

高熵合金力学与功能性能研究进展

郭 芳

江苏师范大学 江苏徐州

【摘要】高熵合金 (High-Entropy Alloys, HEAs) 是一类由多种主元素组成的新型金属材料, 因其独特的多主元协同效应而表现出优异的力学性能和多功能特性。近年来, 高熵合金在强韧化设计、极端环境服役及功能化应用方面取得了重要进展。本文系统综述 2019-2024 年高熵合金力学性能与功能性能的研究进展。首先介绍高熵合金的发展背景、基本设计理念及性能调控机制; 随后重点总结其力学性能研究进展, 包括强塑性协同、异构结构强化、动态变形行为及理论模拟等方面; 进一步综述高熵合金在磁学、热稳定性、耐腐蚀、电催化及超导等功能性能领域的研究现状; 最后分析高熵合金未来发展趋势, 包括智能设计、多功能协同优化及工程化应用等方向。

【关键词】高熵合金; 力学性能; 功能性能; 强韧化; 多功能材料

【收稿日期】2025 年 11 月 5 日

【出刊日期】2025 年 12 月 9 日

【DOI】10.12208/j.pstr.20250014

Advances in the study of mechanical and functional properties of high-entropy alloys

Fang Guo

Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu

【Abstract】High-entropy alloys (HEAs) are a new type of metallic material composed of multiple principal elements, exhibiting excellent mechanical properties and multifunctional characteristics due to their unique multi-principal element synergistic effect. In recent years, significant progress has been made in the strengthening and toughening design, service in extreme environments, and functional applications of HEAs. This paper systematically reviews the research progress on the mechanical and functional properties of HEAs from 2019 to 2024. First, the development background, basic design concepts, and performance regulation mechanisms of HEAs are introduced. Then, the research progress on their mechanical properties is summarized, including the synergy of strength and plasticity, heterogeneous structure strengthening, dynamic deformation behavior, and theoretical simulation. Further, the research status of HEAs in the fields of magnetic properties, thermal stability, corrosion resistance, electrocatalysis, and superconductivity is reviewed. Finally, the future development trends of HEAs are analyzed, including intelligent design, multifunctional synergistic optimization, and engineering applications.

【 Keywords 】High-entropy alloys; Mechanical properties; Functional properties; Strengthening and toughening; Multifunctional materials

1 引言

高熵合金是 21 世纪初兴起的一类新型金属材料, 其设计理念突破了传统合金以一种或两种元素为基、添加少量合金元素的框架, 转而采用五种或五种以上主元素以等摩尔比或近等摩尔比组成的多主元合金体系。这一创新性的合金设计思想最早由叶均蔚教授于 2004 年提出, 随后 Cantor 等人也独立报道了类似的合金体系, 开启了金属材料研究的

新纪元^[1]。

高熵合金之所以被称为“高熵”, 是因为其具有极高的混合熵。根据热力学理论, 五种元素等摩尔比混合时的构型熵可达 $1.61R$ (R 为气体常数), 远高于传统合金的混合熵。高混合熵使得高熵合金在凝固过程中倾向于形成简单的固溶体相 (如面心立方 FCC、体心立方 BCC 及密排六方 HCP 结构), 而非复杂的金属间化合物相。这一独特的相形成规

律是高熵合金优异性能的基础^[2]。

高熵合金具有“四大核心效应”，即热力学上的高熵效应、动力学上的迟滞扩散效应、结构上的晶格畸变效应及性能上的鸡尾酒效应。高熵效应有助于稳定简单固溶体结构，但实际相组成仍受到元素化学作用、电子结构和加工历史共同影响，促进了简单固溶体相的稳定；迟滞扩散效应降低了原子的扩散速率，提高了合金的高温稳定性和抗蠕变性能；晶格畸变效应由于不同尺寸原子的随机分布导致晶格产生严重畸变，产生显著的固溶强化效果；鸡尾酒效应则使得高熵合金的性能超越了各组元性能的简单加和，呈现出独特的综合性能。这四大效应共同作用，赋予高熵合金高强度、高硬度、高耐磨性、高耐腐蚀性、优异的热稳定性及独特的磁学性能等一系列优异物理性能^[3]。

近年来，高熵合金材料研究取得了显著进展，已成为材料科学领域的研究热点之一。李天昕等系统梳理了高熵合金材料的特征和内涵，分析了高熵合金材料发展的整体形势与前景，指出了我国高熵合金领域存在的差距和不足，为后续研究提供了重要参考。栾亨伟等从力学性能和功能性能两个方面综述了高熵合金的研究进展，涵盖催化、抗辐照等领域的最新成果。李建国等深入分析了高熵合金的力学性能及变形行为，探讨了位错滑移、孪生、相变及层错等多种变形机制及其协同作用。宋鑫芳等从制备工艺角度综述了高熵合金的研究进展，讨论了如何通过成分设计和工艺优化获得优异综合性能的高熵合金。张聪等介绍了高通量计算与机器学习在高熵合金研究中的应用，展示了数据驱动方法在成分筛选、相预测及性能优化方面的巨大潜力^[4]。

高熵合金的性能优势主要体现在力学性能和功能性能两个方面。其中，力学性能研究主要围绕强度、塑性、韧性及极端条件下的变形行为展开；功能性能研究则涉及磁学、热稳定性、电化学催化、耐腐蚀及特殊物理功能等领域^[5]。

本文基于近年来国内外代表性研究成果，从力学性能、磁学与热学性能、耐腐蚀与化学性能及国际前沿趋势等方面，系统综述高熵合金物理性能的研究进展，并探讨未来发展趋势，以期高熵合金的深入研究和工程应用提供参考。

2 高熵合金的力学性能研究进展

力学性能是高熵合金研究最为广泛和深入的领

域之一。高熵合金在力学性能方面展现出传统合金难以比拟的优势，包括高强度、高硬度、高韧性及优异的耐磨性等。近年来，研究人员在理解高熵合金变形机制、优化强韧化策略及拓展应用领域等方面取得了重要进展。

2.1 高熵合金的冲击变形行为

冲击载荷下的动态力学行为是高熵合金在防护装甲、高速切削及航天器撞击防护等应用领域的关键性能指标。陈海华等系统综述了高熵合金冲击变形行为的研究进展，分析了不同相结构高熵合金在冲击载荷下的变形特征和能量吸收机制。

