

高熵合金氢脆行为的研究进展

Research Progress on Hydrogen Embrittlement Behavior of High Entropy Alloys

供稿|翟素萍¹, 周洪宇^{1,2}, 袁荃¹ / ZHAI Suping¹, ZHOU Hongyu^{1,2}, YUAN Quan¹

内容导读

高熵合金是一种由五种或以上金属元素组成的新型材料,因其独特的“高熵效应”、复杂的原子排列结构以及元素间的协同作用(俗称“鸡尾酒效应”),在耐腐蚀和力学性能方面表现优异,被视为极具潜力的新一代工程材料。然而,在氢气等含氢环境中,高熵合金也可能出现“氢脆”现象——即氢进入材料内部导致其韧性下降、易于开裂的问题,这严重制约了其在氢能源、海洋风电等关键领域的应用。本文系统梳理了高熵合金的分类与主流制备技术(如3D打印、磁控溅射、机械合金化等),并重点阐述了其氢脆行为的最新研究进展。文章指出,氢脆的发生与氢含量、合金元素种类、微观组织结构等多重因素密切相关。通过调整成分(如添加钼、硼等元素)、优化热处理工艺、调控晶粒尺寸与缺陷分布,可显著提升高熵合金的抗氢脆能力。未来,该领域仍需进一步揭示氢脆的微观机制,发展成分与结构协同设计策略,并推动高熵合金在真实极端环境中的性能评价与工程化应用。

随着工业化进程的加速和科学技术的持续突破,各领域对材料性能的要求愈发严苛,尤其在航空航天、化工及能源等高端应用场景中,材料的耐腐蚀标准被推向新高度。传统合金在特定应用环境中的耐腐蚀表现常难以满足实际需求,这促使科研人员积极探索新型合金材料。近年来,高熵合金(氢脆 As)作为一种新兴的材料体系,凭借其独特的成分构成和精细的微观结构,在耐腐蚀性能上展现出卓越优势,因此备受瞩目。随着研究的深化和制备技术的不断精进,其市场应用潜力日益显现;此外,高熵合金在抵抗氢脆(HE)方面也表现出显著优势,即便在充氢环境中,其拉伸力学性能仍能

保持相对稳定,成为极低温、高压氢等极端条件下的优选材料^[1-2]。因此,深入探究氢浓度、合金构成元素及微观结构等关键因素对高熵合金抗氢脆性能的影响机制,对于进一步提升其在关键领域的应用效能至关重要。本文旨在概述高熵合金的分类与制备技术,并探讨其氢脆现象的产生机理。

高熵合金的研究现状

高熵合金的分类

通过冷加工、热处理、合金化处理及表面技术等多种途径,可显著提升传统金属材料的力学性

能,从而延长其服役寿命。高熵合金与传统合金在设计理念上存在本质差异:传统合金通常以 1, 2 种金属元素为主导,例如铁基合金中添加少量其他元素以优化其性能;而高熵合金作为新型材料由 5 种及以上金属元素以等摩尔或近等摩尔比例组成,凭借独特的成分构成和微观结构展现出卓越的力学性能,成为材料科学领域的研究热点。依据元素种类不同,高熵合金可分为金属基和复合基 2 大类^[3]:金属基高熵合金主要包含钛 (Ti)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、铝 (Al)、铁 (Fe) 等金属元素;复合基高熵合金则通过引入陶瓷颗粒 (如 TiC)、金属间化合物 (如 TiAl)、氧化物 (如 Al_2O_3) 及氮化物 (如 TiN) 等材料制备而成。此外,依据空间维度差异,高熵合金还可细分为零维 (如纳米颗粒)、一维 (如纳米线)、二维 (如薄膜) 及三维 (如块体) 材料^[4-7]。

高熵合金的制备

尽管高熵合金性能优越,其制造过程仍面临诸多挑战。首先,合金成分复杂且各元素熔点差异大,易导致元素分布不均和铸造瑕疵,需依赖后续加工优化;其次,高纯度原料和尖端设备的需求增加了生产成本与技术难度。因此,制备工艺对高熵合金的最终性能至关重要。当前主流技术包括 3D 打

印、磁控溅射和机械合金化等^[8-9],下文将对其进行简述。

增材构造技术又称 3D 打印技术,是一种前沿的制造手段,采用逐层累积材料的方式构建三维物体,能够生产出结构极其复杂的金属部件,尤其适用于定制设计及个性化制造场景。Gou 等^[10]在 Ti-Zr-Hf-Nb 高熵合金的定向能量沉积 (DED) 增材制造中,通过调整 Nb 含量稳固体心立方 (BCC) 结构,成功克服了室温脆性,最终获得屈服强度 1034 MPa 和延伸率 18.5% 的优异力学性能;Ma 等^[11]采用同步送粉激光熔覆法制备了不同 WC 含量的 FeCoNiCr 高熵合金涂层,发现当 WC 质量分数为 60% 时,涂层硬度与耐磨性最佳,但耐腐蚀性下降,这源于 WC 促使面心立方 (FCC) 相转变并细化晶粒;Zhang 等^[12]通过激光熔覆技术在 304 不锈钢基体上制备了 CoCrFeNiSi 高熵合金涂层,该涂层为单一 FCC 相,与基体形成良好的冶金结合,在 500~700 °C 下保持硬度稳定,且 700 °C 时可形成致密氧化膜以抵御高温侵蚀,其截面显微硬度达 $HV_{0.2} 580$,为不锈钢的 2.5 倍。图 1 直观展示了该涂层的背散射电子 (BSE) 微观结构和各元素的分布情况,其中 Si 元素在枝晶间呈现富集状态,其他元素则均匀分布;图 2 进一步验证了高熵合金涂层的高硬度特性。

