

# 《中级无机化学》课程的《学习论文》

学习论文题目：高熵材料：多组分设计与性能调控的研究进展

姓名：何昱锐

学号：2209401051

班级：2022 级化学班

日期：2025 年 6 月 10 日

# 高熵材料：多组分设计与性能调控的研究进展

## 摘要

高熵材料（High-Entropy Materials, HEMs）是近二十年来材料科学领域的重要突破。本文系统讲述了高熵材料的发展历程、基本原理、制备方法及其应用前景。

本文首先回顾了高熵材料的发展历程，从 20 世纪 60 年代非晶合金研究到 21 世纪初叶均蔚教授的系统理论框架建立，再到近年来国内外学者在理论研究和高熵材料开发方面的进展。还介绍了高熵材料具有的四大核心效应：高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和“鸡尾酒”效应。

在高熵合金方面，本文详细介绍了三类主要合金体系：Cantor 合金类、Senkov 合金类和低密度高熵合金类。Cantor 合金类以等原子比 CoCrFeMnNi 为基础，通过添加不同元素形成多组分体系，表现出优异的力学性能和相稳定性。Senkov 合金类则重点研究难熔高熵合金，如 NbMoTaW 和 VNbMoTaW，其具有良好的高温稳定性和力学性能。低密度高熵合金类通过引入轻质元素，实现了材料低密度、高强度、高延展性的结合。

在制备方法方面，本文总结了真空电弧熔炼法、粉末冶金法和激光熔炼法等主要技术路线，并分析了各种方法的优缺点及其适用范围。此外，本文还介绍了高熵材料在非金属领域的扩展应用，包括高熵沸石材料、高熵陶瓷材料和高熵玻璃材料，展示了高熵概念在不同材料体系中的普适性。

最后，本文讨论了高熵材料面临的挑战和未来发展方向。当前研究主要集中在如何优化合金成分设计，提高材料性能稳定性。近年来，机器学习技术用于高熵材料设计与预测，加速了新材料的开发。未来研究应重点关注高熵材料的结构调控、性能优化及其在产业界的应用拓展。

**关键词：**高熵材料；高熵合金；多组分设计；性能调控；机器学习

# High-Entropy Materials: Research Progress in Multicomponent Design and Performance Regulation

## Abstract

High-Entropy Materials (HEMs) have emerged as a significant breakthrough in materials science over the past two decades. This paper systematically outlines the development history, fundamental principles, synthesis methods, and potential applications of high-entropy materials.

The paper begins by reviewing the historical evolution of HEMs, tracing the trajectory from the study of amorphous alloys in the 1960s to the establishment of a systematic theoretical framework by Professor Jien-Wei Yeh in the early 2000s, and subsequently to the recent advancements in both theoretical research and material development by scholars worldwide. The four core effects characteristic of HEMs are introduced: the high-entropy effect, lattice distortion effect, sluggish diffusion effect, and the "cocktail" effect.

In terms of high-entropy alloys (HEAs), the paper provides an in-depth discussion of three primary alloy systems: Cantor-type alloys, Senkov-type alloys, and low-density high-entropy alloys. Cantor-type alloys, based on the equiatomic CoCrFeMnNi composition, exhibit excellent mechanical properties and phase stability through the addition of various elements to form multi-component systems. Senkov-type alloys primarily focus on refractory high-entropy alloys such as NbMoTaW and VNbMoTaW, known for their outstanding high-temperature stability and mechanical strength. Low-density high-entropy alloys achieve a combination of low density, high strength, and high ductility by incorporating lightweight elements.

Regarding synthesis methods, the paper summarizes the main fabrication techniques, including vacuum arc melting, powder metallurgy, and laser melting. The advantages, limitations, and applicable contexts of each method are analyzed.

Furthermore, the expansion of the high-entropy concept into non-metallic systems is introduced, covering high-entropy zeolites, ceramics, and glassy materials, thereby demonstrating the universality of the high-entropy design paradigm across diverse material classes.

Finally, the paper discusses current challenges and future research directions for high-entropy materials. Present efforts focus on optimizing compositional design and enhancing property stability. In recent years, machine learning techniques have been increasingly employed for the design and prediction of HEMs, accelerating the discovery of novel materials. Future research should emphasize structural tuning, performance optimization, and the translation of high-entropy materials into industrial applications.

**Keywords:** High-entropy materials; High-entropy alloys; Multi-component design; Property tuning; Machine learning

## 目录

<b>引言</b> .....	1
<b>1. 选题背景</b> .....	2
1.1 高熵材料的概念 .....	2
1.2 高熵材料的研究历程 .....	2
1.3 高熵材料的独特性质 .....	4
<b>2. 高熵合金基础</b> .....	7
2.1 高熵合金的核心效应 .....	7
2.1.1 高熵效应 .....	7
2.1.2 晶格畸变效应 .....	7
2.1.3 缓慢扩散效应 .....	8
2.1.4 “鸡尾酒”效应 .....	8
2.2 高熵合金种类 .....	9
2.2.1 Cantor 合金类 .....	9
2.2.2 Senkov 合金类 .....	11
2.2.3 低密度高熵合金类 .....	13
2.3 高熵合金的制备方法 .....	15
2.3.1 真空电弧熔炼法 .....	15
2.3.2 粉末冶金法 .....	16
2.3.3 激光熔炼法 .....	16
<b>3. 其它高熵材料</b> .....	18
3.1 高熵沸石材料 .....	18
3.2 高熵陶瓷材料 .....	18
3.3 高熵玻璃材料 .....	19
<b>4. 讨论</b> .....	21

4.1 高熵材料现有挑战 .....	21
4.2 关于高熵材料的思考 .....	21
<b>参考文献 .....</b>	<b>23</b>

## 引言

随着现代工业对高性能、多功能材料需求的不断增长，传统合金材料的局限性日益凸显，迫切需要发展具有新结构与新性能的材料体系。高熵材料（High-Entropy Materials, HEMs）的主要特点是，引入五种或更多主要元素，以近等原子比构建固溶体结构，在原子尺度实现高度的组成复杂性。

高熵材料具有四大核心效应高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和“鸡尾酒”效应，使得材料在力学性能，高温稳定性，耐腐蚀性，电磁学性能上均表现出了独特的优势。目前，高熵材料涵盖高熵合金，高熵陶瓷、高熵玻璃、高熵沸石等，具备良好的研究潜力。

目前，高熵材料的研究正处于从理论探索向实际应用转型，如何高效设计高熵材料的组分组合、优化其性能参数，并降低制备成本，已成为该领域面临的核心挑战。同时，借助计算模拟与机器学习等对高熵材料进行筛选与预测，加速了该研究领域的发展。

本文将围绕高熵材料的基本原理、典型合金体系、主要制备方法及其在多种材料体系中的拓展应用进行系统梳理与分析，形成一篇结构清晰，内容完整的综述。

## 1. 选题背景

### 1.1 高熵材料的概念

高熵材料（High-Entropy Materials, HEMs）是近二十年来材料科学领域的一个重要突破，其概念最初由台湾清华大学叶均蔚教授于 2004 年提出<sup>[1]</sup>。传统材料通常只有一种或两种主要元素，而高熵材料则在单一相中引入多种主要元素（通常为 5 种及以上），形成了一种有独特性能的新型材料体系<sup>[2]</sup>。

高熵材料的核心在于利用增加位形熵（Configurational Entropy）来稳定固溶体结构。当多种元素按一定比例混合时，系统的位形熵（ $\Delta S_{\text{mix}}$ ）显著增加，根据 Gibbs 自由能（Gibbs Free Energy）计算公式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，高位形熵有助于降低系统的自由能，稳定单相固溶体结构，抑制金属间化合物的形成<sup>[3]</sup>。这种高熵效应是高熵材料区别于传统材料的根本特征<sup>[4]</sup>。

高熵材料主要有以下几个特征：（1）含有 5 种或更多主要元素<sup>[1]</sup>；（2）各元素的百分比含量通常在 5-35% 范围内<sup>[3,5]</sup>；（3）形成简单的固溶体结构（如 FCC、BCC 等）而非复杂的金属间化合物<sup>[6,7]</sup>。

高熵材料具有四大核心效应：高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和“鸡尾酒”效应<sup>[8]</sup>，目前，高熵材料已在耐高温、耐腐蚀、催化、储能等多个领域显示出巨大的应用潜力。

### 1.2 高熵材料的研究历程

高熵材料的起源可以追溯到 20 世纪 60 年代对非晶合金和多组分合金的研究。1960 年，加州理工学院的 Duwez 等人在研究快速凝固技术时，首次制备出银铜连续固溶体<sup>[9]</sup>，这是对多组分合金研究的开始。1981 年，Ranganathan 在研究多元素合金时首次使用了“高熵合金”这一术语，但当时并未形成系统的理论框架<sup>[10]</sup>。1993 年，Inoue 等人在研究大块非晶合金时，制备了含有多达 12 种元素的多组分合金<sup>[11]</sup>。

2004 年，台湾清华大学叶均蔚教授正式提出了“高熵合金”的概念，并系统阐述了其高熵效应<sup>[1]</sup>；同年，剑桥大学的 Cantor 教授独立提出了“多主元合金”的概念，并成功制备了 CoCrFeMnNi 五元合金，并发现这种合金在室温下具有优异的力学性能<sup>[7]</sup>。2005 年起，叶均蔚教授进一步发展了高熵合金理论，提出了四大核心效应的概念：高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和鸡尾酒效应，建立了高熵材料理论体系<sup>[12,13]</sup>。

2010 年，Miracle 等人系统研究了难熔高熵合金的开发<sup>[14]</sup>。2011 年，Senkov 等人成功制备了  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  和  $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$  两种难熔高熵合金，在高温下具有良好的稳定性。2013 年，Raabe 等人从位错理论和塑性变形机制上深入研究高熵合金的力学行为<sup>[15]</sup>。2014 年，北京科技大学张勇教授等人发表了第一篇高熵合金综述文章，系统总结了高熵合金的各种性质，以及该领域的研究现状和发展趋势<sup>[4]</sup>。同年，Otto 等人详细研究了 CoCrFeMnNi 高熵合金在不同温度下的力学性能<sup>[6]</sup>；中南大学张帆教授等人系统研究了高熵合金的相图计算和成分设计<sup>[16]</sup>；大连理工大学卢一平教授等人采用共晶合金概念来设计高熵合金，使其具有交替分布的软 fcc 相和硬 bcc 相组成的微观结构，可直接用于大规模工业化生产<sup>[17]</sup>。

