

高熵合金研究现状及其在海洋工程领域应用展望

朱玉辉¹, 江恬恬¹, 周永康³, 许玲玉¹, 杨胜利^{1,2}, 谢 斌¹,
高福洋^{1,2}, 吕逸帆^{1,2}, 朱正旺³, 余 巍^{1,2}

(1. 中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023)

(2. 海洋腐蚀与防护全国重点实验室, 河南 洛阳 471023)

(3. 东北大学 冶金学院 先进亚稳金属材料研究中心, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 高熵合金是一种新型合金材料, 成分设计突破了传统合金仅以1~2种元素为主的固有理念, 凭借多主元组合赋予的结构特征和性能优势, 使其在船舶与海洋工程领域具有广阔的应用前景。本文将简要回顾高熵合金的基本概念与研究现状, 综述高熵合金在结构力学、涂层防护、耐腐蚀、抗辐照及构件制备等场景中所表现出的技术突破、性能特点及机理分析, 特别关注高熵合金在船舶及海洋工程领域的发展情况及应用场景, 总结当前高熵合金研究过程中存在的突出问题, 提出适合船舶与海洋工程领域应用的高熵合金体系、性能等设计与制备方向, 从而明确高熵合金在面对海洋环境等复杂服役工况条件下系列腐蚀和防护等实际问题的解决方法, 以及综合性能优越、环境适应性更强的前沿高熵合金材料未来发展新思路。

关键词: 高熵合金; 研究现状; 海洋工程; 应用展望

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2397-14

1 引言

近年来, 高熵合金(又称多主元合金)研究已经成为材料领域内的一项重要内容, 各种成果与理论层出不穷, 极大扩展了新材料开发空间, 也为满足航空、航天、海洋等环境条件下高性能金属材料的选取和应用提供了无限可能^[1-3]。高熵合金一般由5种或5种以上金属或非金属以等原子比或近等原子比组成, 打破了传统合金以1种或2种金属元素为基体的合金设计理论桎梏, 提供了更加广阔的成分设计自由度和合金体系研究空间, 有望作为新型前沿材料在深空、深地、深蓝等多种应用场景中重塑性能极限^[4-6]。高熵合金多主元、高浓度成分特征增加了体系混合熵值(ΔS_{mix}), 同时表现出的局域化学有序性和晶格畸变与应变、孪晶和位错滑移等原子尺度结构缺陷存在强关联性, 有助于深入理解通过调控原子尺度堆垛序列实现强度-塑性协同提升的内在机制^[5-7]。一般认为, 熵值代表的是一个系统的混乱程度, 混合熵值越大, 该合金体系的原子混乱程度越大, 混合熵值可以通过式(1)进行计算:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (1)$$

其中: R 为气体原子常数; C 为元素的原子分数; n 为元素组元数。

通常情况, 合金依据计算的混合熵值可以分为高熵合金、中熵合金和低熵合金, 其中高熵合金在随机状态下的混合熵值要大于 $1.61R$, 中熵合金包含2种到4种主要元素, 其混合熵值介于 $0.69R \sim 1.61R$ 之间, 而低熵合金的混合熵值小于 $0.69R$, 传统金属材料大多数为低熵合金^[8-9]。高的混合熵值能够减小合金电负性差, 促进各种元素间混合, 从而有效抑制脆性金属间化合物形成。因此, 高熵合金主要形成稳定的单相固溶体结构, 并且根据结构类型可以将高熵合金划分为 fcc 型、bcc 型和 hcp 型高熵合金, 其中, fcc 型高熵合金具备良好的塑性但是强度较差, bcc 和 hcp 型高熵合金强度更高, 但是因其晶格结构有序化导致材料脆化, 塑性相对较差^[1,10]。

在高熵合金研究的初期阶段, 研究人员普遍认为高熵合金较高的混合熵值更利于形成单相固溶体结构, 但是随着对高熵合金体系设计、结构和性能认识的不断深入, 发现依赖主元素数量和含量的混合熵值并非是决定高熵合金形成的唯一因素, 如 Wyatt 等^[11]重新审视了熵与焓在驱动无序-有序转变和形成单相固溶体结构过程中的真实作用机制, 发现低、中熵条件下, 合金体系仍倾向于形成短程有序结构特征, 而当体系所含元素种类超过7种及以上时, 熵变带来的作用足以抵消焓变的影响,

收稿日期: 2025-09-27

基金项目: 河南省科协青年人才培养类项目(20250EFP026); 国家自然科学基金(52441404)

作者简介: 朱玉辉, 男, 1993年生, 博士, 高级工程师, 中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023, E-mail: yhzhu725@163.com

促使合金结构彻底转变为无序状态。因此,形成高熵合金通常还需要综合考虑原子错配度(δ)、混合焓(ΔH_{mix})等因素影响,两者计算公式如下^[2]:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n C_i r_i \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1, i \neq j}^n 4H_{ij} C_i C_j \quad (4)$$

其中, $\bar{r}$ 为平均原子半径; H_{ij} 为两种元素的二元混合焓; C_i 和 C_j 为两种元素的原子分数。

与传统合金相比,高熵合金具备四大效应^[12]:(1)高熵效应:热力学上,体系趋于形成稳定的高熵相;(2)晶格畸变效应:结构上,各主元随机占据晶格点阵且因尺寸差异导致原子偏离平衡位点;(3)迟滞扩散效应:动力学上,体系内部严重晶格畸变与不同主元间的相互作用减缓了原子协同扩散,限制了相变速率,提高合金热稳定性;(4)鸡尾酒效应:性能上,超过了混合规则的预测范畴,各主元素的基本特性及其之间的相互作用促进高熵合金呈现出一种综合效应而非各个相和主元的简单叠加。这些特殊的结构和功能属性使高熵合金具备优异的综合力学性能、耐高温氧化性能、耐腐蚀性能等^[3,12-14]。图1展示了高

熵合金四大效应示意图及典型性能特征。

海洋环境目前是对材料综合性能要求极为严格的工程化应用场景之一,高压、高盐、高腐蚀、宽温域、海浪冲刷、微生物附着等多重因素耦合作用将加速船舶与海洋工程材料的失效进程,而高熵合金作为结构功能一体化的新型前沿材料有望满足海洋工程领域复杂的环境条件^[15-16]。因此,本文首先围绕高熵合金的基本概念、研究现状开展综合性论述,总结分析高熵合金作为不同功能性和工艺性材料的特点及机制,初步探讨高熵合金优势性能面对船舶与海洋工程领域应用场景的适应性及其制备加工成潜在船海用金属构件的未来发展趋势并进行前景展望,最后梳理高熵合金尚存在的一些突出问题,期望为高熵合金从成分设计到性能优化等方面提供方向性指导,积极推动高熵合金在船舶与海洋领域工程化应用进程。

2 高熵合金基本概念

2.1 高熵合金成分设计

熵序调控是高熵合金研究中的关键问题之一,通过调控材料的混合熵值,可以实现材料结构与性能优化,因此从混合熵或构型熵的角度进行高熵合金成分设计被认为是传统物理冶金领域的重大突破,根据该理念设计的新型合金材料不再依赖1种或2种基体元素性能,有望突破传统合金材料的性能极限,从而满足航空、航天、船舶、核能等不同的工程化应用场景需要^[17]。高熵合金组成元素随机占据晶格点阵且成分间无溶剂和溶质元素区分,其等原子或近等原子主元比例使得合金材料成分设计范围位于相图中心区域而传统合金由于合金化元素含量较少,通常占据相图的边角位置,如图2所示^[18]。尽管严格按照高熵合金定义获得的等原子主元比例成分也实现了单相 fcc 或 bcc 型固溶结构和强韧性匹配的目标,但是成功案例较少且局限于实验室水平。这种结果可被归因于只注重设计等原子比例成分以追求混合熵值最大化,而

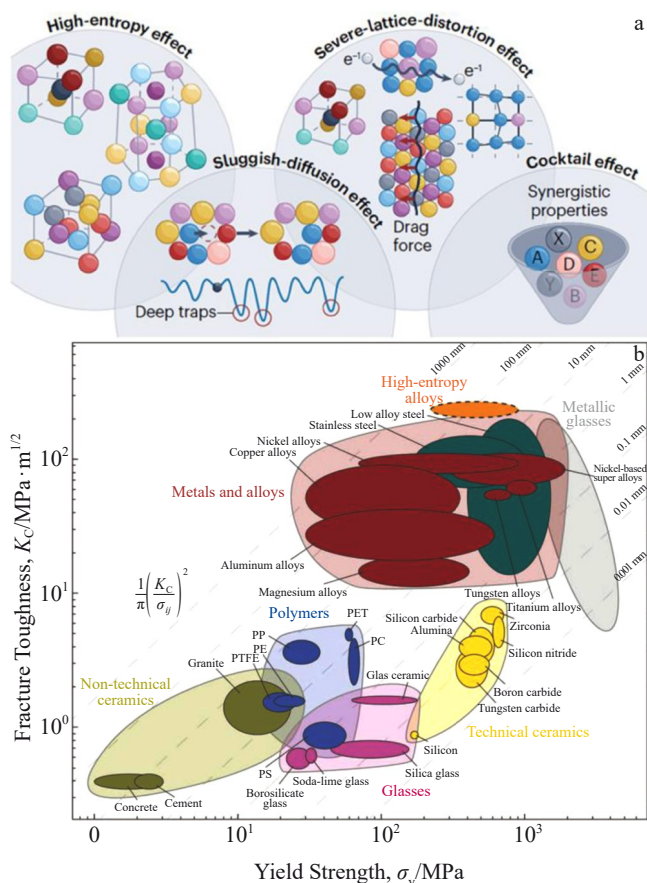


图1 高熵合金四大效应及典型性能特征

Fig.1 Four core effects (a) and typical properties (b) of high-entropy alloys^[12-14]

