DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230321

共晶高熵合金成分设计的研究进展

陈凯旋[1]，熊志平[2]

（1. 中国航空工业集团 中国航空综合技术研究所，北京 100028）

（2. 北京理工大学 材料学院，北京 100081）

摘 要：近年来，共晶高熵合金由于优异的铸造性能以及优良的强塑性匹配受到了广泛关注，然而，目前存在着开发共晶高熵合金效率过低的问题，共晶高熵合金的成分设计始终是一项挑战。针对这一项挑战，国内外学者开发了多种共晶高熵合金的成分设计方法来加快共晶高熵合金的开发速度，由最初的试错法，发展到后来的 d 轨道能级法、简单混合法、混合焓法、相图计算法以及机器学习辅助的方法等等。每种方法各有特点和局限性，本文对共晶高熵合金的成分设计方法进行了全面评述。

关键词：共晶合金；高熵合金；成分设计；机器学习

中图法分类号：TG139 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2024)07-2083-11

将高熵合金与共晶合金的特点相结合，产生了一种新型的更具应用前景的合金——共晶高熵合金[1]。共晶高熵合金既具有高熵合金的特点，又具有共晶合金优良的铸造性能以及力学性能。与单相高熵合金相比，共晶高熵合金同时具有由软相和硬相组成的共晶组织，是一种具有高强度和良好延展性的原位复合材料。Lu 等人[1]最早设计出了 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 共晶高熵合金，并提出了共晶高熵合金的概念。AlCoCrFeNi 系共晶高熵合金是由交替的 fcc 和 bcc 片层组成的，其中 fcc 为软相、bcc 为硬相，它们的交替排列既提高了强度又具有一定的塑性，从而突破了强度与塑性的矛盾[2]，达到了单相高熵合金难以达到的强度和塑性的匹配[1,3-7]。Shi 等人[3]采用定向凝固的方法得到了仿人体骨骼结构的微观组织，使得该体系共晶高熵合金的强度和塑性匹配得到了进一步的优化。随着共晶高熵合金的发展，共晶高熵合金的成分不再局限于 AlCoCrFeNi 系的 fcc+bcc 共晶，出现了越来越多其他的共晶体系。例如 NbScTiZr 系的 bcc+hcp 共晶[8]；CoCrFeNiHf 和 CoCrFeNiZr 系的 Ni_7Hf_2/Ni_7Zr_2（C15 Laves）+fcc 共晶[9-19]以及 CoCrFeNiTa 和 CoCrFeNiNb 系的 $(Co, Ni)_2Ta$/$(Co, Ni)_2Nb$（C14 Laves）+fcc 共晶[11-12,20-22]等。除此之外，由于独特的片层交替结构以及共晶相种类可调节，使其可应用于高低温力学服役环境[1,23]、耐腐蚀环境[24]、催化剂[25]以及电化学[26]等多种领域，极具工程应用潜力[27]。

虽然共晶高熵合金具有诸多优势，但是共晶高熵合金的成分探索是比较困难的。共晶高熵合金由多组元合金元素构成，使得理论上存在近无数个共晶成分。目前，研究者们侧重于寻找新的共晶高熵合金的类型以及具有普适性的共晶高熵合金设计方法，但所得到的共晶成分乏善可陈。由此可见，共晶高熵合金的成分设计是限制共晶高熵合金发展的主要阻力。因此，本文对国内外学者所提出的共晶高熵合金的成分设计方法进行了全面的评述，促进共晶高熵合金成分高效率的设计。

1 结合物理模型的成分设计

1.1 试错法

试错法是最传统的成分设计方法，不依靠任何已知的物理关系，仅通过设计某一高熵合金体系中某些元素的梯度分布，进行微观组织的观察验证，从而寻找共晶成分。当某一合金体系并不是很成熟的时候，试错法未尝不是一个很好的选择，在很多共晶高熵合金体系开发的时候都是使用的试错法[9-10,13,20]。例如在开发 CoCrFeNiHf 系共晶高熵合金时，试错法的具体实施方式为将 Hf 元素设置一定的成分梯度进行调整，而 Co、Cr、Fe、Ni 这 4 种元素保持等摩尔比例，具体的合金成分由 $CoCrFeNiHf_{0.1}$，$CoCrFeNiHf_{0.2}$ 一直变化到 $CoCrFeNiHf_{0.6}$，微观组织从亚共晶到过共晶发生着转变，从中找到了共晶成分为 $CoCrFeNiHf_{0.4}$[9-10]。CoCrFeNiTa 与 CoCrFeNiZr 系都是基于此种方法开发的，控制 Co、Cr、Fe、Ni 这 4 种元素为等摩尔比，而 Ta/Zr 元素设置一定的梯度变

收稿日期：2023-07-29

基金项目：冲击环境材料技术国防科技重点实验室基金（6142902210103）

作者简介：陈凯旋，男，1999 年生，硕士，中国航空工业集团中国航空综合技术研究所，北京 100028，E-mail: 1067399387@qq.com

化[13,20]。然而，采取试错法进行共晶成分的设计时并不能确定某个高熵合金体系中是否存在着共晶点，需要设计大量的成分去寻找。即使可以寻找得到共晶高熵合金成分，也并不能指导寻找其他的共晶高熵合金成分，这使得通过试错法设计共晶高熵合金成分的效率一直处于很低的水平[9-10,13,20,28]。

1.2　简单混合法

简单混合法的使用前提是某一高熵合金体系中某一关键元素与其他各个元素之间都可以形成二元共晶。如果满足这个条件，那么这个高熵合金体系中大概率存在着共晶点，并且这个体系的共晶点近似等于各个二元共晶成分的直接加和[11]。Jiang 等人[11]采取此方法成功地设计出了 CoCrFeNiHf，CoCrFeNiNb，CoCrFeNiTa 以及 CoCrFeNiZr 4 种共晶高熵合金体系中的共晶成分，4 种高熵合金体系中的关键元素分别为 Hf、Nb、Ta 以及 Zr。4 个根据简单混合法的计算公式得到的成分分别为：

$$0.25\times Ni_{87.5}Hf_{12.5}+0.25\times Co_{89}Hf_{11}+0.25\times Cr_{87}Hf_{13}+0.25\times Fe_{92.1}Hf_{7.9}\approx CoCrFeNiHf_{0.49}$$

$$0.25\times Ni_{84.5}Nb_{15.5}+0.25\times Co_{86}Nb_{14}+0.25\times Cr_{88}Nb_{12}+0.25\times Fe_{89.4}Nb_{10.6}\approx CoCrFeNiNb_{0.6}$$

$$0.25\times Ni_{86.3}Ta_{13.7}+0.25\times Co_{92}Ta_{8}+0.25\times Cr_{87}Ta_{13}+0.25\times Fe_{92.5}Ta_{7.5}\approx CoCrFeNiTa_{0.47}$$

$$0.25\times Ni_{91.2}Zr_{8.8}+0.25\times Co_{90.5}Zr_{9.5}+0.25\times Cr_{82.8}Zr_{17.2}+0.25\times Fe_{90.2}Zr_{9.8}\approx CoCrFeNiZr_{0.51}$$

经过实验验证发现采取简单混合法并不能直接得到完全共晶成分，得到的组织含有一些先共晶相。若想得到共晶成分，还需要经过实验对关键元素的含量进行微调。经过实验微调后得到的实际共晶成分分别为 $CoCrFeNiHf_{0.4}$，$CoCrFeNiNb_{0.45}$，$CoCrFeNiTa_{0.4}$ 以及 $CoCrFeNiZr_{0.55}$，这 4 个共晶高熵合金对应的微观组织如图 1 所示。

