

文章编号:1006-9941(2021)10-1008-11

高熵合金含能结构材料的潜力与挑战

唐宇¹,王睿鑫¹,李顺¹,陈进²,刘希月¹,白书欣¹

(1. 国防科技大学空天科学学院, 湖南长沙 410073; 2. 西安近代化学研究所, 陕西西安 710065)

摘要: 针对高强含能结构材料的发展现状和存在的问题,对高熵合金的特点、静态力学行为和动态力学行为的研究现状进行了总结和分析,从理论和实验两方面论述了高熵合金作为高强含能结构材料的设想、潜力和挑战。综述发现,高熵合金具有“成分设计自由”、“晶体结构简单且具有强畸变”、“强度和硬度高”等基本特点,同时高熵合金的静态力学行为和动态力学行为可以在很宽的范围内进行调节,调节方式包括工艺调整和成分设计等。以上特点表明高熵合金在可加工性、高强度和可快速氧化释能等方面具有成为高强含能结构材料的潜在优势。已有的实验结果也证实了高熵合金含能结构材料的应用潜力。提出了高熵合金含能结构材料研究面临的挑战和未来研究需要关注的重点,包括高通量实验和模拟、动态力学行为研究和大尺寸样件制备等。

关键词: 高熵合金;含能结构材料;应用潜力;挑战

中图分类号: TJ55; TQ560.7; TB383

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021087

1 引言

含能结构材料(Energetic structural materials, ESMs)是指具有一定的力学性能,在特定条件下能够诱发材料组元之间或组元与环境介质的高能量化学反应,释放出热量的材料^[1-2]。含能结构材料具有“结构-能量一体化”的特点。在常温常压下,含能结构材料是惰性的结构材料;在极端条件下,如剧烈撞击、冲击等,含能结构材料被激活,引发组元之间或组元与环境介质的化学反应,产生具有毁伤效果的高温 and 高压,对目标进行二次毁伤。

根据材料的成分特点,含能结构材料主要可分为金属-氟聚合物、金属-氧化物、金属-金属型和纯金属型四种类型。其中,金属-氟聚合物(如 Al-PTFE)、金属-氧化物(如 Al-CuO)、金属-金属型(如 Al-Ni)这三种复合材料因为可产生组元间的化学反应,具有很好的能量释

放效率,而最先成为含能结构材料研究的主流。如 8 g 的 Al-Ni-CuO 弹丸以 $1400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度侵彻 27 L 密闭靶箱后,产生的准静态超压接近 0.2 MPa ^[3]。然而,复合型含能结构材料因为没有形成物相间的强化学键,所以强度都远逊于传统结构材料,难以作为真正承载的构件使用。

为此,研究者开始尝试具有更高理论强度的单相金属材料。其中的典型代表是 Zr 基非晶合金。2006 年,Walters 等^[4]将 $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Cu}_{15.4}\text{Ni}_{12.6}\text{Al}_{10}$ 作为药型罩,研究了聚能射流形态和破甲性行为,发现非晶合金侵彻时产生横向破坏作用。Gilbert 等^[5]在夏比冲击实验(Charpy impact test)中发现, $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ 非晶合金动态断裂过程由于剧烈的变形和氧化作用,产生剧烈的火光现象。然而,非晶合金也存在着一些难以克服的问题。例如:

(1)非晶合金的制备需要极高的冷却速率^[6-9]。而受制于 Zr 等难熔元素的本征特性以及非晶结构中声子导热机制的缺乏,非晶合金的热导率通常较低,冷却凝固过程中的淬透性也较差。因此,大块非晶合金的高质量制备一直是制约非晶合金发展的主要问题。

(2)因为不具有周期性的晶体结构,无法在受载过程中发生位错运动主导的塑性变形,所以非晶合金的普遍韧性较差,难以进行变形加工和在炸药驱动

收稿日期: 2021-04-13; 修回日期: 2021-06-26

网络出版日期: 2021-08-24

基金项目: 国家自然科学基金资助(11972372, U20A20231)

作者简介: 唐宇(1983-),男,副教授,主要从事高熵合金及其武器化应用工作。e-mail: tangyu16@nudt.edu.cn

通信联系人: 李顺(1981-),男,副教授,主要从事高熵合金及其武器化应用工作。e-mail: linudt@163.com

引用本文: 唐宇,王睿鑫,李顺,等. 高熵合金含能结构材料的潜力与挑战[J]. 含能材料, 2021, 29(10):1008-1018.

TANG Yu, WANG Rui-xin, LI Shun, et al. Potential and Challenges of High-Entropy Alloy Energetic Structural Materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(10):1008-1018.

过程中保持完整性,进而影响了释能效果。例如, $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_3$ 非晶合金以 $1200\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度侵彻 27 L 密闭靶箱后,产生的准静态超压小于 0.1 MPa ^[6]。为提升韧性,很多学者在 Zr 基非晶合金内部引入钨纤维形成非晶复合材料。但这又进一步增加了材料制备的困难和成本。

因此,开发一种可满足战斗部壳体承载和高效毁伤需求的全新材料体系,是高熵合金含能结构材料发展的必然趋势。高熵合金作为一种新型金属材料,已在包括含能结构材料在内的多个领域展现出很好的应用潜力。2017年,国防科技大学白书欣等基于高熵合金的特点和含能结构材料的需要,首次提出并验证了高熵合金含能结构材料的概念,即基于高强、高塑、高活性高熵合金的含能结构材料^[10]。为进一步诠释高熵合金作为含能结构材料的潜力和挑战,综述了高熵合金的定义和特点、静态和动态力学行为等方面的研究进展,指出了高熵合金作为高强含能结构材料的优势,以及高熵合金含能结构材料发展所面临的主要问题,为高强含能结构材料的研究和发展提供借鉴。

2 高熵合金的定义和特点

2.1 高熵合金的定义

高熵合金(High-entropy Alloys, HEAs)是2004年由英国牛津大学 Cantor 在实验上首次发现^[11],并于同年由台湾清华大学叶均蔚正式命名的新型多元合金^[12]。根据叶均蔚的定义,高熵合金是由五种或五种以上等原子比金属组成的、具有单一固溶体结构的合金^[13]。

在高熵合金被提出的头十多年中,研究者们大多恪守着叶均蔚所提出的高熵合金的定义,主要研究合金组元特性对高熵合金结构的影响规律。随着2015年大连理工大学卢一平^[14]提出共晶高熵合金以及德国马普所 Raabe^[15]提出亚稳双相高熵合金,高熵合金的研究开始集中于合金性能的提升。叶均蔚所提出的高熵合金的定义也不断被突破。2013年,美国空军实验室 Senkov^[16]将四元等原子比的 NbTiVZr 合金也称为高熵合金。同年,由三种元素等原子比组成的 ZrNbHf 体系也被来自田纳西大学的 Egami^[17]划分为高熵合金。2018年,在对高熵合金的发展进行了综述后,北京科技大学张勇^[18]将传统的五元或五元以上等比单相固溶体合金称为第一代高熵合金,并将新发展的四元非等比组成的双相或者复杂相合金称为第二代高熵合金。目前,高熵合金中组元的数量和含量并不是一

