

引用格式: 马艺, 杜晓懿, 王明亮, 等. 高熵合金腐蚀行为研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(1): 49-60.

MA Y, DU X Y, WANG M L, *et al.* Research Advances in Corrosion Behavior of High-Entropy Alloy[J]. Materials China, 2025, 44(1): 49-60.

特约专栏

高熵合金腐蚀行为研究进展

马艺^{1,2}, 杜晓懿^{1,2}, 王明亮^{1,2}, 曹志强^{1,2},
王同敏^{1,2}, 李廷举^{1,2}, 卢一平^{1,2}

(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

(2. 大连理工大学辽宁省高熵合金材料工程研究中心, 辽宁 大连 116024)

摘要: 高熵合金独特的成分设计和多组元间协同作用, 赋予了其许多特殊的物理、化学和力学性能, 如在多种腐蚀介质中展现出优于传统合金的耐腐蚀性, 在现代工业和高技术领域展现出巨大的应用潜力。从高熵合金成分、制备方法和热机械处理工艺对其晶粒尺寸、元素分布、相结构、晶体缺陷的影响出发, 阐明了在多种腐蚀介质中高熵合金表面钝化膜组成成分、形成过程和稳定性的差异化原因, 进一步对腐蚀发生的具体形式、腐蚀产物和腐蚀机理进行梳理, 准确评估了高熵合金的腐蚀性能。最后, 对突破传统合金的应用限制, 解决极端服役环境下的“卡脖子”难题, 开发高强度耐腐蚀高熵合金, 推进高熵合金新材料工业化应用过程中面临的挑战进行了总结与展望。

关键词: 高熵合金; 成分设计; 耐蚀性; 钝化膜; 腐蚀机理

中图分类号: TG133⁺.4; TG139 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)01-0049-12

Research Advances in Corrosion Behavior of High-Entropy Alloy

MA Yi^{1,2}, DU Xiaoyi^{1,2}, WANG Mingliang^{1,2}, CAO Zhiqiang^{1,2},
WANG Tongmin^{1,2}, LI Tingju^{1,2}, LU Yiping^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2. Liaoning Engineering Research Center of High-Entropy Alloy Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The unique composition design and interaction among multi-component elements of high-entropy alloys (HEAs) make HEAs possess many special physical, chemical and mechanical properties, such as better corrosion resistance than traditional alloys in various corrosive media, HEAs show great application potential in modern industry and high-tech fields. In this review, we start with the influence of HEAs composition, preparation method, and thermomechanical treatment process on grain size, element distribution, phase structure, and crystal defects. Then, we clarify the reasons for the difference between composition, formation process, and stability of passive film on HEAs in corrosive media. Furthermore, we sort out the corrosion form, corrosion product, and corrosion mechanism, in order to accurately evaluate the corrosion resistance of HEAs. Finally, the challenges faced in the process of breaking the application limitations of traditional alloys, overcoming the “technology choke points” problem in extreme service environments, developing high-strength, ductility, and corrosion-resistant high-entropy alloys, and promoting the industrial application of HEAs are summarized and prospected.

Key words: high-entropy alloy; composition design; corrosion resistance; passive film; corrosion mechanism

收稿日期: 2024-10-10 修回日期: 2024-11-13

第一作者: 马艺, 女, 1998年生, 博士研究生

通讯作者: 卢一平, 男, 1980年生, 教授, 博士生导师,

Email: luyiping@dlut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202410002

1 前言

传统工程材料在服役过程中, 因腐蚀失效引发的安全事故屡见不鲜。不锈钢因具有一定的耐腐蚀、耐高温、耐磨损、生物相容性和耐辐射屏蔽等特性, 现已在信息

技术产业、电力设备、海洋工程和生物医药等领域获得广泛应用。通过对不锈钢进行表面处理、微量元素合金化和电化学保护等方法,可在一定程度上提升材料在腐蚀介质中的稳定性和使用寿命。近年来,我国制造业在规模、技术、结构等多方面蓬勃发展,随之对材料的使用性能提出更高需求,要求材料在高耐蚀的基础上兼具高强塑性、磁性、阻尼、形状记忆和防污抗菌等功能特性。而合金力学性能、耐蚀性及功能特性三者间存在着明显的矛盾关系,难以同时满足使用要求。如通过细晶强化、固溶强化、第二相强化等方法提升合金力学性能的过程中,将在合金中引入大量缺陷,而缺陷的存在将诱发在腐蚀介质中的点蚀过程,会削弱合金的耐腐蚀性能;再如,为提高位错型阻尼的阻尼性能,需使合金中的位错具有良好的可移动性,而合金强度的提高则需钉扎位错,二者相互矛盾,难以实现性能同步提升;除此之外,在合金中添加的 Cu, Ag 等抗菌元素,常在晶界处析出,将大幅降低合金的强度和耐蚀性。传统合金有限的组分空间限制了合金综合性能的大幅提升,高熵合金设计理念的提出^[1,2]颠覆了传统合金的设计思想,打破了传统合金设计策略的桎梏^[3]。高熵合金已成为金属材料研究领域最热的研究方向,展现出高强度、高硬度、高韧性、高耐磨性和高塑性的力学性能特点^[4-8],以及独特的磁性^[9]、高温抗氧化性^[10]、催化性能^[11]和生物相容性^[7]等其他功能特性^[12-14],在极端工程环境下具有广阔的应用前景。近期研究发现^[15-18],高熵合金具有广阔的成分设计空间优势,在多组元交互作用下,通过合金设计和微观结构调控,有望建立力学性能、耐腐蚀性与功能特性间的平衡关系。高熵合金在不同腐蚀环境条件下表现出比传统合金更加优异的耐腐蚀性能,在多个关键领域展现出巨大的应用潜力。

本文围绕高熵合金腐蚀行为、机理和腐蚀性能的研究进展进行综述(见图 1),首先分析讨论了不同环境下的腐蚀介质特点及高熵合金的性能优势,进一步从高熵合金成分、制备方法和热加工处理工艺对其晶粒尺寸、元素分布、相结构、晶体缺陷的影响出发,阐明了多种腐蚀介质中高熵合金表面钝化膜组成成分、形成过程和稳定性的差异化原因,进一步对腐蚀发生的具体形式、腐蚀产物和腐蚀机理进行梳理,准确评估了高熵合金的腐蚀性能。最后,对开发高性能耐蚀高熵合金、突破高强塑耐蚀材料在极端服役环境下的“卡脖子”难题及推进高熵合金新材料工业化应用中面临的挑战,进行了总结与展望。

2 高熵合金的腐蚀类型

金属材料在服役过程中,在特定的腐蚀环境因素作



图 1 高熵合金的腐蚀类型及影响因素

Fig. 1 Corrosion types and influencing factors of high-entropy alloys

用下,将在材料表面或内部发生腐蚀现象,经过裂纹形核和扩展过程,最终导致材料腐蚀失效断裂。根据腐蚀环境介质,可将腐蚀分为海洋腐蚀、微生物腐蚀、酸碱盐腐蚀和熔盐腐蚀等。表 1 总结了目前所报道的高熵合金在不同腐蚀介质中的电化学参数^[19-30]。

