

引用格式: 甘杰, 周子修, 肖博, 等. 化学复杂型金属间化合物的创新设计与未来发展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(1): 15-30.
GAN J, CHOU T, XIAO B, *et al.* Innovative Design and Future Development of Chemically Complex Intermetallic Compounds[J]. Materials China, 2025, 44(1): 15-30.

特约专栏

化学复杂型金属间化合物的创新设计与未来发展

甘杰¹, 周子修¹, 肖博², 周英豪², 杨涛¹

(1. 香港城市大学材料科学与工程学院, 香港 999077)

(2. 香港城市大学机械工程学院, 香港 999077)

摘要: 金属间化合物因其原子的长程有序排列及原子间的强键合而具备介于金属和陶瓷之间的独特性质, 尤其是最近兴起的化学复杂型金属间化合物在结构和功能特性方面取得了显著突破, 并获得了广泛的关注。得益于有序超点阵结构与多种元素化学性质的协同调节作用, 这些化学复杂型金属间化合物有望表现出超越传统金属间化合物的非凡性质与性能。主要针对化学复杂型金属间化合物的晶体结构、材料设计、成形工艺和各方面性能进行了总结, 重点关注材料设计中涉及的元素占位偏好、亚点阵高熵效应和晶界纳米无序等问题, 并对当前这一新型金属间化合物材料的先进制备工艺、结构和功能性能的最新进展进行了概述。最后, 对化学复杂型金属间化合物的未来发展方向作出了展望。

关键词: 金属间化合物; 晶体结构; 化学复杂性; 高熵合金; 材料设计; 成形工艺; 力学性能; 功能性能

中图分类号: TG13 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)01-0015-16

Innovative Design and Future Development of Chemically Complex Intermetallic Compounds

GAN Jie¹, CHOU Tzuhsiu¹, XIAO Bo², ZHOU Yinghao², YANG Tao¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

(2. Department of Mechanical Engineering, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Intermetallic compounds possess unique properties between metals and ceramics due to their long-range ordered arrangement of atoms and strong interatomic bonding, especially, the recently emerged chemically complex intermetallic compounds have made remarkable breakthroughs in structural and functional properties and gained wide attention. These chemically complex intermetallic compounds have great potential to exhibit extraordinary properties and performance beyond conventional intermetallic compounds due to the synergistic modulation of the ordered superlattice structure and the chemical properties of multiple elements. This paper summarizes the crystal structure, material design, manufacturing process, and various aspects of properties of chemically complex intermetallic compounds, focusing on the elemental occupancy preference, sublattice high entropy effect, and grain boundary nanoscale disordering involved in the material design, and gives an overview of the recent advances in the advanced manufacturing process, structural and functional properties of this new type of intermetallic compound materials. Finally, the future development of chemically complex intermetallic compounds is envisioned.

Key words: intermetallic compounds; crystal structure; chemical complexity; high-entropy alloys; material design; manufacturing process; mechanical properties; functional properties

收稿日期: 2024-10-14 修回日期: 2024-11-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52222112); 香港研究资助局资助项目(11208823)

第一作者: 甘杰, 男, 1996年生, 博士研究生

通讯作者: 杨涛, 男, 1988年生, 副教授, 博士生导师,

Email: taoyang6@cityu.edu.hk

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202410008

1 前言

金属间化合物是由两种或两种以上的金属与金属或金属与类金属以特定原子比例组成的化合物, 其各元素原子在化合物晶体结构中有序排列, 以金属键、离子键或共价键的形式相结合。金属间化合物在键合与结构方

面的这些特点使其具备独特的物理化学与力学性质,包括长程有序、强原子键合、缓慢晶格扩散、高熔点、抗氧化腐蚀、高强度和抗高温蠕变等,具备极大的工业应用价值^[1-8]。但由于缺乏足够的滑移系和晶界内聚力,有序金属间化合物往往呈现出室温脆性,这严重阻碍了其实际应用与商业发展^[9]。然而,自从 19 世纪 70 年代日本、美国的研究者发现添加微量 B 元素能显著提高金属间化合物的室温塑性后,针对金属间化合物结构、性能与应用研究的热潮再度被掀起^[6, 10, 11]。长期以来,伴随着金属间化合物塑性的极大改善,其实用价值日益凸显,某些合金已发展成为了当前工业材料的重要组成部分。其中, Ti-Al、Ni-Al、Ni-Si、Nb-Si、Fe-Al 等系列金属间化合物可用于制备热防护涂层和高温结构材料^[7, 12-15]; Ni-Ti、Ni-Mn、Mg-Sc、Al-Sc、Zr-Cu、Zr-Co 等系列金属间化合物可应用于形状记忆材料^[16-19]; Cd₄Sb₃、FeGa₃、RuGa₃、GaAs、ZnS 和 Ag₃Sn 等系列金属间化合物可用于发展半导体材料^[20, 21]; PtFe、PtGe、CoSb、Pd₃Bi 和 Pd₃Pd 等系列金属间化合物可应用于电催化材料^[22-25]。然而,目前这些处于研究主流的金属间化合物体系大多化学成分简单,亚点阵占位元素单一,各元素物理化学性质及其协同作用无法获得充分体现与利用。有限的元素种类也极大地限制了金属间化合物现有性能的进一步提升和新性能的发展,导致其在现代工业中难以获得更广泛的实际应用。

化学复杂型合金(也称之为高熵合金和多主元合金)的出现突破了以 1 种或 2 种元素为主的传统合金的发展框架,多主元的成分设计理念赋予了高熵合金独特的性质,包括高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应等^[26, 27]。这些协同效应使高熵合金、陶瓷、薄膜、催化剂等材料在力学、化学性能等方面获得了前所未有的突破^[25, 28-33]。鉴于此,为进一步提升和发展金属间化合物的各方面性能,化学复杂型金属间化合物的创新设计应运而生^[34, 35]。该策略基于元素在不同化合物晶体结构中的占位偏好和化学计量比,以化合物整体有序结构为前提,按需拓展亚点阵占位元素种类,充分发挥有序超晶格结构与化学复杂的亚点阵之间的协同作用,从而发展出有别于传统金属间化合物的非凡性质与性能。本文主要综述化学复杂型金属间化合物的创新设计和发展,重点关注材料设计中涉及的元素占位偏好、晶界纳米无序、亚点阵高熵效应等问题,总结当前该新型金属间化合物的先进制备工艺和性能等方面的最新进展,并对化学复杂型金属间化合物未来的发展方向进行了展望。

2 金属间化合物的晶体结构

晶体结构是影响金属间化合物性质、性能及其应用

最为关键的因素之一。布拉维晶格是晶体结构的基本单元,可用于描述金属间化合物晶体中质点的排列规律,且能反映晶体结构的对称性。得益于数理统计、第一性原理计算及数据挖掘等技术的进步,目前已发现的金属间化合物晶体结构类型超过 2000 种,由此衍生出具有不同化学成分的金属间化合物超过 20 000 多种^[36]。根据 Pearson 精简晶体数据库(PCD),这些金属间化合物及结构类型在 14 种布拉维晶格中的分布如图 1a 所示,可见具有立方晶系和六方晶系结构的金属间化合物占大多数,分别是总量的 31.1% 和 25%,而剩余的 43.9% 则属于其他晶系^[36];此外,晶系对称性相对较高(立方、六方和四方)的金属间化合物在数量上显著高于晶系对称性较低(正交、单斜和三斜)的金属间化合物。整体趋势表明,高对称性晶系结构可衍生出更多种类的金属间化合物。

根据金属间化合物中元素的种类,可将其分为二元、三元、四元或更高元金属间化合物类型。如图 1b 所示,目前已知的绝大多数金属间化合物结构和金属间化合物属于二元和三元类型,四元或更高元的金属间化合物仅占极少数^[36],仍存在大量的探索空间。Kolli 等分析了 4335 种二元金属间化合物晶体结构之间的层次关系,通过大量对比这些金属间化合物的晶体结构特点,发现大多数有序晶体结构是由无序的母体晶体结构以不同的化学排序方式演变而来^[37]。例如,无序 BCC 结构可因元素的亚点阵占位不同而衍生出 B2、C11_b 和 L2₁ 等有序结构;而 L1₂、L1₀ 和 DO₂₂ 等有序结构可由基础的无序 FCC 结构演变而来。并由此总结出了常见的 20 种母体晶体结构,如图 1c 的饼状图所示,其中无序 BCC 和 FCC 结构衍生出的金属间化合物种类最多,且超过 73% 的金属间化合物可由这 20 种基础晶体结构演变而来。进一步,图 1d 列出了最为常见的 6 种简单母体晶体结构衍生的不同有序形式的比例。由此可见,BCC 中最常见的衍生结构是 B2 有序结构,而 FCC 母体晶体结构中最主要的有序形式为 L1₂。

上述统计结果表明,金属间化合物的晶体结构种类繁多,由此衍生出的金属间化合物数量尤其庞大。然而,总体而言,具有立方、六方和四方等较高对称性的晶系的金属间化合物仍处于主导地位。这其中,得益于立方晶系 BCC 和 FCC 母体结构更加丰富的滑移系统, B2 和 L1₂ 等有序结构在晶体学本质上有望拥有更强的塑性变形能力,这一认识激发了人们在过去的几十年中对金属间化合物结构材料的广泛研究。然而,以往包括当前大多数研究的金属间化合物仍局限于成分简单的合金体系,未能充分利用多元化学元素的协同作用,综合性能仍有进一步提升的空间。

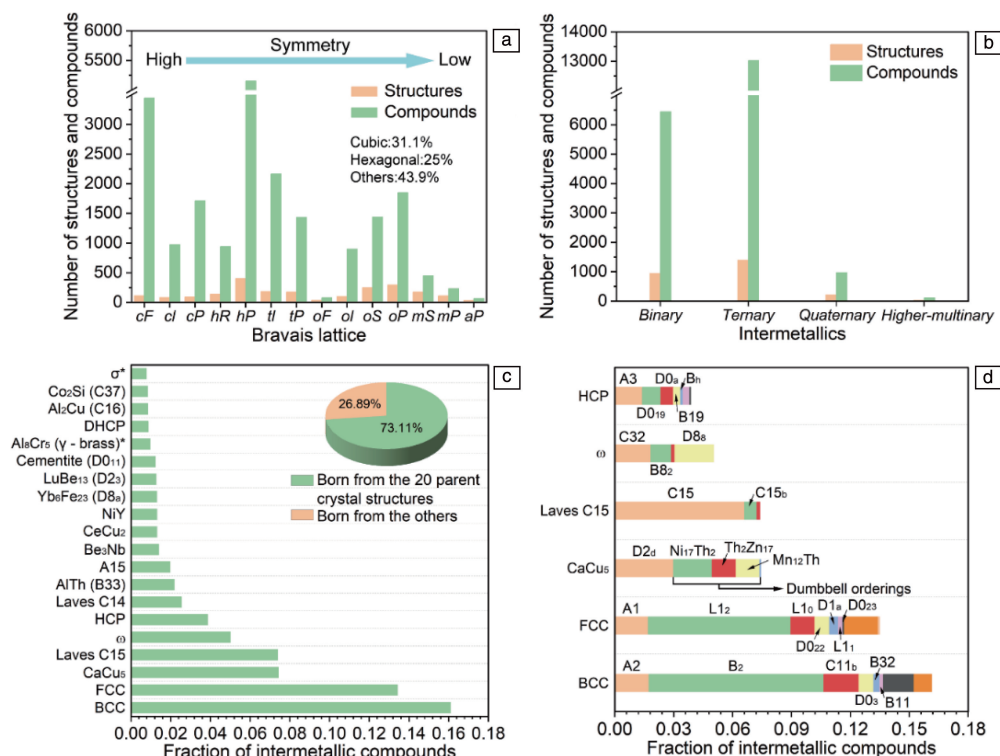


图 1 金属间化合物晶体结构和金属间化合物种类在 14 种布拉维晶格中的数量分布(其中, c : 立方晶系; h : 六方晶系; t : 四方晶系; o : 正交晶系; m : 单斜晶系; a : 三斜晶系; P : 原始格子; S : 底心格子; I : 体心格子; R : 菱面体心格子; F : 面心格子)(a), 二元、三元、四元和更高元金属间化合物结构类型及金属间化合物的数量(b)^[36]; 20 种常见二元金属间化合物母体晶体结构及对应的金属间化合物数量(c), 6 种最常见的金属间化合物母体晶体结构及相应的有序形式(d)^[37]

