

面向航天的面心立方高熵合金增材制造研究进展

杨重远¹ 曹福俊² 马晨曦¹

(1 上海宇航系统工程研究所, 上海 201109)

(2 凌云工业股份有限公司凌云中央研究院, 上海 201708)

文 摘 在各种新兴的先进工程材料中,面心立方结构高熵合金因比强度高、低温韧性好、耐磨损和耐腐蚀等优点在航天的多个领域内极具应用潜力。激光增材制造技术因可制备复杂结构、加工过程高度可控等特点,被广泛用于高熵合金材料零部件的生产。本文主要介绍了激光增材制造面心立方高熵合金的研究进展,对激光增材制造工艺,如选区激光熔化成形(SLM)和激光熔化沉积技术(LMD)等进行了系统性的总结,并且对激光增材制造面心立方高熵合金的显微组织与力学性能、激光增材制造过程中的缺陷及其形成机理进行了总结并分析。此外,对热等静压、时效、退火、热机械加工和均质化等后处理工艺进行了阐述。最后,对激光增材制造面心立方高熵合金部件一体化应用中面临的机遇和挑战进行了讨论和展望。

关键词 面心立方高熵合金,激光增材制造,组织性能,后处理工艺

中图分类号:V460

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2025.S1.002

Progress in Additive Manufacturing of Face-centered Cubic High-entropy Alloys for Aerospace Applications

YANG Zhongyuan¹ CAO Fujun² MA Chenxi¹

(1 Shanghai Aerospace System Engineering Institute, Shanghai 201109)

(2 Lingyun Central Research Institute, Lingyun Industrial Co., Ltd, Shanghai 201708)

Abstract Among various emerging advanced engineering materials, face-centered cubic (FCC) high-entropy alloys have high potential application in many fields of aerospace due to its advantages of high specific strength, low temperature toughness, wear resistance and corrosion resistance. Laser additive manufacturing has been widely used in the preparation of high-entropy alloys due to its capacity in manufacturing complex structure and highly controllable processing process. This paper mainly introduces the research progress of laser additive manufacturing of FCC high entropy alloys, such as selective laser melting (SLM) and laser melting deposition (LMD). This paper reviews the microstructure and mechanical properties of FCC high entropy alloys prepared via laser additive manufacturing, as well as the defects that arise during the process and their underlying formation mechanisms. Besides, the post-treatment processes such as hot isostatic pressing, aging, annealing, hot process and homogenization are described. Finally, the opportunities, challenges, and prospects of laser additive manufacturing of FCC high entropy alloys in large-scale components are discussed.

Key words Face-centered cubic high entropy alloy, Laser additive manufacturing, Microstructure and properties, Post-processing

0 引言

随着我国航天事业的蓬勃发展和航天科技水平的持续提升,对航天装备用金属材料在宽温域、高速冲击、交变载荷、高速冲刷和强辐照等极端环境下的性能提出了更高的要求^[1]。可回收重复使用火箭在

大气内高速运动时,其表面会与空气发生剧烈摩擦,这要求火箭外壳具备优异的耐磨性能^[2]。另一方面,由于气动加热作用,火箭表面温度可达数千摄氏度^[3],贮箱及其管路在返回时也需承受170℃以上的高温^[4],这对材料的高温性能构成了极大的挑战。然

收稿日期:2025-05-30

第一作者简介:杨重远,1996年出生,博士,工程师,主要从事运载火箭总体设计等方面的研究工作。E-mail: yangzhongyuan1996@126.com

通信作者:马晨曦,1992年出生,硕士,工程师,主要从事运载火箭总体及分离设计等方面的研究工作。E-mail: maxwell1992@126.com

而,在深空探测领域,由于缺乏大气层的保温作用,太空环境中的温度波动极为剧烈^[5],这要求材料在极低温和超高温下均具备较高的强度。此外,宇宙空间中存在的高能宇宙射线和空间碎片对材料的抗辐照性能和空间防护性能提出了更高的要求^[6]。同时,可重复使用航天器在地面与太空往返过程中,材料需承受腐蚀与疲劳交替的复杂环境^[7]。因此,持续研发具备优异综合性能的新一代航天材料对于适应当下航天发展具有极为重要的意义。

相较于传统单主元或双主元合金材料,高熵合金突破了传统材料的设计理念。这一概念最先由CANTOR^[8]提出,并在近年来得到了研究人员的广泛关注。高熵合金因独特的复合强化效应,包括热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应以及性能上的鸡尾酒效应^[9],在高温环境下展现出优异的力学性能,同时还具备良好的耐磨性、耐腐蚀性和抗辐照性能。其中,面心立方结构高熵合金因其在高低温环境下兼具良好的强度、延展性、断裂韧性以及在液氮温度下的独特性能^[10],在航天领域极具应用潜力。

目前,传统铸造与粉末冶金等常规工艺制备的面心立方结构高熵合金零部件,往往很难同时具有复杂形状和良好的微观组织^[11]。此外,成形过程中较低的冷却速度($<100\text{ K/s}$)容易导致材料内形成冶金缺陷。增材制造技术的快速发展为解决上述问题提供了可能。增材制造技术是一种通过计算机辅助设计逐层自动沉积成形三维复杂零件的加工工艺。由于其具备较高的冷却速率($10^3\sim10^8\text{ K/s}$)和可控的加工过程,使制备兼具细晶组织、均匀成分和复杂结构的零件的难度显著降低。而在金属材料增材制造领域中,主要采用电子束和激光等高能密度能量热源将金属粉末逐层熔化堆积,最终获得实体零件^[12-14]。与其他的技术相比,激光增材制造技术具有直接快速、可进行复杂结构成形等优点^[15-16],已经被广泛应用到镍基合金、高熵合金与不锈钢等材料制造技术领域,有望推动高经济价值金属材料生产的重大转变。

面心立方结构高熵合金的激光增材制造技术已成为当前金属材料制备领域的研究热点。本文以激光增材制造技术制备面心立方结构高熵合金为切入点,系统阐述了该技术在成形工艺、显微组织、力学性能以及缺陷控制等方面的研究进展。最后,对面心立方高熵合金的激光增材制造技术未来发展方向及其在航天领域中的应用进行展望。

