

激光熔覆制备高熵合金涂层的研究进展

高绪杰，郭娜娜，朱光明，方晓英

(山东理工大学 机械工程学院，山东 淄博 255000)

摘要：激光熔覆技术具有高的冷却速度、低的稀释率、涂层与基体冶金结合等优点，采用激光熔覆技术制备耐磨性和耐腐蚀好的高熵合金涂层是近几年高熵合金领域的研究热点之一。首先概括了激光熔覆技术制备的高熵合金体系及组织结构特征，大多高熵合金涂层以固溶相为主，少数合金涂层形成了非晶相，与熔炼制备高熵合金块体材料相比，涂层组织具有均匀、细小致密等特点。然后介绍了涂层的性能特征，涂层具有较高的硬度、良好的耐磨性，同时指明高耐磨性涂层不仅具有高的硬度，同时还需要具有一定的塑韧性。涂层合金中大多包含有Al、Cr、Si和Co等形成稳定氧化膜的元素，呈现优异的抗腐蚀性能。随后重点概述了合金元素(Al、Mo、V、Ti、B、Ni、Nb和Cu等)、熔覆工艺参数(激光功率、扫描速度和预置层粉末厚度)和热处理工艺对涂层组织结构和性能的影响规律。其中，熔覆工艺参数对涂层组织结构和性能的影响研究相对较少，将是未来研究的重点内容之一。最后对激光熔覆技术制备高熵合金涂层存在的问题和未来的研究方向做了展望。

关键词：高熵合金；激光熔覆；涂层；合金化；熔覆参数；热处理

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2019)06-0107-11

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.011

Research Status of High-entropy Alloys Coating Prepared by Laser Cladding

GAO Xu-jie, GUO Na-na, ZHU Guang-ming, FANG Xiao-ying

(School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

ABSTRACT: Laser cladding has the advantages of high cooling rate, low dilution rate, metallurgical combination between coating and substrate, etc. In recent years, high-entropy alloys coating with high wear resistance and corrosion resistance prepared by laser cladding has been one of research hotspots in high-entropy alloy field. Firstly, the high-entropy alloys prepared by laser cladding and corresponding microstructures were summarized. Most coatings were composed of solid solution phase, but some alloy coatings still formed amorphous phase. Compared with high-entropy alloys prepared by melting, the microstructure of this coating was more homogeneous, finer and denser. Then, the properties of the coating were introduced, including high hardness and good wear resistance and corrosion resistance. The coating with good wear resistance also had high hardness and certain plasticity. The coatings exhibited excellent corrosion resistance due to the existence of Al, Cr, Si and Co elements which

收稿日期：2018-11-05；修订日期：2019-05-13

Received: 2018-11-05; Revised: 2019-05-13

基金项目：山东省自然科学基金项目(ZR2017BEM003, ZR2017EMM036); 中国博士后科学基金(2018M632695)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, (ZR2017BEM003, ZR2017EMM036) and China Postdoctoral Science Foundation (2018M632695)

作者简介：高绪杰(1985—)，男，博士研究生，主要研究方向为高性能材料及零部件。

Biography: GAO Xu-jie (1985—), Male, Doctoral candidate, Research focus: high-performance materials and components.

通讯作者：郭娜娜(1987—)，女，博士，讲师，主要研究方向为高熵合金、激光熔覆技术等。邮箱：guonana111@126.com

Corresponding author: GUO Na-na (1987—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: high-entropy alloys and laser melting. E-mail: guonana111@126.com

formed the stable oxide film. Then, the effect of alloying elements (Al, Mo, V, Ti, B, Ni, Nb and Cu), cladding parameters (laser power, scanning rate and thickness of prepared layer) and heat treating parameters on the microstructure and properties was re-reviewed. The effect of cladding parameters on microstructure and properties is fewer and will be one of the key research contents. Lastly, the existing problems and the future research fields of high-entropy alloys coating prepared by laser cladding are prospected.

KEY WORDS: high-entropy alloy; coating; laser cladding; alloying; cladding parameters; heat treating

高熵合金又称多主元合金，是以五种及五种以上元素为主元的新型合金体系，它打破了以一种或两种元素为主的传统合金的设计思路，如常用的钢铁、镁合金、钛合金、铝合金等，为开发新型合金体系提出了全新的发展思路^[1-4]。研究发现，高熵合金具有热力学上高的混合熵效应、动力学上缓慢的扩散效应、结构上严重的晶格畸变效应以及性能上的鸡尾酒效应，四种独特的效应使得高熵合金可以形成简单的相结构，甚至在常规制备条件下有非晶相或者纳米相的形成。此外，合金呈现优异的综合性能，如高的强度和硬度、良好的耐磨性和耐腐蚀性、高的抗高温软化性能等^[5-7]。因此高熵合金在机械制造、化工船舶、航空航天、电子通讯等领域具有广阔的发展潜力和应用前景，其研究开发具有重要的工程应用和学术研究价值。

目前，高熵合金的制备方式主要有电弧熔炼或感应熔炼、机械合金化、等离子熔覆、磁控溅射、热喷涂、电化学沉积等。其中，最常用的是采用电弧熔炼或者感应熔炼技术制备高熵合金块体材料^[6-8-11]。然而，采用这种方式制备的高熵合金呈现出典型的树枝晶组织，同时存在缩孔、缩松等铸造缺陷。此外，用该方式制备成分均匀的大尺寸铸锭难度较大，且在制备过程中难以控制材料的组织和性能，极大地限制了高熵合金在工业生产中的应用。

激光熔覆技术作为一种重要的表面改性工艺，具有诸多优点，如：高的熔化温度，几乎可以熔化所有金属元素；高的冷却速度（ $10^3\sim10^6$ K/s），因此熔覆层的组织细小、结构致密；低的稀释率，即熔覆层与基体作用小，可保持原熔覆材料的优异性能，且熔覆

涂层对基体的热影响小；变形量小且与基体呈现冶金结合；可以通过调整熔覆工艺参数，如功率、送粉量、激光光斑直径等，来调整涂层的组织结构和性能。

东南大学 He 等人^[9]于 2010 年首次采用激光熔覆技术制备了 NiCoFeCrAl₃(C/Si/Mn/Mo)系高熵合金涂层，该涂层形成了简单的固溶体相，组织呈现细小的等轴晶，其显微硬度值高达 800HV，比采用电弧熔炼技术制备的相同成分合金的硬度值高 50%。自此，越来越多的研究者开展了激光熔覆技术制备高熵合金涂层的研究，期望能够获得高耐磨性或者良好耐腐蚀性的涂层，来改善基体材料的表面性能。目前为止，激光熔覆技术制备高熵合金涂层的研究主要集中在合金元素、退火工艺、熔覆工艺参数（如激光功率、激光束尺寸、扫描速度、送粉率等）对涂层组织结构和性能的影响，其中性能研究主要包括硬度、耐磨性、耐腐蚀性、高温氧化性几个方面^[12-16]。本文将根据激光熔覆技术制备的高熵合金体系，涂层的组织结构、性能特征以及合金化、热处理和激光熔覆工艺参数等方面对涂层组织结构和性能的影响规律，概述激光熔覆技术制备高熵合金涂层的研究现状。

1 涂层合金系及组织结构特征

目前，激光熔覆技术制备的高熵合金涂层体系可以分为两大类：一类是以 Al、Fe、Cu、Co、Ni、Cr、Ti 等为主要组成元素的高熵合金涂层；一类是以 Mo、Nb、Hf、Zr、V 等难熔金属元素为主要组成元素的难熔高熵合金涂层。已公开报道的激光熔覆技术制备的高熵合金涂层合金系及相组成列于表 1 中。无论何种

表 1 激光熔覆高熵合金体系、相组成及硬度
Tab.1 System, phase and hardness of high-entropy alloy prepared by laser cladding