高熵合金在冲击载荷下的动态力学行为表现出显著区别于传统合金的特点。首先，高熵合金具有优异的动态强韧性，在高的应变速率下仍能保持较高的强度和良好的塑性。研究表明，面心立方(FCC)结构高熵合金(如CoCrFeMnNi)在动态拉伸条件下，其屈服强度和抗拉强度显著高于静态条件，同时延伸率并未明显降低，呈现出良好的应变速率强化效应而不伴随塑性的显著损失。这种优异的动态强韧性源于高熵合金独特的变形机制：在冲击载荷下，位错滑移、孪生、相变及层错等多种变形机制被协同激活，有效协调了强度和塑性之间的矛盾^[6]。

其次，高熵合金在冲击载荷下展现出优异的释能特性。释能材料是指在冲击过程中能够释放大量化学能的材料，高熵合金由于含有多种活性金属元素，在冲击压缩过程中可能发生元素间的化学反应，释放化学能，从而增强材料的毁伤效能。研究表明，含Al、Ti等活性元素的高熵合金在冲击压缩后，其产物中检测到金属间化合物和氧化物，证实了化学反应的发生。这种力学-化学耦合的释能特性使高熵合金在战斗部材料领域具有广阔的应用前景。

此外，高熵合金的冲击变形行为还受到温度、应变速率及微观组织等因素的显著影响。高温条件下，热软化效应降低材料的流变应力，但动态回复和再结晶过程改善了材料的塑性；高应变速率下，绝热升温效应导致局部温度升高，影响变形局部化和绝热剪切带的形成；微观组织方面，晶粒尺寸、相组成及析出相分布对冲击变形行为具有重要调控作用。细晶组织提高强度但可能降低塑性，双相组织通过协调变形实现强韧性匹配，纳米析出相通过析出强化和阻碍位错运动提高强度。

2.2 高熵合金强韧化设计与跨尺度调控

强韧化是高熵合金力学性能研究的核心问题。传统合金面临“强度-塑性互斥”的困境，即提高强度往往以牺牲塑性为代价。高熵合金通过跨尺度异构设计，实现了强度与塑性的协同提升，为突破这一困境提供了新途径。安子冰等系统综述了高熵合金跨尺度异构强韧化及其力学性能的研究进展^[7]。

跨尺度异构强韧化的核心思想是通过在材料中引入多尺度、多层次的非均匀结构，利用不同结构单元之间的协同变形和应变分配，实现强度与塑性的协同优化。在高熵合金中，跨尺度异构结构包括：晶粒尺寸异构（如粗晶-细晶梯度结构）、相结构异构（如软相-硬相双相结构）、析出相异构（如共格纳米析出相与非共格析出相的复合结构）及织构异构（如不同取向晶粒的复合结构）等。

晶粒尺寸异构是最常见的强韧化策略之一。粗晶区域提供良好的塑性变形能力，细晶区域提供高强度，两者协同作用实现强韧性匹配。研究表明，梯度晶粒结构的高熵合金在拉伸变形过程中，粗晶区域首先发生塑性变形，协调细晶区域的应变集中，延缓颈缩的发生；随着变形进行，细晶区域逐渐参与变形，通过位错积累和加工硬化提高材料的承载能力。这种顺序激活的变形机制使得梯度晶粒结构高熵合金的强度和塑性均优于均匀晶粒结构。

相结构异构是另一种有效的强韧化策略。FCC相具有良好的塑性，BCC相具有高强度，通过调控两相的比例、形貌和分布，可以实现强韧性的优化匹配。研究表明，双相高熵合金在变形过程中，软相（FCC）首先发生塑性变形，硬相（BCC）承担主要载荷，两相界面处产生应力集中和位错塞积，促进加工硬化；当变形继续进行，硬相通过位错滑移或相变参与变形，释放应力集中，避免早期断裂。这种协同变形机制使得双相高熵合金的强韧性显著优于单相合金。

析出相异构通过引入纳米尺度的析出相实现强化。共格纳米析出相（如L12相）与基体具有低错配度，在强化基体的同时不显著降低塑性；非共格析出相（如 σ 相、 μ 相）虽然强化效果更强，但通常伴随塑性的显著降低。通过调控析出相的类型、尺寸、体积分数及分布，可以实现强化与韧化的平衡。研究表明，高密度、均匀分布的纳米L12析出相能够实现显著的析出强化效果，同时保持良好的塑性，是实现高强度-高塑性协同的有效途径^[8]。

2.3 高熵合金强韧化的研究进展

高熵合金强韧化的研究涵盖了合金化设计、热处理工艺、变形加工及表面强化等多种策略。谭雅琴等系统综述了高熵合金强韧化的研究进展，分析了不同强韧化方法的机理和效果。

合金化设计是高熵合金强韧化的基础策略。通过添加合金元素，可以改变高熵合金的相组成、层错能、晶格常数及电子结构，从而调控其力学性能。Al元素的添加促进BCC相的形成，提高强度但降低塑性；Ni元素的添加稳定FCC相，提高塑性但降低强度；Mn元素的添加降低层错能，促进孪生变形，提高加工硬化能力；Mo、W、Nb等难熔元素的添加通过固溶强化和析出强化提高高温强度。通过多元素的协同设计和含量优化，可以获得具有优异综合性能的高熵合金^[9]。

热处理工艺是调控高熵合金微观组织和力学性能的重要手段。均匀化处理消除铸造偏析，获得均匀的单相组织；时效处理促进析出相的形核和长大，实现析出强化；退火处理促进再结晶和晶粒长大，改善塑性；淬火处理获得亚稳态组织，为后续时效处理提供条件。研究表明，适当的热处理工艺可以显著提高高熵合金的强韧性。例如，对AlCoCrFeNi高熵合金进行1100 °C均匀化处理后水淬，再进行700 °C时效处理，可以获得由B2相和A2相组成的纳米双相结构，实现高强度和高塑性的协同。

变形加工通过引入加工硬化和细化晶粒提高强度。冷轧变形引入高密度位错，显著提高强度；温轧变形在加工硬化的同时促进动态回复，平衡强度和塑性；等通道转角挤压（ECAP）通过剧烈塑性变形获得超细晶组织，显著提高强度。研究表明，变形加工后的高熵合金强度可达2 GPa以上，但塑性通常显著降低。通过后续的退火处理，可以在一定程度上恢复塑性，实现强韧性的再优化。

