

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.5177

多主元合金的设计、力学性能与耐蚀性研究进展

李旭,袁嘉驰,鲁凯举,张志彬,梁秀兵

(军事科学院国防科技创新研究院,北京 100071)

摘要:多主元合金凭借高混合熵、晶格畸变及多元协同效应,突破了传统单主元合金的设计范式,在强度、塑性与耐蚀性方面展现出独特优势,成为高性能结构材料的重要发展方向。本文系统梳理了多主元合金的分类、成分设计方法、变形行为及强化机制,重点综述了室温塑性提升的主要策略,包括亚稳态结构调控、有序氧复合体强化、异质结构构筑及调幅分解等新兴路径;同时评述了多主元合金耐蚀性研究进展,阐明了合金元素、相结构及钝化膜稳定性之间的复杂耦合关系,提出了制备、组织调控及服役机理等亟需突破的科学问题。

关键词:多主元合金;强度;塑性;耐蚀性

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)08-0748-17

Design, Mechanical Properties, and Corrosion Behavior of Multi-Principal Element Alloys: A Review

LI Xu, YUAN Jiachi, LU Kaiju, ZHANG Zhibin, LIANG Xiubing

(Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China)

Abstract: Multi-principal element alloys, characterized by high configurational entropy, lattice distortion, and synergistic multi-element effects, break through the conventional single-principal alloy design paradigm and exhibit outstanding strength, ductility, and corrosion resistance, making them a promising class of high-performance structural materials. This review systematically summarizes the classification, compositional design strategies, deformation behavior, and strengthening mechanisms of multi-principal element alloys, with particular emphasis on major approaches for enhancing room-temperature ductility, including metastable structure engineering, ordered oxygen complex strengthening, heterogeneous structure design, and spinodal decomposition. The progress in corrosion resistance studies is also reviewed, elucidating the complex coupling among alloying elements, phase constitution, and the stability of the passive film. This review not only consolidates the latest advances in strengthening and corrosion resistance enhancement of multi-principal element alloys but also identifies critical scientific challenges in processing, microstructural control, and service performance.

Key words: multi-principal element alloys; strength; ductility; corrosion resistance

传统合金设计理念通常围绕一种或两种主要元素构建合金体系,通过添加微量合金元素优化性能^[1]。这种设计方法在过去的材料发展中取得了显著成果,例如铝合金、钛合金和镍基高温合金的广泛应用。然而,随着现代工业对材料性能要求的不断提高,传统合金设计逐渐暴露出以下局限性:①性能瓶颈。传统合金的性能提升空间有限,难以同时满足高强度、高韧性、耐腐蚀性等多重需求。②设

计空间受限。基于单一主元的合金体系成分设计自由度较低,难以实现性能的精准调控。③资源可持续性,对稀缺元素的依赖增加了材料成本和环境负担。

2004年,Yeh等^[2]和Cantor等^[3]几乎同时提出了“高熵合金(high-entropy alloys, HEAs)”的概念。与一至两种主元素为基体、辅以少量合金元素的传统合金体系不同,第Ⅰ代高熵合金通常至少由5种元素组成,且各元素以近似等原子比存在,没有明显的

收稿日期:2025-08-14

作者简介:李旭,1996年生,博士,助理研究员,研究方向为轻质多主元合金强韧化及增材制造。Email: m18209264431@163.com

通信作者:梁秀兵,1974年生,博士,研究员,研究方向为新型极端环境结构、功能材料研制。E-mail: liangxb_d@163.com

引用格式:李旭,袁嘉驰,鲁凯举,张志彬,梁秀兵.多主元合金的设计、力学性能与耐蚀性研究进展[J].铸造技术,2025,46(8):748-764.

LI X, YUAN J C, LU K J, ZHANG Z B, LIANG X B. Design, mechanical properties, and corrosion behavior of multi-principal element alloys: A review[J]. Foundry Technology, 2025, 46(8): 748-764.

溶质与溶剂之分,打破了传统合金的设计范式。尽管其组元数量与比例显著偏离 Gibbs 相律的平衡态预期,但在高熵效应的主导下,该类合金倾向于形成结构简单的固溶体相(如体心立方 BCC、面心立方 FCC 或六方密排 HCP),而非复杂的金属间化合物^[4]。

随着研究的不断深入,学界逐步认识到,等原子比并非获得优异性能的必要条件,非等原子比设计同样可获得理想的组织结构与力学性能^[5]。因此,“高熵合金”这一术语逐渐被内涵更广泛的“多主元合金(multi-principal element alloys, MPEAs)”所取代。多主元合金的设计理念突破了传统合金的成分限制,极大拓展了金属材料的合金化空间,并展现出诸多源于其复杂组元特征的核心效应,包括:①高熵效应,高混合熵降低体系 Gibbs 自由能,促进固溶体相的稳定形成;②晶格畸变效应,组元间原子尺寸差异引发严重晶格扭曲,显著影响位错滑移行为与力学性能;③扩散迟滞效应,多元组元间复杂的化学势协同作用抑制原子扩散,提升高温组织稳定性;④“鸡尾酒”效应,多组元的协同作用产生了超越单一元素所无法实现的优异综合性能。

图 1 展示了各类金属材料在室温条件下屈服强度与伸长率之间的性能对比^[6]。从系统分析结果可以看出,MPEAs 在强度与塑性方面展现出显著的综合性能优势。其屈服强度普遍维持在 800 MPa 以上,均匀伸长率可达 10%~50%,而断裂伸长率更是高达 10%~60%。这一性能表现不仅优于多数传统金属材料(如高强钢、钛合金等),更重要的是打破了传统合金体系中普遍存在的“强度-延展性倒置”规律,实现了高强度与高延性之间的协同提升,这在传统金属材料中极为罕见。

MPEAs 这一优异的力学性能组合,主要归因于其独特的固溶强化机制、复杂位错行为以及独特的变形机制^[7]。因此,MPEAs 的设计理念不仅突破了传统“基体-合金化元素”的设计思路,更为新一代高性能结构材料的开发提供了全新的理论支撑与材料体系基础。

1 多主元合金的分类及设计

1.1 多主元合金的分类

根据组成元素的不同,多主元合金通常可分为 3d 过渡族 MPEAs 和难熔 MPEAs(refractory multi-principal element alloys, RMPEAs)。3d 过渡族 MPEAs 主

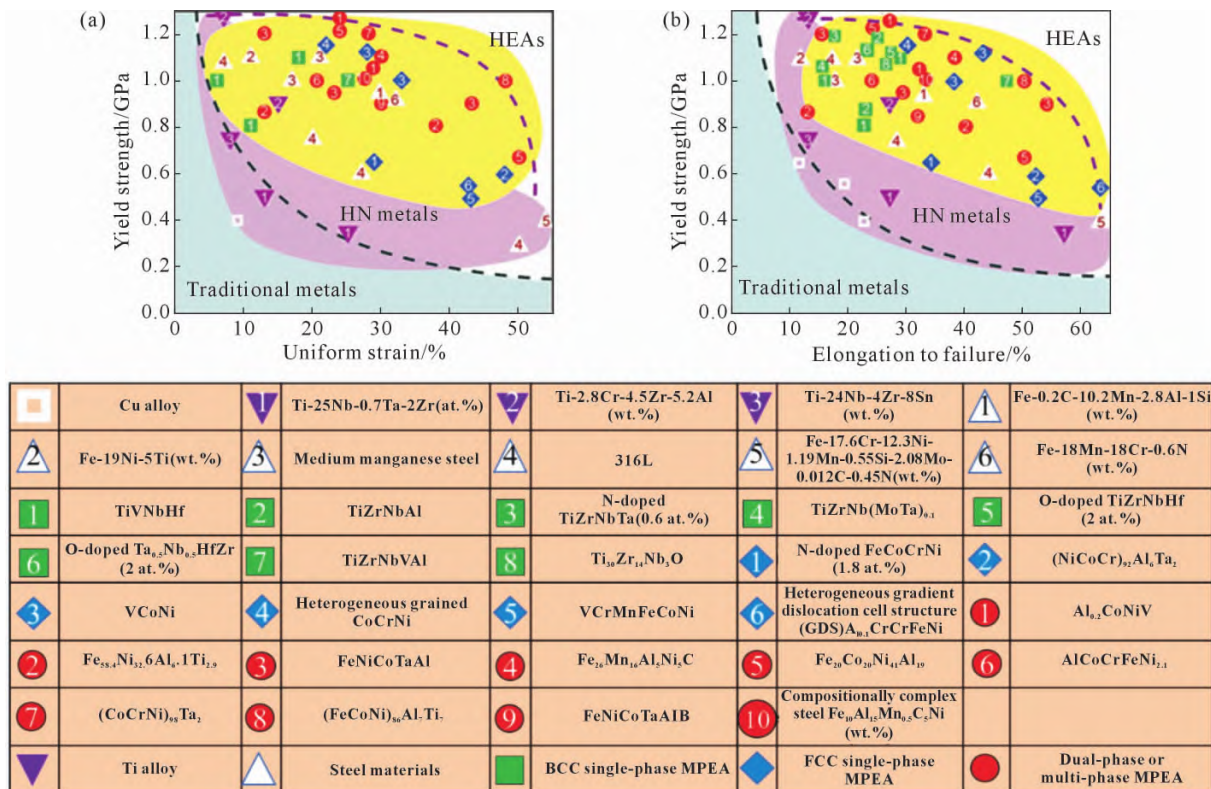


图 1 金属材料屈服强度与均匀伸长率和断裂伸长率的关系:(a) 均匀伸长率;(b) 断裂伸长率,浅蓝色阴影区域涵盖单元素金属及其衍生的传统合金,粉色阴影区域为异质纳米结构的单元素金属及其衍生的合金,表现出优异强度-延展性协同效应的多主元合金代表位于黄色阴影区域^[6]

Fig.1 Relationships between yield strength and uniform elongation and fracture elongation for metallic materials: (a) uniform elongation; (b) fracture elongation. The light blue shaded area encompasses elemental metals and their conventional alloy derivatives, whereas the pink shaded area represents heterogeneous nanostructured (HN) elemental metals and their derived alloys. Representative multi-principal element alloys demonstrating exceptional strength-ductility synergy are located within the yellow shaded region^[6]

要由 3d 过渡金属(Fe、Co、Ni、Cr、Mn 等)构成,通常形成 FCC 结构。相比之下, RMPEAs 以高熔点难熔金属(如 Mo、Nb、Ta、W、V、Ti、Zr、Hf 等)为主元,主要呈现 BCC 结构。值得注意的是,为提高力学性能,两种体系均可添加少量 Al 等合金化元素。相关组成元素的分布如图 2 所示。

1.2 3d 过渡族多主元合金设计方法

截至目前,关于 MPEAs 的设计理念与方法主要基于 3d 过渡族 MPEAs 的研究得出。作为最早的固溶体形成判据, Hume-Rothery 规则指出^[7], 当合金组元具有相近的原子尺寸、晶体结构、电负性和化合价时,更易形成扩展固溶体。为将该原理拓展至 MPEAs 体系,在 MPEAs 研究领域发展出了以下成分加权参数,即原子半径差异(δ_r)、电负性差异(δ_χ)和平均价电子浓度(valence electron concentration, VEC)^[8]。此外,通过整合混合焓(ΔH_{mix})、混合熵(ΔS_{mix})和熔点(T_m)等热力学参数,建立了 Ω 参数来评估 MPEAs 的相稳定性^[9-10]。相关参数表示如下:

$$\delta_r = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (1)$$

$$\delta_\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \chi_i / \bar{\chi})^2} \quad (2)$$

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i \quad (3)$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4 \Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (4)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (5)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (6)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (7)$$