由于传统的简单混合法被严格限制了各个二元共晶成分为等摩尔比添加，设计出的共晶高熵合金成分过于单一，灵活性太低。因此，在简单混合法的基础上也逐渐发展了越来越多的改进方法。图 2 为本文作者改进的简单混合法在 CoCrFeNiHf 系中应用的示意图[16,18,29]，其中 Hf 元素为简单混合法应用过程中需要进行实验调整的关键元素。

简单混合法在一定程度上加速了共晶高熵合金体系的开发以及共晶成分的寻找，通过简单混合法直接得到近共晶组织，大大减少了寻找共晶成分所需要的实验量。但这种方法应用起来局限性很大，虽然随着前人对共晶高熵合金设计方法的探索，已经出现了很多简单混合法的变体[14,18-19,30-31]，使简单混合法可以得到更加灵活的使用，但是对于不满足简单混合法使用条件的共晶高熵合金体系仍然不能适用。

1.3　混合焓法

元素与元素之间均存在着混合焓，若 2 种元素之间的混合焓值越小，则这 2 种元素越倾向于结合在一起[12]。例如在 CoCrFeNiHf 系中，Hf 与 Co、Cr、Fe、Ni 的混合焓值分别为–35，–9，–21，–42 kJ/mol。所以在形成共晶组织的时候，Hf 元素更倾向于与 Ni 元素结合形成 Laves 相[10]。Lu 等人[12]提出了基于混合焓的计算和元素的替换设计共晶高熵合金成分的方法。通过选取一个已知的共晶高熵合金成分 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 来辅助开发

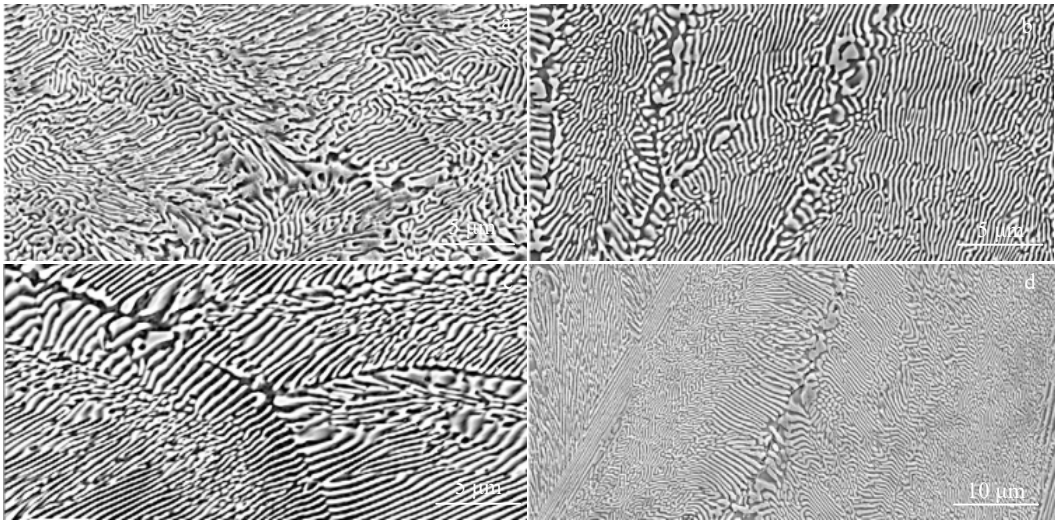


图 1　根据简单混合法设计得到的共晶高熵合金的微观组织

Fig.1　Microstructures of different eutectic high-entropy alloys designed by simple mixture method: (a) $CoCrFeNiHf_{0.4}$, (b) $CoCrFeNiNb_{0.45}$, (c) $CoCrFeNiTa_{0.4}$, and (d) $CoCrFeNiZr_{0.55}$[11]

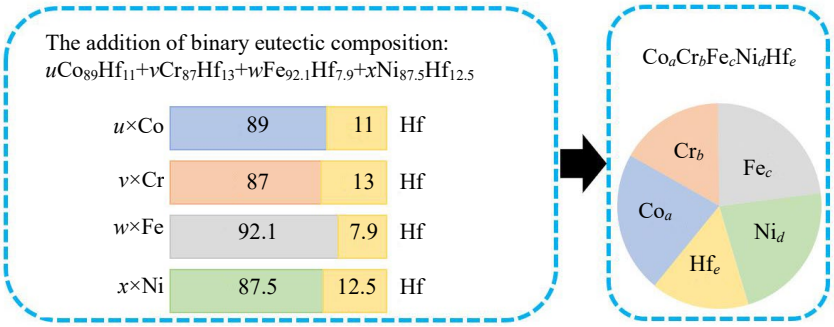


图 2　通过使用改进的简单混合法进行 CoCrFeNiHf 共晶高熵合金成分设计的示意图

Fig.2　Schematic diagram of the composition design of CoCrFeNiHf eutectic high-entropy alloy using modified simple mixture method[16,18,29]

CoCrFeNiHf，CoCrFeNiNb，CoCrFeNiTa 以及 CoCrFeNiZr 4 种共晶高熵合金体系中的共晶成分。设计方法所依据的是 Al、Hf、Nb、Ta、Zr 与 Ni 元素之间的混合焓，通过计算各个元素与 Ni 元素的混合焓的比值，来确定 Hf、Nb、Ta、Zr 这 4 种元素用于替换掉 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 合金中 Al 元素的含量。例如，Al、Hf 元素与 Ni 元素的混合焓分别为–22，–42 kJ/mol。那么 Hf 元素替换掉 Al 元素后的角标为 x=(–22)/(–42)×1。采取这种方法将 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ 共晶高熵合金根据混合焓替换 Al 元素后分别转化为 $Hf_{0.52}CoCrFeNi_{2.1}$，$Nb_{0.73}CoCrFeNi_{2.1}$，$Ta_{0.76}CoCrFeNi_{2.1}$，$Zr_{0.45}CoCrFeNi_{2.1}$，对应的微观组织如图 3 所示。但是直接得到的这 4 个理论共晶成分均需要经过实验微调得到共晶成分，从而开发出了 4 个新的共晶成分分别为 $Hf_{0.55}CoCrFeNi_{2.1}$，$Nb_{0.74}CoCrFeNi_{2.1}$，$Ta_{0.65}CoCrFeNi_{2.1}$，$Zr_{0.6}CoCrFeNi_{2.1}$。基于混合焓的元素替代方法在一定程度上优于简单混合法，因为每 2 种元素之间均存在着混合焓，从而使应用的局限性降低。但该方法的应用必须要基于一个已知的共晶高熵合金成分，并且同样存在着需要进行实验微调的缺点。

1.4　d 轨道能级法

基于 d 轨道能级设计共晶高熵合金的新理论对共晶高熵合金的开发具有一定的指导意义[32]。此理论是通过统计组成高熵合金各元素之间的 d 轨道能级差的绝对值（ΔMd_{ij}）来评判此种合金体系中是否存在着共晶高熵合金成分。d 轨道能级差的绝对值的计算公式为

$$\Delta Md_{ij}=|Md_i-Md_j|,\ i\neq j \tag{1}$$

其中，Md_i 和 Md_j 分别代表着合金体系中不同合金元素的 d 轨道能级，一个合金体系中 ΔMd_{ij} 的数量取决于这个体系中合金元素的数量，假设这个合金体系中包含 n 个合金元素，具体的 ΔMd_{ij} 的数量为 C_n^2。该理论认为所有单相高熵合金中所有 ΔMd_{ij} 均小于 1，而可以生成共晶高熵合金的成分中所有 ΔMd_{ij} 同时分布在大于 1 和小于 1 的区间内。图 4 为作者根据文献中的单相高熵合金（SP-HEAs）以及共晶高熵合金（EHEAs）来验证理论

