

# 高熵合金的超塑性行为及其变形机制

## Superplastic Behavior and Deformation Mechanism of High-entropy Alloys

供稿|闫薛卉<sup>1,2</sup>, 郝范禄<sup>2</sup>, 邱昊辰<sup>1,2</sup>, 郭胜利<sup>1,2</sup>, 朱宝宏<sup>1,2</sup> / YAN Xuehui<sup>1,2</sup>, HAO Fanlu<sup>2</sup>, QIU Haochen<sup>1,2</sup>, GUO Shengli<sup>1,2</sup>, ZHU Baohong<sup>1,2</sup>

### 内容导读

高熵合金 (HEAs) 是一类通过调控原子尺度“化学无序”开发的新型材料, 其凭借独特的结构、力学性能、功能及理化性能而备受关注, 是新一代工程材料的优势候选合金体系。当前, 突破其塑性变形能力和加工成形性能已是推动其在未来工业应用的关键驱动力。众所周知, 超塑性是改善合金变形能力的有效途径, 近年来围绕高熵合金开展的超塑性行为研究与日俱增; 本文聚焦于不同相结构 HEAs 的超塑性行为研究工作, 从超塑性行为、变形机制及其影响因素等角度, 系统综述了 HEAs 的超塑性研究进展。

高熵合金 (High-entropy alloys, HEAs) 是一类典型的成分复杂合金体系, 其打破传统合金以 1 种或 2 种元素为主的设计理念, 通常包含 4 种及以上主要元素, 各元素的原子分数为 5%~35%, 形成以单相固溶体为基础的高浓度固溶结构, 故又被称为多主元合金、高浓度固溶合金等。有别于从“混合焯”角度出发设计的单一主导元素的传统合金, 高熵合金是从“构型熵”角度出发, 在相图中心区域通过调控化学无序开发的多主元合金体系, 这一设计理念为开发高性能材料开辟了广阔的成分空间。高熵合金具有宽泛的组分可调性, 因其具有高强度高硬度、较强的断裂韧性、良好的耐腐蚀性能、优异的热稳定性和低热导性等特点受到科学界广泛关注<sup>[1-3]</sup>。

结构材料在工业应用中通常需要制备成形为具有复杂构型的结构件, 这对合金材料的变形能力和加工性能提出了更高要求。高固溶体结构赋予了高熵合金优异的力学性能, 但一定程度上弱化了其变形加工性能。因此, 强化高熵合金的变形加工能力对推动其工业应用有重要意义。

众所周知, 超塑性是改善合金变形加工能力的有效途径, 超塑性主要是指借助材料自身特性, 在一定的外在条件 (变形温度和应变速率) 下进行拉伸变形, 在变形失效前获得的极高塑性<sup>[4-5]</sup>。超塑性材料由于其低的流动应力和高的塑性流动均匀性, 可用于制备各种复杂构型产品, 且生产出的产品成型精度高、冷却回弹量少<sup>[6]</sup>, 是实现航空、航天及能

源等领域复杂高质量部件制造的新型材料。此外，由于超塑性行为通常是在高温下获得的，高熵合金优异的结构热稳定性极大地提高了其获得显著超塑性的可能。

近年来，围绕高熵合金超塑性的研究与日俱增，高熵合金根据其相结构可主要分为面心立方（FCC）或以面心立方（FCC）相为主的高熵合金、体心立方（BCC）或以体心立方（BCC）相为主的高熵合金，即面心立方高熵合金（FCC-HEAs）、体心立方高熵合金（BCC-HEAs）。当前，高熵合金的超塑性研究主要围绕 FCC-HEAs 开展<sup>[7-9]</sup>，其超塑性机制与传统合金相似，主要是超细晶结构下以晶界滑动为主导，伴随晶内位错运动以及扩散运动等多种机制组合产生超塑性<sup>[10-13]</sup>。相对地，BCC-HEAs 的超塑性研究相对缓慢，这主要归因于 BCC-HEAs 中，位错增殖和迁移能力弱，交滑移的位错运动模式使得动态回复和动态长大在变形过程中占据主导地位，难以通过动态再结晶来诱导晶界滑动释放应力来实现超塑性。基于此，本文从超塑性行为典型

机制、超塑性的影响因素等方面综述了高熵合金超塑性行为及研究进展。

### 超塑性行为及其变形机制

金属材料的超塑性首次出现可以追溯到 Pearson<sup>[14]</sup> 的研究，其在挤压态 Bi-Sn 合金中获得了 1950% 的伸长率。Langdon<sup>[15]</sup> 最新将超塑性定义为伸长率通常为 400% 以上，以及测量的应变速率敏感系数（ $m$ ）接近 0.50，同时把伸长率为 100%~300% 和应变速率敏感性为 0.33 的定义为准超塑性或类超塑性。材料的各类变形机制的主要划分及特点如图 1 所示。通常，超塑性可以依据材料的变形温度分为 2 类：低温超塑性，是指材料的变形温度在  $0.5T_m$ （ $T_m$  为材料熔点）以下；高温超塑性，是指材料的变形温度大于  $0.5T_m$ <sup>[16]</sup>。基于传统合金的超塑性行为研究<sup>[17]</sup>（如铜合金、镁合金、钛合金等）可知，典型的超塑性变形主要是在超细晶的微观结构上实现的，其主要变形机制有：晶界滑动、扩散蠕变、动态再结晶及耦合机制等<sup>[18-19]</sup>。

