

引用格式: 翟小江, 司晓东. 高熵合金材料的磁热效应研究进展[J]. 有色设备, 2025, 39(2): 1-9.

ZHAI Xiaojiang, SI Xiaodong. Research progress on magnetocaloric effect of high-entropy alloys[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(2): 1-9.

# 高熵合金材料的磁热效应研究进展

翟小江<sup>1</sup>, 司晓东<sup>1, 2\*</sup>

(1. 江苏科技大学 能源与动力学院, 江苏 镇江 212100; 2. 苏州腾晖光伏技术有限公司, 江苏 苏州 215542)

**[摘要]** 高熵合金(High-entropy Alloys, HEAs)作为一种新型材料,以其优异的机械性能、耐腐蚀性和热稳定性,逐渐引起了科研界的广泛关注。近年来,研究者们发现,高熵合金不仅在传统材料应用中表现出色,还展现出显著的磁热效应,这为其在能源转换和储存领域的应用提供了新的可能性。本文综述了高熵合金材料的磁热效应研究进展,包括基本原理、制备方法及在不同温度下的磁热性能评估。此外,还探讨了影响高熵合金磁热效应的微观结构因素及元素配比的关键机制。通过对现有研究成果的分析,指出了当前研究中的不足之处与未来的发展方向,旨在为高熵合金在磁热领域的进一步应用奠定基础。

**[关键词]** 高熵合金; 磁热效应; 等温磁熵变; 相对制冷量; 稀土元素; 过渡金属

**[中图分类号]** TG132.27 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2025)02-0001-09

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.02.001

## · 研究团队介绍 ·

司晓东,江苏省“双创博士”,江苏省“科技副总”。研究团队主要从事金属功能材料的开发,涉及磁相变材料、磁晶耦合热和金属间化合物;并研究管道安全防护,如管道内流动加速腐蚀和热应力分析等。研究成果已在多家企业推广应用,产生超过百万的直接经济效益。主持中国博士后科学基金面上项目、江苏省高等学校基础科学研究面上项目、江苏省“双创博士”人才项目、江苏省产学研合作项目及企业合作项目共10余项。以第一作者和通讯作者发表科研论文40余篇,其中SCI论文30余篇,研究成果已在国内外知名学术期刊 Acta Mater.、J. Alloys Compd. 和 Mater. Des. 等上公开发表,授权发明专利7项。

长期以来,合金设计一直是冶金学家和材料科学家的热门话题。传统的合金设计通常基于1~2种主要元素,并添加少量其他元素以增强其特定性能。例如,高温合金Ni<sub>3</sub>Al以镍和铝为基础,添加硼以提高机械性能。2004年,由5种或更多主元素以近等物质的量比混合而成的高熵合金(High-entropy Alloys, HEAs)被提出,这些合金的每种元素浓度在5at%~35at%。由于其展现出非凡的特性,因此引起了广泛关注,并在冶金学领域开辟了一个新领域<sup>[1-2]</sup>。

## 1 高熵合金的特性

如图1所示,在设计合金时,以往研究人员主要关注相图的角落,以开发传统合金,这类合金仅占据设计空间的小部分。然而,随着高熵合金的出现,研究重点已转移到中部区域<sup>[3]</sup>。从概念上讲,这种转变与传统理论截然不同,为合金设计开辟了新途径,值得进一步探索。原则上,采用传统的“基体元素”方法,仅使用 $n$ 种不同的基础元素,可以获得 $n$ 种类

**[收稿日期]** 2025-01-09

**[基金项目]** 江苏省双创博士项目(JSSCBS20210994);江苏省高等学校基础科学(自然科学)研究面上项目(23KJB430015);中国博士后科学基金面上项目(2023M732564)。

**[第一作者]** 翟小江(2000—),男,甘肃天水人,硕士,研究方向为新型磁热高熵合金设计。

**[通信作者]** 司晓东(1990—),男,河南驻马店人,博士,研究方向为固态相变制冷技术开发。

型的合金。然而,如果从  $n$  个元素中选择  $p$  种元素的任意组合以形成等原子合金 ( $p = 2, 3, \dots, n$ ), 可能的合金总数  $N$  可以从  $n$  增加到  $N = 2^n - n - 1$ 。Yeh<sup>[4]</sup> 将高熵合金定义为至少包含 5 种元素的合金。即使遵循这一定义,可能的高熵合金组合物总数仍然相当庞大,甚至可能增加至 118 种,由 75% 左右的元素周期表中的金属组成。这对材料研究者在研究具有新颖性和具有实际应用价值的高熵合金时构成了巨大的挑战。

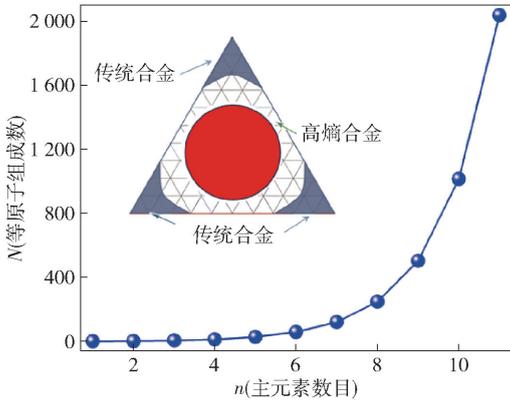


图 1 等原子组成总数随主元素总数的变化

Fig. 1 The change in the total number of equal atomic compositions with the total number of principal elements