2.1 海洋腐蚀

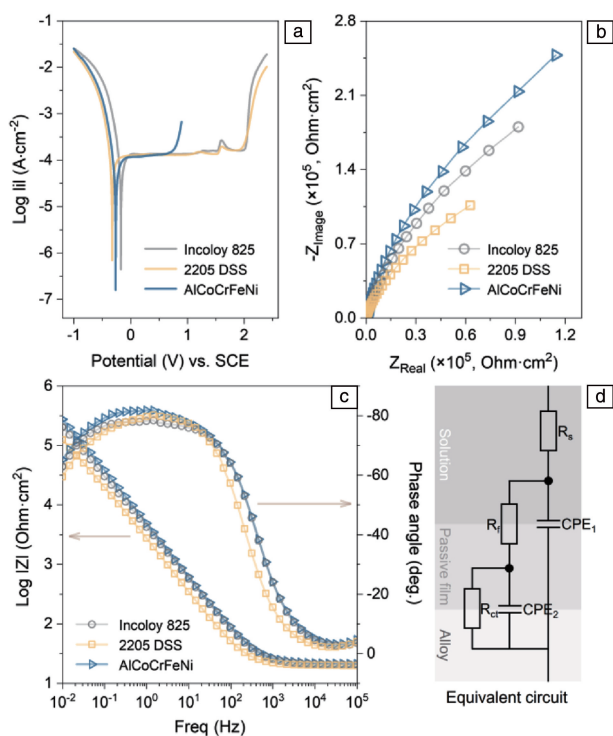
我国海域总面积约 473 万平方千米,海洋资源种类繁多、储量丰富,具有巨大的开发潜力和战略价值。通过海洋工程合理构建不同类型和功能的海洋平台,可以有效提高海洋资源的开发效率。海洋工程用钢是船舶制造、建造海洋平台、海底管道以及其他海洋结构的关键材料,现阶段应用的海洋工程用钢包括 2205 双相不锈钢、EH550^[31]、EH47^[32]、EH36^[33]、DH36^[34]、DH36Z35^[35]和 AISI 4135^[36,37]等。相较于传统不锈钢,高熵合金优异的力学和耐腐蚀特性使其应用于海洋工程中能够承受复杂的应力环境,提高海洋工程结构的安全性。

双相不锈钢由于双相的成分间存在差异,在腐蚀介质环境中发生选择性腐蚀, Ren 等^[19]制备了无序 A2 相和有序 B2 相共格界面的高性能铸态 AlCoCrFeNi 高熵合金,其机械性能和耐蚀性远优于 Incoloy 825 和 2205 双相不锈钢。图 2 为 Incoloy 825、2205 双相不锈钢和 AlCoCrFeNi 高熵合金在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学测试结果, AlCoCrFeNi 高熵合金的耐蚀性远优于 Incoloy 825 和 2205 双相不锈钢。这是由于 AlCoCrFeNi 高熵合金虽为双相结构,但与 2205 双相不锈钢不同,高熵合金的 A2 析出相和 B2 基体为共格界面,且其单位面积晶界数远低于 Incoloy 825 合金,因此 AlCoCrFeNi

表 1 高熵合金在不同腐蚀介质中的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of high-entropy alloys in different corrosive media

Materials	Corrosive media	$E_{\text{corr}}/(V_{\text{SCE}})$	$I_{\text{corr}}/(A \cdot \text{cm}^{-2})$	Ref.
AlCoCrFeNi	3.5wt% NaCl	-0.26	5.83×10^{-5}	[19]
$(\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{FeCr})_{92}\text{Al}_4\text{Nb}_4$	3.5wt% NaCl	-0.34	2.48×10^{-5}	[20]
$\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$	3.5wt% NaCl	-0.20	8.35×10^{-8}	[21]
$\text{Fe}_{1.125}\text{Ni}_{1.06}\text{CrAl}$	3.5wt% NaCl	-0.23	9.26×10^{-9}	[22]
FeNiCrAl	3.5wt% NaCl	-0.28	1.89×10^{-7}	[22]
FeCrCuTiV	3.5wt% NaCl	-0.08	1.14×10^{-5}	[23]
$\text{AlCo}_{0.5}\text{CrFeNiV}_{0.5}$	3.5wt% NaCl	-0.12	1.59×10^{-6}	[24]
$\text{FeCoNiCrNb}_{0.5}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl	-0.24	2.4×10^{-8}	[25]
$\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{TiMo}_{0.1}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl	-0.62	1.3×10^{-7}	[26]
$\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}\text{Ce}_{0.01}$	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4	-0.36	6.29×10^{-5}	[27]
$\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ce}_{0.1}$	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4	-0.84	1.54×10^{-4}	[28]
CrCoFeMnNi	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4	-0.33	3.17×10^{-5}	[29]
FeCoCrNiMn	$0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_3\text{BO}_3 +$ $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-0.25	6.3×10^{-8}	[30]

图 2 2205 双相不锈钢、Incoloy 825 和 AlCoCrFeNi 高熵合金的极化曲线(a), Nyquist 图(b), Bode 图(c)和等效电路图(d)^[19]Fig. 2 Polarization curves (a), Nyquist plots (b), Bode plots (c) and equivalent circuit model (d) for 2205 DSS, Incoloy 825 and AlCoCrFeNi alloys^[19]

高熵合金在腐蚀过程中并未在晶界和相界面处发生优先腐蚀和裂纹萌生,有效提高了耐腐蚀性能。

海洋环境是一个复杂的系统,不同海域温度和盐度存在差异, Xue 等^[38]对 $\text{Al}_2\text{Cr}_5\text{Cu}_5\text{Fe}_{53}\text{Ni}_{35}$ 高熵合金在 3 种不同的氯化物溶液浓度、6 种温度(2, 10, 25, 50, 60 和 75 °C)中进行耐蚀性测试,发现氯化物浓度和溶液温度与高熵合金耐蚀性紧密相关,高温和高氯离子浓度显著降低了高熵合金的钝化稳定性。在低于 60 °C 时,高熵合金 $\text{Al}_2\text{Cr}_5\text{Cu}_5\text{Fe}_{53}\text{Ni}_{35}$ 耐蚀性优于马氏体不锈钢 UNS S40300,这是由于在其表面自发形成了比 UNS S40300 表面更稳定的 Al_2O_3 钝化膜。进一步结合点缺陷模型方法,证实了高熵合金具有优异的耐蚀性,能够满足复杂海洋环境的耐蚀性要求,使其成为新型海洋工程用钢的理想选择。

2.2 微生物腐蚀

微生物广泛分布于海洋、土壤、人体和极端环境中,当微生物以生物被膜的形式附着于船体、埋地管道及医用合金表面后,将在金属表面发生微生物腐蚀,这不仅损害设备使用寿命,降低工业设施安全性,同时还会造成严重的经济损失。微生物种类繁多,依据需氧量将微生物分为:专性好氧菌、微好氧菌、兼性厌氧菌、耐氧厌氧菌和专性厌氧菌。其中引起金属材料腐蚀的腐蚀菌种主要包括:硫酸盐还原菌(SRB)、硝酸盐还原菌(NRB)、铁还原菌(IRB)和铁氧化菌(IOB)等。微生物腐蚀是一个复杂的电化学过程,可分为 6 个阶段^[39]:①在金属表面产生吸附膜;②吸附性微生物被吸附膜吸引迁移到材料表面;③吸附性微生物附着在材料表面的活性位点上,转变为固着微生物;④固着微生物生长并产生

代谢产物,形成生物膜;⑤随着代谢产物和腐蚀产物的增加,形成成熟稳定的生物膜,开始引起腐蚀;⑥随着时间的推移,生物膜的稳定性下降,部分生物膜脱落,形成异质生物膜造成材料局部腐蚀,加速金属腐蚀过程。由此可见,腐蚀介质中多种微生物附着于金属表面,并且好氧菌生长代谢消耗氧气的同时为厌氧菌提供了生存条件。因此,通过成分设计优化元素比例,引入 Zn, Cu 或 Ag 等抗菌元素,对微生物产生膜损伤和蛋白损伤,可以有效清除合金表面的微生物附着,抑制生物膜的形成,削弱微生物腐蚀过程。

通过对含铜 316L 不锈钢(316L-Cu SS)^[40]进行热处理,使其析出富 Cu 相沉淀,促进了 Cu 在钝化膜中的富集,加速了 Cu 离子由钝化膜表面释放,展现出优异的抗菌特性。但含铜不锈钢的力学性能较差,无法兼顾力学、耐腐蚀以及抗菌性能的综合要求。因此,Zhou 等^[41]提出并设计了 $\text{Al}_{0.4}\text{CoCrCuFeNi}$ 抗菌高熵合金。含铜抗菌高熵合金通过富 Cu 相释放高浓度 Cu 离子阻止了具有生物腐蚀性的海洋细菌的生长及其生物被膜的形成。该合金对铜绿假单胞菌(革兰氏阴性菌)和越南芽孢杆菌(革兰氏阳性菌)均表现出 99.99% 的抗菌效果,具有广谱杀菌性能。且其铸态屈服强度为 318 MPa,几乎是传统含铜 304 抗菌不锈钢(304-Cu SS)强度(185 MPa)的两倍,力学性能突出。Qin 等^[42]开发的新型抗菌高熵合金 $\text{Al}_{0.2}\text{CoCrFeNiCu}_{0.3}\text{Ta}_{0.1}$ 的抗拉强度和屈服强度分别为 1053.5 MPa 和 602.5 MPa,对枯草芽孢杆菌的抗菌率超 99.99%,远优于含铜 304 抗