个严格的定义,其最大特点还在于其独特的合金设计理念,以及由此形成的特殊结构和性能。

2.2 高熵合金的特点

2.2.1 独特的合金设计理念

传统的合金设计理念主要考虑合金元素间的“焓”值大小。“焓”是热力学中表征物质系统能量的重要状态参量^[19]。组元间的“焓”值越正,组元间相互排斥、形成元素偏析的可能性越大;“焓”值越负,组元间相互结合、形成有序化合物的可能性越大;只有当“焓”值越趋向于0时,组元才会相互固溶、形成无序固溶体^[20]。

而高熵合金则突破传统合金设计由“焓”调控材料“有序度”的理念,采用“熵”调控材料中的微观状态分布和无序程度^[21]。“熵”同样是热力学中表征物质系统能量的一个重要状态参量^[19]。“熵”的本质是一个系统内在的混乱程度。由热力学公式(1)和(2)可知,物质内部的无序程度越大,熵值越大,其结构也就越稳定^[19]。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (1)$$

式中, ΔS_{mix} 为理想体系构型熵,在高熵合金中近似为体系的混合熵, $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, R 为理想气体常数, $R=8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, x_i 为体系中组元*i*的摩尔分数。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

式中, ΔG 为体系吉布斯自由能变化, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔH 为焓值变化, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔS 为熵值变化, $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, T 为体系的绝对温度,K。

高熵合金正是通过增加组元数量的方式来提升物质体系中“熵”值的方式,实现了多元素等比例的超混合,克服了传统合金无法摆脱的主元素固有性质的约束,实现合金在原子级别的“自由”设计和组合。

总之,高熵合金的特性不仅与组元种类相关也与组元数量有关。因此,在合金设计时,通过自由选取一定特性的目标元素就可以构成一个既有一定高熵合金共性特征又有一定组成元素个性特征的新型合金。例如,将多种活性元素组合在一起即可形成具有一类高氧化活性的高熵合金^[10]。

2.2.2 高熵合金的结构特点

高熵合金的结构特点可以概况为:“化学占位无序,拓扑结构有序”的强畸变固溶体,如图1所示^[22]。

合金体系的“熵”值除了与组元数量相关以外,还与组成原子的占位状态有关。原子占位的无序程度越高,“熵”值就越大。因此,受到高熵效应的影响,高熵合金会倾向于形成原子占位无序的单相固溶体结构,而不会形成原子占位有序的复杂化合物^[23]。高熵合

金也因此具有独特的“化学占位无序,拓扑结构有序”的晶体结构,即不同原子等概率无序占据固溶体的晶格格点,而将不同原子都抽象成等同的格点时合金的晶体结构是完整且有序的固溶体。这也就是叶均蔚所提出高熵合金的“高熵效应”,即多组元合金倾向于形成原子化学占位无序的单相固溶体,而非原子化学占位有序的金属间化合物^[24]。

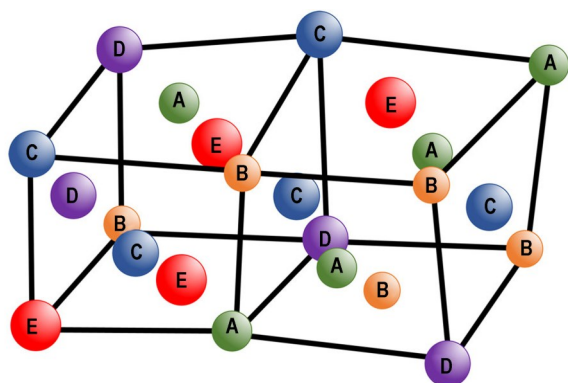


图1 晶格畸变示意图^[22]

Fig.1 Schematic of the lattice distortion in HEA^[22]

同时,因为一个包含多种组元的高熵合金中各类原子尺寸不同,且原子之间存在结合能、电负性等差异,使得多种原子“化学占位无序”的固溶体晶格产生严重的畸变^[23-24]。虽然部分研究者对“高熵合金中是否普遍存在严重的晶格畸变”提出了一定的质疑。例如,剑桥大学 Jones 等^[25]通过分析 CrMnFeCoNi 的中子衍射谱后发现,该高熵合金的局域晶格畸变并没有明显高于传统金属。但大部分实验还是证实了高熵合金的“晶格畸变效应”,且高熵合金中不但存在着较强的晶格畸变,晶格畸变还严重影响了高熵合金的各种性能^[18,26]。例如,橡树岭国家实验室 Egami 等^[27]的研究表明,数十种高熵合金中普遍存在着较强的晶格畸变和晶格畸变局域化现象,尤其以含 Zr 和 Hf 四元合金的晶格畸变最为严重。同时,国防科技大学唐宇等^[28]研究发现,通过热处理方式改变 TiZrNbTa 高熵合金中不同区域的晶格畸变程度,可以有效调控 O 元素在合金中的扩散路径和速度。

2.2.3 高熵合金的性能特点

高熵合金独特的结构也造成了独特的性能特点。已有研究表明,高熵合金具有优于传统材料的综合性能,集包括耐高温、轻量化、高比强度、高耐磨、耐腐蚀性、耐辐照等多种特性于一身,能够同时满足复杂多变的极端环境对军事材料不同性能的苛刻要求^[29-34]。

(1) 高强度与高硬度

由于高熵合金的严重晶格畸变会阻碍晶体中位错的运动,从而形成一定的强化效应,因此高熵合金普遍具有比传统合金更高的强度和硬度,例如 CrNbTiZr 的硬度为 4.10 GPa^[35],而 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金的硬度可达到 5.8 GPa^[36]。图 2 给出了 Fe₄₀Mn₂₇Ni₂₆Co₅Cr₂、Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀、Fe₃₂Mn₃₀Ni₃₀Co₆Cr₂ 和 FeCoNiCrMn 合金与部分传统合金的强韧性对比^[37]。可以看出,高熵合金拥有优于传统合金的综合力学性能。

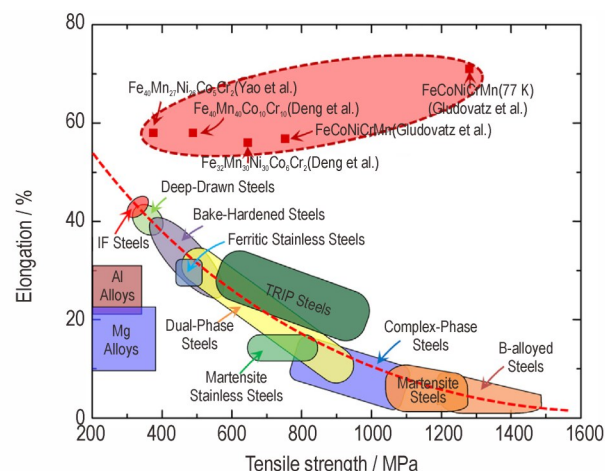


图2 高熵合金与传统合金强韧性对比图^[37]

Fig.2 Comparison of strength and ductility between HEAs and conventional alloys^[37]

