

Research progress in preparation and application of high-entropy-alloy powders

Feng QUAN¹, Houzheng XIANG¹, Lei YANG¹, Qihui WU¹, Aiqin MAO^{1,2*}, Haiyun YU^{1,2}

1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resource Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, China

Abstract: As a kind of new alloys, high entropy alloys have become one of the hotspot materials due to their outstanding remarkable physicochemical performances such as high ductility and strength, excellent wear resistance, outstanding corrosion resistance, and superior high temperature stability in recent years. Among these, high-entropy-alloy (HEA) powders have a much wider application, which not only can be used as raw material in the preparing of HEAs bulk, coatings and thin film materials, but also used as functional materials. However, there are few studies on HEA powders, especially on HEA nanoparticles. In this work, according to the current research progress of HEAs, the criterions for solid solution phase formation in HEAs were classified, which mainly include mixed entropy criterion, mixed enthalpy criterion, Ω criterion and Hume–Rothery solid solution theory criterion. Through the summary of each criterion, the solid-solution phase formation rules were also summarized. It provided a theoretical basis for more accurate prediction of the formation law of high entropy alloy solid solution phase and the design of new HEAs. Moreover, the preparation methods for HEA powders were reviewed. The HEA ultrafine powders were produced by mechanical alloying method and gas/water atomization method, and also the preparation methods of the HEA nanoparticles include chemical reduction method, carbothermal shock method, plasma arc discharge method and scanning probe lithography. In addition, the advantages and disadvantages of each method were also discussed, and these offered a wide range of flexible approaches for different type of applications of HEA powders. At the same time, current problems in the field of HEA powders research were pointed out, and the future developments were also prospected. This review had certain guiding significance for the expansion of the application of HEA powder subjects in the future direction.

Key learning points:

- (1) The criteria for the formation of high entropy alloy phases are summarized, the preparation methods of high-entropy-alloy powders were reviewed and the future development was prospected.
- (2) The criterions for the formation of high entropy alloy phase were summarized, which provided a theoretical basis for more accurate prediction of the formation law of high-entropy-alloy solid solution phase.
- (3) The preparation methods of high-entropy-alloy ultrafine powders and nanoparticles, as well as their advantages, disadvantages and application prospects were reviewed.
- (4) The problems in the current research field of high entropy alloys were pointed out, and the future developments were also prospected.

Key words: high-entropy-alloys; solid solution criterion; high-entropy-alloy powders; preparation method; application prospect

收稿: 2018-08-27, 修回: 2018-10-30, 网络发表: 2018-12-10, Received: 2018-08-27, Revised: 2018-10-30, Published online: 2018-12-10

作者简介: 权峰(1992-), 男, 安徽省宿州市人, 硕士研究生, 材料科学与工程专业, E-mail: 1036924155@qq.com; 冒爱琴, 通讯联系人, Tel: 0555-2311570, E-mail: maoaiqinmaq@163.com.

引用格式: 权峰, 项厚政, 杨磊, 等. 高熵合金粉体制备及应用研究进展. 过程工程学报, 2019, 19(3): 447-455.

Quan F, Xiang H Z, Yang L, et al. Research progress in preparation and application of high-entropy-alloy powders (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(3): 447-455, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218259.

高熵合金粉体制备及应用研究进展

权峰¹, 项厚政¹, 杨磊¹, 吴其辉¹, 冒爱琴^{1,2*}, 俞海云^{1,2}

1. 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

2. 安徽工业大学冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002

摘要: 高熵合金是近几年发展起来的新型合金, 由于其优异的性能, 如高延展性、高强度、优异的耐磨性、优异的耐蚀性和优异的高温稳定性, 已成为热点材料之一。高熵合金粉体作为制备块体、涂层、薄膜材料及其它功能材料的原料, 有着广阔的应用前景, 但目前对高熵合金粉体尤其是高熵合金纳米粉体的研究较少。本工作根据当前高熵合金的研究进展, 对高熵合金相形成的判据进行了划分, 主要包括混合熵判据、混合焓判据、 Ω 判据和 Hume-Rothery 固溶理论判据。通过对各判据的总结, 阐述了高熵合金固溶体相的形成规律, 综述了高熵合金超细粉体和纳米粉体的制备方法, 主要包括机械合金化法、气/水雾化法、化学还原法、碳热震荡法、等离子电弧放电法和扫描探针光刻技术, 分析比较了不同方法的优缺点和应用前景, 指出了高熵合金领域当前存在的问题和相应的解决方法, 并对未来的发展作了展望。

要 点:

- (1) 对高熵合金相形成判据进行了总结, 对高熵合金粉体制备方法进行了综述。
- (2) 归纳总结了高熵合金相形成判据, 为更准确预测高熵合金固溶体相的形成规律提供理论基础。
- (3) 综述了高熵合金超细粉体和纳米粉体的制备方法及其优缺点和高熵合金粉体的应用前景。
- (4) 指出了当前高熵合金研究领域存在的问题, 并指出了未来的发展方向。

关键词: 高熵合金; 固溶体判据; 高熵合金粉体; 制备方法; 应用前景

中图分类号: TG176

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2019)03-0447-09

1 前言

传统意义上的合金通常是以一种或两种金属元素为主, 如 Al, Fe, Ni, TiAl, NiAl 基元素, 通过添加少量其它不同元素而形成不同类型的合金。但随着添加的微量元素种类和含量增多, 合金中出现复杂的金属间化合物, 会导致材料性能恶化, 脆性增强, 硬度和塑性都降低。为满足对材料性能越来越高的要求, 研究者通过设计合金成分获得金属基复合材料和非晶合金等, 提高材料的性能。