此外,从熵的角度来看,高熵合金被定义为其构型熵大于  $1.5R$ , 其中,  $R$  是气体常数<sup>[5-7]</sup>。除了高熵合金中的主元素外,还可以添加一些微量元素(浓度低于 5at%)以优化性能。通常,由于高熵效应,体心立方或面心立方等简单的固溶体结构在高熵合金中形成,而不是有序的金属间化合物相。此外,一些高熵合金在高温下具有稳定的结构,且没有明显的组织粗化现象。高熵合金中的多种主元素不仅在成分上与传统合金存在差异,而且对系统特性产生了根本性的影响,这是由于其高熵效应、扩散缓慢和显著的晶格畸变等特性。据报道,这些合金具有高强度和硬度、优异的耐腐蚀性和耐磨性以及出色的抗疲劳性,使其成为理想的结构材料候选者<sup>[8-10]</sup>。

根据 WOS 调查显示,关于 HEAs 的文章数量大幅增加:与 2023 年相比,2024 年的年度文章数量增长了 38%;目前,这一数量仍在持续增加。然而,这些文章的研究方向主要集中在机械性能和结构应用

上,关于功能的文章却很少(功能性高熵合金的文章数量仅占总数的 6%)。此外,关于高熵合金的磁功能特性的报道较少。随着全球对环境保护和能源效率的日益关注,利用磁热效应(Magnetocaloric Effect, MCE)的固态相变制冷技术,因其节能环保的优势,为下一代制冷提供了广阔的应用前景<sup>[11-12]</sup>。然而,固态相变制冷技术面临的一个关键挑战是迫切需要开发具有显著 MCE 的材料<sup>[13]</sup>。

## 2 磁制冷材料基础知识

### 2.1 磁热效应

磁热效应(MCE)是指磁性材料在绝热磁化或退磁时发生的可逆温度变化。在磁热材料本身温度不变的情况下,在变化的磁场中呈现出吸放热现象,这是因为材料在无磁场作用下磁矩方向呈无序状态,磁熵较大;在磁场作用下材料磁矩方向趋向于磁场方向,相应的磁熵减小。MCE 可由等温磁化曲线确定,具体可由麦克斯韦方程推导出式(1)<sup>[14]</sup>。

$$\Delta S(H, T) = \int_0^H \left( \frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1)$$

式中: $\Delta S(H, T)$  为等温磁熵变; $H$  为磁场强度; $M$  为磁化强度; $T$  为温度。

如图 2 所示,  $M/M_s$  为材料的标准磁化强度,材料的居里温度为铁磁状态转变为顺磁状态的磁相变温度点,对应与  $M-T$  曲线中磁化强度变化率最大值;结合公式(1)可知,  $\Delta S(H, T)$  与  $\partial M/\partial T$  直接相关,因此,  $\Delta S(H, T)$  将在磁性材料的居里温度附近达到峰值。此外,根据磁热材料相变类型可以将其分为一级相变材料(FOPT)和二级相变材料(SOPT)。一级相变材料通常由于结构相变与磁相变耦合,使  $\partial M/\partial T$  值剧增,所以一级相变材料的等温磁熵变通常大于二级相变材料;然而一级相变材料磁熵峰值对应的半峰宽温度较窄,这意味着可调制冷温度范围较小;此外,由于结构相变过程中通常伴随着晶格畸变,致使一级相变材料相变过程存在较大的热滞,从而不利于制冷工质的商业推广。为方便表征一级相变材料与二级相变材料磁热效应的对比,研究者又提出了温度平均熵变 TEC, 计算见式(2)。

$$\text{TEC}(\Delta T_{H-c}) = \frac{1}{\Delta T_{H-c}} \max \left\{ \int_{T_{\text{mid}} - \frac{\Delta T_{H-c}}{2}}^{T_{\text{mid}} + \frac{\Delta T_{H-c}}{2}} |\Delta S_M(T, H)| dT \right\} \quad (2)$$

式中： $\Delta T_{H-C}$ 为制冷温度范围； $T_{mid}$ 为 $\Delta T_{H-C}$ 间隔处的中心温度，通常对应材料的居里温度。

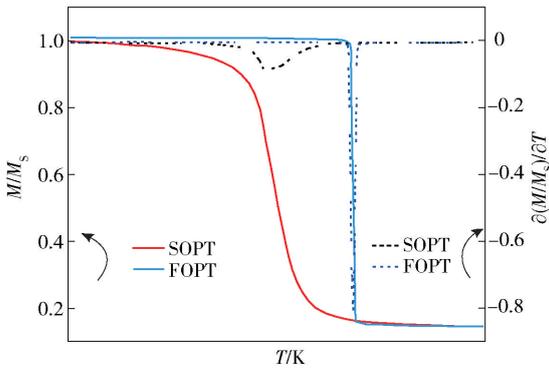


图2 磁化强度及其变化率与温度的函数

Fig. 2 Magnetization and its rate of change as a function of temperature

## 2.2 磁热材料的制冷性能

磁热材料的制冷能力为材料在磁场变化过程中吸收或放出的热量，目前主要有以下3种计算方式<sup>[15]</sup>，见式(3)~(5)。

$$RCP = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta S_M(H, T) dT \quad (3)$$

$$RCP = \Delta S_M^{\text{peak}}(H, T) \Delta T_{\text{FWHM}} \quad (4)$$

$$NRC = \frac{1}{H} \int_{T_{\text{Cold}}}^{T_{\text{Hot}}} |\Delta S_M(T, H)| dT \quad (5)$$