同时,严重的晶格畸变会对高温下合金的回复和再结晶产生阻碍,这使得高熵合金通常可表现出较高的耐回火软化性,进而表现出在高温环境下的工作潜力^[35,38-40]。图 3 总结了部分高熵合金与传统合金在铸态和退火态下的硬度^[18]。如图所示,大多数高熵合金在退火态下都能够保持与铸态相当的硬度。

(2) 良好的耐腐蚀性

传统合金通常以一种元素作为主元,通过向其中添加少量钝化元素的方式提高其耐腐蚀性能。而高熵合金能够直接以多种钝化元素作为主元^[41];同时,高熵合金具有较稳定的单相固溶体结构且晶格畸变能够阻碍腐蚀介质的扩散,因此高熵合金具有比传统合金更为优异的耐腐蚀性能。例如,田纳西大学的 Liaw 等^[42]和中南大学的 Li 等^[43]的研究结果表明,Al_xCoCrFeNi 在 3.5% NaCl 和 0.1 M H₂SO₄ 等溶液中拥有比传统合金更高的点蚀电位和腐蚀电流密度以及稳定的钝化膜,展现出比 316L 不锈钢更为优异的耐腐蚀性。

(3) 良好的抗辐照性

在辐照条件下,辐照粒子会与材料自身晶格原子产生相互作用,导致材料微结构变化并形成辐照缺陷,

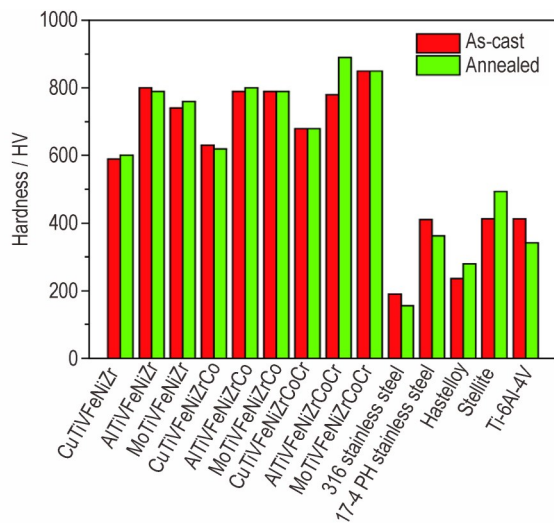


图3 部分高熵合金与传统合金的铸态与退火态硬度对比^[18]

Fig.3 Comparison of hardness between HEAs and conventional alloys before and after annealing^[18]

进而造成体积膨胀、辐照硬化和脆化、辐照诱发相变、辐照蠕变以及高温氢脆等一系列材料失效行为^[44]。由于高熵合金具有严重的晶格畸变,能够有效抑制原子的扩散,且其具有较高的原子水平应力,能够促进粒子辐射的无定形化,使得高熵合金能够在受到一定程度的辐照后合金局部发生熔化和再结晶,表现出一定的自我修复能力^[18,29,45]。卢一平等^[46]研究发现,受到辐照后的Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}高熵合金的硬度与未经辐照的样品基本相同,没有出现传统合金在受到辐照后常见硬化现象。

整体而言,高熵合金普遍具有均匀的单相固溶体结构,并且由于单相固溶体晶格的畸变程度严重,所以具有不同于传统合金的诸多性能特点。

3 高熵合金准静态力学行为的研究

近年来,高熵合金的研究普遍集中在“如何通过调整合金结构,提升合金的准静态力学性能”。在此方面,国内外研究者们开展了大量有益的工作。

3.1 热处理改性

北德克萨斯大学 Banerjee 等^[47-49]对高强度的Al_{0.5}NbTa_{0.8}Ti_{1.5}V_{0.2}Zr高熵合金的研究指出,该合金中连续分布的B2相塑性较差塑性易引发裂纹同时也限制了分散于其中的无序BCC相变形,因此该合金呈现高脆性;在对其进行1400℃、20min的固溶处理及后续600℃、120h的热处理后,无序BCC相得长大能够破坏B2连续的结构,使得有序B2相均匀分散于连续的无序BCC基体中,这种与铸态组织呈“倒置”的组织

能够增强合金的变形能力,同时弥散分布的纳米析出物能够增加位错切过的阻力而不造成位错塞积,因此合金在保持高强度的同时塑性得到大幅提升,断裂应变高达38%。上海大学王刚等^[50]对NbTiHfZr合金进行了800~1000℃的热处理,由于该合金除Nb外的其他主元均在该温度范围内存在BCC-HCP结构转变点,因此热处理在合金中引入弥散分布的纳米HCP相,纳米析出能够有效阻碍位错运动,但在更大应力下位错能够弯曲并绕过析出物,因此热处理后合金的断裂延伸率增加了20%的同时抗拉强度也增加了近300MPa。日本东北大学Aoyagi等^[51]对HfNbTaTiZr进行1450℃、168h热处理后,晶粒内的BCC基体中出现了富Hf、Zr的纳米HCP析出,晶粒内部的纳米析出使得其室温及高温力学性能均优于报道的该体系的力学性能。别尔哥罗德国立大学Yurchenko等^[52]对具有B2/Laves双相的Al₂₀Cr₁₀Nb₁₅Ti₂₀V₂₅Zr₁₀高熵合金在1200℃下进行24h退火,长时间退火后内应力得到释放并产生软化,共晶区的层状结构消失的同时B2相发生球化和聚结,这使得原本仅能发生弹性变形的合金具有了一定的塑性,同时B2/Laves相界面上形成了较硬的Zr₅Al₃颗粒,合金的强度提升了约500MPa。

3.2 变形加工

别尔哥罗德国立大学Stepanov等^[53]对Ti_{1.89}CrNbV_{0.56}难熔高熵合金进行冷轧后发现,随着应变增加,晶粒中亚结构出现且更加明显,在更高的轧制应变下出现剪切带,在轧制至80%的厚度应变后出现严重变形组织;位错密度随轧制应变增加而增加,当轧制应变达到80%,位错密度提高了一个数量级。由于位错密度的增加以及新的变形诱导边界和位错阵列的形成,位错交互作用增强且运动阻碍增加,经过轧制合金的硬度由铸态的396HV增加至459HV。布拉格查尔斯大学Čížek等^[54]对HfNbTaTiZr进行高压扭转得到了晶粒尺寸仅80nm的超细晶合金。变形早起阶段的孪生促进了晶粒细化并提升了塑性;而变形的进一步增加引入了高密度的位错和空位,扩散的增强破坏了固溶体的稳定性并引发了固溶体分解,富含Zr和Hf的HCP脆性相使得强度增强塑性降低。中南大学刘彬等^[55]对粉末冶金制备的TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5}高熵合金进行热锻,锻造后合金中源于粉末烧结残留的孔被消除,元素分布均匀,晶界处存在尺寸~1μm的HCP相,由于析出物和基体截面结合良好,可以将载荷从基质转移至沉淀相,且沉淀相比基体更硬,因此可以在断裂之前承受高应力,增强合金的同时均匀变形,避免局部剪切