菌不锈钢的相关性能(抗拉强度 530.5 MPa、屈服强度 242.8 MPa、抗菌率 72.84%)。针对含铜合金的不同抗菌机制^[43],设计并合成了多种抗菌高熵合金。Ren 等^[44]使用电弧熔炼法制备了 $\text{Co}_{0.4}\text{FeCr}_{0.9}\text{Cu}_{0.3}$ 抗菌高熵合金,通过 Cu 离子诱导 ROS 产生和金属离子结合蛋白质活性位点引起的接触杀菌,对合金表面附着的细菌造成不可逆的膜损伤和蛋白质损伤,两种途径表现出协同抗菌作用,抑制了生物被膜的形成以及浮游细菌的代谢过程,具有优异稳定的广谱抗菌性能。

如图 3 所示,Li 等^[45]制备的 $\text{CrFeNi}_{0.5}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) 高熵合金的枝晶间形成了富 Cu 相,其与基体之间的电位差加速 Cu 离子溶出,导致细菌细胞膜破裂,使膜电位和细胞质含量损失。穿透细菌磷脂双分子层的 Cu 离子使得基因组和 DNA 瓦解,蛋白质合成受阻,最终导致细菌溶解凋亡,达到抗菌效果。除通过 Cu 离子吸附抗菌、Cu 离子破坏蛋白质和新陈代谢酶杀菌和 Cu 离子催化抗菌之外,Li 等^[46]以具有高性能光热转换特性的 FeNiTiCrMnCu_x 高熵合金纳米颗粒作为抗菌助剂,通过释放的 Cu 离子和高熵合金纳米颗粒独特热损伤的协同效应,导致细胞膜破裂并消除生物膜,为解决由海洋微生物引起的微生物腐蚀提供新的策略。

2.3 酸碱盐腐蚀

在冶金、造纸、生物制药和化学制造等工业生产过程中,不免使用酸/碱溶液以形成特定的酸/碱腐蚀环境,生产设备和金属部件暴露在其中,导致腐蚀问题频发。

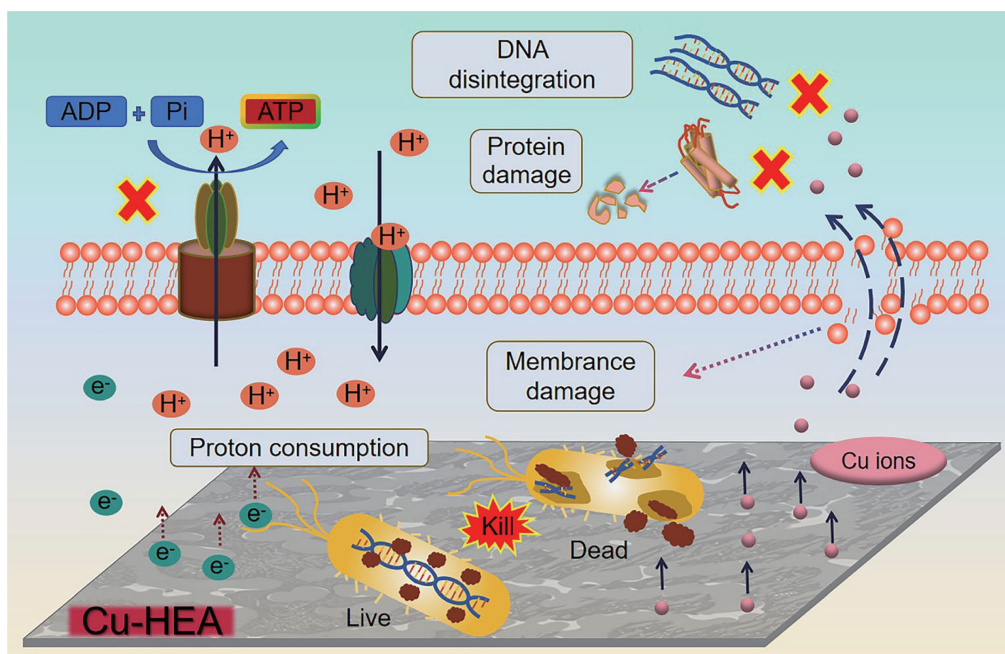


图 3 $\text{CrFeNi}_{0.5}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) 高熵合金的抗菌机理示意图^[45]

Fig. 3 Schematic diagram of antibacterial mechanisms of $\text{CrFeNi}_{0.5}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) HEAs^[45]

此外,工业废液中挥发性废气将与水蒸气结合形成酸性大气环境。而在干旱环境中,水分大量蒸发将加剧土壤的盐碱化过程进而形成碱性土壤,管道、电缆及接地材料在这种环境的使用过程中易发生腐蚀失效。

相较于在 NaCl 溶液中,高熵合金在酸性/碱性介质中的腐蚀行为发生明显变化。Wang 等^[47]研究了 CoCrFeNiMo_{0.01} 在高含 H₂S 环境中的腐蚀机制。在 H₂S 环境中,CoCrFeNiMo_{0.01} 高熵合金的表面生成了大量的铬氧化物和氢氧化物,出现了活化-伪钝化转变。H₂S 的存在虽然提高了高熵合金耐活性腐蚀的能力,但不利于其表面形成稳定的钝化膜,导致高熵合金耐点蚀能力下降。随外加电位升高,钝化膜中形成不稳定的硫化物,导致钝化膜局部破裂发生点蚀。Quiambao 等^[48]研究了 Ni₃₈Cr₂₁Fe₂₀Ru₁₃Mo₆W₂ 高熵合金在不同 pH 值(1,4 和 12)的硫酸盐溶液中的钝化行为。结果表明,Ni₃₈Cr₂₁Fe₂₀Ru₁₃Mo₆W₂ 在强酸性溶液中表现出自发钝化,在弱酸性和弱碱性环境中表现出钝化或活化-钝化转变。在腐蚀介质中,合金表面形成的钝化膜的保护能力由钝化膜的结构、成分和厚度决定,钝化膜的成分和厚度对合金耐蚀性至关重要。Luo 等^[49]研究了等原子比 CoCrFeMnNi 高熵合金和 304L SS 在 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为和钝化膜的成分。钝化过程中,该高熵合金表面的金属元素没有发生明显的选择性溶解,且腐蚀

机理与不锈钢相似。虽然高熵合金表面钝化膜厚度大于不锈钢表面的厚度,但高熵合金钝化膜主要成分为 Cr, Fe, Ni 的氢氧化物和 Mn, Co 的氧化物,其钝化膜中存在贫 Cr 富 Fe 区,因为 Cr 含量远低于 304L SS,所形成的钝化膜非常不稳定,导致 CoCrFeMnNi 高熵合金耐蚀性差。与 Cl⁻破坏金属表面钝化膜不同,H₂SO₄ 溶液对金属材料的腐蚀主要是 H⁺ 对合金的酸腐蚀作用,Liu 等^[50]对共晶高熵合金 FeCoCrNiNb_x (x=0, 0.15, 0.33, 0.5) 在 H₂SO₄ 溶液中的钝化过程和钝化膜进行研究,明确了 H₂SO₄ 溶液对高熵合金的腐蚀作用。结果表明,高 Cr/Nb 比有助于 FeCoCrNiNb_x 高熵合金的钝化过程。如图 4 所示,Bode 图中 FeCoCrNiNb_{0.15} 高熵合金在中频区的相位角接近 90°,在低频区的相位角更大,模值更高,表明 FeCoCrNiNb_{0.15} 高熵合金表面的钝化膜最致密,耐蚀性最佳。

2.4 熔盐腐蚀

近年来,煤炭、石油和天然气等传统化石能源的大规模开采使用,严重威胁着全球能源安全和人类社会可持续发展。通过发展风能、太阳能、核能等清洁能源,能够有效缓解资源约束趋紧、环境污染严重和生态系统退化的问题。在高温环境能源领域,如聚光太阳能发电系统和先进的熔盐反应堆等,通常以熔盐作为反应介质或反应物。但在实际应用过程中,受现有高温合金体系