2015 年，北卡罗莱纳州立大学 Rost 等人首次报道了高熵氧化物的成功制备，将高熵概念从金属合金扩展到了陶瓷材料领域<sup>[18]</sup>。

2016 年，Li 等人制备了亚稳态高熵双相合金（TRIP-DP-HEA），克服了传统合金强度与延展性不能兼得的困境。2017 年，Miracle 和 Senkov 等人合作，批判性回顾了高熵合金的概念、理论和应用<sup>[2]</sup>。

2019 年，薛德祯教授等人首次将机器学习技术应用于高熵材料的设计与预测，大大加速了新型高熵材料的开发<sup>[19]</sup>。Huang 等人同样研究了机器学习技术在高熵材料领域的应用，他们使用了三种机器学习算法，完成了对高熵材料的相预测<sup>[20]</sup>。

此后，高熵材料的基础理论研究和应用产业研究不断进步，尤其是国内科学家对该领域贡献颇丰。

### 1.3 高熵材料的独特性质

高熵材料首先具有优异的机械性能，与传统合金相比，高熵材料通常具有更高的屈服强度和抗拉强度，同时可以保持良好的韧性<sup>[4]</sup>。以 Otto 等人开发的 CoCrFeMnNi 高熵合金为例，细晶样品的屈服强度可达 200-300 MPa，抗拉强度达到 500-700 MPa，在 1073K 下虽然迅速达到极限抗拉强度，但真正断裂却发生在超过 60% 的工程应变下，可见其韧性良好，远优于不锈钢等材料<sup>[6]</sup>，CoCrFeMnNi 在不同温度下的工程应力-应变曲线如图 1.1 所示。

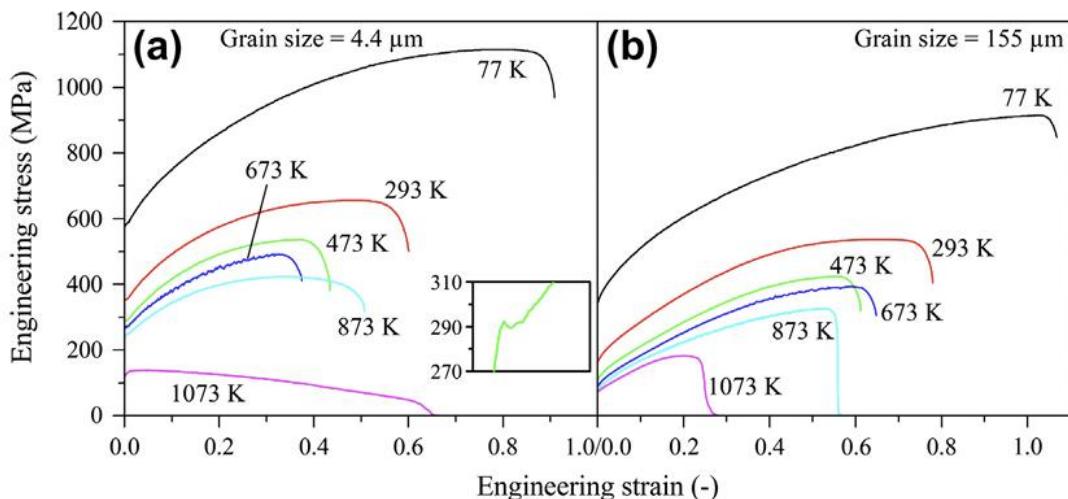
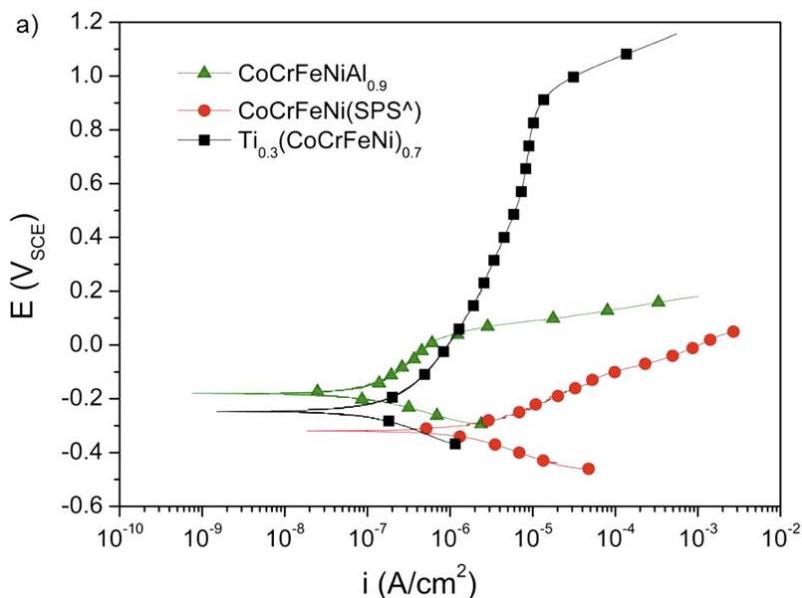


图 1.1 CoCrFeMnNi 在不同温度下的工程应力-应变曲线<sup>[6]</sup>

其次，在酸性环境和高温氧化环境中，某些高熵材料还表现出优异的耐腐蚀性。在高熵合金中添加 Ni、Mo、Cr、Cu 等元素，可以有效提高合金在酸性环境下的耐腐蚀性。例如，高熵合金  $Ti_{0.3}(CoCrFeNi)_{0.7}$  在 0.6 mol/L NaCl 环境中，腐蚀电位在 -200mV 以上，腐蚀电流密度低于  $10^{-8} A/cm^2$ ，如图 1.2 所示，这是因为其表面形成了一层致密且持久的被动膜，具有低溶解速率和高抗点蚀能力<sup>[21,22]</sup>。在高温氧化方面，高熵合金  $Al_{30}(NiCoCrFe)_{70}$  在 1050°C 下的氧化增重仅为传统镍基超级合金的 1/3-1/2，这是因为材料外部形成一层  $Cr_2O_3$  保护层，内部则形成连续且位于基体内部的  $Al_2O_3/AlN$  混合层，从而极大地抑制了后续氧化过程<sup>[23]</sup>。

图 1.2  $\text{Ti}_{0.3}(\text{CoCrFeNi})_{0.7}$  的极化曲线<sup>[22]</sup>

然后，某些高熵材料还具有优异的热稳定性。以耐火高熵合金  $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$  为例，其维氏硬度为 4455 MPa，熔点达 3177°C，且在高温下的强度保持率高，热疲劳抗力良好，可以应用在航空航天领域<sup>[14]</sup>。台湾清华大学叶均蔚教授课题组开发的  $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$  (HEA) 高熵合金，维氏硬度为 860 Hv，远超 304 不锈钢 (265 Hv)，高温下依然可以保持良好性能<sup>[24]</sup>。

此外，高熵合金  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  还具有较低的热导率和独特的热膨胀特性，其热导系数近似服从于温度的  $T^{-0.66}$  规律，原因是其中存在显著的化学混乱和晶格畸变，使得电子与声子的散射增强，从而降低了热传导效率<sup>[25]</sup>，可以应用于热障涂层和隔热材料。德国马普所的 Deng 等人开发的高熵合金  $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  通过在室温下机械扭曲变形，得到了原来只有低温 (77K) 下 HEA 合金才能达到的断裂韧性，该合金的韧性远超常规合金<sup>[26]</sup>。Zhang 等人发现  $\text{NiCoFeCr}$  的高熵合金在 3 MeV  $\text{Au}^{2+}$  及 1.5 MeV  $\text{Ni}^+$  离子辐照下的背反射信号相较纯 Ni 降低了 1/2，抗辐照性能优异，且热导率仅为  $12.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  下降明显，该材料可用于核反应堆结构材料<sup>[27]</sup>。

还有，以 Fe、Co 和 Ni 三种铁磁性元素组成的高熵软磁材料具备优异的电磁性能。Zhang 等人开发的  $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$  系列高熵合金随着 Al、Si 含量的增多，晶格畸变效应增强，显著提高了合金的电阻率<sup>[28]</sup>；他们还采用磁悬浮熔炼法制备了具有面心立方结构的  $(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.2})_{95}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_5$  高熵软磁合金，其矫

顽力仅为  $96 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ ，饱和磁感应强度为  $1.55 \text{ T}$ ，水淬态下矫顽力为  $130 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ ，饱和磁感应强度为  $1.59 \text{ T}$ ，磁学性能优异<sup>[29]</sup>，如图 1.3 所示。

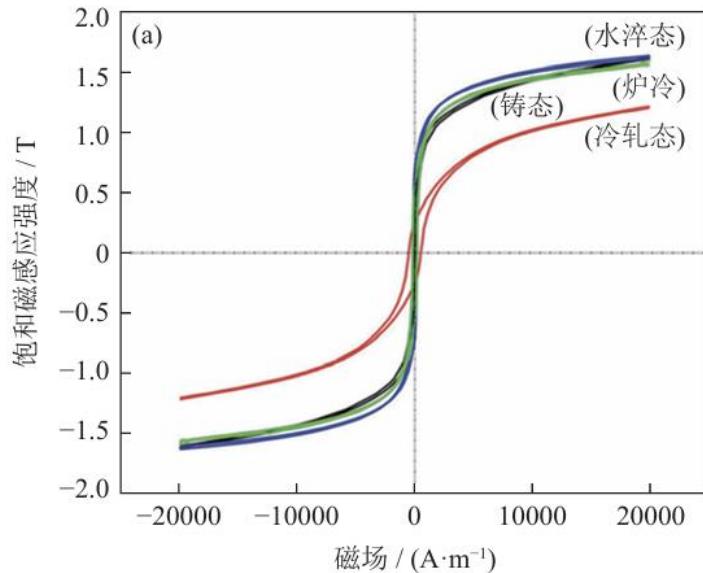


图 1.3  $(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.2})_{95}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_5$  高熵软磁合金的磁学性能<sup>[5]</sup>

催化领域，Yao 等人通过碳热冲击（CTS）工艺制备的 PtFeCoNiCu、PtPdCoNiFe 高熵合金，可实现约 100% 的氨转化率和超过 99% 的氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 选择性，且在长时间连续运行下性能稳定<sup>[30]</sup>。

