

引用格式: 李志明. 多主元高熵材料的独特强韧化机制[J]. 中国材料进展, 2025, 44(1): 111-122.

LI Z M. Unique Strengthening and Toughening Mechanisms of Multi-Principal Element High-Entropy Materials[J]. Materials China, 2025, 44(1): 111-122.

特约专栏

多主元高熵材料的独特强韧化机制

李志明^{1,2}

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

(2. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘要: 多主元高熵材料拥有几乎无限的化学成分空间, 其组织结构也可通过制备与加工工艺有效调控。因此, 通过化学成分与组织结构的耦合设计, 可有效协调多主元高熵材料中的各种强韧化机制, 实现优异的综合力学性能。除传统单主元材料中的强韧化效应以外, 多主元高熵材料还可具备独特的强韧化机制, 从而获得更优的强度与塑性搭配。总结了多主元高熵材料相比于传统单主元材料的多种独特强韧化机制, 包括宏量置换固溶与宏量间隙固溶、亚稳工程与双向相变、共生纳米双析与多层级析出、高应力孪生、高密度层错与迟滞马氏体相变、纳米非晶-多主元高熵晶体复合机制等。阐述了上述机制对应的多主元高熵材料成分与结构设计依据和思路, 分析了典型机制在具体材料中的微观作用原理。进一步基于传统单主元材料中的经典强韧化机制与多主元高熵材料的独特性讨论了其它可能的强韧化机制。最后, 展望了多主元高熵材料基于广阔成分与结构设计空间同时实现优异力学性能与其它功能特性方面的潜力, 以有效发挥多主元高熵材料的独特优势和价值。

关键词: 高熵材料; 强韧化; 宏量间隙固溶; 双向相变; 共生纳米双析; 高应力孪生

中图分类号: TG139; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)01-0111-12

Unique Strengthening and Toughening Mechanisms of Multi-Principal Element High-Entropy Materials

LI Zhiming^{1, 2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Multi-principal element high-entropy materials (MPE-HEMs) have practically infinite chemical composition space, and their microstructures can also be effectively controlled by synthesis and processing technologies. Therefore, through the coupling design of chemical composition and microstructure, various mechanisms can be effectively coordinated in MPE-HEMs to achieve excellent comprehensive mechanical properties. In addition to the strengthening and toughening effects in traditional single-principal element materials, unique mechanisms can be activated in MPE-HEMs to obtain better combinations of strength and ductility/toughness. This overview paper summarizes a variety of unique strengthening and toughening mechanisms in MPE-HEMs, including massive substitutional and interstitial solid solution, metastable engineering and bidirectional transformation, symbiotic dual-nanoprecipitation and hierarchical nanoprecipitation, high-stress twinning, high-density stacking faulting and sluggish martensitic transformation, and nano-amorphous-crystalline high-entropy composite mechanisms. The principles and ideas for designing compositions and microstructures of MPE-HEMs to realize the above unique mechanisms are described, the microscopic fundamentals of the typical mechanisms in specific MPE-HEMs are also analyzed. Furthermore, based on the classical strengthening and toughening mechanisms in traditional single-principal

element materials and the uniqueness of MPE-HEMs, other possible strengthening and toughening mechanisms are discussed. Finally, the potential of MPE-HEMs for simultaneously achieving excellent mechanical properties and other functional properties based on the large room of compositional and structural design are prospected, which suggests important ways to effectively exploit the unique advantages and values of MPE-HEMs.

收稿日期: 2024-12-16 修回日期: 2024-12-25

基金项目: 湖南省科技创新计划项目(2023RC1013, 2024JC0003);

国家自然科学基金资助项目(51971248)

作者简介: 李志明, 男, 1986年生, 教授, 博士生导师,

Email: lizhiming@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202412008

Key words: high-entropy materials; strengthening and toughening; massive interstitial solid solution; bidirectional transformation; symbiotic dual-nanoprecipitation; high-stress twinning

1 前言

高性能结构金属材料在社会生产所需的各种重要装备中发挥关键作用,需具备高强度、高塑性、高断裂韧性等综合力学性能,从而使得复杂构件既能满足服役过程中的应力加载要求又能避免构件在成型加工过程中的失效。然而,金属材料微观结构与变形行为之间存在复杂的关联,主导金属晶体材料塑性的位错行为常常难以有效协调,使得强度和塑性之间往往呈现倒置关系。传统金属材料中的固溶强化、细晶强化、析出强化和位错强化等机制可通过阻碍位错运动提高强度,同时也会在变形组织中产生应变局域化位点,降低位错存储容限,使得应变硬化能力减弱,导致塑性下降。通过化学成分设计与组织结构调控,协同提升材料的强度和塑性是材料科学领域长期以来的重要目标。

相比于传统结构金属材料以一种或两种元素为主元并添加其它少量元素作为辅助,近年来兴起的高熵合金(high-entropy alloy)由多个(4, 5 或者更多)主元组成,每个主元的含量一般在 5%(原子数分数,下同)以上^[1, 2]。当合金中含有 3 个主元时,通常被称为中熵合金^[3]。中高熵合金因含有多个主元,又被称为多主元合金^[4]。多主元中高熵合金为突破材料强度和塑性的倒置关系提供了新的空间。自 2004 年被提出以来,研究者们探索了大量新型高熵合金的相结构与力学性能。在研究初期,研究者们认为在高熵合金中使构型熵最大化便可稳定单相固溶体结构^[1]。在此背景下,研究者们开发了几种典型的单相固溶体高熵合金体系,例如面心立方(FCC)结构的 CoCrFeMnNi 体系^[2, 5, 6]和体心立方(BCC)结构的 TiNbTaHfZr^[7, 8]等。其中,具有高构型熵的等原子比 CoCrFeMnNi 高熵合金呈现单相固溶体结构,在室温至超低温条件下具有优异的塑性和断裂韧性(优于大部分工程材料),然而其强度(尤其是屈服强度)较低^[6]。随着大量研究的开展,研究者们发现单相固溶体的形成不完全依赖于等原子比对应的高构型熵^[9, 10],而且构型熵最大化并不是多主元合金实现优越性能的必要条件^[11]。因此,研究者们逐渐突破等原子比成分和单相固溶体结构的局限,将多主元高熵合金的设计空间拓展至非等原子比成分和双相或多相组织结构,从而获得更优的综合性能^[12, 13]。目前,多主元高熵合金的设计思路也被拓展至陶瓷^[14]、高分子^[15]和复合材料等,相关多主元高熵材料展示出实现优越力学、物理和化学性能的巨大潜力。

通过化学成分与组织结构的优化设计,传统结构材

料中的各种强化机制也可在新型多主元高熵材料中发挥作用,实现优异的力学性能。例如,析出强化机制可在面心立方为基体的 $(\text{FeCoNiCr})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ 高熵合金中发挥显著效用^[16];少量 C 和 N 在 FeMnCoCrNi 系高熵合金中可产生明显的间隙固溶强化作用^[17-20]。除传统单主元材料中的强化效应以外,还可基于多主元高熵材料广阔的成分空间并结合组织调控以开拓其独特的强化机制,从而有潜力获得更优的强度和塑性搭配。

本文主要介绍多主元高熵材料相比于传统单主元材料的多种独特强化机制,包括宏量置换固溶和宏量间隙固溶、亚稳工程与双向相变、共生纳米双析和多层级析出、高应力孪生、高密度层错与迟滞马氏体相变、纳米非晶-多主元高熵晶体复合机制等,并分析上述机制对应的多主元高熵材料成分与结构设计依据和思路。本文述及的多主元高熵材料主要包括块体高熵合金,也涉及块体高熵陶瓷材料和多主元高熵薄膜材料等;论述中以体现该类材料的多主元特征为主,并不强调“熵”的相对高低。

