难熔高熵合金的研究进展及应用

李春玲[1]，马跃[1]，郝家苗[1]，闫宇[2]，王清[1]

（1.大连理工大学 材料科学与工程学院，辽宁 大连 116024；
2.聊城大学 材料科学与工程学院，山东 聊城 252000）

摘要：高熵合金不同于传统工程合金，是由多种元素以等摩尔或近等摩尔的比例混合，形成的以简单固溶体结构为基体的系列成分复杂合金。其中含高熔点元素的难熔高熵合金具有较高的高温强度和优异的高温抗氧化性能及耐蚀性能等突出特点，其潜在的高温应用价值引起了广泛关注。详细阐述了难熔高熵合金的研究现状及应用，根据晶体结构类型将难熔合金体系进行了分类，并对各类体系中的微观组织特征进行了概述；进而归纳总结了难熔高熵合金的各种性能，包括高强度、耐磨性、高温抗氧化性、耐蚀性能等；最后对难熔高熵合金的发展及应用前景进行了展望。

关键词：难熔高熵合金；高温合金；微观组织；高温性能

DOI：10.3969/j.issn.1674-6457.2017.06.022

中图分类号：TG132.3^{+}2　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1674-6457(2017)06-0117-08

Research Progress and Application of Refractory High Entropy Alloys

LI Chun-ling[1], *MA Yue*[1], *HAO Jia-miao*[1], *YAN Yu*[2], *WANG Qing*[1]

(1.School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2.School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252000, China)

ABSTRACT: Different from traditional engineering alloys, high-entropy alloys (HEAs) are constituted by multiple elements with an equi-molar or near equi-molar mixing to form simple solid-solution structures of complex composition-complex. Among them, refractory high-entropy alloys (RHEAs) have got more attention due to their high strength, excellent oxidation- and corrosion-resistances at high temperatures, possessing giant potential high-temperature applications. The present work elaborated the research progress and applications of RHEAs, in which the alloy systems were classified according to the crystal structures and the microstructures of these RHEAs were also discussed. Then, properties of RHEAs were generalized systematically, including high-strength, abrasive-resistance, high-temperature oxidation-resistance, corrosion-resistance, etc. Finally, the future development progress and applications of RHEAs were proposed.

KEY WORDS: refractory high entropy alloys; high-temperature alloys; microstructure; high-temperature properties

自 2004 年台湾叶均蔚教授提出高熵合金(High Entropy Alloys, HEAs)的概念开始，高熵合金就逐渐成为科学研究领域的热点。这类合金含有至少 5 种主要元素，以等摩尔或近等摩尔比例混合，每种元素的原子百分比约在 5%~35%之间，故又称为多主元合金、成分复杂合金或高浓度复杂合金[1—2]。高熵合金

收稿日期：2017-09-11

基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0702400, 2017YFB0306100)；国际热核聚变实验堆计划(2015GB121004)；国际科技合作计划(2015DFR60370)

作者简介：李春玲（1993—）女，硕士研究生，主要研究方向为高熵合金。

通讯作者：王清（1977—），女，教授，主要研究方向为工程合金的成分设计，包括高性能钛/锆合金、核电反应堆用特种不锈钢、高熵合金、导电铜合金等。

的提出突破了传统意义上合金的设计理念，即高熵合金中多个元素同时作为基体元素，以此产生的高熵效应能够使高熵合金获得晶体结构简单的固溶体相，从而具有优异的力学性能（如高强度、大塑性）以及优异的抗腐蚀和耐磨性能[3—6]。与传统各体系工程材料熵合金相比，高熵合金的密度与不锈钢相近，但强度远远高于传统各体系材料，尤其与性能优异的非晶合金、不锈钢和 Ni 基合金等工程合金相比，高熵合金具有更高的屈服强度[4]。特别是具有单一面心立方(FCC)结构的 FeCrCoNiMn 高熵合金，在低温下会发生应力诱生马氏体相变和孪晶，从而表现出超越传统工程钢合金的优异力学性能，例如其在液氮温度下具有超高屈服强度(759 MPa)和断裂韧性(219 MPa·$m^{1/2}$)[7]。经过近 20 年的研究探索，高熵合金按照晶体结构类型可分为面心立方(FCC)[7—12]、体心立方(BCC)[13—15]和密排六方(HCP)结构[16—17]3 类。

目前，轻质耐高温的高温合金一直被航空航天领域大量需求，其中 Ni 基高温合金以其优异的高温性能如抗蠕变性、耐温性和耐环境性等，被广泛用作航空发动机材料[18—21]，然而，即使添加 W, Mo 等难熔合金化元素也很难使 Ni 基高温合金在使用温度(<1150 ℃)上再有所提升，因此，在其他合金体系中探索高性能轻质高温合金显得尤为重要，如 Nb 基、Mo 基等高温合金[22—23]。2010 年，美国空军研究实验室 Senkov 教授等人利用高熵概念，首次制备出系列难熔高熵合金(Refractory High Entropy Alloys, RHEAs)，以等摩尔比例混合多种高熔点元素，如 Hf, Nb, Ta, Mo, W 等前过渡族金属元素，这类合金具有高强度、优异的耐腐蚀性能、耐磨性能及高温抗氧化性能[24]。