## 2. 高熵合金基础

### 2.1 高熵合金的核心效应

高熵合金（High-Entropy Alloys, HEAs）在机械性能、耐腐蚀性、热稳定性和物理性能等方面表现出显著优势，主要是依赖于四大核心效应，包括高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和“鸡尾酒”效应<sup>[2]</sup>。

#### 2.1.1 高熵效应

高熵效应是高熵合金最为显著的热力学特征，其核心在于多主元系统中高位形熵会带来额外的相稳定性。根据 Boltzmann 熵公式，多个等摩尔比组元构成的理想固溶体的位形熵为 $\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i$ ，式中 $x_i$ 为各组元的摩尔分数，N 为组成元素的总数，当 N≥5 且各组元摩尔分数相近时，位形熵可达到 1.5R 以上。由 Gibbs 自由能公式， $G(p, T) = U + pV - TS = H - TS$ ，高位形熵能够有效降低系统的 Gibbs 自由能，从而稳定单相固溶体结构，抑制金属间化合物等有序相的形成。

高位形熵使得高熵合金在较宽的温度范围内保持简单的固溶体结构，如面心立方（FCC）、体心立方（BCC）或密排六方（HCP）结构，避免了传统合金中复杂的多相组织。而且，高熵效应也有助于提高合金的热稳定性，使其在高温下仍能保持良好的强度与韧性。在某些高熵合金系统中，由于组元间的强烈相互作用，高位形熵并不能完全抑制有序相的形成，反而可能出现复杂的相分离现象<sup>[5]</sup>。

#### 2.1.2 晶格畸变效应

晶格畸变效应是高熵合金中由于不同原子尺寸差异而产生的结构效应，其强度通常用原子尺寸失配（Atomic Size Difference）参数  $\delta$  表征，其计算公式为  $\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \sum_{j=1}^n c_j r_j)^2}$ ，其中  $c_i$  和  $r_j$  分别为第 i 成分元素和第 j 成分元

素的原子分数， $r_i$ 和 $r_j$ 分别为第 i 成分元素和第 j 成分元素的原子半径，n 为成分元素的数目<sup>[31]</sup>。当  $\delta$  值较大时，晶格发生严重畸变，会形成显著的局部应力场分布。

晶格畸变效应会显著影响合金的强度和硬度等力学性能。畸变晶格中的应力场分布不均匀，会形成位错运动阻碍，从而提高材料的屈服强度。同时，晶格畸变还会影响弹性模量和泊松比等，使材料实测值偏离混合规则的预测。严重的晶格畸变会增加原子扩散的激活能，强化缓慢扩散效应；同时，畸变程度也会影响相稳定性，与高熵效应相互拮抗<sup>[32]</sup>。因此，适度的晶格畸变有利于高熵合金的性能提高，过度畸变则会导致合金相分离或脆化。

### 2.1.3 缓慢扩散效应

缓慢扩散效应指的是在多主元合金系统中，原子扩散速率相比传统合金显著降低的现象。这种效应的产生机制有二，一是由于不同原子尺寸和质量的差异，增加了扩散的激活能；二是由于晶格畸变产生的应力场和势垒分布不均匀，形成了晶界陷阱，阻碍了原子的长程扩散。

缓慢扩散效应使得高熵合金在高温下仍能保持稳定的相组成和微观结构。同时，缓慢扩散效应有助于细化合金晶粒尺寸并稳定亚稳相，因为缓慢的扩散动力学限制了晶粒长大和相变的过程，从而改善了合金整体的强度和抗形变能力<sup>[33]</sup>。

缓慢扩散效应也会导致合金在制备过程中，由于扩散缓慢导致成分偏析和相分离，影响材料的均匀性。所以在高熵合金制备中需要更长的时间和更高的温度来实现充分的扩散和相平衡<sup>[5]</sup>。

### 2.1.4 “鸡尾酒”效应

“鸡尾酒”效应是指多主元系统中各组元的协同作用显著优于任意单一组元性能<sup>[6]</sup>，即通俗上所说的“1+1>2”，这种效应说明高熵合金的性能不是各组元性能的简单线性叠加，而是多组元间复杂的相互作用的非线性强化。

“鸡尾酒”效应产生的核心是不同组元间电子结构、原子尺寸、化学键

合等方面的存在差异，它们之间通过复杂的相互作用产生了新的电子态和键合方式，导致材料性能差异。其次，多主元系统中的化学短程有序和局部化学起伏，使得高熵合金在纳米尺度存在不均匀性<sup>[4]</sup>。“鸡尾酒”效应使得高熵合金能够同时提高强度和韧性，且具有独特的催化活性和电磁性能。

## 2.2 高熵合金种类

### 2.2.1 Cantor 合金类

Cantor 合金由英国学者 Brian Cantor 于 2004 年提出，其典型组成为等原子比的  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ 。Cantor 合金类是从 3d 过渡族金属元素中筛选出来的，有六组元（在  $\text{CoCrFeMnNi}$  基础上添加 Nb、Ge、Cu、Ti 或 V），十六组元，二十组元等类型。Cantor 研究发现，这些高熵合金均为面心立方（FCC）结构，其中，富含后过渡金属的高熵合金均含有广泛的 FCC 相，而富含前过渡金属的高熵合金富含玻璃相与 Laves 相区<sup>[34,35]</sup>。多组分 FCC 晶格参数范围为 3.58-3.64 Å，具有良好的相稳定性，即使经过铸造和熔体纺丝处理后，仍表现为多相结构，快速冷却条件下，也未形成玻璃态。Cantor 合金类的 XRD 表征如图 2.1 所示，(a)  $\text{CoCrFeMnNi}$  的 FCC 晶格参数为 0.359 nm；(b)  $\text{CoCrFeMnNiNb}$  的 FCC 晶格参数为 0.362 nm；(c)  $\text{CoCrFeMnNiGe}$  的 FCC 晶格参数为 0.358 nm。可见不同原子半径的金属加入会使晶格发生畸变。

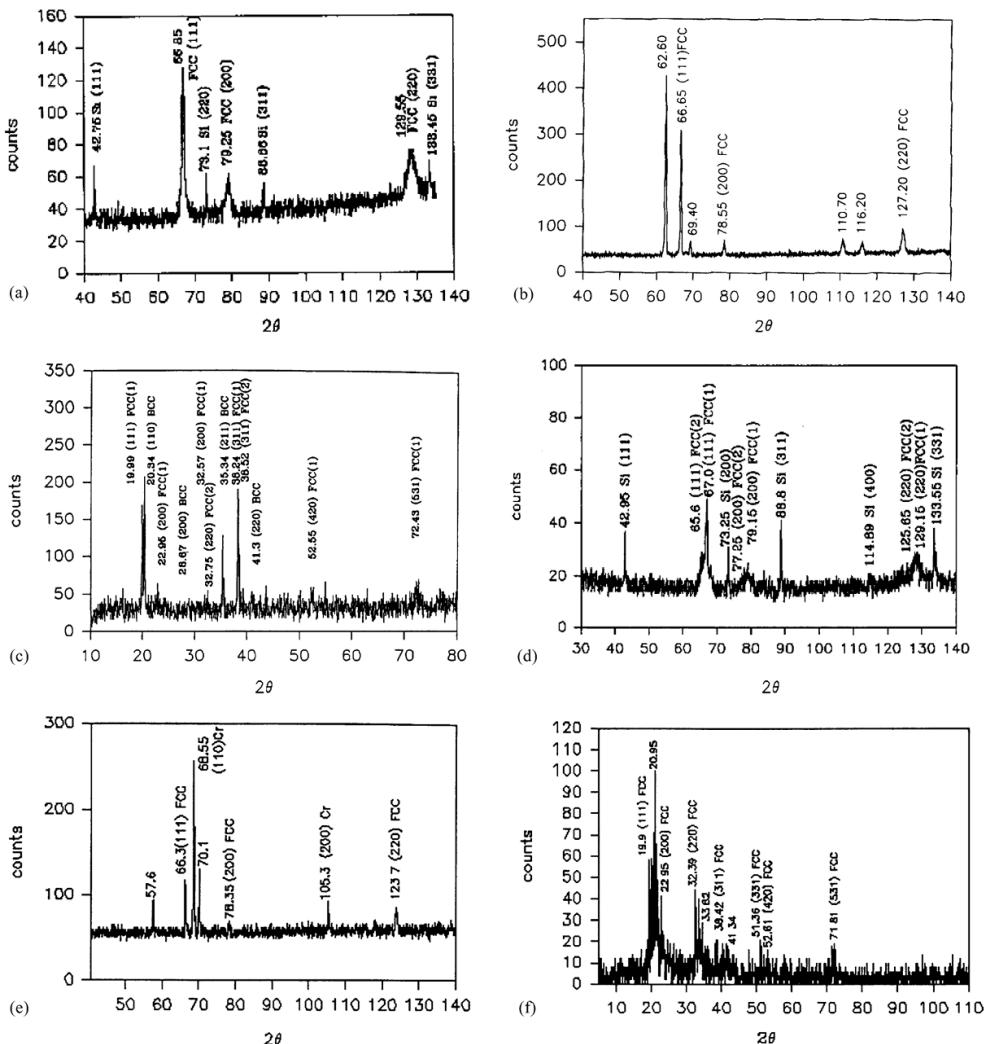
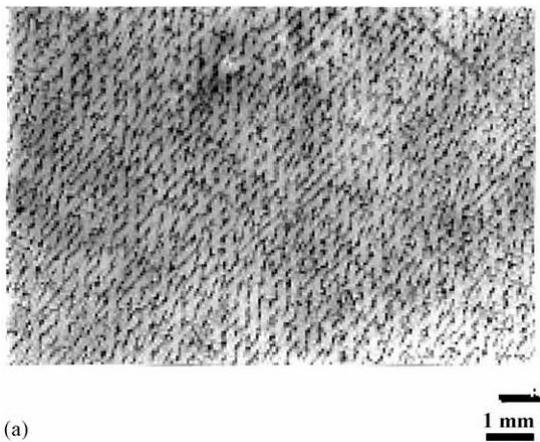


Fig. 4. X-ray diffraction patterns from: (a) Fe<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mn<sub>20</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>20</sub>; (b) Fe<sub>16.7</sub>Cr<sub>16.7</sub>Mn<sub>16.7</sub>Ni<sub>16.7</sub>Co<sub>16.7</sub>Nb<sub>16.7</sub>; (c) Fe<sub>16.7</sub>Cr<sub>16.7</sub>Mn<sub>16.7</sub>Ni<sub>16.7</sub>Co<sub>16.7</sub>Ge<sub>16.7</sub>; (d) Fe<sub>16.7</sub>Cr<sub>16.7</sub>Mn<sub>16.7</sub>Ni<sub>16.7</sub>Co<sub>16.7</sub>Cu<sub>16.7</sub>; (e) Fe<sub>16.7</sub>Cr<sub>16.7</sub>Mn<sub>16.7</sub>Ni<sub>16.7</sub>Co<sub>16.7</sub>Ti<sub>16.7</sub>; and (f) Fe<sub>16.7</sub>Cr<sub>16.7</sub>Mn<sub>16.7</sub>Ni<sub>16.7</sub>Co<sub>16.7</sub>V<sub>16.7</sub> obtained using Cr source with V filter (a, b, d, e) and Mo source with Zr filter (c and f).