式中, r_i 、 χ_i 、 VEC_i 和 T_{mi} 分别为元素 i 的原子半径、电负性、价电子浓度和熔点; c_i 和 c_j 为元素 i 和 j 的原子分数; $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ 和 $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$ 分别表示平均原子半径和平均电负性; $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 为 i - j 二元液态合金混合焓。研究表明, 当 $\text{VEC} \geq 8.0$ 时, 体系倾向于形成 FCC 相, $\text{VEC} \leq 6.87$ 时则倾向于形成 BCC 相, 当 $6.87 \leq \text{VEC} \leq 8.0$ 倾向于形成 FCC+BCC 混合相^[8]。此外, 若同时满足 $\Omega \geq 1.1$ 且 $\delta \leq 6.6\%$, 则体系更易形成稳定的固溶体相^[9-10], 而不会有第二相析出。如图 3 所示, 合金的实际相组成与上述参数的预测结果具有良好的一致性, 表明这些经验参数可有效指导 3d 过渡族 MPEAs 的设计。

1.3 难熔多主元合金设计

由于晶体结构的差异, 基于 3d 过渡族 MPEAs 体系建立的设计理念与方法在 RMPEAs 成分的设计中表现出较大的误差。用于 β 钛合金相预测的 Bo-Md 判据在 RMPEAs 系列合金中表现出较高的预测精度^[11]。其中, Bo 值表征元素间的键合强度, Md 值则主要反映元素的电负性和金属半径特性。合金体系的平均 Bo 和平均 Md 值可通过以下混合法则计算^[12]:

$$\overline{\text{Bo}} = \sum_{i=1}^n c_i \text{Bo}_i \quad (8)$$

$$\overline{\text{Md}} = \sum_{i=1}^n c_i \text{Md}_i \quad (9)$$

式中, c_i 为第 i 种元素的原子百分比; Bo_i 和 Md_i 分别为对应元素的 Bo、Md 参数值。通过对具有代表性的 RMPEA 进行统计分析 (包括 NbTaTi、AlNbTaTi、

Figure 2 shows a periodic table with elements categorized into RMPEAs (Refractory Multi-Principal Element Alloys) and 3d-MPEAs (3d Transition Metal Multi-Principal Element Alloys). The RMPEAs are highlighted in red and include elements from Scandium (Sc) to Zinc (Zn) and the refractory metals (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Si, P, S, Se, Te, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La-Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac-Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Uub). The 3d-MPEAs are highlighted in blue and include elements from Scandium (Sc) to Zinc (Zn). A 'Strengthening element' (Al) is also indicated.

图 2 3d 过渡族 MPEAs 和难熔 MPEAs 的组成元素

Fig.2 Constituent elements of 3d transition metal MPEAs and refractory MPEAs

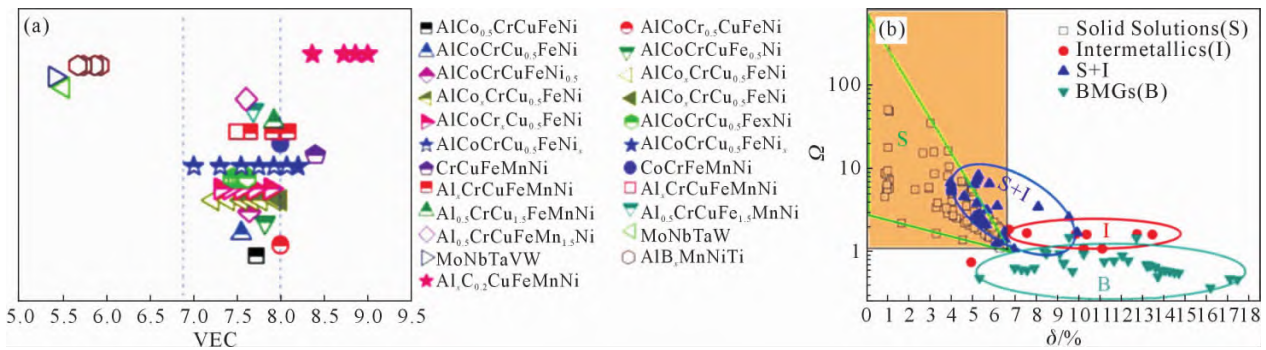


图3 MPEAs相选择、相稳定性与设计参数之间的关系:(a) VEC与FCC/BCC相之间的关系,实心符号表示单一FCC相,空心符号表示单一BCC相,上半部填充符号表示FCC与BCC混合相;(b)参数 δ 和 Ω 对相选择的影响^[8,10]

Fig.3 Relationships among phase selection, phase stability, and design parameters in MPEAs: (a) correlation between VEC and the stability of FCC/BCC phases, symbol legend: solid symbols indicate single-phase FCC, hollow symbols indicate single-phase BCC, and half-filled symbols represent FCC+BCC dual-phase regions; (b) influence of δ and Ω on phase selection^[8,10]

MoNbTaTi、WNbTaTi、HfNbTaTi、CrNbMoTi、CrMo-TaTi^[13]),发现当 $\overline{\text{Bo}} \geq 0.4\overline{\text{Md}} + 1.9$ 时RMPEA倾向于形成BCC固溶体,而 $\overline{\text{Bo}} < 0.4\overline{\text{Md}} + 1.9$ 时则倾向于形成B2相^[12]。图4展示了典型RMPEAs的 $\overline{\text{Md}}$ - $\overline{\text{Bo}}$ 分布,可以看出其遵循上述相形成判据,说明Bo-Md判据可用于RMPEAs的设计。表1进一步列出了RMPEAs常用元素的Bo和Md参数值^[11],便于读者后续进行成分设计使用。

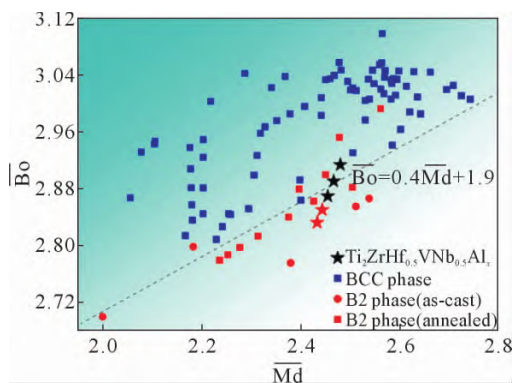


图4 典型RMPEAs的 $\overline{\text{Md}}$ - $\overline{\text{Bo}}$ 分布^[12]

Fig.4 $\overline{\text{Md}}$ - $\overline{\text{Bo}}$ statistics for typical RMPEAs^[12]

此外,大多数RMPEAs由于本征室温脆性,工程应用受到极大限制。Sheikh等^[14]通过对大量RMPEAs进行统计分析后发现,降低价电子浓度可有效改善

其塑性。当 $\text{VEC} < 4.4$ 时,合金表现出一定塑性,而当 $\text{VEC} > 4.6$ 时,合金则呈现明显脆性。这一判据的物理本质在于降低VEC可降低Peierls-Nabarro势垒,从而提高位错的移动能力,促进塑性变形发生。图5展示了典型RMPEAs的VEC取值,结果表明理论预测与实验数据高度吻合,进一步验证了VEC作为RMPEAs延性判据的可行性。

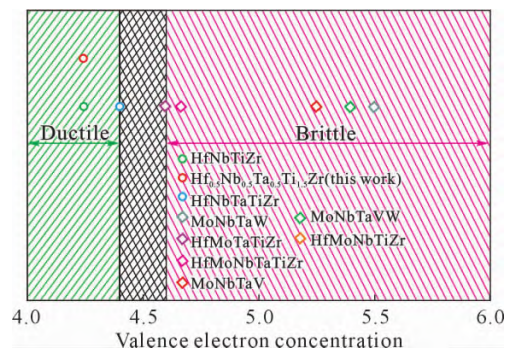


图5 RMPEAs变形能力与价电子浓度的关系^[14]

Fig.5 Deformability of RMPEAs versus the valence electron concentration^[14]

除了以上经验参数设计方法,随着计算技术的飞速发展和材料热力学数据库的不断扩充,基于热力学相图计算(calculation of phase diagrams, CALPHAD)的高性能RMPEAs设计策略正成为研究热点。相较于传统基于经验参数的成分筛选方法,该技

表1 典型元素的Bo和Md值
Tab.1 Bo and Md values for typical elements

3d	Bo	Md/eV	4d	Bo	Md/eV	5d	Bo	Md/eV	Other	Bo	Md/eV
Ti	2.790	2.447	Zr	3.086	2.934	Hf	3.110	2.975	Al	2.426	2.200
V	2.805	1.872	Nb	3.099	2.424	Ta	3.144	2.531	Si	2.561	2.200
Cr	2.779	1.478	Mo	3.063	1.961	W	3.125	2.072	Sn	2.283	2.100
Mn	2.723	1.194	Tc	3.026	1.294	Re	3.061	1.490			
Fe	2.651	0.969	Ru	2.704	0.859	Os	2.98	1.018			
Co	2.529	0.807	Rh	2.736	0.561	Ir	3.168	0.677			
Ni	2.412	0.714	Pd	2.208	0.347	Pt	2.252	0.146			
Cu	2.114	0.567	Ag	2.094	0.196	Au	1.953	0.258			

术通过构建多组元热力学模型,可较为精准的预测材料在宽温域内的相演化行为。例如,针对制约 RMPEAs 服役性能的中温失稳现象(600~1 000 °C 区间自发分解为多相结构),Li 等^[15]运用 CALPHAD 系统研究了 TiHfZrNbTa 体系中难熔金属元素的热力学作用机制,发现 Ta 和 Hf 元素会显著降低体系的中温相稳定性。通过成分优化策略(去除 Ta 元素并控制 Hf 含量),成功抑制了中温分解倾向。实验结果表明,优化后的合金体系在中温区间展现出显著改善的相稳定性,验证了该热力学导向设计方法的有效性。不过,CALPHAD 方法的现有热力学数据库对 RMPEAs 复杂体系覆盖不足,更是难以精确预测 RMPEAs 局部成分波动、纳米析出相及非平衡态相变行为,且对动力学因素(如扩散迟滞效应)的建模能力有限,导致部分预测结果与实验存在偏差,仍需依赖实验验证。

2 多主元合金变形行为与强化机制研究进展

MPEAs 由于其突破性的成分设计理念与优异的综合性能,已成为材料科学领域的重要研究前沿。得益于其复杂的化学组元与微观结构特征所引发的多样化塑性变形机制,与传统合金体系相比,MPEAs 在强度、塑性及环境适应性等方面展现出独特优势。

因为晶体结构的差异,FCC 结构的 3d 过渡族 MPEAs 与 BCC 结构的 RMPEAs 在变形行为、强化机制以及性能调控策略方面存在本质区别。本节将分别从位错运动、层错与孪晶行为及相变诱导塑性等关键机制出发,系统梳理 FCC 与 BCC 结构 MPEAs 的塑性变形规律;同时结合最新研究进展,深入探讨其微观机制与宏观性能之间的关联性,为高性能 MPEAs 的合金设计与性能优化提供理论依据与参考。

2.1 多主元合金的变形行为

(1)3d 过渡族多主元合金 3d 过渡族 MPEAs 因其 FCC 结构具有高对称性晶体结构、丰富的滑移系和较低的层错能,展现出卓越的强度-塑性协同效应。以典型 CrMnFeCoNi、CoCrNi 为例,其塑性变形的优异表现源于层错能(stacking fault energy, SFE)调控下的多重变形机制协同作用,包括位错滑移、变形孪晶(twinning-induced plasticity, TWIP)及相变诱导塑性(transformation-induced plasticity, TRIP)。通常当 SFE 低于 18 mJ/m² 之间时,TRIP 效应主导变形过程;当 SFE 介于 18~40 mJ/m² 时,TWIP

与位错滑移共同作用;而当 SFE 高于 40 mJ/m² 时,位错滑移成为主要机制^[16-17]。这些机制相互交织,在变形过程中形成高密度的亚结构特征,如纳米孪晶、HCP 薄片及层错构成的 Lomer-Cottrell 位错锁(L-C locks),不仅可在晶内形成亚微米级细化区域,同时也提供了额外的界面强化,从而有效提升了应变硬化能力,实现材料在强度与延展性之间的优异平衡。