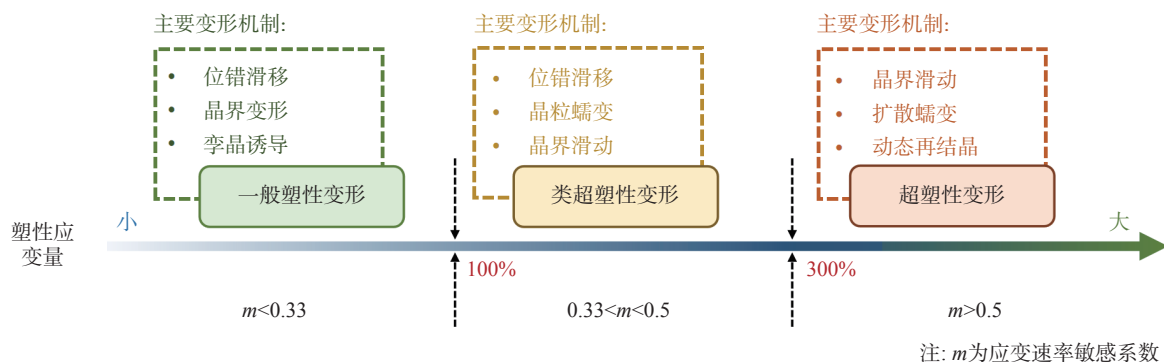


图 1 各类变形行为的应变敏感系数及主要机制关系

### 晶界滑动

晶界滑动（Grain boundary slip, GBS）是超塑性变形行为最主要的变形机制。晶界滑动主要是指两个相邻晶粒在外力作用下相互滑动，使得共有晶界之间产生了位移且晶粒不会沿外力方向发生变形，晶粒保持其初始形状，进而使材料获得高的断裂伸长率<sup>[20-22]</sup>，但通常晶界滑动变形机制需要在变形温度大于  $0.5T_m$  时才能发生<sup>[6]</sup>。目前，晶界滑动机理的协调机制主要有扩散蠕变协调和位错运动协调<sup>[23]</sup>，具体形变机制如下：

(1) 扩散蠕变协调的晶界滑动机制：该机制主要指在外应力  $\sigma$  的作用下，晶粒发生相对滑动。在超塑性变形过程中，通过晶界和晶内扩散流动控制晶界滑动和晶界迁移过程，且晶粒保持等轴状，有效防止在晶界交汇处形成空洞和裂纹，促进晶界滑动持续进行，并最终获得大的延伸率，如图 2(a) 所示。

(2) 位错运动协调的晶界滑动机制：晶界滑动会导致在与障碍晶粒交界的三叉晶界处产生应力集中并形成位错源，位错源向障碍晶粒发射位错，这些位错滑移至晶界边缘后会在晶界处形成部分位错

塞积，当滑移激活能高于晶界势垒后位错穿过晶界，在高温条件下，位错沿晶界攀移至相消点，持

续使位错塞积引起的应力得到松弛，使晶界滑动不断发生，如图 2(a) 所示。

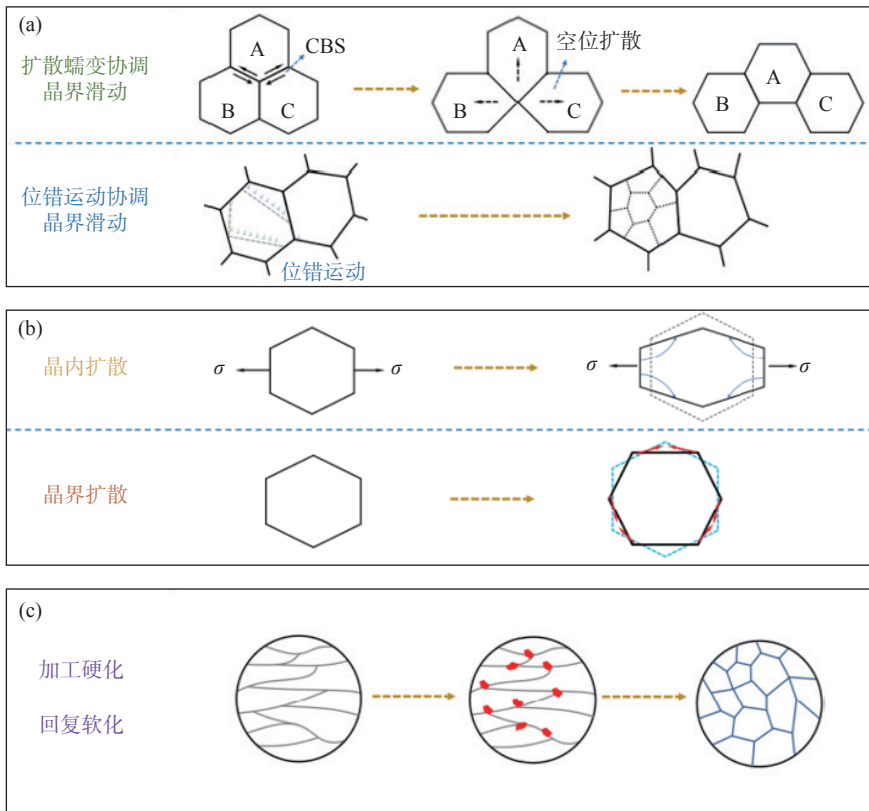


图 2 典型的超塑性变形机制: (a) 晶界滑动机制; (b) 扩散蠕变机制; (c) 动态再结晶机制

### 扩散蠕变

扩散蠕变是由空位扩散引起的一种超塑性变形机制，扩散蠕变机理按扩散途径的不同可以分为晶内扩散模型和晶界扩散模型：

(1) 晶内扩散蠕变模型：该模型由 Nabarro<sup>[24]</sup> 和 Herring<sup>[25]</sup> 提出，在高温低应力条件下，晶界可以产生或容纳空位，而不同晶界处存在势能差，与拉应力垂直的方向晶界势能较高，空位浓度较大，而与压应力垂直的方向晶界势能较低，空位浓度较低。因此，不同晶界间出现空位的浓度梯度，空位沿顺势能梯度进行，形成了由垂直于拉应力方向晶界区向垂直于压应力方向晶界区的空位扩散流，材料产生扩散蠕变，如图 2(b) 所示。同时由于原子的扩散运动，原子会进入空位扩散后产生的位置，在空位扩散流运动的反方向产生原子扩散流，空位和原子的互扩散导致试样超塑性行为的失效，通常

在试样变形后晶粒沿拉伸方向变长。

(2) 晶界扩散蠕变模型：该模型由 Coble<sup>[26]</sup> 提出，主要用来解释发生超塑性变形后，试样的晶粒仍保持等轴晶状的情况。该模型认为晶界附近的空位和原子更容易在应力的作用下沿相反的方向运动，如图 2(b) 所示。这是因为扩散蠕变过程中伴随着晶界滑动的协调变形机制，从而减弱了晶粒和织构受拉伸力的影响。而位错沿晶体晶格平面的运动（滑动或攀移）也会影响蠕变过程<sup>[27]</sup>，它主要发生在微观组织晶粒的再结晶过程中，通常由溶质的热活化扩散控制。

### 动态再结晶

晶界滑动与再结晶是密切相关的，再结晶能促进有畸变的晶粒转化为无畸变的晶粒，消除加工硬化，如图 2(c) 所示。超塑性变形过程中，再结晶是一个动态且连续的回复过程，一边发生加工硬化，