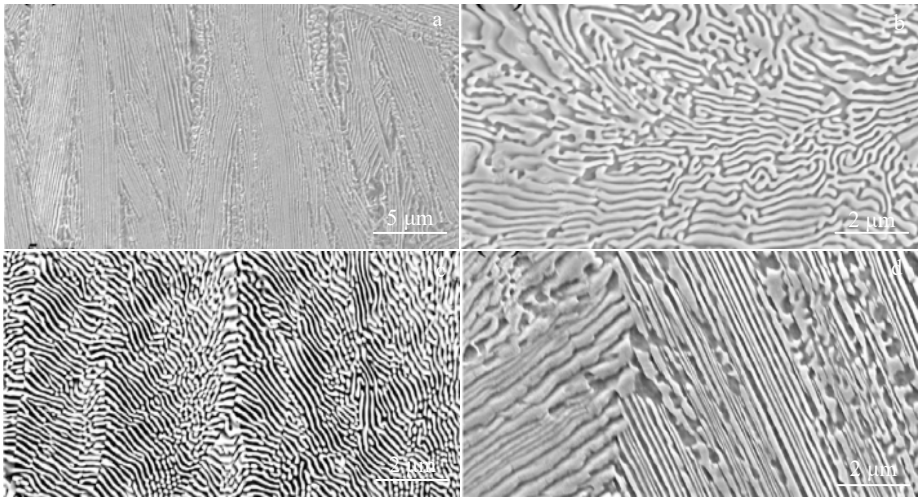


图 3　根据混合焓法设计得到的共晶高熵合金的微观组织

Fig.3　Microstructures of different eutectic high-entropy alloys designed by mixing enthalpy method: (a) $Hf_{0.55}CoCrFeNi_{2.1}$, (b) $Nb_{0.74}CoCrFeNi_{2.1}$, (c) $Ta_{0.65}CoCrFeNi_{2.1}$, and (d) $Zr_{0.6}CoCrFeNi_{2.1}$[12]

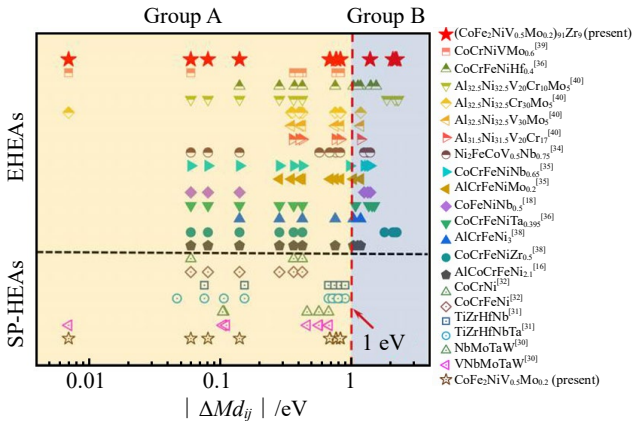


图 4　d 轨道能级理论的应用

Fig.4　Application of d-orbital energy level theory[32]

的准确性，该理论可以很好地将是否可以生成共晶高熵合金的合金体系准确地区分开，从而实现了不通过实验就可以判断某一高熵合金体系是否具有形成共晶高熵合金的潜力，很直观地为共晶高熵合金体系开发的可行性给出了一定的判据，但是该理论并不能支撑寻找某个具体的共晶成分，从而不能支撑共晶高熵合金成分的开发。

1.5　相图计算法

相图计算的方法（CALPHAD）主要是通过计算热力学平衡态相图，根据相图提供的信息指导共晶高熵合金的成分设计，在一定程度上提高了共晶高熵合金开发的效率[21,29]。TCHEA1 热力学数据库基于数据库中所包含元素的所有二元体系以及关键三元体系的稳定相信息，可以用于更多组元合金的热力学平衡态相图的预测[33-34]。在 Thermo-Calc 软件中使用 TCHEA1 热力学数据库进行共晶高熵合金的成分设计主要是依靠 2 种热力学相图来实现。第 1 种是成分随着某个元素发生变化的伪二元相图，如图 5a 所示，可以得到 Al_xCoFeNi 高熵合金随着 Al 含量的变化，在不同温度下的相变及相的种类。第 2 种是固定合金成分的性质图，可以得到某种固定的高熵合金成分随着温度的降低，相的类型的转变以及不同温度下平衡态中各种相的含量，如图 5b 所示[35]。这 2 种热力学相图的计算均可以在一定程度上指导共晶高熵合金的成分设计。He 等人[21]通过热力学相图的计算作为指导，辅助设计出了 CoCrFeNiNb 共晶高熵合金体系中的共晶成分，但是得到的相图计算的结果并不是完全准确的（图 5c），与完全共晶成分存在着一定的偏差，需要进行实验的调整。然而 Wang 等人[29]通过计算固定成分的性质图，根据相图中的热力学信息直接进行成分设计得到了共晶高熵合金成分，相图计算的结果又基本上完全准确（图 5d）。虽然相图计算法具有一定的不确定性，需要进行大量的计算，但是在共晶高熵合金成分设

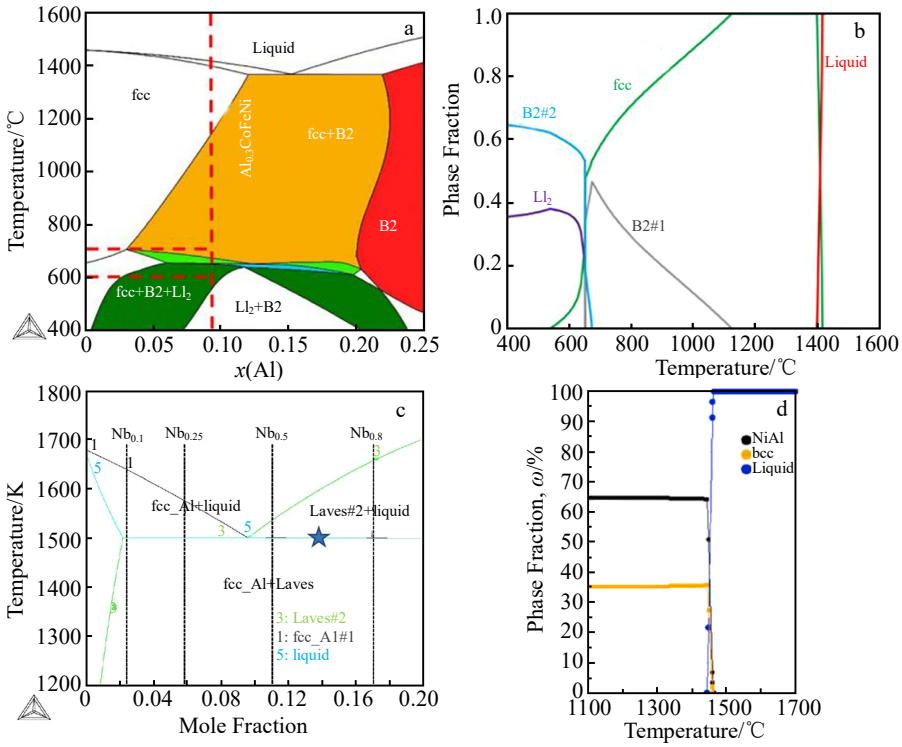


图 5　Thermo-Calc 软件计算的伪二元相图和固定成分的性质图

Fig.5　Pseudo-binary phase diagrams (a, c)[21,35] and property diagrams of fixed chemical composition (b, d)[29,35] calculated by Thermo-Calc software

