

增材制造高熵合金的组织结构和性能

Microstructure and Properties of Additively Manufactured High-Entropy Alloys

供稿|勒进, 张勇 / LE Jin, ZHANG Yong

内
容
导
读

高熵合金因其优异的力学性能、耐腐蚀性和热稳定性,成为近年来材料科学领域的研究热点。然而,传统制备工艺面临的成分均匀性不足、高裂纹敏感性和高成本等问题限制了其工业应用。增材制造技术以其逐层制造、高设计自由度和快速冷却的优势,为高熵合金的复杂结构制备提供了新的解决方案。本文论述了增材制造技术在高熵合金领域的最新研究进展,重点分析了选择性激光熔化、直接能量沉积、电子束熔化等技术在组织调控和性能优化中的应用。研究发现,不同技术在组织控制、性能提升及适用领域方面各具优势,同时也面临裂纹形成、成分偏析和残余应力等共性挑战。通过深入分析工艺的优化策略及其对性能的影响,揭示了增材制造高熵合金组织与性能的内在关联,并提出了未来的发展方向,包括开发新型合金体系、优化工艺参数、提高制造效率以及拓展多功能材料应用。

高熵合金 (High-entropy alloys, HEAs) 是一种由多种近等摩尔比金属元素组成的新型合金体系,其高混合熵 (配置熵) 影响了相的形成,使得高熵合金倾向于形成简单固溶体结构 (如 BCC、FCC、HCP), 而非易碎的金属间化合物^[1-3]。这种独特的组织结构使高熵合金在力学、化学和热学性能上表现出优异的综合性能,从而被广泛认为是航空航天、能源和海洋工程等领域的理想材料^[4-5]。同时,高熵合金的近等摩尔比提供了广阔的成分设计空间,可根据实际需求优化合金性能^[6]。然而,传统制

备工艺 (如铸造和锻造) 通常导致材料成分不均匀、微观结构难以控制,并伴随高生产成本,限制了高熵合金的工业化应用,这一现状对高熵合金的高效制备技术提出了迫切需求^[7-8]。

增材制造技术 (Additive manufacturing, AM) 近年来在制备高熵合金领域得到了广泛关注。作为一种基于计算机辅助设计 (CAD) 的现代制造工艺,增材制造技术利用金属粉末或线材,通过逐层堆积的方式构建三维结构,不仅展现了极高的设计自由度,还通过快速冷却过程优化了材料的微观组

织。与传统制造工艺相比,增材制造能够直接成形复杂零件,已在航空航天、医疗器械和汽车制造等领域得到了广泛应用^[9-11]。在多种增材制造技术中,选择性激光熔化(Selective laser melting, SLM)作为一种基于粉末床的熔化工艺,因其产品具有高精度和良好的表面质量成为研究热点^[12-13]。选择性激光熔化工艺中的高温梯度和快速冷却有助于形成高饱和度的固溶体结构,对优化高熵合金的微观组织和性能具有显著优势。然而,选择性激光熔化技术仍面临裂纹形成、成分均匀性控制和微观组织调控等技术挑战^[14-15]。

现有文献综述聚焦于特定增材制造技术的基础研究,未能系统讨论实验室研究成果在实践中的意义。因此,本文结合增材制造领域的最新进展和实验室实践,系统分析了选择性激光熔化(SLM)、电子束熔化(Electron beam melting, EBM)、直接能量沉积(Directed energy deposition, DED)等技术在高熵合金制备中的应用优势与挑战。重点探讨增材制造在优化微观组织、提升力学性能及开发新功能特性(如耐腐蚀性、氧化行为、磁性和储氢性能)方面的作用,并分析当前技术瓶颈及未来发展方向,为后续研究提供理论支持和技术参考^[16]。

高熵合金基础概述

高熵合金(High-entropy alloys, HEAs)是一类由至少5种、最多13种近等摩尔比金属元素组成的新型合金体系。为了扩大合金设计范围,每种主元素的摩尔分数通常介于5%~35%,且摩尔比相近。高熵合金因其独特的组成特性和多样化的相结构,在力学、化学和热学性能方面表现出显著优势^[1,17]。

高熵合金的性能和结构特性主要源自其4个核心效应:(1)热力学高熵效应;(2)结构晶格畸变效应;(3)动力学缓慢扩散效应;(4)“鸡尾酒”效应。这些效应总结了高熵合金在相形成与性能上的基本规律。高熵效应通过降低金属间化合物的形成倾向,促进了面心立方(FCC)、体心立方(BCC)或六方密堆积(HCP)等简单固溶体相的稳定性,抑制复杂相的析出,从而使合金趋于形成均匀的单一相^[9,18]。

在高熵合金中,近等摩尔比和多元素特性显著

影响原子扩散行为和晶格特性。由于不存在传统合金中溶质、溶剂的区分,高熵合金中的原子主要通过空位机制扩散。但不同元素的原子半径差异会引发晶格畸变,导致不同晶格位置的势能变化较大,阻碍了原子扩散速率^[19]。这种缓慢的扩散行为有助于稳定单一固溶体相,并使高熵合金在快速冷却工艺(如选择性激光熔化)中表现出优异的热力学稳定性^[20]。同时,晶格畸变导致不同的相结构具有不同的力学性能:FCC相具有较高的原子密堆积率,晶格畸变较小,具有良好的延展性和韧性;BCC相虽然原子密堆积率较低,但晶格畸变较大,使其具有较高的强度和硬度;HCP结构则以高密度的原子排列和较少的滑移面表现出优异的抗腐蚀性和耐高温性能^[21-23]。在某些条件下,高熵合金还可能同时存在FCC和BCC双相结构,通过优化成分设计和工艺参数,实现强度与韧性的平衡^[24]。

相结构的调控是提升高熵合金综合性能的关键。通过调整成分设计、制造工艺及冷却条件,可以精确控制相结构的形成与稳定性^[25]。然而,传统制造工艺在制造均质高熵合金方面存在较大局限性,如存在成分不均匀和相分离问题。相比之下,增材制造技术因其优异的微观组织调控能力和设计自由度,为高熵合金的工业应用提供了广阔的可能性^[3,26]。