带的产生。

3.3 主元的选择与元素添加

叶均蔚等^[56]基于 Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr 合金体系的研究指出,为了获得更高的室温强度,应添加一种与其他合金具有强相互作用的元素,例如 Mo;添加高熔点的元素 Mo, Nb 或 Ta 能够提升高温强度;添加 Nb 能够增加塑性;Ti 或 Zr 的添加则会在降低密度的同时降低高温强度。白书欣等^[57]通过采用 BCC 稳定性更高的 Nb 替换 ZrTiHfTa 体系中的 Hf 制备得到了单相 TiZrNbTa 高熵合金。在该体系中,分别来自 IVB 族和 VB 族的 Ti、Zr 和 Ta、Nb 之间的相容性和物理性质存在差异,在受载过程中会在强扩散驱动力的作用下产生元素偏析进而引发 TRIP 效应,此外单相 TRIP 合金能够避免双相 TRIP 高熵合金相中由于脆性相存在而带来的提前失效,因此该合金抗拉强度达到 1 GPa 的同时断裂延伸率达到 14.4%。叶均蔚等^[36,58]将 Al 加入难熔高熵合金体系发现,Al 全满的 p 轨道(填充)以及其高电子密度和高费米能级会促进电子向 d 轨道半满的过渡金属的转移, pd 轨道杂化能够增加 BCC 晶格中键合的方向性,从而在难熔高熵合金中产生有序化效应并形成有序 B2 相。由于有序 B2 相虽然具有固溶体结构,但是其滑移系仅 2 个($\langle 001 \rangle \{110\}$ 和 $\langle 111 \rangle \{112\}$), 因此对位错运动的阻碍较大^[49]。辅以成分调整和热处理控制 B2 相的尺寸、形态和含量能够较好调控材料的力学性能、突破强度-塑性平衡。北京科技大学吕昭平等^[33]通过向 TiZrHfNb 难熔高熵合金加入微量非金属元素 O 形成富含(O, Zr, Ti)的有序复合物,该纳米复合物能够使位错剪切模式从平面滑移转变为交滑移,同时在变形过程中通过形成 Frank-Read 源形成了位错倍增,拉伸强度提高了 49%,塑性得到了显著改善 95%。武汉理工大学沈强等^[59]向 MoNbRe_{0.5}TaW 体系中添加 TiC 形成了共晶相,共晶相中的 FCC 相(MC 型碳化物)对位错运动具有较大的阻碍,但两相的失配度较低、几乎共格,两相界面处良好的结合能够保证位错向 BCC 向转移,因此 BCC+MC 的共晶组织能够在保持塑性的条件下对合金进行有效增强。

3.4 成分调整

吕昭平等^[34]借鉴亚稳态工程的设计理念,通过调控 Ta 的含量调控体系亚稳定性,与脆性的单相 TaHfZrTi 合金相比,亚稳双相的 Ta_{0.4-0.6}HfZrTi 合金由于在受载的过程中发生由 BCC 结构向 HCP 结构的转变而具有优异的强度和塑性结合, Ta_{0.5}HfZrTi 合金拉伸屈服强度达到 700 MPa 以上,并能达到接近 30% 的延伸率。

查尔姆斯理工大学 Guo 等^[60]基于电子理论提出在单相 BCC 固溶体中通过调节元素含量以减少价电子(s 和 d 电子)的数量可以提升材料的塑性。根据 Nagasako 等^[61]对难熔金属的研究,当局部剪切应力达到理想晶体的临界值时位错开始形核,而当垂直于解离面的局部拉伸应力超过金属中的理想拉伸强度时初始裂纹产生。这种位错形核的激活在裂纹形成之前的现象被称为剪切失稳(Shear instability)。剪切失稳使得合金在裂纹产生前可以通过位错滑移发生塑性变形从而赋予合金一定的本征塑性。减少价电子数,一方面使费米能级相对于能带结构下移,因此剪切失稳能够在较小应变时发生;另一方面,可以降低 Peierls-Nabarro 势垒能从而提高位错迁移率。因此具有较低的价电子浓度的 Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr 高熵合金的断裂延伸率与 HfNbTaTiZr 高熵合金相比提升了一倍达到了 18.8% 且强度也提升了近 100 MPa。北京理工大学的李云凯等^[62]基于低价电子的理念设计了四种难熔高熵合金,所有合金压缩应变均大于 50%,而拉伸断裂延伸率则呈现与价电子数相反的变化趋势。清华大学的姚可夫等^[63]改变了 Ti_xNbMoTaW 体系中低价电子数的 Ti 的含量,随着 Ti 含量的增加 Ti_xNbMoTaW 体系的平均价电子数降低,此外晶界结合力相应提升抑制了脆性沿晶断裂,元素偏析程度增加促进了富 Ti 和 Nb 的枝晶臂的生成从而提升合金的变形能力, TiNbMoTaW 合金的塑性是 NbMoTaW 合金的五倍,达到了 11.5%,屈服强度和断裂强度分别为 1455 MPa 和 1910 MPa。

整体而言,在高熵合金的均匀单相固溶体基体中引入纳米级别的析出物和成分波动(Concentration fluctuations),会有利于位错的多重滑移,同时提升材料的强度和塑性。

4 高熵合金动态力学行为的研究

2015 年北德克萨斯州大学 Mishra 等^[64]首次对高熵合金的动态塑性变形行为进行了报道,通过对 Al_{0.1}CrFeCoNi 高熵合金的研究发现,该合金体系表现出明显的正应变率效应(即屈服强度随应变率的增加而增加),当应变率由 10⁻³ s⁻¹ 提升至 2600 s⁻¹ 屈服强度由 152 MPa 提升至 243 MPa,其在动态下的塑性变形由于发生了从位错滑移主导的塑性变形向孪晶主导的塑性变形的转变而展现出的高应变硬化率。同年,太原理工大学乔珺威等^[65]的研究表明, AlCoCrFeNiTi_x 合金的屈服强度随着应变率的增加呈现正应变率敏感

性,动态塑性变形行为与Johnson-Cook本构模型的预测相符,其源于强应变硬化的极限强度和断裂应变优于大多数块状金属玻璃和原位金属玻璃基复合材料。

近些年,国内外研究者对3d过渡高熵合金体系的动态力学行为进行了详细的研究。浦项科技大学Kim等^[66]对CoCrFeMnNi高熵合金的研究指出,该合金在准静态(10^{-4} s^{-1})下孪晶起始真塑性应变约为20.5%,而在动态(4700 s^{-1})下仅约为6.2%,即孪晶产生在准静态条件下需要的应变远大于在动态变形下所需的应变,说明动态条件下孪晶临界应力更低。吕昭平等^[67]对FeCoNiCrMn高熵合金的研究也表明,孪晶极易在动态条件下在低层错能合金中被诱发,大量变形孪晶的产生使得合金在动态下强度和塑性的同时提升,在 2300 s^{-1} 应变率下该合金的极限强度和均匀延伸率分别达到745 MPa和63%。克莱姆森大学Pataky和乔珺威等^[68-70]对CoCrFeNi高熵合金的研究表明,动态变形中产生的纳米孪晶能够促进高熵合金在动态加载下的均匀变形,孪晶变形通过不断引入新的界面并减少变形过程中位错的平均自由程产生高度的加工硬化,使合金强度和塑性随应变率的增加而同时提升,如图4

