

# 合金组元与含量对激光熔覆高熵合金涂层的影响研究综述\*

张志彬<sup>1</sup> 张舒研<sup>1,2</sup> 陈永雄<sup>1</sup> 高洋洋<sup>2</sup> 梁秀兵<sup>1</sup>

(1. 军事科学院国防科技创新研究院 北京 100071;

2. 浙江大学海洋学院 舟山 316021)

**摘要:** 高熵合金被视为是近年来合金化理论的一次创新,打破了传统合金以一种或两种金属元素为主元的设计理念,将合金设计体系扩展到以五种及以上元素为主元的领域,由于能够组成高熵合金的元素种类繁多且含量可调,所以具有巨大的开发潜力。激光熔覆技术作为一种先进的新型材料表面改性技术与装备维修技术,与高熵合金结合,可为该合金材料的应用开辟出新的空间。通过对现有研究梳理,归纳总结激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能、硬度与摩擦磨损性能以及抗高温氧化性能的性能强化机理;概括分析常见高熵合金的组成元素及其含量变化,对激光熔覆技术制备合金涂层组织结构和性能的影响,为高熵合金涂层组元的选取提供借鉴参考。最后指出激光熔覆高熵合金涂层在当前研究中的不足与仍需深入研究的问题,展望了高熵合金的应用前景与未来的研究方向。系统梳理 Al、Ti、Nb、Mo、Ni、Si、B、C 等合金化元素对激光熔覆技术制备高熵合金涂层组织结构和性能的影响规律和作用效果,为激光熔覆高熵合金涂层的合金分成设计提供理论指导。

**关键词:** 高熵合金涂层; 激光熔覆; 合金组元; 组织结构; 性能特点

**中图分类号:** TG146

## Effects of Alloy Components and Contents on High Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding: A Review

ZHANG Zhibin<sup>1</sup> ZHANG Shuyan<sup>1,2</sup> CHEN Yongxiong<sup>1</sup> GAO Yangyang<sup>2</sup> LIANG Xiubing<sup>1</sup>

(1. Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences of the PLA of China, Beijing 100071, China;

2. Ocean College, Zhejiang University, Zhoushan 316021, China)

**Abstract:** High entropy alloys are regarded as an innovation of alloying theory. They break the traditional design concept of alloy with one or two metal elements as components, and extend the alloy design system to the field with five or more elements as components. High entropy alloys have great potential for development because of the variety and adjustable content of elements. The coatings prepared by laser cladding can be seen as an advanced new material surface modification and equipment maintenance technology. The combination of laser cladding technology and high entropy alloys opens up a new area for its application. Based on the analysis of the existing research foundation, the strengthening mechanism of corrosion resistance, hardness, friction and wear resistance and high-temperature oxidation resistance properties of high entropy alloy coatings using laser cladding were summarized. The influence of common high entropy alloy elements and content changes on the microstructure and properties of alloy coatings prepared by laser cladding were analyzed generally. It is hoped to provide reference for the composition selection of high entropy alloy coatings. In the end, the shortcomings of laser-cladded high entropy alloy coatings in the current researches and the problems that need to be further studied were pointed out. The application prospects and future research directions of high entropy alloys were prospected. Herein, the effects of Al, Ti, Nb, Mo, Ni, Si, B and C elements on the microstructure and properties of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding technology were systematically reviewed, looking forward to offering theoretical guidance for the design of laser-cladded high entropy alloy coatings.

**Keywords:** high entropy alloy coatings; laser cladding; alloy components; microstructure; performance features

\* 国家重点研发计划项目(2018YFC1902400)、国家自然科学基金(51975582)和北京市自然科学基金(2212055)资助项目。

Fund: Supported by National Key Research and Development Program of China (2018YFC1902400), National Natural Science Foundation of China (51975582), and Natural Science Foundation of Beijing, China(2212055).

20210512 收到初稿, 20210726 收到修改稿

## 0 前言

高熵合金是近年来材料科学发展的新兴热点之一,从热力学“熵”的角度突破了传统合金材料以单一组元或双组元的设计理念,有望突破传统合金材料的性能极限<sup>[1]</sup>。因其具有“高混合熵”的特点,同时受到晶格畸变效应、迟滞扩散效应以及性能上的“鸡尾酒”效应共同影响,所以普遍具有比传统合金更为优异的力学性能、耐腐蚀性能、摩擦磨损性能以及其他功能特性等<sup>[2-4]</sup>。

激光熔覆技术是20世纪70年代随着大功率激光器的开发而逐渐发展起来的一种先进的新型材料表面改性技术<sup>[5]</sup>。该项技术具有能量密度高、冷却速度快( $10^4 \sim 10^6$  K/s)、可控性好、稀释率低( $<5\%$ )且对基体的热影响小等特点,所以相比热喷涂技术制备涂层而言,应用此工艺制备出的涂层能与基体材料完全冶金结合,获得的组织结构更为均匀致密,微观缺陷也更少<sup>[6-8]</sup>。因此激光熔覆技术也成为国家绿色再制造技术的重要支撑技术之一。目前,激光熔覆技术主要用于制备钴基、镍基、铁基合金涂层以及添加陶瓷颗粒增强的合金涂层。而利用该技术制备高熵合金涂层的研究不足十年,主要聚焦于涂层的组织结构、性能特点以及合金涂层中一些元素含量的变化对涂层的微观结构与综合性能(如力学、耐腐蚀、摩擦磨损等)的影响规律等。

采用激光熔覆技术制备得到了综合性能突出的高熵合金涂层,大大拓宽了高熵合金材料的应用范围。合金化是优化合金性能的主要方式之一,通过调整合金体系中某一元素的含量或添加少量其他合金化元素(如Al、Mo、V、Ti、Ni、Cu、B、Si等),研究合金化对合金涂层组织结构与性能的影响规律,也是该领域的主要研究内容之一<sup>[9]</sup>。鉴于此,本文重点梳理了激光熔覆高熵合金涂层的性能强化机理;分析了常见合金组元对激光熔覆技术制备高熵合金涂层组织结构与性能的影响;最后,指出该领域下存在的待解决问题,并展望了高熵合金涂层的应用前景与未来的研究方向,希望为获得综合性能突出的高熵合金涂层以及合金组元的选取提供参考。

## 1 激光熔覆高熵合金涂层性能强化及其机理分析

### 1.1 耐腐蚀性能

材料的腐蚀会加速其使用过程中的失效,进而威胁到材料的安全服役,造成重大经济损失。在当

今加快建设海洋强国的背景下,面对日益极端苛刻的海洋环境,了解材料腐蚀行为,延长大型装备使用寿命,开发新型具有强抗腐蚀能力的金属结构材料正当其时。激光熔覆高熵合金涂层耐蚀机理可以概括为以下三点:

(1) 高熵合金的性能主要是由多种主元共同决定的。因为高熵合金存在热力学上的高熵效应,高混合熵会有利于随机互溶固溶体的形成,在增加合金系混乱程度的同时,降低合金原子有序化和偏析的倾向,增进合金组元间的相溶性,因此相比传统合金而言,高熵合金更易形成单一的固溶相或非晶组织<sup>[10-11]</sup>。进一步地,通过减少电偶腐蚀作用与微电池数量,提高高熵合金涂层的耐腐蚀性能。

(2) 在合金中添加适量的强耐蚀性元素或可自发形成钝化膜的金属元素(如Cr、Nb、Ni、Al、Mo、Co和Cu等)有利于在高熵合金涂层表面形成钝化膜,进而对基体起到保护作用。通常,在高浓度的氧化性酸中(如盐酸、硫酸、硝酸等),上述元素易被氧化形成致密的氧化膜(如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 等),可以降低腐蚀速率<sup>[12]</sup>。而在碱性溶液中,合金表面的耐蚀性元素可与溶液中 $\text{OH}^-$ 离子形成难溶的氢氧化物<sup>[13]</sup>,类似地也会形成一层致密的钝化膜(如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等),有效抑制电化学反应的发生,从而提高高熵合金涂层的耐蚀性能。

(3) 相比超音速火焰喷涂与高速电弧喷涂等热喷涂工艺制备涂层而言,通过激光熔覆技术制备的高熵合金涂层对基体热影响较小,可获得更加细小均匀的显微组织,成分偏析度与孔隙率也更小<sup>[14-15]</sup>。因此,利用该技术制备出的高熵合金涂层普遍具有优异的耐腐蚀性能。

### 1.2 硬度与摩擦磨损性能

涂层的硬度与摩擦磨损性能不仅和制备工艺有关,而且与合金组元、涂层的微观形貌以及相结构紧密相连。激光熔覆技术具有快速熔化和凝固的特点,所以该工艺制备的高熵合金涂层可以看作一个非平衡凝固过程,因此有利于避免合金在凝固过程中出现成分偏析,得到均匀细化的凝固组织<sup>[16-18]</sup>。此外,该工艺制备的涂覆层往往会形成面心立方结构(Faced-centered cubic, FCC)、体心立方结构(Body-centered cubic, BCC)、Laves相结构以及非晶组织,其中BCC相的硬度普遍比FCC相高,而在基体表面生成的硬质Laves相可起到第二相强化的作用,非晶组织自身具有高强高硬和良好的耐磨性能等特点,这些相结构均可使涂层的硬度与摩擦磨损

性能得到提升。

目前研究发现,通过调整合金成分配比、添加少量合金化元素(如 Cu、Mo、Ni、Ti、V、Al 等)及优化热处理与熔炼方式等也能促进涂层的硬度与摩擦磨损性能得到提升<sup>[19-20]</sup>。因为高熵合金具有“多组元”的特点,各种元素的原子在晶体中随机占位,所以在高熵合金固溶体相中很难区分溶质与溶剂原子。由于组成高熵合金的元素原子尺寸各有差异,所以能

够通过加剧晶格畸变效应阻碍位错运动,增大微观应力,降低原子扩散速率,进而提升合金的硬度与强度。一般而言,组成高熵合金的组元不同,其相结构与合金的综合性能也具有显著差异,所以在设计高熵合金的时候,需要结合预期性能合理选择合金组元。表 1 总结了高熵合金涂层常用元素的密度、原子半径、电负性、价电子浓度、熔点以及晶体结构等<sup>[2,21]</sup>。

表 1 高熵合金常用元素的基本理化参数<sup>[2, 21]</sup>

Table 1 Basic characteristic parameters of several common elements used in high entropy alloys<sup>[2, 21]</sup>

| Element | Density/( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | Atomic radius/pm | Electronegativity | Valence electron concentration | Melting point/ $^{\circ}\text{C}$ | Crystal structure |
|---------|-------------------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| Al      | 2.70                                      | 143.1            | 1.61              | 3                              | 660                               | fcc               |
| B       | 2.34                                      | 82.0             | 2.04              | 3                              | 2 300                             | hcp               |
| C       | 2.27                                      | 91.4             | 2.55              | 4                              | 3 550                             | hcp               |
| Ca      | 1.55                                      | 197.3            | 1.00              | 2                              | 839                               | fcc               |
| Ce      | 6.76                                      | 182.5            | 1.12              | 3                              | 798                               | fcc               |
| Co      | 8.90                                      | 125.3            | 1.88              | 9                              | 1 495                             | hcp               |
| Cr      | 7.20                                      | 124.9            | 1.66              | 6                              | 1 857                             | bcc               |
| Cu      | 8.92                                      | 127.8            | 1.90              | 11                             | 1 083                             | fcc               |
| Fe      | 7.86                                      | 124.1            | 1.83              | 8                              | 1 535                             | bcc               |
| Hf      | 13.31                                     | 156.4            | 1.30              | 4                              | 2 227                             | hcp               |
| La      | 6.15                                      | 187.7            | 1.10              | 3                              | 920                               | hcp               |
| Mg      | 1.74                                      | 160.0            | 1.31              | 2                              | 649                               | hcp               |
| Mn      | 7.44                                      | 136.6            | 1.55              | 7                              | 1 244                             | sc                |
| Mo      | 10.20                                     | 136.2            | 2.16              | 6                              | 2 617                             | bcc               |
| Nb      | 8.57                                      | 142.9            | 1.60              | 5                              | 2 468                             | bcc               |
| Ni      | 8.90                                      | 124.6            | 1.91              | 10                             | 1 453                             | fcc               |
| P       | 1.83                                      | 106.0            | 2.19              | 5                              | 44                                | sc                |
| Si      | 2.33                                      | 115.3            | 1.90              | 4                              | 1 414                             | Diamond cubic     |
| Ta      | 16.6                                      | 143.0            | 1.50              | 5                              | 2 996                             |                   |
| Ti      | 4.51                                      | 146.2            | 1.54              | 4                              | 1 660                             | hcp               |
| V       | 6.10                                      | 132.1            | 1.63              | 5                              | 1 890                             | bcc               |
| W       | 19.35                                     | 137.0            | 2.36              | 6                              | 3 410                             | bcc               |
| Y       | 4.48                                      | 181.0            | 1.22              | 3                              | 1 523                             | hcp               |
| Zn      | 7.14                                      | 133.2            | 1.65              | 12                             | 420                               | hcp               |
| Zr      | 6.52                                      | 160.0            | 1.33              | 4                              | 1 852                             | hcp               |

Notes: fcc means the faced centered cubic, bcc means the body-centered cubic, hcp means the hexagonal close-packed, sc means the simple cubic.