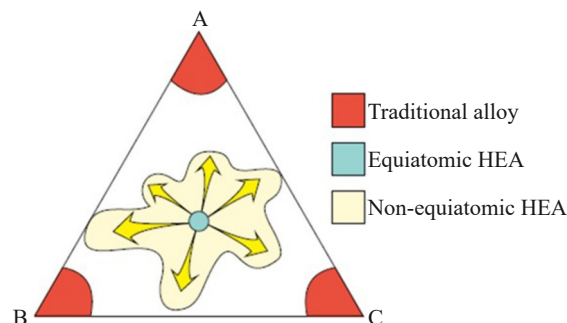


图2 传统合金、等原子比和非等原子比高熵合金在相图中的位置分布

Fig.2 Schematic comparison of traditional alloys, equiatomic HEAs, and non-equiatomic HEAs on the isothermal cross section of a ternary phase diagram^[18]

未充分考虑与合金相结构形成同样密切相关的热力学焓值和动力学冷却速率等因素。在此基础上,高熵合金不再局限于五元构成和等原子比,如Nagase等^[19]认为三元或四元等原子比ZrNbHf合金同样可以形成具有高混合熵的单相固溶体,也可被认为是高熵合金,Pradeep等^[18]则以Cantor合金为蓝本调整各主元素比例得到 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ 、 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 和 $\text{Fe}_{37}\text{Mn}_{45}\text{Co}_9\text{Cr}_9$ 3种非等原子比单相高熵合金,均具有优异的热力学稳定性和拉伸性能,同时Otto等^[20]也证明了单相固溶体形成与混合熵的弱依赖性关系以及混合熵曲线呈现出的扁平状特征会导致除等原子比以外的合金成分均产生相似混合熵值。因此,三元或四元高熵合金及非等原子比高熵合金的发展极大地丰富了高熵合金成分设计理念,拓宽了高熵合金的工程化应用前景。作为多主元体系的典型代表,高熵合金的成分设计与筛选存在较大挑战,从理论层面来看,符合高熵成分判定标准的元素配比方案种类丰富,适当牺牲部分混合熵值也许会实现合金综合性能的实质性改善,但目前业界尚未建立具备普适性的高熵合金成分设计理论方法。因此,除了常规试错法外,采用材料基因工程和机器学习等方法正在加速推动高性能高熵合金“优质基因”的高通量筛选进程以及辅助实现高熵合金体系力学性能和物理性能的预测及其优化^[21]。

2.2 高熵合金制备方法

目前,高熵合金制备方法主要包括真空熔炼铸造法、机械合金化法和激光增材制造法等^[8,13,22-27]。

真空熔炼铸造法是一种将高熵合金置于真空环境下,采用电弧或感应线圈熔炼合金原料,冷却后得到块体高熵合金的电热冶金方法,如图3a所示。该方法整体工艺较为简单,但是对于合金体系的流动性和液态成形能力要求较高,尤其对于富含高熔点元素、迟滞扩散效应明显的难熔高熵合金而言,真空熔炼铸造法很难避免产生成分和枝晶偏析以及残余应力,容易造成合金组织粗大和内部缩孔等铸造缺陷及劣化高熵合金性能。Yao等^[28]通过该方法制备的MoNbTaTiV系难熔高熵合金铸态枝晶组织粗大,元素偏析现象严重,不过其采用水冷铜坩埚提高冷却速率实现了晶粒细化并通过压力加工和热处理等工艺手段有效改善了铸造缺陷和力学性能。相比较而言,低熔点共晶高熵合金通常采用真空熔炼铸造法制备,该合金体系具有良好的流动性和液态成形能力,可以有效解决成分偏析和残余应力等铸造缺陷对力学性能带来的不利影响,实现强度和韧塑性的合理匹配,同步结合热机械处理,可以调控相析出与组织构成,进一步优化力学性能,如Lu等^[29]采用真空电弧熔炼法制备的 AlCoCrFeNi_x ($x=2.0, 2.1, 2.2$)共晶高熵合金,其由fcc型+bcc型两相组织组成,铸态拉伸性能在宽成分和宽温度范围内均表现出较高的强度和韧塑性。Wani等^[30]采用

90%冷轧+800℃/1h退火相结合的热机械处理实现了 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 组织超细晶化,室温拉伸性能同时保持高强度和良好的塑性变形。

机械合金化法又被称为粉末冶金法,如图3b所示,是通过制备高熵合金粉末作为原料,结合球磨合金化、压制、放电等离子烧结和热等静压处理等步骤获得块体高熵合金。与真空熔炼铸造法相比较,机械合金化法具备成本低、效率高、热加工性能好等优势,同时采用的合金粉末粒径细小,在制备过程中将会保持较高的冷却速率而形成晶粒细小的等轴晶,有效抑制成分偏析和粗大枝晶状组织,提升组织均匀性,得到比铸态组织更加优异的力学性能。Tang等^[31]通过机械合金化法制备了热等静压态 AlCoCrFeNi 高熵合金,与真空熔炼铸造法制备的铸态性能相比,尽管合金强度较低,但是韧塑性优势明显,塑性变形由铸态合金的1.0%增加到11.7%。Guo等^[32]比较了机械合金化法和真空熔炼铸造法制备的NbTaTiV系难熔高熵合金室温拉伸力学性能,发现机械合金化法得

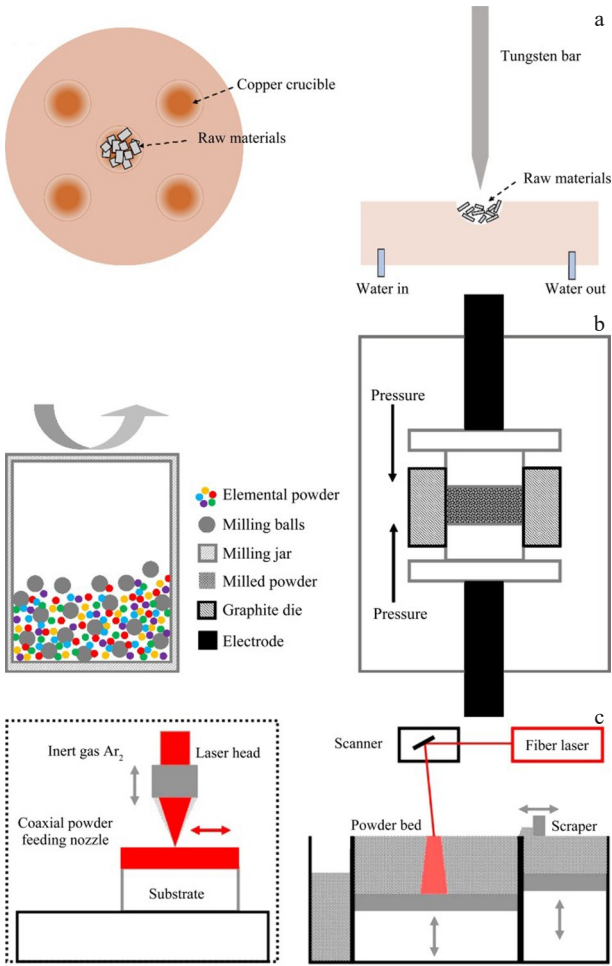


图3 高熵合金制备示意图

Fig.3 Schematic diagrams of preparation method of HEAs^[8,27]: (a) vacuum melting, (b) mechanical alloying, and (c) laser additive manufacturing

到 1370 MPa 屈服强度和 23.0% 伸长率, 明显优于同类铸态合金性能。但是, 机械合金化制备的高熵合金致密度较低, 且在球磨撞击过程中容易在合金粉末内引入 Fe 元素以及空气中的 C、O、N 等杂质元素污染, 与活性元素发生氧化反应从而恶化塑性, 因此, 需要对球磨环节、烧结工艺及气体环境等影响因素进行严格控制。

激光增材制造法是一种新型的快速成形技术, 如图 3c 所示, 通过光斑集中且能量传输空间较窄的高能量激光束熔化金属粉末, 制造过程具备大温度梯度、良好热稳定性、高凝固速率和化学成分均匀等特点, 最终实现粉末逐层堆积并获得更加致密的简单固溶体结构和分布均匀的超细晶组织, 更加适合较高精度和复杂形状的金属构件制备, 同步实现成本控制, 是推动高熵合金工程化应用的有效手段。Zhang 等^[33]通过激光熔覆技术制备了单相 bcc 型 NbMoTaW 系难熔高熵合金, 大温度梯度和快速凝固冷却速率抑制了晶粒长大和元素偏析, 促进组织细化, 有效提高了合金显微硬度和耐腐蚀性能。但是快速凝固冷却速率也容易产生残余应力, 从而导致出现裂纹等结构缺陷, 最终影响合金综合力学性能。

3 高熵合金研究现状

高熵合金研究正在从单纯科学研究逐渐转向以工程应用需求为导向, 多种具有不同功能和工艺特性的高熵合金体系相继被开发。综合考虑高熵合金的工程实用性、铸造加工性和环境适应性等, 高熵合金可以凭借其功能属性发展结构材料、防护材料、耐辐照材料和高熵复合材料, 凭借其工艺属性发展焊接材料和铸造合金材料以满足航空、航天、船舶和核能等不同领域工程化应用场景中的实际需求并发挥积极作用。

3.1 结构材料

材料在实现工程化应用之前应首先关注其力学性能, 即在不同条件下, 材料承受各种外加载荷时所表现出的力学特征, 比如强度、韧塑性和硬度等。与传统合金相比较, 高熵合金因其独特的组织结构属性而展现了优异的综合力学性能, 是近年来高熵合金研究的热点方向之一。Zhou 等^[34]发现具有 bcc 型单相固溶体结构的 CoCrFeNiAlTi_x ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 系高熵合金室温压缩力学性能优异, 如图 4 所示, 尤其 Ti 元素添加含量为 0.5 时, 屈服强度、抗拉强度和塑性应变分别高达 2.26 GPa、3.14 GPa 和 23.3%, 甚至优于块体非晶等大多数高强度合金, 其内在原因为大原子尺寸 Ti 元素的添加增加了晶格畸变能从而增强了固溶强化效果。Soni^[35]等针对室温脆性的 Al_{0.5}NbTa_{0.8}Ti_{1.5}V_{0.2}Zr 系难熔高熵合金提出微观结构倒置策略, 通过固溶、水淬与等温退火调控, 将连续 B2 基体+弥散 bcc 析出相的传统组织, 转变为连续 bcc 基体+离散 B2 析出相的倒置结构; 该合金原始态强度极高

