

中高熵合金的动态力学行为研究进展*

张子晗^{1,2} 马彦^{1**} 袁福平^{1,2}

(¹ 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京, 100190)(² 中国科学院大学工程科学学院, 北京, 100049)

摘要 中高熵合金是近二十年提出的一种多主元金属合金, 打破了传统合金以 1-2 种金属元素为主元的设计理念. 中高熵合金由于多主元的成份设计提高了材料的构型熵和混合熵, 展现出许多奇特的组织结构和性能. 相比铝合金、钛合金以及钢铁等传统金属, 中高熵合金表现出优异的准静态力学性能和动态力学性能等. 在高应变速率下, 材料的塑性变形受到更多因素的影响, 如应变率、温度等. 本文首先介绍中高熵合金动态力学性能(包括动态剪切、夏比冲击, 动态层裂强度, 侵彻自锐性等)的相关研究, 并总结了中高熵合金动态变形的微结构变形机理; 随后综合概括了中高熵合金中绝热剪切带行为和温度效应的研究现状; 最后对中高熵合金在冲击动力学领域的应用和研究趋势提出展望.

关键词 中高熵合金, 动态载荷, 力学性能, 绝热剪切带, 温度效应

DOI: 10.19636/j.cnki.cjasm42-1250/o3.2023.027

0 引言

人类对于金属的冶炼和应用已有上千年的历史. 金属材料在人类文明的进程中扮演着越来越重要的角色, 如交通运输、建筑结构、航空航天等. 金属材料越来越受人类青睐的主要原因是其具备优异的力学性能, 尤其在冲击载荷下(如高速冲撞、爆炸防护等)的力学性能成为评判金属材料服役性能的重要指标. 相较传统金属材料, 中高熵合金表现出更加优异的力学性能, 特别在冲击动力学领域引起了学术界与工业界的广泛关注与认可^[1-5]. 中高熵合金优异的力学性能与物理属性与其多主元组成的成份特性息息相关. 原子尺度的化学短程有序性^[6-8]、晶格畸变^[9-12]、微米级的晶粒尺寸异构^[13-16]、某些中高熵合金自身的低层错能属性和层错能的非均匀分布^[3, 17-19]等, 对中高熵合金力学性能尤其是动态力学性能有着显著的增益作用^[20-22].

在动态冲击载荷下, 材料的变形特征不同于准静态载荷条件, 如: 应变硬化能力的持续降低导致变

形局部化; 应变速率过高导致材料温升较大从而诱发局部软化; 应变敏感系数低导致抗变形局部化能力弱等. 材料的应变硬化能力、应变速率敏感性、热软化性能决定了金属材料在冲击载荷下的变形能力^[5, 23-26]. 材料的力学性能与其微观结构, 以及在服役过程中微观结构的演化密切相关. 中高熵合金有着和传统金属迥异的物理属性和微观结构^[1, 27-28]. 中高熵合金在动态载荷下会形成不同类型的缺陷, 如高密度位错^[29-34]、多级孪晶^[35-39]、绝热剪切带^[40-42]、异常相变^[43-46]以及非晶区^[47-51]等. 这些异常的微观结构都会对中高熵合金的动态力学性能产生很大的影响.

本文综合概括了中高熵合金在冲击载荷作用下的相关研究, 将动态力学性能与传统金属材料进行对比, 并阐明其变形微观机理; 对中高熵合金中的位错、相变、以及绝热剪切带的演化进行总结分析; 介绍了绝热温升和温度效应带来的负面影响; 最后, 展望了中高熵合金在冲击动力学领域的研究趋势和应用前景.

* 国家自然科学基金项目(52192519)资助.

2023-04-27 收到邀请稿, 2023-06-26 网络首发.

** 通讯作者. E-mail: yanma_ucas@sina.com.

1 中高熵合金动态力学性能

中高熵合金是近二十年探索出的一类新型合金,是一种具有结构长程有序的单相或多相固溶体.中高熵合金表现出优异的力学性能,受到了学术界的广泛关注与研究.中高熵合金由于其独特的成份属性和微观结构,在冲击载荷下表现出优越的力学性能.本节主要针对中高熵合金在动态剪切^[31,40-42]、夏比冲击^[19,35-38,45,46,52-54]、动态层裂^[29,55-59]、侵彻自锐性^[60-64]等四个方面的力学性能进行介绍.动态剪切性能主要关注其动态剪应强度、动态临界剪切应变、动态剪切韧性等.其中,动态剪切韧性是动态剪切性能的关键指标,由动态剪切应力对剪切应变(临界剪应变前)的积分面积决定^[26].在夏比冲击试验中,冲击韧性是衡量材料抵抗冲击破坏的关键指标,一般由 AK 值(单位为 J)表示. AK 值由冲击载荷力对位移的积分面积来衡量^[35-38].层裂是材料在冲击载荷作用下产生的两个运动方向相反的稀疏波在试样内部汇聚形成拉应力导致的拉伸断裂^[29].层裂强度与冲击应力、微观结构(如晶粒尺寸,第二相的形态与分布,位错密度,孪晶和织构等)、温度以及应变率等因素密切相关^[65-78].自锐性是材料(子弹、弹片)在穿甲过程中保持其尖锐头部形状的能力,是材料实现优异穿甲性能的必要属性^[60-64].

1.1 动态剪切性能

材料在动态剪切载荷下的应力-应变曲线和剪切韧性能够反映该材料在冲击载荷下抵抗变形的能力以及变形过程中的比吸能值^[31-34].材料的动态剪切性能与准静态单轴拉伸强度-塑性有一定相关性:动态剪切强度和动态临界剪切应变一般与准静态单轴拉伸屈服强度和均匀延伸率呈正相关.动态剪切韧性由动态剪切应力对剪切应变(临界剪应变前)的积分面积决定.动态临界剪切应变反映了材料在动态载荷下抵抗塑性失稳的能力.目前材料动态剪切性能试验主要利用霍普金森压杆装置加载帽型试样实现^[31-34].帽型试样(见图 1(a))通常能够明确形成绝热剪切带的位置,方便研究绝热剪切带的萌生和扩展过程.同时,利用帽型试样可对样品剪切区内微观结构的演化及温升等关键问题进行研究.中高熵合金不仅在准静态下具有优异的性能,在高应变率动态剪切条件下依然优于传统合金.这是由于中熵合金自身拥有的优异属性(如高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和鸡尾酒效应),并且方便调控异构组织.迄今报道的中高熵合金动态剪切变形行为中涉及到的异构组织包括多尺度晶粒结构、纳米沉淀异构、梯度结构等,同时也对动态剪切过程中的变形机制进行了简单说明.

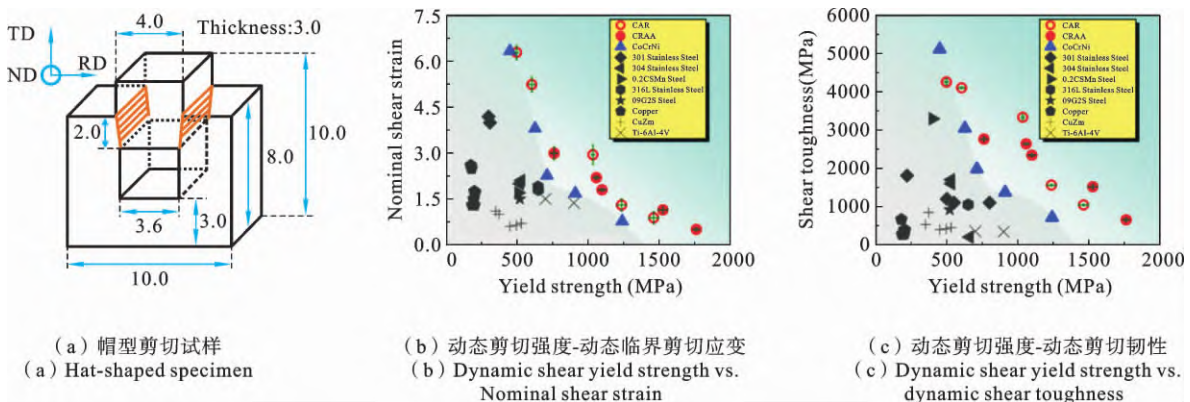


图 1 动态剪切试样及动态剪切性能^[32]

Fig. 1 Hat-shaped specimen for dynamic shear tests and dynamic shear properties^[32]

以典型的单相 CoCrNi 中熵合金为例^[31],通过大应变冷轧和退火,构筑出具有多尺度晶粒结构的

异构中熵合金.异构中熵合金表现出优异的动态剪切性能,拥有远高于传统金属的动态剪切韧性.研究

表明,在变形过程中,异构中熵合金发生了动态晶粒细化现象,同时产生大量变形孪晶以及高密度位错锁结构使得材料具有较高的应变硬化能力。进一步分析表明由于存在晶粒尺寸的差异,导致变形过程中产生应力分配和应变梯度,提供了额外应变硬化能力(也称非均匀变形诱导应变硬化)。同时,通过透射电子显微镜首次观察到中熵合金在高应变率下晶体结构由 FCC 到 HCP 的转变。中熵合金中 HCP 相是一种纳米层片结构的硬相,能够有效地阻碍位错运动,提高材料的应变硬化能力,延缓绝热剪切带的形成与扩展,从而提高了材料的动态剪切韧性。

相比于单一的晶粒尺寸异构,研究表明复合异构能够进一步实现材料的强韧化。在 CoCrNi 合金中添加微量 Al、Ti 元素,在其多尺度晶粒的基础上进行时效处理,构筑出“多尺度晶粒”+“L12 结构纳米析出相”的复合异构材料^[32]。研究表明,复合异构中熵合金比单异构中熵合金表现出更加优异的动态剪切性能。在动态剪切载荷作用下,复合异构材料中的析出相能够钉轧位错,提高材料的应变硬化能力。同时,由于变形过程中的高应变率、绝热温升和快速冷切,塑性变形区发生了 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 的相变。这些变形机制共同提高了材料的加工硬化能力,延缓了剪切带的萌生,实现了材料优异的强韧化性能(见图 1)。

Qin 等^[33,34]在 AlCrFeNiV 高熵合金中构筑了 B2 和 L12 两种不同结构的析出相,获得了优异的动态剪切性能,并观察到 FCC \rightarrow BCC 的相变现象。首先通过 Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT)技术构筑了呈梯度分布的晶粒结构,随后通过适当的退火时效处理,构建出(从样品表层到芯部)晶粒尺寸梯度分布和析出相密度梯度分布的双梯度结构。双梯度材料的变形机制更加多样化,强韧化机理更加复杂。与单梯度结构相比,双梯度结构中绝热剪切带的萌生和传播得到延缓。同时,双梯度结构可以诱发更大的应变梯度和更高的位错密度,从而产生更强的应变硬化,提高了材料的动态剪切性能。上述异构中高熵合金优异的动态剪切性能和变形机理为中高熵合金在极端条件下的应用提供了有效地参考。