尽管 FCC 型 MPEAs 展现出显著的塑性变形潜力,其屈服强度却因低 Peierls 势垒而相对较低,限制了其在高载荷结构场景中的应用。与传统的奥氏体不锈钢如 AISI 304 SS^[20]和 316LSS^[21],以及部分高镍钢^[22]、TRIP/TWIP 钢^[23]相比,其强度水平并不具备明显优势,而且复杂成分带来的高合金成本更进一步制约了其工程化推广。因此,为实现强度的有效提升,研究者广泛采用元素合金化策略引入强化机制。常见强化元素包括 Al^[24]、Ti^[25]、Mo^[26]、W^[27]、Ta^[28]、C^[29]及 N^[30]等。这些元素能够通过第二相强化和固溶强化增强合金强度,但会降低合金的塑性变形能力,如图 6 所示。这主要源于 2 个方面:①合金化元素的添加会显著提高 SFE,进而抑制层错与孪晶的形成,抑制多重变形机制的激活,如 TWIP/TRIP;②第二相颗粒与基体之间若存在较大晶格失配,往往会在界面处引发严重的位错塞积,进而诱导裂纹萌生,显著削弱材料的延展性。相比之下,若第二相与基体之间具备良好的共格关系(例如 L1₂ 型结构),在局部应力集中的驱动下,位错能够穿透第二相颗粒,其对塑性的削弱作用较小,甚至有助于保持良好的应变硬化能力^[31]。因此,在合金设计过程中,精准调控强化元素含量,维持适宜的 SFE 范围,并尽可能构建共格型第二相,是实现高强度与高延展性协同优化的关键路径。

除合金化策略外,制备工艺对合金的塑性变形能力亦具有重要影响。鉴于增材制造技术具备高效构建复杂结构与实现个性化定制(如航空航天构件、医疗植入物)的优势,已成为传统制造方式的重要补充。因此,重点探讨增材制造工艺对 MPEAs 塑性变形行为的影响。Kim 等^[32]系统对比研究了激光粉末床熔融(laser powder bed fusion, LPBF)、激光定向能量沉积(laser directed energy deposition, LDED)以及传统锻造工艺制备的 CrMnFeCoNi 高熵合金在室温与低温条件下的力学性能,结果如图 7 所示。研究表明,增材制造工艺可显著提升材料的屈服强度,尤其是在低温环境下表现出更为优异的强度水平。尽管其塑性相较于锻造态略有下降,但所保留的塑性变形能力仍处于工程应用的可接受范围。值得注意的

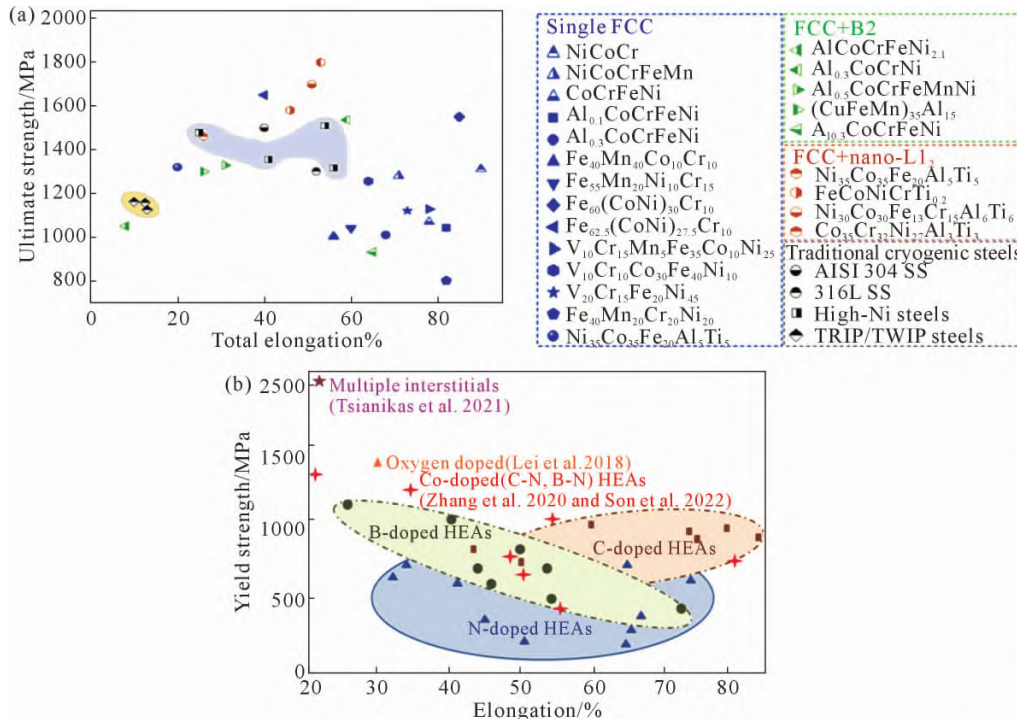


图6 第二相和间隙元素固溶对多主元合金力学性能的影响: (a) 第二相; (b) 间隙元素固溶^[18-19]

Fig.6 Effects of second-phase formation and interstitial element solid solution on the mechanical properties of multi-principal element alloys: (a) second-phase formation; (b) interstitial element solid solution^[18-19]

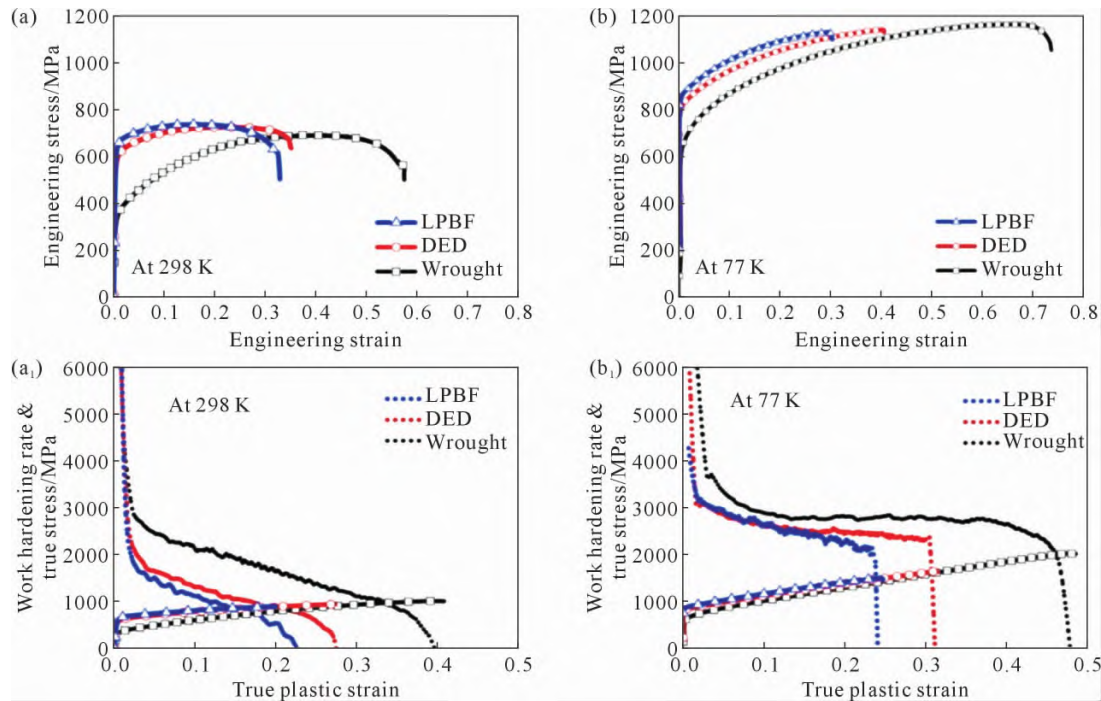


图7 289和77 K下CoCrFeMnNi HEA的工程应力-应变曲线和加工硬化率/真应力-真塑性应变曲线: (a, b) 工程应力-应变曲线; (a1, b1) 加工硬化率/真应力-真塑性应变曲线^[32]

Fig.7 Engineering stress-strain curves and work hardening rate/true stress-true plastic strain curves of the CoCrFeMnNi HEA at 289 and 77 K: (a, b) engineering stress-strain curves; (a1, b1) work hardening rate/true stress-true plastic strain curves^[32]

是,无论采用何种制备方式,各样品在低温变形过程中均表现出以位错滑移和机械孪晶为主的协同变形机制,说明增材制造工艺不会影响合金的SFE。强度的提升主要归因于增材制造过程中诱导形成的晶粒细化效应及晶内胞状亚结构的广泛存在,这些细微组织在有效抑制位错运动的同时,提高了屈服强度,

然而其对位错滑移的阻碍作用也不可避免地导致部分塑性损失。

(2)难熔多主元合金 RMPEAs 凭借其优异的本征强度,被认为是先进结构材料领域的理想候选者之一^[33-35]。然而,为满足高温服役需求,早期RMPEAs在合金设计中多采用熔点高,但本征脆性的难熔元

素。这虽提升了高温强度,也引发了较多的塑性损失^[36]。部分 RMPEAs 更是因高度晶格畸变导致基体相稳定性降低,析出大量 B2 有序相和 Laves 金属间化合物,使 RMPEAs 几乎完全丧失室温拉伸塑性,如 NbTiZr、NbTiZrV、NbTiZrVMo、NbTiZrVTa、NbTiZr-VCr、TiZrHfVNbAl 等^[12, 37-39]。

为提升 RMPEAs 的室温塑性及其加工性能,研究者在高温强度与塑性之间进行了权衡,选用具有本征延性的难熔元素(如 Ti、Zr、Hf、Nb)设计新型 RMPEAs。例如 TiZrNb^[40]和 TiZrHfNb^[41]合金在室温下均表现出超过 5% 的拉伸塑性,初步满足了工程应用的基本要求。然而,此类合金在变形过程中仍易发生位错滑移局域化与早期颈缩断裂,导致塑性不稳定,对其服役安全性提出了重大挑战^[42-43]。经过长期的研究积累,揭示出其塑性受限的核心原因在于不同滑移系间显著的不稳定层错能(unstable stacking fault energy, USFE)差异^[44]。在塑性变形过程中,变形主要集中于 USFE 较低的{110}<111>滑移系^[45],使得位错在滑移带中迅速饱和,进而诱发应变局域化及加工硬化能力衰退。此外,该类合金的塑性变形主要受长而直的螺位错主导。螺位错之间相互作用较弱,倾向于共面滑移,且在滑移受阻时易发生交滑移,导致位错交互与缠结受限,从而抑制了应变硬化能力的提升^[40]。

为克服 RMPEAs 的塑性局限,研究者提出并发展了亚稳态工程、有序氧复合体、非金属元素掺杂(如 C、N、B)以及异质结构强化等多种策略^[42, 46-48]。其中,亚稳态工程类似于低 SFE 的 3d 过渡族 MPEAs,即通过激发 TWIP 和 TRIP 等附加变形机制,有效提升合金的塑性^[49-51]。但此类体系往往存在屈服强度偏低和显著的温度敏感性问题^[52]。例如,亚稳 Ti₅₀Zr₂₀-Hf₁₅Al₁₀Nb₅ 在室温下具有超过 15% 的断裂伸长率,但是屈服强度小于 500 MPa^[51]。TiZrHfNb_{0.5} 合金仅在超低温下表现出 TWIP 效应,室温时则出现屈服后软化现象,依旧缺乏有效的应变硬化能力^[49]。

有序氧复合体的强化策略是通过弥散分布的复合体与位错之间的强弹性交互作用实现位错钉扎,进而促进多滑移系的激活与交滑移的发生,提升位错缠结概率,从而实现强度与塑性的协同提升^[53-54]。研究表明,在 TiZrHfNb 合金中引入原子分数为 2% 的 O,可使屈服强度由 750 MPa 提升至 1 300 MPa,伸长率亦由 14.21% 增加至 27.66%^[54]。类似地,掺杂非金属元素(C、N、B、Si)也可实现相近的强化效果^[52],但该类策略对成分控制要求极高,稍有偏差便可能导致材料脆化。Wu 等^[55]基于 TiZrHfNb 体系,系统

研究了类金属元素(C、B、Si)对合金力学性能的影响,指出此类元素不仅易在晶界发生偏聚,还会促进 Zr 与 Ti 的局部富集。这样的协同偏聚行为有利于形成强键合的 (Zr, Ti)-类金属键,从而诱发晶界脆化及脆性断裂现象。因此,为确保 RMPEAs 力学性能的稳定,必须在合金制备过程中严格控制类金属元素的含量。