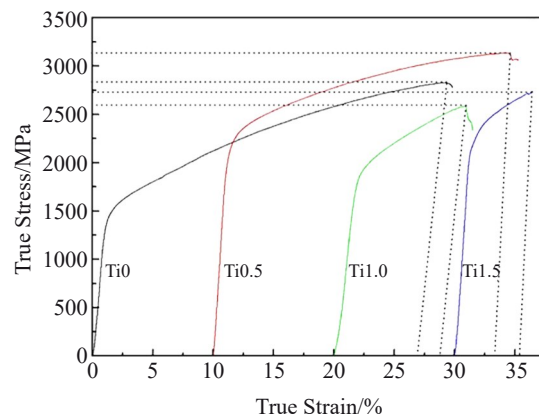


图 4 CoCrFeNiAlTi_x ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) 系高熵合金室温压缩应力-应变曲线

Fig.4 Compressive true stress-true strain curves of CoCrFeNiAlTi_x ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5$) high-entropy alloys^[34]

但塑性极差, 经工艺优化后, 在保持室温与 600 °C 高温高强度特性的同时, 压缩塑性显著提升, 且 600 °C 时出现反常强化现象; 研究证实相组成与连续相类型是决定强塑性匹配的核心, 为脆性难熔高熵合金的强韧化设计提供了可行路径。除了常规高熵合金之外, 高熵非晶合金和共晶高熵合金也在力学性能方面展现了明显优势。高熵非晶合金兼具传统非晶合金的结构无序性与高熵合金的化学无序性, 展现出独特的性能潜力, 但其力学性能普遍呈现出“高强度-低塑性”的固有矛盾, 例如 Zhang 等^[36]发现部分 Ti-Zr-Hf-Co 系高熵非晶合金可实现 GPa 级屈服强度与超过 100 GPa 的弹性模量, 然而其室温均匀塑性应变仅约 2%, 这种强塑性不匹配源于高熵效应诱导的原子结构高度均匀性, 易引发剪切带快速扩展与脆性断裂, 成为制约其工程应用的关键瓶颈。与之相比, 共晶高熵合金一般由软硬两相或多相交替排列形成, 理论上可以通过改变合金成分和热机械加工等方式调控共晶高熵合金中组成相的结构和体积分数, 从而实现高强度与韧塑性等综合力学性能的匹配性设计。在铸态 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金的基础上, 低温处理后屈服强度增加到 690 MPa, 而断裂强度几乎维持相似水平数值, 塑性应变变在 -70 °C 条件下由 17.7% 下降到 15.8%, 但是依旧保持优异的强塑性匹配, 同时铸态高熵合金组织经过 90% 冷轧后, L₁2 相发生无序化转变, B2 相保持有序化结构, 800~1200 °C 热处理后, 片层组织转变为等轴晶, 并且随着温度升高, L₁2 相和 B2 相生长过程相互阻碍, 实现晶粒细化, 从而改善力学性能^[37-39]。除了准静态加载外, 循环疲劳加载也是材料在工程化应用过程中常见的载荷形式之一, 可以评估材料长期服役条件下的力学性能, 宋少龙等^[40]综述了近期高熵合金高低周疲劳行为的研究进展及相关机理, 数据和理论上支持了高熵合金作为工程材料

所具备优良的抗疲劳性能论据,但对高熵合金疲劳行为及其影响主控因素认识仍旧不充分,还应开展更多工作探究不同条件下的疲劳失效机理,扩展高熵合金工程化应用潜力。Xu等^[41]扩展高熵合金概念至传统金属间化合物,开发了一种单相B2结构的高熵金属间化合物,高度扭曲的晶格和复杂的化学有序导致多滑移系和高流动应力,使其可在宽温域保持高强度和稳定塑性流动,克服传统金属间化合物固有脆性,并为其广泛工程应用指明方向。

3.2 防护材料

随着航空、航天、兵器、船舶及核电等领域的蓬勃发展,关键部位金属构件面临的应用环境更加复杂,由于传统材料表面缺陷较多,失效常常发源于此,从而降低力学性能和使用可靠性,造成灾难性事故发生与重大经济损失^[42]。目前,块体高熵合金的发展还存在多重因素制约,相比之下,涂层制备技术具备成本低、周期短等显著优势,通过该技术制备的高熵合金涂层,可同时发挥涂层低维形态带来的尺寸效应与高熵合金本身的多主元特征效应,从而实现性能的协同优化,其成分均匀、组织致密、结构稳定且性能优异,可以有效消除材料表面缺陷,降低裂纹萌生和开裂等风险,实现材料表面品质强化,从而提高材料在不同使用环境条件下的防护能力并延长金属构件使用寿命。快速冷却制备高熵合金涂层,其晶粒尺寸细小且弥散,在细晶强化和弥散强化作用下,具备更加优异的耐磨性、耐蚀性和抗氧化性能等,作为工程防护材料的应用前景十分广阔^[42-43]。

Nowakowska-Langier^[44]等采用脉冲磁控溅射与阴极电弧等离子沉积两种工艺,在多种基底上制备了TiCrFeCoNi系高熵合金涂层;其中脉冲磁控溅射制备的涂层呈均匀非晶态,硬度最高达9.39 GPa,低调制频率下耐磨性更优,而阴极电弧等离子沉积制备的涂层随工艺参数变化由非晶向多晶转变,循环沉积可促进fcc、B2与Laves相析出,硬度最高达10.40 GPa。蔡静雯等^[43]综述了合金元素对CoCrFeNi系高熵合金在3.5wt% NaCl溶液中耐腐蚀性能的影响规律,如图5所示,发现Ti元素可以显著提升钝化膜对基体的保护性,适量Nb、Si、Mo和Mn元素添加也有利于提升耐腐蚀性能,过量则会改变微观结构和钝化膜功能,引发电偶腐蚀等降低耐腐蚀性能,而添加Cu、Al和Zr元素则会加剧合金腐蚀进程。从组织类型角度来说,单相固溶体结构高熵合金表面容易形成致密且均匀的氧化膜,保护基体避免发生点蚀或电偶腐蚀行为,而双相或多相结构高熵合金存在元素偏析现象,不同相间存在的电位差容易形成腐蚀微电池破坏整体钝化。Shuang等^[45]研究了1 mol/L NaCl溶液条件下双相FeCrNiCoNb_{0.5}系共晶高熵合金相构成对腐蚀性能的影响,发现Nb和Cr元素在Laves相中富集并促进形成致密的非晶氧化膜,导致表面缺陷更少且其自由电子浓度

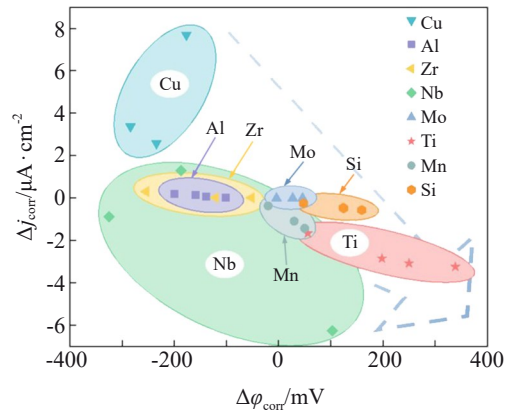


图5 不同合金元素添加对 CoCrFeNi 系高熵合金在 3.5wt% NaCl 溶液中腐蚀电位及腐蚀电流密度的影响

Fig.5 Effect of element addition on the corrosion potential and corrosion current density of CoCrFeNi high-entropy alloy in 3.5wt% NaCl solution^[43]

仅为304不锈钢的一半,因此氧化膜更加具有保护性,促进合金耐腐蚀性能提升。针对多主元高熵合金体系,Al赋能从根源上为综合性能优越的防护型高熵合金的高效设计与开发提供了理论可能,如Tan^[46]等构建机器学习与高通量计算一体化框架,所设计的多种非等原子比NiCoCrAlFe系高熵合金在1150℃下可形成连续致密的 α -Al₂O₃保护膜,热膨胀系数与基体匹配更佳,热循环稳定性和抗氧化性能显著优于商用MCrAlY合金。同时热机械处理是一种通过调控高熵合金组织形貌而实现其力学性能和腐蚀行为提升的有效方式,如Zou等^[47]通过冷轧+退火相结合的工艺实现了CoCrFeNiMn系高熵合金晶粒细化,增加了晶界密度并改变晶体取向,同步促进了钝化膜快速形成和氯离子吸附,两者耦合作用降低了钝化膜溶解和表面点蚀成核的能力,提升钝化膜保护性,表现为更高腐蚀电位和更低腐蚀电流密度。高熵非晶材料成分均匀、不存在晶界、位错等结构缺陷,且不同区域的电势差异小,不易发生点蚀,因此具备优异的耐腐蚀性,Chong等^[48]发现Zr_{22.5}Ti_{22.5}Ni_{22.5}Hf_{22.5}Ta₁₀系高熵非晶合金在NaCl溶液中形成由ZrO₂和TiO₂组成的致密钝化膜,可以有效抵抗氯离子侵蚀,其耐腐蚀性能优于316L不锈钢。

高熵合金严重的晶格畸变可有效减缓合金元素协同扩散和晶界迁移,从而降低再结晶驱动力并限制相变速率,尤其高熔点金属(Nb、Mo、Ta、W等)或轻质金属(Ti、Zr、Al等)为主元形成的难熔高熵合金在高温环境下展现出卓越的组织稳定性和抗高温氧化性能,能够有效平衡高温强度和韧性,有望用于制备航空航天、能源化工及兵器船舶等行业中的高温结构材料和耐热部件^[49-52]。Senkov等^[53-54]发现VNbMoTaW系难熔高熵合金具有较高的室温屈服强度,约为1246 MPa,1400℃变形后仍可

