

引用格式:王建峰,王晴宇,吕惺玥,等.CrCoNi 基中熵合金的强韧性协同机制[J].材料工程,2026,54(9):43-53.
WANG Jianfeng, WANG Qingyu, LYU Xingyue, et al. Strengthening-toughening synergy in CrCoNi-based medium-entropy alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(9): 43-53.

CrCoNi 基中熵合金的强韧性协同机制

王建峰*, 王晴宇, 吕惺玥, 李记文

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 211106)

摘要:CrCoNi 基中熵合金凭借其优异的强韧性组合成为高性能金属材料的研究热点。本文系统梳理了其核心强韧化机制与关键性能调控规律。原子尺度的化学短程序通过形成局域有序团簇阻碍位错并动态关联层错能,协同诱导层错与孪晶生成。纳米尺度的三维孪晶网络在限制位错运动的同时为其提供滑移通道,而引入纳米析出相可切换主导变形机制,实现强度与塑性的同步优化。研究进一步表明,通过精准调控热处理、增材制造及塑性变形工艺可有效构筑强化相与梯度结构以提升性能。该合金在低温环境下能激活更多变形机制,展现出强度与韧性同步增长的独特优势。未来研究需致力于阐明其室温主导机制与环境适应性,以推动工程应用。

关键词:CrCoNi 中熵合金;强韧化;孪晶;组织调控

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000695 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000695

中图分类号: TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)09-0043-11

Strengthening-toughening synergy in CrCoNi-based medium-entropy alloys

WANG Jianfeng*, WANG Qingyu, LYU Xingyue, LI Jiwen

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract: CrCoNi-based medium-entropy alloys have garnered substantial research attention as high-performance metallic materials, owing to their exceptional synergy between strength and toughness. This review provides a systematic overview of the core strengthening-toughening mechanisms and pivotal performance-regulation strategies. At the atomic scale, chemical short-range order (CSRO) promotes the formation of locally ordered clusters, which impede dislocation motion. Moreover, the dynamic evolution of CSRO interacts with stacking fault energy, facilitating the generation of stacking faults and deformation twins. On the nanoscale, a three-dimensional twin network not only restricts dislocation glide but also provides channels for slip. Additionally, the introduction of nanoscale precipitates modifies the dominant deformation mechanism, enabling the simultaneous enhancement of strength and ductility. Further research reveals that precise control over heat treatment, additive manufacturing, and plastic deformation processes can effectively tailor strengthening phases and gradient structures, thereby improving mechanical properties. The alloy demonstrates a distinct advantage at cryogenic temperatures, where multiple deformation mechanisms are activated, resulting in the concurrent enhancement of strength and toughness. Future research endeavors should concentrate on elucidating the dominant mechanisms at room temperature and enhancing environmental adaptability to facilitate engineering applications.

Key words: CrCoNi medium-entropy alloy; strengthening and toughening; twinning; microstructural control

高熵合金(HEA)是一类新型多主元金属材料,自提出以来在金属材料领域受到广泛关注。在 HEA 的研究基础上,中熵合金(MEA)逐渐发展起来,在高强度、高塑性与高韧性的平衡上,表现比多数 HEA 更优,

成为近年来多主元合金领域的研究重点^[1-3]。CrCoNi 基合金是 MEA 中最具代表性的体系,其研究进程不仅与 HEA 的发展紧密相关,更因自身优异的强韧协同性能,成为 MEA 领域的核心研究对象之一。

CrCoNi 基 MEA 有两个关键特性支撑其强韧优势:一是它属于单相面心立方(FCC)固溶体结构,成分均匀且结构稳定;二是它的堆垛层错能较低,通常在 $15\sim 25\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 之间。正因为这两个特性,这类合金在受力变形时会产生大量变形孪晶,还能表现出明显的加工硬化效果。这让它在强度与塑性的协同上远超传统合金^[4-5]。

早期研究聚焦于多主元合金的基础探索,如成分设计、相结构调控等。随着研究深入,“强韧性协同的微观机制”逐渐成为 CrCoNi 基合金的核心研究方向。近年来,本团队围绕 CrCoNi 基中熵合金的制备工艺与性能调控开展了系列研究,尤其在激光增材制造方面取得了重要进展。Lyu 等^[6]近期系统研究了选择性激光熔化制备 CoCrNi MEA 的微观结构各向异性及其对腐蚀行为的影响。本工作发现,通过 67° 旋转扫描策略可在合金中引入显著的微观结构取向差异,形成由堆垛层错与纳米孪晶构成的复合带结构,该独特组织通过增强界面能垒,促进了稳定钝化膜的形成,从而显著提升了合金在 NaCl 环境中的耐腐蚀性能。该研究不仅揭示了 SLM 工艺与微观结构及腐蚀性能之间的内在关联,也为通过工艺调控实现中熵合金强韧性与耐蚀性协同提升提供了新思路。2016 年,Gludovatz 等^[3]在《Nature Communications》上首次报道, CrCoNi 合金在 77 K 低温下的损伤容限特别优异,强度与韧性的结合达到当时多主元合金的最高水平,该发现让学界开始广泛关注其强韧机制。2017 年, Zhang 等^[7]进一步发现 CrCoNi 合金在变形过程中会形成三维层级孪晶网络。该网络既能通过孪晶界阻碍位错运动实现强化,又能为位错提供沿孪晶界面的滑移通道,从而保持高塑性,从微观层面上破解了“强度-延展性权衡”的难题。

近年来,相关研究进一步向工艺调控和环境适应性方向延伸。例如 Zhang 等^[8]采用不对称低温轧制(ACR)工艺制备 CrCoNi 基 MEA,结果显示,仅通过 ACR 工艺,1.6 速度比的试样抗拉强度能达 1340 MPa,后续退火还能实现强韧性协同提升。

现有研究对其强韧性协同的调控机制缺乏系统整合,且常温、低温环境下的机制差异尚未厘清。本工作主要梳理并归纳 CrCoNi 基 MEA 的强韧协同性能的调控机制,及工艺参数和环境因素对其性能的影响。

1 化学短程有序的调控作用

1.1 局域化学有序对缺陷演化的影响

MEA 因金属原子半径差异及原子间不同结合

力,会使其内部产生严重晶格畸变,从而影响位错运动,其产生的应力场与位错相互作用,在 MEA 中形成不均匀应变场,阻碍位错运动^[9]。CrCoNi 基 MEA 的晶格畸变并非原子随机排列下的均匀变形,而是源于 Cr、Co、Ni 原子因半径差异及结合力差异形成的局域化学有序(LCO)结构,原子在纳米尺度呈现非随机分布,典型表现为晶界或晶粒内部的 Cr-Co 团簇、Ni 原子富集区等局部有序组态。Jian 等^[10]针对纳米晶 CrCoNi 合金的研究证实,晶界处的 Co-Cr 有序团簇是 Shockley 不全位错(SPs)的优先形核位点。由于 Cr 与 Co 的原子半径差异及强结合力,Co-Cr 团簇内部会形成显著的局域应力场,使位错形核需克服更高的能量垒。同时,这种有序结构会增加 SPs 的滑移阻力,位错在穿越 Co-Cr 团簇时,需额外消耗能量以突破原子间的强键约束,导致位错运动速率降低,从而提升材料强度。如图 1(a)~(b)所示,经过 350 K 动态蒙特卡罗弛豫处理(350 K MDMC)的样品,无论是沿 $[1\bar{1}0]$ 还是 $[111]$ 晶向拉伸,应力峰值都明显高于原子随机分布的样品,直观体现出 Co-Cr 有序结构对强度的提升作用。如图 1(c)~(d)所示,成对化学短程有序(CSRO)参数的变化规律与位错运动过程相吻合。以 $[1\bar{1}0]$ 晶向变形为例,350 K MDMC 样品的 CSRO 参数在应变达到 0.08 前保持稳定,这表明该阶段位错被 Co-Cr 团簇阻碍,而当应变超过 0.08 后,参数才快速下降,说明大量位错突破了有序团簇的约束。图 1(e)的统计结果还显示,随着 Co-Cr 相互作用参数 α_{CoCr}^1 变得更负,即 Co-Cr 有序度更高,1 K 和 300 K 下不同晶向的极限强度均显著上升。Co-Cr 原子对之间更强的结合力意味着位错在切割这些有序团簇时需要破坏更多更强的金属键,从而导致派-纳力显著升高。由于存在这种局域化学键合强度决定的强化机制,所以与传统固溶体中仅依赖原子尺寸错配的强化相比, CrCoNi 基 MEA 的强化效率更高且对塑性的损害更小。