式中： $RCP$ 为相对制冷量； $NRC$ 标准化制冷剂容量； $T_1$ 和 $T_2$ 分别为磁熵变最大值对应半峰宽温度区间； $\Delta T_{\text{FWHM}}$ 为磁熵变最大值对半峰宽温度。

但公式(4)计算得出的相对制冷量通常比公式(3)大。公式(5)可以将不同磁场下制冷量曲线归一化为同一条曲线，方便一级相变和二级相变材料制冷性能的对比。

## 3 高熵合金

### 3.1 组分定义

高熵合金不是在传统的合金开发方法中使用1种或2种主要成分，而是采用多主元设计概念，将多种主元素以高浓度混合。通过这种方式，形成了具有高混合构型熵值( $\Delta S_{\text{mix}}$ )的多主元素合金，集中在多元相图的中心区域，如图3<sup>[16]</sup>中的 $\Delta S_{\text{mix}}$ 等值线图所示。为简单起见，使用三元合金系统进行说明，可以注意到， $\Delta S_{\text{mix}}$ 随着成分接近中心等原子区域而增加，达到最大值<sup>[17-19]</sup>。高熵合金最初被定义为由

5个或更多等原子主元素组成，这些元素形成单相无规则固溶体金属合金。如今，随着对这类新材料的不断了解，高熵合金的成分定义已进一步扩展，从等原子区域延伸至非等原子区域，并不再局限于单相固溶体的要求。与传统合金化方法相比，高熵合金具有更大的组成空间、新的可行元素组合和有趣的特性。因此，目前高熵合金的研究范围还包括4种主要元素的材料、金属间化合物和陶瓷化合物以及各类型相的微观结构<sup>[20-21]</sup>。

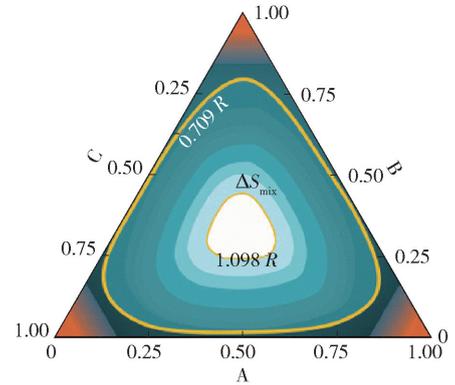


图3 三元合金的构型熵等值线图<sup>[16]</sup>

Fig. 3 Conformational entropy contour diagram of ternary alloys<sup>[16]</sup>

### 3.2 高熵合金熵的定义

对于此定义，要计算 $\Delta S_{\text{mix}}$ 的方程见公式(6)。

$$\Delta S_{\text{mix}} = R \sum x_i \ln x_i \quad (6)$$

式中： $R$ 为气体常数； $x_i$ 为第 $i$ 个元素的摩尔分数。

高熵合金设计的阈值使用 $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.5R$ ，尽管其他定义或解释(即 $1.61R$ )可以在相关文献中找到。例如，各元素比例占5~35 at %的五元合金公式将产生 $\Delta S_{\text{mix}} = 1.36R$ (各元素比例为35% A、35% B、20% C、5% D和5% E)，而 $1.61R$ 的 $\Delta S_{\text{mix}}$ 值是等原子组成中五元高熵合金可达到的最大值。这种情况会被基于成分的定义视为HEA，而不是基于熵的定义。如图4所示，为了在两个定义之间找到折中方案，目前公认 $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.5R$ 为考虑高熵合金阈值的结果。

### 3.3 磁热高熵合金的设计策略

高熵合金的设计通常通过改变合金元素的比例、热处理参数或向合金中添加不同元素，以改变合金的微观组织，从而改进原有合金体系，获得优异性能的材料。

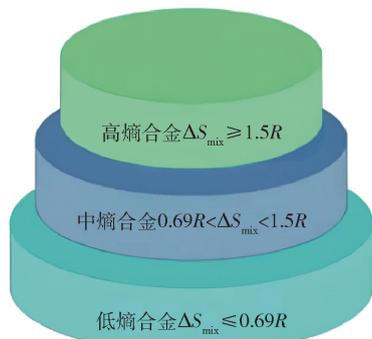


图 4 高熵合金根据熵的划分

Fig. 4 Classification of high-entropy alloys based on entropy

在磁热高熵合金的设计中,通常以等原子或近等原子组成作为前提。这类合金通常由全稀土元素或稀土元素(RE)与过渡金属(TM)元素的混合物组成。对于全稀土元素,他们会产生零混合焓值和较小的原子半径差,从而形成特定的晶体微观结构。而RE-TM高熵合金则产生负混合焓值和较大的原子半径差,这会阻碍结晶并导致高熵块状金属玻璃(HE-BMG)的形成。

在高熵合金中,多种元素以接近相等的物质的量比存在,导致原子排列的无序程度增加。由于每种元素在晶体结构中随机分布,微观状态数增多,从而增加了构型熵。高熵带来的高无序性有助于抑制特定金属间化合物的形成,促进单相固溶体的生成。单相固溶体结构相对简单且均匀,有助于减少相分离的倾向,增强合金的热力学稳定性。在以下部分中,将重点介绍等原子磁热高熵合金的研究进展。