观察到枝晶相形貌, 1600 °C 热暴露条件下屈服强度为 477 MPa, 如图 6 所示。Lu^[29]、Ye^[55] 和 Saha^[56] 等设计的 AlCoCrFeNi_{2.1} 合金为片层状 γ/β 型双相共晶高熵合金, 具有优异的室温、中温强度和塑性, 且其合金密度低, 组织稳定性高, 添加少量 Mo、Nb、Hf 等元素可以形成复合碳化物, 同时结合退火处理析出纳米晶相, 在不牺牲塑性的情况下提高抗拉强度, 非常适合在 750 °C 以下的中温条件下应用, 高于该温度, 则会加速表面 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 等氧化行为, 导致高温腐蚀现象。为了适应中高温应用环境, 参考传统 Ni 基等高温合金强化机制开发了析出强化型高熵高温合金, 如 Li 等^[57] 设计的 (FeCoNi)₈₁Cr₉Al₁₈Ti₁Nb₁ 系高温高熵合金, 两步时效处理促进共格 γ' 相和非共格 β 相在基体中析出, 充分利用 γ' 相的高热稳定性和 β 相在晶界上的钉扎效应, 阻碍微裂纹萌生和扩展, 从而使得该合金体系在高温下兼具高强度和塑性。

除此之外, 高熵合金涂层还具备其他先进功能属性和创新性应用, 如软磁特性、电化学特性和宽的消波频带等, 可以在约 2 mm 涂层厚度条件下有效吸收和消除电磁波, 促使电磁能转化, 满足航空领域关键金属构件对特定功能材料“厚度薄、质量轻、有效消除电磁波频带宽及消除电磁波性能强”的要求, 也能够高温和高腐蚀介质环境条件下保持涂层自身稳定性, 并且通过调控合金成分、微观组织结构及工艺等实现高熵合金涂层功能属性

优化, 进一步提高其工程化应用价值^[58]。

3.3 耐辐照材料

核能是一种稳定高效的清洁能源, 国民经济价值突出, 但是核反应过程及保护措施控制不当将会造成严重的核泄漏风险, 给生态环境和生命健康造成不可逆损失^[59-60]。由于核反应堆结构材料长期暴露于高温 (400~800 °C)、高压 (1~25 MPa)、强腐蚀和高剂量中子等辐照环境, 高能粒子不断碰撞会提高材料内部空位和间隙原子等缺陷密度, 彼此相互作用形成介观尺度缺陷团簇, 从而引起溶质偏析、辐照硬化、脆化和肿胀等辐照损伤行为, 破坏相稳定性, 导致合金组织和性能劣化, 从而带来安全隐患^[61]。为了提高核反应堆结构材料的使用安全与可靠性, 设计要求其组成元素间应具备低中子吸收截面、低活性和快速放射性衰变等特征^[62]。高熵合金因其独特的结构和功能属性, 在极端条件下组织仍可保持相对稳定, 且耐高温氧化和耐辐照性能突出, 是极具潜力的核反应堆结构的候选材料, 尤其对于 bcc 型难熔高熵合金来说, 其层错能较高, 不容易产生明显的空洞或起泡等结构缺陷以及辐照膨胀等辐照损伤行为, 如 Lu 等^[63] 报道了一种 bcc 型 Ti₂ZrHfV_{0.5}Mo_{0.2} 系难熔高熵合金并使其暴露在 600 °C 和高剂量 3 MeV He⁺ 辐照条件下, 结果显示, 该合金未发生明显的辐照硬化现象且其晶格常数异常减小, 表明抗辐照性能表现出色, 这可被归因于高剂量 He⁺ 辐

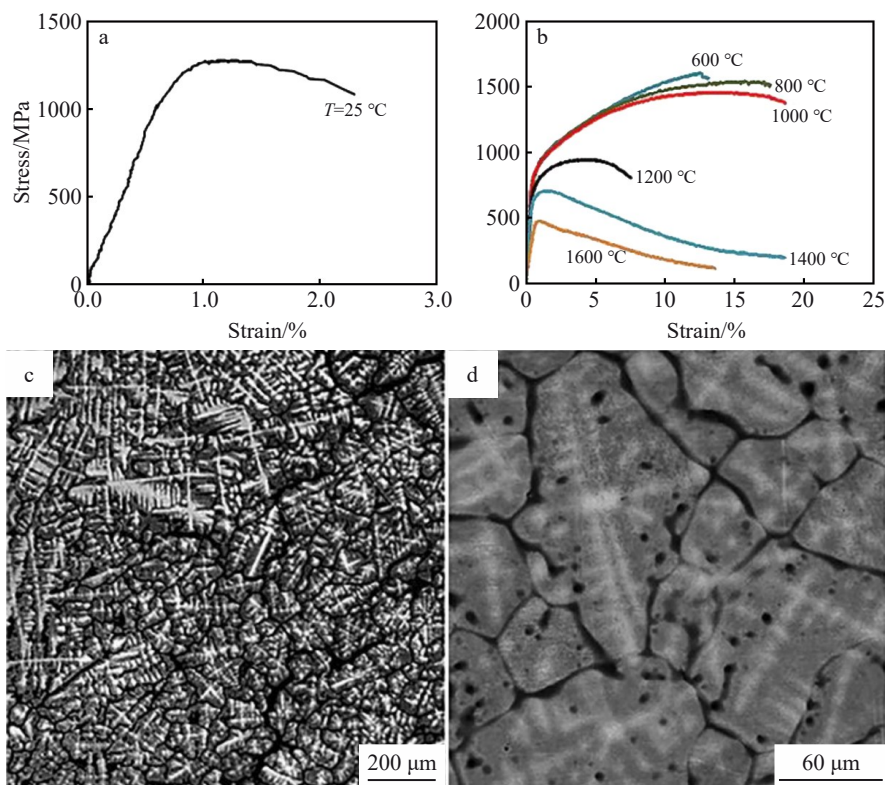


图 6 室温和高温条件下 V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ 难熔高熵合金压缩工程应力-应变曲线和 1400 °C 压缩变形后的 SEM 背散射图片

Fig.6 Compressive engineering stress-strain curves of V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ RHEA obtained at room temperature (a) and elevated temperatures (b) and corresponding SEM backscatter images after compressive deformation at 1400 °C (c-d)^[53-54]

照诱导难熔高熵合金内部产生远超传统晶态合金的高浓度空位。除 bcc 型难熔高熵合金之外,高熵非晶合金缺乏晶界、位错等晶态相缺陷,具备体积膨胀/收缩的饱和水平相对较低和自由体积可控等特征,能够减少辐照条件下晶体缺陷诱导的辐照损伤,同时结合其高温稳定性,可以制备涂层,充分发挥其抗辐照性能优势,如 Li 等^[64]采用分子动力学模拟方法系统地研究了 Ti(Zr)HfNbTa 系难熔高熵非晶合金 (high-entropy metallic glasses, HEMGs) 在不同初级碰撞原子 (primary knock-on atom, PKA) 能量 (5、20、60 和 80 keV) 和温度 (300、600 和 900 K) 条件下的离子辐照响应行为和抗辐照机制,如图 7 所示。结果表明,难熔高熵非晶合金中的级联碰撞行为明显不同于传统晶态材料和非晶合金,由于合金体系内原子长程扩散速率缓慢和动力学不均匀性降低,抑制了难熔高熵非晶合金原子动力学特征但其仍均匀分布于三维空间中,导致较为缓慢的能量耗散、较长的位移级联轨迹和更小的级联影响区,增强结构抗辐照损伤积累能力并加快结构恢复速率,从而保持较高的整体微结构稳定性和较低的离子辐照损伤。该研究提出的“分割大的辐射诱导损伤至多重小且弥散的空间区域”策略可为设计具有高构型熵、难熔元素和大原子尺寸失配的新型抗辐照材料提供有价值的理论指导,显著提高未来核反应堆结构材料在高剂量辐照环境中的使用寿命和可靠性。

3.4 高熵复合材料

近年来,结合高熵合金和复合材料的概念发展而来的高熵复合材料可以进一步提高材料的性能^[26,65]。高熵复合材料一般可以分为两大类,第一类是通过在高熵合金基体中添加高熔点、高硬度的硬质颗粒 (如碳化物 WC、TaC、TiC 和 SiC)、石墨颗粒及金属氧化物等作为增

强相,细小的增强相颗粒将保持原始状态或部分固溶于高熵合金基体,从而有效细化晶粒和调控相结构,阻碍位错运动,产生弥散强化、细晶强化和固溶强化等多重强化机制协同耦合作用,突破强塑性权衡,如 Wei 等^[66]通过真空电弧熔炼法制备了由 TaC 增强的新型 MoNbRe_{0.5}W 系难熔高熵复合材料并研究了其微观组织演化、力学性能和强化机制,如图 8 所示,结果显示,添加 TaC 促进高熵合金基体中形成多组分 M_2C ($M=Mo, Nb, W, Ta$) 碳化物,同时提升了高熵复合材料的强度和塑性,其强韧化机制可被归因于 TaC 的添加和析出的硬质碳化物颗粒将增加 bcc 型固溶相的形核位点,实现晶粒细化,从而有效阻碍了位错的滑移,提高复合材料的强度,同时晶粒细化产生的高含量晶界可有效减缓位错在晶界处的积累速率,极大地减小了微裂纹在晶界出现的可能性,最终同步提高复合材料的塑性。第二类是将高熵合金作为增强相均匀分布于 Al、Mg、Cu 等低强度金属基体并与之形成牢固的冶金结合,从而显著提升复合材料的综合力学性能,如 Luo 等^[67]通过搅拌铸造法在高纯 Al 合金中分别添加 1.5wt% 和 3.0wt% 的 FeCoCrNi 高熵合金颗粒得到 Al 基复合材料,高熵合金增强颗粒均匀分布在基体中,内部元素无明显偏析现象,添加含量增加可以促进增强相更加致密化,有效改善复合材料的拉伸性能。除此之外,由于高熵合金成分设计空间大、包容性强,无论其作为基体还是增强相,都可以提高界面结合强度和稳定性,减少缺陷数量和裂纹萌生扩展概率,实现载荷高效传递,从而也将对于性能改善起到积极作用^[65]。

