

引用格式: 符晓倩, 余倩. 高熵合金中的成分非均匀性及其作用[J]. 中国材料进展, 2025, 44(2): 169–176.

FU X Q, YU Q. Compositional Heterogeneity and Its Effects in High-Entropy Alloy[J]. Materials China, 2025, 44(2): 169–176.

# 高熵合金中的成分非均匀性及其作用

符晓倩<sup>1,2</sup>, 余倩<sup>1</sup>

(1. 浙江大学材料科学与工程学院 硅材料国家重点实验室 电子显微镜中心, 浙江 杭州 310027)

(2. 海南大学精密仪器高等研究中心 海洋材料表征技术创新研究院 皮米电镜中心, 海南 海口 570228)

**摘 要:** 高熵合金因其独特的结构特征和优异的力学性能受到了研究人员的广泛关注。最初, 高熵合金被认为是理想的固溶体, 具有完全随机混乱的元素分布。而近期越来越多的研究表明, 高熵合金中广泛存在元素分布的非均匀性, 包括局域的化学短程有序和元素浓度波动, 这里统称为成分非均匀性。了解高熵合金中成分非均匀性的结构细节及其对于力学行为的作用至关重要。近五年, 不少工作对此进行了探究。简要综述了国内外关于高熵合金中成分非均匀性的研究, 基于其对位错滑移的影响总结了相关材料强化机制, 并展望了高熵合金中成分非均匀性的未来研究趋势。

**关键词:** 高熵合金; 成分非均匀性; 化学短程有序; 元素浓度波动; 位错行为; 力学性能

**中图分类号:** TG131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)02-0169-08

## Compositional Heterogeneity and Its Effects in High-Entropy Alloy

FU Xiaoqian<sup>1,2</sup>, YU Qian<sup>1</sup>

(1. Center of Electron Microscopy, State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Pico Electron Microscopy Center, Innovation Institute for Ocean Materials Characterization Technology, Center for Advanced Studies on Precision Instruments, Hainan University, Haikou 570228, China)

**Abstract:** High-entropy alloys have attracted much attention in recent years because of their unique structural characteristics and excellent mechanical properties. Originally, high-entropy alloys were considered to be ideal solid solutions with completely random element distributions. While recently, more and more studies have shown that inhomogeneity of element distribution exists widely in high-entropy alloys, including local chemical short-range ordering and element concentration fluctuations, which are collectively referred to as compositional heterogeneity here. It is of vital importance to understand the fine structure of compositional heterogeneity and its role in tuning mechanical behaviors of high-entropy alloys. In recent five years, lots of work probe into the mystery. In this paper, we briefly review the research on compositional heterogeneity in high-entropy alloys and its influence on the strengthening mechanisms and mechanical properties, and further prospect the future research in the relevant field.

**Key words:** high-entropy alloys; compositional heterogeneity; chemical short-range ordering; concentration variation; dislocations behavior; mechanical property

## 1 前 言

合金化是调控金属材料力学性能最有效的方法之一。传统金属材料的合金化是以一种金属元素为基体, 在其中掺入少量的合金元素形成固溶体。针对传统固溶体的合金化效应已经有相对完善的固溶体理论解释。然而随着人们对合金性能需求的提升, 合金中往往需要添加多种合金元素, 合金化也日趋复杂。目前的合金化具有涉及元素种类丰富、主元不再单一等特点, 涉及多种主元

收稿日期: 2022-07-29 修回日期: 2022-11-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51871197, 52201145);  
科技部重点研发计划项目(2017YFA0208200)

第一作者: 符晓倩, 女, 1991 年生, 博士后

通讯作者: 余倩, 女, 1984 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yu\_qian@zju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202207036

素的多元合金化受到了科研人员的广泛关注<sup>[1-5]</sup>。这其中,研究人员利用构型熵的作用,设计了一类由多种元素以等原子比或接近等原子比(每种元素比例范围为5%~35%,本文涉及的组分比例均为原子百分比)混合形成固溶体的合金,称之为高熵合金/中熵合金,本文统称高熵合金<sup>[6]</sup>。不同于传统合金中基于一种主元素的设计思路,这种新的合金设计理念极大地丰富了合金种类,并且此类合金通常具有优异的强韧性、耐冲击性、抗辐照性、耐腐蚀性等<sup>[7-10]</sup>。由于多主元的合金体系中元素之间具有复杂的相互作用,经典的固溶强化理论可能不再完全适用于其固溶强化效应的解释。探究高熵合金独特的组成结构及对性能的作用至关重要。

目前已有大量的研究工作对高熵合金独特的组分分布特征、优异力学性能及它们之间的关联性进行了探索。起初,研究人员通过X射线衍射分析等技术表征组成结构,提出高熵合金应该具有长程有序结构以及较为均匀的化学成分分布<sup>[11-13]</sup>,并认为高熵合金中的元素分布符合经典的固溶体模型,即其中的合金元素原子随机占据晶格点位,形成各元素均匀分布的完美固溶体。然而,多主元合金中组成元素的原子半径、电子亲和力、模量等特性存在差异,元素之间通常具有复杂的相互作用,实际上元素分布为完全均匀随机状态的可能性较小<sup>[14-16]</sup>。因此,越来越多的研究工作致力于探索高熵合金中元素分布的特殊规律,尤其是非均匀的分布特性。最近大量的实验观察也证明,高熵合金中的元素分布广泛存在原子尺度偏离随机固溶体模型描述的特征,包括晶格尺度的元素浓度波动和化学短程有序两类<sup>[15, 17-21]</sup>。本文将这两类元素分布偏离理想固溶状态的非均匀分布结构统称为高熵合金的成分非均匀性。由于不同组成元素之间的复杂相互作用,多主元高熵合金中的化学短程有序和随机元素浓度波动的存在并不具有唯一性,可以以多种形式共同存在<sup>[22, 23]</sup>。因此,高熵合金中的成分非均匀性具有元素种类多、存在形式多样、边界模糊等特征,实验观察和理论建模都非常困难。