## 4 高熵合金磁热效应的研究进展

### 4.1 非等原子比高熵合金

在非等原子比高熵合金中,各组成元素的原子百分比不相等。这种设计更加灵活,可根据实际需求调整各元素的含量,以优化合金性能。这类合金通常具有更复杂的结构和磁热性能。Yin等<sup>[22]</sup>基于二元共晶团簇法,利用Dy和Ho替代Gd设计了新型高熵金属玻璃 $Gd_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$ ,发现由于合金在低温范围内具有较大的局部团簇分散平均值,导致其具有较大制冷温宽,并确立了合金微观结构与磁热效应之间的关联性,这有助于理解高熵金属玻璃磁热行为的物理机制。Zheng等<sup>[23]</sup>通过调控Si/Ge制备了 $(MnNi)_{0.6}Si_{0.62}(FeCo)_{0.4}Ge_{0.38}$ 高熵合金,表

现出优异的综合性能,在 $\Delta H = 5 T$ 磁场变化下,最大熵变 $\Delta S_{max}$ 可达 $48.5 J/(kg \cdot K)$ ,且 $T_c = 309 K$ 接近于室温,与现有报道的高熵磁热材料相比,该合金具有显著的磁热性能。Zheng等<sup>[24]</sup>构建了新型高熵磁热合金 $Mn_{0.6}Ni_{1-x}Si_{0.62}Fe_{0.4}Co_xGe_{0.38}$ (其中, $x = 0.4, 0.45$ 和 $0.5$ ),使合金从高温 $Ni_2In$ 型相到低温 $TiNiSi$ 型相呈现出磁结构相变耦合特征,在 $5 T, 309 K$ 下, $x = 0.4$ 合金的巨大磁熵变为 $48.5 J/(kg \cdot K)$ ;此外,在 $306.5 K$ 时的绝热温度变化( $\Delta T_{ad}$ )为 $8.6 K$ 。显著的 $\Delta S_M$ 和 $\Delta T_{ad}$ 使MnNiSi基高熵合金成为潜在的商业化磁制冷工质。Huang等<sup>[25]</sup>设计 $MM'X$ (其中, $M, M'$ 为过渡金属, $X$ 为主族元素)高熵合金,同样可以使合金磁相变与结构相变耦合,如 $Mn_xFe_{1-x}Ni_{0.6}Co_{0.4}Si_{0.62}Ge_{0.38}$ ( $x = 0.43, 0.45, 0.48, 0.50$ )则呈现出优异的磁热和负热膨胀性能,在 $2 T$ 磁场和居里温度为 $206 K$ 下呈现 $16 J/(kg \cdot K)$ 的巨大磁熵变,表明 $MM'X$ 基高熵合金同样具备实现制冷工质商业化应用的潜力。Wang等<sup>[26]</sup>通过微量Sc元素掺杂制备 $(GdTbDyHo)_{100-x}Sc_x$ ( $x = 0 \sim 0.5 at \%$ )高熵合金,揭示了微量Sc元素掺杂是一种有效提高稀土高熵合金磁热性能的途径。Fruhling等<sup>[27]</sup>研究了亚铁磁和反铁磁序列及超磁跃迁对合金磁热效应的影响,并将研究结果扩展到该家族系列高熵稀土合金,为增强低稀土含量高熵合金磁热效应提供一些理论指导。部分其他非等原子比高熵合金的磁热参数如表1所示。与现有的中低熵合金相比,非等原子比高熵合金表现出优异的制冷性能。这些合金有效减少了稀土元素的使用量,有利于制冷工质的商业推广。

### 4.2 等原子比高熵合金

磁热材料的磁熵变范围狭窄,将限制磁制冷的工作温度范围,阻碍了磁制冷工质的商业化应用。Sun等<sup>[36]</sup>通过电弧熔炼法制备了 $La(Fe, Si)_{13}$ 基高熵磁热材料,利用等物质的量过渡金属元素(如Mn、Co、Ni和Cr)替代部分Fe元素,在确保 $La(Fe, Si)_{13}$ 稳定相的同时,显著提高了半峰宽温度 $\delta T_{FWHM}$ ,使其工作温度范围增加了 $141.3\%$ 。这一研究结果为设计新型高熵磁热材料提供了新方法。Wang等<sup>[37]</sup>研究了正交结构的 $GdErHoCoM$ ( $M = Cr$ 和 $Mn$ )稀土高熵合金磁特性及磁热效应。在 $5 T$ 磁场下, $GdErHoCoCr$ 和 $GdErHoCoMn$ 合金表现出的最大磁熵变和相对制冷量值分别为 $12.29 J/(kg \cdot K)$ ,

