

引用格式: 张峻浩, 李蕊轩, 张勇. 低维度及低密度多主元合金[J]. 中国材料进展, 2025, 44(1): 1-14.

ZHANG J H, LI R X, ZHANG Y. Low Dimensional, Low-Density Multi-Principal Element Alloys[J]. Materials China, 2025, 44(1): 1-14.

特约专栏

低维度及低密度多主元合金

张峻浩, 李蕊轩, 张 勇

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 主要介绍了低维度、低密度多主元合金的研究进展与发展前景。多主元合金通常包括中熵合金和高熵合金。高熵合金通过“熵调控”设计理念, 克服了传统合金材料在强度与韧性上的限制, 展现出优异的力学性能。然而, 密度大和成本高的缺点限制了其广泛应用。为解决这些问题, 研究者们开发了低维度中、高熵合金材料和低密度高熵合金(即轻质高熵合金)。详细介绍了低维度中、高熵合金和低密度高熵合金的制备方法、性能特点和发展前景。一维多主元合金, 即中、高熵合金纤维, 主要通过热拉拔、冷拉拔和玻璃包覆法制备, 在室温和低温条件下均表现出优异的力学性能, 在高熵合金纤维柔性材料和复合材料等领域中应用前景广阔; 二维高熵合金, 即高熵薄膜, 可通过物理气相沉积等技术制备, 表现出超高的硬度和良好的高温稳定性, 在航空航天、能源等极端条件下的应用潜力巨大; 低密度高熵合金, 即轻质高熵合金, 不仅具有高熵合金高强度、耐腐蚀和耐高温的特性, 还具有密度低的优点, 在航空航天等极端环境领域将发挥重要作用。

关键词: 低维度; 低密度; 多主元合金; 中熵合金; 高熵合金; 制备方法; 力学性能

中图分类号: TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)01-0001-14

Low Dimensional, Low-Density Multi-Principal Element Alloys

ZHANG Junhao, LI Ruixuan, ZHANG Yong

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China)

Abstract: The article mainly introduces the research progress and development prospects of low dimensional, low-density multi-principal element alloys. Multi-principal element alloys typically include medium entropy alloys and high entropy alloys. High entropy alloys overcome the limitations of traditional alloy materials in strength and toughness through the design concept of “entropy regulation”, exhibiting excellent mechanical properties. However, the drawbacks of high density and cost limit its widespread application. To address these issues, researchers have developed low dimensional medium and high entropy alloy materials and low-density high entropy alloys (i. e. light-weight high entropy alloys). The article provides a detailed introduction to the preparation methods, performance characteristics, and development prospects of low dimensional medium and high entropy alloys, as well as low-density high entropy alloys. One dimensional multi-principal element alloys, namely medium and high entropy alloy fibers, are mainly prepared by hot drawing, cold drawing, and glass coating methods. They exhibit excellent mechanical properties at both room temperature and low temperature conditions, and have broad application prospects in fields such as high entropy alloy fiber flexible materials and composite materials. Two dimensional high entropy alloys, also known as high entropy films, can be prepared through techniques such as physical vapor deposition, exhibiting ultra-high hardness and good high temperature stability. They have enormous potential for applications in extreme conditions such as aerospace and energy. Low-density high entropy alloys, also known as lightweight high entropy alloys, not only have the characteristics of high strength, corrosion resistance, and high temperature resistance of high entropy alloys, but also have the advantage of low density. They will play an important role in extreme environmental fields such as aerospace.

Key words: low dimensional; low-density; multi-principal element alloys; medium entropy alloys; high entropy alloys; preparation method; mechanical property

收稿日期: 2024-10-15 修回日期: 2024-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52273280); 中国创新研究群体资助项目(51921001)

第一作者: 张峻浩, 男, 2001 年生, 硕士研究生

通讯作者: 张 勇, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师,

Email: drzhangy@ustb.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202410011

1 前言

多主元合金概念的提出极大地扩展了合金材料的研究领域,将相图的研究范围从边角扩展至中心^[1]。由此发展出的“熵调控”合金设计理念进一步扩展了“高熵合金”的研究范围,并基于此发展出了“中熵合金”等区别于传统合金的新材料^[2]。因此多主元合金通常包括高熵合金和中熵合金。

“熵调控”设计理念是指在合金设计中,通过增加合金元素的种类和数量,提高系统的熵值,从而增加合金的混乱度和随机性。根据吉布斯自由能公式(式(1)):

$$\Delta G = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中, ΔG 、 ΔH_{mix} 和 ΔS_{mix} 分别为系统的吉布斯自由能、混合焓和混合熵的变化量, T 为系统的温度。高的混合熵可以抵消高混合焓带来的影响,并且高混合熵能够增强元素之间的相互溶解度,防止相分离为终端溶液相或金属间化合物^[3],从而使高熵合金更容易形成少数固溶体。这种设计理念可以打破传统合金中溶质和溶剂的界限,促进形成具有更多元素均匀分布的固溶体,从而提高合金的性能。He 等^[4]研究了 Al 含量对 $\text{Al}_x(\text{CoCrFeMnNi})_{100-x}$ 系高熵合金组织和性能的影响。研究发现,随着 Al 含量的增加,合金的相组成由单一 FCC 相转变为 FCC+BCC 双相结构,最后转变为单一 BCC 相或 BCC+B2 双相结构。同时,由于 Al 元素含量的增多,合金晶格畸变程度增加,导致固溶强化,使合金硬度和抗拉强度增加,但是,随着 BCC 相含量的增多,合金塑性逐渐下降。

相比于以一种元素作为主要组成元素、添加少量微量元素的传统合金,中熵和高熵合金一般包含 3~5 种主要组成元素,且大幅提高了组成元素的百分比,每种组元的原子数分数在 5%~35%之间。根据混合熵公式(式(2)):

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum c_i \ln c_i \quad (2)$$

其中 c_i 是每个组元的原子数分数, R 是气体常数。一般认为,中熵合金的混合熵在 $1R \sim 1.5R$ 之间,而高熵合金的混合熵则大于 $1.5R$ ^[2]。混合熵小于 $1R$ 的则为低熵合金,传统合金一般属于这个范畴。图 1 为根据混合熵的合金分类图^[5]。

目前初步研究证实,由于这种新颖的成分设计理念,中熵和高熵合金表现出一系列优异的性能特征,包括克服传统合金强塑性极限^[6]、抗辐照^[7]、耐腐蚀^[8]、良好的高温稳定性^[9]等。但是,这同时也导致合金成本的提高和合金密度的增加。例如,在传统合金中,价格较高的 V 和 Co 以及密度较大的 W 和 Mo 等通常作为微量添加元素,而在中/高熵合金中,这些元素都将作为主要组成

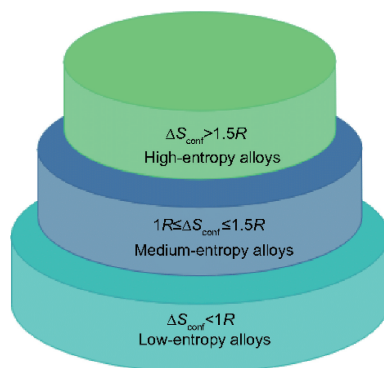


图 1 根据混合熵的合金分类图^[5]

Fig. 1 Classification of alloys based on mixed entropy^[5]

元素。在这种情况下,开发低维度中/高熵合金,包括一维合金纤维和二维合金薄膜,以及低密度高熵合金,成为提高中/高熵合金比强度和降低合金成本的重要方式。首先,高熵合金高的屈服强度和优异的冷拔能力能够提高合金线材生产过程的经济效益,简化生产工艺^[10],从而降低生产成本;相比于块体高熵合金,高熵合金薄膜可以减少材料的使用量,避免使用过多的昂贵金属,降低生产成本,同时,结合高通量技术可以从多种成分合金中筛选出性能最优异的合金成分进行研究,降低了试错成本和对人力物力的消耗;轻质高熵合金通过引入 Al, Mg 等成本较低的元素,降低了 Ti, V 等成本较高元素的使用量,同时也能使其具有与钛合金等传统合金媲美的性能^[11]。低维度、低密度都是降低合金成本的方法,因此本文对低维度及低密度多主元合金一起进行论述。

图 2 为低维度及低密度多主元合金概况,通过介绍制备方法、微观结构和力学特性等,揭示低维度及低密度多主元合金的特征,探讨这类材料的应用前景。

2 低维度多主元合金

2.1 一维多主元合金——中/高熵合金纤维

中/高熵合金纤维是高熵合金领域的一项新兴研究课题,主要是基于对高强度丝材的需求而开发的。目前,高强度丝材主要使用中、高碳钢丝和珠光体钢丝,其强度来自于剧烈的塑性变形带来的超高位错密度和非常窄的珠光体、铁素体片层间距,但随之带来的是极低的塑性,高强度钢丝的拉伸塑性均低于 2%,断裂方式为脆性断裂^[12]。基于中/高熵合金所表现出的克服传统合金强韧性此消彼长的优势,人们开始关注这类合金纤维的制备方法和相关性能,希望它能成为一种候选的新型高强度丝材,进一步提高现有丝材的强塑性。因此,目前对中/高熵纤维的研究主要集中于其力学性能,研究滑移系较多、拉伸塑性较好的单相 FCC