一边发生再结晶回复（软化）。动态再结晶（Dynamic recrystallization, DRX）能使晶粒尺寸显著减小，变形过程中晶粒并不会显著长大且没有表现出择优取向，促进晶界滑动，激发材料的变形潜力。应变速率会对再结晶过程产生重大影响，应变速率过大，应力集中来不及释放，产生裂纹、空洞；应变速率过小，晶粒长大明显，粗大晶粒不利于超塑性行为的产生。在这两种极端条件下，超塑性行为很难被激发，而动态再结晶能很好的说明超塑性变形中的动态应力松弛、晶粒长大和晶界迁移

等现象。

### 高熵合金超塑性行为研究进展

高熵合金独特的设计理念赋予了其众多热力学和动力学特性，高熵合金的超塑性机制相较传统机制也独具特点。当前可超塑性高熵合金体系主要汇总如表 1 所示，相较于 BCC-HEAs，具有良好塑性变形能力的 FCC-HEAs 具有更优异的超塑性变形能力。本章节将分别对 FCC 结构和 BCC 结构的高熵合金的超塑性行为研究进展进行分析和总结。

表 1 主要可超塑性高熵合金体系汇总

序号	作者	体系	相结构	测试条件	延伸率/%	变形机制
1	Jia等 <sup>[28]</sup>	TiVZrNbMo	BCC	900 °C/ 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	549	位错滑移、动态再结晶、晶界滑动顺序连续触发
2	Eleti等 <sup>[29]</sup>	HfNbTaTiZr	BCC	1000 °C/ 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	70	动态再结晶、晶界滑动
3	Kuznetsov等 <sup>[30]</sup>	AlCoCrCuFeNi	BCC+FCC	1000 °C/ 10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	864	动态再结晶、晶界滑动/扩散控制的晶界滑动
4	Nguyen等 <sup>[31]</sup>	AlCoCrFeMnNi	FCC	800 °C/ 5×10 <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	2000	晶内位错协调的晶界滑动
5	Reddy等 <sup>[32]</sup>	CoCrFeMnNi	FCC	800 °C/ 10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	320	晶界滑动
6	Shahmir等 <sup>[33]</sup>	CoCrFeMnNiTi	FCC	700 °C/ 10 <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	830	晶界滑动
7	Sohn等 <sup>[34]</sup>	VCoNi	FCC	800 °C/ 10 <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	450	动态再结晶+位错滑移耦合协调晶界滑动
8	Nguyen等 <sup>[35]</sup>	VCrMnFeCoNi	FCC	700 °C/ 3.3×10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>	770	晶界滑动

#### FCC-HEAs 超塑性研究进展及变形机制

Kuznetsov 等<sup>[30,36]</sup> 基于 AlCoCrCuFeNi 系高熵合金发现了高熵合金的超塑性行为。在 950 °C 下通过多向等温锻造技术对铸态的 AlCoCrCuFeNi 高熵合金进行热加工，热锻后铸造过程中产生的粗大枝晶组织发生了断裂和动态再结晶，形成了晶粒尺寸为 1.5 μm 的 BCC 和 FCC 混合的细等轴晶结构。在 700~1000 °C 下的拉伸测试结果表明，随着测试温度升高，试样流动应力降低且伸长率显著增加，在 800~1000 °C 合金出现超塑性行为，拉伸伸长率在 400% 以上，在 1000 °C、10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> 条件下试样的伸长率高达 864%，该系高熵合金高温变形下的 *m* 值为 0.51~0.62。分析表明，多向等温锻造显著细化了晶粒，显著增加了相界的密度，晶粒和相界较晶粒内部呈现软态<sup>[37]</sup>，促进了以晶界滑动为主要机制的超塑性行为。研究表明，晶界滑动是实现超塑性变形的关键机制，有效释放了变形过程中的应力集中，延缓颈缩保证了变形过程的稳定性<sup>[38]</sup>。简言之，通过热变形加工设计细等轴晶结构是获得超塑性性能

的有效途径。

Reddy 等<sup>[32]</sup> 研究了等原子比的 CoCrFeMnNi 高熵合金的类超塑性流动行为。首先将均匀化的铸态样品冷轧减薄 50%，在 800 °C 退火后在 200 °C 温度下热轧减薄 85%，得到晶粒尺寸 1.4 μm 的细晶结构。测试表明，合金在室温下的最大强度为 1050 MPa，伸长率为 35%。随着测试温度的升高，试样的流动应力更低且延展性更好，合金在 750 °C、应变速率为 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> 的变形条件下获得了 320% 的伸长率，如图 3(a)。如图 3(b)~3(d) 分析观察样品形成的微观组织，比较了在不同应变速率下测试试样的夹持区端和断裂尖端附近的晶粒尺寸，发现在较高应变速率（10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>）超塑性变形条件下，细晶 CoCrFeNiMn 组织发生局部应力集中并发生动态再结晶，晶粒尺寸 *d* 显著减小，这促进了以晶界滑动机制为主导的超塑性行为产生，而较低应变速率导致了变形增强晶粒长大，粗晶粒中的孪晶明显增加，同时高温促使晶粒进一步长大，最终导致超塑性试样断裂失效。

