

难熔高熵合金在反应堆结构材料领域的机遇与挑战



李天昕¹ 卢一平^{1,2} 曹志强¹ 王同敏¹ 李廷举¹

1 大连理工大学 材料科学与工程学院 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室 大连 116024

2 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室 成都 610014

摘要 传统反应堆结构材料性能已趋于极限,亟需开发新型材料。难熔高熵合金是以多种难熔元素作为主元的新型金属材料,具有独特的力学、物理和化学性质,尤其在高温力学、抗辐照等方面表现出优异的性能。难熔高熵合金在第4代核裂变反应堆包壳材料、核聚变堆面向第一壁材料等关键领域具有广阔的应用前景。本文结合具有代表性的文献,围绕难熔高熵合金的力学性能、抗辐照性能、抗氧化性能阐述了其强化机制与抗辐照机理,梳理了难熔高熵合金的发展脉络,在此基础上展望了难熔高熵合金在反应堆结构材料领域的应用前景。

关键词 难熔高熵合金,力学性能,抗辐照性能,抗氧化性能

中图分类号 TG132.3

文章编号 0412-1961(2021)01-0042-13

Opportunity and Challenge of Refractory High-Entropy Alloys in the Field of Reactor Structural Materials

LI Tianxin¹, LU Yiping^{1,2}, CAO Zhiqiang¹, WANG Tongmin¹, LI Tingju¹

I Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

2 Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610014, China

Correspondent: LU Yiping, professor, Tel: (0411)84709400, E-mail: luyiping@dlut.edu.cn

Supported by National Magnetic Confinement Fusion Energy Research and Development Program (No.2018YFE-0312400), National Natural Science Foundation of China (Nos.51822402 and 51671044), National Key Research and Development Program of China (Nos.2019YFA0209901 and 2018YFA0702901), Liao Ning Revitalization Talents Program (No.XLYC1807047), Fund of Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory (No.6142A06190304), and Fund of the State Key Laboratory of Solidification Processing in NWPU (No.SKLS201902)

Manuscript received 2020-08-06, in revised form 2020-09-09

ABSTRACT Exploitation of traditional reactor structural materials tends to limits; thus, the development of novel materials is urgent. Alloying has long been used to obtain materials with desirable properties. In recent decades, a new alloying technique that combines multiple principal elements in high concentrations to fabricate new materials, termed high-entropy alloys (HEAs), has gained popularity. Refrac-

资助项目 国家磁约束核聚变能发展研究专项项目No.2018YFE0312400,国家自然科学基金项目Nos.51822402 和 51671044,国家重点研发计划项目Nos.2019YFA0209901 和 2018YFA0702901,兴辽英才计划项目No.XLYC1807047,反应堆燃料及材料重点实验室项目No.6142A06190304 及西北工业大学凝固技术国家重点实验室资助项目No.SKLS201902

收稿日期 2020-08-06 定稿日期 2020-09-09

作者简介 李天昕,男,1993年生,博士生

通讯作者 卢一平,luyiping@dlut.edu.cn,主要从事高熵合金的成分设计理论以及制备技术研究

DOI 10.11900/0412.1961.2020.00293

tory HEAs (RHEAs) consist of several principle refractory elements and are an important subset of HEAs. RHEAs have attracted immense attention owing to their unique mechanical, physical, and chemical properties, particularly their excellent high-temperature mechanical properties and radiation resistance. RHEAs are expected to be utilized in cladding materials for fourth-generation fission reactors and plasma-facing materials for fusion reactors. Combined with representative literature, this paper focuses on mechanical, radiation resistance, and oxidation resistance properties of RHEAs. Further, strengthening and radiation resistance mechanisms of RHEAs are explored, and the development evolution and prospects of RHEAs are proposed.

KEY WORDS refractory high-entropy alloy, mechanical property, radiation resistance, oxidation resistance

反应堆结构材料长期服役于高温、高剂量辐照、强氧化腐蚀等极端环境,传统合金已经不能满足下一代先进核反应堆的使役需求,成为限制核能领域发展的“卡脖子”难题^[1]。例如第4代裂变超临界水堆芯包壳材料(cladding material)需要在325℃高温、16 MPa高压、50 dpa中子辐照的极端环境下服役^[2]。虽然ZIRLO^[3]等现役锆合金具有足够的强度、较低的中子吸收截面以及优异的耐腐蚀性能,但是传统锆合金存在巨大安全隐患^[4]。2011年日本福岛核电站因冷却系统失效,导致锆合金和高温水蒸气发生剧烈反应。堆内迅速生成大量H₂和热量,最终发生爆炸,造成核泄漏等不可挽回的严重后果。福岛核泄漏事故已为人们敲响警钟,开发新型、先进、安全的下一代核包壳材料替代传统锆合金迫在眉睫。对于聚变堆而言,钨合金具有高熔点、高热导率、低溅射速率等优点,是示范堆面向第一壁材料(plasma-facing materials)中最有应用前景的候选材料之一^[5],但是钨合金仍存在抗中子辐照性能较差、韧脆转变温度高、再结晶脆性等问题有待解决^[6]。如何有效提高金属材料的耐高温、抗辐照以及抗高温氧化性能成为发展反应堆结构材料的关键^[7]。

合金化是改善金属材料性能最实用的手段。传统合金主要是以1种或2种元素作为主体,辅以多种微量元素,成分范围在多元相图富主要元素的角落,极大地限制了合金的设计范围^[8]。高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)也被称为多主元合金、成分复杂合金,于2004年由Yeh等^[9]提出。高熵合金通常由4种及以上元素组成,各元素含量较为接近,各元素互为溶质和溶剂,没有溶质、溶剂之分。如图1所示,高熵合金的出现填补了多元相图的中心空白区域,极大地拓展了金属材料成分设计范围,打破了传统合金成分设计的枷锁。当金属材料服役温度超过0.6T_m(T_m为熔点)时,合金的强度会急剧降低^[10]。因此在设计合金成分时,设法选取高熔点元素,提高合金的熔点是一种可以有效改善合金高温强度的方

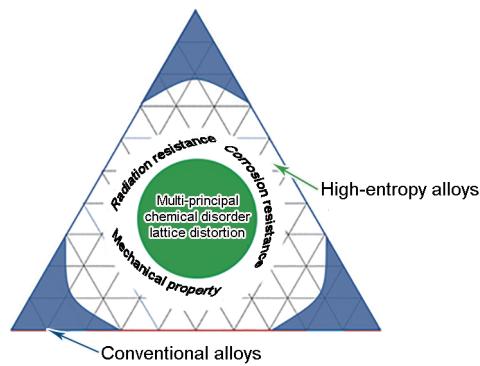


图1 传统合金与高熵合金在三元相图中各自占据的区域

Fig.1 Difference between the design of conventional alloys and high-entropy alloys on a ternary plot

法^[11]。基于这种思路,Senkov等^[12]提出难熔高熵合金(refractory high-entropy alloys, RHEAs)的概念。难熔高熵合金通常选取Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W等高熔点的难熔元素组成多主元合金,有时也添加Al、Si、Co、Ni等非难熔元素调控合金的综合性能。难熔高熵合金是高熵合金领域的一个重要分支。最近几年,各国学者对难熔高熵合金的力学性能^[13~21]、抗辐照性能^[22~25]、抗氧化性能^[26~29]、耐腐蚀性能^[18,30,31]、储氢性能^[32~35]等方面开展了广泛的研究,已经成为高熵合金研究领域的热点。人们发现高熵合金在原子尺度的局部化学无序性与成分复杂性等特点是其具有耐高温、抗辐照、抗氧化等独特的力学、物理、化学特性的根源。目前的研究结果表明:难熔高熵合金有望在第4代裂变堆包壳材料、聚变堆面向第一壁材料等关键部位得到应用,具有重要的研究意义和潜在的重大工业应用前景^[5]。

本文针对反应堆结构材料服役于高温、高剂量辐照、强氧化腐蚀等极端环境的特点,选取具有代表性的最新研究成果,综述了难熔高熵合金的力学性能及强化机制、抗辐照性能、抗氧化性能及其他相关的物理和化学机制,最后对难熔高熵合金在核反应堆结构材料领域的应用前景进行了展望。

1 难熔高熵合金的力学性能与强化机制

1.1 难熔高熵合金的力学性能

难熔高熵合金最突出的特点是具有优异的高温力学性能,图2^[36-39]对比了几种典型难熔高熵合金与现役的镍合金(Inconel 718)、钼合金、钽合金以及铌

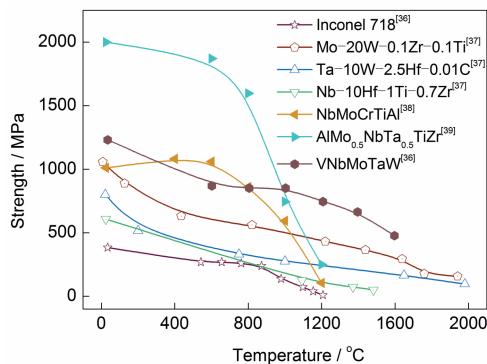


图2 几种典型难熔高熵合金与传统镍基高温合金、钼合金、钽合金以及铌合金在不同温度下的强度^[36-39]