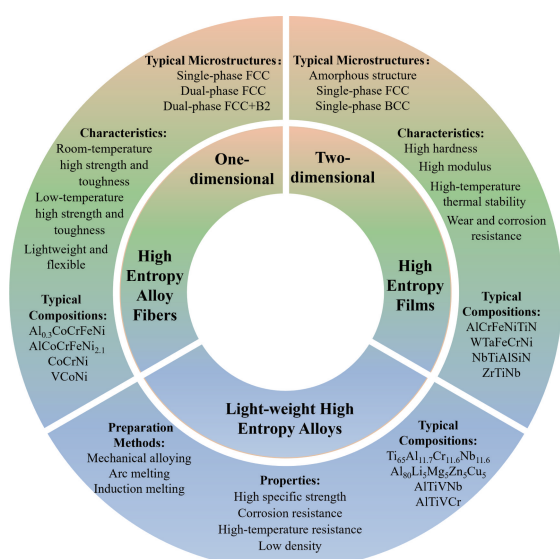


图 2 低维度及低密度多主元合金概况

Fig. 2 Overview of low dimensional, low-density multi-principal element alloys

结构和双相合金体系，致力于实现强塑性的协同优化。常见的制备方法主要有热拉拔、冷拉拔（室温拉拔）、深冷拉拔（77 K 拉拔）和玻璃包覆法。接下来将举例介绍这几种方法制备的中/高熵合金纤维。

2.1.1 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维

Li 等^[13]首次通过旋锻拉拔技术制备了直径为 1 ~ 3.15 mm 的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维。该方法首先将熔炼好的合金倒入预先设计好的模具中，进行快速凝固或快速凝固后的热加工，制备成棒状或柱状且直径略大于最终所需的合金丝直径的坯料，然后将制备好的坯料放入旋锻机中，通过旋转和挤压，将坯料逐渐变细和拉长，制备出合金纤维。旋锻后的合金纤维还可以通过拉拔机进行后续冷拔加工和热处理，实现纤维直径的进一步减小和力学性能的进一步调控。合金纤维在旋锻拉拔过程中经历了多次挤压和拉伸，可以显著提高其晶粒细化程度，还可以消除内部缺陷，实现综合力学性能的提升。研究发现，在 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 系高熵合金中，Al 元素的含量对相结构有重要影响。早在 2009 年，Kao 等^[14]就发现，铸态 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 合金随着 Al 含量增加，依次表现出单相 FCC 结构 ($x < 0.45$)、FCC+BCC 双相结构 ($0.45 < x < 0.88$) 和单相 BCC 结构 ($x > 0.88$)，且均匀化处理后，单相合金的区间将减小为 $x < 0.3$ 。因此， $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维也表现出以 FCC 为主的结构。图 3a 和 3b 分别为 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维的 XRD 图谱和直径 1 mm 的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维 EDS 图谱。图片表明 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金基体为 FCC 结构，基体上分

布着纳米尺度的 Al-Ni 相颗粒，由于其强度、硬度均大于 FCC 基体，因而能很好地起到强化作用。该高熵合金纤维表现出优异的室温和液氮温度（77 K）力学性能，尤其是在液氮温度下，其强塑性相比于室温同时提高。直径为 1 mm 的纤维在室温下抗拉强度达到 1200 MPa，并保持 7.8% 的拉伸塑性，而在 77 K 下抗拉强度可以达到 1600 MPa，拉伸塑性提高至 17.5%。他们使用透射电镜表征发现，室温下的变形主要依赖位错滑移，而低温下变形则可以启动纳米孪生变形机制，从而获得强度和塑性的同时提高。这种特性更有利于其低温应用。

在此基础上，Li 等^[15]进一步研究了 900 °C 退火不同时间对 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维组织结构和力学性能的影响。研究发现，退火后纤维仍然表现为 FCC 基体+B2 纳米相的双相结构，随着退火时间延长，B2 纳米相的含量增加。纤维的晶粒尺寸在 30 min 退火后迅速增大，而后续随着退火时间的进一步增加，晶粒尺寸增加幅度减缓，这可能是因为不断增加的 B2 纳米粒子对晶界起到钉扎作用以及高熵合金本征的迟滞扩散效应。退火显著提高了纤维的拉伸塑性，退火 10 min 后直径 1 mm 纤维的塑性由 7.8% 提高到 20% 以上，同时保持 900 MPa 以上的抗拉强度。

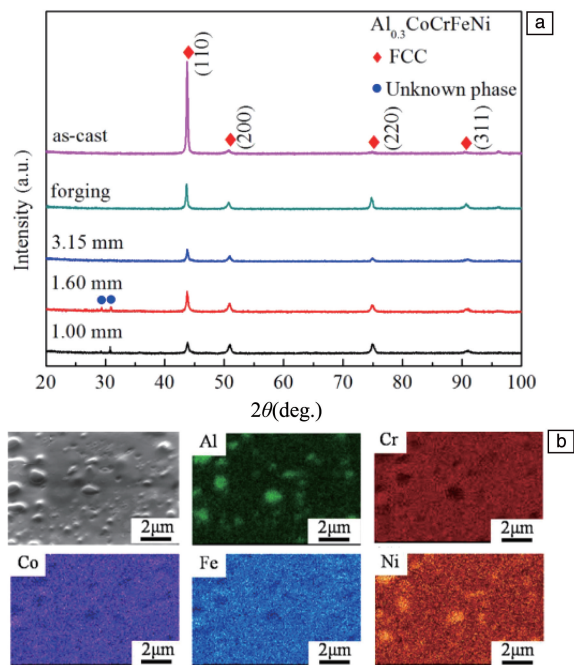


图 3 铸态 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ HEA 及经过各种变形制成纤维后的 XRD 图谱(a)；直径为 1 mm 的 $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金纤维的 EDS 表征，显示出 FCC 基体和 B2 结构 Al-Ni 相 (b)^[14]

Fig. 3 XRD patterns of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ HEA material as cast and after various deformations into fibers (a); EDS characterization of $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy fibers with a diameter of 1 mm, showing FCC matrix and B2 structure Al-Ni phase (b)^[14]

2.1.2 AlCoCrFeNi_{2.1} 高熵合金纤维

软而韧的 FCC 相可以提高合金的拉伸塑性, 硬而脆的 BCC/B2 (有序 BCC) 相可以提高合金的强度, 因此将 FCC 相和 BCC/B2 相结合设计双相高熵合金, 通过两相的协同作用可以有效改善高熵合金的强度或塑性。AlCoCrFeNi_{2.1} 双相共晶高熵合金正是在这种设计理念下, 最早由 Lu 等开发的^[16]。该合金不仅具有良好的铸造和成型性能, 更由于层片状的两相协同变形, 在铸态下表现出抗拉强度 944 MPa、延伸率超过 20% 的优异性能。

Zhou 等^[17]通过多道次冷拔和退火制备了直径为 0.3 mm 的 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金纤维, 并进一步分别在 650, 700 和 750 °C 下进行 1 h 退火处理, 研究了其组织结构和力学性能的演变。研究发现, 通过该方法制备的高熵合金纤维的组织结构呈竹纤维状, 如图 4 所示。FCC 相和 B2 相的晶粒尺寸均约为 460 nm。经 700 °C 退火的纤维表现出强塑性的优良组合, 室温下屈服强度、抗拉强度和均匀延伸率分别为 1600 MPa、1725 MPa 和 31%, 这是由两相协同变形引发的强化效应 (HDI 效应) 所致。他们指出, FCC 和 B2 两相间发生的不协调变形引发大量几何必需位错的产生, 对这种变形特征进行适应、调节, 进而在软的 FCC 相中产生背应力, 提高强度; 相应地, 在硬的 B2 相中产生前应力, 促进变形, 最终实现强度和塑性的同时优化。该纤维在低温下同样表现出优良的力学性能, 77 K 下的抗拉强度达到 1890 MPa, 且塑性仍有 12%。与室温变形机制不同, 其低温 (77 K) 时有层错产生, 促进了缺陷和位错的交互作用, 提高了加工硬化能力。

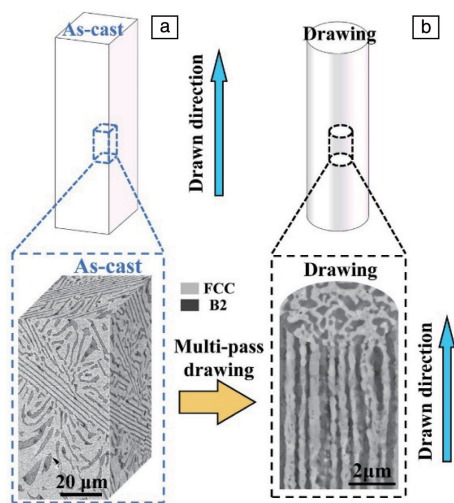


图 4 铸态 (a) 和拉拔态 (b) AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金纤维宏观结构图^[17]

Fig. 4 Macroscopic structure of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy fiber as cast (a) and as drawn (b)^[17]

与此同时, Chen 等^[18]改善了 AlCoCrFeNi_{2.1} 纤维的制备方法, 首先对铸态合金进行多道次热轧, 然后在 1073 K 下热拉拔至变形量达到 52.9%, 经中间退火后进行冷拉拔, 并在 813 K 下退火 20 h 以得到具有梯度异度片层结构的纤维。通过这一方法制备的纤维呈现出 B2 相镶嵌在 FCC 基体中且呈梯度分布的结构, 并表现出优良的室温和低温力学性能, 尤其是在 77 K 下抗拉强度达到 2.52 GPa, 延伸率达到 14.3%。这种强韧化是由于在 FCC/B2 片层中产生梯度分布的几何必需位错, 从而产生应变梯度强化效应, 推迟了拉伸过程中的颈缩不稳定性。此外, 在 FCC 相中还存在孪晶增韧, 尤其是低温下出现沿 {111} 面的堆垛层错和大量层错-孪晶网络, 这种多机制交互作用促进了纤维强塑性的同时提高。