增材制造技术在高熵合金制备中的应用

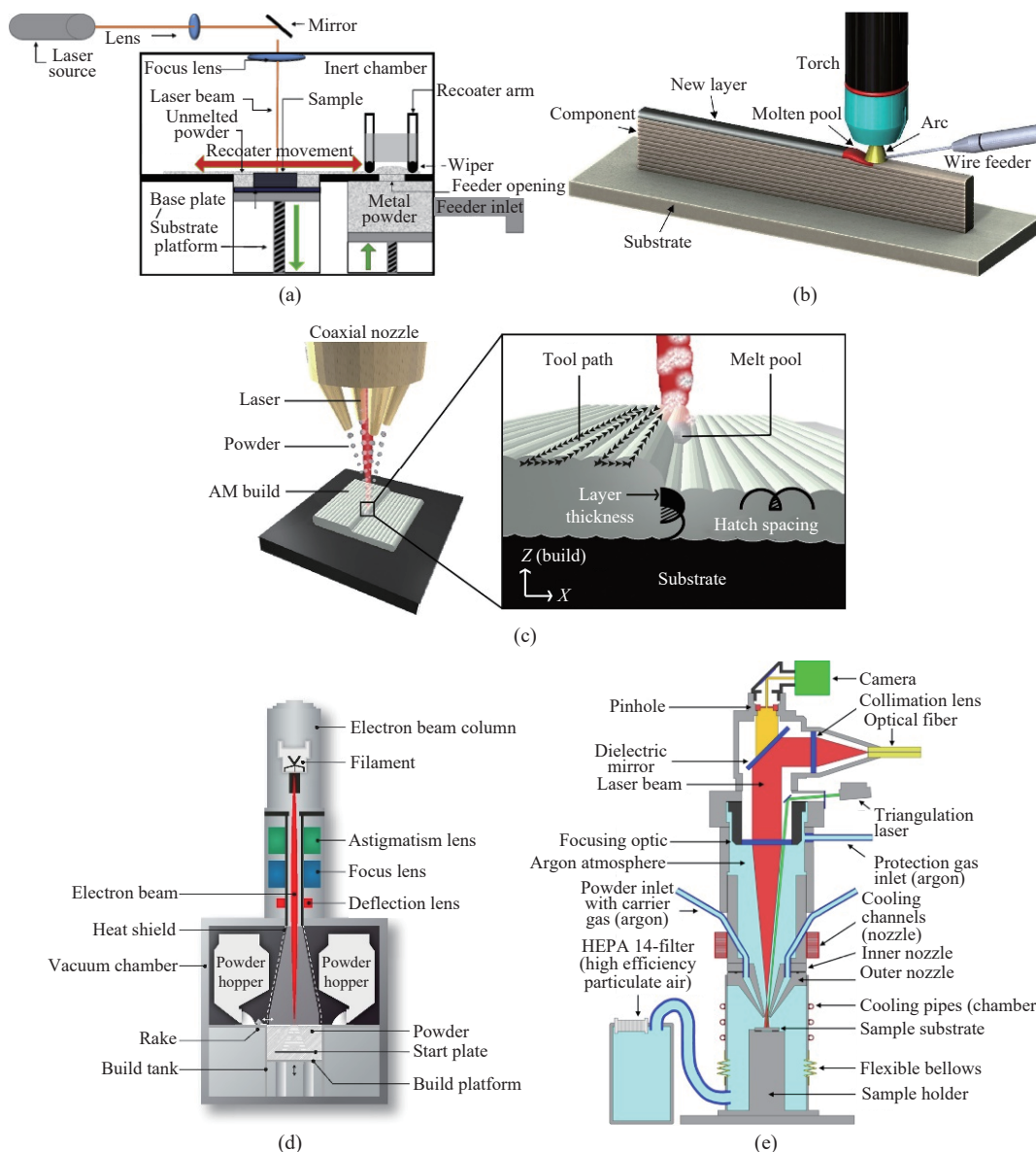
增材制造技术已成为制备高熵合金的重要工艺,其核心在于通过逐层沉积原料构建复杂结构,展现了高设计自由度和高材料利用率的优势。以下将从技术简介与工作原理、对高熵合金组织调控的作用、以及各技术的适用范围和优缺点3个层次展开讨论^[15]。

增材制造技术简介

目前,应用于金属材料的增材制造技术主要包括选择性激光熔化(SLM)、直接能量沉积(DED)、激光熔化沉积(LMD)、电子束熔化(EBM)以及线弧增材制造(WAAM)等。表1所示为各增材制造技术的基本信息,图1所示为对应的工作原理示意图。这些技术为高熵合金的制备提供了多样化的工艺路径,不同工艺的特点决定了其

表 1 各增材制造技术的工作原理、技术特点和适用范围

技术名称	工作原理	技术特点	适用范围
选择性激光熔化 (SLM) ^[15]	高能激光逐层选择性熔化粉末床金属材料, 快速冷却形成高密度部件	具有高冷却速率、非平衡微观组织、高精度和表面质量, 裂纹控制较难	小型复杂零件、高性能部件 (如航空航天、医疗器械)
电子束熔化 (EBM) ^[14]	高能电子束在真空环境中逐层熔化金属粉末床, 可通过预热减少残余应力	真空环境应避免氧化, 能释放高残余应力, 冷却速率较低	中大型部件、高抗氧化需求部件 (如耐高温合金)
直接能量沉积 (DED) ^[14]	激光或电子束熔化送入的金属粉末或线材, 同时逐层沉积形成部件	材料选择灵活, 支持原位合金化, 具有高沉积速率, 成分均匀性较差	大型部件制造、梯度功能材料和复杂成分设计
电弧增材制造 (WAAM) ^[27]	使用电弧作为热源, 将金属填充丝逐层堆积成形	高沉积速率、成本低、表面质量差、需要后续加工	大尺寸部件、工业级结构件
激光熔化沉积 (LMD) ^[27]	动态送入金属粉末, 利用高能激光熔化粉末并沉积到基材上	材料利用率高, 支持梯度成分设计, 精度较高	中小型复杂零件、高性能梯度材料

图 1 5 种增材制造技术工作原理示意图: (a) 选择性激光熔化^[28]; (b) 电弧增材制造^[29]; (c) 直接能量沉积^[30]; (d) 电子束熔化^[31]; (e) 激光熔化沉积^[32]

在组织调控与性能优化方面的应用潜力。

增材制造技术对高熵合金组织调控的作用

增材制造技术通过其独特的快速冷却和高能量密度工艺，对高熵合金的微观组织调控展现出显著优势。相较于传统制造方法，增材制造技术可以在制造过程中通过直接影响晶粒形态、织构取向、位错分布和沉淀析出，从而调控高熵合金的组织结构和性能特性。

晶粒形态与细化

增材制造工艺中，通过快速冷却（ $10^3 \sim 10^6$ K/s）抑制了晶粒的长大趋势，使得选择性激光熔化和直接能量沉积等技术制备的高熵合金呈现细小的柱状晶或胞状亚结构。这种微观组织在提升材料强度和硬度的同时，也显著改善了材料的塑性。快速冷却还能够稳定非平衡组织，如纳米孪晶和非晶态结构，这在传统制备工艺中较难实现。

相结构稳定与控制

高熵合金的相结构（FCC、BCC 或 HCP）对其性能影响显著。增材制造技术通过高冷却速率实现过饱和固溶体的形成，减少不需要的金属间化合物析出，同时通过调节激光功率、扫描策略和预热条件实现双相组织（FCC+BCC）的精准控制，达到强度与韧性的平衡。

织构取向与位错网络

增材制造工艺逐层构建的特点易导致强织构取向。通过选择性激光熔化和电子束熔化技术制备的高熵合金，柱状晶沿热流方向生长，形成明显的织构。通过调节激光扫描路径或束流偏转角度，可以优化织构取向，进一步提升特定方向上的性能。此外，在增材制造过程中，快速冷却和高温梯度引入了大量位错和孪晶边界，这些缺陷有助于提升材料的强度和抗蠕变性能。

沉淀析出与元素分布均匀性

在直接能量沉积和激光熔化沉积等技术中，由于熔池较大且冷却速率相对较低，容易出现沉淀析出现象。通过优化粉末成分和熔池温度梯度，可以生成细小且分布均匀的析出相，进而提高材料的硬度和耐磨性。同时，直接能量沉积的多料斗进料方式能够实现多元素均匀分布，避免传统工艺中常见