表 1 部分非等原子比高熵合金磁热参数

Table 1 Magnetocaloric parameters of some non-equiatomic high-entropy alloys

合金	$T_c/K$	$\Delta H/T$	$-\Delta S_M/(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$	$RCP/(J \cdot kg^{-1})$
$Gd_{25}Co_{25}Al_{25}Ho_{20}Y_5$ [28]	53	5	8.79	547
$Gd_{36}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$ [28]	34	5	7.76	459
$Gd_{36}Y_{20}Al_{24}Co_{20}$ [29]	34	5	7.76	459
$Dy_{55}Co_{30}Al_{10}Si_5$ [29]	23	5	9.10	350.60
$Dy_{36}Ho_{20}Co_{20}Al_{24}$ [30]	44	5	9.49	417
$Gd_{25}Co_{25}Al_{25}Y_{15}Dy_{10}$ [31]	47	5	6.76	424
$Cu_{22}Al_{18}Ho_{22}Tm_{20}Gd_{18}$ [31]	105	5	8.70	401.80
$Tb_{55}Co_{17.5}Al_{27.5}$ [32]	69	5	6.36	407.60
$(Gd_{0.5}Tb_{0.5})_{55}Co_{17.5}Al_{27.5}$ [32]	57	5	4.57	320.96
$(Gd_{1/3}Tb_{1/3}Dy_{1/3})_{55}Co_{17.5}Al_{27.5}$ [32]	33.6	5	8.04	530.70
$Tm_{39}Ho_{16}Co_{20}Al_{25}$ [32]	49	5	18.34	—
$Gd_{55}Co_{20}Al_{25}$ [33]	4.2	5	7.50	—
$Gd_{25}Co_{25}Al_{25}Ho_{20}Y_5$ [34]	53	5	8.79	547
$Dy_{55}Co_{30}Al_{10}Si_5$ [35]	53	5	9.10	350.60

746 J/kg 和 10.13 J/(kg·K), 606 J/kg, 表明 GdEr-HoCoM (M = Cr 和 Mn) 合金展现出优异的磁热性能, 且易于制造, 有望用于磁制冷商业推广应用。Lei 等<sup>[38]</sup> 研究了  $Gd_{20}Dy_{20}Er_{20}Al_{20}M_{20}$  (M = Fe、Co、Ni) 高熵合金的磁热效应。其中,  $Gd_{20}Dy_{20}Er_{20}Al_{20}Co_{20}$  非晶合金在 5 T 下的最大磁熵变为 9.59 J/(kg·K), 相对制冷量为 613 J/kg, 这一结果明显大于多数稀土基非晶合金, 较高的磁熵变和相对制冷量表明了其可在低温制冷应用的可能性。Wei 等<sup>[39]</sup> 通过溶体抽拉工艺制备了  $Sm_{20}Gd_{20}Dy_{20}Co_{20}Al_{20}$  合金纤维, 5 T 磁场变化下, 其最大磁熵变和相对制冷量分别达到 6.34 J/(kg·K) 和 422.09 J/kg。此外, 温度平均熵 (3 K 和 10 K) 下的变化分别为 6.32 J/(kg·K) 和 6.27 J/(kg·K)。这些良好的磁热性能凸显了其在低温区域应用中作为磁制冷材料的巨大潜力。Yang 等<sup>[40]</sup> 研究了溶体抽拉工艺制备 HoDyGdCoAl 的非晶合金玻璃形成能力、磁热效应和制冷性能。发现在 7 T 的磁场变化下, 最大磁熵变、 $\delta T_{FWHM}$  和相对制冷量分别达到 10.9 J/(kg·K)、84.2 K 和 742.4 J/kg。结合较宽的制冷温宽和较大的制冷量, 表明该非晶合金带可以用作氢液化温度区的潜在磁制冷材料。Wei 等<sup>[41]</sup> 成功制备了 3 种 GdDyCoAl 稀土基的高熵合金, 结果表明  $Gd_{25}Dy_{25}Co_{25}Al_{25}$ 、 $Tb_{20}Gd_{20}Dy_{20}Co_{20}Al_{20}$  和  $Ho_{20}Gd_{20}Dy_{20}Co_{20}Al_{20}$  纤维均具有非晶态结构, 在居里温度 47 ~ 63 K 附近发生二级相变, 5 T 磁场变化下, 磁熵变峰值范围为 8.2 ~

10.2 J/(kg·K), 相对制冷量为 504 ~ 507 J/kg, 显示了其卓越的制冷能力。Zhu 等<sup>[42]</sup> 为了进一步增强磁热性能并减少稀土用量, 在 TbDyHoEr 基体中添加具有相同六方结构的 3 d 过渡金属 Ti 和 Co, 制备了 TbDyHoErM (M = Ti, Co)。结果表明, Ti 的添加不会改变母体的六方结构并能保持母体优异的磁热效应, 在 5 T 磁场变化下, TbDyHoErTi 合金的磁熵变和制冷量值分别为 6.66 J/(kg·K) 和 779.22 J/kg; 加入 Co 后, TbDyHoErTiCo 最大磁熵变提高到 11.32 J/(kg·K), 但由于表面效应的消失, 相对制冷量下降到 482.66 J/kg。研究结果不仅为低稀土元素掺杂提供了方向, 也为实际的磁制冷工质的应用提供了新的选择。此后, Zhu 等<sup>[43]</sup> 又研究了单晶 TbDyHoEr 的磁相变、磁热效应和磁相图。通过熔融纤维处理, 在 5 T 磁场下, TbDyHoEr 的相对制冷量从 883.19 J/kg 提升至 1 049.22 J/kg, 显著提升了 TbDyHoEr 高熵合金作为高效磁制冷材料的应用潜力。Xue 等<sup>[44]</sup> 合成了具有非晶结构的 GdTbDyHoErTmCoAl 和 GdTbDyHoErTmCoNi 稀土基高熵合金, 表现出优异的磁热效应, 这 2 种合金在氢液化温度范围内均表现出二级相变特征。此外, 由于复杂的磁相互作用, 观察其低温下的自旋玻璃样行为。纳米晶体 GdTbDyHoErTmCoNi 高熵合金与单一非晶结构的合金相比, 该合金具有更强的磁交换相互作用, 为设计具有优异磁热效应的氢液化应用的高熵合金指明了方向。Yu 等<sup>[45]</sup> 报道,  $Er_{20}Ho_{20}Dy_{20}Cu_{20}Ni_{20}$  高熵金属