## 图 2.1 Cantor 合金类的 XRD 表征<sup>[7]</sup>

以 CoCrFeMnNi 为例, 由于五种元素的原子半径存在一定差异 (Co: 1.16 Å、Cr: 1.18 Å、Fe: 1.17 Å、Mn: 1.17 Å、Ni: 1.15 Å<sup>[36]</sup>), 合金中存在显著的晶格畸变效应, CoCrFeMnNi 合金在室温下主要为单相组织, 但在高温下会出现少量 σ 相等有序相。其光学显微表征如图 2.2 所示, 该 CoCrFeMnNi 样品经过化学刻蚀处理, 目的是腐蚀掉一些表面区域, 使得不同晶粒、相界或枝晶结构产生对比<sup>[7]</sup>。



(a)

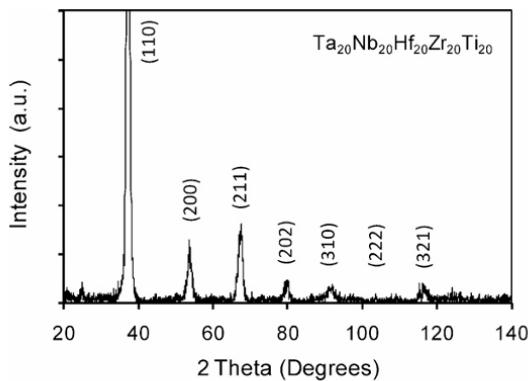
1 mm

图 2.2 CoCrFeMnNi 的光学显微镜图像<sup>[7]</sup>

Cantor 合金的力学性能优异，使用 Vickers 硬度计测试，10g 载荷下，CoCrFeMnNiNb 的枝晶硬度可达  $1031 \text{ kg/mm}^2$ ，枝晶间硬度可达  $399 \text{ kg/mm}^2$ ，若将参杂的 Nb 更换为 Ge，则枝晶间硬度可达  $1068 \text{ kg/mm}^2$ ，说明 Ge 的加入使得原本较软的枝晶间区域被强化<sup>[7,34]</sup>。

### 2.2.2 Senkov 合金类

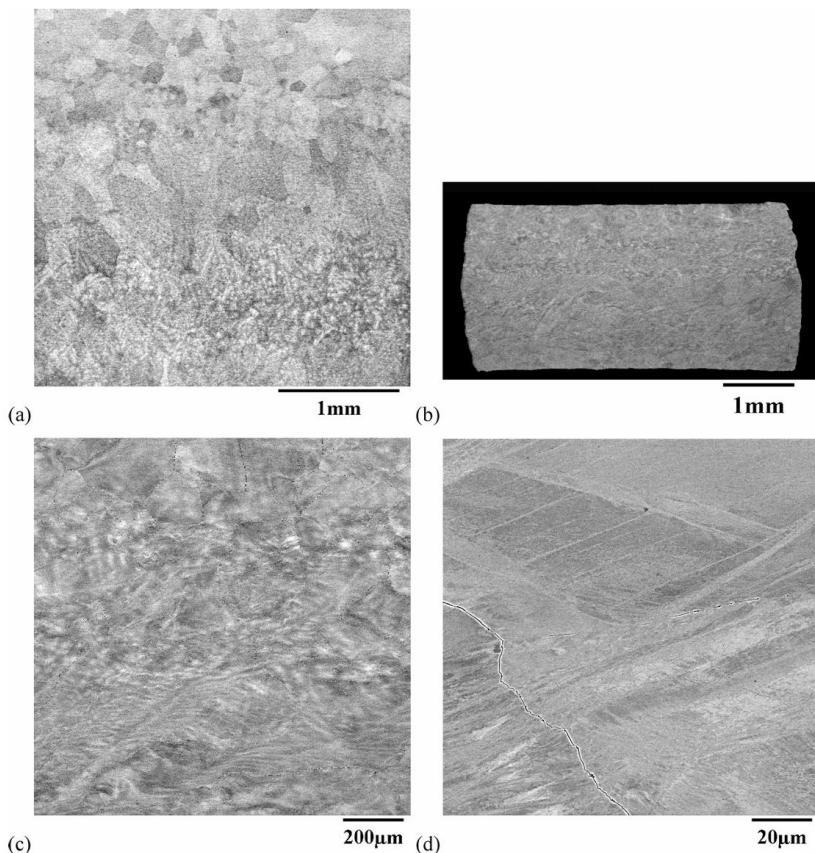
Senkov 合金类是一系列由美国空军研究实验室的 Oleg Senkov 博士开发的难熔高熵合金。Senkov 合金类主要由高熔点的难熔金属元素组成，如 Ta、Nb、Hf、Zr、Ti、Mo、W、V、Cr 等，可以用于航空航天，核能发电等领域，其可以解决传统镍基高温合金在高温下性能不足的问题，目前已得到大规模生产<sup>[14,37]</sup>。Senkov 合金类经 XRD 表征，如图 2.3 所示，均为体心立方（BCC）结构，晶格参数范围为  $340.4 \pm 0.1 \text{ pm}$ ，根据 Vegard 定律<sup>[38]</sup>，各组元的晶格参数计算得到的理论值与实验值非常接近，且合金密度为  $9.94 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$ ，与混合规则理论计算值  $9.89 \text{ g/cm}^3$  非常接近，说明组元在 BCC 固溶体中呈随机分布。



**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of the TaNbHfZrTi alloy. The indexed peaks belong to a BCC crystal lattice with the lattice parameter  $a = 340.4 \text{ pm}$ .

图 2.3  $\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$  的 XRD 表征图<sup>[39]</sup>

典型的 Senkov 合金为五组元的  $\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ , 采用真空电弧熔炼法制备并在 1473 K、207 MPa 的高温等静压 (HIP) 条件下处理 3 小时。其微观表征结构如图 2.4 所示, 经 HIP 处理后的合金显微结构主要由等轴的树枝晶状晶粒构成, 晶粒尺寸大约在 100~200  $\mu\text{m}$  范围内, 压缩变形后, 样品均匀变形, 晶粒沿径向拉长, 局部出现了孪晶及沿部分晶界的细微裂纹, 但未断裂。



**Fig. 3.** SEM backscatter electron images of a longitudinal cross-section of the HIP'd  $\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$  alloy (a) before and (b, c and d) after compression deformation at room temperature.

图 2.4  $\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$  的 SEM 背散射电子图<sup>[39]</sup>

$Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Zr_{20}Ti_{20}$  的力学性能优异，使用 Vickers 硬度计测试，在 0.5 kg 载荷下，平均硬度为 3826 MPa。用 Instron 机械测试机以初始应变速率为 0.001 s<sup>-1</sup> 进行压缩试验，工程应力-应变曲线如图 2.5 所示，屈服强度（取 0.2% 偏移应力）为  $\sigma_{0.2} = 929 \pm 15$  MPa，屈服后应变硬化率为  $d\sigma/d\varepsilon \approx 3360$  MPa，同时该合金在无破裂现象下可以达到 50% 压缩形变<sup>[39]</sup>，说明其强度高，延展性好。

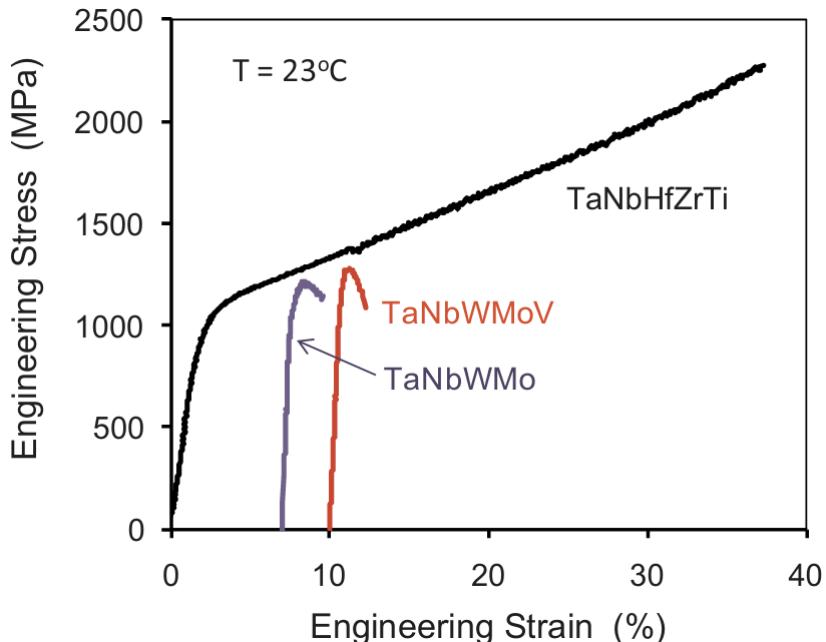


图 2.5  $Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Zr_{20}Ti_{20}$  的工程应力-应变曲线<sup>[37,39]</sup>