### 1.3 抗高温氧化化性能

提高高熵合金涂层的抗高温氧化性能主要依靠添加高温保护性元素(如 Ti、Si、Al、Cr 等),能够有效防止氧元素扩散并生成致密的氧化膜(如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ),从而使高熵合金涂层的抗高温氧化性能增强<sup>[22]</sup>。有研究表明,相对于等离子喷涂制备合金涂层,因为激光熔覆制备的合金涂层结构更致密,所以其抗高温氧化性能更为优异<sup>[23]</sup>。合金涂层同时具有高熵效应与激光熔覆快速凝固的工艺特点,使固溶体的原子在高温条件下难以扩散,抑制其移动或转移,最大程度地保持原有相结构,所以也同时具有良好的抗高温软化性能。

工业上,一般将金属元素按密度不同划分为轻金属( $\rho < 4.5 \text{ g/cm}^3$ )与重金属元素( $\rho > 4.5 \text{ g/cm}^3$ )<sup>[24]</sup>。考虑到常见高熵合金的组成元素与其主要作用差别较大,故本文主要按照轻金属、重金属、非金属元素(Si、B 与 C 等)及其含量变化对激光熔覆高熵合金涂层的组织结构与综合性能的影响进行归纳梳理。

## 2 轻金属元素及其含量变化对高熵合金涂层的影响

### 2.1 Al 元素的影响

铝在地壳中储量丰度可达 8.2%,居所有金属元素首位;同时相比于 FeCoNi 基高熵合金来说,Al

的原子半径较大,加入合金中可以加剧晶格畸变,明显增强固溶强化效果,提升合金的硬度与强韧性。此外,Al在电化学腐蚀过程中能在涂层表面生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 并形成致密的钝化膜,可有效抑制 $\text{Cl}^-$ 进入基体内部而参与极化反应,通过减缓腐蚀速度来提高合金涂层的耐腐蚀性能。SHA等<sup>[25]</sup>利用激光熔覆技术研究了 $\text{Al}_x\text{CoCrFe}_{2.7}\text{MoNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ,  $x$ 为摩尔分数,下同)高熵合金涂层的组织与综合性能,发现随着Al元素的添加,先由BCC1相+FCC相转变为BCC1相+BCC2相,当Al含量进一步增加时,相结构会转变为BCC2相+ $\sigma$ 相。由于BCC相的增多,高熵合金涂层的硬度也随之增加, $\text{Al}_{2.0}\text{CoCrFe}_{2.7}\text{MoNi}$ 激光熔覆高熵合金涂层的硬度最高可达1142 HV;但是其自腐蚀电流密度随Al含量增加呈现先降低后升高的趋势(如图1所示), $\text{Al}_{1.0}\text{CoCrFe}_{2.7}\text{MoNi}$ 涂层耐腐蚀性能最佳。

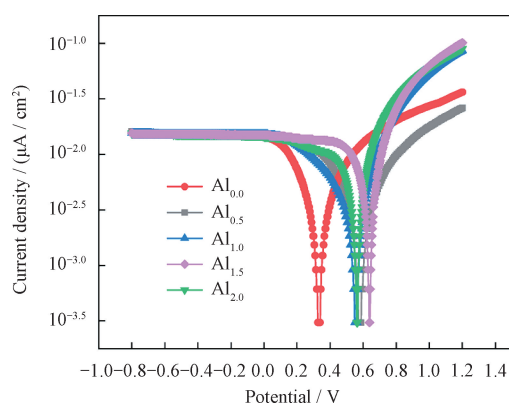


图1  $\text{Al}_x\text{CoCrFe}_{2.7}\text{MoNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ )高熵合金涂层在3.5 wt.%NaCl溶液中的极化曲线<sup>[25]</sup>

Fig. 1 Polarization curves of  $\text{Al}_x\text{CoCrFe}_{2.7}\text{MoNi}$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) coatings in a 3.5 wt.% NaCl solution<sup>[25]</sup>

LI等<sup>[26]</sup>采取激光熔覆工艺在5083铝合金基体上制备了 $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$  ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 1.8$ )高熵合金涂层,研究发现随着Al含量的增加,合金相结构从FCC1相逐渐变为BCC1+BCC2+FCC2相,当 $x=0$ 逐渐递增到 $x=1.8$ 时,高熵合金涂层的硬度从215 HV<sub>0.2</sub>增长到661 HV<sub>0.2</sub>,均高于基体的硬度,其中 $\text{Al}_{1.5}\text{CrFeCoNiCu}$ 涂层的耐磨性最好,磨损机理为磨粒磨损和轻度粘着磨损,磨损率为 $6.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ,仅为基体的0.19%。通过在3.5 wt.%NaCl溶液中进行电化学腐蚀试验发现,腐蚀电流密度随着Al的添加先降低后升高, $\text{Al}_{0.8}\text{CrFeCoNiCu}$ 高熵合金涂层的耐腐蚀性能最佳,因而对铝合金表面性能的改善

效果最好。GU等<sup>[27]</sup>也发现在 $\text{Al}_x\text{Mo}_{0.5}\text{NbFeTiMn}_2$  ( $x=1, 1.5, 2$ )激光熔覆高熵合金涂层中添加适量的Al元素可以使涂层的硬度达到基体硬度的5倍,其磨损表面更光滑平整且体积磨损率也更低。鲍亚运等<sup>[28]</sup>采用激光熔覆工艺在Q345钢表面制备了 $\text{FeCrNiCoCuAl}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )高熵合金涂层。研究发现,随着Al含量的增加,涂层由BCC相+FCC相逐渐变为完全的BCC相,涂层硬度最高可达580 HV。类似地,其自腐蚀电流密度亦呈现先降低后升高;当 $x=1$ 时, $\text{FeCrNiCoCuAl}$ 高熵合金涂层的耐腐蚀性能是四种不同Al含量涂层中最佳的。此外,随着制造业蓬勃发展,大型机械与高速机床的广泛使用使得干切削技术的研究逐渐深入。张彝等<sup>[29]</sup>通过激光熔覆技术在Q235钢基体上制备 $\text{Al}_x\text{NbMn}_2\text{FeMoTi}_{0.5}$  ( $x=1, 1.5, 2$ )高熵合金涂层,希望通过此方法提高切割刀具的表面性能(如硬度、耐磨损性能和耐腐蚀性能等)。研究发现,随着Al含量增加,晶粒得到细化并且涂层硬度提高, $\text{Al}_2\text{NbMn}_2\text{FeMoTi}_{0.5}$ 激光熔覆高熵合金涂层的硬度最高,均值可达1089.6 HV<sub>0.3</sub>,约为基材的5倍;同时涂层的相结构由单相BCC结构转变为两相BCC结构,且适量Al的添加导致了晶格畸变并使Ni的扩散能力增强,因而有助于提升涂层的耐腐蚀性能, $\text{Al}_{1.5}\text{NbMn}_2\text{FeMoTi}_{0.5}$ 合金涂层的自腐蚀电位最高可达-0.308 V,自腐蚀电流密度最小为 $4.198 \times 10^{-5} \mu\text{A}/\text{m}^2$ 。

近年来,我国航空航天事业蓬勃发展,对高温部件的使用量与需求愈显突出,因此开发高熵合金在高温领域的应用也势在必行。郑必举等<sup>[30]</sup>利用 $\text{CO}_2$ 激光熔覆技术在AISI 1045钢基底上制备了该涂层,并研究了其显微组织与耐磨性能,得到了类似的结论。同时,其课题组又选择以45#钢为基底,采用相同工艺研究了 $\text{Al}_x\text{CrFeCoCuNi}$  ( $x=0.5, 2, 4$ )高熵合金涂层的抗氧化性能<sup>[31]</sup>。研究发现,由于高熵效应更易使多主元合金形成简单的固溶体结构,所以当 $x=4$ 时,合金呈现单一的BCC相结构。在900℃自然对流空气中进行等温氧化试验,发现合金表面生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 氧化膜会随着Al的增加而变厚,因此 $\text{Al}_4\text{CrFeCoCuNi}$ 高熵合金涂层具有最好的抗氧化性能。

刘建儒<sup>[32]</sup>采用真空电弧熔炼法制备了 $\text{CoCrFeNiTiAl}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2$ )块体高熵合金,并以45#钢为基体,通过激光熔覆技术制备了涂层。研究发现,随着Al含量增加,合金

相结构从 FCC 相逐渐变为 BCC 相;当  $x=0$  与  $x=2$  时,合金为均匀的单相组织,其他合金呈现树枝晶结构。合金的平均摩擦因数随 Al 的增加先减小后增大,CoCrFeNiTiAl<sub>0.5</sub> 的平均摩擦因数最小为 0.285 4。张丽等<sup>[33]</sup>采用激光熔覆法制备了 Al<sub>x</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> ( $x=0.2, 0.5, 1.0, 1.5$ ) 高熵合金涂层,研究发现,随着 Al 含量增加,BCC 相逐渐增多且有 Al<sub>80</sub>Cr<sub>13</sub>Co<sub>7</sub> 和 Al<sub>95</sub>Fe<sub>4</sub>Cr 复杂相生成。当  $x=1$  时,出现典型的调幅分解组织,其硬度最高可达 989 HV<sub>0.5</sub>。马明星等<sup>[34]</sup>研究了 Al 含量对激光熔覆 Al<sub>x</sub>CoCrNiMo ( $x=1, 1.5, 2, 2.5$ ) 高熵合金涂层的影响,研究发现,随着 Al 含量的增加,涂层成形质量变差,Al<sub>2.5</sub>CoCrNiMo 高熵合金涂层存在多道贯穿裂纹,但四种涂层的平均显微硬度均在 950 HV<sub>0.2</sub> 以上。周芳等<sup>[35]</sup>研究了 Al 添加对激光熔覆 MoFeCrTiW 高熵合金涂层组织和性能的影响,发现 Al 的添加可抑制金属间化合物的形成并细化涂层组织,MoFeCrTiWAl 高熵合金涂层组织为细小树枝晶,但使涂层的耐磨性降低。因为高熔点的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有优异的抗氧化性,同时增加 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的致密度,提升了复合氧化膜的屏障效应,使合金涂层的抗高温氧化能力提高。综上所述,Al 元素不但可以降低合金的密度,提高合金的硬度与比强度,而且还可作为一种理想的抗氧化元素,从而显著提高高熵合金的抗氧化能力。