2.1.3 CoCrNi 中熵合金纤维

CoCrNi 中熵合金是在 CoCrFeMnNi (Cantor) 高熵合金^[19]的基础上开发的。2014 年, Wu 等^[20]研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金所有子集在 77~673 K 温度范围内的拉伸性能, 包括二元 FeNi、CoNi, 三元 CoCrNi、CoMnNi、CoFeNi、FeNiMn 和四元 CoCrFeNi、CoMnFeNi 合金, 研究发现三元 CoCrNi 合金在整个温度范围内始终表现出最高的拉伸强度, 从而开启了人们对这种中熵合金研究的热潮。

Liu 等^[21]通过热轧和热拉拔结合的方法, 制备了直径为 2 mm 的 CoCrNi 合金纤维。与铸态合金相似, 该纤维为单相 FCC 结构, 但平均晶粒尺寸仅有 2 μm, 表现出优异的室温和低温力学性能, 室温抗拉强度达到 1220 MPa, 断裂延伸率 24.5%, 在 77 K 下强塑性进一步提升, 抗拉强度达到 1783 MPa, 断裂延伸率 37.4%。他们指出, CoCrNi 合金属于低层错能合金 (层错能约 18 mJ/m²), 所以能够有效促进孪晶的生成。室温拉伸变形的样品中出现了大量由孪晶、几何必要位错和位错墙构成的亚微米菱形块结构, 这种结构起到细化晶粒并阻碍位错运动的作用, 提高了纤维的强度、塑性和加工硬化能力。而在低温下, 纤维中生成了更高密度的菱形块组织、纳米孪晶和层错, 并发生了 FCC-HCP 马氏体相变, 因而表现出比室温下更为优异的力学性能。

Chen 等^[22]采用 Taylor-Ulitovsky 技术, 即玻璃包覆丝技术, 制备了直径分别为 100 和 40 μm 的 CoCrNi 中熵合金纤维。该方法可以通过一次成型直接制备直径为微米级的纤维, 具有生产连续、功能稳定、尺寸可调等众多优点, 其天然具备的玻璃外层使纤维具有较强的耐腐蚀性和绝缘性, 便于与多种基体构成复合材料, 也可以很方便地将玻璃层腐蚀后得到纯金属纤维。由此制备的 CoCrNi 中熵合金纤维由随机取向的等轴晶组成, 伴有少

量孪晶, 直径 $40\ \mu\text{m}$ 的纤维中平均晶粒尺寸为 $5.1\ \mu\text{m}$ 。力学性能方面, 与前文采用热拉拔制备的样品相比, 采用玻璃包覆拉丝技术制备的纤维表现出更为优异的拉伸塑性。直径 $40\ \mu\text{m}$ 的纤维抗拉强度为 $1188\ \text{MPa}$, 拉伸塑性为 48% , 在牺牲少量强度的同时, 塑性几乎提高了 2 倍。同时他们还发现, CoCrNi 中熵合金纤维具有较大的尺寸效应, 即与直径 $100\ \mu\text{m}$ 的纤维相比, 直径 $40\ \mu\text{m}$ 的纤维强度和塑性均有明显提高, 这是因为 $40\ \mu\text{m}$ 纤维中几何必要位错密度更高, 从而导致了较高的应变梯度, 而应变梯度又与多个变形孪晶相连, 进而产生了高强度和延展性。

2.1.4 VCoNi 中熵合金纤维

FCC 结构等原子比 VCoNi 中熵合金最早由 Sohn 等设计发现^[23]。他们基于 V(原子半径 $134\ \text{pm}$)与 Co(原子半径 $125\ \text{pm}$)和 Ni(原子半径 $124\ \text{pm}$)原子半径的差异, 利用严重的晶格畸变, 使该合金实现了接近 $1\ \text{GPa}$ 的屈服强度和接近 40% 的拉伸塑性。他们提出, 大晶格畸变提高了屈服应力及合金对晶粒尺寸的敏感性, 并同时产生

大量纳米级位错亚结构对位错运动进行钉扎, 最终实现了强塑性的协同突破。此外, 后续研究还发现这类合金具有特殊的短程有序结构和超塑性行为^[24, 25]。

基于这类中熵合金优良的力学性能, Deng 等^[26]依次对铸态等原子比 VCoNi 中熵合金进行热轧、均匀化、冷轧、退火、冷拉拔和 $850\sim 1000\ ^\circ\text{C}$ 不同温度退火, 得到了直径为 $300\ \mu\text{m}$ 、长度超过 $3\ \text{m}$ 的 VCoNi 纤维。研究发现, 该合金纤维的微观结构对温度高度敏感, $1000\ ^\circ\text{C}$ 退火得到具有等轴晶的单相 FCC 结构, 随着退火温度从 1000 降低至 $850\ ^\circ\text{C}$, 晶粒尺寸迅速减小, 从 $(9.4\pm 1.1)\ \mu\text{m}$ 减小到 $(6.1\pm 0.7)\ \mu\text{m}$, 同时产生呈长周期堆积有序排列的板条状 κ 相, 该相面积分数从 0 快速增加到 $(18.2\pm 1.1)\%$, 如图 5 所示。通过调整退火参数和预变形程度可以精确调节 κ 相的含量。图 6a 和 6b 为不同温度退火后纤维的力学性能与其他同类合金纤维的对比, 经过 $850\ ^\circ\text{C}$ 退火 $10\ \text{min}$ 的 VCoNi 中熵合金纤维具有 $1681\ \text{MPa}$ 的屈服强度、 $1932\ \text{MPa}$ 的抗拉强度和 13.4% 拉伸塑性, 相比于其他合金纤维具有良好的强塑

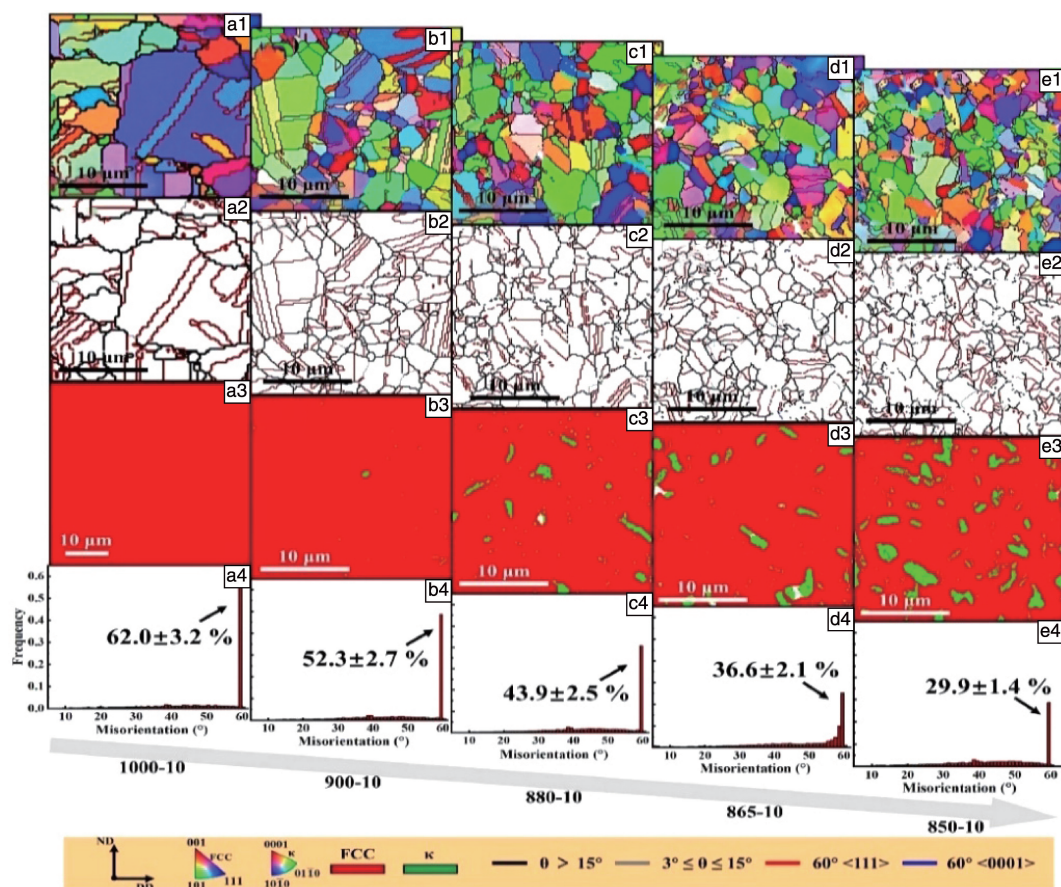


图 5 不同退火温度 ($850\sim 1000\ ^\circ\text{C}$) 下 VCoNi 中熵合金纤维的 EBSD 反极图 (a1~e1)、晶界图 (a2~e2) 和相图 (a3~e3); 图 5a1~5e1 对应的取向差图 (a4~e4)^[26]

Fig. 5 EBSD reverse pole diagram (a1~e1), grain boundary diagram (a2~e2), and phase diagram (a3~e3) of VCoNi medium entropy alloy fibers at different annealing temperatures ($850\sim 1000\ ^\circ\text{C}$); the orientation difference maps corresponding to Fig. 5a1~5e1 respectively (a4~e4)^[26]

