

引用格式: 龙俊丞, 李彦生, 吴渊. 增材制造难熔高熵合金研究进展[J]. 航空材料学报, 2026, 46(1): 15-29.

LONG Juncheng, LI Yansheng, WU Yuan. Research progress on additive manufacturing of refractory high entropy alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(1): 15-29.

增材制造难熔高熵合金研究进展

龙俊丞, 李彦生, 吴渊*

(北京科技大学 新金属材料全国重点实验室, 北京 100083)

摘要: 航空航天领域的发展亟需在超高温服役条件下具有优异力学性能先进结构材料, 近年来开发的难熔高熵合金(refractory high entropy alloys, RHEAs)虽具有应用前景, 但仍面临着室温脆性及元素偏析等问题, 对其制备工艺提出较大挑战。而增材制造技术在制备 RHEAs 方面具有抑制元素偏析、细化组织且可实现复杂形状构件制备等独特优势, 具有广泛的研究潜力。本文从介绍增材制造 RHEAs 的主要技术方式出发, 对增材制造 RHEAs 的微观结构、元素分布及相组成特征进行归纳并概述其室温和高温力学性能。针对增材制造 RHEAs 面临的开裂、孔隙等主要工艺挑战, 对近年来的相应研究成果进行综述, 并提出通过成分调控与晶界工程优化增材制造工艺的新思路。最后, 本文对于未来通过增材制造技术引入晶界强化元素或高熵陶瓷强化相实现室温塑性及高温强度的进一步提升以及通过抑制开裂与残余应力实现大尺寸 RHEAs 复杂构件制备等方面进行展望。

关键词: 激光增材制造; 难熔高熵合金; 微观组织; 超高温力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000138

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2025.000138

中图分类号: V252.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)01-0015-15

Research progress on additive manufacturing of refractory high entropy alloys

LONG Juncheng, LI Yansheng, WU Yuan*

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The rapid progress in aerospace engineering places an urgent demand for advanced structural materials that exhibit outstanding mechanical properties under ultra-high temperature operating conditions. While recently developed refractory high-entropy alloys (RHEAs) hold promising application prospects, they are still confronted with challenges, including room-temperature brittleness and elemental segregation, which present significant hurdles in manufacturing processes. Additive manufacturing (AM) technology offers distinct advantages in fabricating RHEAs, such as suppressing elemental segregation, refining microstructures, and enabling the production of components with complex geometries, thereby revealing the substantial research potential. This paper firstly introduces the main technical methods for AM-fabricated RHEAs. Subsequently, it systematically summarizes their microstructural features, elemental distribution patterns, and phase composition characteristics, along with an overview of their mechanical performance at both room and elevated temperatures. To address critical process challenges, such as cracking and porosity in AM-produced RHEAs, we not only review recent research achievements but also propose innovative strategies that combine composition optimization and grain boundary engineering to enhance the AM process. Finally, this paper makes prospects for further enhancing the room-temperature plasticity and high-temperature strength by introducing grain boundary strengthening elements or high-entropy ceramic strengthening phases through additive manufacturing technology in the future, as well as for the preparation of large-sized RHEAs complex components by suppressing cracking and residual stress.

Key words: laser additive manufacturing; refractory high-entropy alloys; microstructure; ultra-high temperature mechanical property

随着高超声速飞行器、航空发动机和燃气轮机的发展,其热端结构部件的工作温度已达 1600 °C,超过当前镍基高温合金的最高工作温度^[1-2],因此,亟须开发在超高温下具有高强度的先进结构材料,并攻克其制备工艺。近年来高熵合金概念的出现为耐超高温材料研发带来新机遇。2004年,叶均蔚和 Cantor 等首次提出“高熵合金”和“多主元合金”的概念,颠覆了传统合金的“焔”设计思想,通过“焔调控”理念突破元素固有性质的限制,合金设计空间更加广阔^[3-4]。受高熵合金设计理念启发,Senkov 等于 2010 年首次提出难熔高熵合金(refractory high-entropy alloys, RHEAs)概念^[5],并率先报道 NbMoTaW 和 VNbMoTaW 两种难熔高熵合金^[6]。在 1600 °C 测试压缩性能, NbMoTaW 和 NbMoTaWV 合金的屈服强度均超过 400 MPa,其高温力学性能显著优于传统镍基高温合金,在航空航天推进系统、燃气轮机、核反应堆、热交换器及火箭发动机喷管等应用场景中展现出显著的应用潜力^[7]。

自难熔高熵合金首次制备以来,研究者通过添加强化元素、引入第二相等方式优化合金设计,不断提升其室温塑性与高温强度。如在 NbMoTaW 体系中加入 Ti、Re 等元素以改善室温力学性能^[8-9],或通过调控 C 含量引入高熵碳化物以提升高温强度^[10]。目前, RHEAs 因其组成元素具有极高的熔点,主要通过真空电弧熔炼制备。然而,由于各组成元素之间熔点差异极大,铸态合金容易产生较严重的成分偏析和粗大的枝晶组织,损害其热稳定性和力学性能,加之这类合金本身的高强度和室温脆性使得后续加工极为困难^[11-12],对加工设备和工艺控制提出极高要求。此外,传统的熔炼加工技术还存在难以成形复杂几何形状的难题^[13-14]。

增材制造(additive manufacturing, AM)技术利用其可近净成形、高能量密度以及易制备复杂形状构件的优势^[15]能够克服传统制造方法(如铸造和锻造)的局限,通过快速熔融与凝固过程显著细化组织并有效抑制 RHEAs 的元素偏析^[16],提升材料的组织稳定性与力学性能,为解决 RHEAs 制备与加工面临的挑战提供了新的发展思路。

近年来,利用各类增材制造技术制备 RHEAs 逐渐成为研究热点,许多学者对于增材制造 RHEAs 缺陷抑制、微观组织、相组成及其相关力学性能等开展了大量研究并取得进展。本文旨在对难熔高熵合金增材制造技术的最新研究成果进行综述,并对增材制造技术在耐高温材料制备等方面的发展进行展望。

1 难熔高熵合金的增材制造技术

在所有类型增材制造技术中,激光粉末床熔融(laser powder bed fusion, LPBF)和激光定向能量沉积(laser direct energy deposition, LDED)工艺在 RHEAs 制备中得到广泛的研究^[13-17]。

1.1 激光粉末床熔融

激光粉末床熔融(LPBF)^[14-15]是一种以激光为能量源,按照计算机模型预定义的扫描路径选择性的熔化粉末的构件成形方式。图 1(a)^[17]给出 LPBF 单层粉末熔化过程,设备控制激光器选择性或全部熔化每层粉末,未熔部分则松散的保留在基板上构成粉末床作为支撑。随后成形平台下降由铺粉器在前层表面铺设新粉并再次由激光器熔化,逐层重复上述过程直至完成整个构件的几何形状(图 1(b)^[18])。Zhang 等^[17]采用 LPBF 技术制备 WTaMoNb RHEAs,通过温度场模拟结合 LPBF 成形工艺参数优化,成功制备出无宏观裂纹的复杂叶片构件(图 1(c)^[17])。Liu 等^[18]利用 LPBF 技术制备出以 BCC 相为主、含少量 HCP 相的 WMoTaTi RHEAs,其显微硬度达 621HV,优于传统方法制备的产品。这些研究充分证明,LPBF 工艺在制备复杂结构的 NbMoTaW 系 RHEAs 方面的可行性。

LPBF 技术在熔融过程涉及复杂的热行为^[17],如图 1(d)^[18]所示:高能激光输入能量与相变、热传导、热辐射及颗粒飞溅等造成的能量耗散共同构成热平衡体系。在这一过程中,激光功率、扫描速度、层厚、扫描间距等诸多因素均会影响热行为,进而导致成形试样微观组织、致密化程度与性能产生差异。近年来,学者们致力于探索高熵合金增材制造的工艺参数规律^[19-20],其中最常用的工艺优化指导准则为体积能量密度(volume energy density, VED)准则^[21],其计算公式见式(1):

$$\text{VED} = \frac{P}{vth} \quad (1)$$

式中: P 为激光功率; v 为扫描速度; t 为层厚; h 为扫描间距。

有研究报道通过机器学习^[22]可实现多种工艺参数的综合优化,因此深入探究各工艺参数与显微组织、力学性能的关联机制,对利用 LPBF 技术制备高性能 RHEAs 具有重要的指导意义。