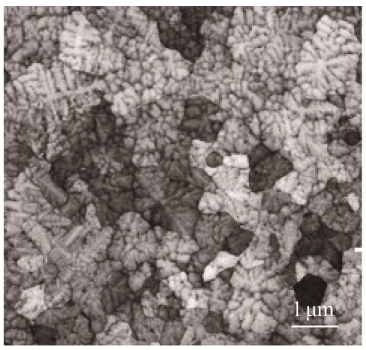
鉴于难熔高熵合金优异的系列高温性能，有望作为轻质高温合金，应用于航空航天等领域，故越发成为研究的热点，因此，文中系统阐述难熔高熵合金的研究进展和应用范围，主要根据生成的晶体结构类型将难熔合金体系进行分类，并对各类体系中的微观组织特征进行概述；进而归纳总结难熔高熵合金的各类性能；最后对难熔高熵合金的发展及应用前景进行展望，希望获得力学性能与高温抗氧化性能兼备的难熔高熵合金体系。

1 难熔高熵合金的研究体系

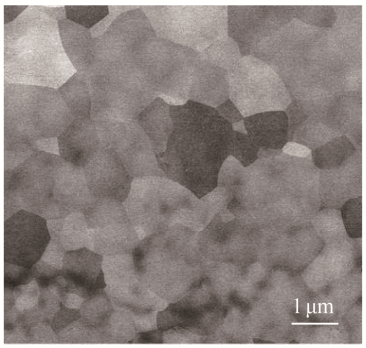
根据晶体结构，难熔高熵合金体系大概可分为两类：一类是单相 BCC 结构的固溶体难熔高熵合金，另外一类是在 BCC 固溶体基体上析出第二相金属间化合物的难熔合金体系，主要包括 Laves 相析出强化和 BCC/B2 共格析出强化的难熔高熵合金。表 1 系统总结了这两类难熔高熵合金的系列，包括合金成分、组织结构特征、制备工艺、密度及室温力学性能等。

1.1 单相 BCC 难熔高熵合金

早期的难熔高熵合金全部由促进 BCC 结构稳定的难熔合金元素构成，且元素之间大多都为等摩尔或近等摩尔比例混合，如 WNbTaMo[13], NbTaTiV[27]等。这类合金起初大多采用电弧熔炼技术制备成铸锭，具有单一 BCC 晶体结构，微观组织为典型的树枝晶，见图 1a[13]，合金表现出非常高的强度，例如 MoNbTaVW 合金在 1600 ℃下压缩屈服强度为 477 MPa[13]。近年来，为进一步改善合金的脆性和组织致密性，研究者们逐渐采用热等静压加高温热处理工艺来制备块体难熔高熵合金，如 TaNbHfZrTi 合金，合金结构仍为单相 BCC，但组织形貌则变为等轴晶[25—26]，见图 1b[26]。



a 铸态NbMoTaW合金的树枝晶组织



b 热等静压加高温热处理工艺制备的TaNbHfZrTi合金的等轴晶组织

图 1 典型难熔高熵合金的组织

Fig.1 Typical microstructures of refractory HEAs

1.2 析出强化的 BCC 难熔高熵合金

根据在 BCC 基体上析出的金属间化合物的结构类型，可将这类析出强化的难熔高熵合金细分为 Laves 相强化的合金系列和共格 BCC/B2 强化的合金系列两类。

为提升难熔高熵合金的高温抗氧化性能，研究者们会在难熔合金中添加一定含量的 Cr 元素，例如 $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$[39], CrNbTiVZr[29—30]等。由于添加了低密度的 Cr 元素，在很大程度上降低了密度，但由于 Cr 元素与其他难熔元素均具有较强的交互作用，即大的负混合焓值，使合金的焓值提高，故会在

表 1　近几年难熔高熵合金的结构特征及室温力学性能

Tab.1 Structural characteristics and mechanical properties at room temperature of refractory high entropy alloys in recent years