1.2 夏比冲击韧性

夏比 V 型缺口摆锤冲击试验能够快速地获取

材料的冲击韧性。实验中,通过记录力-位移曲线获得材料的冲击韧性,能够快速准确地衡量材料在冲击载荷下抵抗裂纹萌生及扩展的能力,半定量地评价冲击条件下材料吸收冲击能量的能力。夏比 V 型缺口试样在样品一侧设置 V 型缺口,放置在夏比冲击试验机上,利用一定质量的摆锤冲击试样,使试样沿缺口断裂,记录冲击过程中的冲击力和弯曲位移的关系。冲击韧性值,即 AK 值,利用力-位移曲线下的积分面积来获得^[35-38]。AK 值高,表示材料韧性好,对结构中的缺口或其他的应力集中情况不敏感。研究表明^[35-38,45-46,52-54],低层错能 FCC 结构的中高熵合金在冲击过程中易形成高密度层错、孪晶等结构,能够有效提升材料的硬化能力,获得优异的冲击韧性。与动态剪切韧性相似,异构中高熵合金同样表现出优异的冲击韧性,如多尺度晶粒结构^[35-37]、纳米沉淀结构^[54]、双相结构^[52]等。

多尺度晶粒结构金属中存在晶粒尺寸相差 1-2 个数量级的不同微区。根据 Hall-Petch 关系,材料的强度随着晶粒尺寸的减小而增强。所以,在变形过程中,不同微区之间由于强度差异会发生载荷分配。同时,微区之间的应变不协调会诱发界面处产生大量的几何必需位错。这种非均匀的变形过程能够激发材料额外的应变硬化能力,从而为异构材料展现优异的力学性能提供保障^[35-37]。Yang 等^[53]通过多道次轧制及退火处理,构筑了晶粒尺寸不同的异构 VCoNi 中熵合金。实验测得异构 VCoNi 中熵合金的 AK 值约为 183 J。Yang 等^[35-37]采用相同的处理工艺,构筑出晶粒尺寸从纳米级至微米级分布的三级晶粒异构 CoCrNi 中熵合金。实验测得三级异构 CoCrNi 中熵合金的冲击韧性值高达 520 J,远远超过了传统金属材料。结果表明^[35-36],在冲击载荷下,主裂纹及二次裂纹尖端形成由高密度孪晶和位错构成的剪切带。裂尖剪切带的形成能够有效阻碍裂纹的扩展,钝化裂尖,从而延缓由裂纹贯穿样品造成的失效。

随着屈服强度的提高,材料的加工硬化能力会有所下降,从而导致材料抵抗变形局部化的能力降低,极大地损害了材料的冲击韧性。所以,如何同时提高材料的强度与冲击韧性一直是学者们关注的热点问题^[45,46,52-54]。Kim 等^[54]研究了纳米沉淀异构

CrMnFeCoNi-O 高熵合金的夏比冲击韧性, 实现了强度与韧性的协同提高. 研究表明氧原子的加入促进了基体中纳米沉淀的形成速率. 纳米沉淀相能够有效抑制时效过程中基体晶粒的长大, 同时大大提

高了材料的强度. 屈服强度在 298 K 和 77 K 环境下分别为 770 MPa 和 1150 MPa, 夏比冲击韧性分别为 176.2 J 和 103.7 J(见图 2).

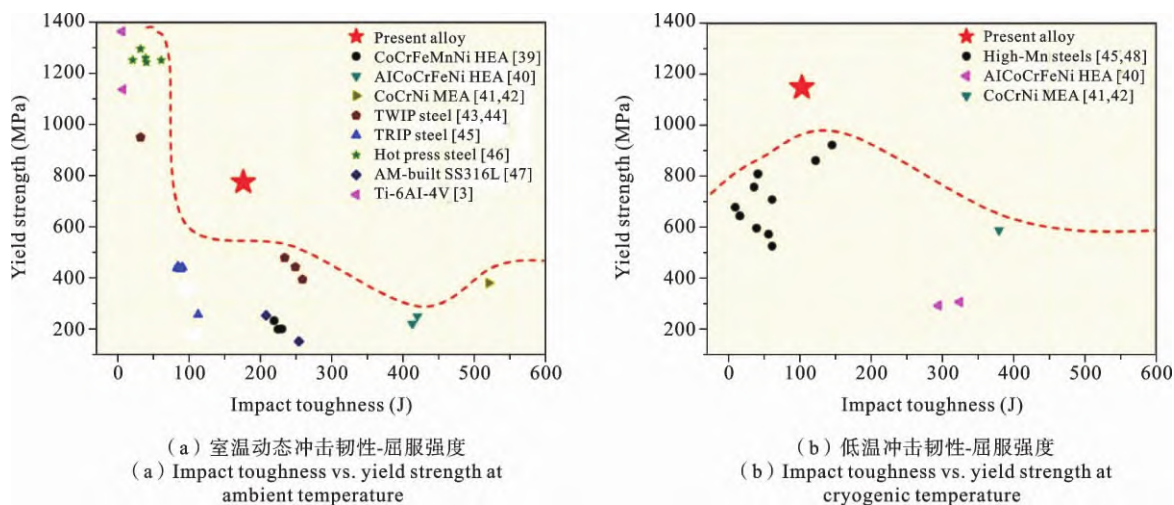


图 2 CrMnFeCoNi 高熵合金夏比冲击韧性^[54]

Fig. 2 Charpy impact toughness of CrMnFeCoNi high entropy alloy^[54]

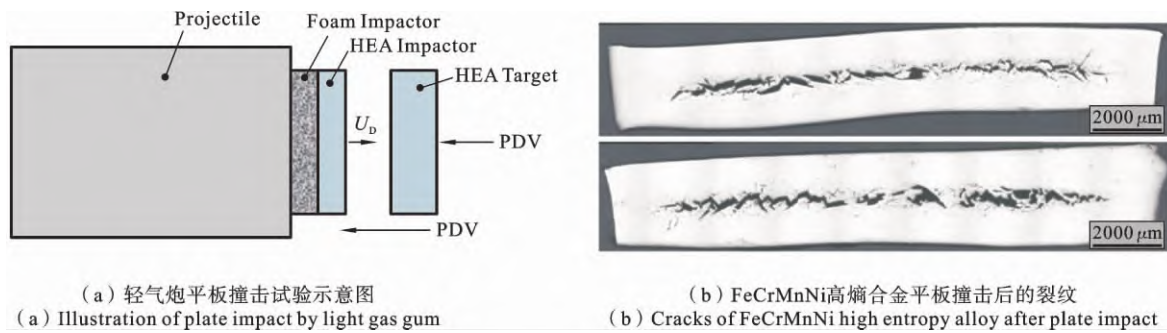
双相材料中, 通过构筑亚稳相实现变形过程中的马氏体相变, 能够有效的提高材料的应变硬化能力. Jo 等^[46]研究了双相结构 VCrFeCoNi 高熵合金在摆锤冲击试验中的微结构演化. 结果表明, 在低温和动态载荷作用下, 双相结构 VCrFeCoNi 高熵合金会发生 FCC→BCC 的相变, 同时形成高密度的层错, 抑制了韧脆转变的发生.

1.3 平板撞击试验中的层裂行为

平板撞击试验研究材料在平面应变条件下的动态拉伸断裂行为, 也称动态层裂试验. 层裂(spallation)是金属材料在动态冲击载荷作用下常见的一种失效模式. 材料的层裂行为与材料的微观结构(如晶粒尺寸、第二相的形态与分布、孪晶密度等), 变形温度, 应变速率等因素密切相关^[29,55-59]. 在受到冲击载荷时, 材料内部发生孔洞形核、孔洞长大和孔洞聚合三阶段的损伤演化过程, 最终导致层裂发生^[29,55-59]. 平板撞击试验主要通过轻气炮(light gas gun)装置进行, 应变速率约达 10^5 - 10^6 s⁻¹. 目前, 国内外关于中高熵合金的平板撞击试验的相关研究工作主要集中在 CrMnFeCoNi、CoCrFeNiCu、NiCoFe-

CrAl 等高熵合金中.

Jiang 等^[58]率先研究了具有 FCC 结构的 CrMnFeCoNi 和 BCC 结构的 NiCoFeCrAl 高熵合金在平板撞击试验中的变形行为. 结果表明, NiCoFeCrAl 高熵合金表现出更高的 Hugoniot 弹性极限和相变门槛应力. Hawkins 等^[59]研究了 FeCrMnNi 高熵合金的层裂行为. 结果表明, 该高熵合金的层裂强度约为 1.9 GPa. 在平板冲击试验中, 材料主要发生脆性断裂, 形成“锯齿状”裂纹(见图 3). Li 等^[56]在含有枝晶结构的 CoCrFeNiCu 高熵合金的平板撞击试验中发现, 该合金具有韧性断裂(韧窝和孔洞合并)和脆性断裂(撕裂脊和裂纹尖端张开)双重断裂模式. 随着撞击速度的增大, 层裂强度先增大后减小, 最大层裂强度约 2.57 GPa. Liu 等^[55]对单晶和纳米晶 FeNiCrCoCu 高熵合金的平板撞击试验进行分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟研究. 结果表明, 晶体取向对 Hugoniot 弹性极限和冲击响应塑性波具有显著的影响. 在纳米晶结构中, 裂纹沿着晶界形成, 降低了层裂强度.