1 面心立方高熵合金激光增材制造技术

在面心立方高熵合金激光增材制造领域中,目

前发展较为成熟的主要有选区激光熔化成形(SLM)和激光熔化沉积技术(LMD)两大类。这两种技术都采用激光为热源,区别主要在于成形方式有所不同。

选区激光熔化(又称激光粉末床熔融,LPBF)技术主要是通过高能密度激光束作为能量源,按照相关的三维模型数据将预先放置的金属粉末进行扫描,逐层熔化堆积,最终得到目标金属零件的整个过程^[17],其具体流程如图1所示。SLM具有较高的原材料利用率、较高的成形速度及可以得到高精度的试样等优点。已经被广泛地应用到制备CoCrFeMnNi系、FeCoNiAl系等面心立方(FCC)结构高熵合金中。但是,由于较高的凝固速率引起熔池剧烈的热收缩效应,SLM制备的高熵合金也容易产生裂纹^[19]。此外,较小的金属粉末粒径容易导致球化和飞溅等问题,这限制了FCC高熵合金选区激光熔化成形的进一步应用^[20]。

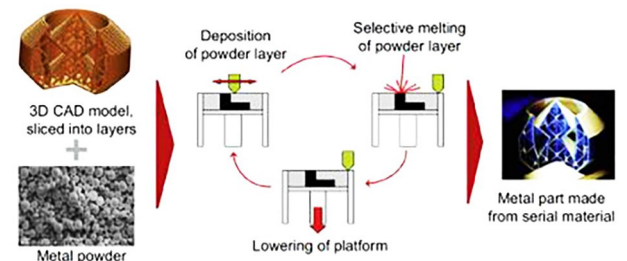


图1 SLM技术示意图^[18]

Fig. 1 The schematic diagram of SLM^[18]

激光熔化沉积技术,即激光近净成形(LENS)技术,是一种以激光束作为热源,在一定的保护气氛下将同步送进或预置的粉末或丝材熔化,形成熔池并逐步沉积材料的过程^[11],如图2所示。

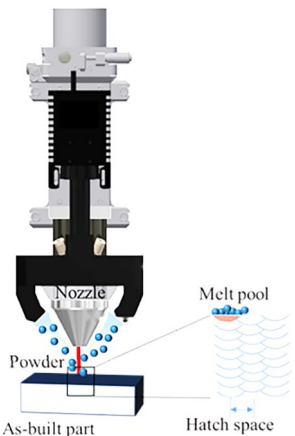


图2 LMD技术的示意图

Fig. 2 The schematic diagram of LMD

由于较大的成形空间与激光功率,该工艺适合于制备具有较高熔点和较大尺寸的结构件。但是,与SLM相比,LMD的扫描速率相对较低,导致在产品上具有相

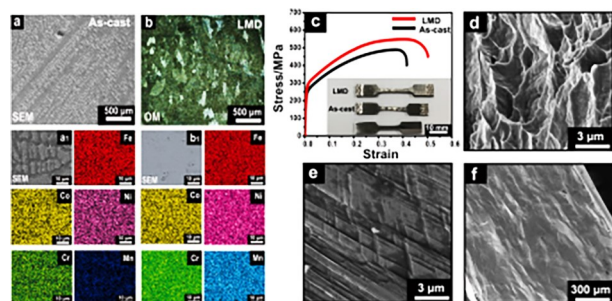
对较大的表面粗糙度和晶粒尺寸,很难实现精密成形^[21]。

2 激光增材制造面心立方高熵合金组织和性能

作为一种灵活的材料制备工艺,激光增材制造可调参数众多,如激光功率、光斑直径、移动速率、层间距、粉末粒径和层厚等。当前,已有研究聚焦于工艺参数对合金显微组织和力学性能的影响规律,以期优化工艺参数、实现多个参数的最优组合,从而寻找最佳成形窗口。这不仅有利于实现高通量材料和产品制备的稳定生产,还能在实际生产中节约能源和原材料,提高生产效率。

2.1 显微组织与力学性能研究

相比于传统合金,高熵合金元素含量多,在激光增材制造的急冷条件下极易形成微裂纹、夹杂、气孔和成分偏析等缺陷。为有效控制缺陷,目前针对激光增材制造面心立方高熵合金的工艺参数研究主要集中于扫描速度、激光功率、送粉率和扫描间距等。



注:(a)铸态;(b)LMD打印态材料显微组织及对应的EDS元素;(c)铸态和LMD打印态材料拉伸性能;(d-f)断裂形貌。

图3 铸态和LMD打印态CrMnFeCoNi高熵合金对比^[27]

Fig. 3 Comparison of as-cast and LMD-printed CrMnFeCoNi high-entropy alloy^[27]

如图3所示,FeCoCrNi基高熵合金是激光增材制造中最常见的面心立方高熵合金。PENG等^[22]分别以单道次、单层和完整块状样品分别为对象,系统地探究SLM工艺参数对FeCoCrNi高熵合金相对密度和力学性能的影响。研究表明,扫描速度对单道次样品的影响比激光功率更为显著,而在块状高熵合金中激光功率的影响更大。值得注意的是,激光打印制备的材料,其密度的微小差异显著影响力学性能,因此可以作为一个评价打印质量的指标。高相对密度意味着组织致密,微裂纹、夹杂、气孔等缺陷少,因此力学性能更优。XIANG等^[23]研究了工艺参数对LMD制备CoCrFeMnNi高熵合金显微组织和力学性能的影响。他们发现激光功率和扫描速率通过影响热通量方向和温度梯度,对柱状到等轴晶的转变过程有显著影响。图3对比了铸态和LMD工艺制备的打印态CoCrFeMnNi高熵合金的显微组织、力学性能和断裂行为。

铸造高熵合金显微组织主要由枝晶组成,而打印航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 增刊1

印态高熵合金显微组织由等轴晶组成,且元素分布较为均匀。与铸造高熵合金相比,LMD制备的高熵合金同时具有更高的屈服强度、抗拉强度和延展率。文献[24]研究表明,LMD的高冷却速率有助于增加CrMnFeCoNi高熵合金中的初始位错密度,从而提高材料屈服强度。

当FeCoCrNi基高熵合金中添加如Ti,Cu的难熔金属元素时,采用较高的激光扫描速率可以细化晶粒并提高材料力学性能^[25]。对AlCoCrFeNiCu高熵合金而言,随着扫描速率的增加,微观组织逐渐从FCC转变为体心立方(BCC)结构,最终得到双相高熵合金组织,这归因于快速冷却产生更高的热残余应力引起微观原子点阵排列的变化^[26]。