Cao 等^[11]的研究发现,温度诱导的晶格畸变会驱动 CrCoNi 合金晶界形成 Ni 原子团聚。Ni 原子半径较小且排列致密,其富集区的原子堆积密度较随机区域高 5%~8%,导致空位难以在该区域形成。即使形成空位, Ni 原子间的强结合力也会显著提高空位迁移能垒,有效抑制空位沿晶界的扩散与聚集,从而减少微裂纹的萌生。这种既强化位错又抑制空位的协同作用,是 CrCoNi 基合金既能保持高强度,又具备优异损伤容限的重要内在原因,也为通过调控局域化学有序优化合金性能提供了明确方向。

1.2 短程有序破坏与层错能的动态关联

循环加载下 CrCoNi 中熵合金短程有序(SRO)与

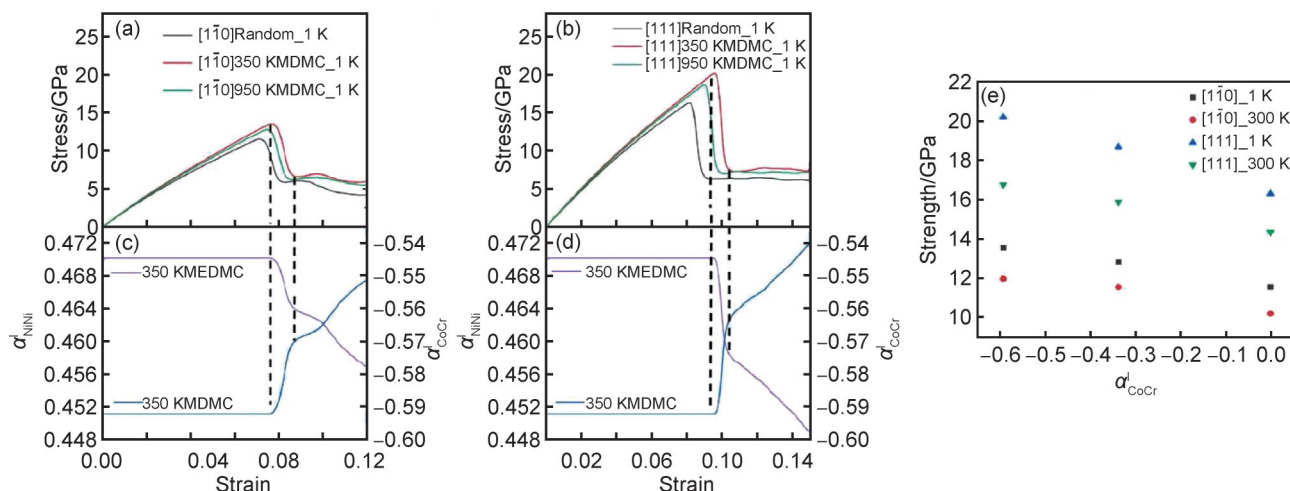


图1 单晶 CrCoNi 合金力学行为与化学短程有序的关联^[10]

(a), (b)沿 $[1\bar{1}0]$ 、 $[111]$ 取向拉伸应力-应变曲线; (c), (d)沿 $[1\bar{1}0]$ 、 $[111]$ 取向 CSRO 参数随应变变化; (e)极限强度与 Co-Cr 作用参数的关系

Fig.1 Correlation between mechanical behavior and chemical short-range order in single-crystal CrCoNi alloy^[10]

(a), (b) tensile stress-strain curves along $[1\bar{1}0]$ and $[111]$ orientations; (c), (d) variation of CSRO parameters with strain along $[1\bar{1}0]$ and $[111]$ orientations; (e) ultimate strength vs. Co-Cr interaction parameter

层错演化如图 2 所示。SRO 是 CrCoNi 基 MEA 原子尺度上的独特结构特征,是指 Cr、Co、Ni 原子在数个原子间距内的非随机排列,其稳定性与层错能呈正相关。SRO 结构越稳定,原子排列的规律性越强,层错形成需克服的能量壁垒越高,层错能也随之升高。一旦 SRO 结构被破坏,原子排布的无序性增加,层错能

会同步降低。Yang 等^[12]通过原位 4D-STEM 技术与纳米力学测试的联合研究证实,受力变形时位错滑移会直接切割并破坏局部 SRO 结构。在软区,低的堆垛层错能促进了堆垛层错和孪晶的形成(如图 2(c)所示),这些平面缺陷提供了大量的界面,增强了应变硬化能力。如图 2(d)所示,对应的总等效堆垛层错(SF)

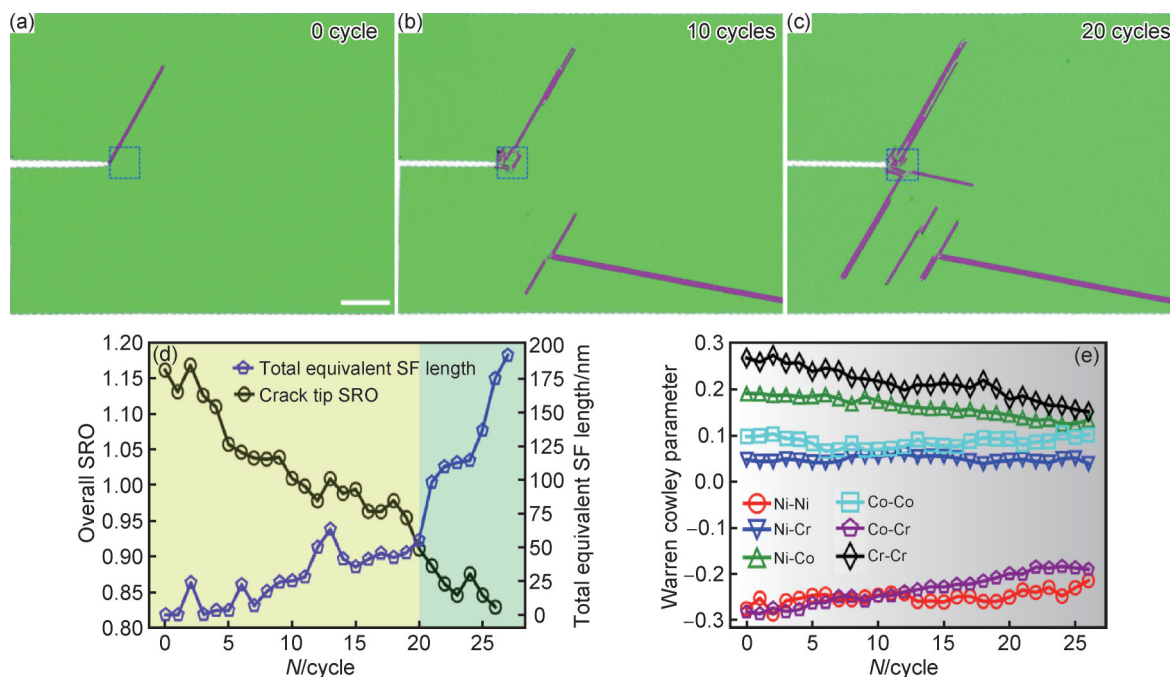


图2 循环加载下 CrCoNi 中熵合金 SRO 与层错演化^[12]