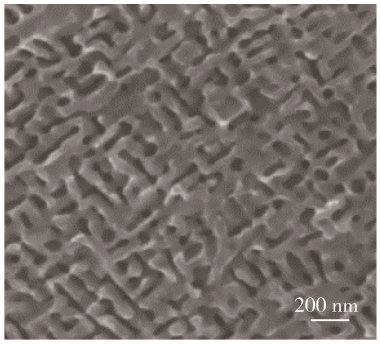
相结构	合金体系	制备工艺	密度/(g·cm^{-3})	压缩屈服强度/MPa
BCC	WNbMoTa[13]	铸态	13.75	1058
	WNbMoTaV[13]	铸态	12.36	1246
	TaNbHfZrTi[25—26]	热等静压	9.94	929
	NbTiVTa[27]	铸态	9.17^c	1092
	$NbTiVTaAl_{0.25}$[27]	铸态	8.80^c	1330
	$NbTiVTaAl_{0.5}$[27]	铸态	8.46^c	1012
	NbTiVTaAl[27]	铸态	7.89^c	991
	$TiZrNbMoV_x$(X=0~3)[28]	铸态	–	1392~1718
	NbTiVZr[29—30]	热等静压	6.52	1020
	HfNbTiZr[15]	退火	8.40^c	879
	$NbCrMoTiAl_{0.5}$[31]	铸态	–	–
	$NbCrMoVAl_{0.5}$[31]	铸态	–	–
	$NbCrMoTiVAl_{0.5}$[31]	铸态	–	–
	$AlNb_{1.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr_{0.5}$[14]	热等静压	6.88	1280
	$Al_{0.4}Hf_{0.6}NbTaTiZr$[14,32]	热等静压	9.05	1841
	$Al_{0.3}NbTa_{0.8}Ti_{1.4}V_{0.2}Zr_{1.3}$[14]	热等静压	7.78	1965
	AlNbTiV[33]	铸态/退火	5.59	1020
	HfMoTaTiZr[34]	铸态	10.24	–
	HfMoNbTaTiZr[34]	铸态	9.95	–
	TaNbHfZr[35]	铸态	–	1315
	MoTaWNbV[36]	铸态	–	–
BCC+Laves	CrNbTiZr[29—30]	热等静压	6.67	1260
	CrNbTiVZr[29—30]	热等静压	6.57	1298
	TiZrHfNbV[37]	退火	8.06^c	1170
	$TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}$[38]	铸态	–	–
	$TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}Mo$[38]	铸态	–	–
	$TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}V$[38]	铸态	–	–
BCC1+BCC2+Laves	$NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$[39]	热等静压	8.23	1595
BCC+Laves+Lave	TiZrHfNbCr[37]	退火	8.24^c	1375
BCC1+BCC2	$Al_{0.3}NbTaTi_{1.4}Zr_{1.3}$[14]	热等静压	8.18	1965
	$Al_{0.5}NbTa_{0.8}Ti_{1.5}V_{0.2}Zr$[14]	热等静压	7.42	2035
	MoWAlCrTi[40]	铸态/退火	–	–
BCC1+BCC2+BCC3	$NbTiV_2Zr$[29—30]	热等静压	6.34	918
BCC+B2	$AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$[41—42]	热等静压	7.40	2000

注：^{c}是计算值

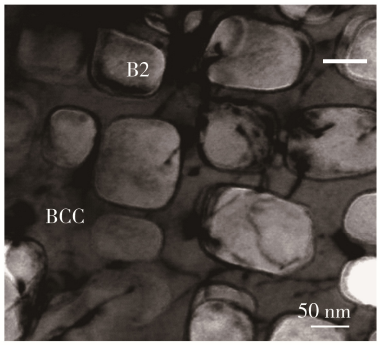
BCC 固溶体基体上析出富 Cr 的 Laves 相，从而可进一步提升合金的高温强度。例如，TiZrHfNbCr 合金中会在 BCC 固溶体基体上析出 Cr_2Nb 和 Cr_2Hf 两种 Laves 相[37]；$NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ 合金中会出现两个 BCC 固溶体相，富 Nb、Mo 和 Ta 的 BCC1 及富 Ti 和 Zr 的 BCC2，同时在 BCC2 的基体上还会析出 $(Zr,Ta)(Cr,Mo,Nb)_2$ 的 Laves 相[39]。此外，V 元素也会促生 Laves 相形成，如在 CrNbTiVZr 中则会形成富 Cr 和 V 的 Laves 相[29—30]。

用 Al 元素代替 Cr 元素进而发展出含 Al 元素的难熔高熵合金，此类合金不仅抑制了脆性相 Laves 相的形成，而且也能大幅度降低密度。此外，Al 的添加会使得这类合金较其他难熔高熵合金更易于形成两相 BCC 结构；尤为重要的是，Al 元素与过渡族元素均具有非常强的交互作用，常形成与 BCC 固溶体共格的超结构，即 B2 有序金属间化合物相[43—46]。在 BCC/B2 共格强化的合金中，析出粒子的形貌对合金的力学性能影响较大，由于 BCC 和 B2 相成分差别较

