

引用格式: 付正鸿, 李熙, 李志明. 高强韧抗氢脆高熵合金研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(1): 101-110.

FU Z H, LI X, LI Z M. Research Progress on Strong and Tough Hydrogen-Embrittlement Resistant High-Entropy Alloys[J]. Materials China, 2025, 44(1): 101-110.

## 特约专栏

# 高强韧抗氢脆高熵合金研究进展

付正鸿<sup>1</sup>, 李 熙<sup>1</sup>, 李志明<sup>2</sup>

(1. 西南交通大学力学与航空航天学院, 四川 成都 611756)

(2. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

**摘 要:** 材料的氢脆敏感性通常随其机械强度的提高而升高, 使得高强韧抗氢脆材料的开发面临挑战。高熵合金晶内显著的局部化学环境波动和晶格畸变有助于使其具有良好的氢相容性, 在实现高强韧和抗氢脆等特征方面展现出发展潜力。对近年来高强韧抗氢脆高熵合金的研究现状进行了综述: 首先总结了通过添加 C, N 和 B 等非金属间隙元素进行微合金化调控、析出相调控、主元比例调控和制备工艺优化等方式制备的高强韧高熵合金的抗氢脆性能; 然后基于合金中氢的吸附及扩散行为、氢诱导的变形组织演化等研究, 总结了合金的抗氢脆机理; 最后展望了高强韧、抗氢脆高熵合金的未来发展趋势。

**关键词:** 氢脆; 高熵合金; 高强度; 组织调控; 氢扩散; 变形机制

中图分类号: TG172; TG139 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)01-0101-10

## Research Progress on Strong and Tough Hydrogen-Embrittlement Resistant High-Entropy Alloys

FU Zhenghong<sup>1</sup>, LI Xi<sup>1</sup>, LI Zhiming<sup>2</sup>

(1. School of Mechanics and Aerospace Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The increasing susceptibility to hydrogen-embrittlement (HE) with the increase of material strength poses a key challenge in developing materials resistant to this phenomenon. High-entropy alloys (HEAs), characterized by significant localized chemical environment fluctuations and lattice distortions, demonstrate promising hydrogen compatibility. These attributes qualify them as potential candidates for manufacturing high-strength materials capable of withstanding HE. This article reviews the advancements in high-strength and HE-resistant HEAs. It begins by summarizing resistance improving to HE through strategies such as microalloying with non-metallic interstitial elements (e. g., C, N, and B), controlling precipitate phases, adjusting component ratios, and optimizing fabrication processes. The review then covers research on hydrogen absorption and diffusion behaviors, as well as the evolution of deformation microstructures induced by hydrogen in these alloys, and elucidates the mechanisms behind their HE resistance. Lastly, the paper projects future trends in the development of high-strength, toughness and HE-resistance HEAs.

**Key words:** hydrogen-embrittlement; high-entropy alloy; high strength; microstructure regulation; hydrogen diffusion; deformation mechanism

收稿日期: 2024-10-14 修回日期: 2024-12-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12402074); 四川省自然科学基金资助项目(2023NSFSC1302)

第一作者: 付正鸿, 男, 1989 年生, 助理教授, 硕士生导师,

Email: fuzhenghong@swjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202410009

## 1 前 言

氢能的规模化应用对解决能源危机、环境问题和实现可持续发展具有重要的战略意义, 已作为国家战略需求被纳入十四五规划和 2035 年远景目标<sup>[1]</sup>。通过高压将氢气压缩进行储输和加注是目前应用最广泛的氢能利用方式, 其主要的承载结构为金属材料体系。氢极易扩散

进入金属材料中,长期处于氢环境中的金属材料会发生塑性变形能力劣化、疲劳寿命降低及裂纹扩展速率加快等氢脆问题,并且随着氢压的增大,这些问题将愈加突出。我国目前的高压储输氢的体积密度仍低于 40 g/L,而美国已于 2020 年达到了 55 g/L<sup>[2]</sup>。欲进一步提高储氢体积密度,就必须增加氢气压力,这就迫切地需要开发具有更高的强度和抗氢脆性能的临氢金属结构材料。然而,材料强度的提高往往伴随着氢脆敏感性的升高,这一矛盾是目前开发抗氢脆材料所面临的主要挑战之一。

无论在气态氢、液态氢还是腐蚀环境中,只有原子态氢(H)才能扩散进入材料引起氢脆。由于氢原子体积小,具有很高的扩散性,也容易在服役过程中受应力和温度等因素驱动快速扩散到缺陷处并发生富集,从而造成无征兆的脆性断裂。氢脆自 1874 年被 Johnson<sup>[3]</sup> 首次报道以来,至今仍然是高强度结构材料面临的重要服役隐患。氢脆机理研究表明<sup>[4]</sup>:材料中的高能界面或晶体缺陷处由于氢的偏聚而成为氢脆裂纹形核点,加速裂纹的萌生;此外,氢促进位错运动也显著加速了塑性驱动的裂纹扩展,使变形极限和疲劳寿命恶化。这种力学性能的退化本质上受到材料内部可扩散氢的含量及分布的控制。因此,为了降低氢脆裂纹萌生概率,材料的微观结构需满足:① 基体具有较高的氢溶解度和较低的氢扩散系数;② 足够多的氢陷阱增加过饱和氢的吸收量,降低可扩散氢的比例。

高熵合金由多个组元构成,为设计开发具有优异力学和功能特性的新材料开拓了广阔的成分空间<sup>[5,6]</sup>。与传统金属材料(稀固溶体)相比,高熵合金(高浓度固溶体)晶内因显著的局部化学环境波动和晶格畸变形成了分布较广的氢扩散能垒<sup>[7]</sup>,宽域的势能分布使高熵合金晶格中形成了大量的氢陷阱<sup>[8]</sup>,因此高熵合金常表现出比传统金属材料更低的氢扩散系数和更高的氢溶解度。例如,具有单相 FCC 结构的 CoCrFeMnNi(本文中所有合金的成分均为原子数分数)高熵合金表现出比 304 和 316 不锈钢更好的氢相容性<sup>[8,9]</sup>。但 CoCrFeMnNi 高熵合金的屈服强度和抗拉强度较低,分别仅为 250 MPa 和 550 MPa 左右。为了进一步优化高熵合金的强韧性与抗氢脆性能,国内外学者们通过成分优化、组织调控、工艺改进等方法,发展了一系列高强韧、抗氢脆的高熵合金,并对相关机理进行了揭示。

本文首先总结了基于微合金化、第二相析出、组元比例优化和制备工艺改进等调控方式制备的高强韧高熵合金的抗氢脆性能,然后从这些合金中氢的吸附及扩散行为、氢诱导的变形组织演化方面总结合金的抗氢脆机理,最后展望了高强韧抗氢脆高熵合金未来的发展趋势。

