DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.5166

Bridgman 定向凝固高熵合金的组织调控与性能研究进展

张峻浩[1],蒋建中[2],张　勇[1,2]
(1. 北京科技大学 新金属材料全国重点实验室,北京 100083;2. 福耀科技大学 硅基材料重点实验室,福建 福州 350109)

摘　要:高熵合金因其独特的成分设计理念和优异的综合性能,成为材料科学领域的研究热点。Bridgman 定向凝固技术作为调控凝固组织与晶体取向的有效手段,在高熵合金的制备与性能优化中展现出巨大潜力。本文综述了 Bridgman 定向凝固高熵合金领域的最新研究进展,重点阐述了 Bridgman 工艺参数对高熵合金凝固行为、相选择及微观组织的调控规律与机理,并探讨了通过 Bridgman 定向凝固获得的特定组织结构与高熵合金性能之间的内在关联机制。最后,总结了当前 Bridgman 定向凝固高熵合金研究面临的主要挑战,并展望了未来的研究方向。

关键词:高熵合金;Bridgman 法;定向凝固;组织结构;性能

中图分类号:TG139　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2025)08-0739-09

Microstructure and Properties of High-entropy Alloys by Bridgman Directional Solidification

ZHANG Junhao[1], JIANG Jianzhong[2], ZHANG Yong[1,2]
(1. National Key Laboratory for Advanced Metallic Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Silicon-based Materials, Fuyao University of Science and Technology, Fuzhou 350109, China)

Abstract: High-entropy alloys (HEAs) have emerged as a research hotspot in materials science because of their unique compositional design and exceptional comprehensive properties. The Bridgman directional solidification technique, as an effective approach for tailoring solidification microstructures and crystal orientations, has significant potential in the fabrication and performance optimization of HEAs. This review summarizes recent advances in Bridgman directionally solidified HEAs. First, the influence of the Bridgman process parameters on the solidification behavior, phase selection, and microstructure evolution of HEAs is elaborated, with an emphasis on the underlying mechanisms. Furthermore, the intrinsic relationships between the tailored microstructures (achieved via Bridgman solidification) and the properties of HEAs are thoroughly discussed. Finally, the major challenges in current research are outlined, and future research directions are proposed.

Key words: high-entropy alloys; Bridgman method; directional solidification; microstructure; properties

材料科学与工程的发展始终围绕对新型高性能结构材料的追求。近年来,高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)作为一种颠覆传统合金设计理念的新型材料体系,因其独特的多主元效应而受到学术界和工程界的广泛关注[1]。与传统单主元或双主元合金不同,高熵合金通常由 5 种或 5 种以上元素以等原子比或近等原子比构成,倾向于形成简单的固溶体结构,如 FCC、BCC 或 HCP,展现出优异的综合性能,如高强度、高硬度、良好的耐磨性、耐腐蚀性以及优异的高温稳定性和抗辐照性能等[2-6],在航空航天、核能、海洋工程、极端环境服役等领域展现出巨大的应用潜力。

高熵合金的优异性能与其微观结构和显微组织密切相关。采用常规铸造方法制备的高熵合金往往

收稿日期:2025-07-30
基金项目:国家自然科学基金(52273280);中国创新研究群体(51921001)
作者简介:张峻浩,2001 年生,硕士生.研究方向为定向凝固高熵合金.Email: M202311258@xs.ustb.edu.cn
通信作者:张　勇,1969 年生,博士,教授.研究方向为高熵合金、非晶合金、高熵薄膜、高熵纤维、锯齿流动等.Email: drzhangy@ ustb.edu.cn
引用格式:张峻浩,蒋建中,张勇.Bridgman 定向凝固高熵合金的组织调控与性能研究进展[J].铸造技术,2025,46(8): 739-747.
ZHANG J H, JIANG J Z, ZHANG Y. Microstructure and properties of high-entropy alloys by Bridgman directional solidification[J]. Foundry Technology, 2025, 46(8): 739-747.

中国知网　https://www.cnki.net

存在晶粒粗大、组织不均匀、成分偏析严重、各向异性显著等问题[7]，严重影响了其力学性能的发挥和性能的稳定性，成为限制其走向工程化应用的关键瓶颈之一。因此，采用有效的凝固组织调控技术，实现高熵合金微观组织的精细化、定向化乃至功能化设计，对于充分挖掘其性能极限，满足特定应用需求至关重要。

定向凝固技术，特别是经典的 Bridgman 法，作为一种成熟的物理场调控手段，为克服上述挑战提供了强有力的工具。该方法通过在凝固过程中施加可控的轴向温度梯度和抽拉速度，能够有效抑制等轴晶的形成，引导柱状晶沿特定方向定向生长，从而获得具有高度取向性、低偏析甚至无偏析的柱状晶或单晶组织[8-9]。这种定向生长的结构可以显著改善材料的各向异性，特别是提升沿生长方向的力学性能，并有望减少或消除横向晶界，提高材料的整体可靠性。同时，通过精确调控凝固参数，可在很大程度上控制晶粒尺寸、晶粒竞争生长、固液界面形态、枝晶形态、相选择与转变以及元素微观偏析行为，为主动设计与优化材料组织结构提供了可能。

因此，系统研究 Bridgman 定向凝固工艺对高熵合金微观组织的演化规律及其对关键力学性能和特定功能特性的影响，具有重要的科学意义和工程价值。这不仅有助于深化对高熵合金凝固物理与相变规律的基础认识，阐明定向组织与性能的内在关联机制，更能为设计和制备具有优异综合性能，满足特定工程应用需求的高熵合金部件提供关键的理论依据和实验基础。

本文聚焦于不同高熵合金体系的 Bridgman 定向凝固过程，系统梳理了高熵合金在定向凝固条件下的组织形成机理与性能调控途径，分析了凝固参数对组织结构与性能的关键作用，并归纳了当前研究面临的挑战，为推动高性能定向凝固高熵合金的开发与应用提供了理论参考与技术借鉴。

