

CrCoNi 基多主元合金研究进展

潘云炜, 董安平, 杜大帆, 周 阳, 何 林, 李仲杰,
汪东红, 疏 达, 祝国梁, 孙宝德

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要: 总结了近期引起国内外众多学者关注的 CrCoNi 基多主元合金的研究现状。首先简要地介绍了 CrCoNi 基合金的发展历史, 详细分析了该合金的变形机理, 其中包括变形孪晶的形成原因及其对合金性能产生的影响。其次介绍了包括冷轧、热轧和增材制造在内的多种加工工艺对该合金显微组织及力学性能的影响。目前制备 CrCoNi 合金应用最广泛的方法是“铸造-冷轧-热处理”。但是有学者研究发现, 通过增材制造制备的 CrCoNi 合金, 其强度在不经任何打印后热处理就与传统冷轧+热处理方式制备的合金相当, 说明 CrCoNi 合金是一种非常适合于增材制造加工的合金。随后, 分类讨论了多种合金元素对 CrCoNi 基多主元合金显微组织、相稳定性和力学性能的影响。其中 Al 和 Ti 的复合添加使面心立方 (FCC) 基体上析出了 γ' 相, 对 CrCoNi 合金的强化效果最为显著, 明显改善了合金的力学性能。最后, 提出了 CrCoNi 基多主元合金的后续研究方向及其潜在应用背景。

关键词: 多主元合金; CrCoNi; 合金元素; 增材制造; 力学性能; 变形孪晶

中图分类号: TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)04-0241-10

Research Progress of CrCoNi-Based Multi-Component Alloys

PAN Yunwei, DONG Anping, DU Dafan, ZHOU Yang, HE Lin, LI Zhongjie,
WANG Donghong, SHU Da, ZHU Guoliang, SUN Baode

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: This review comprehensively summarizes the recent researches of CrCoNi-based multi-component alloys which have attracted broad interest of researchers at home and abroad. The development history and research progress of CrCoNi-based alloys are briefly introduced. The deformation mechanism of the alloy is analyzed in detail, including the formation of the deformation twins and the effects on mechanical properties. Secondly, the effects of various processing techniques including cold rolling, hot rolling and additive manufacturing on the microstructures and mechanical properties of the CrCoNi-based alloy are presented. At present, the most widely used method of preparing CrCoNi alloy is “casting-cold rolling-heat treatment”. However, some researchers have discovered that the mechanical properties of the additive manufactured CrCoNi-based alloys without any post heat treatment are comparable to that of the alloys prepared by the traditional cold rolling and heat treatment, indicating that CrCoNi alloy is very suitable for additive manufacturing. Then the influences of various alloying elements on the microstructures, phase stability and mechanical properties of the CrCoNi-based multi-component alloy are also discussed. Among them, the addition of Al and Ti has the strongest strengthening effect on the CrCoNi alloy, which causes the precipitation of γ' phase on the FCC matrix, improving the mechanical properties of the alloy. Finally, future research directions and potential applications of CrCoNi-based alloys are proposed.

Key words: multi-component alloys; CrCoNi; alloying elements; additive manufacturing; mechanical properties; deformation twins

收稿日期: 2020-07-29 修回日期: 2020-09-17

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51771118); 国家自然科学基金钢铁联合基金项目(U1760110)

第一作者: 潘云炜, 男, 1994 年生, 博士研究生

通讯作者: 董安平, 男, 1977 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: apdong@sjtu.edu.cn

周 阳, 男, 1988 年生, 助理研究员, 硕士生导师,

Email: yzhou76@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202007038

1 前 言

Yeh 等最初将包含 5 种及以上元素, 且每种合金元素的含量均在 5%~35% (原子数分数) 之间的固溶合金定义为多主元合金^[1-4]。这种新型合金颠覆了人们对传统合金设计的理念, 掀起了多主元合金的研究热潮。多主元合金具有良好的高温相稳定性以及耐高温软化、耐

高温氧化以及耐磨等优异性能^[5-8], 有望成为新一代高温结构材料, 应用于如航空、航天以及能源化工等领域中。除了在高温段的优势之外, 多组元合金在低温下, 也具有非常优异的性能。例如 CoCrFeNiMn 合金在低温下具有出色的抗断裂性, 可用于制造在低温环境下使用的结构材料。目前, 一些性能优异的多主元合金材料已经开始逐步投入实际生产及商业应用中, 如 AlCoCrFeNi 等^[6, 9]。

CrCoNi 合金是 Gludovatz 等^[10] 于 2016 年首次在 *Nature Communication* 上报道的一种仅含有 3 种合金元素的等摩尔比多主元合金, 该合金的摩尔熵 ($\Delta S = 1.10R$, 其中 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 为气体常数) 低于传统多主元合金^[11]。同时, 因为它是一种单相面心立方 (FCC) 结构的固溶体, 且合金在变形过程中会产生大量的变形孪晶, 使之具有很高的塑性, 以及非常明显的加工硬化效果, 因此该合金的强韧性优于大多数的多主元合金和多相合金^[11]。CrCoNi 合金由于其优异的力学性能, 近些年受到了国内外学者的广泛关注, 并开展了大量相关研究。本文主要介绍了该合金的变形机理, 详细归纳了不同加工工艺、热处理工艺以及多种不同的合金化元素添加后对其显微组织、相稳定性和力学性能的影响。

2 CrCoNi 合金的变形机理

CrCoNi 的晶体结构为单相面心立方固溶体, 其强度-塑性优于几乎所有多主元合金和大多数多相合金。Gludovatz 等^[10] 的研究表明, 该合金在室温下的抗拉强度接近 1 GPa, 断裂应变高达 70%。随着温度的降低, CrCoNi 合金的强度和延展性均有不同程度的提高, 在 -196 °C 时, 其抗拉强度达 1.3 GPa 以上, 断裂应变接近 90%。该合金具有优异力学性能的原因是在变形过程中存在很高的位错密度和大量变形纳米孪晶, 导致持续稳定的加工硬化, 从而抑制了塑性失稳。

为了更深一步了解 CrCoNi 合金的变形行为, 浙江大学 Zhang 等^[12] 通过原位透射电镜观察了该合金的微观变形机理, 发现该合金在变形过程中, 每个晶粒内都建立了三维分层孪生网络, 阻碍了变形过程中位错的运动。通过第一性原理计算结果可知, 该合金具有非常低的层错能, 这是三维孪生网络产生的主要原因。此外, CrCoNi 合金具有优异力学性能并不仅仅依靠变形纳米孪晶, 应变诱导的面心立方 \rightarrow 密排六方 (FCC \rightarrow HCP) 相变也起到了重要作用^[12, 13]。如图 1 所示, 在 CrCoNi 合金的变形过程中, 由于滑移后的不全位错在孪晶边界处堆积, 导致合金基体产生应力诱导 FCC \rightarrow HCP 相变。由于大变形而形成的纳米孪晶和 HCP 相薄层也为后续的位错滑移造