大，从而使得二者产生较大的共格畸变度，从而两相表现为编织网状的调幅分解组织[47]，见图 2a[47]。课题组最新研究结果表明，当合理调整合金元素的成分比例时，可使得两相组织呈现立方形态粒子析出，如在 $Al_{0.7}Fe_2CoNiCr$ 高熵合金中[48]，BCC 和 B2 相适中的点阵错配使得合金组织表现为立方形态 B2 粒子在 BCC 基体上共格析出（见图 2b[48]），使得该合金在室温和高温下均具有高的强度和良好的塑性。类似地，在 $AlNbMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ 高熵难熔合金中，由于立方形态和片状 BCC 粒子在 B2 基体上的共格析出，使得该合金比其他调幅分解组织的合金具有更优异的高温力学性能[41—42]。



a $Al_{0.92}$NiCoFeCr高熵合金中编织网状的调幅分解组织



b $Al_{0.7}Fe_2CoNiCr$合金中立方形态B2纳米粒子在BCC基体上的共格析出

图 2 含 Al 元素的高熵合金中 BCC/B2 共格强化析出相的形貌

Fig.2 BCC/B2 morphologies in Al-containing HEAs

事实上，立方形态的有序相在其固溶体基体上的共格析出一直是高温合金所期待的典型组织。正是由于立方形态的 $L1_2$-Ni_3Al 有序超结构相在 FCC 固溶体基体的共格析出，才使得 Ni 基高温合金具有优异的高温力学性能[49—50]，因此，如何获取立方形态的共格析出组织将是未来难熔高熵合金发展的一个研究热点。

2 难熔高熵合金的性能

难熔高熵合金的元素构成及微观组织形貌决定其具有一系列优异的性能，如高强度、优异的耐磨、耐腐蚀及高温抗氧化性能等，下面逐条进行介绍。

2.1 高强度

近几年发展出来的系列难熔高熵合金与传统高温合金不同温度下的强度见图 3，可以看出，高熔点 W 元素的添加使得 MoNbTaW 和 MoNbTaVW 合金具有非常高的高温抗压缩强度，在 1600 ℃下压缩屈服强度依然可达 400 MPa 以上，明显高于传统高温合金 Inconel718 及 Haynes230 合金。需要指出，这两个难熔高熵合金的室温塑性较差，伸长率低于 3%；并且合金的密度较高，分别为 13.75 和 12.36 g/cm^3，因此实际应用价值不大[13]。为解决此类问题，研究者们采用低密度的 Hf、Zr 和 Ti 代替高密度的 W、Mo 等元素，发展出了 HfNbTaTiZr 合金，由此降低了合金的密度(9.94 g/cm^3)，并且值得一提的是该合金室温下伸长率可达到 50%以上，但与此同时，高温力学性能受到较大影响，其在 1200 ℃下的压缩屈服强度仅为 92 MPa[25—26]。类似地，单相 BCC-HfMoNbTiZr 合金在保持低密度(8.69 g/cm^3)和良好塑性(伸长率 9%)的前提下具有较高的强度，其在 1200 ℃下的抗压缩屈服强度为 187 MPa[51]。

对于含 Cr 的难熔高熵合金而言，在 BCC 固溶体相基体上会析出 Laves 相，第二相粒子的析出能够大幅提高合金的强度和硬度，但会恶化合金的塑性[29—30,39]。例如，$NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ 合金室温下压缩屈服强度为 1595 MPa，伸长率仅有 5%；在高温 800 ℃下，尽管仍具有非常高的屈服强度(983 MPa)，伸长率也仅为 5.5%，远小于其他合金[39]。

Al 元素具有非常低的密度，仅为 2.7 g/cm^3，一直作为轻质元素广泛应用在航空航天领域，由此含 Al 的难熔高熵合金通常都具有低的密度。与其他合金相比，这类含 Al 的合金均具有更高的强度，见图 3，$Al_{0.3}NbTa_{0.8}Ti_{1.4}V_{0.2}Zr_{1.3}$、$Al_{0.5}NbTa_{0.8}Ti_{1.5}V_{0.2}Zr$ 和 $Al_{0.3}NbTaTi_{1.4}Zr_{1.3}$ 等合金的室温压缩屈服强度均高达 1960 MPa 以上，且在 1000 ℃温度下的高温强度也可达到 220 MPa 以上，室温塑性较 MoNbTaW 稍有提高[14]。尤为重要的是，当 Al 含量增加到一定程度后，会出现 BCC/B2 的共格析出组织，这种共格组织会使得合金具有更优异的力学性能。例如 $AlNbMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ 合金中立方形态的 BCC/B2 共格析出，使得该合金具有最高的室温和高温压缩强度（见图 3），其中室温下的压缩屈服强度为 2000 MPa，800 ℃压缩屈服强度为 1597 MPa；并且也具有良好的塑性，室温和高温下都超过 10%[41—42]。

最近，北京科技大学吕昭平教授团队在脆性难熔高熵合金中创新性地采用“亚稳工程”合金设计理念，在 $TiZrHfTa_x$ 合金中通过降低 BCC 稳定元素 Ta 的含量，引入相变诱生塑性(TRIP)效应，使得单相 BCC 结构转变为(BCC+HCP)双相结构。在相变过程中，通过 BCC 和 HCP 之间的动态应变分配产生强烈的应变强