1.2 激光定向能量沉积

激光定向能量沉积(LDED)技术(图 1(e)^[23]、(f)^[24])与 LPBF 的“粉末预铺”模式不同:LDED 的

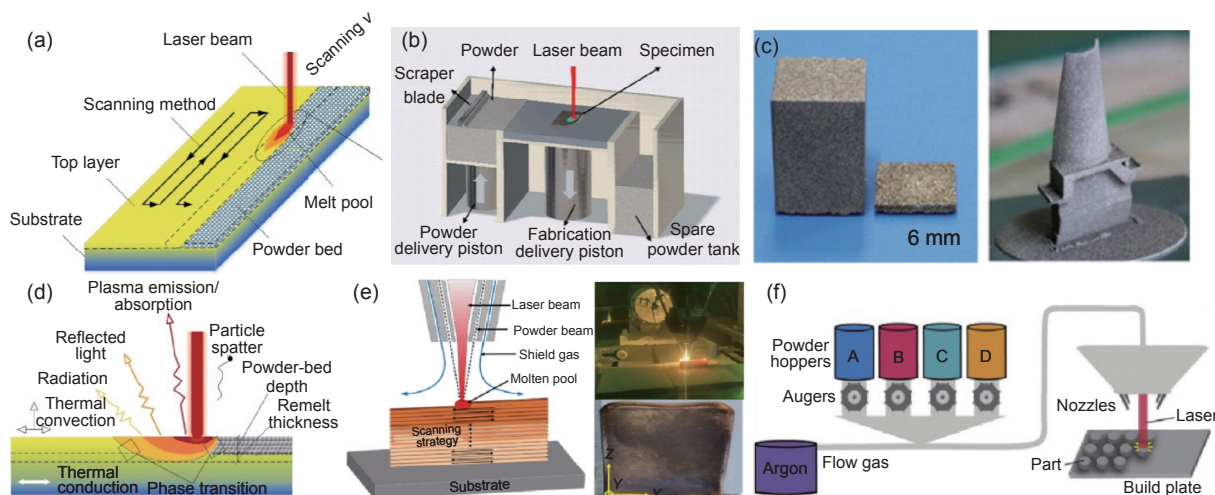


图 1 激光粉末床熔融 (LPBF) 制备工艺与激光金属沉积成形工艺 (LDED) (a) LPBF 单层粉末熔化过程示意图^[17]; (b) LPBF 铺粉过程示意图^[18]; (c) LPBF 样品示例^[17]; (d) LPBF 热过程示意图^[18]; (e) LDED 过程示意图及样品示例^[23]; (f) LDED 多喷嘴送粉过程示意图^[24]

Fig. 1 Shows LPBF (laser powder bed fusion) manufacturing process and LDED (laser directed energy deposition) process (a) schematic diagram of the LPBF single-layer powder melting process^[17]; (b) schematic diagram of the LPBF powder spreading process^[18]; (c) LPBF sample example^[17]; (d) schematic diagram of the LPBF thermal process^[18]; (e) schematic diagram of the LDED process and sample example^[23]; (f) schematic diagram of the multi-nozzle powder feeding process in LDED^[24]

原材料以金属粉末或丝材形式单道次输送至基板,在激光作用下形成熔池并逐层逐道沉积。LDED 技术还可通过多喷嘴送粉设计实现多种元素粉末的原位混合与熔融(图 1(f))^[24],同时具备材料利用率高、沉积后加工量小、设计灵活性强、生产周期短等优势^[25],且能制备晶粒细小、元素偏析程度低的样品,通常具有更加优异的力学性能^[26]。

与 LPBF 技术相比, LDED 工艺的激光束斑直径更大^[16],导致其微观组织调控能力与制造精度相对较低,但也赋予其更高的沉积速率(据报道最大可达 $300 \text{ cm}^3/\text{h}$)^[27]与较低的冷却速率($10^3 \sim 10^4 \text{ K/s}$, LPBF 冷却速率通常为 $10^4 \sim 10^6 \text{ K/s}$)^[28],可在一定程度上缓解热应力过大导致的开裂问题,是制备大尺寸耐超高温 RHEAs 的可行方案。Dobbelstein 团队^[29]率先开展 LDED 制备 WTaMoNb RHEAs 的研究,用预混合粉末进行原位合金化,并通过多次重熔工艺成功制备出等原子比的 RHEAs 试样。Li 等^[30]指出,相较于真空电弧熔炼制备的 RHEAs 常见的粗大枝晶组织, LDED 技术制备的 MoNbTa 合金呈现胞状和柱状亚结构,其高冷却速率及反复热循环效应可最大限度减少成分偏析。Gou 等^[31]也发现, LDED 过程中多次重熔和反复热循环有助于提升 RHEAs 的成分均匀性。Su 等^[32]通过 LDED 技术成功制备出无宏观偏析、无裂纹的 AlMoNbTaTiZr RHEAs,进一步证实该技术制备成分均匀 RHEAs 的潜力。

2 增材制造难熔高熵合金的微观组织

2.1 微观结构特征

传统铸态 RHEAs 通常晶粒粗大,且存在一定程度的元素偏析^[5-6]。激光增材制造技术拥有更快的凝固速度及多次加热-冷却热循环过程^[33],其熔池结构呈现逐道次、逐层周期性沉积的特征,赋予增材制造合金独特的高度非平衡超细晶微观组织,显著改善了铸态合金中粗大枝晶和化学偏析等缺陷^[34]。

增材制造 RHEAs 的晶粒尺寸普遍小于电弧熔炼制品^[30,35]。图 2(a)^[30]、(b)^[30]分别展示了激光增材制造与铸态 NbMoTa 合金的微观组织,增材制造组织平均晶粒尺寸为 $13 \sim 18 \mu\text{m}$,远小于铸态组织平均晶粒尺寸 ($112 \mu\text{m}$)。Zhang 等^[36]对比了 LDED 制备的 TiHfNbV 难熔高熵合金与铸态试样的平均晶粒尺寸,发现 LDED 试样的晶粒尺寸最小 ($196 \mu\text{m}$),而铸态样品约为 $240 \mu\text{m}$ (图 2(c))^[36]。Cai 等^[37]报道, LPBF 技术制备的 NbMoTaW RHEAs 晶粒尺寸仅为 $5.8 \mu\text{m}$,相较于铸态合金显著减小 ($200 \mu\text{m}$),图 2(d)^[37]、(e)^[37]分别给出不同成分 RHEAs 垂直于打印方向的 EBSD 图像,均呈现明显的晶粒尺寸差异,这是由于高能激光作用下,单个熔池的高冷却速率使中心区域形成致密细晶区,而两熔池重叠区域因受热时间长导致晶粒长大,形成粗晶区。

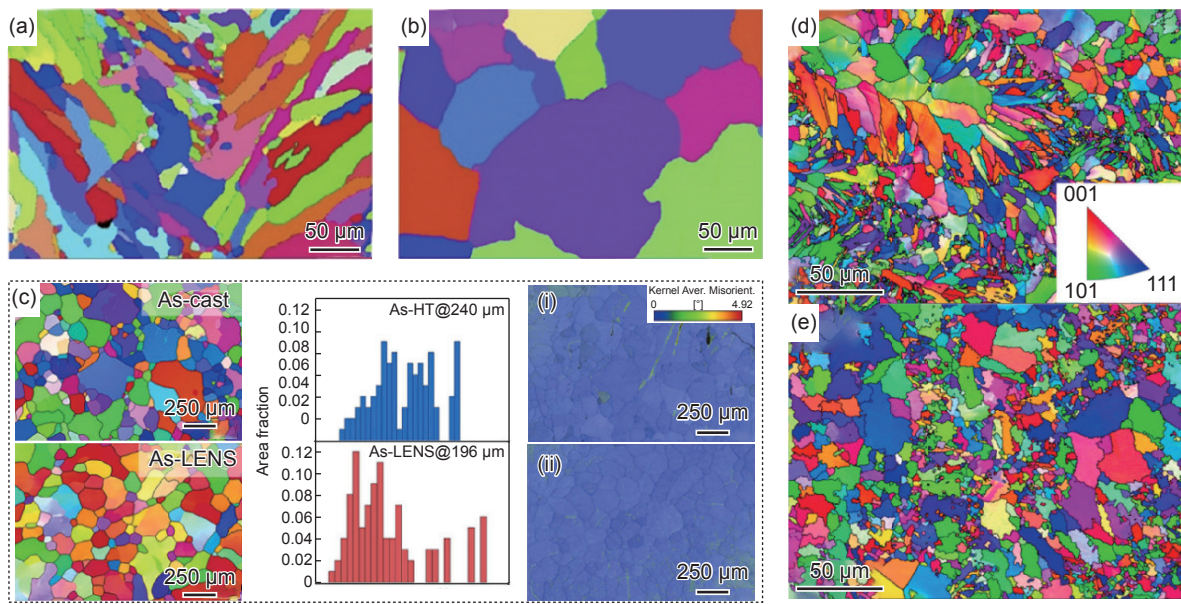


图 2 EBSD 图像及晶粒形貌表征 (a)激光金属直接沉积组织^[30]; (b)电弧熔炼组织^[30]; (c)TiHfNbV 难熔高熵合金铸态组织与增材制造组织及晶粒统计对比^[36]; (d)成分为 Ti15Ni15 的 NbMoTaWTiNi 难熔高熵合金微观组织^[37]; (e)成分为 Ti25Ni25 的 NbMoTaWTiNi 难熔高熵合金微观组织^[37]

Fig. 2 EBSD images and grain morphology characterization (a) microstructure of laser metal direct deposition^[30]; (b) microstructure of arc melting^[30]; (c) comparison of as-cast and additive manufacturing microstructures and grain statistics of TiHfNbV refractory high-entropy alloy^[36]; (d) microstructure of NbMoTaWTiNi refractory high-entropy alloy with composition of Ti15Ni15^[37]; (e) microstructure of NbMoTaWTiNi refractory high-entropy alloy with composition of Ti25Ni25^[37]

增材制造 RHEAs 的凝固组织比铸态试样更复杂。根据经典凝固理论^[38], 晶体凝固组织主要取决于合金原始成分、固液界面温度梯度(G)、凝固速度(R)等参数, 这些参数对凝固形貌转变的综合影响如图 3(a)所示^[39]; G/R 值较高时, 易形成柱状晶粒结构; G/R 值较低时, 则倾向于形成等轴晶粒。在增材制造的熔池凝固过程中, 熔池底部的热梯度较大, 使 G/R 值处于促进柱状树枝晶形成的范围内, 柱状晶粒从熔池底部形成并沿热梯度方向生长^[40]。因此, 在增材制造合金中通常难以实现完全等轴的微观结构, 导致试样存在各向异性^[18,36], 通常形成沿沉积方向的柱状晶组织^[41]。