## 2 抗氢脆性能

氢进入材料后,主要通过对材料的塑性变形性能产生影响从而劣化材料的力学性能。因此国内外学者在对高熵合金的抗氢脆性能进行评价时,多采用预充氢后的拉伸性能实验进行定量评价。对充氢和未充氢的试样在室温下进行拉伸,通过比较充氢前后试样的断后延伸率损失量来衡量材料的抗氢脆性能。材料中的氢浓度主要采用热脱附光谱进行测定,根据获得的氢脱附速率随温度(时间)的变化曲线,由氢脱附速率对时间进行积分,可获得材料中的氢浓度,其测量精度可以达到  $10^{-8}$ 。其次,通过氢逸出峰的位置和高低,结合微观组织分析,可以推测氢的捕获位置。根据峰值温度随升温速率的变化,可以得到氢的吸附能,分析材料中氢陷阱的种类以及捕获氢的能力。

图 1 比较了典型的 FCC 结构 CoCrFeMnNi 高熵合金与镍基合金、不锈钢、铝合金及钛合金等材料的抗氢脆性能<sup>[10-12]</sup>。可以看出,CoCrFeMnNi 高熵合金表现出较小的塑性损失,但相对于其他金属材料,其强度还相对较低。近年来研究人员通过调整合金元素比例、调控微观组织结构和优化制备工艺等,发展出了一系列非等原子比高熵合金。相对于等原子比的 FCC 结构高熵合金,非等原子比高熵合金不仅具有良好的强塑性匹配,在抗氢脆断裂方面也表现出了优异的性能。

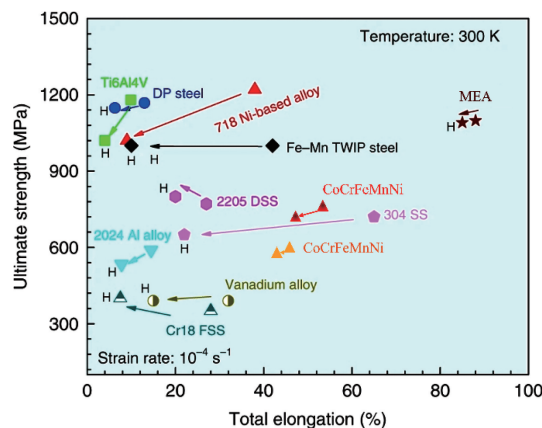


图 1 CoCrFeMnNi 高熵合金与其他金属材料的抗氢脆性能对比<sup>[10-12]</sup>

Fig. 1 Comparison of the hydrogen-embrittlement resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy and other metallic materials<sup>[10-12]</sup>

图 2 总结了部分非等原子比高熵合金在充氢和未充氢条件下的拉伸性能<sup>[13-28]</sup>。总体来看,非等原子比高熵合金不仅拥有与等原子比高熵合金相当的抗氢脆性能,其强度通常还会优于等原子比高熵合金,部分合金甚至表现出了氢致强化效应,即强度和塑性同时提高。其主要调控方

法包括: ① 添加 C、N 和 B 等非金属间隙元素实现微合金化; ② 析出相调控; ③ 组元比例优化; ④ 通过制备工艺调节位错组态等。

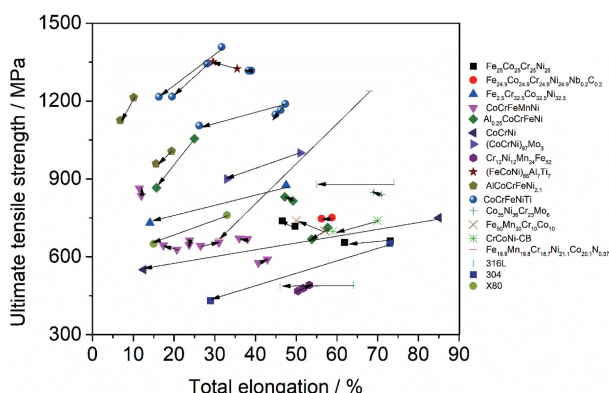


图 2 非等原子比高熵合金在充氢和未充氢条件下的拉伸性能对比<sup>[13-28]</sup>

Fig. 2 Comparison of tensile properties of non-equiatomic high-entropy alloys with and without hydrogen charging<sup>[13-28]</sup>

## 2.1 间隙元素调控

C 和 N 可以通过提高层错能来增加奥氏体稳定性, 一般认为有利于提高材料的抗氢脆性能<sup>[29]</sup>。Luo 等<sup>[30]</sup>在等原子比 CoCrFeMnNi 高熵合金中加入 C 进行微合金化, 合金的抗拉强度从 730 提高至 940 MPa, 尽管断后延伸率有所下降, 但在氢浓度为  $6.69 \times 10^{-5}$  时其断后延伸率仅下降了 5% 左右。此外, 在等原子比 FeNiCoCr 高熵合金中同时加入 C 和 Nb 析出纳米 NbC, 合金在氢浓度为  $4.3 \times 10^{-6}$  时其塑性损失仅为 4.4%, 而相同氢浓度下 FeNiCoCr 高熵合金的塑性损失为 15.3%<sup>[13]</sup>。Wang 等<sup>[31]</sup>通过原位分析发现, Fe<sub>49.5</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>C<sub>0.5</sub> 间隙亚稳高熵合金中氢浓度高于  $6.93 \times 10^{-5}$  后才会出现氢诱导的  $\epsilon$ -马氏体相变, 表现出良好的氢相容性。作者的相关研究也显示<sup>[32]</sup>, 通过加入 C 或 N 可以调控 Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> 高熵合金的层错能及变形机制, 具有适中层错能的 Fe<sub>49.5</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>C<sub>0.5</sub> 间隙亚稳高熵合金在塑性变形过程中形成更加细小和均匀的  $\epsilon$ -马氏体和变形孪晶, 具有较好的抗氢脆性能, 在相同或接近的充氢条件下, 其抗氢脆性能优于高锰钢<sup>[33]</sup>。高熵合金中添加 N 可以显著提高合金的强度, 但 N 会显著促进位错平面滑移导致晶界出现严重的局部微观应力集中而诱导氢富集, 不利于改善抗氢脆性能<sup>[28, 32, 34]</sup>。此外, Chen 等<sup>[35]</sup>报道了向 CoCrNi 中熵合金添加微量的 B 使之在晶界偏聚, 使合金在充氢后的断裂模式由沿晶型变为穿晶型, 塑性损失率显著下降。Ding 等<sup>[27]</sup>在 CoCrNi 中熵合金中同时掺杂微量的 C 和 B, 合金的强度和抗氢脆性能同时提高。总体来看,

在高熵合金中添加微量的 C 和 B 对提高合金强度和抑制氢致沿晶开裂均是有利的。一方面, 通过调控层错能来细化变形组织, 可以有效改善晶界处应力集中引起的氢富集; 另一方面, 晶界强化元素的偏聚有助于提高晶界强度。需要注意的是, 过量的 C 容易形成粗大的碳化物, 成为氢脆裂纹的潜在萌生点; 此外, 添加过量的 B 可能导致晶界脆化。