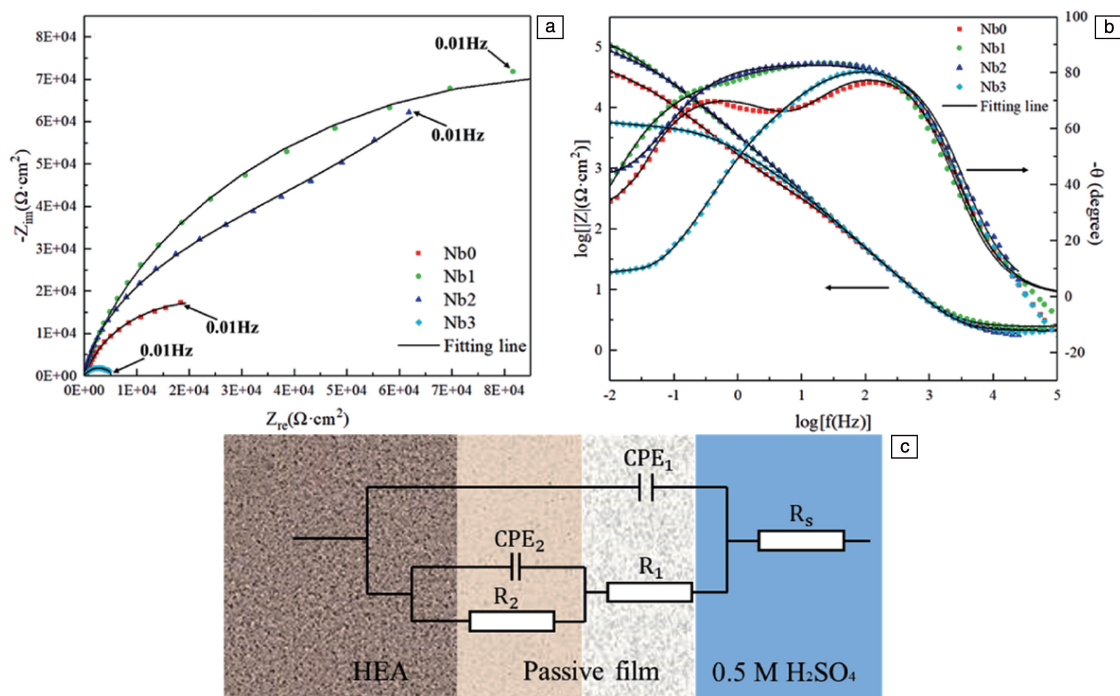


图 4 FeCoCrNiNb_x (x=0, 0.15, 0.33, 0.5) 合金钝化薄膜的电化学阻抗谱和等效电路^[50]: (a) Nyquist 图, (b) Bode 图, (c) 等效电路图

Fig. 4 Electrochemical impedance spectra and equivalent circuit of FeCoCrNiNb_x (x=0, 0.15, 0.33, 0.5) alloys passive films^[50]: (a) Nyquist plots, (b) Bode plots, (c) equivalent circuit diagram

如铁基合金和镍基合金熔点的限制,合金耐熔盐腐蚀性能较差,极大地限制了相关领域的发展和应用。

如图 5 所示,Patel 等^[51]发现 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金在 450 和 650 °C 的 NaCl-KCl-MgCl₂ 熔盐中均展现出比 2205 双相不锈钢更优异的耐腐蚀性。通过对比两种合金中双相结构的相对功函数发现,高熵合金中 FCC 和 L1₂ 相起到了防止进一步氧化的屏障作用,用以保护下面的 BCC 和 B2 相。熔盐与合金成分之间的反应热力学驱动力由元素性质决定,腐蚀过程中氯盐与盐中水杂质发生反应,生成的高腐蚀性 HCl 气体会溶解合金组成元素并生成金属氯化物,之后在金属氯化物之间发生取代反应导致元素溶解。共晶高熵合金 AlCoCrFeNi_{2.1} 中的 Al 作为牺牲元素,降低了 Cr 在熔盐中的溶解速率。除

此之外,基于 Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta 和 W 等元素的难熔高熵合金,在高温下仍能保持优异的高温强度、高温抗氧化性能及高温相稳定性,有望在高温熔盐介质中得以应用。进一步,Patel 等^[52]对 TaTiVWZr 和 HfTaTiVZr 难熔高熵合金在 450 和 650 °C 的 NaCl-KCl-MgCl₂ 熔盐中的腐蚀行为进行了研究。在腐蚀介质中,难熔高熵合金表面和沿晶界处形成一层连续的难熔金属氧化物,起到了有效的抗腐蚀屏障作用,相对抑制了 Ti 和 Zr 的溶解和氯化。其中 W 元素形成氯化物的吉布斯自由能高,而低吉布斯自由能的 Ti/TiCl₂ 和 Zr/ZrCl₂ 氧化还原对的形成抑制了 Ta 和 W 元素的溶解和氯化,从而使 TaTiVWZr 和 HfTaTiVZr 在高温氯盐中展现出高耐蚀性。

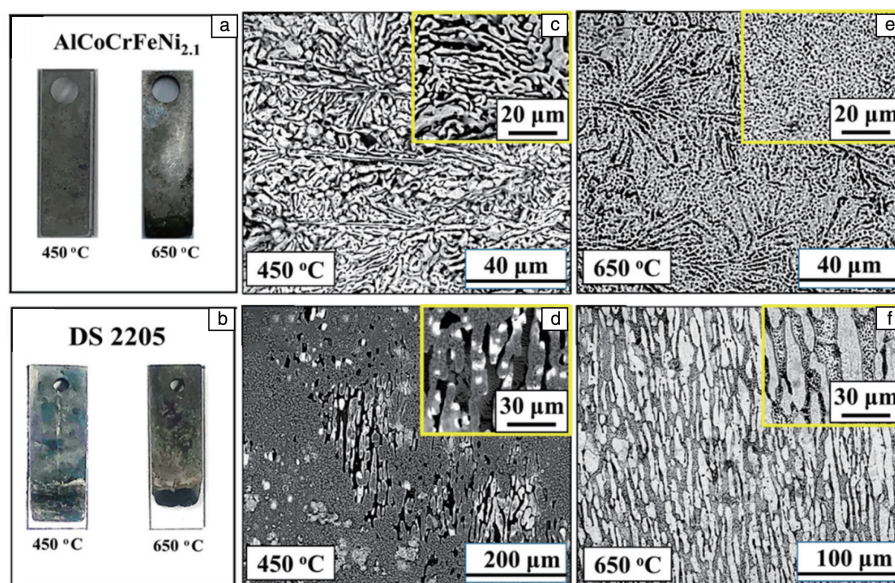


图 5 AlCoCrFeNi_{2.1}(a) 和 2205 双相不锈钢(b)在熔融 NaCl-KCl-MgCl₂ 盐中电化学腐蚀实验后的光学照片; AlCoCrFeNi_{2.1}(c) 和 2205 双相不锈钢(d)在 450 °C 下腐蚀表面的 SEM 照片; AlCoCrFeNi_{2.1}(e) 和 2205 双相不锈钢(f)在 650 °C 下腐蚀表面的 SEM 照片^[51]

Fig. 5 Optical images for AlCoCrFeNi_{2.1}(a) and DS 2205 (b) after electrochemical corrosion experiments in molten NaCl-KCl-MgCl₂ salt; SEM images of the corroded surface at 450 °C for AlCoCrFeNi_{2.1}(c) and DS 2205 (d); SEM images of the corroded surface at 650 °C for AlCoCrFeNi_{2.1}(e) and DS 2205 (f)^[51]

3 高熵合金腐蚀性能影响因素

高熵合金的腐蚀性能与合金成分、组织形貌、制备方法以及热机械处理工艺密切相关。热力学上的高熵效应将明显降低高熵合金系统的自由能,使得高熵合金趋向形成简单固溶体结构。由此,可通过改变合金元素含量、价电子浓度和混合熵,实现对合金相结构的调控,以改善多相间电偶腐蚀。高熵合金中无溶质和溶剂原子之分,不同物化性质的元素原子随机排布于晶格中,使得在结构上产生晶格畸变效应。晶格畸变很大程度上改