高熵合金的成分非均匀性是指纳米尺度的元素浓度的起伏,这将造成局域层错能、位错滑移阻力的持续变化,从而影响位错的运动和增殖,进而作用于材料的力学性能<sup>[24-26]</sup>。然而,由于高熵合金中元素分布的复杂性,成分非均匀性的结构特征如何解析以及成分非均匀结构如何作用于宏观力学性能,这其中的组成-结构-性能关联性仍不清楚。近年来,研究人员在高熵合金可能存在的成分非均匀性及其对力学性能的作用方面作了很多探索。本文简要综述了近10年来针对高熵合金中成分非均匀性分布规律及其调控力学行为的微

观机制的实验分析和结果讨论,并对相关研究领域进行了展望。

## 2 高熵合金中的成分非均匀性

高熵合金中产生成分非均匀性的内在驱动力是组成元素之间的成键能量存在差异。元素浓度波动和化学短程有序即是相同元素和异质元素之间成键能量存在差异所产生的结果。当相同元素的原子间的成键能量较低时,合金元素之间倾向于形成化学异质结构,包括团簇、元素浓度波动等;而当异质元素的原子间的成键能量较低时,合金元素之间易形成化学短程有序结构,甚至在极端情况下形成化合物。多主元合金体系普遍具有多种不同特性的主元素,这也就意味着不同主元相互之间的成键能量将存在差别,成分非均匀分布很可能具有能量优势,即成分非均匀性可能是高熵合金的普遍共同特征。值得注意的是,成分非均匀性的形成趋势在不同晶体结构中存在差异。目前开发的固溶体高熵合金主要有两个体系,基于3d过渡族元素(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ti)的面心立方(face-centered cubic, FCC)结构高熵合金和基于难熔元素(Hf, Nd, V, Ta, W, Ti, Zr)的体心立方(body-centered cubic, BCC)结构高熵合金<sup>[6, 27, 28]</sup>。迄今为止,对高熵合金的成分非均匀性的研究大多集中在FCC及BCC两个体系上,针对密排六方(hexagonal close packing, HCP)体系的工作则非常有限。本文将按不同晶体结构分类,总结关于高熵合金中成分非均匀性的元素分布规律方面的实验探索。

### 2.1 FCC 结构高熵合金中的成分非均匀性

FCC结构高熵合金是研究最早且最广泛的高熵合金,其典型代表是由5种3d过渡族元素以等原子比固溶的CrMnFeCoNi合金(也称Cantor合金<sup>[29]</sup>),以及由此衍生出来的一系列合金,包括CrCoNi三元合金、不同配比或经过不同元素置换的五元合金等。早期研究中,研究人员通过X射线衍射、三维原子探针等分析测试技术,证实Cantor及其衍生合金是FCC结构的单相固溶体合金,并具有长程均匀的化学成分分布<sup>[11-13]</sup>。三维原子探针的元素分析主要基于原子位置的重构,虽然在具有较明显成分偏差的结构的表现方面表现优异,但对于仅限于最近邻几个原子范围内的成分波动和微小的短程有序结构则很难直接探测。尤其是在重构过程中,需要输入可能存在的短程有序结构的原子数量、结构的特征尺寸等未知的参数作为重构计算的前提条件,这给最终重构结果的准确性带来了疑问。

先进的原子尺度元素表征技术的发展和给高熵合金中的元素分布分析提供了可能。Ding等<sup>[17]</sup>使用高性

能能量色散 X 射线谱 (energy dispersive X-ray spectrum, EDS) 面扫描分析技术, 通过控制样品厚度、工作束流等表征发现 Cantor 合金的各个元素分布均具有晶格尺度上的浓度波动, 成分波动范围约为 10%。后续一系列工作发现, 这一局域浓度波动的幅度可通过多种方式进行调控。例如, 在上述工作中, 将 Cantor 合金中的 Mn 元素替换成原子尺寸与电化学性质与之完全不同的 Pd 元素, 得到的 CrFeCoNiPd 合金中的元素浓度波动幅度甚至可以提高至约 60% (图 1a)。这些元素浓度波动的波长一般约为 1~3 nm, 而且有复杂、丰富的构型。Cantor 合金中 Cr, Co, Mn, Ni 元素成分倾向于沿着 {111} 或 {002} 晶面富集, 并局部排列成三角形形状; 而 CrFeCoNiPd 合金中的剧烈浓度波动主要通过元素的局域偏聚产生, 邻近原子没有明显的特定元素的择优选择及构型<sup>[17]</sup>。类似地, 也有一些研究工作利用非金属元素对成分非均匀性进行调节。例如, 使用准金属元素 Si 替代 Cantor 合金中的 Mn 元素合成  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{10}\text{Si}_{10}$  及  $\text{Co}_{22}\text{Cr}_{22}\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{22}\text{Si}_{12}$  高熵合金 (简称为 Si-HEA)。在该研究中, Wei 等<sup>[30]</sup>发现 Si 原子的替换同样增加了晶格尺度的元素浓度波动; 在元素浓度波动的构型上, Si 的添加引起了合金中的 Cr-Ni 原子对的减少, 出现了新的 Ni-Si 和 Co-Si 原子对。另外, Mo 和 Al 等元素的添加也会导致高熵合金中原子排布的非均匀性增加<sup>[31, 32]</sup>。可以看到, 可以通过引入基本物理