计中可以起到一个很好的辅助的作用。

2　结合机器学习的成分设计

机器学习虽然属于计算机领域算法范畴的程序，但其在一定程度上可以应用到材料领域[36]。例如早在 2001 年 Malinov 等人[37]即借助机器学习程序实现了 Ti 合金性能的预测；Feng 等人[38]实现了小数据集预测不锈钢中的缺陷；Wang 等人[7]实现了铜合金中成分和性能的相互预测；Xue 等人[39]实现了钛镍合金中热力学参数的预测以及优化；Zhang 等人[40]实现了铜合金中力学性能和物理性能的预测以及优化；Hart 等人[41]对机器学习在合金中的应用展开了系统性的论述等。这些均证明了机器学习程序在材料领域的应用具有广阔的应用前景以及可行性。随着高熵合金概念的产生及发展，越来越多的科研人员逐渐尝试采用机器学习程序辅助进行高熵合金的设计。Wen 等人[42]借助机器学习程序辅助进行高熵合金硬度的预测以及优化；王海伟等人[43]论述了机器学习程序对高熵合金的辅助设计等。多种证据表明，机器学习程序适用于辅助高熵合金体系的设计。

2.1　机器学习结合相图计算法

共晶高熵合金自概念提出至今，同样有人采用机器学习程序辅助共晶成分的开发。Wu 等人[44]首先通过相图计算的方法计算超过 400 个 AlCoCrFeNi 系中亚共晶成分，共晶成分以及过共晶成分的数据，并将 AlCoCrFeNi 系 5 种元素的含量作为输入，先共晶相的含量作为输出（图 6a）。虽然并没有实现新的共晶成分的成功预测，但是得到了 AlCoCrFeNi 系中形成近共晶成分时，5 种元素之间的相互作用关系。最终确定了 Al

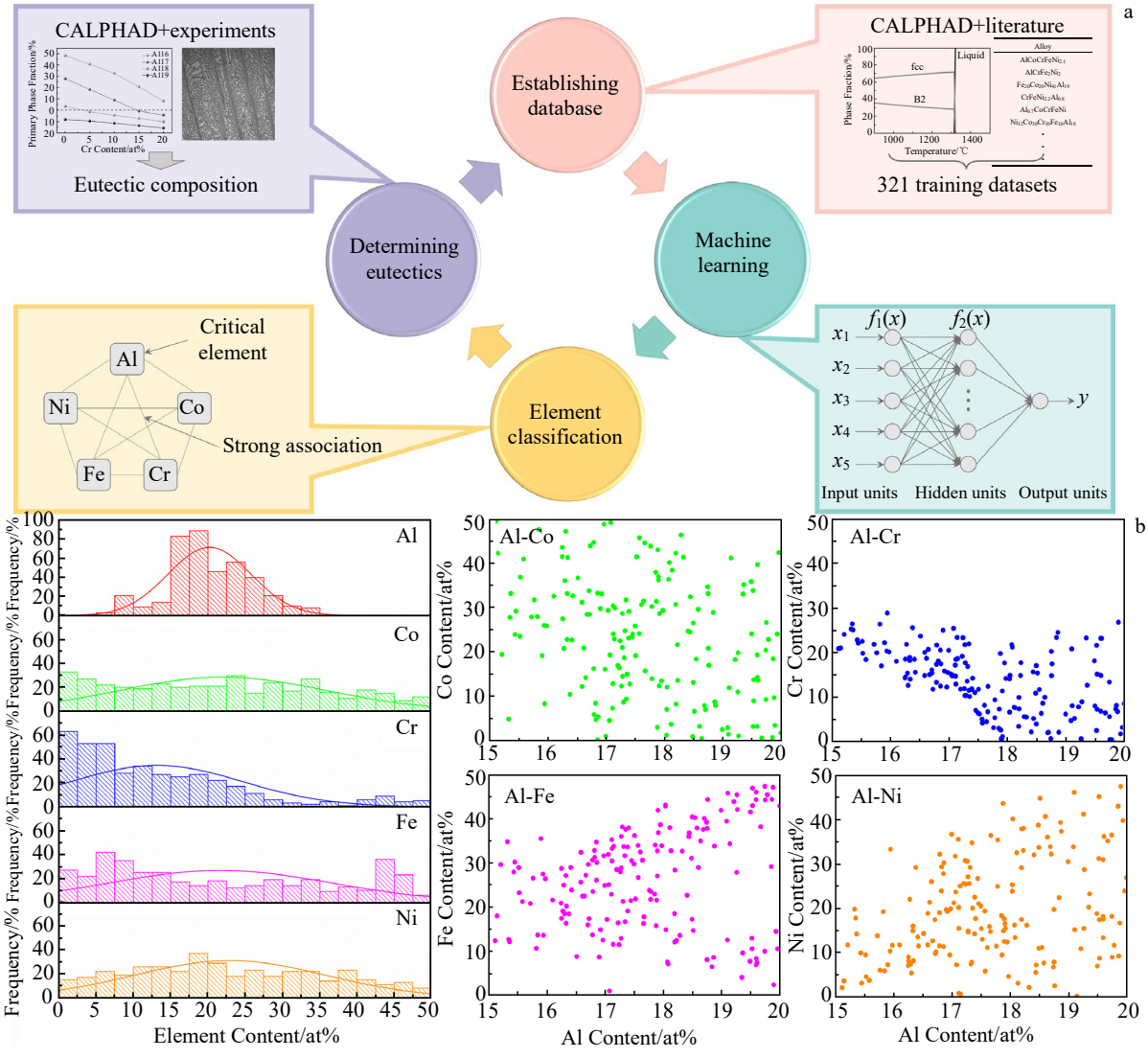


图 6　机器学习结合相图计算法设计共晶高熵合金成分的流程图和 AlCoCrFeNi 体系中合金元素之间的相互作用关系

Fig.6　Design flowchart of eutectic high-entropy alloy composition by machine learning combined with phase diagram calculation method (a) and the interaction between alloying elements in AlCoCrFeNi system (b)[44]

为关键元素，Cr 为次关键元素，而 Co、Fe、Ni 为一般元素（图 6b）。根据得到的形成共晶组织所需的元素之间的相互作用关系作为指导，实现了共晶高熵合金的成功设计。然而这种方法需要大量的数据点作为机器学习程序探索元素之间相互作用关系的一个支撑，并且不能直接通过机器学习程序得到一个全新的共晶高熵合金，而是依靠机器学习程序得到的元素间相互作用关系作为共晶高熵合金成分设计的一个设计指导。