Fig.2 Yield strengths of model refractory high-entropy alloys and nickel-based superalloys, molybdenum-based alloys, tantalum-based alloys, niobium-based alloys at different temperatures (The strength of Mo-20W-0.1Zr-0.1Ti alloy is tensile strength, and the strengths of other alloys are yield strengths)^[36-39]

表1 难熔高熵合金的屈服强度($\sigma_{0.2}$)、塑性应变(ε)、温度(T)、相结构、名义成分(摩尔分数)和均匀化工艺^[14,36,40-50]

Table 1 Brief summaries of yield strength ($\sigma_{0.2}$), plastic strain (ε), temperature (T), phase structure, alloys composition (mole fraction) and equilibrium condition^[14,36,40-50]

Alloy composition	Phase structure	$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_{0.2} / \text{MPa}$	$\varepsilon / \%$	Equilibrium condition
TaNbHfZrTi ^[43]	bcc	RT ^C	929	>50.0	HIP+A
TaNbHfZrTiMo _{0.75} ^[14]	bcc	RT ^C	1370	>50.0	AC
MoNbTaTiV ^[44]	bcc	RT ^C	2208	24.9	SPS
NbMoTaWVCr ^[42]	bcc+Laves	RT ^C	3416	5.3	SPS
ZrTiHfV _{0.5} Nb _{0.5} C _{0.2} ^[45]	bcc+HfC	RT ^C	955	>40.0	AC
HfNbTa ^[46]	bcc	RT ^T	847	10.0	AC
NbZrTiTa ^[41]	bcc+bct	RT ^T	657	14.4	HIP+A
HfNbTiZr ^[40]	bcc+hcp	RT ^T	879	14.9	A
Ti ₄₈ Zr ₂₀ Hf ₁₅ Al ₁₀ Nb ₇ ^[47]	bcc	RT ^T	904	35.0	A
Ti ₃₀ Al ₂₀ V ₂₀ Nb ₂₀ Mo ₁₀ ^[48]	bcc	800 ^C	624	30.0	AC
TaNbHfZrTiMoW ^[49]	bcc1+bcc2	1200 ^C	703	>35.0	AC
TaNbHfZrTi ^[50]	bcc	1200 ^C	356	>50.0	AC
VNbMoTaW ^[36]	bcc	1600 ^C	477	>10.0	AC
NbMoTaW ^[36]	bcc	1600 ^C	405	>10.0	AC

Note: RT—room temperature, HIP—hot isostatic pressured, A—annealed, AC—as-cast, SPS—spark plasma sintering, the superscripts T and C represent tensile test and compressive test, respectively

合金在不同温度下的强度。可见,与传统高温合金相比,难熔高熵合金具有更优的高温力学性能,譬如VNbMoTaW合金^[36]可以在1600°C保持477 MPa的屈服强度,而其余几种传统高温合金在1600°C的强度均低于300 MPa。另外AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr合金在600~800°C温度范围内,具有高于1500 MPa的屈服强度,显示了其潜在的重要理论研究意义和巨大的工业应用潜力。本节将从元素选择、相结构、价电子浓度(valence electron concentration, VEC)等方面,对难熔高熵合金的力学性能研究现状进行综述。

表1^[14,36,40-50]列举了近年来具有优异综合力学性能的难熔高熵合金的物性参数。在室温下具有良好塑性的难熔高熵合金大多含有IV副族的Ti、Zr、Hf等元素,而强度更高的难熔高熵合金则更多蕴含V副族(V、Nb、Ta)与VI副族(Cr、Mo、W)等元素。例如NbMoTaW^[36]合金在室温下几乎没有压缩塑性,其压缩断裂应变小于2%,Han等^[51]发现Ti元素对NbMoTaW合金的室温塑性有显著的改善作用,添加了Ti元素的TiNbMoTaW^[51]合金的压缩断裂应变提高到11.8%。另一方面,利用放电等离子烧结方法制备的含Cr的CrVNbMoTaW^[42]合金的室温压缩屈服强度相较于不含Cr的VNbMoTaW铸态合

金^[36]由 1246 MPa 提高到 3416 MPa。TaNbHfZrTi^[43]合金的压缩屈服强度为 929 MPa, 添加了 Mo 的 TaNbHfZrTiMo_{0.5} 合金^[14]的压缩屈服强度提升为 1370 MPa。上述规律可以定性地为难熔高熵合金的成分设计提供一定的思路,但难熔高熵合金的力学性能除了与成分相关外,还与合金的组织、相结构以及塑性变形机制等因素相关。

由表 1^[14,36,40~50]可知,难熔高熵合金的主相一般为无序 bcc 结构的固溶体相,这是由于难熔高熵合金含有 Ta、V 等 bcc 相稳定元素^[52]。另外根据 Gibbs 自由能公式:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中, ΔG_{mix} 为 Gibbs 混合能, ΔH_{mix} 为混合焓, T 为温度, ΔS_{mix} 为混合熵。高熵效应会抑制金属间化合物的析出, 合金容易形成固溶体结构。相结构对难熔高熵合金的高温力学性能影响较大。如图 3^[11]所示, Senkov 等^[11]发现在 1200°C 条件下, 屈服强度大于 300 MPa 的难熔高熵合金均为 bcc 单相结构, 而有第二相析出的难熔高熵合金在 1200°C 的屈服强度普遍低于单相难熔高熵合金。由 CALPHAD 方法得到的难熔高熵合金的计算相图表明, 单相合金的液相线温度均高于多相合金, 即第二相的析出会导致合金整体熔点降低^[11]。根据 Rao 等^[53,54]的理论, 当温度达到 $0.6T_m$ 时, 难熔高熵合金的塑性变形机制由非扩散性变形转变为扩散性变形, 合金强度会急剧地降低, 故具有更高熔点的单相合金具有更优的高温力学性能。

目前有很多经验参数模型可以准确地预测高熵合金的相结构, 例如 Guo 等^[55,56]提出的 VEC 模型是

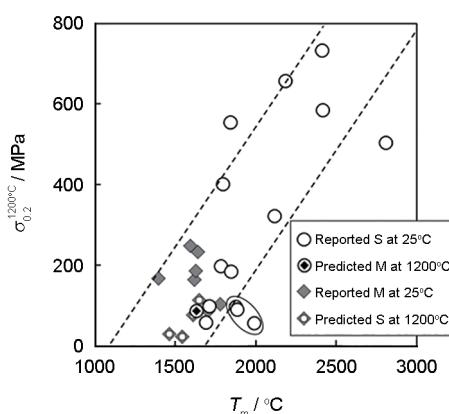


图 3 单相(S)与多相(M)难熔高熵合金在 1200°C 的屈服强度($\sigma_{0.2}^{1200°C}$)与熔点(T_m)的关系^[11]

Fig.3 Yield strength at 1200°C ($\sigma_{0.2}^{1200°C}$) of single-phase (S) and multi-phase (M) refractory high-entropy alloys as a function of the melting temperature (T_m)^[11]

常用来预测高熵合金相结构的方法之一。具体表述为:当高熵合金的 VEC≤6.87 时,易形成 bcc 相,当 VEC≥8 时,易形成 fcc 相,当 6.87<VEC<8 时,倾向于 bcc+fcc 双相共存^[55,56],通过 VEC 模型可以较准确地预测高熵合金的相结构。Tsai 等^[57]发现, VEC 模型还可以预测有害相的析出,脆性 σ 相容易在 6.88< VEC<7.84 区间析出,利用 VEC 模型可以指导高熵合金的成分设计,避免有害相生成。Yang 等^[58]利用高通量计算将 VEC 模型与相图结合,将 VEC 模型推广到高温范围。**VEC 模型不仅是一种简单有效的预测高熵合金相结构的方法,而且还可以作为难熔高熵合金是否具有本征韧性的判据^[59]。**

Sheikh 等^[59]将拉伸延伸率 5% 作为韧性材料和脆性材料的界限,可将几种典型难熔高熵合金利用 VEC 模型划分为韧性合金与脆性合金。如图 4^[59]所示,当 VEC>4.6 时为脆性合金;当 VEC<4.4 时为韧性合金。第一性原理计算表明:具有本征韧性的难熔合金的弹性失稳模式为剪切破坏,而脆性合金则为拉伸破坏,故合金是否具有本征韧性由达到临界应变前的弹性失稳模式所决定^[60]。通过改变高熵合金成分降低 VEC, 改变合金的能带结构, 降低合金的 Fermi 能级, 可以有效降低合金的临界剪切破坏应变, 此时合金弹性失稳模式由拉伸破坏转变为剪切破坏, 由本征脆性转变为本征韧性。