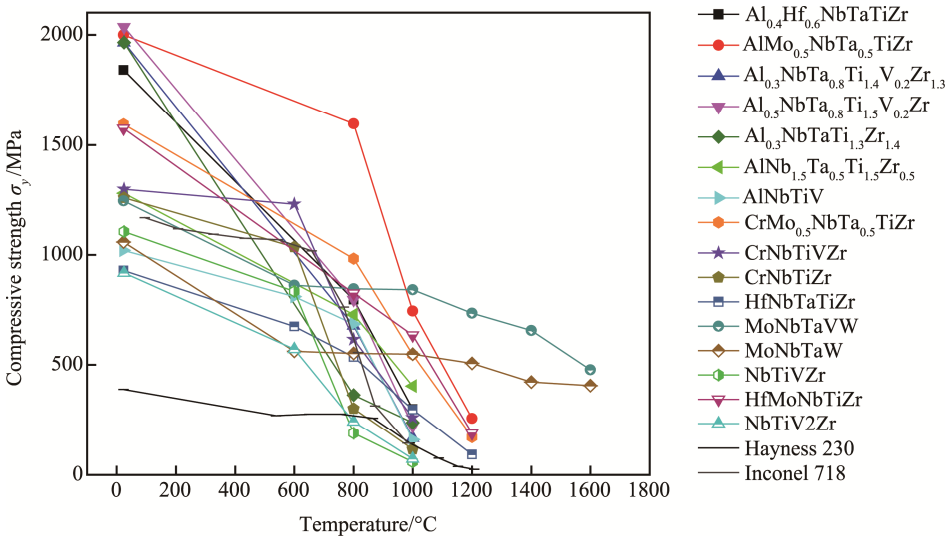


图 3　系列难熔高熵合金和传统高温合金在不同温度下的屈服强度

Fig.3 Yield strengths of refractory HEAs and traditional superalloys at different temperatures

化效应，并促进晶粒内部的塑性变形，可有效抑制早期裂纹萌生，以此确保该系列合金高强度的同时也具有大的塑性，从而获得了高韧塑性的难熔高熵合金[52]。

2.2　耐磨性能

难熔高熵合金大多以 BCC 为基，合金硬度高，故展现出优异的耐磨性能。希腊阿尼纳大学 A. E. Karantzalis 等人研究了不同条件下（磨损距离、测试球）MoTaWNbV 和 MoTaNbZrTi 合金的耐磨性能。研究表明，这两个合金在不同条件下的耐磨性能均优于 Inconel 718 高温合金，依次表现为：MoTaNbZrTi> MoTaWNbV>Inconel 718。这与合金的结构密切相关，MoTaWNbV 合金在铸态下为单相 BCC 结构，而 MoTaNbZrTi 合金下则表现为(BCC+HCP)两相结构，与 HCP 相比，BCC 结构的合金会具有更多的滑移系统，因此塑性变形更大，在磨损过程中，MoTaWNbV 合金中的 BCC 树枝晶能够吸收大量来自测试球的能量，最终导致材料脱层。除晶体结构优势外，MoTaNbZrTi 合金中含有 Ti、Zr 等易氧化元素，在接触表面上会形成大量氧化物，起到“润滑剂”的作用，也会减小合金的磨损[36,53]。

2.3　抗高温氧化性能

难熔高熵合金若要应用于航空航天领域，优异的高温抗氧化性是必备的性能之一，目前基于钼硅化合物和含硼钼合金的发展，大大提高了 1000 ℃以上温度的抗氧化性能。随温度降低，合金暴露在空气中时仍会发生氧化，而基于传统 Nb 合金发展出来的 Nb-Si-Al-Ti，在氧化过程中合金表面会形成鳞片状的氧化物，导致 Nb 合金基体中的合金化元素浓度降低，氧溶解度增加，最终内部氧化[54]。

Senkov 等人在对 $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ 合金抗氧化性能的研究中发现，合金中存在两种 BCC 结构的相，组织表现为在连续的 BCC2 基体上分布着 BCC1 粒子和 Laves 相；高熵合金的缓慢扩散效应会使得各元素扩散变慢，导致扩散距离不超过 500 nm；此外，在高温下表层会形成大量致密且坚硬的氧化物薄膜，这会使得合金的结构(BCC1+BCC2+Laves 相)得以保存，而这种结构会对合金中氧扩散起到阻碍作用，因此该难熔高熵合金的力学性能与高温抗氧化性能明显优于传统的 Nb-Si-Al-Ti 和 Nb-Si-Mo 合金[39,55]。

