

专题——高熵合金涂层

高熵薄膜和成分梯度材料

闫薛卉, 张勇

(北京科技大学 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘 要: 针对高熵合金薄膜的研究现状, 围绕成分设计、制备工艺、相结构、力学性能、高温性能、耐腐蚀性能等方面进行了讨论。分析了合金薄膜相结构受氮气流率、基底偏压、基底温度等工作参数影响的规律。其力学性能随着 C、B、N 等小半径非金属原子含量的增加而强化, 文中从固溶强化理论角度进行了分析和解释。同时高熵合金薄膜展现出了优异的高温 and 耐腐蚀性能, 在高温、强酸等极端条件下具有良好的稳定性。此外, 高熵材料成分复杂且体系多样化, 可通过高通量制备实现多组分材料的平行制备, 为高通量筛选提供一个高效平台。针对未来可用于高熵合金高通量制备的几种技术进行了讨论。

关键词: 高熵合金薄膜; 磁控溅射; 相结构; 力学性能; 成分、结构梯度材料

中图分类号: TG174.445 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0098-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.010

High-entropy Films and Compositional Gradient Materials

YAN Xue-hui, ZHANG Yong

(State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: High-entropy-alloy films were discussed from composition design, preparation process, phase structure, mechanical performances, high temperature resistance, corrosion resistance, etc. The effects of process parameters such as nitrogen flow rate, substrate bias and substrate temperature on phase structure were analyzed. The mechanical properties improved with the increase of non-metal atom with small radius (C, B, N, etc.) which was explained from the solid-solution strengthening theory. The high-entropy-alloy films possessed excellent high temperature performance and corrosion resistance, and showed a good stability under extreme conditions such as high temperature and strong acid. Moreover, the composition of high-entropy material was complex and diversified. Parallel preparation of multi-component materials could be achieved through high-throughput preparation, providing a platform for high-throughput screening. Several technologies able to be used for high-throughput preparation of high-entropy materials were discussed.

KEY WORDS: high-entropy-alloy films; sputtering; phase structure; mechanical properties; compositional gradient materials

近年来, 新材料呈“熵增加”的趋势迅猛发展。从最初的铸铁、铝合金、高温合金发展至今, 高熵合金 (HEAs) 凭借其优异的性能成为继大块非晶和金属

间化合物研究体系之后的又一新的研究热点^[1]。相较于传统合金, 高熵合金具有多组元, 且各组分浓度高的特点。高的混合熵 ($\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.5R$) 可以增进组份间

收稿日期: 2018-07-24; 修订日期: 2018-11-06

Received: 2018-07-24; Revised: 2018-11-06

作者简介: 闫薛卉 (1993—), 女, 硕士, 主要研究方向为高熵合金薄膜、高通量制备技术。

Biography: YAN Xue-hui(1993), Female, Master, Research focus: high-entropy alloy film and high-throughput preparation technology.

通讯作者: 张勇 (1969—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为合金成分设计。邮箱: drzhangy@ustb.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Yong(1969—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: alloy composition design. Email: drzhangy@ustb.edu.cn

的相容性, 并抑制金属间化合物有序相的生成。随机互溶的固溶体是高熵合金的典型组织, 目前发现的相结构主要有面心立方 (FCC)、体心立方 (BCC) 固溶体相^[2-4]。高熵合金独特的设计理念及固溶体相结构赋予其众多优异的力学、物理性能, 如高强度、高硬度、高的低温断裂韧性, 优异的抗氧化、抗摩擦性能和软磁性能^[5-6]。高熵合金优异的性能也使得其成为潜在的结构和功能材料。

高熵合金薄膜具有与高熵合金块体相同的科学概念, 是一种多组元、高混合熵的合金薄膜。目前, 工业应用的合金薄膜多为二元或三元体系, 如 AlN、TiN、TiZrN 等^[7-9]。由于受自身合金体系的限制, 传统的金属氮化物、碳化物以及氧化物薄膜无法满足现代工业提出的使用要求。基于此, 高熵合金薄膜领域的研究逐渐得到开展。高熵合金薄膜不仅展现出与高熵合金相似的优异性能, 在一些性能上甚至优于合金块体。2005 年文献中, 首次报道了高熵合金氮化膜, Chen 等人^[10]以 FeCoNiCrCuAlMn 和 FeCoNiCrCuAl_{0.5} 高熵合金作为靶材, 利用磁控溅射技术制备了高熵合金薄膜及两种高熵合金的氮化膜, 并探究了其微观结构的变化。随后, Huang 等人^[11]制备了 AlCoCrCu_{0.5}NiFe 氧化膜, 并对其微观结构, 硬度, 热稳定性等进行了分析。随着高熵合金薄膜的深入研究, 高熵合金薄膜作为扩散阻挡层^[12]、硬质涂层^[13]、以及防腐涂层^[14]的研究工作相继开展。高熵合金薄膜在刀具涂层、扩散阻挡层、光热转换等领域展现出了深远的发展前景。

1 成分设计

经统计, 可用于高熵合金成分设计的常用元素约为 25 种, 其中主要集中在过渡金属区域, 高熵合金薄膜成分设计常用合金元素的范围与合金块体基本一致。目前, 高熵合金薄膜的研究主要集中在过渡金属的合金薄膜、氮化膜、碳化膜以及氧化膜等陶瓷膜。高熵合金薄膜的成分设计顺承了高熵合金块体的设计理念——“鸡尾酒”式的调配设计。在构建固溶体相结构基础元素的基础上, 根据目标性能进行薄膜的组分设计及调配。特别地, 在硬质涂层、耐高温涂层等陶瓷薄膜领域, 非金属元素具有不可或缺的地位。总的来说, 用于高熵合金薄膜成分设计的元素可分为“基元素”、“功能元素”、“非金属元素”三类, 如图 1 所示。例如, Cr、Fe、Co、Ni、Cu 等原子尺寸相近, 倾向于形成简单的面心立方 (FCC) 或体心立方 (BCC) 固溶体结构的元素可称为基元素; Ti、Mn、V、W 等具有优异的耐热、耐蚀等特殊性能的元素可称为功能元素。在基元素的基础上, 根据合金薄膜所需的性能需求来进行功能元素的选择。此外, 在合金薄膜中引入一些小尺寸的非金属元素, 如 B、C、N、