的偏析问题。

微观缺陷与致密度控制

增材制造技术在快速成形的同时也可能引入孔隙、裂纹等缺陷。选择性激光熔化技术通过优化激光功率、扫描速度和层厚等参数，可显著降低孔隙率，提高零件致密度。电子束熔化技术通过预热粉末床可减少残余应力和热裂纹的生成，而直接能量沉积技术则可以通过多次熔覆重熔消除不连续的熔池缺陷。

综上所述，增材制造技术在高熵合金的组织调控中展现了独特优势，通过精确的工艺控制优化微观结构，为性能提升奠定了基础。这些特点为后续优化工艺提供了理论支持，成为改善高熵合金性能的重要途径。

增材制造技术的比较与适用性分析

不同增材制造技术在组织调控中的应用各具特色，其工艺特点决定了适用范围和最终性能表现。以下从微观结构调控能力、成分设计灵活性和工业应用适配性 3 个维度对主要技术进行分析：

选择性激光熔化技术与电子束熔化技术

选择性激光熔化技术和电子束熔化技术均为粉末床熔融技术。选择性激光熔化技术利用高能激光在惰性气氛中快速熔化粉末，形成细小柱状晶和非平衡结构，适合制备复杂形状的小型零件。其高冷却速率有效防止金属间化合物的形成。然而，选择性激光熔化技术工艺对激光功率和扫描速度等参数要求严格，稍有偏差可能导致裂纹生成。相比之下，电子束熔化技术在高真空环境中操作，通过预热粉末床减小残余应力和热裂纹，适合制备尺寸较大的零件，但其冷却速率较低，对微观组织的细化能力有限。

直接能量沉积技术与激光熔化沉积技术

直接能量沉积技术和激光熔化沉积技术通过逐层沉积的方式构建零件，其中直接能量沉积技术可通过多料斗进料实现原位合金化，适合复杂成分设计和梯度功能材料的制备。其高沉积速率和材料灵活性使其在大型零件制造中具有优势，但需通过多次重熔优化元素分布。激光熔化沉积技术通过动态送粉的方式与激光束同步作用，可实现复杂几何形

状部件的高效制造，但在微观组织细化和致密度方面不及选择性激光熔化技术。

➤ 线弧增材制造技术

线弧增材制造技术以电弧为热源，利用金属线材逐层堆积，具有较高的沉积效率和较低的成本，是制造大尺寸金属部件的理想选择。然而，其冷却速率较慢，容易导致残余应力 and 成分偏析，且表面质量较差，需进行后续加工以提升精度。

综上所述，增材制造技术为高熵合金的制备开辟了新的工艺路径，各技术在微观组织调控、成分均匀性和性能优化等方面各具优势。目前实验室针对不同增材制造技术在制备高熵合金时存在的问题与不足，研究通过优化工艺参数和开发新型粉末材料，克服当前的技术瓶颈，以期获得性能更好的高熵合金。

增材制造技术对高熵合金性能优化分析

工艺优化对性能的影响

高熵合金的性能优化需在多个尺度上进行调控。首先是纳米尺度：通过增材制造实现亚稳相和纳米析出物的精确控制，提高材料的强度和抗疲劳等性能。然后是微观尺度：调整晶粒尺寸、形状和取向，优化抗拉强度和延展性等。最后还要考虑到宏观尺度：通过复合材料设计（如异质结构）实现多功能性能的综合提升。目前研究的优化方向主要集中在优化增材制造工艺参数，通过调整工艺参数来改善性能。工艺优化的核心要素主要分为以下3个方面。

(1) 激光功率：优化激光功率可以改变材料的熔池形态^[33]，图2所示为3种不同类型的熔池。可通过控制不同的熔池类型，从而控制微观组织的晶粒尺寸和分布。高激光功率可能导致熔池过度熔化，产生孔洞或微裂纹，而低激光功率则可能导致熔池不足，形成未熔缺陷。

(2) 扫描速度：扫描速度对冷却速率和凝固模式有直接影响。较高的扫描速度可能促进熔池快速凝固和细晶形成，但扫描速度过快会导致熔池不稳定。较低的扫描速度则可能增加热累积，形成粗晶或不均匀组织。Kunce等^[34]生产高熵合金 AlCoCrFeNi

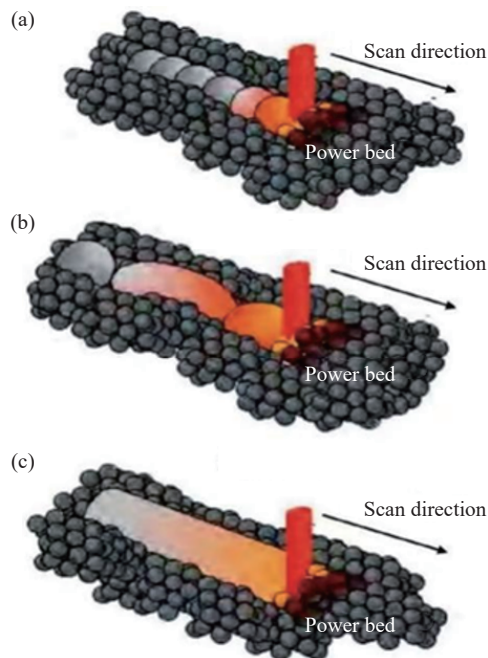


图2 3种熔池生长类型：(a) I型（球状熔池）；(b) II型（不连续和破碎熔池）；(c) III型（连续熔池柱）^[33]

的薄壁样品时发现激光扫描速度对合金的微观组织形态有显著影响。随着扫描速度的增加，冷却速率提高，晶粒尺寸减小。冷却速度和样品的平均尺寸随扫描速度变化关系如图3所示。扫描速度从2.5增加到40.0 mm/s时，平均晶粒尺寸从 $(108.3 \pm 32.4) \mu\text{m}$ 减小到 $(30.6 \pm 9.2) \mu\text{m}$ 。此外，扫描速度的变化还影响析出相的形态，在枝晶和枝晶间区域，析出物从细小球形（直径小于100 nm）转变为旋节状（厚度小于100 nm）。这些结果表明，通过调节激光扫描速度，可以控制 AlCoCrFeNi 高熵合金的微观组织，从而优化其性能。

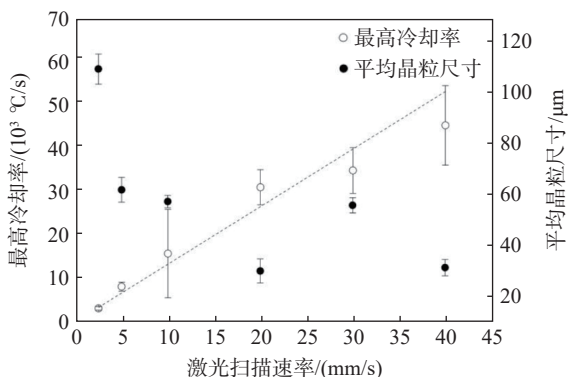


图3 熔池中的最大冷却速率和所产生样品的平均晶粒尺寸与样品激光熔覆过程中激光扫描速率的函数关系^[34]