表面强化通过改变材料表面的微观组织和应力状态，提高表面硬度和耐磨性，同时保持心部的韧性。激光表面强化、喷丸强化、离子注入及表面涂层等方法被应用于高熵合金的表面强化。研究表明，激光熔覆高熵合金涂层可以显著提高基体材料的表面硬度和耐磨性，涂层硬度可达基体的2~3倍^[10]。

2.4 高熵合金强韧化理论建模与模拟

理论建模与计算机模拟是理解高熵合金变形机制和优化强韧化策略的重要工具。李甲等系统综述

了高熵合金强韧化理论建模与模拟的研究进展,涵盖第一性原理计算、分子动力学模拟、相场模拟及有限元模拟等多种方法。

第一性原理计算基于密度泛函理论(DFT),从电子结构层面揭示高熵合金的基本物理性质。通过计算不同成分高熵合金的形成能、弹性常数、层错能、晶格常数及电子态密度等参数,可以预测合金的相稳定性、力学性能和变形机制。研究表明,高熵合金的层错能与价电子浓度(VEC)密切相关,VEC在8.0~8.5范围内时,层错能较低,有利于孪生变形;VEC高于8.5时,层错能较高,以位错滑移为主。这一规律为通过成分设计调控变形机制提供了理论指导。

分子动力学模拟通过求解牛顿运动方程,模拟原子尺度的变形过程,揭示高熵合金的微观变形机制。研究表明,高熵合金中的晶格畸变导致位错运动受阻,产生显著的固溶强化效果;同时,晶格畸变也促进了局部原子重排和应力松弛,有利于塑性变形。在纳米压痕模拟中,高熵合金表现出比传统合金更高的硬度和更好的抗剪切局部化能力。

相场模拟通过求解 Ginzburg-Landau 方程,模拟微观组织的演化过程,预测热处理后的相组成和形貌。研究表明,相场模拟可以准确预测高熵合金在时效过程中的析出相形核、长大和粗化过程,为优化热处理工艺提供指导。

有限元模拟通过求解连续介质力学方程,模拟宏观尺度的变形和断裂过程,预测高熵合金构件的力学响应。通过建立包含真实微观组织的有限元模型,可以模拟高熵合金在拉伸、压缩、弯曲及冲击等载荷下的变形行为,为工程应用提供设计依据。

2.5 高熵合金动态力学行为

动态力学行为是高熵合金在高速冲击、爆炸加载及高速切削等极端条件下的关键性能。王开心等系统综述了高熵合金动态力学行为的研究进展,涵盖不同相结构高熵合金的动态力学性能、释能特性及本构模型。

高熵合金的动态力学性能表现出显著的应变速率敏感性。在低的应变速率下,高熵合金的变形以热激活过程为主,流变应力对应变速率不敏感;在中等应变速率下,热激活过程与声子阻尼共同作用,流变应力随应变速率增加而升高;在高的应变速率下,绝热升温效应显著,热软化效应部分抵消了应

变速率强化效应。不同相结构的高熵合金表现出不同的应变速率敏感性:FCC 结构高熵合金的应变速率敏感性较低,BCC 结构高熵合金的应变速率敏感性较高,双相高熵合金的应变速率敏感性介于两者之间。

高熵合金的动态本构模型是描述其动态力学行为的重要工具。常用的本构模型包括 Johnson-Cook 模型、Zerilli-Armstrong 模型、Steinberg-Cochran-Guinan 模型及物理基模型等。Johnson-Cook 模型通过乘积形式描述应变硬化、应变速率强化和热软化效应,形式简单、参数易于确定,但物理基础较弱;物理基模型基于位错动力学理论,从微观机制出发描述宏观力学行为,物理基础扎实但形式复杂。针对高熵合金的特点,研究人员发展了多种改进的本构模型,如考虑晶格畸变效应的修正 Johnson-Cook 模型、考虑多机制协同变形的物理基模型等。

高熵合金的动态断裂行为也是研究的重要内容。在动态载荷下,高熵合金的断裂模式从韧性断裂向脆性断裂转变,断裂韧性随应变速率增加而降低。绝热剪切带的形成是高熵合金动态断裂的重要特征,剪切带的萌生、扩展和贯通导致材料的最终失效。研究表明,高熵合金中的晶格畸变和迟滞扩散效应抑制了绝热剪切带的扩展,提高了材料的动态断裂韧性。

3 高熵合金功能性能研究进展

除了优异的力学性能,高熵合金在磁学性能、热学性能及非晶合金性能等功能性能方面也展现出独特的优势,拓展了高熵合金的应用领域。

3.1 高熵非晶合金研究进展

高熵非晶合金作为典型功能化高熵材料,兼具多元特征和非晶结构优势,在磁学、耐腐蚀及力学性能方面展现出独特应用潜力^[11]。

高熵非晶合金的制备方法主要包括熔体旋淬法、铜模铸造法、机械合金化法及磁控溅射法等。熔体旋淬法通过将合金熔体快速喷射到高速旋转的铜轮上,获得厚度为几十微米的非晶薄带;铜模铸造法通过将合金熔体注入铜模中快速冷却,获得块体非晶合金,但受限于非晶形成能力,块体尺寸通常较小;机械合金化法通过高能球磨使元素粉末发生固态反应,形成非晶相;磁控溅射法通过溅射靶材在衬底上沉积非晶薄膜。

高熵非晶合金的性能特点包括:一是优异的力

学性能,高熵非晶合金具有极高的强度(可达 3 GPa 以上)和良好的弹性,但塑性较差,通常表现为脆性断裂;二是优异的软磁性能,部分高熵非晶合金具有低矫顽力、高饱和磁化强度和高磁导率,是潜在的软磁材料;三是优异的耐腐蚀性能,高熵非晶合金的无序结构和钝化能力使其具有优异的耐腐蚀性;四是优异的热稳定性,部分高熵非晶合金具有较高的玻璃转变温度和宽的过冷液相区,有利于热加工成型。