(a)~(c)裂纹尖端变形演变快照; (d)SRO 与总层错长度随循环次数变化; (e)近邻壳层 Warren-Cowley 参数演化

Fig.2 Evolution of SRO and stacking faults in CrCoNi MEA under cyclic loading^[12]

(a)~(c) deformation evolution snapshots near crack tip; (d) SRO and total SF length vs. cycle number;

(e) Warren-Cowley parameters evolution of nearest-neighbor shell

长度随循环次数增加显著上升,0循环时SF较短,20次循环后长度大幅增加,该现象印证了“循环加载中SRO破坏导致SF从可逆转变为不可逆”的分子动力学模拟结论。SRO结构的渐进破坏过程如图2(e)所示,随加载循环次数从0增加至25次,裂纹尖端SRO的Warren-Cowley参数绝对值逐渐减小,说明Cr-Co原子有序团簇随循环加载而逐步解体。循环加载过程中Cr-Co原子有序团簇的解体使系统进入高能态,即“再生”状态,从而使材料中出现软硬区共存的结构。在硬区,高的堆垛层错能保持了材料的强度。因软、硬区域变形不协调,在界面处诱发了几何必要位错堆积,产生额外应力场与加工硬化的强化机制。这种效应被称为HDI效应,由其诱发形成的结构能协同多种变形机制,从而实现材料的均匀塑性和高强度,在变形过程中持续维持强韧性协同。

2 缺陷交互与协同强化

在原子尺度的化学短程有序调控基础上,CrCoNi基MEA的强韧性协同进一步依赖于纳米尺度下的缺陷,如孪晶、位错、析出相的动态交互。这些缺陷并非孤立存在,而是通过制约协调的耦合关系构建起强化-增塑的平衡体系,这也是其力学性能超越传统合金的核心原因。

2.1 三维孪晶网络的形成与位错通道作用

室温拉伸CrCoNi中熵合金的缺陷与原子结构演化如图3所示。CrCoNi基合金中三维孪晶网络的形成是低层错能与位错运动协同作用的必然结果,其空间结构与动态演化直接决定了强韧性的平衡效率。研究表明,孪晶界面具备双重调控效应,既能优化材料内部位错的运动路径与滑移效率,又可诱导位错在界面处发生反应,二者共同作用可有效缓解位错塞积产生的高应力集中,从而显著提升材料的强度与韧性^[13]。

Ding等^[14]的研究表明,层错能是调控FCC金属变形机制的关键参数。随层错能降低,材料的晶粒细化机制会从位错分割主导转变为孪晶碎化主导,而CrCoNi合金约 $22\text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 的层错能恰好处在孪晶机制活跃的最优区间,这为三维孪晶网络的形成提供了热力学基础。Hua等^[15]通过分子动力学模拟指出CrCoNi合金的三维孪晶网络本质是原生孪晶(PTW)和共轭孪晶(CTW)组成的层级结构。如图3(d)所示,由平行分布的PTW与穿插于PTW之间的CTW相互交织形成,二者共同构成空间上的三维网络结构。

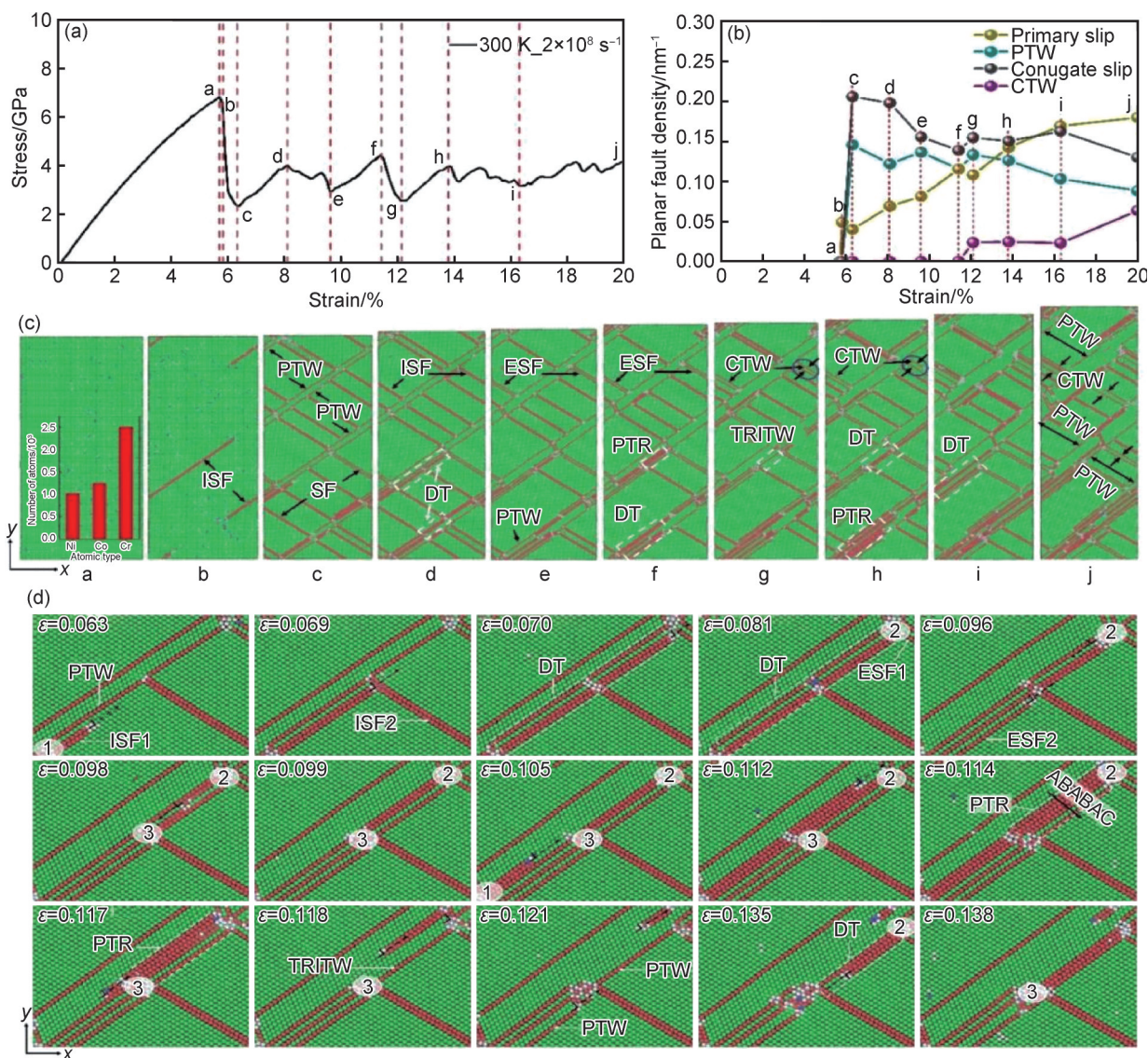
在93 K下CrFeCoNiPd合金中晶界与位错的相互

作用如图4所示。Ding等^[16]研究的低温原位TEM实验进一步揭示,这种网络结构在93 K时表现出更活跃的动态行为。晶界既能阻碍位错在倾斜滑移面上的运动,又能引导螺位错发生广泛交滑移,这种双重调控在低温下因热激活能降低而更加显著。如图4(a)所示,晶粒内滑移带E中的位错阵列在晶界前塞积,其相互作用激活了两个相邻晶粒中的4个新滑移系统,产生了约10个独立的滑移带。此外,从图4(b)可见,从同一晶界处有部分孪晶和纳米孪晶发射。晶界处这些多重变形机制的启动,与晶内变形相结合,为材料提供了优异的强度与延展性协同。