1 定向凝固高熵合金的组织结构

Senkov 等[1]根据元素种类将高熵合金分为了 7 大族：3d 过渡金属元素 HEAs、难熔金属元素 HEAs、轻质金属元素 HEAs、镧系过渡金属元素 HEAs、黄铜和青铜 HEAs、贵金属元素 HEAs 和间隙化合物 HEAs。目前对于定向凝固 HEAs 的研究主要聚焦于 3d 过渡金属元素 HEAs，难熔金属元素 HEAs 和轻质金属元素 HEAs 也有少量报道，现阶段几乎没有关于后 4 种 HEAs 定向凝固的报道。因此本章主要介绍对于前 3 种 HEAs 的定向凝固研究。

1.1 3d 过渡金属元素 HEAs

3d 过渡金属元素 HEAs 是指由元素周期表中第Ⅳ周期的过渡金属元素(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co,Ni, Cu)组成的 HEAs，也是目前被研究得最多的 HEAs。最早出现的 HEAs，即“Cantor 合金”(CoCrFeMnNi)[10]，就是 3d 过渡族金属元素 HEAs。Zheng 等[11]采用不同抽拉速率的定向凝固工艺制备了CoCrFeMnNi HEA。研究发现，以不同抽拉速率制备的合金凝固组织均为典型树枝晶组织，一次枝晶间距和二次枝晶间距均随着抽拉速率的增加而逐渐减小。根据 Kurz 等[12]提出的理论，一次枝晶间距 λ_1 满足 $\lambda_1 \propto V^{-0.25}G^{-0.5}$，在温度梯度 G 不变的情况下，λ_1 随着抽拉速率 V 的增加而减小，Zheng 等[11]的研究表明定向凝固 CoCrFeMnNi HEA 满足该理论。不同生长速率制备的合金样品均存在严重的元素偏析，枝晶区域富集 Co、Cr、Fe 元素，枝晶间区域富集 Mn 元素。这与前文提到的定向凝固能获得低偏析甚至无偏析的高熵合金样品有出入，这主要与元素的性质有关。Mn 与其他元素的混合焓较高，且 Mn 的熔点较低，导致其在凝固过程中倾向于在枝晶间区域偏聚，而 Co、Cr、Fe 等高熔点元素则富集在枝晶干区域。Ma 等[9]通过定向凝固制备了成分均匀的 CoCrFeNi$Al_{0.3}$ HEA 单晶，是因为 Al 与其他元素具有较低的混合焓，有助于形成均匀的固溶体。此外，Al 降低了合金的层错能，促进了孪晶的形成，进一步抑制了元素偏析。经过 EBSD 研究发现，枝晶区域为富 $FeNi_3$ 的 FCC1 相，枝晶间区域为富 MnNi 的 FCC2 相。并且随着抽拉速率的增加，FCC1 相的择优取向由(001)转变为(101)，FCC2 相的择优取向由(010)转变为(110)，他们认为这与传热模式有关。

在 Cantor 合金的基础上，添加或去除某些元素可以得到多种不同成分的高熵合金，如 CoCrFeNi HEA、AlCoCrFeNi HEA 等。Zheng 等[13]对 CoCrFeNi HEA 进行了定向凝固。研究发现，定向凝固样品的组织分为 3 个区域：初始凝固区、稳定凝固区和液相区。初始凝固区体现了凝固初始阶段晶粒的竞争生长；在稳定凝固区，柱状晶表现出与热流方向几乎平行的生长取向；液相区保留了合金液态时的无序结构。稳定凝固区与液相区之间的界面即为固液界面。随着抽拉速率的增加(5~50 μm/s)，固液界面形态表现出从胞状到树枝状的转变，且晶粒逐渐细化，如图 1 所示。

AlCoCrFeNi HEA 也是最早研究的高熵合金之一[14]，其优异的机械性能引起了人们的极大关注[15-16]。研究人员通过改变 Al 含量来达到改变其显

中国知网 https://www.cnki.net

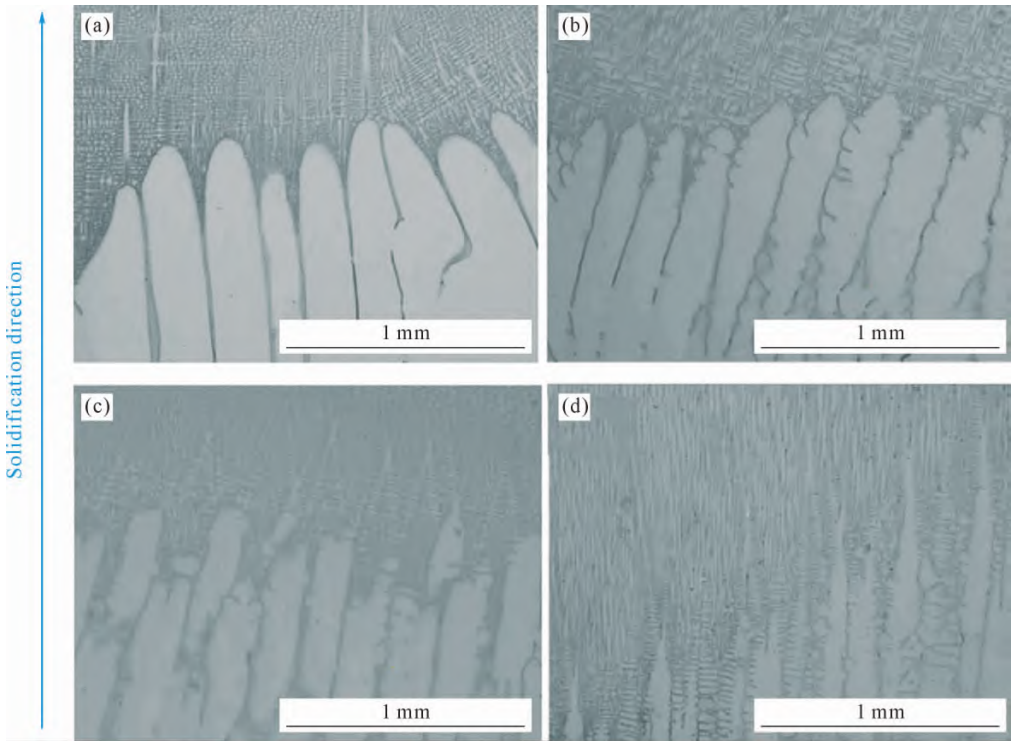

图 1　不同抽拉速率下 CoCrFeNi HEA 的固液界面：(a) v=5 μm/s; (b) v=10 μm/s; (c) v=20 μm/s; (d) v=50 μm/s[13]
Fig.1　Solid-liquid interfaces of CoCrFeNi HEA at different drawing rates: (a) v=5 μm/s; (b) v=10 μm/s; (c) v=20 μm/s; (d) v=50 μm/s[13]