高熵非晶合金的研究热点包括:提高非晶形成能力,突破块体尺寸限制;改善塑性,通过引入纳米晶或调控自由体积实现韧化;开发功能性能,如磁热效应、催化性能及储氢性能等。研究表明,通过适当的成分设计和制备工艺优化,可以获得具有优异综合性能的高熵非晶合金。

3.2 高熵合金高温稳定性研究进展

高温性能是高熵合金在航空航天、能源动力及核工业等领域应用的关键指标。梁秀兵等系统综述了新型高温高熵合金材料的研究进展,涵盖高温高熵合金、难熔高熵合金及高温高熵合金涂层等^[12]。

高温高熵合金是指在高温下具有优异力学性能和热稳定性的高熵合金。与传统镍基高温合金相比,高温高熵合金具有更高的高温强度、更好的抗热腐蚀性能及更低的成本。研究表明,含 Al、Ti、Nb、Ta 等元素的高熵合金可以形成与镍基高温合金类似的 γ/γ' 双相结构,其中 γ' 相(L12 结构)作为强化相,显著提高合金的高温强度。通过优化成分和热处理工艺,可以获得高温强度优于传统镍基高温合金的高熵高温合金。

难熔高熵合金是由 W、Mo、Ta、Nb、Hf、Zr、Ti 等难熔金属元素组成的高熵合金,具有极高的熔点(通常高于 2000 °C)和优异的高温力学性能。难熔高熵合金在超高温结构材料领域具有重要应用价值,如航空发动机热端部件、火箭喷管及核反应堆结构材料等。然而,难熔高熵合金的室温塑性较差,加工困难,限制了其实际应用。研究表明,通过成分优化和微观组织调控,可以改善难熔高熵合金的室温塑性。例如,在 NbMoTaW 合金中添加 Ti 和 Zr 元素,可以细化晶粒并引入 BCC+B2 双相结构,显著提高室温压缩塑性。

高温高熵合金涂层通过表面工程技术在基体材料表面制备高熵合金涂层,提高基体的高温性能和

耐腐蚀性能。常用的制备方法包括激光熔覆、等离子喷涂、磁控溅射及化学气相沉积等。研究表明,高熵合金涂层可以显著提高基体材料的高温抗氧化性和耐腐蚀性,涂层与基体的结合强度是制约其应用的关键因素。

3.3 高熵合金涂层研究进展

高熵合金涂层是高熵合金应用的重要形式,通过表面工程技术将高熵合金的优异性能赋予基体材料。崔洪芝等系统综述了高熵合金涂层的研究进展。

高熵合金涂层按照成分和结构可分为三类:高熵合金金属涂层、陶瓷强化高熵合金涂层及高熵非晶合金涂层。高熵合金金属涂层以金属元素为主,具有良好的塑性和韧性,但硬度和耐磨性相对较低;陶瓷强化高熵合金涂层通过添加碳化物、氮化物或氧化物等陶瓷相,显著提高涂层的硬度和耐磨性;高熵非晶合金涂层具有非晶结构,具有优异的耐腐蚀性和耐磨性,但塑性较差^[13]。

高熵合金涂层的制备方法包括激光熔覆、等离子喷涂、磁控溅射、电化学沉积及热喷涂等。激光熔覆通过高能激光束将合金粉末熔化并沉积在基体表面,具有涂层致密、结合强度高及稀释率低等优点,但制备成本较高;等离子喷涂通过等离子焰流将合金粉末熔化并喷射到基体表面,具有制备效率高、涂层厚度大等优点,但涂层孔隙率较高;磁控溅射通过溅射靶材在衬底上沉积薄膜,具有涂层均匀、成分可控等优点,但沉积速率较低^[14]。

高熵合金涂层的性能特点包括:高硬度(可达 1000 HV 以上)、高耐磨性(磨损率低于传统硬质合金涂层)、优异的耐腐蚀性(在酸、碱、盐等腐蚀介质中表现出良好的耐蚀性)及良好的高温稳定性(在高温下保持较高的硬度和抗氧化性)。高熵合金涂层的应用领域包括:模具表面的耐磨涂层、化工设备的耐腐蚀涂层、航空发动机的高温防护涂层及刀具的硬质涂层等。

3.4 高熵合金制备工艺对性能调控的影响

制备工艺对高熵合金的微观组织和力学性能具有决定性影响。张祎桦等系统综述了高熵合金的制备方法及其对力学性能的影响。

高熵合金的制备方法主要包括真空熔炼法、机械合金化法、粉末冶金法、激光熔覆法及增材制造法等。真空熔炼法是最常用的制备方法,通过电弧熔炼或感应熔炼在真空或惰性气氛中熔合金元素,

获得块体高熵合金。该方法制备的合金成分均匀、致密度高,但冷却速率较慢,晶粒较粗大。

机械合金化法通过高能球磨使元素粉末发生固态反应,形成合金粉末,随后通过热压烧结或放电等离子烧结获得块体合金。该方法可以制备传统熔炼法难以实现的合金体系,如熔点差异大的元素组合,但容易引入杂质和氧化。

粉末冶金法通过压制和烧结合金粉末获得块体合金,具有成本低、效率高及近净成形等优点,适用于大批量生产。但粉末冶金法制备的合金致密度较低,孔隙率较高,影响力学性能^[15]。

激光熔覆法通过高能激光束将合金粉末熔化并沉积在基体表面,制备高熵合金涂层。该方法具有冷却速率快、晶粒细化及涂层与基体冶金结合等优点,但涂层厚度有限,且易产生裂纹和气孔。

增材制造法(3D 打印)通过逐层熔合金粉末构建三维构件,具有设计自由度高、材料利用率高及可制备复杂形状构件等优点。增材制造高熵合金的冷却速率极快(可达 10^6 K/s),晶粒显著细化,力学性能优异,但存在各向异性、残余应力及缺陷控制等挑战。

3.5 增材制造高熵合金的性能调控研究

增材制造为高熵合金的制备和成形提供了新的技术途径,拓展了高熵合金的应用范围。魏水淼等系统综述了高熵合金增材制造的研究进展。

增材制造高熵合金的主要工艺包括选区激光熔化(SLM)、激光定向能量沉积(LDED)及电子束熔化(EBM)等。选区激光熔化通过高能量密度激光束逐层熔化金属粉末,制备高精度、高致密度的高熵合金构件;激光定向能量沉积通过同轴送粉方式,在激光聚焦区域沉积金属材料,制备大型高熵合金构件;电子束熔化在真空环境中通过电子束熔化金属粉末,制备高纯度的高熵合金构件。