References	Alloys	Substrate	Phases	Hardness
[9]	NiCoFeCrAl ₃ + (little C/Si/Mn/Mo)	Q235	BCC+FCC	810HV
[13, 19-20]	TiVCrAlSi	TC4	BCC+(Ti,V) ₅ Si ₃	
[21-22]	Al _x FeCoNiCuCr (x=1, 1.3, 1.5, 1.8, 2.0)	AISI 1045 steel	FCC+BCC	$x=1.8, 986.1\text{HV}$ (200~800 °C the average hardness)
[23-24]	6FeNiCoCrAlTiSi	Q235	BCC	780HV, 700HV and 650HV after annealed at 1000 °C and 1150 °C
[12]	FeCoNiCrCu+(Si, Mn, Mo)	Q235	FCC	375HV for the substrate, 450HV with addition of Si, Mn, Mo
[25]	FeCoNiCrAl ₂ Si	Q235	BCC	900HV

续表 1

References	Alloys	Substrate	Phases	Hardness
[26]	Al ₂ CrFeCoCuTiNi _x	Q235	FCC+BCC	$x=2.0$, 1102HV
[27]	Cu _{0.9} NiAlCoCrFe	AZ91D magnesium alloy	BCC	750HV
[28]	Al ₂ CoCrCuFeNi	H13	FCC	402~497HV
[29]	Al _{0.5} CoCrCuFeNi, Al _{0.5} CoCrFeMnNi		FCC	(231±41)HV (151±11)HV
[30]	NiCoCrFeAl ₃	Steel	BCC+Cr ₃ Ni ₂	710HV without being annealed 765HV after being annealed at 950 °C
[31]	Al ₂ CrFeNiMo _x	Stainless steel	BCC ₁ +BCC ₂	$x=2.0$, 678HV
[32]	FeCoCrAlCu	Q235	BCC	826HV
[17]	FeCoCrAlCuV _x Ni	Ni201	FCC or FCC+BCC	
[33]	FeCoCrNiCu _x	Cr ₁₂ MoV	FCC	$x=0, 0.5, 1.0, 1.5$: 255.3HV, 270.1HV, 266.3HV, 263.6HV
[34-35]	Ni-Cr-Co-Ti-V-Al	TC4	(BCC)+(Ni,Co)Ti ₂	
[36]	FeCoCrNiAlB _x	Q235	BCC + eutectic structure (FCC+M ₂ B)	$x=0, 0.25, 0.5, 0.75$: 344.74HV, 574.64HV, 625.48HV, 726.02HV
[14]	AlCoCrFeNiTi _{0.5}	Industrial pure iron	FCC+BCC+intermetallics	9890 MPa after being annealed at 900 °C
[37]	FeCoCrAlCuNi _x	Copper	$x=0.5$ or 1.0, BCC+FCC1+ ordered FCC2; $x=1.5$, FCC1+ordered FCC2	$x=0.5$, 636HV
[38]	FeCoCrAlNiTi _x	304L	$x=0.5$ or 1.0, FCC+BCC; $x=1.5$, FCC+BCC+Ti ₂ Ni; $x=2.0$, FCC BCC+Ti ₂ Ni+ ordered BCC	$x=2.0$, 730HV
[39]	CrMnFeCoNi		FCC	
[40]	TiZrNbWMo	45#	BCC+β-Ti _x W _{1-x}	1300HV after being annealed at 800 °C
[41]	FeCrCoNi	Cr ₁₂ MoV	FCC	
[42]	MoFeCrTiWAlNb	M2	BCC+(Nb,Ti)C+Fe ₂ Nb	1050HV
[43]	TiN+CoCr ₂ FeNiTi _x	904	FCC+TiN	$x=0.5$, 410HV; $x=1.0$, 642HV
[15]	FeNiCoAlCu	AISI 1045	FCC+BCC	
[44]	FeCrCoNiAlMo _x	45#		
[45]	Al _{0.5} FeCu _{0.7} NiCoCr	Al alloy	FCC+BCC	750HV
[46]	Al ₂ CoCrCuFeNiTi _x	Q235		$x=1.5$, 988HV
[18, 47]	FeCoCrBNiSi		Amorphous phase+FCC+(Fe, Ni)	850HV
[16]	AlCoCrCuFeNi	AZ91D		
[48]	Al _x CoCrFeNiTi _{0.5}	Industrial pure iron	FCC or BCC+Al ₈₀ Cr ₁₃ Co ₇ and Al ₉₅ Fe ₄ Cr phases	989HV
[49]	AlCoCrNiTiB _x	Ti alloy	BCC and (Co, Ni)Ti ₂	$x=1.0$, 814HV
[50]	CrMnFeCoNi	24CrNiMo	BCC+FCC	
[51]	Al ₂ CrFeCoCuNi _x Ti	Q235	BCC+FCC	
[52]	AlFeCrCoNiTi	Q235	BCC	698HV
[53]	NbMoTaW	45#	BCC1+BCC2	1560HV
[54]	NbMoTaTi		BCC	397.6HV
[55]	Al ₂ CoCrCu _{0.5} FeMoNiTi	40Cr and stainless steel	BCC	990HV after being annealed at 500 °C; 1010HV after being annealed at 700 °C
[56]	AlFeCrNiTiCu _x	Q235	FCC+BCC	$x=0$, 880HV; $x=0.5$, 790HV; $x=1.0$, 650HV
[57-58]	MoFeCrTiWAlNb _x	W ₆ Mo ₅ Cr ₄ V ₂	BCC+MC+laves phase	$x=1, 1.5, 2, 2.5, 3$: 543HV, 541HV, 529HV, 482HV, 474HV

续表 1

References	Alloys	Substrate	Phases	Hardness
[59]	Al CrFeNb ₃ MoTiW		BCC+Fe ₂ Nb+carbide	700HV
[60]	FeCrNiCoMnB _x		FCC+(Cr, Fe) ₂ B	$x=1, 6690 \text{ Mpa}$
[61]	Ni _{1.5} Co _{1.5} FeCrTi _x	Al alloy	FCC+ laves phase	$x=0.5, 510\text{HV}; x=2.0, 560\text{HV}$
[62]	Al ₃ Ti ₃ CoCrCu _{0.5} FeMoNi	40Cr	BCC	905.2HV
[63]	FeCrTiMoNiCo	T10	BCC+ TiCo ₃	780HV
[64]	FeCoCrCuNiMoVSiB	H13	BCC+FCC	740HV
[65]	Al ₂ CoCrCuFeNi _x Ti	Q235	Laves phase	
[66]	SiFeCoCrTi+WC	Q235	BCC+TiCo ₃ +Co _{1.07} Fe _{18.93}	5.19 GPa without WC; 5.67 GPa with 20%WC
[67]	AlCoCrCu _{0.5} FeMoNiTi	40Cr	BCC	1080HV; 943HV after being annealed at 900 °C
[68]	Al _x CrFeCoCuNi	1045 steel	BCC+FCC	x from 0.5 to 4.0, hardness from 463HV to 758HV
[69]	FeCrNiCoTiMo _x	T10	BCC	784HV
[70]	FeCrNiMnTiB _{0.5} Mo _x	Q235	FCC+ Mo ₂ FeB ₂	$x=0, 300\text{HV}; x=1.0, 653.8\text{HV}$
[71]	MoFeCrTiW+ Si/Al	Q235	BCC	