Fig. 1 Crystal structures of intermetallic compounds and number distribution of intermetallic species in 14 Bravais lattices (where, c : cubic; h : hexagonal; t : tetragonal; o : orthorhombic; m : monoclinic; a : triclinic; P : primitive; S : base-centered; I : body-centered; R : rhombohedrally centered; F : face-centered)(a), structural types of binary, ternary, quaternary and higher-multinary intermetallic compounds and the number of intermetallic compounds(b)^[36]; the parent crystal structures of 20 common binary intermetallic compounds and the number of corresponding intermetallic compounds(c), crystal structures and corresponding ordered forms of the 6 most common parent intermetallic compounds(d)^[37]

3 化学复杂型金属间化合物的创新设计

探索具有更高本征塑性的新型金属间化合物晶体结构有望实现更高性能的突破,但目前面临着十分严峻的挑战。值得注意的是,除晶体结构之外,化学元素是影响金属间化合物性质、性能及其应用的另一个关键因素。近年来,多主元合金或高熵合金的设计理念突破了化学元素的限制,通过将众多不同种类和比例的化学元素集成于传统晶体结构中,使得具有传统晶体结构的合金实现了前所未有的性能突破^[38-40]。由此,基于传统金属间化合物晶体结构,化学复杂型金属间化合物的创新设计有望为提升金属间化合物综合性能开辟新的道路。

3.1 化学复杂型金属间化合物的设计概念

化学复杂型金属间化合物的设计策略是在传统金属间化合物晶体结构的基础上,遵循各元素在有序超点阵结构中的占位偏好、化学计量比和对反相畴界(APB)能

的贡献情况等规律,在确保化合物整体有序的前提下,按需对亚点阵占位元素的种类和比例分别进行拓展和调整,充分发挥有序超晶格结构和多元物理化学性质的协同调节作用,从而设计出各方面性能远超传统金属间化合物的新型金属间化合物材料^[35]。如图 2 示意的 $L1_2$ 、 $L1_0$ 和 $B2$ 有序超晶格,传统的二元金属间化合物中通常仅有一种化学元素占据 α 或 β 位点,如 Ni_3Al 、 $TiAl$ 和 $NiTi$ 等。这些化合物化学成分简单,因此性质也往往较为单一。通过丰富 $L1_2$ 、 $L1_0$ 和 $B2$ 有序超晶格结构中 α 、 β 位点的元素种类,可获得如图 2 所示由化学复杂的亚点阵构成的有序超晶格结构,即形成化学复杂型金属间化合物的基本晶胞单元。该亚点阵中的这种复杂元素占位有望促进化学复杂型金属间化合物产生许多异于传统金属间化合物的物理化学性质,包括独特的“亚点阵高熵效应”和与高熵合金类似的晶格畸变效应、迟滞扩散效应及“鸡尾酒”效应。此外,多元合金化也将极大地改变金

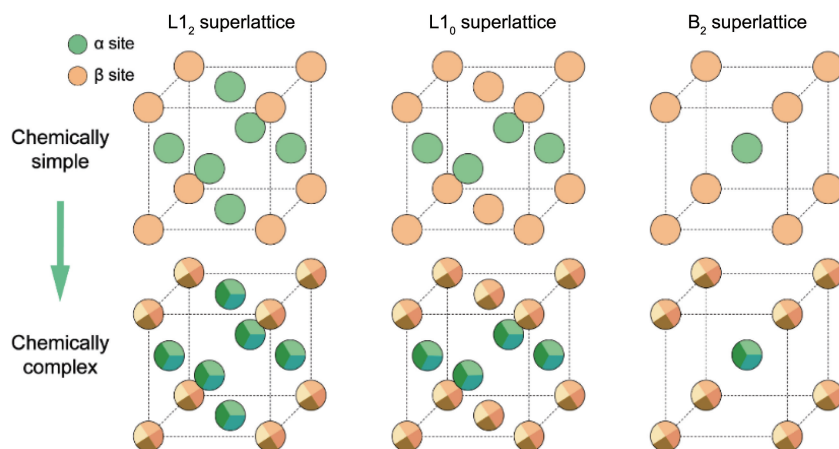


图2 $L1_2$ 、 $L1_0$ 和 $B2$ 有序超晶格中化学简单的亚点阵占位和化学复杂的亚点阵占位对比示意图

Fig. 2 Schematic showing the comparison of chemically simple sublattice occupancies and chemically complex sublattice occupancies in $L1_2$, $L1_0$, and $B2$ ordered superlattices

属间化合物晶界的化学和结构性质，并对其性能产生重大影响。总之，化学复杂型金属间化合物的设计概念为开发新型高性能金属间化合物材料开辟了新的研究方向。

3.2 元素占位偏好

了解合金化元素在有序超晶格结构中的占位偏好对化学复杂型金属间化合物的设计至关重要。元素在不同金属间化合物结构类型中的占位倾向与温度、化合物成分和元素电子结构等因素息息相关^[41]。在过去几十年中，基于电子结构理论的第一性原理计算、蒙特卡洛数值模拟、热力学计算和 X 射线衍射等计算和实验手段被广泛用于研究金属间化合物的有序行为，并在准确预测二元金属间化合物中的元素占位偏好方面取得了成功^[42-47]，这大大增强了我们对有序结构和元素性质的理解。Slutier 等基于电子结构理论，通过计算“占位偏好能量”，确定了部分元素在 $L1_2$ 型 Ni_3Al 金属间化合物中的亚点阵占位倾向^[42]，如图 3a 所示，元素 Fe、Co 和 Pd 有强烈的 α 位点占位倾向，而 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 和 Sc 等元素占据 β 位点的倾向强烈。Jiang 结合 Wagner-Schottky 模型和第一性原理计算，研究了元素周期表中过渡族元素在 $B2$ 型 $NiAl$ 金属间化合物中的占位偏好^[46]，相应的计算结果如图 3b 所示。可见 Fe、Co 和 Mn 等元素倾向于占据 α 位点， β 位点占位元素包括 Ti、Zr、Hf、Nb 和 Ta 等，此外，Cu、Cr、Mo 和 W 等元素的占位行为受 $B2$ 金属间化合物成分的影响。现代科学技术的进步推动了越来越多原子尺度微观表征技术的发展，其中像差矫正透射电镜 (AC-TEM) 和三维原子探针 (3D-APT) 等先进技术的出现，使得直接通过实验确定金属间化合物亚点阵占位的元素原子成为可能。利用高角度环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 和原子级别分辨率的 X 射

线能谱 (EDX)，Duan 等研究了化学复杂的 $L1_2$ 型金属间化合物中的元素占位偏好^[48]，发现 Ni 和 Co 元素占据 α 位点，Al 和 Ti 占据 β 位点，Fe 具有双占位倾向。同样，Feng 等还对化学复杂的 $L1_0$ 型金属间化合物进行了分析^[49]，并观察到 Fe、Co 和 Cu 等元素占据 α 位点，Pt 和 Ir 占据 β 位点，如图 3c 所示。此外，借助三维原子探针技术，Bagot 等获得了 $L1_2$ 型金属间化合物中连续 $\{100\}$ 面的元素空间分布图 (图 3d)^[50]，可以明显看出 Ni、Co 和 Cr 元素占据 α 位点，Al、Ti、Ta、Mo 和 Hf 元素倾向于 β 位点。

然而，总的来看，目前通过理论计算来预测元素占位偏好的研究仍局限于化学简单的金属间化合物。化学复杂型金属间化合物由于元素种类多样，相互之间易于发生协同反应，因此对其元素占位倾向的精准预测需对已有的计算模型加以完善，且依赖具有更高算力的计算机硬件，值得在未来进一步研究。先进微观结构表征技术有望弥补当前理论预测的不足，并为我们理解化学复杂有序超晶格中的元素占位规律提供强有力支撑，将有力推动更多新型化学复杂型金属间化合物的设计与发展。

3.3 亚点阵高熵效应

高熵效应是高熵合金的重要性质之一，构型熵的增加往往促进多主元或多组元合金形成结构单一的固溶体，尤其是在高温下，能简化合金的微观结构^[27]。不同于传统金属间化合物，化学复杂型金属间化合物也将具有其独特的“亚点阵高熵效应”，这将对其电子结构、微观组织和综合性能产生重大影响^[35]。金属间化合物的有序超点阵可看作由多个亚点阵组合而成，根据 Hillert 的亚点阵模型，假定各元素在每个亚点阵上随机混合，忽略空位有序及反位有序，则某一亚点阵 x 的理想构型熵为^[51]：

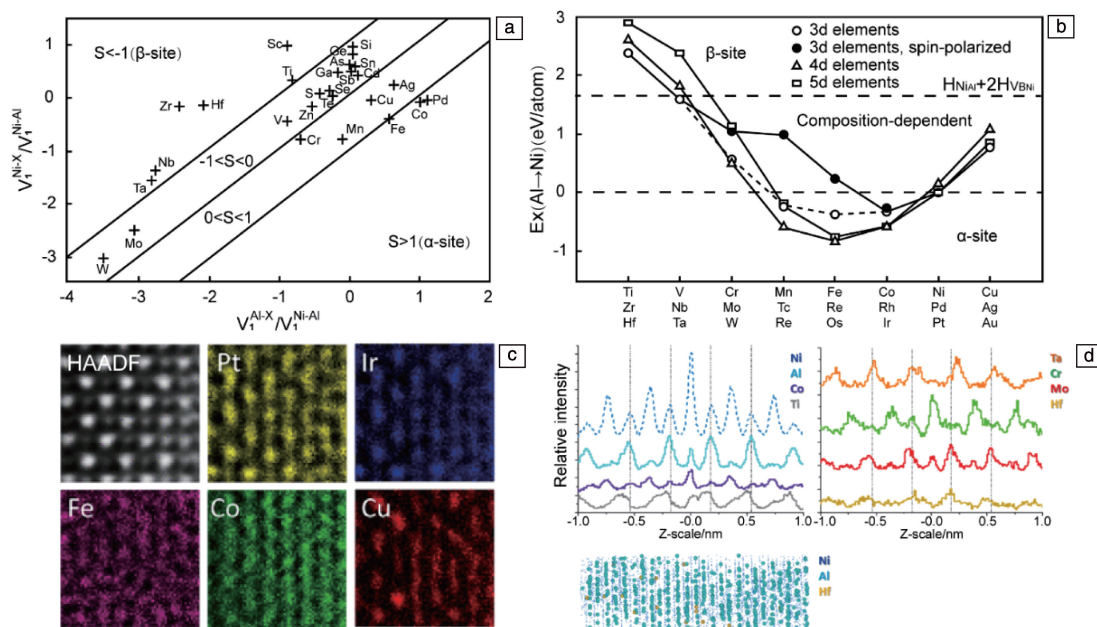


图 3 各元素在 L_{12} 有序超结构中的亚点阵占位偏好 (S 为偏好系数, S 大于 1 表示该元素具有强烈的 α 位点占位倾向, S 小于 -1 表示该元素的 β 位点占位倾向强烈, $0 < S < 1$ 或 $-1 < S < 0$ 则分别表示该元素在 α 位点或 β 位点的占位倾向较弱) (a) [42]; 各元素在 B2 有序超结构中的亚点阵占位偏好 (b) [46]; L_{10} 型 FeCoCuPtIr 化学复杂型金属间化合物的 HAADF-STEM 图像 (c) [49]; L_{12} 型 $(\text{NiCoCr})_3(\text{AlTiTaMoHf})$ 金属间化合物的 APT 分析 (d) [50]