## 2.2 析出相调控

可以通过第二相析出强化显著提高高熵合金的强度, 在制备高强韧高熵合金方面已得到广泛应用。氢进入材料后, 会吸附于空位、位错、晶界和析出相等氢陷阱中。然而, 空位和位错等低结合能可逆氢陷阱内吸附的氢极易脱附并在晶界处偏聚, 从而引起沿晶开裂型氢脆<sup>[36]</sup>, 通过析出弥散的不可逆氢陷阱以抑制氢脆成为了近年来开发抗氢脆合金的研究热点。Chen 等<sup>[13]</sup>在 FeNiCoCr 高熵合金中添加 C 和 Nb 析出纳米 NbC, 实现了合金强度和抗氢脆性能的同时提升。Cheng 等<sup>[37]</sup>通过在 CoCrNi 中熵合金中添加 Al 和 Ti 形成有序的 L1<sub>2</sub> 析出相, 也实现了合金的强度和抗氢脆性能同时提升。Cheng 等<sup>[22]</sup>报道了一种晶界 L2<sub>1</sub> 和晶内 L1<sub>2</sub> 共析出的 (FeCoNi)<sub>86</sub>Al<sub>7</sub>Ti<sub>7</sub> 高熵合金, 其抗拉强度超 1300 MPa, 电化学预充氢 24 h 后强度未发生明显改变, 塑性损失仅为 16%。但目前关于这些析出相对氢扩散行为及氢脆性能的影响还停留在传统材料的理论基础上, 考虑到高熵合金材料基体成分和局部化学环境的复杂性, 有必要通过理论计算及微观表征等方法对其吸附动力学及机制进行进一步揭示。

## 2.3 组元比例调控

通过调整组元比例不仅可以更大程度地发挥高熵合金的晶格畸变效应, 还可以使合金兼具多种变形机制, 并更好地发挥不同组元与氢之间的相容性。Li 等<sup>[14]</sup>研究发现, 通过将 Fe 含量从 2.5% 提高至 25% (原子数分数), 由氢引起的塑性损失从 ~70% 降低至 ~6%, 并且有效地抑制了脆性沿晶断裂, 转为典型的韧性穿晶断裂。Fu 等<sup>[25]</sup>报道了一种 Co<sub>35</sub>Ni<sub>36</sub>Cr<sub>23</sub>Mo<sub>6</sub> 高熵合金, 其室温抗拉强度和断后延伸率分别为 840 MPa 和 71%, 在电化学预充氢 12 h 后拉伸性能未发生明显改变。An 等<sup>[38]</sup>采用 Mn 替代 Co, 制备了无 Co 的低成本非等原子比 Fe<sub>27</sub>Ni<sub>28</sub>Mn<sub>27</sub>Cr<sub>18</sub> 高熵合金, 在预充氢后表现出了极高的间隙固溶强化, 屈服强度和抗拉强度大幅提高。此外, Luo 等<sup>[26]</sup>在非等原子比 Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> 高熵合金中也发现了由氢引起的强化效应。成分的优化不仅改变了材料的塑性变形机制, 而且通过增加强氢相容性元素, 提高合金整体的溶氢能力, 从而改善合金的抗氢脆性能。如何进一步优化成分比例, 实现多种强化机制与氢相容性

的有效耦合,发展低成本的高熵合金,是未来抗氢脆高熵合金发展需要着重考虑的问题。

## 2.4 制备工艺调节位错组态

基于成分调控的高熵合金目前主要通过传统的熔炼、轧制和退火等工艺进行制备。随着近年来增材制造技术的快速发展,尤其是激光增材制造技术为制备高强韧抗氢脆高熵合金提供了新的思路。激光增材制造技术可以直接制造具有超细微结构的复杂几何零件,大幅度减少零部件制造周期和成本,并获得比传统工艺制造的材料更为优异的综合性能。在氢脆方面,激光增材制造的 316L 不锈钢<sup>[39]</sup>和 304 不锈钢<sup>[40]</sup>均表现出比传统工艺制备的同牌号合金更好的抗氢脆能力,激光粉末床熔化(laser powder bed fusion, LPBF)制备的 CoCrFeMnNi 高熵合金也保持了良好的抗氢脆性能<sup>[16-18]</sup>。Kim 等<sup>[17]</sup>研究发现,LPBF 工艺制备的 CoCrFeMnNi 高熵合金中形成了纳米氧化物,由于氢的固溶强化作用预充氢后屈服强度从 729.6 提高至 752.6 MPa,断后伸长率仅降低了 0.5%。作者<sup>[41]</sup>提出通过热处理修饰 LPBF 制备的 CoCrFeMnNi 高熵合金中的胞状结构,在保留合金高强度的同时,大幅度提高其抗氢脆性能。Shiratori 等<sup>[24]</sup>通过 LPBF 工艺制备了 CoCrFeNiTi 基高熵合金,结合相应的热处理工艺,其强度和抗氢脆性能均优于 Inconel 718 合金。这种抗氢脆性能的改善主要来源于材料中均匀分布的位错胞结构。位错是氢在材料中的主要陷阱之一,比晶界和晶格间隙具有更高的氢脱附能。在 LPBF 制备的高熵合金中,其位错多为紧密缠结的不可动位错,从而降低氢扩散性。尽管 LPBF 工艺制备的高熵合金均表现出了比传统工艺制备的同成分合金更高的拉伸强度和抗氢脆性能,但大部分合金均需要通过较高温度的后续热处理,对直接成形零部件的几何尺寸稳定性的影响有待进一步验证。此外,LPBF 工艺不可避免地会在材料中形成孔洞及氧化物等缺陷,其对氢环境下高熵合金疲劳性能的影响还有待进一步验证。

## 3 抗氢脆机理及设计方法

氢对金属材料力学性能的影响是多尺度的,从三维的氢化物,到二维的表界面、一维的位错、零维的空位,直至原子结合能<sup>[4]</sup>。因此,学者们对氢脆的研究在宏观层面上主要集中在力学性能、断口特征、裂纹尖端塑性区变形组织等,在微观层面上则主要集中在氢与界面、析出相和位错的交互作用以及原子尺度的模拟计算等。基于近一个半世纪来的研究,形成了诸如氢致相变(hydrogen-induced phase transformation, HIPT)<sup>[42]</sup>、氢致分离(hydrogen-enhanced decohesion, HEDE)<sup>[43]</sup>、氢促进局部塑性(hydrogen-enhanced localized plasticity, HELP)<sup>[44]</sup>、氢

促进微孔聚合(nanovoid coalescence, NVC)<sup>[45]</sup>及多种机制复合(HEDE+HELP)等氢脆机理,如图 3 所示<sup>[46]</sup>。而从氢的扩散及分布来看,这些机制均与局部富集的氢与材料微结构的交互作用相关,氢的不均匀扩散和局部富集是裂纹萌生和扩展的主要因素。以下主要从高熵合金的氢吸附行为、氢扩散行为及氢引起的塑性变形组织演化 3 个方面对相关机理进行简要总结。