3.5 焊接材料

高熵合金的工艺属性也备受关注,主要包括其焊接性和铸造性。其中焊接是实现材料精确、可靠、低成本及高效连接的关键技术,同时也是包含热力耦合、热流耦合及热冶金耦合的复杂过程。为保证焊接结构完整性,接头性能考核是核心环节,但是在热影响下,焊接接头通常存在性能劣化、残余应力不均匀分布导致变形开裂及焊接缺陷等突出问题。当前,高熵合金在焊接方面的研究主要是将其作为焊接母材或中间层材料实现焊缝成分-组织高熵化设计,充分发挥高熵效应和迟滞扩散效应,有效抑制连接界面脆性化合物析出,弥补焊接过程中工艺控制难题,调控焊缝组织形成简单固溶体结构和牢固冶金结合,提高界面连接强度和综合性能,从而实现金属材料间高效和高可靠连接。Li 等^[68]使用 Co 元素作为填充层在 850、950、1050 和 1100 °C 温度条件下实现了 CoCrCuFeNi 系高熵合金间的真空扩散焊接,接头中未形成脆性金属间化合物,接近高熵合金界面附近观察到柯肯达尔空洞,尽管元素扩散系数在 850 和 950 °C 条件下排序为 Cu>Cr>Fe>Ni,但是各元素扩散速率相当,扩散机制可被归因于空位和晶界耦合作用。Yin 等^[69]在

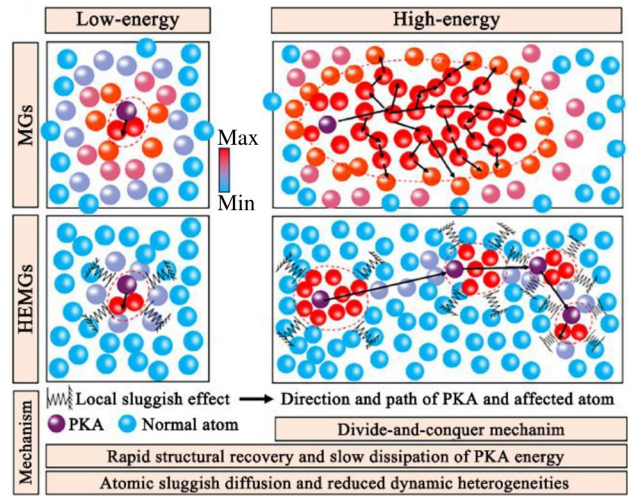


图7 高/低 PKA 能量条件下难熔高熵非晶合金抗离子辐照机理示意图
Fig.7 Schematic diagram of ion irradiation resistance mechanisms in HEMGs under low and high PKA energies^[64]

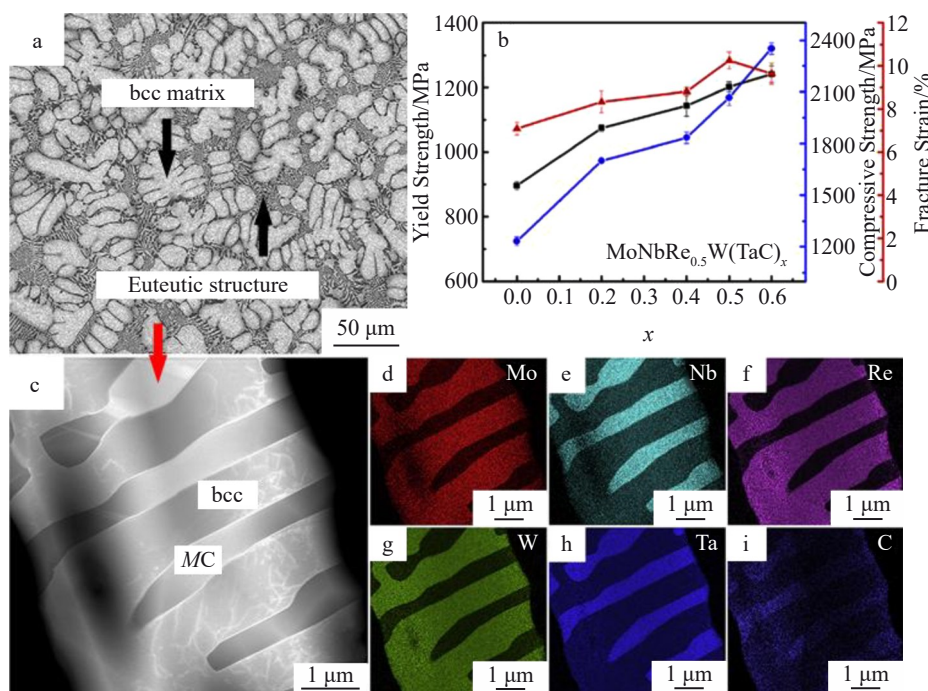


图8 TaC增强 $\text{MoNbRe}_{0.5}\text{W}$ 系难熔高熵复合材料的微观组织、力学性能和成分分布

Fig.8 Microstructure (a), mechanical properties (b), and elemental distributions (c–i) of $\text{MoNbRe}_{0.5}\text{W}$ refractory high-entropy composite via TaC addition^[66]

Mo-Fe基合金焊缝中添加CoCrCuFeNi系高熵合金中间层,促使 $\alpha\text{-Mo}$ 与共晶组织中fcc型固溶体结构+Laves相之间的新界面转变为共格界面,同时 $\sigma(\text{FeCr})$ 纳米颗粒在 $\alpha\text{-Mo}/\text{fcc}$ 界面析出,从而降低了界面能,增加界面稳定性,接头抗拉强度由262 MPa提升至366 MPa。Liu等^[70]在TC4钛合金和Q345钢激光焊接中应用Cu箔和FeCoNiCrCu高熵合金组成的中间双层材料,有效实现了钛钢异种金属焊缝高熵化,其原理如图9所示,当Cu箔位于TC4一侧时,Ti元素溶解被抑制并促进富Cu相形成,从而降低了焊缝区脆性金属间化合物含量,提高接头抗拉强度至417.9 MPa。

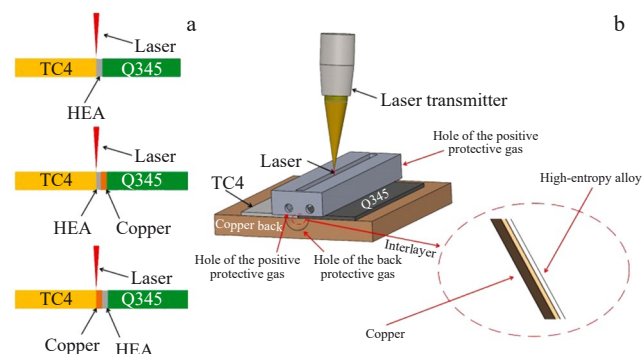


图9 TC4钛合金、高熵合金/Cu箔和Q345钢焊接位置分布情况以及激光焊接机理图

Fig.9 Welding distributions of TC4, HEA/Cu, and Q345 steel in the laser welding process (a) and schematic diagram of laser welding (b)^[70]

3.6 铸造合金材料

在高熵合金规模化应用阶段,通过热锻方式可以消除小型简单零件由于其宽成分特性而产生的铸造缺陷和成分不均匀,改善其机械性能,但是面对大型复杂零件却存在一定局限性,因此当前研究也对高熵合金的铸造性能提出了较高要求。处于共晶点成分、凝固组织均为共晶体组成的合金称为共晶合金,其熔点较低、流动性较好。通常情况下,共晶反应是一个等温转变过程,不存在凝固温度范围,可以很大程度缓解成分偏析和缩孔等铸造缺陷,制备大尺寸合金铸件,同时随着层间间距减小,多主元共晶高熵合金的高环境温度屈服强度增加,可以实现强度和塑韧性平衡。因此,共晶高熵合金结合了共晶合金和高熵合金成分特点,软相和硬质相组成的双相组织使其具备优异的综合力学性能、铸造流动性能和高温相稳定性,极大地提高了其工业应用价值。2013年,Guo等^[71]发现 $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$ 合金凝固析出的fcc/B2相(有序bcc结构,富含Al和Ni元素)中存在大量亚微米棒状组织,其形貌如同花瓣状,特征如图10所示,其中棒状B2相含量较高,表现出共晶组织特征。2014年,大连理工大学卢一平团队首次提出共晶高熵合金概念,设计了兼具高强度和高韧性的 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 合金,其铸态组织呈现fcc相和硬质B2相交替组成的层状形貌,室温下真应力约为1186 MPa,伸长率达到22.8%,700 $^{\circ}\text{C}$ 条件下依旧保持了538 MPa强度和22.9%塑性特征^[29],低温条件下展现出更加优异的强韧性匹配,抗拉强度达到2520 MPa,

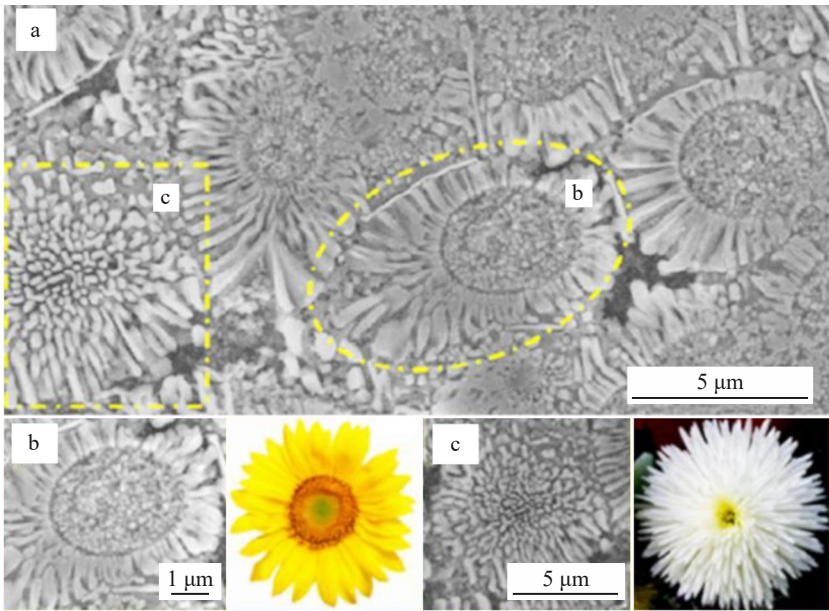


图 10 $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$ 共晶高熵合金典型微观组织形貌及向日葵状组织和菊花状组织
Fig.10 Microstructures of $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$ eutectic high-entropy alloy (a); sunflower-like (b) and chrysanthemum-like (c) microstructures^[71]