(3) 层厚和扫描间距：通过调整层厚和扫描间距，可以优化叠层质量，降低孔隙率，从而提高材料的机械性能。

现有研究中不少学者已通过调整高熵合金制备过程中的实验参数进一步改善其性能：

Liu 等^[35]在对 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金的研究中，通过控制高熵合金元素比例和增材制造的预热参数，发现均匀的固溶体相结构对于提高材料抗裂性能至关重要。在元素比优化的条件下，调控激光扫描路径和扫描策略可以有效降低内部残余应力，从而减少裂纹生成。通过优化熔池的动态平衡状态，实现了晶粒结构的均匀化，证明了激光路径的精细设计和参数调整对于制备高性能高熵合金的重要性。

Niu 等^[36]研究了利用激光粉末床熔融技术 (LPBF) 制备高熵合金，并结合深冷处理以改善材料性能。通过调整激光功率、扫描速度和层厚度等关键参数，显著减少了制备过程中微裂纹的产生，并实现了组织结构的细化。研究发现深冷处理可以诱发晶体中退火孪晶的形成，从而提高材料的强度与韧性平衡。这一实验结果表明，细晶粒与高密度孪晶的协同作用是实现性能提升的重要机制。

Song 等^[37-38]研究了不同激光功率和扫描速度对孔隙率和核平均取向偏差 (KAM) 的影响。图 4 所示为激光粉末床熔融技术不同参数下的孔隙率，可以看出激光功率一定时，随着扫描速率的增加，孔隙率显著增加。当扫描速率一定时，激光功率的改变对孔隙率影响不大。激光功率和扫描速度对熔池稳定性与孔隙率的影响具有显著的非线性特征。在适当范围内，较高扫描速度有助于提高熔池的形状稳定性与冷却均匀性，从而减少孔隙率。KAM 值可用于反映晶格失配的程度，靠近晶界的区域一般具有相对较高的 KAM 值，而晶粒内部区域的 KAM 值几乎为零，相邻晶粒之间的晶格失配可能导致严重的局部残余应变。KAM 可用于估计激光粉末床熔融技术样品的位错密度，不同激光粉末床熔融工艺参数下的 KAM 值如图 5 所示，适当范围内的激光功率和扫描速度提升了激光粉末床熔融过程中熔池的稳定性，减少了孔隙率，提高了致密性。通过优化工艺参数使得 $\text{Co}_{47.5}\text{Fe}_{28.5}\text{Ni}_{19}\text{Si}_{3.4}\text{Al}_{1.6}$ 高熵合金的拉

伸屈服强度提升至 417.0 MPa，延伸率可达 33.9%。同时形成了独特的位错-析出网络，增强了综合性能，包括优异的软磁性和力学性能。以上研究表明，适当的参数调节能显著改善微观结构的均匀性，从而提高力学性能和功能特性。因此，优化扫描速度需要考虑其非线性影响，并与激光功率等参数协同调控，以获得最佳致密性。

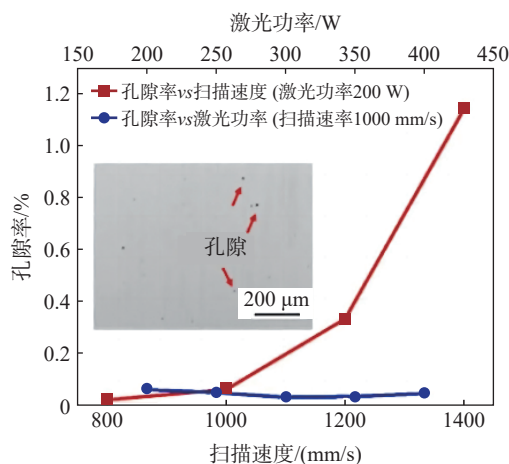


图 4 不同激光粉末床熔融技术工艺下高熵合金的孔隙率^[37]

Ma 等^[39]通过设计纳米结构和利用多组元效应，制备的高熵合金实现了超越传统金属和异质纳米结构金属的强度-延展性组合，其屈服强度和拉伸应变关系如图 6 所示。同时该研究通过调控增材制造过程中热处理参数，发现异质性结构对高熵合金的强度和塑性具有明显的协同作用。图 7 通过总结和对比不同微观结构高熵合金的性能，说明了异质性设计的关键作用。采用不同的冷却速率和热处理工艺，如深低温处理和多次热循环，成功制备了纳米级析出物和高密度晶界位错网络。结果表明这些优化方法能够显著提升材料的强度，同时保持良好的塑性。图 8 所示为相变诱导塑性 (Transformation-induced plasticity, TRIP) 效应和孪生诱导塑性 (Twinning-induced plasticity, TWIP) 效应对不同材料中屈服强度与均匀拉伸应变的影响，其中 TRIP HEAs 表现出优异的性能，说明通过相变和孪晶效应优化微观结构的重要性。该研究进一步证明，通过引入异质性可以有效缓解增材制造中常见的裂纹问题，并在材料的性能设计中提供更大的灵活性，热处理工艺和冷却速率的精确控制是优化高熵合金力

