

含钨难熔高熵合金的制备、结构与性能

黄文军 乔珺威 陈顺华 王雪姣 吴玉程

Preparation, structures and properties of tungsten-containing refractory high entropy alloys

Huang Wen-Jun Qiao Jun-Wei Chen Shun-Hua Wang Xue-Jiao Wu Yu-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 106201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201986

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201986>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高熵合金短程有序现象的预测及其对结构的电子、磁性、力学性质的影响

Prediction of short range order in high-entropy alloys and its effect on the electronic, magnetic and mechanical properties

物理学报. 2020, 69(4): 046102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191671>

氦离子显微镜对钨中氦行为的实验研究

Helium behavior of tungsten investigated by helium ion microscope

物理学报. 2019, 68(4): 040702 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181864>

氦泡在bcc钨中晶界处成核长大的分子动力学模拟

The nucleation and growth of Helium bubbles at grain boundaries of bcc tungsten: a molecular dynamics simulation

物理学报. 2020, 69(4): 046103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191069>

$\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$ 系高熵合金成分和弹性性质关系

Relationship between compositions and elastic properties of $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$ high entropy alloys

物理学报. 2019, 68(3): 036101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181893>

利用正电子湮没技术研究钾掺杂钨合金中的缺陷

Study of defects in potassium-doped tungsten alloy by positron annihilation technique

物理学报. 2020, 69(9): 096103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191792>

氧化钨纳米线气敏传感器的制备及其室温 NO_2 敏感特性

Tungsten oxide nanowire gas sensor preparation and P-type NO_2 sensing properties at room temperature

物理学报. 2018, 67(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172236>

含钨难熔高熵合金的制备、结构与性能*

黄文军¹⁾²⁾ 乔珺威¹⁾ 陈顺华³⁾ 王雪姣¹⁾ 吴玉程^{2)3)†}

1) (太原理工大学, 材料科学与工程学院 高熵合金研究中心, 太原 030024)

2) (太原理工大学, 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

3) (合肥工业大学, 有色金属与加工技术国家地方联合工程研究中心, 合肥 230009)

(2020年11月25日收到; 2020年12月21日收到修改稿)

高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 作为一种新型多主元合金, 原子排列有序、化学无序, 具有高熵、晶格畸变、缓慢扩散、“鸡尾酒”等四大效应, 表现出优异的组合性能, 有望作为新型高温结构材料、耐磨性材料、抗辐照材料应用于航空航天、矿山机械、核聚变反应堆等领域. 本文介绍了目前含钨 HEAs 的发展现状、常用的制备方法、微观结构和相组成. 针对 HEAs 优异的综合性能, 总结了目前含钨难熔 HEAs 的力学性能、抗摩擦磨损、抗辐照等性能, 对含钨难熔 HEAs 后续的研究方向进行了展望.

关键词: 高熵合金, 高温力学性能, 抗辐照, 钨

PACS: 62.20.fg, 66.70.Df, 71.20.Lp, 81.05.Bx

DOI: 10.7498/aps.70.20201986

1 引言

未来核聚变反应堆第一面向等离子材料所面临的工况条件是: 工作温度为 570—1270 K, 热负荷为 2—20 MW/m², 中子通量为每个原子数个位移的累积 (dpa)/年^[1–5]. 金属钨 (W) 由于高熔点、低的热膨胀系数、良好的导热性、低的氦保留率、高的自溅射阈值等优点, 被认为是核聚变反应装置中最具有应用前景的第一面向等离子材料^[5–9]. 材料的抗辐照性能与微观结构密切相关, 通常材料的抗拉强度越大, 塑性越好, 抗辐照性能越好^[10]. 然而, 在实际应用中金属钨仍然受到抗氧化性能低^[11]、韧脆转变温度 (ductile-brittle transition temperature, DBTT) 高^[12]、再结晶温度 (recrystallization temperature, RCT) 低^[13]、辐照诱导脆化^[14]、燃料粒子滞留^[15] 以及高温下易氧化成 WO₃ 等^[16,17] 缺

陷的限制, 严重影响了其加工及服役性能.

传统的合金设计是通过在一个主元素上添加少量元素而发展起来的. 这限制了可研究的合金数量, 如铁、铜、铝、镁、锡或钛等合金. 2004年, 这一传统的合金设计概念得到了突破, 一种称为“高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs)”^[18,19] 的新的合金设计概念被提出来. HEAs^[20–22], 又称为多主元合金, 它是由五种或五种以上的主要元素以等物质的量比或近等物质的量比组成, 且每种元素占合金总成分的 5%—35%. 根据 Boltzmann 方程, 高熵合金混合熵 (S) 的计算公式为

$$S = -k \ln w = -R \sum c_i \ln c_i, \quad (1)$$

其中, k 为 Boltzmann 常量, w 为混合状态数, R 是气体摩尔常数. 根据“高熵”效应, 当多主元元素以等原子混合时, 随机固溶体相对于金属间化合物更加稳定^[23]. 在实际的室温铸造合金中, 不仅发现了固溶体, 而且还发现了大量的其他相, 例如金属

* 国家重点研发计划 (批准号: 2014GB121000, 2019YFE03120002) 和国家自然科学基金 (批准号: 514740830, 52020105014, 51828101) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ywcu@hfut.edu.cn

间化合物, 甚至金属玻璃^[19–21,23,24]. 为此, 研究者们通过不同角度针对 HEAs 提出了不同的经验参数准则. 根据这些研究经验建议^[25–33], 选择 3 种及其以上接近等原子比的合金成分, 要求元素原子半径均方差 $\delta < 6\%$, 混合焓 ΔH_{mix} 在 5–15 kJ/mol, 混合熵 ΔS_{mix} 在 12–17.5 J/(K·mol), 参数 $\Omega > 1.1$, 这样混合后的合金易于形成面心立方 (face-centered cubic, FCC)、体心立方 (body-centered cubic, BCC) 或是密排六方 (hexagonal close-packed, HCP) 等单相固溶体.

Miracle 和 Senkov^[20] 将 HEAs 分为 7 个合金体系, 分别为 3d 过渡金属 HEAs、难熔 HEAs、轻质 HEAs、铜系金属 HEAs、贵金属 HEAs、高熵青/黄铜、间隙化合物 HEAs, 其中难熔 HEAs 至少包含 9 种难熔元素 (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) 中的 4 种. 难熔元素的熔点较高, 表现出优异的高温力学性能, 可以服役高温工况^[34–38]. 由于金属钨具有最高的熔点 ($T_m = 3422^\circ\text{C}$), 在 1200 °C 及其以上, 所以含钨难熔 HEAs 具有独特的性能组合. 如图 1 所示, NbMoTaW 和 VNbMoTaW 难熔 BCCHEAs 在高达 1900 K 的温度下具有特殊的强度^[39,40], 远高于现有超合金的约 1100 K 的极限.

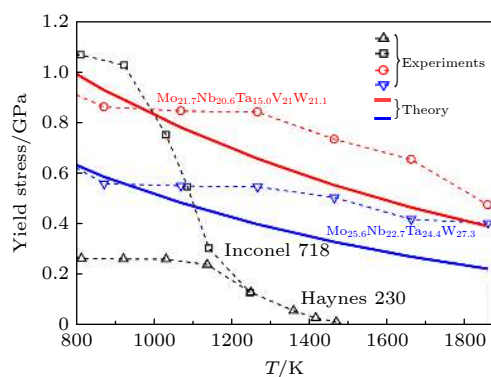


图 1 强度与温度的关系^[41]

Fig. 1. The relationship between strength and temperature^[41].

2 含钨难熔 HEAs 的制备方法

难熔 HEAs 灵感来自于开发新的高温结构金属^[20,39,40], 它包含的难熔元素主要为 Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W. 其中, 根据 HEAs 定义, 原子含量比为 5%–35%^[18,23,42], 含钨难熔 HEAs 成分中金属钨的原子比含量不低于 5%. 由于含钨难熔

HEAs 中元素的熔点较高 (最低熔点元素钛 $T_m = 1618^\circ\text{C}$), 且元素之间熔点差距很大 (从 1618 °C 的 Ti 到 3422 °C 的 W), 为含钨难熔 HEAs 的制备提出了很大的挑战. 真空电弧熔炼是含钨难熔 HEAs 制备最广泛的方式. 真空电弧熔炼是在氩气保护的环境下, 利用钨电极与合金样品引弧放电, 产生瞬时高温, 在水冷铜坩埚熔炼金属. 为了确保合金的成分均匀, 每次熔炼不宜太多, 在 10–30 g, 同时需反复熔炼 5–10 次. 成分的复杂性和元素熔点温度的巨大差异会产生明显的元素偏析^[34,39,40]. 微观和宏观偏析 (通常以树枝状结构的形式)、孔隙和残余应力是含钨难熔 HEAs 的典型凝固缺陷^[42–44]. 退火处理是均匀组织成分常用的方法之一^[24,42,45]. 由于金属钨熔点高、易氧化, 通常在惰性气氛或真空中进行长时间退火, 且退火温度较高, 甚至达到 1800 °C^[46].