## 2.2 Ti 元素的影响

钛是一种银白色金属,其强度高、易加工且兼具耐低温与耐高温的特点。Ti 元素往往能够抑制 FCC 相的形成并促进 BCC 相的生成,因其原子半径和 Al 接近,所以在合金涂层中也可以加剧晶格畸变并促进固溶强化的作用,同时其低温韧性与耐腐蚀性能也都较佳<sup>[36]</sup>。林丹阳<sup>[37]</sup>研究了 Ti 添加对激光熔覆 FeCoCrNiAlTi<sub>x</sub> ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 高熵合金涂层组织与性能的影响,研究发现随着 Ti 含量的增加,共晶组织逐渐减小;当  $x=1$  时,FeCoCrNiAlTi 的组织中出现等轴晶形貌。Ti 在合金中具有固溶强化与析出强化作用,使得合金涂层的硬度得到提高,因此耐磨性能也逐步增强,其磨损机制均为磨料磨损。GU 等<sup>[38]</sup>采用激光熔覆技术在 Q235 钢基体上成功制备了 CoCr<sub>2.5</sub>FeNi<sub>2</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ ) 高熵合金涂层。研究发现,适当添加一定量的 Ti 元素,能够提升合金的耐腐蚀性能与耐磨性能;当  $x=1.5$  时,CoCr<sub>2.5</sub>FeNi<sub>2</sub>Ti<sub>1.5</sub> 涂层的硬度可达 472 HV<sub>0.2</sub>,是 Q235 钢硬度的 2.4 倍以上(如图 2 所示)。

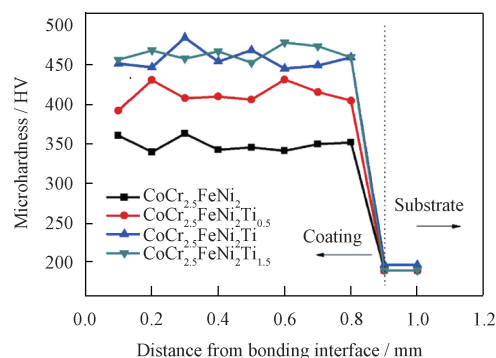


图 2 CoCr<sub>2.5</sub>FeNi<sub>2</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0, 0.5, 1, 1.5$ )

高熵合金涂层显微硬度<sup>[38]</sup>

Fig. 2 Microhardness of CoCr<sub>2.5</sub>FeNi<sub>2</sub>Ti<sub>x</sub> ( $x=0, 0.5, 1, 1.5$ )

high entropy alloy coatings<sup>[38]</sup>

通常来说,添加 Ti 元素可以提高合金的电极电位,使其耐腐蚀性能得到提升。然而 Ti 原子的增多会导致金属间化合物的生成,使得合金的微观组织和元素分布不均,更易形成微电池,进而增大了腐蚀电流密度,降低了合金的耐蚀性能<sup>[39]</sup>。GUO 等<sup>[40]</sup>采用激光熔覆技术在 904 不锈钢基底上制备了原位 TiN 颗粒增强 CoCr<sub>2</sub>FeNiTi<sub>x</sub> ( $x=0, 0.5, 1.0$ ) 高熵合金涂层,该涂层由 FCC 相、粒状 TiN 陶瓷相和少量 Laves 相共同组成。Ti 的添加可以增强涂层的硬度与摩擦磨损性能;当  $x=0.5$  时,涂层的自腐蚀电流密度最低为  $3.3 \times 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,比 904 不锈钢基体高 3 个数量级,因而具有更佳的耐腐蚀性能。但是当  $x=1$  时,会产生 TiN 颗粒和 Laves 相,形成腐蚀微电池,增加腐蚀倾向。

QIU 等<sup>[41]</sup>研究发现,由于受高熵效应影响,Al<sub>2</sub>CrFeNiCoCuTi<sub>x</sub> ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 合金涂层的相结构由 FCC、BCC 以及 Laves 相共同组成;合金的自腐蚀电流密度比 Q235 钢高出 1 至 2 个数量级,其自腐蚀电位也更“正”;Ti 的添加有助于合金硬度与塑性的增强,因此合金涂层的相对耐磨性比 Q235 钢有了进一步提升。徐亮亮<sup>[42]</sup>采用激光熔覆技术在纯铜基体上制备了 ZrNbHfTaTi<sub>x</sub> ( $x=0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ ) 高熵合金涂层,研究发现合金涂层主要有 BCC1、BCC2、FCC 和 HCP 四种相结构。随着 Ti 含量的增加,BCC1 相增多,其余相逐渐减少;合金的硬度与拉伸强度和 Ti 含量呈正相关关系,而延伸率却相反。其中, $x=0.4$  时,拉伸强度为 700 MPa,延伸率为 8.2%; $x=2.0$  时,拉伸强度为 970 MPa,而延伸率仅为 3.5%。石海等<sup>[43]</sup>采用相同工艺在铝材表面激光熔覆 Ni<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>FeCrTi<sub>x</sub> ( $x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 高熵合金涂层,研究发现涂层主要

物相结构为 FCC 相和 Laves 相;随着 Ti 的添加,合金涂层在 0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液中的腐蚀电流密度减小,耐腐蚀性能增强。

### 3 重金属元素及其含量变化对高熵合金涂层的影响

#### 3.1 Co 与 Ni 元素的影响

Co 与 Ni 元素的原子半径与 Fe、Cr、Cu 等相近,因此不会产生较大的晶格畸变;同时它们都具有良好的机械强度和延展性,而且 Co 还是一种铁磁性元素,不但能够细化晶粒,还可与合金中的耐腐蚀元素 Ni、Cr 等都能够形成致密的钝化膜,在合金表面形成的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  有利于提升  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  钝化膜的稳定性,进而使合金耐腐蚀性能提高。邱星武等<sup>[44-45]</sup>采用激光熔覆工艺在 Q235 钢的表面制备了  $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuNi}_x\text{Ti}$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 高熵合金涂层,研究发现涂层的熔覆区组织主要由等轴晶组成,合金的相结构主要由简单的 FCC 相、BCC 相及 Laves 相共同组成。随着 Ni 元素的添加,合金涂层的相对耐磨性先增加后下降。当  $x=1.5$  时,在 0.5 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液环境中的自腐蚀电流密度和维钝电流密度都是最小的。在 0.5 mol/L HCl 溶液的腐蚀环境中,合金涂层的自腐蚀电流密度随着 Ni 含量的增加而减小,自腐蚀电位变化不大,相比 Q235 钢其自腐蚀电流密度高 1 至 2 个数量级,维钝电流密度最低可达  $0.83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中同样具有优异耐腐蚀性能,当  $x=1.0$  时,高熵合金涂层显微结构相对简单,可避免形成腐蚀原电池,因此具有最佳的耐蚀能力。

此外,QU 与何力等<sup>[46-48]</sup>同时也研究了采用激光熔覆工艺在 Q235 钢上制备  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 高熵合金涂层。研究发现,随 Co 含量的增多,FCC 相增多,BCC 相减少,合金涂层的表面硬度与相对耐磨性均降低,硬度最高值为 1 013 HV。在 1 mol/L NaOH 溶液的腐蚀环境中,当  $x=1.0$  时, $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuNiTi}$  高熵合金涂层的自腐蚀电流密度比 Q235 钢高 3 个数量级,Co 的添加可以使自腐蚀电位正向移动 0.03~0.27 V (如图 3 所示);因为当  $x=0.5$  时合金涂层为单一的 FCC 结构,其余三种高熵合金均为 FCC+BCC 结构,所以在 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液腐蚀环境中, $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_{0.5}\text{CuNiTi}$  高熵涂层的抗腐蚀能力最佳,自腐蚀电位也是最高的,通过 Co 的添加可使自腐蚀电位提高 0.06~0.35 V。金鑫源等<sup>[49]</sup>在 T10 钢表

面利用激光熔覆法制备了  $\text{FeCrTiMoNiCo}_x$  ( $x=0.03\sim 0.1$ ) 高熵涂层,涂层主要为 BCC 相结和  $\text{TiCo}_3$  及  $\text{TiFe}$  化合物。随着 Co 含量的增加,涂层的磨损率降低,耐磨性能增加,其磨损机制主要为磨粒磨损与粘着磨损。综合以上结论可以发现,Co 与 Ni 元素的适量添加都能够有效提高激光熔覆高熵合金涂层的抗腐蚀能力。

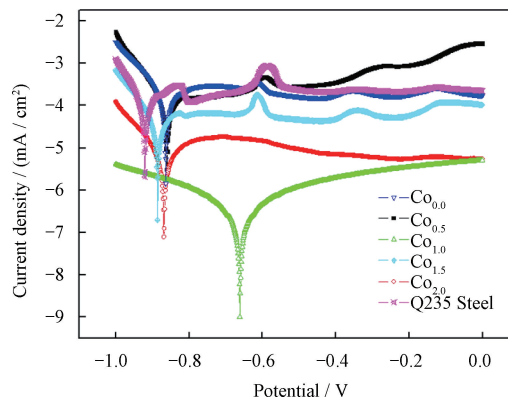


图3  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 高熵合金涂层和 Q235 钢在 1 mol/L NaOH 溶液中的腐蚀性能<sup>[46]</sup>

Fig. 3 Corrosion performance in 1 mol/L NaOH solution potentiodynamic polarization curves of  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) high entropy alloy coatings and Q235 steel<sup>[46]</sup>

#### 3.2 Nb 与 Mo 元素的影响

Nb 与 Mo 属于难熔金属元素,在合金中添加适量的 Nb 与 Mo 可以提高合金的高温力学性能、抗晶间腐蚀能力及淬透性。刘谦和王昕阳等<sup>[50-51]</sup>采用同步送粉激光熔覆工艺在 Q235 钢表面制备了  $\text{CoCrFeNiMo}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 高熵合金涂层。研究发现当  $x=0.1$  和  $x=0.2$  时,合金涂层由 FCC 相构成;当  $x=0.3$  时,涂层由 FCC 相和  $\delta$  相组成。涂层的组织主要为树枝晶,枝晶间伴有 Cr 与 Mo 等元素的偏聚,而枝晶内富集着 Co、Fe 等元素(如图 4 所示)。随着 Mo 含量的增加,涂层的腐蚀电位正移,腐蚀电流密度降低,钝化区间更宽,因此耐腐蚀性能更好;同时 Mo 的增加缓解了偏析现象,缺陷显著减少,显微硬度与耐磨性提高, $\text{CoCrFeNiMo}_{0.3}$  涂层的磨损质量仅为  $\text{CoCrFeNiMo}_{0.1}$  涂层的 45%。GU 等<sup>[52]</sup>选择以 904 L 不锈钢为基体,研究了激光熔覆  $\text{Ni}_{1.5}\text{CrFeTi}_2\text{B}_{0.5}\text{Mo}_x$  ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 高熵合金涂层的组织结构、耐腐蚀与摩擦磨损性能。结果发现,熔覆区主要由等轴晶和柱状晶组成,当  $x=0$  或 0.25 时,涂层为单一 BCC 固溶体结构。当  $x=0.5\sim 1$  时涂层转变为 FCC+BCC 双相结构。通

过在模拟饱和盐水泥浆中进行极化曲线测试发现,  $\text{Ni}_{1.5}\text{CrFeTi}_2\text{B}_{0.5}\text{Mo}_{0.75}$  合金涂层的自腐蚀电位最高为  $-0.384\text{ V}$ , 自腐蚀电流密度可达  $6.89\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。此外, Mo 的添加可以显著提高涂层的显微硬度和耐磨性能,  $\text{Ni}_{1.5}\text{CrFeTi}_2\text{B}_{0.5}\text{Mo}$  涂层的最高平均显微硬度为  $673\text{ HV}$ , 约为基体的 3.6 倍。

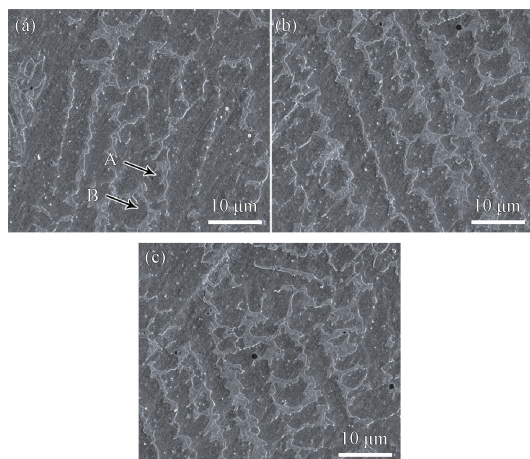


图 4  $\text{CoCrFeNiMo}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 激光熔覆涂层的组织形貌<sup>[50]</sup>

Fig. 4 Microstructures of  $\text{CoCrFeNiMo}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) coatings by laser cladding<sup>[50]</sup>