成了较大阻力, 从而大大提高合金的加工硬化率。

瑞典皇家工学院 Huang 等^[14] 通过第一性原理计算预测了 CrCoNi 合金以及多种 CrCoNi 基多主元合金中孪晶临界分切应力 (critical resolved shear stress)。孪晶的临界分切应力是评估多主元合金强度和塑性的重要参数, 计算结果显示 CrCoNi, CrCoNiMn, CrCoNiFe 和 CrCoNiFeMn 的孪晶临界分切应力值分别为 291, 277, 274 和 236 MPa, 依次减小。该结果与实验结果非常吻合, 进一步解释了 CrCoNi 多主元合金相比于其他多主元合金体系具有更加优异的强塑性匹配的原因。

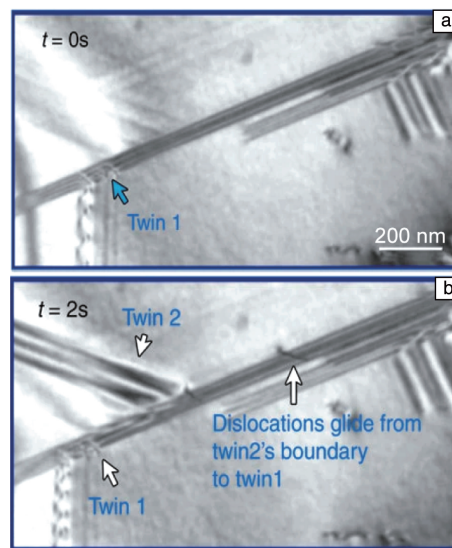


图 1 原位 TEM 照片显示孪晶结构的形成以及位错从一个孪晶边界滑向另一个孪晶边界的动态过程^[12]: (a) $t = 0 \text{ s}$, (b) $t = 2 \text{ s}$

Fig. 1 In situ TEM images sequence showing the formation of the twinning architecture and the dynamic process of dislocations gliding from one twin boundary to another^[12]: (a) $t = 0 \text{ s}$, (b) $t = 2 \text{ s}$

然而, 以上的研究结果均没有解释 CrCoNi 合金的强度和塑性随着温度下降反而提高的原因。Ma 等^[15] 使用一系列 Hopkinson 压杆试验技术和 Hat-shape 试样, 并通过“冷冻”实验的方法, 在室温和低温下分别研究了 CrCoNi 合金的动态剪切性能, 解释了其低温变形机理。研究表明, 随着剪切变形的进行, 该合金中发生了动态晶粒细化, 晶粒细化的程度随温度降低而明显提高。不仅如此, 在低温变形的样品中, 晶粒内部观察到较高密度的孪晶、堆垛层错和 L-C 锁, 加上 FCC 结构向 HCP 结构的相变, 这也是该合金在低温下具有更好剪切性能的原因。随后, 浙江大学 Ding 等^[16] 通过实时原位冷冻透射电镜 (cryo-TEM) 进一步揭示了 CrCoNi 基多主元合金的低温变形机理。通过对 CrCoNi 合金在 93 K (-180 °C) 的条件下进行原位应变观察, 发现该合金在低温下具有优异低温力学性能的原因不仅是变形孪

晶的作用,更主要的是多种变形机制的协同作用。在低温变形过程中,除了变形孪晶以外,位错滑移以及位错和晶界相互作用激活的滑移也在变形中起到了重要作用。

综上所述, CrCoNi 合金具有优异力学性能最根本的原因是该合金体系具有非常低的层错能,导致其在变形过程中会产生大量的变形孪晶。除此之外, L-C 锁、FCC \rightarrow HCP 相变、不全位错的滑移、大量交滑移等其他因素也是 CrCoNi 合金具有优异的强塑性匹配的重要原因。

3 加工工艺对 CrCoNi 合金显微组织和力学性能的影响

3.1 冷变形及热处理对 CrCoNi 合金的显微组织和力学性能的影响

目前制备 CrCoNi 合金的方法主要是“铸造—均质化—冷变形—再结晶”^[10],其典型组织如图 2 所示。通过这种制备工艺可在再结晶退火后产生多种尺寸的晶粒,已有研究证实大量的变形孪晶以及不同尺寸的晶粒互相配合可以更好地控制材料强度和塑性的配合^[17-23]。

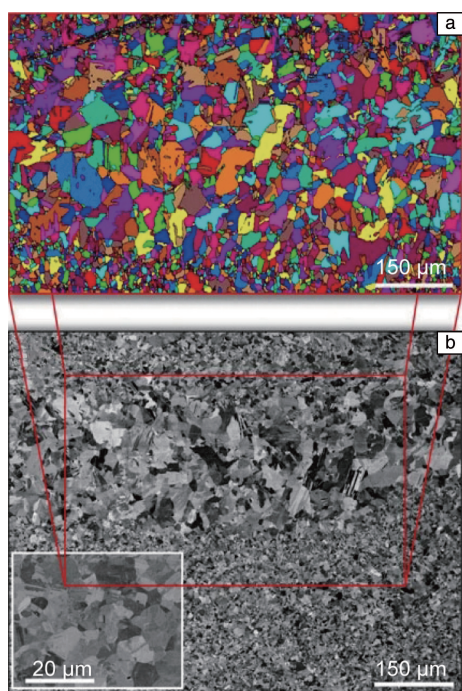


图2 CrCoNi 合金冷轧后再结晶的显微组织照片^[10]: (a) EBSD 照片, (b) SEM 照片

Fig. 2 Microstructure of the recrystallized CrCoNi alloy after cold rolling^[10]: (a) EBSD image, (b) SEM image

德累斯顿工业大学 Sathiaraj 等^[24]研究了热处理对冷变形后 CrCoNi 合金中织构和晶粒尺寸的影响。结果表明,在冷轧后的 CrCoNi 合金中发现了严重破碎的枝晶和大量细小剪切带共存的组织,并且观察到了 α -纤维型织