2 宏量置换固溶和宏量间隙固溶

固溶强化是材料领域使用最广泛的强化方式。在传统金属材料中,在金属基体(溶剂)内加入少量异种金属原子(溶质)可形成保持原有基体晶格类型的置换固溶体合金,如某些铝合金、镁合金、钛合金、硅钢等;或在金属基体中引入少量非金属间隙原子(如 C 和 N 等)形成间隙型固溶体合金,如某些碳钢等。在置换固溶体中,溶质原子与溶剂原子存在原子半径和电负性等差异,导致晶格畸变,对位错滑移产生阻碍,起到材料强化作用。在间隙固溶体中,间隙原子在晶体点阵中产生显著应力场并与位错应力场交互作用,对位错产生钉扎或拖曳作用,从而实现材料强化。

在多主元高熵材料中,多种主元之间在原子尺寸错配(δ)和电负性差异等,加之各主元的浓度较高,其呈现出本征的宏量置换固溶强化机制^[21],且置换固溶强化效应随原子尺寸错配的增大而加剧^[22]。值得注意的是,多主元固溶体中往往存在比传统稀释固溶体中更明显的原子尺度短程有序结构^[23],可能对材料的变形行为和强化机制产生影响。部分研究认为,短程有序结构可在多主元固溶体合金中产生显著的强化效应^[24],另一部分研究则发现多主元固溶体中的短程有序结构对强度没有明显影响^[25]。这些研究表明,多主元固溶体中的短程有序结构是否可产生明显的强化效应,取决于具体的材料

成分体系和组织结构特征等。这与“晶格畸变”和“迟滞扩散”等效应类似，其不同多主元成分体系中存在较大差异，不宜一概而论。

传统间隙固溶体合金的塑性变形能力通常随间隙原子含量升高而弱化；其间隙原子含量通常较低（一般少于 2%），较低的间隙固溶度使得间隙固溶强化作用较为有限；当间隙原子含量较高（如超过 2%）时，易产生脆性陶瓷相（例如氧化物和碳化物），会显著降低材料塑性。在具有宏量置换固溶特征的多主元高熵材料中，晶格往往存在显著畸变，使得点阵间隙位置大小分布较宽，为容纳更多小间隙原子提供了可能性；且间隙位置对称性的破坏会一定程度上抑制长程有序陶瓷相的形成^[26]。此外，通过引入大量间隙原子也可能降低固溶体系统的混合焓^[27]，提升固溶体的稳定性。这一思路近期得到了验

证。例如，研究人员在近等原子比多主元 TiNbZr 合金基体中同时引入 11.6% 的间隙 O 元素、0.8% 的间隙 C 元素和 0.5% 的间隙 N 元素^[28]，所获得的宏量间隙固溶的多主元合金呈现单相体心立方结构，晶内元素分布均匀（图 1a~1c），晶界存在 C 和 N 偏聚（图 1b），未产生氧化物、碳化物或氮化物等。该合金具备 4.2 GPa 的超高屈服强度（ $G/18$ ， G 为材料的剪切模量），接近其理论极限（剪切模量/10），且展现出优异的均匀塑性变形能力（在微米柱压缩试验中能均匀变形至 65% 应变）。该类合金被称为“宏量间隙固溶（massive interstitial solid solution, MISS）合金”。因此，宏量间隙固溶可以成为本身具备宏量置换固溶特征的多主元高熵材料的独特强韧化机制，有望拓展至更多新型多主元高熵材料体系中。

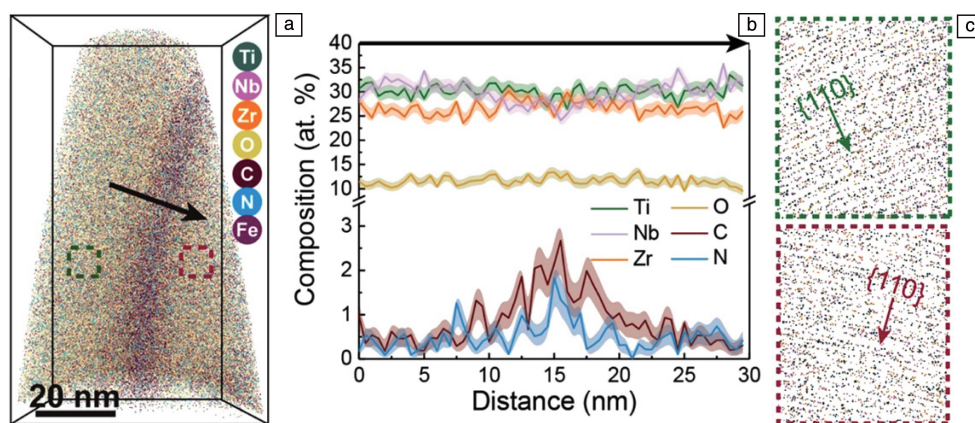


图 1 间隙氧含量为 11.6% 的“宏量间隙固溶”多主元高熵材料的成分与结构特征^[28]：(a) 典型三维原子探针重构图像，(b) 沿图 1a 中箭头方向的一维成分曲线，(c) 原子探针数据薄片分析揭示两个晶粒的 {110} 原子面

Fig. 1 Atom probe tomography (APT) and transmission electron microscopy (TEM) analyses of the “massive interstitial solid solution” high-entropy alloy containing interstitial oxygen content of 11.6at%^[28]: (a) three-dimensional reconstruction of a typical APT data-set, (b) 1D compositional profile along the length direction of the arrow displayed in Fig. 1a, (c) thin slice through the APT data-set revealing two sets of {110} atomic planes

3 亚稳工程与双向相变

在关于高熵合金的早期研究中（2016 年之前），研究者们较为关注单相固溶体的形成，而不希望合金中产生双相或多相结构，因为相分离意味着构型熵不足以稳定单相固溶体，且相分离可能导致脆性金属间化合物产生，从而降低合金的强塑性。然而，大量研究表明，通过构型熵来稳定单相高熵固溶体结构难以在很多合金体系中实现^[9]，且高构型熵并不能确保合金具备优异性能^[11]。在此背景下，研究者们借鉴传统亚稳钢铁的研究思路，打破稳定单相高熵合金设计的限制，通过热力学指导设计具有亚稳双相特征的非等原子比高熵合金，以追求更优的材料性能^[13, 29]。如图 2a 所示，在四元

$\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 合金体系中，当 Mn 含量（ $x\%$ 值）从 45% 逐渐减少至 30% 时，合金中面心立方结构相的稳定性降低，合金结构可从单一面心立方结构转变成由面心立方相和密排六方相组成的双相结构^[29]。其中，密排六方相由亚稳态的面心立方基体相发生切变型马氏体转变而产生，因此两相具有相同的化学成分。典型的亚稳双相非等原子比 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 四元合金在塑性变形过程中发生显著的相变，表现出优异的加工硬化能力，从而展现出相比于稳定单相等原子比 FeMnNiCoCr 五元合金更优的强塑性搭配^[29]。该种高熵材料中所体现出的亚稳工程策略也被应用于非等原子比 FeMnNiCoCr 五元合金^[30] 和等原子比 TaHfZrTi 四元合金^[31] 等多种体系。

对典型亚稳双相非等原子比 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 四元合

金的相变行为进行深入分析后, 研究者们揭示了一种独特的动态双向相变机制, 即该种合金在室温单轴拉伸变形过程中可发生从面心立方 γ 相至密排六方 ϵ 相的正向相变, 也可发生从密排六方 ϵ 相至面心立方 γ 相的逆向相变^[32], 这种动态双向相变的发生使得变形合金在原子尺度上呈现出由纳米 ϵ 相和纳米 γ 相交替排列的片层组织(图 2b)。其中, 正向相变由面心立方 γ 相中全位错分解成的两个不全位错分离而产生; 逆向相变则由不全位错在每隔一个 $\{0001\}$ 基面的移动而产生(图 2c 和 2d)。研究发现, 该种双向相变机制与合金面心立方基体的层错能(stacking fault energy, SFE)密切相关。面心立方结构的层错能可表达为式(1)^[32]:

$$\text{SFE} = 2\rho(\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} + E^{\text{str}}) + 2\sigma^{\gamma \rightarrow \epsilon} \quad (1)$$