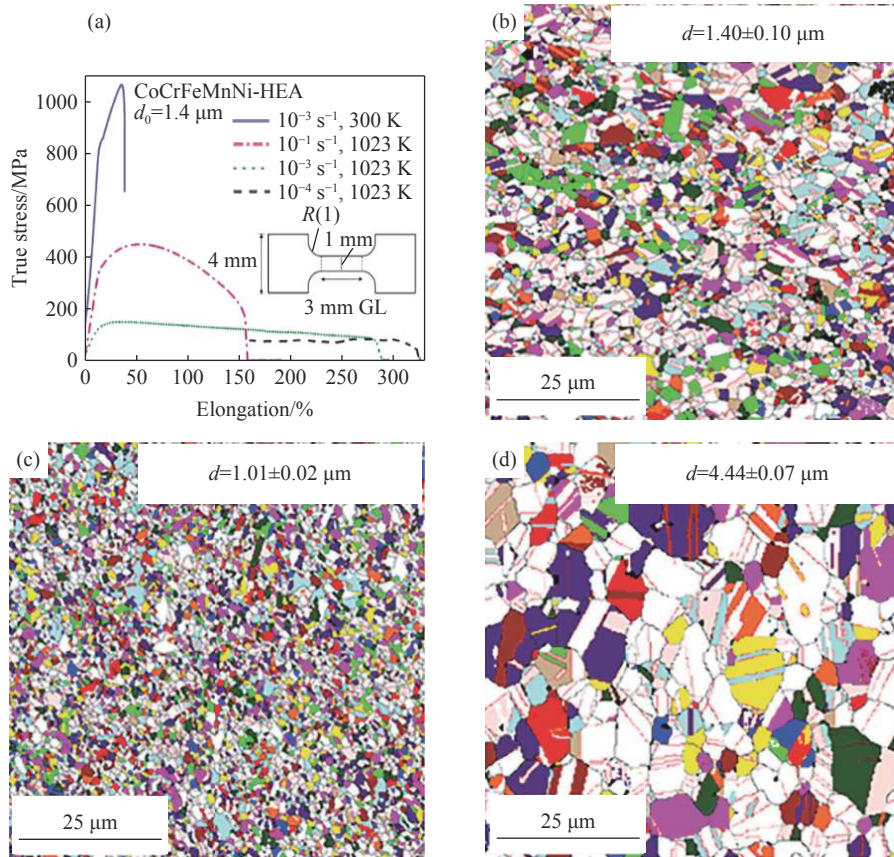


图3 CoCrFeMnNi高熵合金的类超塑性行为<sup>[32]</sup>: (a)不同条件下CoCrFeNiMn的真应力-延伸率曲线; (b)测试前样品取向图; (c)750 °C,  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 变形后取向图; (d)750 °C,  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 变形后取向图

Sohn等<sup>[34]</sup>研究了等原子VCoNi多基元合金的超塑性。首先对合金进行冷轧，破碎合金中粗大的铸态枝晶，消除铸造缺陷，使合金组织均匀化，随后分别在800和900 °C下退火。分析发现在900 °C退火后的合金表现出单相FCC结构，相对地在800 °C下退火的合金产生两个有序相，呈现出平均晶粒尺寸小于1 mm的细晶微双相组织。此外，发现在静态保温过程中，合金晶粒的大小、形貌和结晶取向没有发生显著变化，显示出非常高的抗晶粒生长能力。合金在800 °C的条件下进行高温拉伸测试，在较高应变速率( $10^{-2} \text{ s}^{-1}$ )下展现了典型的超塑性行为，其延伸率最高达450%，微观结构由初始的板条状或准多边形形态变为等轴结构。对合金变形前后的微观组织分析发现，其主要变形机制是位错滑移和攀移作用下的晶界滑动，并且超塑性变形过程中发生了动态再结晶，有效阻碍了晶粒的长大，动态再结晶在超塑性变形过程中发挥重要作用。

而较低应变速率下，变形增强的晶粒生长比动态再结晶更占优势，阻碍了晶界的滑动，进而导致了超塑性能力的弱化。

Nguyen等<sup>[31]</sup>研究了纳米晶 $\text{Al}_9(\text{CoCrFeMnNi})_{91}$ (原子分数)多基元合金的高温变形行为。通过热机械处理和高压扭转工艺设计了一种由纳米FCC晶粒和富集Al-Ni元素的B2(硬有序体心立方)相组成的双相结构，其中B2析出相的尺寸在几百纳米到几微米之间。不同变形条件下合金的拉伸应力-应变曲线如图4(a)所示。合金在800 °C、 $5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 条件下获得了2000%的最大伸长率。该研究通过对微观组织的分析可知，高压扭转致使多相合金的晶粒显著细化，且高温变形前后的晶粒尺寸变化不大，说明几乎未发生动态晶粒长大，这归因于B2相的存在和超塑性变形过程中新形成富含Cr的 $\sigma$ 相阻碍了热塑性变形过程中晶粒的生长，这将有利于获得有效的晶界滑动机制。同时在FCC基体与B2相中高密

度位错形态的演变表明，位错滑移协助晶界滑动同步发挥作用来调节塑性变形。此外， $\sigma$  相可以起到硬化相的作用，在较软相中产生几何必需位错以保持

相间边界相容性。简言之，晶内位错运动、晶界滑动和几何必需位错的协同作用共同促成了这一超高超塑性值。

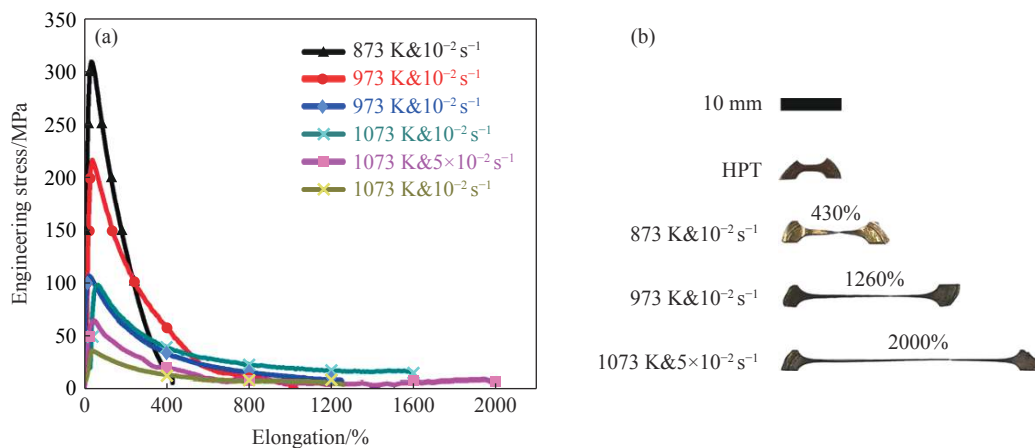


图4 Al<sub>9</sub>(CoCrFeMnNi)<sub>91</sub> 多基元合金超塑性行为<sup>[31]</sup>: (a) 高温拉伸工程应力-应变曲线; (b) 断裂试样及其实验参数

### BCC-HEAs 超塑性研究进展及变形机制

面心立方高熵合金 (FCC-HEAs) 体系通常具有良好的塑性变形能力，可通过大塑性变形获得典型的细晶组织，进而实现超细晶的超塑性，因此上述及目前大多数研究都是基于 FCC 结构的高熵合金展开的。相对地，BCC-HEAs 中交滑移的发生弱化了动态再结晶能力，难以通过传统的典型超细晶诱导晶界滑动实现大的塑性变形，故而 BCC-HEAs 的超塑性研究仍未有显著突破。

