15.
- [88] YANG X, ZHOU Y, XI S, et al. Additively manufactured fine grained Ni<sub>6</sub>Cr<sub>1</sub>WFe<sub>9</sub>Ti high entropy alloys with high strength and ductility[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 767: 138394.
- [89] WANG Z, GU J, AN D, et al. Characterization of the microstructure and deformation substructure evolution in a hierarchical high-entropy alloy by correlative EBSD and ECCI[J]. *Intermetallics*, 2020, 121: 106788.

收稿日期:2020-08-31;修订日期:2021-06-09

通讯作者:马盼(1986—),女,副教授,博士,研究方向为激光 3D 打印、高压凝固,联系地址:上海市松江区龙腾路 333 号行政楼 1615 (201620),E-mail:mapan@sues.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)