所示。加州大学Meyers等^[71]指出,在 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金动态变形的过程中,包括固溶增强、林位错增强以及机械孪晶在内的多种增强机制能够引入高的应变硬化率来抵抗剪切变形局域化,从而使得合金具有良好的均匀变形能力和高的极限强度。中科院力学所袁福平等^[72]对CrCoNi合金的动态变形行为研究表明,除了变形孪晶以及位错和孪晶界之间的强相互作用有利于动态载荷下的应变硬化,动态晶粒细化也有效地提升了材料的抗动态剪切性能。乔珺威等^[69]在对NiCoCrFe高熵合金进行研究后从更微观的尺度指出,该体系屈服强度的显著的应变率源于效应短程有序/簇的存在以及位错的声子拖曳效应。位错和平面滑移的纠缠以及大量的纳米级孪晶的形成主导了动态下的变形机制,使得合金在 6000 s^{-1} 的高应变率下保持较高强度(屈服强度440 MPa,极限强度大于1000 MPa)的同时具有85%的工程应变。Mishra等^[73-75]对共晶高熵合金 $\text{Al}_{0.7}\text{CoCrFeNi}$ 的研究表明,共晶高熵合金的状结构由于易于储存较高的位错密度而具有较高的加工硬化性,而通过热处理在原FCC片层中引入的共格纳米L12析出物使得该合金在动态加载下流变的应力高达1800 MPa。

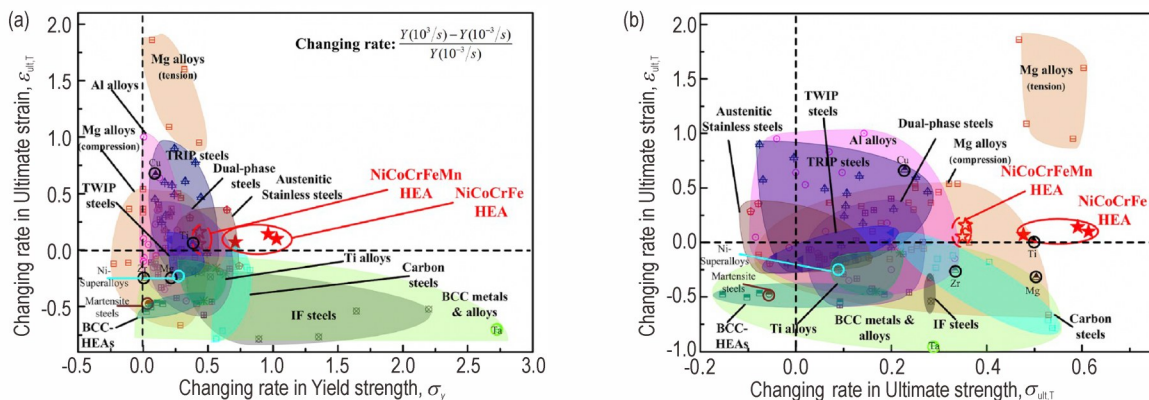


图4 各金属体系的(a)屈服强度(σ_y)、(b)真实极限强度($\sigma_{ult,T}$)与真实极限应变($\epsilon_{ult,T}$)随应变率的变化率^[69]

Fig.4 The changing rates of (a) yield strength (σ_y), (b) true ultimate strength ($\sigma_{ult,T}$) versus the changing rate of true ultimate strain ($\epsilon_{ult,T}$) with strain rates for a wide range of material systems^[69]

以上对3d过渡金属高熵合金动态力学行为的研究虽表明高熵合金的确具有一些不同于传统金属材料的动态力学行为和更加优异动态力学性能,但却很少涉及难熔金属高速变形过程中普遍存在的绝热剪切现象,即材料因局部严重变形和温升集中而发生的熔化及失稳现象。在CoCrFeMnNi高熵合金体系中,尽管动态变形的早期阶段由于形成孪晶而显示出较高的加工硬化率,但是由于进一步应变带来的温升,热软化作用占主导地位,动态变形后期形成了绝热剪切

带^[63]。巴黎大学Dirras等^[76]对TiZrHfNbTa的研究表明,该合金在 4700 s^{-1} 下的屈服强度为1450 MPa,断裂应变高达49%,但由于变形强烈地局域于宏观剪切带中带来了强烈的热软化效应,从而使得合金在屈服后即产生软化。白书欣等^[10]的研究成果表明,TiZrHfTa_{0.53}合金在动态加载条件下出现热塑性失稳,以绝热剪切为主要失效机制,大量沿相界萌生的绝热剪切带抑制了TiZrHfTa_{0.53}合金的动态塑性,其在 2100 s^{-1} 下的断裂应变仅12.1%。

整体而言,对于高熵合金动态力学行为的研究还较少。但现有研究表明,具有良好静态力学性能的高熵合金普遍也具有良好的动态力学性能,包括高强度和高塑性。

5 高熵合金作为含能结构材料的研究现状

综合高强含能结构材料的性能需求,以及高熵合金的性能特点和发展趋势,作者认为高熵合金具有以下作为新型高强含能结构材料的优势:

首先,高熵合金形成了“拓扑结构有序”的晶体结构,提供了位错形成和运动的空间。因此,高熵合金拥有非晶合金不具有的塑性变形能力,可进行后期加工。例如,Zr含量达到29%(原子百分比)的TiZrHfTa_{0.4}高熵合金的拉伸延伸率可以达到29%^[34]。

其次,因为高熵合金形成的是简单的固溶体结构,原子间的结合键是无方向性的、较弱的金属键。这意味着高活性的组元原子在高速侵彻过程中,很容易脱离原固溶体晶格,与空气发生氧化反应,快速释放能量。

第三,高熵合金的晶体结构畸变严重,这就形成了很强的固溶强化效应。因此,高熵合金普遍具有很高的强度和硬度。例如,AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr高熵合金的

屈服强度和硬度分别达到2000 MPa和5.8 GPa^[36]。

第四,高熵合金中严重的晶格畸变会为氧原子在合金内部的扩散提供快速通道,加速合金的氧化反应速率和效率。例如,TiZrNbTa高熵合金的氧化速率要明显高于所有组成元素的单质金属^[28]。

以上潜在优势意味着,受益于高熵合金“熵”调控的自由设计理念,通过将多种高活性元素等比或近等比组合,可以制备一型兼具高强度、高硬度、高释能活性和良好塑性变形能力的高熵合金,满足高强含能结构材料的需求。

为印证以上理论分析,2017年,白书欣等对准静态抗拉强度1100 MPa、延伸率27%的TiZrHfTa_{0.53}合金^[10]进行12.7 mm弹道强实验。如图5所示,TiZrHfTa_{0.53}合金在高速穿透钢板后发生了明显的释能燃爆现象。

2017年至今,国内已有北京理工大学、中科院金属研究所、南京航空航天大学等单位从事高熵合金含能结构材料的研究。其中,中科院力学研究所戴兰宏^[77]团队2020年对于WMoFeNi高熵合金的研究为高熵合金含能结构材料的发展开拓了新的思路。该研究发现,基于高熵理念设计的WMoFeNi高熵合金因为在动态再结晶过程中析出了超高强度的 μ 相,而展现出优于93 W合金的自锐性和动态力学性能,如图6所示。