Eleti 等<sup>[29]</sup> 系统研究了具有 BCC 结构的 HfNbTaTiZr 系难熔高熵合金的高温力学行为，并分析了其在高温变形过程中动态再结晶和晶界滑动的微观组织演变。分析表明，在变形过程中随着应变量的增加，合金位错密度增加，为再结晶提供了驱动力，表现为随着变形应变的增加，初始晶界显著膨胀，凸起的边界转变为等轴动态再结晶晶粒，形成链条状结构。通过观察 BCC 中的压缩结构，发现在压缩过程中，链条状结构区域发生了晶界滑动，而在未再结晶的基体中，位错滑移仍是主要的变形机制。与常规具有大塑性的均匀细等轴晶结构不同，该合金中的动态再结晶的晶粒并没有显著长大且没有表现出择优取向，晶粒尺寸维持在 1.5 μm，并在较大应变下，形成由未再结晶晶粒包围着细小动态再结晶晶粒组成的非均匀链条状结构。该合金的压缩应变变量

接近 70%，是目前已报道的 BCC-HEAs 合金中较高水平的应变值。

Yan 等<sup>[39]</sup> 研究了具有 BCC 固溶体结构的 Zr-Ti-Nb 系多主元合金的高温力学行为。如图 5 所示，Zr<sub>50</sub>Ti<sub>35</sub>Nb<sub>15</sub> 合金在经过冷轧后，分别在 300、400 和 500 °C 的温度条件下，以 3.5 × 10<sup>-4</sup> 和 1.3 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> 两个应变速率进行拉伸试验。试样在 500 °C、1.3 × 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> 条件下达到了 200% 的伸长率，在 500 °C 的估计 *m* 值为 0.328，一般而言，近超塑性的 *m* 值为 0.33 左右，*m* 值间接反映了合金变形过程中的抗颈缩能力，*m* 值越高，则材料越容易出现超塑性行为。因此该合金展现出近超塑性行为，这是首次在 BCC 结构的多基元合金中发现近超塑性行为。根据试样的断口形貌，发现了较窄的撕裂带与小尺寸韧窝，说明断裂前仍有位错的运动，即试样的近超塑性行为是位错滑移协助晶界滑动来实现的。

Jia 等<sup>[28]</sup> 研究了高强轻质 TiVZrNbMo 高熵合金的粗晶超塑性。通过热机械加工制备了晶粒尺寸大于 15 μm 的粗晶 TiVZrNbMo 合金，其微观结构为超细富 Zr 颗粒嵌套在 BCC 基体中，如图 6 所示，在 900 °C、10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> 的测试条件下获得了 549% 的最大延伸率，强度达到千兆帕级。该研究通过分析其显微组织发现，在低变形量 (~20%) 时，粗晶界附近因累积了大量高密度位错处于高能量不稳定状态，原

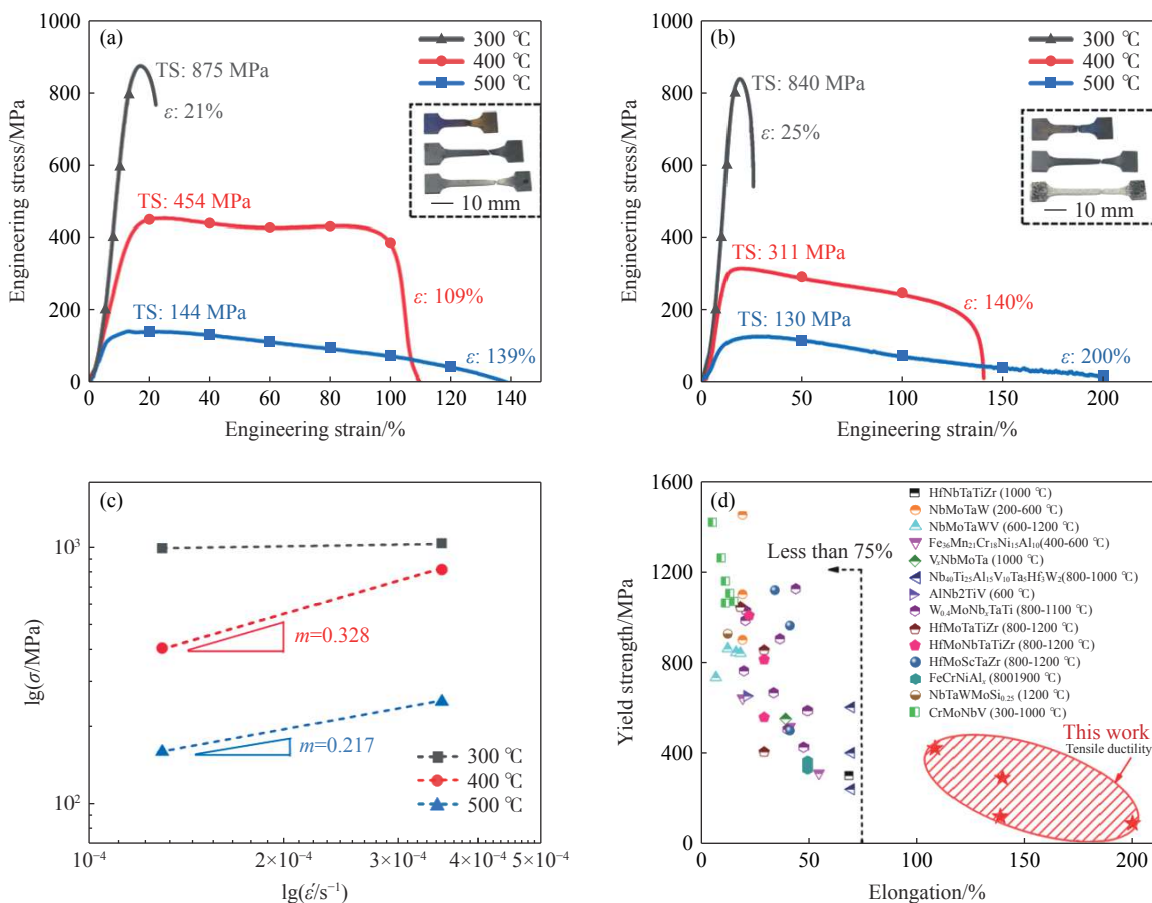


图5 冷轧态 ZrTiNb 合金与已报道 BCC 或 BCC 基多主元合金的高温力学性能比较<sup>[39]</sup>: (a)  $3.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  速率下的高温拉伸工程应力-应变曲线; (b)  $1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  速率下的高温拉伸工程应力-应变曲线; (c) 应变率敏感系数; (d) 体心立方多主元合金的高温性能对比