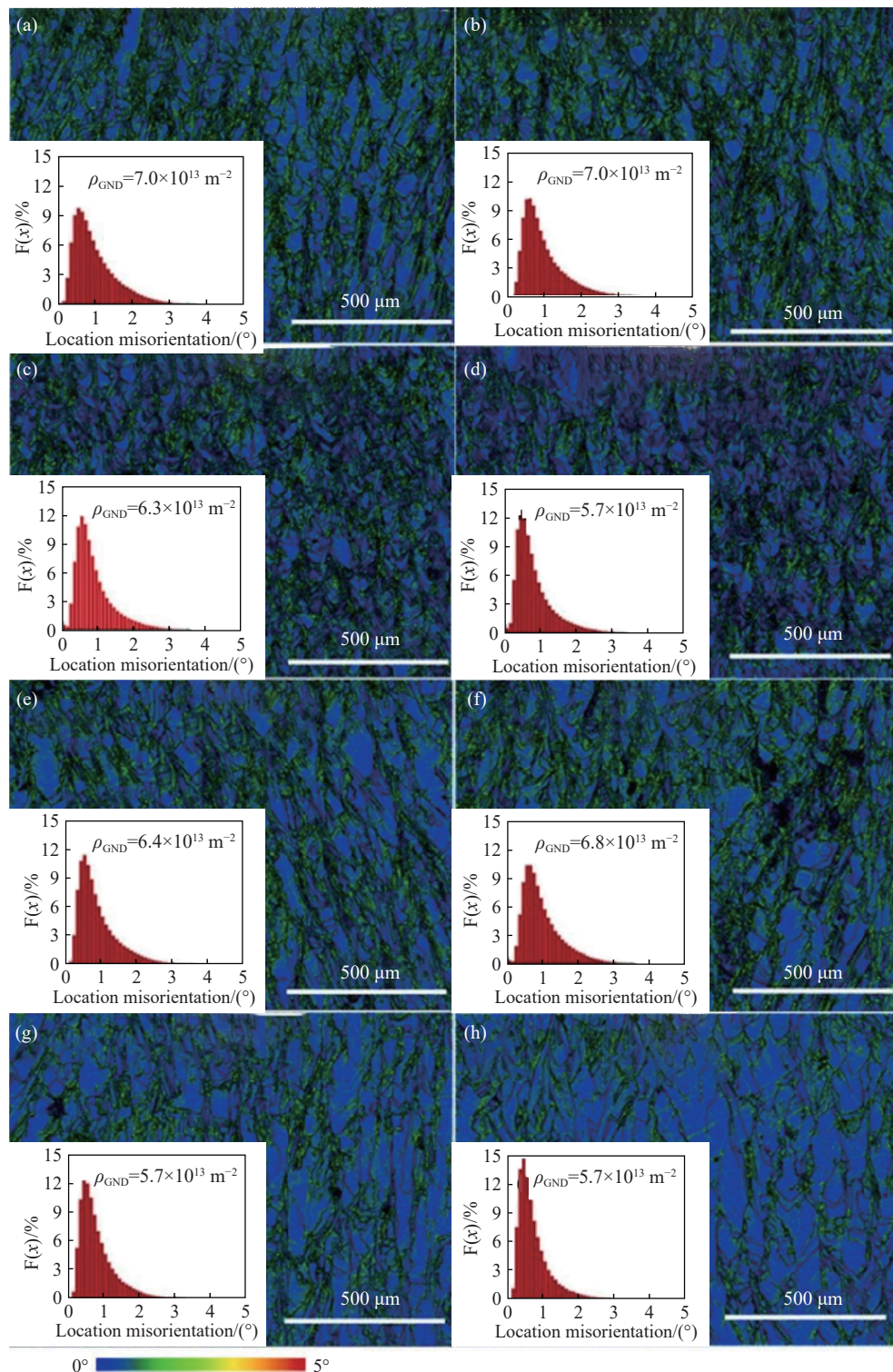


图5 不同激光粉末床熔融技术工艺参数高熵合金 KAM 值 (ρ_{GND} 为几何位错密度)^[37]: (a-d) 激光功率 200 W, 扫描速率分别为 800, 1000, 1200, 1400 mm/s; (e-h) 扫描速率为 1000 mm/s, 激光功率分别为 250, 300, 350, 400 W

学性能的关键。

除了在实验过程中优化调整制备高熵合金的工

艺参数和条件外, 对制得的高熵合金进行热处理或后处理也能改善其性能。

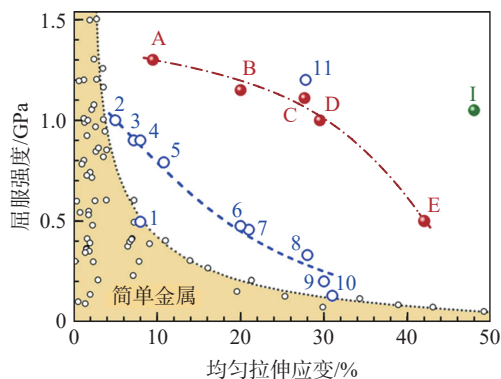


图6 屈服强度与均匀拉伸应变的关系(黄色阴影区域代表传统金属强度-延展性关系,虚线和圆点(1~10)表示异质纳米结构金属的性能,点划线和实心点(A~E)代表高熵合金的性能,实心点(I)表示复杂多组元合金的性能)^[39]

热等静压(HIP)是减少孔隙率的重要手段。研究表明,在1150℃和150MPa对增材制造的CrMnFeCoNi合金进行3h热等静压处理,可以显著降低残余应力并改善元素分布均匀性^[40]。但热等静压可能导致相转变和晶粒粗化,对性能产生负面影响。因此热等静压工艺的选择需要综合考虑材料的

微观结构与性能需求。

深度低温处理(DCT)通过快速冷却和再加热促进纳米孪晶、堆垛层错和位错网络的形成,进一步改善了材料的屈服强度和塑性。Li等^[41]研究发现循环深度低温处理能够显著增加缺陷密度,实现相结构从FCC到HCP的转变,优化了拉伸强度和延展性。Song等^[37]通过液氮快速冷却和水浴加热的方法进行深度低温处理,增强了高熵合金的位错密度和孪晶结构,使拉伸强度和延展性得到显著提升,FCC到HCP转变也更加均匀,提高了材料的综合稳定性。证明深度低温处理可以通过调控位错密度与晶体结构转换,优化高熵合金的力学性能。

激光冲击强化(LSP)通过高能脉冲激光在材料表面引发冲击波,产生梯度微观结构和压缩残余应力,从而显著提升材料的强度和延展性。对激光增材制造的CrMnFeCoNi合金进行激光冲击强化处理后,其失效模式从混合延性-脆性失效转变为纯延性失效,同时提升背应力硬化效应,增强材料的塑性变形能力^[42]。

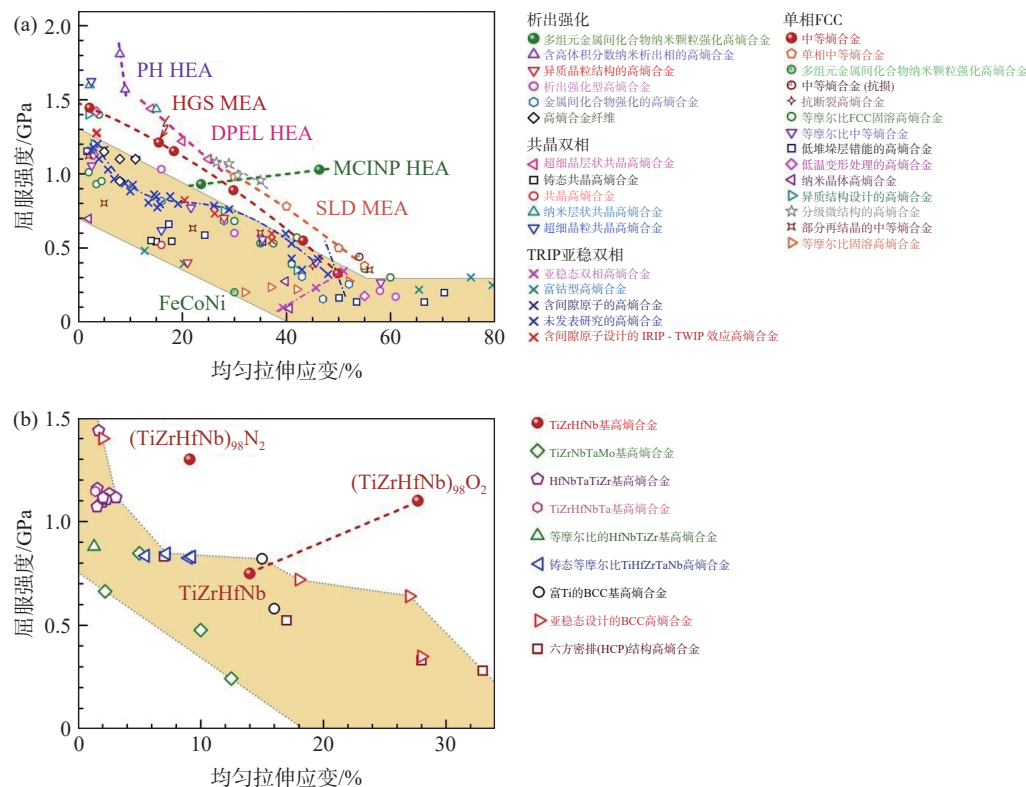
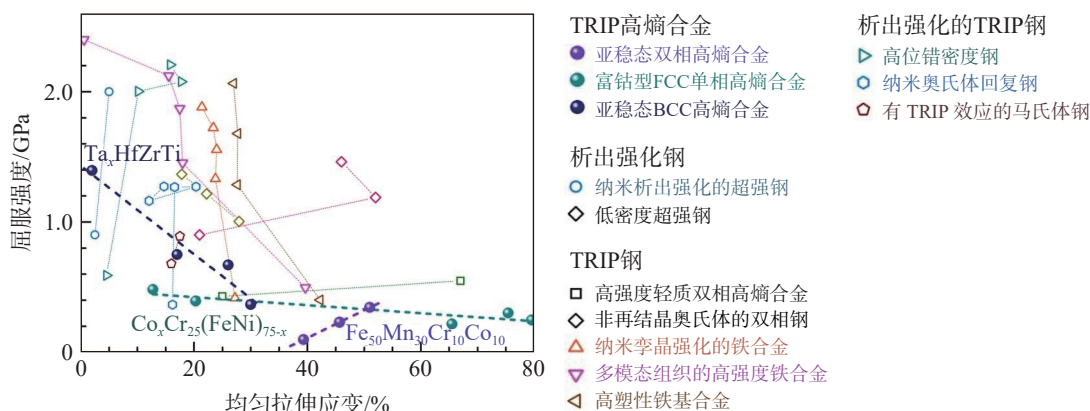