贾春堂<sup>[53]</sup>采用激光熔覆技术在纯铁基体上制备了  $\text{Al}_x\text{CoCrFeMo}_y\text{Ni}$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ;  $y=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 高熵合金涂层。研究发现合金仅存在 BCC 相和  $\delta$  相, 随着 Mo 的含量的增加, 涂层的显微硬度增加, 但当  $x=2.0$  时, 涂层内应力增大, 脆性倾向也增大。通过在  $3.5\text{ wt. \%}$  的 NaCl 腐蚀溶液中进行电化学测试,  $\text{AlCoCrFeMo}_{1.0}\text{Ni}$  高熵合金涂层的耐蚀性能最好, 这是因为  $x=0.5\sim 1$  时, 可以起到细化组织的作用, 促进元素的均匀分布, 使局部电位差减小。当  $x=1.0\sim 2.0$  时, AlN 第二相粒子的析出导致局部电位差变大, 合金耐蚀性能降低。李栋梁等<sup>[54]</sup>在 Q235 钢基体上制备了不同 Mo 含量的  $\text{FeCrNiMnMo}_x\text{B}_{0.5}$  ( $x=0, 0.4, 0.8, 1$ ) 高熵合金涂层, 研究发现涂层组织均匀致密, 主要为树枝晶并伴有少量等轴晶, 相结构为 FCC 相。随着 Mo 的增加, 合金硬度逐渐增大, 当  $x=1.0$  时, 显微硬度是基体的 4 倍, 最高可达  $653.8\text{ HV}$ 。同时因为 Mo 在晶界富集使涂层成分分布不均, 降低了合金涂层的耐腐蚀性能。ZHU 等<sup>[55]</sup>在研究  $\text{FeCrNiMnMo}_x\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.5}$  ( $x=0, 0.8, 1.0$ ) 高熵合金涂层的过程中发现, 合金涂层的相结构主要由 FCC 相和少量的  $\text{FeMoSi}$  相共同组成, Mo 元素的加入使组织由小麦状枝晶演变

为网状枝晶,  $\text{FeCrNiMnMo}_1\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.5}$  高熵合金涂层的硬度是最高的。为改善钢材表面耐冲蚀性能, 提升材料使用寿命, 包晔峰等<sup>[56]</sup>采用激光熔覆工艺在 Q235 基体上制备了  $\text{FeCoCrNiB}_{0.2}\text{Mo}_x$  ( $x=0, 0.5, 1$ ) 高熵合金涂层。结果发现, 熔覆层由树枝晶组成并且层间存在细晶区, Mo 含量的改变使涂层晶格畸变增加, 固溶强化效果更明显, 但并不影响涂层的单相 BCC 固溶体结构, 其硬度可达  $600\text{ HV}_{0.2}$  以上, 而冲蚀失重速率会随 Mo 的添加而下降, 涂层的冲蚀破坏主要为塑性微切削和塑性锻压挤压。

Nb 元素的原子半径较大, 且与其他元素互溶性较差, 所以常在固液界面聚集并抑制晶粒的生长<sup>[57]</sup>。一般来说在合金中加入 Nb 元素, 不但会引起高熵合金内部晶格畸变, 从而产生显著的固溶强化效应; 而且 Nb 还可以促进细小的第二相形成, 有助于提高硬度和耐磨性<sup>[58]</sup>。郭亚雄等<sup>[59]</sup>在退火处理后的  $\text{W}_6\text{Mo}_5\text{Cr}_4\text{V}_2$  工具钢表面上制备了  $\text{AlCrFeMoNb}_x\text{TiW}$  ( $x=1, 3, 5, 7\text{ at. \%}$ ) 高熵合金涂层, 研究发现熔覆层主要由 BCC, (Nb, Ti) C 与 Laves 相共同组成。当  $x=7$  时, 涂层的硬度最高可至  $1017\text{ HV}_{0.2}$ ; 通过磨损试验表明, 在合金中添加 Nb 元素, 涂层中的碳化物和金属间化合物增加, 在硬度提升的同时, 降低了摩擦因数与磨损率。类似地, WANG 等<sup>[60]</sup>采用激光熔覆法在 M2 工具钢的表面制备了  $\text{MoFe}_{1.5}\text{CrTiWAlNb}_x$  ( $x=1.5, 2, 2.5, 3$ ) 高熵合金涂层。通过 XRD 图谱分析发现, 涂层的相结构主要由 BCC 相、(Nb, Ti) C 和 C14-Laves 相共同组成(如图 5 所示)。研究发现随着 Nb 含量的逐渐增加, 合金涂层的显微硬度逐渐增大,  $\text{MoFe}_{1.5}\text{CrTiWAlNb}_3$  涂层的硬度最高为  $910\text{ HV}_{0.2}$ ,

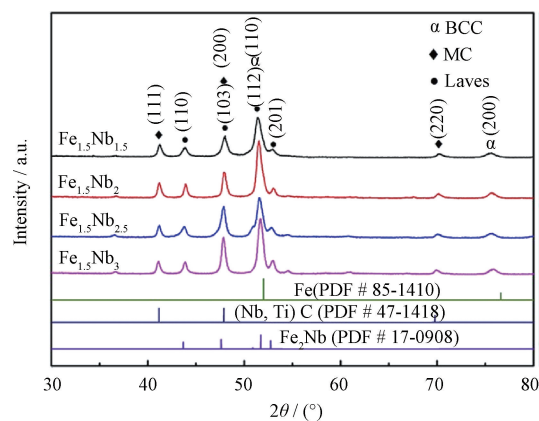


图 5  $\text{MoFe}_{1.5}\text{CrTiWAlNb}_x$  ( $x=1.5, 2, 2.5, 3$ ) 高熵合金涂层的 XRD 图谱<sup>[60]</sup>

Fig. 5 XRD patterns of  $\text{MoFe}_{1.5}\text{CrTiWAlNb}_x$  ( $x=1.5, 2, 2.5, 3$ ) high entropy alloy coatings<sup>[60]</sup>

其磨损机理主要为磨粒磨损。尚晓娟等<sup>[61]</sup>在  $W_6Mo_5Cr_4V_2Al$  A 高速工具钢的表面制备了  $MoFeCrTiWAlNb_x$  ( $x=1, 1.5, 2, 2.5, 3$ ) 难熔高熵合金涂层,该涂层主要由 BCC 相、MC 碳化物相和少量 Laves 相组成。因为涂层中的固溶体和细小颗粒具有固溶强化作用和弥散强化作用,所以含 Nb 的合金涂层硬度均高于基材至少  $160\text{ HV}_{0.2}$ ,其中  $MoFeCrTiWAlNb$  高熵合金涂层的硬度最高为  $543\text{ HV}_{0.2}$ ,耐磨性也是最好的,这也满足摩擦力学中的 Archard 定律<sup>[62-63]</sup>。

CHENG 等<sup>[64]</sup>研究了 Nb 添加对  $CoCrCuFeNi$  高熵合金涂层耐磨性与耐蚀性的影响。结果发现,在相同的磨损试验条件下,添加 Nb 涂层的相对耐磨性是不添加 Nb 涂层的 1.5 倍左右;含 Nb 涂层的阻抗系数分别是 304 不锈钢和无 Nb 涂层的 14 倍和 1.6 倍。WEN 等<sup>[65]</sup>采用二元共晶成分设计策略、热力学计算以及试验验证的方法研究了不同 Nb 含量对激光熔覆工艺制备  $Ni_{1.5}CrCoFe_{0.5}Mo_{0.1}Nb_x$  ( $x=0.55, 0.68, 0.8$ ) 高熵合金涂层组织结构与摩擦学性能的影响。研究发现,涂层主要的相结构为 FCC 相和 Laves 相;随着 Nb 元素在合金中占比的提升,合金组织逐渐从亚共晶到过共晶转变,平均显微硬度分别为  $573.5\text{ HV}$ 、 $665.8\text{ HV}$  和  $715.6\text{ HV}$ ,涂层的主要磨损机制由粘着磨损转变为磨粒磨损。

### 3.3 Cr 与 Cu 元素的影响

通常来说,在工具钢和结构钢中添加 Cr 元素可以提高合金抗高温氧化性能<sup>[22]</sup>。张冲和黄标等<sup>[66-67]</sup>通过激光熔覆方法在 45# 钢基体上制备了  $FeCoCr_xNiB$  ( $x=0.5, 1, 1.5, 2, 3$ ) 高熵合金涂层,研究发现涂层由 FCC 相和  $M_2B$  相(合金硼化物)共同组成;而且,随着 Cr 的增加, $M_2B$  相的衍射峰强度逐渐减弱, $M_2B$  相含量减少,FCC 相含量增多。通过对涂层进行显微硬度与耐磨测试分析, $FeCoCr_xNiB$  高熵合金涂层的平均硬度是 45# 钢基体的 2 倍以上, $FeCoCr_{0.5}NiB$  合金涂层的平均硬度最高为  $860\text{ HV}_{0.2}$ ,因此其耐磨性也是最高的。通过在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  下进行高温氧化实验,发现不同 Cr 含量的合金涂层氧化动力学曲线基本满足抛物线规律;当  $x \geq 2$  时,高熵合金涂层均具有较好的抗氧化性能并在  $x=3$  时生成稳定连续的  $Cr_2O_3$  氧化膜。此外,在合金中添加适量的 Cr 元素能够提升合金的耐腐蚀性能。宋继军<sup>[68]</sup>研究了不同 Cr 含量的  $FeCoNiCr_xAl$  ( $x=1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ ) 激光熔覆层的组织结构与耐腐蚀性能及耐磨损性能。利用扫描

电镜、X 射线衍射仪等测试方法看出,熔覆层中上部更易形成等轴晶粒组织,其相结构为单一的 BCC 结构。通过硬度测试,四种熔覆层的显微硬度在  $550\text{ HV}_{0.2}$  以上。经在  $3.5\text{ wt. \% NaCl}$  溶液中进行电化学测试发现,随着 Cr 含量的增多,自腐蚀电流密度先减小后增加, $FeCoNiCr_{1.5}Al$  熔覆层的自腐蚀电流密度最小可至  $3.384\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,也是四种不同成分合金中耐腐蚀性能最佳的;此外因为固溶强化的作用,熔覆层的耐磨性能也随 Cr 的添加略有提升, $FeCoNiCr_{2.5}Al$  熔覆层的摩擦因数最小,耐磨性最好。

纯铜是一种富有延展性且柔软的具有紫红色金属光泽的元素,具有很多可贵的理化特性,如高热导率、强化学稳定性以及可塑性等。添加一定量的 Cu 元素不但能够改善合金在淡水中的耐腐蚀性能,而且在碳钢中添加 Cu 元素还能够提高淬透性并降低延展性。刘亮等<sup>[69]</sup>利用相同工艺在 Q235 基体上制备了  $AlFeCrNiTiCu_x$  ( $x=0, 0.5, 1.0$ ) 高熵合金涂层,研究发现涂层同时具有 FCC 相和 BCC 相;随着 Cu 含量的增多,在晶间区域也富集了明显的 FCC 相,但 FCC 相会降低涂层硬度,使塑性提高。CAI 等<sup>[70]</sup>研究了 Cu 含量对  $FeCoCrNiCu_x$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ ) 高熵合金涂层耐蚀性与抗高温氧化性能的影响。研究表明,因为 Cu 的添加增大了元素之间的原子半径尺寸差,使在晶界中偏析形成富 Cu 相,进而导致电偶腐蚀,使涂层的钝化能力与耐蚀性能降低。同时在大气环境下对高熵合金涂层进行  $950\text{ }^\circ\text{C}$  的等温氧化测试并获得了氧化动力学曲线(如图 6 所示),经分析发现由于 Cu 元素的增加会形成较大的氧化物生成,导致合金的高温抗氧化性能降低。

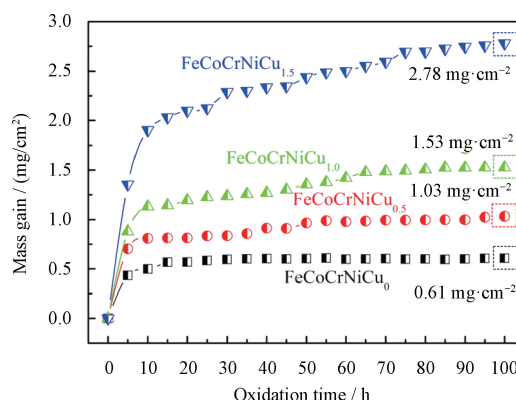


图6 大气环境下激光熔覆  $FeCoCrNiCu_x$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ ) 高熵合金涂层的氧化动力学曲线<sup>[70]</sup>