1995 年, Yeh 等^[1]突破材料设计的传统理念, 在非晶合金基础上提出了新的合金设计理念, 称为高熵合金 (High Entropy Alloy, HEA)。该合金由 5 种及以上元素以等原子比或近等原子比组成, 每种元素含量为 5%~35%。这种理念突破了传统合金以一种或两种元素为主的设计思路, 为合金发展开拓了一条全新道路。由于具有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和性能上的鸡尾酒效应^[2-4], 使 HEA 的性能比传统合金具有更大优势, 如 $\text{Ti}_{0.5}\text{CoCrFeNiAl}$ 具有很高的强度^[5], $\text{CoCrFeNiCuAl}_{0.5}$ 的延展性很好^[6], $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ 具有优异的抗疲劳性能^[7], $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}$ 合金具有优良的耐磨性^[8], $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ 合金具有很优异的耐腐蚀性^[9], TiCoCrFeNiAlSi 具有很好的抗高温氧化性^[10], 这些优点使高熵合金成为近年来最具发展潜力的金属材料之一。

目前主要采用真空电弧熔炼法、铜模吸铸、真空感应熔炼等传统方法制备铸态高熵合金, 但存在组分偏析、晶粒粗大、缩松和气孔等缺陷, 且有限的形状和尺寸也限制了其应用。Lu 等^[11]采用直接凝固法制备了超细晶 $\text{AlCoCr}_x\text{FeNi}$ ($1.8 \leq x \leq 2.0$), 但该法只能制备特定组成的 HEA。粉末冶金法不仅可保证合金成分的准确性和均一性, 还能近净成型, 即直接烧结获得所需零件的终尺寸, 从而达到节能降耗的效果。近年来利用粉末冶金法, 如机械合金化 (Mechanical Alloying, MA)+放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 或热压烧结 (Hot Pressing Sintering, HPS) 法制备 HEA 越来越受到广泛关注^[12,13]。利用激光熔覆、磁控溅射等方法制备高熵合金薄膜会推动新材料的发展^[14,15]。但由于预混合金属粉体中不同种类的金属元素间及其与基体间密度、熔点、比热和膨胀系数等热物理性能存在差异, 直接将其用于激光熔覆、热喷涂等难以得到成分均匀的涂层, 涂层的成型质量和表面连续性无法满足使用要求。因此, 制备组织结构均一的高熵合金粉体对实际应用具有非常重要的意义。本工作根据当前 HEA 的研究进展, 对 HEA 相的形成判据进行了划分, 阐述了稳定固溶体相的形成规律, 在此基础上综述了超细和纳米高熵合金粉体的制备方法, 展望了 HEA 粉体的应用前景。

2 高熵合金相形成判据

近年的研究^[16,17]表明, 部分 HEA 体系中仍存在金

属间化合物等复杂结构，因此除混合熵(Mixing Entropy, ΔS_{mix})外，还有其它因素影响高熵合金中相的稳定性。对合金的混合焓(Mixing Enthalpy, ΔH_{mix})、原子半径差(Atomic Size Difference, δ)、电负性差(Electron Negativity, $\Delta\chi$)及价电子浓度(Valance Electron Concentration, VEC)对相稳定性的影响进行了研究。

2.1 混合熵判据

根据玻尔兹曼关于熵与系统混乱度关系的假设， ΔS_{mix} 可用式(1)计算，式中 $k=1.38\times10^{13}$ J/K 为玻尔兹曼常数， ω 为混乱度。研究表明，当合金中元素为等摩尔比时，体系具有最大的 ΔS_{mix} ，用式(2)计算，式中 $R=8.314$ J/(mol·K)为摩尔气体常数， n 为组元数。表 1 是用式(2)

计算的元素等摩尔比合金的 ΔS_{mix} ，可知 n 越大， ΔS_{mix} 越高。若再考虑原子振动组态、磁矩组态、电子组态等，系统的 ΔS_{mix} 会更大。根据 ΔS_{mix} 可将合金分为 3 类，如图 1 所示。一般系统 $\Delta S_{\text{mix}}\leq0.69R$ 时为低熵合金， $\Delta S_{\text{mix}}=(0.69\sim1.61)R$ 时为中熵合金， $\Delta S_{\text{mix}}\geq1.61R$ 时具有简单固溶体结构如面心立方结构(FCC)、体心立方结构(BCC)和密排六方结构(HCP)的新型合金为高熵合金^[18]。根据表 1，进一步增加组元数， ΔS_{mix} 增加幅度逐渐变缓，故 HEA 倾向于设计成含 5~13 种金属元素的多主元合金系统，且每种元素的含量为 5%~35%。

$$\Delta S_{\text{mix}}=-k\ln\omega \tag{1}$$

$$\Delta S_{\text{mix}}=R\ln n \tag{2}$$

表 1 等摩尔比组元合金的混合熵

Table 1 Mixed entropy of equimolar ratio component alloys												
Number of component, n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mixing entropy, ΔS_{mix}	0	0.69	1.1	1.39	1.61	1.79	1.95	2.08	2.2	2.3	2.4	2.49

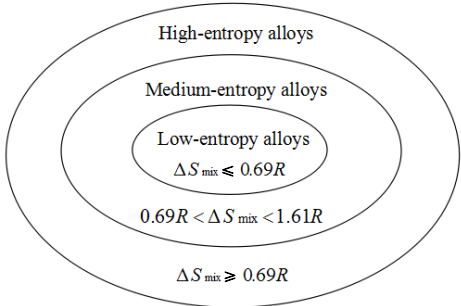


图 1 合金划分示意图

Fig.1 Classification diagram of high entropy alloys

虽然高混合熵是促使多组元固溶体形成的主要因素，但随着对高熵合金研究的深入，人们逐渐认识到，仅凭高熵效应还不足以完全控制固溶体形成，其它因素如混合焓也影响多组元合金中固溶体的稳定性。