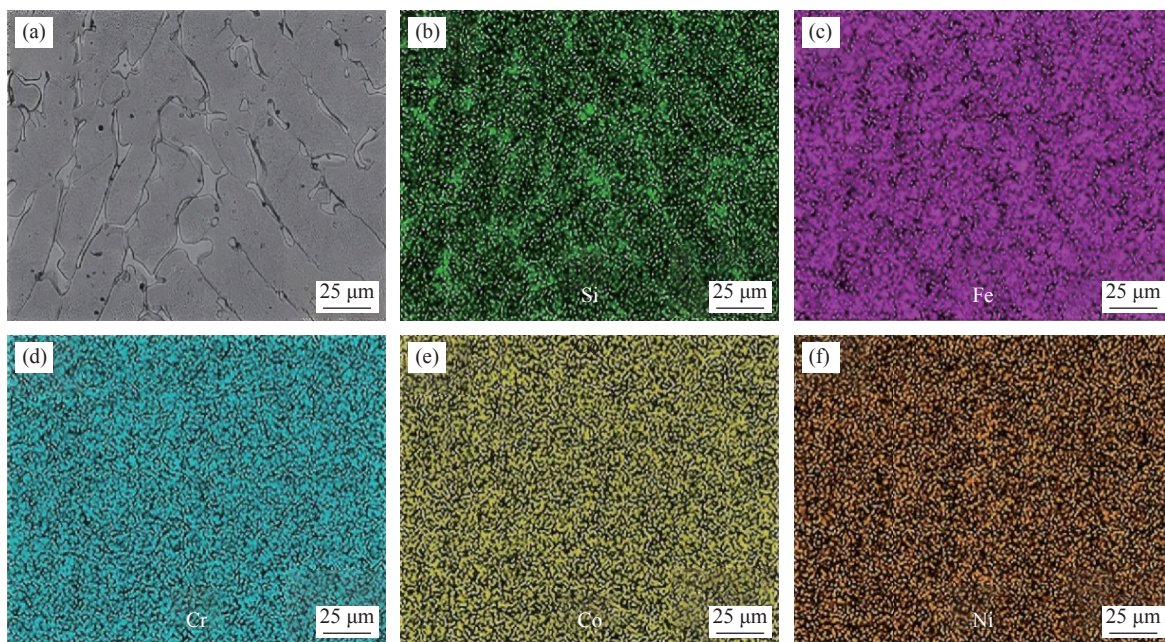


图 1 CoCrFeNiSi 高熵合金涂层的表面背散射电子图像 (a) 及元素分布图 (b)~(f)^[12]

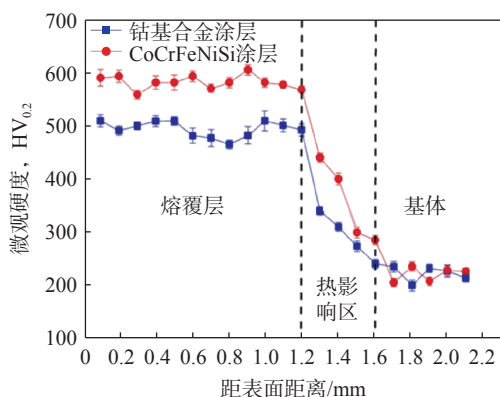


图2 CoCrFeNiSi高熵合金涂层和Co基合金涂层的显微硬度曲线^[12]

磁控溅射技术原理依赖于溅射现象,即利用高能离子束轰击高熵合金靶材,使靶材原子被溅射后在基底表面沉积,形成具有防护功能的涂层或薄膜。何恒基等^[13]采用磁控溅射技术,通过调节氮气流量在Zr-4基底上制备了多层结构涂层,该涂层由AlTiCrNiTa合金层与AlTiCrNiTa氮化物层交替堆叠而成,周期分别设为2、4、8、20 h。为评估涂层性能,研究者采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)分析及纳米压痕测试,研究涂层的微观结构、晶体特性、力学性能和界面结合力。结果显示,涂层由非密排AlTiCrNiTa合金层与面心立方AlTiCrNiTa氮化物层周期排列构成。随着周期增加,涂层纳米硬度先降后升,20 h时达到峰值52.31 GPa。Liu等^[14]采用直流磁控溅射技术,在氩氮混合气体环境下低温制备出非晶态FeCoNiCuVZrAl高熵合金氮化物薄膜。研究显示,薄膜的组分、微观形貌及力学性能与氮气浓度密切相关:氮气占比达到30%可制得致密且平滑的非晶薄膜,这一结果与Inoue^[15]关于多组分体系非晶形成能力的理论预测相吻合;随着氮气比例的提升,薄膜结晶度逐渐下降,晶粒生长受阻。这一现象的主要原因如下:氮气浓度的增加促进了离子离化,加强了靶材粒子与离子的碰撞次数,增强了散射效果,导致沉积粒子能量不足以进行充分的扩散和结晶,进而推动非晶结构的形成。

机械合金化(MA)是一项先进的粉末处理技术,利用高能球磨工艺促使合金粉末或金属原材料在固态条件下完成合金化过程。雷云龙等^[16]运用

MA方法制备了AlCrCu_{0.5}Mo_{0.5}Ni高熵合金粉末,并系统研究了球磨时间对粉末相构成、晶粒尺寸及微观结构演变的影响。研究者通过X射线衍射分析粉末物相,结合其形貌与微观结构,同时通过真空等温退火调控MA粉末的相结构,发现AlCrCu_{0.5}Mo_{0.5}Ni高熵合金粉末中形成了BCC1、BCC2和FCC3相。随球磨时间的延长,粉末发生塑性变形,晶粒减小,元素扩散和合金化进程加速;球磨40 h后,元素分布均匀,BCC1、BCC2、FCC3相质量分数分别为41%、37%、22%, D_{50} 值为24 μm ,可作为热喷涂粉末。当退火温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 时,BCC2相开始分解,1000 $^{\circ}\text{C}$ 时完全分解,BCC1相占比增至68%,FCC相降至21%,并新生了11%的CrMo相。随着退火温度升高,粉末释放应变能,晶粒逐渐增大,晶格应变减小。Long等^[17]通过MA与电子束等离子烧结(SPS)技术,成功制备出具有优异耐火性能的NbMoTaWVTi高熵合金,并对其微观结构和力学性能进行详细分析。如图3(c)所示,经40 h球磨后,采用SPS技术制备的块状高熵合金样品中,除了预期的BCC固溶体相,还意外发现新的FCC析出相,经鉴定为制备过程中氧气引入形成的TiO相。此外,图3(d)的差示扫描量热(DSC)曲线显示,在707.5 $^{\circ}\text{C}$ 处出现明显的放热峰,表明粉体材料在加热过程中发生相变。得益于BCC固溶体的固溶强化效应与TiO析出相的析出强化作用的协同作用,最终制备的NbMoTaWVTi高熵合金表现出优异的力学性能,其抗压屈服强度达到2709 MPa,断裂强度高达3115 MPa,同时保持了11.4%的较高断裂总应变。

高熵合金抗氢脆行为的研究进展

耐腐蚀性是材料在严苛环境下维持结构完整性与功能稳定性的重要特性,尤其在化学工业、海事工程及航空航天等领域,腐蚀现象常导致设备失效与经济损失。传统合金在腐蚀条件下的表现受成分组成、微观结构及环境条件等多种因素制约。相比之下,高熵合金凭借其非同寻常的元素配比与微观组织,表现出卓越的力学性能、耐腐蚀性和热稳固性,为其在宇宙航空、能源开发及军事应用等领域开辟了广阔的应用前景。然而,随着高熵合金研究的不断深入,氢脆现象逐渐成为焦点话题。下文将解析