体系的高熵合金涂层，大多均是以固溶体相为主要组成相，如 Cu_{0.9}NiAlCoCrFe 合金涂层的组成相为单一的体心立方固溶相 (BCC) ^[12]； Al₂CoCrCuFeNi 合金涂层形成了单一的面心立方固溶相 (FCC) ^[13]； FeCoCrAlCuNiV_x 合金涂层随 V 含量的增加，组成相由 FCC 向 FCC+BCC 转变^[17]； 难熔高熵合金涂层 TiZrNbWMo 主要组成相为 BCC 相，还有少量的 Ti_xW_{1-x}； NbMoTaW 合金涂层的组成相为 BCC1 和 BCC2 两种固溶相^[53]； NbMoTaTi 合金涂层形成了单一的 BCC 相^[54]。少数激光熔覆技术制备的高熵合金涂层中形成了非晶相或纳米相，如哈尔滨工业大学 Shu 等人^[18]制备的 FeCoCrBNiSi 涂层以非晶相为主，同时还有纳米相 β -Co 和 γ (Fe, Ni) 相和晶相 Co₂B 相的形成。对比发现，激光熔覆制备高熵合金涂层的相组成与电弧熔炼或感应熔炼方式制备的相同成分的合金的相组成基本一致。但因为激光熔覆技术具有高的能量密度和高的冷却速度的特点，因此某些合金的相组成存在部分差异，同时采用激光熔覆技术制备的涂层其组织比熔炼方式制备的合金组织更为细小。

2 涂层性能特征

激光熔覆技术主要通过将合金粉末熔覆在基材上来提高基材表面的硬度、耐磨性、耐腐蚀性等。目前，选用的基体材料主要有 Q235、Al 合金、钛合金、镁合金、工具钢等。在涂层性能的研究方面，研究最多的是显微硬度，已报道的激光熔覆技术制备的高熵合金涂层的硬度列于表 1 中，在此就不做多余概述。相对于采用电弧熔炼或感应熔炼制备相同成分的高熵合金块体材料，涂层的硬度一般是比较高的，且显著高于基体材料的硬度。高的硬度是由于涂层主要是

以晶格严重畸变的过饱和固溶强化相为主，固溶强化效果显著，部分合金中还包含高硬度的第二相，起弥散强化作用。同时由于激光熔覆技术具有高冷却速度的特点，因此可以获得更加细小的组织，其硬度高于熔炼制备的高熵合金块体材料。

涂层性能研究的第二个方面是耐磨性。研究发现激光熔覆技术制备的高熵合金涂层的耐磨性明显优于基体材料。图 1 所示为 TiVCrAlSi 涂层与基体 Ti-6Al-4V 在不同磨损测试条件下测得的摩擦系数。在所有测试条件下，涂层的摩擦系数明显小于基体的摩擦系数。这是因为涂层具有较高的硬度，该涂层以 BCC 固溶相为主，固溶强化的同时还有高硬度的硅化物相进一步起弥散强化作用，硅化物的硬度可以达到 1108HV^[13]。此外，优异的耐磨性不仅需要涂层具有较高的硬度，同时还需要涂层具有一定的塑韧性，硬度高但脆性大的涂层的耐磨性反而降低。如 Qiu 等

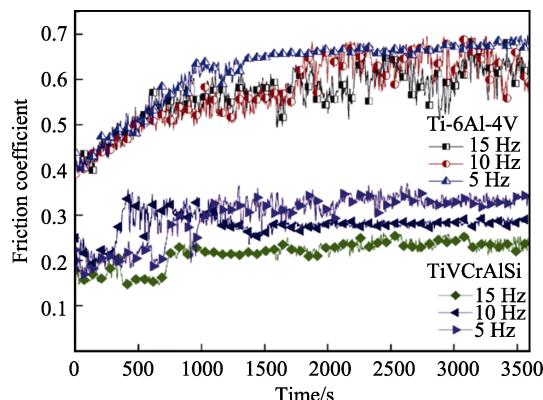


图 1 TiVCrAlSi 涂层基体与 Ti-6Al-4V 在不同频率下的摩擦系数^[13]

Fig.1 Friction coefficients of TiVCrAlSi coating and Ti-6Al-4V alloy under different frequencies^[13]

人制备的 $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ 涂层的硬度随 Ni 含量的增加而增加当 Ni 含量 $x=2.0$ 时, 涂层硬度值可达到 1102HV, 但硬度逐渐增加的同时, 涂层的塑韧性降低, 脆性增大, 因此该合金系涂层的耐磨性随 Ni 含量的增加, 呈现先提高后降低的趋势, 如图 2 所示^[26]。

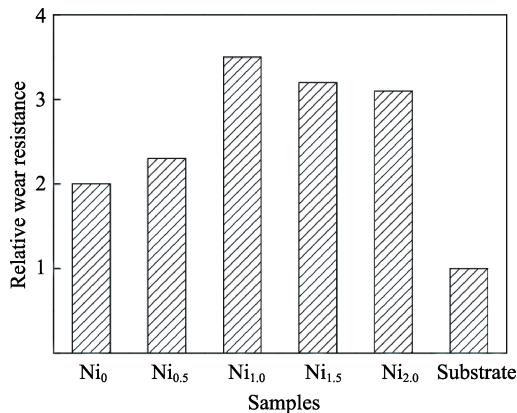


图 2 $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ 涂层的耐磨性^[26]
Fig.2 Wear resistance of $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ coating^[26]

涂层耐磨性的研究大多数是在室温条件下进行, 也有少数研究者研究了涂层在高温下的耐磨性。在高温下涂层同样呈现优异的耐磨性, 这是因为涂层在高温磨损过程中形成了各种氧化膜, 从而显著提高了涂层的耐磨性。图 3 为涂层 FeNiCoAlCu 在室温及高温下的摩擦系数。可以看出, 在 200~400 °C 时, 涂层摩擦系数为 0.8~0.9, 然而在 600 °C 和 800 °C 时, 涂层的摩擦系数降低到 0.3。研究还发现在未磨损的氧化膜中主要是 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、和 CuO ^[15]。

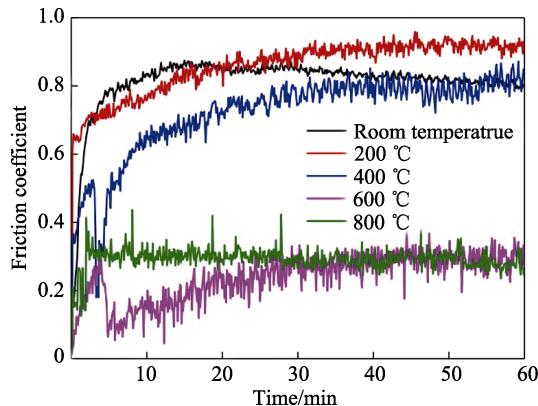


图 3 FeNiCoAlCu 涂层在不同温度下的摩擦系数^[15]
Fig.3 Friction coefficient of FeNiCoAlCu coating at different temperature^[15]

涂层性能研究的第三个方面是耐腐蚀性。大多数高熵合金涂层中均含有 Al、Cr、Si 和 Co 等可以形成稳定氧化膜的元素, 同时涂层在多种主元的高混合熵效应和激光熔覆快速凝固的条件下, 形成了简单的 FCC 或 BCC 固溶相。此外, 与铸造方式制备的同类合金相比, 其组织更均匀。因此涂层一般具有优异的

耐腐蚀性。图 4 为合金 $\text{Al}_x\text{FeCoNiCuCr}$ 涂层和 314 不锈钢的塔菲尔极化图。在 0.05 mol/L HCl 溶液中, 涂层的耐腐蚀性均优于 314 不锈钢的耐腐蚀性^[21]。

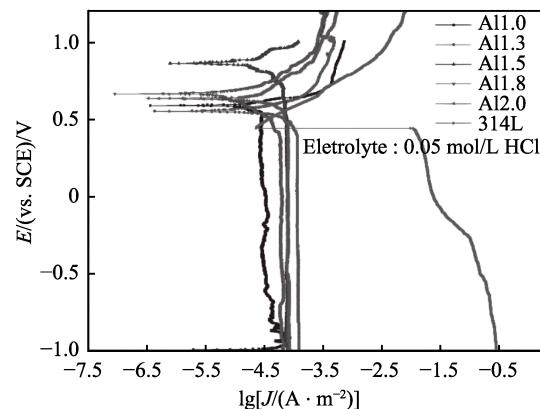


图 4 $\text{Al}_x\text{FeCoNiCuCr}$ 和 314L 不锈钢的塔菲尔曲线^[21]
Fig.4 Tafel polarization plots of $\text{Al}_x\text{FeCoNiCuCr}$ and 314L stainless steel^[21]