Fig. 3 Sublattice occupancy preferences for each element in the L_{12} ordered superlattice (S is the preference coefficient, $S > 1$ indicates that the element has a strong tendency to occupy the α site, $S < -1$ indicates that the element has a strong tendency to occupy the β site, and $0 < S < 1$ or $-1 < S < 0$ indicates that the element has a weak tendency to occupy the α site or β site, respectively) (a) [42]; sublattice occupancy preferences for each element in the B2 ordered superlattice (b) [46]; HAADF-STEM image of L_{10} -type FeCoCuPtIr chemically complex intermetallic compound (c) [49]; APT analysis of L_{12} -type $(\text{NiCoCr})_3(\text{AlTiTaMoHf})$ intermetallic (d) [50]

$$\Delta S_x^{\text{ideal}} = -R \left(\sum_{i=1}^N f_i^x \ln(f_i^x) \right) \quad (1)$$

由于熵是具有可加性的广延参量, 可获得金属间化合物整体的理想构型熵为:

$$\Delta S^{\text{ideal}} = -R \left(\sum_{x=1}^n a^x \sum_{i=1}^N f_i^x \ln(f_i^x) \right) / \left(\sum_{x=1}^n a^x \right) \quad (2)$$

其中, R 是理想气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), n 是化合物中亚点阵的种类数, a^x 是亚点阵 x 的数量, N 是亚点阵占位元素的种类数, f_i^x 是元素 i 在亚点阵 x 上的比例。由式(1)可知, 亚点阵占位元素的种类和比例很大程度上决定了金属间化合物的理想构型熵。简单的二元金属间化合物由于其亚点阵仅有一种占位元素, 因此其构型熵趋近于 0。考虑化学复杂型金属间化合物的情况, 如图 4a 所示, 该化学复杂型有序超点阵由 α 和 β 两个亚点阵构成, 若 α 亚点阵上等比例占据 A、B 和 C 这 3 种元素, β 亚点阵上等比例占据 D、E、F 和 G 这 4 种元素, 则 α 和 β 两个亚点阵的理想构型熵分别为 $\Delta S_{\alpha}^{\text{ideal}} = 1.099R$ 和 $\Delta S_{\beta}^{\text{ideal}} = 1.386R$ 。若为 L_{12} 型有序超点阵结构, 化学式为 $(\text{ABC})_3(\text{DEFG})$, 则 $a^{\alpha} = 3$, $a^{\beta} = 1$, 其整体构型熵为

$\Delta S_{L_{12}}^{\text{ideal}} = (3\Delta S_{\alpha}^{\text{ideal}} + \Delta S_{\beta}^{\text{ideal}}) / (3 + 1) = 1.171R$; 若为 B2 或 L_{10} 型有序超点阵结构, 化学式为 $(\text{ABC})(\text{DEFG})$, 则 $a^{\alpha} = 1$, $a^{\beta} = 1$, 计算得其整体构型熵为 $\Delta S_{B2/L_{10}}^{\text{ideal}} = (\Delta S_{\alpha}^{\text{ideal}} + \Delta S_{\beta}^{\text{ideal}}) / (1 + 1) = 1.243R$ 。与简单二元金属间化合物相比, 化学复杂型金属间化合物显著增加的构型熵将对其相结构、组织稳定性产生重要影响。金属间化合物的吉布斯自由能 ΔG 由式(2)给出 [26]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

其中 ΔH 为混合焓, 忽略其受温度的影响 [52], 则在二元金属间化合物中, 由于 ΔS 可忽略不计, 吉布斯自由能主要由混合焓决定; 而化学复杂型金属间化合物将受到“亚点阵高熵效应”的显著影响, 尤其在高温下, 构型熵将超越混合焓主导吉布斯自由能变化, 如图 4b 所示。近期的研究表明, 增加 β 亚点阵的构型熵 ΔS_{β} 有望稳定化学复杂型金属间化合物晶体结构, 如图 4c 和 4d 所示, 在设计 A_3B 化学计量比 L_{12} 型的 $\beta 1$ -(NiCoCr) $_{77.5}\text{Al}_{22.5}$ 、 $\beta 2$ -(NiCoCr) $_{77.5}\text{Al}_{19.5}\text{Ti}_3$ 、 $\beta 3$ -(NiCoCr) $_{77.5}\text{Al}_{19.5}\text{Nb}_3$ 、 $\beta 4$ -(NiCoCr) $_{77.5}\text{Al}_{19.5}\text{Ta}_3$ 、 $\beta 5$ -(NiCoCr) $_{77.5}\text{Al}_{16.5}\text{Ti}_3\text{Nb}_3$ 、 $\beta 6$ -(NiCoCr) $_{77.5}\text{Al}_{16.5}\text{Ti}_3\text{Ta}_3$ 、 $\beta 7$ -(NiCoCr) $_{77.5}\text{Al}_{16.5}\text{Nb}_3\text{Ta}_3$ 、

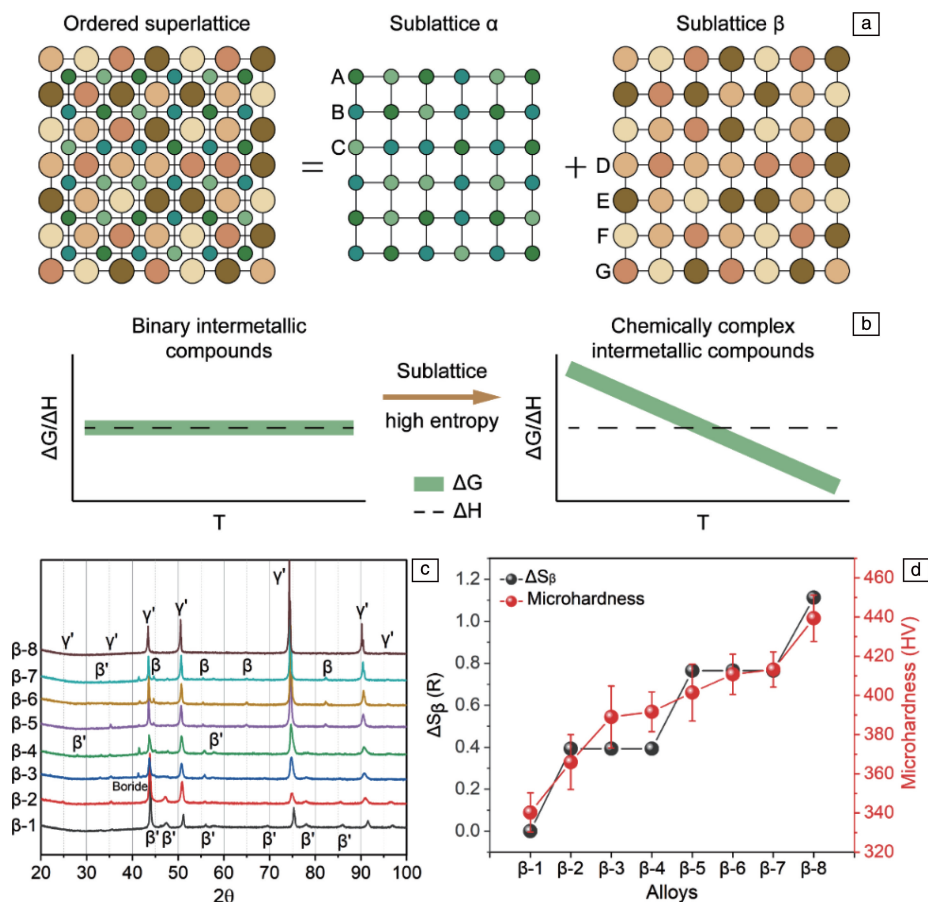


图 4 有序超点阵可由多个亚点阵叠加而成(a), 金属间化合物理想构型熵的增加对吉布斯自由能的影响(b), “亚点阵高熵效应”对金属间化合物微观组织及性能的影响(c, d)

Fig. 4 Ordered superlattice formed by superimposing multiple sublattices(a), effect of increasing entropy of ideal configurations of intermetallic compounds on Gibbs free energy(b), influence of ‘sublattice high-entropy effect’ on microstructures and properties of intermetallic compounds(c, d)

$\beta 8-(\text{NiCoCr})_{77.5}\text{Al}_{13.5}\text{Ti}_3\text{Nb}_3\text{Ta}_3$ 金属间化合物体系中, 通过不断增加 β 位点占位元素 (Ti, Nb, Ta) 的种类并调整比例, 逐步增加 β 亚点阵的构型熵 (考虑所有成分下都是 L1_2 有序结构的理想情况下), 高温热机械处理后合金晶体结构逐渐简化, 由多相转变为 L1_2 单相, 且显微硬度逐渐增加。此结果表明, “亚点阵高熵效应”将对金属间化合物的组织及性能带来显著影响, 充分理解并利用该效应将对设计化学复杂型金属间化合物提供重要指导。

3.4 晶界纳米无序化

固体材料内部的界面尤其是晶界对材料的结构和功能性质有重要影响^[53, 54]。在多晶材料的设计过程中, 提高晶界内聚力是重要目标之一, 尤其是晶体本征塑性较低金属间化合物, 在变形过程中极易从脆弱的晶界处衍生裂纹而发生灾难性破坏。多元合金化不仅赋予了化学复杂型金属间化合物同高熵合金相似的性质, 还将显著改变晶界的微观结构和化学组成。以往的大量研究表明, B 元素能明显聚集于 Ni_3Al 、 NiAl 和 FeAl 等许多二

元金属间化合物的晶界, 一方面能显著提高晶界内聚力, 另一方面可通过降低 H 原子沿晶界的扩散系数和限制空气中水分子与 Al 的表面反应来抑制环境氢脆, 从而提高多晶金属间化合物的室温塑性^[6, 55, 56]。然而, 由于亚点阵多种占位元素的贡献, 化学复杂型金属间化合物往往具有比传统二元金属间化合物显著提高的 APB 能量^[57, 58], 其晶粒更难以变形, 因此其室温塑性的保持对晶界结构和化学性质提出了更高的要求。结合先进的 Cs-TEM 和 APT 微观表征技术, 在 L1_2 型化学复杂型金属间化合物中揭示了晶界纳米无序层这一新型纳米增韧结构 (图 5a)^[34]。如图 5b 所示, Co, Fe 和 B 元素在 L1_2 有序超晶格合金的晶界处产生显著共偏聚, 导致晶界发生由 L1_2 有序结构到 FCC 无序结构的局部相变, 并在晶界形成厚约 2~4 nm 的纳米无序层^[34]。一方面, B 与 Co 和 Fe 溶质原子的共偏析将形成额外的共价键, 从而提高晶界结合强度^[34]; 另一方面, 位错在无序晶界的激活可容纳、调解难变形晶粒的扭转或滑移, 为合金提供有效增