O 等, 它们可以填充薄膜的间隙位置或形成硬质化合物相, 以改善薄膜的硬度特性。

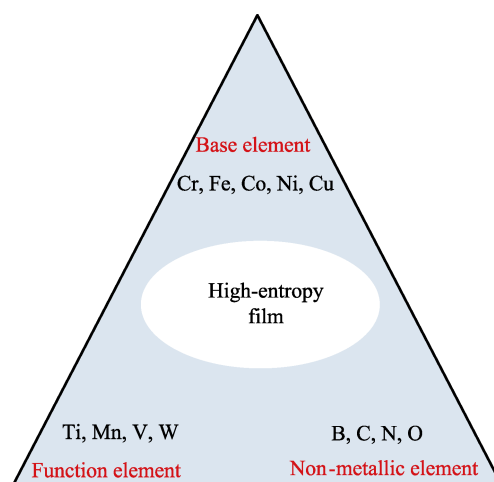


图 1 高熵合金薄膜组分设计
Fig.1 Composition design of high-entropy thin films

2 高熵合金薄膜的制备技术

薄膜的制备方法因性能和应用的要求不同而异, 高熵薄膜的制备方法主要分为两大类: 物理成膜和化学成膜。物理成膜主要指物理的气相沉积 (PVD), 如真空溅射、真空蒸发及离子镀等; 化学成膜主要包括化学气相沉积 (CVD) 和液相反应沉积。目前, 现有文献中已报道的高熵合金薄膜的制备方法有磁控溅射法^[15-18]、激光熔覆法^[19-21]、电化学沉积法^[22]、电弧热喷涂法^[23]、冷喷涂法^[24]、电子束蒸发沉积法^[25]、等离子熔覆法^[12]等, 常见的薄膜制备方法汇总如图 2 所示。其中, 对于高熵合金薄膜而言, 物理成膜技术中的磁控溅射和激光熔覆技术是最常用的制备方式, 在表 1 中对两种涂层制备技术的工艺特点进行了分析和总结。

磁控溅射镀膜是利用溅射效应, 使高能量的粒子

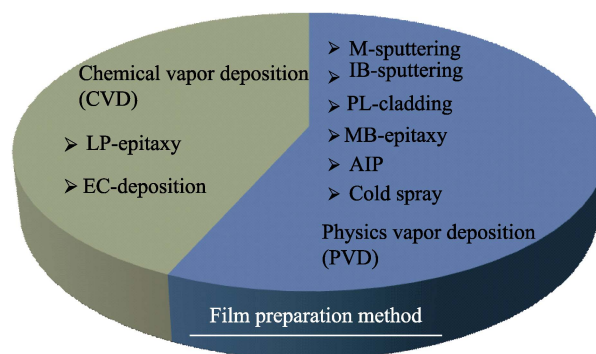


图 2 常见薄膜制备方法
Fig.2 Common preparation method of films

表 1 磁控溅射与激光熔覆技术的特点
Tab.1 Features of the magnetron sputtering and laser cladding

Preparation methods	Characteristics
Magnetron sputtering	I. No special requirement for the conductivity of the target II. Slow heating rate of the substrate, and high rate of deposition III. Good compositional consistency and structural stability IV. Good bonding of the film to the substrate V. Flexible control of film properties and thickness VI. Low target utilization
Laser cladding	I. High bonding strength, coating and substrate are metallurgically bonded II. Small thermal impact on the substrate III. Coating thickness up to several millimeters IV. High sensitivity of coating crack

轰击靶材表面, 靶原子逸出后沿特定方向进行移动, 最终沉积在衬底上, 形成薄膜^[26]。其中, 溅射靶材的制备是磁控溅射技术制备高熵合金薄膜的关键。高熵合金薄膜组元众多, 多元靶材的制备难度高于传统合金薄膜。通常高熵合金薄膜的靶材有以下两种形式:

1) 单靶沉积。将多个组元通过电弧熔炼法和粉末冶金法制备成高熵合金靶材, 如果各组元的熔点相差较大, 则优先选用粉末冶金法来进行制备。

2) 多靶沉积。根据组元的物理性能、原子半径等特点, 将组元分制成二元、三元合金靶或单质靶^[27]。

多靶共溅射中, 靶材的分配主要遵循以下原则:

1) 原子半径差异较大的元素可制备成单质靶, 反之可以考虑合金靶; 2) 不同元素的溅射产额存在差异, 为保证原子比, 溅射产额低的元素可制备成单质靶, 通过增加溅射面积来提升溅射产额; 3) 对于铁磁性元素, 如 Fe、Co、Ni 等, 应避免其制备成单质靶材。多个铁磁性元素制备成合金靶可以有效避免磁场效应对沉积产生的影响, 保证溅射的正常进行。

3 相结构分析

由于制备工艺的差异, 薄膜相对熔铸块体的冷却速度较快, 其无法达到熔炼块体所能达到的平衡状态。因而, 对于相同组分的高熵合金薄膜和块体, 其相结构几乎不存在相关性。高熵合金薄膜的相结构除受到组分元素的影响之外, 工作气氛、基底偏压、基底温度等工作参数也会对其产生显著的影响。

3.1 氮气流率

氮化物薄膜是一类常见的工程应用涂层。对于高熵合金氮化物薄膜而言, 其工作气氛通常为氩气与氮气混合气体。研究发现, 在无氮气或低氮含量的条件下, 合金薄膜的相结构通常为非晶相; 随着氮气流率的增加, 合金薄膜逐渐从最初的非晶态逐渐向晶态转变, 倾向于形成简单固溶体相。Chang 等人发现, 溅射获得的 TiVCrAlZr 薄膜为非晶结构, 随着氮气流率的增大, 高熵合金薄膜的逐渐晶化, 相结构从非晶态转变成简单的 FCC 固溶体结构^[18]。制备 TiVCrZrHf 氮化

膜时也出现了类似的现象: N_2 流率为 $0\sim 2\times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min}$ 时, XRD 衍射图谱为宽泛的非晶峰; 当继续增大 N_2 的流率时, 薄膜的相结构由非晶相向 FCC 固溶体相结构转变^[28]。此外, 文献中报道了在制备 AlCrTaTiZr^[29]、AlCrMoSiTi^[30]、TiAlCrSiV^[31] 等高熵合金薄膜时, 其相结构也呈现了类似的变化。