微组织和微观结构的目的。研究发现，在 $Al_xCoCrFeNi$ HEAs 中，随着 Al 含量的变化，合金的结构会发生如下改变：当 $x\leqslant0.4$ 时，合金为单相 FCC 结构；当 $0.5\leqslant x\leqslant0.9$ 时，合金为 FCC 和 BCC 混合结构；当 $x>0.9$ 时，合金为单相 BCC 结构。合金的组织发生如下改变：当 x=0.3 时，合金为胞状晶；当 $0.4\leqslant x\leqslant0.6$ 时，合金为树枝晶；当 $0.7\leqslant x\leqslant0.8$ 时，合金为等轴非枝晶；当 $0.9\leqslant x\leqslant1.5$ 时，合金为等轴枝晶；当 $1.8\leqslant x\leqslant2.0$ 时，合金变为非等轴枝晶。Yu 等[17]采用定向凝固方法以 150 μm/s 的速率制备了 $Al_xCoCrFeNi$ HEAs(x=0.3, 0.6, 0.9, 1.2)。研究发现，随着 Al 含量的增加，合金晶体结构由单相 FCC 转变为 FCC+BCC，最后转变为 BCC+B2 结构。说明 Al 含量的增加促进了 BCC 相的形成，这与该系列 HEAs 铸态时的变化一致。同时，还发现 Al 促进了固液界面形貌由胞晶向枝晶的转变，如图 2 所示。这是因为 Al 的加入破坏了固液界面前沿的浓度场，使得界面偏离稳态，导致了枝晶的形成。与普通铸造相同的是，Al、Ni 元素在枝晶间富集，Fe、Co、Cr 元素在基体和枝晶内富集。

Shi 等[18]通过定向凝固制备了 $Al_{19}Fe_{20}Co_{20}Ni_{41}$ 共晶高熵合金(eutectic high-entropy alloys, EHEAs)，通过控制固液界面生长引入了仿生鱼骨状分级结构，该结构由定向共晶团(aligned eutectic colonies, AEC)和分支共晶团(branched eutectic colonies, BEC) 组成。AEC 和 BEC 均为由 $L1_2$ 相和 B2 相组成的层片状共晶结构，AEC 平行于凝固方向，BEC 与 AEC 之间呈 30°~ 60°，二者共同组成鱼骨状结构，如图 3 所示。

Chen 等[19]设计了一种成分为 $Ni_{56.11}Co_{16}Cr_8Al_{10}Ti_{3.2}Ta_{1.7}Nb_{0.65}Mo_{1.3}W_{2.7}C_{0.34}$ 的新型 HEA，并采用Bridgman 定向凝固制备了单晶。该 HEA 单晶具有树枝晶结构，枝晶臂和枝晶间区域由 FCC 基体和 $L1_2$ 沉淀物组成，在枝晶间存在少量共晶和金属碳化物。

1.2　难熔金属元素 HEAs

难熔高熵合金(refractory high-entropy alloys, RHEAs)是指主要由难熔金属元素组成的高熵合金。RHEAs 于 2010 年首次提出，目的是替代镍基高温合金在航空航天工业中的应用[20]。近年来，越来越多的 RHEAs 被开发，其表现出优异的高温机械性能，良好的相稳定性和抗氧化性[21-23]。与传统高温合金相比，RHEAs“多主元”的设计策略不仅扩大了成分设计空间，并且实现了性能的提高。

与 HEAs 相同，真空电弧熔炼是制备 RHEAs 最常用的方法。然而，难熔元素之间的显著差异会导致制备过程中出现结构和性能缺陷。Bridgman 定向凝固能够有效减少这些铸造缺陷[24]，因此定向凝固 RHEAs 值得深入研究。

Li 等[25]通过定向凝固制备了 $Ti_{30}Ni_{30}Fe_{10}Hf_{10}Nb_{20}$ EHEA，该成分合金是基于 TiNi-Nb 共晶合金开发设计的，研究者使用 Fe 和 Hf 分别代替 Ni 和 Ti 以稳