玻璃表现出优异的磁制冷性能,在 7 T 磁场变化下,最大磁熵值可达 12.5 J/(kg·K),在 6~60 K 的温度范围内,相应的制冷量值可达 60 J/kg。Díaz 等<sup>[46]</sup>对一级磁相变 Fe-Mn-Ni-Ge-Si 高熵合金进行热处理工艺,发现经过 673 K 下低温热处理后,合金在保持的微观结构不变的同时,磁热效应和相变温度得

到了显著提升,并超越了先前的研究,使其成为现有传统高性能磁热材料的有力竞争者。表 2 显示了部分等原子比高熵合金的居里温度、磁熵变和相对制冷量的数值。可以发现,部分化合物的磁熵变可达到 Gd(5T,10 J/(kg·K)) 的 2 倍,这表明等原子比高熵合金在固态相变制冷工质的研发中具有重要意义。

表 2 部分等原子比高熵合金磁热参数

Table 2 Magnetocaloric parameters of some equiatomic high-entropy alloys

合金	$T_C/K$	$\Delta H/T$	$-\Delta S_M/(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$	$RCP/(J \cdot kg^{-1})$
Gd <sub>20</sub> Ho <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> <sup>[28]</sup>	55	5	5.10	446
Gd <sub>20</sub> Ho <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> <sup>[29]</sup>	55	5	5.10	446
Gd <sub>25</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>25</sub> Y <sub>25</sub> <sup>[30]</sup>	39	5	6.02	413
SmGdDyCaAl <sup>[30]</sup>	52	5	6.34	332.93
GdTbHoErLaY <sup>[31]</sup>	120	5	5.85	—
GdTbDyNiAl <sup>[32]</sup>	45	5	7.25	—
GdHoErNiAl <sup>[33]</sup>	25	5	9.50	—
Er <sub>20</sub> Gd <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> <sup>[47]</sup>	43	5	9.11	515.30
Gd <sub>25</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>25</sub> Y <sub>25</sub> <sup>[48]</sup>	39	5	6.02	413
Ho <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> <sup>[48]</sup>	18	5	12.60	468
Gd <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> <sup>[49]</sup>	79	5	6.50	519
Gd <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> CO <sub>20</sub> <sup>[49]</sup>	41	5	9.59	485
Gd <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> <sup>[49]</sup>	36	5	8.27	396
GdTbHoErLa <sup>[50]</sup>	127	5	5.92	—
Er <sub>20</sub> Gd <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> <sup>[51]</sup>	43	5	9.11	515.30
Ho <sub>20</sub> Er <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Dy <sub>20</sub> <sup>[52]</sup>	18	5	12.60	468

## 5 总结与展望

本文旨在通过梳理和总结高熵合金的磁热效应研究进展,识别当前研究中的空白与不足,提出未来可能的研究方向。具体而言,如何系统地探索不同元素组合、高熵合金的微观结构以及合成工艺对磁热效应的影响,成为未来研究的重要课题。此外,发展更为准确的理论模型以及解释和预测高熵合金的磁热效应,也是亟待解决的问题。

目前,关于高熵合金的磁热效应研究已显示出其广阔的潜力,但仍存在一些不足之处。一方面,许多研究集中于特定合金体系,而对其他可能具备优越磁热性能的合金组合的探索较少;另一方面,虽然

已有部分试验数据,但对于磁热效应的理论解释和量化模型尚不完善。此外,目前的研究大多数依赖于单一的试验方法,缺乏多种手段的交叉验证,导致结果的可靠性和通用性受到限制。通过这些研究,期望促进高熵合金在磁热应用领域的进一步发展,为新材料的设计提供理论指导及实践依据。

### [参考文献]

- [1] Ma Y, Wang W, He J, et al. Medium/high entropy alloys with heterogeneous structures for superior properties: a review [J]. *Materials Today Advances*, 2025, 25: 100553.
- [2] Wagner C, George E P, Laplanche G. Effects of grain size and stacking fault energy on twinning stresses of single-phase Cr<sub>x</sub>Mn<sub>20</sub>Fe<sub>20</sub>Co<sub>20</sub>Ni<sub>40-x</sub> high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2025, 282: 120470.