图 3 平板撞击试验示意图及样品中的微观裂纹^[59]Fig. 3 Illustration of plate impact and the cracks in the samples^[59]

1.4 侵彻自锐性

侵彻自锐性是材料在穿甲过程中保持其尖锐头部形状的能力^[60-64]。在穿透过程中，锐角弹头能够减少阻力，提高穿甲效率，在相关军事领域有着至关重要的应用价值。在反装甲应用中，钨重金属和贫铀合金是两种主要的材料。贫铀材料做成的弹体在侵彻穿透过程中由于热塑剪切带诱导的“自锐化”行为表现出优异的穿透性。但贫铀材料对环境污染严重，因此考虑用钨合金来替代贫铀材料。

Liu 等^[60]结合高熵合金与钨合金的设计思路，制备了同时具有侵彻自锐性和高强度的 WFeNiMo 高熵合金。WFeNiMo 高熵合金不仅在准静态压缩载荷下具有良好的强度和延性，并且在高速时冲击时表现出优异的侵彻自锐性。研究结果表明 WFeNiMo 高熵合金由 FCC 基体及 BCC 枝晶相和 μ 相构成。在侵彻过程中，高密度的位错导致动态再结晶软化，激发了剪切带的形成和自锐化行为。同时，相比于传统钨合金，WFeNiMo 高熵合金随着冲击速度的增大，弹头由自锐化转为蘑菇状，而钨重金属始终表现为蘑菇状(见图 4)。微观结构表明，在两种侵彻模式下，残余的高熵合金弹体中，组成相出现缠结现象。WFeNiMo 高熵合金和钨重金属的研究揭示了材料侵彻自锐化的起源，为开发下一代高性能高熵合金侵彻材料提供了更多的理论支撑。

2 中高熵合金动态变形机理

金属材料的微观结构决定了其力学行为。在材

料学研究领域，研究人员致力于建立微观结构和力学性能之间的联系。本节总结概括了中高熵合金在动态载荷作用下的微观结构演化，包括位错、孪晶、相变和非晶化等结构。

2.1 缺陷

不同于准静态条件下的变形，动态载荷作用下，由于较高的应变率，材料内部会快速地累积大量的位错、孪晶界、晶界等缺陷。通常意义上我们将缺陷分为线缺陷和面缺陷，其中线缺陷的主要表现形式为位错，是塑性变形的基本载体；面缺陷涵盖晶界、层错、孪晶，当面缺陷产生时材料一般承担更高的应力。在很多情况下三种类型的缺陷同时存在。下面我们将从位错、层错、孪晶这三个方面阐述中高熵合金在动态载荷作用下的变形过程。

目前对位错的定量表征方法之一是利用 EBSD 技术中的 KAM (kernel average misorientation) 值计算^[79-82]：

$$\rho = \frac{2\theta}{lb} \quad (1)$$

式中 ρ 为几何必需位错密度， θ 和 l 为 EBSD 测得局部晶体取向差和特征长度， b 为伯氏矢量。位错增殖在准静态条件下很常见，在动态变形条件下，应变速率大幅上升，位错密度的提升更加剧烈^[31-37, 41-43]。以动态剪切变形为例，金属材料的变形集中于剪切区，如图 5(a)所示，剪切区 KAM 值相较于邻近区域大幅度上升。在中高熵合金的动态剪切实验结果表明^[33]，随着剪应变的增加，受到的剪切应力也越来越大，晶粒尺寸减小，KAM 值迅速增大。KAM 值的增大意味着高密度的位错增殖。位错增殖现象通常

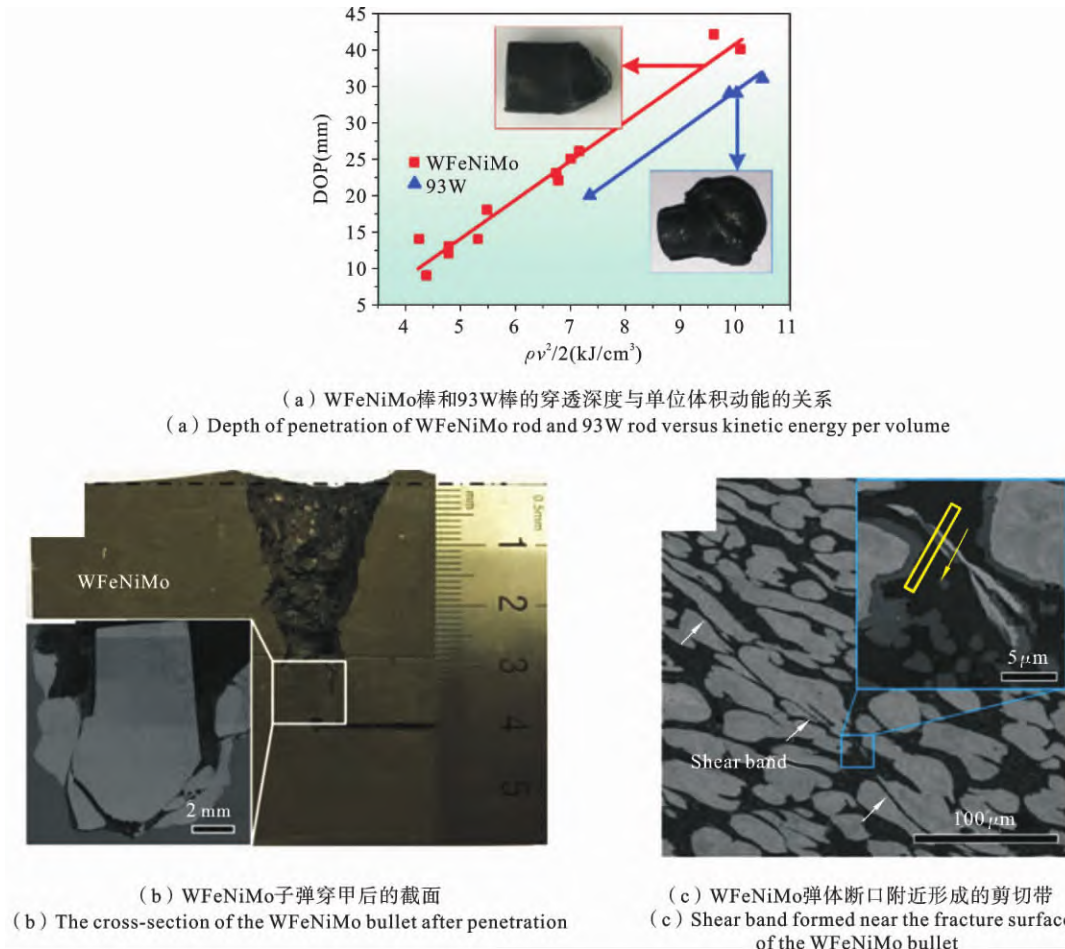


图 4 WFeNiMo 高熵合金自锐性^[60]

Fig. 4 Self-sharpening behaviors of WFeNiMo high entropy alloy^[60]

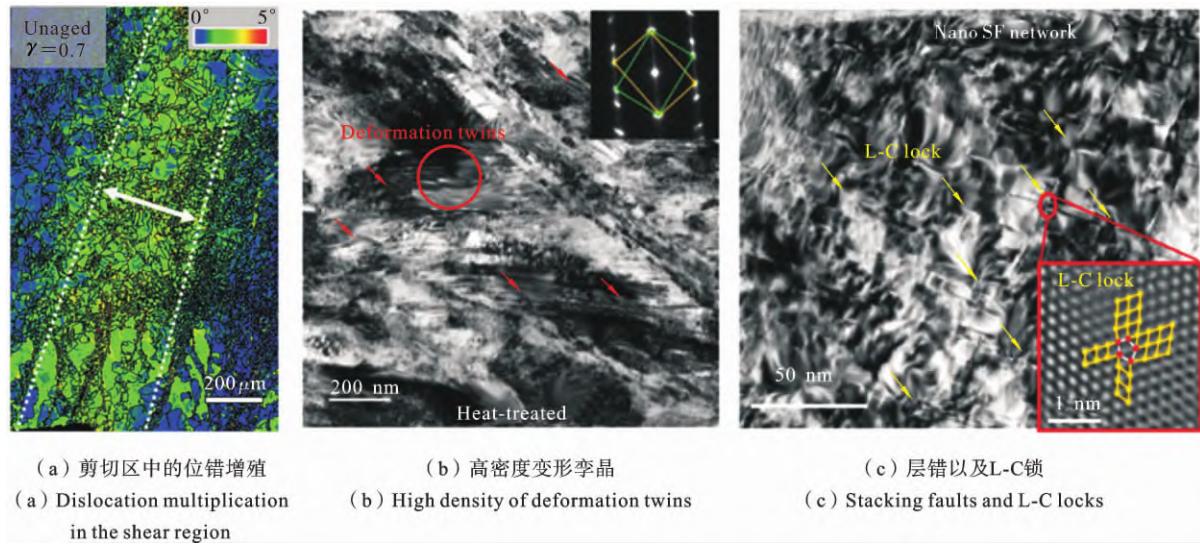
存在于任何一种形式的变形中,如动态拉伸、压缩、剪切、扭转等。

层错作为一种面缺陷,通常在应力应变水平较高的情况下产生.层错的产生和材料自身的层错能相关.层错之间会相互作用,形成新结构,如 L-C 锁、层错网格等.密集(layer dislocation)的层错堆垛还能诱发 HCP 相变^[31,43].层错在动态载荷条件和低温环境下较为常见.以动态拉伸为例,CoCrNi 中熵合金金属丝^[43]在室温和低温动态拉伸下,由于高应变率以及高应力水平条件下,样品内部观察到纳米间距的层错网格以及密集的 L-C 锁(见图 5(b-c)).MD 模拟研究表明,在高应变率和低温的耦合条件下,纳米孪晶以及层错的增殖、细化提供了额外的应变硬化能力,诱导强度和延展性同时提高。

孪晶是一种面缺陷,通过热处理能够获得退火

孪晶,通过变形能够产生变形孪晶.在动态冲击条件下,中高熵合金会形成大量的变形孪晶,变形孪晶镶嵌在晶粒中,进一步提高了应变水平(dynamic Hall-Petch relationship)^[35-37,43].应力水平的提高则会促进多级纳米孪晶的形成.多个方向且间距仅数纳米的孪晶密集地堆积在一起,极大程度的提升了加工硬化水平^[35-36].值得一提的是,在 CoCrNi 夏比冲击试验中观察到了多级纳米孪晶塞积在剪切带前端,极大地延缓了剪切带的扩展^[35-36]。

缺陷的形成不仅是应变的结果,同时能够促进应力的提高.最近,中高熵合金中化学短程序(chemical short range order, CSRO)结构再次成为学者们研究的热点问题^[6,11,29].在材料冲击载荷作用下,化学短程序对材料变形的影响成为热点研究课题.Xie 等^[29]构筑了单晶和纳米晶 CoCrNi 中熵

图 5 高熵合金动态变形后的微观结构^[33,43]Fig. 5 The microstructural characteristic of high entropy alloys after dynamic deformation^[33,43]

合金,研究化学短程序在冲击载荷下的作用.结果表明,由于邻近 Ni 和 Co/Cr 区域之间的晶格失配,单晶中的缺陷更倾向于在 Ni 偏聚的位置(具有高 CSRO 区域)形核;而在纳米晶的断裂过程中,裂纹更容易在晶界处形核.化学短程序结构对材料在动态载荷下变形的影响还需要更加详细、深入的研究.