构的形成。随后,对冷轧态的合金在 700 $^{\circ}\text{C}$ 退火后,在合金样品中发现了大量尺寸约为 750 nm 的再结晶超细晶以及退火孪晶。退火孪晶也会对织构的取向产生重要影响,改变材料的各向异性。由于 CrCoNi 合金的低温塑性优于室温, Gan 等^[25]研究了低温扭转变形对 CrCoNi 合金显微组织和力学性能的影响。研究表明,若先将 CrCoNi 合金在 -196 $^{\circ}\text{C}$ 低温扭转变形后,再进行拉伸实验,合金的屈服强度会由原来的 600 提高到 1215 MPa,但是延伸率却有所下降。这一现象主要是高密度的堆垛层错以及二次和三次纳米孪晶的激活所致。Slone 等^[13]通过控制冷变形后的热处理时间来控制合金的再结晶程度,制备出了部分再结晶的 CrCoNi 合金。结果表明,当冷轧后的合金在 600~900 $^{\circ}\text{C}$ 热处理时,随着保温时间的延长,再结晶程度提高,合金的强度降低,塑性明显提高。对这种部分再结晶的组织通过调控变形组织和再结晶组织的比例,来平衡合金的强度和塑性,达到很好的强化效果。李双元等^[26]研究了冷轧态的 CrCoNi 合金在 900~1100 $^{\circ}\text{C}$ 更高温度下热处理后的显微组织与力学性能的演变,发现 CrCoNi 合金冷轧热处理后,并没有新相生成,仍保持 FCC 单相。冷轧后的合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火时,显微组织缓慢地由变形组织转变为等轴晶,合金的屈服强度从 1570 降至 400 MPa,延伸率由冷轧态的 5% 提高至 69%;当退火温度提高至 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时,保温 10 min 后再结晶基本完成,随后延长保温时间,对合金的组织与性能均无太大影响;当退火温度达到 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时,由于退火温度较高,再结晶迅速完成,退火 10 min 时,合金的屈服强度和塑性分别为 351 MPa 和 77%。

3.2 热变形对 CrCoNi 合金的显微组织和力学性能的影响

一直以来,包括热加工在内的塑性变形工艺都是细化合金晶粒尺寸的主要手段之一。更小尺寸的晶粒可以得到更高的强度、硬度以及低温耐磨性。但是,目前对于 CrCoNi 合金的热加工研究仅处于起步阶段,还不是非常完善。西安工业大学薛雨杰等^[27]研究了不同热轧工艺对 CrCoNi 合金显微组织和力学性能的影响,结果表明, CrCoNi 合金在 900~1000 $^{\circ}\text{C}$ 热轧后,并没发现 FCC 以外的第二相析出,合金显微硬度为 2940 MPa,相比冷轧后的合金样品降低了 40%,但是合金的塑性却明显提升。造成这一现象的主要原因是合金在热加工过程中,铸态的树枝晶被压扁、拉伸、破碎形成亚晶粒和织构,并在随后发生的动态再结晶过程中形成等轴晶。此外,动态再结晶过程也伴随着大量变形孪晶的生成,这也有利于提高合金的塑性。随后,中南大学 He 等^[28]研究了该合金在热轧过程中的动态再结晶行为,结果表明,在

1000 °C 以 1 和 0.1 s⁻¹ 的应变速率压缩变形后, 具有低层错能的 CrCoNi 合金中发现了连续动态再结晶。这一现象在高层错能合金中比较常见, 但在部分低层错能的合金中也存在这种现象^[29-32]。在热加工过程中出现的这种连续动态再结晶现象对合金的晶粒细化有着非常显著的效果, 使热加工后的合金不产生明显的加工硬化。

3.3 增材制造对 CrCoNi 合金显微组织和力学性能的影响

通过增材制造 (additive manufacturing, 简称 AM) 技术制备多主元合金是近期金属材料领域的研究热点之一。大量研究表明, 通过增材制造技术制备的多主元合金具有更好的力学性能^[33-37], 其原因是快速凝固有利于提升位错密度, 促进胞状组织的形成^[38]。和传统制备工艺 (熔炼—铸造—均质化—轧制—再结晶) 相比, 增材制造技术更高效, 且通用性更好, 可以直接制备具有复杂结

构的零件。通过增材制造技术制备的 CoCrNi 基多主元合金具有高强度和高塑性。韩国原子能研究所 Woo 等^[39]通过直接能量沉积 (directed energy deposition, 简称 DED) 技术, 成功制备出了三元 CrCoNi 合金。DED 过程所使用的扫描策略为正交扫描策略 (如图 3a 所示), 所使用的 CrCoNi 预合金粉 (如图 3b 所示) 粒径为 40~150 μm, 工艺参数为: 激光功率 380~400 W, 扫描速度 14.1 mm/s, 送粉速度 0.042 g/s。研究结果表明, 未经任何后热处理的沉积态 CrCoNi 合金的屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为 490 MPa、800 MPa 和 57%, 其拉伸性能与传统工艺制备的 CrCoNi 合金基本相当。在沉积态 CrCoNi 合金变形后的显微组织中发现了大量的变形孪晶, 如图 3c 和 3d 所示, 这也是造成该合金具有高抗拉强度和高塑性的重要原因之一。

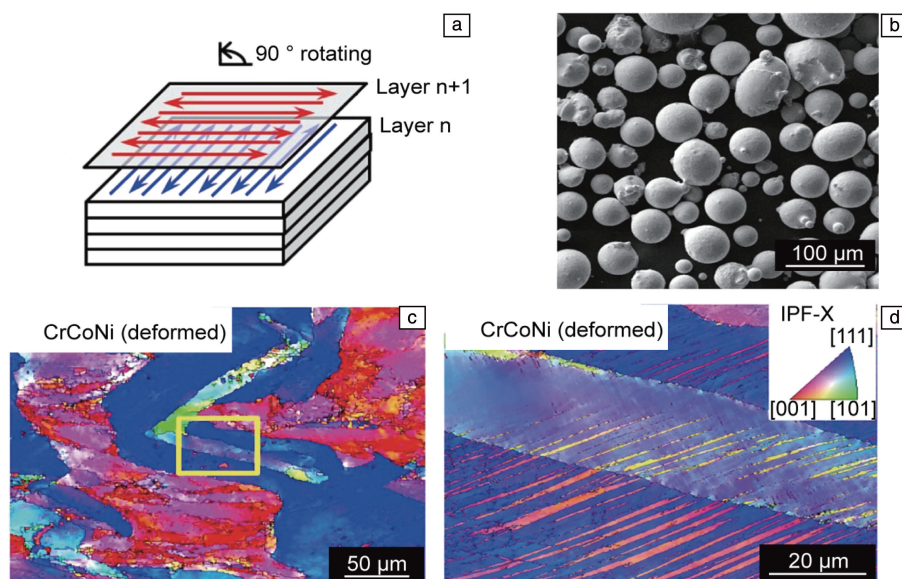


图 3 样品尺寸和正交扫描策略示意图 (a), 增材制造工艺使用的粉末形貌 (b), 变形后增材制造 CrCoNi 的反极图 (inverse pole figures, IPF-x) (c, d)^[39]

Fig. 3 Schematic of the sample dimension and orthogonal scanning strategy (a), powder morphology used in additive manufacturing process (b), IPF-x map of the deformed AM CrCoNi (c, d)^[39]