Fig. 6 Oxidation kinetics curves of the  $FeCoCrNiCu_x$  ( $x=0, 0.5, 1.0, 1.5$ ) cladding layers in atmospheric environment<sup>[70]</sup>

### 3.4 其他重金属元素的影响

除以上重金属元素外,国内外学者也对其他元素(如 Fe 和 Zr 等)含量变化对激光熔覆高熵合金涂层微观结构与性能进行了研究。ZHANG 等<sup>[71]</sup>研究了不同 Fe 含量对  $\text{AlCoCrFe}_x\text{Ni}$  ( $x=1.5, 2.5$ ) 高熵合金涂层组织结构与耐磨损性能的影响,试验发现合金涂层均由富 Fe-Cr 无序 BCC 相和富 Al-Ni 有序 BCC 相共同组成,且  $x=2.5$  时合金涂层的耐磨性更高,其磨损机理主要为黏着磨损与氧化磨损。ZHAO 等<sup>[72]</sup>在 Ti6Al4V 基体上采用激光熔覆工艺制备了  $\text{AlNbTaZr}_x$  ( $x=0.2 \sim 1.0$ ) 高熵合金涂层,研究发现涂层由 HCP 相和 BCC 相结构共同组成,同时随着 Zr 含量的增加,涂层平均显微硬度逐渐提高,涂层的磨损率降低约 31%,耐磨性远优于基体。综合考虑涂层的耐磨性与抗高温氧化性能时,  $\text{AlNbTaZr}_{0.8}$  高熵合金涂层是最佳的。

## 4 非金属元素及其含量变化对高熵合金涂层的影响

B 与 Si 等非金属元素相较 FeCoNi 基高熵合金的原子半径明显减小,添加适量非金属元素有利于形成间隙固溶体或与某些金属元素结合形成金属间化合物,增大晶格常数并提升合金的强度、硬度与摩擦磨损性能。另外, B 元素还能起到细化晶粒的效果;同时 B 与 Si 元素在提升合金的综合力学性能方面均具有显著作用<sup>[73]</sup>。在钢铁中添加适量 C 元素能够提高材料的硬度和耐磨性;同时 C 元素有助于降低高熵合金的层错能并增加层间摩擦应力;有研究表明,在保证不影响塑性的前提下,向 CoCrFeMnNi 高熵合金中添加 C 元素同样可以提升合金的强度<sup>[74-75]</sup>。

### 4.1 B 元素的影响

陈国进等<sup>[76]</sup>研究了 B 含量对  $\text{FeCoCrNiB}_x$  ( $x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$ ) 高熵合金涂层组织结构与耐磨性的影响,研究发现激光熔覆制备的合金涂层表面平整光亮,成形质量较好;其相结构随着 B 含量的增加从 FCC 相逐渐转变为 FCC 相和  $\text{M}_3\text{B}$  相(Fe、Cr 硼化物),其微观组织变得细小,因而可以说明 B 元素具有细化晶粒的功效。当  $x=1.25$  时,因为  $\text{M}_3\text{B}$  硬质相含量明显增加并在激光熔覆过程中具有弥散强化的效果,所以  $\text{FeCoCrNiB}_{1.25}$  高熵合金涂层的硬度是最高的,其值可达 8 480 MPa。张冲等<sup>[77]</sup>在此基础上研究了 B 含量对  $\text{FeCrNiCoMnB}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 高熵合金涂层的组织结

构、硬度以及摩擦磨损性能的影响。研究发现涂层由 FCC 相和硼化物共同组成,通过 B 的逐渐添加,涂层的磨损体积下降,耐磨性提高,磨损机制主要以粘着磨损破坏为主(如图 7 所示)。

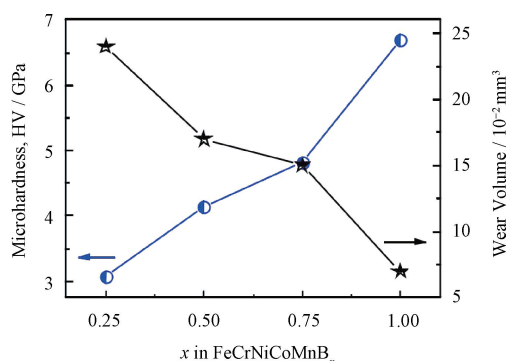


图7  $\text{FeCrNiCoMnB}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 涂层的磨损体积与平均硬度随  $x$  的变化关系<sup>[77]</sup>

Fig. 7 Relationships between the wear volume and average hardness of the  $\text{FeCrNiCoMnB}_x$  ( $x=0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) coatings with various boron  $x$  additions<sup>[77]</sup>

李涵等<sup>[78]</sup>采用相同工艺以 TC4 钛合金为基体研究了 B 含量对  $\text{AlB}_x\text{CoCrNiTi}$  ( $x=0, 0.5, 1$ ) 高熵合金涂层的物相、显微组织与摩擦学性能的影响。研究发现,随着 B 的加入, BCC 相与硬质相  $\text{TiB}_2$  含量增加,  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{Ti}_2$  相含量减少;不同 B 含量的涂层表面都与基体形成了良好的冶金结合, B 的加入能够细化枝晶组织;当  $x=1$  时,激光熔覆  $\text{AlBCoCrNiTi}$  高熵合金涂层的平均硬度与耐磨性分别是 TC4 钛合金基体的 2.5 倍与 29 倍,因而 B 有利于提高涂层的摩擦学性能。邹朋津等<sup>[79]</sup>利用激光熔覆工艺在 45# 钢基体上制备了具有优良成形质量的  $\text{CrNiAlCoMoB}_x$  ( $x=0.0, 0.5, 0.8, 1.0$ ) 系高熵合金涂层,研究发现所有涂层的硬度均在 700  $\text{HV}_{0.2}$  以上,当  $x=0.5$  时硬度最高可达 900  $\text{HV}_{0.2}$ 。涂层在常温下的耐磨性能优于 H13 钢,其摩擦磨损机理主要是轻微粘着氧化磨损余磨粒磨损。通过在 3.5 wt. % NaCl 腐蚀溶液中对合金涂层进行耐腐蚀性能测试发现,涂层的自腐蚀电流与 304 不锈钢相当,但钝化能力不及 304 不锈钢。此外,赵龙志等<sup>[80]</sup>研究微量 B 元素添加对激光熔覆  $\text{FeCoCrNiSiB}_x$  ( $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) 高熵合金涂层组织与硬度的影响,结果发现涂层主要晶体结构由 FCC 与 BCC 相共同组成, B 的适量添加会促进枝晶的生成,涂层硬度随 B 含量增加呈现先增加后降低的趋势,  $\text{FeCoCrNiSiB}_{0.06}$  高熵合金涂层的硬度是  $\text{FeCoCrNiSi}$  合金涂层的 1.8 倍,硬度最高可达 537  $\text{HV}_{0.2}$ 。

## 4.2 Si 元素的影响

吴炳乾与张冲等<sup>[81-82]</sup>以 45#钢为基体研究了激光熔覆  $\text{FeCoCr}_{0.5}\text{NiBSi}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 高熵合金涂层的组织结构、耐磨性能以及高温冲蚀磨损性能。研究发现,熔覆态涂层主要由 FCC 相和  $\text{M}_2\text{B}$  硼化物组成,其显微组织由先共晶组织与共晶组织一同组成。随着 Si 的添加,涂层硬度先降低后升高,当  $x=0.3$  时,硬度值最小为 613 HV;当  $x=0.4$  时,硬度值最高为 820 HV。该涂层的冲蚀磨损机理与脆性材料类似,低角度下以切削和犁沟破坏形式为主,高角度下以挤压破坏和脆性破碎形式为主。郝文俊等<sup>[83]</sup>采用相同基底材料与制备手段研究了 Si 含量对  $\text{CoCrFeNiSi}_x$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ ) 高熵合金涂层组织与性能的影响。研究发现, Si 具有降低合金熔点,提高熔覆层表面成型性的作用;随着 Si 的添加,晶粒结构尺寸变小,涂层的形核率与致密度提高,致密的组织具有提升熔覆层抵抗外部切削力的作用,进而使熔覆层的摩擦因数降低;涂层相结构从由 FCC 相变为 BCC 相,因而显微硬度提高。当  $x=2.0$  时,  $\text{CoCrFeNiSi}_2$  高熵合金涂层的硬度约为基体 3 倍,所以 Si 的添加有助于改善合金涂层的减摩耐磨性能。表 2 总结归纳了不同 Si 含量对激光熔覆  $\text{CoCrFeNiSi}_x$  ( $x=0.0\sim 2.0$ ) 高熵合金涂层的硬度、磨损量以及摩擦因数的影响。

表 2  $\text{CoCrFeNiSi}_x$  ( $x=0.0\sim 2.0$ ) 高熵合金涂层的硬度、磨损量以及摩擦因数<sup>[83]</sup>

Table 2 Microhardness, wear and friction coefficient of  $\text{CoCrFeNiSi}_x$  ( $x=0.0\sim 2.0$ ) high entropy alloy coatings<sup>[83]</sup>

| Si content | Microhardness/HV <sub>0.5</sub> | Wear/mg | Friction coefficient |
|------------|---------------------------------|---------|----------------------|
| 0.0        | 452.1                           | 9.45    | 0.69                 |
| 0.5        | 483.4                           | 8.85    | 0.68                 |
| 1.0        | 549.8                           | 7.31    | 0.60                 |
| 1.5        | 563.1                           | 6.23    | 0.55                 |
| 2.0        | 586.5                           | 5.62    | 0.49                 |

陈磊等<sup>[84]</sup>以 Q235 钢为基体,采用激光熔覆技术制备了  $\text{MnCrTiCoNiSi}_x$  ( $x=0, 0.5, 1.0$ ) 高熵合金涂层,通过试验发现涂层主要由 FCC 相和金属间化合物组成,添加适量 Si 可以减少金属间化合物的生成。当  $x$  从 0 至 1 变化时,晶格常数先变小后变大,当  $x=1$  时,涂层表面硬度最高可达 300 HV。

LIU 与 ZHANG 等<sup>[85-87]</sup>采用相同工艺在 AISI 304 不锈钢表面上制备了  $\text{AlCoCrFeNiSi}_x$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 高熵合金涂层。研究发现,涂层主要由 BCC 结构的单相组成。如图 8 所

示,随着 Si 含量的增加,密度位错和显微硬度呈线性增加,平均摩擦因数和磨损率均显著降低,其主要磨损机制由粘着磨损、磨粒磨损和剥层磨损演变为氧化磨损,这些现象的出现被认为与磨损表面氧化膜的形成有关。经定量分析发现,位错强化是提高  $\text{AlCoCrFeNiSi}$  系合金涂层显微硬度的主要因素,而不是固溶强化和细晶强化。当  $x=0.5$  时,  $\text{AlCoCrFeNiSi}_{0.5}$  合金涂层的硬度是最大的,平均硬度可达 821.5 HV<sub>0.3</sub>。此外,通过测试涂层在 3.5 wt. % NaCl 溶液中的动电位极化曲线能够发现,随着 Si 含量增加,涂层出现明显的钝化区,维钝电流密度也逐渐减小,说明其实际溶解速率减缓,涂层钝化膜也更加稳定,因此涂层具有良好的抗点蚀性能。

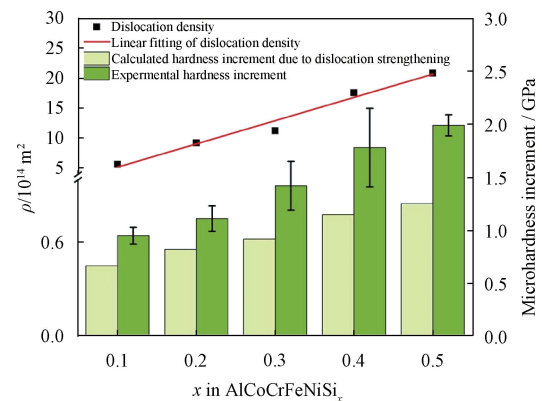


图 8 不同 Si 含量  $\text{AlCoCrFeNiSi}_x$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 高熵合金涂层的位错密度和显微硬度的变化<sup>[85]</sup>