- [3] Liu C, Zhang L C, Wang K, et al. Improving strength and plasticity *via* pre-assembled dislocation networks in additively manufactured refractory high entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2025, 283: 120526.
- [4] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high entropy alloys with multiple elements: novel alloy design concept and outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6: 299 – 303.
- [5] Gorsse S, Lin W C, Murakami H, et al. Advancing refractory high entropy alloy development with AI-predictive models for high temperature oxidation resistance [J]. *Scripta Materialia*, 2025, 255: 116394.
- [6] Zhang Z, Cheng Y, Wang X, et al. Investigation on tensile property and mechanism of partially recrystallized  $Al_{0.1}CoCrFeNi$  high-entropy alloy after cold rolling and annealing treatment [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2025, 921: 147572.
- [7] Liu H, Li T, Chen C, et al. Unraveling the fracture behavior of  $AlCoCrFeNi_{2.1}$  eutectic high-entropy alloy under impact loading [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 214: 170 – 179.
- [8] Gao W, Dong Y, Jia X, et al. Novel  $CoFeAlMn$  high-entropy alloys with excellent soft magnetic properties and high thermal stability [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2023, 153: 22 – 31.
- [9] Zhao C, Li J, He Y, et al. Effect of strong magnetic field on the microstructure and mechanical-magnetic properties of  $AlCoCrFeNi$  high-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153407.
- [10] Li J, Ma X, Lu K, et al. Unusual deformation mechanisms evoked by hetero-zone interaction in a heterostructured FCC high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2025, 282: 120516.
- [11] Law J Y, Moreno-Ramírez L M, Díaz-García Á, et al. Current perspective in magnetocaloric materials research [J]. *Journal of Applied Physics*, 2023, 133 (4): 040903.
- [12] Zhang Y, Hao W, Lin J, et al. Geometrically frustrated  $Gd_2Ti_2O_7$  oxide: a comprehensive exploration of structural, magnetic, and magnetocaloric properties for cryogenic magnetic cooling applications [J]. *Acta Materialia*, 2024, 272: 119946.
- [13] Tang J, Jia W, Wang Y, et al. Phase evolution and magnetic properties of rapidly solidified Si-substituted  $CoCrFeMnNi$  high entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177608.
- [14] 曾伟奇. Ni-Mn 基 Heusler 合金相变和磁热效应的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2018.
- [15] 赵军求. 六角结构锰基三元合金的磁相变研究[D]. 无锡:江南大学, 2018.
- [16] Mishra R K, Shahi R R, Singh A R, et al. Synthesis, characterizations, and magnetic properties of  $FeCoNiTi$ -based high-entropy alloys [J]. *Emergent Materials*, 2020, 3(5): 655 – 662.
- [17] Chaudhary V, Mantri S A, Ramanujan R V, et al. Additive manufacturing of magnetic materials [J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 114: 100688.
- [18] Hu X, Xu Z, Jia X, et al. Microstructure and magnetic properties of  $AlCoCrCuFeNi$  high-entropy alloy prepared by selective laser melting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177740.
- [19] Law J Y, Franco V. Review on magnetocaloric high-entropy alloys: design and analysis methods [J]. *Journal of Materials Research*, 2023, 38(1): 37 – 51.
- [20] Yu P F, Zhang L J, Chen H, et al. The high entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high pressure sintering [J]. *Intermetallics*, 2016, 17: 82 – 87.
- [21] Zhang Q, Xu H, Tan XH, et al. The effects of phase constitution on magnetic and mechanical properties of  $FeCoNi(CuAl)_x$  ( $x = 0 \sim 1.2$ ) high-entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 693: 1061 – 1067.
- [22] Yin H, Wang J Q, Huang Y, et al. Relating microstructure to magnetocaloric properties in  $RE_{36}Tb_{20}Co_{20}Al_{24}$  ( $RE = Gd, Dy$  or  $Ho$ ) high-entropy metallic-glass microwires designed by binary eutectic clusters method [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 149: 167 – 176.
- [23] Zheng Z G, Chen X L, Wang H Y, et al. Giant magnetocaloric effects of  $MnNiSi$ -based high-entropy alloys near room temperature [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 966: 171483.
- [24] Zheng Z, Huang P, Chen X, et al. Enhanced Magnetocaloric Properties of the  $(MnNi)_{0.6}Si_{0.62}(FeCo)_{0.4}Ge_{0.38}$  high-entropy alloy obtained by Co substitution [J]. *Entropy*, 2024, 26(9): 799.
- [25] Huang P Y, Zheng Z G, Da S, et al. Large magnetocaloric effect and negative thermal expansion of  $Mn-Ni-Si-Fe-Co-Ge$  high-entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1007: 176394.
- [26] Wang L, Lu Z, Wu Y, et al. Effect of Sc addition on