此外, 研究者还研究了涂层的电阻、磁性性能、高温氧化性能等。图 5 和图 6 为 6FeNiCoSiCrAlTi 涂层的磁滞回线和涂层的电阻率。涂层呈现优异的软磁性能和高的电阻率, 激光熔覆后涂层的电阻率为 $290 \mu\Omega \cdot \text{mm}$, 退火后涂层的电阻率逐渐降低, 因此该涂层在高阻抗

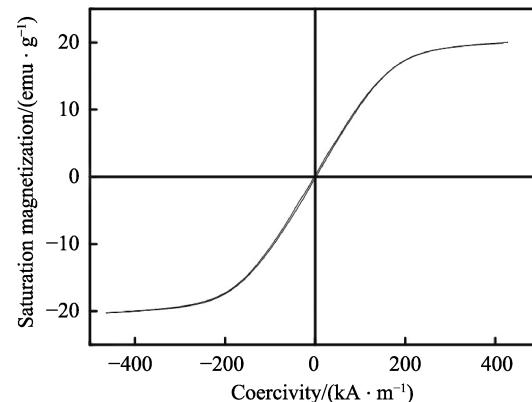


图 5 涂层 6FeNiCoSiCrAlTi 的磁滞回线^[24]
Fig.5 Magnetic hysteresis of the 6FeNiCoSiCrAlTi coating^[24]

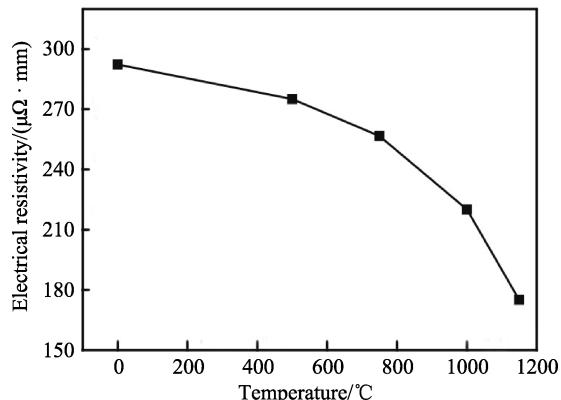


图 6 涂层 6FeNiCoSiCrAlTi 在不同温度退火后的电阻率^[24]
Fig.6 Electrical resistivity of the 6FeNiCoSiCrAlTi coating after annealing at different temperature^[24]

领域可以得到应用^[24]。图7为FeCoCrNiCu_x涂层在950℃下的氧化曲线。氧化曲线为典型的抛物线特征，在前10 h增重迅速，随后缓慢增重，Cu的添加会恶化合金的抗高温氧化性，这是因为与其他元素相比，Cu元素具有较大的原子半径，因此Cu将倾向于在晶界偏析，形成富铜相，导致涂层耐腐蚀性的恶化^[33]。

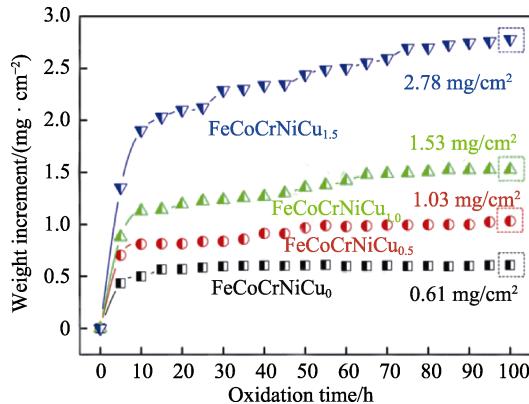


图7 FeCoCrNiCu_x涂层的氧化动力学曲线^[33]
Fig.7 Oxidation kinetics curves of the FeCoCrNiCu_x coating^[33]

3 合金化对涂层组织结构和性能的影响

合金化是调整合金性能的主要方法之一。通过调整合金系中某一元素含量或添加少量其他合金化元素，研究合金化对涂层组织结构与性能的影响规律和机制，也是激光熔覆高熵合金涂层的主要研究内容之一。目前研究的主要合金化元素有Al、Mo、V、Ti、Mo、B、Ni、Cu等。

在高熵合金合金化的研究中，Al是研究最多的合金化元素之一。Al与Fe、Co、Cr、Cu等元素相比，具有较大的原子半径，且随Al元素含量的增加，晶格畸变度增加，结构不稳定，合金将由最密排的FCC结构向较为疏松的BCC结构转变，从而引起合金强度和硬度的增加。Al在激光熔覆制备的高熵合金涂层中，对组织结构和性能的影响规律也基本如此。如清华大学Ye等人^[21-22]在AISI 1045钢基体上制备的Al_xFeCoNiCuCr($x=1, 1.3, 1.5, 1.8, 2.0$)涂层，随Al含量的增加，FCC相减少，BCC相增加。相应地，涂层的硬度提高，由Al含量 $x=1.0$ 的390HV提高到 $x=2.0$ 时的687HV。不同的是，在涂层研究中，Al含量还会影响涂层的质量：铝含量 $x < 1.5$ 时，涂层中基本没有裂纹；当 $x=1.8$ 时，涂层中出现少量裂纹，当 $x=2.0$ 时，涂层中的裂纹数量急剧增加。

此外，少数高熵合金涂层随Al含量的添加还出现了新的相。新相的形成一方面是因为Al与其他元素具有较大的原子尺寸差异；另一方面，与激光熔覆技术高的冷却速度和高能量引起的固溶体相过饱和

度增加和基体稀释率有一定的关系，但这两方面对相形成具体的形成机制尚未作出明确说明。如在辽宁科技大学zhang等人^[48]制备的Al_xCoCrFeNiTi_{0.5}涂层中，随着Al的添加，还有Al₈₀Cr₁₃Co₇和Al₉₅Fe₄Cr复杂相的形成。

Mo在Al-Cr-Fe-Ni系高熵合金中是除铝以外原子尺寸最大的元素，Mo的添加将增加固溶相的晶格畸变，从而增加固溶强化效果，因此在Al-Cr-Fe-Ni系高熵合金涂层中，随Mo元素的增加，硬度增加。例如大连理工大学Wu等人在不锈钢板上制备了Al₂CrFeNiMo_x涂层。研究发现，涂层由两种BCC固溶相组成，组织呈现等轴晶。当Mo含量为2%时，组织中出现共晶组织，随Mo含量的增加，涂层硬度逐渐提高，Al₂CrFeNiMo₂涂层的硬度达到687HV，其硬度为基体硬度(243HV)的三倍。然而，涂层耐磨性并不会随Mo含量的增加而增加，Al₂CrFeNiMo涂层的耐磨性最好^[31]，这也是因为涂层耐磨性不仅与硬度有关，还与涂层塑韧性有关，高硬度但脆性大的涂层耐磨性反而会差。

此外，Mo元素还可以提高涂层的耐腐蚀性，添加适量的Mo元素可以形成钝化膜，改善涂层耐腐蚀性。如贵州大学Li等人^[70]研究了FeCrNiMnMo_xB_{0.5}($x=0, 0.4, 0.8, 1.0$)高熵合金涂层的电化学腐蚀性能。添加一定量的Mo，可以使涂层耐腐蚀性提高。但要控制Mo的含量，避免Mo元素在晶界处的偏聚，导致耐腐蚀性的恶化。

V元素在高熵合金中也会促进BCC相的形成，其原因与Mo和Al对结构的影响相似，V有较大的原子半径，V的添加导致晶格应变能的增加。如沈阳工业大学Zhang等人在Ni201基板上制备的FeCoCrAlCuNiV_x($x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1$)涂层。随着V含量的增加，涂层由单相向两相转变，当 $x \leq 0.2$ 时，涂层为单一的FCC相；当 $x \geq 0.5$ 时，涂层由FCC和BCC两相组成^[17]。