2.2 析出相的强化与增韧平衡

在CrCoNi基合金中,析出相与晶体缺陷在纳米尺度的交互是实现CrCoNi基MEA强韧化的核心。Zhao等^[17]在CoCrNi基体中引入 $L1_2$ 型 γ' 析出相,其结果表明,析出相通过有序强化成为位错运动的主要障碍,将合金的屈服强度大约由430 MPa显著提升至750 MPa。特别指出的是,析出相诱导的微观结构重构改变了主导的变形机制。对比图5(b)~(d)可知,纳米尺度的 γ' 相将基体分割成平均宽度仅约17 nm的狭窄通道,这极大地提高了临界孪晶应力,从而抑制了单相合金中常见的机械孪晶,转而激活了高密度的层错作为主要的塑性载体,如图6所示。对高应变下微观结构的分析显示,这些层错在变形过程中大量形成并贯穿晶粒。这些广泛分布的层错有效地分割了基体,其界面可作为位错运动的障碍,促使位错在其附近积累,从而显著增强了材料的加工硬化能力。这种从孪晶到层错的变形机制转变,在获得大幅强化的同时,依靠上述层错介导的持续应变硬化维持了高达45%的伸长率,清晰地揭示了通过调控析出相以引导有利的缺陷交互,是实现强韧协同的有效路径。

近年来,该设计理念得到了进一步的深化。例如,Liu等^[18]通过Ti/Mo共掺杂在CoCrNi合金中成功构建了 $L1_2$ 与 σ 相的双相析出结构。该研究表明,双相析出在提供显著沉淀强化的同时,其与位错的交互诱发了高密度的层错与Lomer-Cottrell锁,作为位错增殖的Frank-Read源,极大地增强了加工硬化能力,有效延缓了拉伸过程中的颈缩现象,从而使合金在约910 MPa的屈服强度下仍保持31%的高伸长率。Li等^[19]通过低温预时效与退火处理,在CoCrNi基合金中同时引入了完全再结晶的异质结构和高密度的层状 $L1_2$ 析出相。这种独特的微观结构协同地结合了异质变形诱导强化、沉淀强化和晶界强化,使合金获得了大约2000 MPa屈服强度和16%的伸长率。其优

图3 室温拉伸 CrCoNi 中熵合金的缺陷与原子结构演化^[15]

(a)应力-应变曲线;(b)缺陷密度演化;(c)原子结构表征;(d)局部缺陷演变

Fig.3 Defect and atomic structure evolution in CrCoNi MEA during room-temperature tension^[15]

(a)stress-strain curve;(b)defect density evolution;(c)atomic structure characterization;(d)local defect evolution

异的塑性源于共格 L1₂ 相界面、变形层错以及 L-C 锁的共同作用,保证了在高应力下的持续应变硬化。这些研究共同表明,对析出相-缺陷交互作用的纳米尺度设计与调控,是开发新一代高性能 MEA 的核心。

2.3 机制间的协同与竞争

由上述可见,CrCoNi MEA 的强韧性协同并非单一机制独立作用的结果,而是多种机制在不同条件下动态耦合的结果。机制间既可能通过互补实现协同,也可能因制约产生竞争。其主导模式强烈依赖于服役条件以及材料内在的微观结构。

Chen 等^[20]的研究表明,在循环加载条件下,不同晶体取向的晶粒会遵循截然不同的位错演化路径,导

致从宏观持续硬化到显著软化的差异化竞争行为。而在热机械处理路径下,如采用非对称深冷轧制与退火,可以构筑具有梯度特征与高密度退火孪晶的异质微观结构,从而协同利用位错、细晶及孪生等多种强化机制^[21]。此外,在高应变条件下,孪晶界可作为动态再结晶的优先形核点,诱发局部晶粒细化。这些新形成的等轴细晶具有随机取向,促进了多滑移系的启动,从而对塑性做出额外贡献。正如 Gao 等^[22]所报道,CrCoNi 合金在 2000 s^{-1} 的动态拉伸及 77 K 的低温下,实现了约 1.8 GPa 的真实极限抗拉强度与约 54% 的真实应变。然而,当合金中引入第二相析出物时,机制间的竞争关系便显现出来。这种竞争的核心在于,析出物会显著提高孪晶形核的难度。在单相 Cr-

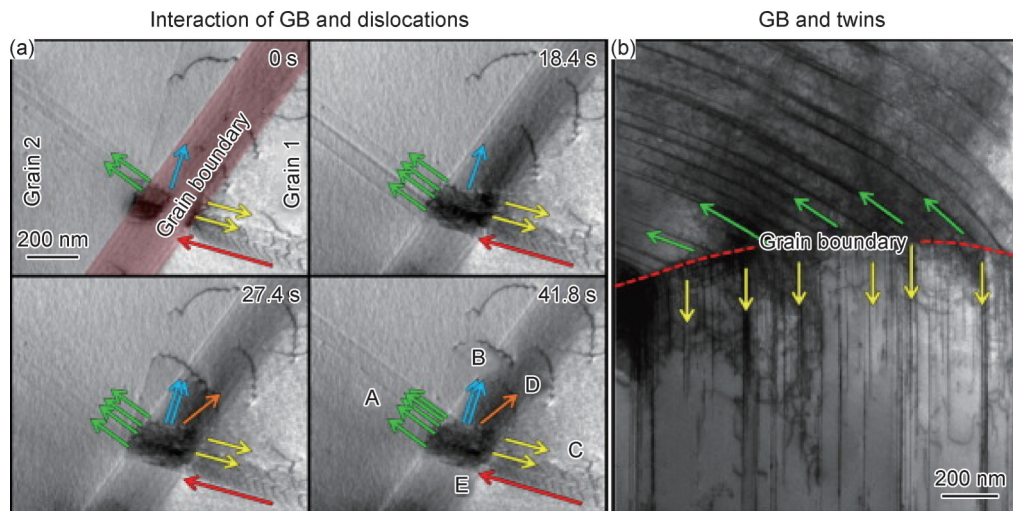


图4 93 K下CrFeCoNiPd合金中晶界与位错的相互作用^[16]

(a)晶界激活多滑移系;(b)晶界发射纳米孪晶

Fig.4 Interactions between grain boundaries and dislocations in the CrFeCoNiPd alloy at 93 K^[16]

(a)multiple slip systems activated by grain boundary;(b)nano-twins emitted from grain boundary