高熵合金薄膜非晶相结构的形成原因可概括如下: 薄膜沉积过程中冷却速度快, 晶粒无法获得足够的能量生长和长大, 未达到熔炼制备块体的最终平衡状态; 高的混合熵以及原子间大的尺寸差异有利于非晶结构的稳定^[32]。随着 N_2 流率的增加, 合金薄膜的表面迁移能增大, 合金薄膜的相结构普遍从非晶向固溶体相转变。以 (TiVCrZrHf)N 薄膜为例, 组成元素均可以与 N 元素形成 TiN、VN、CrN、ZrN、HfN 氮化物, 但在 XRD 衍射图谱中, 高熵氮化物薄膜的相结构为简单的 FCC 相, 而非多个氮化物相, 这说明合金薄膜中的氮化物之间发生了固溶过程。随着 N_2 流率的增加, 氮化物的生成得到了促进, 而二元氮化物之间具有相似的尺寸与结构, 这使得在氮化物之间更容易发生固溶置换, 从而使氮化物合金薄膜最终获得了单一固溶体相。

在二元、三元体系中, 氮化物、碳化物间的固溶已经得到了证明。如图 3 所示的 UC-ZrC_{0.81} 二元相图,

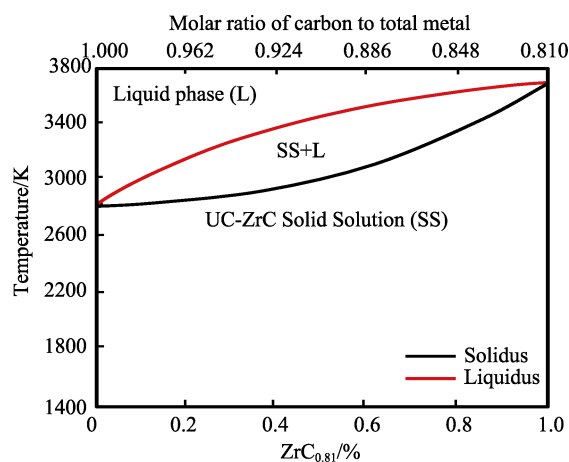


图 3 UC-ZrC_{0.81} 二元相图^[33]

Fig.3 UC-ZrC_{0.81} pseudo-binary phase diagram^[33]

例如, UC-ZrC_{0.81} 两种氮化物存在着互相固溶的关系, 并以碳化物为固溶单元形成了置换固溶体^[33]。在伪二元的 TiN-ZrN 薄膜体系中, 通过密度泛函理论计算证明了该两种氮化物之间的互溶^[7]。在 Ti-Cr-N、Ti-Al-Si-N 氮化薄膜中, 也得到了同样的结论^[8, 34]。因此, 高熵合金氮化物薄膜的晶体相是一种多组元固溶体相, 其固溶单元较之合金块体的金属原子不同, 是以氮化物为固溶单元。除此之外, 随着 N₂ 流率的增加, 薄膜表面的迁移能变大, 有利于原子的扩散以及晶粒的生长。

3.2 基底偏压

在制备薄膜过程中, 通常利用调整基底偏压来改善薄膜与基体的结合力。除工作气氛对相结构的影响外, 基底偏压也会对薄膜的相结构造成影响。Shen 等人^[16]发现, 在不施加基底偏压的条件下, (Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)_{N_x} 薄膜的相结构均趋向于形成简单的 FCC 结构。随着基底偏压的增加, 晶体衍射峰逐渐减弱, 结构逐渐从简单的柱状晶向致密无晶体特征的相结构转变, 且晶粒被细化, 尺寸从 70 nm 下降到 5 nm。Huang 等人^[17]也研究了基底偏压对高熵合金薄膜相结构的影响, 发现增大 V_s , 晶体结构特征减弱, 相结构趋向于非晶相的生成。薄膜沉积过程中, 增大基底偏压使得原子在薄膜表面的扩散和参与化学反应的能力增强, 薄膜的致密度和成膜能力也得到了提升。同时会诱发薄膜的各类缺陷, 抑制了柱状晶的生长, 并细化薄膜晶粒。

3.3 基底温度

Huang 等人^[18]在 100 °C 的温度梯度条件下, 分别制备了基底温度从 100~500 °C 的 AlCrNbSiTiV 氮化膜。从 XRD 衍射图谱中发现, 其相结构均为单相 FCC 结构。此外随着基底温度的升高, 晶粒尺寸有增大的趋势^[35]。Liang 等人^[19]在探究基底温度对高熵合金微观相结构的影响时得出了相类似的结论, 随着基底温度的增加, 高熵合金氮化物薄膜仍然呈现一个简单的 FCC 固溶体相结构, 晶粒尺寸整体呈现出上升的趋势^[36]。随着基底温度的升高, 原子的吸附能力和表面迁移能力得到增强, 因此晶粒尺寸随着温度的升高而增大。

4 性能分析

4.1 力学性能

较传统的合金薄膜而言, 高熵合金薄膜具有优异的力学性能。图 4 将高熵合金薄膜的硬度和杨氏模量与常见的合金及非晶材料进行了对比, 高熵合金薄膜在硬度和模量上展现出了明显的优势。此外, N、B、C 等元素的引入可以更进一步提升高熵合金薄膜的力学性能。相较于合金薄膜, 氮化物、硼化物、氧化物合金薄膜的硬度和模量普遍呈现升高趋势。

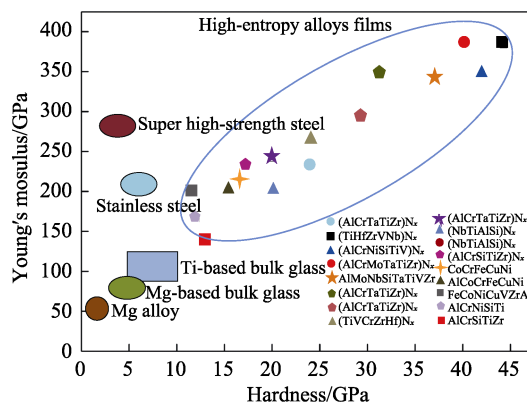


图 4 常见合金及非晶与高熵薄膜的硬度、杨氏模量相对关系

Fig.4 Relationship between hardness and Young's modulus for common alloys and high-entropy thin films