中国知网　https://www.cnki.net

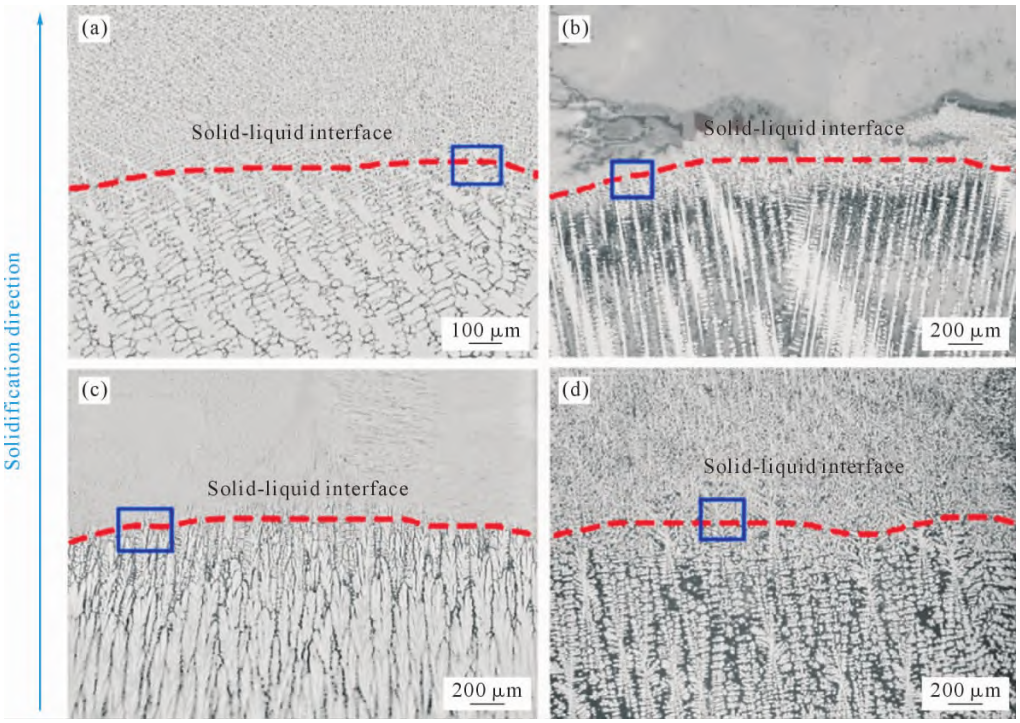

图 2 以 150 μm/s 抽拉速率定向凝固制备的 $Al_xCoCrFeNi$ HEAs 的固液界面：(a) x=0.3; (b) x=0.6; (c) x=0.9; (d) x=1.2[17]
Fig.2 Solid-liquid interfaces of $Al_xCoCrFeNi$ HEAs prepared via directional solidification at a drawing rate of 150 μm/s: (a) x=0.3; (b) x=0.6; (c) x=0.9; (d) x=1.2[17]

图 3 定向凝固 $Al_{19}Fe_{20}Co_{20}Ni_{41}$ EHEA 中的仿生鱼骨状结构[18]
Fig.3 Biomimetic fish bone-like structure in the directionally solidified $Al_{19}Fe_{20}Co_{20}Ni_{41}$ EHEA[18]

定 B2 相，分别使用 0.28 μm/s (1 mm/h)、16.67 μm/s (60 mm/h)和 50 μm/s (180 mm/h) 3 种抽拉速率制备定向凝固样品。当抽拉速率由 0.28 μm/s 增加到 50 μm/s 时，合金样品分别显示出波纹状结构、类柳絮状结构和等轴共晶簇结构，如图 4 所示。上述组织演变的本质是 G/V 比值下降导致的界面失稳过程。根据 Muffins-Sekerka 界面稳定性理论[26]，高 G/V 维持了平界面稳定性，溶质扩散充分，凝固接近平衡态，形成平界面，此时相组成以平衡共晶为主；G/V 降低使溶质边界层增厚，引发成分过冷，界面失稳形成胞状凸起，溶质在胞间富集产生亚共晶/过共晶微区，形成类柳絮状非均匀组织；极低 G/V 导致大成分过冷，枝晶尖端分裂并伴随二次枝晶臂粗化。同时，快速凝固抑制了溶质扩散，合金中形成非平衡相。

1.3 轻质高熵合金

轻质高熵合金(lightweight high-entropy alloys, LWHEAs)是在传统高熵合金的基础上，引入大量轻质元素，如 Al、Ti、Li、Mg 等，以显著降低合金密度的一种高熵合金。由于目前轻质高熵合金正处于探索的早期阶段，定义尚未统一。本文只讨论密度<7 g/cm^3 的 LWHEAs。

朱正旺等[27]采用定向凝固法制备了一种兼具高强度、高弹性的 LWHEA，其成分为$Ti_{40}Ni_{15}Fe_{15}Co_{10}Nb_{20}$，合金密度为 6.655 g/cm^3。经 4.17 μm/s (15 mm/h)速度定向凝固后，LWHEA 形成了特殊的类烟花状共晶团簇组织，该组织由 B2 型金属间化合物和 BCC 固溶体组成，如图 5 所示。当抽拉速率降低为 0.83 μm/s (3 mm/h)时，合金相组成没有发生改变，微观组织除类烟花状共晶团簇外，B2 和 BCC 相都形成了大块的先析出相，且共晶团簇与 4.17 μm/s 抽拉速率制备的样品相比有了明显粗化，这也导致其力学性能发生恶化。经 X 射线衍射分析发现，以 4.17 μm/s 抽拉速率制备的样品在定向凝固过程中合金组织发生择优取向，形成了{100}<011> 织构。

Tadeo 等[28]以 1 033 μm/s (62 mm/min)的抽拉速率定向凝固制备了成分为$Al_{60}Zn_{27}Mg_{11}Si_2Sr_{0.021}Sb_{0.001}$ 的 LWHEA。研究发现，该合金由 FCC 相、Laves 相和 HCP 相组成，定向凝固后该合金具有比砂型铸造更细小均匀的组织，这也使其具有更好的力学性能。

中国知网 https://www.cnki.net

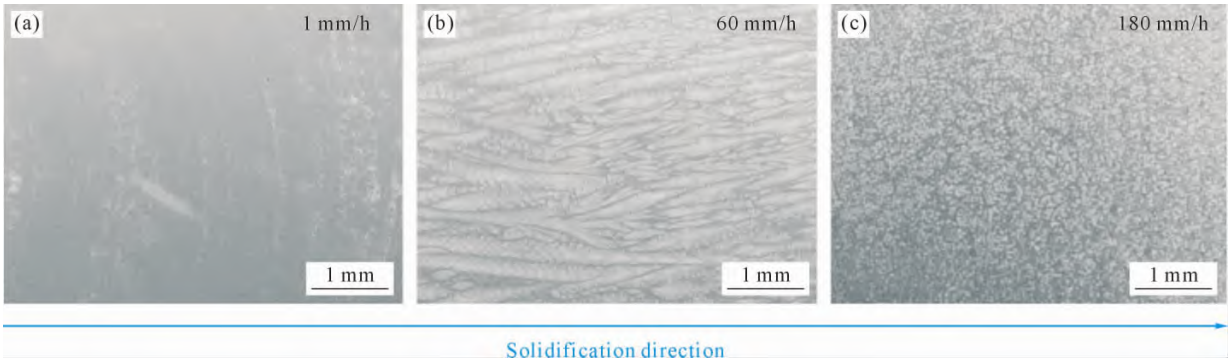

图 4　不同抽拉速率下定向凝固 $Ti_{30}Ni_{30}Fe_{10}Hf_{10}Nb_{20}$ EHEA 样品的纵向截面形貌：(a) 0.28 μm/s; (b) 16.67 μm/s; (c) 50 μm/s[25]

Fig.4　Longitudinal cross-sectional morphology of the $Ti_{30}Ni_{30}Fe_{10}Hf_{10}Nb_{20}$ EHEA samples directionally solidified at different drawing rates: (a) 0.28 μm/s; (b) 16.67 μm/s; (c) 50 μm/s[25]