新加坡制造技术研究院 Weng 等^[40]同样通过 DED 技术制备出了三元 CrCoNi 合金, 并通过调整工艺参数, 使合金的强度和塑性明显提高。其中使用的预合金粉为粒径为 40~90 μm 的 CrCoNi, 采用的工艺参数为: 激光功率 930 W, 扫描速度 550 mm/s, 送粉速度 2.7 g/s。研究表明, 沉积态合金的极限抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 873.5 MPa、620.5 MPa 和 44.8%。对比 Woo 等的研究结果发现, 通过 DED 技术制备 CrCoNi 合金时, 高激光功率、高扫描速度和高送粉速度可以明显改善合金的力学性能。沉积态 CrCoNi 合金具有优异的强度和塑

性, 屈服强度相比传统工艺制备的合金高约 200 MPa, 这主要是因为快速凝固会使合金中的位错密度大幅提升, 且明显细化晶粒, 改善力学性能。

综上所述, 目前对 CrCoNi 合金的加工主要还是采用“铸造—均质化—冷变形—再结晶”的方式。主要原因是该合金具有很好的低温塑性, 非常适合采用冷变形的方法进行加工。在冷变形以后, 对 CrCoNi 合金进行再结晶热处理, 并通过控制热处理时间, 来控制再结晶程度, 从而获得良好的强度与塑性匹配。而近期对 CrCoNi 合金在热轧过程中动态再结晶行为的研究表明, 再结晶温度

以上的大量塑性变形会对晶粒尺寸产生明显的影响。不仅如此,热加工还可以明显消除铸造产生的缺陷,且相比“冷变形+热处理”的方式加工流程更短。因此,合理制定热轧工艺可以有效控制晶粒尺寸,更高效地制备高强高韧的 CrCoNi 合金。增材制造技术作为发展迅猛的一种新型加工制造模式,采用其制备的 CrCoNi 合金无需任何热处理,且力学性能明显优于传统加工工艺。但是对采用增材制造技术制备 CrCoNi 合金的研究仍处于起步阶段,因此 CrCoNi 多主元合金结合增材制造技术很可能成为后续该领域的热门研究方向之一。

4 合金化元素对 CrCoNi 合金的显微组织和力学性能的影响

表 1 罗列了 CrCoNi 基合金基体元素和常见合金化元

素的基本物理性质。目前已报道的 CrCoNi 合金化元素主要有 C, N, Al, Ti, Nb, Mo 和 W。在这些合金元素中, Ti, Nb, Mo 和 W 在元素周期表中的位置大多处于 Cr, Co 和 Ni 元素相邻或相近的位置。选取这一类元素作为合金化元素的主要原因是它们的电负性相差无几,原子半径互补,且对母合金的密度影响较小,易形成固溶强化。除了固溶强化以外,表 1 中列出的这几种合金化元素添加至一定量以后,均会导致合金中产生第二相析出,形成沉淀强化^[41]。通过合理的成分设计,使软韧相和硬脆相互相配合,从而获得强韧性俱佳的合金是 CrCoNi 基合金目前主要的设计思路。

4.1 Al 元素

Al 是多主元合金中最常见的一种合金化元素,已有大量研究表明适量加入 Al 可以明显改善合金的力学性

表 1 CrCoNi 基合金中常见合金化元素及其基本物理性质^[41]
Table 1 Common alloying elements in CrCoNi alloys and their characteristics^[41]

Element	Atomic number	Relative atomic mass	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	Electronegativity	Atomic radius/pm
C	6	12.011	2.267 (graphite) 3.515 (diamond)	4000	2.6	
N	7	14.0067	0.001165	-209.97	3.05	54.9
Al	13	26.9815	2.6984	660.37	1.5	143.1
Ti	22	47.90	4.507 (α) 4.32 (β)	1660	1.5	144.8 (α) 143.2 (β)
Cr	24	51.996	7.2	1857	1.6	124.9 (α) 130.5 (β)
Co	27	58.9332	8.9	1495	1.8	125.3
Ni	28	58.693	8.9	1453	1.8	124.6
Nb	41	92.9064	8.57	2477	1.6	142.9
Mo	42	95.94	10.2	2610	1.8	136.2
W	74	183.85	19.35	3407	1.7	137.0

能^[42-48]。华中科技大学 Hu 等^[49]研究了添加 0~28.57% (原子数分数) 的 Al 对 CrCoNi 合金强度和塑性的影响。结果表明,随着 Al 含量的提高,合金的强度和硬度均有所提升,但是塑性却明显下降。造成这一现象的主要原因是随着 Al 的加入,合金的晶体结构逐步从 FCC 相转变为体心立方(BCC)相。当 Al 含量高于 9.09% 时,会在 FCC 基体中析出 BCC 相。此前已有许多学者报道了可以通过 FCC 基体和 BCC 析出相的相互配合来平衡合金的强度和塑性,均获得了不错的效果,如 AlCrFeNi_{2.1} (FCC/B2) 合金^[50, 51]。韩国岭南大学 Lee 等^[52, 53]和西北工业大学 Lu 等^[54]也同样研究了 Al 元素对 CrCoNi 合金的影响,

均证实了 Al 元素在 CrCoNi 合金中可以诱导 BCC 相生成,并通过调控 FCC 和 BCC 相的体积分数来改善合金性能。因此,通过控制合金中的 Al 含量获得兼具良好强度和塑性的 FCC+BCC 两相 CrCoNi 基合金将是一个可行的合金设计思路。

4.2 Ti 元素

目前关于 Ti 元素在 CrCoNi 体系中作用的研究还处于起步阶段,并没有很多这方面的研究成果报道。刘刚等^[55]在 CrCoNi 合金中添加不同含量的 Ti 元素,系统地研究了 Ti 对 CrCoNi 合金显微组织和力学性能的影响。结果表明, Ti 对 CrCoNi 合金的强化效果并不理想。Ti 元素

的加入,使合金在 FCC 基体上先析出了 Ni_3Ti ,随着合金中 Ti 含量的继续增加,又进一步析出了 Cr_3Ni_2 。大量金属间化合物的析出会使得合金的强度和硬度上升,但同时也会明显降低其塑性。

4.3 Nb 元素

Lu 等^[56]研究了添加 Nb 元素对 CrCoNi 合金的影响。研究表明,随着 Nb 元素含量的增加,合金中会产生大量共晶富 Nb 的 Laves 相。当 Nb 含量为 11.76%(原子数分数)时,会形成 HCP-Laves 相和 FCC 固溶体的两相共晶组织。Laves 相的产生会明显提高合金的硬度和强度,但是却使合金的塑性大幅度下降。有学者报道在其他 FCC 多主元合金体系中加入 Nb 元素,也同样造成了 Laves 相的析出^[57, 58]。因此,加入适量的 Nb 确实可以改善合金的力学性能,但是其含量必须严格控制。

4.4 Mo 元素

添加 Mo 可以改善多主元合金的力学性能,其主要作用是固溶强化或形成富 Mo 的金属间化合物。目前已经在多个体系中得到了印证,如 CoCrFeNiMo_x ^[59-61], AlCoCrFeNiMo_x ^[62]和 AlCrFeNiMo_x ^[63]。Mo 元素也对 CrCoNi 合金的力学性能有着明显的改善作用,同时也吸引了许多学者的关注。