变了高熵合金的层错能^[53],进而影响合金耐蚀性。高熵合金动力学上的迟滞扩散效应,有助于减缓原子扩散速率和在高熵合金表面形成稳定钝化膜。多元素间的相互作用使得高熵合金在性能方面展现出“鸡尾酒”效应,赋予其优于传统结构材料的功能特性。

3.1 合金设计对腐蚀性能影响

合金的元素组成和含量直接影响其耐蚀性。传统不锈钢是 Cr 元素质量分数为 10.5% 以上的铁基合金,除此之外,其包含 Ni, Mo, Nb 和 Ti 等微量合金元素。基于不锈钢中 Cr, Mo 和 N 元素的质量分数,通过计算耐点

蚀当量值 (pitting resistance equivalent number, PREN) 来初步评估合金的耐点蚀性。依据合金元素含量的不同将不锈钢分为低合金型 (PREN 值为 24~25)、中合金型 (PREN 值为 32~33)、高合金型 (PREN 值为 38~39) 和超级双相不锈钢型 (PREN 值 >40)。由此可见,通过对不锈钢进行微合金化,可在一定程度上提高不锈钢的耐蚀性和力学性能^[54, 55],有效地拓宽了不锈钢的应用场景。而与微合金化不同,高熵合金多元素间的相互作用直接影响合金相结构、腐蚀介质中表面钝化膜的形成和腐蚀机理。

3.1.1 合金元素对高熵合金腐蚀性能影响

高熵合金耐蚀性与在腐蚀介质中其表面钝化膜的形成与稳定性有关,然而不同元素在高熵合金各体系和腐蚀介质中对材料耐蚀性的利弊大不相同。

易钝化元素 Al, Cr, Mo, Nb 等的含量影响着高熵合金表面钝化膜的性质。Czerski 等^[56]研究了 $\text{AlCrFe}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_x$ ($x = 0.0, 0.1, 0.15, 0.3$ 和 0.6) 高熵合金在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中钝化膜的组成及厚度。通过测试和构建模型计算表明,在高熵合金表面形成了双层钝化膜。外层钝化膜致密,由 Cr, Fe 和 Mo 组成;内部钝化膜多孔,由 Al 组成。在 $\text{AlCrFe}_2\text{Ni}_2$ 中少量添加 Mo 时,两种氧化物膜的厚度减小。随着 Mo 添加量的进一步增加,钝化膜厚度增厚。但添加过量 Mo 后, $\text{AlCrFe}_2\text{Ni}_2\text{Mo}_{0.6}$ 出

现了明显的元素偏析,在极化初期发生相间选择性腐蚀,阻碍了钝化膜的形成过程,导致合金耐蚀性变差。Gu 等^[57]发现 $\text{Al}_x(\text{CoCrFeNi})_{100-x}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中形成的钝化膜的主要成分为 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 。Al 元素含量直接影响钝化膜质量,当 Al 含量较低时,形成的钝化膜致密,具有优异的耐蚀性;随着 Al 含量的增加,钝化膜由 p 型半导体缺陷转变为 n 型半导体缺陷,钝化膜耐点蚀性下降且稳定性变差。Nascimento 等^[58]采用点缺陷模型研究了 CoCrFeNi 和 CoCrFeNiAl 高熵合金中 Al 添加对钝化膜半导体特性和传输过程的影响。如图 6 所示,Al 的加入改变了 CoCrFeNiAl 表面钝化膜中的化合物分布,所形成的钝化膜缺陷更多,削弱了合金的耐蚀性。不锈钢的点蚀主要形成于其内部的碳化物和硫化物等非金属碳化物夹杂的周围。Zhang 等^[28]通过向 $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}$ 中添加 Ce, 不仅通过形成 $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{S}$ 阻碍了易蚀相 MnS 的形成,而且促进了夹杂物的球化,改善了局部腐蚀。同时钝化膜中 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的原子比提高,增强了高熵合金的耐点蚀能力。而 Song 等^[27]研究了 Ce 元素对共晶高熵合金 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}\text{Ce}_x$ ($x = 0, 0.01, 0.02$) 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的钝化膜的影响。Ce 的添加不会改变钝化膜的半导体类型,但会增加钝化膜的缺陷密度,同时抑制了钝化膜中 Cr_2O_3 的形成,导致合金耐蚀性下降。

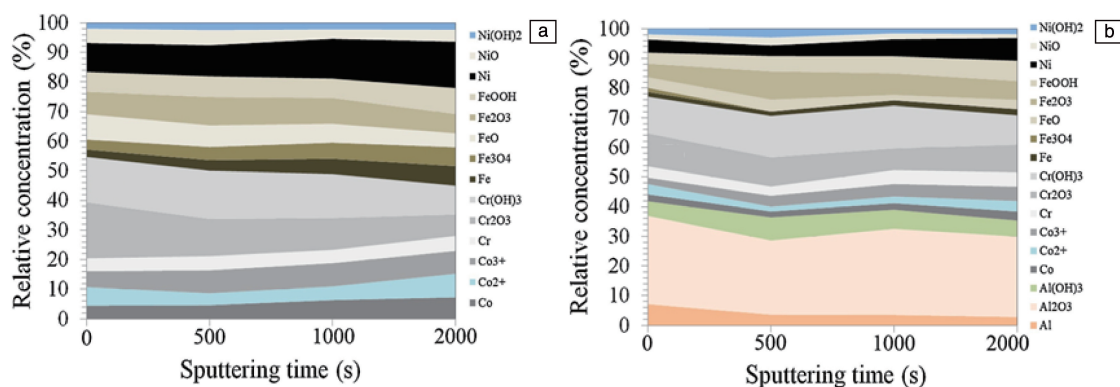


图6 CoCrFeNi(a)和CoCrFeNiAl(b)高熵合金钝化膜中Al, Co, Cr, Fe和Ni的相对浓度^[58]

Fig. 6 Relative concentrations of Al, Co, Cr, Fe and Ni species in the passive films of the CoCrFeNi (a) and CoCrFeNiAl (b) HEAs^[58]

3.1.2 组织形貌对高熵合金腐蚀性能影响

高熵合金中,元素受混合焓、电负性、原子半径差和价电子浓度的影响发生偏聚,形成多种相结构。不同相间的电化学性质存在差异,在合金内形成微电偶腐蚀,阳极优先被腐蚀,严重削弱了高熵合金的耐蚀性。

2014年, Lu 等^[59]开创性地提出并制备了兼具优异的综合力学性能和良好的铸造流动性的共晶高熵合金 $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ 。该合金独特的组织形貌对高熵合金耐蚀性的影响引起了广泛关注。Wang 等^[60]在 AlCrFeNi_3 共晶

高熵合金中添加 Mo, 显著改变了合金的组织特征,进而影响了合金的耐蚀性。随 Mo 含量增加,铸态 $\text{AlCrFeNi}_3\text{Mo}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 由 FCC+B2 双相共晶组织 ($x = 0, 0.1$ 和 0.2) 转变为 FCC+B2 双相片层共晶和 FCC+ σ 双相网状共晶的双峰共晶组织 ($x = 0.3, 0.4$)。B2 相原子堆积密度比 FCC 相更低,从而具有更强的相表面活性,所形成钝化膜的缺陷更加不稳定。共晶高熵合金两相间的电位差导致微电偶腐蚀,其中的 FCC 相作为阴极发生还原反应, B2 相作为阳极发生氧化反应优先被