其中, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 为面心立方 γ 相和密排六方 ϵ 相之间的吉布斯自由能差, E^{str} 为相变对应的应变能, $\sigma^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ 为两相之间的共格界面能, ρ 为密排面 $\{111\}$ 的平面原子密度(单位面积的原子数)。分析认为, 只有当层错能极低时(趋近于 0, 但为正值), 该种双向相变机制才可能发生^[32]。在此条件下, 面心立方 γ 相与密排六方 ϵ 相之间的吉布斯自由能差极小, 两相的稳定性接近, 因而局部应力或温度场即可改变相平衡状态。在多主元高熵合金体系中, 各主元含量的调整空间相比于传统合金的组元调整空间更大, 也即更有可能达到诱发双向相变机制的热力学条件。

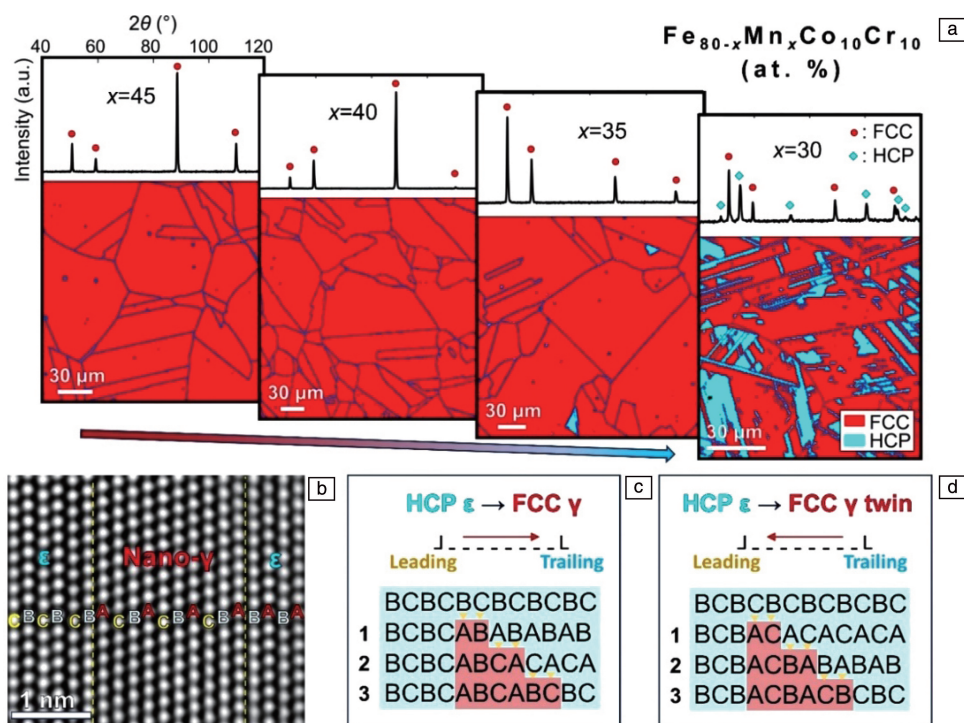


图 2 典型亚稳高熵合金的组织结构和逆向相变行为: (a) 非等原子比 $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ ($x=45, 40, 35, 30, \%$) 高熵合金的 X 射线衍射谱和电子背散射衍射相分布图^[29]; (b) 变形诱导逆向相变后产生的 10 个原子层厚纳米 γ 相孪晶的原子尺度扫描透射电镜照片, (c) 面心立方 γ 基体相中 ABCABC... 堆垛原子层的形成示意图, (d) 面心立方 γ 孪晶中 CBACBA... 堆垛原子层的形成示意图^[32]

Fig. 2 Microstructure and reverse transformation of typical metastable HEA: (a) XRD patterns and EBSD phase maps of non-equiatomc $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ ($x=45, 40, 35$ and $30, \text{at}\%$) HEAs^[29]; (b) atomic-scale HAADF-STEM image of nanoscale γ -twin with 10 atomic layers after deformation induced reverse transformation, (c) schematic showing the formation of atomic layers of FCC γ with ABCABC... stacking sequence, (d) schematic showing the formation of atomic layers of FCC γ twin with CBACBA... stacking sequence^[32]

亚稳工程策略也可应用于高强韧高熵陶瓷的设计。例如, 研究者们通过优化设计多主元高熵碳化物成分, 利用粉末冶金过程引入的 O 杂质, 在高熵碳化物基体中诱导原位形成弥散分布的 ZrO_2 颗粒, 进一步通过烧结压力等工艺参数调控亚稳四方相 ZrO_2 的体积分数, 实现了高熵碳化物的显著增韧^[33]。该种亚稳颗粒增韧策略的机制包括^[33]: ① 亚稳四方相 ZrO_2 颗粒在应力作用下可发

生马氏体相变, 实现材料中的相变增韧效应; ② ZrO_2 颗粒与高熵碳化物基体的弹性模量及热膨胀系数差异可引起残余应力场和颗粒周围的亚裂纹, 对主裂纹起偏转和桥接作用, 从而抑制主裂纹的扩展, 实现增韧效应; ③ 原位形成的 ZrO_2 颗粒可消耗粉末冶金过程中引入的残余 O 杂质, 避免形成其它脆性氧化物, 并提升高熵碳化物基体的韧性。

4 共生纳米双析和多层级析出

当固溶体中元素超出极限溶解度时,便会在母相中析出新相。由于析出相打破了周围母相区的晶体对称性,在界面(共格或非共格)附近引起错配应力场,可阻碍位错运动,产生析出强化或称第二相强化效应。当达到临界应力条件时,位错可“切过”细小的共格析出相或“绕过”较为粗大的非共格第二相。位错切过机制可使材料保持较优的塑性,而位错绕过机制对提高材料的强度尤其有效。例如,在Fe-Mn-Al-C低密度奥氏体钢中诱导共格纳米有序 $L'1_2$ 结构 κ 碳化物析出相可使其在抗拉强度达到1190 MPa(比强度为 $183 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)的同时保持约30%的延伸率,在拉伸应力加载过程中位错切过共格 κ 碳化物机制对维持该合金的高塑性发挥重要作用^[34]。然而,共格 κ 碳化物在高应力条件下被位错切过后会产生局部应变软化,促使应变局域化^[35]。为进一步提高强度,不可切过的非共格B2析出相替代共格 κ 碳化物被引入到该类奥氏体低密度钢中^[36]。均匀分布的硬质B2析出相颗粒可导致显著的局部应变硬化,因为位错需绕过这些颗粒并在周围留下位错环(即Orowan强化效应)。在B2析出相体积分数为22%的奥氏体低密度钢中,这一位错绕过机制可使材料实现 $233 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比强度,但塑性明显降低^[36]。当需要达到更高强度时,B2析出相体积分数需更高,而极高含量的脆性B2金属间化合物颗粒的存在会导致塑性的严重损失。因此,传统合金设计思路难以进一步实现该类析出强化型合金材料的强韧化。

多主元高熵材料的成分可调范围广阔,对应的析出相构型设计空间大,有潜力同时诱导两种或多种不同类型的纳米析出相,并同时协调可切过共格纳米析出相和不可切过非共格纳米析出相对位错的阻碍作用,兼并不同类型纳米析出相的优点,实现更显著的强韧化效应。例如,为解决上述奥氏体低密度钢的强韧化瓶颈,研究者们利用多主元高熵材料设计思路,通过设计一类新型高强韧多主元成分复杂钢(Fe-Mn-Ni-Al-C体系),实现了独特的非共格B2颗粒和共格 κ 碳化物两种纳米相的同时析出^[37],且两种析出相存在共生关系,即称为“共生纳米双析”机制。图3a展示了这两种纳米析出相的形态和分布特征,表明两者存在“背靠背”的拓扑形态。两种纳米析出相的化学成分分析(图3b和3c)表明非共格B2纳米析出相富含Ni和Al,而共格 κ 碳化物富含Fe、Mn和C。依据该两种纳米析出相的成分特征,可判断两者存在共生关系,即非共格B2纳米析出相的形核会导致Fe、Mn和C在周围区域的富集以促使形成共格 κ 碳化物,而共