异质结构强化则通过应变分配和界面约束效应阻碍位错的滑移,从而获得优异的强-塑性匹配^[56-58]。该策略依赖于软硬区的精确设计,已在传统合金与 MPEAs 体系中均取得显著研究进展,表现出良好的适用性与发展潜力^[56, 58-59]。然而,复杂的构筑工艺制约其工程化应用与大规模制备,成为其推广应用的关键瓶颈。

通过定制微观组织亦可实现 RMPEAs 力学性能的协同调控。其中,An 等^[60]基于负混合焓构建的跨尺度分级化学成分波动结构是该策略的代表性研究。该结构横跨亚微米至原子尺度,形成大量高密度扩散型界面,有效阻碍位错运动。所激发的多形态位错构象在塑性变形过程中被逐级激活,既可协调变形机制,又可通过增强位错间的强烈交互作用提升应变硬化能力,从而有效延缓塑性失稳。在实现 1 390 MPa 高强度的同时,其拉伸断裂伸长率仍可突破 30%。此外,调幅分解诱导形成的调制结构亦展现出类似的强化机制。Zhang 等^[61]采用 LDED 技术,以机械混合的 Hf、Nb、Ti、V 粉末为原料,成功制备了 Ti₄₂Hf₂₁Nb₂₁V₁₆ 合金。受复杂热力耦合环境及极高冷却速率的影响,合金的 BCC 基体发生了调幅分解,生成的调制结构显著改变了位错滑移模式,赋予该增材制造 RMPEA 卓越的强-塑性协同。即使在屈服强度高达 1 GPa 的条件下,其拉伸伸长率仍可达到 22.5%。相比铸态合金,其屈服强度提升了约 32%,延展性亦略有改善(约提升 2%)。

综上所述,当前提升 RMPEAs 室温塑性的主要策略多聚焦于阻碍位错局部滑移,抑制因位错局域化所导致的塑性失稳与材料失效。尽管上述方法在改善力学性能方面取得了积极成效,但普遍存在制备流程冗长、工艺复杂等问题,需要经历轧制、退火以及低温时效等多阶段微观组织调控过程,限制了其工程应用的可行性与规模化制备潜力。值得关注的是, Cook 等^[62]设计的 Nb₄₅Ta₂₅Ti₁₅Hf₁₅ 合金,从本质上解决了 RMPEAs 塑性差的问题。该合金体系在单相情况下,激活了 (110)<111>、(112)<111> 与 (123)<111> 族滑移系。滑移系的丰富性显著增强了位错交互与应变硬化能力,使该合金在室温下获得超过

30%的拉伸伸长率,其断裂韧性甚至优于镍基高温合金、不锈钢以及 CoCrNi 基 MPEAs,如图 8 所示。不过,该合金屈服强度相对较低,且含有大量高密度贵重元素(如 Hf 与 Ta),导致材料成本高昂且密度偏大。不过相比于前述通过外部工艺手段调控塑性的策略,该方法从提升合金的本征塑性出发,为实现 RMPEAs 强度-塑性协同调控提供了全新思路。

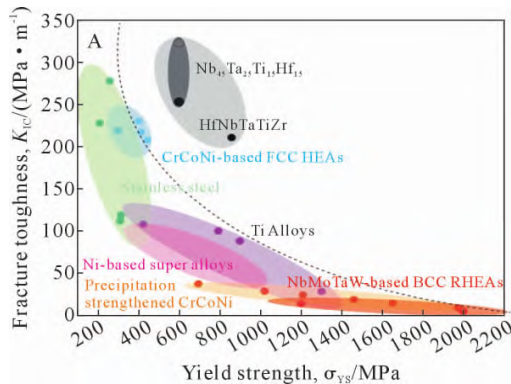


图 8 典型合金室温断裂韧性与屈服强度的关系^[62]

Fig.8 Room temperature fracture toughness versus yield strength for a typical alloy^[62]

2.2 多主元合金强化机制

多主元合金的强化机制与传统合金体系基本一致,主要包括 4 种经典路径:细晶强化、固溶强化、第二相强化及位错强化。以下将依次阐述各类强化机制在 MPEAs 中的具体应用与表现。

(1) 细晶强化 金属材料的强韧化研究表明,由于相邻晶粒取向差异,晶界能够有效阻碍位错的滑移,因而在提升材料强度方面发挥重要作用。通过细化晶粒增加晶界面积,提升屈服强度,已成为传统合金体系中广泛应用的强化手段。对于 MPEAs,细晶强化同样被认为是一种有效提升其力学性能的策略,相关研究持续受到关注。Yoshida 等^[63]通过高压扭转(high-pressure torsion, HPT)结合短暂退火成功将 CoCrNi 晶粒由 111 μm 细化至 199 nm,其屈服强度由 300 MPa 提升到 993 MPa。对于 RMPEAs 而言,细晶强化同样展现出显著的强化效果。当 TiZrNb 合金的晶粒尺寸由 15 μm 细化至约 200 nm,其屈服强度由 580 MPa 大幅提升至 1130 MPa^[64]。不过部分 RMPEAs 体系的 Hall-Petch 系数较低,细晶强化的效果非常有限,如 HfNbTaTi、HfNbTaZr、HfNbTi 及 HfTaTi^[65]。

值得注意的是,常规机械加工手段(如冷轧、热轧)难以实现充分的晶粒细化,无法获得超细晶或纳米晶结构。目前,仅有诸如 HPT 等可引发剧烈塑性变形的加工方法,结合适当热处理工艺,可实现纳米级晶粒结构的构筑。然而,此类方法普遍存在加工尺

寸受限的问题,且其复杂性和高成本无疑大幅提升了材料的制备难度,严重制约了其在工程领域的推广与应用。因此,单纯依赖晶粒细化提升材料力学性能的发展已逐渐接近瓶颈。更为关键的是,当晶粒尺寸进一步减小至临界尺度以下,塑性变形机制可能由位错滑移转变为晶界滑移或晶界迁移主导,进而引发“反 Hall-Petch 效应”^[66],即屈服强度随着晶粒细化反而下降。显然,失去应变硬化能力的合金体系难以满足严苛服役条件下的安全性和可靠性要求^[63,67]。

(2) 固溶强化 固溶强化的强化效果主要取决于组元原子尺寸差和剪切模量差,差异越大强化效果越显著^[68]。对于 3d 过渡族 MPEAs 和延性 RMPEAs 而言,由于组成元素为周期表相邻元素,差异极小^[69],所以其本征强度较低。因此,采用具有更大原子尺寸和更高弹性模量的元素对他们进行替代,是进一步提升合金力学性能的有效策略。与 Cr 同族的 Mo 和 W(原子半径分别为 136.2 和 137 pm,剪切模量分别为 126 和 161 GPa)成为理想的替代候选元素。Jang 等^[70]使用 Mo 全面替换 CoCrNi 合金中的 Cr 是这一理论的典范。晶粒尺寸为 1.9 μm 的 (CoNi)₈₂Mo₁₈ 的屈服强度超过 1 GPa,远超同晶粒尺寸下 CoCrNi 的最高水平。此外 Chang 等^[71]向 CoCrNi 合金中掺杂原子分数为 3% 的 W,也成功使屈服强度提升约 120 MPa,证实了这一策略的可行性。

对于 RMPEAs 而言,由于本征的高晶格畸变,固溶强化对力学性能的提升通常优于细晶强化。如图 9 所示,合金的硬度随晶格畸变程度基本呈线性增长趋势,表明固溶原子引起的晶格畸变对强度贡献显著^[72]。以典型的延性体系 TiZrNb 为例,由于 Mo 原子与 Ti、Zr、Nb 之间存在显著的原子尺寸和剪切模量失配,Mo 的引入能够在固溶体中引起较强的晶格畸变与局域弹性应力场,从而有效阻碍位错运

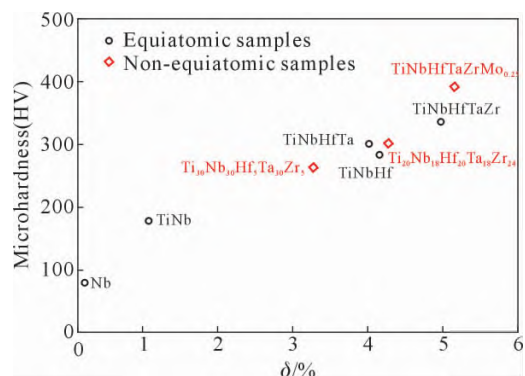


图 9 合金硬度与晶格畸变的关系^[72]

Fig.9 Correlation between the alloy hardness and lattice distortion^[72]

动,增强合金的屈服强度。Li 等^[72]向 TiZrNb 中掺杂 10%(原子分数)的 Mo,成功将其屈服强度由 799 MPa 提高至 1 022 MPa,显著提升了其强度水平。然而,这种强化同时伴随着塑性下降,其断后伸长率由 18.1%降低至 7.5%。这一现象表明,尽管 Mo 元素具有显著的强化作用,但其对位错滑移能力的抑制也不可忽视。值得注意的是,固溶强化所引起的塑性损失可通过引入其他强化机制予以部分弥补。例如,在同样的合金体系中,通过轧制-退火工艺将晶粒细化至适宜尺寸后,不仅保持了较高的屈服强度,还显著改善了材料的变形均匀性,使断后伸长率回升至 18%。这表明,细晶强化与固溶强化的协同调控可在保证强度的同时,有效缓解固溶原子对塑性变形能力的不利影响,实现力学性能的优化平衡。此外,相较于置换型固溶元素,间隙型元素由于引发更强烈的晶格畸变,展现出更显著的位错钉扎效应,因此向 RMPEAs 中掺杂小尺寸非金属元素(如 C、B、N、Si 等)是一种非常高效的强化策略^[73-74]。不过,这类元素的添加量需精确控制,以避免因过量引发第二相析出,从而影响材料的延展性及组织稳定性。

更为重要的是,与传统单主元合金相比,多主元合金在固溶强化过程中可引发额外的强化效应。Li 等^[75]的研究表明,Hall-Petch 常数 k 与晶格畸变量 δ 呈正相关(图 10),这一现象说明,在固溶强化作用增强的同时,晶界对位错运动的阻碍能力亦同步提升,从而进一步增强晶界强化效应。该协同机制揭示了高晶格畸变对 MPEAs 力学性能提升的双重贡献。

(3)沉淀强化/第二相强化 在传统的单主元合金中,尽管沉淀强化或第二相强化可显著提升合金强度,但往往以牺牲延展性为代价。这主要是由于硬质非共格析出相易在晶界处引发应力集中,与材料内部地缺陷共同成为裂纹源,从而降低合金的塑性。然而,在 MPEAs 中,其广阔的成分设计空间可以更好的调控沉淀强化/第二相强化的作用,将其对塑性的不利影响降到最小。例如,向 3d 过渡族

MPEAs 中添加微量 Al 和 Ti 可形成高密度的共格 L_{12} 纳米析出相,通过多阶段加工硬化延缓塑性失稳^[76]。这类共格析出相不仅能够有效阻碍位错运动以提高强度,同时还能通过激活 FCC/ L_{12} 界面的层错、变形孪生等机制,或形成致密变形微带,进一步提升加工硬化能力^[31]。即使对于非共格强化相,3d 过渡族 MPEAs 多样的变形机制仍能有效降低其对塑性的损害。Zhang 等^[18]通过向 NiCoCr 合金中掺杂 Al 和 Ta,在微观组织中诱导形成大量 B2 相,使得该合金在室温下实现了 1.1 GPa 的超高屈服强度,同时保持 20% 的伸长率。在 77 K 低温条件下,其综合性能进一步提升,屈服强度增至 1.5 GPa,伸长率亦提高至 25%。这种反常的增韧现象源于该合金较低的层错能所诱发的优异止裂能力。此外,B2 相的强化效应促进了初始塑性变形阶段的层错与变形孪生形成,从而有效削弱了其对塑性的影响。