增材制造复杂的热过程影响, 其凝固组织通常不会形成完全的柱状晶, 而是呈现粗大柱状晶(枝晶区)与细晶区交替分布的规则结构^[42]。熔池的凝固并非遵循纯液体凝固规律: 大量输送到熔池的粉末未完全熔化, 成为非均匀形核表面, 导致熔池表面和底部发生动态成核和生长过程^[43]。在此过程中, 熔池顶部形成表面等轴晶区, 中部形成柱状晶, 具体形貌如图 3(b)^[44]、(c)^[44] 所示。同时, 在逐层沉积过程中, 晶粒形貌可通过热影响区的多次热循环发生改变^[44]。如图 3(d)^[44] 所示, 经过多次热循环中的重熔/再结晶过程, 晶粒逐渐从枝晶形态转变为外观光滑的等轴和柱状晶。Ishimoto 等^[45] 在

增材制造 TiNbTaZrMo 难熔高熵合金试样中发现, 其具有柱状粗晶与等轴细晶交替分布的独特条纹状组织。进一步观察表面, 细晶区均位于熔池底部, 推测是由于在多次热循环下, 重熔晶粒的未熔部分沉入熔池底部, 成为有利的成核位点^[46], 从而形成细晶区条带, 与上述机理一致。Ozalp 等^[47] 观察到, 在增材制造 $\text{Hf}_5\text{Mo}_{15}\text{Nb}_{35}\text{Ta}_{25}\text{Ti}_{20}$ 样品外缘因快速冷却, 存在典型枝晶组织, 而在样品中部则为形状不规则的胞状组织, 晶粒更粗大, 且胞状组织内部含有少量枝晶。

学者们^[39,48-49] 认为, 增材制造中凝固组织调控的关键在于通过工艺参数(热源功率、扫描速度、扫描策略、光斑大小、预热温度等)调控试样不同区域熔池的 G/R 值及熔池形态, 促进形成单一形态的柱状晶或等轴晶, 以匹配不同的服役需求。Kok 等^[50] 报道, 通过增大激光功率和扫描速度提升 LDED 工艺的沉积速率, 可调控显微组织(图 3(e)^[43]): 较高的沉积速率会使等轴晶粒面积分数增大。图 3(f)^[43] 给出等轴晶区和柱状晶区的一般分布规律。Gou 等^[31] 通过 LDED 技术成功制备出等轴晶 BCC 单相 TiZrHfNb RHEAs, 如图 3(g)^[31] 所示, 并统计其细小晶粒尺寸, 如图 3(h)^[31] 所示。这主要归因于两方面: 一是该合金导热性较差, 打印过程中散热效率降低^[51], 导致温度梯度相

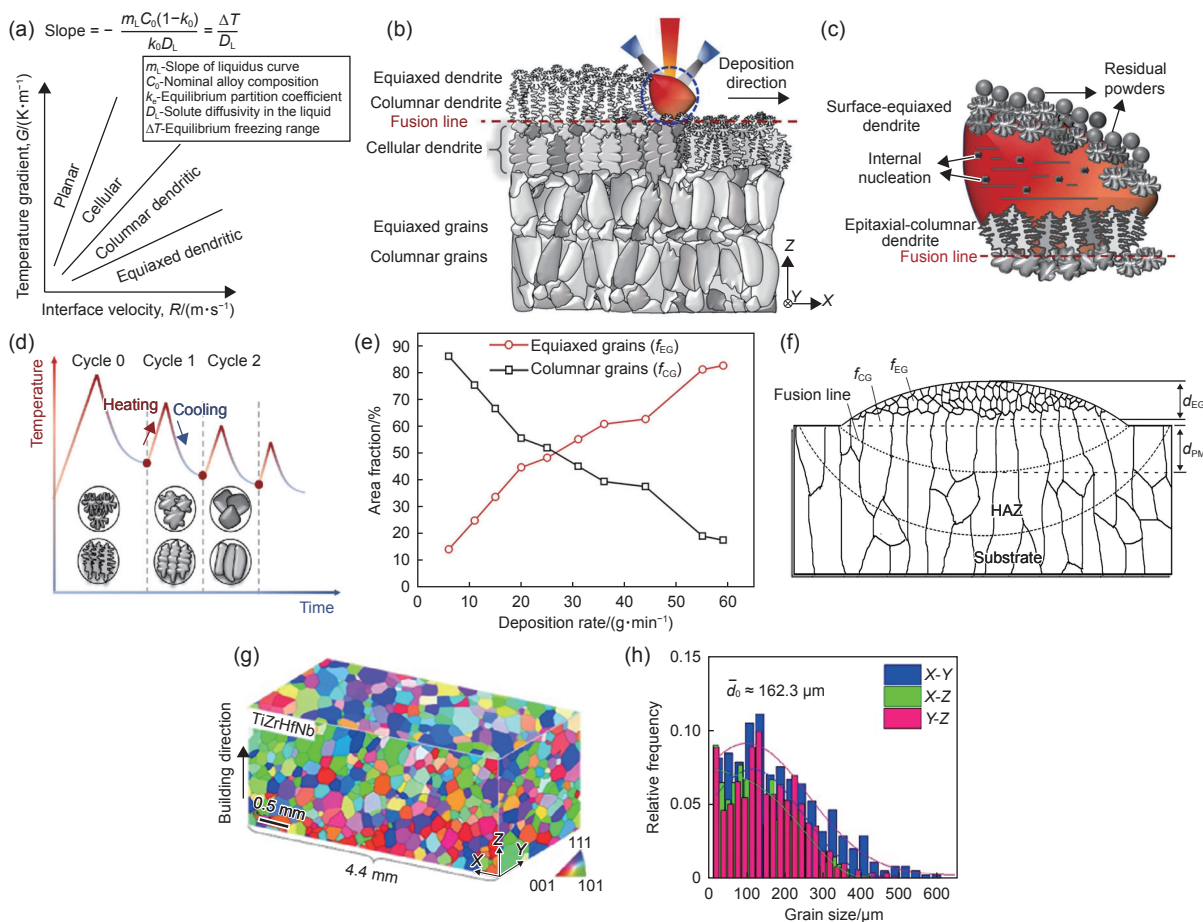


图 3 热梯度和凝固速度对凝固组织的综合影响(a)^[39], 打印过程中形成等轴晶和柱状晶交替形貌的示意图(b)^[44], 图(b)中蓝色圆圈中局部熔池内凝固机理示意图(c)^[44], 多次热循环过程中晶粒形貌演化过程示意图(d)^[44], 等轴晶区和柱状晶区面积分数与沉积速率关系(e)^[43], 等轴晶区面积和柱状晶区面积计算方法(f)^[43], 等轴晶组织(g)^[31], 图(g)中反极图显示的晶粒尺寸分布(平均晶粒尺寸为 162.3 μm)(h)^[31]

Fig. 3 Comprehensive influence of thermal gradient and solidification rate on solidification microstructure (a)^[39], schematic diagram of the formation of alternating dendritic and equiaxed microstructure during printing process (b)^[44], schematic diagram of solidification mechanism in the local melt pool within the blue circle in Fig.(b) (c)^[44], schematic diagram of grain morphology evolution during multiple thermal cycles (d)^[44], relationship between the area fraction of equiaxed grain zone and columnar grain zone and deposition rate (e)^[43], calculation method of the area of equiaxed grain zone and the area of columnar grain zone (f)^[43], equiaxed grain microstructure (g)^[31], grain size distribution shown by the inverse pole figure in Fig.(g) (average grain size is 162.3 μm) (h)^[31]

对较小;二是 RHEAs 的高熔点特性使激光移离后熔池快速凝固, 获得较高的凝固速度。两者共同作用使 G/R 值足够低, 最终形成等轴晶组织。此外, Gu 等^[52] 发现, 扫描策略从锯齿形改为重熔扫描^[53], 晶粒沿横向的晶体学取向从 $\langle 001 \rangle$ 变为 $\langle 111 \rangle$; 相比之下, 采用棋盘格工艺制备的 WMoTaTi 合金晶粒未呈现特定晶体结构^[35], 表明柱状晶的生长方向也可通过工艺参数调控。

2.2 元素分布及相组成

尽管增材制造能显著改善元素偏析, 但 RHEAs 仍存在微观尺度的成分不均匀。研究表明^[29], 增材制造凝固组织的化学成分通常会偏离初始粉末成分。Melia 等^[54] 采用高通量 LDED 工艺制备系列

MoNbTaW 合金, 发现平行于激光扫描方向存在 Nb/Mo 元素的枝晶间区和富 Ta/W 元素的初次枝晶区。Zhang 等^[19] 观察到 LPBF 制备的 NbMoTaW 单相 BCC 固溶体中, Nb 和 Mo 元素存在微尺度浓度波动(图 4(a)、(b)), 且相较于标准成分, Nb 和 Mo 还存在一定程度烧损。Huber 等^[55] 在增材制造 NbMoTaWV 合金中发现, V 元素强烈偏析于胞壁, Mo 与 Nb 元素的偏析较弱, 而 W 与 Ta 元素则偏聚于胞内区域(图 4(c))。Ta 与 W 元素的分布不均可能源于熔点差异与粉末混合不均匀。通常而言, 元素熔点越低, 其成分偏离程度越高, 因此需通过重熔步骤调整粉末成分, 以制备成分均匀的 RHEAs 组织。不过, 这种微观偏析并非