粉末冶金是以金属粉末或金属粉末与非金属粉末的混合物作为原料, 经过成形和烧结, 制造金属材料、复合材料以及各种类型制品的工艺技术, 是制备 HEAs 的常用方法之一. 含钨难熔 HEAs 各元素间熔点相差大, 均匀地熔融比较困难, 而粉末冶金可以弥补其不足^[43,47–50]. Yan 等^[43] 采用机械合金化 (mechanical alloying, MA) 和放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 工艺制备了不同 Cr 含量的 WMoNbTiCr HEAs, 烧结后的 WMoNbTiCr 合金主要由 BCC 固溶相和少量 Laves 相组成. 随着 Cr 含量的增加, Laves 相的相对含量也相应增加. Pan 等^[51] 采用 MA 和 SPS 技术成功制备了晶粒度均小于 1 μm 的 $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ 和 $\text{Ti}_8\text{Nb}_{23}\text{Mo}_{23}\text{Ta}_{23}\text{W}_{23}$ 难熔 HEAs.

磁控溅射是物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 的一种, 是一种利用电离的氩离子轰击靶材, 溅射出的靶材原子沉积在基片上成膜的技术. 磁控溅射的特点是成膜速率高, 基片温度低, 膜的粘附性好, 可实现大面积镀膜, 是制备难熔 HEAs 的主要方法之一^[52–56]. Xia 等^[52] 用 3 种不同的 PVD 方法研究了不同角度的 MoNbTaVW HEAs 薄膜形成规律, 研究发现, 无论沉积角度和方法如何, 薄膜均形成了 BCC 结构的固溶体. Zou 等^[56] 通过磁控共溅射成功制备了 NbMoTaW HEAs 薄膜, 研究表明薄膜为单一的 BCC 相. 图 2 是 NbMoTaW HEAs 薄膜的制备与表征.

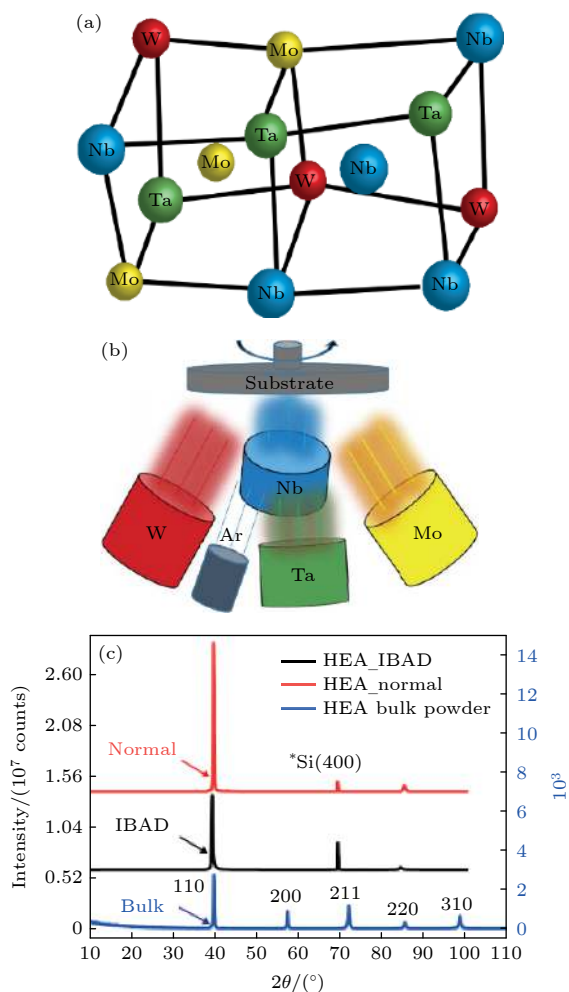


图 2 NbMoTaW HEAs 薄膜的制备与表征^[56]

Fig. 2. Fabrication and characterization of NbMoTaW HEA films^[56].

激光熔覆, 是通过在基材表面添加熔覆材料, 并利用高能密度的激光束使之与基材表面薄层一起熔凝, 在基层表面形成冶金结合的添料熔覆层的技术. Guo 等^[57,58] 利用激光熔覆技术在 M2 高速钢表面熔覆 MoFeCrTiWAlNb 难熔 HEAs 涂层, 结合相应的热处理工艺, 显著提高了材料的抗氧化和抗摩擦性能. 电弧熔炼, SPS, MA 和 PVD 是合成了单个 HEAs 的经典冶金技术. HEA 的定义决定了合金组元成分变化的巨大空间, 使用传统方法合成、表征、建模和优化 HEA 组分不切实际, 因此, 要想有效地发展成分复杂合金的开发, 就必须开发用于生产和筛选新型合金 (如 HEAs) 的快速、高通量技术. 增材制造技术为生产和筛选 HEAs 成分提供了可能. Michael 等^[59] 采用原位合金化和增材制造的方法制备了不同成分的 Mo-Nb-Ta-W 体系 HEAs 阵列, 检测表明, 每个样品表面成分

均一, 都呈现出单相无序的晶体结构. 图 3 是增材制造的示意图, 制备出了不同成分的 Mo-Nb-Ta-W 体系 HEAs 阵列.

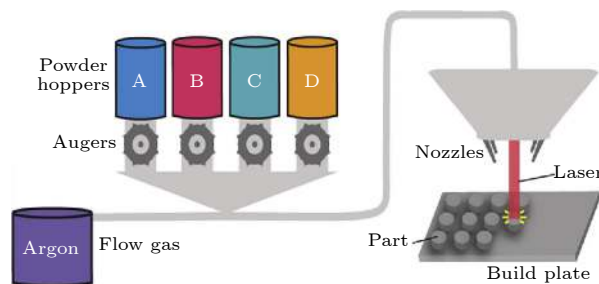


图 3 增材制造示意图^[59]

Fig. 3. Schematic illustration of additive manufacturing^[59].

3 含钨难熔 HEAs 的微观结构

目前含钨难熔 HEAs 几乎都在难熔 HEAs 和贵金属合金体系, 其显微结构和相的研究主要集中于铸态和退火处理后, 而对冷热机械加工后微观结构的研究较少. 含钨难熔 HEAs 大多数仅由元素周期表第四至第六主族的元素组成^[21], 其微观结构主要是: 单相 BCC 结构; 在 BCC 基体上析出第二相金属间化合物 (如 Laves 相、BCC/B2 以及 HCP 相); FCC 和多相 (三相及以上), 详细情况见表 1. 在已报道的含钨难熔 HEAs 中, 难熔合金元素都是具有 BCC 晶格结构的第五族和第六族难熔元素, 以及在高温下也是 BCC 的第四族元素 (Ti, Zr 和 Hf), 而且原子比含量占了大多数, 因此含钨难熔 HEAs BCC 相占主导地位.

含钨难熔 HEAs 最先是由美国空军研究实验室 Senkov 研究小组^[39,40] 发现的, NbMoTaW 和 VNbMoTaW 形成单相 BCC 结构, 呈现等轴晶特征 (图 4). 在含钨难熔 HEAs 的研究成果中, 几乎都含有 BCC 相, 因为这些合金的元素位于 V 和

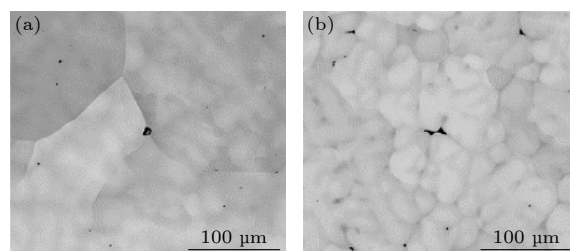


图 4 NbMoTaW 和 VNbMoTaW 的 SEM 背散射图像^[39]

Fig. 4. SEM backscatter electron images of a polished cross-section of NbMoTaW and VNbMoTaW^[39].

表 1 近年来一些典型钨 HEAs 的相组成
Table 1. Phase composition of some typical Tungsten high entropy alloys in recent years.