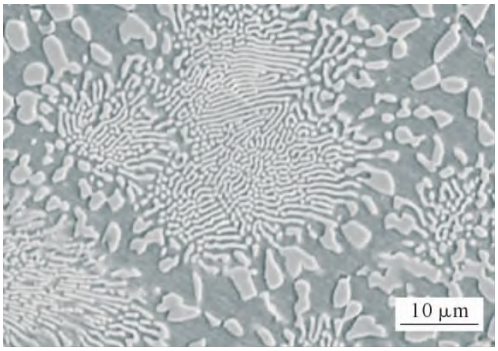

图 5　$Ti_{40}Ni_{15}Fe_{15}Co_{10}Nb_{20}$ LWHEA 的类烟花状共晶团簇[27]

Fig.5　Firework-like eutectic clusters of $Ti_{40}Ni_{15}Fe_{15}Co_{10}Nb_{20}$ LWHEA[27]

综上所述，定向凝固高熵合金样品的固液界面和显微组织与实验参数密切相关。当以低抽拉速率制备时，合金样品的固液界面会以平面状或胞状生长，晶粒粗大，甚至有可能制备出单晶。相反，当以高抽拉速率制备时，合金样品的固液界面会以树枝状生长，晶粒细小，甚至形成等轴晶。

2　定向凝固高熵合金的性能

2.1　力学性能

表 1 总结了部分 HEAs 在铸态和定向凝固状态下的力学性能数据。通过对比发现，定向凝固技术显著提升了高熵合金的综合力学性能，尤其是在强度–塑性协同效应方面表现突出。以下结合具体研究案例，分析定向凝固工艺对高熵合金力学性能的影响机制。

Shi 等[18]通过定向凝固在 $Al_{19}Fe_{20}Co_{20}Ni_{41}$ EHEA 中引入自缓冲人字形结构，利用应力缓冲与裂纹钝

表 1 部分 HEAs 铸态和定向凝固后力学性能

Tab.1 Mechanical properties of some HEAs in the as–cast and directionally solidified states

Composition	Processing technology	σ_y/MPa	σ_{UTS}/MPa	ε	Reference
$Al_{19}Fe_{20}Co_{20}Ni_{41}$	Ac	~520	~1050	~16%	[18]
	Ds	~670	~1060	~50%	
$AlCoCrFeNi_{2.1}$	Ac	402	940	17.6%	[29]
	Ds-60 μm/s	418	1139	37.3%	
$CoCrFeNiAl_{0.3}$ (Single Crystal)	Ac	275	528	~37%	[30]
	Ds	185	399	~80%	
$Ni_{36}Co_{30}Fe_{11}Cr_{11}Al_6Ti_6$	Ac	-	-	-	[31]
	Ds-100 μm/s	732	1020	34.9%	
$Al_{1.25}CoCrFeNi_{2.8}Mo_{0.2}$	Ac	520	1105	13%	[32]
	Ds-150 μm/s	505	1166	19%	
$Ni_{40.5}Co_{30}Cr_{11}Fe_{11}Al_6Ta_{1.5}$	Ac	-	-	-	[33]
	Ds-100 μm/s	267.54	547.89	48.1%	
$Ni_{36}Co_{30}Fe_{11}Cr_{11}Al_8Nb_4$	Ac	-	-	-	[34]
	Ds	~590	~740	~35.23%	
$Al_{1.25}CoCrFeNi_3$	Ac	~535	~1060	~17%	[35]
	Ds-150 μm/s	~538	~1117	~24%	
NiCoCrFeAlW	Ac	~634	~927	~12.6%	[36]
	Ds-50 μm/s	~643	~1286	~21.4%	
CoCrFeNiCu	Ac	-	-	-	[357]
	Ds-60 μm/s	290	450	54.7%	

Note: Ac for as-cast; Ds for directional solidification

中国知网　https://www.cnki.net

化机制在不牺牲强度的情况下使其均匀拉伸伸长率提高了 3 倍。当沿着凝固方向拉伸时，AEC 承载主应力，BEC 释放局部应力。在变形早期，BEC 中的 $L1_2$ 相产生高密度位错，B2 相通过弹性变形释放高密度位错引起的应力集中，从而使相邻晶粒具有协调变形的能力，这种位错–相界协调机制使相邻晶粒实现协同变形。当应变>25%时，AEC 中的 B2 相片层中产生密集的晶体学微裂纹，当裂纹扩展至 $L1_2$ 相界面时，软的 $L1_2$ 相通过塑性变形使裂纹尖端钝化，阻止裂纹贯穿。同时，B2 片层中新的微裂纹的产生会释放周围相界面内的应力集中，形成稳定的“平行四边形”裂纹阵列，如图 6 所示。该裂纹自缓冲设计显著提升了损伤容限，进一步提高了材料的塑性变形能力。

类似地，Wang 等[29]对 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ EHEA 的研究显示，当抽拉速率为 60 μm/s 时，合金的抗拉强度达到 1 139 MPa，伸长率为 37.3%，显著优于铸态性能(抗拉强度 940 MPa，伸长率 17.6%)，这源于层片结构对位错阻碍与裂纹抑制的平衡。层片间距减小能够使合金强度提高，但同时会增加晶界面积，导致裂纹更易扩展从而使合金强度降低。在 60 μm/s 抽拉速率时，层片间距和晶界面积达到最优组合，从而获得最高的抗拉强度。他们还发现，随着抽拉速率的升高，合金的伸长率先升高后下降，但都高于合金铸态的伸长率。

值得注意的是，定向凝固高熵合金的性能提升并非总是表现为强度与塑性同步增加。Ma 等[30]通过 Bridgman 定向凝固制备的 $CoCrFeNiAl_{0.3}$ HEA 单晶，其屈服强度(185 MPa)和抗拉强度(399 MPa)虽低于铸态样品(屈服强度275 MPa，抗拉强度528 MPa)，但伸长率却从 37%提升至 80%。该单晶塑性优势源于弱化晶界的消除和缺陷的减少，在显著提高材料塑性变形能力的同时牺牲了部分强度。对铸态和单晶样品的拉伸断口进行对比分析，发现铸态样品断裂模式主要为韧窝断裂，而单晶样品则是以剪切断裂为主，断口表面相对光滑，不存在韧窝，在断口附近存在剪切带森林，表明在断裂前，单晶样品发生了严重的结构畸变，以适应不断增加的塑性应变能。