对于 RMPEAs 而言,由于其本征滑移系数量有限,在提升合金强度的同时,必须权衡其塑性损失的风险。在众多强化手段中,由调幅分解生成的 BCC 变体或 B2 相由于与基体保持良好的共格性,能够在变形过程中协同位错滑移,从而在强化的同时维持较好的塑性^[15,77]。相较而言,非共格第二相(如 Laves 相)尽管具有显著的强化效应,但由于其与基体之间存在较大的晶格失配,易在界面处引起应力集中,从而诱发微裂纹的萌生与扩展,严重削弱合金的延展性。不过,当这些脆性第二相颗粒尺寸被精确控制在纳米尺度时,局部应力集中可促使位错切过颗粒,形成剪切机制,不仅有效降低了界面应力集中带来的不利影响,还可利用第二相颗粒与基体的界面失配和弹性模量失配提供额外强化,有助于缓解强度与塑性之间的性能矛盾。例如,Jia 等^[78]设计的 $(\text{Ti}_{44}\text{V}_{28}\text{Zr}_{14}\text{Nb}_{14})_{98.5}\text{Mo}_{1.5}$ 合金中引入了体积分数约为 7%、尺寸分布在 50~300 nm 之间的富 Zr Laves 相颗粒。尽管该第二相为非共格相,但由于其纳米尺度的尺寸特征,并未对合金的塑性变形能力造成明显损

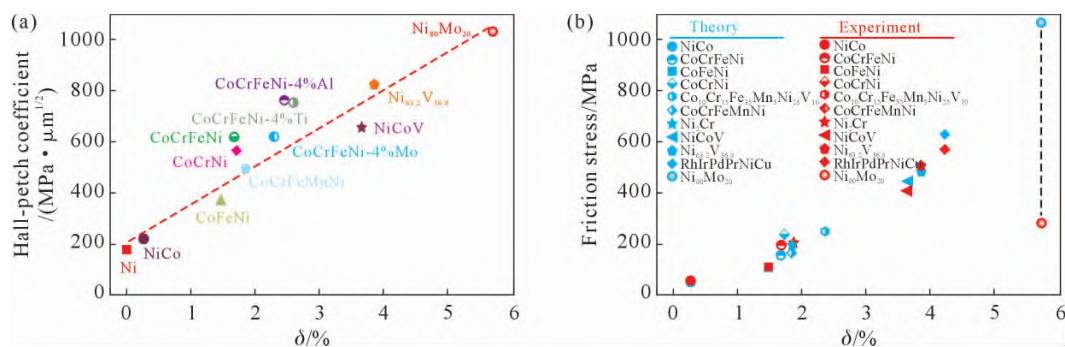


图 10 Hall-Petch 系数和晶格摩擦应力与晶格畸变 δ 的相关性: (a) Hall-Petch 系数; (b) 晶格摩擦应力^[75]
Fig.10 Correlations between the Hall-Petch coefficient and lattice distortion δ : (a) Hall-Petch coefficient; (b) lattice friction stress^[75]

伤。相反,该合金在实现 1 116 MPa 高屈服强度的同时,仍保持了高达 23.8%的断裂伸长率,展现出优异的强-塑性协同。

(4)位错强化 传统的热机械加工制备的合金由于位错密度较低,一般不考虑位错强化。不过,增材制造的 3d 过渡族 MPEAs 由于急冷急热的制备属性极易导致极高的热残余应力,促进形成高密度位错胞。研究表明其储存的几何必须位错密度可达 $10^{14}\sim 10^{16}\text{ m}^{-2}$ ^[79],可以产生非常显著的位错强化效应。位错胞的强化效果源于其独特的双重障碍效应:一方面,致密的胞壁作为长程应力场屏障,通过阻碍位错滑移直接提升强度;另一方面,胞内低缺陷区域能储存可移动位错,延缓应变局域化,从而协调强度与塑性的平衡。位错胞的强度贡献可通过修正的 Hall-Petch 公式量化。例如, LDED 制备的 CoCrNi 合金中,位错胞结构使其屈服强度达到 620.5 MPa,伸长率仍保持在 44.8%^[80],显著优于同成分的轧制-热处理对比样(屈服强度 400 MPa,断裂伸长率 50%)^[81]。

不过,对于 RMPEA 合金而言,由于其本征较高的屈服强度与相对较低的弹性模量,在增材制造过程中残余应力往往以弹性能的形式储存,导致位错胞结构的密度相对较低,因而位错强化效果有限^[82-83]。然而,远离热力学平衡的快速凝固条件易诱发胞晶

的形成。胞晶界面处的元素偏聚使得其晶格畸变程度显著高于胞晶内部,从而对位错滑移构成有效阻碍。Liu 等^[84]采用 LDED 工艺制备的 $\text{Ti}_{1.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{ZrMo}_{0.5}$ 合金展现出明显的胞晶结构特征。在变形过程中,胞晶界能够有效限制位错在相邻胞晶之间的传递,同时抑制胞内位错的滑移,从而显著提升材料的强度并改善其变形均匀性。该合金在室温下表现出高达 904 MPa 的压缩屈服强度和约 50%的压缩率,展现出良好的强塑协同性能。

(5)其他强化机制 值得注意的是,多主元合金中独特的局部化学有序结构(locally chemical ordered structure, LCO)与局域成分涨落(local chemical fluctuations, LCFs)可能引发额外的强化效应。图 11 展示了典型 LCFs 对位错滑移行为的影响^[59]。可以观察到,位错在滑移过程中呈现波浪状形态,LCFs 对其展现出显著的钉扎效应(图 11c)。高角环形暗场扫描透射电子显微镜(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)图显示(图 11d 和 e),被钉扎的位错发生明显的弓弯变形,通过对图像衬度的分析可定性推断钉扎点附近存在原子团簇富集(图 11e,白色虚线框所示)。这种钉扎型波浪状位错与传统 RMPEAs 中常见的长直螺位错显著不同,表现出混合型位错特征。该特征有助于增强位错之间的交互作用,从而提高合金的应

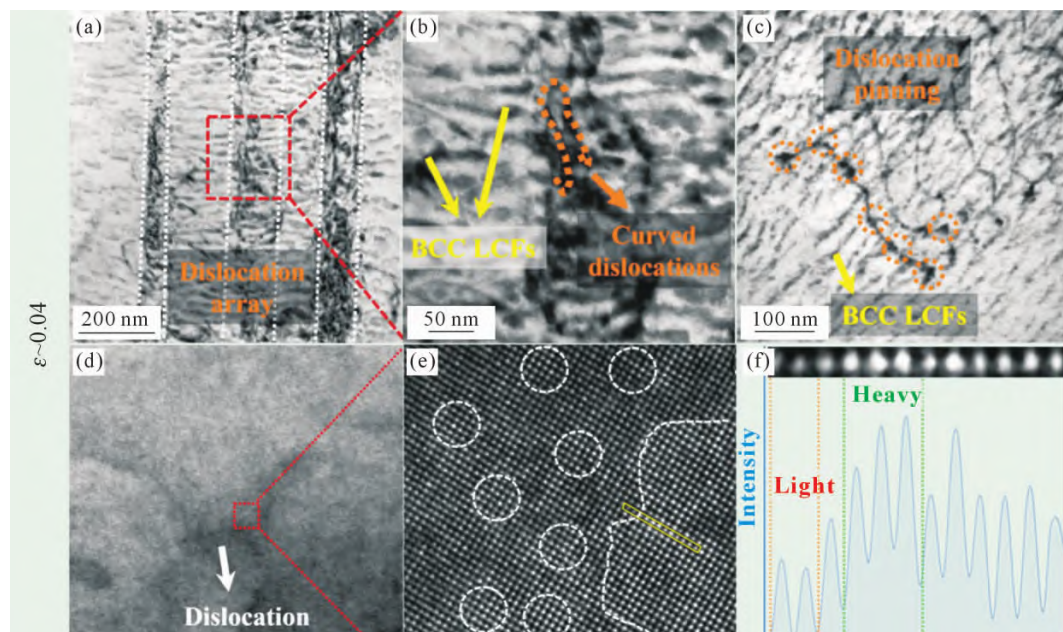


图 11 $\text{Al}_{0.3}\text{NbTi}_3\text{VZr}_{1.5}$ 样品在 $\varepsilon\sim 0.04$ 时的 TEM 表征结果:(a) 位错的明场像;(b) 弯曲塞积位错的明场像;(c) LCFs 钉扎位错的明场像;(d) 被钉扎位错的低倍 STEM 像;(e) 钉扎点的高分辨 HAADF-STEM 像,白色虚线圆标示衬度波动区域;(f) 沿(e)中黄色方框区域 $[110]$ 方向的原子柱程度线扫描分布^[59]

Fig.11 TEM characteristics of the fine microstructure of the $\text{Al}_{0.3}\text{NbTi}_3\text{VZr}_{1.5}$ sample at an $\varepsilon\sim 0.04$ strain: (a) BF image of the deformation dislocation arrays; (b) BF image of the curved and clogged dislocations within the arrays; (c) BF image of the pinning effect of dislocations induced by LCFs; (d) low-magnification STEM image of a pinned dislocation; (e) high-resolution HAADF-STEM image at the pinning point, where the white dashed circle represents the contrast fluctuation area; (f) column-by-column line scan profiles of the distribution of contrast along the $[110]$ direction of the yellow square region in (e)^[59]

硬化能力。相比第二相强化机制, LCO/LCFs 因其尺度较小, 不易在位错钉扎过程中引起剧烈的应力集中。因此, 在实现有效强化的同时, 还可保持甚至提升塑性变形能力, 从而实现力学性能中的强度与塑性的协同提升。

此外, 充当异质形核点或者可以分解的陶瓷颗粒能够产生复合强化的效果。Chen 等^[85]采用 SLM 技术, 制备了纳米 TiB_2 粒子增强的 CoCrFeMnNi 复合材料。与基体 CoCrFeMnNi 样品相比, 掺杂 TiB_2 的 CoCrFeMnNi 样品平均晶粒尺寸从 26.27 mm 减小到 7.51mm, 形态从柱状晶粒转变为细小的等轴晶粒和细小的树枝状晶粒, 并且在 FCC 基体和 TiB_2 相之间形成了四方 σ 相。由于晶粒细化、 TiB_2 颗粒、 σ 相和位错诱导的协同强化效应, 与 CoCrFeMnNi 相比, CoCrFeMnNi+ TiB_2 样品的拉伸屈服强度从 480.27 MPa 上升到 834.21 MPa, 力学性能大幅提高。此外, 一些活性较高的间隙固溶元素, 如 C 掺杂后, 不仅可以产生固溶强化, 其诱导产生的碳化物以及由此导致的细晶可以协同产生第二相强化及细晶强化, 亦可显著提升合金的力学性能^[29]。

除了以上常规的强化方式外, 不完全轧制退火或增材制造独特的微观结构及非平衡的状态, 还可产生一些非常规的强化方式。对于低层错能 MPEAs, 循环深冷处理(cryogenic cycling treatment, CCT)可显著改善沉积体的残余应力均匀性, 并诱导微观组织转变, 从而同步提升强度和塑性^[86-87]。其机制在于, 高残余应力的沉积体在低温环境下会进一步增加内应力, 当应力超过层错的临界值时, 在微观组织中可诱发致密且相互交错的层错, 甚至促进 HCP 相的形成。这一过程通过塑性变形耗散能量, 有效释放残余应力。而这些新生成的缺陷可进一步增加位错滑移阻力, 实现强度与塑性的协同提升。

3 多主元合金腐蚀性能研究进展

MPEAs 作为突破传统合金设计范式的新兴材料, 凭借高度可调的成分设计、显著的晶格畸变效应及优异的力学性能, 在航空航天、能源装备、海洋工程等极端环境中展现出广阔的应用前景。然而, 复杂服役环境所诱发的腐蚀问题仍然是其工程化应用面临的核心挑战, 因此, 耐腐蚀性是 MPEAs 设计与开发时必须重点考量的性能指标。