在激光增材中,体积能量密度常常可以将诸如铺粉层厚、扫描间距、扫描速度和激光功率等工艺参数结合起来,从而建立理论模型指导工艺参数优化^[28],如(1)式所示。

$$V=P/(vht) \quad (1)$$

式中, V 为体积能量密度(单位体积粉末吸收的能量), P 为激光功率, v 为扫描速度, t 为铺粉厚度, h 为扫描间距。 V 对激光增材制造面心立方高熵合金的表面质量和内部孔隙率有显著影响,过低或过高的 V 值均会恶化增材制造面心立方高熵合金的组织和性能。对于AlCoCrFeNi_{2.1}或NiCrFeCoMo_{0.2}高熵合金,通过调整输入 V 值均可以有效控制熔池的大小,从而优化材料性能^[29-30]。图4展示了SLM制备的NiCrFeCoMo_{0.2}高熵合金的TEM结果。

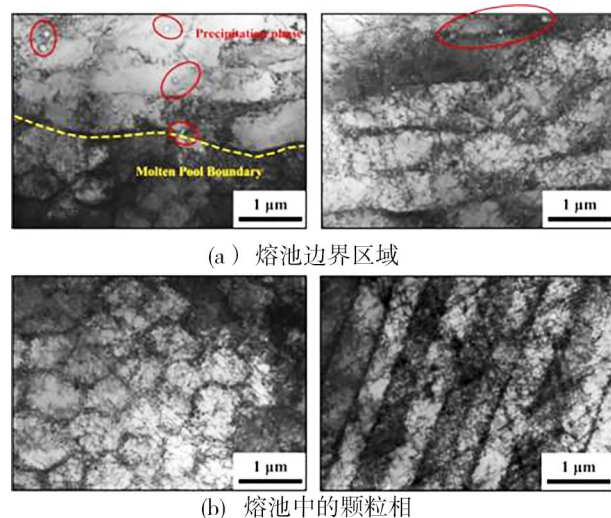


图4 SLM制备NiCrFeCoMo_{0.2}高熵合金TEM结果^[30]

Fig. 4 TEM results of NiCrFeCoMo high entropy alloy prepared by SLM^[30]

可以明显看出直径在30~100 nm的沉淀物分散地分布在熔池边界,这主要是由于在SLM过程中Mo元素在熔池边界处偏析和富集。NIU等^[31]考察了 V

对SLM制备的等摩尔AlCoCrFeNi高熵合金的显微硬度、密度、耐腐蚀性能的影响。研究表明,发现随着 V 的升高,所制备高熵合金基体的显微硬度、耐腐蚀性和密度逐渐提高。LAN等^[32]对SLM制备的AlCoCrFeNi₂₋₁高熵合金的研究同样表明,随着 V 的增加,材料气孔、裂纹等缺陷逐渐减少,且相对密度的快速增加,同时 $x-z$ 平面的平均晶粒尺寸逐渐减小。WANG等^[33]的研究指出,AlCoCrFeNi₂₋₁高熵合金的显微组织主要由FCC+BCC共晶组织组成,且 V 的增加促进FCC体积分数的增加。

当高熵合金体系中存在易于形成氧化物的主元素如Mn和Ti等,而采用较高 V 有助于抑制大尺寸Mn或Ti的氧化物产生,这已在Ni-Co-Fe-Mn-Ti体系高熵合金的研究中得到验证^[34]。此外,由于Mn的沸点较低,可能会显著影响激光增材制造含Mn高熵合金的组织均匀性和成形精度,而较高的 V 有利于促进CoCrFeMnNi高熵合金的组织均匀性^[35]。然而,当前对面心立方高熵合金激光增材制造的显微组织和力学性能研究仍然存在明显不足,这主要是因为建立工艺(激光熔池行为)-微观组织-性能的链路还存在不少困难。基于试错法的实验和测试数据虽然可以积累,但是面向应用的角度而言还远远不足。

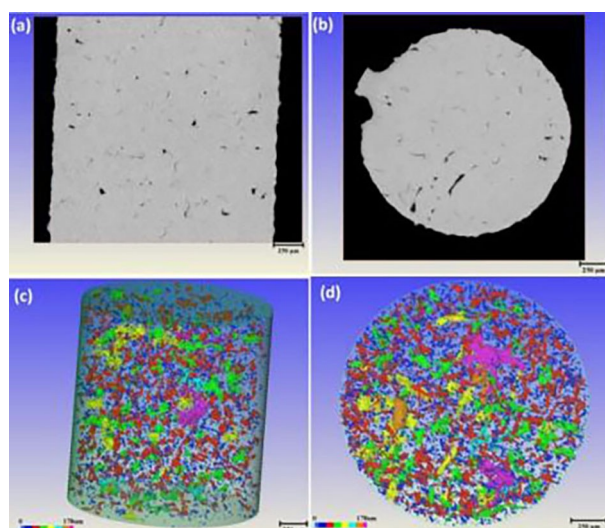
值得注意的是,近年来也报道了基于最优化算法和机器学习对激光增材制造面心立方结构高熵合金最佳成分和工艺参数匹配的研究^[36-37]。然而,不同体系的面心立方高熵合金具有不同的物理和化学特性,即使是研究较为广泛的FeCoCrNi基高熵合金也会因额外添加元素的不同而呈现对激光束的不同响应。因此,应将精心设计的实验方案、基于物理的计算建模和数据驱动机器学习方法结合起来并集成,以获得特定的优化工艺窗口,有利于固化可靠的数据库。

2.2 缺陷及其形成机理

在面心立方结构高熵合金的激光增材制造过程中,微裂纹和孔洞是最常见的缺陷^[38]。这些缺陷的形成主要归因于快速凝固所导致的晶粒细化以及位错胞的产生。特别是在含有Al、Ti、Cu等元素的FeCoCrNi基高熵合金中,激光增材制造时微裂纹和孔洞问题更为突出,这是由于这些元素易于与基体元素形成脆性第二相所致。例如,对SLM制备的等摩尔AlCoCrCuFeNi高熵合金的研究发现,微裂纹主要起源于高角度晶界、Cu元素的偏析以及BCC相与FCC相之间的强度差异^[39]。甚至对于CoCrFeNiTi高熵合金而言,没有明显的加工窗口。FARQUHAR等^[40]发现SLM制备的CoCrFeNiTi高熵合金具有较低的相对密度,并且由于残余应力,材料内含有大量的裂纹。这是因为 V 的增加会导致裂纹增加,而减少 V