1.2 难熔高熵合金的强化机制

固溶强化是金属材料中最常见的强化方式之一。由于溶质原子与溶剂原子之间存在剪切模量和原子半径差异而产生的弹性应力场会与位错发生相互作用, 位错的移动会受到弹性应力场的钉扎, 实现固溶强化。溶质原子对位错的作用力(F)可用下式

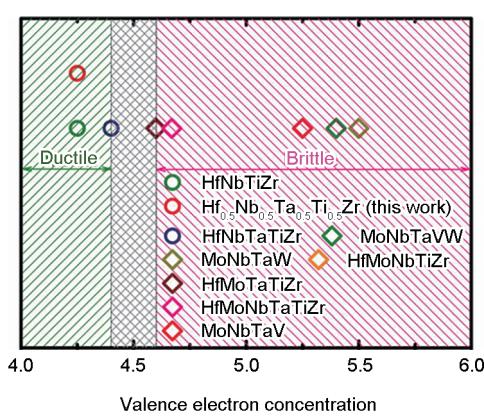


图 4 由价电子浓度区分韧性与脆性难熔高熵合金^[59]
Fig.4 Separation of ductile and brittle refractory high-entropy alloys by the valence electron concentration^[59]

Color online

来表示^[61]:

$$F = \mu b^2 \delta = \mu b^2 (\delta_\mu + \beta \delta_a) \quad (2)$$

式中, μ 为合金的剪切模量; b 为 Burgers 矢量模; δ 为溶质原子与溶剂原子之间的错配度, δ 由剪切模量

错配度 $\delta_\mu = \left(\frac{1}{\mu}\right) \left(\frac{da}{dc}\right)$ 与晶格常数错配度 $\delta_a = \left(\frac{1}{a}\right) \left(\frac{da}{dc}\right)$

2 部分组成, 其中 c 为溶质原子浓度, a 为晶格常数; β 为表示螺位错与刃位错关系的常数, 对于螺位错, β 值在 2~4 之间, 对于刃位错, β 值通常 ≥ 16 。显而易见, F 与 δ 成正比关系。

Labusch 模型^[61]是一种定量描述溶质浓度较低的二元固溶体的固溶强化模型, 其表达式为:

$$\sigma_{ss} = f u (c \beta \delta^2)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

式中, σ_{ss} 表示因固溶强化增加的屈服强度, f 为无量纲的常数。高熵合金为多主元合金, 适用于溶质浓度较低的二元固溶体的固溶强化模型不能直接应用于高熵合金体系。Senkov 等^[43]巧妙地将高熵合金视为伪二元合金, 将 Labusch 模型^[61]推广到难熔高熵合金体系^[62,63], 如下式所示:

$$\delta_{ai} = \frac{9}{8} \sum c_j \delta_{ajj} \quad (4)$$

$$\delta_{\mu i} = \frac{9}{8} \sum c_j \delta_{\mu jj} \quad (5)$$

式中, δ_{ai} 表示第 i 个组元的原子尺寸错配度, $\delta_{\mu i}$ 表示第 i 个组元的剪切模量错配度, δ_{ajj} 为高熵合金中第 i 个组元与第 j 个组元之间的原子尺寸错配度, $\delta_{\mu jj}$ 为第 i 个组元与第 j 个组元之间的剪切模量错配度, c_j 表示第 j 个组元的含量。将式(3)~式(5)联立即可定量计算难熔高熵合金固溶强化的具体数值。如图 5^[64]所示, George 等^[64]利用 Labusch 模型^[61], 准确地预

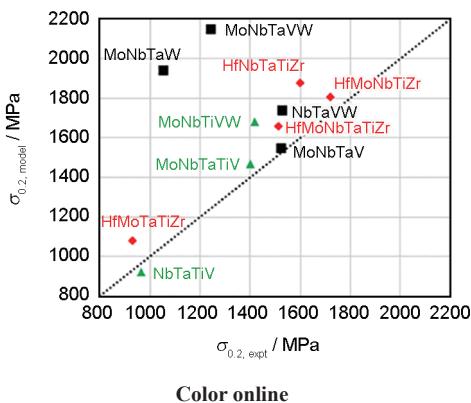


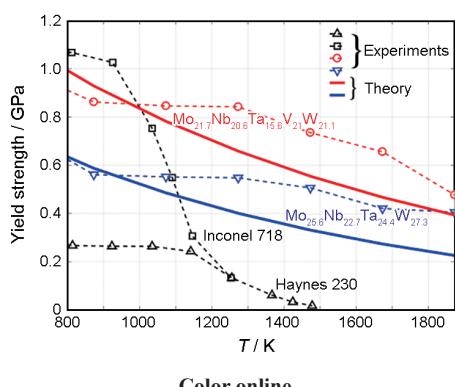
图 5 通过 Labusch 模型预测与实验测得的典型难熔高熵合金的屈服强度^[64]

Fig.5 Yield strength, prediction by Labusch model vs experiment, for a range of refractory high-entropy alloys^[64]

测了 MoNbTaV 等难熔高熵合金的屈服强度, 与实验吻合较好。但该模型对于 MoNbTaW 与 MoNbTaVW 等合金屈服强度的预测结果的准确性不佳, 其预测结果明显大于实验值。

首先, 这是由于 Labusch 模型^[61]没有将位错核心与溶质原子的关系纳入考量。针对这个问题, Rao 等^[53,54]将 Suzuki 模型推广到难熔高熵合金体系中。Suzuki 模型是一种基于溶质原子与 $a/2[111]$ 螺位错相互作用, 适用于 bcc 结构二元合金的置换固溶体模型^[53]。新的 Suzuki 模型可以准确地预测 MoNb-TaW^[53]、NbTiZr^[54] 等合金在室温的屈服强度。其次, Labusch 模型与 Suzuki 模型始终没有摆脱溶质、溶剂的束缚。由于高熵合金没有溶质、溶剂之分, 多主元、局部化学无序性与晶格畸变等特征使其与传统合金的固溶强化机制、塑性变形机制具有本质的区别。正如吕昭平等^[65]提到:“只有将化学无序和晶格畸变这 2 个关键结构特征定量化描述, 才有望建立高熵合金可靠的结构模型”。

对于 bcc 结构传统合金, 刀位错的滑移阻力较低, 其滑移速率相较于螺位错高 1~2 个数量级, 因此 bcc 结构传统合金的流变应力通常由螺位错控制^[66], 具体表现为:(1) 在低温阶段($T \leq 0.2T_m$), 流变应力由螺位错扭折的形核速率控制;(2) 在高温阶段($T > 0.2T_m$), 流变应力由螺位错滑移速率控制^[66]。最近, Maresca 等^[67,68]利用分子动力学模拟, 从高熵合金的局部化学无序性出发, 构建了适用于 bcc 结构高熵合金的新模型。在低温阶段, 由于具有局部化学无序性, 扭折构型的螺位错相较于直线构型的螺位错形成能更低。故在塑性变形开始前, bcc 结构高熵合金的螺位错无需形核, 将自发地由直线构型转变为扭折构型, 此时流变应力由螺位错滑移速率控制^[67]。在高温阶段, 高熵合金的局部化学无序性使得刀位错的滑移开动能垒增加, 高熵合金在此阶段的流变应力由螺位错滑移速率控制转变为由刀位错的滑移速率控制^[68]。如图 6^[68]所示, 该刀位错模型可以在高温阶段比较准确地预测 MoNbTaVW 和 MoNbTaW 合金的屈服强度。虽然该模型无法正确反映屈服强度在一定温区内保持不变的平台特征, 但是突破常规地从高熵合金无序性与塑性变形的本质出发, 刷新了人们对 bcc 结构高熵合金塑性变形机制的认知。Rao 等^[69]利用分子动力学研究了高熵合金化学无序性对位错强化的影响。结果表明, 螺位错在原子随机占位的点阵中的位错强化效果比在“原子平均成分占位”的点阵中增加了 2 倍, 而刀位错的强化效果则增强了 50 倍^[69], 即刀位错更容易受到局部化



Color online

图6 通过刃位错模型预测与实验测得的屈服强度与温度的关系^[68]

Fig.6 Yield strength, prediction by Maresca *et al.* model and experiments, vs temperature^[68]

学无序性的影响。刃位错在bcc结构高熵合金的塑性变形中起到不可忽视的作用。

类似地,Zhang 等^[70]基于Peirls-Nabarro 力构建了关于bcc结构高熵合金塑性变形机制的新模型,高熵合金的局部化学无序性会影响位错滑移的方向,提高了高熵合金的本征强度,该模型可以准确地预测MoNbTaWV 合金的强度。Chen 等^[71]通过原子模拟发现,bcc 结构高熵合金的刃位错与螺位错同时受到局部化学无序性影响:一方面,刃位错受到钉扎作用,运动速率变得缓慢且不连续;另一方面,螺位错扭折的形核速率提升,而扭折扩展速率降低,螺型位错的运动不再受到扭折形核速率控制,而转变为由扭折扩展速率控制。刃位错与螺位错均表现出温度敏感性,2 种位错需要达到一定温度阈值才可脱钉开始运动。刃位错与螺位错表现出相似的位错动力学特征。总而言之,bcc 结构难熔高熵合金的固溶强化机制和塑性变形机制与bcc 结构传统合金具有本质的区别。局部化学无序性与晶格畸变是造成这种现象最主要的原因,也是高熵合金具有独特高温力学性能的根源所在。