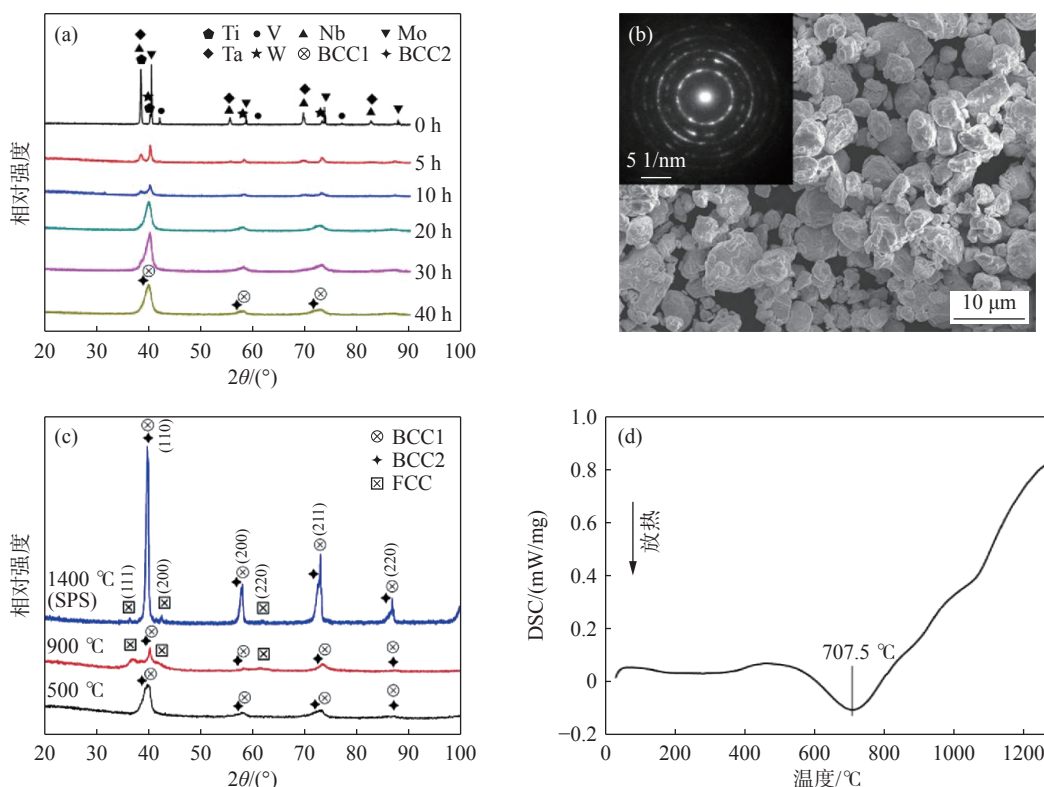


图3 (a) 不同球磨时间 NbMoTaWV Ti 粉末的 X 射线衍射图; (b) 高熵合金粉末在球磨 40 h 后的电子扫描图片和选区电子衍射图; (c) 高熵合金球磨 40 h 后在 500、900 °C 下热处理 1 h 和 1400 °C 下 SPS 后的 X 射线衍射图; (d) 球磨 40 h 后高熵合金粉末的 DSC 曲线^[17]

氢脆的定义、作用原理及高熵合金发生氢脆的各种影响因素。

氢脆的概念及机制

> 氢脆的概念

氢脆指氢元素与金属基体发生相互作用, 导致材料内部形成氢鼓泡, 进而削弱其强度、韧性等力学性能, 极端情况下还可能引发氢辅助开裂等严重问题^[18]。根据氢的来源可分为内源性氢和外源性氢两大类: 内源性氢是材料加工前期残留的氢, 通常源于冶炼、酸洗、电镀、焊接及热处理等工序; 外源性氢则是材料在使用过程中从周围环境吸收的氢, 例如在氢气或硫化氢氛围中, 材料表面的氢分子会发生解离吸附并渗透至内部^[19]。进入材料的氢以氢离子、氢原子、氢分子及氢化物的形态存在, 主要占据晶格间隙及各类能量较低的位置。氢脆现象是一种广泛存在且不容忽视的问题, 不仅在普通钢材中频繁出现, 还普遍存在于不锈钢、铝合金、钛合金、镍基合金及锆合金等多种材料。从力学性能影响来看, 氢脆的作用具有特殊性: 尽管氢对金

属材料的屈服强度和极限强度造成的直接影响相对有限, 但会大幅削弱材料的延伸率和断面收缩率, 显著降低材料受力时的塑性变形能力; 同时, 氢脆还会明显缩短材料的疲劳寿命, 大幅降低冲击韧性, 使其在冲击载荷或循环应力作用下更易受损。尤其在低于材料断裂强度的持续拉伸应力作用下, 氢脆现象是潜伏的隐患; 即使应力水平并未达到瞬时断裂阈值, 但随着时间的推移, 材料也可能发生无预兆的突发性脆性断裂, 这类问题不仅难以预测, 而且往往造成严重的后果, 因此对氢脆现象的研究和防控显得尤为重要。

> 氢脆的机理

关于氢脆的发生机理, 尽管学界尚未达成共识, 但多数学者普遍认为以下 4 种理论为其核心成因:

(1) 氢压理论: 氢原子在氢陷阱中累积至特定浓度后结合形成氢气, 氢分子体积膨胀促使微孔隙生成并产生巨大的内部应力, 最终导致裂纹萌生与脆性断裂^[20];

(2) 氢诱导局部塑性变形理论: 氢原子与位错

相互作用形成柯垂尔气团，降低了系统的自由能，在外力驱动下氢原子沿滑移面向缺陷处迁移聚集，造成位错与氢原子高度集中，进而引发金属脆化及微裂纹形成；

(3) 氢增强解理断裂机制：由 Troiano 于 1959 年首次提出，该机制认为氢的 1s 电子渗透至铁原子内部，削弱了原子间的结合力，当裂纹扩展至临界尺寸附近时，氢原子向裂纹尖端扩散并进一步弱化结合强度，最终促成解理断裂^[21]；

(4) 氢吸附促进位错发射理论：溶质氢原子在应力集中区（如裂纹尖端）吸附会降低材料的结合强度，促使位错从高应力区发射，加速材料的脆化进程^[22]。这些机制相互交织，共同决定了氢脆现象的复杂本质。

由于氢脆现象的复杂性，单一理论往往难以全面揭示其内在规律，因此研究者更倾向于通过综合多种机制的协同作用进行深入阐释。在众多机制中，氢诱导的局部塑性变形机制与氢增强的解理机制被普遍认为是导致高熵合金发生氢脆的主要原因^[23-24]。为切实提升高熵合金的抗氢脆性能，有必要对其合金成分及微观结构进行精准的优化设计。具体而言，通过合理调整合金元素配比，并结合适宜的热处理工艺，可显著改善材料的力学性能，进而大幅增强其抗氢脆能力。下文将重点分析与探讨影响高熵合金氢脆敏感性的关键因素。

影响高熵合金氢脆敏感性的因素

氢含量对高熵合金性能的影响

环境中氢含量对高熵合金的性能具有显著影响，因此其在氢气环境下的行为备受关注。Zhao 等^[25]借助电化学充氢实验手段深入探究 CoCrFeMnNi 高熵合金的氢吸收特性，结果显示，其氢吸收量明显高于 304 和 316L 这 2 种常见的奥氏体不锈钢。这一现象可能归因于高熵合金中铬（Cr）与锰（Mn）元素含量较高，这 2 种关键元素对合金的氢溶解度具有重要影响；此外，合金中引入多种元素导致的晶格畸变效应，在一定程度上提升了氢溶解度。需要注意，尽管该合金具有较高的氢溶解度，但仍展现出卓越的抗氢脆性能^[26]，充分彰显了其在高氢浓度环境下的广阔应用前景。Wan 等^[27]采用先进的激光熔