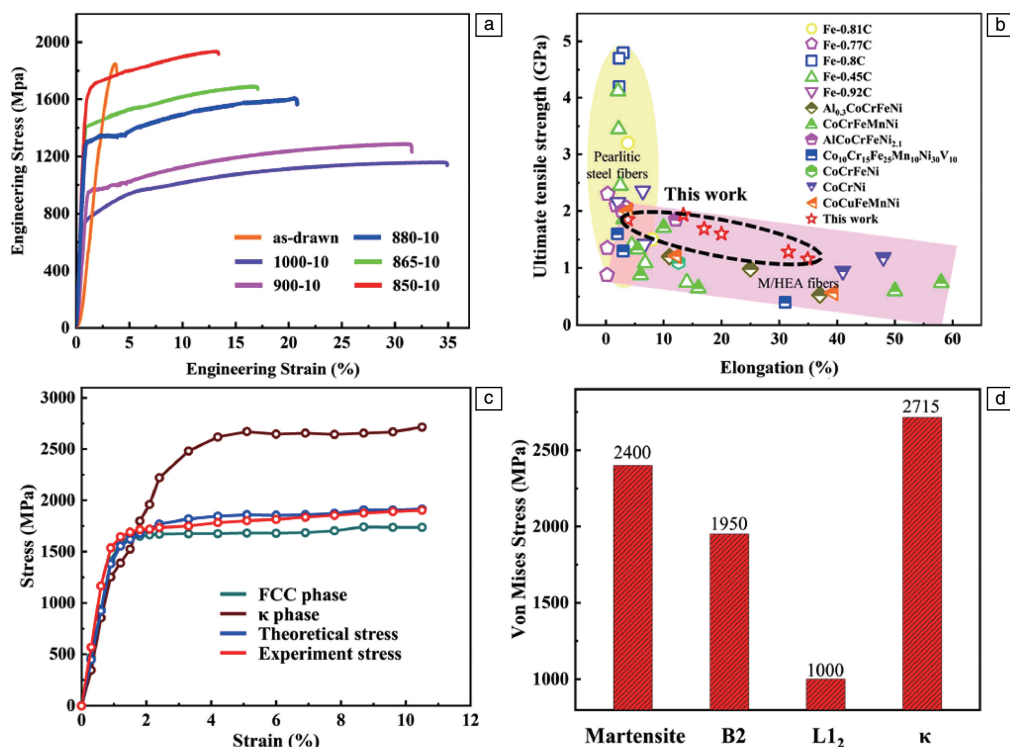


图 6 不同温度退火后 VCoNi 中熵合金纤维的力学性能 (a), VCoNi 中熵合金纤维与同类高熵合金纤维力学性能的对 (b), VCoNi 中熵合金中的不同相在拉伸变形中提供的强化应力 (c, d) [26]

Fig. 6 Mechanical properties of VCoNi medium entropy alloy fibers annealed at different temperatures (a), comparison of mechanical properties of VCoNi medium entropy alloy fibers with similar high entropy alloy fibers (b), strengthening stress provided by different phases in VCoNi medium entropy alloy during tensile deformation (c, d) [26]

性匹配。图 6c 和 6d 为 VCoNi 中熵合金纤维中不同相提供的强化应力。从图中可以看出, κ 相具有最高的 Von Mises 应力, 是 VCoNi 中熵合金纤维高强度的主要贡献者, 而 FCC 基体本征的高塑性和形变孪晶的形成, 又使得合金纤维具有较高的塑性, 这就使得 VCoNi 中熵合金纤维具有优良的强塑性匹配。

2.1.5 其他高熵合金纤维

其他典型高熵合金纤维体系还包括单相 FCC 结构等原子比 CoCrFeNi 合金 [27]、等原子比 CoCrFeMnNi 合金 [28, 29]、非等原子比 Co₁₀Cr₁₅Fe₂₅Mn₁₀Ni₃₀V₁₀ 合金 [30] 和双相 FCC 结构 CoCuFeMnNi 合金 [31] 等。

在单相 FCC 结构高熵合金纤维方面, Huo 等 [27] 采用冷拔工艺制备了直径约为 7 mm 的 CoCrFeNi 高熵合金纤维, 并研究了其不同温度下的力学性能和变形机理。该合金纤维在 223 K 时具有较高的屈服强度 (1.2 GPa) 和高延伸率 (13.6%), 293 K 时强塑性有少量下降, 拉伸屈服强度为 1107 MPa, 延伸率为 12.6%。当温度升高到 923 K 时, 其强度仍保持在较高水平 (800 MPa 以上)。在低温和室温下具有的优异力学性能是由一级和二级纳米级孪晶界对位错滑移的阻碍所致, 而在高温下则主要发

生位错滑移和动态回复。Kwon 等 [29] 采用深冷拔工艺制备出了同时具有高强度和抗氢脆性能的 CoCrFeMnNi 高熵合金纤维。该高熵合金纤维中有大量纳米一次孪晶和二次孪晶, 对晶粒起到细化作用, 其屈服强度为 1.54 GPa, 抗拉强度为 1.71 GPa, 同时保持约 5% 的延伸率。当充氢量增加到仅 1.8 ppm 时, 回火马氏体钢和珠光体钢的断裂应力均迅速降低, 相比之下, 在充氢量 8 ppm 范围内, CoCrFeMnNi 高熵合金的断裂应力几乎都没有降低, 表现出优异的抗氢脆性能。与此同时, Ma 等 [28] 详细研究了冷拔变形对 CoCrFeMnNi 高熵合金纤维力学性能的影响, 并对不同应变条件下的变形机理和织构演变进行了讨论, 发现应变量为 2.77 时, 硬度值达到 430HV, 为初始硬度值的 3 倍, 他们还提出冷拔预应变可以通过孪晶和织构强化显著提高 CoCrFeMnNi 高熵合金的屈服强度。Cho 等 [30] 通过多道次冷拉拔制备了直径为 1 mm 的 FCC 结构非等原子比 CoCrFeMnNiV 高熵合金丝材, 该纤维的抗拉强度最高可达 1.6 GPa, EBSD 和 TEM 表征表明, 多道次拉伸过程产生了纳米级超细晶粒和变形孪晶, 这是纤维表现出高强度的主要原因。

在双相 FCC 结构高熵合金纤维方面, Shim 等 [31] 研

究了直径为 0.74 mm 冷拔 CoCuFeMnNi 高熵合金纤维的力学性能和纳米结构演化,发现由于交替排列的富 Cu 和富 CoCrFeNi 两相,该纤维的位错壁边界结构的平均间距 (43.4 nm) 比低温处理的单相 FCC 结构 CoCrFeMnNi 合金 (~100 nm) 更窄,由此产生极高的断裂强度 (>2 GPa) 和较好的延展性 (3.8%)。

2.1.6 中/高熵合金纤维的发展前景

表 1 总结了部分中/高熵合金纤维的成分和力学性能,可见中/高熵合金纤维表现出较好的强韧性组合,尤其是在低温下,它们表现出比室温时更优异的力学性能。通过将具有优良性能的中/高熵合金制备成一维纤维,降低了合金成本,使得这类合金在未来的应用前景充满了无限可能,有望成为引领新一代材料发展的先驱。

先进的金属丝绳广泛应用于超大型斜拉桥、航空母舰和其他牵引/动力传输设备的重型缆绳中^[32, 33]。金属丝需要具有较高的强度以及一定的塑性和耐腐蚀性。特别是钢包吊索和航母阻拦索在使用过程中还需要承受中低温热疲劳。因此,金属丝需要保持较高的机械稳定性。目前,上述重要工程中使用的大多数缆绳都是由强度高但塑性和韧性低的珠光体钢丝制成的,耐蚀性只有经过特殊处理才能获得,并且在中低温热疲劳过程中,珠光体钢丝的强度损失较大^[-34-36]。Shi 等^[37]研究了 400~700 °C 不同

温度下热疲劳循环对直径为 0.45 mm 的 Fe₃₅Ni₃₅Cr₂₀Mn₁₀ 高熵合金丝和珠光体丝组织和力学性能的影响。研究发现,虽然拉拔状态下高熵合金丝的屈服强度和抗拉强度远低于珠光体丝,但经过 500 和 600 °C 的 60 次循环热疲劳处理后,高熵合金丝的屈服强度和抗拉强度均高于珠光体丝。因此,高熵合金丝有应用于航母阻拦索和钢包吊索等方面的潜力。中/高熵合金纤维独特的力学性能和多尺度协同变形机制,实现了强度与柔韧性的完美平衡,同时其在低温环境下也具有优异的力学性能。图 7 为常见低温合金和高熵合金在液氮温度 (4.2 K) 下断裂强度与断裂伸长率对比图^[38]。由图可见,高熵合金在超低温环境下优异的力学性能使其能够适应极端条件下的应用需求,从而能够在能源、交通、航空航天等领域发挥重要作用。

尽管高熵合金纤维展现出广阔的应用前景,但其制备工艺和材料成分的局限性仍然是当前面临的主要挑战。目前,仅有少数特定成分的高熵合金纤维被成功研发,制约了其更广泛的应用。未来需要进行更广泛的探索和研究,以扩展高熵合金纤维的成分范围。现代技术如机器学习和智能算法的应用,能够快速有效地探索和优化制备工艺参数,推动该材料领域的进步。此外,更精细的表征手段和模拟方法将有助于深入理解高熵合金纤维的微观结构与性能之间的关联。这些技术手段能够揭示

表 1 部分中/高熵合金纤维的力学性能

Table 1 Mechanical properties of some medium/high entropy alloy fibers

Alloys	Φ /mm	$\delta_{0.2}$ /MPa	δ_k /MPa	ε_p /%	T/K	Reference
Al _{0.3} CoCrFeNi	1	1100	1200	8	298	[11]
Al _{0.3} CoCrFeNi	1	1350	1600	17	77	[11]
Al _{0.3} CoCrFeNi	1	600	984	25	298	[15]
AlCoCrFeNi _{2.1}	0.3	1600	1725	31	298	[17]
AlCoCrFeNi _{2.1}	0.5	1600	1750	12	298	[18]
AlCoCrFeNi _{2.1}	0.5	2200	2500	15	77	[18]
CoCrNi	2	1100	1220	24.5	298	[21]
CoCrNi	2	1515	1783	37.4	77	[21]
CoCrNi	0.04	650	1188	48	298	[22]
VCoNi	0.3	1681	1932	13.4	298	[26]
CoCrFeNi	7	1200	1200	13.6	223	[27]
CoCrFeNi	7	1107	1107	12.6	293	[27]
CoCrFeNi	7	800	850	26	923	[27]
CoCrFeMnNi	4	1310	1310	6	298	[28]
CoCrFeMnNi	7.5	1540	1710	4	298	[29]
CoCrFeMnNiV	1	1600	1650	2	298	[30]
CoCuFeMnNi	0.74	1771	2006	3.8	298	[31]