不同于 CrCoNi 合金传统的“均质化—冷变形—时效”加工工艺,河北科技大学 Chang 等^[64]将电弧熔炼后的 $(\text{CrCoNi})_{93}\text{Mo}_7$ (原子数分数)合金样品直接进行“冷变形—时效”处理,有效地利用了熔炼过程中 Mo 元素的偏聚,在部分 FCC 晶粒中获得了大量富 Mo 的非均匀的带状沉淀相,明显提高了 Mo 元素在 CrCoNi 合金中的强化效果,同时改善了合金的强度和塑性。“冷变形—时效”样品相比“均质化—冷变形—时效”样品的断裂强度提高了 118 MPa (1135→1253 MPa),延伸率提高了 9% (35%→44%)。除了析出强化以外,合金化 Mo 元素还会对冷轧态合金的再结晶行为产生影响。马克斯-普朗克研究所 He 等^[65]设计了 $(\text{CrCoNi})_{96}\text{Mo}_4$ (原子数分数)合金,通过添加 Mo 降低了 CrCoNi 合金的再结晶速率,并且严格控制冷变形后的再结晶温度和时间,获得了部分再结晶组织(再结晶+变形组织)。研究表明,冷轧态的 $(\text{CrCoNi})_{96}\text{Mo}_4$ 合金在 700 °C 保温 4 h,发生部分再结晶,再结晶组织和变形组织互相配合,并在晶界处析出弥散细小的 σ 相,使合金的力学性能大大改善。相比于完全再结晶组织,这种组织在不牺牲塑性的前提下,获得了更高的强度,将合金的抗拉强度提高了 300 MPa,为后续该合金热处理工艺的制定提供了实验依据。

放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)法可以在相当短的时间内在相对较低的烧结温度下得到合金样

品^[66, 67],是制备多主元合金的一种简单高效的方法。由于在粉末烧结过程中等离子体活化、电阻加热和热压烧结的配合,SPS 制备的合金是均匀且致密的,从而使合金具有良好的性能^[68-70]。兰州理工大学 Miao 等^[71]通过 SPS 法制备了 CrCoNiMo_x 合金,研究了不同 Mo 含量对 SPS 烧结 CrCoNi 合金显微组织和力学性能的影响。结果表明,随着 Mo 含量的增大,FCC 基体中析出 σ 和 μ 相。这些金属间化合物的析出,使合金的强度和硬度有了明显的提升,但塑性明显下降。此外,当 $x < 0.5$ 时,随着 Mo 含量的增加,合金的硬度上升,摩擦磨损性能得到明显改善。但是,当 $x > 0.5$ 时,虽然合金的硬度随着 Mo 含量的增大而上升,但磨损率却趋于平稳。造成这一现象的主要原因是随着 Mo 含量的增加,合金的磨损机理从磨粒磨损逐渐变为粘着磨损和脆性断裂。

4.5 W 元素

由于 W 的原子半径明显大于 Ni, Co 和 Cr 原子^[41],因此 W 是 CrCoNi 合金体系中一种理想的固溶强化元素。除此之外,还有学者报道过加入 W 元素以后,可以明显细化多主元合金的晶粒^[72]。Chang 等^[73]研究了添加不同原子数分数(0, 1%, 3%)的 W 对 CrCoNi 合金在不同温度下轧制和退火处理后的再结晶行为、力学性能和塑性变形的影响。W 元素的加入明显提高了合金的再结晶激活能,这表明 W 可以显著延缓合金在再结晶过程中的晶粒粗化。此外,W 掺杂还阻碍了再结晶过程中位错的运动和晶界迁移,相比 CrCoNi 三元合金, CrCoNiW_x 合金具有更加细小的再结晶晶粒尺寸。CrCoNi 合金中 W 掺杂主要通过固溶强化和晶界强化明显改善了合金的力学性能,加入 3% 的 W 元素后,合金仍保持 FCC 单相,但屈服强度提高约 33%,并仍保持较强的加工硬化能力。W 合金化是 CrCoNi 合金一种非常有效的强化方式,可以在几乎不牺牲塑性的情况下明显提高合金的强度。但是,由于 W 元素的密度过大(19.35 g/cm^3)^[41],故 CrCoNiW 合金可能不适用于一些对合金比强度要求较高的应用场景,如航空航天领域等。

4.6 非金属元素

目前对于 CrCoNi 合金掺杂非金属元素的研究主要集中在添加 N 元素上。非金属元素掺杂也是提升材料性能的重要手段之一,已有大量研究表明奥氏体钢^[74-77]、双相钢^[78]和马氏体钢^[79]的耐腐蚀性和力学性能均可以在 N 元素掺杂后得到明显改善。但是,由于 N 在室温下以 N_2 形式存在,无法通过传统方式添加。目前采用的主要方法是在电弧熔炼时通入高纯度的 N_2 来达到合金化的目的。

CrCoNi 合金中添加 N 元素后,会析出 Cr_2N 相。Jodi

等^[80]解释了 CoCrNi-N 合金中 Cr_2N 半共格析出相优先沉淀的原因及其对力学性能的影响。在 CrCoNi 合金中加入 N 元素生成 Cr_2N 的主要原因是 N 在 Cr 中的固溶度更高,二者之间的亲和力更强,而且 Cr_2N 的形成自由能相比其他 Cr-N 二元化合物更低。此外,合金中 Cr_2N 相的析出还会抑制 FCC 晶粒的粗化,从而改善合金的力学性能。除了析出强化之外, N 在 CrCoNi 合金中也有一定的固溶强化作用。Moravcik 等^[81]通过制备 CrCoNi- $\text{N}_{0.5}$ (原子数分数)合金进一步研究了 N 元素对合金力学性能的影响。研究表明,添加 0.5% 的 N 元素可以同时增加晶格摩擦应力和霍尔-佩奇系数,在不牺牲塑性的前提下,使合金的屈服强度提高 24%~33%。

除了力学性能之外, N 元素对 CrCoNi 合金的耐腐蚀性也有一定的改善作用。Feng 等^[82]在 CrCoNi 合金中加入了 1.7% (原子数分数)的 N 元素,同样发现了 Cr_2N 析出,同时合金钝化膜表面存在 NH_3 和 NH_4^+ 富集,增强了合金钝化膜的保护能力。N 元素不仅可以提高合金的力学性能,而且对 CrCoNi 合金的抗腐蚀性能也有明显的改善作用。