增材制造高熵合金的微观组织特征包括:极快的冷却速率导致晶粒显著细化,晶粒尺寸可达微米甚至亚微米级;非平衡凝固导致元素偏析和亚稳相的形成;逐层堆积导致热循环累积和残余应力的产生。这些微观组织特征对力学性能产生显著影响:细晶强化显著提高强度,但可能降低塑性;元素偏析影响相稳定性和耐腐蚀性;残余应力导致变形和开裂。

增材制造高熵合金的力学性能研究表明,通过

优化工艺参数(如激光功率、扫描速度、层厚及扫描策略等),可以获得具有优异力学性能的高熵合金构件。例如,选区激光熔化制备的 CoCrFeMnNi 高熵合金,其屈服强度可达 500 MPa 以上,延伸率超过 30%,显著优于铸造态合金。增材制造高熵合金的应用领域包括:航空航天复杂构件、模具镶件、生物医用植入物及功能梯度构件等。

4 高熵合金功能性能拓展研究进展

耐腐蚀性能是高熵合金在化工、海洋及核工业等领域应用的重要性能指标。高熵合金由于具有复杂的表面结构和优异的钝化能力,在耐腐蚀性能方面展现出独特优势。

4.1 CoCrFeNi 系高熵合金耐腐蚀性能

CoCrFeNi 系高熵合金是研究最为广泛的高熵合金体系之一,其耐腐蚀性能受到高度关注。孙驰驰等系统综述了 CoCrFeNi 系高熵合金耐腐蚀性能的研究进展。

CoCrFeNi 系高熵合金的耐腐蚀性能主要源于以下因素:一是 Cr 元素的钝化作用,Cr 在腐蚀介质中形成致密的 Cr₂O₃ 钝化膜,阻止腐蚀介质的进一步侵入;二是 Ni 元素的稳定作用,Ni 提高钝化膜的稳定性和自修复能力;三是多主元元素的协同作用,多种元素的共存使钝化膜更加致密和稳定,提高耐点蚀和缝隙腐蚀能力;四是高熵效应抑制了有害相(如 σ 相)的形成,减少了腐蚀的萌生点^[16]。

影响 CoCrFeNi 系高熵合金耐腐蚀性能的因素包括:合金成分、相结构、制备工艺及腐蚀介质等。合金成分方面,Cr 含量是影响耐腐蚀性能的关键因素,Cr 含量越高,耐腐蚀性能越好,但过高的 Cr 含量可能导致 σ 相等有害相的形成;Mo 元素的添加显著提高耐点蚀性能;Al 元素的添加提高高温抗氧化性但可能降低耐酸性。相结构方面,单相 FCC 结构的高熵合金耐腐蚀性能优于多相合金,因为相界是腐蚀的优先发生位置。制备工艺方面,快速凝固和增材制造等工艺由于晶粒细化和组织均匀化,通常获得更好的耐腐蚀性能。腐蚀介质方面,CoCrFeNi 系高熵合金在酸性、碱性和中性介质中均表现出良好的耐腐蚀性,但在含 Cl⁻的介质中耐点蚀性能有待提高。

研究表明,CoCrFeNi 系高熵合金的耐腐蚀性能优于 304 不锈钢等传统材料,在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电流密度低于 304 不锈钢,点蚀电位高于 304

不锈钢。通过成分优化和表面处理,可以进一步提高其耐腐蚀性能。

4.2 高熵非晶合金耐腐蚀性能

高熵非晶合金由于其独特的无序结构和化学均匀性,在耐腐蚀性能方面展现出比晶态高熵合金更优异的性能。张舒研等系统综述了高熵非晶合金耐腐蚀性能的研究进展。

高熵非晶合金的耐腐蚀性能优势主要体现在以下方面:一是化学均匀性,非晶结构消除了晶界、位错等晶体缺陷,避免了局部腐蚀的萌生;二是钝化能力,多主元元素的共存使表面更容易形成致密、稳定的钝化膜;三是无晶界腐蚀,晶态合金中的晶界是腐蚀的敏感区域,非晶合金不存在晶界,从根本上消除了晶界腐蚀;四是成分可调性,通过调整成分可以优化耐腐蚀性能,如增加 Cr、Mo 等元素含量提高耐点蚀性能^[17]。

高熵非晶合金的耐腐蚀机理研究表明,其钝化膜具有多层结构:内层为富 Cr 的氧化物,提供主要的保护作用;外层为富 Fe、Co、Ni 的氢氧化物,具有自修复能力。钝化膜的形成和稳定性受到合金成分、腐蚀介质及电位等因素的影响。

高熵非晶合金耐腐蚀性能的应用领域包括:化工设备的耐腐蚀涂层、海洋环境的耐海水腐蚀材料、生物医用植入物的耐体液腐蚀材料及核工业的耐辐照腐蚀材料等。研究表明,高熵非晶合金涂层可以显著提高基体材料的耐腐蚀性能,涂层在酸性、碱性和盐溶液中均表现出优异的耐蚀性。

4.3 高熵合金表面功能化应用

高熵合金在钎焊和表面工程领域的应用是高熵合金化学性能研究的重要方向。李红等系统综述了高熵合金在钎焊和表面工程领域的应用研究进展。

在钎焊领域,高熵合金作为钎料具有独特的优势:一是熔点可调,通过调整成分可以在较宽范围内调控熔点,适应不同母材的钎焊需求;二是润湿性好,高熵合金与多种母材具有良好的润湿性,有利于获得高质量的钎焊接头;三是耐腐蚀性好,高熵合金钎焊接头在腐蚀环境中表现出良好的稳定性;四是高温性能好,高熵合金钎料在高温下保持较高的强度和抗氧化性。研究表明,CoFeNiCrCu 高熵合金钎料在不锈钢钎焊中表现出良好的润湿性和接头性能,接头剪切强度高于传统银基钎料^[18]。