2.2 混合焓判据

从热力学角度，吉布斯自由能(ΔG_{mix})及 ΔH_{mix} 、绝对温度 T 及 ΔS_{mix} 的关系如式(3)所示。多元合金的混合焓一般在二元合金混合焓的基础上，用式(4)计算，式中的 ΔH_{ij} 是 ij 二元合金的液态混合焓， C_i 和 C_j 是第 i 种成分和第 j 种成分的原子百分数。上述关于 HEA 的 ΔS_{mix} 判据理论认为，若增加 ΔS_{mix} ，则可降低固溶体合金的 ΔG_{mix} 。从增大 ΔS_{mix} 的角度认为组成合金的元素愈多，愈有利于混乱排列而形成简单的结晶相，而不形成脆弱金属间化合物。但上述理论未考虑 ΔH_{mix} 及其与 ΔS_{mix} 的关系^[19]。

$$\Delta G_{\text{mix}}=\Delta H_{\text{mix}}-T\Delta S_{\text{mix}} \tag{3}$$

$$\Delta H_{\text{mix}}=\sum_{i\neq j}(4C_iC_j\Delta H_{ij}) \tag{4}$$

从式(4)可知， ΔH_{mix} 可正可负，表现为合金组元之间的亲和力。当 $\Delta H_{\text{mix}}>0$ 时，合金元素间产生排斥力。由于不同金属元素的液相之间产生溶解间隙，使合金的固溶度降低，导致合金出现相分离或成分偏析， ΔH_{mix} 越正，这种效应越明显；反之，当 $\Delta H_{\text{mix}}<0$ 时，合金元素之间的结合力较强，容易产生金属间化合物，且 ΔH_{mix} 越负，该效应越显著。 ΔH_{mix} 为正或负都会限制高熵合金形成单一固溶体，只有当 ΔH_{mix} 接近 0 时，元素间才会倾向于形成稳定的无序固溶体。因此在高熵合金的研究中，可以利用混合焓的绝对值 $|\Delta H_{\text{mix}}|$ 表征高熵合金中固溶体形成的能力。一般而言，多元固溶体的特点是 ΔS_{mix} 较大、 ΔH_{mix} 较小，而金属间化合物则是 ΔS_{mix} 较小、 ΔH_{mix} 较负。

2.3 Ω 判据

由 ΔS_{mix} 和 ΔH_{mix} 判据可知，两者对稳定固溶体相的形成有截然不同的影响效果，其中 ΔS_{mix} 是固溶体形成的驱动力，且随温度升高，驱动力越大； ΔH_{mix} 是固溶体形成的阻力。因此张勇等^[20]和 Yang 等^[21]将熵和焓的效果结合，提出了一个新的参数 Ω 来描述高熵合金中固溶体的稳定性，该参数定义如式(5)所示，其中 T_m 为合金的熔点[计算如式(6)]， T_{m_i} 是 i 组元的熔点。

$$\Omega=T_m\Delta S_{\text{mix}}/|\Delta H_{\text{mix}}| \tag{5}$$

$$T_m=\sum_{i=1}^nC_iT_{m_i} \tag{6}$$

Ω 为合金混合熵效应与混合焓效应的比，可更直观地描述两者之间的竞争关系，从而预测高熵合金中固溶体相的形成。该参数在熔点以上显得尤为重要，此时原

子的移动能力强一些,混合分布的均匀程度由混合熵 ΔS_{mix} 决定,偏聚或分离则由混合焓 ΔH_{mix} 决定。由式(5)可知,参数 Ω 的数值为正,在固溶体形成过程中, $\Omega=1$ 时 ΔS_{mix} 和 ΔH_{mix} 的作用相当, $\Omega>1$ 时 ΔS_{mix} 对固溶体形成的作用超过 ΔH_{mix} ,合金易形成简单的固溶体结构,而 $\Omega<1$ 时会出现较多金属间化合物和明显的成分偏析。由于该公式未考虑温度引起的振动熵及凝固焓等因素,使理论计算值偏离实际情况。Wang 等^[22]的研究进一步表明, $\Omega\geq 1.1$ 且原子尺寸差 $\delta\leq 6.6\%$ 时有利于形成高熵稳定的固溶体相。显然,合金中熵的作用越显著,固溶体稳定的温度范围越大。多组元高熵合金具有较高的混合熵和相对低的混合焓,因此其固溶体相对稳定。但 Ω 仍不适合判断不同高熵合金固溶体的形成能力。

2.4 Hume-Rothery 固溶理论判据

根据经典的 Hume-Rothery 规则^[23], δ , $\Delta\chi$ 及 VEC 是影响二元固溶体形成的 3 个主要因素。科研工作者们将这些因素扩展到高熵合金体系中,研究其对高熵合金相形成稳定性的影响。

2.4.1 原子尺寸差判据

原子尺寸差(原子尺寸错配度) δ 被广泛用于评价多组元合金能否形成稳定的固溶体相^[24],其定义如式(7)所示,式中 \bar{r} 为合金元素的平均半径[计算公式见式(8)], r_i 为第 i 种成分的原子半径。

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (7)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n C_i r_i \quad (8)$$

一般而言, δ 越大,晶格畸变程度越大,合金的内能越高,固溶体的稳定性降低。Zhang 等^[25]研究了各种晶体结构的 δ 值,发现 $\delta<6.6\%$ 时多主元合金倾向于形成无序固溶体结构,其中 FCC 结构的 δ 小于 BCC 结构; $\delta>6.6\%$ 时合金倾向于形成金属间化合物等复杂结构。因此可将 $\delta=6.6\%$ 作为多主元合金能否生成固溶体的判据。

2.4.2 电负性差判据

Fang 等^[26]定义了多主元合金的 $\Delta\chi$, 如式(9)所示,式中 $\bar{\chi}$ 为合金元素的平均 Pauling 电负性[计算公式见式(10)], χ_i 为第 i 种元素的 Pauling 电负性。一般而言,合金元素间 $\Delta\chi$ 越大,越易形成金属间化合物; $\Delta\chi$ 越小,越有利于形成多组元固溶体。

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (9)$$

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n C_i \chi_i \quad (10)$$

2.4.3 价电子浓度判据

电子浓度对固溶体稳定性的影响效果主要表现为 Hume-Rothery 准则中的原子效应和相对价效应。在高熵合金中,当组元间的价电子浓度接近时,组元间的固溶度大,形成的固溶体相对稳定;当原子价变化时,组元间的结合键会发生紊乱,导致固溶体的稳定性降低。高熵合金的 VEC 定义如式(11)所示^[27],式中 VEC_i 是第 i 种成分的原子核外价电子数。

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n C_i \text{VEC}_i \quad (11)$$