此外，Yang 等[31]的研究进一步表明，定向凝固参数对高熵合金的力学性能具有显著调控作用。对于 $Ni_{36}Co_{30}Fe_{11}Cr_{11}Al_8Nb_4$ HEA，当抽拉速率为100 μm/s 时，合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率分别达到 732、1 020 MPa 和 34.9%。这种优异的性能源于枝晶细化、纳米级 $L1_2$ 相的析出，以及 Al、Ti 元素的固溶强化效应。

2.2 其他性能

2.2.1 耐腐蚀性能

定向凝固通过减少晶界数量和减轻元素偏析，显著改善了高熵合金的耐蚀性。米国发等[38]研究了定向凝固 FeCoNiCrCu HEA 在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中的腐蚀行为。结果发现，与铸态样品相比，以 1 μm/s 拉伸速度定向凝固合金样品的腐蚀速率明显降低，样品腐蚀表面较平坦，腐蚀面积小。这是因为定向凝固大大减少了合金内的晶界数量，并且基本消除了元素偏析，减小了材料形成局部腐蚀原电池的倾向。类似地，FeCoNiCrAl 定向凝固合金因晶界净化效应表现出更均匀的钝化膜而具有更好的耐腐蚀性[39]。

2.2.2 磁学性能

Bridgman 定向凝固可有效调控高熵合金的软磁性能。Zuo 等[40]对 $FeCoNiAl_{0.2}Si_{0.2}$ HEA 的研究表明定向凝固能显著降低该成分合金的矫顽力。当施加磁场方向平行于晶体生长方向时，在柱状晶区(稳定生长区)，矫顽力可低至 315 A/m，远低于铸态样品的矫顽力(≈1 400 A/m)，这主要归因于柱状晶区域晶界数量大幅减少，降低了磁畴壁移动的钉扎效应，同时晶粒尺寸增大也利于降低矫顽力。并且，他们还发现定向凝固后的合金表现出磁各向异性。当磁场方向垂直于生长方向时，磁滞回线斜率更高，合金更易被磁化，而当磁场方向平行于生长方向时，磁化相对困难。EBSD 分析表明，100 μm/s 抽拉速率下

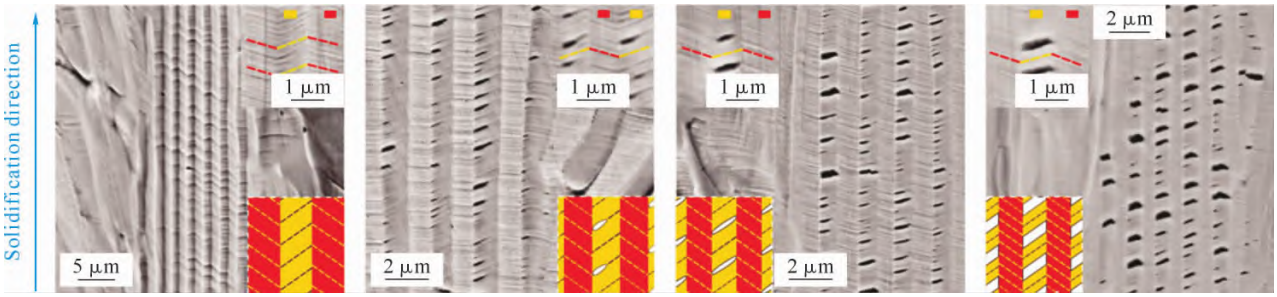

图 6 AEC 中的微裂纹演化[18]
Fig.6 Microcrack evolution in AEC[18]

中国知网 https://www.cnki.net

形成的柱状晶取向接近 <100> 和<101>，偏离了 FCC 结构的易磁化轴 <111> 方向，这是导致平行方向磁化困难的主要原因。

2.2.3　高温稳定性、抗氧化性与疲劳性能

定向凝固高熵合金在高温下展现出优异的组织稳定性和抗氧化能力。Wang 等[41]证实 $AlCoCrFeNi_{2.1}$ EHEA 在 1 100 ℃时效 200 h 后仍保持层片结构完整性，其高温抗粗化能力优于铸态合金，归因于合金的低界面能密度和迟滞扩散效应。Liu 等[42]发现定向凝固 NiCoCrFeAlW HEA 在 800 ℃下实现701 MPa 的屈服强度和 31.5%的伸长率，相边界通过锯齿形几何构型有效钝化裂纹扩展。他们还发现该成分合金在 950 ℃/100 MPa 条件下的蠕变断裂寿命较铸态提升 2.3 倍，这归因于定向晶界对晶界滑移的阻碍作用。此外，TiZrNbHfTa RHEA 经定向凝固后氧化增重速率降低 40%，因柱状晶消除了横向晶界，抑制了氧沿晶界的快速扩散[23]。

目前几乎没有对于定向凝固高熵合金疲劳性能的研究报道。现有研究表明，定向凝固能有效减小高熵合金的枝晶间距，消除横向晶界，通过调控凝固参数，还能够得到细小、弥散的纳米级第二相[11,18,23]。这均有利于提升合金的疲劳性能。

综上所述，Bridgman 定向凝固技术通过调控凝固组织和减少微观缺陷，能够显著提升高熵合金的力学性能。与铸态高熵合金相比，定向凝固高熵合金不仅表现出更高的强度–塑性协同效应，还展现出独特的变形机制。此外，定向凝固高熵合金在耐腐蚀性方面因晶界数量减少和元素分布均匀化而显著改善，并在高温环境下表现出优异的组织稳定性与抗裂纹扩展能力，显示出其在极端环境中的应用潜力。然而，目前研究多集中于力学性能的优化，对定向凝固高熵合金的其他功能特性，如抗氧化性、疲劳性能、磁性能等，以及多场耦合环境下的行为研究仍较为匮乏。未来需进一步探索凝固参数对多功能性能的影响规律以推动其实际应用。