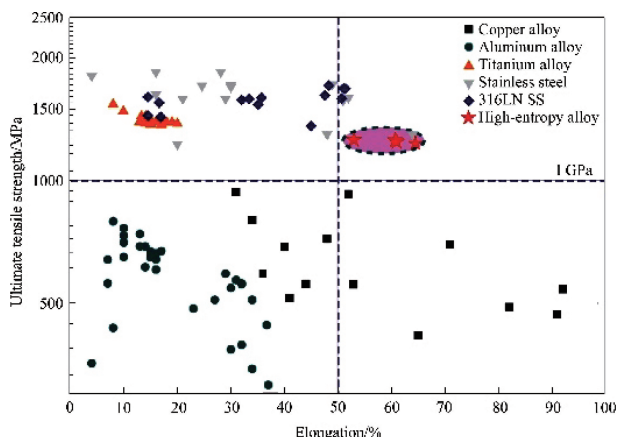


图 7 常见低温合金和高熵合金在 4.2 K 温度下的力学性能^[38]

Fig. 7 Mechanical properties of common low-temperature alloys and high entropy alloys at 4.2 K temperature^[38]

纤维内部的微观结构特征,为进一步优化纤维性能提供重要线索。例如,先进的电子显微镜技术和原子级模拟方法,可以帮助科学家更好地了解纤维的内部构造,进而设计出性能更加优异的高熵合金纤维。高熵合金纤维在复合材料领域的潜力也尚未充分发掘。通过与其他材料结合,这些纤维可以形成具有更优异综合性能的复合材料,实现性能的互补和提升。

总之,高熵合金纤维在未来的工程、柔性材料和复合材料等领域中都有着巨大的应用前景,有待进一步发掘。随着科学技术的不断进步,进一步探索和优化高熵合金纤维的制备工艺和性能,将推动其在各个领域中的广泛应用,带来一系列创新性的突破。

2.2 二维多元合金——高熵薄膜

高熵合金薄膜是一种二维形态的高熵合金材料,通常厚度为几十微米以内,也可以做到几百微米。其主要的制备方法包括物理气相沉积法和电化学沉积法。物理气相沉积技术是一种通过物理方式将材料高能气化,从而产生气相的原子、分子或离子,并将这些气相物质输运到基底表面,最终沉积形成金属、非金属或化合物薄膜的过程。其中,磁控溅射是目前制备高熵薄膜最常用的方法,可以通过单靶或多靶、也可以通过单质金属靶或合金靶进行薄膜溅射,并可以通过调节靶材的功率、位置和组合,达到调整薄膜化学成分的目的。按照薄膜材料成分组成的不同,可以将高熵薄膜分为 2 类:一类是完全由纯金属元素组成的高熵合金薄膜,另一类是加入 C, N 等非金属元素形成的氮化物、碳化物等化合物薄膜,也可以说是高熵陶瓷薄膜。接下来将分别介绍使用磁控溅射技术制备的这两种高熵薄膜,对其组织结构和性能进行讨论,并探讨其应用前景。

2.2.1 高熵合金薄膜

近年来,在某些极端条件下应用的结构部件对材料的高温承载能力提出了更为严苛的要求。迫切需要寻找并开发新型超高温材料,使其在高温条件下仍能保持较高的强度,同时在室温条件下具有较好的塑性和成型能力,以满足复杂结构的加工要求。传统难熔合金,如钨合金,尽管熔点较高,但在 2000 °C 时抗拉强度仍然不足,难以满足越来越高的承载要求。而含 W 和 Ta 的块体难熔高熵合金,如 NbMoTaW 高熵合金,尽管表现出较高的高温强度,但却具有严重的室温脆性,块体合金进一步发展应用难度较大。另一方面,将含 W 和 Ta 的高熵合金制备成薄膜,是利用其高强度同时规避其室温脆性的重要方式之一。

Li 等^[39]使用 3 靶共溅射的磁控溅射方法,利用两个单质靶 W 和 Ta 以及 1 个等原子比合金靶 CrFeNi,制备了基本覆盖整个伪三元相图中心区域的 W-Ta-(Cr, Fe, Ni)成分梯度薄膜,研究了合金成分对薄膜相结构的影响规律。研究发现,随着 CrFeNi 含量的升高,不同成分的薄膜样品逐渐由 BCC 结构过渡到非晶态结构,表面形貌由纳米鼓包状转变为平滑结构。利用纳米压痕仪测定了合金样品的力学性能,筛选得到了具有超高硬度的 $W_{15.39}Ta_{38.81}Cr_{14.58}Fe_{15.45}Ni_{15.77}$ 高熵合金薄膜,其纳米压痕硬度达到 20.6 GPa,能够媲美一些高熵陶瓷薄膜的硬度,纳米晶的细晶强化+非晶复合+固溶强化 3 种强化机制的复合可能是该合金薄膜具有超高硬度的原因。此外,他们还发现这种合金薄膜的硬度与混合熵存在非线性关系,而弹性模量与混合熵存在负相关关系,具有高熵成分的薄膜表现出较低的弹性模量。

Xing 等^[40]使用两个等原子比合金靶 CrFeV 和 TaW,制备了 $(Cr_{0.33}Fe_{0.33}V_{0.33})_x(Ta_{0.5}W_{0.5})_{100-x}$ 成分梯度薄膜,并对其组织结构和光热转换性能进行了研究。发现与上述 W-Ta-(Cr, Fe, Ni)薄膜相似,随着 CrFeV 含量升高,薄膜由 BCC 结构转变为非晶态结构,而太阳能吸收率在非晶到 BCC 结构的过渡区域达到峰值。他们进一步研究了退火对薄膜力学性能的影响^[41],发现经 600 °C 退火 0.5 h 后薄膜硬度均有不同程度的提高, $Ta_{34}W_{33}Cr_{12}Fe_{11}V_{10}$ 薄膜的最大硬度可达 20.96 GPa。高 Cr, Fe, V 含量的薄膜退火后硬度增幅大于高 Ta, W 含量的薄膜,但其热稳定性降低。

此外,高熵合金薄膜还包括 CoCrFeMnNi^[42]、AlTi-CrFeNi^[43]等合金体系,均表现出比块体铸态合金更高的硬度。一般来讲,薄膜是直接溅射在硅基底上,将硬质的硅基底改为高分子基底,则可以获得柔性高熵合金薄膜。Huang 等^[44]使用高分子有机硅化合物聚二甲基硅氧

烷(PDMS)基底,将厚度为 500 μm 的 PDMS 切成 35 mm \times 15 mm 的尺寸,使用合金靶材 $\text{Zr}_{52}\text{Ti}_{34}\text{Nb}_{14}$ 制备了柔性高熵合金薄膜,进一步将基底预应变,创建了独特的褶皱结构,如图 8 所示为薄膜制备过程。他们发现褶皱的波幅和波长均与预应变大小和薄膜厚度线性相关,可以通过施加不同的预应变和沉积时间来精确控制褶皱结构。同时,他们还研究了薄膜的光学透射率和润湿行为。由于褶皱结构对入射光的散射,薄膜的透射率急剧降低;而随着预应变的施加,褶皱结构变平,减少了入射光的散射,使薄膜从不透明状态变为透明状态。此外,具有褶皱结构的薄膜具有大的表面粗糙度,促进了疏水性表面行为,使薄膜表现出比光滑表面更大的接触角,接触角随着基底应变量的增加线性减小,在最大应变时达到最小值,然后在释放施加的应变后返回到初始值。由于褶皱结构的各向异性,薄膜在各个方向上表现出不同的润湿角。这种透光性能和润湿行为可调的高熵合金薄膜的开发拓宽了高熵合金在柔性材料领域中的应用,并有望用作智能窗、微流体通道和防污涂层。

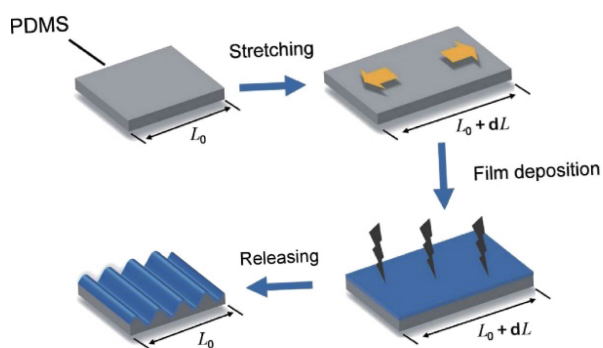


图 8 $\text{Zr}_{52}\text{Ti}_{34}\text{Nb}_{14}$ 柔性高熵合金薄膜制备过程^[44]

Fig. 8 Preparation process of $\text{Zr}_{52}\text{Ti}_{34}\text{Nb}_{14}$ flexible high entropy alloy thin film^[44]

2.2.2 高熵陶瓷薄膜

高熵陶瓷薄膜是通过在高熵合金薄膜中掺入 C, N, O 等非金属元素形成的碳化物、氮化物和氧化物高熵薄膜材料。其中,高熵氮化物薄膜的研究最为广泛。这类薄膜集合了高熵合金材料和陶瓷材料的部分优点,在高构型熵和迟滞扩散等效应的影响下,表现出高硬度、耐高温和抗氧化性能,在高温条件下依然能维持相结构的稳定且具有较好的抗氧化性能。