格 κ 碳化物的形成会导致Ni和Al在周围区域的富集以促使形成非共格B2纳米析出相。这种共生关系与两者“背靠背”的拓扑形态一致。该种纳米双析机制使材料抗拉强度高达1.7 GPa(比强度为 $260 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),并保持优异的塑性(拉伸延伸率为13%~38%),综合力学性能明显优于已报道的轻质钢(图3d和3e)^[37]。

多主元高熵材料中的纳米析出相也常包含多个主元,比传统材料中析出相的成分更为复杂,其成分空间也更大。例如,高强韧高熵软磁合金 $\text{Fe}_{32.6}\text{Ni}_{27.7}\text{Co}_{27.7}\text{Ta}_{5.0}\text{Al}_{7.0}$ 中的共格有序 $L1_2$ 纳米析出相的化学成分可为 $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{26}\text{Ta}_{13}\text{Fe}_{12}\text{Al}_9$ ^[38],高强高电阻多主元合金 $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{28}\text{Al}_{12}\text{Ti}_3\text{Si}_2$ 中的共格有序 $L2_1$ 纳米析出相的化学成分可为 $\text{Fe}_{50.9}\text{Cr}_{5.85}\text{Al}_{16.50}\text{Ti}_{18.69}\text{Si}_{8.06}$ ^[39],这些多主元纳米析出相的化学成分也会随热处理工艺发生变化。通过调控多主元纳米析出相的成分和尺寸,可优化其与基体的界面结构,实现对位错行为更好的协调作用,发挥更显著的强韧化效应。

基于多主元高熵材料的成分设计和析出热-动力学调控,还可诱导出新型纳米多层级共格析出机制,即在初生共格纳米析出相中进一步产生二次或多次共格纳米析出。多层级共格析出构型可增加位错切过所需的应力水平,从而提升强韧化效应。例如,研究者在非等原子比五主元 $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{10}\text{Ti}_{15}$ 合金的面心立方 γ 基体相中诱导共格有序的初生纳米 γ' 相,并在初生 γ' 相中形成次生纳米 γ^* 相^[40]。该种多层级共格析出机制使合金在室温微试样拉伸测试中的屈服强度和抗拉强度分别达到1.86 GPa和2.52 GPa,展现出良好的加工硬化能力^[40]。

5 高应力孪生

晶体材料在塑性变形过程中的孪生机制可有效提高应变硬化能力,并进一步提升塑性。面心立方结构晶体中,孪生可随不全位错运动而产生。相比于全位错,不全位错能量更低,但其可使晶格点阵发生局部错排,形成层错。因此,孪生机制通常仅在层错能较低的材料中产生,而高层错能的块体材料在塑性变形时主要以全位错运动为主,难以产生不全位错和孪生机制。相应地,传统高层错能合金材料往往不具备孪生机制所提供的应变硬化能力,其塑韧性的优化空间也有限。例如,Fe-Mn-Al-C系奥氏体低密度钢的层错能较高,其发生孪生机制对应的最高层错能约为 $50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,主要以位错平面滑移为主导变形机制,并在变形后期演化为由高密度位错组成的滑移带^[41]。该类高层错能合金材料的应变硬化能力主要局限于位错及其与晶界和析出相的交互作用,而难以获得孪生所能提供的应变硬化和塑韧化效应。

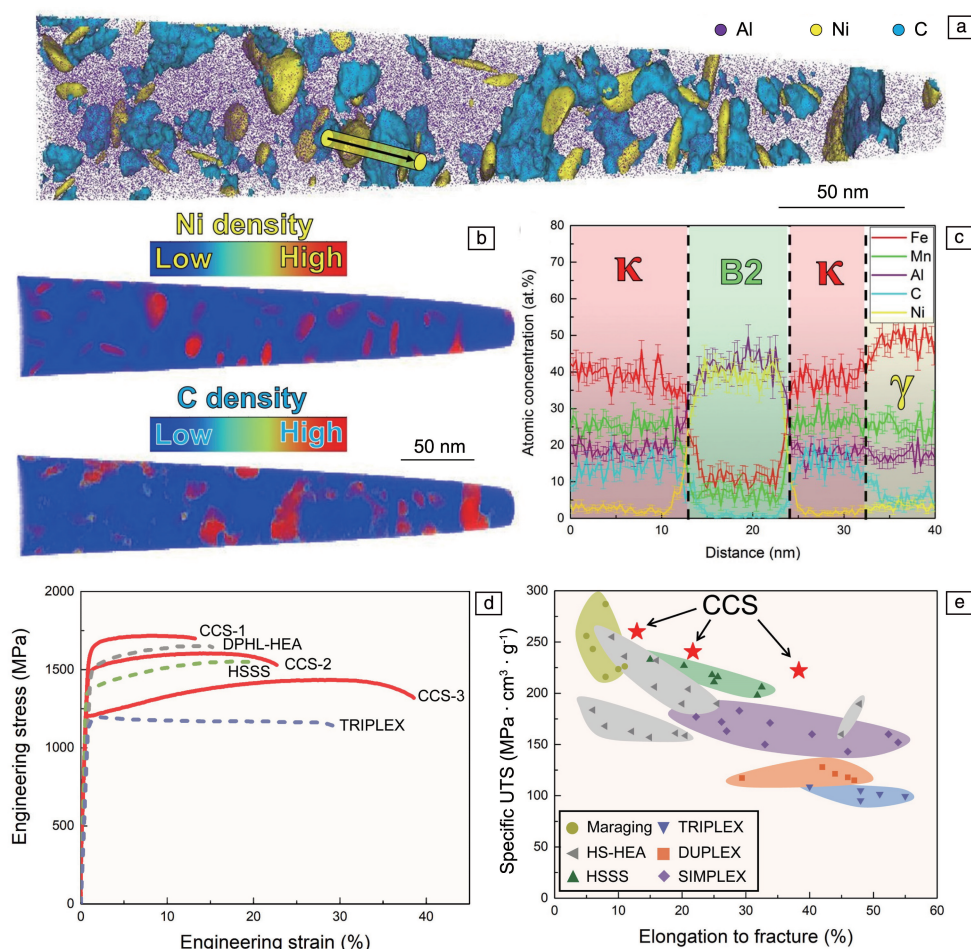


图 3 典型低密度高熵钢的纳米双析特征和力学性能^[37]: (a) 原子探针重构图, 其中界面由 30% Ni, 30% Al 和 10% C 的等成分面标注; (b) Ni 和 C 的原子数量密度图; (c) 一维成分曲线显示出 γ 基体、 κ 碳化物和 B2 相纳米颗粒的精确化学成分; (d) 不同退火工艺处理后样品的工程应力-应变曲线, 传统低密度钢 (TRIPLEX)、高比强度钢 (HSSS) 和高强双相异质层片结构高熵合金 (DPHL-HEAs) 的对应曲线也绘出作为对比; (e) 不同合金材料的比抗拉强度 (单位质量密度对应的抗拉强度) 与延伸率变化图

Fig. 3 Dual-nanoprecipitation and mechanical properties of a typical lightweight high-entropy steel^[37]: (a) APT reconstruction map highlighted by iso-composition surfaces of 30at% Ni, 30at% Al, and 10at% C; (b) atomic density maps of Ni and C; (c) 1D compositional profiles showing the exact chemical compositions of γ matrix, κ -carbide, and B2 phase; (d) engineering stress-strain curves of the samples in various annealing conditions and the reference steels including conventional lightweight steels (TRIPLEX), high-specific-strength steel (HSSS) and high-strength dual-phase heterogeneous lamella structured HEAs (DPHL-HEAs); (e) plot of specific UTS (ultimate tensile strength per mass density) as a function of elongation for the various alloys