2.2 相变

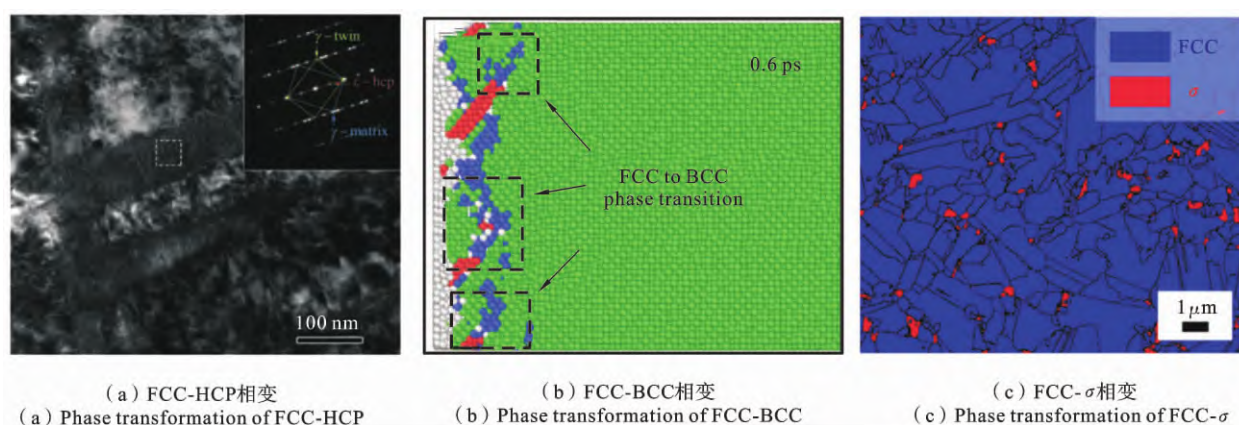
相变是指金属材料受到热力学因素、外加应力/应变的影响,其内部发生的微观组织的改变^[31-33,43-46].相变是材料内原子在三维空间尺度上的分布差异,是一种体缺陷.相变的发生通常伴随着能量的转换.相变带来的 TRIP 效应是钢铁为主的金属材料强韧化的一个重要手段^[44,83-85].在动态载荷下,材料的相变更容易触发.总体来说,相变的产生对材料的动态力学性能有增益效果.

中高熵合金中常见的相变形式包括: FCC→HCP, FCC→BCC, FCC→ σ 等(见图 6).在中高熵合金中,由 FCC 到 HCP 的相变最为常见. FCC 结构的原子堆积方式为 ABCABCABC,而 HCP 为 AB-ABAB.以 FCC 为基体的中高熵合金,在动态加载时易发生 FCC-HCP 的转变.晶粒尺寸异构的 CoCrNi 中熵合金^[31]在 77 K 温度下的动态剪切实验中,晶粒内部发生 FCC 到 HCP 的相变. CrMnFe-CoNi 高熵合金^[64]在 4.2 K 的极低温度下变形,发

生 FCC-HCP 的相变.这些相变极大地提高了材料的应变硬化能力,成为中高熵合金低温性能优于室温性能的重要原因.

HCP 相通常是 FCC→BCC 相变的过渡相. SiVCrMnFeCo 高熵合金^[86]在动态压缩时, VCrMn-FeCoNi 高熵合金^[19]在夏比冲击测试中,都会发生以 HCP 相为过渡态的 FCC→BCC 的相变.在极高的应变速率下,材料也会发生由 FCC 基体直接转变为 BCC 相的相变.如, AlCrFeNiV 高熵合金^[33,34]在动态剪切载荷作用下, Al_{0.6}CoCrFeNi 高熵合金^[69]在动态拉伸下,都会发生 FCC→BCC 的相变,而结构中并没有 HCP 相. FCC→BCC 相变的发生对于材料的力学性能并不一定是有利的.研究表明, CoCrNi 中熵合金^[64]在爆炸冲击作用下发生 FCC→BCC 的相变, Cr 元素在晶界处的富集促进了具有 BCC 结构的纳米沉淀形成,导致 CoCrNi 中熵合金延性和穿透能力的同时降低.

σ 相作为材料中的一种拓扑相,是中高熵合金中常见的晶间化合物.在含 3%(原子百分比)Al、Ti 的 CoCrNi 中熵合金^[32]发生动态剪切变形时,剪应变集中区会发生 FCC→ σ 的相变.此现象在单相 CoCrNi 中熵合金中并不会发生^[31].故推测 σ 相的形成与绝热温升时元素扩散相关.

图6 中高熵合金在冲击载荷下的相变^[31,32,85]Fig. 6 Phase transformation at impact loading of M/HEA^[31,32,85]

相变的发生和晶体取向密切相关. FeNiCrCo 高熵合金^[85] 的模拟研究中发现, 激波特征、塑性以及相变与晶体取向密切相关. 特别是 FCC→BCC 相变具有择优取向. 由于有限体积变化引起的单轴压缩和晶格旋转, 当激波速度达到一定值时, 沿 $[100]$ 方向发生 FCC→BCC 相变, 有助于触发位错形核. 在较低的激波速度下, 局部 FCC→BCC 相变及位错形核可以缓解剪切应力的集中.

总而言之, 相变是中高熵合金在冲击载荷作用下常见的变形方式. 相变对材料力学性能而言是一把“双刃剑”, 合理利用相变的增益效果能够极大的提高材料的动态力学性能.

2.3 动态非晶化

非晶合金是一种长程无序合金, 由于其拥有特殊的物理性能^[47-51], 非晶合金自发现以来一直是材料领域研究的热点问题. 高熵合金中引入非晶相可以为其力学性能提供额外的增韧机制^[47-51]. 在冲击载荷作用下, 高熵合金的应变集中区会发生非晶化. 非晶化的产生不仅取决于应变率, 也和材料自身的结构缺陷息息相关. 在材料变形过程中, 缺陷的不断堆积超过临界值就会形成非晶区.

一般认为, 缺陷的堆积提高了层错密度, 最终达到一定临界值就会产生非晶区^[48,49]. CrMnFeCoNi

高熵合金^[48,49] 在动态剪切变形后, 材料内部发生 FCC→HCP 相变时会在界面附近形成一些致密结构, 内部包括大量的层错、孪晶. 层错和孪晶沿 $\{111\}$ 平面的协同传播产生应变集中区域, 当这些区域的缺陷密度达到一定程度时就会形成非晶区(见图7). 变形过程中的非晶化变形提供了额外的强化和韧化机制, 材料实现了优异的力学性能. MD 模拟结果表明, CrMnFeCoNi 高熵合金的非晶化可能源于超细晶组织中高晶格摩擦应力和高密度的晶界对位错滑动的阻力.

中高熵合金中的晶格畸变对材料在高应变率下变形产生非晶化有显著影响. Jian 等^[51] 采用 MD 方法模拟研究了 CoCrNi 中熵合金在冲击载荷下诱导材料发生非晶化. 结果表明, 晶格畸变的存在促进了材料变形导致的非晶化. 晶格畸变程度越大, 非晶化区域所占的体积分数越大, 非晶化程度越高, 形成的孔洞越多. 且相对无晶格畸变的均质材料而言, 层裂强度会降低. Al_{0.1}CoCrFeNi 高熵合金^[47] 中纳米尺度的 BCC 相会促使材料在变形过程中产生高密度位错, 最终形成非晶化区域. 目前, 材料在极端应变率下变形产生非晶化的相关研究较少, 材料变形所致非晶化的机理尚不明晰, 亟需进一步的实验和理论研究.

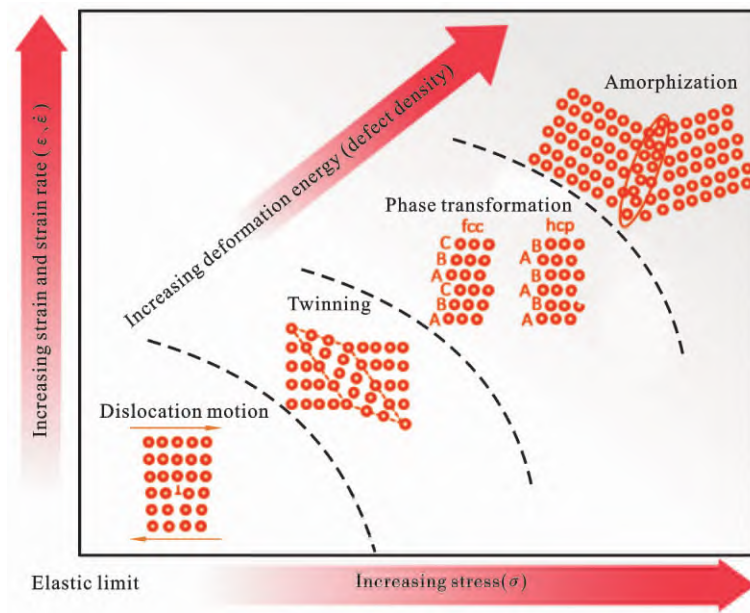


图 7 等原子 CoCrNi 基中高熵合金在变形程度递增时的分级变形机制示意图^[48]

Fig. 7 Proposed hierarchical deformation mechanism paradigm for the equiatomic CrCo-Ni-based HEAs subjected to increasing degrees of deformation^[48]

3 中高熵合金中的绝热剪切带

绝热剪切带 (adiabatic shear band, ASB) 是材料在变形过程中形成的变形局部化的狭长“颈缩”区域。材料在高速冲击作用下, 剧烈的局部塑性变形做功转化为热功高于热传导损失的热量, 导致局部发生热软化, 从而形成一条狭长的“颈缩”带。绝热剪切带是材料在高应变率载荷作用下的一种典型的破坏模式, 如金属切削、弹道冲击等过程材料内都会因为形成绝热剪切带而发生失效^[31, 40-42]。绝热剪切带的形成意味着塑性变形发生失稳, 因此研究 ASB 形成过程中材料微结构的演化至关重要。绝热剪切带的研究最早可追溯到 1944 年, Recht^[23] 研究低碳钢在高应变速率下失效破坏机制。一般认为, 绝热剪切带的形成是材料应变硬化与热软化互相竞争的结果, 即材料在变形时由于应变硬化能力的不足会发生变形局部化, 导致局部热软化。在此基础上, Bai 等^[87] 提出了“热塑失稳”的概念, 认为当热软化效应的影响超过材料应变硬化和应变率硬化的影响时, 材料内会形成绝热剪切带, 导致局部变形失稳, 这一概念

迅速地成为绝热剪切带萌生的判据。随着研究地深入, 也有学者认为当应变率超过一定临界值时就会发生绝热剪切局部化, 建立了形成绝热剪切带的临界应变率准则^[88]。1973 年, Culver^[89] 建立了材料内形成绝热剪切带的临界应变率准则, 也叫 Culver 准则。随后, Batr 等^[90] 从应力角度分析, 建立了临界应力准则。本节将从中高熵合金在冲击载荷作用下, 绝热剪切带内的动态再结晶过程和失效准则方面进行阐述。