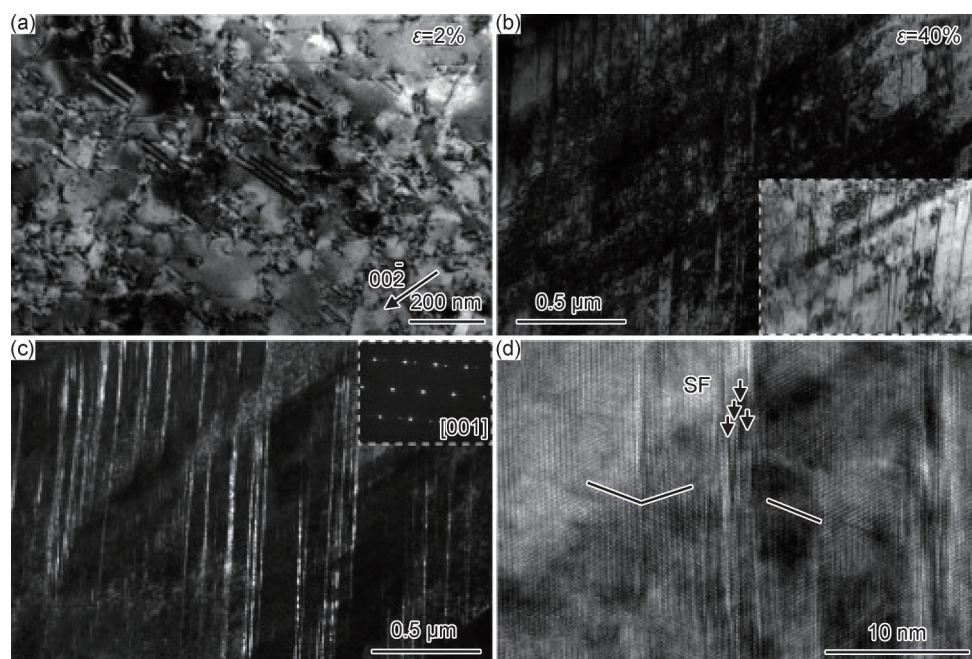


图5 单相CrCoNi MEA孪生主导变形组织^[17]

(a)2%形变明场 TEM;(b)40%形变明场 TEM;(c)40%形变暗场 TEM;(d)40%形变 HRTEM

Fig.5 Twinning dominant deformation mode in the CoCrNi MEA^[17]

(a)BF TEM after 2% deformation;(b)BF TEM after 40% deformation;(c)DF TEM after 40% deformation;(d)HRTEM after 40% deformation

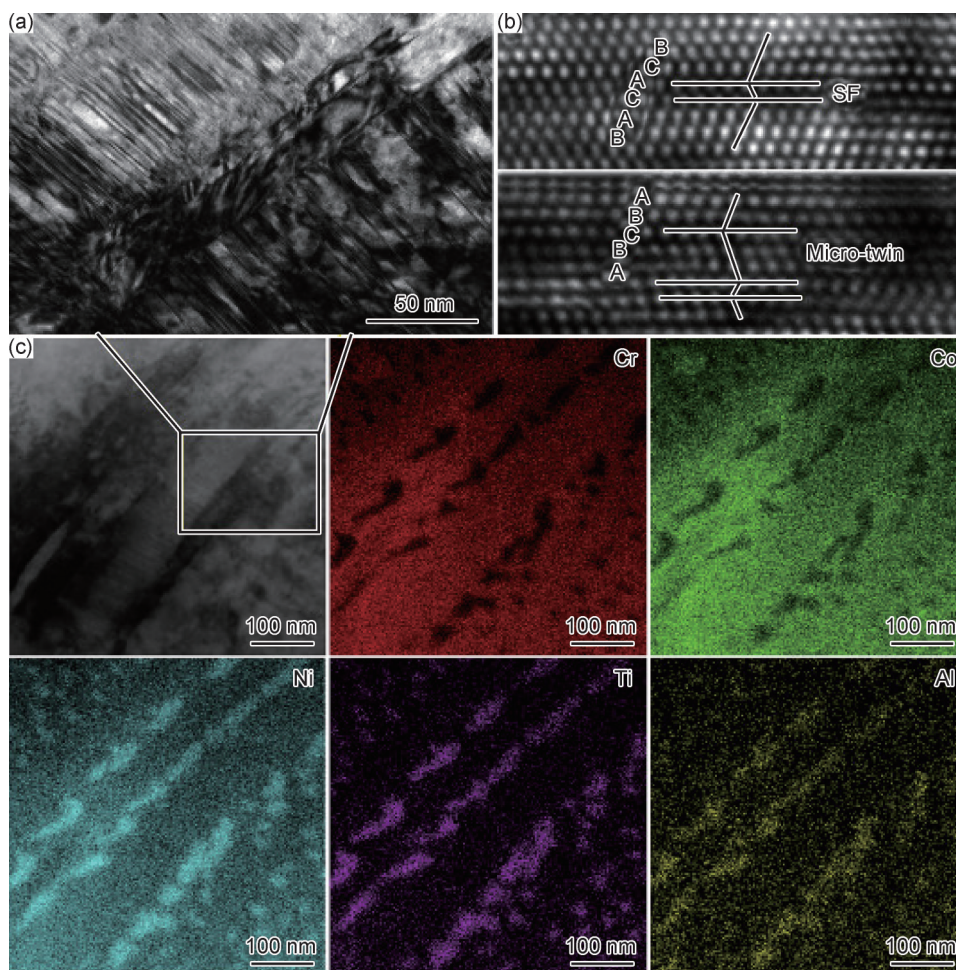
CoNi MEA 中,机械孪晶是关键塑性载体,但在引入纳米级析出相后,均匀分布的纳米析出相将基体分割成许多狭窄的通道,使得孪晶难以形核和扩展。

综上所述,CrCoNi 基合金的强韧性本质上是变形孪晶、位错滑移以及析出强化等多种机制复杂互动的体现。因此,要实现对这类合金性能的精准调控,必须结合原位表征等技术,深入理解各机制在不同条件下的贡献与交互规律。

3 工艺参数对强韧性的调控

3.1 热处理工艺的调控规律

CrCoNi MEA 虽然展现出出色的断裂韧性和损伤容限,但其室温屈服强度偏低,限制了部分结构应用。为进一步调控其性能,研究者们发展了多元化的热处理与微观结构调控策略,其核心物理思想可归结为在材料内部引入高密度的、与位错发生强交互作用

图 6 Al_3Ti_3 MEA 变形后层错与微孪晶亚结构^[17]

(a) 变形亚结构 TEM; (b) 层错与微孪晶 HRTEM; (c) 元素面分布 STEM-EDX

Fig. 6 Stacking fault and micro-twin substructures in deformed Al_3Ti_3 MEA^[17]

(a) TEM of deformed substructures; (b) micro-twins and HRTEM of stacking faults; (c) STEM-EDX elemental mapping

的纳米尺度界面。许双辉^[23]在 $(\text{CrCoNi})_{93}\text{Al}_4\text{Ti}_3$ MEA 研究发现,随着时效温度升高,合金屈服强度与抗拉强度持续提升,未时效样品屈服强度 (437 ± 8) MPa、抗拉强度 (904 ± 10) MPa,而在 800°C 时效后,二者分别提高至 (768 ± 4) MPa、 (1218 ± 6) MPa。该强度增量主要源于 L_{12} 型 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 纳米析出相产生的沉淀强化,其贡献远超晶界强化与固溶强化。同时,尽管断裂伸长率随时效温度上升呈逐渐下降趋势,但在 800°C 时效条件下仍保持 $(38.6 \pm 0.2)\%$ 的断裂伸长率。这一高塑性的维持得益于高温抑制了晶界不连续析出,且 L_{12} 相与基体之间的共格关系避免了严重的应力集中,从而保障了材料的塑性变形能力。除了通过合金化引入析出相这一路径外,形变热处理与微观结构设计也被广泛用于提升 CrCoNi 系合金的强韧性。Chen 等^[24]通过对 $(\text{CrCoNi})_{96}\text{V}_4$ 合金进行室温轧制及后续退火,发现再结晶形成的细晶组织与高密度退火孪晶成为强化的主要来源,在 900°C 退火后获得