多元高熵材料有利于协调多种不同的强化机制以实现足够高的强度和流变应力, 使得当层错能相对较高时, 也能在变形过程中突破孪生所需的高临界应力, 从而在高应力水平下激发出孪生机制 (即“高应力孪生”), 以优化变形中后期的应变硬化能力, 进一步提升塑韧性。例如, 近期研究者们通过调控新型高层错能 Fe-Mn-Ni-Al-C 体系多元成分复杂低密度钢的组织结构, 使其在室温准静态块体拉伸变形过程中实现该种高应力孪生机制^[42]。该合金的层错能高达 $79 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 其孪生所需临界应力在 $1.5 \sim 1.7 \text{ GPa}$ 范围内^[42]。传统高层错能合金材料拉伸变形时难以跨越如此高的临界应力, 因而难以获

得孪生机制提供的应变硬化效应。而在该种新型多元成分复杂钢中, 宏量置换固溶、纳米双析和高密度晶界等多种强化机制共同发挥作用, 使得材料在塑性变形前期 (真应变约 12% 时) 便可突破高层错能所对应的高孪生临界应力 (图 4a), 在此超高应力水平下诱导纳米孪生机制 (图 4b)^[42]。该种高应力孪生机制使得合金进一步激发应变硬化潜力, 从而延缓应变局域化和颈缩的发生, 使合金在达到近 1.9 GPa 的拉伸真应力时保持高延伸率 (30%)^[42]。高应力孪生机制也有望在其它多种超高强度多元合金材料中发挥塑韧化作用, 以实现合金材料更优的强塑性搭配。

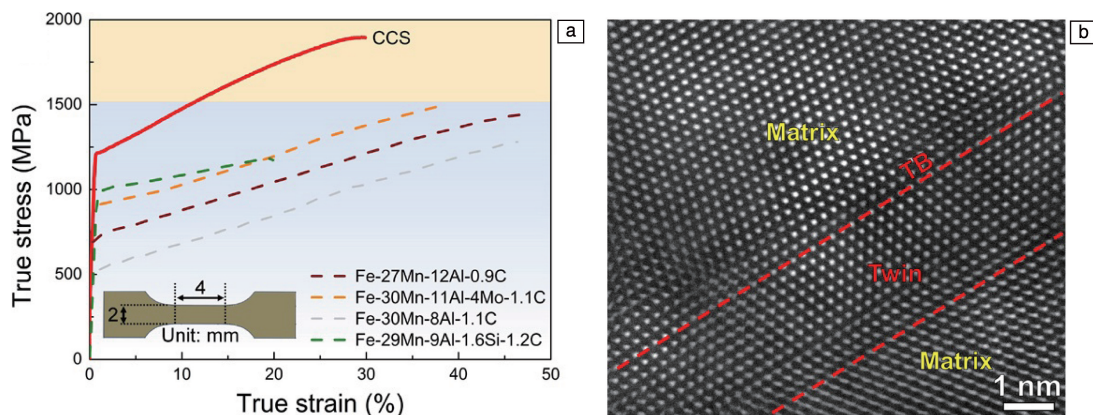


图4 典型低密度高层错能成分复杂高熵钢中的高应力变形孪生行为^[42]: (a)拉伸应变速率为 10^{-3} s^{-1} 条件下的真应力-应变曲线, 其它4种具有相当层错能的低密度钢的真应力-应变曲线作为对比; (b)变形孪晶与基体的原子尺度结构

Fig. 4 High-stress deformation twinning behavior in a typical lightweight compositionally complex high-entropy steel with relatively high stacking fault energy^[42]: (a) true tensile stress-strain curve under tension at a strain rate of 10^{-3} s^{-1} , the curves of four typical lightweight steels with similar SFEs are shown for comparison; (b) atomic-scale structure of the deformation nanotwin and the matrix ('TB' denotes the twin boundary)

6 高密度层错与迟滞马氏体相变

在面心立方结构金属与合金中,层错能与主导变形机制之间存在明显关联。对于传统面心立方结构材料,当层错能高于 $45 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,全位错运动通常是主要的变形机制;当层错能大概在 $15 \sim 45 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,变形孪生可被激发成为主导变形机制;当层错能低于 $15 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,通常可发生应力/应变诱导的切变型相变^[43]。依据该规律,研究者们通过成分设计调控层错能以开发具有孪生和相变诱导塑性效应的高塑性合金材料。例如,在以上述及的四主元 $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ 合金体系中,当 Mn 含量($x\%$ 值)从 45%减少至 40%时,层错能降低,主导变形机制由位错滑移转变为孪生;当 Mn 含量进一步减少至 30%时,层错能降至极低($\sim 6.5 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$),面心立方 γ 相与密排六方 ϵ 相之间的切变型(双向)相变成为主导变形机制^[29, 32]。值得注意的是,该类 Fe-Mn-Co-Cr 多主元合金以及大多数传统低层错能合金中组成元素之间的原子尺寸差异及电负性差异较小,晶格内的原子尺度畸变并不显著。在此情况下,面心立方 γ 相与密排六方 ϵ 相之间的切变型相变通常主要由热力学条件决定(动力学上的阻碍作用不显著),即超低层错能对应于两相之间的吉布斯自由能差很小,面心立方 γ 相中的层错易于堆垛形成密排六方 ϵ 相。

在多主元高熵材料中,通过化学成分设计,有可能在固溶体结构中实现超低层错能($<10 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)的同时,使其存在显著的原子尺寸失配、电负性差异及短程有序结构等,即引入动力学因素阻碍层错堆垛成密排六方 ϵ

相。在此情况下,热力学条件促使层错大量产生,但由于动力学因素的限制,较难形成显著的密排六方马氏体相,表现为高密度层错和迟滞马氏体相变机制。高密度层错亦可提供显著的应变硬化能力,与宏量置换固溶强化等机制结合,实现优异的强塑性搭配。例如,近期研究者们将半金属元素 Si 引入 Fe-Ni-Co-Cr 体系中,设计了五主元 $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Si}_{10}$ 高熵合金,其具有超低层错能特征($\sim 7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,图 5a 和 5b)^[44]。由于 Si 原子与其它主元之间存在较大的原子半径和电负性差异等,加之短程有序结构的存在(图 5c),使层错在每隔一个 $\{111\}$ 面的堆垛受到显著的阻碍作用,很大程度上抑制了马氏体相变和孪生机制,使得该合金以高密度层错为主要变形机制(图 5d 和 5e),仅在极少区域存在 3~5 个原子层厚度的密排六方 ϵ 相(图 5f)^[44]。平均晶粒尺寸为 $14.9 \mu\text{m}$ 时,该合金在常规应变速率 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 条件下的室温抗拉强度为 903 MPa,断裂延伸率高达 83.1%^[44]。通过合金成分与结构设计,有望将高密度层错诱导塑性机制与其它多种强化机制结合起来,在保持高塑性的同时进一步提升强度水平。

7 纳米非晶-多主元高熵晶体复合

金属与合金晶体材料的强韧化通常是通过引入各类晶体缺陷来实现,包括异类固溶原子(点缺陷)、位错(线缺陷)、晶界与孪晶界(面缺陷)、析出相(体缺陷)等。这些晶体缺陷对应的强韧化效应主要基于调控位错的形成与扩展,而位错行为通常主导着晶体材料的塑性。相比之下,非晶态金属与合金并不存在点阵位错及