覆技术成功制备出 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金，结合电化学充氢实验与高分辨率 SEM 原位拉伸测试，系统探讨其变形行为及氢脆机制。研究成果显示，氢辅助断裂的主导机制为裂纹沿相界和晶界扩展，且这一过程对合金相形态高度敏感，相间取向关系与晶粒间相互取向均会对氢致开裂行为产生显著影响。此外，该研究通过模拟手段预测了高熵合金在氢气环境中的服役性能变化趋势。Luo 等^[28]采用原位充氢技术（结合电化学充氢与同步拉伸测试），对含间隙碳的 CoCrFeMnNi 高熵合金的氢脆行为进行深入研究。如图 4(b) 所示，虽然未充氢的含碳高熵合金中未观察到明显裂纹，但存在变形诱导产生的纳米孪晶结构；与不含碳的等摩尔 CoCrFeMnNi 高熵合金相比，溶质碳的引入显著提高了合金的堆垛层错能（SFE），导致完全碳合金化的高熵合金在变形过程中未广泛形成孪晶。通过图 4(d) 和 4(e) 的逆极图（IPF）分析，可清晰观察到沿晶裂纹与穿晶裂纹在合金中共存的现象：在原位拉伸载荷作用下，裂纹能够穿越退火孪晶形成穿晶断裂模式，甚至可穿透变形诱导产生的纳米孪晶区域，如图 4(g) 所示。在当前的研究体系中，碳效应占据主导地位。与无碳高熵合金相比，即使在氢气环境中，碳合金化的高熵合金在拉伸变形过程中也仅形成少量

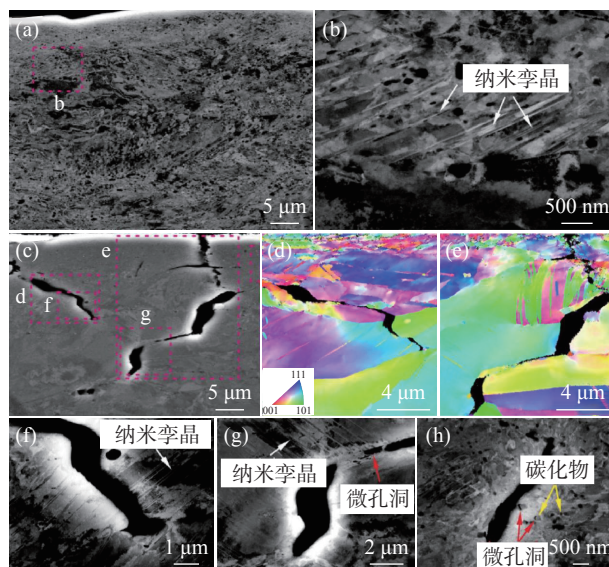


图 4 (a, b) 未充氢拉伸样品的电子通道衬度图；(c) 经拉伸测试后充氢间隙高熵合金的低倍放大图；(d, e) 裂缝区域的电子背散射衍射 IPF；(f-h) 3 个不同裂缝的电子通道衬度图^[28]

纳米孪晶。实验数据明确揭示了充氢过程对合金性能的显著影响：充氢显著降低了高熵合金的延伸率；在氢气环境下，合金的断裂模式呈现复杂特征，包括沿晶断裂、穿晶断裂及微孔洞聚集断裂。这些研究结果不仅深化了对合金氢脆行为的理解，而且强调了实验数据在揭示合金断裂机制中的重要作用。

合金元素的影响

Li 等^[29]利用电化学充氢、拉伸实验及显微观察，探究了钼（Mo）和硼（B）对 CoCrFeNi 合金氢脆敏感性的影响。研究发现，适量添加 Mo 和 B 能降低氢在合金中的溶解度，这一现象归因于其能促进合金发生孪晶变形，改变了氢原子的占位状态和稳定性。随着充氢时间延长，合金塑性变形能力先升后降，这与氢促进梯度孪晶、层错形成及增强解离机制有关。当合金暴露于含氢环境 3 h 后，氢浓度梯度诱导形成梯度纳米结构，有效缓解氢脆现象。该研究不仅深化了对氢与合金元素相互作用机制的理解，也为利用氢浓度梯度设计耐氢合金提供了新途径。Chen 等^[30]深入探究了钒（V）元素添加对 TiZrFeMnCr 高熵合金储氢性能的影响，结果显示，所制备的 3 种 TiZrFeMnCrV_x 合金（V 原子分数分别为 1.0%、1.5%、2.0%）均展现出优异的吸氢能力，30 °C 条件下的氢气吸收质量分数分别高达 1.91%、1.93% 和 1.91%，凸显了 V 元素在提升 TiZrFeMnCr 高熵合金储氢性能中的重要作用。Marques 等^[31]聚焦于研究

Fe₂₀Mn₂₀Ni₂₀Co₂₀Cr₂₀ 与 Fe₂₂Mn₄₀Ni₃₀Co₆Cr₂ 2 种高熵合金中氢的扩散及捕获行为，结果表明，随着 Cr 元素含量的增加，氢在合金中的扩散系数显著降低，这一发现为调控氢在高熵合金中的扩散行为、优化其储氢及抗氢渗透性能提供了重要依据。此外，Koyama 等^[32]通过拉伸实验系统分析了 Mn 含量与晶粒尺寸对 CrCoFeMnNi 高熵合金抗氢脆性能的影响，为全面理解高熵合金的抗氢脆机制提供了有益补充；研究发现，通过调控 Mn 含量并细化晶粒，即使在 100 MPa 氢气环境下，该合金的抗氢脆性能仍显著提升，抗拉强度超过 800 MPa。如图 5 所示，研究团队利用电子背散射衍射（EBSD）技术表征了合金的晶粒分布特征。图 5(c) 和 5(d) 中，经固溶处理、冷轧至 1 mm 厚、退火 15 min 并水淬后，合金获得细晶粒结构，低 Mn 与无 Mn 合金平均晶粒尺寸（*d*）分别为 1.6 和 1.9 μm。电子通道衬度（ECC）图像显示，合金微观结构均匀，无大量沉淀物。断口形貌分析结果（如图 6 所示）表明，未充氢时，低 Mn 与高 Mn 合金均具有良好的延展性；充氢后（如图 6(d) 所示），合金断裂以晶间为主，低 Mn 合金部分区域呈现准解理特征，无 Mn 合金则以准解理断裂为主。上述结果表明，降低 Mn 含量可有效抑制氢致晶间断裂，增强合金的抗氢脆性能。