了 678 MPa 的屈服强度与 26% 的伸长率的良好组合,同样实现了强度与塑性的良好匹配。更进一步, Feng 等^[25]采用一种复合工艺,即先对等原子比 CrCoNi 合金进行预冷轧变形与初次退火获得异质结构基体,再通过表面机械磨削处理在表面引入梯度纳米结构,最后经二次退火优化表层组织。梯度异质结构 CrCoNi MEA 组织与性能分布如图 7 所示,从图中可见,该工艺成功构筑了从表层纳米晶逐渐过渡至芯部粗晶的连续梯度异质结构,这种结构在变形时引发了强烈的异质变形诱导强化效应,能有效协调层间应变并积累几何必需位错,从而使合金实现了约 1.2 GPa 的超高屈服强度,同时依靠梯度的应力/应变分配维持了约 20% 的均匀延伸。这些研究共同表明,针对 CrCoNi MEA,热处理提供了沉淀强化、细晶/孪晶强化以及异质结构强化等多种有效的强化路径。综上所述,热处理对 CrCoNi MEA 强韧性的调控呈现多路径协同的特点。一方面,可通过时效处理引入共格纳米析出

相实现沉淀强化,在显著提升强度的同时,借助共格界面维持良好塑性。另一方面,通过形变与再结晶退火工艺,可获得细晶组织与高密度退火孪晶,兼顾强度与伸长率。此外,结合塑性变形与多步退火的复合工艺,可进一步构筑梯度或双峰异质结构,利用异质

变形诱导强化效应,协同提升材料的强度与均匀延伸。这些研究表明,热处理不仅可通过传统强化方式调控 CrCoNi MEA 的性能,还可通过“形变-热处理”协同设计,实现更具层次的结构调控,为突破强韧性权衡提供了多样化的工艺路径。

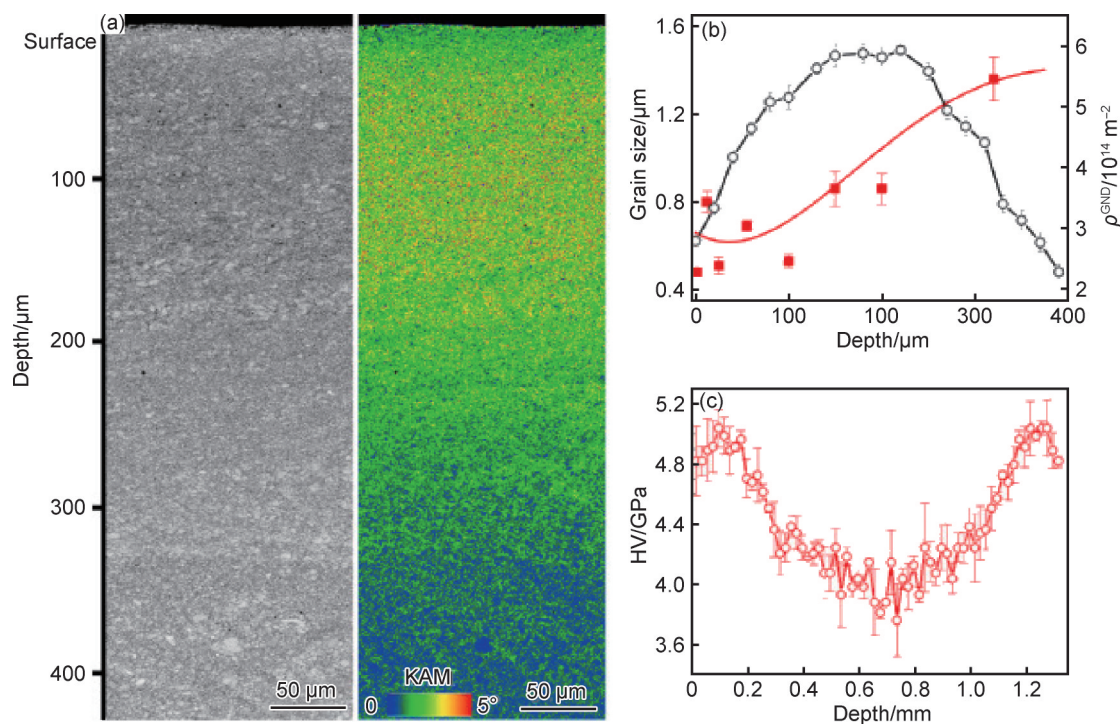


图7 梯度异质结构 CrCoNi MEA 组织与性能分布

(a)截面EBSD-IQ与KAM图;(b)晶粒尺寸、KAM值随深度变化;(c)横截面显微硬度分布^[25]

Fig.7 Microstructure and property distribution in gradient hetero-structured CrCoNi MEA

(a)cross-sectional EBSD-IQ and KAM maps;(b)grain size and KAM value with depth;(c)cross-sectional microhardness distribution^[25]

3.2 增材制造工艺的微观结构调控

激光功率通过调控 SLM 过程中粉末熔化充分性、熔池稳定性及微观缺陷,间接决定合金的致密度、强度与韧性协同水平。张泽希^[26]在 SLM 成型 CrCoNi MEA 的研究中发现发现,激光功率对致密度的调控直接影响强韧性协同效果:在 225~250 W 较低功率下,能量输入不足导致粉末未完全熔化,试样中存在多尺度孔隙缺陷;当功率提升至 275 W 时,致密度达到最优且缺陷最少;而功率进一步升高至 300~325 W 时,过高能量引发液滴飞溅与球化现象,导致孔隙再次增多。在 275 W 激光功率下合金形成“椭圆形长条状-月牙形”熔池,晶粒以细小胞晶与柱状晶交错分布,且 Cr、Co、Ni 元素分布均匀,无明显偏析。该微观组织通过晶界强化作用提升了合金强度,同时避免了局部脆化,使合金屈服强度达 695.40 MPa、断裂伸长率为 27.10%,表现出最优的强韧性协同效果。Li 等^[27]在研究中计算了体积能量密度,如式(1)所示:

$$VED = \frac{P}{vht} \quad (1)$$

式中:VED 为体积能量密度; P 为激光功率; v 为激光扫描速度; h 为剖面线距离; t 为层厚。通过系统调控激光功率与扫描速度,研究其对 CrCoNi MEA 组织与性能的影响。研究发现,随着激光功率升高或扫描速度降低,织构由低 VED 下的 $\langle 100 \rangle$ //构建方向(BD)逐渐转变为高 VED 下的 $\langle 110 \rangle$ //BD。在高 VED 条件下,深熔池对前一层进行重熔,热流方向发生改变,促使更多晶粒沿 $\langle 110 \rangle$ 方向生长。此外, $\langle 110 \rangle$ //BD 织构激活了更多滑移系,有利于位错滑移与孪生行为,增强了材料的抗塑性变形能力,延缓了断裂过程,从而在 CoCrNi MEA 中实现了强度、延展性及机械各向异性的良好平衡。Jung 等^[28]对 SLM 成型 CrCoNi MEA 的深入研究进一步证实了工艺参数优化的决定性作用。通过系统筛选将激光功率与扫描速度分别优化至 240 W 与 $533 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,在此参数下获得了高达

99.97%的致密度。其有限元模拟结果显示,SLM过程高达 $3.2 \times 10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 的冷却速率是形成高位错密度与细小晶粒结构的关键,这为SLM态合金的高强度提供了直接的微观机理解释。尤为重要的是,该研究发现在150 K的低温环境下,合金能同时实现强度与塑性的显著提升,这主要归因于位错、变形孪生以及(hexagonal close-packed, HCP)亚结构等多种变形机制的协同作用。这一发现不仅印证了通过SLM工艺可获得强韧性协同优异的组织,更揭示了其在极端环境下的巨大应用潜力。