3.1 绝热剪切带内的动态再结晶

绝热剪切带内由于剧烈塑性变形在极短时间产生剧烈升温而发生动态再结晶现象。动态再结晶通常在材料达到较高的塑性变形和较高的温度下发生。动态再结晶使得剪切带以及剪切带周围区域产生大量再结晶晶粒, 同时诱发局部软化, 材料内形成绝热剪切带。动态再结晶可以提升材料的动态压缩性能。Al_{0.1}CoCrFeNi 高熵合金^[41] 的动态压缩中观察到剪切带内部由于剧烈的塑性应变和较高的绝热升温导致的超细晶的形成。超细晶组织的形成又进一步提供一定的硬化能力, 使材料表现出优异动态压缩性能。

绝热剪切带的形成一直是材料在动态载荷下塑性失稳的一个重要原因. FeCrNi 高熵合金^[42]中观察到由于动态再结晶形成的超细晶粒能够在一定程度上延缓绝热剪切带的形成. 如图 8 所示, 绝热剪切带内、带外微观结构表现出不同的特征: 绝热剪切带附近的晶粒因位错滑移和孪生变形等被剧烈拉长、细化; 绝热剪切带内, 初始的晶粒组织完全消失, 并

通过“晶粒旋转”机制形成了再结晶晶粒, 晶粒大小约 50~200 nm. Li 等^[40]在 CrMnFeCoNi 高熵合金的动态剪切实验中得出: 冲击载荷下剪切变形区内形成的孪晶和动态再结晶形成的超细晶能够提供一定的加工硬化能力, 延缓材料形成绝热剪切带而失效, 使材料表现出优异的抗剪切变形能力.

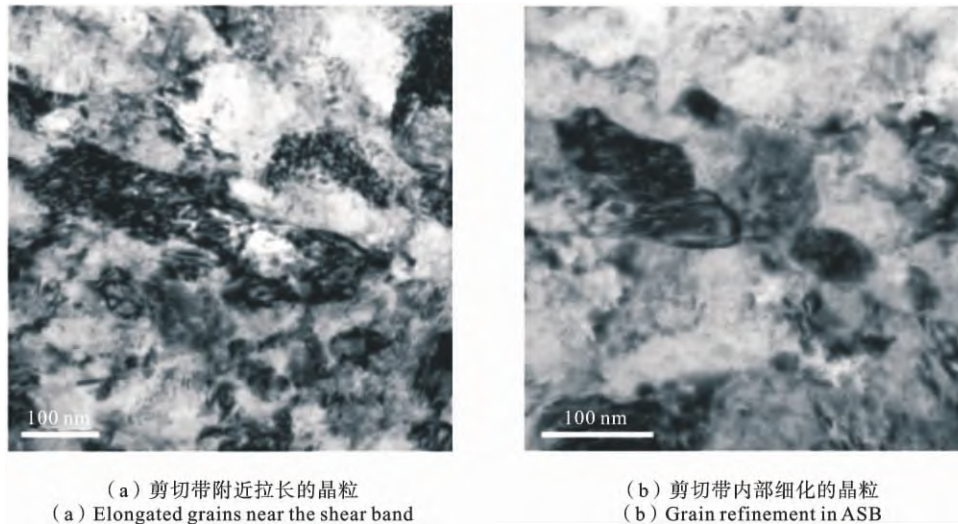


图 8 由晶粒旋转主导的动态再结晶^[42]

Fig. 8 Dynamic recrystallization by grain rotation^[42]

3.2 绝热剪切带失效准则

塑性变形局部化通常是引发金属材料失效的主要原因. 绝热剪切带的形成是材料应变硬化与热软化相互竞争的结果. 材料变形时, 若硬化能力不足, 便会发生局部软化, 造成变形局部化^[40-42]. 一般认为当流变应力达到最大值后, 材料内部便会形成绝热剪切带.

1974 年, Hargreaves 和 Werner^[71] 首先指出金属材料发生绝热剪切带失效由 3 个因素主导: 材料应变硬化、材料应变率硬化、热软化, 如下式:

$$\tau = f(\gamma, \dot{\gamma}, T) \quad (2)$$

式中 γ 和 $\dot{\gamma}$ 分别为剪应变和剪应变率. 对式 (1) 求导:

$$d\tau = \left(\frac{\partial \tau}{\partial \gamma}\right)_{\dot{\gamma}, T} d\gamma + \left(\frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}}\right)_{\gamma, T} d\dot{\gamma} + \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{\gamma, \dot{\gamma}} dT \quad (3)$$

即:

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = \left(\frac{\partial \tau}{\partial \dot{\gamma}}\right)_{\gamma, T} + \left(\frac{\partial \tau}{\partial \gamma}\right)_{\dot{\gamma}, T} \frac{d\dot{\gamma}}{d\dot{\gamma}} + \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_{\gamma, \dot{\gamma}} \frac{dT}{d\dot{\gamma}} \quad (4)$$

等式右边第 1 项表示材料的应变硬化能力, 第 2 项表示材料的应变速率敏感性, 第 3 项表示材料的热软化效应. 首先, 材料的应变硬化能力对材料的稳态变形起主导作用. 例如, 对于纳米晶来说, 几乎没有应变硬化能力, 所以塑性很差, 容易发生变形局部化. 第二, 如果材料的应变速率敏感性很高, 则会抑制变形局部化的发生, 材料在大应变下依然能够保持稳态变形. 第三, 准静态变形时, 材料内塑性变形做功产生的温升与热扩散作用几乎相当, 所以可以当作恒温变形; 但在动态变形时, 由于时间极短, 热扩散缓慢, 变形产生的温升会严重影响材料的塑性变形. 一般而言, 当

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} \leq 0 \quad (5)$$

材料便会发生变形局部化, 甚至引发绝热剪切带失效. 所以, 材料的绝热剪切带失效就是材料的应变硬化能力、应变速率敏感性、热软化之间相互竞争的

结果.

由材料动态变形的一阶热扰动分析得出绝热剪切带萌生时的临界剪应力 τ_c 有如下关系:

$$\rho C_p \left(\frac{d\tau}{d\gamma} \right) + \tau_c \left(\frac{dT}{dT} \right) < 0 \quad (6)$$

其中 ρ 为材料密度, C_p 为材料比热容, $\frac{\partial \tau}{\partial T}$ 是热软化系数, 由上述模型预测的剪切带宽度为:

$$\delta = 2 \left(\frac{\lambda T_c}{\tau_c \dot{\gamma}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

其中 λ 为热传导系数, T_c 为绝热剪切带形成温度. 上述模型没有考虑热软化对绝热剪切带扩展的影响, 所以通常理论预测的剪切带宽度小于实验测量值.

在异构中高熵合金动态变形过程中, 材料内软硬微区会发生协调变形, 从而激发非均匀变形诱导的应变硬化能力^[13-16]. 由式(3)-(5)可知, 应变硬化能力高的材料不容易发生塑性失稳, 形成绝热剪切带. 同时, 应变速率敏感性高的金属同样能够抑制绝热剪切带的形成. 传统金属中形成绝热剪切带的临界剪切应变 (*Culver* 判据) 为:

$$\gamma_c = \frac{\rho C_p n}{\partial \tau / \partial T} \quad (8)$$

式中 n 为材料应变硬化率. 在 CrMnFeCoNi 高熵合金^[26] 的动态剪切实验中发现, 异构组织能够显著提高材料的应变速率敏感性. 因此, Zhang 等^[32] 考虑应变速率敏感性的影响, 修正了临界剪切应变判据为:

$$\gamma_c = \frac{\rho C_p (n+m)}{\partial \tau / \partial T} \quad (9)$$

式中 m 为应变速率敏感系数. m 可由如下公式计算:

$$m = \frac{\partial \ln \tau}{\partial \ln \dot{\gamma}} \quad (10)$$

修正后的临界剪切应变判据能够更好的符合异构高熵合金的实验值.

4 中高熵合金动态载荷下的温升效应

4.1 绝热温升现象

材料塑性变形过程中, 由于塑性变形做功产生热量, 同时由于动态变形过程速度快, 时间短, 材料温度会急剧上升, 这一现象称为绝热温升. 以采用霍普金森杆装置进行的动态剪切实验为例, 由于加载

速度快, 变形的时间在 $100 \mu\text{s}$ 左右, 整个变形过程可近似为绝热过程. 因此, 剪切变形区因塑性应变引起的温升可估算为^[31,91]:

$$\Delta T = \frac{\eta}{\rho C_v} \int_0^{\gamma} \tau d\gamma_p \quad (11)$$

式中 η 是非弹性功转化为热功的比率 (也称 Taylor-Quinney 指数), ρ 和 C_v 分别是材料的密度和比热容, τ 和 γ_p 是剪切应力和剪切塑性应变.

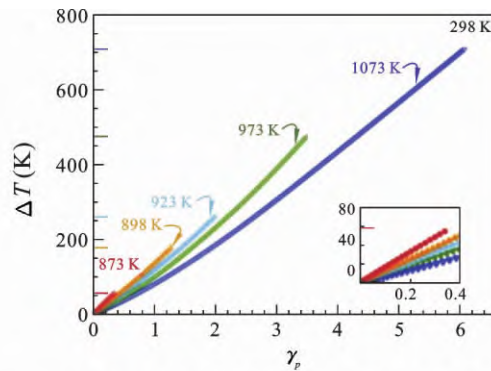
异构 CoCrNi^[31] 中熵合金动态剪切变形过程中, 不同退火温度得到的样品变形过程中温升差异较大. 如图 9(a) 所示, 退火温度低时 (873 K), 剪切变形过程中温升只有 60 K 左右; 当退火温度升高 (1073 K) 时, 材料的均匀塑性变形增大, 温升大幅升高, 可达 700 K 之多, 超过了材料的再结晶温度 ($0.5 T_m$, 熔点). 所以, 在动态载荷下, 样品温度的升高会导致绝热软化, 成为影响材料动态力学性能的重要因素之一.

绝热剪切带的形成和温升现象息息相关. 延缓材料热软化成为材料学研究的重点问题. 材料在室温下变形时, 绝热温升难以避免. 然而, 在低温 (77 K) 环境中, Al_{0.1}CoCrFeNi 高熵合金^[41] 的动态剪切变形表现出较小的绝热温升、较高的应变硬化能力和较高的应变速率敏感性. 研究表明, Al_{0.1}CoCrFeNi 高熵合金在动态变形的初始阶段, 高密度的纳米孪晶被激活; 随着应变的增大, 由于位错与孪晶界之间的相互作用, 出现了弥散的动态再结晶区域; 在随后的塑性变形过程中, 动态再结晶区域逐渐长大并结合, 最终演变为贯穿整个样品的绝热剪切带 (图 9(b)).