### 3.1 氢吸附与扩散行为

氢进入材料后,会吸附于空位、位错、晶界和析出相等氢陷阱中。然而,空位和位错等低结合能可逆氢陷阱内吸附的氢极易脱附并在晶界处偏聚,从而引起沿晶开裂型氢脆<sup>[36]</sup>,通过析出弥散的不可逆氢陷阱以抑制氢脆成为了近年来开发抗氢脆合金的研究热点,其主要方法是通过界面(相界、晶界等)调控,降低界面处由氢引起的 HEDE 机制。Chen 等<sup>[13]</sup>通过在 FeNi-CoCr 高熵合金中形成共格/半共格的 NbC/FCC 基体界面作为可逆的氢陷阱,从而提高了合金对溶解氢的相容性。此外,NbC 还通过阻碍位错滑移的方式阻止了氢的传输,从而使合金表现出高强度和优异的抗氢脆性能。然而,粗大的碳化物也可能成为高熵合金中潜在的氢脆裂纹萌生点<sup>[47]</sup>。高熵合金中  $\sigma$  相也决定着其抗氢脆性能。Wang 等<sup>[48]</sup>研究发现,等原子比 CoCrFeMnNi 高熵合金在低温退火时形成的 FCC/ $\sigma$  相界面对氢的敏感性高于晶界,该界面的存在显著加剧了氢引起的拉伸性能劣化。在高强的 (FeCoNi)<sub>86</sub>Al<sub>7</sub>Ti<sub>7</sub> 高熵合金中,由氢引起的裂纹主要表现为晶间裂纹,晶界 L2<sub>1</sub> 相与晶界处位错滑移的相互作用促进了 HEDE 机制<sup>[21]</sup>。Marques 等<sup>[49]</sup>在 Fe<sub>38</sub>Mn<sub>25</sub>Ni<sub>24</sub>Co<sub>5</sub>Cr<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub> 高熵合金中通过时效析出  $\gamma'$  相,显著降低了氢在合金内的扩散,并改善合金的力学性能,但未影响到合金的氢脆敏感性。

在 FCC 结构的高熵合金中,氢引起的主要断裂模式为沿晶开裂,因此很多学者通过调控晶界的氢吸附行为,改善高熵合金的脆性沿晶开裂倾向。Kim 等<sup>[50]</sup>发现 C 可以在晶界偏聚从而抑制 C 掺杂 Fe<sub>38</sub>Mn<sub>41</sub>Ni<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>C<sub>1</sub> 高熵合金在预充氢过程中晶界上的氢偏聚,在材料内部形成均匀的氢分布。Li 等<sup>[14]</sup>通过在 FCC 结构 Fe<sub>x</sub>(CrCoNi)<sub>1-x</sub> 高熵合金中形成沿晶界的局部 Cr 偏析,增强了晶界的结合强度,并由于降低了晶界能量而抑制了晶界处的局部氢偏析,使合金具有优异的抗氢脆性能,克服了高熵合金的氢致沿晶开裂,如图 4 所示。Marques 等<sup>[51]</sup>通过第一性原理计算模拟证实了 Cr 在高熵合金中与氢有较强的相互作用。C、B 和 Cr 元素在晶界处的共偏析不仅提高了晶界的结合强度,还阻碍了氢在晶界处的扩散和积累,从而使合金抗氢脆性能得到改善<sup>[27]</sup>。

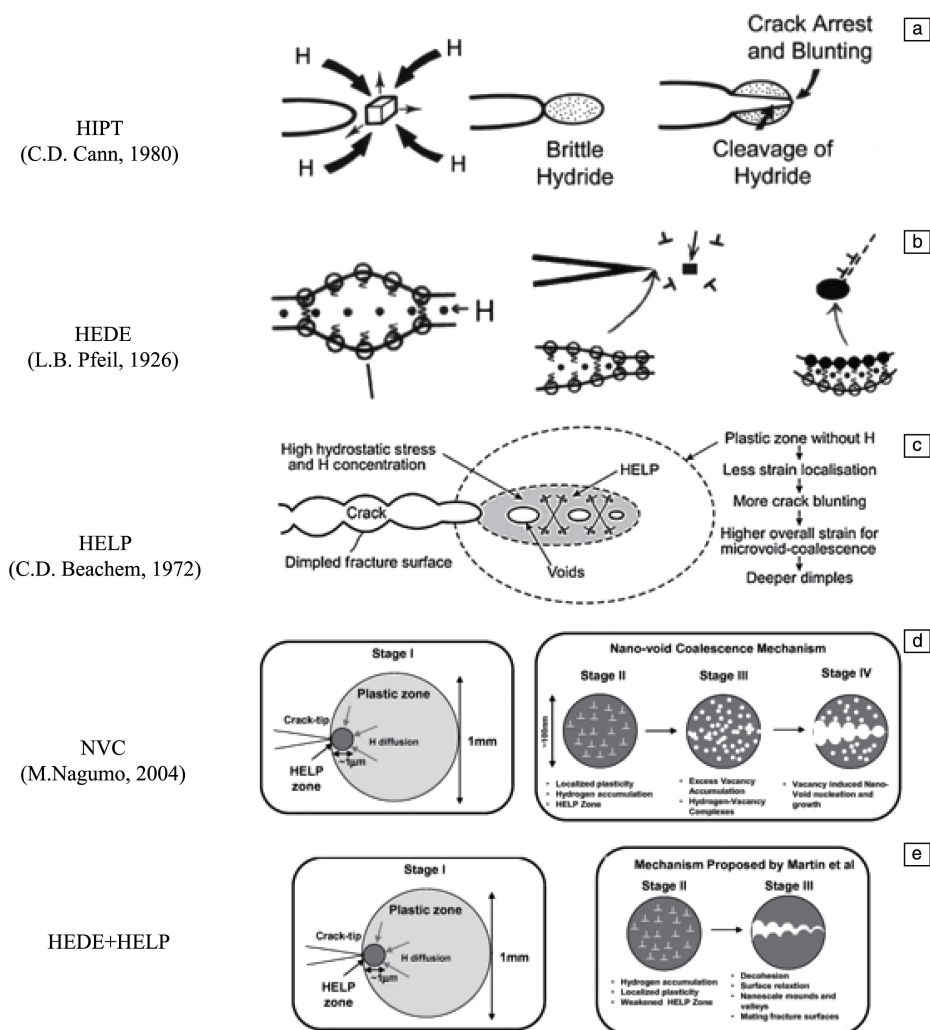


图 3 氢脆机理示意图<sup>[46]</sup>: (a) 氢致相变, (b) 氢致分离, (c) 氢促进局部塑性, (d) 氢促进微孔聚合, (e) 氢致分离+氢促进局部塑性

Fig. 3 Schematic of the hydrogen-embrittlement mechanisms<sup>[46]</sup>: (a) hydrogen-induced phase transformation (HIPT), (b) hydrogen-enhanced decohesion (HEDE), (c) hydrogen-enhanced localized plasticity(HELP), (d) nanovoid coalescence(NVC), (e) HEDE+HELP