微观结构的影响

多元素合金的抗氢脆特性与其微观结构密切相

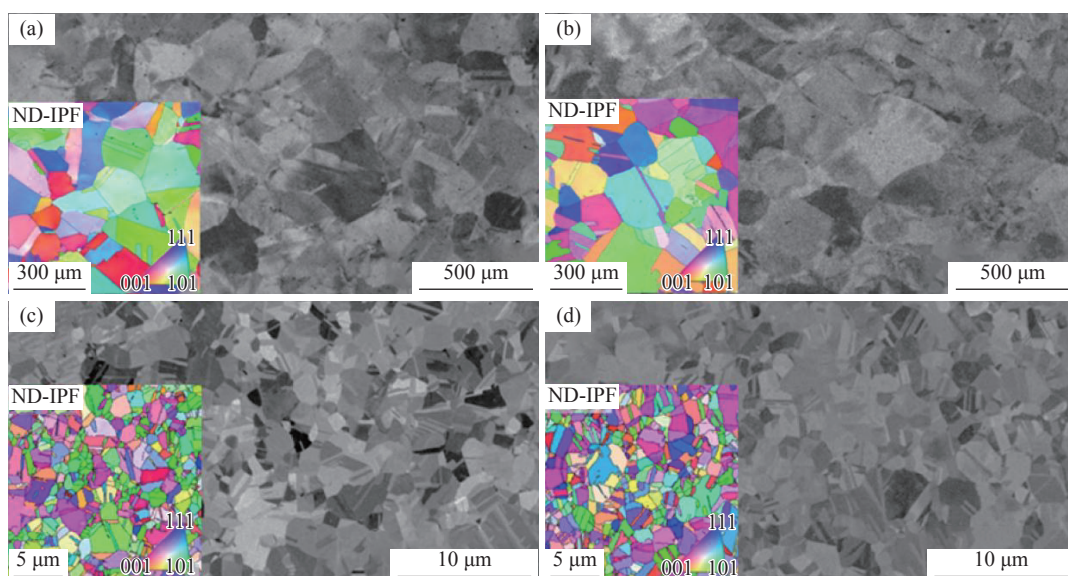


图 5 ECC 样板法向微观结构图和逆极图^[32]。(a) Fe₂₁Mn₁₃Ni₂₂Cr₂₂Co₂₂, *d*=200 μm; (b) Fe₂₅Ni₂₅Cr₂₅Co₂₅, *d*=200 μm; (c) Fe₂₁Mn₁₃Ni₂₂Cr₂₂Co₂₂, *d*=1.6 μm; (d) Fe₂₅Ni₂₅Cr₂₅Co₂₅, *d*=1.9 μm

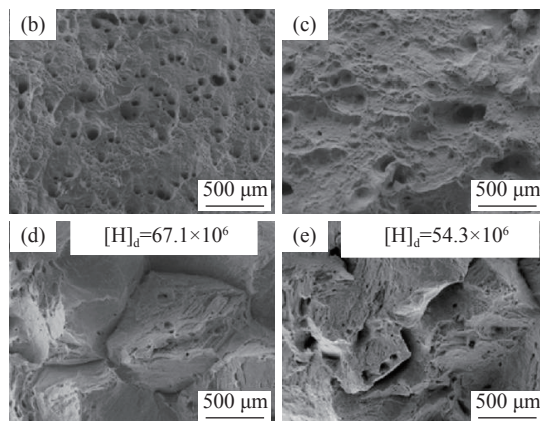
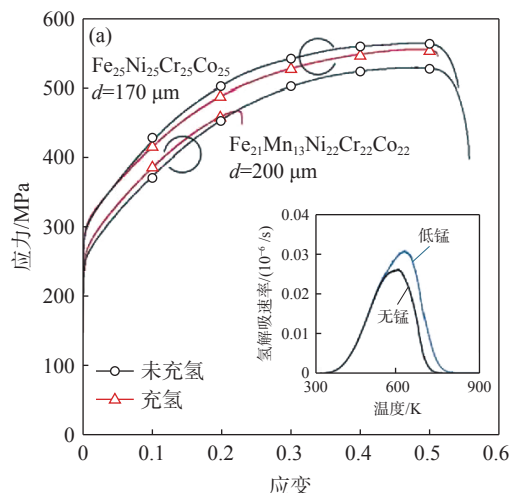


图6 (a) 粗晶粒低 Mn 和无 Mn 高熵合金的工程应力-应变曲线及带氢样品的热脱附谱曲线; (b) 未充氢低锰高熵合金的断口形貌; (c) 未充氢无锰高熵合金的断口形貌; (d) 充氢低锰高熵合金的断口形貌; (e) 充氢无锰高熵合金的断口形貌^[32] (注: $[H]_d$ 为材料中可扩散氢的数量)

关, 后者涵盖相的种类、尺度、分布及内部缺陷等因素。鉴于微观构造对氢脆敏感性的显著影响, 深入探究其在多元合金抗氢脆性能中的作用具有重大意义, 具体分析如下。

(1) 晶界。氢致裂纹的扩展行为具有显著特点, 即这种扩展往往被限制在晶界区域, 裂纹更易在晶界处形成并扩展。其中, 低重位点阵密度 (Σ 值) 的独特晶界凭借其较高的界面分离功和较低的氢容纳能力, 能够有效阻碍裂纹蔓延。Yang 等^[33] 的研究聚焦于不同钒铬比例的 CrCoNi 中熵合金抵抗氢脆的能力, 结果显示, $V_{0.7}Cr_{0.3}CoNi$ 合金因富含特殊晶界及特殊三叉晶界结构, 有效阻止了裂纹的扩展与交汇, 在 4 种测试合金中展现出最优的氢脆抵抗特性。然而, Seita 等^[34] 在探究镍基高温合金的氢脆行为时得出不同结论, 其研究揭示, 58% 的单晶裂纹沿低 Σ 值晶界传播, 而共格孪晶界能有效阻挡裂纹扩展, 这一发现凸显了共格孪晶界在提升镍基高温合金抗氢脆性能中的核心作用。

(2) 晶粒尺寸。细晶强化是金属材料强度提升的常用手段。Kim 等^[35] 研究了 $Fe_{40}Mn_{40}Ni_{10}Cr_{10}$ 中熵合金晶粒尺寸对氢脆敏感性的影响, 发现晶粒越小, 合金对氢脆越敏感; Wang 等^[36] 指出, CoCrFeMnNi 高熵合金晶粒细化过程中, σ 相析出会降低其抗氢脆性能; Koyama 等^[37] 也得此类似结论, 强调 γ - σ 相界面对氢的吸附力强于普通晶界, 导致 σ 相析出削弱合金的抗氢脆能力。需要注意, 当

无 σ 相析出时, 细化晶粒可有效提升等原子比 CoCrFeMnNi 高熵合金的抗氢脆性能。

(3) 缺陷。Mohammadi 等^[38] 深入探究了多种缺陷对 CrMnFeCoNi 高熵合金力学特性和抗氢脆性能的影响。如图 7(a) 所示, 通过热脱附谱 (TDS) 技术分析发现, 迁移率较低的缺陷 (如 Lomer-Cottrell 锁和 D-Frank 部分位错) 在抑制由氢引起的局部塑性变形方面展现出卓越的性能, 使合金在保持高屈服强度的同时, 兼具优异的抗氢脆性能。此外, Chung 等^[39] 对比分析了 $Cr_{12}Ni_{12}Mn_{24}Fe_{52}$ 与 $Cr_{12}Ni_{12}Mn_{16}Fe_{60}$ 2 种中熵合金的抗氢脆性能。图 7(b) 的热脱附谱测试结果表明, $Cr_{12}Ni_{12}Mn_{24}Fe_{52}$ 中熵合金内部存在高密度、厚壁位错胞结构, 这类位错胞作为高效的不可逆氢陷阱, 有效阻止了氢的局部积聚, 从而显著增强材料的抗氢脆能力。