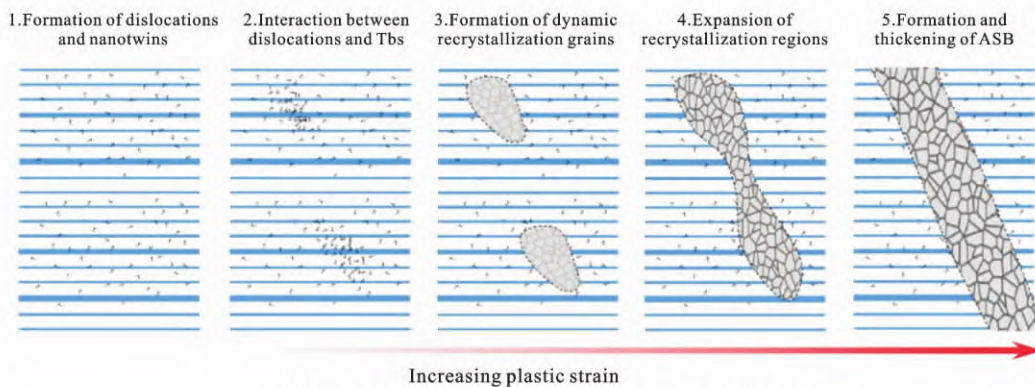
延缓绝热温升带来的热软化一直是学者们研究的重点问题. 由增材制造方法制备的 Ni₃₂Co₃₀Cr₁₀Fe₁₀Al₁₈ 共晶高熵合金^[75] 在动态变形过程中表现出优异的应变硬化能力. 与典型的镍基高温合金相比, 共晶高熵合金表现出优异的高温动态屈服强度.

4.2 温度效应

温度效应是指材料在动态加载过程中由于材料温度的升高而造成力学性能和微结构响应的变化. 对于低层错能中高熵合金而言, 高温容易导致屈服强度的降低以及加速热软化过程; 低温则会使屈服强度增大, 且具有更高的加工硬化能力.



(a) CoCrNi中熵合金动态剪切过程中的温升现象
 (a) Temperature rising in dynamic shear of CoCrNi medium entropy alloy



(b) Al_{0.1}CoCrFeNi高熵合金压缩过程中剪切带形成示意图
 (b) Formation of shear band in compression of Al_{0.1}CoCrFeNi high entropy alloy

图 9 绝热剪切变形中的温升及绝热剪切带的形成示意图^[31-41]

Fig. 9 Temperature rising in dynamic shear and illustrative formation in dynamic compression^[31-41]

CoCrFeMnNi 作为一种经典的高熵合金,尤其在温度效应以及应变率效应方面有着广泛的研究.图 10 是 CoCrFeMnNi 高熵合金^[92]在不同温度下的动态压缩性能及相应的微结构图.研究表明,变形孪晶和位错塞积的协同作用主导高熵合金在不同温度下的塑性变形.在 77 K 环境下变形时,纳米孪晶的形成和位错滑移普遍存在,诱导孪晶界与位错相互作用的发生,从而产生更高的应变硬化能力,表现出更为优异的力学性能.由于 CoCrFeMnNi 高熵合金^[72]的层错能较低,在极低温(4.2 K)环境中变形时材料发生 FCC→HCP 相变.HCP 相中除了位错滑移外,高密度的{0001}层错和{10-11}⟨1-210⟩纳米孪晶被激活以协调塑性变形.更有趣的是,在变形后的材料中还发现了 HCP→FCC 的逆相变.研究表明该逆相变是由变形导致的局部热耗散引起的.

可逆的 FCC↔HCP 相变和孪生形成的纳米层片双相结构共同作用,提高了材料的硬化能力,同时促进了动态“Hall-Petch”效应.超细晶结构 CoCrFeMnNi 高熵合金^[78]在 77 K 低温下动态变形会产生两种不同类型的剪切变形带,即常见的由低角度晶界(LAGB)构成的剪切带和罕见的孪晶耦合型剪切带.高熵合金的变形行为不仅受温度的影响,同时和应变速率有着很大的关系^[5,26,66].高应变速率下,CoCrFeMnNi 高熵合金的变形受位错塞积与孪生共同影响.而在低应变速率下,变形主要受由位错的滑动控制.

目前,针对 BCC 高熵合金体系的温度效应研究较为有限.BCC 难熔高熵合金具有高熔点的属性,这一属性导致其在动态变形下表现出特别的现象.Hu 等^[65]研究了 TaNbHfZrTi 难熔高熵合金在动

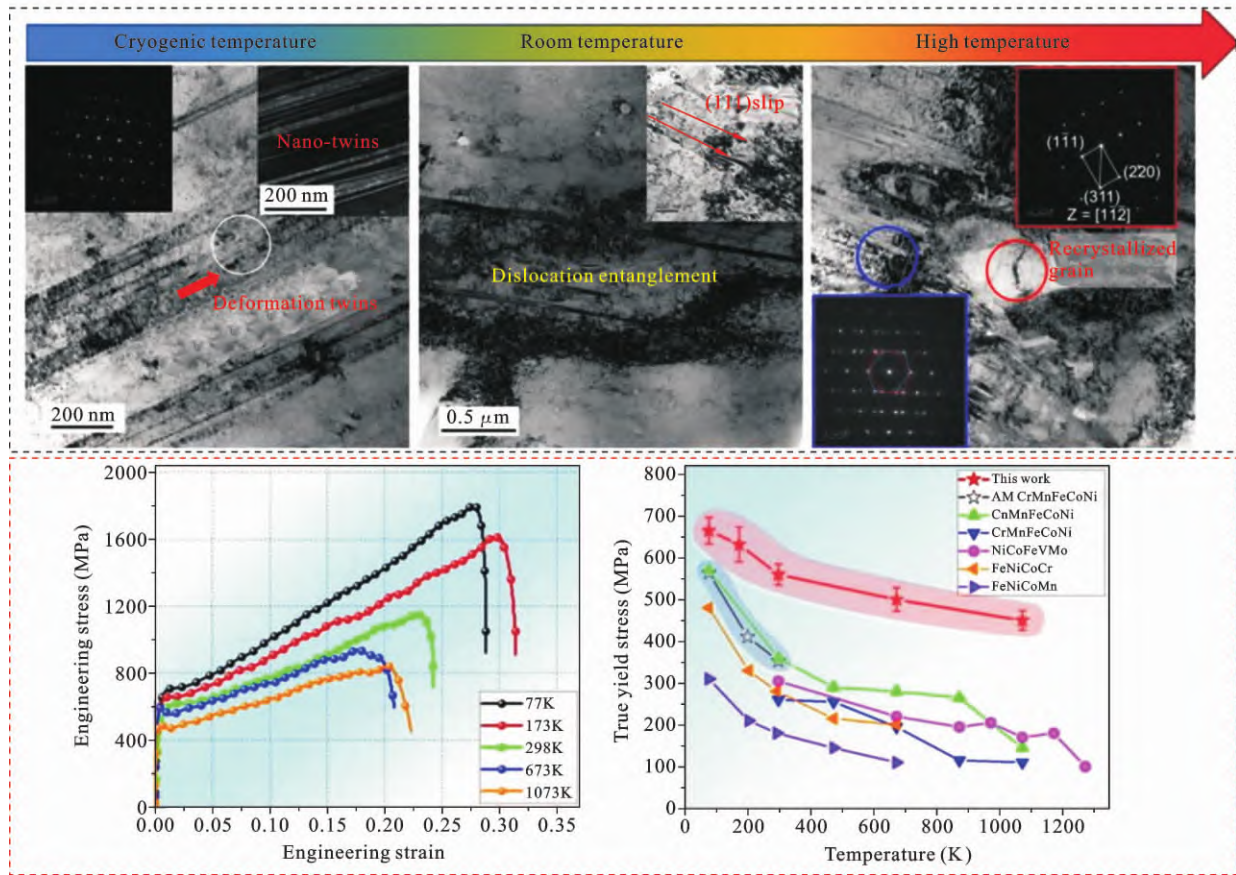


图 10 CoCrFeMnNi 高熵合金的温度效应^[92]

Fig. 10 Temperature effect on the CoCrFeMnNi high entropy alloy^[92]

态压缩实验中的微结构特征。随着试验温度从 293 K 上升到 673 K, TaNbHfZrTi 高熵合金应变率敏感性从 5.3 上升到 75.8。研究表明, 温度升高带来位错运动的粘阻效应增大, 从而导致应变率敏感性的增大。在高温条件下, 该 BCC 难熔高熵经过较大的塑性变形后, 晶粒组织依然能保持均匀状态, 表现出优异的高温稳定性和塑性。

5 总结与展望

中高熵合金作为一类新型的金属材料, 其使役性能优异且变形机制独特, 在冲击载荷下同样表现出优异的力学性能。不同于准静态条件下的变形, 材料在动态载荷作用下会形成绝热剪切带以及相关的其他特殊的微观结构。中高熵合金在动态载荷作用下, 材料的塑性变形主要由高密度位错、层错和孪晶、非晶化等微观结构承担。在极端条件下(高应变、

高应变率、高温、低温等), 中高熵合金易发生绝热剪切带诱导的失效。绝热剪切带内由于塑性变形导致的温升会促进动态再结晶的发生。

目前, 学者们针对中高熵合金在动态载荷下的性能和变形机理进行了大量的研究, 但依然存在一些悬而未决的前沿问题: 适合中高熵合金动态变形的理论模型; 中高熵合金动态载荷下的微结构演化的多尺度观测实验; 异构中高熵合金动态载荷条件下的变形物理; BCC 结构高熵合金动态力学行为的深入研究等相关研究。

参考文献

[1] George E P, Raabe D, Ritchie R O. High-entropy alloys [J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4: 515-534.
 [2] Ma Y, Yang M X, Yuan FP, Wu X L. A review on heterogeneous nanostructures: A strategy for superi-