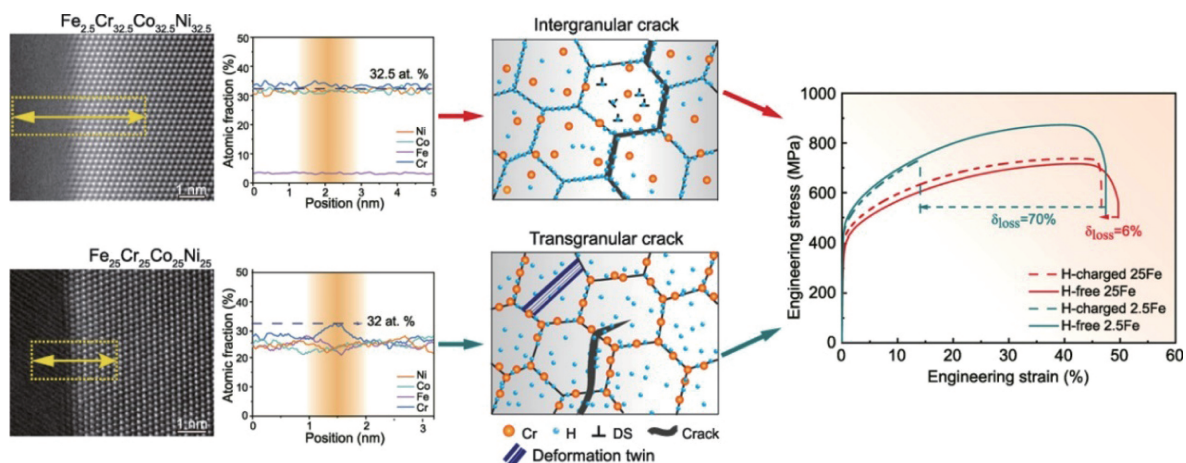


图 4 晶界 Cr 偏聚克服 FeCrCoNi 系高熵合金氢致沿晶开裂<sup>[14]</sup>

Fig. 4 Cr segregation along grain boundary overcomes hydrogen-induced intergranular cracking in non-equiatom FeCrCoNi high-entropy alloys<sup>[14]</sup>

高熵合金中的初始位错对其抗氢脆性能也有显著影响。Gao 等<sup>[52]</sup>通过预应变增加了 LPBF 制备 CoCrFeMnNi 高熵合金中的位错密度,但并未恶化其抗氢脆性能,这主要归结于新形成的位错对氢的吸附作用,抑制了 HELP 机制。Cheng 等<sup>[18]</sup>研究发现,虽然不合适的工艺参数会形成制造缺陷并降低力学性能,但胞状结构可以为 LPBF 制备 CoCrFeMnNi 高熵合金带来氢诱导的应变硬化平台,从而减少氢脆造成的损害。Mohammadi 等<sup>[53]</sup>通过高压扭转在  $\text{Al}_{0.1}\text{CrFeCoNi}$  高熵合金中形成剧烈的塑性变形,引入的纳米孪晶和 L-C 位错锁等低活性晶格缺陷可抑制氢增强的局部塑性和应力集中,该高熵合金展示出了极高的屈服强度 (1.96 GPa) 和较高的断裂伸长率 (10%)。

在原子尺度模拟方面,Zhou 等<sup>[8]</sup>通过第一性原理计算分析了 304 不锈钢、316 不锈钢、CoCrFeNi 高熵合金和 CoCrFeMnNi 高熵合金 4 种材料的氢吸附、表面能及断裂能,如图 5 所示。研究发现所有合金中氢的吸附位置均呈统计分布,当氢浓度较低时,氢原子会被有效地困在晶格中,从而难以向缺陷或界面聚集。0%, 50% 及 100% 氢覆盖的 (111) 面的表面能,在各种合金中都表现出极高的相似性。在两种代表性热力学条件下 304 不锈钢和 CoCrFeNi 高熵合金具有最低的断裂能,然而实验结果显示它们的氢脆倾向却迥异。因此,奥氏体合金的氢脆差异并非仅由氢吸收或氢导致的断裂能降低所能完全解释,说明解释这些差异需要比目前对 FCC 结构 Ni 的研究更为复杂的理论。Wang 等<sup>[54]</sup>使用第一性原理计算研

究了溶质氢原子对 CoCrFeMnNi 高熵合金中的空位形成能及结合能的影响。研究发现,氢原子倾向于占据靠近空位的八面体间隙位点,并从周围的第一近邻原子吸引电荷,减弱了空位周围原子的稳定性并降低了空位形成能。引入氢原子后,CoCrFeMnNi 高熵合金中空位及空位团簇的形成能都有所下降,但仍然高于纯 Fe 和 Ni 中的相应值。此外,CoCrFeMnNi 高熵合金中空位的结合能降低幅度远低于纯 Fe 和 Ni,且在某些情况下空位的结合能甚至有所增加。第一性原理计算结果表明,尽管溶质氢原子促进了空位的形成,但它不利于空位聚集成团簇以形成微孔。这为实验中观察到的 CoCrFeMnNi 高熵合金良好抗氢脆性提供了一个很好的解释。Song 等<sup>[55]</sup>通过第一性原理计算发现,BCC 高熵合金 TiCrTaV 中氢原子倾向于占据四面体间隙,氢的扩散也表现为缓慢效应,扩散势垒的显著增加打破了 BCC 结构中氢扩散的周期性和对称性,从而减缓了氢的积累速度。高熵合金中独特的晶格畸变导致了局部氢溶解能的宽域分布,低能位点上氢的捕获增加了扩散障碍。氢的扩散路径呈之字形,前向和后向扩散的不对称性导致氢在高熵合金中的缓慢扩散<sup>[56]</sup>。Zhou 等<sup>[7]</sup>通过机器学习算法构建了一个从高熵合金局部化学环境预测氢解离能的模型,研究发现具有低氢扩散系数的高熵合金具有较高的 Co 和 Mn 含量,并提出了扩散系数与化学组成之间的定量关系,为设计具有低氢扩散系数及高抗氢脆性的高熵合金提供了指导。

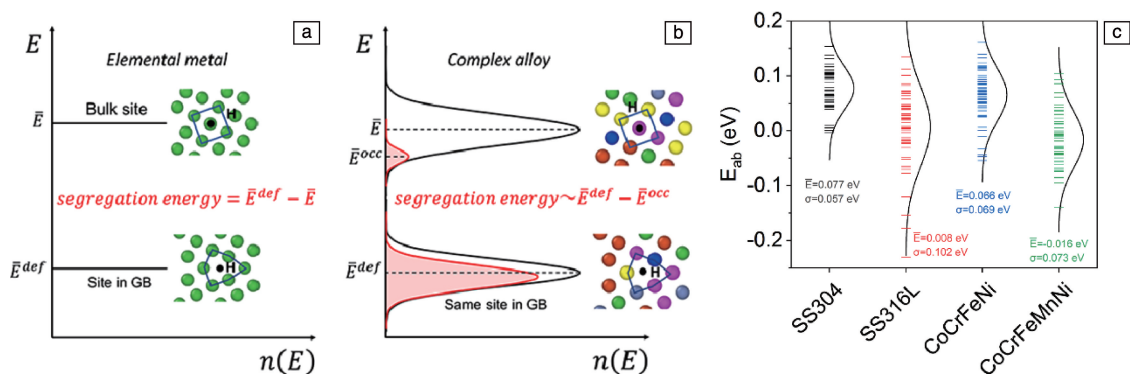


图 5 纯金属和复杂合金中氢吸附能分布示意图(a, b)及不同奥氏体合金中的吸附能(c)<sup>[8]</sup>

Fig. 5 Schematic distribution of hydrogen adsorption energy in pure metals and complex alloys (a, b) and adsorption energies in different austenitic alloys (c)<sup>[8]</sup>