在表面工程领域,高熵合金涂层的应用日益广

泛。高熵合金涂层可以通过激光熔覆、等离子喷涂、磁控溅射等方法制备,用于提高基体材料的表面性能。高熵合金涂层的应用领域包括:耐磨涂层(用于模具、刀具及轴承等)、耐腐蚀涂层(用于化工设备、海洋结构及管道等)、高温防护涂层(用于航空发动机、燃气轮机及锅炉等)及生物医用涂层(用于人工关节、牙科植入物等)。

高熵合金在表面工程领域的应用还面临一些挑战:一是涂层与基体的结合强度,特别是在热膨胀系数差异大的情况下,界面应力可能导致涂层剥落;二是涂层的残余应力,制备过程中的热应力可能导致涂层开裂;三是涂层的大面积均匀制备,对于大型构件,保证涂层成分和性能的均匀性是一个技术难题。未来研究需要加强涂层制备工艺的优化、涂层-基体界面机理的研究及涂层性能的长期稳定性评价。

4.4 难熔高熵合金极端环境性能研究

难熔高熵合金是由 W、Mo、Ta、Nb、Hf、Zr、Ti、V 等难熔金属元素组成的高熵合金,具有极高的熔点和优异的高温性能,是超高温结构材料的重要候选。吴昊等系统综述了难熔高熵合金的研究进展。

难熔高熵合金的成分设计主要考虑以下因素:一是熔点,选择高熔点元素以确保合金的高温稳定性;二是密度,在满足性能要求的前提下尽量降低密度,提高比强度;三是相稳定性,选择能够形成稳定固溶体的元素组合;四是抗氧化性,添加 Al、Cr、Si 等抗氧化元素提高高温抗氧化性能。常用的难熔高熵合金体系包括 NbMoTaW、HfNbTaTiZr、MoNbTaVW 及 TiZrHfNbTa 等^[19]。

难熔高熵合金的制备方法主要包括真空电弧熔炼、悬浮熔炼、粉末冶金及增材制造等。真空电弧熔炼是最常用的方法,但高熔点元素的熔炼需要高功率设备和特殊坩埚材料;悬浮熔炼通过电磁悬浮实现无容器熔炼,避免了坩埚污染,但制备量有限;粉末冶金通过烧结难熔金属粉末获得合金,适用于大批量生产;增材制造为制备复杂形状的高熵合金构件提供了可能,但高熔点给增材制造带来了巨大挑战。

难熔高熵合金的力学性能研究表明,其高温强度显著优于传统高温合金,在 1000 °C 以上的屈服强度可达 500 MPa 以上。然而,难熔高熵合金的室温塑性较差,通常表现为脆性断裂,这是制约其实际

应用的主要瓶颈。研究表明, 室温塑性差的原因包括: 本征脆性 (BCC 结构金属的低温脆性)、氧化脆性 (表面氧化膜在应力作用下开裂导致脆性断裂) 及晶界脆性 (晶界处杂质元素偏聚导致脆化)。通过成分优化 (如添加 Re、Ru 等韧化元素)、微观组织调控 (如细化晶粒、引入软相) 及表面处理 (如去除氧化膜、涂层保护) 等方法, 可以改善难熔高熵合金的室温塑性^[20]。

4.5 增材制造 AlxCoCrFeNi 系高熵合金性能研究

AlxCoCrFeNi 系高熵合金是研究最为深入的高熵合金体系之一, 增材制造为该体系合金的制备和性能优化提供了新的途径。袁碧亮等系统综述了增材制造 AlxCoCrFeNi 系高熵合金的研究进展。

AlxCoCrFeNi 系高熵合金的相组成随 Al 含量变化而显著变化。当 Al 含量较低时 ($x < 0.5$), 合金为单相 FCC 结构, 具有良好的塑性; 当 Al 含量中等时 ($0.5 < x < 1.0$), 合金为 FCC+BCC 双相结构, 具有较好的强韧性匹配; 当 Al 含量较高时 ($x > 1.0$), 合金为单相 BCC 结构或 BCC+B2 双相结构, 具有高强度但塑性较差。增材制造过程中的快速凝固可以抑制平衡相的形成, 获得亚稳态组织, 从而拓展合金的成分-组织-性能关系。

增材制造 AlxCoCrFeNi 系高熵合金的微观组织特征包括: 极细的柱状晶或等轴晶, 晶粒尺寸通常在微米级以下; 明显的元素偏析, 由于快速凝固, 溶质分配系数偏离平衡值, 导致枝晶间和枝晶内的成分差异; 亚稳相的形成, 如非平衡 BCC 相、有序 B2 相等。这些微观组织特征对力学性能产生显著影响: 细晶强化提高强度, 元素偏析影响相稳定性和耐腐蚀性, 亚稳相的形成改变变形机制。

增材制造 AlxCoCrFeNi 系高熵合金的力学性能研究表明, 通过优化 Al 含量和工艺参数, 可以获得具有优异综合性能的合金。例如, 选区激光熔化制备的 Al_{0.3}CoCrFeNi 高熵合金, 其屈服强度可达 600 MPa 以上, 延伸率超过 40%, 显著优于铸造态合金。增材制造过程中的热处理可以调控相组成和析出相分布, 进一步优化力学性能。

5 高熵合金力学与功能性能发展的国际前沿趋势与展望

高熵合金研究在国际范围内持续深入, 在超导、电催化及发展趋势等前沿领域取得了重要进展, 为

材料科学的发展开辟了新的方向。

5.1 高熵合金的系统性综述

George、Raabe 和 Ritchie 在 *Nature Reviews Materials* 上发表的综述论文, 系统阐述了高熵合金的设计理念、研究方法及发展趋势, 是高熵合金领域的里程碑式文献。该综述指出, 高熵合金研究正从早期的“经验探索”阶段向“理性设计”阶段转变, 高通量实验、计算热力学及机器学习等方法的引入, 使得在巨大的成分空间中高效筛选和优化合金成分成为可能。

该综述提出了高熵合金研究面临的挑战和机遇: 一是成分空间的巨大性, n 种元素组成的合金体系中, 可能的成分组合数量随 n 指数增长, 传统的“试错法”难以有效探索; 二是相形成的复杂性, 高熵合金中多种元素的相互作用导致相形成规律复杂, 传统的相图方法难以准确预测; 三是性能优化的多目标性, 实际应用通常需要同时优化多种性能 (如强度、塑性、耐腐蚀性、成本等), 多目标优化是一个复杂问题^[21]。