Fig. 8 Dislocation density and microhardness increment of the  $\text{AlCoCrFeNiSi}_x$  ( $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) HEA coatings<sup>[85]</sup>

## 4.3 B 与 Si 元素的共同影响

CHENG 等<sup>[88]</sup>采用优化的三步法宽带激光熔覆工艺研究了不同 (B/Si) 比例对  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{B}_x\text{Si}_{1-x})_{25}$  ( $x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ) 无裂纹非晶态高熵合金涂层的组织结构与力学性能的影响。研究发现,当  $x=0.5\sim 0.6$  时,涂层主要由 FCC 相、 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_2\text{B}$  相和非晶态结构共同组成,当  $x=0.7\sim 0.8$  时,又有  $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_3\text{B}$  相的析出。平均晶粒尺寸和枝晶间区域的体积分数取决于 (B/Si) 的含量。随着 (B/Si) 比率的增加,涂层硬度几乎呈线性增长,当  $x=0.8$  时,硬度最高可达 8.39 GPa;进一步通过摩擦磨损试验能够分析得出,此时涂层磨损痕迹的宽度和深度也是最小的,也就是说  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{B}_{0.8}\text{Si}_{0.2})_{25}$  高熵合金涂层展现出最佳的耐磨性能。

#### 4.4 C 元素的影响

刘径舟等<sup>[89]</sup>采用激光熔覆技术在 45# 钢基体上制备了不同碳含量的 CoCrFeMnNiC<sub>x</sub> ( $x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15$ ) 高熵合金涂层。研究发现,未添加 C 原子时,高熵合金由简单的 FCC 相组成;当  $x \leq 0.09$  时,出现 C 原子与高熵合金中的 Cr、Mn 和 Fe 原子结合形成金属间化合物 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>;当  $x=0.12$  或  $0.15$  时,高熵合金再次由单相 FCC 相组成。高熵合金的硬度和耐腐蚀性随着 C 元素含量先增加后降低,当  $x=0.09$  时,平均硬度取得最大值 223.01 HV<sub>0.2</sub>;自腐蚀电位最高为 -348 mV,腐蚀电流密度 2.293  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,所以 CoCrFeMnNiC<sub>0.09</sub> 高熵合金涂层的耐腐蚀性能也是最佳的。

## 5 结论与展望

高熵合金作为近 20 年来新发展起来的一种新型高性能合金材料,打破了原有以一至两种组元为主要元素的束缚,将合金设计方法扩展到以“多主元”为思路,并获得了传统合金无法比拟的且综合性能更为突出的合金材料,因而大大扩展了其应用前景。激光熔覆技术自 20 世纪 70 年代诞生以来,目前已发展成为一种在表面工程学、应用激光及摩擦学领域广泛使用的、成熟的涂层制备工艺<sup>[90]</sup>。采用激光熔覆技术制备高熵合金涂层具有突出的抗高温氧化性能、耐腐蚀性能以及优异的摩擦磨损性能等诸多特性,但因组成元素对合金性能的影响以及相形成规律研究不足,准确绘制相关相图并形成完整系统的合金体系仍需深入探索;同时高熵合金本身制备成本较高且受尺寸限制;此外通过热处理方式提升高熵合金的综合性能,探究激光熔覆制备工艺参数对高熵合金涂层性能的影响,明确不同元素在高熵合金热处理中的作用机理等都将成为该领域的研究热点并进行深入的研究分析<sup>[91-92]</sup>。所以就目前而言,高熵合金多以粉末(涂层、薄膜等)形式加以应用,离完全掌握高熵合金的性能强化机理并真正实现工业化宏量制备与批量使用还有较大差距。

未来应探索更为经济可靠的涂层制备技术并研究其形成机理,不断优化激光熔覆过程中的工艺参数(如激光功率、扫描速度、送粉速率、光斑直径等)以获得性能更为优异的涂层<sup>[93]</sup>;深入发掘合金组元对高熵合金涂层的性能影响;逐步调整改进热处理工艺来提高高熵合金的加工性能;同时,关注并开发高熵合金的其他功能特性(如生物相容性、催化性

能、抗辐照性能以及储氢性能等)及其应用将成为高熵合金能够进入商用化的关键<sup>[94-96]</sup>。相信随着有关高熵合金研究的加深与不断开发,势必拥有更为广阔的应用前景与发展潜力。

## 参 考 文 献

- [1] BISWAS K, YEH J W, PINAKI P B, et al. High entropy alloys: Key issues under passionate debate [J]. Scripta Materialia, 2020, 188: 54-58.
- [2] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 1-93.
- [3] WALTER Steurer. Single-phase high-entropy alloys-A critical update[J]. Materials Characterization, 2020, 162: 110179.
- [4] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta Materialia, 2017, 122: 448-511.
- [5] 刘宁, 朱智轩, 金云学, 等. 激光熔覆技术制备高熵合金涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(5): 133-134.  
LIU Ning, ZHU Zhixuan, JIN Yunxue, et al. Research progress of laser cladding technology to prepare high-entropy alloy coating [J]. Materials Reports, 2014, 28(5): 133-134. (in Chinese)
- [6] ZHU L D, XUE P S, LAN Q, et al. Recent research and development status of laser cladding: A review [J]. Optics & Laser Technology, 2021, 138: 106915.
- [7] AHMAD O M, NATALIYA A S, MARINA N S, et al. Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 77: 131-162.
- [8] 赵海朝, 梁秀兵, 乔玉林, 等. 激光熔覆高熵合金涂层的研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(10): 33-43.  
ZHAO Haichao, LIANG Xiubing, QIAO Yulin, et al. Research progress in high-entropy alloy coatings by laser cladding [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(10): 33-43. (in Chinese)
- [9] 高绪杰, 郭娜娜, 朱光明, 等. 激光熔覆制备高熵合金涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 107-117.  
GAO Xujie, GUO Nana, ZHU Guangming, et al. Research status of high-entropy alloys coating prepared by laser cladding [J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 107-117. (in Chinese)
- [10] WANG Z J, GUO S, LIU C T. Phase selection in high-entropy alloys: From nonequilibrium to equilibrium [J]. JOM, 2014, 66(10): 1966-1972.
- [11] 张舒研, 张志彬, 高洋洋, 等. 高熵非晶合金成分体系特点及其综合性能研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(6): 2215-2228.  
ZHANG Shuyan, ZHANG Zhibin, GAO Yangyang, et al. Recent advances in high-entropy metallic glasses: Comprehensive properties and composition patterns characteristics [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(6): 2215-2228.

- (in Chinese)
- [12] 宋鹏芳,姜美林,王玉玲,等. 激光熔覆制备高熵合金涂层研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 242-252.  
SONG Pengfang, JIANG Fulin, WANG Yuling, et al. Advances in the preparation of high entropy alloy coatings by laser cladding [J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 242-252. (in Chinese)
- [13] 贾春堂,沙明红,李胜利,等. 高熵合金涂层腐蚀性能研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(3): 343-348.  
JIA Chuntang, SHA Minghong, LI Shengli, et al. Research progress on corrosion performance of high entropy alloy coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(3): 343-348. (in Chinese)
- [14] 周羊羊,马国政,王海斗,等. 热喷涂层孔隙及对涂层性能影响的研究现状[J]. 材料导报, 2016, 30(17): 90-96.  
ZHOU Yangyang, MA Guozheng, WANG Haidou, et al. Research status of pores in thermally sprayed coatings and their effects on coating performance[J]. Materials Reports, 2016, 30(17): 90-96. (in Chinese)
- [15] 辛蔚,王玉江,魏世丞,等. 热喷涂制备高熵合金涂层的研究现状与展望[J]. 工程科学学报, 2021, 43(2): 170-178.  
XIN Wei, WANG Yujang, WEI Shicheng, et al. Research progress of the preparation of high entropy alloy coatings by spraying[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(2): 170-178. (in Chinese)
- [16] 胡锐,柳翊,张铁邦,等. TiAl 基金属非平衡凝固过程中的相选择及凝固特征[J]. 金属学报, 2013, 49(11): 1295-1302.  
HU Rui, LIU Yi, ZHANG Tiebang, et al. Phase selection and the solidification characteristics of TiAl base alloys in the nonequilibrium solidification [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(11): 1295-1302. (in Chinese)
- [17] 张燕龙,杨伟,周珍珍,等. 非平衡凝固 AZ91+0.75%Er 镁合金及其热处理[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(11): 2801-2805.  
ZHANG Yanlong, YANG Wei, ZHOU Zhenzhen, et al. Non-equilibrium solidification of AZ91+0.75%Er magnesium alloy and subsequent heat treatment [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(11): 2801-2805. (in Chinese)
- [18] 张津超,石世宏,龚燕琪,等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 1-11.  
ZHANG Jinchao, SHI Shihong, GONG Yanqi, et al. Research progress of laser cladding technology [J]. Surface Technology, 2020, 49(10): 1-11. (in Chinese)
- [19] 张璐,张勇. 热处理和熔炼方式改变对 AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> 高熵合金的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(1): 263-270.  
ZHANG Lu, ZHANG Yong. Effect of heat treatment and melting method changing on AlCoCrFeNiTi<sub>0.2</sub> high entropy alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(1): 263-270. (in Chinese)
- [20] 陈永星,朱胜,王晓明,等. V 与 Ce 微量添加对 Al<sub>0.5</sub>CoCu<sub>0.5</sub>NiSi 系轻质高熵合金组织与力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(14): 1-5.  
CHEN Yongxing, ZHU Sheng, WANG Xiaoming, et al. Influence of V and Ce micro addition on microstructure and mechanical properties of Al<sub>0.5</sub>CoCu<sub>0.5</sub>NiSi light-weight high entropy alloys [J]. Hot Working Technology, 2018, 47(14): 1-5. (in Chinese)
- [21] GUO S, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase [J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(6): 433-446.
- [22] 丁一,胡振峰,梁秀兵,等. 高熵合金高温抗氧化性的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 162-172.  
DING Yi, HU Zhenfeng, LIANG Xiubing, et al. Research progress in antioxidation of high entropy alloys at high temperatures [J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 162-172. (in Chinese)
- [23] 范念青,武芯羽,夏志新,等. CoCrNiAlY 涂层制备工艺对组织形态及高温氧化行为的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 98-107.  
FAN Nianqing, WU Xinyu, XIA Zhixin, et al. Effects of processing technique on microstructure and high temperature oxidation behavior of CoCrNiAlY coating [J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 98-107. (in Chinese)
- [24] 陈如俊. 重金属污染与人体健康[J]. 电镀与环保, 1983(5): 58.  
CHEN Rujun. Heavy metal pollution and human health [J]. Electroplating & Pollution Control, 1983(5): 58. (in Chinese)
- [25] SHA M H, JIA C T, QIAO J, et al. Microstructure and properties of high-entropy Al<sub>x</sub>CoCrFe<sub>2.7</sub>MoNi alloy coatings prepared by laser cladding [J]. Metals, 2019, 9(12): 1243.
- [26] LI Y Z, SHI Y. Microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of Al<sub>x</sub>CrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding [J]. Optics & Laser Technology, 2021, 134: 106632.
- [27] GU Z, XI S Q, MAO P, et al. Microstructure and wear behavior of mechanically alloyed powder Al<sub>x</sub>Mo<sub>0.5</sub>NbFeTiMn<sub>2</sub> high entropy alloy coating formed by laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 401: 126244.
- [28] 鲍亚运,纪秀林,姬翠翠,等. 激光熔覆 FeCrNiCoCuAl<sub>x</sub> 高熵合金涂层的耐腐蚀与抗冲蚀性能[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 141-147.  
BAO Yayun, JI Xiulin, JI Cuicui, et al. Corrosion and slurry erosion properties of FeCrNiCoCuAl<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(11): 141-147. (in Chinese)
- [29] 张彝,谷臻,高帅龙,等. 激光熔覆 Al<sub>x</sub>NbMn<sub>2</sub>FeMoTi<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2021, 46(6): 146-152.  
ZHANG Yi, GU Zhen, GAO Shuailong, et al. Microstructure and properties of laser clad Al<sub>x</sub>NbMn<sub>2</sub>FeMoTi<sub>0.5</sub> high-entropy alloy composite coatings [J]. Heat Treatment of Metals, 2021, 46(6): 146-152. (in Chinese)
- [30] 郑必举,蒋业华,胡文,等. 激光熔覆 Al<sub>x</sub>CrFeCoCuNi 高熵合