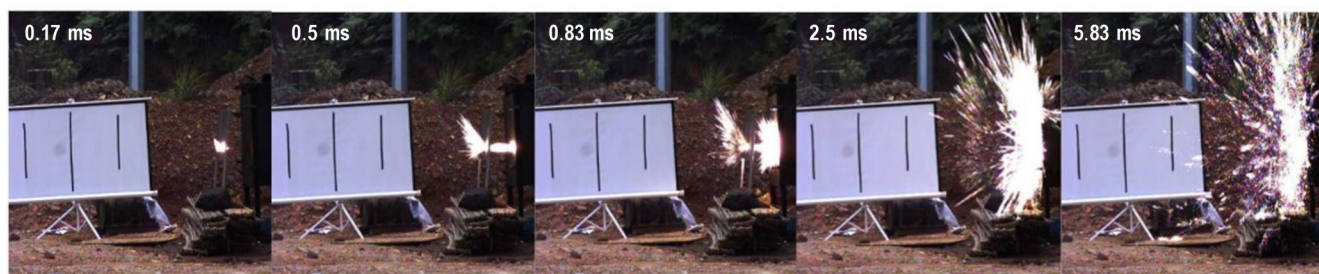


图5 TiZrHfTa_{0.53}合金在弹道实验中穿透钢板后不同时间的爆燃图片^[10]

Fig.5 The high-speed video frames of deflagration process of TiZrHfTa_{0.53} HEA^[10]

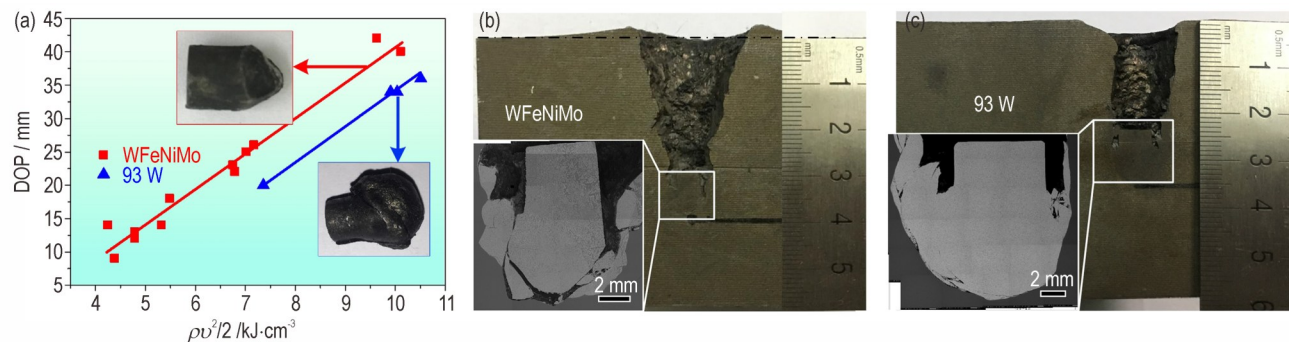


图6 (a) WMoFeNi and 93 W在不同动能下的侵彻深度, (b) WMoFeNi和(c) 93 W侵彻中碳钢后纵截面照片^[77]

Fig.6 (a) Depth of penetration of WMoFeNi and 93 W versus kinetic energy per volume calculated by $\rho v^2/2$, with photographs of the retrieved remnants, respectively; longitudinal sections of medium carbon steel targets impacted by (b) WMoFeNi penetrator and (c) 93W penetrator, respectively^[77]

6 总结与展望

作为一类具有特殊设计理念、结构和性能的新型合金,高熵合金理论上可满足高强含能结构材料的所有性能和应用需求。但现有的高熵合金含能结构材料研究,还处于技术成熟度较低的材料本征性能测试和相关机制研究阶段,没有达到实弹演示和验证阶段。其中原因主要包括以下几个方面:

(1)高熵合金含能结构材料的性能优势还不明显,合金成分尚未达到最优。

(2)高熵合金的动态变形机制尚不明了,缺乏有效的调控手段。

(3)难以制备出满足实弹实验要求的大尺寸样件。

因此,要实现高熵合金含能结构材料的真正应用,还需要材料设计、动态力学行为研究、构件加工、演示验证和总体设计等全链条的多家单位强强联合,在多个不同方面积累更多的数据和经验。具体而言,主要包含以下几个方面:

(1)高通量实验和模拟。高熵合金的自由设计理念为合金性能的调控带来了极大的便利,但也对合金的设计工作提出了极大的挑战。理论上多达 6×10^{11} 种可能的合金体系^[78]根本无法一一通过实验进行验证,只有结合材料多尺度计算、机器学习、有限元模拟和高通量实验等方式,才能优化出最适合含能结构材料的高熵合金体系。

(2)高熵合金的动态变形机制。基于“高熵合金含能结构材料的冲击释能源于其冲击过程中的氧化反应,氧化反应总量和速率取决于合金冲击过程中破碎程度、破碎程度取决于合金高速变形过程中累积的塑性变形功,合金动态力学性能取决于其动态变形机制”的逻辑关系可知,高熵合金的动态变形机制是决定其冲击释能特性的关键因素。但此方面的研究目前也才刚刚起步,许多与高熵合金特殊结构相关的动态变形机制尚需要进一步挖掘。

(3)高熵合金大尺寸构件的制备。制备组织可控的大尺寸复杂构件是新型结构材料从实验室研究走向应用的必经阶段。目前高熵合金的制备主要有熔铸和粉末冶金两种方法^[79],由于粉末冶金法难以避免元素污染^[80],因此大多数研究者采取在高真空环境或高惰性气氛中熔炼铸造的方法来制备高熵合金^[79]。然而,由于高熵合金成分的复杂性和不同成分之间熔点的

的差异性,熔铸法制备高熵合金极易出现微米尺度的成分偏析,甚至是毫米级的枝晶组织^[71-83]。熔铸法制备高熵合金面临的另一个问题是难以避免凝固过程中产生的缩孔或缩松。以上问题导致实用化大尺寸高熵合金样件难以制备,甚至无法制备出可靠的力学性能测试样件^[79,84]。截止2018年,以活性元素为主的难熔高熵合金的拉伸性能的报道在难熔高熵合金总论文中的占比不到0.5%。只有吕昭平团队等少数研究团队,通过改良吸铸模具成功制备出拉伸性能优异的100 g级(尺寸为10 mm×10 mm×60 mm)TiZrHfNb和TiZrHfTa_x棒材^[33-34]。但这样的合金尺寸远远不能满足战斗部壳体的需求。因此,要想实现高熵合金含能结构材料的应用,大尺寸制备技术是必须要攻克的技术瓶颈。

参考文献:

- [1] 史安顺. 多功能含能结构材料冲击压缩特性及其反应行为研究[D]. 南京:南京理工大学, 2013.
SHI An-shun. Research on impact compression characteristics and reaction behavior of multifunctional energetic structural materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [2] 张先锋, 赵晓宁. 多功能含能结构材料研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 731-739.
ZHANG Xian-feng, ZHAO Xiao-ning. Review on multifunctional energetic structural materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 731-739.
- [3] Huang C M, Chen J, Bai S X, et al. Enhanced energy release performances of Al-Ni composite with addition of CuO [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835: 155271.
- [4] Walters W P, Kecskes L J, Pritchett J E. Investigation of a bulk metallic glass as a shaped charge liner material[R]. Army Research Laboratory, 2006.
- [5] Gilbert C J, Ager J W, Schroeder V, et al. Light emission during fracture of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass[J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 74(25): 3809-3811.
- [6] Huang C M, Bai S X, Li S, et al. Effect of in-situ crystalline phase on the mechanical properties and energy release behaviors of Zr₅₅Ni₅Al₁₀Cu₃₀ bulk metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2020, 119: 106720.
- [7] Johnson W L. Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology [J]. *MRS Bulletin*, 1999, 24: 42-56.
- [8] Liu Y H, Wang G, Wang R J, et al. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature [J]. *Science*, 2007, 315(5817): 1385-1388.
- [9] Löffler J F. Bulk metallic glasses [J]. *Intermetallics*, 2003, 11(6): 529-540.
- [10] Zhang Z R, Zhang H, Tang Y, et al. Microstructure, mechanical properties and energetic characteristics of a novel high-entropy alloy HfZrTiTa_{0.53} [J]. *Materials and Design*, 2017, 133: 435-443.
- [11] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 213-218.

- [12] Hsu C Y, Yeh J W, Chen S K, et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2004, 35(5): 1465–1469.
- [13] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299–303.
- [14] Lu Y P, Dong Y, Guo S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 6200.
- [15] Li Z M, Pradeep K G, Deng Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227–230.
- [16] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C, et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(5): 1545–1557.
- [17] Guo W, Dmowski W, Noh J Y, et al. Local atomic structure of a high-entropy alloy: An X-ray and neutron scattering study[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44(5): 1994–1997.
- [18] Zhang W R, Liaw P K, Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(1): 2–22.
- [19] Gaskell D R. Introduction to the thermodynamics of materials [M]. Fourth Edition. New York: Taylor & Francis, 2003: 97–171.
- [20] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. *Materials Transactions*, 2005, 46(12): 2817–2829.
- [21] Lei Z F, Liu X J, Wang H, et al. Development of advanced materials via entropy engineering[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 165: 164–169.
- [22] Macdonald B E, Fu Z, Zheng B, et al. Recent progress in high entropy alloy research[J]. *JOM*, 2017, 69(10): 2024–2031.
- [23] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61(1): 1–93.
- [24] Yeh J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. *JOM*, 2013, 65(12): 1759–1771.
- [25] Owen L R, Pickering E J, Playford H Y, et al. An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122(1): 11–18.
- [26] Chen H, Kauffmann A, Laube S, et al. Contribution of lattice distortion to solid solution strengthening in a series of refractory high entropy alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, 49(3): 772–781.
- [27] Tong Y, Zhao S J, Bei H B, et al. Severe local lattice distortion in Zr- and/or Hf-containing refractory multi-principal element alloys[J]. *Acta Materialia*, 2020, 183: 172–181.
- [28] Wang R X, Tang Y, Li S, et al. Effect of lattice distortion on the diffusion behavior of high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 825: 154099.
- [29] Kumar N A P K, Li C, Leonard K J, et al. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation[J]. *Acta Materialia*, 2016: 113: 230–244.
- [30] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [31] Ding Q Q, Zhang Y, Chen X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys[J]. *Nature*, 2019, 574(7777): 223–227.
- [32] Wang F L, Balbus G H, Xu S Z, et al. Multiplicity of dislocation pathways in a refractory multiprincipal element alloy[J]. *Science*, 2020, 370(6512): 95–101.
- [33] Lei Z F, Liu X J, Wu Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes[J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 546–550.
- [34] Huang H L, Wu Y, He J, et al. Phase-transformation ductilization of brittle high-entropy alloys via metastability engineering[J]. *Advance Materials*, 2017, 29(30): 11701678.
- [35] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C, et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(5): 1545–1557.
- [36] Senkov O N, Senkova S V, Woodward C. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2014, 68(14): 214–228.
- [37] Ye Y F, Wang Q, Lu J, et al. High-entropy alloy: Challenges and prospects[J]. *Materials Today*, 2015, 19(6): 349–362.
- [38] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698–706.
- [39] Senkov O N, Woodward C, Miracle D B. Microstructure and properties of aluminum-containing refractory high-entropy alloys[J]. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 2014, 66(10): 2030–2042.
- [40] Stepanov N D, Yurchenko N Y, Skibin D V, et al. Structure and mechanical properties of the AlCr_xNbTiV (x=0, 0.5, 1, 1.5) high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 652(15): 266–280.
- [41] Shi Y Z, Yang B, Liaw P K. Corrosion-resistant high-entropy alloys: A review[J]. *Metals*, 2017, 7(2): 43.
- [42] Shi Y Z, Yang B, Xie X, et al. Corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior[J]. *Corrosion Science*, 2017, 119: 33–45.
- [43] Wu P F, Gan K F, Yan D S, et al. A non-equiatomic FeNiCoCr high-entropy alloy with excellent anti-corrosion performance and strength-ductility synergy[J]. *Corrosion Science*, 2021, 183: 109341.
- [44] Zhang Y W, Stocks G M, Jin K, et al. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(6): 8736.
- [45] Chang S, Tseng K K, Yang T Y, et al. Irradiation-induced swelling and hardening in HfNbTaTiZr refractory high-entropy alloy[J]. *Materials Letters*, 2020, 272: 127832.
- [46] Lu Y P, Huang H F, Gao X Z, et al. A promising new class of irradiation tolerant materials: Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} high-entropy alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35