伸长率约为 14.0%，其强韧化机制可被归因于 B2 相开启的大量位错交滑移网络协同 fcc 相中激活的三维层错-孪晶网络^[72]。除此之外，由于共晶高熵合金复杂的凝固机理、原子扩散和耦合较为困难，从而限制了多元共晶相的形成，因此大部分共晶高熵合金为双相合金，由软硬两相交替排列组成，除了 fcc/B2 相复合结构之外，共晶高熵合金还存在 fcc/Laves 相、fcc/ μ 相和 bcc/B2 相等形式复合结构，但是这 3 种复合结构共晶高熵合金塑性普遍较低，关注度不如 fcc/B2 相复合结构^[10,71]。

4 高熵合金在海洋工程领域应用展望

4.1 海洋环境特征及选材选材

随着新时代海洋强国战略的不断推进，科学研究也由简单浅海条件过渡到极端服役环境，船舶及海洋工程选材选材面临着挑战，因此，设计、制备与应用能够适应极端海洋环境的综合性能优异的金属材料逐渐成为研究热点^[15-16,73-74]。海洋环境复杂严酷，长期面临着不间断的海水流动冲刷磨损和交变载荷、高静水压力、高盐离子浓度侵蚀、微生物附着和不同海域、深度温度差异明显等恶劣条件，如图 11 所示，存在单一或多重因素耦合作用导致船海装备工作可靠性、安全性和使用寿命降低，甚至加速发生灾难性断裂失效的可能^[15,74]。因此，船舶与海洋工程用金属材料对其综合力学性能、耐腐蚀性能和海洋环境适应性能要求极高。传统合金如不锈钢、高温合金、钛合金等普遍存在单一因素条件下性能突出但多重因素作用失效快的痛点，如 304 不锈钢在模拟海洋环境（3.5wt% NaCl 溶液、室温静态）中耐蚀性能良好，但在高氯离子浓度、动态交变载荷和海洋微生物耦合作用

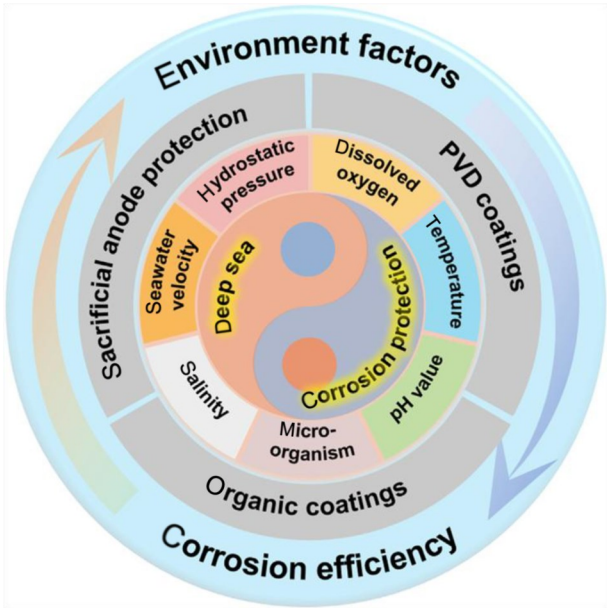


图 11 海洋选材关键影响因素和针对性防护措施
Fig.11 Relationship between crucial factors and corrosion prevention performances of metals in marine environment^[15]

用下应力腐蚀开裂速率升至 0.2~0.5 mm/a，TC4 钛合金抗疲劳性能突出但易受硫酸盐还原菌附着而引发点蚀^[16,74]。与传统合金相比较，高熵合金凭借其独特的合金设计理念和结构功能属性，普遍被认为是一类综合性能优越和工程化应用前景广阔的新型金属材料，如郑祺风等^[75]设计的 $(\text{Fe}_{33}\text{Cr}_{36}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Ti}_1)_9\text{Al}_4$ 系 fcc+bcc 双相高熵合金具有优异的力学性能和耐蚀性能，其在模拟海洋环境条件下的点蚀电位为 846 mV，约是 304 不锈钢的 3

倍。因此,通过多主元合金成分设计,可同步实现对氯离子的钝化抗性、对动态应力的抗疲劳性及对微生物附着的抑制性等,有望在船舶与海洋工程领域发挥重要作用。表1总结了典型高熵合金、不锈钢、高温合金和钛合金性能对比。

4.2 高熵合金在海洋环境应用前景

海洋环境的特殊性要求服役材料需要兼具高强度、高塑性、耐腐蚀、抗疲劳和零缺陷等特征以抑制多重因素耦合作用下的失效行为发生^[15,34]。因此,船舶与海洋工程领域目前更多关注高熵合金综合力学性能和耐腐蚀性能。

传统合金在室温条件下可以展现出良好的室温力学性能,如表1中总结的不同合金典型性能,相比于传统合金室温性能局限,高熵合金在室温条件下能够实现强度-塑韧性的合理性匹配,部分强化型高熵合金室温强度高达1500 MPa,同时高熵合金具有宽温域服役特征,高温条件下,发展难熔高熵合金可以有效弥补传统镍基高温合金在使用温度超过1000℃以上时屈服强度骤降的弊端,如Senkov等^[53-54]制备的两种Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅和V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀难熔高熵合金在热暴露1600℃条件下仍可保持组织稳定和超过400 MPa的压缩屈服强度,填补超高温领域无材可用的空白,成为船海装备高温零部件如排气管等潜在可选择材料。同时,在船海装备关键零部件表面制备难熔高熵合金涂层,可利用其bcc固溶结构所固有的高硬度特性,显著提升基体金属材料耐磨性,进而有效延长传统金属构件的全周期服役寿命。在低温条件下,Gludovatz等^[14]研究fcc型CrMnFeCoNi系高熵合金抗拉强度超过1 GPa,断裂韧性超过200 MPa·m^{1/2},几乎高于所有传统合金同等条件下的断裂韧性,其主要原因为低温可实现室温平面滑移位错转变为纳米孪晶变形,从而导致持续的稳态应变硬化行为。Qin等^[77]还通过深冷处理实现了CrMnFeCoNi系高熵合金强度-塑性协同提升,主要是因为深冷处理降低了合金的层错能并形成层错,其作为相变的形核位置,促使基体从fcc型固溶体结构转变为bcc型固溶体结构或其他相,从而产生

相变诱发塑性效应(transformation induced plasticity, TRIP)。由此可以看出,高熵合金在不同温度条件下均可表现出优异的力学性能,这与传统合金低温条件面临韧脆转变现象截然不同,为高熵合金在极地环境服役奠定了基础,也体现了高熵合金在极端环境服役的性能优势。除此之外,船舶在海洋环境中不断面临着海浪持续性拍打,循环交变载荷作用下会导致船舶结构用材疲劳损伤积累,从而加速船海装备断裂失效行为。Chen等^[78]综合比较高熵合金与传统合金的疲劳裂纹扩展行为,如图12所示,可以发现,高熵合金比传统合金具有更高的疲劳阈值,尤其Al元素添加促进bcc型固溶体结构析出形成双相,进一步提高其疲劳寿命。Chen等^[79]开展了HfNbTaTiZr系难熔高熵合金的应力控制疲劳试验,该合金抗疲劳性能几乎优于所有合金,主要是通过抑制局部驻留滑移带的形成实现高周疲劳的延迟起裂,同时内外初化相结合提高了其抗裂纹扩展性能。Xu等^[80]开发的位错-损伤耦合晶体塑性模型,有效揭示了HfNbTiZr系难熔高熵合金高温条件下的低周疲劳行为和蠕变-疲劳耦合机制,丰富了高熵合金疲劳损伤机理。但是对于高熵合金疲劳行为的基础研究工作尚存不足,仍需持续深入开展,为未来工程化应用奠定理论基础。为了进一步扩展高熵合金综合力学性能,发展高熵复合材料是一种新的趋势,尤其可以实现低强度金属材料在海洋工程领域应用范围,从而有望发挥各材料性能优势,解决船海装备普遍存在的浮力储备不足、长期海水中使用时传统金属构件安全可靠性能欠佳等问题^[65-67]。

高熵合金在船舶与海洋工程领域实现应用还需深入探明其与传统合金相比独特的耐腐蚀机制。传统合金通常由多相组成,不同相之间存在电位差,而高熵合金单相固溶体结构均匀分布,可有效避免不同相间的腐蚀微电流,减少腐蚀敏感位点,改变表面电子结构和化学活性,各主元间相互作用更加复杂化,迟滞腐蚀离子向基体内部扩散,充分发挥Cr、Ni、Mo等元素钝化特性,在材料表面形成致密且稳定的钝化膜,从而提升耐海水腐蚀能力,使其成为新型海洋工程用耐蚀合金材料的理想选择^[9,43]。

表1 不同合金在模拟海洋环境条件下的性能对比

Table 1 Property comparison of different alloys in simulated marine environment^[16,53,73,75-76]