2.2　机器学习结合简单混合法

虽然共晶高熵合金开发了越来越多的体系，但是每个共晶高熵合金体系中所发现的共晶点却十分少。然而，从理论上来说 2 种合金元素形成的两相共晶基本上只有 1 个共晶成分点或者几个共晶点，都是固定的合金成分（图 7a）。3 种合金元素形成的两相共晶在三元相图成分三角形上的投影是 1 条线（图 7b），这意味着只要是 3 种合金元素的成分比例满足这条线上的比例关系，就可以形成两相共晶，理论上三元合金中有无数个两相共晶点。以此类推，含有 4 种合金元素的四元合金中的两相共晶体现在成分四面体上是 1 个成分面（图 7c），相比于三元合金的成分线具有更加广阔的成分范围。五元合金中的两相共晶成分区域体现在成分示意图中应该是一个成分体（图 7d，7e），理论上具有更加广阔的成分范围[45-46]。然而最先开发的 AlCoCrFeNi 系，8 年内才发现了十几个五元共晶点，CoCrFeNiHf/Nb/Ta/Zr 中每个体系仅发现了 2~4 个五元共晶点。Jin 等人[47]在 AlCoCrFeNiNb 六元合金中找到了三相共晶点，但也仅仅找到了 1 个。因此，如何从已知某种共晶高熵合金体系庞大的成分空间中寻找共晶点是一个巨大的挑战。

基于以上的成分设计方法，直接得到的合金成分很大概率上不是完全共晶成分，还需要进行实验调整到共晶成分（图 8）[9,18-19,21,29,32,35]，成分设计的效率过低，依靠这些方法在巨大的成分空间中寻找大量的共晶成分需要消耗大量的时间和精力。

基于以上的挑战，本文作者[16]通过结合改进的简单混合法（图 2）以及极限学习机（ELM）的机器学习算法，以 Co、Cr、Fe、Ni 元素的摩尔分数作为输入，Hf 元素的摩尔分数作为输出，7 个 CoCrFeNiHf 体系中的实际共晶成分作为初始训练集，改进的简单混合法计算得到的成分作为测试集，使用机器学习算法去校正根据改进的简单混合法得到的理论成分和实际共晶成分之间存在的微小偏差，成功地实现了直接预测共晶成分精度超过 90%的效果（图 9）。直接预测得到的 12 个

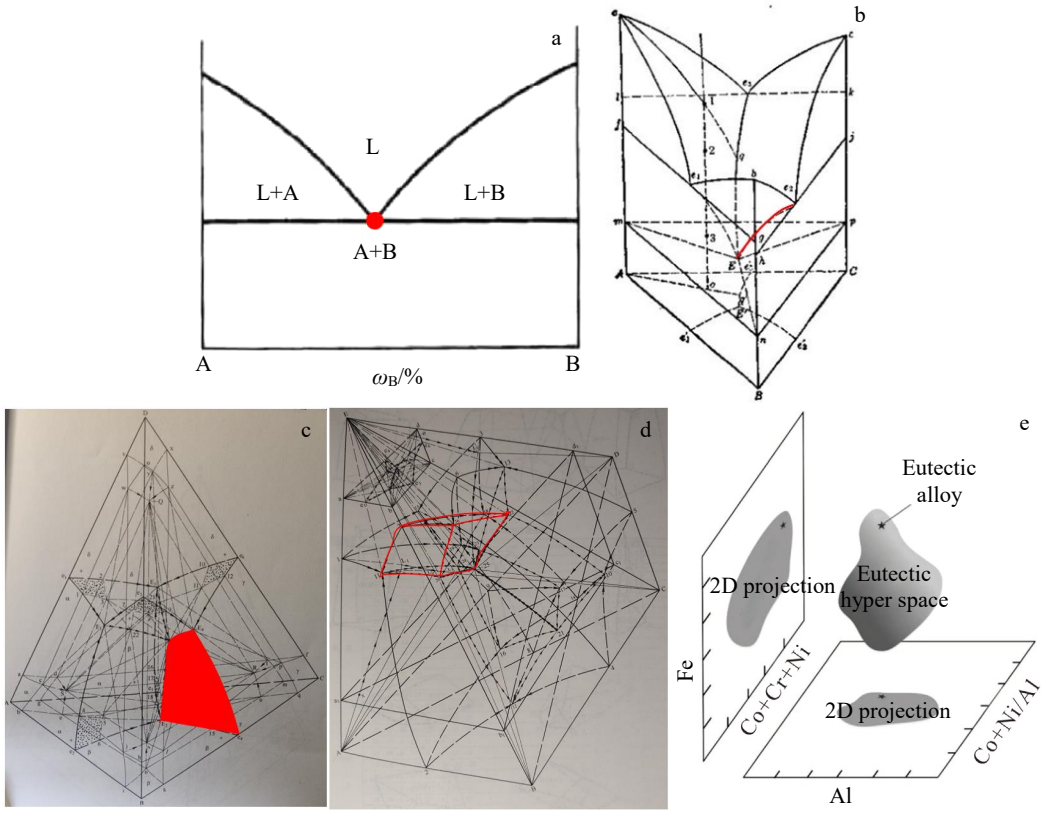


图 7　二元合金、三元合金、四元合金和五元合金以及 AlCoCrFeNi 系共晶高熵合金的共晶成分区域示意图

Fig.7　Schematic diagrams of eutectic composition region in binary alloy (a)[45], ternary alloy (b)[45], quaternary alloy (c)[45], quinary alloy (d)[45] and AlCoCrFeNi system (e)[46]

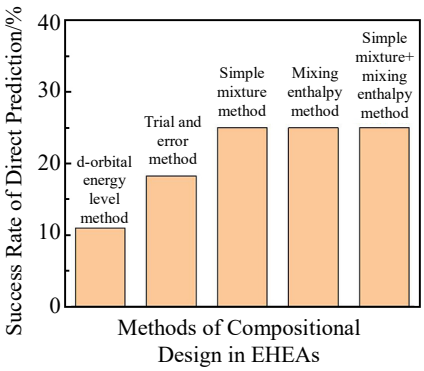


图 8　根据不同的成分设计方法直接得到的合金成分是完全共晶成分的成功率

Fig.8　Success rate of direct achievement of complete eutectic composition using different composition design methods[9,18-19,21,29,32,35]

具有不同成分特点的共晶成分及其对应的微观组织如图 10 所示[16]，具有不同成分特定的共晶高熵合金展现出不同的共晶微观组织，实现了共晶高熵合金成分的灵活设计。

3　基于合金元素对共晶微观组织影响规律的灵活设计

近期，双峰晶粒结构以其独特的微观组织提高力学性能的方法受到关注。Arora 等人[48]通过在奥氏体不锈钢中设计出双峰晶粒结构使其在均匀拉伸延性基本保持不变的情况下屈服强度较超细晶结构提高了 37%。Fu 等人[49]通过设计出含 25%（质量分数）粗晶的双峰晶粒结构使碳纳米管增强的 Al-Mg 复合材料的延伸率较超细晶结构提高了 24%，同时提高了材料的应变硬化能力，得到的具有双峰晶粒结构的微观组织如图 11a 所示。双峰