完全有害^[56],通过适当的工艺调控实现特定元素的微偏析^[57],或利用增材制造的局部高能量特征诱导纳米级析出相,可能产生意外的强化效果。Cai等^[37]在增材制造 RHEAs 的近等轴枝晶组织中,观察到沿亚晶界分布的纳米级晶界相,如图 4(d)^[37]中黑色区域所示,这些晶界相嵌入枝晶基体中。其形成机理为:由于各元素熔点差异大,凝固过程中富含 W、Nb、Mo 元素的 BCC 结构基体相首先成核并以枝晶形式生长,随后晶界相在枝晶间成核长大,填充晶间孔隙缺陷;微米级基体相和纳米级晶界相形成网状分布的细晶区,使各合金相间的结合更牢固。值得注意的是,在极高热应力下,增材制造组织的细晶区会出现裂纹,表面能谱分析显示,“裂纹”区域富含 Ti 和 Ni 元素(图 4(e)^[37])。这是由于凝固过程中,熔点较低的 Ti 和 Ni 呈流动状态,在裂纹区域凝固并填充缺陷,为改善 RHEAs 的室温脆性提供了一种可行方式。

调控增材制造难熔高熵合金的元素组成,可显著影响其显微组织。Wang等^[58]采用 LPBF 技术,以 Nb、Ta、Ti、Mo 粉末为原料,原位制备出 NbTaTiMo_x($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$)单相 BCC 结构 RHEAs,结果表明 Mo 含量增加会加剧枝晶内元素偏析,减少柱状晶数量并导致组织粗化。Dobbelstein等^[59]在研究不同 Zr、Nb 含量的 TiZrNbTa 高熵合金时发现,富 TiZrNb 区域形成单一 BCC 相。尽管制备无偏析组织是增材制造的优势,但仍需深入分析微观尺度的元素不均匀现象,精准表征难熔元素的分布规律与偏聚行为,进而通过调控局域有序化与析出相,进一步提升增材制造试样的性能。

2.3 增材制造难熔高熵合金组织的梯度变化

增材制造难熔高熵合金的组织沿打印方向存在梯度差异。Li等^[30]研究发现, LDED 制备的 TiZrNbTa 合金中,平均晶粒尺寸沿沉积方向呈梯度增大趋势,这是由于激光能量沿沉积方向逐层积累,在合金内部形成温度梯度,影响晶粒生长速率。Melia等^[54]观察 LDED 制备的 NbMoTaW 合金时发现,试样晶粒的形态与尺寸存在显著位置差异。在前几层加工过程中,试样以柱状晶凝固;随着与基板距离增加,中部区域逐渐过渡为更细小的等轴晶;而顶部区域又过渡回柱状形态。这种转变源于温度梯度的逐渐减小与打印层厚的逐步增加,但难熔元素的熔点差异导致沿打印方向富集也是不可忽略的影响因素^[60]。该研究还表明,柱状晶的形成同样受组成元素分布的影响。

LDED 技术可以通过在不同打印道次设计不同粉末元素比例灵活制备梯度 RHEAs,使组成元素沿沉积方向呈现成分差异,满足特定设计需求,同时也为研究成分对于微观组织的影响提供便利。Dobbelstein等^[59]通过 LDED 工艺制备出化学梯度 TiZrNbTa 试样,发现靠近基底的富 Nb 区域晶粒尺寸较大,且随着 Zr 浓度增加而减小,表明在富 Zr 区域, Ta 的化学成分变化对晶粒尺寸的影响占主导地位,而非单纯由冷却速率决定。在另一项相似研究中^[61],他们还观察到 Zr、Nb、Hf、Ta 元素在试样的底部含量较低,而 Ti 含量较高。这是由于激光能量引起的温度与热应力变化,使部分高熔点颗粒在熔化前从熔池底部反弹至表层,最终导致高熔点元素的沉积效率降低。此外,纳米级析出相或

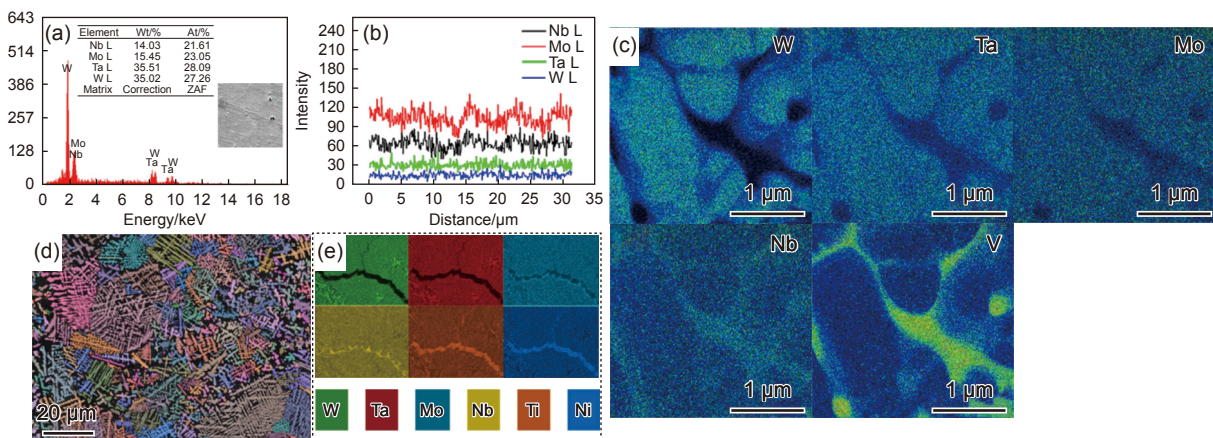


图4 增材制造 NbMoTaW 合金能谱(a)及元素分布线扫描分析(b)^[19],增材制造 NbMoTaWV 合金 TEM-EDS 测量结果(c)^[55],增材制造 NbMoTaWTiNi 合金高倍 EBSD 图像(d)及微裂纹区域元素分布面扫描分析(e)^[37]

Fig. 4 Energy spectrum (a) and line scan analysis (b) of elemental distribution of additive manufactured NbMoTaW alloy^[19], TEM-EDS measurement results of additive manufactured NbMoTaWV alloy (c)^[55], high-magnification EBSD images of additive manufactured NbMoTaWTiNi alloy (d) and surface scanning analysis of elemental distribution in microcrack regions (e)^[37]

未熔化粉末颗粒的存在, 以及不同打印层热条件的差异, 会增加部分区域的非均质成核位点数量, 导致晶粒尺寸减小; 而 RHEAs 因室温脆性产生的孔隙率、开裂等缺陷, 也会阻止晶粒生长, 促进从柱状结构向等轴晶粒形态的转变^[62]。

总之, 增材制造 RHEAs 的显微组织随工艺参数、粉末特性等因素变化, 可呈现柱状晶、等轴晶或枝晶组织, 但整体比铸态组织更细小均匀。利用增材制造工艺特点, 设计具有梯度成分与组织的 RHEAs, 或制备含复杂析出相甚至多相结构的 RHEAs 制件, 已逐渐成为该领域的研究热点与发展趋势。

3 增材制造难熔高熵合金的力学性能

3.1 室温力学性能

增材制造技术为 RHEAs 引入与传统制备方法不同的独特强化机制, 其细小晶粒与复杂热历史诱导的特殊组织可有效提升材料的室温强度与塑性,

为进一步优化 RHEAs 的室温力学性能开辟出新路径。

Cai 等^[37] 对 LPBF 技术制备的 4 种不同成分 WNbMoTaTiNi 合金进行室温压缩性能测试, 结果显示: 4 种合金的屈服强度均超过 2050 MPa, 极限抗压强度超过 2550 MPa, 最高应变率达 11.38%, 是目前报道的最高值, 展现出远超铸态合金的力学性能。Gou 等^[31] 采用 LDED 技术制备的 TiZrHfNb 合金, 拉伸屈服强度和断后伸长率分别为 1034 MPa 和 18.5%, 不过关于增材制造难熔高熵合金室温拉伸性能的报道仍较少。表 1^[23,35-37,48,63-65] 汇总了已报道的部分增材制造 RHEAs 的室温压缩性能。表 2^[31,65] 汇总了目前报道的部分增材制造 RHEAs 的室温拉伸性能。

除增材制造工艺本身的性能提升作用外, 合金成分优化也是改善增材制造 RHEAs 室温力学性能的有效手段。Liu 等^[23] 在增材制造 TiZrVNbAl 合金中引入 Mo 元素, 利用 Mo 和其他合金元素的原子半径差引发的晶格畸变^[66], 使合金屈服强度提升 34%。Zhang 等^[65] 在 LPBF 制备的 NbTaTiNi 难

表 1 增材制造 RHEAs 的室温压缩性能汇总表

Table 1 Summary of room temperature compression properties of refractory high entropy alloys fabricated by additive manufacturing

Component	Preparation technology	Yield strength/MPa	Compression plasticity/%	Reference
Ti ₄₂ Hf ₂₁ Nb ₂₁ V ₁₆	LDED	1034	22.5	[36]
Nb ₂₅ Mo ₁₅ Ta ₅ W ₃₅ Ti ₁₀ Ni ₁₀	LPBF	2124	9.1	[37]
Nb _{21.875} Mo _{13.125} Ta _{4.375} W _{30.625} Ti ₁₅ Ni ₁₅	LPBF	2261	9.6	[37]
Nb _{18.75} Mo _{11.25} Ta _{3.75} W _{26.25} Ti ₂₀ Ni ₂₀	LPBF	2513	11.4	[37]
Nb _{15.625} Mo _{9.375} Ta _{3.125} W _{21.875} Ti ₂₅ Ni ₂₅	LPBF	2060	11.9	[37]
VNbMoTaW	LPBF	2154 (extension)		[48]
WMoTaNbNiTi	LPBF	2085	21.8	[35]
WMoTaNbTi	LPBF	1047	13.1	[63]
(CrMoNbV) ₉₉ C ₁	LDED	1471	3.5	[64]
NbMoTaTiNi	LPBF	1728	21.8	[35]
TiZrVNbAlMo ₆	LDED	1095	28.0	[23]
Nb ₃ Ta ₃ Mo ₂ (Ti ₂ Ni) ₂	LPBF	1285	27.1	[65]