韧源。另外几项研究也表明溶质原子的共偏析和由此诱导的晶界纳米无序层可显著避免化学复杂型金属间化合物的脆性沿晶断裂^[48, 57-59]。由此可见, 晶界多元素偏析及其纳米尺度下的相转变同样也是化学复杂型金属间化合物设计的重要“工具”。然而, 充分理解晶界共偏析和

无序化的潜在机制是高效利用该“工具”的前提, 尤其是在化学复杂的有序超晶格材料中。原子级分辨率的微观表征技术可助力我们观察晶界结构及其化学组成, 但在广阔金属间化合物结构和成分空间中准确筛选并量化晶界偏析还需依靠理论模型的进步。

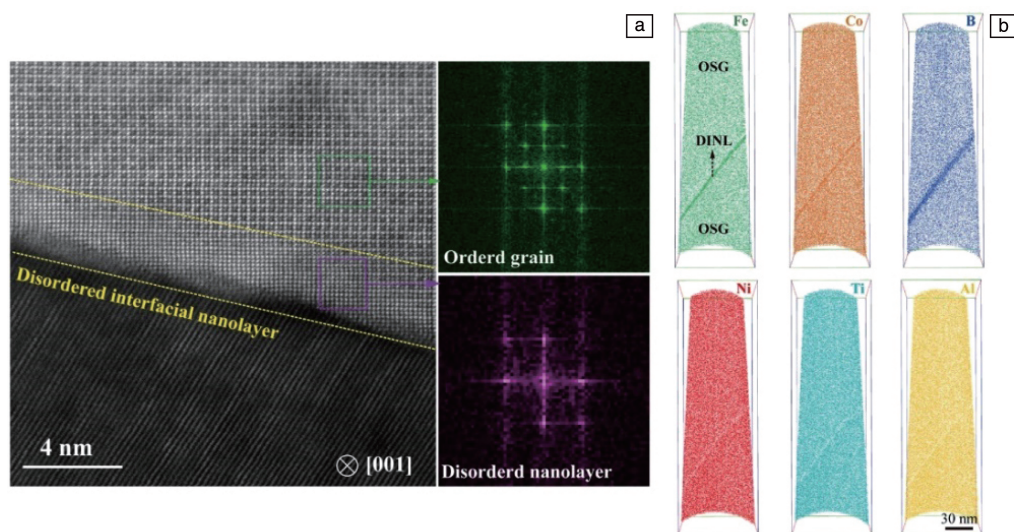


图 5 HRTEM 照片表明 L_{12} 型化学复杂型金属间化合物合金晶界存在纳米无序层(a), APT 分析表明一些元素在晶界产生共偏析(b)^[34]

Fig. 5 HRTEM image showing a nanoscale disordered layer at the grain boundaries of L_{12} -type chemically complex intermetallic compound alloys (a), APT analysis showing co-segregation of some elements at grain boundaries(b)^[34]

4 化学复杂型金属间化合物的先进制备

目前, 化学复杂型金属间化合物结构材料仍处于设计研发阶段, 为满足该需求, 真空电弧熔炼仍然是主要的制备工艺; 此外, 由于金属间化合物加工硬化率高且大多数具有反常屈服效应, 导致其冷热加工相对困难, 近年来快速发展的近净成形技术如增材制造技术, 将为解决该问题提供新的方案。

4.1 真空电弧熔炼

真空电弧熔炼是高效开展多晶材料设计、研发和生产的首选制备工艺。如图 6a 所示, 其主要原理是利用直流电诱导钨极产生电弧, 并以此为热源在高真空条件下或氩气氛围中熔化高纯度金属原料, 并将其浇筑于水冷铜模中凝固以获得最终的合金铸锭。该工艺高效便捷、成本低, 且获得的合金纯净度高, 能大大缩短材料的研发周期。目前, 真空电弧熔炼技术已广泛应用于化学复杂型金属间化合物多晶合金的设计与研发, 并取得了显著成效。借助该技术并结合热机械处理工艺, 作者课题组已先后成功研发出 Ni-Co-Fe-Al-Ti-B^[34]、Co-Ni-Al-V-Ti-Ta-B^[59]、Co-Ni-Al-Ti-Nb-Ta-B^[57] 和 Co-Ni-Cr-Al-Ti-Nb-Ta-Mo-B^[60] 等一系列 L_{12} 型化学复杂型金属间化合物, 并在室温及高温强塑性、高温结构稳定性和抗氧化性等方

面均取得了突破性的进展; Long 等同样采用真空电弧熔炼制备了 Co-Ni-Al-W-Ti-Ta-B 多元 Co 基 L_{12} 金属间化合物合金^[61], 该合金表现出优异的抗高温蠕变性能; Zhou 等设计并利用电弧熔炼技术分别制备了成分为 $(Fe_{1/5}Co_{1/5}Ni_{1/5}Mn_{1/5}Cu_{1/5})Al$ 的 B2 型化学复杂型金属间化合物和成分为 $(Zr_{1/4}Ti_{1/4}Nb_{1/4}V_{1/4})Al$ 的 $D0_{22}$ 型化学复杂型金属间化合物^[62]; 此外, 真空电弧熔炼技术还大大促进了成分为 $AlTiVCr$ ^[63]、 $Fe_{0.75}Co_{0.75}Ni_{0.75}Cu_{0.75}TiZrHf$ ^[64]、 $ZrTiHfCuNiFe$ ^[65]、 $Ti_2ZrHf_{0.5}VNb_{0.5}Al_1$ ^[66]、 $NiCoCuTiZrHf$ ^[67] 和 $Co_{25}Ni_{25}(HfTiZr)_{50}$ ^[68] 等一系列 B2 型化学复杂型金属间化合物的设计与研发。然而, 真空电弧熔炼及后续的热机械处理工艺, 由于合金凝固、冷却速度低, 获得的金属间化合物材料多为粗晶合金, 进一步细化晶粒具有较大难度。作为真空熔炼的另一种合金制备工艺, 真空熔融快淬(甩带)技术克服了这一难题, 如图 6b 所示, 该技术是采用高频感应加热方式在真空或保护气氛内熔化合金, 并将其浇铸在高速旋转的冷却辊表面后甩出, 形成纳米晶、微米晶或非晶态材料的制备工艺。近期, Duan 等利用此技术获得了平均晶粒尺寸为 98 nm 的 L_{12} 型化学复杂型金属间化合物的纳米晶合金, 该合金表现出卓越的室温拉伸力学性能和高温结构热稳定性^[48]。

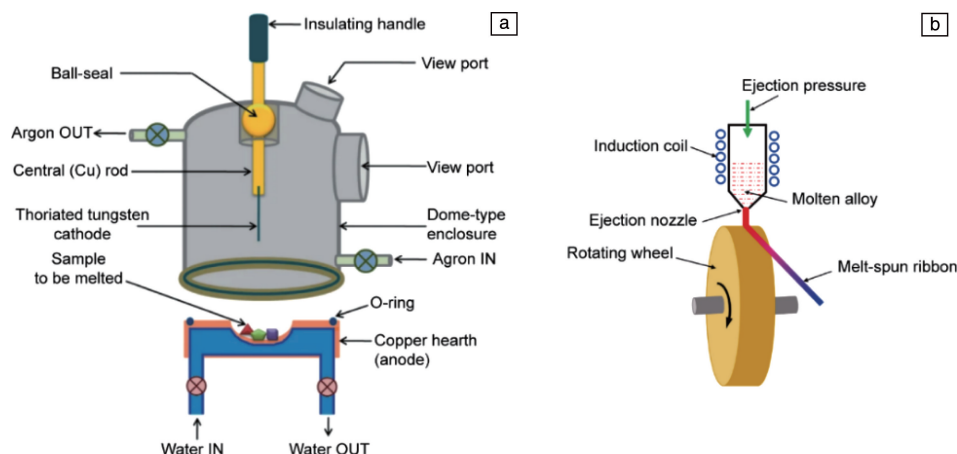


图 6 真空电弧熔炼(a)和真空熔融甩带(b)的技术原理示意图

Fig. 6 Schematic of technical principles of vacuum arc melting (a) and vacuum melt-spinning(b)

4.2 增材制造

由于独特的有序超点阵结构,金属间化合物合金普遍具有较高的加工硬化率和显著的反常屈服效应,采用传统的冷、热塑性成形工艺制备此类合金往往面临着工序复杂、成本增加、精度不足和难以成形复杂构件的问题,而对于化学复杂型金属间化合物合金而言,还需特别关注加工过程中因高度合金化而引起的成分偏析、组织不均匀等问题。近年来快速兴起的增材制造技术在克服这些加工难题方面具有得天独厚的优势。作为一项集光/机/电、计算机和新材料等学科于一体的先进制造技术,增材制造通过将粉末、液体及片状等离散材料逐层堆积成三维实体的方式成形零件,该技术在复杂结构快速制造、个性化定制方面具有传统工艺无法比拟的优势^[69, 70]。其中,金属增材制造技术中的选区激光熔化(SLM)工艺和电子束熔融(EBM)工艺尤其适合化学复杂型金属间化合物合金的成形。如图 7a 所示,SLM 工艺利用高能激光束作热源,在保护气氛内将金属粉末熔化后快速冷却凝固成形,通过逐层累积而获得高致密度金属零部件。由于高能量密度的激光束具有熔化 Mo、W 等难熔金属的强大能力^[71],因此利用该工艺成形化学复杂型金属间化合物合金没有元素限制;另外,在 SLM 成形过程中,熔池的快速冷却(冷速可达 $10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$)能显著抑制晶粒的长大及合金元素的偏析,可获得晶粒细小且组织均匀的微观结构;此外,由于激光束光斑直径小,且全程由计算机系统控制扫描路径,SLM 工艺成形自由度高,获得的零部件尺寸精度高、表面粗糙度小,可高精度制备任意复杂结构的金属间化合物合金结构。目前,SLM 成形金属间化合物的相关研究主要集中于 Ni-Al、Fe-Al 和 Ti-Al 等二元体系^[72-75],针对化学复杂型金属间化合物合金的研究仍鲜有报道。Kaplanskii 等采用 SLM 工艺

成形了成分为 $\text{Ni}_{41}\text{Al}_{41}\text{Cr}_{12}\text{Co}_6$ (原子数分数)的 B2 型金属间化合物,且成功制备出了孔隙率低至 0.94% 的无裂纹涡轮叶片样件,样件表现出良好的高温耐受性^[76]。