4.7 多种合金化元素复合添加

多种合金元素复合添加对 CrCoNi 合金的影响主要有 3 个方面,分别是细化晶粒、固溶强化和析出相沉淀强化。晶粒尺寸一直是影响合金力学性能一个非常重要的因素。德国波鸿鲁尔大学 Liu 等^[83]发现在 CrCoNi 合金中复合添加 Ti 和 C 对铸态 CrCoNi 合金的晶粒尺寸和力学性能均产生了巨大影响。研究表明, CrCoNi 三元合金的铸态组织多为长 1000 μm 、宽 120 μm 的柱状晶,而复合添加 Ti 和 C 后,明显细化了合金的铸态组织, (CrCoNi)_{99.2}Ti_{0.4}C_{0.4} 合金的铸态组织几乎全部为平均尺寸约 75 μm 的等轴晶。造成明显晶粒细化的主要原因是 Ti 和 C 元素具有很强的相互亲合力,它们在合金凝固过程中会在固液界面偏析,明显提高成分过冷。细化晶粒明显提高了 CrCoNi 基合金在 20 和 -196 $^{\circ}\text{C}$ 的强度和塑性。

通过多种合金化元素的复合添加,来达到析出强化的效果一直是多主元合金中常见的强化手段。燕山大学 Liu 等^[84]研究了复合添加 Al 和 Mo 元素对合金显微组织和力学性能的影响。结果表明,将 CoCrNiAl_{0.1}Mo_{0.1} 合金冷轧后在 725~900 $^{\circ}\text{C}$ 不同温度下退火,可以获得不同比例的再结晶组织+变形组织+ μ 相,并以此来调控合金的强度和塑性。2018 年,香港城市大学 Yang 等^[85]通过在 FeCoNi 多主元合金中复合添加 Al、Ti 元素,制备出了 FCC+纳米 L_{12} - γ' 的两相组织,使合金的强度和塑性得到大幅提升。该工作的发表,为多主元合金的强韧化研究提供了新思路,使依靠纳米析出相共格强化的多主元合

金成为被众多学者关注的一个研究热点^[48, 86-92]。Zhao 等^[93]同样在 CrCoNi 多主元合金中复合添加 Al、Ti 元素,也获得了纳米尺度的 L_{12} -(Ni, Co, Cr)₃(Ti, Al)析出强化的 CrCoNi 基多主元合金。与 FCC 单相 CrCoNi 多主元合金相比,纳米析出强化的 CrCoNi 合金的屈服强度和拉伸强度分别提高至 750 MPa 和 1.3 GPa,相比三元 CrCoNi 合金提高了 70% 和 44%。虽然 Ti 和 Al 的复合添加降低了合金的塑性,但是 CrCoNi-AlTi 合金仍具有约 45% 的良好延展性。随后, Zhao 等通过透射电子显微镜系统研究了潜在的变形机理。结果表明,在 FCC 单相 CrCoNi 合金中,变形模式还是以机械孪晶为主,与之前的报道一致。然而,在 γ' 强化的 CrCoNi 合金中并未发现变形孪晶。Zhao 等认为导致变形孪晶消失的主要原因是大量 γ' 相弥散析出造成 FCC 基体通道的宽度变窄,从而使孪晶的临界分切应力提高。Slone 等^[94]通过严格控制合金中的 Al、Ti 含量,参考镍基高温合金 Inconel 740H 的成分,结合 Thermo-Calc 计算,设计出了由 γ' 相强化的 Ni_{31.0}Cr_{30.6}Co_{31.1}Al_{4.1}Ti_{2.3}Nb_{0.9} (原子数分数)合金,并研究了轧后热处理对 CrCoNi-AlTi 合金显微组织和力学性能的影响。结果表明,该合金主要依靠析出相共格强化,同样也没有发现如 CrCoNi 三元合金一样的变形孪晶生成。Ni_{31.0}Cr_{30.6}Co_{31.1}Al_{4.1}Ti_{2.3}Nb_{0.9} 合金在冷轧后于 800~900 $^{\circ}\text{C}$ 短时间时效,其析出相主要以晶内弥散分布的 γ' 相和晶界处明显粗化的 γ' 相互相配合,来改善力学性能。当时效时间超过 100 h,晶界处则会析出不连续的 σ 相。金属间化合物相的析出,使合金硬度相比 CrCoNi 合金有了明显提高。为了进一步研究 Al、Ti 复合添加使合金 FCC 基体中变形孪晶失活的原因,在后续的工作中, Slone 等^[95]将 CrCoNi-AlTi 合金冷轧后于 1050 $^{\circ}\text{C}$ 进行高温热处理,其目的是防止 L_{12} -(Ni, Co, Cr)₃(Ti, Al)相的产生,排除纳米析出相对变形孪晶的影响。结果表明,即使没有 γ' 相析出, CrCoNi-AlTi 合金在变形过程中也没有发现变形孪晶,因此合金中的 γ' 相并非造成变形孪晶失活的主要原因。而 Ti 是一种已经证实可以降低 Ni 基高温合金层错能的元素^[96],那么 Al 元素可能在该合金变形孪晶失活中扮演着重要角色。根据密度泛函理论计算, Al—Al 键在 HCP 和 FCC 中能量差值过大。然而,根据 Slone 等^[13]之前的研究, CrCoNi 合金中存在变形诱发 FCC 向 HCP 相变,合金在某些变形区域中产生了非常高的局部层错能,从而抑制对孪晶形核有重要作用的扩展堆垛层错形成。该研究结果揭示了 Al 元素抑制 CrCoNi 基合金孪晶形成的微观机理,为后续的 CrCoNi 基合金成分优化设计提供了重要的理论基础。

合金化对 CrCoNi 合金的组织及性能产生巨大的影

响。图 4 为加入不同合金化元素对 CrCoNi 基合金拉伸强度和延伸率的影响对比图, 由图可知大多数合金化元素在提高合金强度的同时, 均降低了塑性; 同样, 如果合金化元素的加入改善了塑性, 其强度则有所下降。例如, W 和 Mo 元素加入以后, 通过牺牲一定的塑性使 CrCoNi 合金的强度有所提升。但值得注意的是, 添加 N 以及复合添加 (Ti, Al) 均可以在不大量牺牲塑性的前提下明显提高 CrCoNi 合金的强度。掺杂 N 元素是 CrCoNi 合金一种非常有效的强化手段, 微量 N 元素的加入对合金的强度和塑性均有所改善。Al 和 Ti 复合添加对合金力学性能的提升是最大的, 通过牺牲少量的塑性, 使合金强度明显提高, CrCoNi-AlTi 合金的拉伸强度高达 1.2 GPa, 与此同时还能保证 40% 左右的延伸率。总而言之, 添加 N 以及复合添加 (Ti, Al) 对合金性能改善明显, 可能成为该合金后续成分设计的方向。