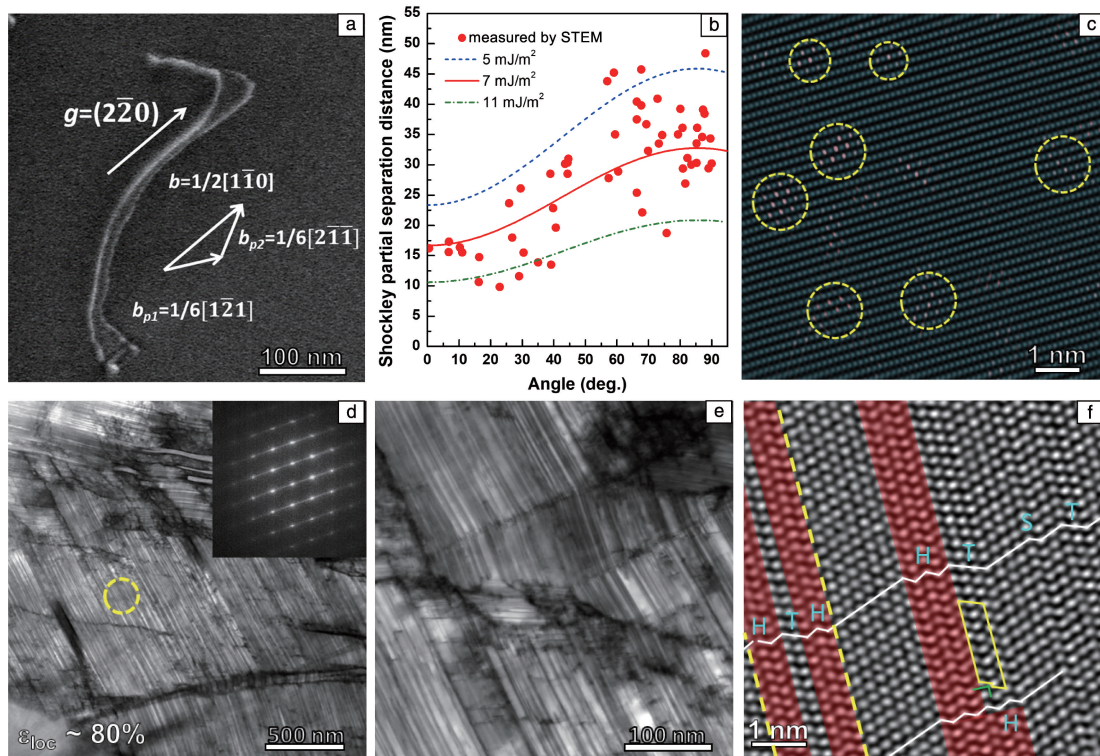


图 5 超低层错能五主元 $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Si}_{10}$ 高熵合金的高密度层错与迟滞马氏体相变机制^[44]: (a) 典型扫描透射电子显微图像展示位错分解行为, (b) 不全位错对分解距离的测量数据, (c) 面心立方阵和短程有序单元的反傅里叶变换图, (d, e) 不同放大倍数的扫描透射电子显微图像展示合金在 80% 局部应变时的高密度层错现象, (f) 原子尺度的透射电子显微图像展示大量变形后样品中存在的少量几个原子层厚的密排六方马氏体

Fig. 5 High-density stacking faulting and sluggish martensitic transformation in a $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Si}_{10}$ high-entropy alloy with ultralow stacking fault energy^[44]: (a) typical scanning transmission electron microscopy (STEM) image showing the dissociated dislocations, (b) measured separation distance of the Shockley partial dislocation pairs as a function of the angle between the dislocation line and the Burgers vector of the perfect dislocation, (c) inverse FFT image showing the FCC lattice and short-range order regions, (d, e) STEM images at different magnifications showing the high-density stacking faults in the alloy sample with a local strain of 80%, (f) atomic-scale STEM image showing a few hexagonal closed-packed martensite of several atomic layers

滑移系。块体非晶合金在室温下常表现出超高屈服强度,但其变形时应变高度局域化并形成剪切带,使得非晶合金难以呈现出宏观塑性^[45]。值得注意的是,当非晶合金的尺寸减小至约 100 nm 以下时,其可在应力作用下发生均匀的塑性流变,表现出可观的塑性^[46]。

在多主元高熵材料中,通过引入非晶相形成元素,可构筑纳米非晶与多主元高熵晶体复合材料,利用纳米非晶的塑性流变来进一步协调多主元高熵晶体中的位错行为,优化材料的均匀变形能力和应变硬化能力,实现极高的强塑性搭配。例如,研究者们将 Fe-Si-B 非晶形成体系引入到低层错能 CrCoNi 晶体合金基体中,设计并采用物理气相沉积法制备了非等原子比 Cr-Co-Ni-Fe-Si-B 纳米非晶-高熵晶体复合材料^[47]。该类新型高熵材料由纳米高熵晶相基体和(三叉)晶界区域的纳米非晶单元构成。多主元高熵晶相基体具有低层错能特征,因此呈现

大量纳米孪晶。如图 6a 所示,该种纳米非晶-多主元高熵晶体复合合金材料具备近理论屈服强度($G/24$, G 为材料的剪切模量)和超过 45% 压缩应变的均匀塑性形变能力^[47]。不同于普通纳米晶 Cr-Co-Ni 合金,该种纳米非晶-多主元高熵晶体复合合金在整个压缩过程中保持均匀形变(图 6b 和 6c),即使在大应变作用下发生严重变形,材料内部仍然无裂纹产生(图 6d),且纳米高熵晶相基体内的位错密度并不明显增加(图 6e 和 6f)。分析认为,由于纳米非晶相具有良好的塑性流变能力,在应力加载时可使高熵晶相基体中晶界区域的过多位错在非晶单元处湮灭(图 6g),避免位错在晶界的塞积,使得高熵晶相基体和非晶单元共同均匀塑性变形,有效抑制应变局域化,从而使材料持续保持应变硬化能力。

除在高熵晶相基体的(三叉)晶界区域引入纳米非晶单元以外,还可构筑纳米非晶-多主元晶体层状复合高熵

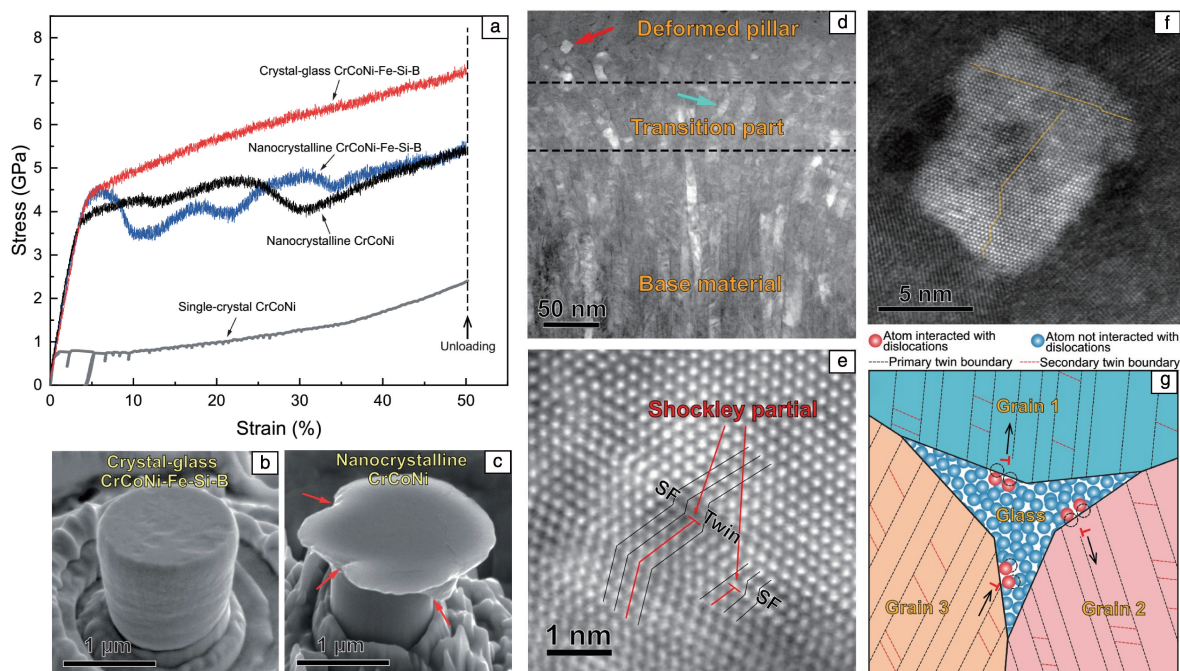


图6 典型纳米非晶-晶体复合高熵材料的力学性能与塑性变形机理^[47]: (a)不同构型高熵材料的压缩工程应力-应变曲线; (b)含纳米非晶的复合高熵材料经50%压缩应变后的扫描电镜图像; (c)不含纳米非晶的纳米晶合金经50%压缩应变后的扫描电镜图像; (d)纳米非晶-晶体复合高熵材料微柱样品经约50%压缩应变后的低角度环形暗场扫描透射电子显微像(包含过渡区和基体无显著变形区); (e)图6d中蓝色箭头所指变形过渡区中纳米晶的高倍扫描透射电子显微像; (f)图6d中红色箭头所指变形纳米晶的高倍扫描透射电子显微像; (g)塑性变形过程中的微结构演化示意图