腐蚀。AlCrFeNi₃Mo_{0.4} 高熵合金形成了具有 FCC+B2 双相片层共晶和 FCC+ σ 双相网状共晶的双峰共晶组织,而由于 FCC 相和 σ 相中 Cr 和 Mo 元素的含量存在差异,导致在贫 Cr 和 Mo 的 σ 相表面形成了保护性较弱的钝化膜。所以,在 σ /FCC 相界面形成的钝化膜保护效果差,AlCrFeNi₃Mo_{0.4} 高熵合金整体耐腐蚀性降低。Shuang 等^[25]通过对共晶高熵合金 FeCrNiCoNb_{0.5} 在 1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中的高耐蚀性进行分析发现,该共晶高熵合金的双相结构为 FCC 相和 Laves 相,其中 Laves 相中富有 Nb 和 Cr 元素,有助于形成致密的非晶氧化膜,所形成钝化膜的点缺陷自由电子浓度为 304 SS 钝化膜的一半,缺陷更少、更致密且具有保护性,从而使合金展现了良好的耐蚀性。高熵合金组元间物化性质的差异将导致合金相结构的演变和耐腐蚀性能的差异。Qi 等^[61]发现 Zr 显著影响了 CoCrFeNiZr_x ($x=0, 0.25, 0.5, 1$) 的相稳定性,添加 Zr 促进了富 Zr 金属间化合物相 Ni₇Zr₂ 相和 Laves 相的形成以及固溶体由 FCC 结构 ($x=0, 0.25, 0.5$) 向 BCC 结构 ($x=1$) 的转变。随着 Zr 含量的增加,CoCrFeNiZr_x 合金钝化膜厚度减薄,稳定性降低。通过第一性原理计算发现,富 Zr 金属间化合物相的功函数比固溶体相低,在腐蚀过程中更容易失去电子和溶解,以上均造成了 CoCrFeNiZr_x 高熵合金耐蚀性的下降。Qiu 等^[62]测试了铸态 AlCoCrFeNiTi 系高熵合金在 0.6 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中的动电位极化曲线,如图 7 所示,AlCoCrFeNiTi 系高熵合金展现出优于 304L 不锈钢的耐蚀性,这是由于随着高熵合金中 Al 含量的增加,微观结构由单相 FCC 演变为 FCC+BCC+B2 相,Ti 的添加 ($y=0.5$) 促使富 Fe-Cr 相形成,导致基体贫 Cr,严重削弱了合金耐蚀性。

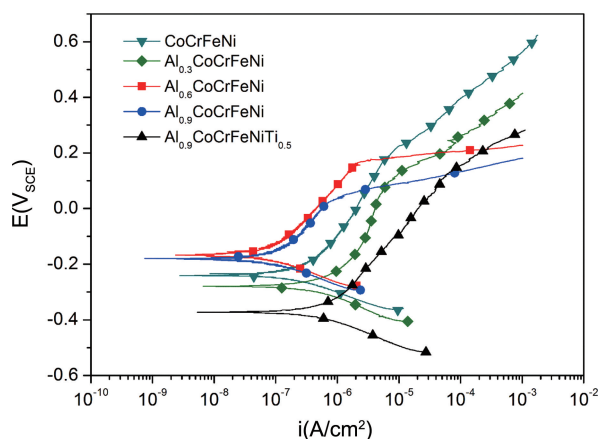


图 7 Al_xCoCrFeNiTi_y 铸态高熵合金在 25 °C 的 0.6 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中的动电位极化曲线^[62]

Fig. 7 Representative potentiodynamic polarization curves for the as-cast Al_xCoCrFeNiTi_y HEAs in 0.6 mol·L⁻¹ NaCl solution at 25 °C^[62]

3.2 制备及加工工艺对腐蚀性能影响

为满足高熵合金多样化的使用要求,高熵合金的制备方法及热加工处理工艺一直不断创新。块体高熵合金的制备方法包括电弧熔炼^[63-65]、增材制造(图 8a)^[66]和放电等离子体烧结(图 8b)^[67]等。Li 等^[30]使用激光粉末床熔融技术,制备了具有高密度位错胞的 FeCoCrNiMn 高熵合金。合金中低熔点元素 Mn 富集在高位错密度的亚微米胞状结构边界处。由于晶格畸变和高活化能,位错是钝化膜的形核位点,在钝化过程中形成更加致密的钝化膜,因此与铸态相比其耐蚀性更佳。后续均匀化退火处理在保持胞状结构的同时有效消除了元素偏析,进一步提高了钝化能力。增材制造技术具有冷却速度快和定向凝固的特点,Xia 等^[23]使用激光熔化沉积技术制备了 FeCrCuTiV 双相高熵合金,极快的冷却速度大大提高了高熵合金形核驱动力,限制了晶粒长大和元素扩散过程,导致晶间偏析富 Cu 相的体积分数减少,由此提高了双相高熵合金耐蚀性。除高熵合金块体外,通过激光熔覆^[68, 69]、等离子熔覆^[70]、热喷涂^[71, 72]、磁控溅射^[73, 74]、电化学沉积^[75]和物理气相沉积^[76]等技术在合金表面制备高熵合金涂层可以提升合金的表面性能。涂层通过物理阻断、缓蚀钝化和电化学保护等方法提高了基体的耐蚀性。Zhu 等^[77]利用直流电沉积和脉冲电沉积两种方法在 Cu 表面制备了非晶态 CoNiWReP 高熵合金涂层。CoNiWReP 高熵合金涂层的腐蚀电位低于 Cu 基体,涂层对基体起到了阴极保护作用,且涂层样品的腐蚀速率显著降低,表明 CoNiWReP 涂层提高了 Cu 基体在 NaCl 溶液中的耐蚀性,涂层保护效率达 73.8%。使用热喷涂和激光熔覆法制备的涂层,由于在制备过程中产生高能量密度的热输入,同时伴随着快速凝固,这将引起涂层的严重热变形和相当大的残余应力,不利于金属基体耐蚀性的提升。Gu 等^[78]采用超声冲击对激光熔覆法制备的 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层进行处理,经过超声处理后涂层晶粒细化,应力状态改善,明显减少了点蚀和应力腐蚀的发生,显著提高了激光熔覆 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层的耐蚀性。高熵合金涂层除了能够有效提升合金基体的耐蚀性外,还可以增强合金的硬度和耐磨损性。Fu 等^[69]采用激光熔覆法在 Q235 碳钢表面制备了 CoCr₂FeNiMo_x ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 涂层,Mo 元素的添加显著提高了涂层的硬度和耐磨性,且在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液 (pH=2) 中涂层表面自发形成钝化膜,表现出优异的抗摩擦腐蚀性能。

通过调控高熵合金热机械处理工艺参数可以实现对合金组织形貌的调控,进而对高熵合金的力学性能和腐蚀行为产生影响。Han 等^[79]通过低温轧制-短时退火工艺

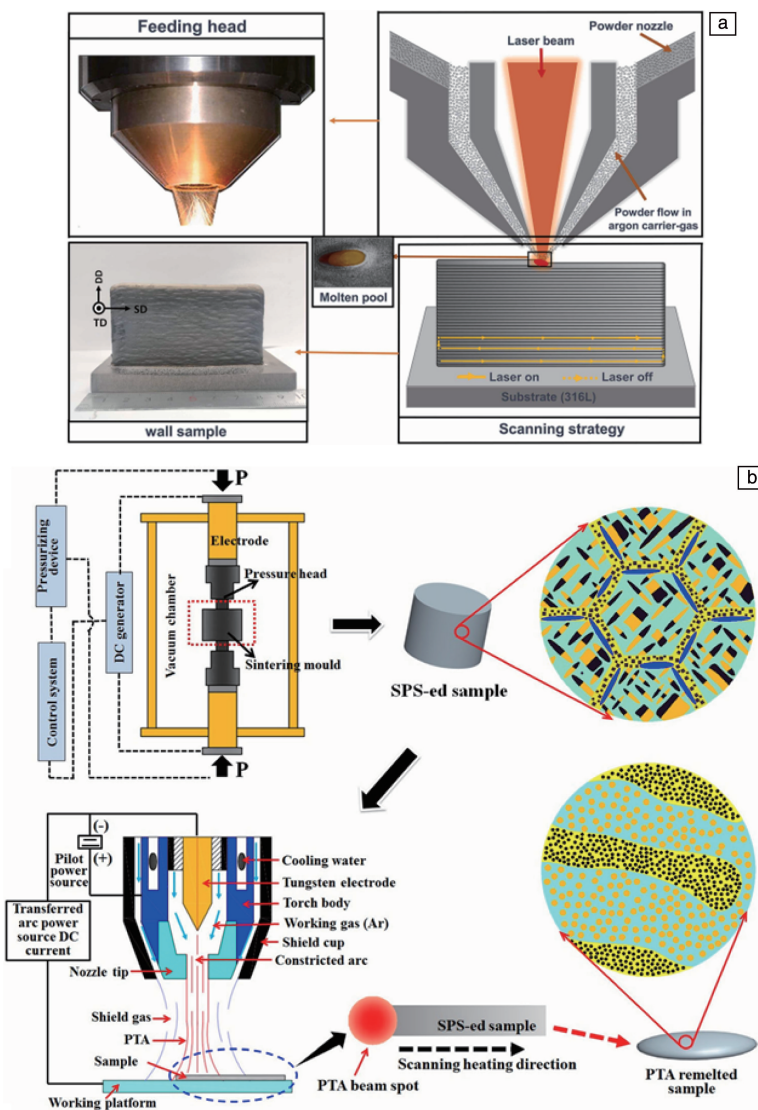


图 8 块体高熵合金制备方法: (a) 增材制造^[66], (b) 放电等离子体烧结^[67]