- magnetocaloric properties of GdTbDyHo high-entropy alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2024, 26 (4): 2300616.
- [27] Fruhling K, Yao X, Streeter A, et al. Characterization of the magnetocaloric effect in  $\text{RMn}_n\text{Sn}_n$  including high-entropy forms [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 319: 129230.
- [28] Sheng W, Wang J Q, Wang G, et al. Amorphous microwires of high entropy alloys with large magnetocaloric effect [J]. *Intermetallics*, 2018, 96: 79 – 83.
- [29] Pang C M, Yuan C C, Chen L, et al. Effect of yttrium addition on magnetocaloric properties of Gd–Co–Al–Ho high entropy metallic glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020, 549: 120354.
- [30] Liang L, Hui X, Zhang C M, et al. A Dy-based bulk metallic glass with high thermal stability and excellent magnetocaloric properties [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2008, 463(1–2): 30–33.
- [31] Huo J, Huo L, Li J, et al. High-entropy bulk metallic glasses as promising magnetic refrigerants [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(7): 073902.
- [32] F, Yuan C, Pang C, et al. Entropy tailoring of thermodynamic behaviors and magnetocaloric effects in (GdTbDy)CoAl metallic glasses [J]. *Materials and Design*, 2024, 238: 112653.
- [33] Zhang Y, Zhu J, Hao Z, et al. Tunable magnetic phase transition and magnetocaloric effect in the rare-earth-free Al–Mn–Fe–Co–Cr high-entropy alloys [J]. *Materials and Design*, 2023, 229: 111894.
- [34] Wei S J, Shen H X, Zhang L Y, et al. Microstructure and magnetocaloric properties of melt-extracted SmGdDy–CoAl high-entropy amorphous microwires [J]. *Rare Metals*, 2024, 43(3): 1234–1242.
- [35] Pang C, Yuan C, Chen L, et al. Effect of yttrium addition on magnetocaloric properties of Gd–Co–Al–Ho high entropy metallic glasses [J]. *J Non-Cryst Solids* 2020; 549: 120354.
- [36] Sun Y, Lv W, Liang Y, et al. Magnetocaloric properties of transition metal doped high entropy LaFe11Si2 alloys on Fe sites [J]. *Scripta Materialia*, 2023, 223: 115068.
- [37] Wang X, Zong S, Zhang Y, et al. The large magnetocaloric effect in GdErHoCoM (M = Cr and Mn) high-entropy alloy ingots with orthorhombic structures [J]. *Applied Physics Letters*, 2024, 124(12): 122412.
- [38] Lei G, Ma H J, Wang P Y, et al. Cryogenic temperature magnetocaloric effect and critical behavior of GdDyErAlM (M = Fe, Co, Ni) high entropy amorphous alloys [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 32: 1493–1508.
- [39] Wei S J, Shen H X, Zhang L Y, et al. Microstructure and magnetocaloric properties of melt-extracted SmGdDy–CoAl high-entropy amorphous microwires [J]. *Rare Metals*, 2024, 43(3): 1234–1242.
- [40] Yang C, Liu C, Tian L, et al. HoDyGdCoAl high-entropy amorphous alloys working at full temperature range for hydrogen liquefaction with large magnetocaloric effects [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1005: 176068.
- [41] Wei S, Dahlström A, Shen H, et al. Microstructure and magnetocaloric behavior of GdDyCoAl-based high-entropy metallic glass microwires [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1006: 176308.
- [42] Zhu W H, Ma L, He M F, et al. Large refrigerant capacity induced by table-like magnetocaloric effect in high-entropy alloys TbDyHoEr [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2023, 25(11): 2201770.
- [43] Zhu W H, He M F, Ma L, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect of TbDyHoErM (M = Ti, Co) high entropy alloys [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2024, 35(17): 1157.
- [44] Xue L, Shao L, Zhang B, et al. Magnetic behaviors and magnetocaloric effects in rare earth high-entropy amorphous/nanocrystalline alloys [J]. *Journal of Rare Earths*, 2024, 42(1): 129–136.
- [45] Yu S L, Tian L, Wang J F, et al. Magnetic and magnetocaloric effect of  $\text{Er}_{20}\text{Ho}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}$  high-entropy metallic glass [J]. *Chinese Physics B*, 2024, 33(5): 057502.
- [46] Díaz-García Á, Law J Y, Moreno-Ramírez L M, et al. Stress-relieved Fe–Mn–Ni–Ge–Si high-entropy alloys: A path for enhancing the magnetocaloric response [J]. *Scripta Materialia*, 2025, 258: 116492.
- [47] Wei S J, Shen H X, Zhang L Y, et al. Microstructure and magnetocaloric properties of melt-extracted SmGdDy–CoAl high-entropy amorphous microwires [J]. *Rare Metals*, 2024, 43(3): 1234–1242.
- [48] Liang L, Hui X, Wu Y, et al. Large magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_{36}\text{Y}_{20}\text{Al}_{10}\text{Co}_{20}$  bulk metallic glass [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 457(1–2): 541–544.
- [49] Tian L, Fu Q, Mo Z, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of  $\text{R}_{55}\text{Co}_{30}\text{Al}_{10}\text{Si}_5$  (R = Ho, Dy) metallic glass ribbons [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materi-*

- als, 2023, 576: 170770.
- [50] Pang C M, Chen L, Xu H, et al. Effect of Dy, Ho, and Er substitution on the magnetocaloric properties of Gd-Co-Al-Y high entropy bulk metallic glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 154101.
- [51] Wei S, Shen H, Zhang L, et al. Magnetic properties and magnetocaloric effects of rare-earth based high-entropy amorphous microwires [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 33: 6216–6222.
- [52] Pang C M, Chen L, Xu H, et al. Effect of Dy, Ho, and Er substitution on the magnetocaloric properties of Gd-Co-Al-Y high entropy bulk metallic glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 154101.

## Research progress on magnetocaloric effect of high-entropy alloys

ZHAI Xiaojiang<sup>1</sup>, SI Xiaodong<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Energy and Power, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, China;

2. Suzhou Tenghui Photovoltaic Technology Co., Ltd., Suzhou 215542, China)

**Abstract:** High-entropy Alloys (HEAs), as a new class of materials, have garnered significant attention in the scientific community due to their exceptional mechanical properties, corrosion resistance, and thermal stability. In recent years, researchers have discovered that HEAs not only excel in traditional material applications but also exhibit remarkable magnetocaloric effects, opening up new possibilities for their use in energy conversion and storage. This paper reviews the research advancements in the magnetocaloric effects of high-entropy alloys, including their fundamental principles, preparation methods, and evaluation of magnetocaloric performance at varying temperatures. Furthermore, it explores the key mechanisms related to microstructural factors and element selection that influence the magnetocaloric effects of HEAs. By analyzing existing research findings, this study identifies the current shortcomings and outlines future directions for development, aiming to lay a foundation for further applications of high-entropy alloys in the magnetocaloric field.

**Keywords:** high-entropy alloys; magnetocaloric effect; isothermal magnetic entropy change; relative refrigeration capacity; rare earth element; transition metal ▲