会导致未熔化的Ti颗粒存在,且增加孔隙率。同样,对添加Cu的FeCoCrNi基高熵合金的SLM工艺研究发现,当 V 过低时,会出现未熔区域的缺陷,而高 V 会导致热裂纹^[41]。当 V 为80 J/mm³时,样品缺陷较少,成形质量最好,且高角度晶界体积分数最低,屈服强度最高可达520 MPa。

即便在比较常见的CoCrFeNi或CoCrFeMnNi中,单一参数的调控(例如 V)难以实现激光增材制造具备优良综合性能的高熵合金。NIU等人^[42]指出SLM制备的CoCrFeMnNi高熵合金的断裂强度随 V 的增加而增加,但很难避免微裂纹和气孔的存在,如图5所示。



注:(a)侧视图;(b)俯视图;(c)侧视图的整体图像;
(d)俯视图的整体图像。

图5 XCT测试的气孔和裂纹分布^[42]

Fig. 5 Pore and crack distribution of XCT test^[42]

这也表明CoCrFeMnNi可能是一种对裂纹敏感的材料,很难通过简单地调整 V 来抑制。EUSER等^[43]指出,不同工艺参数下SLM制备的CoCrFeMnNi高熵合金均有微裂纹存在,且扫描速度和激光功率的增加均会促进裂纹的产生,这可能与凝固过程中的应力有关^[44]。关于CoCrFeNi的研究也表明热裂纹同样是由于凝固过程中热收缩引起的残余应力导致的^[45]。这种合金的开裂敏感性随着晶粒尺寸的减小而降低,因为有细晶组织中存在更多的晶界可以承受残余应力。另一方面,较高的 V 值通常有利于获得化学成分更加均匀的高熵合金^[46]。此外,由于四种组成元素的分布是均匀的,它们的原子比保持一致,在晶间裂纹处也不存在元素偏析。这表明热裂纹不能归因于高熵合金的元素偏析,这在图6的原子探针层析结果中得以证实。

基于以上研究分析,在激光增材制造面心立方高熵合金过程中,很难完全避免对合金力学性能产

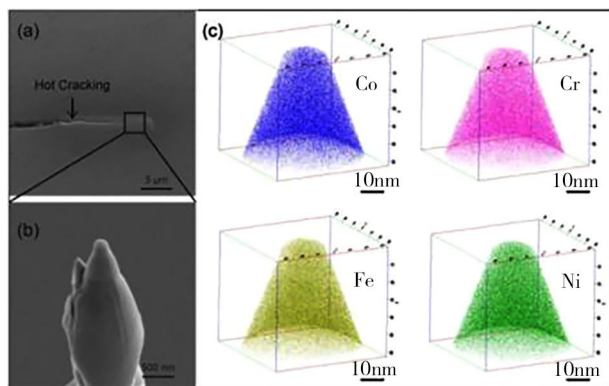


图6 SLM制备CoCrFeNi高熵合金的原子探针层析结果^[49]

Fig. 6 Atom Probe Tomography results of the CoCrFeNi high entropy alloy prepared by SLM

生不利影响夹杂物、孔隙和微裂纹等缺陷存在。此外,当热流方向和高熵合金的晶体择优生长方向一致,晶粒也容易沿着一个特定的方向以柱状晶形态生长,导致力学性能的各向异性^[47]。单一激光增材制造工艺参数的调控对缺陷的抑制作用有限,而采用预热基板以减少热应力和后处理的耦合手段有利于消除材料制备过程中的缺陷^[48]。此外,粉末自身的流动性和潮湿度等因素也是一个需要关注问题。为加速工业应用,提高激光增材制造面心立方高熵合金的力学性能,增加在缺陷控制方面的研究十分迫切。

3 激光增材制造面心立方高熵合金后处理工艺

激光增材制造的后处理工艺对面心立方高熵合金的力学性能有显著影响^[17]。在激光增材制造过程中,试样中可能存在残余应力和微裂纹等缺陷,这会损害其力学性能。因此,通过如热等静压、时效、热机械加工和均质化等后处理工艺来减轻激光增材制造高熵合金的残余应力并增强材料的延展性。

热等静压(HIP)是一种高温致密化工艺,其中组件在高温下承受等静压。该工艺已广泛用于铸造和增材制造的金属部件,以修复孔洞、孔隙和热裂纹等缺陷,使组织均质化。CHEN等指出^[50],对激光增材制造的FeNiCoCr进行HIP处理能显著增加材料的相对密度和拉伸强度,其抗拉强度从(280±19) MPa提高到(547±8) MPa。这主要归因于孔隙率的降低和孪晶界强化。此外,HIP工艺并不会使FeNiCoCr高熵合金的单一FCC晶体结构发生改变。此外,在AlCrFeNiV高熵合金的研究中表明^[51],HIP工艺显著减少了SLM制备材料的孔隙和微裂纹,从而使抗拉强度和延伸率从636 MPa和7.1%增加到149 MPa和22.9%。但与FeNiCoCr不同的是,HIP工艺使AlCrFeNiV高熵合金晶体结构由FCC向FCC+L12(Ni₃Al)转变,力学性能的改善归因于微裂纹/孔隙闭

合和L12相析出强化的综合作用。类似的相转变还出现在激光增材制造AlCoCrFeNi高熵合金中^[52]。如图7所示,HIP工艺使得晶体结构由无序BCC和有序BCC相向FCC+BCC双相组织转变,并且由于残余应力的释放和具有良好塑性的FCC相存在,HIP处理后高熵合金的塑性显著改善。GAN等^[53]对比研究了HIP和退火热处理对SLM制备的CoCrFeNiMn显微组织和力学性能的影响,发现HIP对塑性的提升效果更加显著。这是因为HIP同时产生“退火+致密化”的协同效应,高压气体的介入可以修复孔洞、孔隙和热裂纹等缺陷。