Fig. 8 Schematic drawings of the HEA preparation procedure: (a) additive manufacturing^[66], (b) spark plasma sintering^[67]

制备了超细晶 CoCrFeMnNi 高熵合金。与粗晶(平均晶粒尺寸 $\sim 48\ \mu\text{m}$)相比,超细晶(平均晶粒尺寸 $\sim 0.689\ \mu\text{m}$)具有更高的晶界分数,并且在基体 FCC 中形成了分散的富 Cr 贫 Ni 的 σ 相。高密度晶界、基体与析出相间的电偶腐蚀加速了超细晶在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀初期的溶解过程。随后,在合金表面形成贫 Cr 钝化层,进一步降低了钝化层的稳定性,从而降低了超细晶的耐点蚀能力。Zhang 等^[20]通过调控热机械处理工艺, $(\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{FeCr})_{92}\text{Al}_4\text{Nb}_4$ 高熵合金的 FCC 基体中分别析出纳米 L_{12} 相和层状 $\text{D}_{0_{19}}$ 相,研究了相结构对沉淀强化高熵合金在盐水环境中电化学腐蚀性能和钝化膜特性的影响。研究表明,单相 FCC 仅发生少量点蚀, L_{12} 相促进了亚稳态点蚀的发生,在表面形成大量点蚀坑。而 $\text{D}_{0_{19}}$ 强化高熵合金中, $\text{D}_{0_{19}}$ 在晶界上呈颗粒状连续分布,在

晶内以片层形态存在。腐蚀过程中 $\text{D}_{0_{19}}$ 强化相作为两相间阳极脱落,因此其腐蚀形式为晶间腐蚀和晶内脱合金腐蚀。Wang 等^[29]通过对高熵合金进行冷轧处理,研究了塑性变形对 CrCoFeMnNi 高熵合金腐蚀行为的影响。严重的塑性变形增大了位错密度,导致位错储能增加,增加了电化学反应的驱动力,从而加速腐蚀过程,使合金在晶界和晶内发生局部电偶腐蚀,降低了高熵合金的耐蚀性。

4 结 语

综上所述,高熵合金多组元间复杂的交互作用、独特的元素选择和成分设计,使其展现出优异的力学性能和耐蚀性。高熵合金组成元素、制备方法和热机械处理工艺决定了合金的晶粒尺寸、元素分布和微观组织形貌。

高熵合金多相间的元素偏析和相间电荷分布不均匀,直接影响了相表面钝化膜的形成、致密度和稳定性,以及相间电位差的产生,诱导局部腐蚀的发生。因此,结合应用环境和使用要求,充分发挥高熵合金广阔的成分设计空间的优势,通过理论计算进行成分设计,优化制备加工工艺,精准调控微观组织,建立成分-组织-性能间的构效关系,使得高熵合金在先进制造领域展现出巨大的应用潜力。然而,有关高熵合金腐蚀机理和高强塑耐蚀高熵合金的大规模工业化应用仍需进一步探究。以下讨论了未来的挑战和研究方向。

(1) 新型结构-功能一体化高强塑耐蚀高熵合金开发:随着工业制造领域升级和科技创新,对材料性能和使用环境提出更高要求。传统不锈钢以 Fe, Cr 和 Ni 等元素为主要组成元素,在制备过程中加入少量 Co, Nb 和 Mo 等合金元素进行微合金化,一定程度上提升了不锈钢的耐蚀性和力学性能。而在特殊环境中,材料应兼具耐蚀性和功能特性。高熵合金可针对特殊使用要求进行组元设计,如武器装备、飞行器和卫星外壳,以 Al, Mg, Ti 等轻质元素和非金属元素为组元构建轻质耐蚀高熵合金体系,极大地降低合金密度,提高比强度,满足轻量化要求。再如自动化控制系统中的电磁阀,是利用电磁控制来调整流体方向、流量和速度,要求合金具有软磁特性,当前阀体以铜合金、铸铁和铸钢为主要材料,但易被腐蚀,不足以满足长期服役使用要求。以 Fe, Co 和 Ni 等铁磁性元素为基础设计软磁耐蚀高熵合金体系,有效改善了现用材料的耐蚀性。除此之外,发动机热端部件、燃料元件包壳材料和热交换器需满足高温使用要求, CrMo 钢、镍基合金、奥氏体耐热钢等已无法满足航天发动机服役要求, Ta, Nb, Mo 和 W 等元素构成的难熔高熵合金在高温和室温下具有优异的力学性能和抗氧化性,且在腐蚀介质中形成的钝化膜更为致密,展现出良好的耐蚀性。因此,在高熵合金的设计过程中,应充分考虑力学强化机制、磁性能、生物相容性和耐蚀性等多种应用场景下的性能平衡关系,根据使用要求开发新型结构-功能一体化高强塑耐蚀高熵合金。目前,基于热力学和动力学的相图计算(CALPHAD)^[80, 81]、基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算^[82]、机器学习^[83]和高通量计算^[13]等方法可预测高熵合金的相形成规律,为耐蚀高熵合金成分设计及性能优化提供了理论依据。

(2) 高熵合金工业应用前景及瓶颈问题。目前,高熵合金的制备和性能测试大部分还处在实验室阶段,制备方法大多以感应熔炼、电弧熔炼、粉末冶金和增材制造为主,制备过程通常需要保持一定的真空度,制得样品多为纽扣状或棒状。同时,由于我国部分金属原材料

储量不足,高纯金属原料依赖进口,导致原材料的成本较高。并且在制备过程中元素易发生偏析,凝固组织难以精准控制,严重阻碍了高熵合金的大规模工业化应用。铸造成型工艺能够生产形状复杂的零件毛坯,具有生产成本低、材料利用率高的特点。但是不锈钢熔点较高,钢液易氧化,钢水的流动性差,难以通过铸造成型。高熵合金元素呈现多种类和高含量的特点,热力学上呈现高熵效应,形成以固溶体结构为主的合金体系,铸造流动性差,在制备面向工业尺度的大型铸锭时,易在铸件表面或内部出现孔洞和裂纹等缺陷,破坏了金属表面的完整性,这将诱发工件形成局部腐蚀,在外力作用下发生裂纹扩展,直接导致工件失效,高强塑耐蚀性高熵合金的工业化应用面临挑战。

共晶高熵合金^[59, 81, 84]兼具共晶合金和高熵合金的优点,独特的两相交替排列形貌使其具有优异的强塑性组合,同时具有良好的流动性和铸造性,成为工业制造中替代传统工程结构材料有前途的候选者。除铸造缺陷外,铸件成分偏析和组织均匀性差的问题不可忽视,因此,在推进共晶合金工业化生产的过程中,除关注共晶高熵合金共晶点成分处合金的流动性、铸造性、力学性能、耐蚀性和功能特性,还应针对一定成分区间内的亚共晶和过共晶高熵合金进行性能测试,确保合金在宽成分空间内能够满足使用性能的要求。

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] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2004, 375-377: 213-218.
- [3] LI T, WANG T, CAO Z, *et al.* Chinese Journal of Engineering Science[J], 2023, 25(3): 170-181.
- [4] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, *et al.* Nature[J], 2016, 534(7606): 227-230.
- [5] SATHIYAMOORTHY P, KIM H S. Progress in Materials Science[J], 2022, 123: 100709.
- [6] LEE C, CHOU Y, KIM G, *et al.* Advanced Materials[J], 2020, 32(49): 2004029.
- [7] QIAN B, LI X, WANG Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2024, 36(24): e2310926.
- [8] LIU L, ZHANG Y, HAN J, *et al.* Advanced Science[J], 2021, 8(23): e2100870.
- [9] CHAUDHARY V, CHAUDHARY R, BANERJEE R, *et al.* Materials Today[J], 2021, 49: 231-252.
- [10] FENG R, FENG B, GAO M C, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 33(48): e2102401.
- [11] KUMAR KATIYAR N, BISWAS K, YEH J W, *et al.* Nano Energy[J], 2021, 88: 106261.