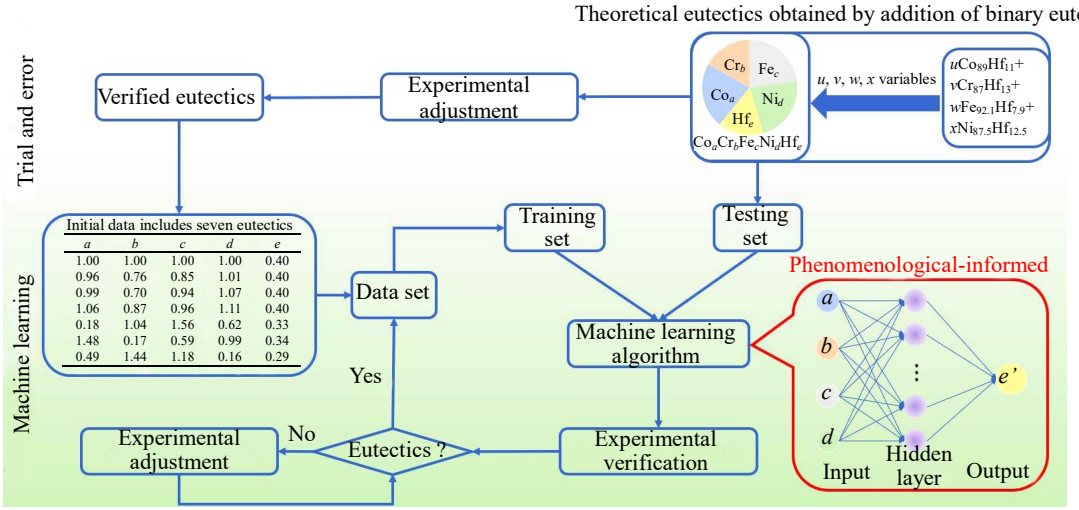


图 9　结合改进的简单混合法的机器学习预测共晶成分流程图

Fig.9　Flow diagram of eutectic composition design by combining simple mixture method and machine learning[16]

晶粒结构中大尺寸和小尺寸区域分别对塑性和强度的提升起着作用，不同区域的协同变形延迟了塑性失稳的开始，从而获得了更高的强度，更大的均匀延伸率以及更好的应变硬化能力。然而双峰晶粒结构的实现受限于多个复杂的加工步骤，如严重的塑性变形，热处理等[48-49]。由 2 种尺寸、化学成分不同的共晶组织组成的微观组织被称为双峰共晶[50-52]，在前人研究中已有报道通过设计出双峰共晶结构提高合金体系的强度和塑性[53]。然而这种组织非常罕见，即使在传统的三元合金体系中也较为少见，一些发现于三元合金体系中的双峰共晶成分已被报道，如 $Ti_{63.5}Fe_{30.5}Sn_6$ 和 $Mg_{72}Cu_5Zn_{23}$ 等[53]。Park 等人[54]通过利用 Si 元素去替代 Al-Cu 二元共晶中的 Cu 元素，得到了化学成分为 $Al_{81}Cu_{13}Si_6$ 的双峰共晶组织，如图 11b 所示。

Kim 等人[51]通过 AlCoCrFeNi 系与 CoCrFeNiTa 系相结合，得到了 B2+Laves 类型和 $L1_2$+Laves 类型同时存在的 2 种共晶结构，但是伴生着先共晶相，在 B2+Laves 的粗大共晶组织中存在先共晶的 Laves 相，在 $L1_2$+Laves 的细小共晶组织中存在先共晶的 $L1_2$ 相。Lin 等人[52]通过 CrFeNiVTa 系中 Ni 元素的梯度变化得到了 σ+Laves 和 $L1_2$+Laves 的双峰共晶组织结构；但并未得到完全的共晶组织，2 种先共晶 fcc 相和 σ 相同时存在。由于并未得到准确的双峰共晶形成规律，所以未得到完全的双峰共晶组织[50-51]。不同种类的先共晶相导致了仅通过某一个合金元素的含量调节来获得完全双峰共晶组织是很困难的，这主要是因为在双峰共晶高熵合金体系中，每个合金元素对微观组织的影响是未知的。

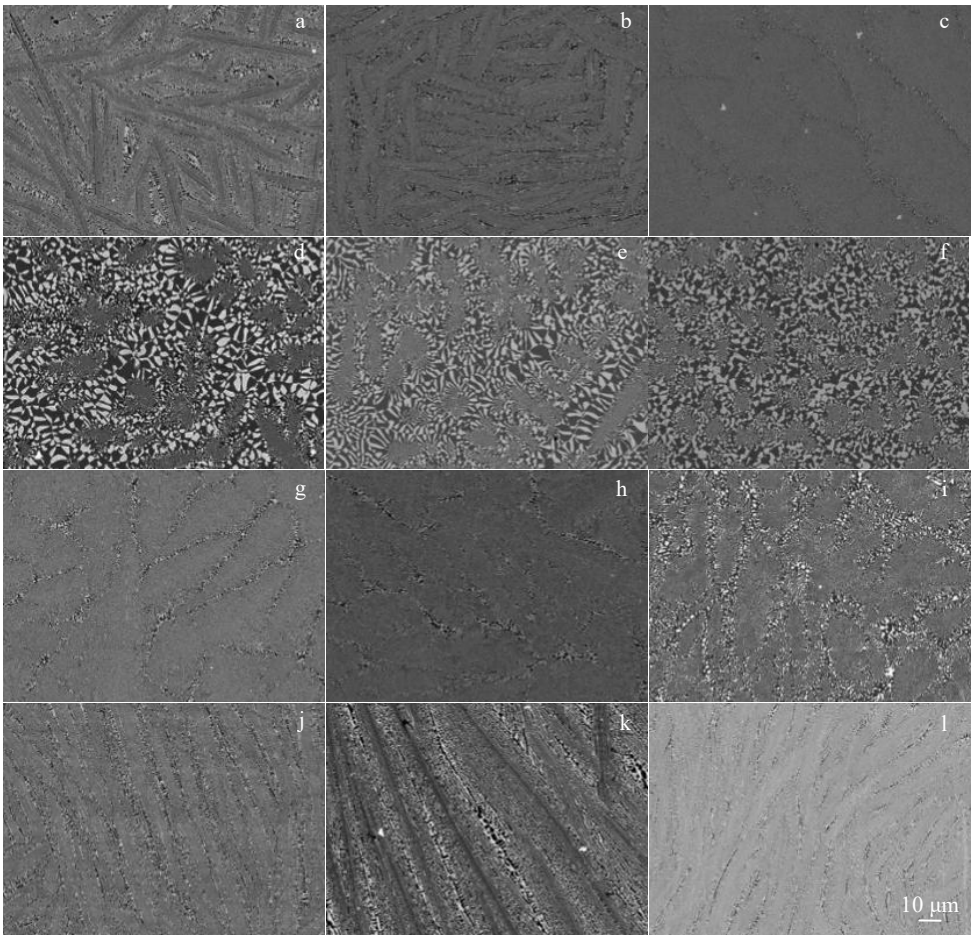


图 10　12 个共晶成分及其在 SEM 下 BSE 信号中的微观组织

Fig.10　Twelve eutectic composition and their microstructures characterized using BSE-SEM: (a-c) Co-rich; (d-f) Cr-rich; (g-i) Fe-rich, and (j-l) Ni-rich[16]

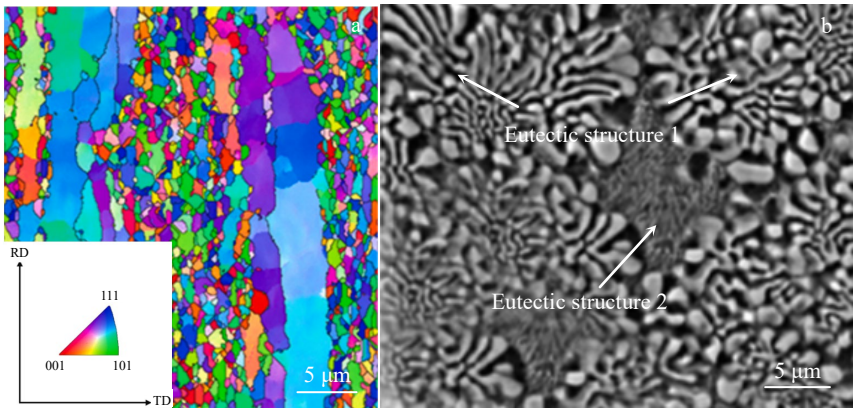


图 11　Al-Mg 合金的双峰晶粒结构和三元合金的 $Al_{81}Cu_{13}Si_6$ 双峰共晶微观组织

Fig.11　Bimodal grain structure in Al-Mg alloy (a)[49] and $Al_{81}Cu_{13}Si_6$ bimodal eutectic microstructure in ternary alloy (b)[54]