- (3): 369–373.
- [47] Soni V, Gwalani B, Senkov O N, et al. Phase stability as a function of temperature in a refractory high-entropy alloy [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3235–3246.
- [48] Soni V, Gwalani B, Alam T, et al. Phase inversion in a two-phase, BCC+B2, refractory high entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2019, 185: 89–97.
- [49] Soni V, Senkov O N, Gwalani B, et al. Microstructural design for improving ductility of an initially brittle refractory high entropy alloy [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 8816.
- [50] Ma Y, Wu S, Jia Y, et al. Hexagonal closed-packed precipitation enhancement in a NbTiHfZr refractory high-entropy alloy [J]. *Metals*, 2019, 9(5): 485.
- [51] Yang C, Aoyagi K, Bian H, et al. Microstructure evolution and mechanical property of a precipitation-strengthened refractory high-entropy alloy HfNbTaTiZr [J]. *Materials Letters*, 2019, 254: 46–49.
- [52] Yurchenko N, Panina E, Tikhonovsky M, et al. Structure and mechanical properties of an in situ refractory $Al_{20}Cr_{10}Nb_{15}Ti_{20}V_{25}Zr_{10}$ high entropy alloy composite [J]. *Materials Letters*, 2020, 264: 127372.
- [53] Yurchenko N Y, Panina E S, Zhrebtsov S V, et al. Microstructure evolution of a novel low-density Ti-Cr-Nb-V refractory high entropy alloy during cold rolling and subsequent annealing [J]. *Materials Characterization*, 2019, 158: 109980.
- [54] Čížek J, Haušild P, Cieslar M, et al. Strength enhancement of high entropy alloy HfNbTaTiZr by severe plastic deformation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 768: 924–937.
- [55] Cao Y K, Liu Y, Li Y P, et al. Precipitation behavior and mechanical properties of a hot-worked $TiNbTa_{0.5}ZrAl_{0.5}$ refractory high entropy alloy [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 86: 105132.
- [56] Tseng K K, Juan C C, Tso S, et al. Effects of Mo, Nb, Ta, Ti, and Zr on mechanical properties of equiatomic Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr alloys [J]. *Entropy*, 2019, 21(1): 15.
- [57] Wang R X, Tang Y, Li S, et al. Novel metastable engineering in single-phase high-entropy alloy [J]. *Materials and Design*, 2019, 162: 256–262.
- [58] Lin C M, Juan C C, Chang C H, et al. Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory $Al_xHfNbTaTiZr$ alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624(14): 100–107.
- [59] Wei Q Q, Luo G Q, Zhang J, et al. Designing high entropy alloy-ceramic eutectic composites of $MoNbRe_{0.5}TaW(TiC)_x$ with high compressive strength [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 818: 152846.
- [60] Sheikh S, Shafeie S, Hu Q, et al. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(16): 164902.
- [61] Qi L, Chrzan D C. Tuning ideal tensile strengths and intrinsic ductility of bcc refractory alloys [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(11): 115503.
- [62] Chen Y W, Li Y K, Cheng X W, et al. The microstructure and mechanical properties of refractory high-entropy alloys with high plasticity [J]. *Materials*, 2018, 11(2): 208.
- [64] Han Z D, Luan H W, Liu X, et al. Microstructures and mechanical properties of $Ti_xNbMoTaW$ refractory high-entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 712: 380–385.
- Kumar N, Ying Q, Nie X, et al. High strain-rate compressive deformation behavior of the $Al_{0.1}CrFeCoNi$ high entropy alloy [J]. *Materials and Design*, 2015, 86: 598–602.
- [65] Jiao Z M, Ma S G, Chu M Y, et al. Superior mechanical properties of $AlCoCrFeNiTi_x$ high-entropy alloys upon dynamic loading [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25: 451–456.
- [66] Park J M, Moon J, Bae J W, et al. Strain rate effects of dynamic compressive deformation on mechanical properties and microstructure of $CoCrFeMnNi$ high-entropy alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018, 719: 155–163.
- [67] He J Y, Wang Q, Zhang H S, et al. Dynamic deformation behavior of a face-centered cubic $FeCoNiCrMn$ high-entropy alloy [J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(6): 362–368.
- [68] Shabani M, Indeck J, Hazeli K, et al. Effect of strain rate on the tensile behavior of $CoCrFeNi$ and $CoCrFeMnNi$ high-entropy alloys [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(7): 4348–4356.
- [69] Zhang T W, Ma S G, Zhao D. Simultaneous enhancement of strength and ductility in a $NiCoCrFe$ high-entropy alloy upon dynamic tension: Micromechanism and constitutive modeling [J]. *International Journal of Plasticity*, 2020, 124: 226–246.
- [70] Zhang T W, Jiao Z M, Wang Z H, et al. Dynamic deformation behaviors and constitutive relations of an $AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}NiTi_{0.5}$ high-entropy alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 136(3): 15–19.
- [71] Li Z, Zhao S, Diao H, et al. High-velocity deformation of $Al_{0.3}CoCrFeNi$ high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42742.
- [72] Ma Y, Yuan F, Yang M, et al. Dynamic shear deformation of a $CrCoNi$ medium-entropy alloy with heterogeneous grain structures [J]. *Acta Materialia*, 2018, 148(1): 407–418.
- [73] Gangireddy S, Liu K M, Gwalani B, et al. Microstructural dependence of strain rate sensitivity in thermomechanically processed $Al_{0.1}CoCrFeNi$ high entropy alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018, 727: 148–159.
- [74] Gangireddy S, Gwalani B, Liu K M, et al. Microstructures with extraordinary dynamic work hardening and strain rate sensitivity in $Al_{0.3}CoCrFeNi$ high entropy alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018, 734: 42–50.
- [75] Gwalani B, Gangireddy S, Zheng Y F, et al. Influence of ordered $L1_2$ precipitation on strain-rate dependent mechanical behavior in a eutectic high entropy alloy [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 6371.
- [76] Dirras G, Couque H, Liliensten L, et al. Mechanical behavior and microstructure of $Ti_{20}Hf_{20}Zr_{20}Ta_{20}Nb_{20}$ high-entropy alloy loaded under quasi-static and dynamic compression [J]. *Materials Characterization*, 2016, 111: 106–113.
- [77] Liu X F, Tian Z L, Zhang X F, et al. “Self-sharpening” tungsten high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 257–266.
- [78] Miracle D B. High entropy alloys as a bold step forward in alloy development [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1805.
- [79] Senkov O N, Miracle D B, Chaput K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys: A review [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3092–3128.

- [80] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling [J]. *Progress in Materials Science*, 2001, 46(1-2):1-184.
- [81] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, et al. Refractory high-entropy alloys [J]. *Intermetallics*, 2010, 18 (9) : 1758-1765.
- [82] Couzinie J P, Dirras G, Perriere L, et al. Microstructure of a near-equimolar refractory high-entropy alloy [J]. *Materials Letters*, 2014, 126: 285-287.
- [83] Gao M C, Zhang B, Yang S, et al. Senary refractory high-entropy alloy HfNbTaTiVZr [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(7): 3333-3345.
- [84] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122(1): 448-511.

Potential and Challenges of High-Entropy Alloy Energetic Structural Materials

TANG Yu¹, WANG Rui-xin¹, LI Shun¹, CHEN Jin², LIU Xi-yue¹, BAI Shu-xin¹

(1. College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Aiming at the development and problems of high-strength energetic structural materials (ESMs), the characteristics, static mechanical behaviors and dynamic mechanical behaviors of high-entropy alloys (HEAs) were summarized and analyzed. The assumptions, potential and challenges of HEAs as high-strength ESMs were proposed and verified from the perspective of both theoretical and experimental aspects. It was found that HEAs had the basic features of “free composition design”, “simple crystal structure with strong lattice distortion” and “high strength and hardness”. At the same time, both static and dynamic mechanical behaviors of HEAs could be adjusted in a wide range by means of process adjustment and composition design. All the above features indicated that HEAs had the potential advantages to be used as high-strength ESMs in terms of workability, high strength, and rapid oxidation to release energy. Existing experimental results also confirmed the application potential of HEAs ESMs. Finally, the challenges faced by the research of high-entropy alloy ESMs and the priorities of future research, such as high-throughput experiments and simulations, researches on dynamic mechanical behaviors and preparation for large-scale samples, were raised based on the intrinsic features of HEAs and previous experimental results.

Key words: high-entropy alloys; energetic structural materials; potential; challenges

CLC number: TJ55; TQ560.7; TB383

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021087

(责编:王艳秀)