Guo 等^[27]研究了 VEC 对 CoCrFeNi 和 CoCrFeNiMn 高熵合金中 FCC 和 BCC 固溶体稳定性的影响,表明 $\text{VEC}\geq 8$ 时,固溶体倾向于以稳定的 FCC 相存在; $6.87\leq \text{VEC}<8$ 时,固溶体倾向于形成稳定的 FCC+BCC 混合相;当 $\text{VEC}<6.87$ 时,固溶体倾向于以稳定的 BCC 相存在。Tsai 等^[28]研究发现,当 $\text{VEC}=6.88\sim 7.84$ 时,在 CoCrFeNiV 和 CoCrFeNiMnV 高熵合金体系中易形成 σ 相。但高熵合金的 VEC 仅能用于判断高熵合金中更易形成哪种固溶体结构,只能在合金制备后用于分析固溶体的结构,不能作为高熵合金形成的判据。

研究表明,很难通过单一判据准确判别固溶体相的形成,往往需要多个判据结合。张勇^[18]首次将 ΔS_{mix} , ΔH_{mix} 和 δ 结合判断高熵合金形成稳定固溶体结构的条件,结果表明,当同时满足 $-5 \text{ kJ/mol}\leq \Delta H_{\text{mix}}\leq 5 \text{ kJ/mol}$, $\delta\leq 4.3\%$, $12 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}\leq \Delta S_{\text{mix}}\leq 17.5 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 时,才能形成单一的简单相(即 FCC, BCC 及其混合物,包括有序/无序情况)。Guo 等^[29]的研究也表明,不能仅通过 ΔS_{mix} 判断固溶体相的稳定性,只有当 $-22 \text{ kJ/mol}\leq \Delta H_{\text{mix}}\leq 7 \text{ kJ/mol}$, $0\leq \delta\leq 8.5\%$ 且 $11 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}\leq \Delta S_{\text{mix}}\leq 19.5 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ 时,才能形成稳定结构的固溶体相。蒋丽^[30]通过统计几十种具有代表性的 HEA 的晶体结构及 δ , ΔH_{mix} 与 VEC 的关系,预测了单相固溶体高熵合金的形成规律:当合金体系同时满足 $\delta<3.75\%$, $-7.27 \text{ kJ/mol}<\Delta H_{\text{mix}}<4 \text{ kJ/mol}$, $\text{VEC}>8$ 时,能形成单相 FCC 结构的 HEA。Tsai^[4,28]和 Salishchev 等^[31]的研究均将 δ , ΔH_{mix} 和 VEC 等参数结合起来预测高熵合金中固溶体的形成规律。

上述这些判据从不同方面预测高熵合金中固溶体相的形成趋势,但都存在一定的缺陷,很难通过某个单一判据准确预测固溶体相的形成,往往需多个判据结合,才能更准确预测高熵合金固溶体相的形成规律,为新型高熵合金的设计提供理论基础。

3 高熵合金粉体的制备方法

高熵合金粉体(High-entropy-alloy Powders, HEAP)

主要分为超细高熵合金粉体和纳米高熵合金粉体。本工作基于高熵合金粉体的颗粒度对制备方法进行分类, 见图2。

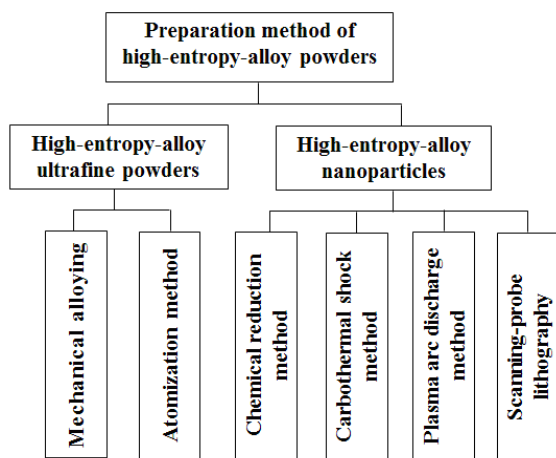


图2 高熵合金粉体的制备方法

Fig.2 Preparation method of high-entropy-alloy powders

3.1 超细高熵合金粉体的制备方法

组织结构均一的超细高熵合金粉体不仅可制备块体和涂层材料, 还可替代其它特殊条件下使用的高温合金粉体, 应用于3D打印、激光熔覆、激光合金化, 激光修复、激光淬火和三维立体快速成型技术, 极大减少机加工的材料损耗, 实现产品的低成本和高性能化。目前制备超细高熵合金粉体的方法主要有机械合金化法和气/水雾化法。

3.1.1 机械合金化(Mechanical Alloying, MA)法

机械合金化是一种非平衡态下的粉末固态合金化技术, 是指金属或合金粉末颗粒在高能球磨机中通过与磨球及球罐长时间相互作用, 使其经受反复的变形、冷焊、破碎、细化, 交替形成含不同原始元素混合物的高度变形粒子层, 并不断暴露新鲜表面, 在粉末颗粒中原子相互扩散或发生固态反应, 达到元素间原子级合金化的复杂物理化学过程^[32]。目前利用MA法已成功制备了CoCrFeMnNi^[12,33], AlCrCoFeNi^[34,35], AlCoCuZnNiTi^[36], AlCrCuFeTiZn^[37], AlFeCuCrMg_x ($x=0, 0.5, 1, 1.7 \text{ mol}$)^[38], AlCoCrCuFe和NiCoCrCuFe^[39]等高熵合金粉体。

Joo等^[12]采用MA法制备了超细CoCrFeMnNi高熵合金粉体, 球磨时间为20 min时, Co, Fe和Ni三种元素首先形成FCC相固溶体, 球磨时间延长至60 min后, Cr和Mn元素进一步固溶到CoFeNi固溶体中, 形成具有单一FCC相的固溶体, 此过程中粉体的平均粒径从90.3 μm 降到51.2 μm 。陈永星等^[40]采用MA法制备了AlCrCoFeNi高熵合金粉体, 研究了球磨时间对合