在提升工件表面硬度的涂层中, B 是一类常用元素, 高熵合金薄膜引入 B 元素后, 相结构中除 FCC 和 BCC 简单固溶体相之外, 还会生成合金硼化物相。Lin 等人^[13]利制备了 FeCoCrNiAlB_x 高熵合金涂层, 发现随着硼元素含量的增加, 涂层的显微硬度明显上升, 其耐磨性能也得到了显著的改善, 从最初的粘着磨损转变为磨粒磨损。通过改变 N₂ 流率来获得不同氮含量的高熵合金薄膜, 发现随着氮气流率的增加, 含氮高熵合金薄膜的硬度和模量普遍高于合金薄膜。Tsai 等人发现, AlMoNbSiTaTiVZr 这一八元高熵合金薄膜其硬度值为 13.5 GPa, 随着氮气流率的增加, 薄膜的硬度值最终达到 37 GPa^[37]。通过射频磁控溅射制备的 (AlCrMoTaTiZr)_{N_x} 的高熵合金薄膜, 随着氮气流率的增加, 展现出了相似的硬度变化曲线, 硬度值从最初的 11.2 GPa 增加到 40.2 GPa^[32]。

通常, 随着 N、B、C 等非金属元素含量的增加, 合金薄膜的硬度呈现出明显的上升趋势。这主要是因为 N、C、O 等小尺寸的非金属原子通常存在于晶格间隙中, 即间隙原子。随着非金属元素含量的增加, 固溶间隙原子的含量随之升高。根据式 (1) 可知, 固溶强化通过增加应力 τ 来移动位错, 提高材料的屈服强度^[38]:

$$\Delta\tau = Gb\epsilon^{3/2}\sqrt{c}$$

式中: c 是溶质原子的浓度; G 是剪切模量; b 是 Burgers 矢量的大小; ϵ 是由溶质引起的晶格应变。随着 B、C、N 等间隙原子含量的增加, 体系中固溶的间隙原子浓度增加, 相应的材料的屈服强度得到提升。间隙原子的固溶量非常低, 达到饱和状态后, 硬度值的提升幅度将会有所下降。此外, 高熵合金薄膜组元数众多, 且原子半径差异较大, 严重的晶格畸变也会促使合金薄膜的硬度得到增强。

4.2 高温性能

高熵合金薄膜具有良好的高温性能, 在高温下仍

可以保持高的强度以及相结构的稳定。Zhang 等人研究了 CoCrCuFeNi 高熵合金涂层的相结构,力学性能以及热稳定性。研究表明,CoCrCuFeNi 涂层在 500 °C 的高温下退火 5 h,其硬度几乎没有任何改变;在 750 °C 的高温下退火 5 h,硬度下降了 5.5%;在 1000 °C 下保持 5 h,其硬度也高于真空熔炼制备合金的硬度。此外,合金薄膜在高温下具有非常优异的相结构稳定性,制备获得的高熵合金涂层的相结构为简单的 FCC 固溶体相。在 500、750、1000 °C 的高温下保持 5 h,其相结构没有发生明显的改变,仍为单一的 FCC 固

溶体相^[39]。此外, NbTiAlSiW_xN_y 高熵合金薄膜也具有非常优异的高温稳定性。在 700 °C 下退火 24 h,薄膜的相结构没有发生明显的变化。具有良好的高温稳定的高熵合金薄膜在光热转换薄膜上展现出了非常大的发展潜力。通过对 NbTiAlSiW_xN_y 高熵合金薄膜的检测发现,其光吸收率可达到 80% 左右^[40]。表 2 对部分文献报道的高熵合金薄膜的耐高温性能进行了汇总。高熵合金薄膜在高温下保温一段时间后,其相结构仍具有良好的稳定性,但对于合金薄膜经过高温处理后,其力学性能变化的报道较少。

表 2 高熵合金薄膜的耐高温性能
Tab.2 High temperature resistance of the HEFs

Composition	Temperature/°C	Time/h	Phase structure	Ref.
			Before/After annealing	
AlCoCrCuFeNi	510		Amorphous/Amorphous	[41]
(AlCrTaTiZr)N	700		Amorphous/Amorphous	[42]
(NbTiAlSiW)N	700	24	Amorphous/Amorphous	[43]
TaNbTiW	700	1.5	BCC/BCC	[44]
FeNiCoCrAlTiSi	750	5	BCC/BCC	[45]
FeCrNiCoMn	900	2	FCC+BCC/FCC+BCC	[46]
CoCrCuFeNi	1000	5	FCC/FCC	[39]

高熵材料的高温抗氧化性集中在块体研究,其中研究最为广泛的为含铝元素的高熵合金块体。Zheng 等人利用激光熔覆方法制备了 Al_xCoCrFeNiCu 合金涂层,并研究了 Al 含量对合金涂层高温抗氧化性的影响^[47]。对该体系合金涂层在 900 °C 进行等温氧化处理后,发现随着 Al 含量的增加,氧化质量增加逐渐减缓,涂层表层形成了致密的 Al₂O₃ 及 Cr₂O₃ 氧化膜,有效地阻隔了基体的氧化进程,使得合金涂层的高温抗氧化能力得到显著的强化。此外,Zhang 等人研究了 Cr 元素对 FeCoNiCr_xB 高熵涂层抗氧化行为的影响^[48]。进行 900 °C 的高温氧化处理后发现,随着 Cr 含量的增加,合金涂层氧化膜的构成成分由疏松的 Fe₂O₃ 向颗粒状的尖晶石氧化物转变,并最终稳定为连续致密的 Cr₂O₃ 氧化膜。Cr₂O₃ 氧化膜致密,可有效阻隔氧原子的侵入,且 Cr₂O₃ 与基体结合力强,防止了循环氧化过程中氧化膜剥落的发生。

4.3 耐蚀及软磁性能

涂覆耐蚀涂层是提高工程材料寿命的有效防护措施。通常,含有 Ni、Cr、Co、Ti、Cu 等元素的高熵合金涂层具有优异力学性能的同时,对高浓度酸也有良好的抗腐蚀性能。Ren 等人通过浸没试验和电位动力学极化测量等方法对 CuCrFeNiMn 涂层的腐蚀行为进行了研究,结果表明,25 °C 条件下,在 1 mol/L 的硫酸溶液中浸泡 100 h 后,FeCrNiMnCu 高熵合金的腐蚀速率仅为 0.074 mm/a,要远低于 304 不锈钢的 1.710 mm/a^[14]。Shi 等人将 Al_xCoCrFeNi 高熵合金的

耐蚀性能与不锈钢、Al 基、Ti 基、Cu 基、Ni 基等传统材料进行了对比。在室温的 3.5%NaCl 溶液环境中进行检测发现,高熵合金具有更高的腐蚀电位和更低的腐蚀电流^[49]。此外,随着高熵合金的发展,其在软磁材料领域的应用也被发掘。Yao 等人报道了高熵合金薄膜软磁性能,合金薄膜在退火后表现出软磁性能。在 873 K 下保温 2 h,合金薄膜的矫顽力和饱和磁化强度分别约为 100 kA/m 和 0.11 A·m²/kg^[50]。