Ti元素在FeCoCrAlNiTi_x($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)高熵合金中促进了Ti₂Ni相和有序BCC相的形成，且合金硬度随Ti含量的增加而增加，涂层最大硬度比基体硬度(170HV)高三倍。在蒸馏水中，涂层随Ti含量增加，抗空蚀性能逐渐提高，然而在3.5%的NaCl溶液中，Ti含量最高时，涂层的抗空蚀性能反而最差^[38]。

B元素添加促进硼化物相的形成，如沈阳工业大学的Lin等人^[36]在Q235基板上制备了FeCoCrNiAlB_x($x=0, 0.25, 0.50, 0.75$)，随着B元素的添加，涂层中形成了硼化物M₂B相，其涂层组成相为BCC相和共晶相，其中共晶相为FCC和M₂B相。此外，B的添加还可以细化组织：未添加B元素时，FeCoCrNiAl晶粒尺寸约为80μm；当添加B元素后，晶粒尺寸降低到5μm。涂层的硬度和耐磨性也会随着B含量的增加而提高。福州大学Zhang等人采用激光熔覆技术

制备了 FeCrNiCoB_x ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$) 涂层, B 的添加也促进了硼化物的形成, 提高了涂层的硬度, 同时使其具有良好的耐腐蚀性。该合金系涂层由 FCC 固溶相和 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{B}$ 相组成。其中 FCC 具有比 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{B}$ 相低的腐蚀电位。 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{B}$ 相的形成改善了涂层的耐腐蚀性, 然而, B 含量过多时 ($x=1.25$), 硼化物相 $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{B}$ 将转变为 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{B}$ 相, 涂层的耐腐蚀性反而降低^[73]。

Ni 也是促进 BCC 相形成的元素, Ni 含量的增加会导致合金硬度的增加。如四川职业建筑学院 Qiu 等人^[26]在 Q235 基板上制备了 $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$), Ni 含量对涂层相组成影响不大, 由 FCC 和 BCC 相组成, 但 BCC 相比例增加。相应地, 涂层硬度在 $x=2.0$ 时, 高达 1102HV。Ni 元素是良好的耐腐蚀元素, 因此少量的 Ni 的添加可以提高涂层在 1 mol/L NaOH 溶液和 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性, 但随着 Ni 元素的继续增加, Ni 将加重晶格畸变度, 导致涂层耐腐蚀性降低。

Nb 元素在 Al-Co-Cr-Fe-Ni 合金系中促进 Laves 相的形成。如贵州大学 Guo 等人^[57-58]在 $\text{W}_6\text{Mo}_5\text{Cr}_4\text{V}_2$ 基板上制备的 AlCrFeMoTiWNb_x ($x=1, 1.5, 2.0, 2.5, 3, 5, 7$) 涂层, 涂层相组成为 BCC、 $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ 及拉弗斯相 (Laves)。随 Nb 含量增加, 先共晶碳化物数量减少、尺寸增加, 组织形态呈现不规则颗粒状到花瓣状再到多边形颗粒状演变的趋势。当 $x \leq 3.0$ 时, 涂层硬度随 Nb 含量增加而降低, 耐磨性逐渐提高, 磨损机理主要是粘着磨损和磨粒磨损; 而 $x \geq 3.0$ 时, 硬度随 Nb 含量增加而增加, 耐磨性随 Nb 含量升高而降低, 磨损机制以磨粒磨损为主。

Cu 元素促进了 FCC 相形成。如山东科技大学 Sun 等人^[56]在 Q235 基板上制备了 AlFeCrNiTiCu_x ($x=0, 0.5, 1.0$), 涂层由 FCC 和 BCC 相组成。随着 Cu 含量的增加, FCC 相增加, BCC 相降低, 硬度降低。

除以上在合金中添加一种合金元素研究添加元素对涂层组织结构和性能的影响外, 部分研究还集中在往合金中同时添加多种元素, 来研究组织结构和性能的变化。如东南大学 He 等人^[9]在 NiCoFeCrAl_3 合金中同时添加了少量的 C、Si、Mn 和 Mo 元素。结果显示, 涂层相组成基本不变, 但硬度得到了提高, 高达 800HV。研究者还在 FeCoNiCrCu 中同时添加了少量的 Si、Mn 和 Mo 元素, 涂层相组成不变, 但添加元素后涂层质量明显改善, 且硬度提高^[17]。通过对比发现, 在激光熔覆技术制备的高熵合金涂层中, 合金元素对组织结构和性能的影响规律与通过熔炼方式制备的高熵合金块体材料的影响规律基本一致, 因此可以参考合金元素对熔炼制备的高熵合金组织结构和性能的影响规律和高熵合金设计的方法, 设计开发新型高熵合金涂层。但激光熔覆技术又具有高能量密度、冷却速度快等特性, 并且可以调节各种工艺参

数来调整涂层组织结构和性能, 因此激光熔覆涂层组织结构和性能又有不同于熔炼制备的高熵合金, 通过对比分析找出其中的规律性对于高熵合金涂层的发展具有重要的指导意义。

4 工艺参数对涂层组织结构和性能的影响

激光熔覆技术可以通过调整熔覆工艺参数如功率、送粉量、扫描速度等来调整涂层的性能。研究激光熔覆工艺参数对高熵合金涂层组织结构和性能的影响规律和机制是激光熔覆制备高熵合金涂层的主要内容之一。

研究发现, 激光功率高、扫描速度慢将有利于高质量涂层的形成。如西安交通大学 Li 等人^[54]通过控制激光功率 (激光功率分别为 360、400、440、480 W) 和扫描速度 (扫描速度分别为 6、8、10、12 mm/s) 来调整激光功率密度, 制备了难熔高熵合金 NbMoTaTi 涂层, 并通过设计的 16 组单因素试验进行了工艺参数的优化。结果表明, 当激光功率为 480 W, 扫描速度为 8 mm/s 时, 涂层质量最优, 完全熔化区域所占面积超过 94.89%, 样品成形精度、质量高, 但 Ti 有极少量的挥发。

激光熔覆技术制备涂层有两种粉末处理方式: 一种是送粉法, 一种是预制粉末法。目前, 激光熔覆技术制备高熵合金涂层大多采用预制粉末法。预制粉末层厚度对涂层质量有直接的影响。如上海工程技术大学 Li 等人在 $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ 基板上制备 NiCrBSi 涂层, 预制层粉末厚度参数有 0.5、0.8、1.0、1.2、1.5 和 1.8 mm。结果表明, 随预制层厚度的增加, 宏观组织上涂层表面越来越粗糙和不规则, 且出现明显的缺陷。从涂层的纵截面来看, 涂层呈拱形, 随预制层厚度的增加, 拱形半径越来越小, 且涂层中孔洞和未熔颗粒越来越多。此外, 预制层粉末厚度还会影响涂层相组成。如制备 NiCrBSi 涂层时, 预制层粉末厚度为 0.5 mm 时, 相组成为 $\alpha(\text{Ti})$ 、 Ti_2Ni 、 TiC 和 TiB_2 相; 预制层粉末厚度为 0.8 mm 时, 涂层相组成为 TiNi 、 Ti_2Ni 、 TiC 、 TiB_2 和少量的 TiB 相; 预制层粉末厚度为 1.0 mm 时, 涂层相组成为 Ni_3Ti 、共晶相 (Ni_3Ti 和 $\gamma(\text{Ni})$)、 TiB_2 、 TiC 、 Cr_7C_3 和 CrB 。组织和相组成导致涂层硬度和断裂韧性随预制层厚度的增加而增加, 当预制层厚度为 1.0 mm 时, 涂层的耐磨性最好^[72]。

通过调整激光熔覆技术工艺参数调整涂层组织结构, 获得性能优异的高熵合金涂层将是高熵合金实现工程实际应用的有效方法之一。然而目前关于激光熔覆工艺参数对涂层组织结构和性能的影响的研究相对较少, 这也是接下来激光熔覆制备高熵合金涂层的重点研究内容之一。