➤ 其他因素对氢脆的影响

Lee 等^[40] 研究了原位充氢与异位充氢对 CoCrFeNi 中熵合金抗氢脆性能的影响, 结果显示, 异位充氢对合金力学性能影响较小, 而原位充氢大幅降低了合金的延伸率。高心心等^[41] 通过恒电位充氢环境下的电化学测试手段, 并结合静态与动态充氢后的慢应变速率拉伸实验, 研究了 1000 MPa 级高强度钢在海水环境中的腐蚀特性及其氢脆敏感性。研究发现, 经电化学充氢处理后, 材料的自腐蚀电位负向偏移, 表明腐蚀热力学趋势增强, 同时析氢电位略有正向移动, 意味着析氢反应倾向加大; 静态与动

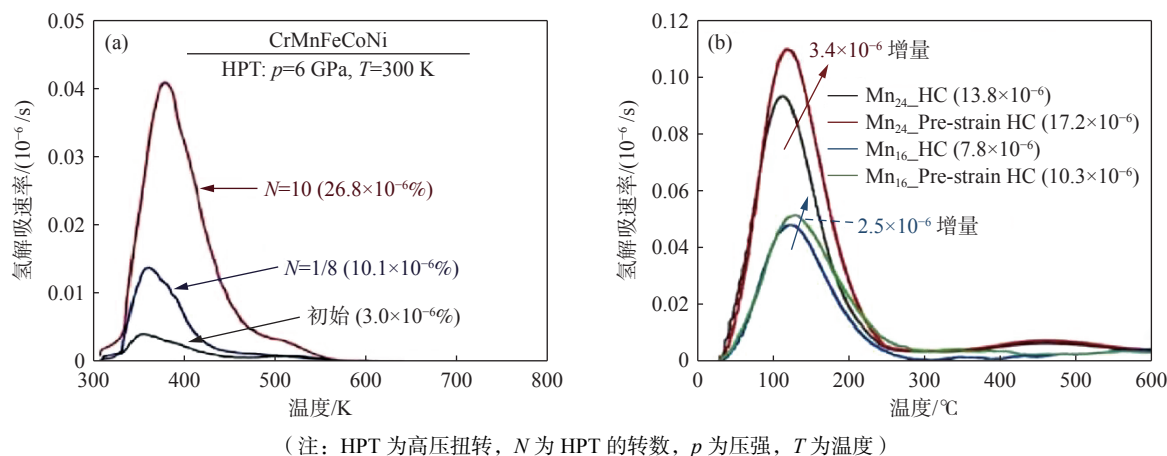


图7 合金热脱附谱图^[38-39]: (a) CrMnFeCoNi 高熵合金; (b) $\text{Cr}_{12}\text{Ni}_{12}\text{Mn}_x\text{Fe}_{76-x}$ 合金

态充氢拉伸实验进一步揭示, 充氢导致材料断裂模式由韧性断裂转变为解理断裂和沿晶断裂, 氢脆敏感性大幅提升。需要注意, 静态充氢对材料造成的脆化损害比动态充氢更为严重, 且极化电位变化对

氢脆性能的影响相较于静态充氢时间延长更为突出。Liu 等^[42] 借助拉伸测试和电化学充氢实验, 探讨了退火与时效处理对冷轧 $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金氢脆敏感性的影响。如图 8(a) 所示, 时效处理后

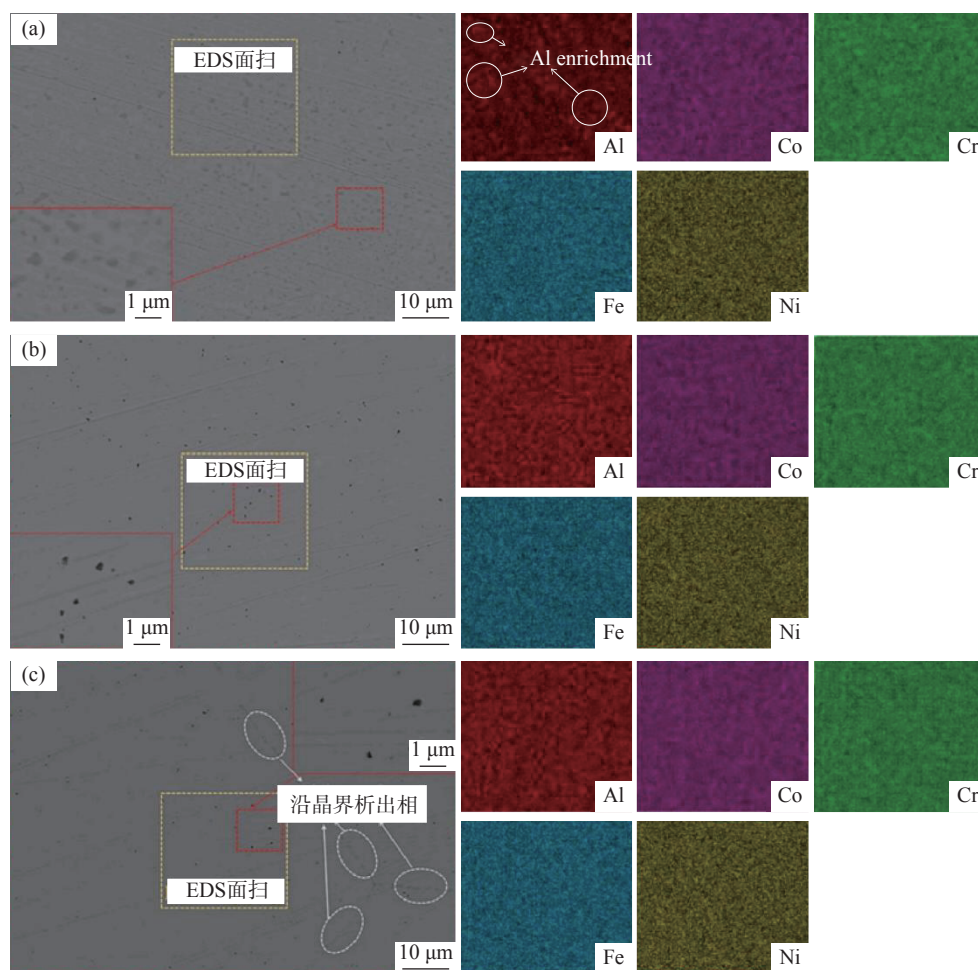


图8 样品的 SEM 图和 EBSD 元素分布图^[42]: (a) 时效; (b) 退火; (c) 退火+时效

的样品中存在大量尺寸不一的析出物，且 Al 元素在第二相中富集，其他元素分布相对均匀；图 8(b) 显示，退火样品因第二相脱落，未观察到明显析出物。图 9 表明，时效样品的极限抗拉强度最高（1055 MPa），但延伸率最低（25.0%），塑性较差；退火样品的极限抗拉强度为 712 MPa，延伸率最高（57.7%）。充氢后，时效样品的极限抗拉强度和延伸率均大幅下降，发生显著的氢脆失效，表明其抗氢脆性能不佳；退火样品的抗拉强度和延伸率虽略有降低，但经退火+时效处理的样品充氢后抗拉强度和延伸率几乎保持不变。研究结果显示，退火+时效处理降低了样品的位错密度，减少了晶界处第二相的析出，进而显著提升其抗氢脆能力。