5 成分梯度材料

根据构型熵值的不同,合金材料可以划分为四类,如图 5 所示。极素材料(高纯材料),理论熵值

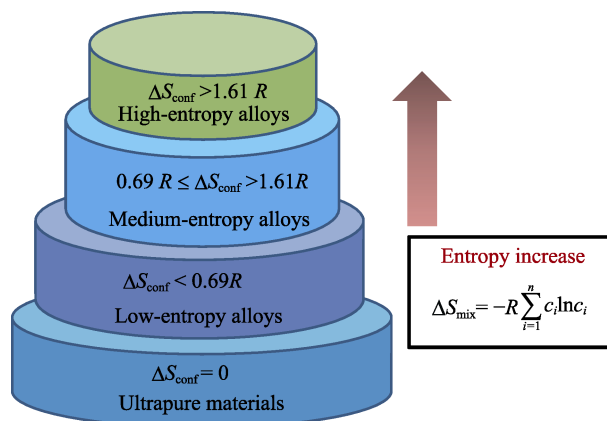


图 5 依据构型熵划分的合金种类^[6]
Fig.5 Type of alloys based on the configurational entropy^[6]

接近 0；低熵材料，材料的构型熵值小于 $0.69R$ ，主要组元为 1~2 种合金元素；中熵合金，构型熵范围为 $0.69R \sim 1.61R$ ，含 2~4 种合金元素；高熵合金，构型熵值大于 $1.61R$ ，组元数大于或等于 5。组元数大于等于 3 的合金材料可以统称为多组分材料，即涵盖中熵和高熵材料。目前，在新材料领域，多组分材料是新材料研究的热点，常见的多组分材料有非晶合金、高温合金、高熵合金等。对于多组分材料而言，其设计、制备、优化过程均要复杂于传统材料，且多组分材料的性能与混合熵不存在线性关系，即混合熵值不能作为预测材料性能的有效判据，这使得多组分材料的筛选工作更为复杂和漫长。目前，很少有理论计算能够准确预测材料的结构和性能，特别是对于多组分复杂材料。因此制备成分梯度材料，实现多组分材料的平行制备，为实现多组分材料的高通量筛选提供一个成分梯度平台是必要和亟需的。目前应用于多组分材料平行制备的方法主要有薄膜法（多靶共沉积法^[51]、连续模板掩膜法、分离模板掩膜法^[52]）、超重法、扩散偶技术、3D 打印技术等。

5.1 薄膜法

5.1.1 多靶共沉积法

溅射过程中，靶原子离开靶材表面是一个简单的余弦曲线分布[S1]，靶原子以特定的角度和方向朝基板沉积。利用基板和各个靶材之间存在的相对空间距离差异，获得水平方向上的沉积密度差异，最终各组元呈连续梯度的变化沉积在基板上。Ding 等人利用多靶共沉积溅射制备了 Mg-Cu-Y 三元材料库，单次制备了 3000 个直径为 $500\ \mu\text{m}$ 的样品单元。其中，相邻样品单元间的组成梯度平均为 0.53% ，并利用材料

的热塑性成形能力来对非晶形成能力进行了筛选^[51]。Zhang 等人利用三靶共溅射制备了 Ti-Al-CrFeNi 的伪三元高熵合金梯度薄膜，单次实现了 144 个成分点的制备^[53]。材料库展现出了较大的成分覆盖率，Al 的原子数分数的变化范围为 $9.06\% \sim 89.25\%$ ，Ti 为 $3.34\% \sim 84.39\%$ ，FeCrNi 为 $4.36\% \sim 79.61\%$ ，且成分梯度最大达到 $0.13/\text{cm}$ 。利用多靶共溅射法制备成分梯度材料，不需要任何模板的辅助即可获得连续的成分梯度变化，且获得的薄膜在厚度方向成分均匀，沉积后的薄膜无需热处理扩散。利用多靶共溅射沉积，其成分梯度变化规律为非线性变化，即基片不同位置上单位距离的成分梯度不同。因而，无法精准地控制成分梯度。

5.1.2 连续模板掩膜法

连续模板掩膜法是一种将镀膜技术与物理模板相结合的多层膜沉积技术。在溅射沉积的基础上，添加一个随时间连续、匀速移动的掩模板。随着掩模板的掩盖，基板上材料的沉积量在掩模板的移动方向上逐渐增加，最终在基板上获得连续渐变式的梯度分布，如图 6 所示。对于多组分材料，各组元将分多次、逐一进行分层沉积。最终在基板上获得一个多层的成分梯度薄膜，通过后续热处理或合金化手段实现多层膜的层间扩散。掩模板安装在衬底上方，从衬底顶端逐渐向下掩蔽。沉积涂层的厚度在掩模板运动方向逐渐增加，组分含量也呈渐变式增加。每完成一个组分的沉积，将衬底沿同一方向旋转 120° ，以相同的掩蔽方法继续沉积其他组元，最终获得厚度均匀且具有连续组分梯度的多层膜。目前该方法完成了三元和伪四元体系材料的平行制备，如 Fe-Co-Ni 和 (Ba-Sr-Ca)TiO₃ 合金^[54-55]。利用连续模板掩膜法可以获得连续的线性