- 金涂层的显微组织与性能研究[J]. 功能材料, 2016, 47(6): 6167-6172.
- ZHENG Biju, JIANG Yehua, HU Wen, et al. Microstructure and properties of laser cladding  $\text{Al}_x\text{CrFeCoCuNi}$  high entropy alloy on AISI 1045 steel substrate[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(6): 6167-6172. (in Chinese)
- [31] 郑必举, 蒋业华, 胡文. 铝含量对  $\text{Al}_x\text{CrFeCoCuNi}$  高熵合金涂层抗氧化性能的影响[J]. 应用激光, 2016, 36(1): 18-22.
- ZHENG Biju, JIANG Yehua, HU Wen. Effect of Aluminum content on oxidation resistance of  $\text{Al}_x\text{CrFeCoCuNi}$  high entropy alloy coating[J]. Applied Laser, 2016, 36(1): 18-22. (in Chinese)
- [32] 刘建儒.  $\text{CoCrFeNiTiAl}_x$  高熵合金涂层的制备及性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
- LIU Jianru. Preparation and properties of  $\text{CoCrFeNiTiAl}_x$  high entropy alloy coatings[D]. Xi'an: Chang'an University, 2019. (in Chinese)
- [33] 张丽, 沙明红, 张峻巍, 等. Al 含量对  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  激光涂层组织和耐磨性的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(12): 185-189.
- ZHANG Li, SHA Minghong, ZHANG Junwei, et al. Effects of Al content on microstructure and wear resistance of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$  alloy coating prepared by laser cladding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(12): 185-189. (in Chinese)
- [34] 马明星, 柳沅汛, 谷雨, 等. 激光制备  $\text{Al}_x\text{CoCrNiMo}$  高熵合金涂层的研究[J]. 应用激光, 2010, 30(6): 433-437.
- MA Mingxing, LIU Yuanxun, GU Yu, et al. Synthesis of  $\text{Al}_x\text{CoCrNiMo}$  high entropy alloy coatings by laser cladding[J]. Applied Laser, 2010, 30(6): 433-437. (in Chinese)
- [35] 周芳, 刘其斌, 郑波. Si, Al 添加对  $\text{MoFeCrTiW}$  高熵合金涂层组织性能的影响[J]. 中国激光, 2016, 43(2): 58-65.
- ZHOU Fang, LIU Qibin, ZHENG Bo. Effects of silicon and aluminum addition on microstructure and properties of  $\text{MoFeCrTiW}$  high entropy alloy coating[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(2): 58-65. (in Chinese)
- [36] 孙娅, 吴长军, 刘亚, 等. 合金元素对  $\text{CoCrFeNi}$  基高熵合金相组成和力学性能影响的研究现状[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 1169-1173.
- SUN Ya, WU Changjun, LIU Ya, et al. Impact of alloying elements on the phase composition and mechanical properties of the  $\text{CoCrFeNi}$ -based high entropy alloys: A review[J]. Materials Reports, 2019, 33(7): 1169-1173. (in Chinese)
- [37] 林丹阳. B, Ti, Nb 含量对激光熔覆  $\text{FeCoCrNiAl}$  高熵合金涂层组织与性能的影响[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017.
- LIN Danyang. Influence of B, Ti, Nb content on the performance of laser-remelted  $\text{FeCoCrNiAl}$  high entropy alloy coatings[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [38] GU Z, XI S Q, SUN C F. Microstructure and properties of laser cladding and  $\text{CoCr}_{2.5}\text{FeNi}_{2.5}\text{Ti}_x$  high-entropy alloy composite coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 819: 152986.
- [39] 孙楠, 温宸, 刘子利, 等. Al, Ti 含量对锻态 Incoloy825 合金组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(3): 860-866.
- SUN Nan, WEN Chen, LIU Zili, et al. Effect of Al, Ti contents on the microstructure and corrosion resistance of as-forged Incoloy825 alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(3): 860-866. (in Chinese)
- [40] GUO Y X, SHANG X J, LIU Q B. Microstructure and properties of in-situ TiN reinforced laser cladding  $\text{CoCr}_2\text{FeNiTi}_x$  high-entropy alloy composite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 344: 353-358.
- [41] QIU X W, ZHANG Y P, LIU C G. Effect of Ti content on structure and properties of  $\text{Al}_2\text{CrFeNiCoCuTi}_x$  high-entropy alloy coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 282-286.
- [42] 徐亮亮. 激光熔覆  $\text{ZrNbHfTa-M}_x$  ( $M = \text{Ti, Cu}$ ) 高熵合金的制备和性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020.
- XU Liangliang. Preparation and properties of laser cladding  $\text{ZrNbHfTa-M}_x$  ( $M = \text{Ti, Cu}$ ) high entropy alloy[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2020. (in Chinese)
- [43] 石海, 郑必举. 铝材表面激光熔覆  $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{FeCrTi}_x$  高熵合金层的组织与性能[J]. 材料保护, 2017, 50(8): 5-8.
- SHI Hai, ZHENG Biju. Microstructure and properties of laser cladding  $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{FeCrTi}_x$  high entropy alloy coating on Al substrate[J]. Materials Protection, 2017, 50(8): 5-8. (in Chinese)
- [44] 邱星武, 吴明军, 戚燕, 等. 激光熔覆  $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuNi}_x\text{Ti}$  高熵合金涂层的组织及耐蚀性能[J]. 红外与激光工程, 2018, 47(7): 100-107.
- QIU Xingwu, WU Mingjun, QI Yan, et al. Microstructure and corrosion resistance of  $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuNi}_x\text{Ti}$  high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Infrared and Laser Engineering, 2018, 47(7): 100-107. (in Chinese)
- [45] 邱星武, 刘春阁, 张云鹏. 激光熔覆  $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}_x\text{Ti}$  高熵合金涂层的组织及性能[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(5): 267-273.
- QIU Xingwu, LIU Chungu, ZHANG Yunpeng. Microstructure and property of  $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuNi}_x\text{Ti}$  high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(5): 267-273. (in Chinese)
- [46] QIU X W. Corrosion behavior of  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  high-entropy alloy coating in alkaline solution and salt solution[J]. Results in Physics, 2019, 12: 1737-1741.
- [47] 邱星武, 张云鹏, 刘春阁. 激光熔覆法制备  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  高熵合金涂层的组织与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(5): 735-740.
- QIU Xingwu, ZHANG Yunpeng, LIU Chungu. Microstructure and properties of  $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNiTi}$  high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2013, 18(5): 735-740. (in Chinese)
- [48] 何力, 张云鹏, 邱星武.  $\text{Al}_2\text{CrFeNiCo}_x\text{CuTi}$  高熵合金的组织

- 结构及腐蚀性能研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(4): 38-41.
- HE Li, ZHANG Yunpeng, QIU Xingwu. Study on microstructure and corrosion resistance of  $\text{Al}_2\text{CrFeNiCo}_x\text{CuTi}$  high entropy alloy[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2013, 41(4): 38-41. (in Chinese)
- [49] 金鑫源, 李忠文, 张有凤, 等. Co 含量对 T10 钢表面高熵合金熔覆层组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(20): 143-145.
- JIN Xinyuan, LI Zhongwen, ZHANG Youfeng, et al. Effect of Co content on microstructure and properties of high entropy alloying cladding layer on surface of T10 steel[J]. Hot Working Technology, 2016, 45(20): 143-145. (in Chinese)
- [50] 刘谦, 王昕阳, 黄燕滨, 等. Mo 含量对  $\text{CoCrFeNiMo}$  高熵合金组织及耐蚀性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(11): 868-874.
- LIU Qian, WANG Xinyang, HUANG Yanbin, et al. Effect of molybdenum content on microstructure and corrosion resistance of  $\text{CoCrFeNiMo}$  high entropy alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research[J], 2020, 34(11): 868-874. (in Chinese)
- [51] 王昕阳, 黄燕滨, 刘谦, 等. 钼含量对碳钢表面  $\text{CoCrFeNiMo}$  高熵合金激光熔覆涂层组织结构与耐磨性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(17): 1201-1208.
- WANG Xinyang, HUANG Yanbin, LIU Qian, et al. Effect of molybdenum content on microstructure and wear resistance of laser-clad  $\text{CoCrFeNiMo}$  high-entropy alloy on carbon steel[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(17): 1201-1208. (in Chinese)
- [52] GU Z, PENG W S, GUO W M, et al. Design and characterization on microstructure evolution and properties of laser-cladding  $\text{Ni}_{1.5}\text{CrFeTi}_2\text{B}_{0.5}\text{Mo}_x$  high-entropy alloy coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 408: 126793.
- [53] 贾春堂. 激光熔覆  $\text{Al}_x\text{CoCrFeMo}_y\text{Ni}$  高熵合金涂层的组织与性能[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2020.
- JIA Chuntang. Microstructure and properties of  $\text{Al}_x\text{CoCrFeMo}_y\text{Ni}$  high entropy alloy coating by laser cladding[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2020. (in Chinese)
- [54] 李栋梁, 周芳, 余师豪. 激光熔覆  $\text{FeCrNiMnMo}_x\text{B}_{0.5}$  高熵合金涂层组织与耐蚀性能[J]. 强激光与粒子束, 2016, 28(2): 196-201.
- LI Dongliang, ZHOU Fang, YU Shihao. Microstructure and corrosion resistance of  $\text{FeCrNiMnMo}_x\text{B}_{0.5}$  high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2016, 28(2): 196-201. (in Chinese)
- [55] ZHU Y, GUO X Y, LIU C W, et al. Effect of annealing temperature on the thermal stability of  $\text{FeCrNiMnMo}_x\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.5}$  coatings[J]. Surface Engineering, 2019, 35(11): 962-969.
- [56] 包晔峰, 谢秉鎔, 宋元宁, 等. 高熵合金  $\text{FeCoCrNiB}_{0.2}\text{Mo}_x$  激光熔覆层抗冲蚀性能[J]. 焊接学报, 2021, 42(5): 7-13.
- BAO Yefeng, XIE Bingqi, SONG Qining, et al. Study on erosion resistance of  $\text{FeCoCrNiB}_{0.2}\text{Mo}_x$  coatings cladded by laser[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2021, 42(5): 7-13. (in Chinese)
- [57] 王成, 李先芬, 刘昊, 等. 激光熔覆  $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_x$  高熵合金的组织 and 性能研究[J]. 精密成形工程, 2021, 13(2): 81-86.
- WANG Cheng, LI Xianfen, LIU Hao, et al. Microstructure and properties of laser cladding  $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_x$  high-entropy alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2021, 13(2): 81-86. (in Chinese)
- [58] ZHANG Y, HAN T F, XIAO M, et al. Effect of Nb content on microstructure and properties of laser cladding  $\text{FeNiCoCrTi}_{0.5}\text{Nb}_x$  high-entropy alloy coating[J]. Optik, 2019, 198: 163316.
- [59] 郭亚雄, 刘其斌, 周芳. 激光熔覆高熔点  $\text{AlCrFeMoNb}_x\text{TiW}$  高熵合金涂层组织及耐磨性能[J]. 稀有金属, 2017, 41(12): 1327-1332.
- GUO Yaxiong, LIU Qibin, ZHOU Fang. Microstructure and wear resistance of high-melting-point  $\text{AlCrFeMoNb}_x\text{TiW}$  high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(12): 1327-1332. (in Chinese)
- [60] WANG H L, LIU Q B, GUO Y X, et al.  $\text{MoFe}_{1.5}\text{CrTiWAlNb}_x$  refractory high-entropy alloy coating fabricated by laser cladding[J]. Intermetallics, 2019, 115: 106613.
- [61] 尚晓娟, 刘其斌, 郭亚雄, 等. Nb 对激光熔覆  $\text{MoFeCrTiWAlNb}_x$  高熔点高熵合金组织与性能的影响[J]. 功能材料, 2017, 48(12): 12214-12220.
- SHANG Xiaojuan, LIU Qibin, GUO Yaxiong, et al. Effect of Nb on microstructure and properties of laser cladding  $\text{MoFeCrTiWAlNb}_x$  high-melting-point high-entropy alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2017, 48(12): 12214-12220. (in Chinese)
- [62] HSU C Y, YEH J W, CHEN S K, et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of  $\text{Fcc CuCoNiCrAl}_{0.5}\text{Fe}$  alloy with boron addition[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(5): 1465-1469.
- [63] ARCHARD J F. Contact and rubbing of flat surfaces[J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24(8): 981-988.
- [64] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of  $\text{CoCrCuFeNi}$  high-entropy alloy coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 240: 184-190.
- [65] WEN X, CUI X F, JIN G, et al. In-situ synthesis of nanolamellar  $\text{Ni}_{1.5}\text{CrCoFe}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Nb}_x$  eutectic high-entropy alloy coatings by laser cladding: Alloy design and microstructure evolution[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126728.
- [66] 张冲, 黄标, 戴品强. 铬含量对  $\text{FeCoCr}_x\text{NiB}$  高熵合金涂层氧化行为的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 32-38.
- ZHANG Chong, HUANG Biao, DAI Pinqiang. Effects of chromium content on oxidation behavior of  $\text{FeCoCr}_x\text{NiB}$  high-entropy alloy coatings[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 32-38. (in Chinese)
- [67] 黄标, 张冲, 程虎, 等. 激光熔覆  $\text{FeCoCr}_x\text{NiB}$  高熵合金涂层