除了 SLM 工艺,EBM 工艺同样适用于制备化学复杂型金属间化合物合金,如图 7b 所示,该技术利用高能电子束作热源,在真空环境中连续扫描熔化金属粉末材料并凝固,按计算机设定程序逐层累积成形合金构件。与 SLM 工艺采用的激光束不同,EBM 工艺中电子束在聚焦线圈和偏转线圈的作用下,具有能量利用率高、熔化穿透力强的特点,不惧 Cu 等元素对激光的反射作用,可成形材料更加广泛。此外,该工艺成形腔内的真空环境温度可达 700°C ,零部件在制造过程中产生的残余应力较低,这对加工化学复杂型金属间化合物合金尤为重要,可有效避免热裂纹的产生且无需后续热处理工艺。有鉴于此,Fan 等采用 EBM 技术成形了名义成分为 $\text{Ni}_{43.9}\text{Co}_{22.4}\text{Fe}_{8.8}\text{Al}_{10.7}\text{Ti}_{11.7}\text{B}_{2.5}$ (原子数分数)的 L1_2 型化学复杂型金属间化合物合金,工艺优化后的无裂纹合金孔隙率低至 0.05%,并成功克服了室温脆性,抗拉强度和延伸率分别达到 1 GPa 和 11%^[77]。

除上述制备工艺外,Hu 等还利用放电等离子烧结(SPS)技术易制备超细晶材料的特点,成功成形了平均晶粒尺寸为 $1.1 \mu\text{m}$ 的 L1_2 型化学复杂型金属间化合物合金,且在室温获得了近 1.4 GPa 的抗拉强度和 8% 的延伸率^[78]。总体上,由于化学复杂型金属间化合物仍处于设计、研发和验证阶段,真空电弧熔炼是当前最能满足此需求的高效制备工艺。目前虽已有采用增材制造和放电等离子烧结等技术制备个别合金体系的尝试,但先进制备技术的更广泛投入仍需建立在化学复杂型金属间化合物本身得到充分发展和验证的基础上。未来随着该新型金属间化合物的发展日趋成熟,相信越来越多的先进制

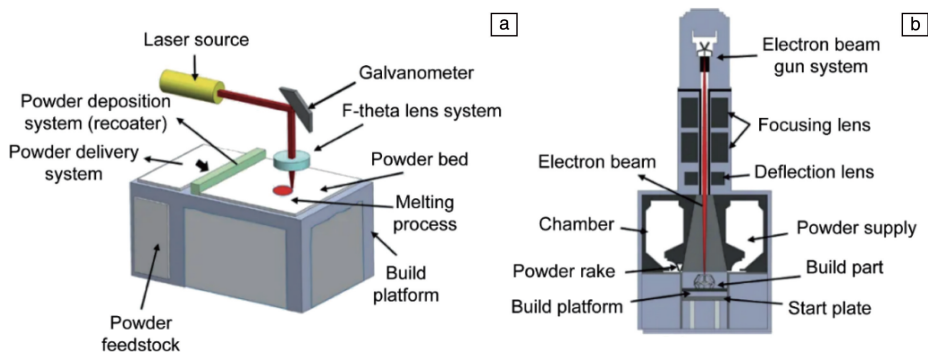


图 7 选区激光熔化(a)和电子束熔融(b)的技术原理示意图

Fig. 7 Schematic of technical principles of selective laser melting (SLM) (a) and electron beam melting (EBM) (b)

备新工艺将用于此类新材料的成形，以推动其在关键领域的实际工程应用。

5 化学复杂型金属间化合物的性能

在充分了解化学复杂型金属间化合物晶体结构、设计概念及其制备工艺的基础上，本节主要就其力学性能与功能特性进行总结讨论。

5.1 力学性能

力学性能是判断金属间化合物能否发展为结构材料的关键评价指标，近年来，化学复杂型金属间化合物合金在室温及高温强塑性、抗高温蠕变性能和高温结构稳定性方面取得了显著突破。这些卓越的物理力学性能赋予了化学复杂型金属间化合物合金巨大的工程应用潜力。

5.1.1 拉伸、压缩性能

不同种类原子间的强键合和长程有序排列使金属间化合物合金表现出固有的高强度，但塑性变形能力不如传统金属，在拉伸荷载下通常存在明显的室温脆性，这严重限制了其力学性能潜力的发挥^[6]。近期的研究表明，通过在晶界诱导多元素共偏析产生纳米无序层，可以在 $L1_2$ 型化学复杂型金属间化合物合金中有效克服室温脆性，并实现卓越的室温强度延展性组合^[34]。如图 8a 所示，该化学复杂型金属间化合物合金屈服强度超过 1 GPa，是传统 Ni_3Al 二元合金的 2.6 倍，且抗拉强度达 1.6 GPa，并保持有 25% 的拉伸延展性，断口呈典型的韧性断裂模式^[34]。这种显著提升的室温强塑性效应主要归因于多元合金化对 $L1_2$ 有序超点阵结构 APB 能量的显著提升及晶界纳米无序层的形成。受此启发，更多学者相继投入到化学复杂型金属间化合物设计与制备的研究工作中，并在室温及高温力学性能方面取得了较大进展。图 8b~8d 分别总结了目前文献报道的 $L1_2$ 和 B2 两类型化学复杂型金属间化合物合金在室温、高温下的拉伸和压缩力学性能。其中，Zhao 等设计并制备了 Co-Ni-Al-V-

Ti-Ta-B 多元 $L1_2$ 型金属间化合物合金，并在室温下获得了 1.6 GPa 的极限抗拉强度和 37% 的延伸率，综合性能甚至超过了大多数无序固溶体合金^[59]；进一步，Xiao 等结合异质结构工程同步克服了 $L1_2$ 型 Co-Ni-Al-Ti-Nb-Ta-B 金属间化合物合金的室温及中温脆性^[57]；近期，Duan 等通过真空熔融甩带工艺获得了平均晶粒尺寸为 98 nm 的 $L1_2$ 型化学复杂型金属间化合物纳米晶合金，室温下该合金的屈服强度和抗拉强度分别达到 2.2 GPa 和 2.65 GPa，延伸率达 17%^[48]；结合先进材料制备技术，Fan 等采用 EBM 技术成形的 $L1_2$ 型化学复杂型金属间化合物合金，抗拉强度和延伸率分别达 1 GPa 和 11%^[77]；Hu 等利用 SPS 工艺成功制备出了平均晶粒尺寸为 1.1 μm 的 $L1_2$ 型化学复杂型金属间化合物合金，且在室温获得了近 1.4 GPa 的抗拉强度和 8% 的均匀延伸率^[78]。Chen 等在 $Ti_{30}Zr_{10}Hf_{10}Ni_{30}Co_{10}Cu_{10}$ (原子数分数) 化学复杂型金属间化合物实现了高达 1933 MPa 的抗压强度和 6.5% 的断裂延伸率^[79]。此外，Wang 等在 B2 型 (CoNi) (TiZrHf) 化学复杂型金属间化合物合金中引入严重晶格畸变效应，获得了优异的压缩力学响应，屈服强度为 1.5 GPa，极限抗压强度达 2.1 GPa，断裂延伸率为 8%^[80]。图 8d 展示了 $L1_2$ 和 B2 两类化学复杂型金属间化合物合金的屈服强度随温度的变化趋势，由此可见， $L1_2$ 金属间化合物具有明显的反常屈服效应；而 B2 金属间化合物，即便是在压缩荷载下，其屈服强度在温度高于 600 $^{\circ}C$ 后仍呈现显著的下陷趋势。

总的来看，尽管室温强塑性得到了同步提升，但化学复杂型金属间化合物多晶合金仍然面临着明显的中温脆性问题，这对其发展成为可靠的高温结构材料形成了严重阻碍。因此，进一步提升化学复杂型金属间化合物合金的高温强塑性是将来的研究重点。

5.1.2 抗高温蠕变性能

蠕变性能是金属间化合物作为结构材料在高温应用时需要关注的主要性能之一。金属间化合物长程有序的

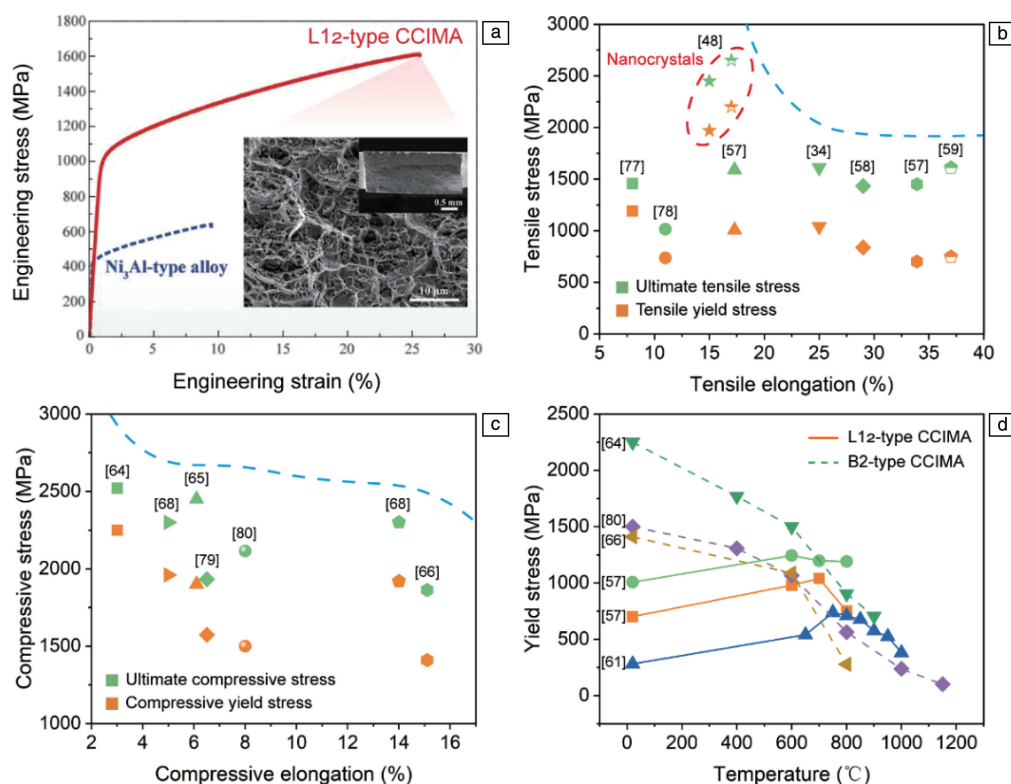


图 8 L1₂ 型 FeCoNiAlTi 化学复杂型金属间化合物合金的室温拉伸工程应力应变曲线 (a)^[34], L1₂ 型化学复杂型金属间化合物合金室温拉伸性能对比 (b)^[34, 48, 57-59, 77, 78], B2 型化学复杂型金属间化合物合金室温压缩性能对比 (c)^[64-66, 68, 79, 80], L1₂ 型和 B2 型化学复杂型金属间化合物屈服强度随温度的变化趋势 (d)^[57, 61, 64, 66, 80]

Fig. 8 Room temperature tensile engineering stress-strain curves of L1₂-type FeCoNiAlTi chemically complex intermetallic compound alloy (a)^[34], comparison of room temperature tensile properties of the L1₂-type chemically complex intermetallic compound alloy (b)^[34, 48, 57-59, 77, 78], comparison of room temperature compressive properties of the B2-type chemically complex intermetallic compound alloy (c)^[64-66, 68, 79, 80], variation of yield strength of L1₂-type and B2-type chemically complex intermetallic compound alloys as a function of temperature (d)^[57, 61, 64, 66, 80]