年份	合金	条件	相	文献
2010	NbMoTaW	AC	BCC	[39]
2010	VNbMoTaW	AC	BCC	[39]
2012	Ti-Nb-Ta-W	MS	BCC	[60]
2015	CrFeNiV _{0.5} W _{0.25}	AC	FCC+ σ	[61]
2015	CrFeNiV _{0.5} W _{0.5}	AC	BCC+FCC+ σ	[61]
2015	CrFeNiV _{0.5} W _{0.75}	AC	BCC+FCC+ σ	[61]
2015	CrFeNiV _{0.5} W	AC	BCC+FCC+ σ	[61]
2015	CrFeNi ₂ V _{0.5} W _{0.25}	AC	FCC+ σ	[61]
2015	CrFeNi ₂ V _{0.5} W _{0.5}	AC	FCC+ σ	[61]
2015	CrFeNi ₂ V _{0.5} W _{0.75}	AC	BCC+FCC+ σ	[61]
2015	CrFeNi ₂ V _{0.5} W	AC	BCC+FCC+ σ	[61]
2015	Cr _{0.5} VNbMoTaW	AC	BCC	[62]
2015	CrVNbMoTaW	AC	BCC	[62]
2015	Cr ₂ VNbMoTaW	AC	BCC	[62]
2016	VZrMoTaW	AC(+A)	BCC+ BCC+HCP+Laves	[63]
2016	VNbTaW	AC	BCC	[64]
2016	TiVNbTaW	AC	BCC	[64]
2017	TiNbMoTaW	AC	BCC	[65]
2017	TiVNbMoTaW	AC	BCC	[65]
2017	Ti _x NbMoTaW ($x = 0-1$)	AC	BCC	[66]
2017	TiVCrTaW _x	MA+SPS	BCC	[67]
2018	VCrMoTaW	MA	BCC	[68]
2018	V ₁₁ Cr ₁₅ Ta ₃₆ W ₃₈	MS	BCC	[55]
2018	AlTiCrFeNbMoW	LC	BCC+IM	[58]
2018	Ti ₈ Nb ₂₃ Mo ₂₃ Ta ₂₃ W ₂₃	MA+SPS	BCC+Carbide	[51]
2018	VCrFeTa _x W _x ($x = 0.1, 0.2$)	AC	BCC	[69]
2018	VCrFeTa _x W _x ($x = 0.3$)	AC	BCC1+BCC2	[69]
2018	VCrFeTa _x W _x ($x = 0.4, 1$)	AC	BCC1+BCC2+Laves	[69]
2018	VNbMoTaW	MA+HPHT	BCC	[50]
2019	VCuMoTaW	MA	BCC	[49,53]
2019	V _{26.4} Cr _{31.3} Mo _{23.6} W _{18.7}	AC	BCC	[70]
2019	TiNiNbTaW	AC	BCC+ μ	[71]
2019	Al ₁₀ Ti ₁₈ Ni ₁₈ Nb ₁₈ Ta ₁₈ W ₁₈	AC	BCC+ μ +L2 ₁	[71]
2019	VCrNbMoTaW	MA+SPS	BCC+Laves	[48]
2019	Ti _{34.4} Nb _{32.9} Mo ₁₇ W _{15.7}	AC	BCC	[72]
2019	Mo-Ru-Rh-W-Ir	AC	BCC+HCP+FCC	[73,74]
2019	AlTiCrFe _{1.5} Nb _x MoW ($x = 1.5-3$)	LC	BCC+MC+Laves	[75]
2019	TiCrNbMoW	MA+SPS	BCC+Laves	[47]
2020	FeNiMoW	AC	FCC+BCC+ μ	[76]
2020	V _{2.5} Cr _{1.2} Co _{0.04} MoW	AC	BCC	[77]
2020	NbMoReTaWTa	AC+A	BCC	[44]
2020	(TiNbMoW) _{100-x} Cr _x ($x = 5-20$)	MA+SPS	BCC+Laves	[43]
2020	(VNbMoTaW) ₉₉ B ₁	MA+HPHT	BCC	[78]

AC = 铸造, MS = 磁控溅射, A = 热处理, MA = 球磨, SPS = 放电等离子烧结, LC = 激光熔覆, HPHT = 高压/高压固结技术

VI 主族, 它们具有 BCC 结构, 而且高度互溶. 为了提升含钨 HEAs 的室温塑性, 在组分中添加 Ti, 比如 NbMoTaW HEAs 添加 Ti 后^[65], 实验压缩塑性从 2.6% 增加到 14.1%.

Laves 相 (C14 或 C15) 是难熔 HEAs 中第二常见的相, 它总是与 Cr, Mo 和 Zr, 以及 Al, V 和 Zr 的组合有关^[21]. 根据体积分数、热处理和制备工艺, Laves 相可以以大颗粒或细小沉淀的形式存在于 BCC 基体中^[47,70,75,79,80]. Laves 相的存在显著降低了 RHEAs 的室温塑性^[47,77], 但提高了 RHEAs 的高温强度和抗氧化性^[34,35,43]. 设计高固溶性含钨难熔 HEAs, 并控制亚微米级 Laves 相析出物, 对新型高温材料的开发是有益的.

4 含钨难熔 HEAs 的性能

4.1 室温力学性能

多主元 HEAs 最初被人关注, 不是因为其高熵易形成独特的单相固溶体结构, 而是因为 HEAs 具有优异的力学性能^[81-84]. 2010 年, 美国空军实验室的 Senkov 等^[40] 研究 NbMoTaW 和 VNbMoTaW HEAs 的力学性能时发现, 两种单相 BCC 结构合金在力学上表现优异, 常温时屈服强度分别是 1058 和 1246 MPa, 但是塑性不到 2%. 为了提高其塑性, 清华大学的姚可夫研究小组^[65] 通过引入 Ti 元素, 不仅提高了合金屈服强度 (达到了 1343 和 1515 MPa), 而且提高了合金塑性 (达到了 14.1% 和 10.6%). 通过改变制备工艺, 同样也能大幅提高 HEAs 的力学性能. Yan 等^[43] 采用 MA 和 SPS 制备了不同 Cr 含量的 WMoNbTiCr 高温合金, 研究了 Cr 含量对 WMoNbTiCr HEAs 显微组织和室温力学性能的影响, 结果表明, 块状 WMoNbTiCr 合金主要由无序的 BCC 相和少量的 Laves 相组成. 当 Cr 含量从 5% 增加到 20% 时, Laves 相的相对含量相应增加. 随着 Cr 含量的增加, WMoNbTiCr 合金的硬度、断裂韧性、压缩断裂强度和压缩应变均增大, 最大值分别为 9.73 GPa, 6.68 MPa m^{1/2}, 2116 MPa 和 5.1%. 添加原子百分比为 20% 的 Cr 后, WMoNbTiCr HEAs 的微观结构更加精细. 断裂韧性和压缩应变的增加主要是由于晶粒细化, 而固溶强化、第二相 (Laves 相) 强化和显微组织细化也能提高材料的硬度和抗压断裂强度. Pan 等^[51] 采用 MA 和 SPS 技术成功制备了 NbMoTaW 和

Ti₈Nb₂₃Mo₂₃Ta₂₃W₂₃ 难熔 HEAs. 通过球磨可以获得稳定的单相 BCC 纳米晶结构, 其平均晶粒尺寸约为 10 nm. 经 SPS 处理后, 两种合金的晶粒度均小于 1 μm, NbMoTaW 合金的抗压屈服强度、断裂应变和维氏硬度分别为 2460 MPa, 16.8% 和 7.78 GPa, 明显优于真空电弧熔炼法制备的同类合金. Ti 的加入能进一步提高了 Ti₈Nb₂₃Mo₂₃Ta₂₃W₂₃ 的压缩性能, 其断裂应变和峰值压应力分别惊人地增加了 56.5% 和 10.7% (图 5). Shen 研究小组^[78] 采用 MA 和高压/高温技术, 在 1350 °C 的固结条件下, 制备出平均晶粒尺寸为 43 nm 的基体相与平均晶粒尺寸为 17 nm 的沉淀物组成的块体纳米晶渗硼难熔 (VNbMoTaW) 99B1 HEAs. 这种块体纳米晶含钨难熔 HEAs 的硬度为 16.3 GPa (大约是粗晶的 3 倍), 屈服强度为 5.7 GPa (大约是粗晶的 5 倍), 同时保持了 10% 的工程应变. 研究表明, 这种超高硬度和强度主要来源于固溶、沉淀、晶界和位错强化.

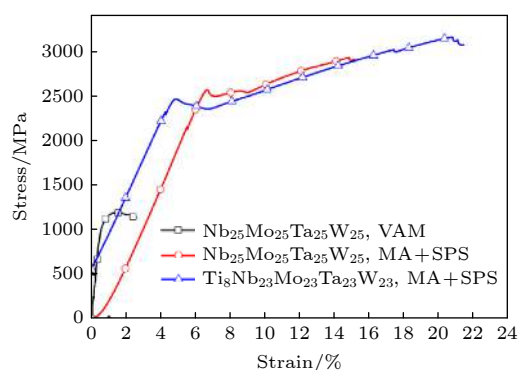


图 5 室温工程应力应变曲线^[40,51]

Fig. 5. Compressive engineering stress-strain curves at room temperature^[40,51].

HEAs 薄膜也展现出很高的强度、优异的力学性能. Salvi 等^[53] 采用直流磁控溅射技术, 在硅和 304 不锈钢衬底上沉积了等摩尔 CuMoTaWV 难熔 HEAs 薄膜. 采用放电等离子烧结技术, 对铜、钼、钽、钨、钒等摩尔混合粉末进行部分烧结, 制备了溅射靶. 用该靶溅射出厚度约为 900 nm, 平均晶粒尺寸为 18 nm 的 RHEA 纳米晶薄膜. 如图 6 所示, 由于 RHEA 薄膜的纳米晶特性, 其硬度为 19 ± 2.3 GPa, 弹性模量为 259 ± 19.2 GPa. 由于固溶硬化和晶界强化, 纳米柱的压缩强度达到 10 ± 0.8 GPa. Zou 等^[56] 在室温下采用直流磁控溅射技术, 通过调控磁控管的功率和衬底的旋转速度

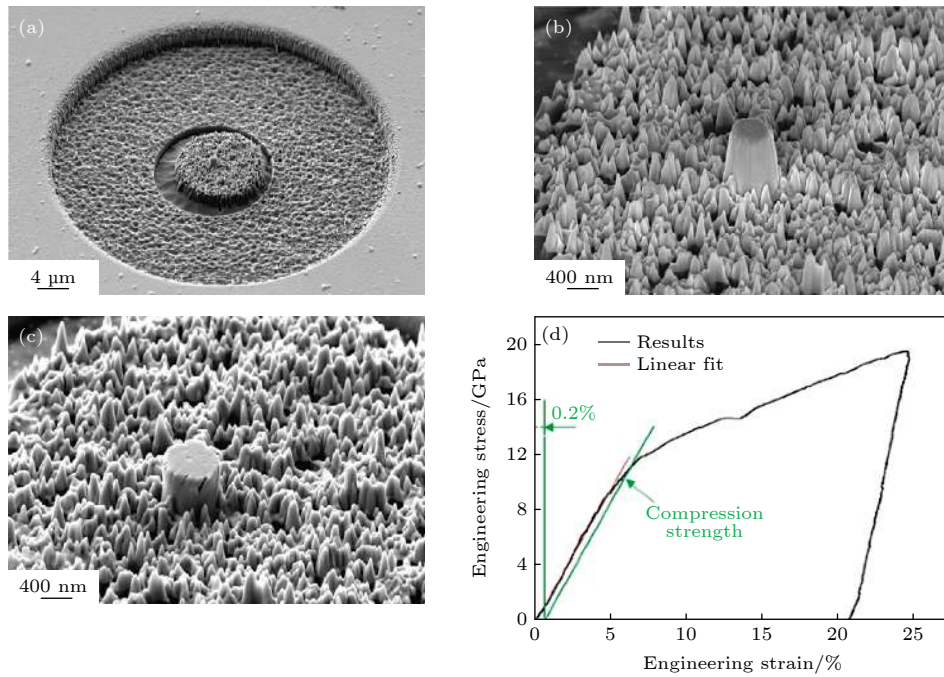


图 6 CuMoTaWV 难熔 HEAs 纳米柱及其工程应力应变曲线^[53]

Fig. 6. Nanopillar of CuMoTaWV: (a, b) before and (c) after the compression test, and (d) stress-strain plot from nanocompression^[53].