始粗晶的变形以位错滑移为主; 当应变为 200% 时, 观察到粗晶边界区域局部应变减小, 发生动态再结晶, 形成细小的再结晶晶粒, 消耗了大量累积的位错, 防止了应力集中引起过早的颈缩和断裂; 当应变量为 400% 时, 粗晶粒显著被拉长, 而细动态再结晶晶粒因高应变速率尺寸变化不显著, 大量细小的动态再结晶晶粒形成细晶包围粗晶的项链结构, 促进了晶界滑动的发生, 引发超塑性变形。综上, 随着试样伸长率的增加, 其超塑性变形机制是位错滑移、动态再结晶和晶界滑动依顺序连续触发变形机制。

#### 高熵合金超塑性影响因素

一般情况下, 在任何材料中超塑性特性的发展主要要求是细晶粒尺寸, 通常小于  $10 \mu\text{m}$ <sup>[22]</sup>。这一推论来源于为关联各种超塑性参数之间的关系而建立的一般方程<sup>[10]</sup>, 如式 (1) 所示。该方程可以很好地描

述晶粒尺寸为微米量级以及由于剧烈变形而产生的亚微米晶粒形成的大块细晶材料的超塑性流动行为<sup>[40-42]</sup>。

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD_{\text{gb}}Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^2 \left(\frac{\sigma}{G}\right)^2 \quad (1)$$

式中,  $\dot{\epsilon}$  为应变率,  $A$  是一个无量纲的常数,  $G$  为剪切模量,  $b$  为 Burgers 矢量,  $D_{\text{gb}}$  为晶界扩散系数, 由  $D_{\text{gb}} = D_0 \exp \frac{Q_{\text{gb}}}{RT}$  ( $Q_{\text{gb}}$  为晶界扩散活化能,  $R$  为气体常数) 得到,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度;  $d$  为晶粒尺寸,  $\sigma$  为外加应力。

简言之, 细晶粒尺寸 (通常小于  $10 \mu\text{m}$ )、较高的温度和等轴晶<sup>[43]</sup> 的存在是实现超塑性的先决条件<sup>[22,44]</sup>, 对于高熵合金亦是如此。这是因为, 更细的晶粒将产生更低的流动应力, 从而更容易诱发超塑性伸长<sup>[45]</sup>。

此外, 值得注意的是, 超塑性变形行为通常在

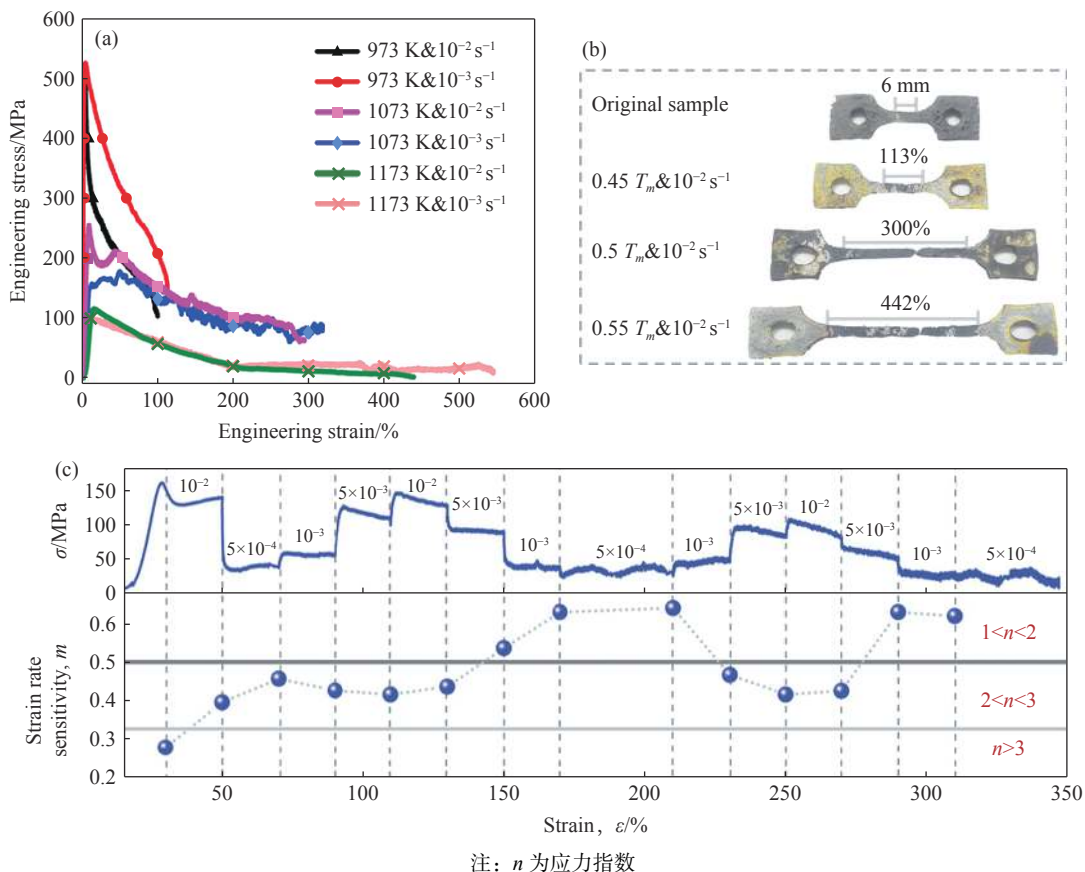


图 6 TiVZrNbMo 高熵合金超塑性行为<sup>[28]</sup>: (a) 拉伸工程应力-应变曲线; (b) 试样断裂图; (c) 900 °C 不同应变速率下应力-应变曲线及  $m$  值

变形温度大于  $0.5T_m$  时发生, 因此在实现组织结构均匀细化的基础上, 其组织结构的热稳定性也是关键要素之一<sup>[46]</sup>。晶粒在较高温度下维持稳定的细晶状态有利于材料在张力下进行均匀拉伸, 相同尺寸的晶粒在所有轴上容易产生剪切应力, 从而促进材料进一步伸长。当晶粒足够大时, 位错滑移变形机制将逐渐占据主导, 但是单一的强位错滑移机制不利于获得稳定的超塑性行为<sup>[47]</sup>。因此, 为了实现高熵合金的超塑性, 需在初始阶段进一步减小晶粒尺寸并提高其在高温下的微观结构稳定性, 这对于进一步研究是有意义的。