表 2 增材制造 RHEAs 室温拉伸性能数据汇总

Table 2 Summary of room temperature tensile property data of refractory high entropy alloys fabricated by additive manufacturing

Component	Preparation technology	Yield strength/MPa	Elongation/%	Reference
TiZrHfNb _{0.8}	LDED	782	13.1%	[31]
TiZrHfNb	LDED	1034	18.5%	[31]
Nb ₃ Ta ₃ Mo(Ti ₂ Ni) ₃	LPBF	1184	4.4%	[65]
Nb ₃ Ta ₃ (Ti ₂ Ni) ₄	LPBF	671	9.2%	[65]

熔高熵合金中添加 Mo 元素,设计的 Mo_{10} 合金兼具高强度与高韧性,其室温抗拉强度和断后伸长率分别为 1438 MPa 和 5.1%,通过 Mo 元素成分优化与 LPBF 技术优势的协同作用,实现了高强度高韧性难熔高熵合金的制备。Xu 等^[67] 利用 LPBF 技术在 NbMoTaW 合金中添加 C 元素,引入晶界碳化物析出相,打印态样品的致密度达 96.5%,抗压强度达 1782 MPa,压缩塑性为 7.2%,展现出优异的力学性能。

3.2 高温力学性能

相较于室温力学性能,面向实际工况的高温力学性能对 RHEAs 更为关键。Duan 等^[68] 对 LPBF 制备的 $\text{W}_{75}\text{Nb}_{15}\text{Ta}_{10}$ 多主元合金进行高温压缩测试,发现该合金在 1600 °C 时仍保持 640 MPa 的超

高温强度。Zhang 等^[69] 报道 LDED 制备的 HfNbTiV RHEAs 在约 1100 °C 下,屈服强度达 680 MPa 左右,断后伸长率接近 15%(图 5(a)),并证实固溶强化带来的大晶格畸变是该体系 RHEAs 中具有较高高温强度的关键,在图 5(b)中对比了该合金与部分同体系其他 RHEAs 的高温力学性能。Ouyang 等^[64] 对其自主开发的增材制造 $(\text{CrMoNbV})_{99}\text{C}_1$ RHEAs 进行室温至 1000 °C 的宽温域高温压缩测试,结果显示该合金在 1000 °C 下屈服强度仍达 787 MPa。图 5(c)、(d)对比了该合金与已报道的其他增材制造合金高温力学性能,表明碳化物相增强设计在增材制造技术中的应用,对提升 RHEAs 的高温性能具有显著效果,为制备耐超高温 RHEAs 构件提供了新思路。

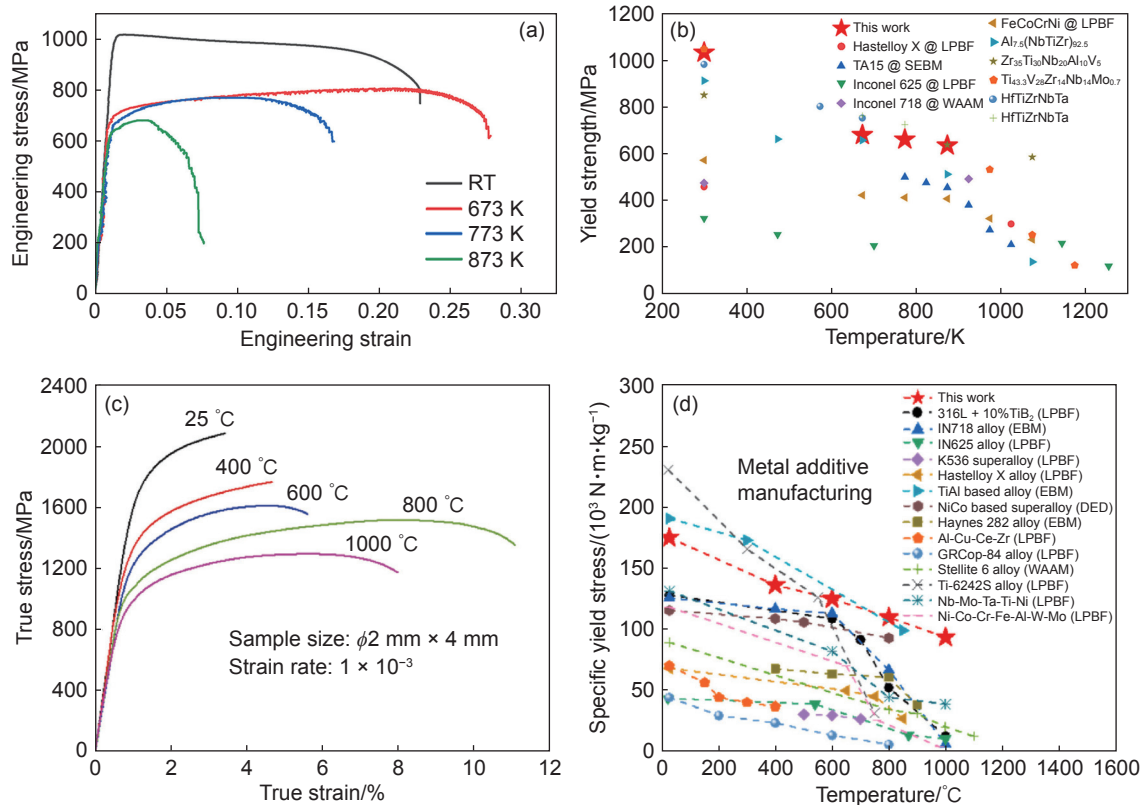


图 5 增材制造 HfNbTiV 不同温度压缩拉伸曲线(a)^[69],增材制造 HfNbTiV 与已报道相似体系合金的高温屈服强度对比(b)^[69], $(\text{CrMoNbV})_{99}\text{C}_1$ 宽温域压缩曲线(c)^[64], $(\text{CrMoNbV})_{99}\text{C}_1$ 与其他增材制造合金试样不同温度压缩屈服强度对比(d)^[64]

Fig. 5 Different temperature compression curves of additively manufactured HfNbTiV (a)^[69], comparison of high-temperature yield strength of additively manufactured HfNbTiV with similar alloy systems reported previously (b)^[69], wide-temperature range compression curve of $(\text{CrMoNbV})_{99}\text{C}_1$ (c)^[64], comparison of different temperature compression yield strength of $(\text{CrMoNbV})_{99}\text{C}_1$ with those of other additively manufactured alloy specimens (d)^[64]

4 增材制造难熔高熵合金面临的挑战

由于 RHEAs 的元素具有高熔点、高强度、强合金化倾向等特性,其在增材制造过程中产生的热

应力残余比非难熔金属更显著;同时,W、Ta 等高熔点金属元素本身存在室温脆性,导致其可加工性较差^[70-71],这些因素使得增材制造难熔高熵合金样品易产生开裂、气孔、未熔颗粒等缺陷。通常而

言, 这些缺陷的形成与合金成分、粉末质量、能量输入、工艺参数等密切相关, 如何优化增材制造工艺制备出高质量、近全致密、无宏/微观裂纹的样品, 已成为 RHEAs 增材制造领域的主要挑战^[72-73]。

4.1 开裂

增材制造零件中的热应力主要由热梯度与熔融层顶冷却收缩引起^[74]。热梯度是由于熔池部分的快速加热与基体相对缓慢的热传导所形成的陡峭温度梯度, 导致靠近熔池的基体与其他区域膨胀收缩不一致而产生热应力。而熔融层顶冷却收缩与之类似, 在熔池冷却过程中熔融层顶与基体的收缩差异同样引发热应力。当热应力超过材料在特定温度下的极限抗拉强度, 就会产生裂纹。此外, 因熔融过程中由晶界处低熔点共晶相或液膜撕裂以及凝固末端残留液相补缩不足造成的^[75]热裂纹、残余应力叠加难熔高熵合金的室温脆性造成的冷裂纹等^[76]。因此, 抑制或消除加工过程中的裂纹, 是制备高性能 RHEAs 试样的关键。

对增材制造工艺进行优化是抑制裂纹的首要手段。通过工艺参数的调整改善打印过程中的热

流分布, 减少残余应力或优化晶粒形态以抑制裂纹萌生与扩展, 该方法已在增材制造高温合金领域广泛运用。Zhu 等^[77]通过有限元模拟分析 LPBF 制备 RHEAs 中的温度场及热应力场(图 6(a)、(b)), 发现激光快速加热会在熔池边缘形成陡峭的温度梯度, 导致熔池底部出现较大的应力集中; 图 6(c)、(d)为考虑未熔粉末的相场模拟结果, 显示在未熔粉末周围产生额外应力集中, 这种应力集中主要与未熔粉末和基体在晶体结构和热膨胀系数上的差异有关, 表明工艺参数还可以通过影响未熔颗粒的数量, 影响热应力与裂纹形成。研究通过以上模拟总结得到如图 6(e)^[77]所示的 VED 值与热应力最大值的表, 当 $VED > 333 \text{ J/mm}^3$ 时, 未熔颗粒消失, 热应力最大值由增材制造过程中产生的温度梯度决定, 且随着 VED 的增加而增加, 导致裂纹密度上升; 当 $VED < 333 \text{ J/mm}^3$ 时, 热应力最大值主要由未熔粉末与 RHEAs 基体性能不匹配引起, 此时裂纹密度主要取决于未熔粉末的密度, 因此通过精确调控 VED 值可制备出高度合金化且无裂纹的难熔高熵合金试样。