度, 以均匀合金成分和薄膜厚度, 在 (100) 晶面的硅衬底或蓝宝石衬底上沉积了 NbMoTaW HEA 薄膜. 利用纳米压头进行了微压缩试验, 研究发现, 580 nm IBAD HEA 柱的屈服强度约为 6.5 GPa, 几乎是直径和方向相同的单晶 HEA 柱的两倍, 是大块 HEA 柱的六倍, 同时保持超过 30% 的压缩应变.

4.2 高温力学性能

多主元 HEAs 由于其独特的结构, 不仅具有优异的室温力学性能, 而且在高温下仍然保持较高的强度和硬度. Shao 等^[85] 发现 CoCrFeNiAlHEAs 在 500 °C 时屈服强度仍然高于 1000 MPa. HEAs 由于引入了最高熔点元素钨, 抗高温软化性能更加突出, Senkov 等^[40] 研究了 NbMoTaW 和 VNbMoTaW HEAs 的高温力学性能, 发现, 随着温度的增加, 合金的塑性流变增加. 当温度超过 600 °C 以后, 合金的屈服强度趋于平稳, 表现出良好的热稳定性 (图 7). 相比于 Ni 基高温合金, 在温度超过 800 °C 时, 这两种合金具有更好的抗高温软化能力. 即使温度达到 1600 °C, 合金的屈服强度仍然保持在 400 MPa 以上. Zhang 等^[69] 为了开发聚变反应堆和高温结构应用的候选材料, 研究了新型低活化

VCrFeTa_xW_x ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 和 1) HEAs, 采用真空电弧熔炼法制备了该合金, 并对其性能进行了探讨. 研究发现, 在 600—800 °C 温度下, 抗压屈服强度超过 1000 MPa, 具有优异的耐热抗软化性能.

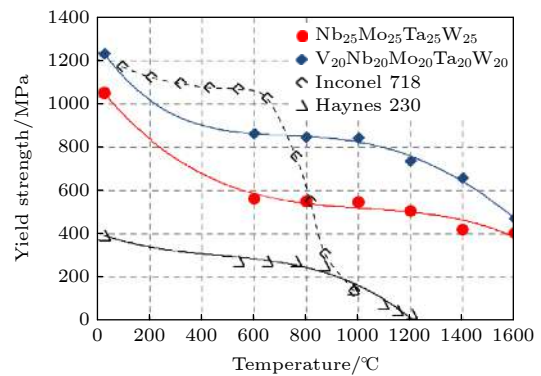


图 7 合金屈服强度与温度的关系^[40]

Fig. 7. The temperature dependence of the yield stress of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ HEAs and two superalloys, Inconel 718 and Haynes 230^[40].

众所周知^[86–88], 当 $T < 0.3T_m$ 时, 金属材料的变形主要是通过滑移和孪生实现的; 当 $T > 0.3T_m$ 时, 金属材料的变形主要是通过位错的攀移, 也就是产生蠕变现象实现的. 高温软化, 也就是高温蠕变, 是指材料在高温情况下应力随温度的升高

而降低的现象. 含钨难熔 HEAs 元素熔点普遍超过了 2000 °C, 即使一般高温下 ($T < 0.3T_m$), 合金材料的变形也主要是通过滑移^[89]实现的. 另外, 当温度 $T > 0.3T_m$ 时, 产生 HEAs 的迟滞扩散效应, 在加载条件下, 空位扩散变得更加困难, 位错的攀移所需的应力更大. 因此, 含钨难熔 HEAs 具有优异的耐热抗软化性能.

4.3 抗摩擦磨损性能

由于高熵效应、晶格畸变和缓慢扩散效应, HEAs 相的形成显示出比合金元素优越的性能^[49]. HEAs 优异的机械性能使这些材料适合于磨损应用. 最近关于评估 HEA 在室温^[90–93]下、不同环境^[94,95]下的磨损性能的研究, 以及一些在高温^[96–98]下的研究都显示了它们在磨损应用方面的潜力.

Salvi 等^[53]在制备 CuMoTaWV 难熔 HEAs 纳米晶薄膜时, E52100 合金钢 (25 级, 700–880 HV) 在 1 N 载荷下的磨损试验中的 RHEA 薄膜的平均摩擦系数和磨损率分别为 0.25(RT) 和 1.5(300°C), 以及 $6.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ (室温) 和 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ (300°C). 结果表明, 与 304 不锈钢相比, 室温和 300 °C 下的均摩擦系数降低了 2 倍, 磨损率降低了 100 倍. Gao 等^[58]为了提高 M2 工具钢的耐磨性, 采用激光熔覆技术成功地制备了 MoFeCrTiWAlNbHEAs 涂层. 研究发现, HEA 涂层的最高平均显微硬度值达到 1050 HV0.2, 远高于基体 (约 330 HV0.2). 与基体的平均摩擦系数接近 0.78 相比, 优化工艺后的 HEAs 涂层的平均摩擦系数可达 0.5, 明显低于基体. 磨损体积损失被用来进一步表征耐磨性, 用不同的工艺参数和基底制备 MoFeCrTiWAlNb HEAs 涂层的结果如图 8 所示. 不同激光工艺参数制备的 HEA 涂层的磨损体积损失小于 0.16 mm³, 远低于基体的 (0.354 mm³). HEA 涂层的磨损量远低于基体的, 进一步表明 HEA 涂层具有更好的耐磨性. Poulia 等^[99]通过与工业镍基合金 Inconel 718 的磨损性能比较, 研究了 Mo₂₀Ta₂₀W₂₀Nb₂₀V₂₀ 难熔 HEAs 的摩擦学性能. 图 9 总结了相应图表的结构以及两种合金在每个滑动距离和所使用的计数器体的磨损率值. 很明显, 在所有滑动距离和计数器体的情况下, HEA 的磨损响应比 Inconel 718 的有所改善. 最大的区别是当氧化铝球使用 2000 m 时, HEA 的磨损率比

Inconel 718 的低近 80%. 在其余的测试中, 这些高百分比 (48%–74%) 也保持不变.

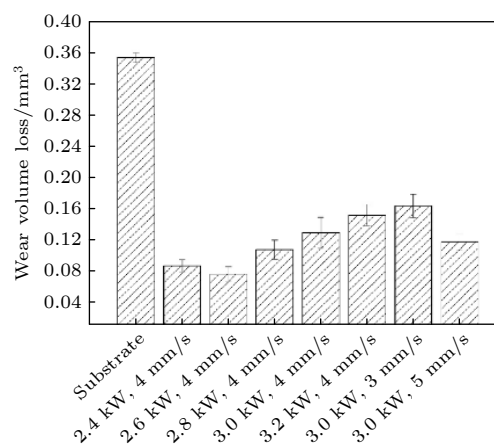


图 8 不同的工艺参数和基底制备 MoFeCrTiWAlNbHEAs 涂层的结果^[58]

Fig. 8. Wear volume loss of HEA coatings fabricated by laser cladding with various processing parameters and substrate after sliding time for 15 min^[58].

4.4 抗辐照性能

钨因其熔化温度高、腐蚀速率低、氦保留量小而成为第一面向等离子材料的主要候选材料之一. 然而, 以脆性穿晶和沿晶破坏为特征的极低断裂韧性, 严重限制了钨材料的使用. 此外, 钨材料在面向 D 和 He 辐照时, 在中温 (小于 800 K) 下起泡, 在高温 (大于 1600 K) 下由于 He 而容易形成凹坑、孔洞和气泡^[100–102]. 在 1250–1600 K, 观察到钨在氦等离子体中形成纳米级的气泡^[103]. 在较大的氦离子注量下, 接近国际热核实验堆 (ITER) 的工作条件, 暴露表面呈现纳米结构的表面形貌, 称为绒毛^[104]. 多组元混合易形成稳定固溶体的 HEAs, 表现出比传统材料优越的力学性能, 比如高硬度、高屈服强度、高延展性、高抗疲劳性能、高断裂韧性^[20,105]. 含钨难熔 HEAs 是近年来在高温应用领域发展起来的一种新材料, 与镍基高温合金和纳米晶钨相比, 具有较高的熔融温度 (2873 K 以上) 和优异的高温力学性能^[40,56,106].