同时， $Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Zr_{20}Ti_{20}$  的熔点为 2522K，高温下屈服强度测试中， $Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Zr_{20}Ti_{20}$  优于  $Ta_{25}Nb_{25}W_{25}Mo_{25}$ （1873K 下屈服强度 405 MPa）和  $Ta_{20}Nb_{20}W_{20}Mo_{20}V_{20}$ （1873K 下屈服强度 477 MPa）<sup>[14,37,39]</sup>，说明用 Hf、Zr 和 Ti 替换较重的 W、Mo、V 可以降低合金的密度并改善室温延展性，同时还能保持高熔点和较好的高温力学性能。与常规金属相比，其材料强度在温度高于约 0.6  $T_m$  (Melting Point) 时急剧下降，而  $Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Zr_{20}Ti_{20}$  由于高熵效应及“鸡尾酒”效应，使得固溶体体系在高温下仍能保持良好的强度<sup>[2]</sup>。

### 2.2.3 低密度高熵合金类

低密度高熵合金类指的是使用大量的轻质元素，如 Al、Ti、Mg、Li 等，其密度一般低于 6.0 g/cm<sup>3</sup> 的高熵合金。低密度高熵合金可以满足航空及汽车对轻量化的要求，同时还能兼顾优异的力学性能。典型的低密度高熵合金包括

AlTiVCr、AlNbTiV、AlCrTiVCu、Al-Mg-Li 基等体系。

与传统高熵合金相比，低密度高熵合金的微观结构更为复杂。原因是轻质元素与其他元素之间存在较大的原子尺寸差异和电负性差异。以典型低密度高熵合金 AlTiVCr 为例，其 XRD 表征如图 2.6 所示，STEM 表征如图 2.7 所示。XRD 结果显示样品为单相 B2 结构，空间群 Pm3m，无混入 BCC 或其他次相。(100) 超晶格暗场 TEM 图像 (a) 所示，晶体显示出有序区的分布和形貌，再次证明了样品为单相 B2 结构，对应的明场 TEM 图像 (b) 可以看到晶粒表面的缺陷情况。高角环形暗场 (HAADF) STEM 晶格图像 (c) 显示沿[001]区轴有清晰的有序域存在<sup>[40]</sup>。

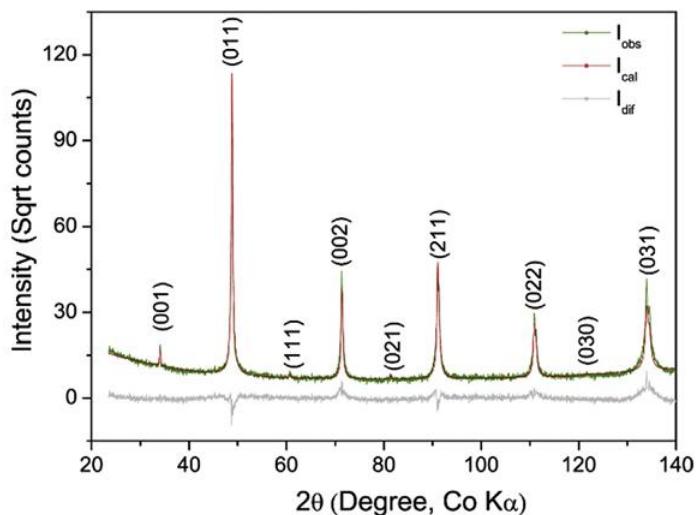


图 2.6 AlTiVCr 的 XRD 表征图<sup>[40]</sup>

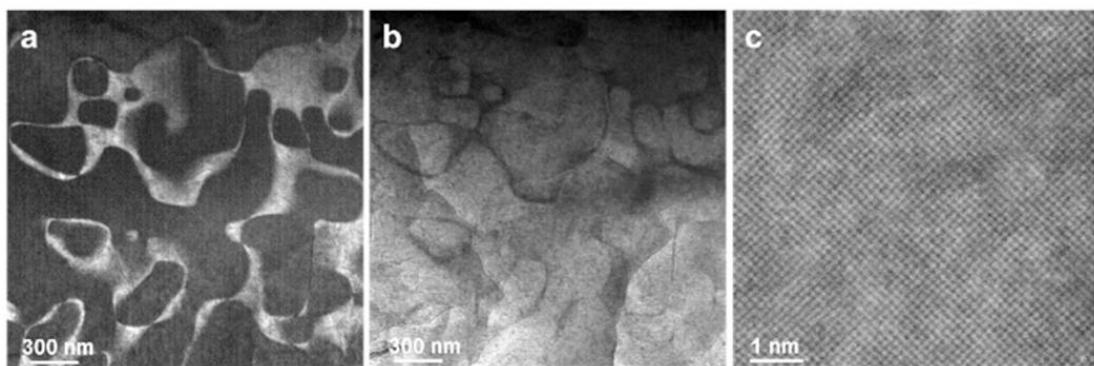


图 2.7 AlTiVCr 的 STEM 表征图像<sup>[40]</sup>

AlTiVCr 通过 Archimedes 法测试其密度为  $5.06 \text{ g/cm}^3$ ，由 XRD Rietveld 精修结果获得 B2 晶体结构密度为  $5.076 \text{ g/cm}^3$ ，载荷为 3 kg 下 Vickers 硬度测试

仪测得其硬度为 500 Hv，说明其在保持低密度基础上仍有良好的强度。

一些最近发现的低密度高熵合金性能如图 2.8 所示。

Table 2. The microstructures and the formation-rule parameters, for typical and light-weight HEAs reported and newly-designed HEAs.

Number	Alloys	Density * (g·cm <sup>-3</sup> )	Structure	$\delta_r$ (%)	$\Delta H_{\text{mix}}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{\text{mix}}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	$\Omega$	$\phi$	$\Phi$	$\Phi_f$	Reference
1	Al <sub>1.5</sub> CrFeMnTi	5.31	BCC + L <sub>2</sub> <sub>1</sub> + Laves	6.41	-17.98	13.25	1336.31	1.19	1.63	0.31	0.28	Current work
2	Al <sub>2</sub> CrFeMnTi	5.06	BCC + L <sub>2</sub> <sub>1</sub> + Laves	6.33	-19.00	12.98	1279.99	1.06	0.59	0.34	0.27	Current work
3	AlCrFeMnTi <sub>0.25</sub>	5.87	BCC + L <sub>2</sub> <sub>1</sub>	5.78	-12.07	12.71	1357.29	1.72	4.61	0.37	0.28	Current work
4	Al <sub>2</sub> CrFeMnTi <sub>0.25</sub>	5.16	BCC + L <sub>2</sub> <sub>1</sub>	6.07	-14.80	12.14	1224.56	1.23	1.93	0.42	0.24	Current work
5	Al <sub>3</sub> CrFeMnTi <sub>0.25</sub>	4.71	BCC + L <sub>2</sub> <sub>1</sub> + Laves	6.02	-16.04	11.53	1142.71	1.02	0.16	0.46	0.25	Current work
6	Al <sub>4</sub> CrFeMnTi <sub>0.25</sub>	4.40	BCC + L <sub>2</sub> <sub>1</sub> + Laves	5.86	-15.71	10.73	1077.10	0.92	-0.92	0.48	0.22	Current work
7	AlCr <sub>0.5</sub> NbTiV	5.71	BCC	4.55	-15.41	13.15	1704.22	1.69	6.94	0.31	0.35	[11]
8	AlCrNbTiV	5.82	BCC + Laves	5.19	-14.56	13.38	1724.49	1.84	6.18	0.31	0.36	[11]
9	AlCr <sub>1.5</sub> NbTiV	5.90	BCC + Laves	5.55	-13.75	13.25	1741.09	1.94	5.72	0.30	0.36	[11]
10	AlFeMgTiZn	4.34	BCC + IM	6.04	-6.44	13.38	987.23	2.62	4.44	$1.66 \times 10^{-2}$	0.18	[30]
11	AllLiMgZnSn	4.23	FCC + IM	5.33	-6.08	13.38	428.58	1.54	4.72	$8.39 \times 10^{-3}$	0.10	[31]
12	AllLi <sub>0.5</sub> MgZn <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.2</sub>	3.22	FCC+ IM	5.66	-3.89	12.31	517.83	2.50	7.93	$8.73 \times 10^{-3}$	0.11	[31]
13	AllLi <sub>0.5</sub> MgZn <sub>0.5</sub> Cu <sub>0.2</sub>	3.73	FCC + IM	6.72	-3.30	12.31	571.13	3.15	7.04	$1.25 \times 10^{-2}$	0.11	[31]
14	AllLi <sub>0.5</sub> MgCu <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.2</sub>	3.69	FCC + IM	7.60	-3.65	12.31	621.76	3.02	4.99	$1.29 \times 10^{-2}$	0.12	[31]
15	AllLi <sub>0.5</sub> Mg <sub>2</sub> Zn <sub>0.5</sub> Sn <sub>0.2</sub>	3.05	FCC + IM	3.61	-0.53	6.47	602.50	10.63	12.58	$4.66 \times 10^{-3}$	0.06	[31]
16	Al <sub>80</sub> Li <sub>10</sub> Mg <sub>5</sub> Zn <sub>5</sub> Cu <sub>5</sub>	3.08	FCC + IM	4.10	-0.61	6.47	645.13	9.73	12.07	$4.92 \times 10^{-3}$	0.07	[31]
17	Al <sub>20</sub> Li <sub>20</sub> Mg <sub>10</sub> Sc <sub>20</sub> Ti <sub>30</sub>	2.67	FCC	5.30	-0.40	12.95	1041.83	42.56	16.17	$6.27 \times 10^{-4}$	0.22	[7]
18	AlNb <sub>1.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> Ti <sub>1.5</sub> Zr <sub>0.5</sub>	6.88	BCC	3.07	-15.12	12.51	1862.79	1.77	14.71	0.27	0.28	[15]
19	AlNbTiV	5.59	BCC	3.30	-16.25	11.53	1678.87	1.38	7.22	0.30	0.30	[9]
20	Al <sub>0.5</sub> NbTiVZr	6.04	BCC + Laves + Zr <sub>2</sub> Al	6.67	-10.86	13.15	1831.16	2.55	6.18	0.25	0.29	[10]
21	AlNbTiV <sub>2</sub> Zr	5.79	BCC + Laves + Zr <sub>2</sub> Al	5.53	-17.44	13.38	1714.09	1.52	3.91	0.23	0.28	[10]
22	Al <sub>1.5</sub> NbTiVZr	5.55	BCC + Laves + Zr <sub>2</sub> Al	5.32	-21.55	13.25	1618.31	1.16	1.71	0.25	0.27	[10]
23	CrNbTiZr	6.67	BCC + Laves	7.84	-5.00	11.53	1976.75	5.19	4.31	0.66	0.40	[13]
24	CrNbTiVZr	6.57	BCC + Laves	7.67	-4.64	13.38	1963.40	6.45	5.24	0.79	0.46	[13]
25	NbMoCrTiAl	6.57	BCC + IM	4.87	-13.60	13.38	1867.09	2.11	8.32	0.32	0.38	[14]
26	NbTiVZr	6.52	BCC	6.03	-0.25	11.53	1977.50	103.76	7.97	1.86	2.64	[13]
27	NbTiV <sub>2</sub> Zr	6.34	3 BCCs	6.41	-1.28	11.08	1964.00	19.36	6.43	1.88	2.52	[13]
28	CoCrFeNi **	8.19	FCC	1.03	-3.75	11.53	1598.75	5.75	3583.31	1.16	1.27	[43]
29	CoCrFeMnNi **	8.04	FCC	0.92	-4.16	13.38	1528.20	5.79	34.68	1.12	1.19	[1]
30	HfNbTiZr **	8.38	BCC	4.12	2.50	11.53	2058.25	10.75	15.26	1.95	6.96	[44]
31	HfNbTaTiZr **	9.94	BCC	4.01	2.72	13.38	2250.00	12.41	16.90	2.55	8.75	[45]
32	MoNbTaW **	13.80	BCC	2.27	-6.50	11.53	2884.75	5.60	60.98	1.71	1.08	[39]
33	MoNbTaVW **	13.63	BCC	3.21	-4.64	13.38	2689.80	8.54	41.17	1.75	1.17	[39]