早在 2016 年,Sheng 等^[45]在 $\text{N}_2 + \text{Ar}$ 混合气氛下,采用磁控溅射方法制备了 NbTiAlSiN_x 和 NbTiAlSiWN_x 高熵薄膜,薄膜均表现为非晶态结构,且在 700 $^{\circ}\text{C}$ 下高温退火 24 h 后仍保持稳定。经 1000 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,薄膜开始结晶, NbTiAlSiN_x 薄膜表现出 FCC 结构,而 NbTiAlSiW 金

属薄膜表现出 BCC 结构,随着 N_2 流量的增加转变为由纳米级颗粒组成的 FCC 结构。 NbTiAlSiN_x 薄膜的硬度和模量分别可以达到 20.5 GPa 和 206.8 GPa,有望作为高温保护涂层使用。

Zhang 等^[46]研究了 N_2 流量对 $(\text{Al}_{0.5}\text{CrFeNiTi}_{0.25})\text{N}_x$ 高熵薄膜组织结构的影响,并对其相形成规律进行了讨论。发现 $x=0$ 时高熵薄膜为非晶态,随着 N 含量的增加转变为 FCC 结构,而通过铸造制备的块体 $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeNiTi}_{0.25}$ 高熵合金表现为 BCC 结构。他们使用原子尺寸差(δ)来解释相结构的变化。不含 N 的块体高熵合金的原子尺寸差约为 6.4%,这一较大的原子尺寸差促进了 BCC 或有序 BCC 结构的形成^[47],而不含 N 的高熵薄膜由于沉积过程冷却速度快,容易形成非晶态结构。充入 N_2 后,每种金属元素都有形成氮化物的趋势,如 TiN、CrN、AlN 和 FeN,这些氮化物原子尺寸差较小,并且很容易相互溶解,从而形成 FCC 固溶体结构^[47]。

2.2.3 高熵薄膜的应用前景

高熵薄膜凭借其优异的硬度、弹性模量和高温稳定性,在众多领域展示出了广阔的应用前景。图 9 展示了高熵薄膜与其他合金硬度、杨氏模量对比图^[48]。从图中能够看出,高熵薄膜在硬度和模量上体现出明显优势。Ren 等^[49]研究了 CuCrFeNiMn 高熵合金涂层的腐蚀行为。研究发现,25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡 100 h 后, CuCrFeNiMn 高熵合金涂层的腐蚀速率仅为 0.074 mm/a,相比于 304 不锈钢的 1.710 mm/a,其腐蚀速率大大降低。von Fieandt 等^[50]研究了 $(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Nb}, \text{Y}, \text{Zr})\text{N}$ 高熵氮化物薄膜的腐蚀行为。研究发现,其耐蚀性能优于双相不锈钢和三元 $(\text{Nb}, \text{Zr})\text{N}$ 薄膜。Lin 等^[51]研究了 $(\text{AlCrSiTiV})\text{N}$ 高熵氮化物涂层的腐蚀行为。研究发现其在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中腐蚀电流密度约为 5.37 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,远低于中碳钢基体。表明高熵合金薄膜有

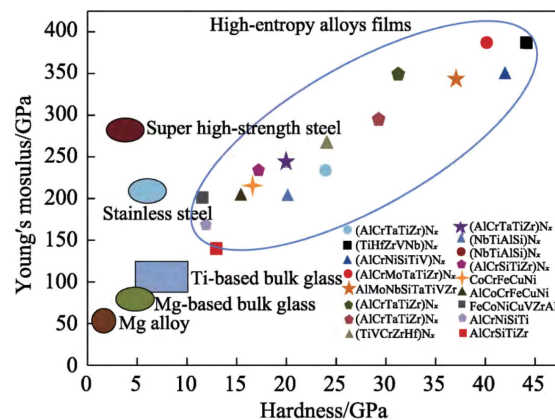


图 9 高熵薄膜与其他合金力学性能比较^[48]

Fig. 9 Comparison of mechanical properties between high entropy thin films and other alloys^[48]

望用作化工设备和海洋工程中的金属表面腐蚀防护涂层或核反应堆等关键结构部件涂层,实现现用材料综合性能提高和成本降低的目标。由于高熵薄膜在高温下表现出优异的热稳定性和抗氧化性能^[52-54],它们可以作为耐热涂层应用在诸如航空发动机和能源领域的涡轮叶片上,从而提高这些关键部件在高温环境中的使用寿命。基于薄膜的高硬度和由此带来的耐磨性能^[55-57],它们也可以作为切削刀具的理想硬质涂层,提升刀具的耐用性和切削效率,降低生产成本。

但是,当前对于高熵薄膜的研究不够深入,关于高熵薄膜的成分、组织结构和性能仍有诸多问题有待解决。例如,目前有关成分对于薄膜综合性能的影响及其相关机制缺乏系统性归纳总结,未来可以进一步发展成分梯度薄膜制备和机器学习等技术,提高新材料的开发效率。关于薄膜相形成规律,已经发现与块体合金的相形成规律并不相同,有必要进一步开展高熵合金薄膜相形成规律的研究,这对于高熵薄膜的设计与应用具有指导作用。此外,针对实际多种介质耦合的环境,如第四代新型核反应堆要求的抗辐照、耐高温、抗腐蚀等极端特殊工况环境,有待进一步发展综合性能更为优良的高熵薄膜体系。

3 低密度多主元合金

由于日益严重的能源和环境问题,轻质材料在行业中前景广阔。但由于受传统合金设计理念的限制,现如今使用的轻质材料的性能难以大幅提高以应对复杂的工作环境。高熵合金的出现使这一问题得以解决。用高熵合金的设计理念将轻质元素,如 Al, Ti 等,混合制备而成的低密度高熵合金,即轻质高熵合金(light-weight high entropy alloys, LHEAs),具有优异的比强度^[58]、耐高温性^[59]和耐腐蚀性^[60]。由于对 LHEAs 的研究还处于探索阶段,对 LHEAs 的定义还没有统一。本文主要综述密度小于 6 g/cm^3 的 LHEAs。

3.1 低密度多主元合金制备方法

目前, LHEAs 的制备方法主要有电弧熔炼、感应熔炼和机械合金化等方法。电弧熔炼法制备的 LHEAs 晶粒较细小,化学成分分布均匀,且致密度高。Tseng 等^[61]利用电弧熔炼法制备了 $\text{Al}_{20}\text{Be}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{15}\text{Ti}_{35}$ 轻质高熵合金,该合金具有较高的比硬度,且在高温下具有优异的抗氧化性能。但目前电弧熔炼技术制备的合金存在冶金缺陷多、元素成分控制难度大等问题^[62]。感应熔炼技术适用于含有低熔点元素和易挥发元素的 LHEAs 的制备。Yang 等^[63]利用感应熔炼技术制备了 Al-Li-Mg 系多主元合金,合金密度均低于 6 g/cm^3 ,且 $\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5\text{Cu}_5$ 成分多主元合金具有最高 879 MPa 的抗压强度和 17% 的断

裂韧性。机械合金化可以抑制二次相的形成,促进单相合金的形成,包括单相固溶体和单相非晶组织。目前报道的具有单相固溶结构和非晶结构的 LHEAs 大多采用机械合金化方法制备^[64, 65]。Sun 等^[66]对此进行了解释,他们比较了传统铸造、快速凝固工艺(激光熔覆)和机械合金化生产的 LHEAs 中轻质元素的影响,得出结论:在凝固过程中,添加轻质元素通常会导致金属间相的形成,这些金属间化合物可能在球磨过程中溶解成固溶体,从而形成单相固溶结构。

3.2 低密度多主元合金性能特点

由于过渡族高熵合金和难熔高熵合金在突破传统合金的强度塑性极限方面表现出明显的优势,早期对 LHEAs 的研究主要集中在硬度、强度、塑性和杨氏模量等力学性能方面。随着 LHEAs 的发展,发现其在耐高温和耐腐蚀等方面具有优异性能。

3.2.1 室温力学性能

LHEAs 与一些典型合金的密度和比强度对比如图 10 所示^[67]。LHEAs 的密度与铝合金、镁合金和钛合金等传统轻质合金相似,具有突出的比强度优势。这主要是由于严重的晶格畸变和固溶强化对位错运动有很强的阻碍作用。机械合金化制备的纳米晶也可以提供晶界强化。此外,具有 BCC 结构的 LHEAs 具有固有的高强度。

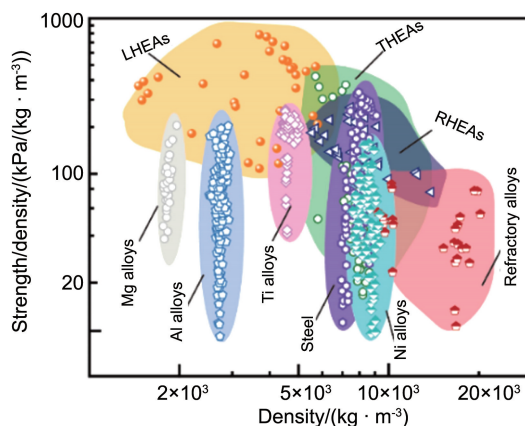


图 10 合金的比强度和密度分布图^[67]

Fig. 10 Distribution of specific strength and density of alloy^[67]

2014 年, Yang 等^[63]选取 Al, Li, Mg 等几种低密度元素,利用熵增的思想,开发了 AlLiMgZnSn 、 $\text{AlLi}_{0.5}\text{MgZn}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}$ 、 $\text{AlLi}_{0.5}\text{MgZn}_{0.5}\text{Cu}_{0.2}$ 、 $\text{AlLi}_{0.5}\text{MgCu}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}$ 、 $\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5\text{Sn}_5$ 、 $\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5\text{Cu}_5$ 等一系列 LHEAs。其中, $\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5\text{Cu}_5$ 的抗压强度最高可达 800 MPa,抗压塑性超过 15%,如图 11 所示。针对该合金抗压性能优异而抗拉性能差的问题, Xie 等^[68]通过剧烈的塑性变形对其组织进行了改性,首次突破了该合金的拉伸脆性,实现了抗拉强度和塑性的同时增强,如图 12 所示。通过变形