MPEAs 最初的设计理念是利用高熵效应获得具有单相结构且化学成分复杂的新型合金。理论上, 这类合金元素分布均匀, 而且构成元素的迟滞扩散效应, 应具备优异的耐腐蚀性能。然而, 后续研究发

现, 早期主要关注的单相 FCC 结构 3d 过渡族 MPEAs 由于构成元素的本征耐蚀性较差, 并未表现出显著优于传统合金的耐腐蚀性能。而且为提升力学性能, 研究者逐步引入成分调控策略, 这使得 MPEAs 的相组成由单相向双相甚至多相结构演变, 进而显著影响其耐腐蚀性能。

因为 3d 过渡族 MPEAs 开发的较早, 合金样本较为充足, 所以关于腐蚀性能的研究主要集中于此类材料。研究重点主要围绕易引发微观组织和相结构演变的元素, 包括 Cu、Al、Mn、Mo、Ti、Nb、V 和 Si。一般而言, Cr、Mo、Co、Ni、Ti 和 Nb 都是耐腐蚀元素, 它们的添加在不引发第二相形成的前提下有助于提高耐腐蚀性能; 而 Cu 和 Mn 由于固有耐蚀性较差, 通常会降低 MPEAs 的耐腐蚀性^[88]。Cu 由于与其他元素具有较正的混合焓, 易发生偏析, 从而引发点蚀^[89]。Al 是 MPEAs 中常见的晶格畸变强化元素, 同时也被认为能够促进自钝化膜的形成, 提高耐腐蚀性能。例如, 对于 $(\text{CoNiV})_{100-x}\text{Al}_x$ ($x=0, 3, 5$, 原子分数, %) 合金, 随着 Al 含量增加, 钝化膜中 V 氧化物和 Al 氧化物的含量提高, 合金的耐腐蚀性能随之增强^[90]。然而, 对于含 Cr 的 MPEAs 而言, 如 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ^[91]、 $\text{Al}_x\text{CrFe}_{15}\text{MnNi}_{10.5}$ ^[92]、 $\text{Al}_x\text{CrFeMoV}$ ^[93] 和 $\text{Al}_x(\text{CoCrFeNi})_{100-x}$ ^[94], Al 的添加会导致 Cr 的偏析, 从而增加点蚀敏感性, 降低局部耐腐蚀性能。因此, 在 MPEAs 设计过程中, 力学性能与耐腐蚀性能之间可能相互制约, 这为高性能 MPEAs 的开发带来了严峻挑战。

作为发展仅十余年的新型合金体系, RMPEAs 研究主要聚焦于力学性能提升与变形机制揭示。但可以预见, 与 3d 过渡族 MPEAs 相比, RMPEAs 应该具备优异的耐蚀性, 因其由 Ti、Zr、Nb、V、Mo 等多种耐蚀元素组成, 在腐蚀环境中可自发形成钝化膜^[95-97]。例如固溶处理的 $\text{Hf}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Zr}$ 合金在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的点蚀电位远超 316 不锈钢和纯钛^[98]。但 RMPEAs 表面形成的钝化膜与其基体类似, 也存在多主元效应^[99]。这种多主元钝化膜体现为成分与结构上的复杂性, 相较于传统稀溶质合金形成的单一氧化物钝化膜, 多主元钝化膜对腐蚀性能的影响及其耐蚀机理更加复杂^[96]。例如 $\text{Mo}_{15}\text{Nb}_{20}\text{Ta}_{10}\text{Ti}_{35}\text{V}_{20}$ 合金虽含更多耐蚀元素, 但因多组元钝化膜稳定性较低, 其耐蚀性反而劣于 TC4^[95]; 三元 TiZrNb 合金随着 Nb 含量增加, 点缺陷密度呈波动变化, 耐蚀性先恶化后提升^[100]。Shuang 等^[101]发现添加 Cr 元素可显著增强钝化膜稳定性并抑制氯离子吸附。但含 Cr 的 RMPEAs 易诱发脆性 Laves 相, 且 Cr 的分布不均会引发电偶腐蚀破坏钝化膜完

整性^[102],反而削弱合金的耐腐蚀性能。由此可见,钝化膜稳定性对于提升 RMPEAs 的耐腐蚀性能至关重要,但合金元素对钝化膜的调控机制尚不明确。

4 结论与展望

本文围绕轻质多主元合金的成分设计、变形机制、组织调控及耐蚀行为等关键科学问题进行了系统梳理与归纳。通过对典型 3d 过渡族体系与难熔体系的对比分析,结合实验与理论的最新进展,揭示了不同设计准则与调控策略在实现强度—塑性—耐蚀性协同方面的内在规律,为轻质高性能多主元合金的发展提供了清晰的脉络与未来的研究方向。

4.1 主要结论

(1)MPEAs 按组成可分为以 FCC 为主的 3d 过渡族体系与以 BCC 为主的难熔体系。对 3d 体系,VEC、 δ 、 Ω 等经验参数可有效指导相选择与固溶体稳定性设计;对难熔体系,Bo-Md 判据用于判定 BCC/B2 等相形成,且降低 VEC 有利于改善室温塑性;结合 CALPHAD 能在宽温域预测相演化并优化中温稳定性,这些准则为轻质化与强韧化的成分筛选提供了工具。

(2)3d 体系中,SFE 的精确控制使位错滑移与机械孪晶/相变协同,从而兼顾强度与加工硬化;构建共格第二相与异质结构亦能提升强—韧协同。RMPEAs 方面,除降低 VEC 外,亚稳结构/双相调控、有序氧复合体强化及调幅分解等新路径正展现潜力。

(3)LPBF、DED 等增材工艺的快速凝固细化晶粒并形成胞状亚结构,显著提升屈服强度。增材制造的超快凝固与调幅分解等组织调控手段,为实现“高强—高延展—高耐蚀”的综合性能提供了新思路,但相关可设计性与可重复性仍待系统量化与验证。

(4)3d 体系中,Cr、Mo、Ti、Nb 等元素总体利于耐蚀,而 Cu、Mn 倾向削弱耐蚀;Al 对耐蚀具有“双刃剑效应”,与 Cr 共存时易诱发偏析与点蚀敏感。RMPEAs 由多种耐蚀元素构成,具备形成自钝化膜的潜力,但“多主元钝化膜”成分/结构更复杂,其稳定性成为决定耐蚀性的关键;传统耐蚀元素的引入既可能增强膜稳定性,也可能因 Laves 相与电偶腐蚀而适得其反,需统筹力学与耐蚀的耦合设计。

4.2 展望

尽管近年来轻质多主元合金在设计方法、强韧化机制、增材制造及耐蚀性能等方面取得了显著进展,但相关研究仍处于探索阶段,尚存在诸如成分设计量化不足、工艺—组织—性能关系不清、多主元

钝化膜机理认知有限等关键问题。为了推动该类合金从基础研究走向工程应用,有必要在以下几个方面展开进一步深入探索。

(1)当前针对轻质 MPEAs 强塑性机制的研究仍然不足。一方面,轻质元素(如 Al、Ti、Zr 等)的引入虽在一定程度上降低了合金密度,并有助于调控晶体结构与相组成(如形成 B2、A2-B2 双相组织),但也往往伴随晶格畸变增强和第二相析出等复杂结构演化行为,从而影响位错活动、变形协同机制及塑性的提升。另一方面,对轻质 MPEAs 的强韧化机制仍多停留在经验性合金化与力学性能表征阶段,缺乏对位错—第二相—界面相互作用、形变诱导相变等关键机制的深入探究。

(2)MPEAs 构成元素间巨大的物理化学性质差异使传统制备方法存在显著局限性,如真空电弧熔炼通常需要 5~7 次循环重熔才能实现成分均匀性,且部分体系(如含 Al、Ti 的 MPEAs)需要快速冷却抑制脆性金属间相(如 Laves 相、 σ 相)的析出^[103-106]。这些工艺限制导致复杂构件的制备效率低下。相比之下,增材制造技术通过高能束(激光/电子束/等离子弧)逐层熔融—凝固过程,实现了近净成形制造^[107]。而且超快速凝固特性(冷却速率: $10^3 \sim 10^7$ K/s)^[108]可有效抑制原子扩散,避免有害相的形成。但是由于当前报道的轻质多主元合金大多具有较高的脆性,所以关于增材制造轻质多主元合金的研究还较少,尚未形成可指导实际应用的研究成果。此外,加工过程对组织—性能关系的影响(如快速凝固、增材制造等)尚未被系统评估。

(3)对 MPEAs 耐蚀机理的研究不足。MPEAs 的钝化膜成分复杂,传统单一主元合金的钝化理论在解释多主元合金的协同钝化效应时存在一定的局限性。因此,详细研究轻质 MPEAs 的耐蚀机理对于优化其服役性能具有重要意义。此外,增材制造过程中独特的超快凝固效应会导致元素局部偏析和纳米级成分波动,这些非平衡特征对钝化膜的形成和生长机制的影响尚不清楚。

参考文献:

- [1] 周鹏远,刘洪喜,张晓伟,郝轩弘,王悦怡,陈林. 轻质高熵合金的研究进展[J]. 中国表面工程, 2021, 34(2): 13-24.
ZHOU P Y, LIU H X, ZHANG X W, HAO X H, WANG Y Y, CHEN L. Progress in research on lightweight high-entropy alloys [J]. Chinese Journal of Surface Engineering, 2021, 34(2): 13-24.
- [2] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, GAN Y J, CHIN T S, SHUN T T, TSAU C H, CHANG S Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and out-

- comes[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, VINCENT V J B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375: 213-218.
 - [4] DING X, WANG J, LIU D, WANG C, JIANG P, QU H, LIU H G, YUAN F P, WU X L. Heterostructuring an equiatomic CoNiFe medium-entropy alloy for enhanced yield strength and ductility synergy[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(8): 2894-2905.
 - [5] LILENSTEN L, COUZINIÉ J P, BOURGON J, PERRIÈRE L, DIRRAS G, PRIMA F, GUILLOT I. Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity[J]. *Materials Research Letters*, 2016, 5(2): 110-116.
 - [6] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, CHANG E H, GEORGE E P, RITCHIE R O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153-1158.
 - [7] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
 - [8] GUO S, NG C, LU J, LIU C T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(10): 103505.
 - [9] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, CHEN G L, LIAW P K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(6): 534-538.
 - [10] YANG X, ZHANG Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132(2-3): 233-238.
 - [11] ABDEL-HADY M, HINOSHITA K, MORINAGA M. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(5): 477-480.
 - [12] QIAO D X, LIANG H, WU S Y, HE J Y, CAO Z Q, LU Y P, LI T J. The mechanical and oxidation properties of novel B2-ordered $\text{Ti}_2\text{ZrHf}_{10}\text{VNb}_{10}\text{Al}$ refractory high-entropy alloys[J]. *Materials Characterization*, 2021, 178: 111287.
 - [13] COURRY F G, KAUFMAN M, CLARKE A J. Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys[J]. *Acta Materialia*, 2019, 175: 66-81.
 - [14] SHEIKH S, SHAFEIE S, HU Q, AHLSTRÖM J, PERSSON C, VESELÝ J, ZÝKA J, KLEMENT U, GUO S. Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 2016, 120(16): 164902.
 - [15] LI T X, WANG S D, FAN W X, LU Y P, WANG T M, LI T J, LIAW P K. CALPHAD-aided design for superior thermal stability and mechanical behavior in a TiZrHfNb refractory high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2023, 246: 118728.
 - [16] CURTZE S, KUOKKALA V T. Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(15): 5129-5141.
 - [17] ALLAIN S, CHATEAU J P, BOUAZIZ O, MIGOT S, GUELTON N. Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 387: 158-162.
 - [18] ZHANG D D, ZHANG J Y, KUANG J, LIU G, SUN J. The B2 phase-driven microstructural heterogeneities and twinning enable ultrahigh cryogenic strength and large ductility in NiCoCr-based medium-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2022, 233: 117981.
 - [19] ALI N, ZHANG L, LIU D M, ZHOU H W, SANAULLAH K, ZHANG C J, CHU J H, NIAN Y, CHENG J J. Strengthening mechanisms in high entropy alloys: A review[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104686.
 - [20] ZHENG C, YU W. Effect of low-temperature on mechanical behavior for an AISI 304 austenitic stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 710: 359-365.
 - [21] CZARKOWSKI P, KRAWCZYNSKA A T, SLESINSKI R, BRYNK T, BUDNIAK J, LEWANDOWSKA M, KURZYDŁOWSKI K J. Low temperature mechanical properties of 316L type stainless steel after hydrostatic extrusion[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2011, 86(9-11): 2517-2521.
 - [22] SHIN H S, LEE H M, KIM M S. Impact tensile behaviors of 9% nickel steel at low temperature[J]. *International Journal of Impact Engineering*, 2000, 24(6): 571-581.
 - [23] TANG L, WANG L, WANG M S, LIU H B, KABRA S, CHIU Y L, CAI B. Synergistic deformation pathways in a TWIP steel at cryogenic temperatures: In situ neutron diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2020, 200: 943-958.
 - [24] LIU X, WU Y, WANG Y S, CHEN J B, BAI R, GAO L, XU Z, WANG W Y, TAN C W, HUI X D. Enhanced dynamic deformability and strengthening effect via twinning and microbanding in high density NiCoFeCrMoW high-entropy alloys [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 127: 164-176.
 - [25] ZHAO Y L, YANG T, TONG Y, WANG J, LUAN J H, JIAO Z B, CHEN D, YANG Y, HU A, LIU C T, KAI J J. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2017, 138: 72-82.
 - [26] TANG L, YAN K, CAI B, WANG Y Q, LIU B, KABRA S, ATTALAH M M, LIU Y. Deformation mechanisms of FeCoCrNiMo_{0.2} high entropy alloy at 77 and 15 K[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 178: 166-170.
 - [27] WEI C B, LU Y P, DU X H, LI T J, WANG T M, LIAW P K. Remarkable strength of a non-equiatomic $\text{Co}_{29}\text{Cr}_{29}\text{Fe}_{29}\text{Ni}_{12.5}\text{W}_{0.5}$ high-entropy alloy at cryogenic temperatures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 818: 141446.
 - [28] ZHANG D D, ZHANG J Y, KUANG J, LIU G, SUN J. Superior strength-ductility synergy and strain hardenability of Al/Ta co-doped NiCoCr twinned medium entropy alloy for cryogenic applications[J]. *Acta Materialia*, 2021, 220: 117288.
 - [29] GUO L, OU X Q, NI S, LIU Y, SONG M. Effects of carbon on the microstructures and mechanical properties of FeCoCrNiMn high entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 746: 356-362.
 - [30] XIONG F, FU R D, LI Y J, SANG D L. Effects of nitrogen alloying and friction stir processing on the microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNi high-entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153512.
 - [31] ZOU J, CHEN S, CHENG P, DING J, ZHANG C L, ZHANG S Z,