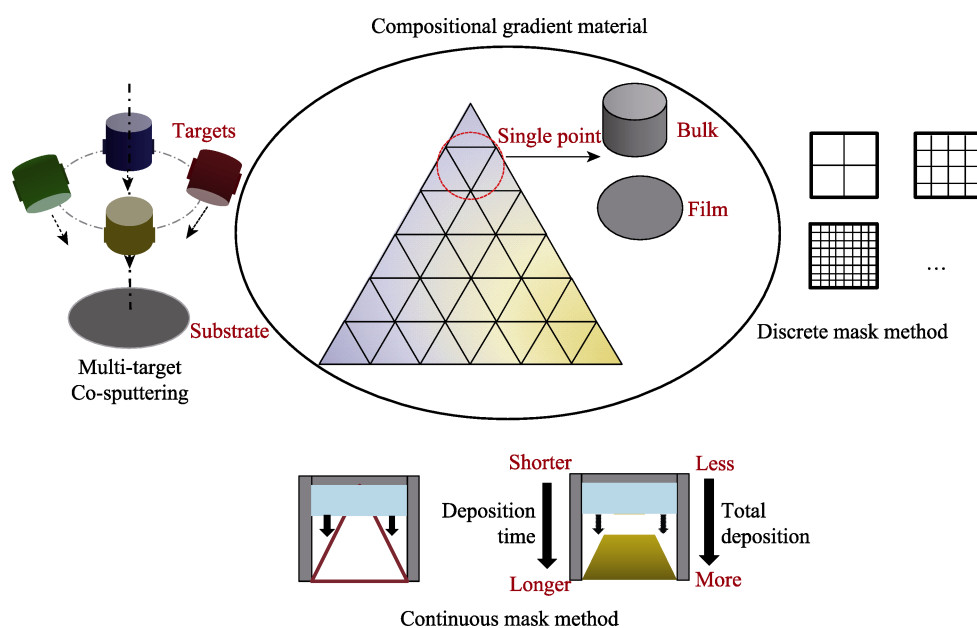


图 6 高熵合金薄膜的高通量制备
Fig.6 High-throughput preparation of high-entropy films

梯度分布,且成分分辨率可通过模板移动速度控制,因此该方法较适合于材料相图的研究。与共沉积法不同,通过连续模板掩膜法制备的组合物梯度材料为多层梯度薄膜,需通过漫长的后续热处理实现层间扩散,以保证厚度方向的成分均匀性。

5.1.3 分立模板掩膜法

分离模板掩膜法是将镀膜技术与一组物理模板相结合的成分梯度材料制备技术。与连续掩膜法相比,该方法中的掩模板不是连续的,而是一套离散模板,需要多次地掩蔽来获得多个组分的成分梯度。目前,常见的组合模板有二元和四元模板^[56-57]。使用二元模板和四元模板制备的组合物材料库,样品单元数量分别以 2^n 和 4^n 指数方式增加,其中 n 为组合模板个数。Xiang等人利用7个二元离散模板合成了 $128(2^7)$ 个尺寸为 $1\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的组合物材料库^[56]。每个掩模板对应一个合金或单质靶材,逐一沉积后获得128个不同组元的分层薄膜,即材料库前驱体。前驱体在 $840\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行合金化处理,最终获得厚度方向上成分均匀的材料库。Chang等人利用四元模板制备了Ba-Sr-TiO₃体系的铁电材料库,单次获得 $256(4^4)$ 个 $650\text{ }\mu\text{m}\times 650\text{ }\mu\text{m}$ 的样品单元^[58]。分立模板掩膜法最显著的优点是不受组元数量的限制,每个掩模板可对应沉积一个组元。相较于共沉积法和连续模板掩膜法,该方法可单次制备多个不同体系、不同组元数目的材料单元,而不是局限于某一体系的不同配比。分离模板法制备材料库的后续均匀化处理工艺复杂,且每种组元沉积厚度不易过厚,以免影响均匀化效果。

5.2 超重力法

超重力法是制备高熵块体成分梯度材料的新方法,其主要通过转动设备整体或部件获得高的离心力,在高离心力的作用下,利用元素的密度差异来获得多组元材料的成分梯度。Li等人将超重力合成和燃烧合成相结合,制备了AlCoCrFeNi系块体高熵合金的成分梯度^[59]。在离心室高速运转获得离心力的同时,利用高温融化离心室内的合金原材料。在反应热和离心力作用下,金属原材料熔化的同时,金属熔体由于密度差异而被分离。利用该方法,Li等人获得了Al₁₀、Al_{10.3}、Al_{10.5}、Al_{10.75}、Al₁₁五个组分,并研究了相结构、力学性能在不同Al含量下的差异及变化规律。此外,预先熔炼完成的合金块体也可通过超重力获得成分梯度、组织结构梯度。预先熔炼块体后,超重力对合金成分梯度的改变效果较差,但可获得显著的组织梯度。由于薄膜与块体在制备过程中冷速的不同导致相结构及性能存在差异,使得薄膜法制备高熵成分梯度材料具有一定的局限性,利用薄膜法筛选合金块体的可靠性降低。利用超重力法可直接获得块体合金的成分梯度,材料库可直接进行块体的筛选。需要指出的是,超重力法获得的成分梯度的分辨率较

低,可制备小范围的成分梯度材料。

5.3 扩散多元节法

扩散多元节法是一种用于相图研究的成分梯度制备方法,利用一个扩散多元节可同时获得多个二元或者三元体系的信息^[60]。Xie等人采用多元扩散偶实验方法对Cu-Ni-Ti/Al合金进行了高通量制备,并对该体系合金进行了成分-弹性性能关系的高通量表征。根据成分扩散的情况,可将该扩散体系分为Cu、Cu-Ti、Ti、Cu-Ni几个二元固溶体相相区^[61]。为了扩充多元节可表征成分体系范围,Zhao等人设计了一个集成扩散多元节,由多个二元扩散偶和扩散多元节复合组成,可在一个试样上同时获得多个二元、三元相图体系,也可获得多个固溶体或中间相的成分梯度表征,从而提高多元节的表征效率^[62]。扩散多元节法除了可以有效地获取多个成分梯度外,还可获得二元系的成分扩散分布曲线。

5.4 3D打印

3D打印技术也可被称为增材制造技术,是一种逐层叠加的材料加工工艺,可实现多材料、成分梯度、多尺度等复杂制造。3D打印技术在制备成分梯度或功能梯度等非均质材料上具有突出优势,其中,金属粉末的布粉是获得非均质材料的关键。预先设计带有成分梯度的金属粉末,通过同步送粉打印形成材料的成分梯度,最终获得具有成分、结构或功能梯度的材料。Liu等人通过该技术制备了Ti/TiC成分梯度材料^[63]。TiC的体积分数从0过渡到95%,且相结构也体现出明显的过渡趋势,涂层顶层由TiC和极少量 α -Ti组成,底层则主要由 α -Ti和少量的TiC组成。相同的,激光熔覆制备合金涂层技术也可应用于成分梯度涂层的制备,通常采用的是同步送粉工艺^[64]。采用预先布粉工艺会使得各组分在高温烧结下扩散,导致成分梯度的分辨率降低。对于多组分材料,通过3D打印技术制备成分、结构、功能等非均质制件,金属粉末的制备是关键。