金相变、晶粒尺寸和球磨后粉体形貌的影响, 结果表明, 球磨18 h后粉体为BCC相, 随球磨时间延长, 晶粒尺寸逐渐减小, 球磨60 h时, 粉体为球状且平均粒径约为20 μm 。Raphel等^[41]采用MA法制备了AlCoCrFeTi高熵合金粉体, 球磨10 h粉体为BCC结构。Kumar等^[42]采用MA法制备了AlCrCuFeMnW高熵合金粉体, 球磨20 h后, 粉体形成了以BCC为主相、FCC为次相的双相固溶体结构, 20 h内随球磨时间延长, 晶格畸变逐渐增大, 粉体的晶粒尺寸减小至17 nm。

现有研究表明, 采用机械合金化法不仅可制备单相晶体结构的FCC或BCC相高熵合金粉体, 还可制备BCC和FCC双相结构的高熵合金粉体。与传统工艺相比, 机械合金化法不但产量高、工艺简单, 还能合成在通常情况下不易混合的粉体, 是制备高熵合金粉体最常用的方法之一。但该方法存在球磨时间长、颗粒球形度差、所制粉体易受污染等缺点。

3.1.2 气/水雾化法(Gas/Water Atomization Method)

为获得球形度更好的粉体, 可采用雾化法制备。雾化法是用快速运动的流体(雾化介质)冲击将金属或合金液体破碎为细小的液滴, 再冷凝为固体粉末的制粉方法。常用的雾化介质为气体或水, 称为气雾化或水雾化。

Ding等^[43]采用惰性气体雾化法制备了AlCoCrFeNi_{2.1}高熵合金粉体, 对其化学成分、显微结构、耐腐蚀性和磁学性能进行了研究, 结果表明, 所制粉体为FCC和BCC双相结构, 大部分为球形, 成分均匀, 在10% HCl溶液和3.5% NaCl溶液中耐腐蚀性优异, 且具有软磁材料的特征。Yang等^[44]采用真空雾化法制备了AlCoCrCuFeNiSi高熵合金粉体, 研究了不同Si含量时粉体的组织和性能。Eißmann等^[45]采用气雾化法制备了CoCrFeMnNi高熵合金粉体, 对不同烧结方法所制样品的组织和性能进行了研究。Yim等^[46]采用水雾化法制备了CoCrFeMnNi高熵合金粉体, 从实验和理论两方面研究了粉体的压实行。董阳阳^[47]采用真空雾化法制备了AlCoCrTaY高熵合金粉体, 考察了熔炼温度、雾化温度、雾化压力、导流管直径等参数对雾化粉体特性的影响, 以该粉体为粘结层制备热障涂层, 对涂层的抗高温氧化性能进行了初步分析。陈美英等^[48]采用真空气雾化法制备了AlCrMTaY高熵合金粉体, 其具有球形度高、微观组织细小均匀等特点, 用该粉体制备的涂层具有良好的耐高温和耐腐蚀性, 可用于航空发动机。

真空气雾化法制备的粉体具有纯度高、氧含量低、成分均匀、球形度好、杂质含量少等优点, 可用于制备热喷涂金属粉末、高温合金粉末及注射成型用不锈钢粉末等。水雾化法制备高熵合金粉末成本低、细粉收得率

高、冷却速度快、设备简单,适用于大规模合金粉末的制备,但球形度没有气雾法的好。

3.2 纳米高熵合金粉体的制备方法

多主元金属纳米颗粒广泛应用于催化^[49,50]、表面等离子体共振^[51,52]、电子^[53]、磁学^[54]、能量储存^[55,56]和生物/等离子体成像^[57]等领域。高熵合金纳米颗粒(High-entropy-alloy Nanoparticles, HEA-NPs)是由至少 5 种金属元素按等摩尔或近等摩尔比组成的,因具有比单一金属纳米颗粒更优的性能而受到广泛关注,但采用机械合金化法和雾化法等传统方法很难制备 HEA-NPs,因此研究成分可调、粒度和相组成可控的 HEA-NPs 制备方法具有非常重要的现实意义。

3.2.1 化学还原法(Chemical Reduction Method)

目前金属纳米颗粒制备通常采用还原剂在溶液体系中还原金属盐,即液相化学还原法。利用该方法可制备一元、二元和三元金属纳米颗粒^[58]。但由于各种金属离子还原速率的差异,很难采用一般还原剂制备化学成分均一的四元及以上多主元纳米金属颗粒。Singh 等^[59]采用液相还原法,以超氢化合物三乙基硼氢化钾(LiBEt₃H)为强还原剂、金属氯化物为氧化剂,在 Ar 气氛下制备了平均粒径 27 nm、晶体结构为 FCC 的球形 CoCrCuFeNi HEA-NPs,TEM-EDS 分析表明其化学成分

均一。

化学还原法实验设备简单、工艺流程可控,通过控制氧化剂和还原剂比例、表面活性剂用量和加入方法、反应温度、反应时间等工艺参数控制各种金属离子的还原速度,可高效制备不同形貌和不同尺寸的微米或纳米级高熵合金粉体。

3.2.2 碳热震荡法(Carbothermal Shock Method)

最近 Ortiz 等^[60]首次提出了一种制备 8 种元素的单相固溶体 HEA-NPs 的方法,该方法通过热震荡负载在碳纳米纤维上的前体金属盐混合物进行快速急剧升降温(温度 2000 K,时间 55 ms,加热和冷却速率为 10⁵ K/s),高温下金属盐的前驱体发生如式(12)所示的反应,迅速分解形成液态金属并混合均匀,再快速降温使各种元素来不及扩散即被“冻结”在纳米颗粒中,形成均匀混合的 HEA-NPs。该反应的机理可总结如图 3 所示,碳纳米纤维表面的结合氧(O*)在热解生成的液态金属液滴的催化作用下发生如式(13)所示的碳代谢反应,使催化剂在碳表面上高速迁移、分裂、合并,形成化学成分、粒径分布和相组成可调的 HEA-NPs。