针对这些挑战, 该综述提出了“组合材料科学”的研究范式, 通过高通量制备和表征技术, 在单次实验中筛选大量成分组合, 结合数据分析和机器学习, 建立成分-工艺-组织-性能的关联模型, 实现合金的快速设计和优化。这一研究范式已在高熵合金领域得到广泛应用, 显著加速了新材料发现和性能优化的进程。

5.2 高熵合金力学性能与变形机制的聚焦综述

George、Curtin 和 Tazan 在 *Acta Materialia* 上发表的聚焦综述, 深入分析了高熵合金的力学性能和变形机制, 是该领域引用率最高的综述论文之一。该综述从位错理论出发, 系统阐述了高熵合金中晶格畸变对位错运动和力学性能的影响。

该综述的核心观点包括: 一是晶格畸变效应是高熵合金固溶强化的主要来源, 由于不同尺寸原子的随机分布, 高熵合金中存在严重的晶格畸变, 导致位错运动的摩擦应力显著增加; 二是高熵合金的层错能与成分密切相关, 通过调控层错能可以实现变形机制的转变 (从位错滑移到孪生再到相变), 从而优化强韧性; 三是高熵合金的变形机制与传统合金既有共性又有差异, 共性在于都遵循位错理论的基本框架, 差异在于高熵合金中多种变形机制的协同作用更加显著^[22]。

该综述还讨论了高熵合金研究中的一些争议性问题,如“高熵效应”是否真实存在、晶格畸变的定量表征方法、以及高熵合金与传统固溶体合金的本质区别等。这些问题的澄清对于高熵合金理论的建立和完善具有重要意义。

5.3 高熵合金超导体的研究进展

高熵合金超导体是高熵合金研究的一个新兴前沿方向,将高熵合金的多组元特征与超导物理相结合,开辟了探索新型超导材料的新途径。Sun 和 Cava 在 *Physical Review Materials* 上发表的综述,系统总结了高熵合金超导体的研究现状、机遇和挑战。

高熵合金超导体的研究背景在于,传统超导材料(如 Nb-Ti、Nb₃Sn 等)的超导转变温度较低,高温超导材料(如铜氧化物、铁基超导体等)虽然转变温度较高,但制备工艺复杂、成本高昂。高熵合金超导体通过多组元元素的组合,可能在简单晶体结构是实现较高的超导转变温度,为超导材料的设计提供新思路^[23]。

研究表明, Ta-Nb-Hf-Zr-Ti 等高熵合金具有超导转变温度 5.0~7.3 K,其超导特性对材料的实际结构不敏感,即在不同制备条件下都能保持超导性能。这一特点与传统超导体形成鲜明对比,传统超导体的性能对材料纯度和微观组织极为敏感。高熵合金超导体的这种“结构不敏感性”源于其高混合熵导致的结构稳定化效应。

高熵合金超导体面临的挑战包括:超导转变温度仍然较低,远低于液氮温度(77 K),限制了实际应用;超导机理尚不完全清楚,特别是高熵效应对超导性能的影响机制需要进一步研究;制备工艺需要优化,以获得高质量的超导材料。未来研究方向包括:探索具有更高转变温度的高熵合金超导体、阐明高熵效应与超导性能的关联机制、以及开发高熵合金超导体的应用场景。

5.4 高熵合金在电催化领域的应用

电催化是高熵合金功能性能研究的重要方向,将高熵合金的多组元特征与催化科学相结合,为开发高效、稳定、低成本的电催化剂提供了新途径。Ren 等在 *Chemical Society Reviews* 上发表的综述,系统总结了高熵合金在电催化领域的基础研究和应用进展。

高熵合金作为电催化剂的优势包括:一是丰富的表面活性位点,多主元元素的存在使表面具有多

种可能的活性位点组合,提高了催化活性;二是可控的电子结构,通过调整成分可以优化 d 带中心位置,调控吸附能,提高催化选择性;三是优异的稳定性,高熵效应和迟滞扩散效应提高了催化剂在电化学环境中的结构稳定性;四是成本优势,通过使用非贵金属元素替代贵金属,可以降低催化剂成本^[24]。

高熵合金电催化剂的应用领域包括:析氢反应(HER)、析氧反应(OER)、氧还原反应(ORR)、二氧化碳还原反应(CO₂RR)及氮还原反应(NRR)等。研究表明,CoFeNiMnMo 等高熵合金在析氧反应中表现出优异的催化活性和稳定性,过电位低于商用 IrO₂ 催化剂;FeCoNiCuMn 等高熵合金在氧还原反应中表现出良好的催化性能,有望替代 Pt 基催化剂。

高熵合金电催化剂的研究挑战包括:活性位点的识别和表征困难,由于多主元元素的存在,难以确定真正的活性位点;催化机理的理解不足,特别是多元素协同催化机制需要深入研究;长期稳定性的评价不充分,大多数研究仅关注初始活性,对长期运行稳定性的评价较少。未来研究需要加强原位表征技术的应用、发展多尺度理论模型、以及建立标准化的性能评价方法。

5.5 高熵合金发展的当前趋势

Balaji 和 Xavier 在 *Heliyon* 上发表的综述,从高熵合金的发展历程出发,分析了当前的研究趋势和未来方向。该综述指出,高熵合金研究正经历从“概念验证”到“工程应用”的转变,从“单一性能优化”到“多功能协同”的发展^[25]。

当前高熵合金研究的主要趋势包括:一是成分设计的理性化,从早期的随机探索向基于热力学、动力学及电子理论的理性设计转变;二是制备工艺的多样化,从传统的熔炼法向增材制造、机械合金化、粉末冶金及表面工程等多种工艺拓展;三是性能研究的多维化,从单一的力学性能向力学-物理-化学多功能性能协同发展;四是应用领域的拓展化,从结构材料向功能材料、生物材料、能源材料及环境材料等领域延伸。

该综述还强调了高熵合金研究中的可持续性問題。高熵合金通常含有多种元素,部分元素(如 Co、Cr、W、Mo 等)存在资源稀缺或环境影响问题。未来研究需要关注高熵合金的绿色设计和可持续制备,开发使用丰富、无毒元素的高熵合金体系,建立高