Parameter	(Fe ₃₃ Cr ₃₆ Co ₁₅ Ni ₁₅ Ti ₁) ₉₆ Al ₄ HEA	304 stainless steel	Inconel 718 superalloy	Ti-6Al-4V
$V_{\text{cor}}/\text{mm}\cdot\text{y}^{-1}$	0.002	0.02	0.005	0.001
E_{pit}/mV	846	280	650	800
$\sigma_{\text{p}0.2}/\text{MPa}$	591 (partially strengthened HEAs exceed 1500 MPa)	205	1034	830
$\sigma_{\text{m}}/\text{MPa}$	984	515	1300	965
$A/\%$	15.8	40	15	10
Thermal stability	Strength retention of about 40% at 1600℃, with plasticity of 27%	Strength drops above 500℃	Strength retention of about 60% at 800℃	Oxidation above 600℃, with strength degradation

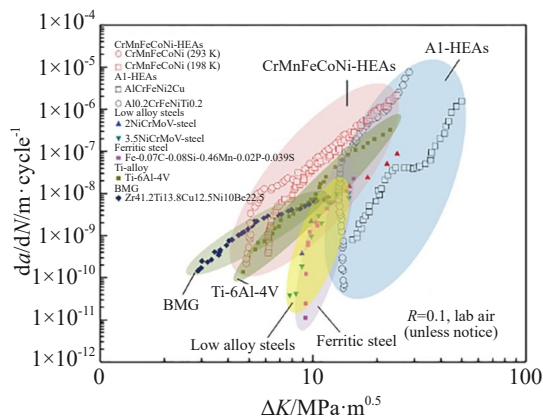


图12 高熵合金和传统合金的 $da/dN-\Delta K$ 曲线
Fig.12 $da/dN-\Delta K$ curves of HEAs and other conventional alloys^[78]

Qiu 等^[76]总结了不同类型高熵合金和钢制材料在模拟海洋环境条件下的腐蚀电位和点蚀电位分布情况,如图13所示,可以看出,同等条件下,大多数高熵合金体系的腐蚀电位数值介于奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢之间,但是点蚀电位数值要明显高于304 不锈钢和铝合金。海洋环境中的腐蚀性离子主要是氯离子,因此,考验耐蚀性的根本原因在于合金对氯离子的抵抗能力,高熵合金体系通常包含多种钝化元素,利用其鸡尾酒效应,各种钝化元素形成致密且稳定的钝化膜,彼此间协同发挥作用,使其比耐蚀不锈钢和单一主元合金可以更好地抵抗氯离子侵蚀,从而保护金属基体不受侵害,同时利用高熵合金具备优异的综合力学性能和低温环境适应性,使其更加适合海洋极端环境服役条件^[91,82]。除了常规腐蚀因素外,海洋环境中还存在微生物腐蚀,其对船海装备服役可靠性的破坏程度同样不容忽视,微生物通常附着于合金表面,通过分泌腐蚀性代谢物溶解钝化膜或从合金中吸附和传

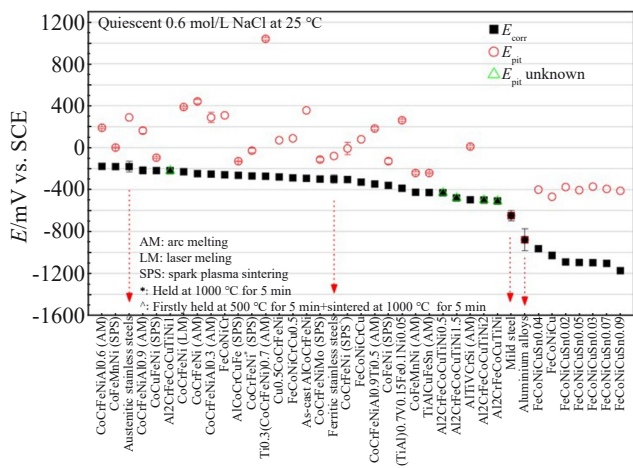


图13 室温条件下0.6 mol/L NaCl静态溶液中不同类型高熵合金的腐蚀电位(E_{corr})和点蚀电位(E_{pit})
Fig.13 Summary of the E_{corr} and E_{pit} values of different HEAs in static 0.6 mol/L NaCl solution at 25 °C^[76]

递电子加速金属腐蚀,也可以形成不均匀生物膜引发电化学反应,从而造成严重的局部腐蚀,破坏船海装备结构完整性^[9,15]。高熵合金表面形成的多种氧化物单层钝化膜可随元素扩散平衡组合构成多层钝化,从而加强对合金基体的保护。除此之外,Yang 等^[83]通过添加 $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ 系高熵合金,不仅可以实现综合力学性能的提升,还可以有效抑制表面生物附着和抵抗微生物入侵,其主要原因是Al和Cu元素的协同作用,其中Cu元素通过催化作用破坏生物膜,Al元素稳定富Cu相,防止过度溶解,同时促进了保护性 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 层在钝化膜内形成,从而有效增强高熵合金在非生物腐蚀和海洋生物环境中等多因素耦合作用下的抗微生物入侵能力,进一步提升高熵合金应用价值。在考虑高熵合金成本的基础上,进一步发展高熵合金涂层制备工艺是前景较为广阔的高熵合金在海洋工程领域应用实例,可以充分发挥其综合力学性能和海洋环境适应性,对于船海装备服役安全性提供了有力保障^[42,44]。

高熵合金不仅可以满足船舶与海洋工程领域对综合力学性能和耐蚀性能等功能属性的需求,其独特的工艺属性也在推动高熵合金更加广泛的工程化应用方面具有重要意义。在船舶建造方面,传统钢制或钛合金管路系统通常面临异种金属连接问题,充分利用高熵合金组成相简单和成分包容性强等特性,可以有效弥补传统焊接过程中工艺控制难题,同时利用高熵合金的宽成分范围和高性能特点,开发高效连接钛钢异种金属的成分兼容性焊材,抑制接头脆性金属间化合物析出,从而实现高熵合金在海洋环境条件下船舶等工程化高效建造及应用^[70,84]。除此之外,还可以充分利用软硬两相交替排列的片层状共晶高熵合金在宽温域范围内兼具优异综合力学性能和可铸造性等特点,使其成为海洋工程中螺旋桨叶片的候选材料^[29,37]。在极端服役环境应用方面,发展低中子吸收界面和低活化高熵合金,替代传统金属材料应用于高剂量核辐照等环境,可以充分确保船海装备在海洋环境中高效持久使用的安全性^[64,85-87]。

综上所述,高熵合金在船舶与海洋工程领域应用潜力巨大,其兼具的综合力学性能、耐腐蚀、耐高温、耐辐照、可焊接、可铸造等优点可以有效适应海洋工程领域面临的高压、高盐、高流速、高辐照、宽温域等极端环境条件,同步解决多因素耦合作用对海洋工程用金属材料的负面影响,同时发展高性能高熵合金理论及应用建设,可以有效揭示高熵合金在高温、高腐蚀介质、高剂量辐照离子等条件下使役行为及断裂失效机制,从而提高船舶与海洋工程关键结构件的使用安全性,也为新一代高熵合金体系从实验室阶段逐步过渡到真正适应极端海洋环境工程化应用阶段奠定坚实的基础,推动前沿高熵合金在深空、深地和深蓝重塑材料性能极限。

5 问题与展望

随着高熵合金基础研究的持续深入与积累,一系列具备独特微观组织特征如 fcc 型/bcc 型高熵合金、共晶高熵合金及高熵非晶合金和优异综合性能如耐蚀高熵合金、难熔高熵合金、耐辐照高熵合金体系相继被开发,这些高熵合金体系可以满足高静水压力、高浓度腐蚀介质、宽温域、复杂载荷及高剂量离子辐照等极端环境条件下的工程化应用需求。本文综述了高熵合金基本概念、研究现状并展望了高熵合金在船舶与海洋工程领域的应用前景,同时梳理并总结了尚且存在的一些需被关注的问题:

1)高熵合金突破传统设计理念,多主元混合产生高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应协同耦合提升综合性能,但是目前发展的五元、六元甚至七元高熵合金体系相对复杂,造成较大的合金凝固温度区间,且制备方法以真空熔炼法为主,容易产生铸造缺陷和冶金缺陷,劣化高熵合金综合性能,无法满足工业化对高熵合金高精度、性能均匀性等要求,需要进一步突破高熵合金设计理论与制备方法。

2)高熵合金组元多以 Co、Ni 等高价合金元素为主,从而导致经济成本较高,严重限制其工程化应用前景,因此需要持续实现低成本元素替代,优化高熵合金先进制备工艺,降低高熵合金生产成本,或发展高性能高熵合金涂层等低维合金材料和高熵合金焊丝以满足海洋工程领域船海装备防护和异种金属连接等应用场景需求。

3)高熵合金综合力学性能和耐腐蚀性能优越,能够适应严酷的船舶与海洋工程领域极端应用环境,但是目前的实验结果并未完全验证高熵合金海洋领域工程化应用的可行性与经济性,研究内容仍旧集中在组织调控与性能优化方面,取得的科研成果无法有效搭建高熵合金多尺度评价体系,其合金成分设计原理、多尺度强化机制等理论深度仍需被深入发掘。

4)推动高熵合金海洋工程化应用的前提是至少经过真空感应获得工业化级铸锭且成分-组织-性能无明显波动,但是目前的研究尺度未完全脱离实验室级别,需要加大高熵合金在海洋环境条件下工程化应用可行性验证力度,持续深入开展模拟船海工况诸如抗冲击性能、疲劳蠕变性能及宽温域应用性能等基础和机理性研究。