5 热处理对涂层的影响

为研究涂层相结构的稳定性及抗高温软化性能,研究者研究了涂层在不同温度退火后的组织结构和性能。高熵合金涂层同样具有采用熔炼制备的高熵合金块体材料一样缓慢的扩散效应,因此涂层具有高的抗高温软化性能。如东南大学 Zhang 等人^[23]研究了 6FeNiCoCrAlTiSi 涂层分别在 500、750、1000 和 1150 °C下退火 5 h 后的组织结构和性能。研究表明,涂层经 750 °C以下退火处理后,涂层硬度基本不变。即使在 750 °C以上退火后,涂层硬度降低不大,未退火处理前硬度为 750HV, 1000 °C和 1150 °C退火处理后,硬度为 700HV 和 650HV。此外,他们还研究了 FeCoNiCrAl₂Si 涂层在 600~1000 °C退火后的组织和性能。结果显示,1000 °C下退火 5 h 后硬度仅降低 12%。

辽宁科技大学 Sha 等人^[14]研究了退火工艺对 AlCoCrFeNiTi_{0.5} 涂层耐磨性的影响。结果表明,涂层在 900 °C退火 5 h 后,硬度增加 73.5%,同时耐磨性也显著提高。难熔高熵合金涂层因主要组成元素为高熔点元素,具有更优异的抗高温软化性能。如北京科技大学 Zhou 等人^[40]研究了退火工艺对难熔高熵合金 TiZrNbWMo 涂层的影响,在 1200 °C下退火 20 h 后,涂层相结构未发生任何变化,硬度在退火后反而显著的增加,未退火前涂层硬度为 700HV, 800 °C下退火后,涂层硬度增加到 1300HV。

此外,河海大学 Ji 等人^[24]研究了退火工艺对 NiCoFeCrAl₃ 涂层腐蚀性的影响,在 950 °C退火后,由于 Cr₃Ni₂ 相的析出,该涂层具有最优的耐腐蚀性。

6 结语与展望

高熵合金作为一个全新的合金设计理念,为开发新型高性能合金提供了新的发展思路。高熵合金具有简单的组织结构和优异的性能,自 2004 年提出起就引起了国内外研究学者的广泛关注。但目前所研究的高熵合金大多采用电弧熔炼或感应熔炼的方式制备,这种铸造方式制备的高熵合金具有成本高、组织成分不均匀等问题,因此如何将开发的高熵合金系转为工程应用,还有很长的路要走。而激光熔覆技术制备高熵合金涂层能更好地实现高熵合金系的实际应用。但是对于采用激光熔覆技术制备高熵合金涂层的研究起步较晚,研究相对较少。此外,还存在不同的基体上如何选择合适的高熵合金涂层,激光熔覆工艺参数对涂层的影响规律是什么,涂层的凝固过程与铸造有何区别等问题。这些都将是未来激光熔覆高熵合金涂层的研究方向。

参考文献:

[1] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Micro-

structural development in equiatomic multicomponent alloys[J]. Materials science and engineering: A, 2004, 375: 213-218.

- [2] HSU C Y, YEH J W, CHEN S K, et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of fcc CuCoNi-CrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition[J]. Metallurgical and materials transactions A(Physical metallurgy and, materials science), 2004, 35(5): 1465-1469.
- [3] YEH J W, LIN S J, CHIN T S, et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2004, 35(8): 2533-2536.
- [4] YRH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced engineering materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [5] GAO M C. Progress in high-entropy alloys[J]. JOM, 2013, 65(12): 1749-1750.
- [6] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in materials science, 2013, 61(8): 1-93.
- [7] ZHANG Y, YANG X, LIAW P K. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys[J]. JOM, 2012, 64, 830-838.
- [8] VARALAKSHMI S, KAMARAJ M, MUTRY B S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFe-TiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying[J]. Journal of alloys and compounds, 2008, 460: 253-257.
- [9] ZHANG H, HE Y Z, PAN Y, et al. Synthesis and characterization of NiCoFeCrAl₃ high entropy alloy coating by laser cladding[J]. Advanced materials research, 2010, 97-101: 1408-1411.
- [10] CHEN T K, SHUN T T, YEH J W, et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2005, 188(5): 193-200.
- [11] YEH A C, CHANG Y J, TSAI C W, et al. On the solidification and phase stability of a Co-Cr-Fe-Ni-Ti high-entropy alloy[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2014, 45(1): 184-190.
- [12] ZHANG H, PAN Y, HE Y Z. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Materials & design, 2011, 32(4): 1910-1915.
- [13] HUANG C, ZHANG Y Z, VILAR R, et al. Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V substrate[J]. Materials & design, 2012, 41: 338-343.
- [14] SHA Ming-hong, ZHANG Li, ZHANG Jun-wei. Effects of annealing on the microstructure and wear resistance of AlCoCrFeNiTi_{0.5} high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46: 1237-1240.
- [15] JIN G, CAI Z, GUAN Y, et al. High temperature wear performance of laser-cladded FeNiCoAlCu high-entropy alloy coating[J]. Applied surface science, 2018, 445: 113-122.
- [16] MENG G H, PROTASOVA N A, KRUGLOV E P, et al. Solidification behavior and morphological evolution in laser surface forming of AlCoCrCuFeNi multi-layer high-