Patel 等^[77]采用电弧熔炼法制备了 V_{2.5}Cr_{1.2}W MoCo_{0.04} HEAs, 该合金具有良好的 BCC 晶体结构, 适合高温环境, 具有多相枝晶结构. 通过室温 5 MeV 离子辐照研究辐照损伤响应发现, 亚稳铸态 V_{2.5}Cr_{1.2}W MoCo_{0.04} 具有良好的抗辐射损伤性能, 在高达 42 dpa 的剂量辐照下, V_{2.5}Cr_{1.2}W Mo

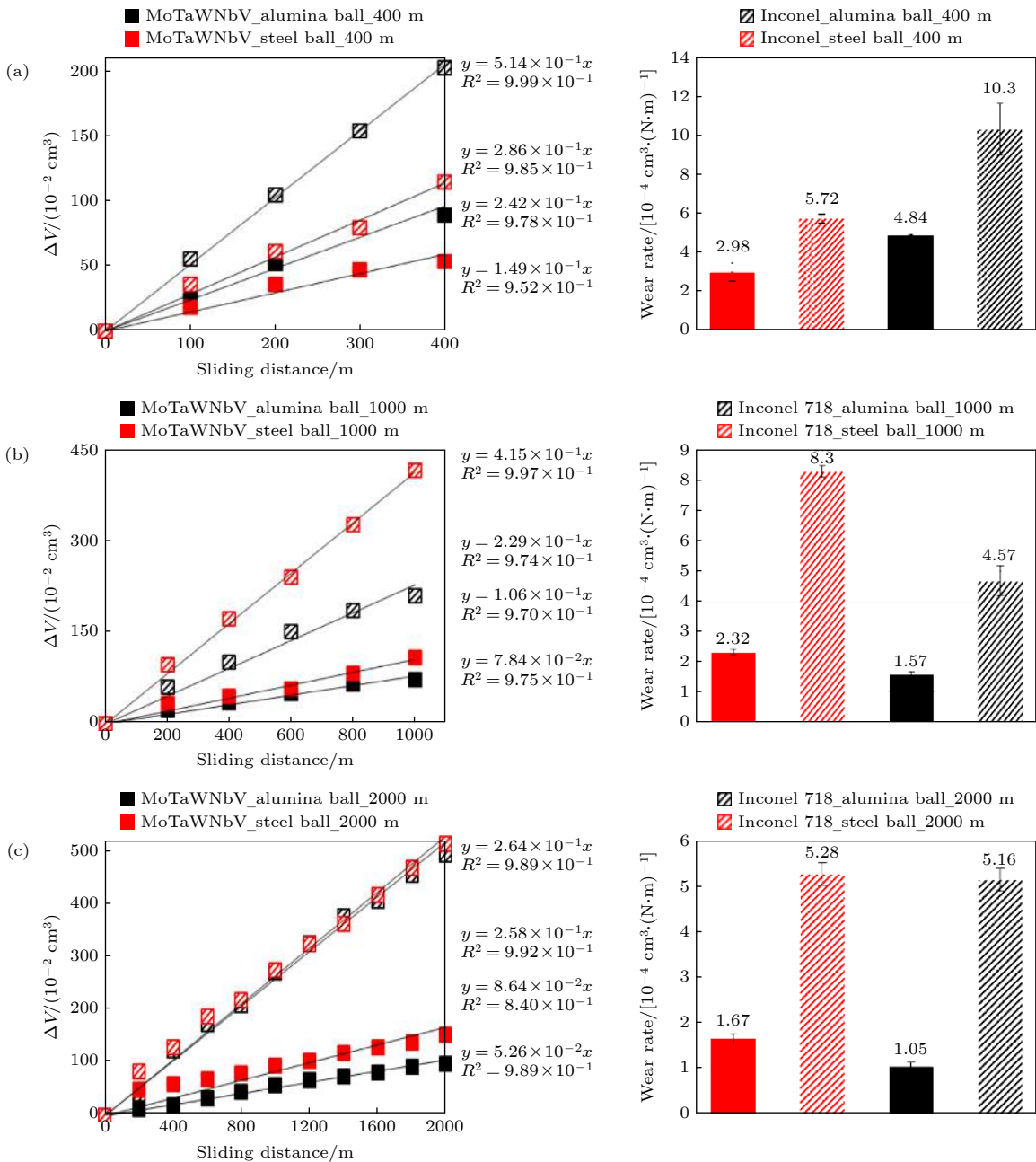


图 9 相应图表的结构以及两种合金在每个滑动距离和所使用的计数器体的磨损率值 (a) 滑动距离 400 m; (b) 滑动距离 1000 m; (c) 滑动距离 2000 m [99]

Fig. 9. Comparative diagrams of the volume loss (left) and the wear rate (right) of $\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}$ versus Inconel 718, tested with both an alumina and a steel ball for sliding distances of (a) 400 m, (b) 1000 m, and (c) 2000 m, respectively [99].

$\text{Co}_{0.04}$ 的相结构稳定性很明显, 96% 的铸态单相 BCC 晶体结构保持完整. 这些异常的相稳定性归因于自愈过程和自身的 BCC 结构. El-Atwani 等 [55] 采用磁控溅射沉积在纯金属靶上制备出 BCC 钨基 $\text{W}_{38}\text{Ta}_{36}\text{Cr}_{15}\text{V}_{11}$ 难熔 HEAs 薄膜. 在室温和 1073 K 至 8 dpa 的条件下进行原位和非原位辐照. 对微观结构的分析也没有观察到任何辐照产生位错环的迹象. 此外, 纳米机械测试表明, 沉积态样

品的硬度高达 14 GPa, 几乎可以忽略辐照硬化. 结合从头算和蒙特卡罗技术的理论模型预测了富含 Cr 和 V 的第二相粒子的形成和点缺陷的等迁移率点是异常辐射耐受性的根源. 图 10 是在 1073 K 下 1-MeV Kr^{+2} 原位辐照 HEAs 的 TEM 明场显微图. 对于 BCC 材料, 辐照产生位错环的 Burgers 矢量可能是 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle 100 \rangle$ 型 [107,108]. 因此, 就有 7 种可能的 Burgers 矢量变体 (4 种是

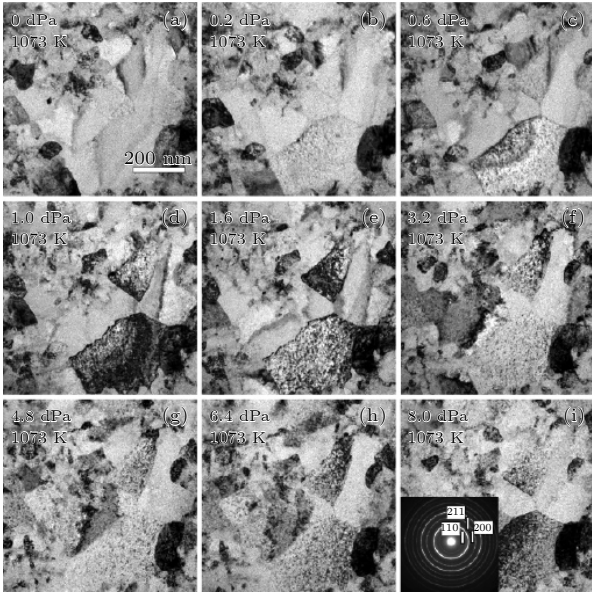


图 10 在 1073 K 下 1-MeV Kr^{+2} 原位辐照 HEAs 的 TEM 明场显微图^[55]

Fig. 10. Bright-field TEM micrographs as a function of dpa of in situ 1-MeV Kr^{+2} -irradiated HEA at 1073 K using a dpa rate of 0.0016 dpa/s: (A) Pre-irradiation; (B) 0.2 dpa; (C) 0.6 dpa; (D) 1.0 dpa; (E) 1.6 dpa; (F) 3.2 dpa; (G) 4.8 dpa; (H) 6.4 dpa; (I) 8 dpa^[55].

$\langle 111 \rangle$ 型, 3 种是 $\langle 100 \rangle$ 型). 在与钨有关材料中, 在 1073 K 时观察到 Burgers 矢量为 $\langle 111 \rangle$ 型^[107,109,110]. 在任何衍射条件下, 至少 50% 的 $\langle 111 \rangle$ 环应在 TEM 图像中观察到. 然而, 在 BCC 钨基 $W_{38}Ta_{36}Cr_{15}V_{11}$ 难熔 HEAs 薄膜试样中, 没有观察到位错环, 只有几个晶粒上显示有黑色的斑点.