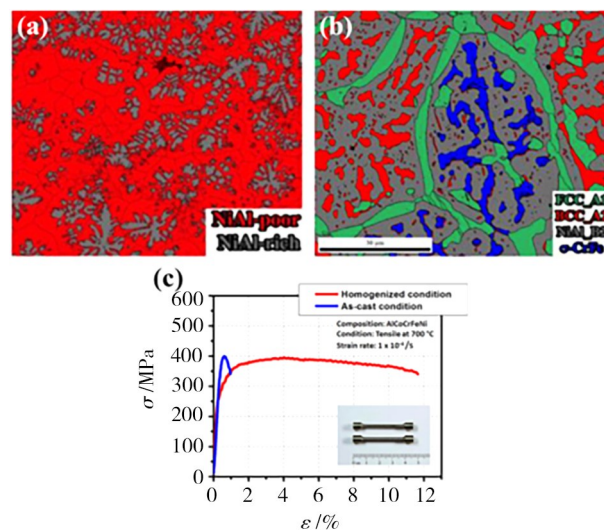


图7 HIP工艺对AlCoCrFeNi高熵合金的显微组织和力学性能的影响^[52]

Fig. 7 Effect of HIP process on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy

虽然HIP的优势显著,但是其需要专用设备,且成本较为高昂。热处理作为后处理手段的一种使用更加广泛。在对FeCrCoMnNi高熵合金激光增材制造研究发现,1100℃的热处理能够有效地释放增材制造过程中的残余应力^[54]。如图8所示,孪晶在热处理温度达到1100℃时出现,这意味着1100℃的热处理过程中释放了较高的内部残余应力,这主要归因于高温下的位错滑移和攀移^[55]。JI等^[56]研究了冷轧和退火对SLM制备FeCrCoMnNi材料的显微组织和力学性能的影响,发现冷轧和退火促进了大量的高角晶界和孪晶界的形成。由于晶界强化,FeCrCoMnNi的拉伸屈服强度提高了一倍,且塑性没有降低。此外,热处理后还析出了一些富含Cr和Mn的氧化物颗粒,它们的扩散分布也有助于通过阻碍位错运动来增强强度。

高熵合金中的难熔元素在热处理过程中易形成颗粒夹杂。例如,通过SLM制备的CoCrFeNiW_{0.2}高

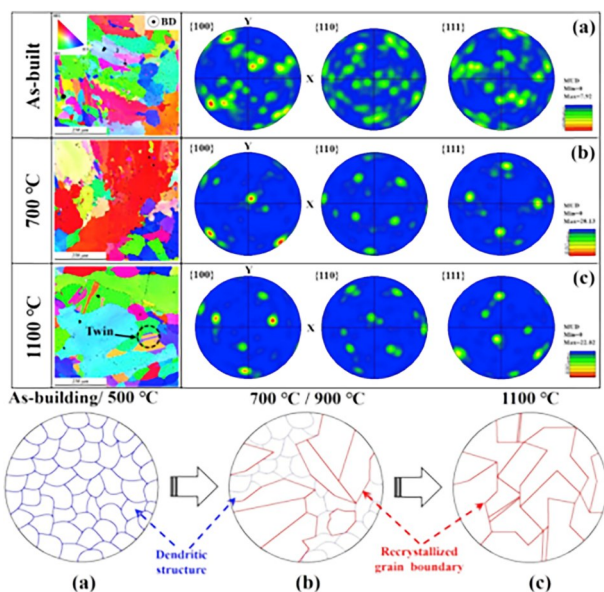


图8 激光增材制造FeCrCoMnNi经700 °C/1 100 °C热处理后的EBSD结果及对应温度下微观结构演变的示意图^[54]

Fig. 8 EBSD results of laser additive manufacturing FeCrCoMnNi after heat treatment at 700 °C/1 100 °C and schematic diagram of microstructure evolution at corresponding temperature

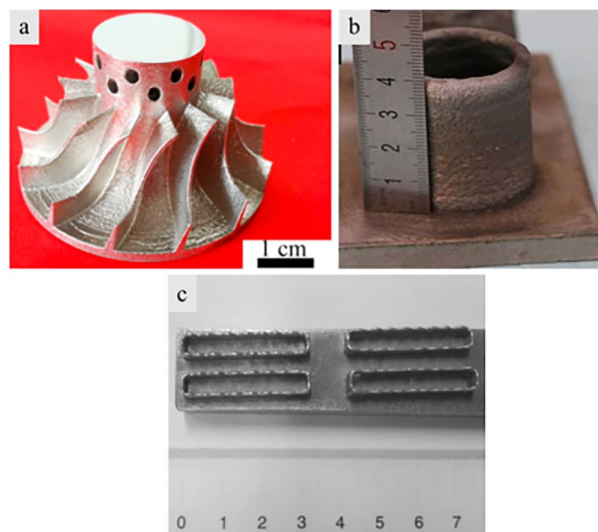
熵合金基体组织中除FCC相外,还存在一些未熔化的W颗粒。所制备的CoCrFeNiW_{0.2}高熵合金抗拉强度仅为250 MPa左右。在1 300 °C退火5 h后,未熔化的W扩散到FCC基体中,使材料展现出高达44%的延伸率,屈服强度约为385 MPa^[57]。此外,激光增材制造制备的CoCrNiAlTi在冷轧和800 °C下退火2 h后FCC基体上分布着大量的L1₂相使材料强度达到1 430 MPa,塑性仍然保持在16%左右^[58]。同理,对SLM制备的等原子比CoCrFeNiAlTi高熵合金热处理研究表明^[59],老化处理后大量L1₂纳米颗粒从FCC基体中析出,CoCrFeNiAlTi高熵合金屈服强度和断裂伸长率分别达到1 164 MPa和10.1%。其中,L1₂纳米颗粒具有两种形态,而近球形L1₂纳米颗粒的连续析出是主要的析出机制。这种由连续的析出和不连续的析出而产生的具有两种不同形态的L1₂纳米颗粒在L1₂相强化高熵合金中已被多次报道^[60-62]。

传统的变形后处理强化方法,如冷轧^[63],对激光增材制造材料的内部微观组织和整体尺寸形状具有破坏性。而其他方法,如激光冲击喷丸^[64]只能处理暴露的自由表面,因此对厚或复杂形状样品无效。近年来,深层低温处理的方法被逐渐用于提高激光增材制造面心立方高熵合金室温下的机械性能。深层低温处理会产生压残余应力,并将许多位错、堆垛层错、变形纳米孪晶和纳米晶粒的缺陷引入^[65]。这些应力驱动的晶体缺陷导致深层低温处理后的高熵