诱导破碎和晶粒细化,其拉伸强度达到 (674 ± 35) MPa,持久延展性达到 $(7.5 \pm 1.0)\%$ 。

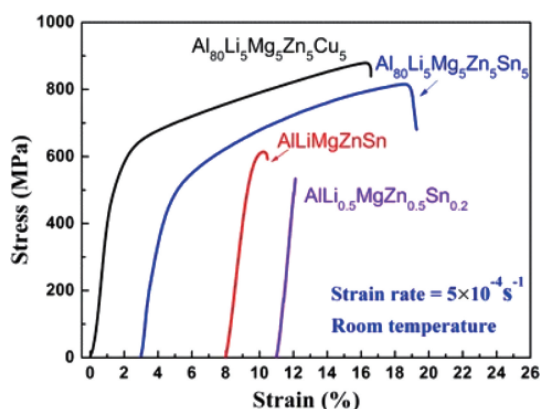


图 11 部分 Al-Li-Mg 系多主元合金铸态室温压缩性能^[63]

Fig. 11 The as-cast room temperature compression properties of certain Al-Li-Mg system multi-component alloys^[63]

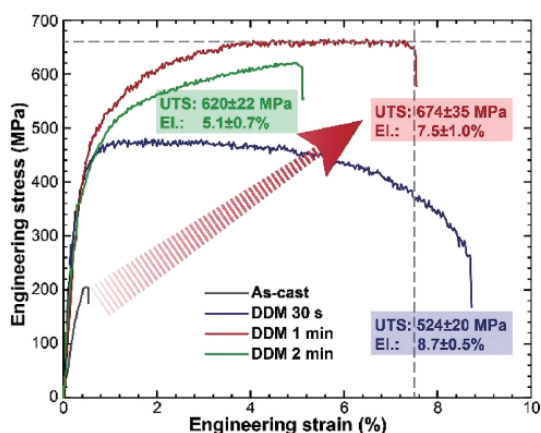


图 12 铸态和经过不同时间剧烈变形的 $\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5\text{Cu}_5$ LHEAs 的单轴拉伸实验结果图^[68]

Fig. 12 Uniaxial tensile test results of $\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5\text{Cu}_5$ LHEAs in as cast state and after different durations of to severe deformation^[68]

实际上,由于高活性轻质元素和脆性金属间化合物的显著粗化倾向,LHEAs的拉伸塑性受到严重限制。近年来的研究表明,具有良好拉伸塑性的 LHEAs 大多处于中熵或低熵范围。Liao 等^[69]研制出密度为 5.01 g/cm^3 的 Ti 基 $\text{Ti}_{65}\text{Al}_{11.7}\text{Cr}_{11.6}\text{Nb}_{11.6}$ 合金。该合金在铸态下表现出优异的力学性能,屈服强度大于 950 MPa,拉伸应变为 18%,通过均匀化消除铸造缺陷后拉伸应变可提高到 32%。

3.2.2 高温力学性能

在 V, Zr, Nb, Ta, Hf 等难熔元素的基础上,通过添加 Al, Ti 等轻元素,在牺牲一定高温强度的同时,显著提高高温比强度,开发出具有优异高温性能的 LHEAs。

早在 2013 年,Senkov 等^[70]就率先制备了密度较低的 NbTiVZr、NbTiV₂Zr、CrNbTiZr、CrNbTiVZr 这 4 种难熔 HEAs。他们发现,添加 Cr 的两种合金在室温和高温下都表现出极高的强度,而塑性却很差。相反,不含 Cr 的两种合金具有良好的室温塑性和明显的加工硬化效果,抗拉强度可达 2000 MPa,压缩应变为 40%。在此基础上,Stepanov 等^[71-73]进一步增加了轻元素的含量,开发出了 AlTiVNb、AlTiVNbZr、AlTiVNbCr 等一系列低密度、高温性能优异的合金。研究发现,V 因其密度低(仅为 6 g/cm^3)且可塑性好,是所有耐火元素中最受欢迎的元素,Al-Ti-V-X ($X=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{Zr}, \text{Nb}$ 等)已成为研究最广泛的耐火 LHEAs 之一。Qiu 等^[74]证明了 AlTiVCr 合金中 B2 相有更负的吉布斯生成能,因此该相在较宽的温度范围内比无序的 BCC 相更稳定。Esmaily 等^[75]研究了 AlTiVCr 合金的高温氧化行为,发现其高温氧化性能优于 TiZrNbHfTa 和 $\text{Al}_{0.3}\text{TiZrNbHfTa}$ 合金。Huang 等^[76]预测 AlTiVCr_{1-x}Nb_x 合金具有高比刚度、低热膨胀和大弹性软化阻力,且具有与高温合金和其他高温结构材料相媲美的热力学性能。

结果表明,这些新开发的 LHEAs 的密度一般在 $4.5 \sim 6 \text{ g/cm}^3$ 之间,呈现出单相 BCC 结构或以 BCC 为主的多相结构。单晶 LHEAs 到目前为止还没有制备成功。后续工作应对 LHEAs 进行定向凝固或使用其他方法制备单晶 LHEAs,因为单晶合金没有晶界,可以显著提高热疲劳抗力。此外,还应系统地研究 LHEAs 在高温环境下的综合性能,包括高温氧化、蠕变、疲劳等。

3.2.3 耐蚀性能

在过去的 10 年中,HEAs 在各种水环境(盐水、酸、高温高压水)中的腐蚀行为得到了广泛的研究^[77-79],并被证明比典型的传统合金(如 Ni 合金、不锈钢、Cu 合金等)具有更好的耐腐蚀性^[80]。这与多种元素随机排列导致合金形成特殊的局部无序的化学环境有关,同时也与合金中存在的钝化元素,如 Cr, Ni, Mo 等有关。HEAs 具有高强度和高硬度的特点,具有应用于涂层材料的潜力。在轻量化的要求下,开发新型的轻型基材和涂层材料是迫切需要的。

耐腐蚀 LHEAs 主要是在以往高密度 HEAs 的基础上,通过大量增加 Al, Ti 等轻质元素的含量而发展起来的。其中,AlTiVCr 是一种典型的新型耐腐蚀 LHEA。它具有单个 B2 相,不易受微电池腐蚀的影响,并且含有 Al 和 Cr 元素,容易形成钝化膜。Qiu 等^[81]研究了该合金的腐蚀行为,发现该合金在 0.6 mol/L NaCl 电解液中具有优异的耐蚀性,其耐点蚀性能($E_{\text{pit}} > 1.27 \text{ V}_{\text{SCE}}$)高于纯 Al 和 304 不锈钢。通过对表面腐蚀层的分析发现,表面的钝

化膜是由 Al_2O_3 、 V_2O_3 和 Cr_2O_3 组成的复合钝化膜,与纯 Al 和 304 不锈钢表面形成的单一钝化膜相比,能更好地防止点蚀的发生。在此基础上,还开发了 $\text{AlTiVCrCu}_{0.4}$ ^[82] 和 $\text{Al}_2\text{NbTi}_3\text{V}_2\text{Zr}$ ^[83] 等具有优异耐蚀性的 LHEAs。对于密度更小的 LHEAs, Ji 等^[84] 研究了铸态 $\text{Al}_{35}\text{Mg}_{30-x}\text{Zn}_{30}\text{Cu}_5\text{Si}_x$ 合金在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为,发现随着 Si/Mg 原子比的增加,合金耐蚀性提高。结果表明,腐蚀主要发生在晶界处,并逐渐扩展到含 Mg 的共晶相和金属间相。

3.3 低密度多主元合金发展前景

LHEAs 的特殊化学成分和新的设计理念为探索和开发满足轻量化和极端环境需求的新合金提供了机会。它们具有与传统 HEAs 相似的结构和性能优势,如结构上严重的晶格畸变和性能上的“鸡尾酒”效应,并表现出一系列优异的性能。然而,由于 LHEAs 的研究还处于起步阶段,存在一些问题需要不断研究和解决,如缺乏可靠的方法来指导成分设计。热力学经验判据作为最简单、快速的相结构预测方法,需要进一步调整和更新,以适应轻元素相对于过渡族元素的特殊性;高强度、高韧性 LHEAs 有待进一步发展。在实际工业应用中,主要关注拉伸性能,但目前对力学性能的研究仍集中在硬度和抗压性能上;LHEAs 在特定使用条件下的综合性能需要系统研究。目前的研究大多集中在力学性能方面,还需要对力学性能优异的合金部件进行系统的研究,如蠕变、氧化、磨损和疲劳行为等。

4 结 语

多主元合金打破了传统合金设计理念,拓宽了人们对合金成分的探索空间,同时,克服了传统合金强度和塑性不能同时提高的限制,使人们得到一种具有优异性能的新型材料。然而,没有溶质溶剂之分的多主元合金面临着密度大、成本高的问题,低维度、低密度中/高熵合金的出现成为解决这一问题的关键。低维度高熵合金包括高熵纤维和高熵薄膜。高熵纤维独特的力学性能和多尺度协同变形机制使其在室温和低温下都表现出高强韧性,这为在航空航天和汽车工业领域的应用奠定基础。同时,其轻质、柔韧的特点使它能够在柔性材料和生物科技领域发挥重要作用。高熵薄膜具有优异的硬度、高温稳定性和耐蚀性,这使它在航空航天、海洋工程等领域的应用前景广泛。同时,将其与柔韧性较好的高分子基底结合,有望拓宽高熵合金在柔性材料领域的应用。低密度高熵合金与传统高熵合金相比具有更高的比强度,同时继承了传统高熵合金优异的耐蚀性和耐高温性,能够实现在降低成本和合金质量的同时又不大幅