特征与主元素存在较大差异的金属或非金属元素对浓度波动幅度及局域元素分布构型进行调控, 这可能是高熵合金中特有的结构调控机制。进一步地, Chen 等<sup>[33]</sup>在高熵合金和纯金属中添加相同量异质元素并对比两者的浓度波动幅度变化, 发现在 CrCoNi 合金中添加少量 W (3%, 简称为 CrCoNi-3W), 元素浓度波动幅度从 10% 增加到 35%; 而在纯 Ni 中添加等量 W 引起的主元素的浓度波动幅度只有约 5%。由此说明了高熵合金的元素分布对于元素合金化更为敏感, 这与材料中元素浓度波动的可调节性紧密相关。除引入特性不同的元素外, 调整元素比例是实现浓度波动的调节的另一有效途径。Chen 等<sup>[34]</sup>通过将 Cantor 合金中的元素比例调整为  $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$ , 发现合金的元素浓度波动幅度同样得到了提高。这一系列工作都说明了高熵合金中随机化学浓度波动的可探测性与可调节性。但是由于其局域化学分布的复杂性, 随机化学浓度分布的规律还难以准确解析。

多主元合金中的化学短程有序结构虽然具有一定程度的有序性, 但是由于其尺寸微小且有序程度有限, 探测极具挑战。直到 2020 年, Zhang 等<sup>[21]</sup>通过能量过滤电子衍射和暗场成像技术在经 1000 °C 时效 120 h 的 CrCoNi 合金中观察到了特征尺寸约 1 nm 的化学短程有序结构。此后, 一系列工作利用纳米束衍射、原子结构成像及 EDS 分析技术对 CrCoNi、CoNiV、 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  等合金

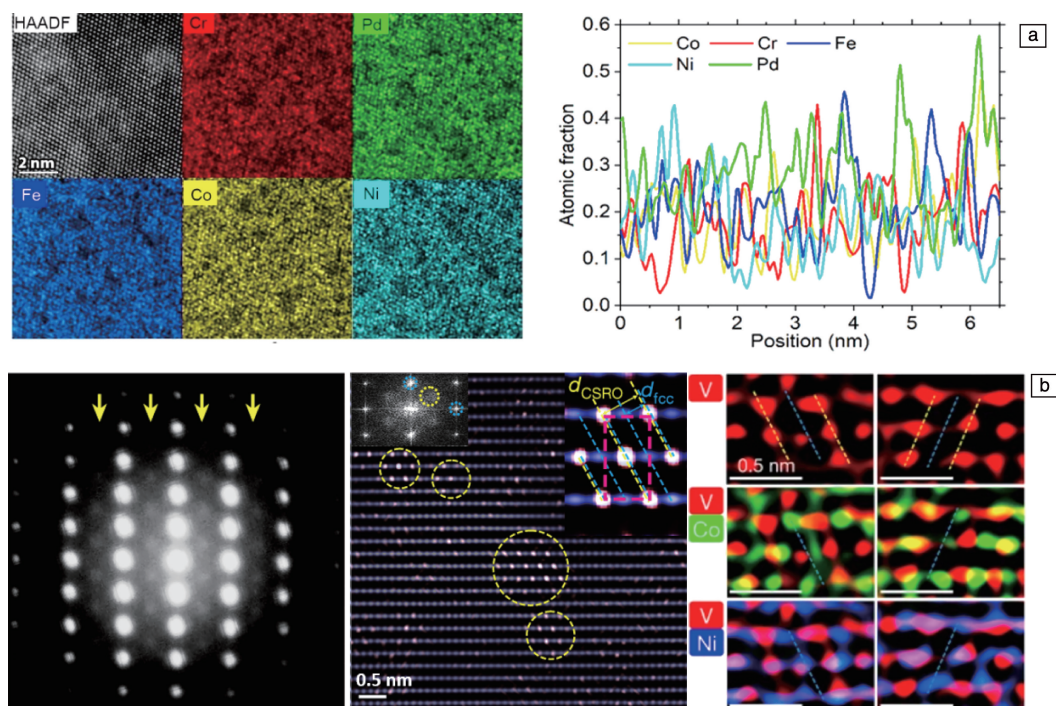


图 1 FCC 结构高熵合金中的成分非均匀性: (a) CrFeCoNiPd 合金中的元素浓度波动<sup>[17]</sup>; (b) CoNiV 合金中的化学短程有序结构<sup>[18]</sup>

Fig. 1 Compositional heterogeneity in FCC structured high-entropy alloy: (a) concentration variation of elements in CrFeCoNiPd alloy<sup>[17]</sup>; (b) chemical short-range ordering in CoNiV alloy<sup>[18]</sup>



中化学短程有序结构的尺度、原子结构构型及元素种类和分布进行了探究,均发现了特征尺寸小于 1 nm、具有相似有序构型的化学短程有序结构<sup>[18, 19, 35]</sup>。以 CoNiV 为例<sup>[18]</sup>,其短程有序构型被确定为:两个富 V 的 (311) 晶面中间夹着一个富 Co/Ni 晶面,即 (311) 晶面上富 V 与富 Co/Ni 面交替出现(图 1b)。随后, Wang 等<sup>[20]</sup>发现通过添加异质元素 Al(9.5%), CrCoNi 合金中相同构型的短程有序结构的平均尺寸增大至约 2 nm,并由此将该化学有序结构定义为化学中程有序。这些针对不同合金中的化学短程有序结构的研究结果给出了一个启示,即化学短程有序在类似组成的合金中具有相似的构型,而其尺寸可以通过异质合金元素的添加实现调节。