共晶高熵合金中相的种类对力学性能具有很大的影响，具有 fcc+Laves 组织的共晶高熵合金在中高温下具有较低的强度，但是很好的塑性，如 CoCrFeNiHf 系[10]、CoCrFeNiNb 系[55]、CoCrFeNiTa 系[20]、CoCrFeNiZr 系[13]等。然而具有 bcc+Laves 组织的共晶高熵合金在中高温下往往由于脆性较大，还未达到屈服阶段即发生了断裂失效，如 AlCrNbTiZr 系[56]。受双峰共晶合金的启发，一旦将 fcc+Laves 的共晶组织与 bcc+Laves 的共晶组织在一

个共晶高熵合金中同时得到，则极有可能实现中高温下优异的力学性能，扩宽共晶高熵合金的工程应用前景。

基于简单混合法结合机器学习程序得到的具有不同成分特点的共晶高熵合金，得到合金元素对共晶微观组织的影响规律，进一步可以实现共晶高熵合金的灵活设计。在 CoCrFeNiHf 体系中，Cr 元素有助于形成 bcc+Laves 类型的微观组织，Ni 元素有助于形成 fcc+Laves 类型的规则共晶微观组织，Fe 元素有助于形成 fcc+Laves 类型的胞状共晶微观组织，而 Co 元素几乎对微观组织的形貌没有影响。以实现铸态下得到优异的中高温力学性能，改善 bcc+Laves 共晶类型的脆性问题为目标，需要设计出较软的 fcc+Laves 共晶包覆着 bcc+Laves 共晶的双峰共晶组织。结合已知合金元素对微观组织的影响规律，通过设定 Cr，Ni 元素含量为最高，并且伴随着不同 Cr 元素和 Ni 元素的比例，控制双峰共晶高熵合金中 fcc+Laves 类型共晶和 bcc+Laves 类型共晶所占的体积分数，成功在 CoCrFeNiHf 体系中得到了完全的双峰共晶微观组织，如图 12 所示。并且得到了符合设计目标的性能优化：在 600 ℃下新设计的双峰共晶高熵合金的屈服强度高达 2123±38 MPa，同时具有

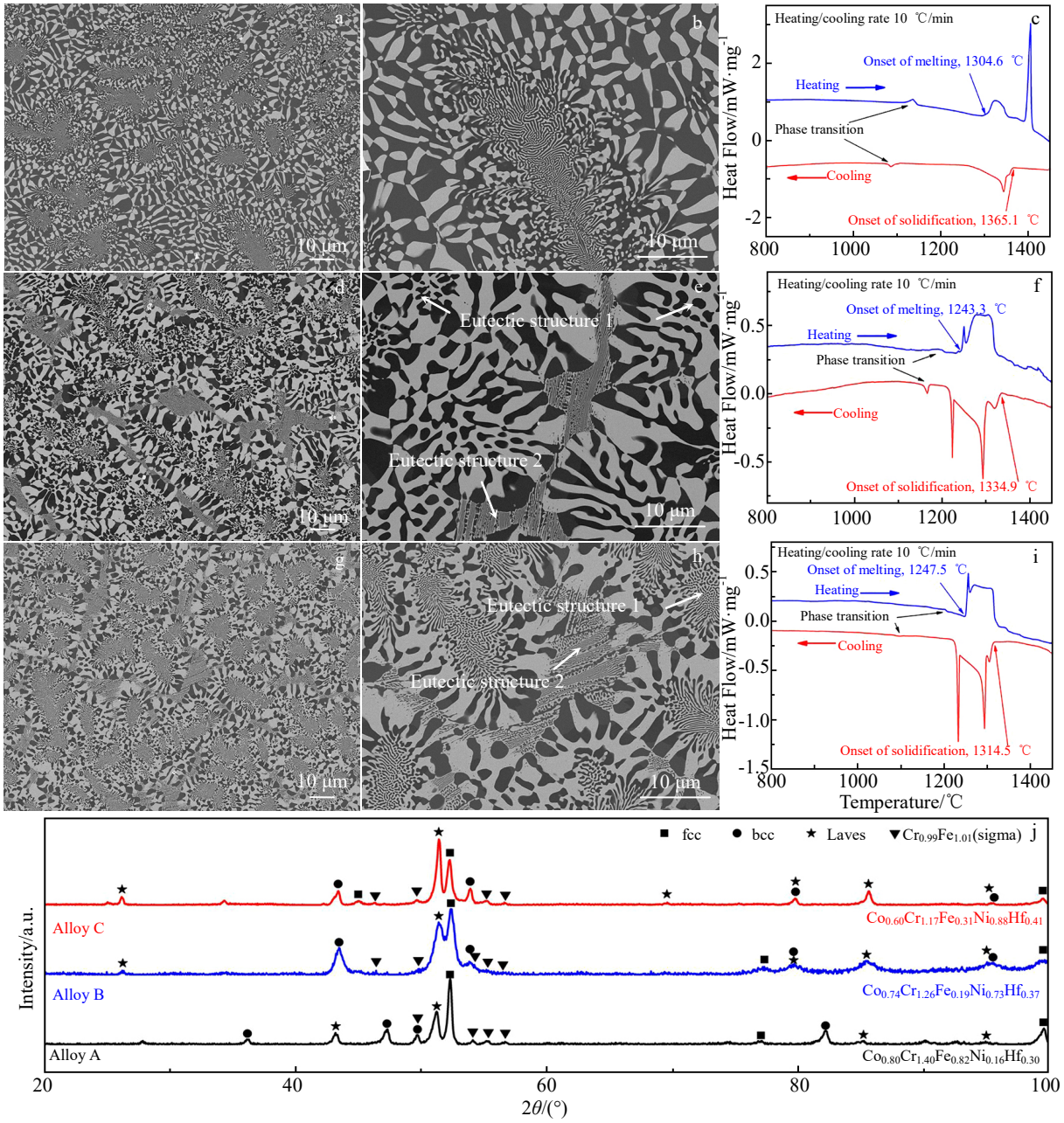


图 12　单一 bcc+Laves 类型共晶与双峰共晶高熵合金的微观组织，热力学演变的表征和共晶类型

Fig.12　Microstructures (a-b, d-e, g-h), thermodynamic evolution (c, f, i) and eutectic types (j) of single bcc+Laves eutectic high-entropy alloy (a-c, j) and bimodal eutectic high-entropy alloy (d-j)

10.5%±2.4%的断裂延伸率，在铸态下的力学性能已经超过了已报道的极限[17]。

4 结 论

本文全面地对共晶高熵合金的设计方法进行了评述，不同的方法对加速共晶高熵合金的成分设计分别起着不同的作用，但是每种特点都有其自身的局限性。主要有以下结论：

1）不依靠任何物理模型的试错法虽然是成分设计初期的必经之路，但试错法不能提供共晶高熵合金成分设计的具体方向，使成分设计效率始终低下[9-10,13,20,28]。