- [12] LI Y, MA Y, LIAO Y, *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2022, 12(47): 2203057.
- [13] FENG R, ZHANG C, GAO M C, *et al.* *Nature Communications*[J], 2021, 12(1): 4329.
- [14] LIAO Y, LI Y, JI L, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2022, 240: 118338.
- [15] LIU J, LI Z, LIN D, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology* [J], 2024, 189: 211–246.
- [16] LIANG J, CAO G, ZENG M, *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2024, 53(12): 6021–6041.
- [17] WANG X, GUO W, FU Y. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2021, 9(2): 663–701.
- [18] YE Y F, WANG Q, LU J, *et al.* *Materials Today*[J], 2016, 19(6): 349–362.
- [19] REN H, CHEN R R, GAO X F, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 25: 6751–6763.
- [20] ZHANG J Y, ZHOU Y H, REN Z Q, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 233: 112074.
- [21] SHI Y, YANG B, XIE X, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2017, 119: 33–45.
- [22] CUI P, BAO Z, LIU Y, *et al.* *Corrosion Science* [J], 2022, 201: 110276.
- [23] XIA S, XIA Z, ZHAO D, *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2021, 172: 112792.
- [24] SOUTO C A, MIRHAN A L R, YAO J-Y, *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2024, 503: 144867.
- [25] SHUANG S, DING Z Y, CHUNG D, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108315.
- [26] CHOU Y L, YE H J W, SHIH H C. *Corrosion Science*[J], 2010, 52(8): 2571–2581.
- [27] SONG L, HU W, HUANG S, *et al.* *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2023, 950: 117883.
- [28] ZHANG Z C, LAN A D, ZHANG M, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2022, 206: 10489.
- [29] WANG Y, JIN J, ZHANG M, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2022, 891: 161822.
- [30] LI R, KONG D, HE K, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2023, 621: 156856.
- [31] MA J, ZHONG M, LI Z, *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2023, 54(6): 2865–2869.
- [32] XIAO J, YAN L, ZHANG P, *et al.* *Materials Characterization*[J], 2023, 201: 112931.
- [33] LUO D, LIU M, JIANG X, *et al.* *Crystals*[J], 2022, 12(3): 305.
- [34] ZHAO W, FENG G, REN H, *et al.* *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*[J], 2019, 43(3): 617–627.
- [35] LIU D, LIU J, WU S, *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2022, 53(7): 2369–2382.
- [36] XU Y, HUANG Y, CAI F, *et al.* *Science of the Total Environment* [J], 2022, 830: 154864.
- [37] XU Y, HUANG Y, CAI F, *et al.* *npj Materials Degradation*[J], 2022, 6: 96.
- [38] XUE L, DING Y, PRADEEP K G, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 928: 167112.
- [39] LI Y, NING C. *Bioactive Materials*[J], 2019, 4: 189–195.
- [40] XI T, SHAHZAD M B, XU D, *et al.* *Materials Science and Engineering: C*[J], 2017, 71: 1079–1085.
- [41] ZHOU E, QIAO D, YANG Y, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 46: 201–210.
- [42] QIN W, WANG M, ZHAO S, *et al.* *Intermetallics* [J], 2024, 173: 108426.
- [43] ZHAO J L, LIN H L, YANG C G, *et al.* *China Metallurgy*[J], 2022, 32(6): 26–41.
- [44] REN G, HUANG L, HU K, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 117: 158–166.
- [45] LI W Y, WANG M L, WANG X D, *et al.* *Rare Metals*[J], 2025, 44: 581–590.
- [46] LI Y, YANG L, LIAO Y, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2023, 33(35): 2302712.
- [47] WANG Z, FENG Z, FAN X H, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2021, 179: 109146.
- [48] QUIAMBAO K F, MCDONNELL S J, SCHREIBER D K, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 164: 362–376.
- [49] LUO H, LI Z, MINGERS A M, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2018, 134: 131–139.
- [50] LIU C, GAO Y, CHONG K, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 4962–4977.
- [51] PATEL K, HASANNAEIMI V, SADEGHILARIDJANI M, *et al.* *Entropy*[J], 2023, 25(2): 296.
- [52] PATEL K, SADEGHILARIDJANI M, POLE M, *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2021, 230: 111222.
- [53] QIU S, ZHANG X-C, ZHOU J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 846: 156321.
- [54] CHEN G, XU G, BIERMANN H, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2022, 854: 143832.
- [55] SETIA P, VENKATESWARAN T, THARIAN K T, *et al.* *Materials Science and Engineering: A*[J], 2022, 829: 142141.
- [56] CZERSKI J, MITORAJ-KRÓLIKOWSKA M, GODLEWSKA E, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 229: 111855.
- [57] GU X H, LI X R, ZHANG Q H, *et al.* *Intermetallics*[J], 2023, 162: 107994.
- [58] NASCIMENTO C B, DONATUS U, RÍOS C T, *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(6): 13879–13892.
- [59] LU Y P, DONG Y, GUO S, *et al.* *Scientific Reports*[J], 2014, 4(1): 6200.
- [60] WANG J, JIANG H, XIE W, *et al.* *Corrosion Science*[J], 2024, 229: 111879.
- [61] QI W, WANG W, YANG X, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 109: 76–85.
- [62] QIU Y, THOMAS S, FABIJANIC D, *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 170: 107698.
- [63] HUANG R, ZHANG L, AMAR A, *et al.* *International Journal of Plas-*

- ticity[J], 2024, 181: 104079.
- [64] LI T, JIAO W, MIAO J, *et al.* Materials Science and Engineering: A [J], 2021, 827: 142061.
- [65] XU D, ZHANG H, WANG M, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2022, 860: 144293.
- [66] AMAR A, WANG M, ZHANG L, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2023, 68: 103522.
- [67] WANG M, ZHANG G, CUI H, *et al.* Journal of Materials Science [J], 2021, 56(9): 5878–5898.
- [68] ZHANG M, ZHOU X, YU X, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2017, 311: 321–329.
- [69] FU Y, HUANG C, DU C, *et al.* Corrosion Science [J], 2021, 191: 109727.
- [70] CAI Z, WANG Y, CUI X, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2017, 330: 163–169.
- [71] ASHOKAN V, GAURAV V, KUMARESH BABU S P, *et al.* Ceramics International[J], 2023, 49(19): 32331–32336.
- [72] SRIVATSAV V R, RAGUNATH S, RADHIKA N, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2024, 12(43): 29432–29468.
- [73] ZHAO S, LIU C, YANG J, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2021, 417: 127228.
- [74] STRZELECKI G W, NOWAKOWSKA-LANGIER K, MULEWSKA K, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2022, 446: 128802.
- [75] DAI G, WU S, HUANG X. Journal of Alloys and Compounds [J], 2022, 902: 163736.
- [76] ASGHARI ALAMDARI A, HASHEMKHANI M, HENDESSI S, *et al.* Intermetallics[J], 2023, 162: 108003.
- [77] ZHU Z, MENG H, REN P. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects[J], 2022, 648: 129404.
- [78] GU B, CHU J, WANG Y, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2024, 489: 131102.
- [79] HAN Z, REN W, YANG J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 816: 152583.
- [80] LI T, WANG S, FAN W, *et al.* Acta Materialia [J], 2023, 246: 118728.
- [81] WANG M L, LU Y P, WANG T M, *et al.* Scripta Materialia[J], 2021, 204: 114132.
- [82] JEONG I S, LEE J H. Materials & Design[J], 2023, 227: 111709.
- [83] HUANG W, MARTIN P, ZHUANG H L. Acta Materialia[J], 2019, 169: 225–236.
- [84] LU Y P, GAO X Z, JIANG L, *et al.* Acta Materialia[J], 2017, 124: 143–150.