相比于置换型合金元素,小尺寸的 B, C, N, O 等间隙型合金元素通常占据晶格间隙位置,同时倾向于与某些主元形成牢固键合,如 Ti-O、Mn-C 等,因此特定金属主元的周围主要为与其成键能量较低的间隙型合金元素,从而促进化学短程有序结构的形成<sup>[23, 36]</sup>。此外, Seol 等<sup>[37]</sup>发现若对 Fe<sub>40</sub>Mn<sub>40</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> 合金进行 B 元素合金化处理,该合金在液氮温度下塑性变形时,变形区的平面滑移带上会产生大量超细的化学短程有序结构。这种特殊的现象被认为与母相中固溶的 B 元素有关。需要注意的是,在高熵合金中引入大量性质迥异的合金元素时,合金中可能形成新的金属间化合物,而不仅仅形成原子尺度的化学短程有序结构。例如,在 FeCoNi 基合金中大

量添加 Ti(7%)和 Al(7%),合金中将产生体积分数高达 50%~55%且均匀分布的 L1<sub>2</sub> 金属间化合物纳米粒子,形成 FCC+L1<sub>2</sub> 双相结构<sup>[38]</sup>。由于间隙型合金元素的性质与主元合金元素差异往往较大,更需注意间隙型合金元素添加量,否则容易产生大量的硼化物、碳化物等对材料塑性变形能力有明显损害的化合物<sup>[39]</sup>。

## 2.2 BCC 结构高熵合金中的成分非均匀性

相对于 FCC 结构的高熵合金,针对 BCC 结构的高熵合金的成分非均匀性的研究比较有限。但是已经有不少理论研究表明, BCC 结构的高熵合金具有更大的形成化学短程有序的能量驱动力,通常会形成多相结构或偏离均匀随机固溶的结构<sup>[26, 40~44]</sup>。实际上,实验观察已经发现在 BCC 高熵合金中存在由化学短程有序和偏聚导致的成分非均匀性<sup>[45~48]</sup>。在单相 BCC 结构 HfNbTiZr 高熵合金中, Bu 等<sup>[49]</sup>利用三维原子探针表征了该合金中的局域化学成分波动并进行了团簇分析,发现了纳米尺度的原子百分比大于 30% 的 Hf 偏聚区域和大于 26% 的 Ti 偏聚区域;并且发现这些区域有明显的元素特殊结合趋势,即富 Hf 区也富含 Nb 元素,而富含 Ti 的区域也同时富含 Zr 元素(图 2a),这是与 FCC 结构高熵合金中完全不同的元素非均匀分布特征。虽然这些元素之间的相互结合特征较 FCC 结构高熵合金中更为明显,但和金属间化合物的成键特征还存在明显的区别。Maiti 等<sup>[48]</sup>通过对长时间退火的 HfNbTaZr 高熵合金的元素分布分析发现, Hf 与

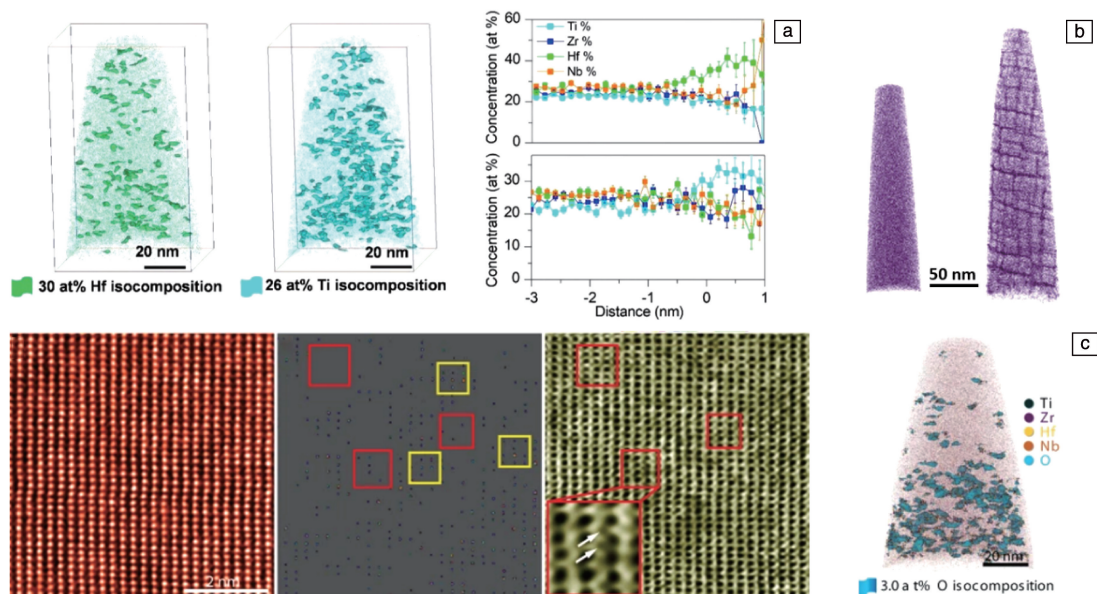


图 2 BCC 结构高熵合金中的成分非均匀性: (a) HfNbTiZr 合金中的局域元素偏聚<sup>[49]</sup>; (b) HfNbTaZr 合金中的短程有序结构<sup>[48]</sup>; (c) (HfNbTiZr)<sub>98</sub>O<sub>2</sub> 合金的氧络合物<sup>[45]</sup>

Fig. 2 Compositional heterogeneity in BCC structured high-entropy alloy: (a) clusters of Hf and Ti in HfNbTiZr alloy<sup>[49]</sup>; (b) short-range ordering in HfNbTaZr alloy<sup>[48]</sup>; (c) ordered oxygen complexes in (HfNbTiZr)<sub>98</sub>O<sub>2</sub> alloy<sup>[45]</sup>