- or mechanical properties in metals[J]. *Metals*, 2019, 9:598.
- [3] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang E H, George E P, Ritchie R O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345: 1153-1161.
- [4] Liu G, Zhang G J, Jiang F, Ding X D, Sun Y J, Sun J, Ma E. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 344-50.
- [5] Li Z, Zhao S, Diao H, Liaw P K, Meyers M A. High-velocity deformation of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy: Remarkable resistance to shear failure [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42742.
- [6] Chen X F, Wang Q, Cheng Z Y, Zhu M L, Zhou H, Jiang P, Zhou L L, Xue Q Q, Yuan F P, Zhu J, Wu X L, Ma E. Direct observation of chemical short-range order in a medium-entropy alloy[J]. *Nature*, 2021, 592: 712-716.
- [7] Zhang R P, Zhao S T, Ding J, Chong Y, Jia T, Ophus C, M. Asta, Ritchie R O, Minor A M. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy[J]. *Nature*, 2020, 582: 283-287.
- [8] Li Q J, Sheng H, Ma E. Strengthening in multi-principal element alloys with local-chemical-order roughened dislocation pathways[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3563.
- [9] He Q F, Wang J G, Chen H A, Ding Z Y, Zhou Z Q, Xiong L H, Luan J H, Pelletier J M, Qiao J C, Wang Q, Fan L L, Ren Y, Zeng Q S, Liu C T, Pao C W, Srolovitz D J, Yang Y. A highly distorted ultraelastic chemically complex Elinvar alloy[J]. *Nature*, 2022, 603: 251-257.
- [10] Tan Y Y, Su M Y, Xie Z C, Chen Z J, Gong Y, Zheng L R, Shi Z, Mo G, Li Y, Li L W, Wang H Y, Dai L H. Chemical composition dependent local lattice distortions and magnetism in high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2021, 129: 107050.
- [11] Zhang F X, Song H Q. Effect of atomic size mismatch and chemical complexity on the local lattice distortion of BCC solid solution alloys[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104367
- [12] Li J, Chen Y, He Q, Xu X, Wang H, Jiang C, Liu B, Fang Q, Liu Y, Yang Y, Liaw P K, Liu C T. Heterogeneous lattice strain strengthening in severely distorted crystalline solids[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, 119: 25.
- [13] Zhu Y T, Ameyama K, Anderson P M, Beyerlein I J, Gao H J, Kim H S, Lavernia E, Mathaudhu S, Mughrabi H, Ritchie R O, Tsuji N, Zhang X U, Wu X L. Heterostructured materials: superior properties from hetero-zone interaction[J]. *Materials Research Letters*, 2021, 9: 1-31.
- [14] Wu X L, Zhu Y T. Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties[J]. *Materials Research Letters*, 2017, 5: 527-532.
- [15] Liu X L, Yuan F P, Zhu Y T, Wu X L. Extraordinary Bauschinger effect in gradient structured copper [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 150: 57-60.
- [16] Yang M X, Pan Y, Yuan F P, Zhu Y T, Wu X L. Back stress strengthening and strain hardening in gradient structure[J]. *Materials Research Letters*, 2016, 4: 145-151.
- [17] Jiao M, Lei Z, Wu Y, Du J, Zhou X Y, Li W, Yuan X, Liu X, Zhu X, Wang S, Zhu H, Cao P, Liu X, Zhang X, Wang H, Jiang S, Lu Z. Manipulating the ordered oxygen complexes to achieve high strength and ductility in medium-entropy alloys [J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 806.
- [18] Ma E, Wu X. Tailoring heterogeneities in high-entropy alloys to promote strength-ductility synergy [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5623.
- [19] Jo Y H, Jung S, Choi W M, Sohn S S, Kim H S, Lee B J, Kim N J, Lee S. Cryogenic strength improvement by utilizing room-temperature deformation twinning in a partially recrystallized VCrMnFeCoNi high-entropy alloy [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15719.
- [20] Shi P, Ren W, Zheng T, Ren Z, Hou X, Peng J, Hu P, Gao Y, Zhong Y, Liaw P K. Enhanced strength-ductility synergy in ultrafine-grained eutectic high-entropy alloys by inheriting microstructural lamellae[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 489.
- [21] Li Y, Li W, Li S, Min N, Jiang L, Zhou Q, Jin X. Ensuring the strength and ductility synergy in an aus-

- tenitic stainless steel: single- or multi-phase hetero-structures design[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 193: 81-85.
- [22] Li Y, Lu Y, Li W, Khedr M, Liu H, Jin X. Hierarchical microstructure design of a bimodal grained twinning-induced plasticity steel with excellent cryogenic mechanical properties[J]. *Acta Materialia*, 2018, 158: 79-94.
- [23] Recht R F. Catastrophic Thermoplastic Shear[J]. *Journal of Applied Mechanics*, 1964, 63: 189-193.
- [24] Lee C, Kim G, Chou Y, Musicó B L, Gao M C, An K, Song G, Chou Y-C, Keppens V, Chen W, Liaw P K. Temperature dependence of elastic and plastic-deformation behavior of a refractory-high-entropy alloy[J]. *Science Advances*, 2020, 6: aaz4748.
- [25] Singh M, Das A, Venugopalan T, Mukherjee K, Walunj M, Nanda T, Kumar B R. Impact of Martensite Spatial Distribution on Quasi-Static and Dynamic Deformation Behavior of Dual-Phase Steel[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 49: 463-475.
- [26] Yang Z L, Yang M X, Ma Y, Zhou L L, Cheng W Q, Yuan F P, Wu X L. Strain rate dependent shear localization and deformation mechanisms in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy with various microstructures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 793: 139854.
- [27] Cantor B, Chang I T H, Knight P, Vincent A J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375-377: 213-218.
- [28] Liang Y J, Wang L, Wen Y, Cheng B, Wu Q, Cao T, Xiao Q, Xue Y, Sha G, Wang Y, Ren Y, Li X, Wang L, Wang F, Cai H. High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4063.
- [29] Xie Z C, Jian W R, Xu S Z, Beyerlein I J, Zhang X Q, Wang Z H, Yao X H. Role of local chemical fluctuations in the shock dynamics of medium entropy alloy CoCrNi[J]. *Acta Materialia*, 2021, 221: 117380.
- [30] Seol J B, Ko W S, Sohn S S, Na M Y, Chang H J, Heo Y U, Kim J G, Sung H, Li Z, Pereloma E, Kim H S. Mechanically derived short-range order and its impact on the multi-principal-element alloys[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 6766.
- [31] Ma Y, Yuan F P, Yang M X, Jiang P, Ma E, Wu X L. Dynamic shear deformation of a CrCoNi medium-entropy alloy with heterogeneous grain structures[J]. *Acta Materialia*, 2018, 148: 407-418.
- [32] Zhang Z H, Ma Y, Qin S, Wang J, Yang M X, Jiang P, Wu X L, Yuan F P. Unusual phase transformation and novel hardening mechanisms upon impact loading in a medium entropy alloy with dual heterogeneous structure[J]. *Intermetallics*, 2022, 151: 107747.
- [33] Qin S, Yang M X, Liu Y K, Jiang P, Fan J T, Yuan F P, Wu X L. Superior dynamic shear properties and deformation mechanisms in a high entropy alloy with dual heterogeneous structures[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 19: 3287-3301.
- [34] Qin S, Yang M X, Jiang P, Wang J, Wu X L, Zhou H, Yuan F P. Superior dynamic shear properties by structures with dual gradients in medium entropy alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 153: 166-180.
- [35] Yang M X, Zhou L L, Wang C, Jiang P, Yuan F P, Ma E, Wu X L. High impact toughness of CrCoNi medium-entropy alloy at liquid-helium temperature[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 172: 66-71.
- [36] Wu X L, Yang M X, Jiang P, Wang C, Zhou L L, Yuan F P, Ma E. Deformation nanotwins suppress shear banding during impact test of CrCoNi medium-entropy alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 178: 452-456.
- [37] Liu X R, Feng H, Wang J, Chen X F, Jiang P, Yuan F P, Li H B, Ma E, Wu X L. Mechanical property comparisons between CrCoNi medium-entropy alloy and 316 stainless steels[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 108: 256-269.
- [38] Li D, Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures[J]. *Intermetallics*, 2016, 70: 24-28.
- [39] Ding Z Y, Xie J T, Wang C, Wang T, Chen A Y, Wang X G, Gan B. Twin-induced transformation strengthening of CoCrNi-based medium-entropy alloy with a gradient nanostructure[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 3969-3976.
- [40] Li Z Z, Zhao S T, Alotaibi S M, Liu Y, Wang B F,

- Meyers M A. Adiabatic shear localization in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2018, 151: 424-431.
- [41] Jiang K, Li J, Kan X, Zhao F, Hou B, Wei Q, Suo T. Adiabatic shear localization induced by dynamic recrystallization in an FCC high entropy alloy[J]. *International Journal of Plasticity*, 2023, 162: 103550.
- [42] Fu A, Liu B, Li Z, Wang B, Cao Y, Liu Y. Dynamic deformation behavior of a FeCrNi medium entropy alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 100: 120-128.
- [43] Qiao Y, Cao F H, Chen Y, Wang H Y, Dai L H. Impact tension behavior of heavy-drawn nanocrystalline CoCrNi medium entropy alloy wire[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 856: 144041.
- [44] Wu Q, He F, Li J, Kim H S, Wang Z, Wang J. Phase-selective recrystallization makes eutectic high-entropy alloys ultra-ductile[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 4697.
- [45] Jiang W, Gao X, Cao Y, Liu Y, Mao Q, Gu L, Zhao Y. Charpy impact behavior and deformation mechanisms of Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ high-entropy alloy at ambient and cryogenic temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 837: 142735.
- [46] Jo Y H, Kim D G, Jo M C, Doh K Y, Sohn S S, Lee D, Kim H S, Lee B J, Lee S. Effects of deformation-induced BCC martensitic transformation and twinning on impact toughness and dynamic tensile response in metastable VCrFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 1056-1067.
- [47] Jiang K, Zhang Q, Li J, Li X, Zhao F, Hou B, Suo T. Abnormal hardening and amorphization in an FCC high entropy alloy under extreme uniaxial tension[J]. *International Journal of Plasticity*, 2022, 159: 103463.
- [48] Zhao S T, Li Z Z, Zhu C Y, Yang W, Zhang Z R, Armstrong D E J, Grant P S, Ritchie R O, Meyers M A. Amorphization in extreme deformation of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Science Advance*, 2021, 7: 3108.
- [49] Wang H, Chen D K, An X H, Zhang Y, Sun S J, Tian Y Z, Zhang Z F, Wang A G, Liu J Q, Song M, Ringer S P, Zhu T, Liao X Z. Deformation-induced crystalline-to-amorphous phase transformation in a CrMnFeCoNi high-entropy alloy[J]. *Science Advances*, 2021, 7: 3105.
- [50] Tang Y Q, Li D Y. Dynamic response of high-entropy alloys to ballistic impact[J]. *Science Advances*, 2022, 8: 9096.
- [51] Jian W R, Xie Z C, Xu S Z, Yao X H, Beyerlein I J. Shock-induced amorphization in medium entropy alloy CoCrNi[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 209: 114379.
- [52] Lee J, Park J M, Moon J, Park H, Kim H S. Charpy impact toughness of Cu-Fe-Mn-based immiscible medium-entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 862: 144464.
- [53] Yang D C, Jo Y H, Ikeda Y, Körmann F, Sohn S S. Effects of cryogenic temperature on tensile and impact properties in a medium-entropy VCoNi alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 90: 159-167.
- [54] Kim Y K, Kim M C, Lee K A. 1.45 GPa ultrastrong cryogenic strength with superior impact toughness in the in-situ nano oxide reinforced CrMnFeCoNi high-entropy alloy matrix nanocomposite manufactured by laser powder bed fusion[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 97: 10-19.
- [55] Liu S S, Feng G Z, Xiao L J, Guan Y L, Song W D. Shock-induced dynamic response in single and nanocrystalline high-entropy alloy FeNiCrCoCu[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 239: 107859.
- [56] Li L X, Liu X Y, Xu J, Hu S C, Cai Y, Lu L, Cheng J C, Tang Y, Li C, Zhang N B, Luo S N. Shock compression and spall damage of dendritic high-entropy alloy CoCrFeNiCu[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947: 169650.
- [57] Zhang N B, Xu J, Feng Z D, Sun Y F, Huang J Y, Zhao X J, Yao X H, Chen S, Lu L, Luo S N. Shock compression and spallation damage of high-entropy alloy Al_{0.1}CoCrFeNi[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 128: 1-9.
- [58] Jiang Z J, He J Y, Wang H Y, Zhang S H, Lu Z P, Dai L H. Shock compression response of high entropy alloys[J]. *Materials Research Letters*, 2016, 4: 226-232.
- [59] Hawkins M C, Thomas S, Hixson R S, Gigax J, Li N, Liu C, Valdez J A, Fensin S. Dynamic properties