- entropy alloy coatings on AZ91D[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 772: 994-1002.
- [17] ZHANG S, WU C L, ZHANG C H. Phase evolution characteristics of FeCoCrAlCuV_xNi high entropy alloy coatings by laser high-entropy alloying[J]. *Materials letters*, 2015, 141: 7-9.
- [18] SHU F, YANG B, DONG S, et al. Effects of Fe-to-Co ratio on microstructure and mechanical properties of laser cladded FeCoCrBNiSi high-entropy alloy coatings[J]. *Applied surface science*, 2018, 450: 538-544.
- [19] HUANG C, ZHANG Y Z, SHEN J Y, et al. Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2011, 206(6): 1389-1395.
- [20] HUANG C, ZHANG Y Z, VILAR R. Microstructure characterization of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coating on Ti-6Al-4V substrate[J]. *Advanced materials research*, 2011, 154-155: 621-625.
- [21] YE Xiao-yang, MA Ming-xing, CAO Yang-xiaolu, et al. The property research on high-entropy alloy Al_xFeCoNi-CuCr coating by laser cladding[J]. *Physics procedia*, 2011, 12(1): 303-312.
- [22] YE Xiao-yang, MA Ming-xing, CAO Yang-xiaolu, et al. Synthesis and characterization of high-entropy alloy Al_xFeCoNiCuCr by laser cladding[J]. *Advances in materials science & engineering*, 2011(5): 1-7.
- [23] ZHANG H, PAN Y, HE Y Z. Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2011, 20(5): 1049-1055.
- [24] ZHANG H, PAN Y, HE Y Z, et al. Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(6): 2259-2263.
- [25] ZHANG H, PAN Y, HE Y Z. Laser cladding Fe-CoNiCrAl₂Si high-entropy alloy coating[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2011, 47(8): 1075-1079.
- [26] QIU X W, LIU C G. Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNi_x high-entropy alloys prepared by laser cladding[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 553: 216-220.
- [27] HUANG K J, LIN X, WANG Y Y, et al. Microstructure and corrosion resistance of Cu_{0.9}NiAlCoCrFe high entropy alloy coating on AZ91D magnesium alloys by laser cladding[J]. *Materials research innovations*, 2014, 18: 1008-1011.
- [28] LIU X T, LEI W B, LI J, et al. Laser cladding of high-entropy alloy on H₁₃ steel[J]. *Rare metals*, 2014, 33(6): 727-730.
- [29] NOVAK T G, VORA H D, MISHRA R S, et al. Synthesis of Al_{0.5}CoCrCuFeNi and Al_{0.5}CoCrFeMnNi high-entropy alloys by laser melting[J]. *Metallurgical & materials transactions B*, 2014, 45(5): 1603-1607.
- [30] JI X L, DUAN H, ZHANG H, et al. Slurry erosion resistance of laser clad NiCoCrFeAl₃ high-entropy alloy coatings[J]. *Tribology transactions*, 2015, 58(6): 1119-1123.
- [31] WU W, JIANG L, JIANG H, et al. Phase evolution and properties of Al₂CrFeNiMo_x high-entropy alloys coatings by laser cladding[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2015, 24(7): 1333-1340.
- [32] ZHAGN S, WU C L, YI J Z, et al. Synthesis and characterization of FeCoCrAlCu high-entropy alloy coating by laser surface alloying[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 262: 64-69.
- [33] CAI Yang-chuan, CHEN Yao, LUO Zhen, et al. Manufacturing of FeCoCrNiCu_x medium-entropy alloy coating using laser cladding technology[J]. *Materials & design*, 2017, 133: 91-108.
- [34] CAI Z, CUI X, JIN G, et al. TEM observation on phase separation and interfaces of laser surface alloyed high-entropy alloy coating[J]. *Micron*, 2017, 103: 84-89.
- [35] CAI Z, CUI X, JIN G, et al. In situ TEM tensile testing on high-entropy alloy coating by laser surface alloying[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 708: 380-384.
- [36] LIN Dan-yang, ZHANG Nan-nan, HE Bin, et al. Tribological properties of FeCoCrNiAlB_x high-entropy alloys coating prepared by laser cladding[J]. *Chinese journal of iron and steel*, 2017, 24(2): 184-189.
- [37] WU C L, ZHANG S, ZHANG C H, et al. Phase evolution and properties in laser surface alloying of FeCoCrAlCuNi_x high-entropy alloy on copper substrate[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 315: 368-376.
- [38] WU C L, ZHANG S, ZHANG C H, et al. Phase evolution and cavitation erosion-corrosion behavior of FeCoCrAlNi-Ti_x high entropy alloy coatings on 304 stainless steel by laser surface alloying[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 698: 761-770.
- [39] YE Q, FENG K, LI Z, et al. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating[J]. *Applied surface science*, 2017, 396: 1420-1426.
- [40] ZHANG M, ZHOU X, YU X, et al. Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 311: 321-329.
- [41] CAI Y, CHEN Y, MANLADAN S M, et al. Influence of dilution rate on the microstructure and properties of FeCrCoNi high-entropy alloy coating[J]. *Materials & design*, 2018, 142: 124-137.
- [42] GUO Ya-xiong, LIU Qi-bin. MoFeCrTiWAlNb refractory high-entropy alloy coating fabricated by rectangular-spot laser cladding[J]. *Intermetallics*, 2018, 102: 78-87.
- [43] GUO Ya-xiong, SHANG Xiao-juan, LIU Qi-bin. Microstructure and properties of in-situ TiN reinforced laser cladding CoCr₂FeNiTi_x high-entropy alloy composite coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 344: 353-358.
- [44] JUAN Y F, LI J, JIANG Y Q, et al. Modified criterions for phase prediction in the multi-component laser-clad coatings and investigations into microstructural evolution/wear resistance of FeCrCoNiAlMo_x laser-clad coatings[J]. *Applied surface science*, 2019, 465: 700-714.
- [45] NI Cong, SHI Yan, LIU Jia, et al. Characterization of Al_{0.5}FeCu_{0.7}NiCoCr high-entropy alloy coating on aluminum alloy by laser cladding[J]. *Optics & laser technology*, 2018, 105: 257-263.
- [46] QIU Xing-wu. Microstructure, hardness and corrosion resistance of Al₂CoCrCuFeNiTi_x high-entropy alloy coat-

- ings prepared by rapid solidification[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 735: 359-364.
- [47] SHU F Y, LIU S, ZHAO H Y, et al. Structure and high-temperature property of amorphous composite coating synthesized by laser cladding FeCrCoNiSiB high-entropy alloy powder[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 731: 662-666.
- [48] 张丽, 沙明红, 张峻巍, 等. Al 含量对 $Al_xCoCrFeNiTi_{0.5}$ 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 Ming-hong, ZHANG Jun-wei, et al. Effects of Al content on microstructure and wear resistance of $Al_xCoCrFeNiTi_{0.5}$ alloy coating prepared by laser cladding[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2015, 36(12): 185-189.
- [49] 李涵, 马玲玲, 位超群, 等. 钛合金表面激光熔覆 $AlB_xCoCrNiTi$ 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 Ling-ling, WEI Chao-qun, et al. Microstructure and properties of laser cladding $AlB_xCoCrNiTi$ high-entropy alloy coating on titanium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 226-231.
- [50] 曹振飞, 齐海波, 林齐, 等. 一种高速列车制动盘高熵合金耐磨层组织和性能的研究[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 30-35.
CAO Zhen-fei, QI Hai-bo, LIN Qi, et al. Microstructure and properties of high entropy alloy wear-resistant layer for high-speed train brake disc[J]. Surface technology, 2018, 47(8): 30-35.
- [51] QIU Xing-wu, WU Ming-jun, QI Yan, et al. Microstructure and corrosion resistance of $Al_2CrFeCoCuNi_xTi$ high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Infrared and laser engineering, 2018, 47(7): 100-107.
- [52] 初雅杰, 李晓泉, 李建, 等. 退火温度对激光熔覆 $AlFeCrCoNiTi$ 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(6): 91-95.
CHU Ya-jie, LI Xiao-quan, LI Jian, et al. Effects of annealing temperature on microstructure and properties of $AlFeCrCoNiTi$ high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2018, 39(6): 91-95.
- [53] 漆陪部, 梁秀兵, 全永刚, 等. NbMoTaW 高熵合金涂层的制备与表征[J]. 应用激光, 2018, 38(3): 382-386.
QI Pei-bu, LIANG Xiu-bing, TONG Yong-gang, et al. Preparation and characterization of NbMoTaW high-entropy alloy coating[J]. Applied laser, 2018, 38(3): 382-386.
- [54] 李青宇, 李涤尘, 张航, 等. 激光熔覆沉积成形 NbMoTaTi 难熔高熵合金的组织与强度研究[J]. 增材制造技术, 2018, 61(10): 61-67.
LI Qing-yu, LI Di-chen, ZHANG Hang, et al. Study on structure and strength of NbMoTaTi refractory high entropy alloy fabricated by laser cladding deposition[J]. Additive manufacturing technology, 2018, 61(10): 61-67.
- [55] 温立哲, 黄元盛, 林津文. 拉伸变形对高熵合金激光涂层组织和性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(2): 45-48.
WEN Li-zhe, HUANG Yuan-sheng, LIN Jin-wen. Effect of tensile deformation on the microstructure and properties of high-entropy alloy laser cladding coating[J]. Powder metallurgy industry, 2018, 28(2): 45-48.
- [56] 刘亮, 王灿明, 孙宏飞, 等. 激光熔覆 $AlFeCrNiTiCu_x$ 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 Can-ming, SUN Hong-fei, et al. $AlFeCrNiTiCu_x$ high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (natural science edition), 2018, 37(2): 74-79.
- [57] 尚晓娟, 刘其斌, 郭亚雄, 等. Nb 对激光熔覆 $MoFeCrTiWAlNb_x$ 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 Xiao-juan, LIU Qi-bin, GUO Ya-xiong, et al. Effect of Nb on microstructure and properties of laser cladding $MoFeCrTiWAlNb_x$ high-melting-point high-entropy alloy[J]. Functional materials, 2017, 48(12): 12214-12220.
- [58] 郭亚雄, 刘其斌, 周芳. 激光熔覆高熔点 $AlCrFeMoNb_xTiW$ 高熵合金涂层组织及耐磨性能[J]. 稀有金属, 2017, 41(12): 1327-1332.
GUO Ya-xiong, LIU Qi-bin, ZHOU Fang. Microstructure and wear resistance of high-melting-point $AlCrFeMoNb_xTiW$ high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Chinese journal of rare metals, 2017, 41(12): 1327-1332.
- [59] 郭亚雄, 尚晓娟, 刘其斌. 激光原位合成 MC 增强 $AlCrFeNb_3MoTiW$ 高熔点高熵合金基复合涂层的高温组织演变[J]. 稀有金属, 2018, 42(8): 807-813.
GUO Ya-xiong, SHANG Xiao-juan, LIU Qi-bin. Phase transformation of MC/Al CrFeNb₃MoTiW high entropy alloys composite coating by in-situ laser cladding[J]. Chinese journal of rare metals, 2018, 42(8): 807-813.
- [60] 张冲, 吴炳乾, 王乾廷, 等. 激光熔覆 $FeCrNiCoMnB_x$ 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 Bing-qian, WANG Qian-ting, et al. Microstructure and properties of $FeCrNiCoMnB_x$ high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(9): 2639-2644.
- [61] 石海, 郑必举. 铝材表面激光熔覆 $Ni_{1.5}Co_{1.5}FeCrTi_x$ 高熵合金层的组织与性能[J]. 材料保护, 2017, 50(8): 5-8.
SHI Hai, ZHENG Bi-ju. Microstructure and properties of laser cladding $Ni_{1.5}Co_{1.5}FeCrTi_x$ high entropy alloy coating on Al substrate[J]. Materials protection, 2017, 50(8): 5-8.
- [62] 温立哲, 黄元盛. $Al_3Ti_3CoCrCu_{0.5}FeMoNi$ 高熵合金激光涂层的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(6): 67-70.
WEN Li-zhe, HUANG Yuan-sheng. Study on laser coating of $Al_3Ti_3CoCrCu_{0.5}FeMoNi$ high-entropy alloy[J]. Non-ferrous metal, 2017(6): 67-70.
- [63] 张琪, 李忠文, 张有凤, 等. 激光功率对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, 2017, 46(6): 183-185.
ZHANG Qi, LI Zhong-wen, ZHANG You-feng, et al. Effect of laser power on microstructure and properties of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding on surface of T10 steel[J]. Hot working process, 2017, 46(6): 183-185.
- [64] 彭振, 杜文栋, 刘宁, 等. 激光熔覆 $FeCoCrCuNiMoVSiB$ 高熵合金涂层的制备和性能研究[J]. 江苏科技大学学报