Zr 元素在垂直于 $\langle 100 \rangle$ 轴方向偏聚形成了短程有序结构,而且这一结构随着退火时间的延长,在连接结点处可形成富含 Hf 和 Zr 元素且具有 HCP 结构的新相(图 2b)。另外, BCC 结构高熵合金与 FCC 结构高熵合金类似,基于化学短程有序结构和局域元素浓度波动的成分非均匀性特征对合金元素的添加同样十分敏感。Lei 等<sup>[45]</sup>在 HfNbTiZr 合金中添加 2% 的 O 元素,发现 O 原子有序占据 Zr 和 Ti 富集区的间隙位置,形成尺寸约 1~3 nm 的有序氧络合物(图 2c)。这种纳米尺度的氧络合物的形成实际上是通过添加 O 元素在基体的非均匀结构上形成了新的非均匀结构,是利用高熵合金元素分布非均匀性进行微结构调控的结果。而在易分解为两个 BCC 相的  $\text{Mo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$  合金中添加 Al 元素,合金将分相形成无序 BCC 相和 B2 相两相结构<sup>[46, 50, 51]</sup>。

基于以上大量的实验表征结果可以得出的结论是,涉及元素浓度波动和化学短程有序结构的成分非均匀性普遍存在于各个体系的高熵合金中。成分非均匀性源于合金中复杂的元素相互作用,因此不同类型的成分非均匀性对于组成成分非常敏感。合金元素的替换或添加、合金元素比例的调控等方式均可以有效调节成分非均匀性的属性,包括随机元素浓度波动的幅度及化学短程有序的有序性及特征尺寸等。但是由于高熵合金的成分非均匀性具有元素种类多、元素原子序数接近、构型丰富混杂等特征,对其结构细节的表征极具挑战。因此,目前对于成分非均匀性的准确构型的理解尚处于初级阶段,未来还需要更多理论和实验研究去解析和构建更为精细和准确的结构。

### 3 成分非均匀性对位错行为及力学性能的影响

成分非均匀性的存在会影响高熵合金的各种性质,本文将关注其对于力学性能的影响。成分非均匀性对于力学性能的作用本质上通过非均匀结构的局域化学环境特征影响缺陷的行为实现。本节将回顾近期通过先进材料表征技术建立成分非均匀结构与位错行为以及力学性能之间关联性的研究工作。

成分非均匀性对于位错行为的影响主要体现在对局域层错能、位错形核能及位错滑移阻力<sup>[16, 22, 40, 42, 52]</sup>等方面影响。Ding 等<sup>[16]</sup>通过理论计算证实, CrCoNi 合金的层错能与短程有序结构密切相关,并且改变短程有序结构的有序度可以对层错能进行调控。实际上,局域成分非均匀性对层错能的重要影响在传统合金中也有所体现<sup>[53]</sup>。而高熵合金近乎无限的浓度设计空间以及原子尺度成分非均匀结构的可调节性意味着在更大范围内调整

层错能的可能性。同时,由于层错能对合金的相稳定性、位错运动和孪生能力有重要影响,高熵合金中成分非均匀性对缺陷行为的作用相较于传统合金中可能更为显著<sup>[54-56]</sup>。特别是在微观结构上,成分非均匀性的存在将导致局域层错能变化,使得位错发生不均匀扩展,因此可以调控位错滑移行为进而影响微观结构的演化及力学性能。Smith 等<sup>[57]</sup>在实验中观察到 Cantor 合金中具有不同的不全位错的平均扩展宽度。这一结果间接确认了局域层错能波动的存在,即使 EDS 元素分布分析未能直接观察到元素分布的有序或偏聚结构。Zhang 等<sup>[21]</sup>对比了水冷和高温时效处理的 CrCoNi 合金中短程有序结构的数量与扩展位错的扩展宽度,发现高温时效的样品具有大量化学短程有序结构以及更小的位错扩展宽度,说明了成分非均匀结构数量的增加提高了材料的层错能。这也意味着通过改变合金的局域成分非均匀性来实现层错能调节的可能性<sup>[42, 43]</sup>。Chen 等<sup>[33]</sup>通过对比 CrCoNi 和 CrCoNi-3W 合金中的位错形态和行为,发现添加了 W 的 CrCoNi 合金中的位错发生不均匀的分段式分解,与 CrCoNi 中较均匀的位错分解形态明显不同(图 3a)。此外, Ding 等<sup>[17]</sup>用 Pd 代替 Mn 制备的 CrFeCoNiPd 合金具有明显的元素浓度波动,该合金的层错能约为 Cantor 合金的两倍(由位错核扩展宽度估计)。同时,在该合金的原位拉伸实验中作者观察到位错在滑移过程中会出现层错宽度的变化,说明了层错能的局域性变化及对局域化学环境的高度依赖性(图 3b)。

除此之外,成分非均匀性的存在还将引起局域的晶格畸变,影响位错滑移的启动阻力,增加位错滑移路径上的滑移阻力,从而提供额外的强化。具体表现为,在成分非均匀性及其复杂化学环境的作用下,位错核心结构中不同位置的成键类型和键能大小有所不同,位错线将采用波浪状构型来降低能量;滑移时,在局域晶格畸变的作用下,位错发生不均匀的移动,表现出纳米尺度钉扎-脱钉的粘滞滑移的特点,最后以波浪状的形态向前发生滑移<sup>[24, 25]</sup>。当成分的不均匀程度增加时,局部晶格畸变增加,位错的波浪状滑移特征也更加明显。