2）依靠物理模型进行共晶高熵合金的成分设计虽然在一定程度上可以加速设计效率，但是不同的物理模型具有不同的局限性，例如简单混合法仅适用于某一关键元素与其他非关键元素均可以形成二元共晶的高熵合金体系[11]；混合焓法必须依赖于已知的共晶高熵合金成分[12]；d 轨道能级理论仅对于共晶高熵合金成分开发的可行性给出了一定的判据，并不能支撑寻找某个具体的共晶成分[32]。

3）合金的热力学虽然可以支撑计算是否形成共晶高熵合金，然而目前高熵合金的热力学计算并不是十分的成熟，预测共晶成分与实际共晶成分经常存在着偏差[21,29]。

4）依靠物理模型并结合机器学习算法是共晶高熵合金成分设计的一个发展趋势，极大地加速了共晶高熵合金成分的开发速度[16,44]。

5）通过分析合金元素对共晶微观组织以及力学性能的影响规律，有助于实现共晶高熵合金成分的针对性设计[17]，扩宽了共晶高熵合金的工程应用前景。

参考文献 References

[1] Lu Y P, Dong Y, Guo S *et al. Scientific Reports*[J], 2014, 4: 6200

[2] Ritchie R O. *Nature Materials*[J], 2011, 10(11): 817

[3] Shi P J, Li R G, Li Y *et al. Science*[J], 2021, 373(6557): 912

[4] Wani I S, Bhattacharjee T, Sheikh S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 675: 99

[5] Guo Nana(郭娜娜), Gao Xujie(高绪杰), Li Xiaoyi(李肖逸) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2021, 45(6): 78

[6] Shi P J, Ren W L, Zheng T X *et al. Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 489

[7] Wang C S, Fu H D, Jiang L *et al. npj Computational Materials*[J], 2019, 5(1): 87

[8] Rogal Ł, Morgiel J, Świątek Z *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 651: 590

[9] Ma H, Shek C H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 154159

[10] Xu Z Q, Ma Z L, Xia G H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 792: 139820

[11] Jiang H, Han K M, Gao X X *et al. Materials & Design*[J], 2018, 142: 101

[12] Lu Y P, Jiang H, Guo S *et al. Intermetallics*[J], 2017, 91: 124

[13] Huo W Y, Zhou H, Fang F *et al. Materials & Design*[J], 2017, 134: 226

[14] Xie T B, Xiong Z P, Liu Z *et al. Materials & Design*[J], 2021, 202: 109569

[15] Chen K X, Xiong Z P, An M L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 939: 168724

[16] Chen K X, Xiong Z P, An M L *et al. Materials & Design*[J], 2022, 219: 110795

[17] Chen K X, Xiong Z P, An M L *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 22: 3436

[18] Xie T B, Xiong Z P, Xu Z Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 786: 139420

[19] Xie T B, Xiong Z P, Xu Z Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 802: 140634

[20] Ai C, Wang G X, Liu L *et al. Intermetallics*[J], 2020, 120: 106769

[21] He F, Wang Z J, Cheng P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 656: 284

[22] Jiang H, Han K M, Qiao D X *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 43

[23] Wang M L, Lu Y P, Wang T M *et al. Scripta Materialia*[J], 2021, 204: 114132

[24] Shuang S, Yu Q, Gao X *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 109: 197

[25] Tang J B, Daiyan R, Ghasemian M B *et al. Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 4645

[26] Wang S B, Ran Q, Yao R Q *et al. Nature Communications*[J], 2020, 11(1): 1634

[27] Tiwary C S, Pandey P, Sarkar S *et al. Progress in Materials Science*[J], 2022, 123: 100793

[28] Lu Y P, Dong Y, Jiang H *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 187: 202

[29] Wang L, Yao C L, Shen J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 830: 142325

[30] Duan D B, Wu Y, Chen H T *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 103: 152

[31] Jiao W N, Miao J W, Lu Y P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 941: 168975

[32] Li T X, Lu Y P, Wang T M *et al. Applied Physics Letters*[J],

2021, 119(7): 071905

[33] Gao M C. *JOM*[J], 2012, 64(7): 828

[34] Mao H H, Chen H L, Chen Q. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2017, 38(4): 353

[35] Dasari S, Gwalani B, Jagetia A *et al. Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 4836

[36] Xie Jianxin(谢建新), Su Yanjing(宿彦京), Xue Dezhen(薛德祯) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(11): 1343

[37] Malinov S, Sha W, Mckeown J J. *Computational Materials Science*[J], 2001, 21(3): 375

[38] Feng S, Zhou H Y, Dong H B. *Materials & Design*[J], 2019, 162: 300

[39] Xue D Z, Balachandran P V, Hogden J *et al. Nature Communications*[J], 2016, 7: 11241

[40] Zhang H T, Fu H D, He X Q *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 200: 803

[41] Hart G L W, Mueller T, Toher C *et al. Nature Reviews Materials*[J], 2021, 6(8): 730

[42] Wen C, Zhang Y, Wang C X *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 170: 109

[43] Wang Haiwei(王海伟), Ye Bo(叶 波), Feng Jing(冯 晶) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2023, 42(10): 806

[44] Wu Q F, Wang Z J, Hu X B *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 182: 278

[45] Jia Chengke(贾成珂). *Phase Diagram of Multicomponent System*(多元系相图)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011

[46] Shafiei A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2022, 53(12): 4349

[47] Jin X, Bi J, Liang Y X *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2021, 52(4): 1314

[48] Arora H S, Ayyagari A, Saini J *et al. Scientific Reports*[J], 2019, 9(1): 1972

[49] Fu X W, Yu Z Y, Tan Z Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 803: 140726

[50] Kim M J, Kang G C, Hong S H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 57: 131

[51] Kim M J, Kim J T, Elyorjon J *et al. Composites Part B Engineering*[J], 2021, 214: 108750

[52] Lin X, Wang M L, Ren G Y *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 181: 111449

[53] Song G A, Han J H, Park J M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(S1): 353

[54] Park J M, Mattern N, Kühn U *et al. Journal of Materials Research*[J], 2009, 24(8): 2605

[55] He F, Wang Z J, Shang X L *et al. Materials & Design*[J], 2016, 104: 259

[56] Yurchenko N, Panina E, Zherebtsov S *et al. Materialia*[J], 2021, 16: 101057

Research Progress on Compositional Design in Eutectic High-Entropy Alloys

Chen Kaixuan[1], Xiong Zhiping[2]

(1. China Aero-polytechnology Establishment, Aviation Industry Corporation of China, Beijing 100028, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Eutectic high-entropy alloys have received extensive research in recent years due to their good castability and exceptional combination of strength-ductility balance. However, the problem of low efficiency in developing eutectic high-entropy alloys has always been a challenge in the compositional design. Based on this challenge, a variety of methods for compositional design in eutectic high-entropy alloys have been developed to speed up the development of eutectic high-entropy alloys, from trial and error method to d-orbit energy level method, simple mixture method, mixing enthalpy method, phase diagram calculation method, machine learning-assisted methods, ect. Each method has its own characteristics and limitations. The methods for compositional design in eutectic high-entropy alloys were reviewed in this paper.

Key words: eutectic alloy; high-entropy alloy; compositional design; machine learning

Corresponding author: Xiong Zhiping, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, E-mail: zpxiong@bit.edu.cn