- 的组织结构与耐磨性[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 82-88.
- HUANG Biao, ZHANG Chong, CHENG Hu, et al. Microstructure and wear resistance of FeCoCr<sub>x</sub>NiB high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 82-88. (in Chinese)
- [68] 宋继军. FeCoNiCr<sub>x</sub>Al 激光熔覆层的组织与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- SONG Jijun. Microstructure and properties of FeCoNiCr<sub>x</sub>Al laser cladding layer[D]. Jinan: Shandong University, 2020. (in Chinese)
- [69] 刘亮, 王灿明, 孙宏飞, 等. 激光熔覆 AlFeCrNiTiCu<sub>x</sub> 系高熵合金涂层[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(2): 74-79.
- LIU Liang, WANG Canming, SUN Hongfei, et al. AlFeCrNiTiCu<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2018, 37(2): 74-79. (in Chinese)
- [70] CAI Y C, CHEN Y, LUO Z, et al. Manufacturing of FeCoCrNiCu<sub>x</sub> medium-entropy alloy coating using laser cladding technology[J]. Materials & Design, 2017, 133: 91-108.
- [71] ZHANG G J, TIAN Q W, YIN K X, et al. Effect of Fe on microstructure and properties of AlCoCrFe<sub>x</sub>Ni ( $x=1.5, 2.5$ ) high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Intermetallics, 2020, 119: 106722.
- [72] ZHAO P, LI J, ZHANG Y, et al. Wear and high-temperature oxidation resistances of AlNbTaZr<sub>x</sub> high entropy alloys coatings fabricated on Ti6Al4V by laser cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 862: 158405.
- [73] 侯丽丽, 梁霄羽, 要玉宏, 等. B 含量对 FeCrCoNiMn 高熵合金组织及力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(10): 3203-3207.
- HOU Lili, LIANG Xiaoyu, YAO Yuhong, et al. Effect of B content on microstructure and mechanical properties of FeCrCoNiMn high-entropy alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(10): 3203-3207. (in Chinese)
- [74] CHEN L B, WEI R, TANG K, et al. Heavy carbon alloyed FCC-structured high entropy alloy with excellent combination of strength and ductility[J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 716: 150-156.
- [75] WANG Z, BAKER I, CAI Z, et al. The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in Fe<sub>40.4</sub>Ni<sub>11.3</sub>Mn<sub>34.8</sub>Al<sub>7.5</sub>Cr<sub>6</sub> high entropy alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 120: 228-239.
- [76] 陈国进, 张冲, 唐群华, 等. 含 B 量对激光熔覆 FeCoCrNiB<sub>x</sub> ( $x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$ ) 高熵合金涂层组织结构与耐磨性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(6): 1418-1422.
- CHEN Guojin, ZHANG Chong, TANG Qunhua, et al. Effect of boron addition on the microstructure and wear resistance of FeCoCrNiB<sub>x</sub> ( $x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$ ) high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(6): 1418-1422. (in Chinese)
- [77] 张冲, 吴炳乾, 王乾廷, 等. 激光熔覆 FeCrNiCoMnB<sub>x</sub> 高熵合金涂层的组织结构与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(9): 2639-2644.
- ZHANG Chong, WU Bingqian, WANG Qianting, et al. Microstructure and properties of FeCrNiCoMnB<sub>x</sub> high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(9): 2639-2644. (in Chinese)
- [78] 李涵, 马玲玲, 位超群, 等. 钛合金表面激光熔覆 AlB<sub>x</sub>CoCrNiTi 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 226-231.
- LI Han, MA Lingling, WEI Chaoqun, et al. Microstructure and properties of laser cladding AlB<sub>x</sub>CoCrNiTi high-entropy alloy coating on titanium alloys[J]. Surface Technology[J], 2017, 46(6): 226-231. (in Chinese)
- [79] 邹朋津, 董刚, 姚建华. 激光熔覆制备 CrNiAlCoMoB<sub>x</sub> 系高熵合金涂层的组织与性能研究[J]. 应用激光, 2015, 35(1): 1-6.
- ZOU Pengjin, DONG Gang, YAO Jianhua. Microstructure and properties of CrNiAlCoMoB<sub>x</sub> high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Applied Laser, 2015, 35(1): 1-6. (in Chinese)
- [80] 赵龙志, 喻世豪, 赵明娟, 等. B 对 FeCoCrNiSiB<sub>x</sub> 高熵合金激光熔覆层组织和硬度的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(10): 187-190.
- ZHAO Longzhi, YU Shihao, ZHAO Mingjuan, et al. Effect of B on microstructure and hardness of FeCoCrNiSiB<sub>x</sub> high entropy alloy laser clad coating[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(10): 187-190. (in Chinese)
- [81] 吴炳乾, 饶湖常, 张冲, 等. Si 含量对 FeCoCr<sub>0.5</sub>NiBSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层组织结构和耐磨性的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 85-91.
- WU Bingqian, RAO Huchang, ZHANG Chong, et al. Effect of silicon content on the microstructure and wear resistance of FeCoCr<sub>0.5</sub>NiBSi<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings[J]. Surface Technology, 2015, 44(12): 85-91. (in Chinese)
- [82] 张冲, 吴旭晖, 戴品强. FeCoCr<sub>0.5</sub>NiBSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的高温冲蚀磨损性能[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 166-172.
- ZHANG Chong, WU Xuhui, DAI Pinqiang. Erosive wear properties of FeCoCr<sub>0.5</sub>NiBSi<sub>x</sub> high-entropy alloy coating at high temperature[J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 166-172. (in Chinese)
- [83] 郝文俊, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的组织及性能[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 87-94.
- HAO Wenjun, SUN Ronglu, NIU Wei, et al. Microstructure and properties of laser cladding CoCrFeNiSi<sub>x</sub> high-entropy alloy coating[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 87-94. (in Chinese)
- [84] 陈磊, 刘其斌. 激光熔覆制备高熵合金 MnCrTiCoNiSi<sub>x</sub> 涂层组织与性能的分析[J]. 应用激光, 2014, 34(6): 494-498.
- CHEN Lei, LIU Qibin. Effect of Si on the microstructure and properties of high entropy alloy MnCrTiCoNi coating by laser

- cladding[J]. Applied Laser, 2014, 34(6): 494-498. (in Chinese)
- [85] LIU H, ZHANG T, SUN S F, et al. Microstructure and dislocation density of AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> high entropy alloy coatings by laser cladding[J]. Materials Letters, 2021, 283: 128746.
- [86] LIU H, SUN S F, ZHANG T, et al. Effect of Si addition on microstructure and wear behavior of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126522.
- [87] ZHANG G Z, LIU H, TIAN X H, et al. Microstructure and properties of AlCoCrFeNiSi high-entropy alloy coating on AISI 304 stainless steel by laser cladding[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(1): 278-288.
- [88] CHENG J B, SUN B, GE Y Y, et al. Effect of B/Si ratio on structure and properties of high-entropy glassy Fe<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>25</sub>(B<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>25</sub> coating prepared by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 402: 126320.
- [89] 刘径舟, 刘洪喜, 邸英南, 等. 碳含量对激光熔覆 CoCrFeMnNiC<sub>x</sub> 高熵合金涂层摩擦磨损和耐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(6): 118-127.
- LIU Jingzhou, LIU Hongxi, DI Yingnan, et al. Effects of carbon content on friction and wear behavior and corrosion resistance of laser cladding CoCrFeMnNiC<sub>x</sub> high entropy alloy coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 118-127. (in Chinese)
- [90] 张凯, 陈小明, 张磊, 等. 激光熔覆制备耐磨耐蚀涂层技术研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2019, 24(4): 308-314.
- ZHANG Kai, CHEN Xiaoming, ZHANG Lei, et al. Research progress of wear-resistant and corrosion-resistant coatings prepared by laser cladding[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2019, 24(4): 308-314. (in Chinese)
- [91] 李承泽, 尤俊华, 白鹤山, 等. 高熵合金的热处理综述[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(5): 1-12.
- LI Chengze, YOU Junhua, BAI Heshan, et al. A review of heat treatment of high entropy alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(5): 1-12. (in Chinese)
- [92] WANG Wenrui, QI Wu, ZHANG Xiaoli, et al. Superior corrosion resistance-dependent laser energy density in (CoCrFeNi)<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> high entropy alloy coating fabricated by laser Cladding[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(5): 888-897.
- [93] 汪震, 尚晓娟, 田兴强, 等. 激光熔覆工艺参数对 MoFeCrTiWAlNb 高熔点高熵合金涂层组织和性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 94-101.
- WANG Zhen, SHANG Xiaojuan, TIAN Xingqiang, et al. Effects of laser cladding process parameters on microstructure and properties of MoFeCrTiWAlNb high-melting-point and high-entropy alloy coating[J]. Materials Protection, 2021, 54(4): 94-101. (in Chinese)
- [94] 张舒研, 高洋洋, 张志彬, 等. 新型高熵非晶合金的功能性能研究进展[J]. 稀有金属, 2021, 45(6): 717-727.
- ZHANG Shuyan, GAO Yangyang, ZHANG Zhibin, et al. Research progress on functional properties of novel high-entropy metallic-glasses[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2021, 45(6): 717-727. (in Chinese)
- [95] 栾亨伟, 赵威, 姚可夫. 高熵合金的力学性能及功能性能研究进展[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(1): 1-11.
- LUAN Hengwei, ZHAO Wei, YAO Kefu. Recent developments on mechanical and functional properties of high entropy alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(1): 1-11. (in Chinese)
- [96] 邓德伟, 常占东, 马云波, 等. 工艺参数对 316L 激光熔覆层组织性能及残余应力的影响[J]. 应用激光, 2021, 41(1): 83-88.
- DENG Dewei, CHANG Zhandong, MA Yunbo, et al. Influence of process parameters on microstructure and residual stress of 316L laser cladding layer[J]. Applied Laser, 2021, 41(1): 83-88. (in Chinese)

作者简介: 张志彬, 男, 1982 年出生, 博士, 助理研究员。主要研究方向为高熵合金的设计与应用。

E-mail: eachbia@163.com

张舒研, 男, 1993 年出生, 博士研究生。主要研究方向为海洋技术与海洋工程材料。

E-mail: zsy19930524@sina.com

梁秀兵(通信作者), 男, 1974 年出生, 博士, 研究员, 博士研究生导师。主要研究方向为极端环境新型防护材料。

E-mail: liangxb\_d@163.com