在局域层错能波动与晶格畸变的共同作用下,高熵合金中基于位错滑移的变形机制表现出不同于传统合金的一些特点。Ding 等<sup>[17]</sup>在具有剧烈浓度波动的 CrFeCoNiPd 合金的原位变形实验中观察到,位错滑移速度缓慢,具有明显的滑移阻力,而后发生位错塞积,进而引发了大量的位错交滑移,如图 3c 所示。随后, Chen 等<sup>[33]</sup>在元素浓度起伏增大的 CrCoNi-3W 合金中观察到位错滑移表现出明显的纳米尺度分段钉扎的特点,认为这是由元素浓度起伏引起的位错滑移阻力连续变化所导致

的。而在 Wei 等<sup>[30]</sup>开发的 Si-HEA 中, 原子尺度的局域成分波动幅度的增大引起了局域晶格畸变的增加, 对位错运动的阻碍局域增强, 因此表现出克服纳米尺度障碍的粘滞滑移的特点。进一步地, 间隙合金元素由于占据晶格间隙, 严重扭曲了局部晶格并在其周围产生大应变场<sup>[36]</sup>, 对位错的钉扎作用将更为明显。有趣的是, Song 等<sup>[58]</sup>发现在 CrCoNi 合金中掺入高浓度 O 间隙原子, 为位错运动引入了高密度的强钉扎点; 同时他们发现 O 间隙原子很容易在畸变晶格中的八面体和四面体位点之间

移动, 从而实现强化点的动态迁移, 进而释放位错缠结产生的应力集中, 促进了均匀变形。同样, BCC 结构高熵合金中也具有类似的效应。HfNbTiZr 合金在局域成分波动的作用下位错滑移被多点钉扎, 促进了位错发生局部交滑移和位错增殖(图 3d)<sup>[49]</sup>。另外, 通过添加 O 元素, HfNbTiZr 合金中可形成大量纳米级的 O 原子络合物, 其强烈钉扎位错, 使位错滑移发生从平面滑移到高频率交滑移的波浪状运动及二次交滑移的转变, 进而促进位错增殖。

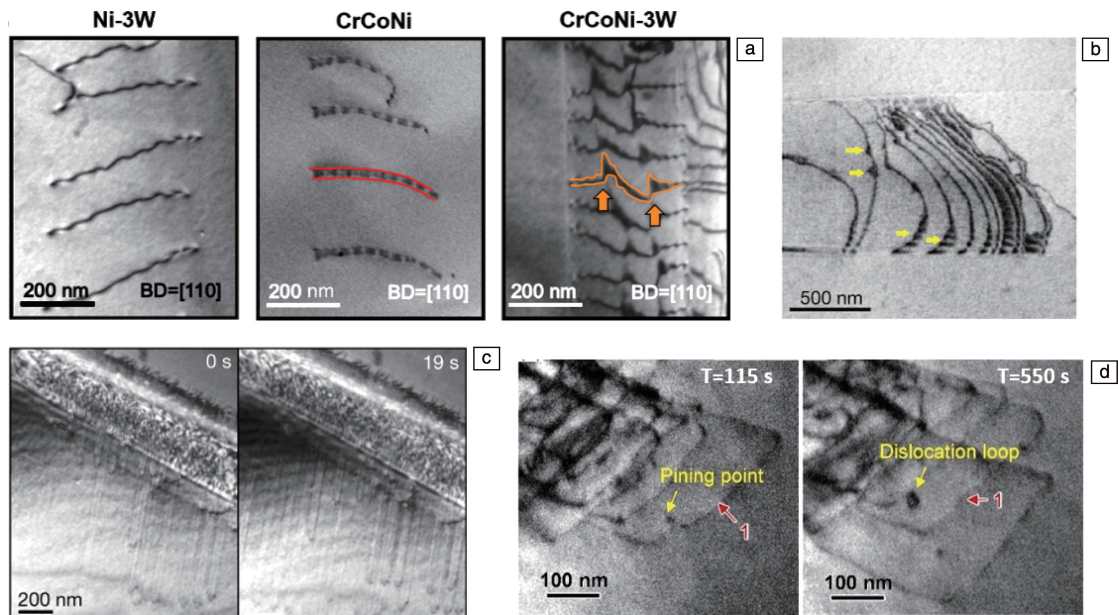


图 3 不同合金中的位错形态与行为: (a) 不同 Ni 基合金中的位错形态<sup>[33]</sup>; CrFeCoNiPd 合金中的位错扩展与钉扎(b)和大量位错交滑移(c)<sup>[17]</sup>; (d) HfNbTiZr 合金中的位错钉扎与增殖<sup>[49]</sup>

Fig. 3 Morphologies and behaviors of dislocations in alloys: (a) dislocation morphologies in Ni-3W, CrCoNi and CrCoNi-3W alloys<sup>[33]</sup>; extension of dislocations (b) and extensive cross-slip of dislocations (c) in CrFeCoNiPd alloy<sup>[17]</sup>; (d) pinning and multiplication of dislocations in HfNbTiZr alloy<sup>[49]</sup>

可以看出, 这种成分非均匀性对于位错行为的调节似乎是高熵合金特有的特征<sup>[59]</sup>。成分非均匀性的存在使得高熵合金中的位错运动需要克服更大的滑移势垒, 其强化效果可能超出传统合金固溶强化理论的预测<sup>[17, 45]</sup>。因此增大高熵合金成分非均匀性可以有效提高材料强度, 相应地通过合金化或热处理等增加成分非均匀程度进而提高材料屈服强度的例子列举于图 4<sup>[15, 17, 30, 33, 34, 45]</sup>。合金化的例子中, CrFeCoNiPd 合金具有较 Cantor 合金更剧烈的元素浓度波动, 相应地表现出特殊的固溶强化效应: 在常温及液氮温度下都具有明显高于 Cantor 合金的屈服强度, 同时成分非均匀性引发的大量位错交滑移使其保持了加工硬化率及良好的塑性<sup>[17]</sup>。同样, 添加 Si 的 Si-HEA 合金由于元素分布不均匀性增大, 屈服强度随之增加约 50%<sup>[30]</sup>。而 Chen 等<sup>[33]</sup>对比了分别添加 3% W 的