图7 不同微观结构高熵合金的屈服强度与均匀拉伸应变关系^[39]: (a) FCC; (b) BCC (黄色带状区域表示FCC基高熵合金/中熵合金的大致性能范围; (b)图中虚线所示为向BCC-TiZrHfNb HEA中添加2%氧溶质而引入的异质性显著促进了其强度-延展性协同作用)

图8 多元素钢中屈服强度与均匀拉伸应变关系^[39]

退火作为一种常见的热处理工艺，可以通过降低位错密度和优化析出相结构，改善材料的综合性能。Zhu 等^[43]将选择性激光熔化技术制备的 CrMnFeCoNi 合金在 900 °C 退火 1 h 后，晶粒细化和析出相的增强效应使得高熵合金的强度和延展性显著提升。此外，控制退火温度和退火时间可诱导析出相均匀分布，实现力学性能的进一步优化。Song 等^[44]对打印样品在 750 °C 下进行退火处理，形成了 L12 和 B2 型析出物，使得样品的屈服强度提升至 1201 MPa，极限强度达到 1512 MPa，同时保持了 15.1% 的延展性，该实验证明了退火诱导的析出强化机制及退火工艺生成的纳米析出物对材料综合性能的显著贡献。

近年来，上述技术的组合应用也为性能综合提升提供了新的可能性。退火与激光冲击强化工艺结合，可以显著细化粗晶粒并形成变形孪晶，从而同时提高强度和延展性。基于深度低温处理和循环深度低温处理的创新方法，为进一步优化增材制造高熵合金的微观组织与宏观性能提供了广阔的研究空间。

组织与性能关联分析

实验研究表明，高熵合金的性能与其微观组织特征密切相关。晶粒的大小、形状和取向直接影响材料的强度、延展性和疲劳性能。例如，细小晶粒通过阻碍位错运动提升了材料强度，纳米析出物的存在则进一步增强了强化效果。变形孪晶的生成不仅提升了材料的延展性，还对位错滑移产生钉扎效应，从而改善硬度。

研究还揭示了析出相在强化机制中的作用。高密度碳化物纳米析出物通过增强对位错运动的抵抗力，大幅提高了材料的屈服强度。此外，某些合金体系在退火过程中形成了 L12 和 L21 双重析出相，这种结构显著提升了材料的拉伸强度和抗疲劳性能^[44]。

宏观尺度上的异质性结构设计也证明了其在性能优化中的重要性。通过引入梯度残余应力分布和复杂相结构，可以实现强度与延展性的良好平衡。微观组织的精准调控，例如通过快速冷却形成过饱和固溶体，以及通过多次热处理引入多尺度结构，均可使高熵合金的综合性能得到进一步优化。

Song 等^[37-38,44]深入研究了高熵合金组织与性能方面存在的关系，得出以下结论：

(1) 高熵合金的强度来源于固溶强化、晶界强化和析出强化。例如，快速冷却导致的亚稳纳米析出物（如金属间化合物、碳化物等）显著提高了高熵合金的硬度和屈服强度。同时，在 LPBF 条件下，高冷却速率形成了细小的柱状晶与胞状亚晶，显著提升材料的屈服强度。纳米尺度的析出物（如 Cr-rich 析出物）在 BCC 相中形成，与 FCC 相协同作用，增强了材料的强度和延展性。

(2) 高熵合金的塑性与韧性主要取决于其相结构，FCC 相的滑移系较多，位错易于运动，延展性优异；BCC 相由于滑移系较少且有较高的剪切模量，塑性较低。通过双相结构的设计（如 FCC+BCC 复合相），可有效改善强度-延展性平衡，FCC 相的柔韧性与 BCC 相的硬度形成互补，使得材料在

高强度下仍能保持较好的塑性。

(3) 增材制造高熵合金中细小的柱状晶和非平衡亚稳相提高了抗疲劳裂纹扩展能力, 但孔隙率和熔池边界缺陷会削弱疲劳寿命。

(4) FCC 相在低温下保持了较高的韧性, 而 BCC 相在低温下易发生脆-韧转变。通过微合金化和热处理工艺进行优化, 可部分改善这一缺陷。对加工好的材料进行退火, 能够显著改善材料性能。

Ma 等^[39] 通过实验发现, 晶粒大小、分布、析出物的均匀性以及位错密度是决定高熵合金力学性能的主要因素。细小晶粒可以显著提高材料的强度, 而析出物的数量和分布对塑性起到了调控作用。同时, 孪晶结构的引入不仅增强了材料的延展性, 还能通过阻碍位错运动提升硬度。Niu 等^[36] 研究发现高熵合金中非平衡组织 (如柱状晶和胞状亚结构) 可以通过快速冷却过程得到显著优化。这些结构提升了高熵合金的硬度和抗拉强度, 但也可能因为残余应力增加而导致裂纹敏感性上升。通过调控热处理温度和时间, 可以诱导析出强化机制的发生, 从而实现性能的进一步提升。研究表明, 微观组织与力学性能之间存在着高度耦合关系, 材料的性能可以通过精准控制组织演变实现最优设计。

现有问题与未来展望

尽管目前已有很多有关高熵合金的研究, 但高熵合金的发展与应用仍存在较多问题。首先, 在增材制造过程中由于高熔点和低熔点元素的蒸发率差异, 易出现成分偏析和微观组织不均的现象。例如, 在选择性激光熔化和直接能量沉积工艺中, 不同元素的凝固速度差异会导致元素分布不均匀, 影响材料的力学性能和抗疲劳性能。其次, 虽然快速冷却和高温梯度是增材制造的特点, 但也导致了显著的残余应力和裂纹敏感性。尤其是在选择性激光熔化工艺中, 高能激光快速熔化和凝固金属粉末, 产生较大的热应力, 使得裂纹的形成和扩展成为制备过程中不可忽视的问题。尽管增材制造能够通过快速冷却形成非平衡组织 (如细柱状晶和纳米析出物), 但对微观组织的精准控制仍存在挑战。例如, 组织的晶粒细化和取向调整需要对激光功率和扫描速度等参数进行高度优化, 而这些参数间的交