\* If there are no experimental densities provided, the densities will be calculated using Equation (1). \*\* Listed for comparison purposes.

图 2.8 典型低密度高熵合金的显微结构和成形规律参数<sup>[41]</sup>

## 2.3 高熵合金的制备方法

高熵合金的制备方法已经从传统的铸造冶金方法扩展到现代的增材制造技术。根据制备过程中合金元素的物理状态，可以将制备方法分为液相法、固相法和气相法三大类。常见的高熵合金制备方法包括真空电弧熔炼、真空感应熔炼、磁控溅射、电化学沉积和定向凝固等<sup>[5,42]</sup>。

### 2.3.1 真空电弧熔炼法

真空电弧熔炼（Vacuum Arc Melting, VAM）是目前制备高熵合金最常用的方法。该工艺通过在真空中使用直流电在电极和铸锭之间产生电弧来熔化长圆柱形电极，电极熔化并将质量转移到熔池中形成铸锭。工艺过程中，将按比例配制的各组元按照熔点从低到高的顺序放入水冷铜坩埚中，在高纯氩气保护气氛下进行熔炼<sup>[14]</sup>。

真空电弧熔炼法适用性好，效率高。高真空环境能够最大限度地减少活性气体的污染，减少合金缺陷。同时，因为熔炼温度很高，该方法适合制备具有高熔点的高熵合金（如 Senkov 合金）。该工艺的缺点是制备时间长，由于难熔高熵合金组成元素复杂且熔点高，在熔炼过程中会出现严重的成分偏析。为确保完全合金化并改善铸造化学均一性，需要将样品翻转并重熔 5-7 次<sup>[14,37]</sup>。此外，该方法制备的合金通常晶粒尺寸较大<sup>[41]</sup>。

### 2.3.2 粉末冶金法

粉末冶金（Powder Metallurgy, PM）是一种从原材料（元素粉末或预合金粉末）通过球磨/混合、压制、烧结和后续处理来制备块状难熔高熵合金的方法。该工艺的原材料粉末通过机械制备，能够在较低的温度下实现合金化<sup>[43]</sup>。

粉末冶金法的优点是制备温度低、难熔高熵合金成分更均匀。与传统熔炼方法相比，粉末冶金可以在低温下烧结高熵合金，避免了传统熔炼方法中高熔点合金难以熔化的问题，而且能够制备出晶粒尺寸更细的高熵合金，从而消除偏析，改善性能<sup>[44]</sup>。通过粉末冶金制备的 WNbMoTaV 和 MoNbTaTiV 高熵合金比熔炼法制备的样品有更高的屈服强度和塑性<sup>[43]</sup>。粉末冶金法缺点是制备的高熵合金会有污染和内氧化问题，球磨过程也可能会引入杂质。

### 2.3.3 激光熔炼法

激光熔炼法，包括激光熔覆（Laser Cladding）和选择性激光熔化（Selective Laser Melting, SLM），是现代增材制造技术的主要方法<sup>[45]</sup>。激光熔覆使用高能激光束熔化涂层材料和基体表面层，然后形成无孔隙、无裂纹的涂层，从而直接从元素粉末中制备高熵合金涂层<sup>[46]</sup>。选择性激光熔化通过高能量密度激光束对金属粉末逐层熔化并凝固，从而准确制备所需相组成类型的高熵合金<sup>[47]</sup>。

激光熔炼法的最大优点是可以准确控制高熵合金的微观结构。快速淬火限制了元素的扩散以及金属间化合物的形成，从而保持了高熵合金相。选择性激光熔化制备的 AlCoCrFeNi 高熵合金不仅保持了单相固溶体状态，还表现出比

304 不锈钢更好的强度与韧性<sup>[48]</sup>。其次，激光熔炼法还广泛应用于复杂几何形状金属工件的加工，对高熵合金进一步加工成型提供了手段<sup>[49]</sup>。

### 3. 其它高熵材料

#### 3.1 高熵沸石材料

高熵沸石材料是指在传统沸石 Si-Al 骨架中引入了多种金属元素（如 Ti、Zr、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 等）来取代骨架中的部分硅或铝原子，从而实现高位形熵和多样化的活性位点。

典型高熵沸石材料如高熵沸石咪唑框架化合物（HE-ZIFs），具有良好的吸附性和催化性，其比表面积达  $1147 \text{ m}^2/\text{g}$ ，五种（或更多）金属（如 Zn, Co, Cd, Ni 和 Cu）分散于沸石框架内形成路易斯酸位点，可有效活化环氧化物，使得  $\text{CO}_2$  转化产率高于单阳离子 ZIF 及其物理混合物（ZIF 与高熵金属简单混合）<sup>[50]</sup>，这是高熵材料“鸡尾酒”效应的体现。

高熵沸石的制备方法主要包括水热合成法、溶胶-凝胶法和机械化学合成法。其中，熵驱动的机械化学合成应用最为广泛，如高熵沸石咪唑框架化合物即由此法制备。水热合成法最为简单，调控硅源，铝源，模板剂，改性剂，反应温度，pH 值，反应时间等条件，就可以实现对产物结构的调控，因此适合大规模样品的快速制备<sup>[51]</sup>。

未来应用上，高熵沸石金属位点可以催化复杂的多步反应，如  $\text{CO}_2$  与环氧化物的环加成反应制备碳酸酯类化合物<sup>[50]</sup>，因此可以用于催化领域。此外，分子筛本身也是优异的吸附材料，通过高熵金属改性后，可以提高对特定分子的选择性吸附能力，因此可以用于气体分离、离子交换等。

#### 3.2 高熵陶瓷材料

高熵陶瓷（High-Entropy Ceramics, HECs）是指含有四种或四种以上不同阳离子或阴离子且呈单相固溶体结构的陶瓷材料<sup>[52]</sup>。高熵陶瓷同样遵循高位形熵稳定单相的规律，其种类丰富，主要包括高熵氧化物、碳化物、硼化物、氮化物、硅化物等<sup>[53]</sup>。高熵氧化物是目前研究最为活跃的体系，典型的组成包括

(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)O、(Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O 等岩盐结构氧化物<sup>[54]</sup>，以及各种尖晶石、钙钛矿和焦绿石结构的复合氧化物。高熵碳化物如(Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)C 和硼化物如(Hf,Mo,Nb,Ta,Ti)B<sub>2</sub> 等熔点高，可用作耐高温材料<sup>[55]</sup>。

高熵陶瓷的制备方法主要包括固相反应法、放电等离子烧结 (SPS)、溶胶凝胶法、燃烧合成法等<sup>[52]</sup>。放电等离子烧结是制备高熵陶瓷最常用的方法，它通过施加压力和电流，能够在相对较低的温度下实现致密化烧结，获得细晶粒和成分分布均匀的产物<sup>[56]</sup>。

高熵陶瓷除了具有高熵合金的力学性能优异，低导热率<sup>[57]</sup>等特点，还具有巨介电常数<sup>[58]</sup>、超导性<sup>[59]</sup>、高各向异性热膨胀系数<sup>[57]</sup>、强电磁波吸收<sup>[60]</sup>等特性。

高熵陶瓷目前广泛应用于耐磨耐腐蚀涂层、热障涂层等。高熵碳化物和硼化物因其优异的高温性能而广泛应用在航空航天领域。同时，高熵氧化物目前还被研究用于锂离子电池电极材料、固体燃料电池电解质、热电材料等<sup>[61]</sup>。高熵陶瓷是继高熵合金后研究最为广泛的高熵材料。

### 3.3 高熵玻璃材料

高熵玻璃材料是指一类在结构无序的传统玻璃中增加复杂成分的修饰的无定形材料<sup>[62]</sup>。高熵玻璃可分为高熵氧化物玻璃和高熵金属玻璃两大类，目前一些典型的高熵氧化物玻璃性能如图 3.1 所述。

高熵玻璃 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的硬度可达 12.58 GPa，杨氏模量可达 177.9 GPa，压痕断裂韧性可达 1.52 MPa·m<sup>-2</sup>，在已报道的氧化物玻璃中为最高值<sup>[63]</sup>。这是由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 本身的解离能大，场强高，且在高熵效应影响下，玻璃网络间的连接得到加强，多种键合类型的协同作用提高了材料的整体的力学性能。

高熵玻璃 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + WO<sub>3</sub> + X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X = B, Ga, and In) 具有良好的光学性能，其中 X=In 的玻璃显示出最高非线性光学敏感性 ( $4.439 \times 10^{-12}$  esu) 和较低光学电负性 (0.746)。通过调控高熵玻璃成分还能改变其折射率，以高熵玻璃 LaO<sub>3/2</sub>-TiO<sub>2</sub>-NbO<sub>5/2</sub>-WO<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub> (M = Mg/Al/Si, and x = 1, 3/2, 2) 为例，