### 3.2 氢作用下的变形行为

塑性变形过程中变形组织的形成及演化直接影响材料的应力-应变响应和裂纹萌生,而变形组织的形成及演化则可与氢发生交互作用,影响氢的扩散及局部富集,二者的协同作用将显著改变材料的力学行为<sup>[36, 57]</sup>。因此,在研究高熵合金在氢作用下的变形行为时,有必要

考察组织演化和氢扩散之间的协同作用。

对于稳态的高熵合金,其主要变形机制为位错滑移。无 Co 的  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cr}_{10}$  高熵合金在充氢后其应变硬化率急剧下降,合金中的位错运动被增强,这导致氢快速传输至晶界并在晶界处形成位错塞积和氢富集,进而导致更为严重的氢脆<sup>[58]</sup>。Chung 等<sup>[21]</sup>研究证实,具有较高

层错能的  $\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{12}\text{Mn}_{24}\text{Fe}_{52}$  高熵合金在常温下展现出高抗氢脆性能, 强度和断后延伸率同时提升, 高层错能产生的位错结构使其展现出良好的氢相容特性, 如图6所示。主要由FCC相组成的  $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNi}$  高熵合金由于溶解的氢降低了堆垛层错能, 并促进了平面位错滑移, 从而提高了合金的强度和延展性, 对电化学氢脆具有“免疫性”<sup>[59]</sup>。氢降低不稳定和稳定的层错能, 主要源于氢与金属原子之间的电子转移<sup>[56]</sup>。

适当的孪生能力和孪生应变可以极大地抑制晶间裂纹形成。通过控制微观组织来调整孪生能力, 对于LPBF制备的高熵合金从氢脆向延性的转变至关重要。对LPBF制备的  $\text{CoCrFeMnNi}$  高熵合金在900℃热处理, 减少了合

金胞状结构壁上的位错密度并消除了Mn的偏聚, 实现了LPBF制备高熵合金中的氢致延性, 这主要与其变形过程中的纳米孪生有关<sup>[16]</sup>。Kim等<sup>[17]</sup>通过LPBF技术制备的  $\text{CoCrFeMnNi}$  高熵合金显示出729.6 MPa的屈服强度, 并由于其较高的氢溶解性和易形成变形孪晶特性, 具有优异的抗氢脆性能。Cheng等<sup>[18]</sup>研究发现, LPBF工艺制备的  $\text{CoCrFeMnNi}$  高熵合金在充氢后的变形过程中出现了更多的变形孪晶, 这归因于氢的引入导致堆垛层错能的降低。纳米级的变形孪晶和交叉孪晶系统有助于形成额外的加工硬化, 从而形成应变硬化平台, 导致应变硬化率的增加或应变硬化损失的减轻, 如图7所示。作者前期的研究也证实了通过精确控制退火工艺

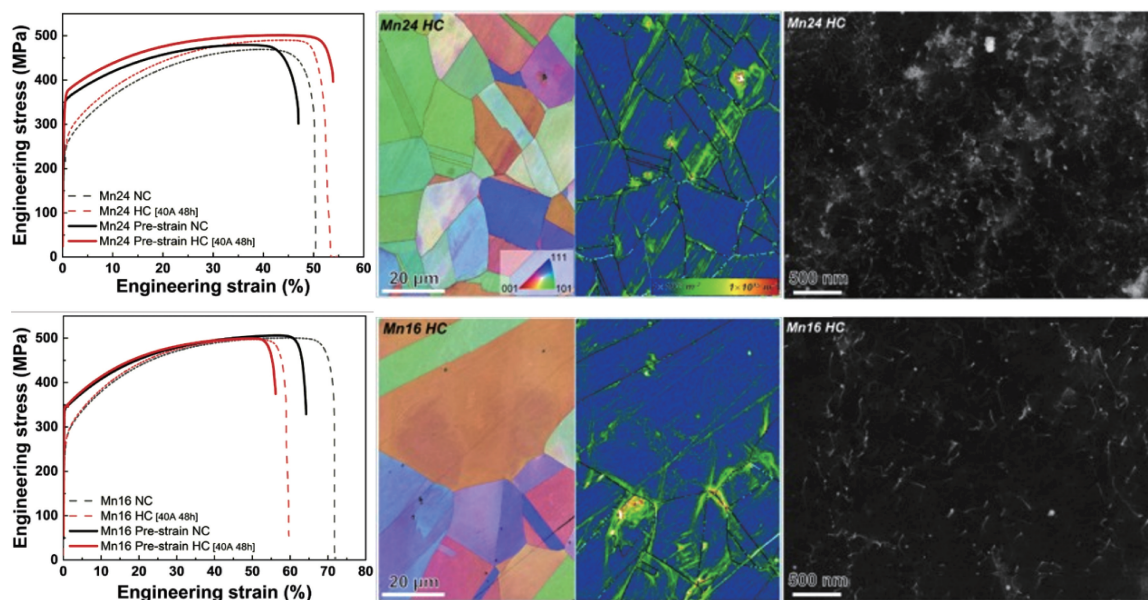


图6 高层错能形成位错胞结构提高抗氢脆性能<sup>[21]</sup>

Fig. 6 High stacking fault energy inducing dislocation cell structures enhances resistance to hydrogen-embrittlement<sup>[21]</sup>

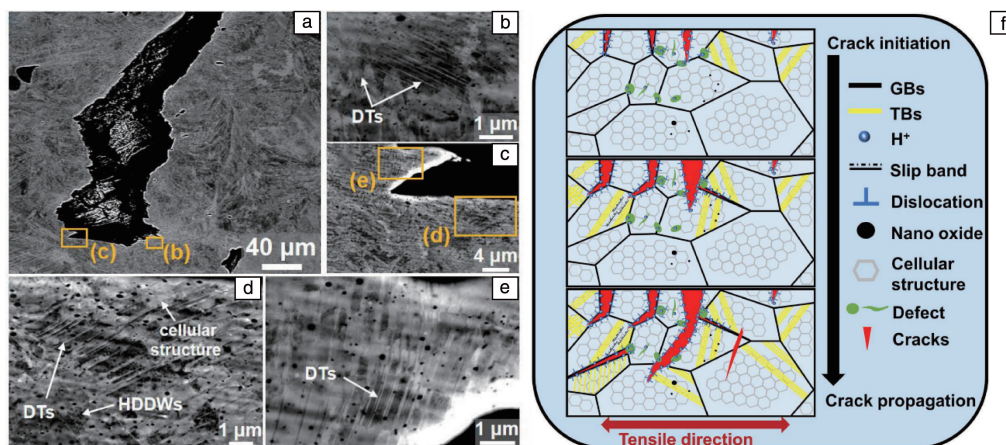


图7 LPBF制备的  $\text{CoCrFeMnNi}$  高熵合金通过氢诱导孪生减少沿晶氢脆<sup>[18]</sup>

Fig. 7 Hydrogen-induced twinning reduces of LPBF-prepared  $\text{CoCrFeMnNi}$  high-entropy alloy intergranular hydrogen-embrittlement<sup>[18]</sup>