沉淀强化也是难熔高熵合金体系常用的强化方法,沉淀强化的效果与沉淀相形貌、分布存在着密切关系^[39]。当沉淀相的尺寸达到纳米尺度且与基体共格时,位错可以切过沉淀相颗粒,称为位错切过机制;当沉淀相尺寸较大或与基体非共格时,位错会绕过沉淀相颗粒,称为Orowan 绕过机制。当沉淀相与基体非共格时,析出相的界面能较高,在高温不稳定,起到的强化作用有限^[39]。因此在难熔高熵合金中寻找共格析出的沉淀相是人们的目标。

Al与Zr等难熔元素的 ΔH_{mix} 低,化学作用强,故常在难熔高熵合金体系中添加Al元素探索共格析出的沉淀相。如图7^[39]所示,Senkov 等^[39]在Al-

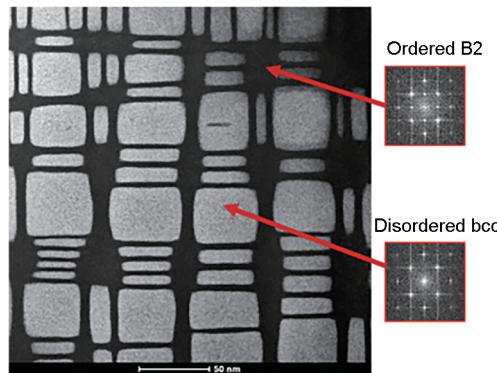


图7 AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金的STEM-HAADF像及其快速Fourier 变换,立方状无序bcc 结构析出相被连续通道状有序B2 基体相分割^[39]

Fig.7 STEM-HAADF images and the fast Fourier transforms of AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr showing cuboidal precipitates of a disordered bcc phase are separated by ordered B2 phase for the dark channels^[39]

Mo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金中观察到无序bcc 结构的立方+长条状纳米析出相会沿着<100>方向在有序的B2连续通道状基体上共格析出,这种强化手段类似于镍基高温合金在fcc 结构基体上共格析出的L1₂相。这种双相共格沉淀强化的AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr 合金在800℃具有1597 MPa 的屈服强度,高温力学性能远优于镍基高温合金,但该合金以塑性较差的B2 有序相作为基体,其室温塑性差^[39]。

Al_{0.5}NbTa_{0.8}Ti_{1.5}V_{0.2}Zr 合金是一种室温塑性较好的B2+bcc 结构双相共格难熔高熵合金。该合金经过等轴静压、均匀化退火处理、随炉冷却等一系列工艺后,其压缩断裂应变由铸态的5% 提高为热处理态的55%^[72,73]。这是由于该合金为无序bcc 结构析出相+B2 基体相,经过热处理后转变为B2 析出相+无序bcc 结构基体相。由塑性较好的bcc 结构无序固溶体相作为基体,提高了合金整体的室温塑性。除此之外,Soni 等^[74]研究了Al_{0.5}NbTa_{0.8}Ti_{1.5}V_{0.2}Zr 合金在600℃经过不同热处理时间的析出相形貌,结果表明,经过24 h 退火的合金,B2 析出相形貌由编织网状转变为球状颗粒,这是由于bcc 结构基体相较软,而B2 析出相较硬,2 者之间的弹性模量不同,使得析出相会自发转变为球状以降低体系的应变能。

2 难熔高熵合金的抗辐照性能及其机理

2.1 难熔高熵合金的抗辐照性能

关于高熵合金的抗辐照性能研究最广泛的是fcc 结构镍基高熵合金^[75~80]。人们发现,随着fcc 结构镍基高熵合金的成分复杂程度增加(即混合熵增

加),间隙原子与空位的迁移能垒发生改变,其抗辐照性能得以改善,展现出优于传统合金的抗辐照性能^[75]。但是镍基高熵合金含有Ni等中子活化性高的元素,容易发生嬗变^[81],限制了fcc结构高熵合金的应用。目前关于bcc结构难熔高熵合金的抗辐照性能研究仍较少。需要特别指出的是,由于bcc结构密排程度低于fcc结构,具有更高的自扩散系数^[82],辐照过程中点缺陷更容易发生复合。因此传统反应堆结构材料多为bcc结构合金,譬如氧化物弥散强化(oxide dispersion-strengthened, ODS)铁素体钢^[82]、V-Cr-Ti合金^[6]等。最新研究结果^[22,23,25,83-86]表明,bcc结构难熔高熵合金具有独特的抗辐照硬化性能与相稳定性。本节对难熔高熵合金的抗辐照性能及其机理进行介绍。

如图8^[23]所示,本课题组首次在bcc结构Ti₂ZrHf_{V_{0.5}}Mo_{0.2}合金中发现:在600℃,经过3 MeV氦离子辐照前后的纳米压痕硬度几乎没有变化^[23]。同时随着辐照时间的延长,合金的晶格常数反常减小,而传统合金辐照后晶格常数会增大。与传统合金相比,高熵合金内部形成的He泡数量要少1个数量级,表明高熵合金具有卓越的抗辐照性能。

El-Atwani等^[25]在bcc结构W₃₈Ta₃₆Cr₁₅V₁₁合金中也发现了类似的现象。该合金在800℃条件下,经过1 MeV(8 dpa)氦离子辐照后,通过TEM观察发现,合金仅有富Cr与富V的析出物产生,而没有辐照诱导位错环生成,同时辐照后合金硬度几乎保持不变。Sadeghilaridjani等^[83]选取了几种低中子活化性元素,设计了HfTaTiVZr难熔高熵合金。对该合金与304不锈钢在室温条件下,采用4.4 MeV镍离子辐照前后的力学性能变化情况进行了研究,结果表明,HfTaTiVZr高熵合金经辐照后硬度与屈服强度

增加了20%,而304不锈钢则增加了50%。类似地,TiVNbTa、TiVZrTa和TiVCrTa合金在500℃条件下的辐照硬化现象亦不明显^[24],TiZrNbHfTa合金同时具有抗辐照硬化与抗辐照肿胀性能^[22]。Moschetti等^[85]发现微米尺寸的TiZrNbHfTa合金拉伸试样在室温条件下经5 MeV氦离子辐照后,屈服强度仅提高13.9%的同时延伸率可以保持4.5%不变。这是由于氦离子在合金内部产生了纳米尺寸的晶间微孔,弱化了合金的晶界,同时激活了晶界滑移机制。合金内部由于沿晶断裂产生了大量韧窝,在增加屈服强度的同时没有降低延伸率。

难熔高熵合金由于高熵效应,其相结构相较于传统合金更具稳定性。Patel等^[84]发现V_{2.5}Cr_{1.2}WMo_{Co_{0.04}}合金在室温条件下经过金离子辐照(42 dpa)后相结构保持稳定,仅有4%的bcc结构初生相发生X射线衍射(XRD)衍射峰偏移,转变为晶格常数更大的bcc结构第二相。Nagase等^[86]发现ZrHfNb中熵合金在室温条件下经过2.0 MeV(10 dpa)电子辐照后的相结构保持稳定,该合金辐照前后均保持单相bcc结构,相结构没有发生改变。总体来说,难熔高熵合金在辐照条件下具有优异的抗辐照硬化性能与相结构稳定性。

2.2 难熔高熵合金的抗辐照机理

在辐照过程中,合金会产生大量点缺陷,包括间隙原子与空位2种类型,合金中残余点缺陷浓度速率方程如下式所示^[75]:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = K_0 - K_{iv}C_iC_v - \sum K_{vs}C_vC_s \quad (6)$$

式中,C_v为空位浓度,C_i为间隙原子浓度,C_s为可捕获间隙原子的陷阱(trap)浓度,t为时间,K₀为辐照诱导点缺陷的固有生成速率,K_{iv}为间隙原子与空位复

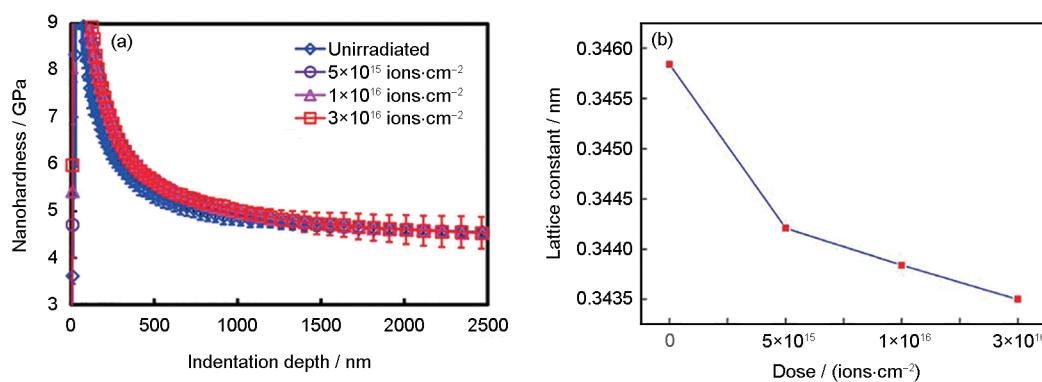


图8 Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}合金在不同剂量辐照前后的纳米硬度和晶格常数变化^[23]