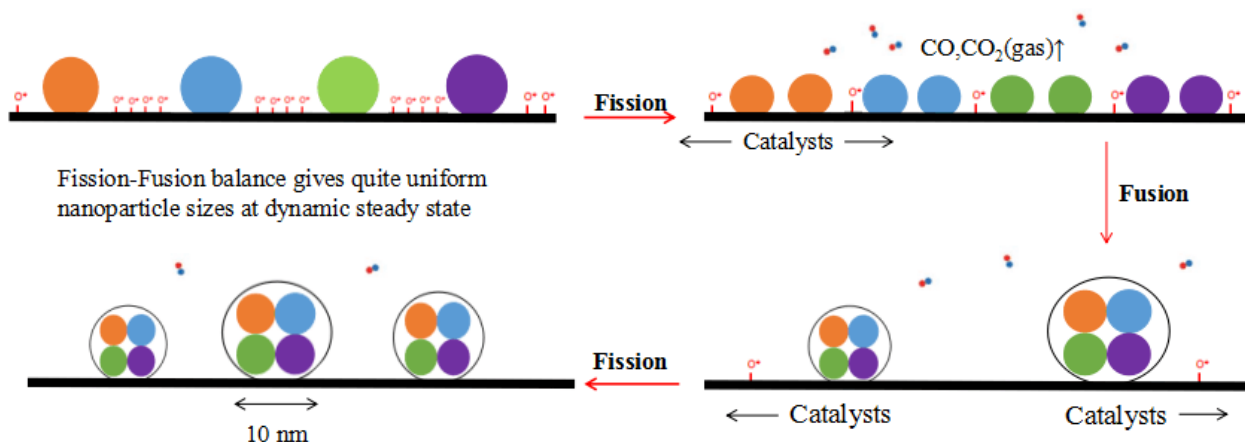
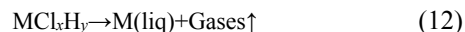


图 3 催化驱动金属液滴裂变/聚变合成单分散 HEA-NPs 机理示意图

Fig.3 An illustration of the catalysis-driven particle fission/fusion mechanism to synthesize uniformly dispersed HEA-NPs

Ortiz 等^[60]研究了震荡持续时间和冷却速率对 HEA-NPs 的颗粒尺寸、粒径分布和结构均一性的影响,结果表明,震荡时间越短,所制同组分的 HEA-NPs 颗粒越小、成分越均一;冷却速率较慢时,合金液滴会发生相分离,形成纳米尺寸的异质结构。他们用所制 PtPdRhRuCe HEA-NPs 代替传统的 PtPdRh 贵金属催化剂用于催化氨氧化制备硝酸的反应,转化率达 100%,选择性为 99%,且该催化剂的贵金属用量更少,反应活

化温度更低。

通过控制碳热震荡法的参数,如碳热震荡温度、震荡持续时间和升降温速率等,不仅可制备化学成分、尺寸及相组成可控的 HEA-NPs,还能制备异质结构的多主元纳米金属颗粒,可广泛应用于催化、能量存储、磁学、电学等领域。

3.2.3 等离子电弧(Plasma Arc Discharge, PAD)法

PAD 法是制备金属纳米颗粒常见的一种物理法,在

真空条件下利用高温等离子体使金属原材料在高温下熔化并进一步蒸发变成金属原子,当区域中金属原子浓度超过饱和蒸汽压时会从气相中沉积出来并长大,由于电弧的吹力及气流的作用而被吹向水冷却壁上,使纳米颗粒停止长大^[61]。

利用 PAD 法不仅可制备一元、二元和三元金属纳米粉体^[62-64],还可制备核-壳结构的金属纳米粉体,如 Geng 等^[65]采用等离子体电弧法制备了 Al 包覆的 CoFeNi 纳米胶囊,对其化学组成、显微结构、颗粒尺寸、磁学性能和热稳定性进行了研究,结果表明,纳米胶囊的化学组成和显微结构影响其磁学性能和热稳定性,Al 含量增加,AlCoFeNi 纳米胶囊的磁学性能和热稳定性提高。利用该法还可制备 HEA-NPs,如 Mao 等^[66]采用等离子体电弧放电法制备了 $Al_xCoCrCuFeNi$ 系列 HEA-NPs,研究了 Al 含量对粉体化学组成、显微结构、耐腐蚀性和磁学性能的影响,结果表明, $Al_xCoCrCuFeNi$ 系列 HEA-NPs 为球形,粒度为 110~180 nm,随 Al 元素含量增加,其晶体结构由富 Cu 的 FCC 相变为 FCC+ M_3Al 型 L_{12} 相,最后转变为 FCC+BCC 双相,进一步研究表明,当晶体结构由 FCC 相转变为 FCC+BCC 双相时,其耐腐蚀性降低,软磁性增加。

PAD 法是一种大规模制备金属纳米粉体的理想技术,具有温度高且梯度大、电弧稳定性好、能量集中、组分可控、气氛可调等优点,利用该法可生产纯度高、分散好、颗粒均匀细小的微纳米颗粒。

3.2.4 扫描探针光刻(Scanning-Probe Lithography, SPL)技术

20 世纪 80 年代研制成功的扫描探针显微镜(Scanning Probe Microscope, SPM)使人们对物质世界的认识与改造深入到了原子、分子层次。在此基础上发展起来的扫描探针纳米加工技术逐渐成为纳米技术的核心技术之一。Chen 等^[67]将嵌段共聚物与扫描探针光刻技术结合,即采用嵌段共聚物扫描探针光刻技术(Scanning-Probe Block Copolymer Lithography, SPBCL),通过精确控制金属前体(Au, Ag, Co, Cu, Ni)与嵌段高分子结合,制备成单个聚合物纳米反应器,在此基础上在 Ar 气氛中于 120 °C 下对该聚合物反应器处理 48 h,使金属盐发生聚集,在 500 °C 下于 H_2 气氛中进行还原反应,制备了 AuAgCoCuNi HEA-NPs。但该法反应速度慢、步骤繁琐,不适合批量生产。

高熵合金粉体的制备方法有多种,但主要是机械合金化法和气/水雾化法。这些方法都不够完善,均有各自的优缺点,应根据粉体用途选择最合适的制备方法。

4 结语与展望

高熵合金粉体材料一方面可用于制备块体、涂层、薄膜材料,还可替代其它特殊条件下使用的高温合金粉体,应用于 3D 打印、激光熔覆、激光合金化,激光修复、激光淬火和三维立体快速成型技术,极大减少机加工的材料损耗,从而实现产品的低成本和高性能化;另一方面纳米高熵合金粉体材料还可作为功能材料应用于催化、表面等离子体共振、电子、磁学、能量储存和生物/等离子体成像等领域。