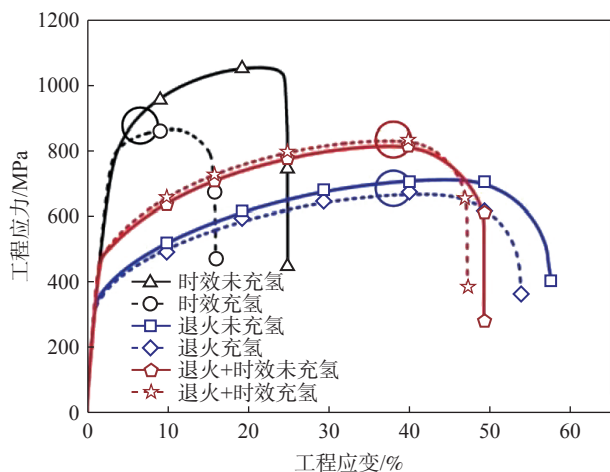


图 9 $\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNi}$ 高熵合金样品在不充氢和充氢条件下的工程应力-应变曲线^[42]

结束语

高熵合金因其独特的多主元设计所衍生出的高熵效应、晶格畸变等特性，在抗氢脆领域展现出区别于传统合金的巨大潜力。本文系统综述了高熵合金的分类、主要制备技术（如 3D 打印、磁控溅射、机械合金化），并重点围绕其氢脆行为的研究进展展开论述。现有研究表明，高熵合金的氢脆敏感性并非由单一因素决定，而是受氢含量、合金元素、微观结构（晶界、晶粒尺寸、缺陷）及制备与后处理工艺等多重因素复杂耦合的影响。例如，适量添加 Mo、B 可降低氢溶解度并促进孪晶变形以缓解氢脆；调控 Cr、Mn 等主元含量能显著改变氢扩散行

为与断裂模式；而通过热处理调控晶界特征、析出相分布及位错结构，则是提升抗氢脆性能的有效微观结构工程手段。

尽管已取得显著进展，但高熵合金氢脆机理的复杂性和其成分-结构-性能关系的多元性，仍给该领域的深入研究带来挑战。基于本文综述的研究现状，未来工作可在以下方向重点突破：

（1）深化氢陷阱工程的微观机制与定量设计。正文分析指出，空位、位错、晶界及析出相等均可作为氢陷阱，但其“可逆”与“不可逆”特性对氢脆行为的影响截然不同。例如，研究表明，高密度位错胞或特定析出相可作为高效不可逆氢陷阱。未来研究应借助第一性原理计算、三维原子探针及原位电化学技术，定量表征不同类型氢陷阱（尤其是共格/非共格析出相、特殊晶界）对氢的结合能、捕获容量和脱附动力学的影响，建立“氢陷阱特征-氢分布-脆化机制”的定量模型，为通过微观组织设计主动构筑抗氢脆体系提供理论指导。

（2）发展多尺度成分与结构协同优化策略。正文分析表明，合金性能是成分与处理工艺共同作用的结果。单纯优化主元（如降低 Mn）或添加间隙原子（C、B）的效果，严重依赖于由此引发的相变、析出及缺陷结构的演变。例如，添加 C 可能提高层错能抑制孪晶，而细晶强化可能因伴随 σ 相析出反而有害。因此，未来研究应摒弃单一变量的优化思路，致力于探索“主元设计-间隙元素掺杂-热机械处理”的多尺度协同调控路径。利用机器学习等方法，在高通量计算与实验数据基础上，筛选兼具低氢扩散系数、高不可逆氢陷阱密度和优异本征韧性的成分与工艺窗口。

（3）推动面向极端服役环境的材料体系创新与评估标准建立。高熵合金的目标应用场景（如深海、航天、氢能储运）常涉及低温、高压、动态载荷等复杂条件。当前研究多在室温电化学充氢条件下进行，与真实环境存在差距。未来工作需开发更接近实际工况的原位/工况表征技术，研究氢在动态载荷、温度循环及多场耦合作用下的渗透与富集行为。同时，应积极探索新型抗氢脆高熵合金体系，如开发低活化、高强韧的“难氢脆”中高熵合金，并建立适用于这类新材料的氢脆敏感性评估标准与寿