3.3 塑性变形工艺的梯度结构强化

超声振动辅助表面摩擦处理(UV-SFT)通过静态压力与高频超声振动的协同作用,在CrCoNi MEA表面诱发了显著的梯度塑性变形。该过程中,碳化钨压头施加的静态力为材料提供基础塑性应变,而同时施加的超声振动则产生动态冲击应力波。这种应力波在材料内部传播时,通过反射、折射与位错、晶界等晶体缺陷发生交互作用,从而显著增强了塑性变形的驱动力与深度,最终形成由表及里的梯度晶粒/孪晶结构。作为一种新的塑性变形技术,超声振动辅助成形近年来受到广泛关注。郝新月^[29]以CrCoNi MEA为研究对象,证实经UV-SFT处理后,可在材料表面成功构筑厚度约1.10 mm的梯度纳米结构。在此结构中,高密度的孪晶界发挥关键作用。它们既能作为有效的障碍,阻碍位错运动、缩短其平均自由程,通过动态霍尔-佩奇效应提升材料强度,又能允许位错在界面处分解为不全位错并被吸收,从而缓解局部应力集中,避免过早的脆性断裂,实现了强化与增韧的协同。从最表层的纳米晶,到芯部的粗晶,晶体结构呈连续梯度分布。这种结构使拉伸过程中的应力与应变能够沿深度方向平缓传递。表层纳米晶粒在芯部材料的约束下产生高横向应力,可激活更多滑移系以容纳位错;同时,过渡区平滑的微观结构变化有效避免了性能突变引起的应力集中,延缓了颈缩与裂纹的萌生。最终,该梯度结构使材料突破了强度与塑性之间的传统权衡,实现了高强度与高塑性的优异协同。Lu等^[30]采用高能喷丸在CrCoNi中成功构建了厚度约350 μm 的梯度纳米晶结构,实现了约1215 MPa的屈服强度、约1524 MPa的抗拉强度,并保持23.0%的断裂伸长率。总而言之,UV-SFT技术通过应力耦合,在CrCoNi中熵合金中构建了以高密度孪晶为核心的梯度纳米结构。这种独特的结构不仅通过动态霍尔-佩奇效应显著提升了强度,更通过促进位错在孪晶界的可逆活动有效释放了应力集中,从而实现了强化与增韧的优异协同。

4 温度的影响

传统金属材料通常面临强度和韧性难以协同的困境,尤其是在低温环境下,强度提升往往以韧性急剧下降为代价。然而,研究表明CrCoNi MEA成功打破了这一桎梏,其在低温下展现出的强韧性组合甚至超越了目前已知的大多数金属材料。温度对CrCoNi MEA力学行为的影响本质上是通过改变其主导变形机制来实现的。随着温度降低,变形机制从位错滑移为主,逐步激活纳米孪生、层错乃至应力诱导相变,从而在提升强度的同时维持甚至增强韧性。2016年,Gludovatz等^[31]系统报道了CrCoNi合金在低温条件下呈现的卓越力学性能。当温度降至77 K时,其拉伸强度提升至约1.3 GPa,断裂应变高达约90%,裂纹扩展断裂韧性达到了430 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。微观结构分析表明,低温环境显著促进了纳米尺度变形孪晶的形核与增殖。这些变形孪晶一方面作为有效的位错障碍,通过动态霍尔-佩奇效应贡献强度,另一方面通过提供持续的应变硬化容量,延缓塑性失稳,从而在强度提升的同时维持卓越的损伤容限^[32]。Slone等^[33]进一步阐释了温度对不同结构域变形行为的差异化调控作用。在77 K下,该合金的屈服强度达到约1556 MPa,同时其断裂韧性仍保持在约146 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 的水平。其微观机理在于,低温不仅增强了软质再结晶区通过位错滑移、层错及纳米孪晶等多重机制耗散能量的能力,更激活了在室温下难以触发的应力诱导面心立方六方密堆积结构相变。这一相变过程作为额外的能量耗散途径,显著提升了材料的本征韧性。综合来看,温度对CrCoNi基MEA性能的调控呈现机制驱动、结构依赖的特点。对于单相均匀结构,低温主要通过激活纳米孪生来协同提升强韧性;而对于异质结构,低温则进一步激发了相变等辅助变形机制,在异质变形诱导强化的基础上,实现了更高水平的强韧平衡。

5 合金元素的影响

在MEA体系中引入金属元素可进一步提升合金的力学性能。然而,合金化效应呈现出显著的多样性。Zhang等^[34]在CrCoNi中添加Al和Ta,报道了低温下形成“纳米孪生-层级层错-L-C锁”的复杂缺陷网络,实现强度与韧性同步提升。与之相反,常慧^[35]发现Si的引入会促进过多HCP相的生成,从而导致合金塑性显著下降。研究表明,适量的Mo添加可通过降低层错能来优化性能,但过量的Mo则可能引发脆性 μ 相的析出^[36]。这些研究共同表明,合金元素通过影响

层错能、引入析出相或诱发相变,综合调控着孪生、层错、相变等低温变形机制之间的竞争与协同关系,最终决定了材料在极端环境下的性能表现。

6 未来发展趋势

多主元合金突破了传统合金单一主元的设计范式,其独特的高熵效应、晶格畸变效应及缓慢扩散效应等,协同赋予了材料优异的高温组织稳定性、耐腐蚀性以及高强度-塑性平衡等卓越的综合性能。这不仅突破了传统金属材料在极端环境下的性能极限,也为航空航天、深海装备及新一代能源装备等关键领域提供了关键材料支撑,展现出广阔的应用前景。

作为多主元合金的典型代表,CrCoNi基合金因其出色的强韧性组合而备受关注。目前,学界对其在低温条件下的变形行为与强韧化机理,如多重孪生、相变诱导塑性等,已形成了较为系统的认识。然而,该合金在室温及近室温这最主要服役温区下的主导塑性载体,及其随应变演化的动态规律尚不清晰,特别是化学短程序在室温动态变形中的演化路径及其对层错能的重整化效应,这是理解其室温强韧化机制的关键。同时,关于腐蚀环境对其强韧性协同作用的影响也缺乏系统报道,这在一定程度上制约了其工程化应用进程。

展望未来,研究需从实验室环境向实际服役工况深化。一方面,应着力发展在热-力-化学多场耦合条件下,对CrCoNi合金性能演化规律与损伤机制的表征技术,系统性揭示其环境适应性。另一方面,需结合先进原子尺度模拟与跨尺度表征手段,深入解析从原子尺度CSRO到宏观性能的关联机制,为该类高性能合金的精准设计及在苛刻环境下的安全、可靠应用提供理论支撑与数据保障。