- of FeCrMnNi a high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 840: 142906.
- [60] Liu X F, Tian Z L, Zhang X F, Chen H H, Liu T W, Chen Y, Wang Y J, Dai L H. "Self-sharpening" tungsten high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 186: 257-266.
- [61] Chen H H, Zhang X F, Dai L H, Liu C, Xiong W, Tan M T. Experimental study on WFeNiMo high-entropy alloy projectile penetrating semi-infinite steel target [J]. *Defence Technology*, 2022, 18: 1470-1482.
- [62] Koutsospyros A, Braida W, Christodoulatos C, D. Dermatasb, Strigul N. A review of tungsten from environmental obscurity to scrutiny[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 136: 1-19.
- [63] Guo W Q, Wang S W, Li G J, Zhao S T, Pei Y L, Zhao H G, Zhou J Y, Hu Z Y, Jiang H T. Self-sharpening mechanism of kinetic energy penetrator nose constructed of tungsten-fiber-reinforced Cu-Zn matrix composite[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023: 1589-1596.
- [64] Chen J, Liu T W, Cao F H, Wang H Y, Chen Y, Dai L H. Deformation Behavior and Microstructure Evolution of CoCrNi Medium-Entropy Alloy Shaped Charge Liners[J]. *Metals*, 2022, 12: 811.
- [65] Hu M L, Song W D, Duan D D, Wu Y. Dynamic behavior and microstructure characterization of TaNbHfZrTi high-entropy alloy at a wide range of strain rates and temperatures[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2020, 182: 105738.
- [66] Qiao Y, Chen Y, Cao F H, Wang H Y, Dai L H. Dynamic behavior of CrMnFeCoNi high-entropy alloy in impact tension[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2021, 158: 104008.
- [67] Zhang T W, Ma S G, Zhao D, Wu Y C, Zhang Y, Wang Z H, Qiao J W. Simultaneous enhancement of strength and ductility in a NiCoCrFe high-entropy alloy upon dynamic tension: Micromechanism and constitutive modeling[J]. *International Journal of Plasticity*, 2020, 124: 226-246.
- [68] Jiang K, Li J G, Meng Y F, Hou B, Suo T. Dynamic tensile behavior of Al_{0.1}CoCrFeNi high entropy alloy: Experiments, microstructure and modeling over a wide range of strain rates and temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 860: 144275.
- [69] Wang L, Qiao J W, Ma S G, Jiao Z M, Zhang T W, Chen G, Zhao D, Zhang Y, Wang Z H. Mechanical response and deformation behavior of Al_{0.6}CoCrFeNi high-entropy alloys upon dynamic loading[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 727: 208-213.
- [70] Zhang T W, Jiao Z M, Wang Z H, Qiao J W. Dynamic deformation behaviors and constitutive relations of an AlCoCr_{1.5}Fe_{1.5}NiTi_{0.5} high-entropy alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 136: 15-19.
- [71] Tang Y, Wang R X, Xiao B, Zhang Z R, Li S, Qiao J W, Bai S X, Zhang Y, Liaw P K. A review on the dynamic-mechanical behaviors of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 135: 101090.
- [72] Ming K S, Li B, Bai L C, Jiang P, Wu X, Zheng S J, Wang J. Dynamically reversible shear transformations in a CrMnFeCoNi high-entropy alloy at cryogenic temperature[J]. *Acta Materialia*, 2022, 232: 117937.
- [73] Zhang C, Yu Q, Tang Y T, Xu M, Wang H, Zhu C, Ell J, Zhao S, MacDonald B E, Cao P, Schoenung J M, Vecchio K S, Reed R C, Ritchie R O, Lavernia E J. Strong and ductile FeNiCoAl-based high-entropy alloys for cryogenic to elevated temperature multifunctional applications[J]. *Acta Materialia*, 2023, 242: 118449.
- [74] He J Y, Zhu C, Zhou D Q, Liu W H, Nieh T G, Lu Z P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures[J]. *Intermetallics*, 2014, 55: 9-14.
- [75] Yuan K B, Yao X H, Yu Y Q, Wang R F, Chai Z S, Zhou K X, Wang Z J. Dynamic thermomechanical response and constitutive modeling of eutectic high-entropy alloy[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 246: 108148.
- [76] Hu M L, Song K K, Song W D. Dynamic mechanical properties and microstructure evolution of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy at different temperatures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 892: 162097.
- [77] Guo Y Z, Ruan Q C, Zhu S X, Wei Q, Lu J A, Hu B, Wu X H, Li Y L. Dynamic failure of titanium: Temperature rise and adiabatic shear band formation [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2020, 135: 103811.

- [78] Li X Y, Sun S J, Zou Y, Zhu Q, Tian Y Z, Wang J W. Twin-coupled shear bands in an ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloy deformed at 77K [J]. *Materials Research Letters*, 2022, 10: 385-391.
- [79] Poole B, Dunne F P E. Slip band interactions and GND latent hardening in a galling resistant stainless steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 813: 141176.
- [80] Saravanan N, Karamched P S, Liu J, Rainasse C, Scenini F, Lozano-Perez S. Using local GND density to study SCC initiation[J]. *Ultramicroscopy*, 2020, 217: 113054.
- [81] Ateba Betanda Y, Helbert A L, Brisset F, Mathon M H, Waeckerlé T, Baudin T. Measurement of stored energy in Fe-48%Ni alloys strongly cold-rolled using three approaches: Neutron diffraction, Dilamare and KAM approaches[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 614: 193-198.
- [82] Erinosh T O, Dunne F P E. Lattice strain distributions due to elastic distortions and GND development in polycrystals[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2014, 67: 62-86.
- [83] Chung H, Choi W S, Jun H, Do H S, Lee B J, Choi P P, Han H N, Ko W S, Sohn S S. Doubled strength and ductility via maraging effect and dynamic precipitate transformation in ultrastrong medium-entropy alloy[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 145.
- [84] Yang K, Feng Z D, Zhao X J, Li J F, Huang J Y. Phase transitions in additively manufactured high-entropy alloy Cr₁₀Mn₁₀Fe₆₀Co₁₀Ni₁₀ induced by high strain rate compression[J]. *Scripta Materialia*, 2022, 221: 114955.
- [85] Xie H C, Ma Z C, Zhang W, Zhao H W, Ren L Q. Phase transition in shock compressed high-entropy alloy FeNiCrCoCu [J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2023, 238: 107855.
- [86] Kim D G, Jo M C, Kim H S, Lee B J, Lee S, Sohn S S. Effects of deformation-induced martensitic transformation on quasi-static and dynamic compressive properties of metastable SiVCrMnFeCo high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 931: 167543.
- [87] Bai Y L, Xue Q, Xu Y B, Shen L T. Characteristics and microstructure in the evolution of shear localization in Ti-6Al-4V alloy[J]. *Mechanics of Materials*, 1994, 17: 155-164.
- [88] Batr R C, Kim C H. Adiabatic shear banding in elastic viscoplastic nonpolar and dipolar materials[J]. *International Journal of Plasticity*, 1990, 6: 127-141.
- [89] Culver R S. Thermal instability strain in dynamic plastic deformation[M]. *Metallurgical Effects at High Strain Rates*, Springer, 1973: 519-530.
- [90] Batr R C, Kim C H. Analysis of shear banding in twelve materials[J]. *International Journal of Plasticity*, 1992, 8: 425-452.
- [91] Xue Q, Gray G T, Henrie B L, Maloy S A, Chen S R. Influence of shock prestraining on the formation of shear localization in 304 stainless steel[J]. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2005, 36A: 1471-1486.
- [92] Chen H Y, Liu Y, Wang Y G, Li Z G, Wang D, Kosiba K. Temperature-dependent dynamic compressive properties and failure mechanisms of the additively manufactured CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. *Materials & Design*, 2022, 224: 111324.

Research Progress on Dynamic Behavior of Medium/High-Entropy Alloys

Zihan Zhang^{1,2} Yan Ma¹ Fuping Yuan^{1,2}

(¹State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190)

(²School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049)

Abstract Medium/high-entropy alloys are a class of multi-principal alloys proposed in the last two decades, which are totally different from the traditional alloy design idea with only 1-2 principal elements. Medium/high-entropy alloys show excellent mechanical properties under both quasi-static and dynamic conditions due to their unique composition design, as compared to the traditional metals such as aluminum alloys, titanium alloys and steels. In this review, research progress on dynamic properties, including dynamic shear properties, Charpy impact properties, dynamic spalling strength, and self-sharpening during penetration of medium/high-entropy alloys, is first introduced. Then, the microstructural deformation mechanisms on the dynamic response of medium/high-entropy alloys are presented. Moreover, research progress on temperature effects and shear banding in medium/high-entropy alloys is introduced. Finally, the future perspective on the application of medium/high-entropy alloys in the fields of impact dynamics is presented.

Key words medium/high-entropy alloys, dynamic loading, mechanical properties, shear bands, temperature effects