4.5 其他性能

“自锐”是一种材料在穿甲过程中保持其锐利头部形状的能力, 是穿甲材料的一个高度要求属性^[111,112]. 在穿透过程中, 锐利的头部降低了阻力, 从而大大提高了前进的效率. 贫铀动能侵彻体由于其热塑性剪切带在侵彻过程中诱发“自锐”行为, 表现出优异的侵彻性能, 然而贫铀合金会造成环境污染^[113]. 钨合金动能侵彻体通常形成蘑菇状头部, 与贫铀合金相比, 其侵彻性能较差^[112,114,115]. 多元 HEAs 的化学无序化是否会促进“自锐化”的发生呢? 戴兰宏研究小组^[76,116]通过真空电弧熔炼合成了具有 BCC, FCC 和 μ 三相的 WFeNiMo HEAs, 在动态冲击下显示出“自锐化”行为的潜力, 在弹道打靶试验中比传统钨合金的穿透性能提高了

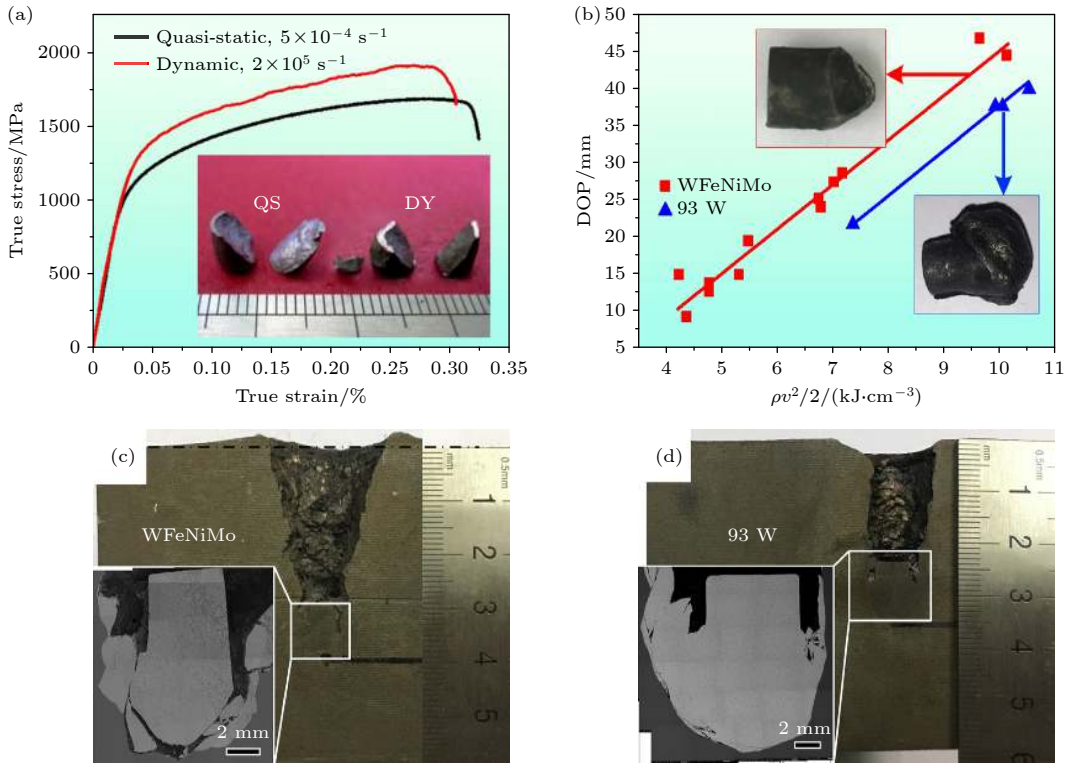


图 11 合金准静态与动态下的真实应力应变曲线和在高速冲击下的侵彻性能^[76]

Fig. 11. The true compressive stress-strain curve of the alloy under quasi-static and dynamic conditions and its penetration performance under high-speed impact^[76].

20%. 图 11 是 WFeNiMo HEAs 不同应变速率下的真实应力应变曲线, 以及 WFeNiMo HEAs 和 93 W 合金在高速冲击下的侵彻性能图. WFeNiMo HEAs 准静态下屈服强度为 1000 MPa, 高应变下屈服强度为 1200 MPa. 在剪切模式下, 合金断裂显示出“自锐化”行为的潜力. 在高速冲击下, 93 W 穿甲弹的残余物发生了严重的塑性变形, 并表现出明显的蘑菇头. 与此相反, WFeNiMo 穿甲弹的残余部分保持了锐利的头部形状, 表现出明显的自锐化能力.

HEAs 不仅具有优异的机械性能, 在各种水环境 (盐水、酸等) 中也表现出良好的耐腐蚀性^[117]. Jayaraj 等^[118]研究了难熔 HfNbTaTiZr-HEAs 在硝酸和氟化硝酸中在 300 和 393 K 下的腐蚀行为, 发现在不同的温度下可以形成保护性钝化膜或非保护性表面膜. Wang 和 Xu^[119]发现, 难熔材料 MoNbTaTiZr HEAs 具有与 Ti6 Al4 V 相当的优异的耐腐蚀性, 并且优于 316 L 不锈钢和 CoCrMo 合金. Malinovskis 等^[80]采用无反应直流磁控溅射技术, 在不同温度下制备了不同金属含量的 (CrNbTaTiW)C (30~40 at.%C) 多组分碳化物薄膜. 为了分析耐蚀性, 在 1.0 M 盐酸中进行了电化学研究. (CrNbTaTiW)C 薄膜和不锈钢参考材料的动电位极化曲线如图 12 所示. 研究发现, 富 Nb, 近等摩尔和富 Ta/W 样品的腐蚀电位分别为 0.69, 0.83 和 0.96 V, 而参考超双相不锈钢的相应腐蚀电位为 0.34 V. 富 Nb 样品具有稳定的钝化电流密度, 约为 0.1 mA/cm², 而其他碳化物薄膜和不锈钢参考样品都没有观察到明显的钝化区域. 从图 12 可以看出, 与参考材料相比, 所有碳化物膜显示出更高的腐蚀电位和更低的氧化电流密度. 因此, 相

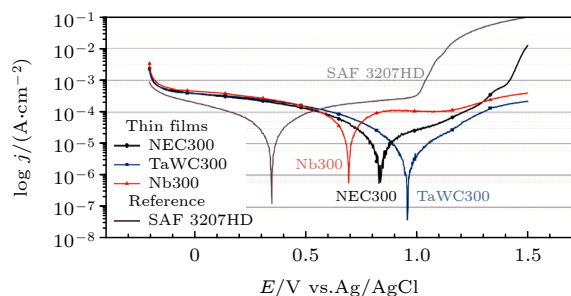


图 12 (CrNbTaTiW)C 薄膜和不锈钢参考材料的动电位极化曲线^[80]

Fig. 12. Potential polarization curve of (CrNbTaTiW)C film and stainless steel^[80].

比于超双相不锈钢, (CrNbTaTiW)C (原子百分比为 30—40% C) 薄膜表现出优异的耐腐蚀性.

5 总结和展望

含钨难熔 HEAs 材料无论工艺还是性能都取得了较大的进展, 尤其是高温力学性能方面. 高熔点和晶格畸变, 表现出超高的高温屈服强度, 是理想的航空航天材料. 然而, 合金中多种元素暴露在高温环境下氧化严重, 限制了其使用条件. 通过添加组元或改变加工工艺提高含钨难熔 HEAs 的抗氧化性能非常重要. 其次, 含钨难熔 HEAs 主体相为 BCC 结构, 室温塑性有限, 如何降低合金的 DBTT 是未来的发展方向之一. 在抗辐照性能方面, 目前主要集中在 3d 过渡金属 HEAs, 对于难熔 HEAs, 特别是含钨难熔 HEAs 的辐照损伤研究成果少之又少. 这有限的成果, 也都是通过离子注入模拟中子辐照, 研究辐照前后相结构的变化. 未来需要对 HEAs 辐照缺陷演化、微观结构变化和性能退化等辐照损伤演化过程, 以及多主元效应对辐照损伤演化过程的影响规律进行深入研究. 在“侵彻自锐”方面, 含钨 HEAs 具有优异的动态压缩屈服强度和塑性. 在侵彻过程中, 该合金内部发生动态再结晶软化, 使得弹体产生自锐行为而增强了侵彻能力. 然而, Q235 钢板的靶材是否具有普遍性, 多相 HEAs 的绝热剪切能力是否优于单相 BCC HEAs 和纳米晶钨基材料的绝热剪切能力, 这些都是含钨难熔 HEAs“自锐性”的研究方向.

参考文献

- [1] Knaster J, Moeslang A, Muroga T 2016 *Nat. Phys.* **12** 424
- [2] Phillips N W, Yu H, Das S, Yang D, Mizohata K, Liu W, Xu R, Harder R J, Hofmann F 2020 *Acta Mater.* **195** 219
- [3] Gilbert M R, Dudarev S L, Zheng S, Packer L W, Sublet J C 2012 *Nucl. Fusion* **52** 083019
- [4] Ma Y T, Liu J B, Han L, Tian L F, Wang X C, Meng X M, Xiao S Q, Wang B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 040702 (in Chinese) [马玉田, 刘俊标, 韩立, 田利丰, 王学聪, 孟祥敏, 肖善曲, 王波 2019 *物理学报* **68** 040702]
- [5] Guo H Y, Xia M, Yan Q Z, Guo L P, Chen J H, Ge C C 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 077803 (in Chinese) [郭洪燕, 夏敏, 燕青芝, 郭立平, 陈济红, 葛昌纯 2016 *物理学报* **65** 077803]
- [6] Tan X, Luo L, Chen H, Zhu X, Wu Y 2015 *Sci. Rep-UK* **5** 12755
- [7] Beiersdorfer P, Clementson J, Safronova U 2015 *Int. J. Radiat. Oncol.* **3** 587
- [8] Rieth M, Dudarev S L, Gonzalez de Vicente S M, Aktaa J, Ahlgren T, Antusch S, Armstrong D E J, Balden M, Baluc N, Barthe M F, Basuki W W, Battabyal M, Becquart C S,