Fig. 6 Mechanical properties and plastic deformation mechanisms of the crystal-glass high-entropy composite material^[47]: (a) compressive engineering stress-strain curves of various materials; (b) SEM image of the sample containing nano-amorphous phase after compression to an identical engineering strain of 50%; (c) SEM image of the sample without nano-amorphous phase after compression to an identical engineering strain of 50%; (d) cross-sectional LAADF-STEM image of a deformed nano-amorphous-crystalline high-entropy composite pillar which has undergone ~50% total plastic engineering strain (the transition region and base material are also shown); (e) enlarged cross-sectional LAADF-STEM image of a deformed nanograin in the transition region, indicated by the blue arrow in Fig. 6d; (f) enlarged cross-sectional LAADF-STEM image of a deformed nanograin in the deformed pillar, indicated by the red arrow in Fig. 6d; (g) schematic illustration of the structure evolution during plastic deformation

材料,结合优化成分设计,可使该类材料在保持高强塑性的同时获得高热稳定性。例如,研究者们设计并制备了Cr-Co-Ni(晶体层,18 nm厚)/Ti-Zr-Nb-Hf-Cr-Co-Ni(非晶层)纳米片层复合合金,其室温压缩屈服强度和均匀应变分别可达3.6 GPa和15%,且其具备超高晶化温度(>973 K)^[10]。该类材料在加热或应力加载时,部分Ni和Co可从Cr-Co-Ni晶体相向Ti-Zr-Nb-Hf-Cr-Co-Ni非晶相迁移,从而动态提升非晶相的负混合焓并稳定其非晶结构^[10]。通过拓展该类非晶-晶体双相高熵材料的化学成分和构型设计,有望进一步提升纳米非晶-多主元高熵晶体复合机制的强韧化效果,并优化该类材料的热稳定性和其它多种性能。

8 结 语

基于多主元高熵材料广阔的成分空间并结合组织结

构调控,不仅可使传统单主元材料中的强韧化机制在多主元高熵材料中发挥作用,还可激发独特的强韧化机制,从而实现更优的强度和塑性搭配。图7首先列出了传统材料强韧化相关的机制或要素,并相应总结了新型多主元高熵材料中可调控的独特强韧化机制。多主元高熵材料中多个高浓度组元之间的原子尺寸及电负性差异等使其具有本征的宏量置换固溶强化效应,也使得其固溶体中往往存在较为显著的短程有序结构;通过调控原子尺寸错配等特征可加剧晶格畸变,实现更显著的固溶强化效应;畸变的固溶体晶格点阵中,间隙位置尺寸波动更为明显,有可能提高间隙原子的固溶能力,形成宏量间隙固溶强化效应。多主元高熵材料中各主元含量的调整空间相比于传统合金的组元调整空间更大,即有更大自由度来调控面心立方结构的层错能及相应的相变热力学和动力学条件,可能使材料在变形时发生双向相变机

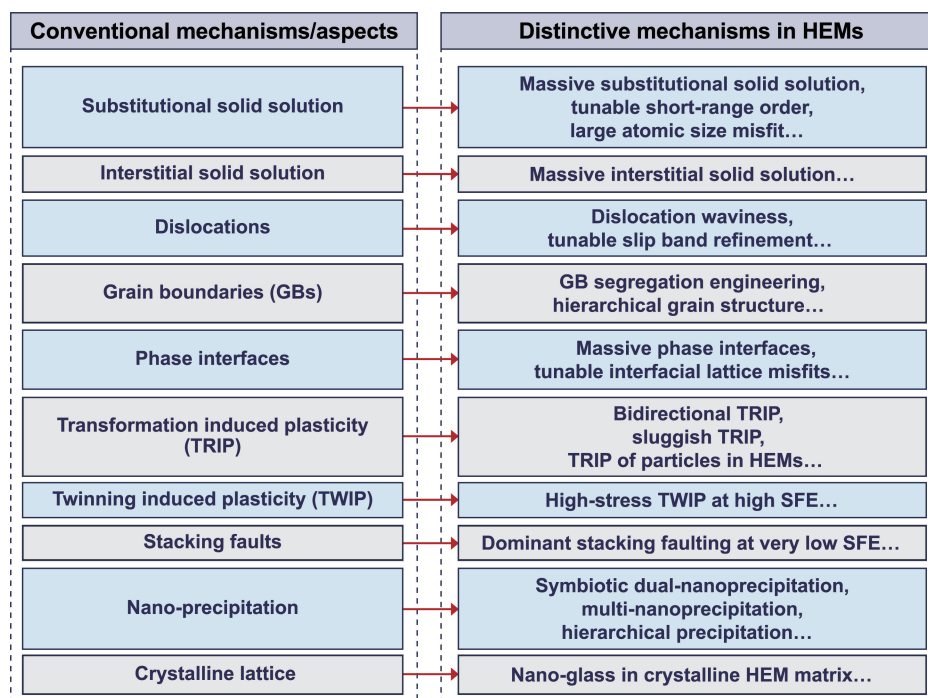


图 7 传统材料与新型多主元高熵材料 (HEMs) 中的强韧化机制 (“SFE”代指“层错能”)

Fig. 7 Strengthening and toughening mechanisms in conventional materials and novel high-entropy materials (HEMs) (‘SFE’ refers to ‘stacking fault energy’)

制,或产生迟滞马氏体相变现象并以高密度层错为主导变形和增塑机制。共生纳米双析和多层级纳米析出等机制也可通过成分设计在多主元高熵材料中实现,产生特别显著的强化作用;当强化作用使材料强度水平足够高时,即使层错能很高且其对应的孪生临界应力极高,也可能使流变应力超过激发孪生所需的高临界应力,产生高应力孪生机制,优化应变硬化能力和塑韧性。在多主元高熵材料中引入纳米非晶单元,利用其塑性流变行为协调高熵晶相基体中的位错行为,也可有效延缓应变局域化行为,产生突出的强韧化效应。此外,多主元高熵材料中的位错、晶界和相界面等特征也可经有效调控后产生更显著的强韧化作用。例如,调控化学成分引入更显著的原子尺寸差和电负性差异以及化学短程有序等,可使位错滑移呈现更显著的波度(waviness)^[48],从而增大位错运动阻力,提升强化效果;还可调控面心立方结构多主元高熵材料中的滑移带细化机制^[49],提升塑韧性;可引入多层级晶粒组织,实现多层级晶界结构的有效强化作用^[50];还可调控第二相与基体的界面错配度,协调位错阻力,优化强韧化协同效应。

尽管基于以上强韧化机制可实现多主元高熵材料的高强度和um塑韧性,未来还需开展更深入的研究工作以推动该领域的发展,具体的主要研究方向列举如下。

(1)通过科学地设计多主元高熵材料的化学成分与

组织结构,未来还可能揭示和利用更多独特的强韧化机制,进一步提升强度和um塑韧性搭配,甚至使多主元高熵材料的强度接近理论极限时保持可观的塑性。

(2)本文介绍的强韧化机制研究主要对应于常规室温准静态拉伸或压缩变形条件,未来可进一步揭示多主元高熵材料在高应变速率^[51]以及高温和超低温变形^[52]过程中的独特强韧化机制,也可挖掘多主元高熵材料在高温高压和高应变速率等极端条件耦合下的抗损伤容限,开发满足极端条件下服役要求的高性能多主元高熵材料。