合金材料的强度和塑性显著提高。YANG等^[66]的研究报道了纳米孪晶对屈服强度的贡献达51.0~246.8 MPa。通过深冷处理的激光增材制造面心立方高熵合金能在保持强度的同时,通过压残余应力抑制裂纹成核和扩展而增强塑性,因此相较于传统热处理显示出独特优势。

4 激光增材制造面心立方高熵合金在部件一体化加工领域的潜在应用与挑战

面心立方高熵合金的制备和研究尚处于发展阶段,其激光增材制造具体的应用实例还比较少。但从现有发展进程来看,随着不锈钢、钛合金和镍基合金等传统金属材料打印技术的发展,面心立方高熵合金一体化部件制造技术终将取得突破。图9展示了Al_{0.5}FeCoCrNi涡轮叶片^[67]、FeCrCoMnNi环形件^[27]和AlCoCrFeNi薄壁件^[68]等一些功能-结构件实例。



注:(a)Al_{0.5}FeCoCrNi涡轮叶片^[67];(b)FeCrCoMnNi环形件^[27];(c) AlCoCrFeNi薄壁件。

图9 激光增材制造面心立方高熵合金部件实例^[68]

Fig. 9 Examples of laser additive manufacturing of FCC high-entropy alloy parts^[68]

这体现了其在工程技术方面的可行性。而在具体工程应用上,还需考虑到表面粗糙度和形状精度的问题,因此激光增材制造面心立方高熵合金的可加工性也值得关注^[69]。虽然激光增材制造面心立方高熵合金在部件一体化制造领域显示出独特的优越性和灵活性,但是目前大尺度构件的加工制备需要关注组织的均匀性和批次一致性的问题还尚未得到很好解决,尚需要更多的深入研究。

5 展望

面心立方高熵合金是一种极具应用潜力的航天材料,由于其具备优异的物理化学和机械性能,可以同时兼具作为功能和结构材料的优势。具有复杂几何形状和定制化成分的高熵合金很难通过传统加工

方法生产,而激光增材制造技术因冷却速率高且加工过程高度可控,大大降低了制备兼具复杂外形和良好微观组织的面心立方高熵合金的难度。但是,激光增材制造的面心立方高熵合金中仍然存在气孔和裂纹等缺陷,这些缺陷对静态强度的影响可能很小,但却显著影响动态疲劳性能。目前,热等静压、热处理、热机械加工和深层低温处理后处理方法能有效减少这些缺陷,但由于高熵合金成分、增材制造参数和后处理工艺参数对性能影响的耦合性较强,目前还缺乏深入且全面的认识。因此,今后应对激光增材制造的面心立方高熵合金中缺陷产生机制、缺陷抑制的有效方法、冶金过程的理论模型进一步研究。此外,目前的大部分研究都是关于激光增材制造的面心立方高熵合金的显微组织与力学性能在常温下的应用研究,今后应对其极端高低温断裂韧性、疲劳性能、氧化、辐照、氢脆或腐蚀等性能的相关内容进一步的分析,从而促进激光增材制造的面心立方高熵合金在航天多个领域的实际应用。

参考文献

- [1] 王晓迪,赵芳,张媛. 全球商业航天发展概览、前沿技术发展趋势与未来展望[C]. 北京:新质生产力探索:科技智库的实践与理论,2024:25-31.
- WANG Xiaodi,ZHAO Fang,ZHANG Yuan. Global commercial space development overview, cutting-edge technology development trends and future prospects [C]. Beijing: Exploration of New Intelligence Productivity: Practice and Theory of Science and Technology Think Tank, 2024:25-31.
- [2] 包为民. 可重复使用运载火箭技术发展综述[J]. 航空学报, 2023, 44(23):629555.
- BAO Weimin. A review of reusable launch vehicle technology development[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2023, 44(23): 629555.
- [3] 刘佳玺. 可重复使用航天运载器及其关键技术[J]. 国际航空航天科学, 2019,7(2):33-44.
- LIU Jiaxi. Reusable launch vehicles and its key technologies [J]. Journal of Aerospace Science and Technology, 2019,7(2): 33-44.
- [4] 李雨,王建刚,杨菊鹏,等. 火箭贮箱结构材料应用及发展现状[J]. 宇航材料工艺,2024,54(2):29-42.
- LI Yu,WANG Jiangang,YANG Jupeng, et al. Application and development status of rocket tank structural materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2024,54(2):29-42.
- [5] 杨金,刘彤杰,徐亮,等. 火星表面起飞上升热控技术研究与分析[J]. 上海航天(中英文),2024,41(5):90-98,120.
- YANG Jin,LIU Tongjie,XU Liang, et al. Research and analysis of thermal control technology for mars surface takeoff and ascent[J]. Aerospace Shanghai (Chinese & English), 2024, 41(5): 90-98,120.
- [6] 赵剑锟,姜爽,李泳琿,等. 4~400 MeV 宇宙线质子对宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 增刊1
- 近月空间轨道 γ 能谱中湮灭辐射的贡献[J]. 核技术,2023,46(5): 21-29.
- ZHAO Jiankun,JIANG Shuang,LI Yonghui, et al. Contribution of 4-400 MeV protons galactic cosmic rays to annihilation radiation in orbital gamma spectrum near lunar space[J]. Nuclear Techniques, 2023,46(5):21-29.
- [7] 袁勇,陈辉,胡震宇,等. 海南发射场盐雾环境对航天器结构材料的影响[J]. 航天器环境工程,2019,36(1):61-68.
- YUAN Yong,CHEN hui,HU Zhenyu, et al. Effects of salt fog environment in hainan launch site on spacecraft structural materials [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2019,36(1):61-68.
- [8] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375-377: 213-218.
- [9] WANG H, HE Q, GAO X, et al. Multifunctional high entropy alloys enabled by severe lattice distortion [J]. Advanced Materials, 2024,36(17):2305453.
- [10] KUBILAY R E, CURTIN W A. Theory of twin strengthening in fcc high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2021, 216:117119.
- [11] 孙沁瑶,杜大帆,董安平,等. 增材制造FeCoNiAl系高熵合金的研究进展[J]. 铸造技术,2024,45(3):208-227.
- SUN Qinyao, DU Dafan, DONG Anping, et al. Review of additive manufactured FeCoNiAl-based high-entropy alloys [J]. Foundry Technology, 2024,45(3):208-227.
- [12] 孙暄,胡斌,熊智慧,等. 航空航天领域用增材制造金属材料的研究进展[J]. 上海金属,2024,46(3):1-12.
- SUN Xuan, HU Bin, XIONG Zhihui, et al. Progress in research on additive manufactured metallic materials reserved for aerospace field[J]. Shanghai Metals, 2024,46(3):1-12.
- [13] 倪江涛,周庆军,衣凤,等. 激光增材制造技术发展及在航天领域的应用进展[J]. 稀有金属,2022,46(10):1365-1382.
- NI Jiangtao,ZHOU Qingjun,YI Feng, et al. Development of laser additive manufacturing technology and its application progress in aerospace field [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022,46(10):1365-1382.
- [14] 任晨宇,林思聪,陈凯,等. 增材制造单晶镍基高温合金微观组织、热稳定性及耐磨性能[J]. 中国有色金属学报,2024,34(9):3002-3012.
- REN Chenyu,LIN Sicong,CHEN Kai, et al. Microstructure, thermal stability and wear resistance of additively manufactured single crystal Ni-based superalloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024,34(9):3002-3012.
- [15] GU D D, MEINERS W, WISSENBAACH K, et al. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms[J]. International Materials Reviews, 2012,57(3): 133-164.
- [16] GONG G, YE J, CHI Y, et al. Research status of laser additive manufacturing for metal: a review[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15:855-884.
- [17] CHEN S, TONG Y, LIAW P K. Additive manufacturing