此外, 高熵合金的超塑性变形行为设计过程中仍需着重考虑 2 个因素: 应变速率敏感系数和空化行为。 $m$  值是金属材料热变形过程中评估抗颈缩能力的关键参数<sup>[48-49]</sup>。当  $m=0.2$  时, 材料内部变形机制以位错滑移为主, 当  $m$  值为  $0.2\sim 0.3$  时, 主要变形机制是位错蠕变<sup>[50]</sup>, 较低的  $m$  值表明位错移动有着较强的应力阈值, 阻碍了金属基体中晶界的滑动,

均匀的塑性变形可以大幅提高试样失效前的伸长率,  $m$  值为  $0.3\sim 0.5$  说明晶界滑动是超塑性变形的关键机制, 高  $m$  值可以防止拉伸试验中颈缩现象的发生, 使颈缩变得极为平缓, 应变率敏感系数越高, 流变应力稳定状态下的延伸率越高, 从而获得更高的伸长率<sup>[20]</sup>。但高熵合金的超塑性变形机制往往是多种机制耦合的状态, 位错滑移通常为协助机制, 因此其通常难以达到传统合金的高  $m$  值状态, 但是可以通过  $m$  值的相对水平来评估其各类变形机制的影响程度。空化行为在较低应变速率时可以在晶界附近产生空位并能充分扩散, 有效缓解晶界处的应力集中, 有利于提高合金的伸长率<sup>[51]</sup>, 而在较高应变速率下空位扩散不充分, 空位通常会在第二相或高能边界处聚集形成空腔, 限制超塑性流动, 空腔形成是超塑性合金失效的重要原因, 空化行为的发展并相互集合时, 就会导致拉伸试验的破坏<sup>[52-53]</sup>。因此, 了解空腔对超塑性行为的影响也是至关重要的。

## 结束语

高熵合金作为近年来的热点新型材料，其在低温、室温及高温范围的卓越特性，充分契合了新一代高性能结构与功能材料的发展需求。在这一背景下，高熵合金的超塑性行为的探索与优化，成为了推动其向更广泛工业应用迈进的关键驱动力。但高熵合金的成分复杂性和高固溶浓度的结构独特性，使得其超塑性机制不能仅以一种晶界滑动机制来解释，而是以晶界滑动为主，扩散蠕变、位错滑移等调节机制为辅来促进超塑性行为的发生。系统研究并揭示高熵合金的超塑性变形机制，将其变形加工微观结构调控及工艺优化提供理论和技术支撑，加速其实验室研究向工业应用转化。可以说，针对高熵合金超塑性行为的研究，不仅是材料科学领域的前沿探索，更是推动材料技术创新、促进产业应用的重要驱动力。

### 参考文献

- [1] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, et al. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758
- [2] 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. *Adv Eng Mater*, 2004, 6(5): 299
- [3] Tsai C W, Chen Y L, Tsai M H, et al. Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy  $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ . *J Alloys Compd*, 2009, 486(1/2): 427
- [4] Shahmir H, Kawasaki M, Langdon T G. The potential for achieving superplasticity in high-entropy alloys processed by severe plastic deformation // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Sydney, 2017: Art No. 012040
- [5] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater*, 2017, 122: 448
- [6] 张宇焯. 搅拌摩擦加工 CoCrFeNiMn 高熵合金微观组织及超塑性行为 [学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2023
- [7] Otto F, Yang Y, Bei H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Mater*, 2013, 61(7): 2628
- [8] Cantor B, Chang I T H, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375/377: 213
- [9] Otto F, Dlouhý A, Somsen C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater*, 2013, 61(15): 5743
- [10] Langdon T G. A unified approach to grain boundary sliding in creep and superplasticity. *Acta Metall Mater*, 1994, 42(7): 2437
- [11] 黄晓辉, 左秀荣, 刘凤芹, 等. Ti6Al4V 合金超塑性的研究进展及应用现状. *材料研究与应用*, 2010, 4(1): 23
- [12] Langdon T G. 超塑性三十年: 回顾与展望 (英文). *材料与冶金学报*, 2016, 15(4): 237
- [13] 杨磊. 超塑成形技术在航空中的应用. *科技视界*, 2017(12): 26
- [14] Pearson C E. The viscous properties of extruded eutectic alloys of lead-tin and bismuth-tin. *J Inst Met*, 1934, 54(2): 111
- [15] Langdon T G. Seventy-five years of superplasticity: historic developments and new opportunities. *J Mater Sci*, 2009, 44(22): 5998
- [16] Kotov A D, Postnikova M N, Mosleh A O, et al. Influence of Fe on the microstructure, superplasticity and room-temperature mechanical properties of Ti-4Al-3Mo-1V-0.1B alloy. *Mater Sci Eng A*, 2022, 845: Art No. 143245
- [17] 刘宏武, 高帆, 冯像征, 等. TiAl-V-Cr 合金板材及其超塑性研究. *金属热处理*, 2022, 47(7): 216
- [18] Savaedi Z, Motallebi R, Mirzadeh H, et al. Superplasticity of fine-grained magnesium alloys for biomedical applications: A comprehensive review. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2023, 27(2): Art No. 101058.
- [19] Akula S P, Ojha M, Rao K L, et al. A review on superplastic forming of Ti-6Al-4V and other titanium alloys. *Mater Today Commun*, 2023, 34: Art No. 105343
- [20] Nazeer F, Long J, Yang Z, et al. Superplastic deformation behavior of Mg alloys: A-review. *J Magnesium Alloys*, 2022, 10(1): 97
- [21] Langdon T G. An evaluation of the strain contributed by grain boundary sliding in superplasticity. *Mater Sci Eng A*, 1994, 174(2): 225
- [22] Harwani D, Badheka V, Patel V, et al. Developing superplasticity in magnesium alloys with the help of friction stir processing and its variants—A review. *J Mater Res Technol*, 2021, 12: 2055
- [23] Masuda H, Sato E. Diffusional and dislocation accommodation mechanisms in superplastic materials. *Acta Mater*, 2020, 197: 235
- [24] Nabarro F. *Report of a Conference on the Strength of Solids*. London: Physical Society, 1948
- [25] Herring C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *J Appl Phys*, 1950, 21(5): 437
- [26] Coble R L. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *J Appl Phys*, 1963, 34(6): 1679
- [27] Mesarovic S D. Dislocation creep: climb and glide in the lattice continuum. *Crystals*, 2017, 7(8): 243
- [28] Jia Y F, Wu S W, Mu Y K, et al. Efficient coarse-grained superplasticity of a gigapascal lightweight refractory medium entropy alloy. *Adv Sci*, 2023, 10(12): Art No. 2207535
- [29] Eleti R R, Chokshi A H, Shibata A, et al. Unique high-temperature deformation dominated by grain boundary sliding in heterogeneous necklace structure formed by dynamic recrystallization in HfNbTaTiZr BCC refractory high entropy alloy. *Acta Mater*, 2020, 183: 64