Fig.8 Average nanoindentation hardness vs the indentation depth (a) and variation of lattice parameter vs irradiation dose (b) for irradiated Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} alloys at different ion doses^[23]

合速率, K_{vs} 为陷阱捕获点缺陷浓度速率。由式(6)可知, 提高合金的抗辐照性能主要有2种途径, 一是提高 K_{iv} , 二是提高 C_s 。传统合金譬如ODS钢主要是通过第2种方法, ODS钢中含有大量弥散析出的 Y_2O_3 纳米颗粒, 这些纳米颗粒可作为捕获间隙原子的陷阱, 降低了合金中点缺陷数量, 从而提高了ODS钢的抗辐照性能^[82]。而最新的研究^[75~79, 87~92]表明, 高熵合金同时具有更高的 K_{iv} 与 C_s 。

一般来说, 间隙原子的迁移能垒往往低于空位的迁移能垒。如表2^[90~92]所示, 第一性原理计算表明, 纯Ni间隙原子迁移能为0.11 eV, 而空位迁移能为1.01 eV, 即间隙原子相较于空位更容易扩散。随着合金成分复杂度的提升(组元原子浓度、组元数的增加), 间隙原子的迁移能增加, 而空位迁移能降低, 同时2种迁移能由固定数值变为一个区间。一方面这种间隙原子与空位迁移能的此消彼长会在一定程度上增加2种迁移能的重叠区域, 间隙原子与空位更容易发生复合反应, 在一定程度提高了高熵合金的 K_{iv} ^[79]; 另一方面由于间隙原子的迁移能垒增加, 这种迟滞扩散效应使得间隙原子难以聚集, 位错环更难形成, 高熵合金的抗辐照硬化性能得以提升^[89]。

间隙原子在合金中的扩散轨迹也会影响点缺陷的复合速率^[75]。如图9^[75]所示, 分子动力学模拟表明, 随着合金成分复杂性的增加, 间隙原子团簇的扩散方式由一维长程扩散转变为短程三维扩散, 这种间隙原子扩散方式的转变意味着间隙原子更容易与空位接触复合, 提高了 K_{iv} , 从而提升了高熵合金的抗辐照性能^[75]。

Wang等^[93]从热力学上证明了高熵合金相较于

表2 部分合金空位迁移能与间隙迁移能的第一性原理计算结果^[90~92]

Table 2 Density functional theory calculated defect migration energy in different alloys^[90~92]

Alloy	E_{mv} / eV	E_{mi} / eV
Ni ^[92]	1.01	0.11
$\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ ^[90]	0.67~1.30 (0.99)	0.07~0.44 (0.23)
NiFe ^[92]	0.56~1.71 (0.90)	0.01~0.95 (0.30)
NiCo ^[92]	1.04~1.25 (1.16)	0.16~0.38 (0.23)
NiCoCr ^[91]	0.34~1.23 (0.94)	0.01~0.58 (0.24)
NiCoFeCr ^[91]	0.31~1.36 (0.83)	0.00~0.69 (0.31)

Note: E_{mv} —migration energy of vacancies, E_{mi} —migration energy of interstitials, the value in brackets show the average migration energy

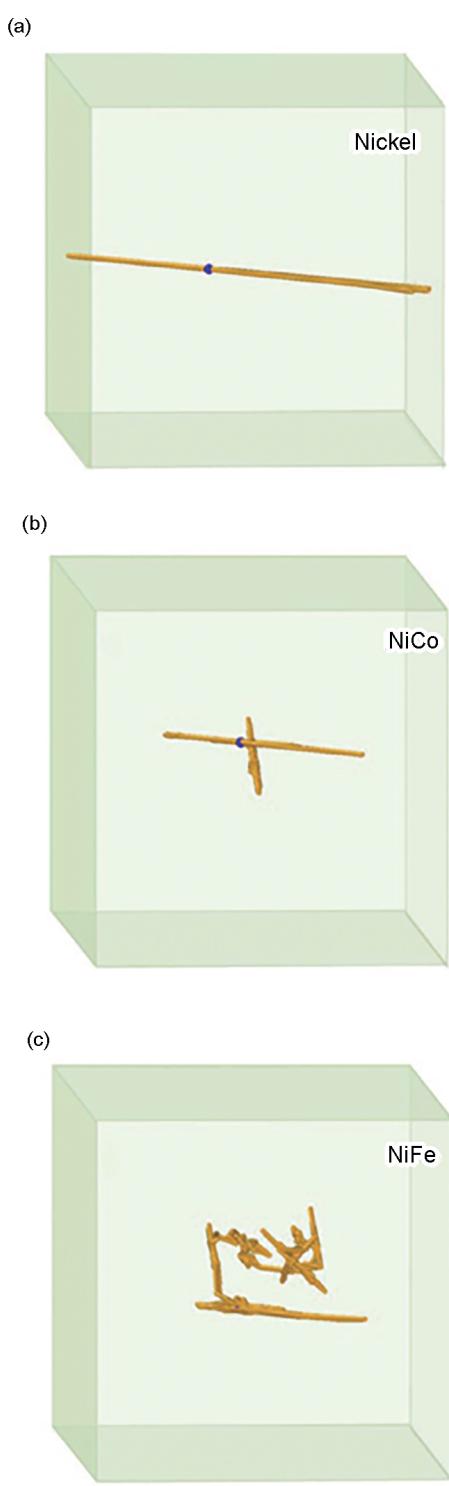


图9 间隙原子团簇在不同合金中的扩散轨迹^[75]

Fig.9 Trajectories of an interstitial cluster in various al-

loys^[75]

(a) nickel (b) NiCo (c) NiFe

传统合金具有更高的空位平衡浓度。这些高浓度的空位可以作为捕获辐照诱导产生的间隙原子的陷阱, 提高了式(6)中的 C_s 。本课题组前期工作^[23]利用正电子湮没实验方法证明了高熵合金原子级的空位

数要显著高于316L不锈钢等传统合金,这些高浓度的空位可以同时捕获He与间隙原子,因此He在 $Ti_2ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2}$ 高熵合金中不容易发生团聚形成He泡,同时由于间隙原子浓度低,使得高熵合金的抗辐照硬化性能优异。

3 难熔高熵合金的抗氧化性能

传统难熔合金难以形成致密氧化层,譬如 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 MoO_3 等氧化产物致密程度低,容易从基体剥离。因此难熔合金的氧化动力学曲线大多为界面反应控制的直线形状,抗氧化性能差^[26,28]。氧化反应不仅是一个动力学过程还是一个热力学过程,氧化物形成能低的元素通常会优先发生氧化反应,因此在传统合金中可以添加微量Al、Cr等氧化物形成能较低、容易形成致密氧化层的元素,使其形成致密氧化物保护层。但是高熵合金存在多种主要元素,各元素之间的协同作用使其氧化机制复杂,一方面容易形成譬如 $NbCrO_4$ 等结构复杂氧化物,另一方面多种氧化产物会交替产生,导致氧化层的致密程度降低或造成氧化层开裂,降低高熵合金的抗氧化性能。本节主要介绍不同元素对难熔高熵合金抗氧化性能的作用。

Al是一种容易形成致密氧化物的元素,同时也是难熔高熵合金常见的合金化元素。Chang等^[94]对 $Al_xTiZrNbHfTa$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.75, 1$)合金的抗氧化性能进行了研究,发现随着Al含量的增加,合金的抗氧化能力增加。在700℃时,添加了Al元素的高熵合金氧化动力学曲线仍可保持近抛物线状,但当温度达到1300℃时,Hf、Zr等元素在合金表面形成了非致密氧化产物,氧化层出现开裂。即使Al含量最高的 $AlTiZrNbHfTa$ 合金的氧化动力学曲线也转变为直线状,在该温度条件下合金已不具备抗氧化能力。

Cr和Si元素同样可以形成致密氧化膜。Butler等^[95]将 $NbTiZrV$ 合金的V元素替换为Cr元素,研究了 $NbTiZrCr$ 合金与 $NbTiZrV$ 合金的氧化行为。结果表明,含Cr的 $NbTiZrCr$ 合金的氧化动力学曲线前1.8 h为近直线状,后半段转变为抛物线,由XRD与扫描电镜-能谱(SEM-EDS)结果可知,氧化过程后半段的氧化产物为致密的 Cr_2O_3 和 $NbCrO_4$,这些致密的氧化层对基体起保护作用。而不含Cr的 $NbTiZrV$ 合金由于缺少致密氧化层,其氧化动力学曲线始终为直线状直至完全被氧化,Cr元素的添加可以提高高熵合金的抗氧化性能。Gorr等^[96]在 $NbMoCrTiAl$ 高熵合金中添加了