互作用尚未完全明晰, 仍需要进行大量研究与测试。最后, 高熵合金的性能优化需要在纳米、微观和宏观尺度上同时实现, 但增材制造技术通常只能在某一尺度上有显著优势。例如, 快速冷却有助于微观组织的细化, 但可能对宏观力学性能 (如抗疲劳和延展性) 产生负面影响。以上方面还需要研究人员的不断努力, 不断提升制造工艺。

未来研究人员可以聚焦于开发具有更好成分均匀性和流动性的高熵合金粉末。通过引入表面涂层或合金元素调控蒸发率, 减少成分偏析; 或者通过预热基板、优化扫描路径以及采取后处理 (如热等静压和深度低温处理), 减少裂纹敏感性和残余应力。开发能够自愈裂纹的高熵合金材料也是一个重要的发展方向。或者研究异质结构、梯度材料和多相复合材料的设计, 通过不同区域的成分或组织变化实现强度、韧性和抗疲劳性能的平衡, 同时满足多功能需求。开发基于非传统热源的增材制造技术, 例如超声波增材制造 (UAM) 或电化学增材制造 (EAM), 也可以弥补当前增材制造技术的局限性。

将新兴技术与制造工艺相结合是提升加工效果的重要途径。例如, 通过协同优化激光功率、扫描速度和扫描策略, 可以实现对复杂工艺参数的智能化控制。近年来, 机器学习 (ML) 和人工智能技术的引入, 为选择性激光熔化技术加工高熵合金的研究提供了新思路。Tan 等^[45] 采用机器学习技术可以预测通过选择性激光熔化技术制得的高熵合金的显微组织和力学性能, 机器学习策略流程图如图 9 所示。通过优化材料描述符和机器学习模型, 研究者们成功构建了一个模型, 该模型在区分选择性激光熔化技术加工高熵合金的面心立方、体心立方和双相结构方面, 准确率达到了 81.58%。此外, 还开发了预测拉伸性能的优化模型, 对极限拉伸强度 (UTS) 和屈服强度 (YS) 预测的平均绝对百分比误差 (MAPE) 分别为 20.43% 和 20.25%, 具有较高的可靠性。实验表明, 使用选择性激光熔化技术制造的多种高熵合金, 实际性能与预测结果具有良好的一致性。未来研究也可以更加关注增材制造过程中的多物理场模拟, 以精准预测熔池行为和微观组织演变。

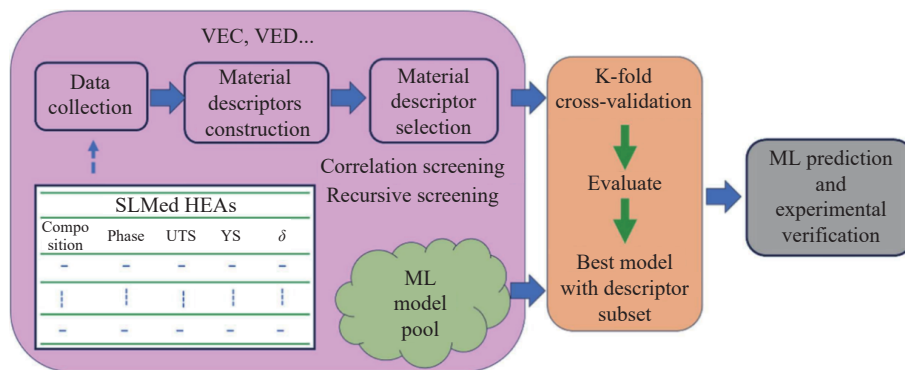


图9 给定材料问题搜索材料描述符和机器学习模型的最佳组合的策略流程图^[45]

结束语

本文系统总结了增材制造技术在高熵合金领域的研究进展，并重点分析了不同增材制造技术的工艺特点及其在组织调控中的作用。增材制造技术中的高冷却速率促进了细晶组织和纳米析出物的形成，而工艺参数的优化（如激光功率、扫描速度）和后续热处理（如退火、深冷处理）则是进一步提高高熵合金性能的重要手段。此外，通过深入探讨组织结构与性能的关联，揭示了 FCC、BCC、双相结构等对力学性能等多功能特性的关键影响机制。

尽管增材制造技术在高熵合金制备中取得了诸多成果，但仍存在裂纹控制、成分偏析和大尺寸部件制造等问题，需要展开深入研究。未来可能的发展方向包括：（1）开发适应工业应用的高效制备工艺；（2）利用人工智能优化工艺参数，实现精准调控；（3）探索新型高熵合金体系，结合多尺度模拟技术，推动理论与实验的协同发展。随着增材制造技术的不断进步，高熵合金将在更广泛的领域发挥其潜力，为先进材料科学与制造技术的融合提供新的动力。

参考文献

- [1] Yeh J W. Recent progress in high entropy alloys. *Ann Chim Sci Mat*, 2006, 31(6): 633
- [2] 闫薛卉, 郝范禄, 邱昊辰, 等. 高熵合金的超塑性行为及其变形机制. *金属世界*, 2024(5): 1
- [3] 梁秀兵, 万义兴, 王洁, 等. 难熔高熵合金: 既耐高温又高强度. *金属世界*, 2024(4): 1
- [4] 马志彪, 李建强. 高熵材料新领域: 高熵氧化物玻璃. *金属世界*, 2024(4): 9
- [5] 李冬月, 吴承双, 张勇, 等. 高熵领域新维度: 高熵合金纤维. *金属世界*, 2024(2): 1
- [6] 张红敏, 陈淑英. 高熵合金的高通量制备与机器学习驱动高熵合金. *金属世界*, 2024(1): 1
- [7] 姚永刚, 刘浩杰. 探秘高熵合金纳米材料: 催化领域的一次飞跃. *金属世界*, 2023(6): 2
- [8] 晋玺, 乔珺威. 共晶高熵合金. *金属世界*, 2023(6): 11
- [9] 温雨欣, 张勇. 合金材料的宝藏——高熵合金. *金属世界*, 2023(5): 1
- [10] Wang R X, Tang Y, Lei Z F, et al. Achieving high strength and ductility in nitrogen-doped refractory high-entropy alloys. *Mater Des*, 2022, 213: Art No. 110356
- [11] Kim D G, Jo Y H, Park J M, et al. Effects of annealing temperature on microstructures and tensile properties of a single FCC phase CoCuMnNi high-entropy alloy. *J Alloys Compd*, 2020, 812: Art No. 152111
- [12] Han L L, Maccari F, Souza Filho I R, et al. A mechanically strong and ductile soft magnet with extremely low coercivity. *Nature*, 2022, 608(7922): 310
- [13] Wu P F, Gan K F, Yan D S, et al. A non-equiatomic FeNiCoCr high-entropy alloy with excellent anti-corrosion performance and strength-ductility synergy. *Corros Sci*, 2021, 183: Art No. 109341
- [14] Martin J H, Yahata B D, Hundley J M, et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys. *Nature*, 2017, 549(7672): 365
- [15] Herzog D, Seyda V, Wycisk E, et al. Additive manufacturing of metals. *Acta Mater*, 2016, 117: 371
- [16] Opprecht M, Garandet J P, Roux G, et al. A solution to the hot cracking problem for aluminium alloys manufactured by laser beam melting. *Acta Mater*, 2020, 197: 40
- [17] Ewald S, Kies F, Hermesen S, et al. Rapid alloy development of extremely high-alloyed metals using powder blends in laser powder bed fusion. *Materials*, 2019, 12(10): Art No. 1706
- [18] Sing S L, Yeong W Y. Laser powder bed fusion for metal additive manufacturing: Perspectives on recent developments. *Virtual Phys Prototyping*, 2020, 15(3): 359
- [19] Torralba J M, Alvaredo P, Garcia-Junceda A. High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review. *Powder Metall*, 2019, 62(2): 84