北京航空航天大学张述泉等人研究了一系列单相 BCC 结构的难熔高熵合金的高温抗氧化性能，包括 $NbCrMoTiAl_{0.5}$、$NbCrMoVAl_{0.5}$、$NbCrMoTiVAl_{0.5}$ 和 $NbCrMoTiVAl_{0.5}Si_{0.3}$，结果表明，Ti 和 Si 的添加能够有效改善合金的高温抗氧化性，而 V 的添加则使抗氧化性降低[31]。德国锡根大学 Bronislava Gorr 等人研究了一系列等摩尔比例的含 Al 难熔高熵合金 X-Mo-Cr-Ti-Al，在 1000 和 1100 ℃下的高温抗氧化性能，发现只有在 TaMoCrTiAl 合金的表层中，在疏松的 Ti 氧化物层下能够形成连续且致密的富铝的氧化层。与 Ni 基高温合金相比，该高熵合金的高温抗氧化性要高于靠 Cr_2O_3 氧化层实现高温抗氧化性的 Ni 基高温合金，但差于靠 Al_2O_3 层实现高温抗氧化性的 Ni 基高温合金。在 NbMoCrTiAl 合金中，尽管有形成致密氧化层的可能，但在 1000 ℃下氧化速度依然很快；在 WMoCrTiAl 合金中，由于 Al_2O_3 与 WO_3 会发生反应生成 $Al_2(WO_4)_3$，故最不容易生成致密的氧化层[40,56]。

2.4　抗腐蚀性能

合金的抗腐蚀性能不仅与合金的元素组成有关，也与合金的微观组织密切相关。合金元素如 Mo、Cr 及 Al 在腐蚀环境中往往能够形成钝化层，因此一直

是传统抗腐蚀合金中需要添加的元素之一，特别是难熔高熵合金往往倾向于形成单一固溶体相，使其作为耐腐蚀材料有很大的潜能。

北京科技大学张勇教授课题组研究了 $TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}$, $TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}V$, $TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}Mo$ 三种难熔高熵合金在 NaCl 及 H_2SO_4 溶液中的耐腐蚀性，发现这三种合金都为典型的树枝晶组织，在这两种溶液中表现出良好的抗均匀腐蚀和点蚀的能力；尤其 Mo 和 V 元素的加入使得合金在 NaCl 溶液中的抗点蚀能力和在 H_2SO_4 溶液中的耐蚀性大大提高[38]。

印度英迪拉甘地原子研究中心 Jayaraj 等研究发现，TaNbHfZrTi 合金在 HNO_3 环境中能够生成多种氧化层，其中生成的 Ta_2O_5 钝化膜最稳定，能够起主导作用，因此，该合金对硝酸环境的抗腐蚀能力更为突出。然而，在 11.5 mol/L 的 HNO_3+0.05 mol/L 的 NaF 溶液中，尤其是在溶液沸腾状态下，该合金的腐蚀速度明显增加，要比在硝酸环境中快 2~3 个数量级，这是由于氟离子电负性最高，TaNbHfZrTi 合金上的氧化物都会按反应的吉布斯能量变化大小，依次与氟离子形成各自的金属氟化物，其中 Zr、Hf 元素会优先形成各自的金属氟化物，因此会对合金表面产生强烈的腐蚀作用。由此可见，为提高难熔高熵合金在氟离子的酸溶液中的耐蚀性能，应尽量避免添加 Zr、Hf 元素[57]。

尽管难熔高熵合金具有一系列优异的力学性能、高温抗氧化、耐多种介质腐蚀性能及耐磨性能，但不得不指出，难熔高熵合金的主要问题是室温脆性大，限制了其加工成形性能和实际在工程领域中的应用，因此，如何提升难熔高熵合金的室温脆性是目前丞待解决的主要问题。

3 结论与展望

文中主要从难熔高熵合金的合金体系、组织特征及性能等几方面，系统总结了目前这类合金的研究进展和应用前景。难熔高熵合金优异的高温力学性能（高强度）和高温抗氧化性能尤为突出，有望作为航空航天发动机和涡轮叶片的高温合金材料候选。此外，难熔高熵合金在硝酸腐蚀环境中表现出优异的耐蚀性能，也有望用做特殊耐腐蚀材料。难熔高熵合金的室温脆性问题丞待解决，这有望通过调整合金的元素添加及其成分比例来控制合金的相构成（尤其共格相），从而实现对组织的调控以改善难熔合金的脆性问题。

参考文献：

[1] YEH Jien-wei, CHEN Sei-kai, LIN Su-jien, et al. Nano-structured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004(6): 299—303.

[2] MIRACLE D B, SENKOV O N. A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts[J]. Acta Materialia, 2016(122): 488—511.

[3] SENKOV O N, MILLER J D, MIRACLE D B. Accelerated Exploration of Multi-principal Element Alloys with Solid Solution Phases[J]. Nature Communications, 2015 (6): 6529.

[4] ZHONG Yong, ZUO Ting-Ting, TANG Zhi,et al. Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys[J]. Progress in Materials Science, 2014, 61(8): 1—93.

[5] YE Yi-fan, WANG Qing, LU Jia-tian, et al. High-Entropy Alloy: Challenges and Prospects[J]. Materials Today, 2016, 19(6): 349—362.

[6] TSAI Ming-hung, YEH Jien-wei. High-Entropy Alloys: A Critical Review[J]. Materials Research Letters, 2014, 2(3): 107—123.

[7] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, et al. A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications[J]. Science, 2014, 345(6201): 1153—1158.