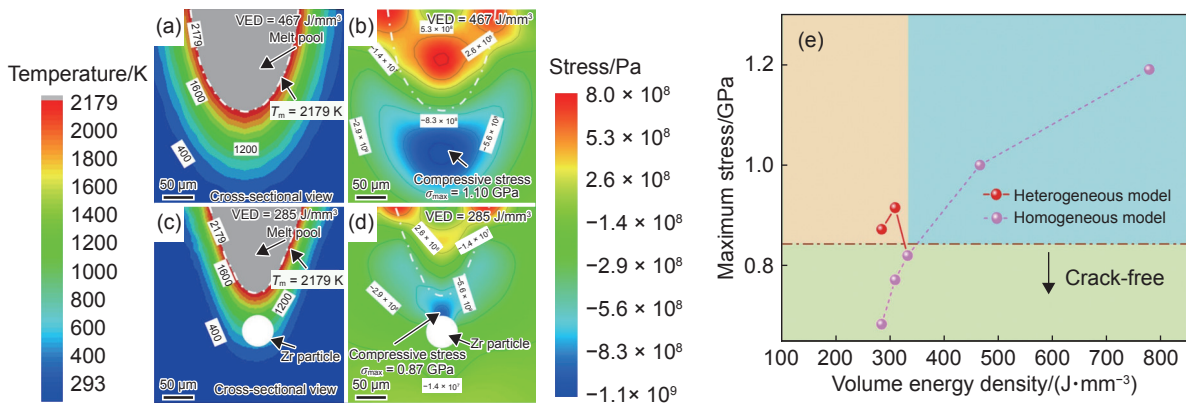


图 6 VED = 467 J/mm³ 的均匀模型下模拟温度场(a)和热应力场(b), 未熔化 Zr 颗粒非均质模型下模拟温度场(c)和热应力场(d), 最大应力对 VED 的依赖性(e)^[77]

Fig. 6 Simulated temperature field (a) and thermal stress field (b) under the uniform model with $VED = 467 \text{ J/mm}^3$, simulated temperature field (c) and thermal stress field (d) under the heterogeneous model with unmelted Zr particles, dependence of maximum stress on VED (e)^[77]

此外, 优化扫描策略同样可以降低残余应力以抑制裂纹。Xu 等^[78]在 LPBF 制备镍基高温合金的研究中, 通过改变扫描策略控制打印层热流分布, 获得具有双峰结构的等轴细晶组织, 有效抑制裂纹扩展。Harrison 等^[79]发现 LPBF 制备高温合金时, 通过调控激光能量在基体中形成过饱和固溶体, 可显著降低基体的开裂敏感性。Gibson 等^[80]在 LDED 制备 RHEAs 的研究中发现, 不同层采用

不同的扫描路径可有效降低残余应力, 且层厚应小于熔池深度, 以确保构建完全致密的组织。

随着打印层数增加而累积的非均匀残余应力还可能导致成形样品出现翘曲变形^[81]。Zhang 等^[17]通过相场模拟分析 LPBF 制备 WTaMoNb 难熔高熵合金过程中样品与基板结合处的热应力分布, 结果表明随着沉积层数增加, 热应力不断累积并集中于样品边缘与基板结合处, 尤其在激光作用

于样品边缘时,样品与基板的温差可达 100 ℃,产生巨大热应力,当超过基体材料的极限抗拉强度时,样品会出现开裂和翘曲现象,而 RHEAs 的室温脆性又加剧了这种开裂倾向。Zhou 等^[82]研究表明,预热基板可有效降低残余应力引发的开裂,这主要得益于初始温度梯度的减小。此外,基板预热还促进粉末充分熔化,减少增材制造 RHEAs 中未熔粉末等缺陷^[83]。

通过成分调控抑制增材制造过程中的开裂倾向也是可行方案。Xiao 等^[63]发现,在增材制造制备 WMoTaNbTi 合金时,Ti 元素的偏析能有效抑制凝固开裂,这主要是由于 Ti 在凝固末端提供充足的液相补缩,缓解热收缩引起的凝固开裂,同时还能显著降低电子束选区熔化成形 WMoTaNbTi 合金的孔隙率。在 Zhang 等^[84]的研究中,通过 LPBF 技术设计并打印出一种新型无裂纹 RHEAs,压缩性能表明,单独添加 Ti 可减小裂纹尺寸,单独添加 Ni 可消除大部分微裂纹,而同时添加 Ti 和 Ni 能完全抑制裂纹形成,这主要归因于晶界处富 NiTa 相的生成。通过分析 NbMoTaTi 和 NbMoTaTi 合金相图可知 NbMoTaTi 合金在 2300 ℃ 时出现液相,存在 α -Ti 相 (25%) 和 NbMoTaTi BCC 相 (75%),富 Ti 相以第二相强化方式提升基体的抗热应力变形能力;而 NbMoTaTi 合金在 1200 ℃ 时出现液相,且存在大量 FCC 结构的富 Ni 相。这表明 NbMoTaTi 合金具有较宽的液相范围,在相同温度下流动性和填充能力更强,基体凝固后仍能以液相形式补充裂纹,抑制其形成与扩展。同时,富 NiTa 相的堆垛层错能较低,在冷却过程中承受内应力时可通过形成层错消耗能量,避免晶粒间分离导致裂纹萌生^[85]。

研究表明,难熔 NbMoTaW 高熵合金室温下的主要开裂模式为沿晶开裂^[67]。Wang 等^[86]研究表明这是由于氧在晶界处的偏析削弱了晶界内聚力,通过晶界工程可改善该合金室温塑性,且这一思路可推广至增材制造领域,为延缓增材制造 RHEAs 沿晶界的微裂纹扩展提供新思路。然而,对于熔点差异大、韧脆转变温度高的耐超高温 RHEAs 或复杂多相 RHEAs,其开裂机制依然十分复杂,需要进一步系统研究其开裂机理并提出更具有普适性的裂纹抑制措施,以实现增材制造 RHEAs 试件的控形控性。

4.2 孔隙与未熔粉末

气孔与未熔粉末同样是 RHEAs 增材制造过程中普遍存在的冶金缺陷,虽不如开裂现象普遍和严

重,但仍会显著降低增材制造样品的性能。难熔高熵合金增材制造过程中,气孔与未熔粉末的主要来源因素有两个^[46]:熔池中卷入的保护气体形成气泡和粉末未完全熔合产生孔洞。在 LPBF 工艺中,高能量密度易引发熔池湍流,将部分表层气氛卷入熔池中;激光能量输入不足会导致 W、Mo 等高熔点元素粉末颗粒未完全熔化,从而形成大量未熔融的孔洞。这些缺陷在长期服役过程中会降低合金强度,并成为循环载荷下裂纹萌生的主要源头。

消除未熔粉末与孔隙通常通过调控激光功率等工艺参数实现^[87],其中调整激光功率与扫描速度以控制 VED 值是最为常见的方式。Chen 等^[88]在研究 WMoTaNbV RHEAs 工艺参数时发现,扫描速度为 700 mm/s 时 VED 过低,出现较多孔隙;而当扫描速度降低至 200 mm/s 时,孔隙显著减少。Gu 等^[48]分析不同扫描速度下 LPBF 制备 VNbMoTaW RHEAs 的表面特征,发现随扫描速度降低,RHEAs 表面粗糙度及未熔粉末颗粒均呈下降趋势。扫描速度为 800 mm/s 时,样品表面分布着网状残余孔隙与裂纹;当扫描速度降至 600 mm/s 与 400 mm/s 时,孔隙消失且裂纹形态由长裂纹转变为微裂纹。Preisler 等^[89]研究发现在使用 LDED 方法制备 Nb-Ta-Ti-Zr 合金时,降低扫描速度能有效减少未溶解的 Nb 和 Ta 颗粒数量,这是由于在适宜扫描速度下,激光提供的充足能量使粉末完全熔化,扩大熔池的深度和宽度,从而熔化更多粉末颗粒,证实 VED 调控的有效。

然而,对于保护气氛造成的气孔,单纯优化工艺参数的抑制效果有限。Zhou 等^[82]报道,预热基板可有效消除气孔缺陷。在未预热样品中,熔池卷入的保护气体气泡和冶金反应产生的气泡因凝固速度快而无法及时逸出,形成气孔;但随着基板预热温度的升高,熔池凝固速度减慢,气泡更易漂浮溢出;当预热温度为 200 ℃ 时,样品中几乎无孔隙或仅残留极小尺寸孔隙,达到熔池凝固良好且无气泡的平衡状态;但预热温度继续升高时,熔池表面蒸气压增大,内部冶金反应加剧,导致熔池中气体增多,反而形成更多孔隙。

此外,研究人员还通过重熔策略为改善激光增材制造 RHEAs 的热输入提供了新方向。Pegues 等^[90]研究表明,在 LDED 过程中引入重熔工艺可提升元素熔合的均匀性。Dobbelstein 等^[29]观察到 LPBF 制备的 MoNbTaW 难熔高熵合金因热输入较低,表面存在大量未熔化金属颗粒,而通过设计重熔策略,可实现大多数高熔点粉末颗粒熔化。