- [20] Liu T, Gao X F, Qin G, et al. Investigation of multi-phase strengthened $\text{Ni}_{36}\text{Co}_{30}\text{Cr}_{11}\text{Fe}_{11}\text{Al}_8\text{Ta}_4$ high entropy alloy prepared by directional solidification. *Mater Sci Eng A*, 2023, 888: Art No. 145800
- [21] Roy A, Sreeramagiri P, Babuska T, et al. Lattice distortion as an estimator of solid solution strengthening in high-entropy alloys. *Mater Charact*, 2021, 172: Art No. 110877
- [22] Wang Z P, Fang Q H, Li J, et al. Effect of lattice distortion on solid solution strengthening of BCC high-entropy alloys. *J Mater Sci Technol*, 2018, 34(2): 349
- [23] Li L, Fang Q H, Li J, et al. Lattice-distortion dependent yield strength in high entropy alloys. *Mater Sci Eng A*, 2020, 784: Art No. 139323
- [24] Yu B X, Ren Y S, Zeng Y, et al. Recent progress in high-entropy alloys: A focused review of preparation processes and properties. *J Mater Res Technol*, 2024, 29: 2689
- [25] George E P, Curtin W A, Tasan C C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Mater*, 2020, 188: 435
- [26] Li X P. Additive manufacturing of advanced multi-component alloys: Bulk metallic glasses and high entropy alloys. *Adv Eng Mater*, 2018, 20(5): Art No. 1700874
- [27] Sander G, Tan J, Balan P, et al. Corrosion of additively manufactured alloys: A review. *Corrosion*, 2018, 74(12): 1318
- [28] Singh N, Hameed P, Ummethala R, et al. Selective laser manufacturing of Ti-based alloys and composites: Impact of process parameters, application trends, and future prospects. *Mater Today Adv*, 2020, 8: Art No. 100097
- [29] McAndrew A R, Rosales M A, Colegrove P A, et al. Interpass rolling of Ti-6Al-4V wire + arc additively manufactured features for microstructural refinement. *Addit Manuf*, 2018, 21: 340
- [30] Wolff S J, Lin S, Faierson E J, et al. A framework to link localized cooling and properties of directed energy deposition (DED)-processed Ti-6Al-4V. *Acta Mater*, 2017, 132: 106
- [31] Galati M, Iuliano L. A literature review of powder-based electron beam melting focusing on numerical simulations. *Addit Manuf*, 2018, 19: 1
- [32] Dobbelsstein H, George E P, Gurevich E L, et al. Laser metal deposition of refractory high-entropy alloys for high-throughput synthesis and structure-property characterization. *Int J Extreme Manuf*, 2021, 3(1): Art No. 015201
- [33] Saeidi K, Akhtar F. Microstructure-tailored stainless steels with high mechanical performance at elevated temperature // Duriagina Z. *Stainless Steels and Alloys*. London: IntechOpen. [2018-11-05]. <https://www.intechopen.com/chapters/63376>
- [34] Kuncic I, Polanski M, Karczewski K, et al. Microstructural characterisation of high-entropy alloy AlCoCrFeNi fabricated by laser engineered net shaping. *J Alloys Compd*, 2015, 648: 751
- [35] Liu B, Xu J Y, Gao Y B, et al. Fine grains with high-density annealing twins and precipitates inducing favorable strength and excellent plasticity in laser powder bed fusion-fabricated Inconel 718 via deep cryogenic and heat treatments. *J Mater Sci Technol*, 2024, 187: 28
- [36] Niu P D, Li R D, Fan Z Q, et al. Inhibiting cracking and improving strength for additive manufactured $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy via changing crystal structure from BCC-to-FCC. *Addit Manuf*, 2023, 71: Art No. 103584
- [37] Song X F, Liaw P K, Wei Z Y, et al. Evolution of the microstructures, magnetic and mechanical behaviors of $\text{Co}_{47.5}\text{Fe}_{28.5}\text{Ni}_{19}\text{Si}_{3.4}\text{Al}_{1.6}$ high-entropy alloy fabricated by laser powder bed fusion. *Addit Manuf*, 2023, 71: Art No. 103593
- [38] Song X F, Liu Z Z, Liaw P K, et al. Microstructures and precipitation behaviors of a hypoeutectic high-entropy alloy prepared by laser powder bed fusion. *Addit Manuf*, 2024, 85: Art No. 104171
- [39] Ma E, Wu X L. Tailoring heterogeneities in high-entropy alloys to promote strength-ductility synergy. *Nature Commun*, 2019, 10(1): Art No. 5623
- [40] Li R D, Niu P D, Yuan T C, et al. Selective laser melting of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical property. *J Alloys Compd*, 2018, 746: 125
- [41] Li H G, Zhao W J, Chen T, et al. Beneficial effects of deep cryogenic treatment on mechanical properties of additively manufactured high entropy alloy: Cyclic vs single cryogenic cooling. *J Mater Sci Technol*, 2022, 115: 40
- [42] Zhang C Y, Dong Y L, Ye C. Recent developments and novel applications of laser shock peening: A review. *Adv Eng Mater*, 2021, 23(7): Art No. 2001216
- [43] Zhu Z G, Nguyen Q B, Ng F L, et al. Hierarchical microstructure and strengthening mechanisms of a CoCrFeNiMn high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting. *Scr Mater*, 2018, 154: 20
- [44] Song X F, Zhang Y. Progress of high-entropy alloys prepared using selective laser melting. *Sci China Mater*, 2023, 66(11): 4165
- [45] Tan X J, Chen D H, Xiao H B, et al. Prediction of phase and tensile properties of selective laser melting manufactured high entropy alloys by machine learning. *Mater Today Commun*, 2024, 41: Art No. 110209

作者简介：勒进（2001—），女，江西省南昌市人，北京科技大学新金属材料国家重点实验室在读硕士研究生，主要研究方向：高熵合金。通信地址：北京市海淀区学院路30号北京科技大学；E-mail: 3318479254@qq.com。

通信作者：张勇（1969—），男，北京市人，北京科技大学新金属材料国家重点实验室教授，主要研究方向：高熵材料。通信地址：北京市海淀区学院路30号北京科技大学；E-mail: dryongzhang@aliyun.com。