3　总结与展望

系统综述了 Bridgman 定向凝固技术在高熵合金组织调控与性能优化中的应用。现有研究表明，通过精确控制凝固参数，定向凝固可有效消除传统铸造高熵合金中常见的晶粒粗大、成分偏析和晶界弱化等问题，显著提升材料的综合性能。在组织结构方面，定向凝固能够诱导柱状晶或单晶的形成，细化枝晶间距，优化相分布，甚至构建仿生分级结构，从而实现对材料各向异性和界面特性的主动调控。在力学性能上，定向凝固高熵合金展现出优异的强度–塑性协同效应，其强化机制主要源于位错阻碍、应力缓冲和裂纹钝化等独特变形行为。此外，定向凝固还显著改善了高熵合金的耐腐蚀性、磁学性能和高温稳定性，为其在航空航天、核能等极端环境中的应用提供了可能。然而，当前研究仍存在一些局限性。在合金体系方面，研究主要集中在 3d 过渡金属元素 HEAs，对其他类型 HEAs 的关注不足。在性能研究方面，现有工作多聚焦于力学性能，对材料的功能特性和复杂环境下的服役行为研究较为缺乏，这些研究空白为未来工作提供了重要方向。

未来定向凝固高熵合金的研究可聚焦于以下方向。

(1)开发适用于 RHEAs 和 LWHEAs 的定向凝固技术，解决高活性元素与坩埚反应的难题，探索无坩埚悬浮凝固或冷坩埚定向凝固等新方法。开展镧系、贵金属及间隙化合物 HEAs 的定向凝固研究，揭示其独特的相形成规律与性能潜力。

(2)研究探索定向凝固 HEAs 的光、电、热、磁等方面性能，推动其在功能器件中的应用。研究极端环境下组织演化与性能退化机制，建立服役寿命预测模型。

(3)结合计算热力学、相场模拟与机器学习，优化凝固路径与成分设计，实现组织–性能的精准调控。发展原位表征技术，实时追踪凝固界面动力学与缺陷形成过程，为工艺优化提供理论支撑。

定向凝固高熵合金作为连接基础研究与应用开发的桥梁，其发展需兼顾科学问题的深度与工程需求的广度。通过多学科协同创新，有望推动高性能、多功能 HEAs 在下一代能源、航天推进及极端环境装备中的规模化应用。

参考文献：

[1] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.

[2] HE F, CHEN D, HAN B, WU Q F, WANG Z J, WEI S L, WEI D X, WANG J C, LIU C T, KAI J J. Design of $D0_{22}$ superlattice with superior strengthening effect in high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2019, 167: 275-286.

[3] ZHANG Z, HAN E H, XIANG C. Irradiation behaviors of two novel single-phase bcc-structure high-entropy alloys for accident-tolerant fuel cladding[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 84: 230-238.

[4] WENG F, CHEW Y, ONG W K, MAN Y J, SUI S, TAN C L, NG F L, GOH M H, BI G J. Enhanced corrosion resistance of laser aided additive manufactured CoCrNi medium entropy alloys with oxide inclusion[J]. Corrosion Science, 2022, 195: 109965.

[5] SENKOV O N, SENKOVA S V, WOODWARD C, MIRACLE D

中国知网　https://www.cnki.net

B. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis[J]. Acta Materialia, 2013, 61(5): 1545-1557.

[6] ZHOU Y H, LIU S F, CHEN D, WU Q F, XIAO B, HE F, WANG Z J, YANG T , KAI J J. Tailoring the radiation tolerance of eutectic high-entropy alloy via phase-composition control[J]. Journal of Nuclear Materials, 2023, 584: 154561.

[7] ZHANG M, CHEN G Y, CAI Z Y, LIU J, TANG Y, HOU X M, BAI S X, LI C H. A comparative study on the corrosion of Al_2O_3, MgO and $BaZrO_3$ refractory by TiZrNbV high-entropy alloy [J]. Ceramics International, 2023, 49(23): 37464-37474.

[8] WISCHI M, CAMPO K N, STARCK L F, FONSECA E B, LOPES É S N, CARAM R. Microstructure and mechanical behavior of the directionally solidified $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high-entropy alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20: 811-820.

[9] MA S G, ZHANG S F, GAO M C, LIAW P K, ZHANG Y. A successful synthesis of the $CoCrFeNiAl_{0.3}$ single-crystal, high-entropy alloy by Bridgman solidification [J]. JOM, 2013, 65(12): 1751-1758.

[10] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT A J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375: 213-218.

[11] ZHENG H T, XU Q, CHEN R R, QIN G, LI X Z, SU Y Q, GUO J J, FU H Z. Microstructure evolution and mechanical property of directionally solidified CoCrFeMnNi high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2020, 119: 106723.

[12] KURZ W, FISHER D J. Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29(1): 11-20.

[13] ZHENG H T, CHEN R R, QIN G, LI X Z, SU Y Q, GUO J J, FU H Z. Transition of solid-liquid interface and tensile properties of CoCrFeNi high-entropy alloys during directional solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 787: 1023-1031.

[14] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, GAN J Y, CHIN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6 (5): 299-303.

[15] WANG F J, ZHANG Y, CHEN G L, DAVIES H A. Cooling rate and size effect on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy[J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2009, 131(3): 034501.

[16] CHOU H P, CHANG Y S, CHEN S K, YEH J W. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leqslant x \leqslant 2$) high-entropy alloys [J]. Materials Science and Engineering: B, 2009, 163(3): 184-189.

[17] YU Z H, YAN Y W, QIANG J F, GAO W, WANG X H, LIU X L, DU W. Microstructure evolution and compressive property variation of $Al_xCoCrFeNi$ high entropy alloys produced by directional solidification[J]. Intermetallics, 2023, 152: 107749.

[18] SHI P, LI R, LI Y, WEN Y B, ZHONG Y B, REN W L, SHEN Z, ZHEGN T X, PENG J C, LIANG X, HU P F, MIN N, ZHANG Y, REN Y, LIAW P K, RAABE D, WANG Y D. Hierarchical crack buffering triples ductility in eutectic herringbone high-entropy alloys[J]. Science, 2021, 373(6557): 912-918.

[19] CHEN H, YUAN X, REN W L, PENG J C, DING B, ZHENG T X, YU J B, LIAW P K, ZHONG Y B. A new single crystal high entropy alloy with excellent high-temperature tensile property [J]. Materials Research Express, 2020, 7(4): 046507.

[20] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, CHUANG C P, LIAW P K. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758-1765.