经过多年的发展,高熵合金粉体的制备和应用均取得了一定成果,但目前研究仍处于基础阶段,还存在着许多亟需解决的问题。未来应积极研究以下问题:

(1) 高熵合金粉体研究目前主要以传统金属粉体制备理论为指导,缺乏更科学的方法。应以传统制粉理论为基础,结合高熵合金现有的理论,研究出适用于高熵合金粉体制备的新理论。

(2) 机械合金化法和雾化法是目前制备高熵合金超细粉体的主要方法,但都存在不足。未来应深入研究与高熵合金粉体相关的基础问题,形成更加科学的高熵合金研究体系,用于指导生产实践。

(3) 高熵合金粉体制备方法虽然很多但较复杂,能批量制备的方法较少。未来应着手高熵合金粉体制备工艺的改进和新工艺开发,实现工业上大批量生产。

高熵合金的发展被认为是最近几十年来合金化理论的三大突破之一,通过机械合金化法、气/水雾化法、化学还原法、碳热震荡法和等离子体电弧放电法等方法制备的高熵合金粉体可作为制备块材、板材、涂层或薄膜的原材料,且具有优良的综合力学性能、物理性能和化学性能。综合考虑高熵合金的实用性、可加工性及环保性,其作为制备结构材料和功能材料的原材料具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [2] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 61(8): 1-93.
- [3] Yeh J W, Chen Y L, Lin S J, et al. High-entropy alloys—a new era of exploitation [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 560: 1-9.
- [4] Tsai M H, Yeh J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(3): 107-123.
- [5] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L, et al. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18): 181904(1-3).
- [6] Hemphill M A, Yuan T, Wang G Y, et al. Fatigue behavior of

- Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(16): 5723–5734.
- [7] Tong C J, Chen Y L, Yeh J W. Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(5): 1263–1271.
- [8] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R, et al. Microstructure and wear behavior of Al₃Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(16): 6308–6317.
- [9] Lee C P, Chen Y Y, Hsu C Y, et al. The effect of boron on the corrosion resistance of the high entropy alloys Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(8): C424–C430.
- [10] 叶均蔚, 陈瑞凯, 林树均. 高熵合金的发展概况 [J]. *工业材料杂志*, 2005, 224: 71–79.
- Ye J W, Chen R K, Lin S J. Development of high entropy alloys [J]. *Journal of Industrial Materials*, 2005, 224: 71–79.
- [11] Lu Y P, Gao X, Dong Y, et al. Preparing bulk ultrafine-microstructure high-entropy alloys via direct solidification [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(4): 1912–1919.
- [12] Joo S H, Kato H, Jang M J, et al. Structure and properties of ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 591–604.
- [13] Shang C, Axinte E, Sun J, et al. CoCrFeNi(W_{1-x}Mo_x) high-entropy alloy coatings with excellent mechanical properties and corrosion resistance prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering [J]. *Materials & Design*, 2017, 117: 193–202.
- [14] He Y Z, Zhang J, Zhang H, et al. Effects of different levels of boron on microstructure and hardness of CoCrFeNiAl_xCu_{0.7}Si_{0.1}B_y high-entropy alloy coatings by laser cladding [J]. *Coatings*, 2017, 7(1): 1–7.
- [15] Braeckman B R, Boydens F, Hidalgo H, et al. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets [J]. *Thin Solid Films*, 2015, 580: 71–76.
- [16] He J Y, Wang H, Huang H L, et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties [J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 187–196.
- [17] Liu B, Wang J, Chen J, et al. Ultra-high strength TiC/refractory high-entropy-alloy composite prepared by powder metallurgy [J]. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 2017, 69(4): 651–656.
- [18] 张勇. 非晶和高熵合金 [M]. 北京: 科学出版社, 2010: 68–71.
- Zhang Y. Amorphous and high entropy alloys [M]. Beijing: Science Press, 2010: 68–71.
- [19] Otto F, Yang Y, Bei H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(7): 2628–2638.
- [20] 张勇, 陈明彪, 杨潇, 等. 先进高熵合金技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 229–231.
- Zhang Y, Chen M B, Yang X, et al. Advanced high entropy alloy technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 229–231.
- [21] Yang X, Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 132(2/3): 233–238.
- [22] Wang Z, Huang Y, Yang Y, et al. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 94: 28–31.
- [23] 胡庚祥, 蔡珣. 材料科学基础 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 48–49.
- Hu G X, Cai X. Fundamentals of materials science [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 48–49.
- [24] Zhang Y, Lu Z P, Ma S G, et al. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys [J]. *MRS Communications*, 2014, 4(2): 57–62.
- [25] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(6): 534–538.
- [26] Fang S, Xiao X, Xia L, et al. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 321(1): 120–125.
- [27] Guo S, Ng C, Lu J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109: 103505(1–5).
- [28] Tsai M H, Tsai K Y, Tsai C W, et al. Criterion for sigma phase formation in Cr- and V-containing high-entropy alloys [J]. *Materials Research Letters*, 2013, 1(4): 207–212.
- [29] Guo S, Liu C T. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, 21(6): 433–446.
- [30] 蒋丽. CoFeNiV(Mo,Nb)高熵合金的组织演变及力学性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 42–43.
- Jiang L. Research on the microstructure evolution and mechanical properties of CoFeNiV(Mo,Nb) high-entropy alloy [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016: 42–43.
- [31] Salishchev G A, Tikhonovsky M A, Shaysultanov D G, et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 591: 11–21.
- [32] 龙卧云. 机械合金化制备 Zr–Al–Ni–Cu–Y 非晶合金粉末及其低压烧结工艺探索 [D]. 长沙: 中南大学, 2012: 29–30.
- Long W Y. Preparation of Zr–Al–Ni–Cu–Y amorphous alloy powder by mechanical alloying and its low pressure sintering process [D]. Changsha: Central South University, 2012: 29–30.
- [33] Yu P F, Zhang L J, Cheng H, et al. The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering [J]. *Intermetallics*, 2016, 70: 82–87.
- [34] Ji W, Fu Z, Wang W, et al. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 589: 61–66.
- [35] Mohanty S, Maity T, Mukhopadhyay S, et al. Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: microstructure and mechanical properties [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 679: 299–313.
- [36] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2010, 527(4/5): 1027–1030.
- [37] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460(1/2): 253–257.