- Blagoeva D, Boldyryeva H, Brinkmann J, Celino M, Ciupinski L, Correia J B, de Backer A, Domain C, Gaganidze E, García-Rosales C, Gibson J, Gilbert M R, Giusepponi S, Gludovatz B, Greuner H, Heinola K, Höschen T, Hoffmann A, Holstein N, Koch F, Krauss W, Li H, Lindig S, Linke J, Linsmeier C, López-Ruiz P, Maier H, Matejicek J, Mishra T P, Muhammed M, Muñoz A, Muzyk M, Nordlund K, Nguyen-Manh D, Opschoor J, Ordás N, Palacios T, Pintsuk G, Pippin R, Reiser J, Riesch J, Roberts S G, Romaner L, Rosiński M, Sanchez M, Schulmeyer W, Traxler H, Ureña A, van der Laan J G, Veleva L, Wahlberg S, Walter M, Weber T, Weitkamp T, Wurster S, Yar M A, You J H, Zivelonghi A 2013 *Journal of Nuclear Materials* **432** 482
- [9] Neu R, Hopf C, Kallenbach A, Pütterich T, Dux R, Greuner H, Gruber O, Herrmann A, Krieger K, Materials H M J J O N 2007 *J. Nucl. Mater.* **367/358/369/370** 1497
- [10] Zhang T, Yan W, Xie Z M, Miao S, Yang J F, Wang X P, Fang Q F, Liu C S 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 831 (in Chinese) [张涛, 严玮, 谢卓明, 苗澍, 杨俊峰, 王先平, 方前锋, 刘长松 2018 *金属学报* **54** 831]
- [11] Zhe C, Niu L L, Wang Z, Tian L, Wei Q 2018 *Acta Mater.* **147** 100
- [12] Lang E, Madden N, Smith C, Krogstad J, Allain J P 2018 *Int. J. Refract. Met. & H.* **75** 279
- [13] Zhang Z X, Chen D S, Han W T, Kimura A 2015 *Fusion Engineering & Design* **98/99** 2103
- [14] Hu X, Koyanagi T, Fukuda M, Kumar N A P K, Snead L L, Wirth B D, Katoh Y 2016 *Journal of Nuclear Materials* **480** 235
- [15] Chen Z, Niu L L, Wang Z, Tian L, Keeskes L, Zhu K, Wei Q 2018 *Acta Materialia* **147** 100
- [16] Merola M, Escourbiac F, Raffray R, Chappuis P, Hirai T, Martin A 2014 *Fusion Eng. Des.* **89** 890
- [17] García-Rosales C, López-Ruiz P, Alvarez-Martín S, Calvo A, Ordás N, Koch F, Brinkmann J 2014 *Fusion Eng. Des.* **89** 1611
- [18] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng Mater.* **6** 299
- [19] Cantor B, Chang I T H, Knight P, Vincent A J B 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **375/376/377** 213
- [20] Miracle D B, Senkov O N 2017 *Acta Mater.* **122** 448
- [21] Senkov O N, Miracle D B, Chaput K J, Couzinie J P 2018 *J. Mater. Res.* **33** 3092
- [22] Wang X J, Qiao J W, Wu Y C 2020 *Mater. Rep.* **17** 1 (in Chinese) [王雪蛟, 乔珺威, 吴玉程 2020 *材料导报* **17** 1]
- [23] Ye Y F, Wang Q, Lu J, Liu C T, Yang Y 2016 *Mater. Today* **19** 349
- [24] He J Y, Liu W H, Wang H, Wu Y, Liu X J, Nieh T G, Lu Z P 2014 *Acta Mater.* **62** 105
- [25] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, Chen G L, Liaw P K 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 534
- [26] Guo S, Liu C T 2011 *Prog. Nat. Sci-Mater.* **21** 433
- [27] Guo S, Ng C, Lu J, Liu C T 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 103505
- [28] Yang X, Zhang Y 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 233
- [29] Ren MX, Li B- S, Fu H Z 2013 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **23** 991
- [30] Zhang Y, Lu Z P, Ma S G, Liaw P K, Tang Z, Cheng Y Q, Gao M C 2014 *MRS Commun.* **4** 57
- [31] Gao M C, Carney C S, Doğan Ö N, Jablonksi P D, Hawk J A, Alman D E 2015 *JOM* **67** 2653
- [32] Wang Z, Huang Y, Yang Y, Wang J, Liu C T 2015 *Scripta Mater.* **94** 28
- [33] King D J M, Middleburgh S C, McGregor A G, Cortie M B 2016 *Acta Mater.* **104** 172
- [34] Varma S K, Sanchez F, Ramana C V 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **53** 66
- [35] Varma S K, Sanchez F, Moncayo S, Ramana C V 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **38** 189
- [36] Liu Z Q, Qiao J W 2019 *Mater. Chin.* **38** 768 (in Chinese) [刘张全, 乔珺威 2019 *中国材料进展* **38** 768]
- [37] Senkov O N, Jensen J K, Pilchak A L, Miracle D B, Fraser H L 2018 *Mater. Design* **139** 498
- [38] Guo N N, Wang L, Luo L S, Li X Z, Chen R R, Su Y Q, Guo J J, Fu H Z 2016 *Mater. Sci. Eng. A* **651** 698
- [39] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, Chuang C P, Liaw P K 2010 *Intermetallics* **18** 1758
- [40] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, Miracle D B 2011 *Intermetallics* **19** 698
- [41] Maresca F, Curtin W A 2020 *Acta Mater.* **182** 235
- [42] Wei S, Kim S J, Kang J, Zhang Y, Zhang Y, Furuwara T, Park E S, Tasan C C 2020 *Nat. Mater.* **19**
- [43] Yan J, Li M, Li K, Qiu J, Guo Y 2020 *J. Mater. Eng. Perform.* **29** 2125
- [44] Yan D, Song K, Sun H, Wu S, Zhao K, Zhang H, Yuan S, Kim J T, Chawake N, Renk O, Hohenwarter A, Wang L, Eckert J 2020 *J. Mater. Eng. Perform.* **29** 399
- [45] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang E H, George E P, Ritchie R O 2014 *Science* **345** 1153
- [46] Zou Y, Maiti S, Steurer W, Spolenak R 2014 *Acta Mater.* **65** 85
- [47] Yan J, Li K, Wang Y, Qiu J 2019 *JOM* **71** 2489
- [48] Long Y, Liang X, Su K, Peng H, Li X 2019 *J. Alloy. Compd.* **780** 607
- [49] Alvi S, Akhtar F 2019 *Wear* **426** 412
- [50] Xin S W, Zhang M, Yang T T, Zhao Y Y, Sun B R, Shen T D 2018 *J. Alloy. Compd.* **769** 597
- [51] Pan J, Dai T, Lu T, Ni X, Dai J, Li M 2018 *Mater. Sci. Eng. A* **738** 362
- [52] Xia A, Togni A, Hirn S, Bolelli G, Lusvarghi L, Franz R 2020 *Surf. Coat. Tech.* **385** 125356
- [53] Alvi S, Jarzabek D M, Kohan M G, Hedman D, Jenczyk P, Natile M M, Vomiero A, Akhtar F 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 21070
- [54] Kim H, Nam S, Roh A, Son M, Ham M H, Kim J H, Choi H 2019 *Int. J. Refract. Met. H.* **80** 286
- [55] El-Atwani O, Li N, Li M, Devaraj A, Baldwin J K S, Schneider M M, Sobieraj D, Wróbel J S, Nguyen-Manh D, Maloy S A 2018 *Sci. Adv.* **5**
- [56] Zou Y, Ma H, Spolenak R 2015 *Nat. Commun.* **6** 7748
- [57] Guo Y, Wang H, Liu Q 2020 *J. Alloy. Compd.* **834** 155147
- [58] Guo Y, Liu Q 2018 *Intermetallics* **102** 78
- [59] Moorehead M, Bertsch K, Niezgoda M, Parkin C, Elbakhshwan M, Sridharan K, Zhang C, Thoma D, Couet A 2020 *Mater. Design* **187** 108358
- [60] Feng X, Tang G, Gu L, Ma X, Sun M, Wang L 2012 *Appl. Surf. Sci.* **261** 447
- [61] Jiang H, Jiang L, Han K, Lu Y, Wang T, Cao Z, Li T 2015 *J. Mater. Eng. Perform.* **24** 4594
- [62] Zhang B, Gao M C, Zhang Y, Guo S M 2015 *CALPHAD* **51** 193
- [63] Anzorena M S, Bertolo A A, Gagetti L, Kreiner A J, Mosca H O, Bozzolo G, del Grosso M F 2016 *Mater. Design* **111** 382
- [64] Yao H W, Qiao J W, Gao M C, Hawk J A, Ma S G, Zhou H