- (自然科学版), 2017, 31(1): 35-39.
- PENG Zhen, DU Wen-dong, LIU Ning, et al. Properties of the FeCoCrCuNiMoVSib high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology (natural science edition), 2017, 31(1): 35-39.
- [65] 邱星武, 刘春阁, 张云鹏. 激光熔覆 Al₂CoCrCuFeNi_xTi 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 Xing-wu, LIU Chun-ge, ZHANG Yun-peng. Microstructure and property of Al₂CrFeCoCuNi_xTi high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Laser & optoelectronics progress, 2017, 54(5): 267-273.
- [66] 安旭龙, 刘其斌. WC 颗粒对激光熔覆高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的组织及性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(9): 2424-2428.
- An Xu-long, LIU Qi-bin. Effect of WC particles on microstructure and properties of high entropy alloy SiFeCoCrTi coating synthesized by laser cladding[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(9): 2424-2428.
- [67] 温立哲, 黄元盛. 激光熔覆 AlCoCrCu_{0.5}FeMoNiTi 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 粉末冶金技术, 2016, 34(4): 268-271.
- WEN Li-zhe, HUANG Yuan-sheng. Microstructure and property of laser cladding CoCrCu_{0.5}FeMoNiTi high-entropy alloys coating[J]. Powder metallurgy technology, 2016, 34(4): 268-271.
- [68] 郑必举, 蒋业华, 胡文, 等. 激光熔覆 Al_xCrFeCoCuNi 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 Bi-ju, JIANG Ye-hua, HU Wen, et al. Microstructure and properties of laser cladding Al_xCrFeCoCuNi high entropy alloy on AISI 1045 steel substrate[J]. Functional materials, 2016, 47(6): 6167-6172.
- [69] 覃贞山, 李忠文, 姜浩, 等. Mo 含量对 FeCrNiCoTiMo_x 高熵合金熔覆层结构性能影响[J]. 上海工程技术大学学报, 2016, 30(1): 76-78, 88.
- QIN Zhen-shan, LI Zhong-wen, JIANG Hao, et al. Effect of content Mo on microstructure and properties of Fe-Cr-Ni-Co-Ti-Mo_x high entropy coatings cladding[J]. Journal of Shanghai University of Engineering and Science, 2016, 30(1): 76-78, 88.
- [70] 李栋梁, 周芳, 余师豪. 激光熔覆 FeCrNiMnMo_xB_{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 Dong-liang, ZHOU Fang, YU Shi-hao. Microstructure and corrosion resistance of FeCrNiMnMo_xB_{0.5} high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. High power laser and particle beams, 2016, 28(2): 196-201.
- [71] 周芳, 刘其斌, 郑波. Si, Al 对激光熔覆 MoFeCrTiW 高熵合金涂层组织性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(11): 272-277.
- ZHOU Fang, LIU Qi-bin, ZHENG Bo. Effect of silicon on and aluminum on microstructure and properties of laser cladding MoFeCrTiW high entropy alloy coating[J]. High power laser and particle beams, 2015, 27(11): 272-277.
- [72] QU C C, LI J, BAI L L, et al. Effects of the thickness of the pre-placed layer on microstructural evolution and mechanical properties of the laser-clad coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 644: 450-463.
- [73] ZHANG C, CHEN G J, DAI P Q. Evolution of the microstructure and properties of laser-clad FeCrNiCoB_x high-entropy alloy coatings[J]. Materials science and technology, 2016(3): 1-7.

(上接第 106 页)

- [55] YOO Y K, XUE Q, CHU Y S, et al. Identification of amorphous phases in the Fe-Ni-Co ternary alloy system using continuous phase diagram material chips [J]. Intermetallics, 2006, 14(3): 241-247.
- [56] XIANG X D, SUN X, BRICENO G, et al. A combinatorial approach to materials discovery[J]. Science, 1995, 268(5218): 1738-1740.
- [57] XIANG X D, SCHULTZ P G. The combinatorial synthesis and evaluation of functional materials [J]. Physica C: Superconductivity, 1997, 282: 428-430.
- [58] CHANG H, GAO C, TAKEUCHI I, et al. Combinatorial synthesis and high throughput evaluation of ferroelectric/dielectric thin-film libraries for microwave applications[J]. Applied physics letters, 1998, 72(17): 2185-2187.
- [59] LI Rui-xuan, LIAW Peter K, ZHANG Yong. Synthesis of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys by high-gravity combustion from oxides[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 707: 668-673.
- [60] ZHAO Ji-cheng. A combinatorial approach for efficient mapping of phase diagrams and properties[J]. Journal of materials research, 2001, 16: 1565-1578.
- [61] 解廣宸, 王立根, 王建伟. Cu-Ni-Ti 合金的成分-弹性性能关系的高通量表征[J]. 稀有金属, 2017(5): 24-32.
- XIE Geng-chen, WANG Li-gen, WANG Jian-wei. The high-throughput experiment and characterization on the composition-elasticity relationship of Cu-Ni-Ti alloy[J]. Rare metal, 2017(5): 24-32.
- [62] ZHAO Ji-cheng. The diffusion-multiple approach to designing alloys[J]. Annual review of materials research, 2005, 35: 51-73.
- [63] LIU Wei-ping, DUPONT J N. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping[J]. Scripta materialia, 2003, 48: 1337-1342.
- 董江, 刘芳, 陈岁元, 等. 铜板上激光熔覆制备 CoNiCu 梯度涂层[J]. 东北大学学报, 2008, 29: 1581-1584.
- [64] DONG Jiang, LIU Fang, CHEN Sui-yuan, et al. The preparation of CoNiCu gradient coatings by laser cladding on copperplate[J]. Journal of Northeastern University, 2008, 29: 1581-1584.