5 总结与展望

激光增材制造技术以高能激光束为能量源,通过堆叠熔化粉末实现构件成形,其能量密度高、快速凝固、近净成形等独特优势,可有效解决 RHEAs 制备中的成分偏析、加工困难等问题,在制造新型耐高温结构材料方面具有极高的潜力与研究价值。得益于较高的冷却速率,增材制造 RHEAs 的凝固组织明显细于传统铸态组织。复杂热过程导致析出相形态多样,且固溶强化与纳米析出相共同作用,提升了室温强塑性 with 高温力学性能。通过调控工艺参数与成分设计,可实现单一结构的柱状晶或全等轴晶组织,以适应不同服役条件或梯度材料设计需求。然而, RHEAs 的高熔点、室温脆性及成形过程中的高热应力,易导致裂纹、气孔、未熔合等缺陷。目前主要通过优化工艺以改善热场分布,或借助成分设计促进析出相生成,以抑制缺陷形成,为其工程应用奠定基础。未来,需进一步深入研究增材制造过程中的缺陷形成机理与调控手段,同时开发兼具室温塑性与高温强度的增材制造 RHEAs。基于现有研究,未来可重点关注以下方向:

(1) 当前抑制难熔超高温高熵合金增材制造开裂的方法多聚焦在工艺调控和添加低熔点元素,但低熔点元素的引入会显著降低合金的高温力学性能。未来,可探索利用微量 C 或 B 原子的晶界偏析提升晶界结合力,以消除残余应力诱导的冷裂纹,同时确保合金的可打印性、优异的室温塑性与高温强度。此外,可充分发挥增材制造便于原位添加强化元素的优势,探索基于高熵效应的新型成分调控思路在增材制造领域的应用。

(2) 通过引入碳化物、硅化物及硼化物等陶瓷强化相,有望突破 RHEAs 在超高温下力学性能瓶颈,但目前增材制造多相复合结构的 RHEAs 报道较少。未来需聚焦多相强化的 RHEAs 增材制造控形控性研究,包括增材制造工艺适配性、适用于增材制造工艺的最优合金成分开发、强化相分布与结构调控以及其对提升超高温力学性能的具体机理探究。

(3) 虽然增材制造技术已能制备实验室级 RHEAs 试样,但是大尺寸复杂构件的制备仍面临巨大挑战,且成本高昂。未来需在揭示增材制造 RHEAs 开裂机制与消除裂纹的基础上,重点研究成形大尺寸复杂构件残余应力类型、分布、大小等调控方法,实现工业级尺寸精度打印件的制备。充

分发挥激光增材制造技术优势,为未来大规模工程应用或耐极端环境复杂构件制备提供技术支撑。

参考文献:

- [1] PEREPEZKO J H. The hotter the engine, the better[J]. *Science*, 2009, 326(5956): 1068-1069.
- [2] TSAKIROPOULOS P. Alloys for application at ultra-high temperatures: Nb-silicide *in situ* composites challenges, breakthroughs and opportunities[J]. *Progress in Materials Science*, 2022, 123: 100714.
- [3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375: 213-218.
- [4] PENG Z, SUN W, XIONG X, et al. Novel refractory high-entropy ceramics: transition metal carbonitrides with superior ablation resistance[J]. *Corrosion Science*, 2021, 184: 109359.
- [5] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [6] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698-706.
- [7] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys: a review[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3092-3128.
- [8] HAN Z D, CHEN N, ZHAO S F, et al. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2017, 84: 153-157.
- [9] ZHANG J, HU Y Y, WEI Q Q, et al. Microstructure and mechanical properties of Re_xNbMoTaW high-entropy alloys prepared by arc melting using metal powders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 827: 154301.
- [10] SHEN Y Z, WANG Z Q, WANG X Z, et al. Enhancing mechanical properties of refractory multi-principal element alloys *via* compositionally complex carbides[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 232: 191-201.
- [11] GAO M C, ZHANG B, YANG S, et al. Senary refractory high-entropy alloy HfNbTaTiVZr[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(7): 3333-3345.
- [12] GUAN S, REN J, MOORAJ S, et al. Additive manufacturing of high-entropy alloys: microstructural metastability and mechanical behavior[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2021, 42(5): 748-771.

- [13] XIONG W, GUO A X Y, ZHAN S, et al. Refractory high-entropy alloys: a focused review of preparation methods and properties[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 142: 196-215.
- [14] LI C Z, FERRY M, KRUZIC J J, et al. Review: multi-principal element alloys by additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(21): 9903-9935.
- [15] SAENGCHAIRAT N, TRAN T, CHUA C K. A review: additive manufacturing for active electronic components[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2017, 12(1): 31-46.
- [16] ABDULLAH M R, PENG Z. Review and perspective on additive manufacturing of refractory high entropy alloys[J]. *Materials Today Advances*, 2024, 22: 100497.
- [17] ZHANG H, XU W, XU Y J, et al. The thermal-mechanical behavior of WTaMoNb high-entropy alloy *via* selective laser melting (SLM): experiment and simulation[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 96(1): 461-474.
- [18] LIU C, ZHU K Y, DING W W, et al. Additive manufacturing of WMoTaTi refractory high-entropy alloy by employing fluidised powders[J]. *Powder Metallurgy*, 2022, 65(5): 413-425.
- [19] ZHANG H, ZHAO Y Z, HUANG S, et al. Manufacturing and analysis of high-performance refractory high-entropy alloy *via* selective laser melting (SLM)[J]. *Materials*, 2019, 12(5): 720.
- [20] KIM J, WAKAI A, MORIDI A. Materials and manufacturing renaissance: additive manufacturing of high-entropy alloys[J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35(15): 1963-1983.
- [21] BUHAIRI M A, FOUZDI F M, JAMHARI F I, et al. Review on volumetric energy density: influence on morphology and mechanical properties of Ti6Al4V manufactured *via* laser powder bed fusion[J]. *Progress in Additive Manufacturing*, 2023, 8(2): 265-283.
- [22] HE P D, LIU Q, KRUZIC J J, et al. Machine-learning assisted additive manufacturing of a TiCN reinforced AlSi10Mg composite with tailorable mechanical properties[J]. *Materials Letters*, 2022, 307: 131018.
- [23] LIU S E, DOU B, SUN S H, et al. Simultaneous improvement in strength and ductility of 3D-printed refractory high-entropy alloys by addition of molybdenum[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2025, 928: 148042.
- [24] MOOREHEAD M, BERTSCH K, NIEZGODA M, et al. High-throughput synthesis of Mo-Nb-Ta-W high-entropy alloys *via* additive manufacturing[J]. *Materials & Design*, 2020, 187: 108358.
- [25] HAN C J, FANG Q H, SHI Y S, et al. Recent advances on high-entropy alloys for 3D printing[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(26): 1903855.
- [26] GU D D, SHI X Y, POPRAWA R, et al. Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing[J]. *Science*, 2021, 372(6545): eabg1487.
- [27] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 371-392.
- [28] REN J, ZHANG Y, ZHAO D X, et al. Strong yet ductile nanolamellar high-entropy alloys by additive manufacturing[J]. *Nature*, 2022, 608(7921): 62-68.
- [29] DOBBELSTEIN H, THIELE M, GUREVICH E L, et al. Direct metal deposition of refractory high entropy alloy MoNbTaW[J]. *Physics Procedia*, 2016, 83: 624-633.
- [30] LI Q Y, ZHANG H, LI D C, et al. Comparative study of the microstructures and mechanical properties of laser metal deposited and vacuum arc melted refractory NbMoTa medium-entropy alloy[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 88: 105195.
- [31] GOU S Y, GAO M Y, SHI Y Z, et al. Additive manufacturing of ductile refractory high-entropy alloys *via* phase engineering[J]. *Acta Materialia*, 2023, 248: 118781.
- [32] SU B, LI J, YANG C, et al. Microstructure and mechanical properties of a refractory AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr high-entropy alloy manufactured by laser-directed energy deposition[J]. *Materials Letters*, 2023, 335: 133748.
- [33] GRIFFITH M L, SCHLIENGER M E, HARWELL L D, et al. Understanding thermal behavior in the LENS process[J]. *Materials & Design*, 1999, 20(2/3): 107-113.
- [34] LIU H S, JIANG Q, HUO J T, et al. Crystallization in additive manufacturing of metallic glasses: a review[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101568.
- [35] ZHANG H, CAI J L, GENG J L, et al. Study on annealing treatment of NbMoTaTiNi high-entropy alloy with ultra-high strength disordered-ordered transition structure for additive manufacturing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 941: 168810.
- [36] ZHANG Y Y, QIN B L, OUYANG D, et al. Strong yet ductile refractory high entropy alloy fabricated *via* additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 81: 104009.
- [37] CAI J L, ZHANG H, WANG L, et al. Design and coherent strengthening of ultra-high strength refractory high entropy alloys based on laser additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 886: 145681.
- [38] ZHANG D Y, PRASAD A, BERMINGHAM M J, et al. Grain refinement of alloys in fusion-based additive manufacturing processes[J]. *Metallurgical and Materials*