命预测模型。

综上所述,通过深度融合微观机制研究、多尺度协同设计以及使役环境驱动创新,有望实现高熵合金抗氢脆性能的跨越式提升,加速其在关键安全领域从潜力材料向工程材料的转化。

参考文献

- [1] Luo H, Lu W J, Fang X F, et al. Beating hydrogen with its own weapon: Nano-twin gradients enhance embrittlement resistance of a high-entropy alloy. *Mater Today*, 2018, 21(10): 1003
- [2] Chen H, Ma Y N, Li C, et al. A nano-sized NbC precipitation strengthened FeCoCrNi high entropy alloy with superior hydrogen embrittlement resistance. *Corros Sci*, 2022, 208: 303
- [3] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater*, 2017, 122: 448
- [4] Torralba J M, Alvaredo P, García-Junceda A. High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review. *Powder Metall*, 2019, 62(2): 84
- [5] Fan Q K, Chen C, Fan C L, et al. Effect of high Fe content on the microstructure, mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by gas tungsten arc cladding. *Surf Coat Technol*, 2021, 418: Art No. 127242
- [6] Huang K, Wang G M, Qing H W, et al. Effect of Cu content on electrical resistivity, mechanical properties and corrosion resistance of AlCu_xNiTiZr_{0.75} high entropy alloy films. *Vacuum*, 2022, 195: Art No. 110695
- [7] Avila-Rubio M A, Baldenebro-Lopez J A, Soto-Rojas R, et al. Effect of Mo and Ti on the microstructure and microhardness in AlCoFeNiMoTi high entropy alloys prepared by mechanical alloying and conventional sintering. *Adv Powder Technol*, 2020, 31(4): 1693
- [8] Yang S, Liu W J, Zhong M L, et al. TiC reinforced composite coating produced by powder feeding laser cladding. *Mater Lett*, 2004, 58(24): 2958
- [9] Zhang X. G, Chen J J, Zhou Y, et al. Oxidation and internal nitridation behaviors of a Ni-based superalloy Rene 65 during high-temperature homogenization. *J Iron Steel Res Int*, 2023, 30(8): 1622
- [10] Gou S Y, Gao M Y, Shi Y Z, et al. Additive manufacturing of ductile refractory high-entropy alloys via phase engineering. *Acta Mater*, 2023, 248: 1
- [11] Ma Q, Lu B W, Zhang Y M, et al. Crack-free 60 wt% WC reinforced FeCoNiCr high-entropy alloy composite coating fabricated by laser cladding. *Mater Lett*, 2022, 324: 1
- [12] Zhang S Y, Han B, Li M Y, et al. Microstructure and high temperature erosion behavior of laser clad CoCrFeNiSi high entropy alloy coating. *Surf Coat Technol*, 2021, 417: Art No. 127218
- [13] 何恒基, 赵莎, 刘春海, 等. 磁控溅射制备 AlTiCrNiTa/(AlTiCrNiTa)_N 多层涂层的力学性能及微结构分析. *功能材料*, 2023, 54(3): 3231
- [14] Liu L, Zhu J B, Hou C, et al. Dense and smooth amorphous films of multicomponent FeCoNiCuVZrAl high-entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering. *Mater Des*, 2013, 46: 675
- [15] Inoue A. High strength bulk amorphous alloys with low critical cooling rates (Overview). *Mater Trans JIM*, 1995, 36(7): 886
- [16] 雷云龙, 杨康, 辛越, 等. 机械合金化 AlCrCu_{0.5}Mo_{0.5}Ni 高熵合金及其后续退火态的结构演化. *金属学报*, 2025, 61(5): 731
- [17] Long Y, Su K, Zhang J F, et al. Enhanced strength of a mechanical alloyed NbMoTaWVTi refractory high entropy alloy. *Materials*, 2018, 11(5): 669
- [18] Li X F, Ma X F, Zhang J, et al. Review of hydrogen embrittlement in metals: Hydrogen diffusion, hydrogen characterization, hydrogen embrittlement mechanism and prevention. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2020, 33(6): 759
- [19] Zhao Q, Luo H, Yang Z S, et al. Hydrogen induced cracking behavior of the dual-phase Co₃₀Cr₁₀Fe₁₀Al₁₈Ni₃₀Mo₂ eutectic high entropy alloy. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 50: 134
- [20] Masoumi M, Silva C C, Béres M, et al. Role of crystallographic texture on the improvement of hydrogen-induced crack resistance in API 5L X70 pipeline steel. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(2): 1318
- [21] Nagao A, Dadfarnia M, Somerday B P, et al. Hydrogen-enhanced-plasticity mediated decohesion for hydrogen-induced intergranular and “quasi-cleavage” fracture of lath martensitic steels. *J Mech Phys Solids*, 2018, 112: 403
- [22] Kappes M, Iannuzzi M, Carranza R M. Hydrogen embrittlement of magnesium and magnesium alloys: A review. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(4): 168
- [23] Djukic M B, Bakic G M, Sijacki Zeravcic V, et al. The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. *Eng Fract Mech*, 2019, 216: 1
- [24] Dwivedi S K, Vishwakarma M. Hydrogen embrittlement in different materials: A review. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(46): 21603
- [25] Zhao Y K, Lee D H, Seok M Y, et al. Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement. *Scr Mater*, 2017, 135: 54
- [26] San Marchi C, Balch D K, Nibur K, et al. Effect of high-pressure hydrogen gas on fracture of Austenitic steels. *J Press Vessel Technol*, 2008, 130(4): Art No. 041401
- [27] Wan D, Guan S, Wang D, et al. Hydrogen embrittlement of additively manufactured AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy. *Corros Sci*, 2022, 195: Art No. 110007
- [28] Luo H, Li Z M, Lu W J, et al. Hydrogen embrittlement of an interstitial equimolar high-entropy alloy. *Corros Sci*, 2018, 136: 403
- [29] Li Q, Mo J W, Ma S H, et al. Defeating hydrogen-induced grain-boundary embrittlement via triggering unusual interfacial segregation in FeCrCoNi-type high-entropy alloys. *Acta Mater*, 2022, 241: Art

- No. 118410
- [30] Chen J T, Huang H X, Xu T T, et al. Enhancement of vanadium addition on hydrogen storage properties of high entropy alloys TiZrFeMnCrV_x. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 50: 1223
- [31] Marques S C, Castilho A V, Dos Santos D S. Effect of alloying elements on the hydrogen diffusion and trapping in high entropy alloys. *Scripta Materialia*, 2021, 201: Art No. 113957
- [32] Koyama M, Wang H Y, Verma V K, et al. Effects of Mn content and grain size on hydrogen embrittlement susceptibility of face-centered cubic high-entropy alloys. *Metall Mater Trans A*, 2020, 51(11): 5612
- [33] Yang D C, Song S Y, Kim H J, et al. Roles of the grain-boundary characteristics and distributions on hydrogen embrittlement in face-centered cubic medium-entropy V_xCr_{1-x}CoNi alloys. *Mater Sci Eng: A*, 2023, 873: Art No. 145028
- [34] Seita M, Hanson J P, Gradecak S, et al. The dual role of coherent twin boundaries in hydrogen embrittlement. *Nat Commun*, 2015, 6: Art No. 6164
- [35] Kim D H, Moallemi M, Kim K S, et al. Correlation between grain size variation and hydrogen embrittlement in a cost-effective Fe₄₀Mn₄₀Ni₁₀Cr₁₀ austenitic medium entropy alloy. *Int J Hydrog Energy*, 2023, 48(14): 5708
- [36] Wang H Y, Koyama M, Hojo T, et al. Hydrogen embrittlement and associated surface crack growth in fine-grained equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloys with different annealing temperatures evaluated by tensile testing under *in situ* hydrogen charging. *Int J Hydrog Energy*, 2021, 46(65): 33028
- [37] Koyama M, Ichii K, Tsuzaki K. Grain refinement effect on hydrogen embrittlement resistance of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Int J Hydrog Energy*, 2019, 44(31): 17163
- [38] Mohammadi A, Edalati P, Arita M, et al. Microstructure and defect effects on strength and hydrogen embrittlement of high-entropy alloy CrMnFeCoNi processed by high-pressure torsion. *Mater Sci Eng: A*, 2022, 844: Art No. 143179
- [39] Chung D H, Kim Y K, Kim Y K, et al. Enhancing hydrogen embrittlement resistance of medium entropy alloys by forming dislocation cell walls. *Corros Sci*, 2023, 215: Art No. 111023
- [40] Lee D H, Jung J Y, Lee K H, et al. Distinct effects of *in situ* and *ex-situ* hydrogen charging methods on the mechanical behavior of CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by laser-powder bed fusion. *J Alloys Compd*, 2023, 940: Art No. 168858
- [41] 高心心, 刘雨, 梁晓明, 等. 静、动态充氢对 1000 MPa 级高强度钢腐蚀及氢脆性能的影响. *电镀与精饰*, 2024, 46(12): 56
- [42] Liu M, Lu W J, Li F J, et al. Effect of heat treatment on hydrogen embrittlement susceptibility of Al_{0.25}CoCrFeNi high entropy alloy. *Eng Fail Anal*, 2024, 162: Art No. 108432
- 基金项目: 2023 年泰州市中小企业科技成果转化专项资金资助项目 (SCG202317)。
- 作者简介: 翟素萍 (1980—), 女, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向: 特种合金材料制备技术。通信地址: 江苏省兴化市戴南镇兴达大道西侧北 1 号; E-mail: zsp@jsxihu.com。