- [30] Kuznetsov A V, Shaisultanov D G, Stepanov N D, et al. Superplasticity of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy// *Materials Science Forum*. Albi, 2012: 146
- [31] Nguyen N T-C, Asghari-Rad P, Sathiyamoorthi P, et al. Ultrahigh high-strain-rate superplasticity in a nanostructured high-entropy alloy. *Nat Commun*, 2020, 11(1): Art No. 2736.
- [32] Reddy, S R, Bapari S, Bhattacharjee P P, et al. Superplastic-like flow in a fine-grained equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Mater Res Lett*, 2017, 5(6): 408
- [33] Shahmir H, Nili-Ahmadabadi M, Shafiee A, et al. Effect of a minor titanium addition on the superplastic properties of a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion. *Mater Sci Eng A*, 2018, 718: 468
- [34] Sohn S S, Kim D G, Jo Y H, et al. High-rate superplasticity in an equiatomic medium-entropy VCoNi alloy enabled through dynamic recrystallization of a duplex microstructure of ordered phases. *Acta Mater*, 2020, 194: 106
- [35] Nguyen N T-C, Moon J, Sathiyamoorthi P, et al. Superplasticity of  $V_{10}Cr_{15}Mn_5Fe_{35}Co_{10}Ni_{25}$  high-entropy alloy processed using high-pressure torsion. *Mater Sci Eng A*, 2019, 764: Art No. 138198
- [36] Kuznetsov A V, Shaisultanov D G, Stepanov N D, et al. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions. *Mater Sci Eng A*, 2012, 533: 107
- [37] Imayev V M, Imayev R M, Salishchev G A. On two stages of brittle-to-ductile transition in TiAl intermetallic. *Intermetallics*, 2000, 8(1): 1
- [38] Wang F, Zhang Y, Chen G, et al. Tensile and compressive mechanical behavior of a CoCrCuFeNiAl<sub>0.5</sub> high entropy alloy. *Int J Mod Phys B*, 2009, 23(6/7): 1254
- [39] Yan X H, Zhang Y, Zou Y. Near-superplastic behavior of a body-centered cubic  $Zr_{50}Ti_{35}Nb_{15}$  multi-principal element alloy via dynamic recrystallization. *Scr Mater*, 2023, 227: Art No. 115308.
- [40] Kawasaki M, Langdon T G. Principles of superplasticity in ultrafine-grained materials. *J Mater Sci*, 2007, 42(5): 1782
- [41] Kawasaki M, Balasubramanian N, Langdon T G. Flow mechanisms in ultrafine-grained metals with an emphasis on superplasticity. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(21): 6624
- [42] Kawasaki M, Langdon T G. Review: achieving superplasticity in metals processed by high-pressure torsion. *J Mater Sci*, 2014, 49(19): 6487
- [43] Mukherjee A K. Deformation mechanism in superplasticity. *Annu Rev Mater Res*, 1979, 9: 191
- [44] Kim W J, Park I B. Enhanced superplasticity and diffusional creep in ultrafine-grained Mg-6Al-1Zn alloy with high thermal stability. *Scripta Materialia*, 2013, 68(3/4): 179
- [45] Li S X, Cui G R. Dependence of strength, elongation, and toughness on grain size in metallic structural materials. *J Applied Phys*, 2007, 101(8): Art No. 083525
- [46] Mohan A, Yuan W, Mishra R S. High strain rate superplasticity in friction stir processed ultrafine grained Mg-Al-Zn alloys. *Mater Sci Eng A*, 2013, 562: 69
- [47] Mishra R S, Mahoney M W, Lienert T J. *Friction Stir Welding and Processing*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2007
- [48] Nguyen N T-C, Asghari-Rad P, Sathiyamoorthi P, et al. Superplastic behavior in high-pressure torsion-processed  $Mo_{7.5}Fe_{35}Co_{18}Cr_{12.5}Ni_7$  medium-entropy alloy. *Metall Mater Trans A*, 2021, 52: 1
- [49] Raja A, Biswas P, Pancholi V. Effect of layered microstructure on the superplasticity of friction stir processed AZ91 magnesium alloy. *Mater Sci Eng A*, 2018, 725: 492
- [50] Boissiere R, Terzi S, Blandin J J, et al. Quick-plastic forming: Similarities and differences with super-plastic forming // *EuroSPF08*. Carcassonne, 2008
- [51] Trojanová Z, Drozd Z, Lukáč P. Superplastic behaviour of selected magnesium alloys // Tański T A, Borek W, Król M. *Magnesium Alloys-Selected Issue*. London: IntechOpen. [2018-11-05]. <https://www.intechopen.com/chapters/62791>
- [52] Ma Y, Langdon T. A critical assessment of flow and cavity formation in a superplastic yttria-stabilized zirconia. *Acta Metall Mater*, 1994, 42(8): 2753
- [53] Kawasaki M, Kubota K, Higashi K, et al. Flow and cavitation in a quasi-superplastic two-phase magnesium-lithium alloy. *Mater Sci Eng A*, 2006, 429(1/2): 334

基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目（52301220）；中国有研青年基金资助项目（66922309）。

作者简介：闫薛卉（1993—），女，博士，高级工程师，硕士生导师，2023年01月毕业于北京科技大学的材料科学与工程专业，主要研究方向：结构-功能一体化高熵合金的多维性能构筑与应用研究；宽温域服役高熵合金材料设计及应用研究；高品质大体积高熵合金的工业化制备研究。通信地址：北京市怀柔区雁栖经济开发区兴科东大街11号；E-mail: [yanxuehui@grimm.com](mailto:yanxuehui@grimm.com)

共同第一作者：郝范禄（1999—），男，山东省济南市，研究生。2022年毕业于山东大学材料成型及控制工程专业，主要研究方向：高熵合金超塑性行为设计。通信地址：北京市怀柔区雁栖经济开发区兴科东大街11号；E-mail: [h1479576856@163.com](mailto:h1479576856@163.com)。

通信作者：朱宝宏（1974—），男，博士，正高级工程师，博士生导师，长期从事高温合金、高熵合金、先进铝合金材料及电子束制备技术研究。通信地址：北京市怀柔区雁栖经济开发区兴科东大街11号；E-mail: [zhubao hong@grimm.com](mailto:zhubao hong@grimm.com)。