参考文献

References

- [1] Cantor B. *Progress in Materials Science*[J], 2021, 120: 100754
- [2] Ye Y F, Wang Q, Lu J *et al. Materials Today*[J], 2016, 19(6): 349
- [3] George E P, Raabe D, Ritchie R O. *Nature Reviews Materials*[J], 2019, 4: 515
- [4] He Q F, Wang J G, Chen H A *et al. Nature*[J], 2022, 602: 251
- [5] Pei Z R, Zhao S T, Detrois M *et al. Nature Communications*[J], 2023, 14: 2519
- [6] Wang H, Yang P Y, Zhao W J *et al. Nature Communications*[J], 2024, 15: 6782
- [7] Moniri S, Yang Y, Ding J *et al. Nature*[J], 2023, 624: 564
- [8] Tian Y S, Zhou W Z, Tan Q B *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(11): 3487
- [9] Wang Zihao(王子豪), Fu Junwei(付俊伟), Feng Yong(冯 勇) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2025, 35(3): 805
- [10] Yang Tian(杨 恬), Xu Junfeng(许军锋), Li Zhuo(李 卓). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2021, 46(2): 1
- [11] Wyatt B C, Yang Y, Michałowski P P *et al. Science*[J], 2025, 389(6764): 1054
- [12] Hsu W L, Tsai C W, Yeh A C *et al. Nature Reviews Chemistry*[J], 2024, 8: 471
- [13] Yu B X, Ren Y S, Zeng Y *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 29: 2689
- [14] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(6201): 1153
- [15] Wu Y M, Zhao W J, Wang L P. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 215: 192
- [16] Li Z, Fan L, Ma L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 222: 228
- [17] Yang Ming(杨 铭), Liu Xiongjun(刘雄军), Wu Yuan(吴 渊) *et al. Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*(中国科学:物理学力学天文学)[J], 2020, 50(6): 067003
- [18] Pradeep K G, Tasan C C, Yao M J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 648: 183
- [19] Nagase T, Anada S, Rack P D *et al. Intermetallics*[J], 2013, 38: 70
- [20] Otto F, Yang Y, Bei H *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(7): 2628
- [21] Feng R, Zhang C, Gao M C *et al. Nature Communications*[J], 2021, 12: 4329
- [22] Qin Qin(秦 琴), Zheng Jingrui(郑晶睿), Liu Jinjiang(刘晋江) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2024, 53(14): 6
- [23] Song Xinfang(宋鑫芳), Zhang Yong(张 勇). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2022, 40(5): 451
- [24] Qiu Hefang(邱贺方), Yuan Xiaojing(袁晓静), Luo Weipeng(罗伟蓬) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2024, 52(1): 70
- [25] Sun Qinyao(孙沁瑶), Du Dafan(杜大帆), Dong Anping(董安平) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2024, 45(3): 208
- [26] Wu Hao(吴 昊), Yu Jiashi(于佳石), Jia Zhiqiang(贾志强) *et al. Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2024, 44(2): 45
- [27] Liu Q, Wang Y D, Zheng H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 660: 24
- [28] Yao H W, Qiao J W, Hawk J A *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696: 1139
- [29] Lu Y P, Dong Y, Guo S *et al. Scientific Reports*[J], 2014, 4: 6200
- [30] Wani I S, Bhattacharjee T, Sheikh S *et al. Intermetallics*[J], 2017, 84: 42

- [31] Tang Z, Senkov O N, Parish C M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 647: 229
- [32] Guo W M, Liu B, Liu Y *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2019, 776: 428
- [33] Zhang H, Zhao Y Z, Huang S *et al. Materials*[J], 2019, 12(5): 720
- [34] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L *et al. Applied Physics Letters*[J], 2007, 90(18): 181904
- [35] Soni V, Senkov O N, Gwalani B *et al. Scientific Reports*[J], 2018, 8: 8816
- [36] Zhang Z B, Zhang S, Wang Q *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2024, 121(18): e2400200121
- [37] Lu Y P, Gao X Z, Jiang L *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 124: 143
- [38] Wani I S, Bhattacharjee T, Sheikh S *et al. Materials Research Letters*[J], 2016, 4(3): 174
- [39] Wani I S, Bhattacharjee T, Sheikh S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 675: 99
- [40] Song Shaolong(宋少龙), Wang Xiaodi(王晓地), Zhang Zhe(张哲) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2025, 39(3): 23100148
- [41] Xu B W, Duan H C, Chen X F *et al. Nature Materials*[J], 2024, 23: 755
- [42] Li S, Yamaguchi T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 433: 128123
- [43] Cai Jingwen(蔡静雯), Feng Xuanxuan(冯璇璇), Wang Hangning(王杭宁) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2024, 34(12): 3899
- [44] Nowakowska-Langier K, Romaniuk S, Taran A *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2026, 57: 103
- [45] Shuang S, Ding Z Y, Chung D *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108315
- [46] Tan X R, Trehern, W, Sundar A *et al. npj Computational Materials*[J], 2025, 11: 93
- [47] Zou Y, Li S L, Liu S H *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2021, 887: 161416
- [48] Chong K, Gao Y, Zhang Z B *et al. Corrosion Science*[J], 2023, 213: 110979
- [49] Yuan Jiachi(袁嘉驰), Jing Zhiyuan(井致远), Wang Xiang(王香) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2025, 53(2): 14
- [50] Zeng S, Zhou Y K, Li H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 130: 64
- [51] Zhou Y K, Zeng S, Zhang H W *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 187: 101
- [52] Zeng S, Zhou Y K, Zhao B W *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 238: 167
- [53] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [54] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [55] Ye Q L, Yang B, Zhao J Q *et al. Materials Letters*[J], 2021, 304: 130646
- [56] Saha M. *Journal of Express Nanoscience*[J], 2020, 7(2): 68
- [57] Li Z Y, Fu L M, Peng J *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 159: 109989
- [58] Zhao Jinqiang(赵金强), Li Lanyun(李兰云), Zhang Weiran(张蔚冉) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J], 2024, 43(3): 244
- [59] Li Jing(李靖), Zhang Chen(张晨), Xu Xiqiang(徐西强) *et al. Materials China(中国材料进展)*[J], 2025, 44(1): 74
- [60] Gao Wei(高威), Zhou Xichen(周希晨), Zhu Qianrong(朱前勇) *et al. Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)* [J], 2024, 44(5): 154
- [61] Tian Zhen(田震), Li Congcong(李聪聪), Wu Yuan(吴渊) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2024, 52(1): 1
- [62] Li Longfeng(李龙丰), Guo Wei(郭威), Zhao Mi(赵觅) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2025, 35(2): 353
- [63] Lu Y P, Huang H F, Gao X Z *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(3): 369
- [64] Li T Q, Pang X Y, Wang Y D *et al. Acta Materialia*[J], 2025, 292: 121078
- [65] Zhu Zhibin(朱志彬), Jiang Li(蒋丽), Li Yanhui(李艳辉) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2024, 38(14): 23050131
- [66] Wei Q Q, Shen Q, Zhang J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 777: 1168
- [67] Luo K G, Wu Y Z, Zhang Y *et al. Metals*[J], 2022, 12: 625
- [68] Li J, Luo S M, Zhao H L *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(4): 1176
- [69] Yin Q X, Chen G Q, Teng X Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 194: 43
- [70] Liu B, Zhu Z T, Liu Y Q *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 32: 4420
- [71] Guo S, Ng C, Liu C T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 557: 77
- [72] Jin Xi(晋玺), Qiao Junwei(乔珺威). *Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2024, 45(4): 309
- [73] Ding K K, Cheng W H, Zhang P H *et al. Corrosion Reviews*[J], 2024, 42(1): 75
- [74] Xu Weichen(徐玮辰), Tong Xiangyu(佟向瑜), Wang Youqiang(王优强) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2025, 61(10): 1469
- [75] Zheng Qifeng(郑祺凤), Lu Weiyan(吕威闫), Qiu Keqiang(邱克强). *Foundry(铸造)*[J], 2024, 73(2): 143
- [76] Qiu Y, Thomas S, Gibson M A *et al. npj Materials Degradation* [J], 2017, 1: 15
- [77] Qin Y L, Huang L F, Wu C G *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2025, 942: 148663
- [78] Chen P Y, Lee C, Wang S Y *et al. Science China Technological Sciences*[J], 2018, 61: 168
- [79] Chen S Y, Li W D, Wang L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 114: 191
- [80] Xu L, Chen H, Jia Y F *et al. Journal of Materials Science &*

- Technology*[J], 2025, 231: 134
- [81] Han F, Li C Y, Pai Z *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2025, 339: 130778
- [82] Han F, Li C Y, Li C H *et al. Intermetallics*[J], 2025, 183: 108822
- [83] Yang L L, Zhou E Z, Dong Y Z *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2025, 35(39): 2502816
- [84] Li Y Q, Cheng Z, Liu S H *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 8192
- [85] Li T R, Wang D B, Zhang S D *et al. Metals*[J], 2023, 13(2): 363
- [86] Mohring W, Karafiludis S, Manzoni A M *et al. High Entropy Alloys & Materials*[J], 2024, 2: 16
- [87] Zhou S L, Liang Z H, Huang X *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 239: 112411

Developing Status of High-Entropy Alloys and Their Application Prospects in Marine Engineering

Zhu Yuhui¹, Jiang Tiantian¹, Zhou Yongkang³, Xu Lingyu¹, Yang Shengli^{1,2}, Xie Bin¹,
Gao Fuyang^{1,2}, Lv Yifan^{1,2}, Zhu Zhengwang³, Yu Wei^{1,2}

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

(2. National Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Luoyang 471023, China)

(3. Research Center of Advanced Metastable Metallic Materials, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) are emerging alloy materials in recent years, breaking the inherent concept of designing traditional alloy compositions based on 1–2 major elements. Due to their unique structural features and performance advantages conferred by their multi-principal-element combinations, HEAs exhibit wide application prospects in marine engineering. In this review, the basic concepts and development status of HEAs have been introduced. Furthermore, their technological breakthrough, performance features, and corresponding mechanism analysis in different scenarios, including structural mechanics, coating protection, corrosion resistance, radiation tolerance, and component fabrication, have been reviewed. Special attention has been paid to the development status and application scenarios of HEAs in the field of shipbuilding and marine engineering. Some prominent problems currently existing in the research process of HEAs have been summarized, aiming to propose design methods and preparation directions of HEAs. More importantly, it also clarified novel development strategies to solve practical problems such as a series of corrosion and protection issues faced by HEAs under complex service conditions including marine engineering, along with new ideas for the future development of advanced HEAs that possess superior comprehensive performance and enhanced environmental adaptability.

Key words: high-entropy alloy; developing status; marine engineering; application prospect

Corresponding author: Zhu Yuhui, Ph. D., Senior Engineer, Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, P. R. China, E-mail: yhzhu725@163.com