[8] SHUN Tao-tsung, DU Yu-chin. Microstructure and Tensile Behaviors of FCC $Al_{0.3}CoCrFeNi$ High Entropy Alloy[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2009, 479(1/2): 157—160.

[9] XU Xian-dong, LIU Pan, GUO Sheng, et al. Nanoscale Phase Separation in A FCC-Based $CoCrCuFeNiAl_{0.5}$ High-Entropy Alloy[J]. Acta Materialia, 2015, 84: 145—152.

[10] OTTO F, DLOUHYA, SOMSEN C, et al. The Influences of Temperature and Microstructure on the Tensile Properties of A CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy[J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5743—5755.

[11] NG Chun, GUO Sheng, LUAN Jun-hua, et al. Phase Stability and Tensile Properties of Co-free $Al_{0.5}CrCuFeNi_2$ High-Entropy Alloys[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 584(3): 530—537.

[12] WU Zheng-gang, BEI Hong-bing, PHARR G M, et al. Temperature Dependence of the Mechanical Properties of Equiatomic Solid Solution Alloys with Face-Centered Cubic Crystal Structures[J]. Acta Materialia, 2014, 81(81): 428—441.

[13] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical Properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ Refractory High Entropy Alloys[J]. Intermetallics, 2011, 19(5): 698—706.

[14] SENKOV O N, WOODWARD C, MIRACLE D B. Microstructure and Properties of Aluminum-Containing Refractory High-Entropy Alloys[J]. JOM: Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2014, 66(10): 2030—2042.

[15] WU Yan-dong, CAI Yuan-hua, WANG Tan, et al. A Refractory $Hf_{25}Nb_{25}Ti_{25}Zr_{25}$ High-Entropy Alloy with

Excellent Structural Stability and Tensile Properties[J]. Materials Letters, 2014, 130(3): 277—280.

[16] TAKEUCHI A, AMIYA K, WADA T, et al. High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams[J]. JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2014, 66(10): 1984—1992.

[17] GAO M C, ZHANG Ben-yu, GUO S M, et al. High-Entropy Alloys in Hexagonal Close-Packed Structure[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2015, 47(7): 1—11.

[18] POLLOCK T M, TIN S. Nickel-Based Superalloys for Advanced Turbine Engines: Chemistry, Microstructure and Properties[J]. Journal of Propulsion & Power, 2006, 22(2): 361—374.

[19] NOWOTNIK A, KUBIAK K, SIENIAWSKI J, et al. Development of Nickel Based Superalloys for Advanced Turbine Engines[C]// Materials Science Forum, 2014: 2491—2496.

[20] TSAI Y L, WANG Sea-fue, BOR Hui-yun, et al. Effects of Alloy Elements on Microstructure and Creep Properties of Fine-Grained Nickel-Based Superalloys at Moderate Temperatures[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 571(1): 155—160.

[21] REED R C. The Superalloys: Fundamentals and Applications[M]. Cambridge University Press, New York, 2006.

[22] BEWLAY B P, JACKSON M R, LIPSITTi H A. The Balance of Mechanical and Environmental Properties of A Multielement Niobium-Niobium Silicide-Based In Situ Composite[J]. Metallurgical &Materials Transactions A, 1996, 27(12): 3801—3808.

[23] AKINC M, MEYER M K, KRAMER M J, et al. Boron-Doped Molybdenum Silicides for Structural Applications[J]. Materials Science & Engineering A, 1999, 261(1/2): 16—23.

[24] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory High-Entropy Alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758—1765.

[25] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and Room Temperature Properties of A High-Entropy TaNbHfZrTi Alloy[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(20): 6043—6048.

[26] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and Elevated Temperature Properties of A Refractory TaNbHfZrTi Alloy[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(9): 4062—4074.

[27] YANG Xiu-rong, Zhang Yan-jin, LIAW P K. Microstructure and Compressive Properties of $NbTiVTaAl_x$ High Entropy Alloys[J]. Procedia Engineering, 2012, 36(6): 292—298.

[28] ZHANG Yong, YANG Xiu-rong, LIAW P K. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys[J]. JOM: The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2012, 64(7): 830—838.

[29] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, et al. Mechanical Properties of Low-Density, Refractory Multi-Principal Element Alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr System[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 565(5): 51—62.

[30] 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.

[31] LIU Chang-meng, WANG Hua-ming, ZHANG Shu-quan, et al. Microstructure and Oxidation Behavior of New Refractory High Entropy Alloys[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 583(3): 162—169.

[32] 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(15): 214—228.

[33] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, SALISHCHEV G A, et al. Structure and Mechanical Properties of A Light-Weight AlNbTiV High Entropy Alloy[J]. Materials Letters, 2015, 142: 153—155.

[34] JUAN Chien-chang, TSAI Ming-hung, TSAI Che-wei, et al. Enhanced Mechanical Properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr Refractory High-Entropy Alloys[J]. Intermetallics, 2015, 62: 76—83.