金属纯 Ni 和 CrCoNi 合金的强度, 发现 CrCoNi-3W 合金获得了高达约 1 GPa 的屈服强度, 相似晶粒尺寸的 CrCoNi 合金的屈服强度为 500 MPa; 添加相同量 W 的纯 Ni 的强化效果则明显较弱。由此说明高熵合金对于合金元素的固溶强化更为敏感, 而其强化效果与高熵合金中存在可调节的元素浓度波动特性紧密相关。此外, 高熵合金中的间隙原子合金化也具有类似的强化效果<sup>[45]</sup>。尽管如此, 成分非均匀结构对于高熵合金力学性能的影响仍然存在一定的争议。Yin 等<sup>[60, 61]</sup>认为成分非均匀结构对 CrFeCoNiPd 和 CrCoNi 合金的屈服强度的影响可以忽略不计或没有可测量的影响, 强化的来源主要是元素的错配体积。但高熵合金的强度对热处理工艺十分敏感, 例如, 经高温退火与水冷处理的 CrCoNi 合金中, 高温退火的合金内部具有大量成分非均匀结构的产生, 合金强

度、硬度及加工硬化率较水冷处理的合金明显增加<sup>[21]</sup>。这也间接说明,除去错配体积的影响,在高熵合金中应该还存在其他对力学性能的重要调控因素。

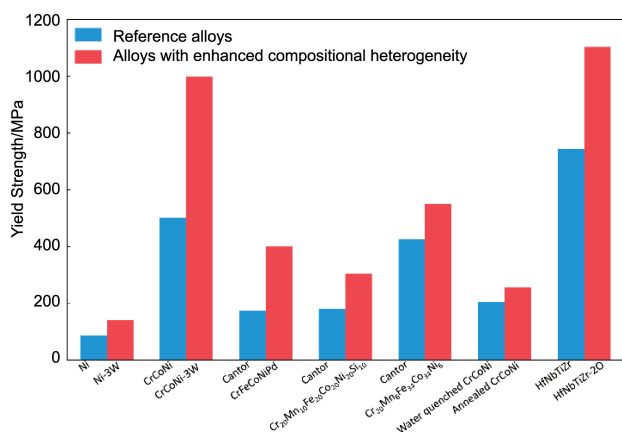


图4 合金成分非均匀性增加前后的屈服强度对比<sup>[15, 17, 30, 33, 34, 45]</sup>

Fig. 4 Yield strength comparison of alloys with and without tuning compositional heterogeneity<sup>[15, 17, 30, 33, 34, 45]</sup>

除超常的强韧化效应,成分非均匀性的存在可能会引发高熵合金其他的异常力学效应,例如,Yan等<sup>[62]</sup>通过对比不同尺寸的高熵合金纳米颗粒的变形行为,发现尺寸大于180 nm的纳米颗粒具有类似于传统合金的越小越强的尺寸效应,而当尺寸小于这个临界值,纳米颗粒则表现出异常的越小越弱的趋势。他们认为这一异常的尺寸效应主要是由于成分非均匀性在小尺寸颗粒中引入了弱滑移面。

## 4 结 语

许多实验研究说明,通过合金化、热处理等方法可实现对高熵合金中的成分非均匀性程度的调节,并由此调控位错行为与力学性能。但是,目前对于成分非均匀性的结构细节的理解尚未形成统一的理论,而且由于高熵合金中成分非均匀结构的复杂性,我们对其中的结构-性能关系的了解以及最终构效关系模型的建立还处于初级阶段。因此,进一步了解不同组分的复杂合金中的成分非均匀性及其三维原子构型,以及成分非均匀性对变形机制(例如孪生和相变)的影响才能更有效地利用和优化相关效应。此外,为切实利用成分非均匀结构来调控多主元复杂合金的力学性能,还需要将成分非均匀结构中的“随机性”元素浓度波动和有序结构的贡献量剥离开,建立相应的定量模型。

## 参考文献 References

[1] YE Y F, WANG Q, LU J, *et al.* Materials Today[J], 2016, 19(6): 349–362.

[2] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. Nature Reviews Materials[J], 2019, 4(8): 515–534.

[3] ZHANG R, CHEN Y, FANG Y, *et al.* MRS Bulletin[J], 2022, 47(2): 186–193.

[4] IKEDA Y, GRABOWSKI B, KÖRMANN F. Materials Characterization[J], 2019, 147: 464–511.

[5] HU R, JIN S, SHA G. Progress in Materials Science[J], 2022, 123: 100854.

[6] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(5): 299–303.

[7] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, *et al.* Science[J], 2014, 345(6201): 6.

[8] OTTO F, DLOUHÝ A, SOMSEN C, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(15): 5743–5755.

[9] GRANBERG F, NORDLUND K, ULLAH M W, *et al.* Physical Review Letters[J], 2016, 116(13): 135504.

[10] QUIAMBAO K F, MCDONNELL S J, SCHREIBER D K, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 164: 362–376.

[11] LAURENT-BROCQ M, AKHATOVA A, PERRIERE L, *et al.* Acta Materialia[J], 2015, 88: 355–365.

[12] LIU W H, WU Y, HE J Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2013, 68(7): 526–529.

[13] OTTO F, YANG Y, BEI H, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(7): 2628–2638.