- [38] Maulik O, Kumar D, Kumar S, et al. Structural evolution of spark plasma sintered AlFeCuCrMg_x ($x=0, 0.5, 1, 1.7$) high entropy alloys [J]. *Intermetallics*, 2016, 77: 46–56.
- [39] Praveen S, Murty B S, Kottada R S. Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 534: 83–89.
- [40] 陈永星, 朱胜, 王晓明, 等. AlFeCrCoNi 高熵合金的机械合金化法制备及退火行为研究 [J]. *西安工业大学学报*, 2015, (2): 162–166.
- Chen Y X, Zhu S, Wang X M, et al. Preparation and annealing behavior of AlFeCrCoNi high-entropy alloy by mechanical alloying [J]. *Journal of Xi'an Technological University*, 2015, (2): 162–166.
- [41] Raphael A, Kumaran S, Kumar K V, et al. Oxidation and corrosion resistance of AlCoCrFeTi high entropy alloy [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(2), Part A: 195–202.
- [42] Kumar D, Maulik O, Kumar S, et al. Phase and thermal study of equiatomic AlCuCrFeMnW high entropy alloy processed via spark plasma sintering [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2018, 210: 71–77.
- [43] Ding P P, Mao A Q, Zhang X, et al. Preparation, characterization and properties of multicomponent $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ powder by gas atomization method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721: 609–614.
- [44] Yang C C, Chau J L H, Weng C J, et al. Preparation of high-entropy AlCoCrCuFeNiSi alloy powders by gas atomization process [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 202: 151–158.
- [45] Eißmann N, Klöden B, Weißgärber T, et al. High-entropy alloy CoCrFeMnNi produced by powder metallurgy [J]. *Powder Metallurgy*, 2017, 60(3): 184–197.
- [46] Yim D, Jang M J, Bae J W, et al. Compaction behavior of water-atomized CoCrFeMnNi high-entropy alloy powders [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2017, 210: 95–102.
- [47] 董阳阳. 真空雾化制备 CoCrAlTaY 高温合金粉末及其涂层抗氧化性能 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015: 29–57.
- Dong Y Y. Preparation of CoCrAlTaY superalloy powder by vacuum atomization and its antioxidant properties [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015: 29–57.
- [48] 陈美英, 胡敦元, 孙建刚, 等. 真空雾化法制备 MCrAlTaY 合金粉末 [J]. *热喷涂技术*, 2010, (1): 27–29.
- Chen M Y, Hu D Y, Sun J G, et al. Preparation of MCrAlTaY alloy powder by vacuum atomization method [J]. *Thermal Spray Technology*, 2010, (1): 27–29.
- [49] Chen P C, Liu G, Zhou Y, et al. Tip-directed synthesis of multimetallic nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 137(28): 9167–9173.
- [50] Chen C, Kang Y, Huo Z, et al. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces [J]. *Science*, 2014, 343(6177): 1339–1343.
- [51] Gordon T R, Schaak R E. Synthesis of hybrid $\text{Au-In}_2\text{O}_3$ nanoparticles exhibiting dual plasmonic resonance [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(20): 5900–5904.
- [52] Linic S, Aslam U, Boerigter C, et al. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(6): 567–576.
- [53] Shipway A N, Katz E, Willner I. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications [J]. *ChemPhysChem*, 2000, 1(1): 18–52.
- [54] Mohan P, Takahashi M, Higashimine K, et al. AuFePt ternary homogeneous alloy nanoparticles with magnetic and plasmonic properties [J]. *Langmuir*, 2017, 33(7): 1687–1694.
- [55] Aslam U, Chavez S, Linic S. Controlling energy flow in multimetallic nanostructures for plasmonic catalysis [J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(10): 1000–1005.
- [56] Zhong C J, Luo J, Njoki P N, et al. Fuel cell technology: nano-engineered multimetallic catalysts [J]. *Energy & Environmental Science*, 2008, 1(4): 454–466.
- [57] Bogdanov A A, Dixon A J, Gupta S, et al. Synthesis and testing of modular dual-modality nanoparticles for magnetic resonance and multispectral photoacoustic imaging [J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2016, 27(2): 383–390.
- [58] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(3): 845–910.
- [59] Singh M P, Srivastava C. Synthesis and electron microscopy of high entropy alloy nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2015, 160: 419–422.
- [60] Yao Y, Huang Z, Xie P, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles [J]. *Science*, 2018, 359(6383): 1489–1494.
- [61] 王国涛. 高温合金纳米粒子电弧法制备及光谱特征 [D]. 大连: 大连理工大学, 2015: 14–15.
- Wang G T. Preparation and spectral characteristics of high temperature alloy nanoparticle arc method [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015: 14–15.
- [62] Safari A, Gheisari K, Farbod M. Characterization of Ni ferrites powders prepared by plasma arc discharge process [J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2017, 421: 44–51.
- [63] Mohammadian A R, Hajarpour S, Gheisari K, et al. Synthesis of Ni–Mn ferrite-chromite nanoparticles through plasma arc discharge [J]. *Materials Letters*, 2014, 133: 91–93.
- [64] Karbalaee Akbari M, Derakhshan R, Mirzaee O. A case study in vapor phase synthesis of Mg–Al alloy nanoparticles by plasma arc evaporation technique [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 918–926.
- [65] Geng D Y, Park W Y, Kim J C, et al. Synthesis and characterization of FeCoNiAl nanocapsules by plasma arc discharge process [J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 20(9): 2534–2543.
- [66] Mao A Q, Ding P P, Quan F, et al. Effect of aluminum element on microstructure evolution and properties of multicomponent Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1167–1175.
- [67] Chen P C, Liu X, Hedrick J L, et al. Polyelemental nanoparticle libraries [J]. *Science*, 2016, 352(6293): 1565–1569.