修饰 LPBF 制备 CoCrFeMnNi 高熵合金中的胞状结构可以有效提高合金的抗氢脆性能, 氢通过增强的局部塑性、纳米孪晶和位错胞的形成, 延迟了裂纹的萌生和扩展<sup>[41]</sup>。

在再结晶的 CoCrFeMnNi 高熵合金中, 随着充氢时间的增加, 屈服强度先降低后增加, 这种现象归因于由氢引起的软化效应和氢增强孪晶形成效应之间的竞争<sup>[9]</sup>。Mo 掺杂可以促进以孪生为主的变形过程, 该过程可以通过位错运动抑制氢的重新分布, 从而抑制氢诱导的晶界开裂, 同时提高 CoCrNi 中熵合金的强度和抗氢脆性能<sup>[20]</sup>。Guo 等<sup>[60]</sup>采用原子模拟方法探究了 FeNiCr 中熵合金中氢与孪晶成核之间的复杂相互作用。均匀孪晶成核遵循经典的帕斯卡分布, 该过程得到氢的促进, 而表面结合的氢则抑制这一过程。孪晶结构的存在显著增强了合金的整体强度、延展性和韧性。

对于亚稳态的高熵合金, 其氢脆机制则与变形过程中的马氏体相变密切相关。Luo 等<sup>[26]</sup>对  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  亚稳态高熵合金充氢后的拉伸变形分析发现, 充氢试样

的断裂主要由局部塑性变形控制, 裂纹主要在奥氏体晶界处  $\varepsilon$  马氏体片层的接触区域萌生和扩展, 较小比例裂纹沿  $\gamma/\varepsilon$  界面或夹杂物界面扩展。间隙元素 C 和 N 的掺杂可以提高亚稳高熵合金基体的稳定性, 并增强位错平面滑移。作者对原位电化学充氢-慢应变速率拉伸断裂后的变形微观组织分析结果(图 8)显示<sup>[32]</sup>: 不含 C 和 N 的  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  亚稳高熵合金未观察到明显的  $\varepsilon$  马氏体和  $\varepsilon/\gamma$  界面开裂, 但过多的马氏体相变冲击晶界形成的微观应力集中会造成晶界上局部氢富集, 导致较严重的沿晶开裂; 含 0.5% C 的  $\text{Fe}_{49.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}$  间隙亚稳高熵合金具有适中的奥氏体稳定性和层错能, 由于适中的马氏体相变和孪生而表现出良好的抗氢脆性能; C 和 N 同时掺杂可进一步稳定 FCC- $\gamma$  基体, 并促进  $\text{Fe}_{48.5}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_{0.5}\text{N}_{1.0}$  间隙高熵合金拉伸变形过程中位错平面滑移, 这种平面滑移同样会在晶界形成局部微观应力集中而诱导氢富集, 导致严重的沿晶开裂。

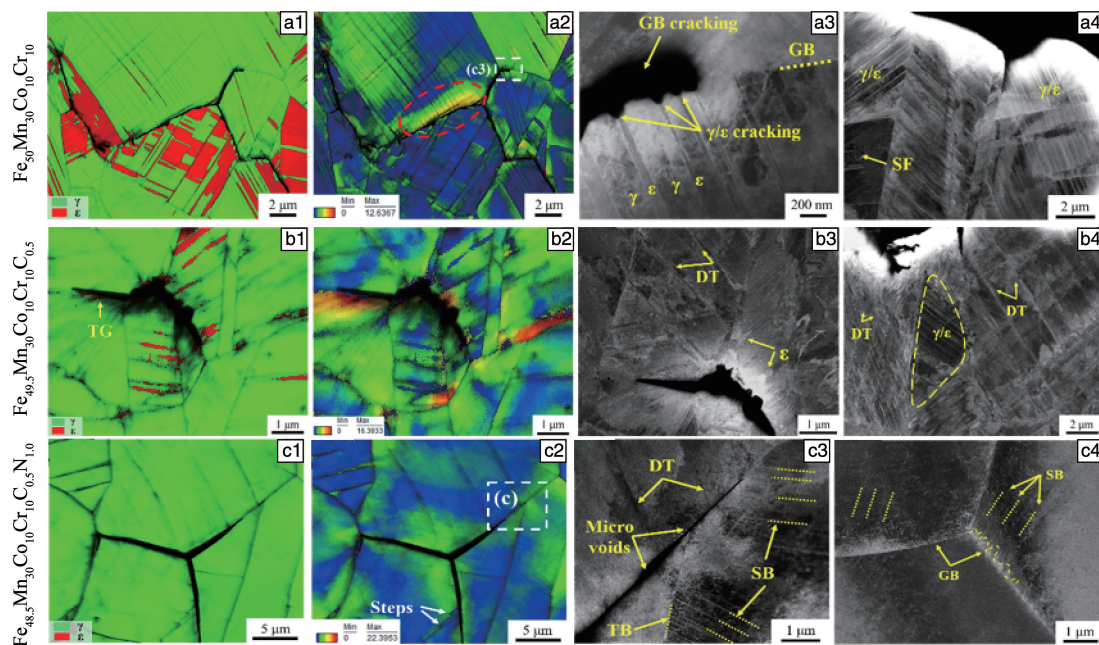


图 8  $\text{Fe}_{50-x-y}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_x\text{N}_y$  高熵合金原位充氢-拉伸断裂后的变形组织<sup>[32]</sup>

Fig. 8 Deformation microstructure of the  $\text{Fe}_{50-x-y}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{C}_x\text{N}_y$  high-entropy alloy strained to failure under *in-situ* hydrogen charging<sup>[32]</sup>

## 4 结 语

高熵合金晶内强烈的局部化学环境波动和晶格畸变使其具有良好的氢相容性, 在克服“氢脆敏感性随材料强度的提高而升高”这一问题上具有巨大的发展潜力。

由于高熵合金晶内具有较低的氢扩散系数, 其氢致开裂主要发生在晶界处, 因此国内外学者在开发高强韧抗氢脆高熵合金时, 着重对如何克服氢致沿晶开裂进行

了大量研究工作。例如, 通过使 C, B 和 Cr 等元素在晶界偏聚提高晶界的结合力和氢相容性; 通过析出第二相作为氢陷阱减少材料内可扩散氢含量; 通过成分比例优化和制备工艺调控, 使合金兼具多种塑性变形机制, 尤其对孪生变形的调控, 有助于改善由变形组织演化引起的晶界氢富集。此外, 通过采用先进的制备工艺, 尤其是激光粉床熔化(LPBF)工艺, 实现了对高熵合金微观组织更精细的调控, 为发展高强韧抗氢脆高熵合金提供了新的路径。