M=Al 玻璃的折射率达 2.33，透过率可达 74%，且有良好的辐照抗性，当 M=Si 时  $\Delta T$  达到最大值 107°C，且玻璃转变温度超过 730 °C，说明其具有良好的热稳定性<sup>[64]</sup>。

组分	混合熵	力学性能			光学性能			参考文献
		硬度/ GPa	杨氏模量/ GPa	断裂韧性/ (MPa·m <sup>0.5</sup> )	透过率@ 780 nm/%	折射率@ 587.6 nm	阿贝数	
18.77M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –4.83Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –28.22TiO <sub>2</sub> –8.75ZrO <sub>2</sub> –39.43Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( M=La/Sm/Gd )	1.32R	11.65~12.58	162.0~177.9	1.21~1.52	84.0~86.8			[16]
31.6MO–4.1Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –23.7TiO <sub>2</sub> –7.4ZrO <sub>2</sub> –33.2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( M=Ba/Sr/Ca )	1.32R	8.96~11.06	113.7~147.6	0.835~1.334	82~90	1.835~1.844	29.3~34.8	[17]
20La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20TiO <sub>2</sub> –20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –20(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> )–20(ZrO <sub>2</sub> /Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	1.56~1.58R	10.05~10.74	155.4~157.5	1.057~1.233	80	2.14~2.25		[18]
10La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –20TiO <sub>2</sub> –10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –20WO <sub>3</sub> –20ZrO <sub>2</sub>	1.61R				62	2.22	61	[19]
25LaO <sub>3/2</sub> –25TiO <sub>2</sub> –25NbO <sub>5/2</sub> –(25–x)WO <sub>3</sub> –xZrO <sub>2</sub>	1.39R~1.55R				70~84	2.18~2.53	21.86~23.6	[20]
(25–x)LaO <sub>3/2</sub> –25TiO <sub>2</sub> –25NbO <sub>5/2</sub> –25WO <sub>3</sub> –xZrO <sub>2</sub>	1.39R~1.55R				70~75	2.18~2.28	11.18~23.6	[21]
20LaO <sub>3/2</sub> –20TiO <sub>2</sub> –20NbO <sub>5/2</sub> –20WO <sub>3</sub> –20MO <sub>3/2</sub> ( M=B/Ga/In )	1.61R	5.81~6.45			60~78	2.14~2.46	17.5~47.63	[22]
10RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –10Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –32Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –36Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –12ZrO <sub>2</sub> ( RE=La/Tm/Lu )	1.39R	9.09~9.18	182.0~186.2		79.3~79.6	2.02~2.028		[23]
25La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –35TiO <sub>2</sub> –25Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –(15–x)ZrO <sub>2</sub> –xGd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.39R~1.42R	6.86~7.07			69~74	2.241~2.255	20.91~22.86	[24]

图 3.1 典型高熵氧化物玻璃的组分、混合熵和相关性能<sup>[65]</sup>

高熵金属玻璃（High-Entropy Metallic Glasses, HEMGs）最早由清华大学姚可夫课题组报道<sup>[66]</sup>，他们在研究 NbNiZrTiCo 时发现了高熵诱导的玻璃-玻璃转变现象。高熵可以增强材料的无序程度并将其提升到高能玻璃态，在加热过程中发生玻璃-玻璃相变，该相变过程的放热量甚至高于结晶过程，使得材料的模量、硬度和热稳定性得到显著改善<sup>[67]</sup>。

目前，高熵玻璃主要应用于光学、电子和结构材料等领域。高熵氧化物玻璃良好的光学，力学性能可以应用于智能穿戴设备的保护屏等，有研究组报道，高熵玻璃同样具有良好的电学性能，可用于电催化、传感器，生物器件等领域<sup>[68]</sup>。

## 4. 讨论

### 4.1 高熵材料现有挑战

尽管高熵材料展现出了巨大的应用潜力，但其产业化发展仍面临着诸多挑战。

首先，高熵材料的制备成本高，一是因为高熵材料通常需要多种昂贵的金属元素，如铌、钽、铪等稀有金属<sup>[5]</sup>。二是因为高熵材料制备工艺复杂，往往需要高温熔炼、多次重熔、精确的成分控制等<sup>[14]</sup>，导致能耗和制造成本显著增加。

然后，高熵材料的制备工艺复杂，高熵材料的制备往往涉及多个元素的同时处理，需要通过大量的实验来获得材料制造的准确参数。在增材制造过程中，参数差异会导致高熵材料孔隙率高，出现裂纹等。尤其是在难熔高熵合金制备中，原材料可加工性差，成本高，且如果冷却过程内应力过大，在激光粉末床熔化过程中会出现严重的晶界开裂问题<sup>[69]</sup>。

最后，关于高熵金属的基础理论认识仍待深入，大多数商业热力学数据库是为主要由单一元素组成的合金设计，而高熵合金的热力学数据目前尚未有统一的数据库。高熵金属的理论基础仍为台湾清华大学叶均蔚教授提出的四大核心效应：高熵效应、晶格畸变效应、缓慢扩散效应和“鸡尾酒”效应<sup>[12]</sup>，用于定性分析非常合适，但用于定量分析时，高熵金属本身的复杂性使得建模困难，需要通过机器学习方法继续探索基础理论。

### 4.2 关于高熵材料的思考

高熵材料是材料科学领域的较为年轻的研究方向，目前学者大都把精力放在开发更新，更好的高熵材料，因此在体系中大量引入稀土金属等，忽视了基础理论探索和工业化生产方式。

应用方面，目前高熵材料的报道大都局限于某一方面性能特别优异，而忽

视了其它功能的探究，如探究高熵合金的力学性能同时，探究该合金的电学性能，是否能用于电极材料等。

目前，许多研究者通过机器学习，人工智能等手段模拟高熵合金性能，发现并优化了大量的高熵材料，未来可以建立一个共享数据平台（如沸石数据库）等，节省筛选候选材料的开发时间和成本。

总而言之，高熵材料正处于从基础研究向应用开发转型的关键时期，需要学界开发基础理论的同时，产业界不断改进材料制备方法，进行产业化推广。高熵材料有望在新材料技术革命中发挥重要作用，为人类社会的可持续发展做出重要贡献。

## 参考文献

- [1] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J/OL]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(5): 299-303. doi:10.1002/adem.200300567.
- [2] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J/OL]. *Acta Materialia*, 2017, **122**: 448-511. doi:10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [3] GEORGE E P, RAABE D, RITCHIE R O. High-entropy alloys[J/OL]. *Nature Reviews Materials*, 2019, **4**(8): 515-534. doi:10.1038/s41578-019-0121-4.
- [4] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J/OL]. *Progress in Materials Science*, 2014, **61**: 1-93. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- [5] 宋新芳, 张勇. 高熵合金研究进展[J/OL]. 粉末冶金技术, 2022, **40**(5): 451-457. doi:10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2022040003.
- [6] OTTO F, DLOUHÝ A, SOMSEN C, et al. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy[J/OL]. *Acta Materialia*, 2013, **61**(15): 5743-5755. doi:10.1016/j.actamat.2013.06.018.
- [7] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys[J/OL]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, **375-377**: 213-218. doi:10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [8] ZHOU Z, MA Y, BREZESINSKI T, et al. Improving upon rechargeable battery technologies: on the role of high-entropy effects[J/OL]. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18**(1): 19-52. doi:10.1039/D4EE03708A.
- [9] DUWEZ P, WILLENS R H, KLEMENT W. Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys[J/OL]. *Journal of Applied Physics*,

- 1960, **31**(6): 1136-1137. doi:10.1063/1.1735813.
- [10] RANGANATHAN S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails[J]. *Current Science*, 2003, **85**(10): 1404-1406.
- [11] INOUE A, ZHANG T, MASUMOTO T. Glass-forming ability of alloys[J/OL]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, **156-158**: 473-480. doi:10.1016/0022-3093(93)90003-G.
- [12] YEH J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J/OL]. *JOM*, 2013, **65**(12): 1759-1771. doi:10.1007/s11837-013-0761-6.
- [13] YEH J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Annales de Chimie: Science des Materiaux*, 2006, **31**(6): 633-648.
- [14] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J/OL]. *Intermetallics*, 2010, **18**(9): 1758-1765. doi:10.1016/j.intermet.2010.05.014.
- [15] OTTO F, YANG Y, BEI H, et al. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys[J/OL]. *Acta Materialia*, 2013, **61**(7): 2628-2638. doi:10.1016/j.actamat.2013.01.042.
- [16] ZHANG F, ZHANG C, CHEN S L, et al. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations[J/OL]. *Calphad*, 2014, **45**: 1-10. doi:10.1016/j.calphad.2013.10.006.
- [17] LU Y, DONG Y, GUO S, et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys[J/OL]. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 6200. doi:10.1038/srep06200.
- [18] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J/OL]. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8485. doi:10.1038/ncomms9485.
- [19] WEN C, ZHANG Y, WANG C, et al. Machine learning assisted design of high entropy alloys with desired property[J/OL]. *Acta Materialia*, 2019, **170**: 109-117. doi:10.1016/j.actamat.2019.03.010.
- [20] HUANG W, MARTIN P, ZHUANG H L. Machine-learning phase prediction of

- 
- high-entropy alloys[J/OL]. *Acta Materialia*, 2019, **169**: 225-236.  
doi:10.1016/j.actamat.2019.03.010.
- [21] QIU Y, THOMAS S, GIBSON M A, et al. Corrosion of high entropy alloys[J/OL]. *npj Materials Degradation*, 2017, **1**: 15. doi:10.1038/s41529-017-0009-y.
- [22] QIU Y, GIBSON M A, FRASER H L, et al. Corrosion characteristics of high entropy alloys[J/OL]. *Materials Science and Technology*, 2015, **31**(10): 1235-1243. doi:10.1179/1743284715Y.0000000026.
- [23] BUTLER T M, WEAVER M L. Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multi-component high-entropy alloys[J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, **674**: 229-244. doi:10.1016/j.jallcom.2016.02.257.
- [24] CHEN Y Y, DUVAL T, HUNG U D, et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel[J/OL]. *Corrosion Science*, 2005, **47**(9): 2257-2279.  
doi:10.1016/j.corsci.2004.11.008.
- [25] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: A critical review[J/OL]. *Materials Research Letters*, 2014, **2**(3): 107-123. doi:10.1080/21663831.2014.912690.
- [26] DENG Y, TASAN C C, PRADEEP K G, et al. Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy[J/OL]. *Acta Materialia*, 2015, **94**: 124-133.  
doi:10.1016/j.actamat.2015.04.014.
- [27] ZHANG Y, STOCKS G M, JIN K, et al. Influence of chemical disorder on energy dissipation and defect evolution in concentrated solid solution alloys[J/OL]. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8736.  
doi:10.1038/ncomms9736.
- [28] ZHANG Y, ZUO T T, CHENG Y, et al. High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity and Malleability[J/OL]. *Scientific Reports*, 2013, **3**: 1455. doi:10.1038/srep01455.
- [29] ZHANG Y, ZHANG M, LI D, et al. Compositional Design of Soft Magnetic High Entropy Alloys by Minimizing Magnetostriction Coefficient in