- ZHANG B Z, FU X Q, CHEN Y J, ZHAO Y P, QI X, GU L, ZHANG Z, SHAGN G, YU Q. Achieving high strength and large ductility in a $\text{Cr}_{30}\text{Co}_{30}\text{Ni}_{30}\text{Al}_5\text{Ti}_5$ alloy through intergranular precipitation[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 215: 167-179.
- [32] KIM E S, RAMKUMAR K R, KARTHIK G M, JEONG S G, AHN S Y, SATHIYAMOORTHY P, PARK H, HEO Y U, KIM H S. Cryogenic tensile behavior of laser additive manufactured CoCr-FeMnNi high entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 942: 169062.
- [33] LI X, YUAN J, LU K, CHONG K, LIU L H, ZHANG Z B, CHEN Y X, XU S H, JIANG B, LIANG X B. Corrosion resistance and passive film stability of laser direct energy deposited TiVZrNbAl lightweight multi-principal element alloy[J]. *Corrosion Science*, 2024, 239: 112391.
- [34] ZHANG Y S, WANG H M, ZHU Y Y, ZHANG S Q, CHENG F, YANG J W, SU B, YANG C. High specific yield strength and superior ductility of a lightweight refractory high-entropy alloy prepared by laser additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 77: 103813.
- [35] JIA Y, LI G, REN C, MU Y K, SUN K, WU S W, BIAN X L, JIA Y D, WANG G. Substantially improved room-temperature tensile ductility in lightweight refractory TiVZrNb medium entropy alloys by tuning Ti and V content[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 206: 234-247.
- [36] 韩卫忠, 卢岩, 张雨衡. 体心立方金属韧脆转变机制研究进展[J]. *金属学报*, 2023, 59(3): 335-348.
- HAN W Z, LU Y, ZHANG Y H. Progress in the study of ductile-to-brittle transition mechanisms in body-centered cubic metals [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2023, 59(3): 335-348.
- [37] SENKOV O N, RAO S, CHAPUT K J, WOODWARD C. Compositional effect on microstructure and properties of NbTiZr-based complex concentrated alloys[J]. *Acta Materialia*, 2018, 151: 201-215.
- [38] SENKOV O N, JENSEN J K, PILCHAK A L, MIRACLE D B, FRASER H L. Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy $\text{AlMo}_{0.5}\text{NbTa}_{0.5}\text{TiZr}$ [J]. *Materials & Design*, 2018, 139: 498-511.
- [39] YURCHENKO N Y, STEPANOV N D, ZHEREBTSOV S V, TIKHONOVSKY M A, SALISHCHEV G A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x=0-1.5$) high-entropy alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 704: 82-90.
- [40] PANG J, ZHANG H, ZHANG L, ZHU Z W, FU H M, LI H, WANG A M, LI Z K, ZHANG H F. Simultaneous enhancement of strength and ductility of body-centered cubic TiZrNb multi-principal element alloys via boron-doping[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 78: 74-80.
- [41] WU Y D, CAI Y H, WANG T, SI J J, ZHU J, WANG Y D, HUI X D. A refractory $\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{25}$ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties[J]. *Materials Letters*, 2014, 130: 277-280.
- [42] DUAN R, XU J, ZHAO Y K, ZHOU Q J, YAN Z Y, XIE Y, DONG P, XU L F, XU K, LI Z G, LIANG X B, RAMAMURTY U. High entropy alloys amenable for laser powder bed fusion: A thermodynamics guided machine learning search[J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 86: 104195.
- [43] SONI V, GWALANI B, ALAM T, DASARI S, ZHENG Y, SENKOV O N, MIRACLE D, BANERJEE R. Phase inversion in a two-phase, BCC+B2, refractory high entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2020, 185: 89-97.
- [44] ZHANG X C, CAO S, ZHANG L J, YANG R, HU Q M. Unstable stacking fault energy and peierls stress for evaluating slip system competition in body-centered cubic metals[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 22: 3413-3422.
- [45] PANG J, YANG Y, CHEN C J, ZHANG L, WANG A M, ZHENG S J, WANG Q, ZHANG H W. Enhancing the strength, ductility and strain hardening of B2-strengthened refractory multi-principal-element alloys by suppressing dislocation glide channels[J]. *Materials Research Letters*, 2024, 13(3): 233-239.
- [46] CAO Z H, ZHAO W L, KAI M J, CHENG Z Y, MA Y J, WANG X T, CHENG J, HU Y Y, XU T R, SONG X Y, WU S. Superior high-temperature strength induced by solid solution strengthening in light-weight refractory high entropy alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2025, 259: 116562.
- [47] ZHANG H, ZHAO Y Z, CAI J L, JI S K, GENG J L, XUN X Y, LI D C. High-strength NbMoTaX refractory high-entropy alloy with low stacking fault energy eutectic phase via laser additive manufacturing[J]. *Materials & Design*, 2021, 201: 109462.
- [48] ZHENG W, LYU S, WU S S, CHEN X H, GUO W. Development of MoNbVTax refractory high entropy alloy with high strength at elevated temperature [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 850: 143554.
- [49] WANG S B, SHU D, SHI P Y, ZHANG X B, MAO B, WANG D H, LIAW P K, SUN B D. TiZrHfNb refractory high-entropy alloys with twinning-induced plasticity [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 187: 72-85.
- [50] HUANG H L, WU Y, HE J Y, WANG H, LIU X J, AN K, WU W, LU Z P. Phase-transformation ductilization of brittle high-entropy alloys via metastability engineering[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(30): 1701678.
- [51] WANG L, FU C, WU Y D, LI R G, HUI X D, WANG Y D. Superelastic effect in Ti-rich high entropy alloys via stress-induced martensitic transformation [J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 112-117.
- [52] ZHANG X, WANG W, WU J L, WANG S B, SUN J, CHUNG J Y, PENNYCOOK S J. Deformation twinning in $\text{Ti}_{48.9}\text{Zr}_{32.0}\text{Nb}_{12.6}\text{Ta}_{6.5}$ medium entropy alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 809: 140931.
- [53] WANG S, HE Y, ZHANG X B, WANG J F, WU M X, SHU D, TANG H P, SUN B D. The effects of interstitial oxygen on mechanical properties of TiZrNb medium-entropy alloy over a wide temperature range [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 989: 174394.
- [54] LEI Z F, LIU X J, WU Y, WANG H, JIANG S H, WANG S D, HUI X D, WU Y D, GAULT B, KONTIS P, RAABE D, GU L, ZHANG Q H, CHEN H W, WANG H T, LIU J B, AN K, ZENG Q S, NIEH T G, LU Z P. Enhanced strength and ductility in a