6 结语

高熵合金薄膜具有优异的力学性能、耐高温性能、耐磨、耐蚀性能。在太阳能光热转换、工件的表面工程,以及在集成电路、扩散阻挡层等领域,其均展现出了非常大的发展潜力。高熵合金薄膜研究起步较晚,推进其工业化应用尚有一段距离。目前对于高熵合金薄膜的研究主要集中于力学性能、物理性能方面,对于薄膜的相形成规律研究相对较少。建立一套系统的高熵合金薄膜相形成规律,有目的地进行薄膜的相结构设计,对推进高熵合金薄膜的工业应用发展是必要的。

此外,相较于传统合金,多组分材料的设计、制备、性能优化更为复杂,且材料的性能与混合熵不存在线性关系,即混合熵值不能作为预测材料性能的有效判据,这使得多组分材料的筛选工作更为复杂和漫长。通过高通量制备技术制备多组分成分梯度材料,可为实现多组分材料的高通量筛选提供一个平台,提高材料的开发效率。薄膜法是获得成分梯度材料的常用方法,利用薄膜法制备的材料库成分覆盖率高,且成分梯度分辨率大。以制备具有低模量、良好生物相容性的生物医用合金材料为例,可通过薄膜法制备生物医用合金组合材料库,利用纳米压痕技术对平行制备的多组分样品单元进行模量筛选,以及生物相容性的平行筛选。除薄膜法外,扩散多元节法、超重力技术以及3D打印技术也逐渐应用到多组元成分梯度材料的制备中。目前,对于高通量制备技术而言,如何极大地提高成分梯度至极值是目前的技术关键。

参考文献:

- [1] HE Q F, DING Z Y, YE Y F, et al. Design of high-entropy alloy: A perspective from nonideal mixing[J]. *Journal of the minerals*, 2017, 69(11): 2092-2098.
- [2] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2010, 18(9): 1758-1765.
- [3] SENKOV O N, WILKS G B, SCOTT J M, et al. Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698-706.
- [4] LIU S, GAO M C, LIAW P K, et al. Microstructures and mechanical properties of $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}_{0.25}$ alloys[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 619: 610-615.
- [5] ZHANY Yong, ZUO Ting-ting, TANG Zhi, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in materials science*, 2014, 61: 1-93.
- [6] ZHANG W R, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys[J]. *Science China materials*, 2018, 61(1): 2-22.
- [7] HOERLING A, SJOLEN J, WILLMANN H, et al. Thermal stability, microstructure and mechanical properties of $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ thin films[J]. *Thin solid films*, 2008, 516(18): 6421-6431.
- [8] CARVALHO S, REBOUTA L, RIBEIRO E, et al. Microstructure of $(\text{Ti},\text{Si},\text{Al})\text{N}$ nanocomposite coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 177-178: 369-375.
- [9] ZHOU M, MAKINO Y, NOSE M, et al. Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering[J]. *Thin solid films*, 1999, 339(1-2): 203-208.
- [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*, 2004, 188-189(1): 193-200.
- [11] HUANG Yuan-sheng, CHEN Ling, LUI Hong-wei, et al. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{NiFe}$ high-entropy alloy[J]. *Materials science & engineering A*, 2007, 457(1-2): 77-83.
- [12] TSAI Ming-hung, YEH Jien-wei, GAN John-yiew. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon[J]. *Thin solid films*, 2008, 516(16): 5527-5530.
- [13] LIN Dan-yang, ZHANG Nan-nan, HE Bin, et al. Tribological properties of FeCoCrNiAlB_x high-entropy alloys coating prepared by laser cladding[J]. *Journal of iron and steel research, International*, 2017, 24: 184-189.
- [14] REN B, LIU Z X, LI D M, et al. Corrosion behavior of CuCrFeNiMn high entropy alloy system in 1 M sulfuric acid solution [J]. *Materials & corrosion*, 2011, 63(9): 828-834.
- [15] YU Ruei-sung, HUANG Chueh-jung, HUANG Rong-hsin, et al. Structure and optoelectronic properties of multi-element oxide thin film[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(14): 6073-6078.
- [16] SHEN Wan-jui, TSAI Ming-hung, CHANG Yee-shyi, et al. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of $(\text{Al}_{1.5}\text{CrNb}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{Ti})\text{N}_x$ coatings[J]. *Thin solid films*, 2012, 520(19): 6183-6188.
- [17] HUANG Ping-kang, YEH Jien-wei. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}$ coatings[J]. *Journal of physics D: Applied physics*, 2009, 42(11): 115401-115407.
- [18] CHANG Zue-chin, LIANG Shi-chang, HAN Sheng, et al. Characteristics of TiVCrAlZr multi-element nitride films prepared by reactive sputtering[J]. *Nuclear instruments & methods in physics research*, 2010, 268(16): 2504-2509.
- [19] ZHANG Hui, HE Yi-zhu, PAN Ye, et al. Synthesis and characterization of NiCoFeCrAl_3 high entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Advanced materials research*, 2010, 97-101: 1408-1411.
- [20] ZHANG Hui, PAN Ye, HE Yi-zhu. The preparation of $\text{FeCoNiCrAl}_2\text{Si}$ high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2011, 47(8): 1075-1079.
- [21] HUANG Can, ZHANG Yong-zhong, SHEN Jian-yun, et al. Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2011, 206(6): 1389-1395.
- [22] YAO Chen-zhong, WEI Bo-hui, ZHANG Peng, et al. Facile preparation and magnetic study of amorphous Tm-Fe-Co-Ni-Mn multicomponent alloy nanofilm[J]. *Journal of rare earths*, 2011, 29(2): 133-137.
- [23] LI Q, YUE T, GUO Z. Electro-spark deposition of multi-element high entropy alloy coating[C]// *Materials Science and Technology Conference and Exhibition 2010*. United States: Member/Customer Service Center Materials Park, 2010.
- [24] ZHU Sheng, DU Wen-bo, WANG Xiao-ming, et al. Surface protection technology of magnesium alloy based on high-entropy alloy[J]. *Journal of Armored Force Engineering College*, 2013, 27(6): 78-84.
- [25] YUE Tai, XIE Hui, LIN Xin, et al. Microstructure of laser