1% (原子分数)的Si元素,Si元素的添加提高了合金Cr、Al氧化物的活性,氧化层致密程度提高,合金整体的抗氧化性能提升。Gorr等^[97]还研究了W、Nb、Ta 3种元素对 $MoCrTiAl$ 体系抗氧化性的影响,结果表明Ta对该系列高熵合金的抗氧化性有促进作用,该合金形成了致密的 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和 $CrTaO_4$ 氧化层,而添加W的 $WMoCrTiAl$ 合金会形成 $Al_2(WO_3)_3$ 复合氧化物,破坏了原本致密的 Al_2O_3 氧化膜,合金整体的抗氧化性被削弱。添加Nb的 $NbMoCrTiAl$ 合金抗氧化性受到Nb元素影响,容易在合金内部溶解O和N元素,因此在基体与氧化层的界面处发生开裂,Nb元素的添加对高熵合金的抗氧化性能不利。类似地,Müller等^[28]研究了 $TaMoCrTiAl$ 、 $NbMoCrTiAl$ 、 $NbMoCrAl$ 和 $TaMoCrAl$ 高熵合金在1000℃的抗氧化性能,结果表明含Ta的高熵合金抗氧化性明显优于含Nb的高熵合金,致密的氧化产物 $CrTaO_4$ 在其中起到了关键作用,同时Ti元素会促进 $CrTaO_4$ 氧化产物的形成,提高合金的抗氧化性能。Cao等^[98]研究了Mo元素对难熔高熵合金氧化性能的影响,添加了Mo的 $TiNbTa_{0.5}ZrAlMo_{0.5}$ 合金形成了 MoO_3 氧化层,由于 MoO_3 熔点和饱和蒸气压低,会在1000℃的氧化过程中快速挥发,恶化合金整体的抗氧化能力。

难熔高熵合金具有成分复杂性,在氧化过程中容易形成复杂的氧化产物,这些复杂氧化产物譬如 $CrTaO_4$ 、 $NbCrO_4$ 、 $NbAlO_4$ 等可以在一定程度上提高合金的抗氧化性能。如图10^[99]所示,难熔高熵合金的抗高温氧化性能相较于传统难熔合金已有较大提升,但距离可以形成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 等致密的氧化物保护层的合金仍有一定差距。如何通过成分设计,综合不同元素之间的协同作用,使难熔高熵合金

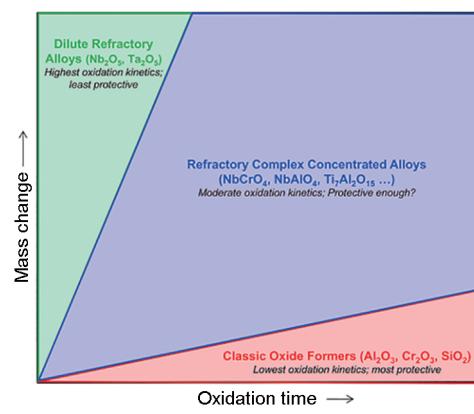


图10 不同氧化产物的合金的氧化动力学示意图^[99]
Fig.10 Generalized oxidation kinetics scheme of alloys with different oxides^[99]

形成致密的氧化层是进一步提高难熔高熵合金抗氧化性能的关键。

4 总结与展望

难熔高熵合金是一类由多种难熔元素作为主元的新型合金,打破了传统合金以1种或2种元素为主元的约束,极大地拓宽了金属材料的研究范围。难熔高熵合金兼具高熵合金与难熔合金的优点,原子尺度的化学无序性与高熔点是其最本质的特点。难熔高熵合金具有优异的高温力学性能、抗辐照性能、抗氧化性能。在第4代裂变堆包壳材料、聚变堆面向第一壁材料、航空航天高温结构部件等关键领域具有广阔的发展前景。本文介绍了难熔高熵合金在力学性能、抗辐照性能、抗氧化性能等方面的研究现状。(1)难熔高熵合金在1000℃以上具有优于镍基高温合金的高温力学性能,其力学性能受元素种类、物相结构、VEC等因素影响。强化机制主要包括固溶强化与沉淀强化。难熔高熵合金由于局部化学无序性的作用,其强化机制和塑性变形机制与传统合金具有较大的区别。(2)难熔高熵合金具有优异的抗辐照硬化性能与相结构稳定性,成分复杂性提高了间隙原子与空位的复合速率,同时间隙原子迁移率降低,不容易聚集形成位错环。另外,高熵合金中高浓度的空位可以作为捕获间隙原子的陷阱,降低点缺陷浓度,以上2点提高了高熵合金的抗辐照性能。(3)难熔高熵合金中添加Al、Cr、Si、Ti、Ta等元素有助于提高合金的抗氧化性,W、Mo、V等元素会破坏高熵合金的氧化层,降低合金的抗氧化性。难熔高熵合金的抗氧化性能相较于传统难熔合金有一定提高。

关于难熔高熵合金应用于反应堆结构材料领域,作者认为需要从以下几个方面着手:(1)加强难熔高熵合金在多种极端环境耦合作用下使役情况的研究。考虑到反应堆结构材料实际服役情况,往往会同时伴随着高温、高剂量辐照、氢氦离子溅射、强氧化腐蚀等极端环境。只有耦合多种极端环境才能更深入地了解难熔高熵合金的使役性能与内在机理。(2)利用高通量计算、数据挖掘、人工智能等先进手段进行高熵合金成分设计,进一步提高难熔高熵合金的室温塑性与高温抗氧化能力,寻找综合性能最优的难熔高熵合金。目前只有TiZrHfNbTa系列的难熔高熵合金具有优秀的室温拉伸塑性,如何在保证难熔高熵合金优异高温力学性能与抗辐照性能基础上,进一步改善室温塑性与抗高温氧化性能是亟需攻克的难题。(3)继续深入研究难熔高熵合金耐高温、抗辐照、抗氧化

性能机理,虽然目前已存在一些针对高熵合金提出的理论与模型,但是普适性仍然有待提高。未来需要从高熵合金的本质出发,综合多种元素之间的协同作用,探索原子尺度的局部化学无序性与晶格畸变对难熔高熵合金性能的影响。构建关于难熔高熵合金耐高温、抗辐照、抗氧化等方面更具物理意义、普适性以及准确性的新理论、新模型。这对开发新型难熔高熵合金,实现反应堆结构材料等关键领域的工业化应用是大有裨益的。

参 考 文 献

- [1] Carlson K, Gardner L, Moon J, et al. Molten salt reactors and electrochemical reprocessing: Synthesis and chemical durability of potential waste forms for metal and salt waste streams [J]. Int. Mater. Rev., 2020, doi: 10.1080/09506608.2020.1801229
- [2] Zinkle S J, Busby J T. Structural materials for fission & fusion energy [J]. Mater. Today, 2009, 12: 12
- [3] Kim J S, Kim T H, Kim K M, et al. Terminal solid solubility of hydrogen of optimized-Zirlo and its effects on hydride reorientation mechanisms under dry storage conditions [J]. Nucl. Eng. Technol., 2020, 52: 1742
- [4] Narukawa T, Amaya M. Four-point-bend tests on high-burnup advanced fuel cladding tubes after exposure to simulated LOCA conditions [J]. J. Nucl. Sci. Technol., 2020, 57: 782
- [5] Liu F, Luo G N, Li Q, et al. Application of tungsten as a plasma-facing material in nuclear fusion reactors [J]. China Tungsten Ind., 2017, 32(2): 41
(刘凤,罗广南,李强等.钨在核聚变反应堆中的应用研究 [J].中国钨业,2017,32(2): 41)
- [6] Zinkle S J, Ghoniem N M. Operating temperature windows for fusion reactor structural materials [J]. Fusion Eng. Des., 2000, 51–52: 55
- [7] Umretiya R V, Vargas S, Galeano D, et al. Effect of surface characteristics and environmental aging on wetting of Cr-coated Zircaloy-4 accident tolerant fuel cladding material [J]. J. Nucl. Mater., 2020, 535: 152163
- [8] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. Prog. Mater. Sci., 2014, 61: 1
- [9] 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]. Adv. Eng. Mater., 2004, 6: 299
- [10] Laube S, Chen H, Kauffmann A, et al. Controlling crystallographic ordering in Mo–Cr–Ti–Al high entropy alloys to enhance ductility [J]. J. Alloys Compd., 2020, 823: 153805
- [11] Senkov O N, Gorsse S, Miracle D B. High temperature strength of refractory complex concentrated alloys [J]. Acta Mater., 2019, 175: 394
- [12] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B, et al. Refractory high-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2010, 18: 1758
- [13] Zhu M, Yao L J, Liu Y Q, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of a novel CrNbTiZrAl_x (0.25≤x≤1.25) eutectic refractory high-entropy alloy [J]. Mater. Lett., 2020, 272:

127869

- [14] Zhang S, Wang Z, Yang H J, et al. Ultra-high strain-rate strengthening in ductile refractory high entropy alloys upon dynamic loading [J]. *Intermetallics*, 2020, 121: 106699
- [15] Zhang J, Hu Y Y, Wei Q Q, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{Re}_x\text{NbMoTaW}$ high-entropy alloys prepared by arc melting using metal powders [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 827: 154301
- [16] Yurchenko N, Panina E, Tikhonovsky M, et al. Structure and mechanical properties of an *in situ* refractory $\text{Al}_{20}\text{Cr}_{10}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{20}\text{V}_{25}\text{Zr}_{10}$ high entropy alloy composite [J]. *Mater. Lett.*, 2020, 264: 127372
- [17] Yan J H, Li M J, Li K L, et al. Effects of Cr content on microstructure and mechanical properties of WMoNbTiCr high-entropy alloys [J]. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2020, 29: 2125
- [18] Yan D L, Song K K, Sun H G, et al. Microstructures, mechanical properties, and corrosion behaviors of refractory high-entropy ReTaWNbMo alloys [J]. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2020, 29: 399
- [19] Xiang L, Guo W M, Liu B, et al. Microstructure and mechanical properties of TaNbVTiAl_x refractory high-entropy alloys [J]. *Entropy*, 2020, 22: 282
- [20] Xiang C, Fu H M, Zhang Z M, et al. Effect of Cr content on microstructure and properties of $\text{Mo}_{0.5}\text{VNbTiCr}_x$ high-entropy alloys [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 818: 153352
- [21] Soni V, Senkov O N, Couzinie J P, et al. Phase stability and microstructure evolution in a ductile refractory high entropy alloy $\text{Al}_{10}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_5\text{Ti}_{30}\text{Zr}_{40}$ [J]. *Materialia*, 2020, 9: 100569
- [22] Chang S, Tseng K K, Yang T Y, et al. Irradiation-induced swelling and hardening in HfNbTaTiZr refractory high-entropy alloy [J]. *Mater. Lett.*, 2020, 272: 127832
- [23] Lu Y P, Huang H F, Gao X Z, et al. A promising new class of irradiation tolerant materials: $\text{Ti}_2\text{ZrHfV}_{0.5}\text{Mo}_{0.2}$ high-entropy alloy [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2019, 35: 369
- [24] Kareer A, Waite J C, Li B, et al. Short communication: ‘Low activation, refractory, high entropy alloys for nuclear applications’ [J]. *J. Nucl. Mater.*, 2019, 526: 151744
- [25] El-Atwani O, Li N, Li M, et al. Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys [J]. *Sci. Adv.*, 2019, 5: eaav2002
- [26] Xiao Y F, Kuang W H, Xu Y F, et al. Microstructure and oxidation behavior of the CrMoNbTaV high-entropy alloy [J]. *J. Mater. Res.*, 2019, 34: 301
- [27] Osei-Agyemang E, Balasubramanian G. Surface oxidation mechanism of a refractory high-entropy alloy [J]. *npj Mater. Degrad.*, 2019, 3: 20
- [28] Müller F, Gorr B, Christ H J, et al. On the oxidation mechanism of refractory high entropy alloys [J]. *Corros. Sci.*, 2019, 159: 108161
- [29] Lo K C, Chang Y J, Murakami H, et al. An oxidation resistant refractory high entropy alloy protected by CrTaO_4 -based oxide [J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9: 7266
- [30] Niu Z Z, Xu J, Wang T, et al. Microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of CoCrFeNiW_x ($x=0, 0.2, 0.5$) high entropy alloys [J]. *Intermetallics*, 2019, 112: 106550
- [31] Hung S B, Wang C J, Chen Y Y, et al. Thermal and corrosion properties of V-Nb-Mo-Ta-W and V-Nb-Mo-Ta-W-Cr-B high entropy alloy coatings [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2019, 375: 802
- [32] Montero J, Ek G, Lavensenne L, et al. Hydrogen storage properties of the refractory Ti-V-Zr-Nb-Ta multi-principal element alloy [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 835: 155376
- [33] Hu J T, Zhang J J, Xiao H Y, et al. A density functional theory study of the hydrogen absorption in high entropy alloy TiZrHf-MoNb [J]. *Inorg. Chem.*, 2020, 59: 4782
- [34] Edalati P, Floriano R, Mohammadi A, et al. Reversible room temperature hydrogen storage in high-entropy alloy TiZrCrMnFeNi [J]. *Scr. Mater.*, 2020, 178: 387
- [35] De Marco M O, Li Y T, Li H W, et al. Mechanical synthesis and hydrogen storage characterization of MgVCr and MgVTiCrFe high-entropy alloy [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2020, 22: 1901079
- [36] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, et al. Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys [J]. *Intermetallics*, 2011, 19: 698
- [37] Yin W H, Tang H P. Materials and Engineering Applications in Refractory Metal Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 108
(殷为宏, 汤慧萍. 难熔金属材料与工程应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 108)
- [38] Chen H, Kauffmann A, Gorr B, et al. Microstructure and mechanical properties at elevated temperatures of a new Al-containing refractory high-entropy alloy Nb-Mo-Cr-Ti-Al [J]. *J. Alloys Compd.*, 2016, 661: 206
- [39] Senkov O N, Isheim D, Seidman D N, et al. Development of a refractory high entropy superalloy [J]. *Entropy*, 2016, 18: 102
- [40] Wu Y D, Cai Y H, Wang J J, et al. A refractory $\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties [J]. *Mater. Lett.*, 2014, 130: 277
- [41] Wang R X, Tang Y, Li S, et al. Novel metastable engineering in single-phase high-entropy alloy [J]. *Mater. Des.*, 2019, 162: 256
- [42] Long Y, Liang X B, Su K, et al. A fine-grained NbMoTaWVCr refractory high-entropy alloy with ultra-high strength: Microstructural evolution and mechanical properties [J]. *J. Alloys Compd.*, 2019, 780: 607
- [43] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy [J]. *J. Alloys Compd.*, 2011, 509: 6043
- [44] Liu Q, Wang G F, Sui X C, et al. Microstructure and mechanical properties of ultra-fine grained MoNbTaTiV refractory high-entropy alloy fabricated by spark plasma sintering [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2019, 35: 2600
- [45] Chen W K, Li Y K, Chen Y W. High compressibility $\text{ZrTiHf-V}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{C}_x$ refractory high-entropy alloys [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2019, 944: 163
- [46] Wang S P, Ma E, Xu J. New ternary equi-atomic refractory medium-entropy alloys with tensile ductility: Hafnium versus titanium into NbTa -based solution [J]. *Intermetallics*, 2019, 107: 15
- [47] Wang L, Fu C, Wu Y D, et al. Ductile Ti-rich high-entropy alloy controlled by stress induced martensitic transformation and me-