晶体结构不仅导致高温下原子迁移率低且扩散缓慢, 还降低了位错在高温下的可动性, 这使得此类材料在高温下具有优异的微观结构稳定性, 表现出良好的抗高温蠕变性能^[1, 6]。合金的蠕变与元素在高温下的扩散密切相关, 与传统化学简单的二元金属间化合物相比, 多元合金化的“鸡尾酒”效应将显著影响化学复杂型金属间化合物合金的有效蠕变激活能, 这将对蠕变性能产生重要影响。根据 Zhu 等对单晶高温合金蠕变变形行为的成分依赖性研究^[81], 多元合金的有效扩散率 D_{eff} 与其有效激活能 Q_{eff} 密切相关, 它们之间满足 Arrhenius 形式:

$$D_{\text{eff}} = D_0^{\text{eff}} \exp \left\{ -\frac{Q_{\text{eff}}}{RT} \right\} \quad (4)$$

其中, D_0^{eff} 是指前因子, 有效激活能 Q_{eff} 可由不同溶质原子贡献的加权平均求得, 则在 Ni₃Al 中, 有^[61]:

$$Q_{\text{eff}} = Q_{\text{Ni}_3\text{Al}} + \sum_i c_i Q_{i, \text{Ni}_3\text{Al}} \quad (5)$$

其中, $Q_{\text{Ni}_3\text{Al}}$ 是 Ni₃Al 的自扩散激活能, c_i 是元素 i 的原子

分数, $Q_{i, \text{Ni}_3\text{Al}}$ 是元素 i 在 Ni₃Al 中的扩散激活能。表 1 列出了部分元素在 Ni₃Al 中的扩散激活能^[82]。

表 1 Ni₃Al 中不同元素的扩散激活能^[82]

Table 1 Diffusion activation energies of different elements in Ni₃Al^[82]

Element	$Q_{i, \text{Ni}_3\text{Al}} /$ (kJ · mol ⁻¹)	Element	$Q_{i, \text{Ni}_3\text{Al}} /$ (kJ · mol ⁻¹)
Ni	303	Ta	462
Co	325	Mo	550
Cr	366	W	318
Al	185	V	459
Ti	468	Re	468
Nb	476	Ru	319

由式(4)、式(5)和表 1 可知, 合理的多元合金化能显著提升金属间化合物合金的蠕变激活能, 这对提高其

蠕变性能具有重要意义。有鉴于此, Long 等对 $L1_2$ 结构的 Co-30Ni-11Al-5.5W-4Ti-2.5Ta-0.1B (原子数分数) 多元金属间化合物多晶合金 (L26 合金) 进行了压缩蠕变性能测试^[61], 如图 9a 和 9b 所示, 该合金在 850 和 950 °C 下的蠕变应力指数分别为 3.7 和 3, 且得益于 W, Ti 和 Ta 等元素的协同贡献, L26 合金实际蠕变激活能高达 $497 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该合金在高温下的抗蠕变性能远高于 Ni_3Al 二元金属间合金。此外, 对多晶合金而言, 高温下晶粒的快速粗化将严重恶化其力学性能, 这将使其在高温环境中的服役寿命大打折扣。可喜的是, 化学复杂型金属间化合物合金中的晶界纳米无序层能显著抑制晶粒长大, 如图 9c 和 9d 所示^[34, 48]。多种元素的共偏析导致晶界的构型熵增加并显著降低了晶界的吉布斯自由能, 尤其是在高温下, 这极大地削弱了晶粒长大的驱动力; 此外, 由于元素的溶解度和扩散速率在无序晶界和有序晶粒内部之间均存在显著差异, 导致相邻晶粒之间的溶

质扩散缓慢以及相关的晶界运动受到限制。另外, 晶界处组成元素的局部富集也可通过溶质拖曳效应维持晶粒的动力学稳定^[34, 48]。可见, 化学复杂型金属间化合物多晶合金有望在高温下具有显著提升的蠕变激活能和足够稳定的微观结构, 具备极高的高温结构工程应用潜力。

5.2 功能特性

除了具备优异的室温及高温力学性能, 许多化学复杂型金属间化合物还表现出独特的功能特性, 包括超弹性、形状记忆效应、抗氧化性和催化性能等^[49, 60, 67, 68, 83-89], 具有极大的潜力发展成为先进功能材料。

5.2.1 超弹性和形状记忆效应

在宽温域下有较大变形回复能力的合金在工程领域有极大的应用价值, 但大多数传统金属的弹性应变不超过 1%, 一旦发生塑性变形便无法产生回复, 这导致其应用大多局限于结构部件^[90]。而形状记忆和超弹性合金, 如 Cu 基、Fe 基和 NiTi 基形状记忆合金等, 因其独特的

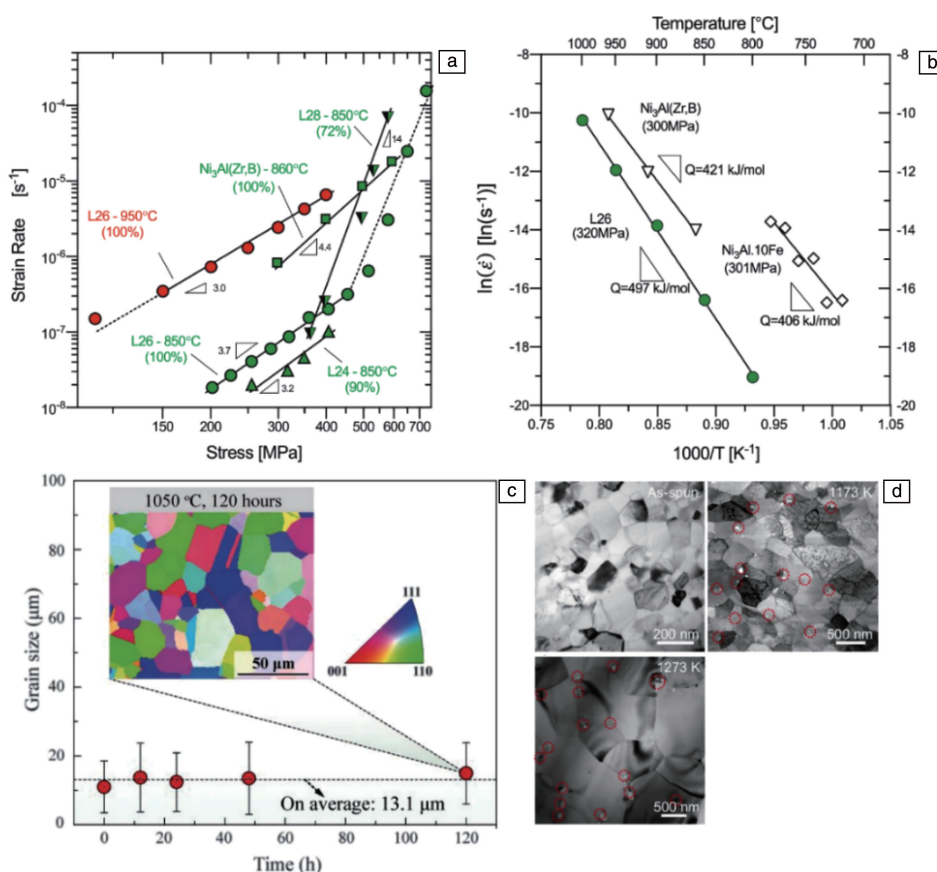


图 9 L26 合金与其他合金的蠕变速率与施加压应力的双对数图(a), 320 MPa 恒定应力下 L26 合金的应变率与温度倒数的 Arrhenius 图(b)^[61]; 1050 °C 高温下 $L1_2$ 型 FeCoNiAlTi 化学复杂型金属间化合物合金的晶粒尺寸随加热持续时间的变化而变化(c)^[34]; $L1_2$ 型 FeCoNiAlTi 化学复杂型金属间化合物纳米晶在 900 和 1000 °C 的热稳定性(d)^[48]

Fig. 9 Double-logarithmic plots of creep rate vs. applied compressive stress for L26 alloy and other alloys(a), Arrhenius plots of strain rate vs. inverse temperature for L26 alloy deformed under constant stress of 320 MPa(b)^[61]; variation of grain size with heating duration in $L1_2$ -type FeCoNiAlTi chemically complex intermetallic compound alloys at 1050 °C (c)^[34]; thermal stability of $L1_2$ -type FeCoNiAlTi chemically complex intermetallic compound nanocrystals at 900 and 1000 °C (d)^[48]

可逆马氏体相变而具有优异的变形回复能力, 广泛应用于各类紧固件、阀门、致动器和固态制冷等功能部件中^[91-93]。然而, 目前的形状记忆和超弹性合金仍然存在可回复应变值低、应变回复率不足、应变循环特性差和强度较低等诸多问题, 难以满足未来工业对先进功能材料的要求。近期, 化学复杂型金属间化合物在超弹性和形状记忆效应方面的发展为满足此需求提供了希望。Chen 等在具有 $L2_1$ 晶体结构的 Ni-Co-Fe-Ga 基 Heusler 合金中实现了前所未有的超弹性^[83], 如图 10a 所示, 室温下, $Ni_{35}Co_{20}Fe_{18}Ga_{27}$ (原子数分数) 单晶合金 (Co20) 在 $[001]$ 取向拥有约 15.2% 的无滞后超弹性, 应力可达 1.5 GPa, 其断裂延伸率为 16.1%, 抗拉强度达 1.6 GPa。原位同步加速器 X 射线衍射和透射电镜表征表明, 应力引起的无序 ω 相与有序 $L2_1$ 相之间的相互转变导致晶格参数的连续变化以及结构波动是合金产生超弹性的主要原因, 如图 10b 所示。此外, 该合金还具有优异的超弹稳定性, 在 10% 的应变幅值下循环 8000 次无明显退化现象, 且在 123~423 K 的温度范围内仍表现出近零滞后的超弹性, 无明显的温度依赖性。He 等利用高熵合金中

显著的晶格畸变效应, 在 B2 型 $Co_{25}Ni_{25}(HfTiZr)_{50}$ (原子数分数) 化学复杂型金属间化合物合金中实现了超高强度水平的超弹性^[68], 如图 10c 所示, 得益于近 11% 的原子尺寸差异, 无论是多晶还是单晶形式, 该合金均表现出近 2% 的弹性应变极限, 且强度高达 2 GPa。图 10d 的压缩应力应变曲线进一步揭示该合金在 2% 的大弹性应变极限内加载卸载后均无显著滞后, 表明该金属间化合物合金具有极低的机械损耗和大弹性变形。Li 等同样利用缓慢扩散和晶格畸变效应, 设计并制备了 B2 有序结构的 $Ti_{20}Hf_{15}Zr_{15}Cu_{25}Ni_{25}$ (原子数分数) 化学复杂型金属间化合物合金^[94], 该合金在高达 285 °C 的温度下具有 4% 的超弹性应变, 有望发展为新型高温功能材料。

此外, Firstov 等首次在 B2 型 $TiZrHfCoNiCu$ 系列化学复杂型金属间化合物合金中发现了 $B2 \leftrightarrow B19'$ 可逆马氏体相变和形状记忆效应, 并提出了高熵形状记忆合金 (HESMA) 的概念^[67], 并在 $(TiZrHf)_{50}Ni_{25}Co_{10}Cu_{15}$ (原子数分数) 合金中实现了 1.63% 的可回复应变^[86]。Chen 等进一步对该合金进行了均质化处理, 并在 650 MPa 的应力条件下获得了 4.8% 的完全可回复应变, 比二元 NiTi