of high-entropy alloys: a review[J]. *Entropy*, 2018, 20(12):937.

[18] BRANDTL M. Laser additive manufacturing: materials, design, technologies, and applications[M]. Woodhead Publishing, 2016.

[19] LUO S, GAO P, YU H, et al. Selective laser melting of an equiatomic AlCrCuFeNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical behavior[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771:387–397.

[20] 耿冬妮, 陈晋市, 师海月. 激光增材制造技术制备高熵合金研究进展[J]. *粉末冶金技术*, 2022, 40(3):195–203.

GENG Dongni, CHEN Jinshi, SHI Haiyue. Research progress on high-entropy alloys prepared by laser additive manufacturing[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2022, 40(3):195–203.

[21] JOSEPH J, IMRAN M, HODGSON P D, et al. Towards the large-scale production and strength prediction of near-eutectic $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}_{2.1}$ alloys by additive manufacturing[J]. *Manufacturing Letters*, 2020, 25:16–20.

[22] PENG Y, JIA C, SONG L, et al. The manufacturing process optimization and the mechanical properties of FeCoCrNi high entropy alloys fabricated by selective laser melting [J]. *Intermetallics*, 2022, 145:107557.

[23] XIANG S, LI J, LUAN H, et al. Effects of process parameters on microstructures and tensile properties of laser melting deposited CrMnFeCoNi high entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 743:412–417.

[24] QIU Z, YAO C, FENG K, et al. Cryogenic deformation mechanism of CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing process [J]. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 2018, 1(1):33–39.

[25] DADA M, POPOOLA P, MATHE N, et al. Process optimization of high entropy alloys by laser additive manufacturing [J]. *Engineering Reports*, 2020, 2(10):12252.

[26] DADA M, POPOOLA P, MATHE N, et al. Effect of laser parameters on the properties of high entropy alloys: A preliminary study[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 38:756–761.

[27] XIANG S, LUAN H, WU J, et al. Microstructures and mechanical properties of CrMnFeCoNi high entropy alloys fabricated using laser metal deposition technique [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 773:387–392.

[28] LI R, NIU P, YUAN T, et al. Selective laser melting of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical property[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 746:125–134.

[29] CUI C, SUN P, YE F, et al. Microstructure and properties of $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}\text{Nb}_x$ high-entropy alloys prepared by selective laser melting[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2024, 221(3):2300431.

[30] HUANG Y, XIE Z, LI W, et al. Dynamic mechanical properties of the selective laser melting NiCrFeCoMo_{0.2} high entropy alloy and the microstructure of molten pool[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 927:167011.

[31] NIU P D, LI R D, YUAN T C, et al. Microstructures and properties of an equimolar AlCoCrFeNi high entropy alloy printed by

selective laser melting[J]. *Intermetallics*, 2019, 104:24–32.

[32] LAN L, WANG W, CUI Z, et al. Anisotropy study of the microstructure and properties of $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ eutectic high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 129:228–239.

[33] WANG S, LI Y, ZHANG D, et al. Microstructure and mechanical properties of high strength $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ eutectic high entropy alloy prepared by selective laser melting (SLM)[J]. *Materials Letters*, 2022, 310:131511.

[34] BARDO R, DZIURKA R, FRYZOWICA K, et al. Influence of process parameters on the quality of powder bed fusion-fabricated Ni–Co–Fe–Mn–Ti high entropy alloy prints using elemental powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 972:172862.

[35] CHEN P, LI S, ZHOU Y, et al. Fabricating CoCrFeMnNi high entropy alloy via selective laser melting in-situ alloying[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 43:40–43.

[36] CHEN C, MA L, ZHANG Y, et al. Accelerating the design of high-entropy alloys with high hardness by machine learning based on particle swarm optimization [J]. *Intermetallics*, 2023, 154:107819.

[37] YANG C, REN C, JIA Y, et al. A machine learning-based alloy design system to facilitate the rational design of high entropy alloys with enhanced hardness [J]. *Acta Materialia*, 2022, 222:117431.

[38] 万宏远, 刘壮壮, 韩泉泉, 等. 激光增材制造高温合金抗开裂行为研究进展[J]. *航空科学技术*, 2022, 33(9):26–42.

WAN Hongyuan, LIU Zhuangzhuang, HAN Quanquan, et al. Laser additive manufacturing of cracking-resistant superalloys[J]. *Aeronautical Science & Technology*, 2022, 33(9):26–42.

[39] WANG Y, LI R, NIU P, et al. Microstructures and properties of equimolar AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting[J]. *Intermetallics*, 2020, 120:106746.