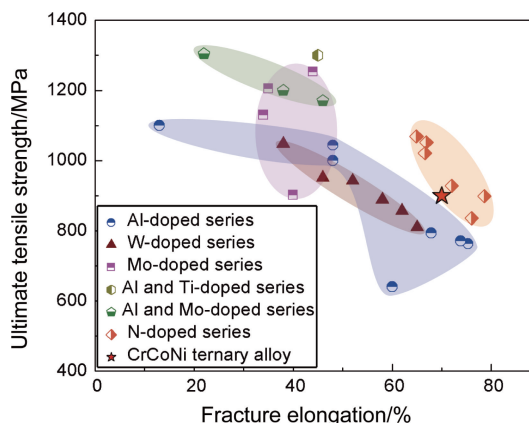


图 4 合金化元素掺杂对 CrCoNi 合金的抗拉强度与断裂伸长率的影响

Fig. 4 Plotting ultimate tensile strength vs. fracture elongation for alloying elements-doped CrCoNi alloys

5 结 语

从多主元合金第一次提出至今已经将近 20 年, 其被视作是金属材料研究领域在近几十年的重大突破之一。多主元成分突破传统合金设计理念, 使得合金具有高强度、高塑性、高硬度、高耐磨性和高温抗氧化性, 有望广泛用于制备结构材料, 在航空航天、能源化工和国防等领域都具有很强的应用潜力。但对于多主元合金的研究尚处于起步阶段, 没有形成完善的科学研究体系。因此, 研究高强高韧多主元合金不仅具有前沿学术价值, 而且具有不可估量的经济效益和重要战略意义。

CrCoNi 合金作为近期被学者广泛关注的高强韧多主元合金, 其在变形过程中会产生大量的变形孪晶, 导致加工硬化效果明显, 具有超过大多数多主元合金和多相

合金的强度和韧性。目前对于 CrCoNi 基多主元合金变形机理的研究已经较为充分, 包括其在变形过程中位错反应和变形孪晶的形成机理等, 但是仍然缺乏对该合金加工工艺的研究。目前 CrCoNi 合金主要是采用“铸造—冷变形—热处理”的工艺制备, 其缺点是周期长、工序复杂。因此, 研究 CrCoNi 基多主元合金的新型加工工艺, 如热加工、粉末冶金、增材制造等, 可以作为该合金后续的研究方向之一。合金化也是提升材料性能的重要手段之一。目前对于合金化元素对 CrCoNi 合金力学性能影响的研究也仍处于起步阶段。其中 N 掺杂和 (Al, Ti) 复合添加均对合金的力学性能带来了明显的改善作用。但是, 该合金体系在引入其他合金化元素后, 复杂程度大大增加, 使成分设计难度提高。因此, 对该合金体系的成分设计及加工工艺制定仍需要大量的理论计算和实验研究。

参考文献 References

- [1] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(5): 299-303.
- [2] TUNG C C, YEH J W, SHUN T T, *et al.* Materials Letters[J], 2007, 61(1): 1-5.
- [3] YEH J W. European Journal of Control[J], 2006, 31(6): 633-648.
- [4] YEH J W, CHEN Y L, LIN S J, *et al.* Materials Science Forum[J], 2007, 560: 1-9.
- [5] IGOR M, LARISSA G, VIT H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 157: 24-29.
- [6] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2014, 61: 1-93.
- [7] ZHANG C, ZHANG F, DIAO H, *et al.* Materials & Design[J], 2016, 109(5): 425-433.
- [8] OTTO F, DLOUHÝ A, SOMSEN C, *et al.* Acta Materialia[J], 2013, 61(15): 5743-5755.
- [9] GAO M C, YEH J W, LIAW P K, *et al.* High-Entropy Alloys[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2016.
- [10] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, THURSTON K V S, *et al.* Nature Communications[J], 2016, 7: 10602.
- [11] 冯浩, 李花兵, 路鹏冲, 等. 金属学报[J], 2019, 55(11): 1457-1468.
FENG H, LI H B, LU P C, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2019, 55(11): 1457-1468.
- [12] ZHANG Z, SHENG H W, WANG Z, *et al.* Nature Communications[J], 2017, 8(1): 14390-14390.
- [13] SLONE C E, CHAKRABORTY S, MIAO J, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 158: 38-52.
- [14] HUANG H, LI X, DONG Z, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 149: 388-396.
- [15] MA Y, YUAN F, YANG M, *et al.* Acta Materialia[J], 2018, 148:

- 407–418.
- [16] DING Q, FU X, CHEN D, *et al.* Materials Today[J], 2019, 25: 21–27.
- [17] LIDDICOAT P V, LIAO X Z, ZHAO Y, *et al.* Nature Communications[J], 2010, 1(1), doi: 10.1038/ncomms1062.
- [18] WU X, YUAN F, YANG M, *et al.* Scientific Reports[J], 2015, 5(1): 11728.
- [19] ZENER C, HOLLOMON J H. Journal of Applied Physics[J], 1944, 15(1): 22–32.
- [20] FANG T H, LI W, TAO N R, *et al.* Science[J], 2011, 331(6024): 1587–1590.
- [21] WU X, YANG M, YUAN F, *et al.* Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America[J], 2015, 112(47): 14501–14505.
- [22] LU K, LU L, SURESH S, *et al.* Science[J], 2009, 324(5925): 349–352.
- [23] RAABE D, PONGE D, DMITRIEVA O, *et al.* Scripta Materialia[J], 2009, 60(12): 1141–1144.
- [24] SATHIARAJ G D, SKROTZKI W, PUKENAS A, *et al.* Intermetallics[J], 2018, 101: 87–98.
- [25] GAN B, WHEELER J M, BI Z, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35(6): 957–961.
- [26] 李双元, 王宏, 彭渝丽, 等. 西安工业大学学报[J], 2020(01): 95–101.
- LI S Y, WANG H, PENG Y L, *et al.* Journal of Xi'an Technological University[J], 2020(01): 95–101.
- [27] 薛雨杰, 李双元, 王正品, 等. 西安工业大学学报[J], 2019(02): 179–184.
- XUE Y J, LI S Y, WANG Z P, *et al.* Journal of Xi'an Technological University[J], 2019(02): 179–184.
- [28] HE G, ZHAO Y, GAN B, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 815: 152382.
- [29] TAN L, HE G, LI Y, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2018, 262: 221–231.
- [30] SAKAI T, BELYAKOV A, KAIBYSHEV R, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2014, 60: 130–207.
- [31] TAN L, LI Y, HE G, *et al.* Materials Characterization[J], 2019, 147: 340–352.
- [32] CHEN W, HU B, JIA C, *et al.* Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing[J], 2019, 751: 10–14.
- [33] BRIF Y, THOMAS M, TODD I, *et al.* Scripta Materialia[J], 2015, 99: 93–96.
- [34] LI R, NIU P, YUAN T, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 771: 125–134.
- [35] ZHU Z G, NGUYEN Q B, NG F L, *et al.* Scripta Materialia[J], 2018, 154: 20–24.
- [36] CHEW Y, BI G, ZHU Z G, *et al.* Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing[J], 2019, 744: 137–144.
- [37] GUAN S, WAN D, SOLBERG K, *et al.* Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing[J], 2019, 761: 138056.
- [38] LIU L, DING Q, ZHONG Y, *et al.* Materials Today[J], 2017, 21(4): 354–361.
- [39] WOO W, JEONG J S, KIM D K, *et al.* Scientific Reports[J], 2020, 10(1): 1–15.
- [40] WENG F, CHEW Y, ZHU Z, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2020, 34: 101202.
- [41] DEAN J A. Lange's Handbook of Chemistry[M]. 13th ed. Beijing: Science Press, 2003: 3–1–117.
- [42] WANG W R, WANG W L, WANG S C, *et al.* Intermetallics[J], 2012, 26: 1–51.
- [43] ZIAEI H, SADEGHI B, MARFAVI Z, *et al.* Materials Science and Technology[J], 2020, 36(5): 604–614.
- [44] KIES F, IKEDA Y, EWALD S, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 178: 366–371.
- [45] HSU C Y, JUAN C C, SHEU T S, *et al.* JOM[J], 2013, 65(12): 1840–1847.
- [46] CHENG P, ZHAO Y, XU X, *et al.* Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing[J], 2020, 772: 138681.
- [47] XIA S, YANG X, CHEN M, *et al.* Metals[J], 2017, 7(1): 18.
- [48] BAI X, FANG W, CHANG R, *et al.* Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing[J], 2019, 767: 138403.
- [49] HU Q, LIU F, FAN Q, *et al.* China Foundry[J], 2018, 15(4): 253–262.
- [50] LU Y, GAO X, JIANG L, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 124: 143–150.
- [51] BHATTACHARJEE T, ZHENG R, CHONG Y, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2017, 210: 207–212.
- [52] LEE D, AGUSTIANINGRUM M P, PARK N, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 800: 372–378.
- [53] LEE D, JEONG H G, LEE K, *et al.* Materials Letters[J], 2019, 250: 127–130.
- [54] LU W, LUO X, YANG Y, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2019, 238: 121841.
- [55] 刘刚, 杨倩, 樊谦璐, 等. 特种铸造及有色合金[J], 2019, 39(3): 322–326.
- LIU G, YANG Q, FAN Q L, *et al.* Special Casting & Nonferrous Alloys[J], 2019, 39(3): 322–326.
- [56] LU W, LUO X, YANG Y, *et al.* Materials Express[J], 2019, 9(4): 291–298.
- [57] LIU W H, HE J, HUANG H, *et al.* Intermetallics[J], 2015, 60: 1–8.
- [58] ZHANG M, ZHANG L, LIAW P K, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2018, 33(19): 3276–3286.