- (Fe0.3Co0.5Ni0.2)100-x(Al1/3Si2/3)x System[J/OL]. *Metals*, 2019, **9**(3): 382. doi:10.3390/met9030382.
- [30] YAO Y, HUANG Z, XIE P, et al. Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles[J/OL]. *Science*, 2018, **359**(6383): 1489-1494. doi:10.1126/science.aan5412.
- [31] OWEN L R, JONES N G. Lattice distortions in high-entropy alloys[J/OL]. *Journal of Materials Research*, 2018, **33**(19): 2954-2969. doi:10.1557/jmr.2018.322.
- [32] WANG H, HE Q, GAO X, et al. Multifunctional High Entropy Alloys Enabled by Severe Lattice Distortion[J/OL]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(17): 2305453. doi:10.1002/adma.202305453.
- [33] ZOU Y, MA H, SPOLENAK R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales[J/OL]. *Nature Communications*, 2015, **6**: 7748. doi:10.1038/ncomms8748.
- [34] CANTOR B, KIM K B, WARREN P J. Novel Multicomponent Amorphous Alloys[J/OL]. *Materials Science Forum*, 2002, **386-388**: 27-32. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.386-388.27.
- [35] MIEDEMA A R, DE CHÂTEL P F, DE BOER F R. Cohesion in alloys — fundamentals of a semi-empirical model[J/OL]. *Physica B+C*, 1980, **100**(1): 1-28. doi:10.1016/0378-4363(80)90054-6.
- [36] 刘培念. 原子(离子)半径(pm)周期表[R/OL]. 上海, [2025]. [https://pnliu.ecust.edu.cn/\\_upload/article/files/bc/60/a120123c4b73acf7a1a7887d5651/713859fe-a3a4-4410-808a-6b315f2bd6b7.pdf](https://pnliu.ecust.edu.cn/_upload/article/files/bc/60/a120123c4b73acf7a1a7887d5651/713859fe-a3a4-4410-808a-6b315f2bd6b7.pdf).
- [37] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of Nb25Mo25Ta25W25 and V20Nb20Mo20Ta20W20 refractory high entropy alloys[J/OL]. *Intermetallics*, 2011, **19**(5): 698-706. doi:10.1016/j.intermet.2011.01.004.
- [38] VEGARD L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome[J/OL]. *Zeitschrift für Physik*, 1921, **5**(1): 17-26.

- doi:10.1007/BF01349680.
- [39] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy[J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**(20): 6043-6048. doi:10.1016/j.jallcom.2011.03.005.
- [40] QIU Y, HU Y J, TAYLOR A, et al. A lightweight single-phase AlTiVCr compositionally complex alloy[J/OL]. *Acta Materialia*, 2017, **123**: 115-124. doi:10.1016/j.actamat.2016.10.037.
- [41] FENG R, GAO M C, LEE C, et al. Design of Light-Weight High-Entropy Alloys[J/OL]. *Entropy*, 2016, **18**(9): 333. doi:10.3390/e18090333.
- [42] SENKOV O N, MILLER J D, MIRACLE D B, et al. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases[J/OL]. *Nature Communications*, 2015, **6**: 6529. doi:10.1038/ncomms7529.
- [43] TORRALBA J M, ALVAREDO P, GARCÍA-JUNCEDA A. High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review[J/OL]. *Powder Metallurgy*, 2019, **62**(2): 84-114. doi:10.1080/00325899.2019.1584454.
- [44] 贺朝君, 刘雪敬, 张鹏, 等. 粉末冶金在高熵材料中的应用[J/OL]. 工程科学学报, 2019, **41**(12): 1501-1511. doi:10.13374/j.issn2095-9389.2019.07.04.035.
- [45] KORNER M E H, LAMBÁN M P, ALBAJEZ J A, et al. Systematic literature review: Integration of additive manufacturing and industry 4.0[J]. *Metals*, 2020, **10**(8): 1061.
- [46] GORSSE S, HUTCHINSON C, GOUNÉ M, et al. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys[J/OL]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2017, **18**(1): 584-610. doi:10.1080/14686996.2017.1361305.
- [47] SEFENE E M. State-of-the-art of selective laser melting process: A comprehensive review[J/OL]. *Journal of Manufacturing Systems*, 2022, **63**:

- 250-274. doi:10.1016/j.jmsy.2022.04.002.
- [48] FUJIEDA T, SHIRATORI H, KUWABARA K, et al. First demonstration of promising selective electron beam melting method for utilizing high-entropy alloys as engineering materials[J/OL]. *Materials Letters*, 2015, **159**: 12-15. doi:10.1016/j.matlet.2015.06.046.
- [49] JIA H, SUN H, WANG H, et al. Scanning strategy in selective laser melting (SLM): a review[J/OL]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, **113**(9): 2413-2435. doi:10.1007/s00170-021-06810-3.
- [50] XU W, CHEN H, JIE K, et al. Entropy-Driven Mechanochemical Synthesis of Polymetallic Zeolitic Imidazolate Frameworks for CO<sub>2</sub> Fixation[J/OL]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(15): 5018-5022. doi:10.1002/anie.201900787.
- [51] CHEN L H, SUN M H, WANG Z, et al. Hierarchically structured zeolites: From design to application[J/OL]. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(20): 11194-11294. doi:10.1021/acs.chemrev.0c00016.
- [52] AKRAMI S, EDALATI P, FUJI M, et al. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications[J/OL]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2021, **146**: 100644. doi:10.1016/j.mser.2021.100644.
- [53] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics[J/OL]. *Nature Reviews Materials*, 2020, **5**(4): 295-309. doi:10.1038/s41578-019-0170-8.
- [54] DĄBROWA J, STYGAR M, MIKUŁA A, et al. Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> high entropy oxide characterized by spinel structure[J/OL]. *Materials Letters*, 2018, **216**: 32-36. doi:10.1016/j.matlet.2017.12.148.
- [55] ISTOMIN P, ISTOMINA E, NADUTKIN A, et al. Preparation of (Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)C high-entropy carbide ceramics through carbosilicothermic reduction of oxides[J/OL]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(14): 6934-6942. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2021.06.052.
- [56] LI J, FIATO M, WU Y. Transparent high entropy garnet ceramics by

- SPS[J/OL]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, **44**(13): 7846-7854.  
doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2024.05.025.
- [57] XU L, SU L, WANG H, et al. Tuning stoichiometry of high-entropy oxides for tailorable thermal expansion coefficients and low thermal conductivity[J/OL]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(2): 1548-1557. doi:10.1111/jace.18155.
- [58] CAI J, LAN S, WEI B, et al. Colossal permittivity in high-entropy CaTiO<sub>3</sub> ceramics by chemical bonding engineering[J/OL]. *Nature Communications*, 2025, **16**: 572. doi:10.1038/s41467-025-59226-y.
- [59] ZENG L, HU X, ZHOU Y, et al. Superconductivity in the High-Entropy Ceramics Ti<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Mo<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>C<sub>x</sub> with Possible Nontrivial Band Topology[J/OL]. *Advanced Science*, 2024, **11**(5): 2305054. doi:10.1002/advs.202305054.
- [60] LI L Y, ZHANG M, JIANG M, et al. High Entropy Ceramics for Electromagnetic Functional Materials[J/OL]. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35**(10): 2416673. doi:10.1002/adfm.202416673.
- [61] CHEN Y T, LEE J T, LIANG T Y, et al. Solid composite electrolyte based on oxygen vacancy effect of Li<sub>x</sub>(CoCrFeMnNi)O<sub>4-y</sub> high entropy oxides[J/OL]. *Electrochimica Acta*, 2023, **456**: 142459. doi:10.1016/j.electacta.2023.142459.
- [62] 李明星, 柳延辉, 李明星, 等. 高熵玻璃[J/OL]. 物理, 2022, **51**(10): 701-708. doi:10.7693/wl20221004.
- [63] GUO Y, LI J, ZHANG Y, et al. High-entropy R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses with ultrahigh hardness, Young's modulus, and indentation fracture toughness[J/OL]. *iScience*, 2021, **24**(7): 102735. doi:10.1016/j.isci.2021.102735.
- [64] ZHANG X, ZHANG J, LI L, et al. Thermally stable high-entropy oxide glasses with high refractive index[J/OL]. *Journal of Materials Science*, 2023, **58**(31): 12559-12568. doi:10.1007/s10853-023-08819-3.

- [65] 马志彪, 李建强. 高熵材料新领域: 高熵氧化物玻璃[J/OL]. 金属世界, 2024(4): 9-17. doi:10.3969/j.issn.1000-6826.2024.05.1102.
- [66] LUAN H, LI K, SHI L, et al. Recent progress in high-entropy metallic glasses[J/OL]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, **161**: 50-62. doi:10.1016/j.jmst.2023.03.036.
- [67] LUAN H, ZHANG X, DING H, et al. High-entropy induced a glass-to-glass transition in a metallic glass[J/OL]. *Nature Communications*, 2022, **13**(1): 2983. doi:10.1038/s41467-022-29789-1.
- [68] AFONIN G V, QIAO J C, MAKAROV A S, et al. High entropy metallic glasses, what does it mean?[J/OL]. *Applied Physics Letters*, 2024, **124**(15): 151905. doi:10.1063/5.0202950.
- [69] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-entropy alloy: challenges and prospects[J/OL]. *Materials Today*, 2016, **19**(6): 349-362. doi:10.1016/j.mattod.2015.11.026.