- [Transactions A](#), 2020, 51(9): 4341-4359.
- [39] YAN F Y, XIONG W, FAIERSON E. Grain structure control of additively manufactured metallic materials[J]. [Materials](#), 2017, 10(11): 1260.
- [40] DINDA G P, DASGUPTA A K, MAZUMDER J. Laser aided direct metal deposition of Inconel 625 superalloy: microstructural evolution and thermal stability[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 509(1/2): 98-104.
- [41] SENKOV O N, JENSEN J K, PILCHAK A L, et al. Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr[J]. *Materials & Design*, 2018, 139: 498-511.
- [42] ZHANG Y S, WANG H M, ZHU Y Y, et al. High specific yield strength and superior ductility of a lightweight refractory high-entropy alloy prepared by laser additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 77: 103813.
- [43] WANG T, ZHU Y Y, ZHANG S Q, et al. Grain morphology evolution behavior of titanium alloy components during laser melting deposition additive manufacturing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 505-513.
- [44] ZHENG D D, LI Z, JIANG Y L, et al. Effect of multiple thermal cycles on the microstructure evolution of GA151K alloy fabricated by laser-directed energy deposition[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 57: 102957.
- [45] ISHIMOTO T, OZASA R, NAKANO K, et al. Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 194: 113658.
- [46] SHI R P, KHAIRALLAH S A, ROEHLING T T, et al. Microstructural control in metal laser powder bed fusion additive manufacturing using laser beam shaping strategy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 184: 284-305.
- [47] OZALP A, OKUYUCU C, KOC B, et al. Development and directed energy deposition of high strength Hf₅Mo₁₅Nb₃₅Ta₂₅Ti₂₀ refractory high entropy alloys[J]. *Materials Characterization*, 2024, 209: 113679.
- [48] GU P F, QI T B, CHEN L, et al. Manufacturing and analysis of VNbMoTaW refractory high-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 105: 105834.
- [49] MA C M, GUI Y W, WANG Y T, et al. Processing, defect formation, microstructure, and mechanical properties of additively manufactured refractory metals: a review[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2025, 34(9): 7265-7287.
- [50] KOK Y, TAN X P, WANG P, et al. Anisotropy and heterogeneity of microstructure and mechanical properties in metal additive manufacturing: a critical review[J]. *Materials & Design*, 2018, 139: 565-586.
- [51] MILLS K C, MONAGHAN B J, KEENE B J. Thermal conductivities of molten metals: part 1 pure metals[J]. *International Materials Reviews*, 1996, 41(6): 209-242.
- [52] GU D D, GUO M, ZHANG H M, et al. Effects of laser scanning strategies on selective laser melting of pure tungsten[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2020, 2(2): 025001.
- [53] ZHOU X, LIU X, ZHANG D, et al. Balling phenomena in selective laser melted tungsten[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 222: 33-42.
- [54] MELIA M A, WHETTEN S R, PUCKETT R, et al. High-throughput additive manufacturing and characterization of refractory high entropy alloys[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 19: 100560.
- [55] HUBER F, BARTELS D, SCHMIDT M. *In-situ* alloy formation of a WMoTaNbV refractory metal high entropy alloy by laser powder bed fusion (PBF-LB/M)[J]. *Materials*, 2021, 14(11): 3095.
- [56] 李涤尘, 张航, 蔡江龙. 难熔高熵合金激光增材制造的发展: 材料性能与制造工艺调控技术[J]. *中国激光*, 2024, 51(1): 153-168.
- LI D C, ZHANG H, CAI J L. Development of refractory high entropy alloys by laser additive manufacturing: regulating material properties and manufacturing processes[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2024, 51(1): 153-168.
- [57] CHENG W, JI L F, ZHANG L T, et al. Refractory high-entropy alloys fabricated using laser technologies: a concrete review[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 7497-7524.
- [58] WANG F, YUAN T C, LI R D, et al. Effect of Mo on the morphology, microstructure and mechanical properties of NbTa_{0.5}TiMo_x refractory high entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion using elemental mixed powders[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 111: 106107.
- [59] DOBBELSTEIN H, GUREVICH E L, GEORGE E P, et al. Laser metal deposition of compositionally graded TiZrNbTa refractory high-entropy alloys using elemental powder blends[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 25: 252-262.
- [60] 赵懿臻, 张航, 蔡江龙, 等. 激光增材制造 BCC 基难熔高熵合金组织与性能研究[J]. *中国激光*, 2022, 49(14): 1402105.
- ZHAO Y Z, ZHANG H, CAI J L, et al. Microstructure and properties of BCC-based refractory high-entropy

- alloy by laser additive manufacturing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(14): 1402105.
- [61] DOBBELSTEIN H, GUREVICH E L, GEORGE E P, et al. Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloy[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 24: 386-390.
- [62] BASAK A, DAS S. Epitaxy and microstructure evolution in metal additive manufacturing[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2016, 46(1): 125-149.
- [63] XIAO B, JIA W P, TANG H P, et al. Microstructure and mechanical properties of WMoTaNbTi refractory high-entropy alloys fabricated by selective electron beam melting[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 108: 54-63.
- [64] OUYANG D, ZHANG C, CHEN R S, et al. The microcrack inhibition and mechanical properties of an *in-situ* synthesized refractory high-entropy alloy fabricated by additive manufacturing[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 913: 147071.
- [65] ZHANG H, CAI J L, GENG J L, et al. Development of high strength high plasticity refractory high entropy alloy based on Mo element optimization and advanced forming process[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 112: 106163.
- [66] HUANG R, WANG W, LI T, et al. A novel AlMoNbHfTi refractory high-entropy alloy with superior ductility[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 940: 168821.
- [67] XU J, DUAN R, FENG K, et al. Enhanced strength and ductility of laser powder bed fused NbMoTaW refractory high-entropy alloy *via* carbon microalloying[J]. *Additive Manufacturing Letters*, 2022, 3: 100079.
- [68] DUAN R, ZHAO Y K, XU J T, et al. Additive manufacturing of refractory multi-principal element alloy with ultrahigh-temperature strength *via* simultaneous enhancements in printability and solid solution hardening[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 91: 104340.
- [69] ZHANG Y Y, YU K P, QIN B L, et al. Origins of strength stabilities at elevated temperatures in additively manufactured refractory high entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 915: 147225.
- [70] SNEAD L L, HOELZER D T, RIETH M, et al. Refractory alloys: vanadium, niobium, molybdenum, tungsten[M]//*Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2019: 585-640.
- [71] PHILIPS N R, CARL M, CUNNINGHAM N J. New opportunities in refractory alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, 51(7): 3299-3310.
- [72] 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.
- [73] CHEN P, LI S, ZHOU Y H, et al. Fabricating CoCrFeMnNi high entropy alloy *via* selective laser melting in situ alloying[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 43: 40-43.
- [74] MERCELIS P, KRUTH J P. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2006, 12(5): 254-265.
- [75] ZHONG M L, SUN H Q, LIU W J, et al. Boundary liquation and interface cracking characterization in laser deposition of Inconel 738 on directionally solidified Ni-based superalloy[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(2): 159-164.
- [76] GYPEN L A, DERUYTTERE A. Multi-component solid solution hardening[J]. *Journal of Materials Science*, 1977, 12(5): 1028-1033.
- [77] ZHU P, YU Y, ZHANG C, et al. V_{0.5}Nb_{0.5}ZrTi refractory high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing using elemental powders[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 113: 106220.
- [78] XU J Y, DING Y T, GAO Y B, et al. Grain refinement and crack inhibition of hard-to-weld Inconel 738 alloy by altering the scanning strategy during selective laser melting[J]. *Materials & Design*, 2021, 209: 109940.
- [79] HARRISON N J, TODD I, MUMTAZ K. Reduction of micro-cracking in nickel superalloys processed by selective laser melting: a fundamental alloy design approach[J]. *Acta Materialia*, 2015, 94: 59-68.
- [80] GIBSON I, ROSEN D, STUCKER B. Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing[M]. New York, NY: Springer New York, 2015.
- [81] LI X, ZHANG M, QI J F, et al. A simulation study on the effect of residual stress on the multi-layer selective laser melting processes considering solid-state phase transformation[J]. *Materials*, 2022, 15(20): 7175.
- [82] ZHOU L, CHEN S Y, WEI M W, et al. Microstructure and properties of 24CrNiMoY alloy steel prepared by direct laser deposited under different preheating temperatures[J]. *Materials Characterization*, 2019, 158: 109931.
- [83] SADHU A, CHOUDHARY A, SARKAR S, et al. A study on the influence of substrate pre-heating on mitigation of cracks in direct metal laser deposition of NiCrSiBC-60%WC ceramic coating on Inconel 718[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 389: 125646.
- [84] ZHANG H, ZHAO Y Z, CAI J L, et al. High-strength NbMoTaX refractory high-entropy alloy with low stacking fault energy eutectic phase *via* laser additive manufacturing[J]. *Materials & Design*, 2021, 201: 109462.

- [85] GE J G, MA T J, HAN W T, et al. Thermal-induced microstructural evolution and defect distribution of wire-arc additive manufacturing 2Cr13 part: numerical simulation and experimental characterization[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 163: 114335.
- [86] WANG Z Q, WU H H, WU Y, et al. Solving oxygen embrittlement of refractory high-entropy alloy *via* grain boundary engineering[J]. *Materials Today*, 2022, 54: 83-89.
- [87] SHI J Y, MA S Y, WEI S, et al. 3D pore structure characterization and hardness in a powder bed fusion-processed fully amorphous Zr-based bulk metallic glass[J]. *Materials Characterization*, 2020, 162: 110178.
- [88] CHEN L, YANG Z W, LU L K, et al. Effect of TiC on the high-temperature oxidation behavior of WMoTaNbV refractory high entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 110: 106027.
- [89] PREISLER D, KRAJNAK T, JANECEK M, et al. Directed energy deposition of bulk Nb-Ta-Ti-Zr refractory complex concentrated alloy[J]. *Materials Letters*, 2023, 337: 133980.
- [90] PEGUES J W, MELIA M A, PUCKETT R, et al. Exploring additive manufacturing as a high-throughput screening tool for multiphase high entropy alloys[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101598.

收稿日期: 2025-07-30; 录用日期: 2025-09-16

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(52225103); 国家自然科学基金-联合基金项目(U2441262)

通讯作者: 吴渊(1979—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为非晶合金、高熵合金的多尺度形变机制与性能优化, 联系地址: 北京市海淀区学院路30号新金属材料全国重点实验室(100083), E-mail: wuyuan@ustb.edu.cn

(本文责编: 王俊丽)