[40] FARQUHAR L, MADDISON G, HARDWICK L, et al. In-situ alloying of CoCrFeNi_x high entropy alloys by selective laser melting[J]. *Metals*, 2022, 12(3):456.

[41] FENG Z, GAO J, ZHANG D. $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ ($x=0, 0.8$) high entropy alloys fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Heat Treatment and Surface Engineering*, 2024, 6(1):2355732.

[42] NIU P, LI R, ZHU S, et al. Hot cracking, crystal orientation and compressive strength of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy printed by selective laser melting[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 127:106147.

[43] EUSER V K, MANGAN A S, JONES D R, et al. Dynamic spall properties of an additively manufactured, high-entropy alloy (CoCrFeMnNi)[J]. *Materialia*, 2024, 33:101998.

[44] SUN Z, TAN X P, DESCOINS M, et al. Revealing hot tearing mechanism for an additively manufactured high-entropy alloy via selective laser melting[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 168:129–133.

[45] JALALI A, NIKNIAZI A, GHOLAMZADEH H, et al. Hot-
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2025年 增刊1

cracking mitigation and microcrack formation mechanisms in laser powder bed fusion processed hastelloy X and cantor high entropy alloys[J]. *Metals and Materials International*, 2024, 30(12): 3370–3378.

[46] BARDO R, DZIURKA R, FRYZOWICZ K, et al. Exploring elemental powder approach for making Al and Ti containing high-entropy alloys by powder bed fusion [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2024, 55(8): 2840–2854.

[47] LI C, ZHANG H, LAN L, et al. A study of microstructure and mechanical properties of $(\text{CoCrNi})_{82}\text{Al}_9\text{Ti}_9$ high entropy alloy by electrical-thermal-mechanical coupled rapid post-treatment[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 108427.

[48] BRENNAN M C, KEIST J S, PALMER T A. Defects in metal additive manufacturing processes [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 30(7): 4808–4818.

[49] LEUNG C L A, MARUSSI S, ARWOOD R C, et al. In situ X-ray imaging of defect and molten pool dynamics in laser additive manufacturing[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1355.

[50] CHEN L, FU Z, CHEN W, et al. Enhancing mechanical properties and electrochemical behavior of equiatomic FeNiCoCr high-entropy alloy through sintering and hot isostatic pressing for binder jet 3D printing[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 81: 103999.

[51] LIU Z, TAN Z, HE D, et al. Simultaneously improved the strength and ductility of laser powder bed fused Al–Cr–Fe–Ni–V high-entropy alloy by hot isostatic pressing: Microcrack closure and precipitation strengthening [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 180: 55–68.

[52] TANG Z, SENKOV O N, PARISH C M, et al. Tensile ductility of an AlCoCrFeNi multi-phase high-entropy alloy through hot isostatic pressing (HIP) and homogenization [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 647: 229–240.

[53] GAN G, YANG B, ZHANG X, et al. Tuning the mechanical properties of powder bed fusion printed CoCrFeNiMn high-entropy alloys by annealing and hot isostatic pressing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 946: 169376.

[54] TONG Z, REN X, JIAO J, et al. Laser additive manufacturing of FeCrCoMnNi high-entropy alloy: Effect of heat treatment on microstructure, residual stress and mechanical property [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 1144–1159.

[55] RODRIGUEZ R, HAYES R W, BERBON P B, et al. Tensile and creep behavior of cryomilled Inco 625 [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(4): 911–929.

[56] JI P, JIA Y, MA P, et al. Exceptional strength-ductility combination of CoCrFeMnNi high-entropy alloy with fully recrystallized structure by selective laser melting after post-deformation annealing [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 3166–3176.

[57] NG C K, BAI K, WU D, et al. Additive manufacturing of high-strength and ductile high entropy alloy CoCrFeNiW_{0.2}

composites via laser powder bed fusion and post-annealing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 906: 164288.

[58] WANG Y L, CHAN K C. A super strong high entropy alloy with discontinuous precipitation and fine grains by additive manufacturing and thermomechanical treatment [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 876: 145164.

[59] CHEN X, KONG J, FENG S, et al. A precipitation-strengthened high-entropy alloy prepared by selective laser melting in-situ alloying and post-heat treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 936: 168145.

[60] ZHAO Y L, YANG T, TONG Y, et al. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2017, 138: 72–82.

[61] DASARI S, CHANG Y J, JAGETIA A, et al. Discontinuous precipitation leading to nano-rod intermetallic precipitates in an Al_{0.2}Ti_{0.3}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5} high entropy alloy results in an excellent strength-ductility combination [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 805: 140551.

[62] LI W, CHOU T H, YANG T, et al. Design of ultrastrong but ductile medium-entropy alloy with controlled precipitations and heterogeneous grain structures [J]. *Applied Materials Today*, 2021, 23: 101037.

[63] KAUSHIK L, KIM M S, SINGH J, et al. Deformation mechanisms and texture evolution in high entropy alloy during cold rolling [J]. *International Journal of Plasticity*, 2021, 141: 102989.

[64] TONG Z, LIU H, JIAO J, et al. Microstructure, microhardness and residual stress of laser additive manufactured CoCrFeMnNi high-entropy alloy subjected to laser shock peening [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2020, 285: 116806.

[65] LI H G, HUANG Y J, Zhao W J, et al. Overcoming the strength-ductility trade-off in an additively manufactured CoCrFeMnNi high entropy alloy via deep cryogenic treatment [J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 50: 102546.

[66] YANG C, LI M Q, LIU Y G. Further refinement mechanisms of nanograins in nanocrystalline surface layer of TC17 subjected to severe plastic deformation [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 147941.

[67] ZHOU P F, XIAO D H, WU Z, et al. Al_{0.5}FeCoCrNi high entropy alloy prepared by selective laser melting with gas-atomized pre-alloy powders [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 739: 86–89.

[68] KUNCE I, POLANSKI M, KARCZEWSKI K, et al. Microstructural characterisation of high-entropy alloy AlCoCrFeNi fabricated by laser engineered net shaping [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 648: 751–758.

[69] XU L, BAI Y, GUO Y, et al. Abnormal mechanochemical effect in ultraprecision machining of an additively manufactured precipitation-strengthened high-entropy alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 170: 221–237.