[14] WALSH F, ASTA M, RITCHIE R O. Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2021, 118(13): e2020540118.

[15] ZHANG F X, ZHAO S, JIN K, *et al.* Physical Review Letters[J], 2017, 118(20): 205501.

[16] DING J, YU Q, ASTA M, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences[J], 2018, 115(36): 8919–8924.

[17] DING Q, ZHANG Y, CHEN X, *et al.* Nature[J], 2019, 574(7777): 223–227.

[18] CHEN X, WANG Q, CHENG Z, *et al.* Nature[J], 2021, 592(7856): 712–716.

[19] ZHOU L, WANG Q, WANG J, *et al.* Acta Materialia[J], 2022, 224: 117490.

[20] WANG J, JIANG P, YUAN F, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13: 1021.

[21] ZHANG R, ZHAO S, DING J, *et al.* Nature[J], 2020, 581(7808): 283–287.

[22] MA E, WU X. Nature Communications[J], 2019, 10: 5623.

[23] WU Y, ZHANG F, YUAN X, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 62: 214–220.

[24] LI Q J, SHENG H, MA E. Nature Communications[J], 2019, 10: 3563.

[25] MA E. Scripta Materialia[J], 2020, 181: 127–133.

[26] WANG F, BALBUS G H, XU S, *et al.* Science[J], 2020, 370(6512): 95–101.

[27] COUZINIE J P, DIRRAS G. Materials Characterization[J], 2019,



- 147: 533–544.
- [28] LI Z, ZHAO S, RITCHIE R O, *et al.* Progress in Materials Science [J], 2019, 102: 296–345.
- [29] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2004, 375–377: 213–218.
- [30] WEI D, WANG L, ZHANG Y, *et al.* Acta Materialia [J], 2022, 225: 117571.
- [31] MING K, BI X, WANG J. Philosophical Magazine [J], 2019, 99(8): 1014–1024.
- [32] FANTIN A, LEPORE G O, MANZONI A M, *et al.* Acta Materialia [J], 2020, 193: 329–337.
- [33] CHEN Y, FANG Y, FU X, *et al.* Journal of Materials Science & Technology [J], 2021, 73: 101–107.
- [34] CHEN S, OH H S, GLUDOVATZ B, *et al.* Nature Communications [J], 2020, 11: 826.
- [35] LIU D, WANG Q, WANG J, *et al.* Materials Today Nano [J], 2021, 16: 100139.
- [36] GUO L, GU J, GONG X, *et al.* Micron [J], 2019, 126: 102739.
- [37] SEOL J B, BAE J W, KIM J G, *et al.* Acta Materialia [J], 2020, 194: 366–377.
- [38] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, *et al.* Science [J], 2018, 362 (6417): 933–937.
- [39] LI Z. Acta Materialia [J], 2019, 164: 400–412.
- [40] YIN S, DING J, ASTA M, *et al.* npj Computational Materials [J], 2020, 6(1): 110.
- [41] YIN S, ZUO Y, ABU-ODEH A, *et al.* Nature Communications [J], 2021, 12: 4873.
- [42] RAO S I, VARVENNE C, WOODWARD C, *et al.* Acta Materialia [J], 2017, 125: 311–320.
- [43] XU S, HWANG E, JIAN W R, *et al.* Intermetallics [J], 2020, 124: 106844.
- [44] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, *et al.* Intermetallics [J], 2010, 18(9): 1758–1765.
- [45] LEI Z, LIU X, WU Y, *et al.* Nature [J], 2018, 563(7732): 546–550.
- [46] SENKOV O N, JENSEN J K, PILCHAK A L, *et al.* Materials & Design [J], 2018, 139: 498–511.
- [47] WHITFIELD T E, PICKERING E J, TALBOT C E, *et al.* Scripta Materialia [J], 2020, 180: 71–76.
- [48] MAITI S, STEURER W. Acta Materialia [J], 2016, 106: 87–97.
- [49] BU Y, WU Y, LEI Z, *et al.* Materials Today [J], 2021, 46: 28–34.
- [50] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C. Acta Materialia [J], 2014, 68: 214–228.
- [51] JENSEN J K, WELK B A, WILLIAMS R E A, *et al.* Scripta Materialia [J], 2016, 121: 1–4.
- [52] SMITH L T W, SU Y, XU S, *et al.* International Journal of Plasticity [J], 2020, 134: 102850.
- [53] HAN D, WANG Z Y, YAN Y, *et al.* Scripta Materialia [J], 2017, 133: 59–64.
- [54] ZHANG Z, SHENG H, WANG Z, *et al.* Nature Communications [J], 2017, 8: 1–8.
- [55] ZHAO S, STOCKS G M, ZHANG Y. Acta Materialia [J], 2017, 134: 334–345.
- [56] LAPLANCHE G, KOSTKA A, REINHART C, *et al.* Acta Materialia [J], 2017, 128: 292–303.
- [57] SMITH T M, HOOSHMAND M S, ESSER B D, *et al.* Acta Materialia [J], 2016, 110: 352–363.
- [58] SONG Y, ZHANG B, LI T, *et al.* Small Methods [J], 2024, 8: 2300871.
- [59] LEE S, DUARTE M J, FEUERBACHER M, *et al.* Materials Research Letters [J], 2020, 8(6): 216–224.
- [60] YIN B, YOSHIDA S, TSUJI N, *et al.* Nature Communications [J], 2020, 11: 2507.
- [61] YIN B, CURTIN W A. Materials Research Letters [J], 2020, 8(6): 209–215.
- [62] YAN J, YIN S, ASTA M, *et al.* Nature Communications [J], 2022, 13: 2789.

(本文为本刊约稿)