- chanical twinning [J]. Mater. Sci. Eng., 2019, A763: 138147
- [48] Xu Z Q, Ma Z L, Wang M, et al. Design of novel low-density refractory high entropy alloys for high-temperature applications [J]. Mater. Sci. Eng., 2019, A755: 318
- [49] Wang M, Ma Z L, Xu Z Q, et al. Microstructures and mechanical properties of HfNbTaTiZrW and HfNbTaTiZrMoW refractory high-entropy alloys [J]. J. Alloys Compd., 2019, 803: 778
- [50] Yang C, Aoyagi K, Bian H K, et al. Microstructure evolution and mechanical property of a precipitation-strengthened refractory high-entropy alloy HfNbTaTiZr [J]. Mater. Lett., 2019, 254: 46
- [51] Han Z D, Luan H W, Liu X, et al. Microstructures and mechanical properties of $Ti_xNbMoTaW$ refractory high-entropy alloys [J]. Mater. Sci. Eng., 2018, A712: 380
- [52] Senkov O N, Miracle D B, Chaput K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review [J]. J. Mater. Res., 2018, 33: 3092
- [53] Rao S I, Antillon E, Woodward C, et al. Solution hardening in body-centered cubic quaternary alloys interpreted using Suzuki's kink-solute interaction model [J]. Scr. Mater., 2019, 165: 103
- [54] Rao S I, Akdim B, Antillon E, et al. Modeling solution hardening in BCC refractory complex concentrated alloys: NbTiZr, $Nb_{1.5}TiZr_{0.5}$ and $Nb_{0.5}TiZr_{1.5}$ [J]. Acta Mater., 2019, 168: 222
- [55] Guo S, Ng C, Lu J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys [J]. J. Appl. Phys., 2011, 109: 103505
- [56] Guo S, Liu C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase [J]. Prog. Nat. Sci.: Mater. Int., 2011, 21: 433
- [57] Tsai M H, Chang K C, Li J H, et al. A second criterion for sigma phase formation in high-entropy alloys [J]. Mater. Res. Lett., 2016, 4: 90
- [58] Yang S G, Lu J, Xing F Z, et al. Revisit the VEC rule in high entropy alloys (HEAs) with high-throughput CALPHAD approach and its applications for material design—A case study with Al-Co-Cr-Fe-Ni system [J]. Acta Mater., 2020, 192: 11
- [59] Sheikh S, Shafeie S, Hu Q, et al. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys [J]. J. Appl. Phys., 2016, 120: 164902
- [60] Qi L, Chrzan D C. Tuning ideal tensile strengths and intrinsic ductility of bcc refractory alloys [J]. Phys. Rev. Lett., 2014, 112: 115503
- [61] Labusch R. A statistical theory of solid solution hardening [J]. Phys. Status Solidi, 1970, 41: 659
- [62] Yao H W, Qiao J W, Hawk J A, et al. Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling [J]. J. Alloys Compd., 2017, 696: 1139
- [63] Toda-Caraballo I, Rivera-Díaz-Del-Castillo P E J. Modelling solid solution hardening in high entropy alloys [J]. Acta Mater., 2015, 85: 14
- [64] George E P, Curtin W A, Tasan C C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms [J]. Acta Mater., 2020, 188: 435
- [65] Lü Z P, Lei Z F, Huang H L, et al. Deformation behavior and toughening of high-entropy alloys [J]. Acta Metall. Sin., 2018, 54: 1553
(吕昭平, 雷智锋, 黄海龙, 等. 高熵合金的变形行为及强韧化 [J]. 金属学报, 2018, 54: 1553)
- [66] Seeger A. LXV. On the theory of the low-temperature internal friction peak observed in metals [J]. Philos. Mag., 1956, 1: 651
- [67] Maresca F, Curtin W A. Theory of screw dislocation strengthening in random BCC alloys from dilute to "High-Entropy" alloys [J]. Acta Mater., 2020, 182: 144
- [68] Maresca F, Curtin W A. Mechanistic origin of high strength in refractory BCC high entropy alloys up to 1900 K [J]. Acta Mater., 2020, 182: 235
- [69] Rao S I, Varvenne C, Woodward C, et al. Atomistic simulations of dislocations in a model BCC multicomponent concentrated solid solution alloy [J]. Acta Mater., 2017, 125: 311
- [70] Zhang L C, Xiang Y, Han J, et al. The effect of randomness on the strength of high-entropy alloys [J]. Acta Mater., 2019, 166: 424
- [71] Chen B, Li S Z, Zong H X, et al. Unusual activated processes controlling dislocation motion in body-centered-cubic high-entropy alloys [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2020, 117: 16199
- [72] Soni V, Senkov O N, Gwalani B, et al. Microstructural design for improving ductility of an initially brittle refractory high entropy alloy [J]. Sci. Rep., 2018, 8: 8816
- [73] Soni V, Gwalani B, Senkov O N, et al. Phase stability as a function of temperature in a refractory high-entropy alloy [J]. J. Mater. Res., 2018, 33: 3235
- [74] Soni V, Gwalani B, Alam T, et al. Phase inversion in a two-phase, BCC+B2, refractory high entropy alloy [J]. Acta Mater., 2020, 185: 89
- [75] Lu C Y, Niu L L, Chen N J, et al. Enhancing radiation tolerance by controlling defect mobility and migration pathways in multicomponent single-phase alloys [J]. Nat. Commun., 2016, 7: 13564
- [76] Lu C Y, Yang T N, Jin K, et al. Radiation-induced segregation on defect clusters in single-phase concentrated solid-solution alloys [J]. Acta Mater., 2017, 127: 98
- [77] Yang T N, Lu C Y, Jin K, et al. The effect of injected interstitials on void formation in self-ion irradiated nickel containing concentrated solid solution alloys [J]. J. Nucl. Mater., 2017, 488: 328
- [78] Lu C Y, Yang T N, Jin K, et al. Enhanced void swelling in NiCoFe-CrPd high-entropy alloy by indentation-induced dislocations [J]. Mater. Res. Lett., 2018, 6: 584
- [79] Lu C Y, Yang T N, Niu L L, et al. Interstitial migration behavior and defect evolution in ion irradiated pure nickel and $Ni-xFe$ binary alloys [J]. J. Nucl. Mater., 2018, 509: 237
- [80] Yang T N, Lu C Y, Velisa G, et al. Influence of irradiation temperature on void swelling in NiCoFeCrMn and NiCoFeCrPd [J]. Scr. Mater., 2019, 158: 57
- [81] Sadeghilaridjani M, Muskeri S, Pole M, et al. High-temperature nano-indentation creep of reduced activity high entropy alloys based on 4–5–6 elemental palette [J]. Entropy, 2020, 22: 230
- [82] Lü Z. Development and prospect of nano-structured ODS steels for fusion reactor first wall application [J]. Atomic Energy Sci. Technol., 2011, 45: 1105

- (吕铮. 聚变堆第一壁用纳米结构ODS钢的发展与前瞻 [J]. 原子能科学技术, 2011, 45: 1105)
- [83] Sadeghilaridjani M, Ayyagari A, Muskeri S, et al. Ion irradiation response and mechanical behavior of reduced activity high entropy alloy [J]. J. Nucl. Mater., 2020, 529: 151955
- [84] Patel D, Richardson M D, Jim B, et al. Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy $V_{2.5}Cr_{1.2}WMo_{Co_{0.04}}$ [J]. J. Nucl. Mater., 2020, 531: 152005
- [85] Moschetti M, Xu A, Schuh B, et al. On the room-temperature mechanical properties of an ion-irradiated TiZrNbHfTa refractory high entropy alloy [J]. JOM, 2020, 72(1): 130
- [86] Nagase T, Anada S, Rack P D, et al. MeV electron-irradiation-induced structural change in the bcc phase of Zr–Hf–Nb alloy with an approximately equiatomic ratio [J]. Intermetallics, 2013, 38: 70
- [87] Liang W, Yang J J, Zhang F F, et al. Improved irradiation tolerance of reactive gas pulse sputtered TiN coatings with a hybrid architecture of multilayered and compositionally graded structures [J]. J. Nucl. Mater., 2018, 501: 388
- [88] 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]. Nat. Commun., 2015, 6: 8736
- [89] Aidhy D S, Lu C Y, Jin K, et al. Point defect evolution in Ni, NiFe and NiCr alloys from atomistic simulations and irradiation experiments [J]. Acta Mater., 2015, 99: 69
- [90] Fan Z, Zhao S J, Jin K, et al. Helium irradiated cavity formation and defect energetics in Ni-based binary single-phase concentrated solid solution alloys [J]. Acta Mater., 2019, 164: 283
- [91] Zhao S J, Egami T, Stocks G M, et al. Effect of d electrons on defect properties in equiatomic NiCoCr and NiCoFeCr concentrated solid solution alloys [J]. Phys. Rev. Mater., 2018, 2: 013602
- [92] Zhao S J, Stocks G M, Zhang Y W. Defect energetics of concentrated solid-solution alloys from *ab initio* calculations: $Ni_{0.5}Co_{0.5}$, $Ni_{0.5}Fe_{0.5}$, $Ni_{0.8}Fe_{0.2}$ and $Ni_{0.8}Cr_{0.2}$ [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18: 24043
- [93] Wang Z J, Liu C T, Dou P. Thermodynamics of vacancies and clusters in high-entropy alloys [J]. Phys. Rev. Mater., 2017, 1: 043601
- [94] Chang C H, Titus M S, Yeh J W. Oxidation behavior between 700 and 1300°C of refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloys containing aluminum [J]. Adv. Eng. Mater., 2018, 20: 1700948
- [95] Butler T M, Chaput K J, Dietrich J R, et al. High temperature oxidation behaviors of equimolar NbTiZrV and NbTiZrCr refractory complex concentrated alloys (RCCAs) [J]. J. Alloys Compd., 2017, 729: 1004
- [96] Gorr B, Mueller F, Christ H J, et al. High temperature oxidation behavior of an equimolar refractory metal-based alloy 20Nb–20Mo–20Cr–20Ti–20Al with and without Si addition [J]. J. Alloys Compd., 2016, 688: 468
- [97] Gorr B, Müller F, Azim M, et al. High-temperature oxidation behavior of refractory high-entropy alloys: Effect of alloy composition [J]. Oxid. Met., 2017, 88: 339
- [98] Cao Y K, Liu Y, Liu B, et al. Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2019, 29: 1476
- [99] Butler T M, Chaput K J. Native oxidation resistance of $Al_{20}Nb_{30}Ta_{10}Ti_{30}Zr_{10}$ refractory complex concentrated alloy (RC-CA) [J]. J. Alloys Compd., 2019, 787: 606

(责任编辑:肖素红)