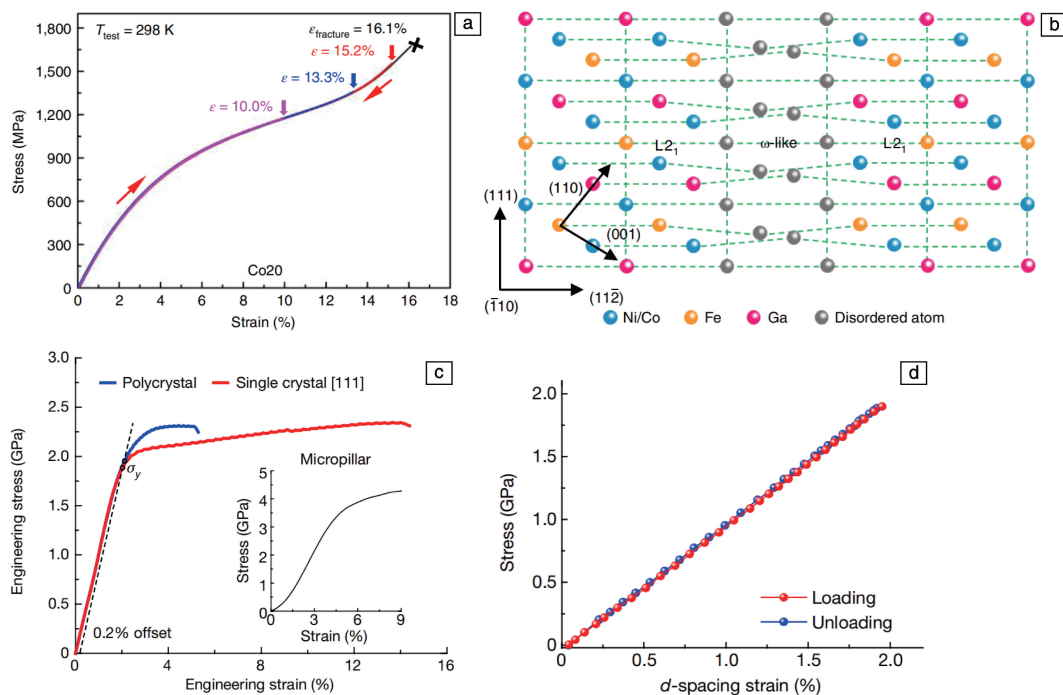


图 10 $[001]$ 取向 $Ni_{35}Co_{20}Fe_{18}Ga_{27}$ 单晶合金在室温下的拉伸卸载应力应变曲线 (a), $Ni_{35}Co_{20}Fe_{18}Ga_{27}$ 超弹化学复杂型金属间化合物的有序无序转变 (b)^[83]; 单晶和多晶 $Co_{25}Ni_{25}(HfTiZr)_{50}$ 化学复杂型金属间化合物合金的压缩应力应变曲线 (c), $[110]$ 取向 $Co_{25}Ni_{25}(HfTiZr)_{50}$ 化学复杂型金属间化合物单晶合金的压缩卸载应力应变曲线 (d)^[68]

Fig. 10 Tensile and unloading stress-strain curve of $[001]$ oriented $Ni_{35}Co_{20}Fe_{18}Ga_{27}$ (at%) single crystal alloy at room temperature (a), order-disorder transition in $Ni_{35}Co_{20}Fe_{18}Ga_{27}$ (at%) superelastic chemically complex intermetallic compounds (b)^[83]; compressive stress-strain curves of single and polycrystalline $Co_{25}Ni_{25}(HfTiZr)_{50}$ (at%) chemically complex intermetallic compound alloys (c), compression and unloading stress-strain curves of $[110]$ oriented $Co_{25}Ni_{25}(HfTiZr)_{50}$ (at%) chemically complex intermetallic compound single crystal alloy (d)^[68]

合金拥有更高的工作输出密度^[86]。Xiao 等研究了 Ti-Zr-Pd-Pt 多元 B2 有序金属间化合物合金中马氏体相变和形状记忆效应, 结果表明 $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{10}\text{Pt}_{15}\text{Pd}_{35}$ (原子数分数) 合金在 300 MPa 下具有 97% 的形状回复率^[95]。

5.2.2 抗氧化和催化性能

得益于广阔的成分选择空间, 化学复杂型金属间化合物可通过合金设计表现出优异的抗氧化性能。Qiao 等研究了 B2 有序结构的 $\text{Ti}_2\text{ZrHf}_{0.5}\text{VNb}_{0.5}\text{Al}_1$ (原子数分数) 化学复杂型金属间化合物合金的抗氧化性能^[66], 由于 Al 元素在合金表面可形成致密 Al_2O_3 薄膜, 该合金在 800 °C 下暴露 50 h 仅增重 $112 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$; Hou 等通过在 L1_2 型化学复杂型金属间化合物合金中添加原子数分数为 5% 的 Cr^[60], 显著提升了该合金的高温抗氧化性, 在 900 和 1000 °C 下的循环氧化增重速率分别低至 8.7×10^{-5} 和 $5.6 \times 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

亚点阵占位元素的多样性和长程有序的晶体结构为调整电子结构和隔离活性位点提供了重要途径, 这有益于高性能催化剂的开发^[96]。利用 CO_2 进行丙烷氧化脱氢能高效生产丙烯且能极大减少碳排放。为避免高温反应下催化剂的焦炭积累并提高丙烯产率, 最近, Xing 等研发了一种六方 NiAs 型 $(\text{PtCoNi})(\text{SnInGa})$ 金属间化合物催化剂^[89], 如图 11 所示, Ni 和 Co 的掺入显著增强了活化 CO_2 的能力, 该催化剂在 600 °C 下表现出显著提高的催化活性, 此外, 多元合金化充分隔离了 Pt 原子, 防止了丙烯分解和焦炭形成。通过真空熔融甩带和脱合金工艺, Jia 等成功制备出了 L1_2 有序结构的 FeCoNiAlTi 化学复杂型金属间化合物合金, 该合金在碱性条件下表现出优异的析氢反应催化性能, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下呈现 88.2 mV 的低过电势和 $40.1 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 的小 Tafel 斜率^[97]。利用热分解法工艺, Chen 等合成了 HCP 有序结构的 PtRhBiSnSb 金属间化合物纳米板, 该纳米板在碱性电解质中对甲醇、乙醇和甘油的电解氧化分别表现出 19.529, 15.558 和 $7.535 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt+Rh}}^{-1}$ 的显著质量活性, 特别在碱性环境中实现了创纪录的高甲醇氧化反应活性^[98]。Zhu 等使用配体辅助界面将具有 L1_2 有序结构的 $(\text{FeCoNi})(\text{CuPd})$ 金属间化合物纳米颗粒负载在二维富氮介孔碳夹心框架上后进行 NH_3 退火, 获得的催化剂具有优异的氧还原反应催化性能, 具有 0.90 V 的大半波电位和出色的耐久性 (10 000 次循环后衰减为 0.01 V)^[99]。

除上述独特的超弹性、形状记忆效应和优异的抗氧化性及催化性能之外, 化学复杂型金属间化合物还在热电、超导体、磁热和制冷应用中显示出巨大的潜力^[100-104]。

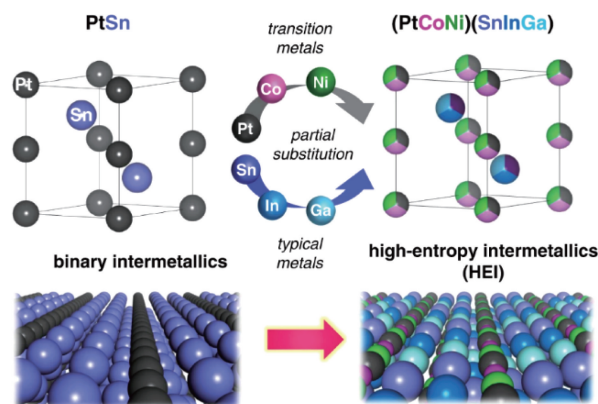


图 11 $(\text{PtCoNi})(\text{SnInGa})$ 化学复杂型金属间化合物催化剂设计理念^[89]

Fig. 11 $(\text{PtCoNi})(\text{SnInGa})$ chemically complex intermetallic catalyst design concept^[89]

6 结 语

作为材料领域内的新秀, 化学复杂型金属间化合物因其丰富的有序晶体结构类型和广阔的成分选择空间, 具备多样化的有序结构和化学性质的协同作用, 已在材料的力学性能和功能性能等方面取得了一系列重大发展和显著突破, 并为新型结构和功能材料的研究提供了全新的方向。随着研究的逐步深入, 其潜力将得到充分挖掘, 应用前景也将逐渐明朗, 但也面临着严峻的挑战, 特别是在化合物的创新设计和先进制备方面。因此, 还需开展大量更基础、更全面的系统研究以促进化学复杂型金属间化合物最终在不同工业领域获得广泛应用。基于此, 简要概述了化学复杂型金属间化合物未来的发展方向。

首先, 创新的合金设计方法亟待研究。晶体结构类型和组成元素种类的多样性扩大了化学复杂型金属间化合物的探索空间, 使我们难以快速筛选特定结构和成分的目标材料。多元合金体系的成分复杂性极大限制了我们通过实验试错的手段了解其中的物理冶金规律, 包括化学复杂型金属间化合物中各元素的亚点阵占位偏好、晶界的结构和化学等。而随着第一性原理计算模型的迭代完善和机器学习方法的快速发展, 高通量计算可以在广阔的结构和成分空间中快速探索有前途的化学复杂型金属间化合物材料提供可靠且有效的工具。例如, 基于各元素在 L1_2 型化学复杂型金属间化合物中的亚点阵占位偏好、晶界共偏析行为和相对 APB 能量的贡献等规律, 有望通过基于第一性原理的密度泛函理论计算和机器学习筛选出新型高强韧 L1_2 化学复杂型金属间化合物合金。

其次, 急需探索化学复杂型金属间化合物的先进制

备工艺。当前制备化学复杂型金属间化合物合金的主要工艺为真空电弧熔炼和简单的热机械处理工艺等,在调控金属间化合物的特性、结构和功能方面的能力有限,获得的合金多呈等轴粗晶组织,这极大限制了其在更多其他方面的应用前景。先进制备工艺如粉末烧结、磁控溅射、定向凝固、热挤压、电化学沉积和增材制造等技术使得多样化调控化学复杂型金属间化合物的微观组织成为可能,能为特定应用场景精确定制合金的微观结构,提升其在各领域的适用性。因此,未来亟需全面开展化学复杂型金属间化合物的先进制备工艺研究,以系统探索其“成形工艺-微观结构-性能”的关联机制,加速推进化学复杂型金属间化合物的低成本大批量制备和实际应用。

最后,仍需对化学复杂型金属间化合物的各方面性能进行全方位评价,以确保其满足恶劣工程工况的实际需求。目前针对化学复杂型金属间化合物合金的研究仍主要集中在克服室温脆性、提升机械强度和高温结构稳定性等方面,其他如抗氧化腐蚀、抗高温蠕变、抗疲劳、抗辐照、抗高速冲击和抗摩擦磨损等性能和相关的微观机制还需深入探索,以全面评价其作为新型特种结构材料在工程实际中的应用潜力。