[21] KUMAR D, SEETHARAM R, PONAPPA K. A review on microstructures, mechanical properties and processing of high entropy alloys reinforced composite materials [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 972: 172732.

[22] CHEN B, LI S Z, DING J, DING X D, SUN J, MA E. Correlating dislocation mobility with local lattice distortion in refractory multi-principal element alloys [J]. Scripta Materialia, 2023, 222: 115048.

[23] WANG Z C, CHEN S Y, YANG S L, LUO Q, JIN Y C, XIE W, ZHANG L J, LI Q. Light-weight refractory high-entropy alloys: A comprehensive review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 151: 41-65.

[24] LIU W, HUANG S, YE C T, JIA L N, KANG Y W, SHA J B, CHEN B Q, WU Y, XIONG H P. Progress in Nb-Si ultra-high temperature structural materials: A review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 149: 127-153.

[25] LI H, ZENG S, ZHOU Y K, LI L H, ZHANG H W, ZHANG H F, ZHU W Z. High tensile strength and superelasticity of directionally solidified $Ti_{30}Ni_{30}Fe_{10}Hf_{10}Nb_{20}$ eutectic high entropy alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2022, 35(10): 1583-1590.

[26] MULLINS W W, SEKERKA R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy [J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35(2): 444-451.

[27] **朱正旺,李欢,张海峰,张宏伟,付华萌,李松涛. 兼具高强度高弹性的定向凝固 TiNiFeCoNb 轻质高熵合金及其制备**: CN202211383504.7[P]. 2023-04-04.
ZHU Z W, LI H, ZHANG H F, ZHANG H W, FU H M, LI S T. Institute of Metals, Chinese Academy of Sciences. Directional solidification TiNiFeCoNb lightweight high entropy alloy with high strength and high elasticity and its preparation: CN202211383504.7[P]. 2023-04-04.

[28] TADEO J J T. Design and characterization of lightweight non-equiatomic Al-Zn-Mg-Si medium entropy alloys[D]. Euskadi: Mondragon University, 2024.

[29] WANG L, YAO C L, SHEN J, ZHANG Y P, WANG T, GE Y H, GAO L H, ZHANG G J. Microstructures and room temperature tensile properties of as-cast and directionally solidified $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high-entropy alloy [J]. Intermetallics, 2020, 118: 106681.

[30] MA S G, ZHANG S F, QIAO J W, WANG Z H, GAO M C, JIAO Z M, YANG H J, ZHANG Y. Superior high tensile elongation of a single-crystal $CoCrFeNiAl_{0.3}$ high-entropy alloy by Bridgman solidification[J]. Intermetallics, 2014, 54: 104-109.

[31] YANG X, CHEN R, LIU T, GAO X F, FANG H Z, QIN G, SU Y Q. Formation of dendrites and strengthening mechanism of dual-phase $Ni_{36}Co_{30}Fe_{11}Cr_{11}Al_6Ti_6$ HEA by directional solidification[J].

中国知网 https://www.cnki.net

Journal of Alloys and Compounds, 2023, 948: 169806.

[32] YANG X, QIN G, FENG L, REN H ,CHEN Y, WANG Q, CHEN R R. Development of high-strength and high-ductility high-entropy alloys via directional solidification: A multifaceted strengthening approach[J]. International Journal of Plasticity, 2025: 104403.

[33] LIU T, GAO X F, QIN G, SU Y Q, GUO J J, CHEN R R. Microstructure evolution and strengthening mechanism of directional solidification $Ni_{40.5}Co_{30}Cr_{11}Fe_{11}Al_6Ta_{1.5}$ high entropy alloy[J]. Materials Characterization, 2023, 205: 113302.

[34] YANG X, XU X H, LIU T, CHEN R R, QIN G, WU S P. Microstructure evolution and mechanical properties of directionally solidified $Ni_{36}Co_{30}Fe_{11}Cr_{11}Al_8Nb_4$ high entropy alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 3691-3700.

[35] YANG X, FENG L, WANG X X, CHEN R R, QIN G, SU Y Q. Dual enhancement in strength and ductility of $Al_{1.25}CoCrFeNi_3$ eutectic high entropy alloy by directional solidification[J]. Materials Characterization, 2024, 214: 114122.

[36] BAI X, FENG X, PENG P, XU Y L, ZHANG X D, KOU X L, MA Z K. Directionally solidified NiCoCrFeAlW eutectic high-entropy alloy: Microstructure and mechanical properties[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 4821-4830.

[37] ZHENG H, CHEN R, QIN G, LI X Z, SU Y Q, DING H S, GUO J J, FU H Z. Microstructure evolution, Cu segregation and tensile properties of CoCrFeNiCu high entropy alloy during directional solidification[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 38: 19-27.

[38] 米国发,王锦永,崔红保,王有超. 多主元 FeCoNiCrCu 合金的电化学腐蚀行为研究[J]. 热加工工艺,2010, 39(20): 39-41.
MI G F, WANG J Y, CUI H B, WANG Y C. Electrochemical corrosion behavior of FeCoNiCrCu multi-principal element alloy[J]. Hot Working Technology, 2010, 39(20): 39-41.

[39] CUI H B, WANG Y, WANG J Y, GUO X F, FU H Z. Microstructural evolution and corrosion behavior of directionally solidified FeCoNiCrAl high entropy alloy[J]. China Foundry, 2011, 8137: 259-263.

[40] ZUO T, YANG X, LIAW P K, ZHANG Y. Influence of Bridgman solidification on microstructures and magnetic behaviors of a non-equiatomic FeCoNiAlSi high-entropy alloy[J]. Intermetallics, 2015, 67: 171-176.

[41] WANG L, WU X, YAO C L, SHEN J, ZHANG Y P, GE Y H, ZHANG G J. Microstructural stability of as-cast and directionally solidified $AlCoCrFeNi_{2.1}$ eutectic high-entropy alloys at elevated temperatures[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(11): 5781-5789.

[42] LIU L, WU Q, ZHU J X, BAI X Y, JIA Y H, HE F, LI J J, WANG J C, WANG Z J. Revealing cracking behavior of phase and grain boundaries in dual-phase high-entropy alloy at elevated temperatures[J]. Materials Characterization, 2025, 220: 114703.

(责任编辑:李亚敏)

中国知网 https://www.cnki.net