- F, Zhang Y 2016 *Mat. Sci. Eng. A-STRUCT* **674** 203
- [65] Han Z D, Chen N, Zhao S F, Fan L W, Yang G N, Shao Y, Yao K F 2017 *Intermetallics* **84** 153
- [66] Han Z D, Luan H, Liu X, Chen N, Li X Y, Shao Y, Yao K 2017 *Mater. Sci. Eng. A* **712**
- [67] Waseem O A, Ryu H J 2017 *Sci. Rep-UK* **7** 1926
- [68] Das S, Robi P S, Iop 2018 *International Conference on Recent Advances in Materials & Manufacturing Technologies*
- [69] Zhang W, Liaw P, Zhang Y 2018 *Entropy* **20**
- [70] Ikeuchi D, King D J M, Laws K J, Knowles A J, Aughterson R D, Lumpkin G R, Obbard E G 2019 *Scripta Mater.* **158** 141
- [71] Ley N A, Segovia S, Gorsse S, Young M L 2019 *Metall. Mater. Trans. A* **50A** 4867
- [72] Senkov O N, Rao S I, Butler T M, Chaput K J 2019 *J. Alloy. Compd.* **808** 151685
- [73] Takeuchi A, Wada T, Kato H 2019 *Mater. Trans.* **60** 2267
- [74] Takeuchi A, Wada T, Kato H 2019 *Mater. Trans.* **60** 1666
- [75] Wang H, Liu Q, Guo Y, Lan H 2019 *Intermetallics* **115** 106613
- [76] Liu X F, Tian Z L, Zhang X F, Chen H H, Liu T W, Chen Y, Wang Y J, Dai L H 2020 *Acta Mater.* **186** 257
- [77] Patel D, Richardson M D, Jim B, Akhmalaliev S, Goodall R, Gandy A S 2020 *J. Nucl. Mater.* **531** 152005
- [78] Xin S W, Shen X, Du C C, Zhao J, Sun B R, Xue H X, Yang T T, Cai X C, Shen T D 2021 *J. Nucl. Mater.* **853** 155995
- [79] Hung S B, Wang C J, Chen Y Y, Lee J W, Li C L 2019 *Surf. Coat. Tech.* **375** 802
- [80] Malinovskis P, Fritze S, Riekehr L, von Fieandt L, Cedervall J, Rehlund D, Nyholm L, Lewin E, Jansson U 2018 *Mater. Design* **149** 51
- [81] Lee C, Song G, Gao M C, Feng R, Chen P, Brechtl J, Chen Y, An K, Guo W, Poplawsky J D, Li S, Samaei A T, Chen W, Hu A, Choo H, Liaw P K 2018 *Acta Mater.* **160** 158
- [82] Hemphill M A, Yuan T, Wang G Y, Yeh J W, Tsai C W, Chuang A, Liaw P K 2012 *Acta Mater.* **60** 5723
- [83] Singh S, Wanderka N, Murty B S, Glatzel U, Banhart J 2011 *Acta Mater.* **59** 182
- [84] Li Z, Pradeep K G, Deng Y, Raabe D, Tasan C C 2016 *Nature* **534** 227
- [85] Shao L, Zhang T, Li L, Zhao Y, Huang J, Liaw P K, Zhang Y 2018 *J. Mater. Eng. Perform.* **27** 6648
- [86] Hu G X, Cai X, Rong Y H 2003 *Fundamentals of Materials Science* (Beijing: Shanghai Jiao Tong University Press) (in Chinese) [胡庚祥, 蔡珣, 戎咏华 2003 材料科学基础 (上海: 上海交通大学出版社)]
- [87] Zhang L M, Huang X H, Song X L 2008 *Fundamentals of Materials Science* (Wuhan: Wuhan Li Gong University Press) (in Chinese) [张联盟, 黄学辉, 宋晓岚 2008 材料科学基础 (武汉: 武汉理工大学出版社)]
- [88] Callister W D, Rethwisch D G 2014 *Materials Science and Engineering* (United States of America: Wiley)
- [89] Gao M C, Yeh J W, Liaw P K, Zhang Y 2016 *High Entropy Alloys Fundamentals and Applications* (New York: Springer Press)
- [90] Zhou R, Chen G, Liu B, Wang J, Han L, Liu Y 2018 *Int. J. Refract. Met. H.* **75** 56
- [91] Ye Y X, Liu C Z, Wang H, Nieh T G 2018 *Acta Mater.* **147** 78
- [92] Poulia A, Georgatis E, Lekatou A, Karantzalis A E 2016 *Int. J. Refract. Met. H.* **57** 50
- [93] Hsu C Y, Sheu T S, Yeh J W, Chen S K 2010 *Wear* **268** 653
- [94] Wang Y, Yang Y, Yang H, Zhang M, Qiao J 2017 *J. Alloy. Compd.* **725** 365
- [95] Liu Y, Ma S, Gao M C, Zhang C, Zhang T, Yang H, Wang Z, Qiao J 2016 *Metall. Mater. Trans. A* **47** 3312
- [96] Yadav S, Kumar A, Biswas K 2018 *Mater. Chem. Phys.* **210** 222
- [97] Zhang A, Han J, Su B, Meng J 2017 *J. Alloy. Compd.* **725** 700
- [98] Gorban' V F, Krapivka N A, Karpets M V, Kostenko A D, Samelyuk A N, Kantsyr E V 2017 *J. Frict. Wear* **38** 292
- [99] Poulia A, Georgatis E, Lekatou A, Karantzalis A 2017 *Adv. Eng. Mater.* **19**
- [100] Shu W M, Luo G N, Yamanishi T 2007 *J. Nucl. Mater.* **367/368/369/370** 1463
- [101] Nishijima D, Ye M Y, Ohno N, Takamura S 2003 *J. Nucl. Mater.* **313/314/315/316** 97
- [102] Nagata S, Tsuchiya B, Sugawara T, Ohtsu N, Shikama T 2002 *J. Nucl. Mater.* **307/308/309/310/311** 1513
- [103] Nishijima D, Ye M Y, Ohno N, Takamura S 2004 *J. Nucl. Mater.* **329/330/331/332/333** 1029
- [104] Takamura S, Ohno N, Nishijima D, Kajita S 2006 *Plasma Fusion Res.* **1** 051
- [105] Granberg F, Nordlund K, Ullah M W, Jin K, Lu C, Bei H, Wang L M, Djurabekova F, Weber W J, Zhang Y 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 135504
- [106] El-Atwani O, Hinks J A, Greaves G, Allain J P, Maloy S A 2017 *Mater. Res. Lett.* **5** 343
- [107] El-Atwani O, Esquivel E, Efe M, Aydogan E, Wang Y Q, Martinez E, Maloy S A 2018 *Acta Mater.* **149** 206
- [108] Vetterick G A, Gruber J, Suri P K, Baldwin J K, Kirk M A, Baldo P, Wang Y Q, Misra A, Tucker G J, Taheri M L 2017 *Sci. Rep-UK* **7** 12275
- [109] Yi X, Jenkins M L, Kirk M A, Zhou Z, Roberts S G 2016 *Acta Mater.* **112** 105
- [110] Setyawan W, Nandipati G, Roche K J, Heinisch H L, Wirth B D, Kurtz R J 2015 *J. Nucl. Mater.* **462** 329
- [111] Cai W, Li Y, Dowding R, Mohamed F, Lavernia E 1995 *Rev. Particul. Mater.* **3** 71
- [112] Wiley J 1994 *Dynamic Behavior of Materials* ppi-xviii
- [113] Arfsten D P, Still K R, Ritchie G D 2001 *Toxicol Ind Health* **17** 180
- [114] Magness L S 1994 *Mechan. Mater.* **17** 147
- [115] Kim D K, Lee S, Hyung Baek W 1998 *Mater. Sci. Eng. A* **249** 197
- [116] Chen H H, ZHANG X F, Xiong W, Liu C, Wei H Y, Wang H Y, Dai L H 2020 *Chin. J. Theor. Appl. Mec.* **52** 1443 (in Chinese) [陈海华, 张先鋒, 熊玮, 刘闯, 魏海洋, 汪海英, 戴兰宏 2020 力学学报 **52** 1443]
- [117] Tang Z, Huang L, He W, Liaw P 2014 *Entropy* **16** 895
- [118] Jayaraj J, Thinaharan C, Ningshen S, Mallika C, Kamachi Mudali U 2017 *Intermetallics* **89** 123
- [119] Wang S, Xu J 2016 *Mater. Sci. Eng. C* **73**

Preparation, structures and properties of tungsten-containing refractory high entropy alloys*

Huang Wen-Jun¹⁾²⁾ Qiao Jun-Wei¹⁾ Chen Shun-Hua³⁾
Wang Xue-Jiao¹⁾ Wu Yu-Cheng^{2)3)†}

1) (*Research Center for High-Entropy Alloys, School of Materials Science and Engineering,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

2) (*Key Laboratory of Interface Science and Engineering of New Materials, Ministry of Education,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

3) (*National-Local Joint Engineering Research Center of Nonferrous Metals and Processing Technology,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

(Received 25 November 2020; revised manuscript received 21 December 2020)

Abstract

As a new type of multi-principal component solid solution alloy, high-entropy alloy has the four major effects, i.e. high entropy, lattice distortion, slow diffusion, and “cocktail” in orderly arrangement of atoms and chemical disorder. It exhibits excellent comprehensive performances and is expected to be used as a new type of high-temperature structural material, wear-resistant material, and radiation-resistant material, which is used in the areas of aerospace, mining machinery, nuclear fusion reactors and others. In this paper, the present research status, conventional preparation methods, microstructures and phase compositions of tungsten high entropy alloys are mainly introduced. In view of the excellent comprehensive properties of high-entropy alloys, the mechanical properties, friction and wear resistance, and radiation resistance of tungsten high-entropy alloys are summarized, and the future research directions of tungsten high-entropy alloys are also prospected.

Keywords: high-entropy alloy, high temperature mechanical properties, radiation resistance, tungsten

PACS: 62.20.fg, 66.70.Df, 71.20.Lp, 81.05.Bx

DOI: [10.7498/aps.70.20201986](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201986)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2014GB121000, 2019YFE03120002) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 514740830, 52020105014, 51828101).

† Corresponding author. E-mail: ycwu@hfut.edu.cn