- [59] SHUN T, CHANG L, SHIU M, *et al.* Materials Characterization[J], 2013, 81: 92–96.
- [60] SHUN T, CHANG L, SHIU M, *et al.* Materials Characterization[J], 2012, 70: 63–67.
- [61] LIU W H, LU Z P, HE J, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 116: 332–342.
- [62] ZHU J, FU H M, ZHANG H F, *et al.* Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing[J], 2010, 527(26): 6975–6979.
- [63] DONG Y, LU Y, KONG J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2013, 573: 96–101.
- [64] CHANG R, FANG W, YU H, *et al.* Scripta Materialia[J], 2019, 172: 144–148.
- [65] HE J, MAKINENI S K, LU W, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 175: 1–6.
- [66] JI W, FU Z, WANG W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 589: 61–66.
- [67] ZHANG A, HAN J, MENG J, *et al.* Materials Letters[J], 2016, 181: 82–85.
- [68] ORRU R, LICHERI R, LOCCI A M, *et al.* Materials Science & Engineering R: Reports[J], 2009, 63(1): 127–287.
- [69] LI K, WANG T, DI C, *et al.* Vacuum[J], 2016, 131: 28–33.
- [70] LIU J, CHEN W, JIANG Z, *et al.* Vacuum[J], 2017, 137: 183–190.
- [71] MIAO J, GUO T, REN J, *et al.* Vacuum[J], 2018, 149: 324–330.
- [72] PICKERING E J, JONES N G. International Materials Reviews[J], 2016, 61(3): 183–202.
- [73] CHANG R, FANG W, BAI X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 790: 732–743.
- [74] LEE J, YOON S. Materials Chemistry and Physics[J], 2010, 122 (1): 194–199.
- [75] FU Y, WU X, HAN E, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2009, 54 (16): 4005–4014.
- [76] LI H, ZHOU E, REN Y, *et al.* Corrosion Science[J], 2016, 111: 811–821.
- [77] LI H, JIANG Z, FENG H, *et al.* Materials & Design[J], 2015, 84 (84): 291–299.
- [78] LOTHONGKUM G, WONGPANYA P, MORITO S, *et al.* Corrosion Science[J], 2006, 48(1): 137–153.
- [79] QI X, MAO H, YANG Y. Corrosion Science[J], 2017, 120: 90–98.
- [80] JODI D E, PARK J H, PARK N. Materials Characterization[J], 2019, 157: 109888.
- [81] MORAVCIK I, HADRABA H, LI L, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 178: 391–397.
- [82] FENG H, LI H, WU X, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2018, 34(10): 1781–1790.
- [83] LIU X, LAPLANCHE G, KOSTKA A, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 775: 1068–1076.
- [84] LIU X, ZHANG M, MA Y, *et al.* Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing [J], 2020, 776: 139028.
- [85] YANG T, ZHAO Y L, TONG Y, *et al.* Science [J], 2018, 362 (6417): 933–937.
- [86] YANG T, ZHAO Y, LIU W, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2018, 33(19): 1–15.
- [87] CHEN Y, DENG H, XIE Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 825: 154457.
- [88] LIU D, YU P F, LI G, *et al.* Materials Science and Engineering A: Structural Materials Properties Microstructure and Processing [J], 2018, 724: 283–288.
- [89] HE F, CHEN D, HAN B, *et al.* Acta Materialia[J], 2019, 167: 275–286.
- [90] YANG T, ZHAO Y L, CAO B X, *et al.* Scripta Materialia[J], 2020, 183: 39–44.
- [91] ZHAO Y L, YANG T, LI Y R, *et al.* Acta Materialia[J], 2020, 188: 517–527.
- [92] LI Z, FU L, PENG J, *et al.* Materials Characterization[J], 2020, 159: 109989.
- [93] ZHAO Y L, YANG T, TONG Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 138: 72–82.
- [94] SLONE C E, GEORGE E P, MILLS M J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 817: 152777.
- [95] SLONE C E, LAROSA C R, ZENK C H, *et al.* Scripta Materialia [J], 2020, 178: 295–300.
- [96] GALLAGHER P C J. Metallurgical and Materials Transactions B[J], 1970, 1(9): 2429–2461.

(本文为本刊约稿, 编辑 吴 锐)