损失力学性能。

目前,人们对低维度、低密度高熵合金的研究仍处于初步阶段,仍有许多问题亟待解决。如高熵纤维存在制备工艺和材料成分的限制;成分对高熵薄膜综合性能的影响仍需深入研究和归纳总结;缺乏系统可靠的方法指导低密度高熵合金的成分设计。未来,可以利用机器学习等方法辅助设计合金成分,利用更精细的表征手段和模拟手段,深入研究成分对合金综合性能的影响机制。

参考文献 References

- [1] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, *et al.* Progress in Materials Science [J], 2014, 61: 1-93.
- [2] 温雨欣, 张勇. 金属世界[J], 2023(5): 1-6.
WEN Y X, ZHANG Y. Metal World[J], 2023(5): 1-6.
- [3] YE H J W. Annales De Chimie-Science des Matériaux[J], 2006, 31(6): 633-648.
- [4] HE J Y, LIU W H, WANG H, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 62: 105-113.
- [5] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. Science China Materials[J], 2018, 61(1): 2-22.
- [6] HE F, CHEN D, HAN B, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 167: 275-286.
- [7] ZHANG Z, HAN E H, XIANG C. Journal of Materials Science & Technology[J], 2021, 84: 230-238.
- [8] WENG F, CHEW Y, ONG W K, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 195: 109965.
- [9] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(5): 1545-1557.
- [10] ZHOU J, WU D, LIAO H, *et al.* Advanced Engineering Materials [J], 2023, 25(16): 2300292.
- [11] 张一村. AlTiVZrB 轻质高熵合金的微观组织和性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
ZHANG Y C. Microstructure and Properties of AlTiVZrB Lightweight High-Entropy Alloy[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [12] 陈金玺, 徐彬, 戴兰宏, 等. 科学通报[J], 2024, 69(21): 3154-3176.
CHEN J X, XU B, DAI L H, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2024, 69(21): 3154-3176.
- [13] LI D, LI C, FENG T, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 123: 285-294.
- [14] KAO Y F, CHEN T J, CHEN S K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2009, 488(1): 57-64.
- [15] LI D, GAO M C, HAWK J A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 778: 23-29.
- [16] LU Y P, DONG Y, GUO S, *et al.* Scientific Reports[J], 2014, 4(1): 6200.
- [17] ZHOU S, DAI C, HOU H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2023, 226: 115234.

- [18] CHEN J X, LI T, CHEN Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2023, 243: 118515.
- [19] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2004, 375: 213–218.
- [20] WU Z, BEI H, PHARR G M, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 81: 428–441.
- [21] LIU J P, CHEN J X, LIU T W, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 181: 19–24.
- [22] CHEN J X, CHEN Y, LIU J P, *et al.* Scripta Materialia[J], 2021, 199: 113897.
- [23] SOHN S S, KWIATKOWSKI DA SILVA A, IKEDA Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(8): 1807142.
- [24] SOHN S S, KIM D G, JO Y H, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 194: 106–117.
- [25] KOSTIUCHENKO T, RUBAN A V, NEUGEBAUER J, *et al.* Physical Review Materials[J], 2020, 4(11): 113802.
- [26] DENG L, LI R, LUO J, *et al.* International Journal of Plasticity[J], 2024, 175: 103929.
- [27] HUO W, FANG F, ZHOU H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2017, 141: 125–128.
- [28] MA X, CHEN J, WANG X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 795: 45–53.
- [29] KWON Y J, WON J W, PARK S H, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 732: 105–111.
- [30] CHO H S, BAE S J, NA Y S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 821: 153526.
- [31] SHIM S H, POURALIAKBAR H, HONG S I. Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 825: 141875.
- [32] XIANG L, WANG H Y, CHEN Y, *et al.* International Journal of Solids and Structures[J], 2017, 129: 103–118.
- [33] FANG F, WANG L, ZHOU L, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2018, 34(7): 766–771.
- [34] ZHOU L, FANG F, ZHOU X, *et al.* Scripta Materialia[J], 2016, 120: 5–8.
- [35] LAMONTAGNE A, MASSARDIER V, SAUVAGE X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2016, 667: 115–124.
- [36] TAKAHASHI J, KOSAKA M, KAWAKAMI K, *et al.* Acta Materialia[J], 2012, 60(1): 387–395.
- [37] SHI M, PAN X, WU D, *et al.* International Journal of Fatigue[J], 2024, 183: 108274.
- [38] 李可然, 王东亮, 邓磊, 等. 中国有色金属学报[J], 2022, 32(5): 1237–1253.
- LI K R, WANG D L, DENG L, *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals[J], 2022, 32(5): 1237–1253.
- [39] LI Y, MA J, LIAW P K, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 913: 165294.
- [40] XING Q, MA J, WANG C, *et al.* ACS Combinatorial Science[J], 2018, 20(11): 602–610.
- [41] XING Q, MA J, ZHANG Y. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials[J], 2020, 27: 1379–1387.
- [42] YUE Y, YAN X, ZHANG Y. Journal of Materials Research and Technology[J], 2022, 21: 1120–1127.
- [43] ZHANG Y, YAN X H, MA J, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2018, 33(19): 3330–3338.
- [44] HUANG H, LIAW P K, ZHANG Y. Nano Research[J], 2022, 15(6): 4837–4844.
- [45] SHENG W, YANG X, WANG C, *et al.* Entropy[J], 2016, 18(6): 226.
- [46] ZHANG Y, YAN X H, LIAO W B, *et al.* Entropy[J], 2018, 20(9): 624.
- [47] YANG X, ZHANG Y. Materials Chemistry and Physics[J], 2012, 132(2/3): 233–238.
- [48] 闫薛卉, 张勇. 表面技术[J], 2019, 48(6): 98–106+117.
- YAN X H, ZHANG Y. Surface Technology[J], 2019, 48(6): 98–106+117.
- [49] REN B, LIU Z X, LI D M, *et al.* Materials and Corrosion[J], 2012, 63(9): 828–834.
- [50] von FIEANDT K, PASCHALIDOU E M, SRINATH A, *et al.* Thin Solid Films[J], 2020, 693: 137685.
- [51] LIN C H, DUH J G. Surface and Coatings Technology[J], 2008, 203(5–7): 558–561.
- [52] TSAI D C, CHANG Z C, KUO B H, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2014, 240: 160–166.
- [53] TSAI D C, DENG M J, CHANG Z C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 647: 179–188.
- [54] FENG X, TANG G, GU L, *et al.* Applied Surface Science[J], 2012, 261: 447–453.
- [55] CHENG K H, LAI C H, LIN S J, *et al.* Thin Solid Films[J], 2011, 519(10): 3185–3190.
- [56] LAI C H, LIN S J, YE H J W, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2006, 201(6): 3275–3280.
- [57] LAI C H, CHENG K H, LIN S J, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2008, 202(15): 3732–3738.
- [58] DONG Q, LI M, ZHANG Y F, *et al.* Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J/OL], 2024. (2024–08–07) [2024–10–15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1239.TG.20240806.1717.018.html>.
- [59] ZHI Q, TAN X, LIU Z, *et al.* Micron[J], 2021, 144: 103031.
- [60] QIU Y, THOMAS S, GIBSON M A, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 133: 386–396.
- [61] TSENG K K, YANG Y C, JUAN C C, *et al.* Science China Technological Sciences[J], 2018, 61(2): 184–188.
- [62] RAMAN L, ANUPAM A, KARTHICK G, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 819: 141503.
- [63] YANG X, CHEN S Y, COTTON J D, *et al.* JOM[J], 2014, 66: 2009–2020.
- [64] YOUSSEF K M, ZADDACH A J, NIU C, *et al.* Materials Research Letters[J], 2015, 3(2): 95–99.

- [65] CHEN Y L, TSAI C W, JUAN C C, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2010, 506(1): 210–215.
- [66] SUN W, HUANG X, LUO A A. Calphad[J], 2017, 56: 19–28.
- [67] 贾岳飞, 王刚, 贾延东, 等. 材料导报[J], 2020, 34(17): 17003–17017.
- JIA Y F, WANG G, JIA Y D, *et al.* Materials Reports[J], 2020, 34(17): 17003–17017.
- [68] XIE Y, MENG X, ZANG R, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 830: 142332.
- [69] LIAO Y C, LI T H, TSAI P H, *et al.* Intermetallics[J], 2020, 117: 106673.
- [70] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2013, 565: 51–62.
- [71] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, SALISHCHEV G A, *et al.* Materials Letters[J], 2015, 142: 153–155.
- [72] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, SHAYSULTANOV D G, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2015, 31(10): 1184–1193.
- [73] STEPANOV N D, YURCHENKO N Y, SKIBIN D V, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 652: 266–280.
- [74] QIU Y, HU Y J, TAYLOR A, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 123: 115–124.
- [75] ESMAILY M, QIU Y, BIGDELI S, *et al.* npj Materials Degradation[J], 2020, 4(1): 25.
- [76] HUANG S, LI W, ERIKSSON O, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 199: 53–62.
- [77] QIU Y, THOMAS S, GIBSON M A, *et al.* npj Materials Degradation[J], 2017, 1(1): 15.
- [78] QIU X W, ZHANG Y P, HE L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 549: 195–199.
- [79] LUO H, LI Z, MINGERS A M, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 134: 131–139.
- [80] SHI Y, YANG B, LIAW P K. Metals[J], 2017, 7(2): 43.
- [81] QIU Y, THOMAS S, GIBSON M A, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 133: 386–396.
- [82] LIU K, LI X, WANG J, *et al.* Materials Characterization[J], 2023, 200: 112878.
- [83] LI M, CHEN Q, CUI X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2021, 857: 158278.
- [84] JI C, MA A, JIANG J. Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 900: 163508.