- re-melted AlCoCrCuFeNi high entropy alloy coatings produced by plasma spraying[J]. *Entropy*, 2013, 15(7): 2833-2845.
- [26] LI Fen, ZHU Ying, LI Liu-he, et al. The development of magnetron sputtering technology[J]. *Vacuum electronics*, 2011(3): 49-54.
- [27] FENG Xing-guo, TANG Guang-ze, SUN Ming-ren, et al. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 228(9): 424-427.
- [28] LIANG Shi-chang, TSAI Du-cheng, CHANG Zue-chin, et al. Structural and mechanical properties of multi-element (TiVCrZrHf)N coatings by reactive magnetron sputtering[J]. *Applied surface science*, 2011, 258(1): 399-403.
- [29] LAI Chia-han, LIN Su-jie, YEH Jien-wei, et al. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2006, 201(6): 3275-3280.
- [30] CHANG Hui-wen, HUANG Ping-kang, DAVISON Andrew, et al. Nitride films deposited from an equimolar Al-Cr-Mo-Si-Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering[J]. *Thin solid films*, 2008, 516(18): 6402-6408.
- [31] LIN C H, DUH J G, YEH J W. Multi-component nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter[J]. *Surface & coatings technology* 2007, 201(14): 6304-6308.
- [32] CHENG Keng-hao, LAI Chia-Han, LIN Su-jien, et al. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) N_x coatings by reactive magnetron sputtering[J]. *Thin solid films*, 2011, 519(10): 3185-3190.
- [33] ZHANG Yong, LIN Jun-pin, CHEN Guo-liang, et al. Uranium carbide powder metallurgy[J]. *Powder metallurgy technology*, 1995(4): 303-306.
- [34] VETTER J, SCHOLL H J, KNOTEK O. (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation[J]. *Surface & coatings technology*, 1995, 74-75: 286-291.
- [35] HUANG Ping-kang, YEH Jien-wei. Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings[J]. *Thin solid films*, 2009, 518(1): 180-184.
- [36] LIANG Shih-chang, CHANG Zue-chin, TSAI Du-cheng, et al. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2011, 257(17): 7709-7713.
- [37] TSAI Ming-huang, LAI Chia-han, YEH Jien-Wei, et al. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (AlMoNbSiTaTiVZr) N_x coatings[J]. *Journal of physics D: Applied physics*, 2008, 41(23): 235402.
- [38] PELLEG J. Mechanical properties of materials[J]. *Solid mechanics & its applications*, 2013, 132: 113-177.
- [39] ZHANG Hui, HE Yi-zhu, PAN Ye, et al. Thermally stable laser cladded CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating with low stacking fault energy[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2014, 600: 210-214.
- [40] SHENG Wen-jie, YANG Xiao, ZHU Jie, et al. Amorphous phase stability of NbTiAlSi N_x high-entropy films[J]. *Rare metals*, 2017(5): 1-18.
- [41] DOLIQUE V, THOMANN A L, BRAULT P, et al. Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis[J]. *Surface and coatings technology*, 2010, 204(12-13): 1989-1992.
- [42] CHANG Shou-yi, CHEN Ming-ku. High thermal stability of AlCrTaTiZr nitride film as diffusion barrier for copper metallization[J]. *Thin solid films*, 2009, 517(17): 4961-4965.
- [43] SHENG Wen-jie, YANG Xiao, WANG Cong, et al. Nano-crystallization of high-entropy amorphous NbTiAlSi W_xN_y films prepared by magnetron sputtering[J]. *Entropy*, 2016, 18(6): 226.
- [44] FENG Xing-guo, TANG Guang-ze, GU Le, et al. Preparation and characterization of TaNbTiW multi-element alloy films[J]. *Applied surface science*, 2012, 261(1): 447-453.
- [45] ZHANG Hui, PAN Ye, HE Yi-zhu. 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.
- [46] WONG Zi-qing, DONG Gang, ZHANG Qun-li, et al. Effect of annealing on microstructure and properties of Fe-CrNiCoMn high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Laser journal*, 2014(3): 59-64.
- [47] ZHENG Bi-ju, JIANG Ye-hua, HU Wen. Effect of aluminum content on oxidation resistance of Al $_x$ CoCrFeNiCu high-entropy alloy coatings[J]. *Applied laser*, 2016(1): 18-12.
- [48] ZHANG Chong, HUAGN Biao, DAI Pin-qiang. Effects of chromium content on oxidation behavior of FeCoCr $_x$ NiB high-entropy alloy coatings[J]. *China science engineering*, 2016, 29(1): 32-38.
- [49] SHI Yun-zhu, YANG Bin, XIE Xie, et al. Corrosion of Al $_x$ CoCrFeNi high entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior[J]. *Corrosion science*, 2017, 119: 33-45.
- [50] YAO Chen-zhong, ZHANG Peng, TONG Ye-xiang, et al. Electrochemical synthesis and magnetic studies of Ni-Fe-Co-Mn-Bi-Tm high entropy alloy film[J]. *Chemical research in Chinese universities*, 2010, 26(4): 640-644.
- [51] DING Shi-yan, LIU Yan-hui, LI Yang-lin, et al. Combinatorial development of bulk metallic glasses[J]. *Nature materials*, 2014, 13(5): 494-500.
- [52] MAO S S. High throughput growth and characterization of thin film materials[J]. *Journal of crystal growth*, 2013, 379(3): 123-130.
- [53] ZHANG Yong, YAN Xue-hui, MA Jiang, et al. Compositional gradient films constructed by sputtering in a multi-component Ti-Al-(Cr, Fe, Ni) system[J]. *Journal of materials research*, 2018, 33(10): 3330-3338.
- [54] CHANG H, TAKEUCHI I, XIANG X D. A low-loss composition region identified from a thin-film composition spread of (Ba $_{1-x-y}$ Sr $_x$ Ca $_y$)TiO $_3$ [J]. *Applied physics letters*, 1999, 74(8): 1165-1167.

- (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 $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNi}_x\text{Ti}$ 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 Xing-wu, LIU Chun-ge, ZHANG Yun-peng. Microstructure and property of $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuNi}_x\text{Ti}$ 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 $\text{AlCoCrCu}_{0.5}\text{FeMoNiTi}$ 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 $\text{CoCrCu}_{0.5}\text{FeMoNiTi}$ 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 $\text{Al}_x\text{CrFeCoCuNi}$ 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 Bi-ju, JIANG Ye-hua, HU Wen, et al. Microstructure and properties of laser cladding $\text{Al}_x\text{CrFeCoCuNi}$ 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 FeCrNiCoTiMo_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 $\text{FeCrNiMnMo}_x\text{B}_{0.5}$ 高熵合金涂层组织与耐腐蚀性能[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 $\text{FeCrNiMnMo}_x\text{B}_{0.5}$ high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. High power laser and particle beams, 2016, 28(2): 196-201.
- [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 $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ 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] 解赓宸, 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, DUPONTJ 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.