[35] MAITI S, STEURER W. Structural-Disorder and Its Effect on Mechanical Properties in Single-Phase TaNbHfZr High-Entropy Alloy[J]. Acta Materialia, 2016, 106: 87—97.

[36] POULIA A, GEORGATIS E, LEKATOU A, et al. Microstructure and Wear Behavior of A Refractory High Entropy Alloy[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2016, 57: 50—63.

[37] FAZAKAS E, ZADOROZHNYY V, VARGA L K, et al. Experimental and Theoretical Study of $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$(X=VorCr) Refractory High-Entropy Alloys[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2014, 47(11): 131—138.

[38] LI Jie-min, YANG Xiao, ZHU Ruan-li, et al. Corrosion and Serration Behaviors of $TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}V_xMo_y$ High Entropy Alloys in Aqueous Environments[J]. Metals, 2014, 4(4): 597—608.

[39] SENKOV O N, WOODWARD C F. Microstructure and Properties of A Refractory $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ Alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 529(1): 311—320.

[40] GORR B, AZIM M, CHRIST H J, et al. Phase Equilibria, Microstructure, and High Temperature Oxidation Resistance of Novel Refractory High-Entropy Alloys[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 624: 270—278.

[41] SENKOV O N, ISHEIM D, SEIDMAN D, et al. Development of A Refractory High Entropy Superalloy[J]. Entropy, 2016, 18(3): 102.

[42] JENSEN J K, WELKA B A, WILLIAMS, R E A, et al. Characterization of the Microstructure of the Compositionally Complex Alloy $Al_1Mo_{0.5}Nb_1Ta_{0.5}Ti_1Zr_1$[J].

Scripta Materialia, 2016, 121: 1—4.

[43] LI Can, ZHAO Ming, LI Jian-chen, et al. B2 Structure of High-Entropy Alloys with Addition of Al[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(11): 89.

[44] WANG Woei-ren, WANG Wei-lin, WANG Shang-chih, et al. Effects of Al Addition on the Microstructure and Mechanical Property of $Al_xCoCrFeNi$ High-Entropy Alloys[J]. Intermetallics, 2012, 26(7): 44—51.

[45] 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.

[46] NIU Si-zhe, KOU Hong-chao, GUO Tong, et al. Strengthening of Nanoprecipitations in An Annealed $Al_{0.5}CoCrFeNi$ High Entropy Alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 671: 82—86.

[47] MA Yue, JIANG Bei-bei, LI Chun-ling, et al. The BCC/B2 Morphologies in $Al_xNiCoFeCr$ High-Entropy Alloys[J]. Metals, 2017, 7: 57.

[48] WANG Qing, MA Yue, JIANG Bei-bei, et al. A Cuboidal B2 Nanoprecipitation-Enhanced Body-centered-cubic Alloy $Al_{0.7}CoCrFe_2Ni$ with Prominent Tensile Properties[J]. Scripta Materialia, 2016, 120: 85—89.

[49] CARON P, KHAN T. Evolution of Ni-Based Superalloys for Single Crystal Gas Turbine Blade Applications[J]. Aerospace Science & Technology, 1999, 3(3): 513—523.

[50] GOERLER J V, LOPEZ-GALILEA I, RONCERY L M, et al. Topological Phase Inversion after Long-term Thermal Exposure of Nickel-Base Superalloys: Experiment and Phase-Field Simulation[J]. Acta Materialia, 2017, 124: 151—158.

[51] GUO Na-na, WANG Liang, LUO Liang-shun, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Refractory MoNbHfZrTi High-Entropy Alloy[J]. Materials & Design, 2015, 81: 87—94.

[52] HUANG Hai-long, WU Yuan, HE Jun-yang, et al. Phase-Transformation Ductilization of Brittle High-Entropy Alloys via Metastability Engineering[J]. Advanced Materials, 2017.

[53] MATHIOU C, POULIA A, GEORGATIS E, et al. Microstructural Features and Dry-Sliding Wear Response of MoTaNbZrTi High Entropy Alloy[J]. Materials Chemistry & Physics, 2017.

[54] GENG J, TSAKIROPOULOS P, SHAO G. Oxidation of Nb-Si-Cr-Al in Situ Composites with Mo, Ti and Hf Additions[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 441(1/2): 26—38.

[55] SENKOV O N, SENKOVA S V, DIMIDUK D M, et al. Oxidation Behavior of A Refractory $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ Alloy[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(18): 6522—6534.

[56] GORR B, MULLER F, AZIM M, et al. High-Temperature Oxidation Behavior of Refractory High-Entropy Alloys: Effect of Alloy Composition[J]. Oxidation of Metals, 2017: 1—11.

[57] JAYARAJ J, THINAHARAN C, NINGSHENG S, et al. Corrosion Behavior and Surface Film Characterization of TaNbHfZrTi High Entropy Alloy in Aggressive Nitric Acid Medium[J]. Intermetallics, 2017, 89: 123—132.