参考文献

- [1] 李天昕,王书道,卢一平,等.高熵合金材料研究进展与展望[J].中国工程科学,2023,25(3):170-181.
Li T X, Wang S D, Lu Y P, et al. Research progress and prospect of high-entropy alloy materials[J]. Strategic Study of CAE, 2023, 25(3):170-181.
- [2] 张彪,张明赫,季泽,等.面心立方中熵合金强韧化及力学性能研究进展[J].精密成形工程,2024,16(8):197-211.
Zhang B, Zhang M H, Ji Z, et al. Research progress on strengthening and toughening and mechanical properties of face-centered cubic medium-entropy alloys[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2024, 16(8):197-211.
- [3] 潘云炜,董安平,杜大帆,等.CrCoNi基多主元合金研究进展[J].中国材料进展,2021,40(4):241-250.
Pan Y W, Dong A P, Du D F, et al. Research progress of CrCoNi-based multi-component alloys[J]. Materials China, 2021, 40(4):241-250.
- [4] 刘思聪,朱和国.CrCoNi三元中熵合金强化方法的研究进展[J].热加工工艺,2023,52(7):1-6.
Liu S C, Zhu H G. Research progress on strengthening method of CrCoNi ternary medium entropy alloys[J]. Hot Working Technology, 2023, 52(7):1-6.
- [5] 陈今良,冯中学,易健宏.CrCoNi中熵合金变形中位错与李晶协调变形机制[J].材料导报,2022,36(14):178-183.
Chen J L, Feng Z X, Yi J H. Coordination deformation mechanism between dislocation and twin in CrCoNi medium entropy alloy[J]. Materials Reports, 2022, 36(14):178-183.
- [6] Lyu X Y, Wang J F, Sun W T, et al. Anisotropy of microstructure and corrosion resistance of CoCrNi medium-entropy alloy fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2026, 261:103-120.
- [7] Zhang Z J, Sheng H W, Wang Z J, et al. Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate exceptional strength-ductility-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy[J]. Nature Communications, 2017, 8:14390.
- [8] Zhang Z Y, Wu Y Z, Bhatta L, et al. Mechanical properties and microstructure evolution of a CrCoNi medium entropy alloy subjected to asymmetric cryorolling and subsequent annealing[J]. Materials Today Communications, 2021, 26:101776.
- [9] 张琳冰,王军,闫娜,等.低层错能CrCoNi基(中)高熵合金的强化方法研究[J].铸造技术,2024,45(2):99-113.
Zhang L B, Wang J, Yan N, et al. Research progress on strengthening methods for CrCoNi-based medium- or high-entropy alloys with low stacking fault energy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(2):99-113.
- [10] Jian W R, Xie Z C, Xu S Z, et al. Effects of lattice distortion and chemical short-range order on the mechanisms of deformation in medium entropy alloy CoCrNi[J]. Acta Materialia, 2020, 199:352-369.
- [11] Cao F H, Chen Y, Zhao S T, et al. Grain boundary phase transformation in a CrCoNi complex concentrated alloy[J]. Acta Materialia, 2021, 209:116786.
- [12] Yang Y, Yin S, Yu Q, et al. Rejuvenation as the origin of planar defects in the CrCoNi medium entropy alloy[J]. Nature Communications, 2024, 15:1402.
- [13] 周皓天.CrCoNi中熵合金梯度孪晶结构设计与增韧研究[D].西安:西安石油大学,2024.
Zhou H T. Design and toughening of gradient twin in CrCoNi medium entropy alloy[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2024.
- [14] Ding L, Hilhorst A, Idrissi H, et al. Potential TRIP/TWIP coupled effects in equiatomic CrCoNi medium-entropy alloy[J]. Acta Materialia, 2022, 234:118049.
- [15] Hua D P, Liu X R, Wang W, et al. Formation mechanism of hierarchical twins in the CoCrNi medium entropy alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 140:19-32.
- [16] Ding Q Q, Fu X Q, Chen D K, et al. Real-time nanoscale observation of deformation mechanisms in CrCoNi-based medium- to

- high-entropy alloys at cryogenic temperatures [J]. *Materials Today*, 2019, 25: 21-27.
- [17] Zhao Y L, Yang T, Tong Y, et al. Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2017, 138: 72-82.
- [18] Liu X S, Li R, Li A X, et al. A novel high-strength and high-ductility CoCrNi medium entropy alloy by Ti/Mo co-doping [J]. *Materials Letters*, 2022, 326: 132929.
- [19] Li A X, Kang K W, Zhang J S, et al. Pursuing ultrahigh strength - ductility CoCrNi-based medium-entropy alloy by low-temperature pre-aging [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 220: 115-128.
- [20] Chen F H, Gui Y, An D Y, et al. *In-situ* electron channeling contrast imaging of cyclic deformation mechanisms in CrCoNi medium-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2025, 301: 121622.
- [21] Wang R, Hu L, Geng P H, et al. Deformation and strengthening mechanism of non-equiatom CoCrNi medium entropy alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2025, 924: 147864.
- [22] Gao P, Ma Z H, Gu J, et al. Exceptional high-strain-rate tensile mechanical properties in a CrCoNi medium-entropy alloy [J]. *Science China Materials*, 2022, 65(3): 811-819.
- [23] 许双辉. 热处理对铝钛微合金化CrCoNi中熵合金组织与性能的影响 [D]. 长沙: 中南大学, 2023.
- Xu S H. Effect of heat treatment on microstructure and properties of Al-Ti microalloyed CrCoNi medium entropy alloy [D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [24] Chen J L, Lai Q, Zhao X G, et al. Effect of room temperature rolling and annealing on microstructure and mechanical properties of (CrCoNi)₉₆V₄ medium entropy alloy [J]. *Intermetallics*, 2024, 174: 108468.
- [25] Feng H Q, Zhang H Z, He Z H, et al. Enhanced strength-ductility synergy in a gradient hetero-structured CrCoNi medium-entropy alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 33: 7491-7502.
- [26] 张泽希. CrCoNi中熵合金选区激光熔化成型及后处理工艺研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2022.
- Zhang Z X. Study on selective laser melting forming and post treatment process of CrCoNi medium entropy alloy [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2022.
- [27] Li C Z, Jain M, Liu Q, et al. Multi-scale microstructure manipulation of an additively manufactured CoCrNi medium entropy alloy for superior mechanical properties and tunable mechanical anisotropy [J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 84: 104104.
- [28] Jung K H, Tran M T, Shan Z T, et al. Correlation of cryogenic deformation mechanisms to excellent strength-ductility of CrCoNi medium entropy alloy processed by selective laser melting [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 22: 2297-2315.
- [29] 郝新月. 超声辅助制备梯度CrCoNi中熵合金强韧化研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2023.
- Hao X Y. Study on strengthening and toughening of gradient CrCoNi medium-entropy alloy prepared by ultrasonic-assisted method [D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2023.
- [30] Lu W J, Luo X, Ning D, et al. Excellent strength-ductility synergy properties of gradient nano-grained structural CrCoNi medium-entropy alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 112: 195-201.
- [31] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10602.
- [32] Jiang K, Li J G, Gan B, et al. Dynamically compressive behaviors and plastic mechanisms of a CrCoNi medium entropy alloy at various temperatures [J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2022, 38 (5): 421550.
- [33] Slone C E, Mazánová V, Kumar P, et al. Partially recrystallized microstructures expand the strength-toughness envelope of CrCoNi medium-entropy alloy [J]. *Communications Materials*, 2024, 5: 263.
- [34] Zhang D D, Zhang J Y, Kuang J, et al. 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.
- [35] 常慧. CrCoNi基中熵合金的应变率/温度相关力学性能和变形机理研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- Chang H. Study on strain rate/temperature dependent mechanical properties and deformation mechanism of CrCoNi based medium-entropy alloys [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [36] Rezayat M, Yadegari B, Kwon H, et al. Cryogenic tensile behavior of CoNiCrMo medium entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1005: 176134.

基金项目: 江苏省大学生创新创业训练计划资助项目(S202510287060)

收稿日期: 2025-11-26; 录用日期: 2025-12-20

通讯作者: 王建峰(1989—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为激光焊接及再制造技术研究, 联系地址: 江苏省南京市江宁区将军大道29号南京航空航天大学将军路校区(211106), E-mail: wangjianfeng@nuaa.edu.cn

(本文责编: 张宝玲)