近年来模拟计算和机器学习方法的快速发展也为高强韧抗氢脆高熵合金的设计提供了新思路。通过深入探究合金元素及微观组织与氢的交互作用机制, 结合先进计算方法指导高熵合金成分优化和工艺调控, 有望实现更高强韧的抗氢脆合金材料。

随着氢能产业的深入发展和人们对氢能安全的迫切关注, 高熵合金以其独特的高强韧性和抗氢脆性能, 有望作为新型临氢结构材料而应用于氢的储运、加注和应用等环节。

## 参考文献 References

- [1] 刘玮, 万燕鸣, 熊亚林, 等. 储能科学与技术[J], 2022, 11(2): 635–642.  
LIU W, WAN Y M, XIONG Y L, *et al.* Energy Storage Science and Technology[J], 2022, 11(2): 635–642.
- [2] 李建, 张立新, 李瑞懿, 等. 储能科学与技术[J], 2021, 10(5): 1835–1844.  
LI J, ZHANG L X, LI R Y, *et al.* Energy Storage Science and Technology[J], 2021, 10(5): 1835–1844.
- [3] JOHNSON W H. Proceedings of the Royal Society of London[J], 1874, 23: 168–179.
- [4] 解德刚, 李蒙, 单智伟. 中国材料进展[J], 2018, 37(3): 215–223.  
XIE D G, LI M, SHAN Z W. Materials China[J], 2018, 37(3): 215–223.
- [5] HU R, JIN S B, SHA G. Progress in Materials Science[J], 2021, 117: 100740.
- [6] LI W D, XIE D, LI D Y, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2021, 118: 100777.
- [7] ZHOU X Y, ZHU J H, WU Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2022, 224: 117535.
- [8] ZHOU X, CURTIN W A. Acta Materialia[J], 2020, 200: 932–942.
- [9] LI X F, FENG Z, SONG X L, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 198: 110073.
- [10] LUO H, SOHN S S, LU W J, *et al.* Nature Communications[J], 2020, 11(1): 3081.
- [11] ZHAO Y K, LEE D H, SEOK M Y, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 135: 54–58.
- [12] PU Z, CHEN Y, DAI L H. Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 736: 156–166.
- [13] CHEN H, MA Y A, LI C, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 208: 110636.
- [14] LI Q, MO J W, MA S H, *et al.* Acta Materialia[J], 2022, 241: 118410.
- [15] LEE D H, JUNG J Y, LEE K H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 940: 168858.
- [16] LIN Y T, AN X H, ZHU Z G, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 925: 166735.
- [17] KIM Y K, SUH J Y, LEE K A. Materials Science and Engineering: A[J], 2020, 796: 140039.
- [18] CHENG H X, LUO H, PAN Z M, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2023, 155: 211–226.
- [19] LIU M, LU W J, LI F J, *et al.* Engineering Failure Analysis[J], 2024, 162: 108432.
- [20] YI J, ZHUANG X Q, HE J, *et al.* Corrosion Science[J], 2021, 189: 109628.
- [21] CHUNG D H, KIM Y K, KIM Y K, *et al.* Corrosion Science[J], 2023, 215: 111023.
- [22] CHENG H X, LUO H, PAN Z M, *et al.* Corrosion Science[J], 2024, 227: 111708.
- [23] WAN D, GUAN S, WANG D, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 195: 110007.
- [24] SHIRATORI H, KIMURA T, KUWABARA K. Materials Today Communications[J], 2024, 40: 109755.
- [25] FU Y, LUO H, PAN Z M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 939: 168790.
- [26] LUO H, ZHAO B, PAN Z M, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 819: 141490.
- [27] DING C D, JIAO Z B, LUAN J H, *et al.* Corrosion Science[J], 2024, 236: 112232.
- [28] ASTAFUROVA E G, PANCHENKO M Y, REUNOVA K A, *et al.* Scripta Materialia[J], 2021, 194: 113642.
- [29] KIM K S, KANG J H, KIM S J. Corrosion Science[J], 2021, 180: 109226.
- [30] LUO H, PAN Z M, WANG X F, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 203: 108432.
- [31] WANG D, LU X, WAN D, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 173: 56–60.
- [32] FU Z H, WU P F, ZHU S Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 194: 109933.
- [33] FU H, WANG W, ZHAO H Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 162: 108191.
- [34] FU Z H, WU P F. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2024, 55: 848–854.
- [35] CHEN X H, ZHUANG X Q, MO J W, *et al.* Materials Research Letters[J], 2022, 10(4): 278–286.
- [36] MARTIN M L, DADFARNIA M, NAGAO A, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 165: 734–750.
- [37] CHENG H J, LU X, ZHOU J J, *et al.* Acta Materialia[J], 2023, 260: 119328.
- [38] AN X D, ZHANG D H, ZHANG H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 940: 168800.
- [39] KONG D C, DONG C F, NI X Q, *et al.* Corrosion Science[J], 2020, 166: 108425.
- [40] LEE D H, SUN B H, LEE S, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 803: 140499.
- [41] FU Z H, UANG B J, GAN K F, *et al.* Corrosion Science[J], 2021, 190: 109695.

- [42] CANN D D, SEXTON E E. *Acta Metallurgica*[J], 1980, 28(9): 1215–1221.
- [43] PFEIL L B. *Journal of the Franklin Institute*[J], 1927, 203(2): 331–332.
- [44] BEACHEM C D. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1972, 3(2): 441–455.
- [45] NEERAJ T, SRINIVASAN R, LI J. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(13): 5160–5171.
- [46] LI X F, MA X F, ZHANG J, *et al.* *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2020, 33(6): 759–773.
- [47] LUO H, LI Z M, LU W J, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 136: 403–408.
- [48] WANG H Y, KOYAMA M, HOJO T, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2021, 46(65): 33028–33038.
- [49] MARQUES S C, SANTOS D S. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2024, 50: 41–52.
- [50] KIM D H, MOALLEMI M, KIM K S, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 20: 18–25.
- [51] MARQUES S C, CASTILHO A V, SANTOS D S. *Scripta Materialia*[J], 2021, 201: 113957.
- [52] GAO Z, LEE D H, ZHAO Y K, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2024, 271: 119886.
- [53] MOHAMMADI A, EDALATI M, ARITA M, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2023, 216: 111097.
- [54] WANG C W, HAN K N, LIU X, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 922: 166259.
- [55] SONG Z, RU J D, MA R, *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2023, 35: 105929.
- [56] XIE Z C, WANG Y J, LU C S, *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2021, 26: 101902.
- [57] SUN Q Q, HE J, NAGAO A, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2023, 246: 118660.
- [58] KIM D H. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2023, 48(14): 5708–5717.
- [59] ZHANG S D, LIU M, LUO Y, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J] 2021, 821: 141590.
- [60] GUO J J, XU S Z, CHEN D K. *Extreme Mechanics Letters*[J], 2023, 65: 102107.