熵合金的循环利用体系, 评估高熵合金全生命周期的环境影响。

6 结论与展望

本文系统综述了 2019—2024 年高熵合金物理性能的研究进展, 主要结论如下:

(1) 高熵合金在力学性能方面展现出传统合金难以比拟的优势。通过跨尺度异构设计、合金化优化、热处理调控及增材制造等策略, 高熵合金实现了高强度与高塑性的协同, 在冲击载荷下表现出优异的动态强韧性和释能特性。位错滑移、孪生、相变及层错等多种变形机制的协同作用是高熵合金优异力学性能的基础。

(2) 高熵合金在磁学性能和热学性能方面也展现出独特优势。高熵非晶合金具有优异的软磁性能和耐腐蚀性能; 高温高熵合金在超高温环境下保持较高的强度和热稳定性; 高熵合金涂层通过表面工程技术赋予基体材料优异的表面性能。增材制造为高熵合金的制备和成形提供了新的技术途径, 显著拓展了高熵合金的应用范围。

(3) 高熵合金在耐腐蚀性能和化学性能方面具有显著优势。 CoCrFeNi 系高熵合金在多种腐蚀介质中表现出优于传统不锈钢的耐腐蚀性能; 高熵非晶合金由于其化学均匀性和优异的钝化能力, 耐腐蚀性能更加突出; 高熵合金在钎焊、表面工程及超高温结构材料等领域展现出广阔的应用前景。

(4) 国际前沿研究表明, 高熵合金研究正从“经验探索”向“理性设计”转变, 从“单一性能优化”向“多功能协同”发展。高熵合金超导体、电催化剂及多功能材料等新兴方向为材料科学的发展开辟了新的途径。高通量实验、计算热力学及机器学习等方法的引入, 加速了高熵合金的发现和优化进程。

展望未来, 高熵合金物理性能研究将在以下方面取得突破: 一是发展高通量计算与机器学习驱动的合金设计方法, 实现从海量成分空间中快速筛选和优化合金成分; 二是深化高熵合金变形机制的理论研究, 建立从电子结构到宏观性能的跨尺度理论框架; 三是拓展高熵合金的功能性能研究, 开发具有超导、磁热、催化及储氢等功能的高熵合金材料; 四是推进高熵合金的工程化应用, 解决制备工艺、性能评价及标准制定等工程化问题; 五是关注高熵合金的可持续发展, 开发绿色、低成本、可循环的高

熵合金体系。随着上述研究的不断深入, 高熵合金必将在航空航天、能源动力、生物医用及电子信息等领域发挥更加重要的作用。

参考文献

- [1] 李天昕, 王书道, 卢一平, 等. 高熵合金材料研究进展与展望[J]. 中国工程科学, 2023, 25(3): 1-16.
- [2] Lei Z F, Liu X J, Li Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes[J]. Nature, 2018, 563:546-550..
- [3] 李建国, 黄瑞瑞, 张倩, 等. 高熵合金的力学性能及变形行为研究进展[J]. 力学学报, 2020, 52(2): 333-359.
- [4] 宋鑫芳, 张勇. 高熵合金研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(5): 451-457.
- [5] 张聪, 刘杰, 解树一, 等. 高通量计算与机器学习驱动高熵合金的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(6): 1-12.
- [6] 陈海华, 张先锋, 刘闯, 等. 高熵合金冲击变形行为研究进展[J]. 爆炸与冲击, 2021, 41(4): 041401.
- [7] Shang Y, Brechtel J, Psitidda C, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys: A review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 72:186-206.
- [8] 谭雅琴, 王晓明, 朱胜, 等. 高熵合金强韧化的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(10): 10088-10096.
- [9] 李甲, 冯慧, 陈阳, 等. 高熵合金强韧化理论建模与模拟研究进展[J]. 固体力学学报, 2020, 41(2): 93-108.
- [10] Li Z, Zhao S, Ritchie R O, Meyers M A. Mechanical behavior of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2019, 102:296-345..
- [11] 杨铭, 刘雄军, 吴渊, 等. 高熵非晶合金研究进展[J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2020, 50(8): 1-16.
- [12] Senkov O N, Gorsse S, Miracle D B. High temperature strength of refractory complex concentrated alloys[J]. Acta Materialia, 2019, 175:394-405
- [13] 崔洪芝, 姜迪. 高熵合金涂层研究进展[J]. 金属学报, 2022, 58(1): 17-28.
- [14] 张玮彬, 杨颜如, 李嘉雯, 等. 高熵合金制备与力学性能研究进展[J]. 材料科学, 2021, 11(3): 1-12.
- [15] Wang P, Tan X, Prashanth K G, et al. A review on additive

- manufacturing of high entropy alloys: Processing, microstructure and properties[J]. Materials Today, 2022.
- [16] 孙驰驰, 张艳, 张静, 等. CoCrFeNi 系高熵合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(5): 557-562.
- [17] 张舒研, 高洋洋, 张志彬, 等. 高熵非晶合金耐腐蚀性能研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(10): 1-12.
- [18] 李红, 韩祎, 曹健. 高熵合金在钎焊和表面工程领域的应用研究进展[J]. 材料工程, 2021, 49(8): 1-12.
- [19] 吴昊, 于佳石, 贾志强, 等. 难熔高熵合金研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(1): 1-16.
- [20] 袁碧亮, 李传强, 董勇, 等. 增材制造 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 系高熵合金的研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(2): 2017-2026.
- [21] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J]. Nature Reviews Materials, 2019, 4(8): 515-534.
- [22] GEORGE E P, CURTIN W A, TASAN C C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms[J]. Acta Materialia, 2020, 188: 435-474.
- [23] SUN L, CAVA R J. High-entropy alloy superconductors: Status, opportunities, and challenges[J]. Physical Review Materials, 2019, 3(9): 090301.
- [24] REN J T, CHEN L, WANG H Y, et al. High-entropy alloys in electrocatalysis: From fundamentals to applications[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52(4): 1445-1490.
- [25] Ye Y F, Wang Q, Lu J, et al. High-entropy alloy: Challenges and prospects[J]. Materials Today, 2021, 43: 153-175.
- 版权声明:** ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

**OPEN ACCESS**