参考文献 References

- [1] 张永刚,韩雅芳,陈国良,等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京:国防工业出版社,2001.
ZHANG Y G, HAN Y F, CHEN G L, *et al.* Intermetallic Structural Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001.
- [2] 陈国良,林均品. 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.
CHEN G L, LIN J P. Fundamentals of Physical Metallurgy of Ordered Intermetallic Compound Structural Materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999.
- [3] LIU C T, CAHN R W, SAUYHOFF G. Ordered Intermetallics; Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] STOLOFF N S, SIKKA V K. Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012.
- [5] LIU C T. International Materials Reviews[J], 1984, 29(1): 168–194.
- [6] LIU C T, STIEGLER J O. Science[J], 1984, 226(4675): 636–642.
- [7] DEEVI S C. Progress in Materials Science[J], 2021, 118: 100769.
- [8] PEREPEZKO J H. Science[J], 2009, 326(5956): 1068–1069.
- [9] CHEN G L, LIU C T. International Materials Reviews[J], 2001, 46(6): 253–270.
- [10] WHANG S H, POPE D P, LIU C T. Proceedings of the Second International ASM Conference on High Temperature Aluminides and Intermetallics[C]. San Diego, CA, USA: Elsevier, 1992: 538–547.
- [11] LIU C T, WHITE C L. Acta Metallurgica[J], 1987, 35(3): 643–649.
- [12] LIU C T, STRINGER J, MUNDY J N, *et al.* Intermetallics[J], 1997, 5(8): 579–596.
- [13] ZHANF W, QIAO Y, GUO X. Surface and Coatings Technology[J], 2024, 482: 130699.
- [14] WU Y N, KAWAHARA Y, KUROKAWA K. Vacuum[J], 2006, 80(11/12): 1256–1260.
- [15] DAROLIA R. JOM[J], 1991, 43: 44–49.
- [16] ELAHINIA M H, HASHEMI M, TABESH M, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2012, 57(5): 911–946.
- [17] LIU J, SCHEERBAUM N, KAUFFMANN W S, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2012, 14(8): 653–667.
- [18] OGAWA Y, ANDO D, SUTOU Y, *et al.* Science[J], 2016, 353(6297): 368–370.
- [19] OTSUKA K, WAYMAN C M. Shape Memory Materials[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [20] TURCHI P E, GONIS A. Statics and Dynamics of Alloy Phase Transformations[C]. Boston: Springer, 1994: 361–419.
- [21] TENGA A, LIDIN S, BELIERES J P, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2008, 130(46): 15564–15572.
- [22] CAI L, ZHOU J, CHEN X, *et al.* Applied Surface Science[J], 2022, 597: 153530.
- [23] FURUKAWA S, YOSHIDA Y, KOMATSU T. ACS Catalysis[J], 2014, 4(5): 1441–1450.
- [24] PARK M G, SONG J H, SOHN J S, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2014, 2(29): 11391–11399.
- [25] SUN Y, DAI S. Science Advances[J], 2021, 7(20): eabg1600.
- [26] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. Nature Reviews Materials[J], 2019, 4(8): 515–534.
- [27] HSU W L, TSAI C W, YEH A C, *et al.* Nature Reviews Chemistry[J], 2024, 2: 1–5.
- [28] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, *et al.* Science[J], 2018, 362(6417): 933–937.
- [29] XIAO B, LUAN J H, ZHAO S J, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13(1): 4870.
- [30] ZHOU Y H, ZHANG J Y, ZHANG J, *et al.* Acta Materialia[J], 2024, 268: 119770.
- [31] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. Nature Reviews Materials[J], 2020, 5(4): 295–309.
- [32] DIVILOV S, ECKERT H, HICKS D, *et al.* Nature[J], 2024, 625(7993): 66–73.
- [33] YAN X H, LI J S, ZHANG W R, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2018, 210: 12–19.
- [34] YANG T, ZHAO Y L, LI W P, *et al.* Science[J], 2020, 369(6502): 427–432.
- [35] YANG T, CAO B X, ZHANG T L, *et al.* Materials Today[J], 2022, 52: 161–174.
- [36] DSHEMUCHADSE J, STEURER W. Inorganic Chemistry[J], 2015,

- 54(3): 1120–1128.
- [37] KOLLI S K, NATARAJAN A R, THOMAS J C, *et al.* Physical Review Materials[J], 2020, 4(11): 113604.
- [38] LU Y P, DONG Y, JIANG H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 187: 202–209.
- [39] XU D F, WANG X D, LU Y P. Advanced Functional Materials[J], 2024, 34: 2408941.
- [40] XU D F, WANG M L, LI T X, *et al.* Microstructures[J], 2022, 2(1): 2022001.
- [41] JIANG C, GLEESON B. Scripta Materialia[J], 2006, 55(5): 433–436.
- [42] SLUITER M H, KAWAZOE Y. Physical Review B[J], 1995, 51(7): 4062.
- [43] GENG C Y, WANG C Y, YU T. Acta Materialia[J], 2004, 52(18): 5427–5433.
- [44] JIANG C, SORDELET D J, GLEESON B. Acta Materialia[J], 2006, 54(4): 1147–1154.
- [45] FU C L, ZOU J. Acta Materialia[J], 1996, 44(4): 1471–1478.
- [46] JIANG C. Acta Materialia[J], 2007, 55(14): 4799–4806.
- [47] SONG Y, YANG R, LI D, *et al.* Intermetallics[J], 2000, 8(5/6): 563–568.
- [48] DUAN F H, LI Q, JIANG Z H, *et al.* Nature Communications[J], 2024, 15(1): 6832.
- [49] FENG G, NING F, PAN Y, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2023, 145(20): 11140–11150.
- [50] BAGOT P A, SILK O B, DOUGLAS J O, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 125: 156–165.
- [51] HILLERT M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations; Their Thermodynamic Basis[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [52] CHOU T H, HUANG J C, YANG C H, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 195: 71–80.
- [53] WAGIH M, NAUNHEIM Y, LEI T, *et al.* Acta Materialia[J], 2024, 266: 119674.
- [54] WAGIH M, SCHUH C A. Physical Review Letters[J], 2022, 129(4): 046102.
- [55] COHRON J W, LIN Y, ZEE R H, *et al.* Acta Materialia[J], 1998, 46(17): 6245–6256.
- [56] CRIMP M A, VEDULA K. Materials Science and Engineering[J], 1986, 78(2): 193–200.
- [57] XIAO B, ZHANG J, LIU S, *et al.* Acta Materialia[J], 2024, 262: 119459.
- [58] XIAO B, ZHANG J, LIU S, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2023, 160: 28–33.
- [59] ZHAO Y L, XIAO W C, ZHAO Z K, *et al.* Scripta Materialia[J], 2023, 229: 115371.
- [60] HOU J, GAN J, LI W, *et al.* Corrosion Science[J], 2023, 225: 111607.
- [61] LONG F R, BAIK S I, CHUNG D W, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 196: 396–408.
- [62] ZHOU N, JIANG S, HUANG T, *et al.* Science Bulletin[J], 2019, 64(12): 856–864.
- [63] HUANG S, LI W, ERIKSSON O, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 199: 53–62.
- [64] YAO K, LIU L, REN J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2021, 194: 113674.
- [65] MENG Y H, DUAN F H, PAN J, *et al.* Intermetallics[J], 2019, 111: 106515.
- [66] QIAO D, LIANG H, WU S, *et al.* Materials Characterization[J], 2021, 178: 111287.
- [67] FIRSTOV G S, KOSORUKOVA T A, KOVAL Y N, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2015, 2: S499–S503.
- [68] HE Q F, WANG J G, CHEN H A, *et al.* Nature[J], 2022, 602(7896): 251–257.
- [69] GIBSON I, ROSEN D W, STUCKER B, *et al.* Additive Manufacturing Technologies[M]. Switzerland: Springer, 2021.
- [70] GU D, SHI X, POPRAWA R, *et al.* Science[J], 2021, 372(6545): eabg1487.
- [71] LIU B, ZHANG P, YAN H, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2024, 10: 1–31.
- [72] VILARDELL A M, PELCASTRE L, NIKAS D, *et al.* Intermetallics[J], 2023, 156: 107849.
- [73] WANG M S, LIU E W, DU Y L, *et al.* Scripta Materialia[J], 2021, 204: 114151.
- [74] ZHOU Y H, LI W P, WANG D W, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 173: 117–29.
- [75] KHOMUTOV M, POTAPKIN P, CHEVERIKIN V, *et al.* Intermetallics[J], 2020, 120: 106766.
- [76] KAPLANSKII Y Y, LEVASHOV E A, KOROTITSKIY A V, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2020, 31: 100999.
- [77] FAN C, HU Z, LI G, *et al.* Virtual and Physical Prototyping[J], 2024, 19(1): e2356733.
- [78] HU Z, DONG H, MU Y, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2024, 283: 111556.
- [79] CHEN C H, CHEN Y J, SHEN J J, *et al.* Metals and Materials International[J], 2020, 26: 617–629.
- [80] WANG H, YANG P Y, ZHAO W J, *et al.* Nature Communications[J], 2024, 15(1): 6782.
- [81] ZHU Z, BASOALTO H, WARNKEN N, *et al.* Acta Materialia[J], 2012, 60(12): 4888–4900.
- [82] PELLEG J. Diffusion in the Iron Group L1₂ and B2 Intermetallic Compounds[M]. Berlin: Springer, 2016.
- [83] CHEN H, WANG Y D, NIE Z, *et al.* Nature Materials[J], 2020, 19(7): 712–718.
- [84] LANG R, CHEN H, ZHANG J, *et al.* Advanced Science[J], 2024, 6: 2402162.
- [85] LEE H C, CHEN Y J, CHEN C H, *et al.* Entropy[J], 2019, 21(10): 1027.

- [86] CHEN C H, CHEN Y J, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 162: 185–189.
- [87] NAKAYA Y, HAYASHIDA E, ASAKURA H, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2022, 144(35): 15944–15953.
- [88] LIU J, LEE C, HU Y, *et al.* SmartMat[J], 2023, 4(4): e1210.
- [89] XING F, MA J, SHIMIZU K I, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13(1): 5065.
- [90] LEMAITRE J, CHABOCHE J L. Mechanics of Solid Materials[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [91] MAZZER E M, DA SILVA M R, GARGARELLA P. *et al.* Journal of Materials Research[J], 2022, 37(1): 162–182.
- [92] VOLLMER M, AROLD T, KRIEGEL M J, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 2337.
- [93] KIM W C, LIM K R, KIM W T, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2022, 123: 100855.
- [94] LI S, CONG D, CHEN Z, *et al.* Materials Research Letters[J], 2021, 9(6): 263–269.
- [95] XIAO J F, SHEN Y N, MATSUNAGA S, *et al.* Intermetallics[J], 2024, 175: 108493.
- [96] MOGHADDAM A O, FEREDONNEJAD R, CABOT A. *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 960: 170802.
- [97] JIA Z, YANG T, SUN L, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(21): 2000385.
- [98] CHEN W, LUO S, SUN M, *et al.* Advanced Materials[J], 2022, 34(43): 2206276.
- [99] ZHU G, JIANG Y, YANG H, *et al.* Advanced Materials[J], 2022, 34(15): 2110128.
- [100] JIANG B, YU Y, CUI J, *et al.* Science[J], 2021, 371(6531): 830–834.
- [101] YAN J, LIU F, MA G, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 157: 129–134.
- [102] CAVA R J, TAKAGI H, ZANDBERGEN H W, *et al.* Nature[J], 1994, 367(6460): 252–253.
- [103] BAO J K, BUGARIS D E, ZHENG H, *et al.* Physical Review Materials[J], 2019, 3(2): 024802.
- [104] QU Y H, CONG D Y, SUN X M, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 134: 236–248.