(3)为充分发挥多主元高熵材料的独特优势和价值,还需将强韧化效应调控与多功能特性结合起来,开发先进的结构-功能一体化多主元高熵材料,以突破传统材料综合性能的瓶颈。例如,为实现优异力学性能与软磁性能的结合,研究者们设计了一种由面心立方结构基体和共格有序纳米析出相组成的非等原子比 FeCoNiTaAl 多主元高熵材料^[38, 53],其中纳米相可阻碍合金基体中的位错运动而产生强化效应;同时,该种纳米相尺寸小且与基体的共格应力低,使得其对磁畴的钉扎效应不显著,从而使合金保持较低的矫顽力。通过成分设计与组织结构调控,还可实现高强韧多主元耐蚀合金^[54-56]、高强韧低膨胀多主元因瓦合金^[57-59]、高强韧多主元精密电阻合金^[60]、高强韧抗辐照多主元材料^[61-64]等。基于多主元高

熵材料设计理念,未来有望通过低成本的原料及制造工艺实现更优异的材料综合性能,解决关键领域对高性能材料的迫切需求。

参考文献 References

- [1] YE H 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] GE P, GAN K, YAN D, *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2023, 25(4): 2201153.
- [4] SENKOV O N, MILLER J D, MIRACLE D B, *et al.* *Calphad*[J], 2015, 50: 32–48.
- [5] SCHUH B, MENDEZ-MARTIN F, VÖLKER B, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2015, 96: 258–268.
- [6] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, *et al.* *Science* [J], 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [7] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(9): 4062–4074.
- [8] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(20): 6043–6048.
- [9] WANG Y P, LI B S, FU H Z. *Advanced Engineering Materials*[J], 2009, 11(8): 641–644.
- [10] WU G, LIU C, BROGNARA A, *et al.* *Materials Today*[J], 2021, 51: 6–14.
- [11] YAO M J, PRADEEP K G, TASAN C C, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2014, 72–73: 5–8.
- [12] LI Z, RAABE D. *JOM*[J], 2017, 69(11): 2099–2106.
- [13] LI Z, TASAN C C, PRADEEP K G, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 131: 323–335.
- [14] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. *Nature Reviews Materials*[J], 2020, 5(4): 295–309.
- [15] QIAN X, HAN D, ZHENG L, *et al.* *Nature*[J], 2021, 600(7890): 664–669.
- [16] HE J Y, LIU W H, WANG H, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 62(1): 105–113.
- [17] LI Z M. *Acta Materialia*[J], 2019, 164: 400–412.
- [18] ZHANG W, YAN D, LU W, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2020, 831: 154799.
- [19] GAN K, YAN D, ZHU S, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2021, 206: 116633.
- [20] HU Y, GAN K, ZHANG Y, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2023, 968: 172271.
- [21] LAROSA C R, SHIH M, VARVENNE C, *et al.* *Materials Characterization*[J], 2019, 151: 310–317.
- [22] THIRATHIPVIWAT P, SATO S, SONG G, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2022, 210: 114470.
- [23] CHEN X, WANG Q, CHENG Z, *et al.* *Nature* [J], 2021, 592(7856): 712–716.
- [24] ZHANG R, ZHAO S, DING J, *et al.* *Nature*[J], 2020, 581(7808): 283–287.
- [25] YIN B, YOSHIDA S, TSUJI N, *et al.* *Nature Communications*[J], 2020, 11(1): 2507.
- [26] ZHANG Y, ZHAO S, WEBER W J, *et al.* *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2017, 21(5): 221–237.
- [27] LI H X, GAO J E, JIAO Z B, *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2009, 95(16): 161905.
- [28] LIU C, LU W, XIA W, *et al.* *Nature Communications*[J], 2022, 13(1): 1102.
- [29] LI Z M, PRADEEP K G, DENG Y, *et al.* *Nature*[J], 2016, 534(7606): 227–230.
- [30] LI Z M, KÖRMANN F, GRABOWSKI B, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 136: 262–270.
- [31] HUANG H, WU Y, HE J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(30): 1701678.
- [32] LU W, LIEBSCHER C H, DEHM G, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2018, 30(44): 1804727.
- [33] HU J, YANG Q, ZHU S, *et al.* *Nature Communications*[J], 2023, 14(1): 5717.
- [34] FROMMEYER G, BRÜX U. *Steel Research International*[J], 2006, 77(9/10): 627–633.
- [35] HORNBÖGEN E, ZUM GAHR K H. *Metallography*[J], 1975, 8(3): 181–202.
- [36] KIM S H, KIM H, KIM N J. *Nature*[J], 2015, 518(7537): 77–79.
- [37] WANG Z, LU W, ZHAO H, *et al.* *Science Advances*[J], 2020, 6(46): eaba9543.
- [38] HAN L, MACCARI F, SOUZA FILHO I R, *et al.* *Nature*[J], 2022, 608(7922): 310–316.
- [39] ZHU S, YANG Q, GAN K, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2022, 238: 118209.
- [40] FU Z, JIANG L, WARDINI J L, *et al.* *Science Advances*[J], 2018, 4(10): eaat8712.
- [41] WELSCH E, PONGE D, HAFEZ HAGHIGHAT S M, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 116: 188–199.
- [42] WANG Z, LU W, AN F, *et al.* *Nature Communications*[J], 2022, 13(1): 3598.
- [43] de COOMAN B C, ESTRIN Y, KIM S K. *Acta Materialia*[J], 2018, 142: 283–362.
- [44] WU P, ZHANG Y, HAN L, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2023, 261: 119389.
- [45] GREER A L. *Science*[J], 1995, 267(5206): 1947–1953.
- [46] JANG D, GREER J R. *Nature Materials*[J], 2010, 9(3): 215–219.
- [47] WU G, BALACHANDRAN S, GAULT B, *et al.* *Advanced Materials* [J], 2020, 32(34): 2002619.
- [48] MA E. *Scripta Materialia*[J], 2020, 181: 127–133.
- [49] WANG Z, LU W, ZHAO H, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 198:

- 258–270.
- [50] GAN K, YAN D, ZHANG Y, *et al.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids[J], 2023, 176: 105305.
- [51] TANG Y, WANG R, XIAO B, *et al.* Progress in Materials Science [J], 2023, 135: 101090.
- [52] WU P, GAN K, YAN D, *et al.* Metals[J], 2021, 11(12): 2005.
- [53] HAN L, RAO Z, SOUZA FILHO I R, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 33(37): 2102139.
- [54] FU Z, WU P, ZHU S, *et al.* Corrosion Science[J], 2022, 194: 109933.
- [55] WU P, GAN K, YAN D, *et al.* Corrosion Science [J], 2021, 183: 109341.
- [56] MORAVCIK I, PEIGHAMBARDUST N S, MOTALLEBZADEH A, *et al.* Materials Characterization[J], 2021, 172: 110869.
- [57] RAO Z, SPRINGER H, PONGE D, *et al.* Materialia [J], 2022, 21: 101326.
- [58] RAO Z, PONGE D, KÖRMANN F, *et al.* Intermetallics[J], 2019, 111: 106520.
- [59] RAO Z, TUNG P Y, XIE R, *et al.* Science[J], 2022, 378(6615): 78–85.
- [60] ZHU S, YAN D, ZHANG Y, *et al.* Nature Communications [J], 2024, 15(1): 7199.
- [61] SU Z, SHI T, SHEN H, *et al.* Scripta Materialia [J], 2022, 212: 114547.
- [62] SU Z, DING J, SONG M, *et al.* Acta Materialia [J], 2023, 245: 118662.
- [63] SU Z, SHI T, YANG J, *et al.* Acta Materialia [J], 2022, 233: 117955.
- [64] WANG X, YANG Q, WU W, *et al.* Acta Materialia [J], 2025, 282: 120501.