- high-entropy alloy via ordered oxygen complexes[J]. *Nature*, 2018, 563(7732): 546-550.
- [55] YUAN X Y, WU Y, ZHOU M, LIU X J, WANG H, JIANG S H, ZHANG X B, WU H H, LIU X C, CHEN Z P, XU X Q, LU Z P. Effects of trace elements on mechanical properties of the TiZrHfNb high-entropy alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 152: 135-147.
- [56] ZHU Y, WU X. Heterostructured materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 131: 101019.
- [57] YANG M X, YAN D S, YUAN F P, JIANG P, MA Y, WU X L. Dynamically reinforced heterogeneous grain structure prolongs ductility in a medium-entropy alloy with gigapascal yield strength [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, 115 (28): 7224-7229.
- [58] HUANG R, ZHANG L, AMAR A, LIAW P K, WANG T M, LI T J, LU Y P. Achieving excellent uniform tensile ductility and strength in dislocation-cell-structured high-entropy alloys[J]. *International Journal of Plasticity*, 2024, 181: 104079.
- [59] ZHANG Y, WANG H, YANG J W, ZHU Y Y, LI J, LI Z, SU B, LIU B S, SHEN C J. Enhancing the strain-hardening rate and uniform tensile ductility of lightweight refractory high-entropy alloys by tailoring multi-scale heterostructure strategy [J]. *International Journal of Plasticity*, 2025, 185: 104237.
- [60] AN Z B, LI A, MAO S C, YANG T, ZHU L Y, WANG R, WU Z X, ZHANG B, SHAO R W, JIANG C, CAO B X, SHI C J, YANG R, LIU C, LONG H B, ZHANG J F, LI W, HE F, SUN L G, ZHAO J B, YANG L Y, ZHOU X Y, WEI X, CHEN Y M, LU Z G, REN F Z, LIU C T, ZHANG Z, HAN X D. Negative mixing enthalpy solid solutions deliver high strength and ductility[J]. *Nature*, 2024: 697-702.
- [61] ZHANG Y Y, QIN B L, OUYANG D, LIU L, FENG C S, YAN Y Q, YE S L, KE H B, CHAN K C, WANG W H. Strong yet ductile refractory high entropy alloy fabricated via additive manufacturing [J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 81: 104009.
- [62] COOK D H, KUMAR P, PAYNE M I, BELCHER C H, BORGES P, WANG W Q, WALSH F, LI Z H, DEVARAJ A, ZHANG M W, ASTA M, MINOR A M, LAVERNIA E J, APELIAN D, RITCHIE R O. Kink bands promote exceptional fracture resistance in a NbTaTiHf refractory medium-entropy alloy[J]. *Science*, 2024, 384 (6692): 178-184.
- [63] YOSHIDA S, BHATTACHARJEE T, BAI Y, TSUJI N. Friction stress and Hall-Petch relationship in CoCrNi equi-atomic medium entropy alloy processed by severe plastic deformation and subsequent annealing[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 134: 33-36.
- [64] EROSHENKO A Y, LEGOSTAEVA E V, UVARKIN P V, TOL-MACHEV A I, KHIMICH M A, KUZNETSOV V P, STEPANOV S I, VORONTSOV I A, MUKANOV G Z, SHARKEEV Y P. Evolution of microstructure and mechanical properties of TiNbZr and TiNbZrTaSn alloys in severe plastic deformation[J]. *Materials Letters*, 2025, 382.
- [65] HE Q, YOSHIDA S, TSUJI N. Characteristic strengthening mechanisms in body-centered cubic refractory high/medium entropy alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2023, 231: 115442.
- [66] LU L, CHEN X, HUANG X, LU K. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper[J]. *Science*, 2009, 323(5914): 607-610.
- [67] SHAHMIR H, HE J, LU Z, KAWASAKI M G, LANGDON T G. Effect of annealing on mechanical properties of a nanocrystalline CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by high-pressure torsion[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 676: 294-303.
- [68] TONG Y, CHEN D, HAN B, WANG J, FENG R, YANG T, ZHAO C, ZHAO Y L, GUO W, SHIMIZU Y, LIU C T, LIAW P K, Inoue K, NAGAI Y, HU A, KAI J J. Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened FeCoNiCrTi_{0.2} high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures[J]. *Acta Materialia*, 2019, 165: 228-240.
- [69] LIU W H, LU Z P, HE J Y, LUAN J H, WANG Z J, LIU B, LIU Y, CHEN M W, LIU C T. Ductile CoCrFeNiMox high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases [J]. *Acta Materialia*, 2016, 116: 332-342.
- [70] JANG T J, LEE Y N, IKEDA Y, KÖRMANN F, BAEK J H, DO H S, CHOI Y T, GWON H J, SUH J Y, KIM H S, LEE B J, ZARGARAN A, SOHN S S. Compositive role of refractory element Mo in improving strength and ductility of face-centered-cubic complex concentrated alloys [J]. *Acta Materialia*, 2023, 255: 119030.
- [71] CHANG R B, FANG W, BAI X, XIA C Q, ZHANG X, YU H Y, LIU B X, YIN F X. Effects of tungsten additions on the microstructure and mechanical properties of CoCrNi medium entropy alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 790: 732-743.
- [72] LI Z W, SU B X, WANG L, LIU C, LI Z, ZHANG Q D, WANG B B, XUE X, CHEN R R, SU Y Q. High strength-ductility synergy in refractory multi-principal element alloys via special deformation mechanisms and dislocation behaviors[J]. *Rare Metals*, 2024, 44 (1): 608-622.
- [73] WANG R X, TANG Y, LEI Z F, AI Y L, TONG Z X, LI S, YE Y C, BAI S X. Achieving high strength and ductility in nitrogen-doped refractory high-entropy alloys [J]. *Materials & Design*, 2022, 213: 110356.
- [74] WU L J, YANG X Y, LI T X, LI L, LU Y P. Achieving superior mechanical properties and biocompatibility in an O-doping TiZrNb medium entropy alloy[J]. *Intermetallics*, 2023, 161: 107991.
- [75] LI Z T, MA S H, ZHAO S J, ZHANG W D, PENG F, LI Q, YANG T, WU C Y, WEI D X, CHOU Y C, LIAW P K, GAO Y F, WU Z G. Achieving superb strength in single-phase FCC alloys via maximizing volume misfit[J]. *Materials Today*, 2023, 63: 108-119.
- [76] ZHAO Y L, YANG T, HAN B, LUAN J H, CHEN D, KAI W, LIU C T, KAI J J. Exceptional nanostructure stability and its origins in the CoCrNi-based precipitation-strengthened medium-entropy alloy[J]. *Materials Research Letters*, 2019, 7(4): 152-158.
- [77] CUI D C, ZHANG Y Y, LIU L X, LI Y, WANG L, WANG Z J, LI J J, WANG J C, HE F. Oxygen-assisted spinodal structure achieves 1.5 GPa yield strength in a ductile refractory high-entropy alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 157: 11-20.
- [78] JIA Y F, REN C, WU S W, MU Y K, XU L, JIA Y D, YAN W T, YI J, WANG G. Multistage strain-hardening behavior of ultra-strong and ductile lightweight refractory complex-concentrated alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 149:

- 73-87.
- [79] LU T W, YAO N, CHEN H Y, SUN B H, CHEN X Y, SCUDINO S, KOSIBA K, ZHANG X C. Exceptional strength-ductility combination of additively manufactured high-entropy alloy matrix composites reinforced with TiC nanoparticles at room and cryogenic temperatures[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 56: 102918.
- [80] WENG F, CHEW Y X, ZHU Z G, YAO X L, WANG L L, NG F L, LIU S B, BI G J. Excellent combination of strength and ductility of CoCrNi medium entropy alloy fabricated by laser aided additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 34: 101202.
- [81] DENG H W, WANG M M, XIE Z M, ZHANG T, WANG X P, FANG Q F, XIONG Y. Enhancement of strength and ductility in non-equiatomic CoCrNi medium-entropy alloy at room temperature via transformation-induced plasticity [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 804: 140516.
- [82] TEKUMALLA S, SEITA M, ZAEFFERER S. Delineating dislocation structures and residual stresses in additively manufactured alloys[J]. *Acta Materialia*, 2024, 262: 119413.
- [83] AN Y Q, LIU Y J, LIU S J, ZHANG B Z, YANG G H, ZHANG C, TAN X P, DING J, MA E. Additive manufacturing of a strong and ductile oxygen-doped NbTiZr medium-entropy alloy[J]. *Materials Futures*, 2025, 4(1): 015001.
- [84] LIU C, WANG Y, ZHANG Y, ZHANG L C, WANG L Q. Deformation mechanisms of additively manufactured TiNbTaZrMo refractory high-entropy alloy: The role of cellular structure[J]. *International Journal of Plasticity*, 2024, 173: 103884.
- [85] CHEN Z, WEN X, WANG W, LIN X, YANG H O, JIANG Z, CHEN L Y, WU H B, LI W H, LI N. Engineering fine grains, dislocations and precipitates for enhancing the strength of TiB₂-modified CoCrFeMnNi high-entropy alloy using laser powder bed fusion [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26: 1198-1213.
- [86] LI H G, ZHAO W J, CHEN T, HUANG Y J, SUN J F, ZHU P, LU Y Z, NGAN A H W, WEI D Q, DU Q, ZOU Y C. Beneficial effects of deep cryogenic treatment on mechanical properties of additively manufactured high entropy alloy: Cyclic vs single cryogenic cooling[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 115: 40-51.
- [87] LI H G, HUANG Y J, ZHAO W J, CHEN T, SUN J F, WEI D Q, DU Q, ZOU Y C, LU Y Z, ZHU P, LU X, NGAN A H W. Overcoming the strength-ductility trade-off in an additively manufactured CoCrFeMnNi high entropy alloy via deep cryogenic treatment[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 50: 102546.
- [88] QIU Y, THOMAS S, GIBSON M A, FRASER H L, BIRBILIS N. Corrosion of high entropy alloys [J]. *npj Materials Degradation*, 2017, 1(1): 41529.
- [89] 李旭,袁嘉驰,张志彬,鲁凯举,蒋斌,梁秀兵. Al 和 Cu 共添加对 FeCoNiAlCu 高熵合金微观组织与腐蚀行为的影响[J]. *材料工程*, 2025, 53(2): 28-38.
- LI X, YUAN J C, ZHANG Z B, LU K J, JIANG B, LIANG X B. Co-addition of Al and Cu on microstructure and corrosion behavior of FeCoNiAlCu high-entropy alloys [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2025, 53(2): 28-38.
- [90] LI M W, NUTOR R K, CAO Q P, WANG X D, DING S Q, ZHANG D X, JIANG J Z. Corrosion behavior of Al-containing CoNiV alloys[J]. *Corrosion Science*, 2022, 207: 110567.
- [91] SHI Y Z, YANG B, XIE X, BRECHTL J, DAHMEN K A, LIAW P K. Corrosion of Al CoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior [J]. *Corrosion Science*, 2017, 119: 33-45.
- [92] LEE C P, CHANG C C, CHEN Y Y, YE H J W, SHIH H C. Effect of the aluminium content of Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(7): 2053-2060.
- [93] RAZA A, ABDULAHAD S, KANG B, RYU H J, HONG S H. Corrosion resistance of weight reduced Al_xCrFeMoV high entropy alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 485: 368-374.
- [94] GU X H, LI X R, ZHANG Q H, WU L K, CAO F H. Passive film and surface characterization of Al_x(CoCrFeNi)_{100-x} (x=0, 5, 10, 15, 20) high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2023, 162: 107994.
- [95] GAO Y, CHONG K, QIAO L J, LI Y X, LIU C, GUO F Q, WU D T, ZOU Y. Synthesis and corrosion behavior of Mo₁₅Nb₂₀Ta₁₀Ti₃₅V₂₀ refractory high entropy alloy[J]. *Materials & Design*, 2023, 228: 111820.
- [96] CHONG K, GAO Y, ZHANG Z B, ZOU Y, LIANG X B. Thermal stability and corrosion behavior of a novel Zr_{22.5}Ti_{22.5}Hf_{22.5}Ni_{22.5}Ta₁₀ high-entropy amorphous alloy [J]. *Corrosion Science*, 2023, 213: 110979.
- [97] WANG Z N, YAN Y, WU Y, HUANG X, ZHANG Y, SU Y J, LI J Q. Corrosion and tribocorrosion behavior of equiatomic refractory medium entropy TiZr(Hf, Ta, Nb) alloys in chloride solutions[J]. *Corrosion Science*, 2022, 199: 110166.
- [98] ZHOU Q Y, SHEIKH S, OU P, CHEN D C, HU Q, GUO S. Corrosion behavior of Hf_{0.5}Nb_{0.5}Ta_{0.5}Ti_{1.5}Zr refractory high-entropy in aqueous chloride solutions [J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 98: 63-68.
- [99] NASCIMENTO C B, DONATUS U, RÍOS C T, ANTUNES R A. Electronic properties of the passive films formed on CoCrFeNi and CoCrFeNiAl high entropy alloys in sodium chloride solution [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 13879-13892.
- [100] JI P F, LI B, CHEN B H, WANG F, MA W, ZHANG X Y, MA M Z, LIU R P. Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films [J]. *Corrosion Science*, 2020, 170: 108696.
- [101] SHUANG S, YU Q, GAO X, HE Q F, ZHANG J Y, SHI S Q, YANG Y. Tuning the microstructure for superb corrosion resistance in eutectic high entropy alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 109: 197-208.
- [102] LUO H, ZOU S W, CHEN Y H, LI Z M, DU C W, LI X G. Influence of carbon on the corrosion behaviour of interstitial equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloys in a chlorinated concrete solution [J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108287.
- [103] SINGH S, WANDERKA N, MURTY B S, GLATZEL U, BANHART J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(1): 182-190.
- [104] HU Q, LIU F C, FAN Q L, DU H, LIU G, WANG G H, FAN Z T, LIU X W. Effect of Al on microstructure and mechanical proper-

- ties of cast CrCoNi medium-entropy alloy[J]. China Foundry, 2018, 15(4): 253-262.
- [105] SENKOV O N, WOODWARD C F. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 529: 311-320.
- [106] JI Y, ZHANG L, LU X, FU H M, ZHU Z W, LI H, ZHANG H W, ZHANG H F. Microstructure and tensile properties of Co-free Fe₄CrNi(AlTi) high-entropy alloys [J]. Intermetallics, 2021, 138: 107339.
- [107] ZHANG W, CHABOK A, KOOI B J, PEI Y T. Additive manufactured high entropy alloys: A review of the microstructure and properties[J]. Materials & Design, 2022, 220: 110875.
- [108] ARIF Z U, KHALID M Y, REHMAN E. Laser-aided additive manufacturing of high entropy alloys: Processes, properties, and emerging applications[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 78: 131-171.

(责任编辑:李亚敏)