

激光能量密度对 NiCrCoTiV 高熵合金涂层 组织结构及耐蚀性能的影响

王一丹, 张学润, 崔秀芳, 金国, 温鑫

(哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院 腐蚀科学与表面技术研究所, 哈尔滨 150001)

摘 要: **目的** 探究激光能量密度对 NiCrCoTiV 高熵合金涂层组织结构及耐腐蚀性能的影响。**方法** 以 Ti-6Al-4V 为基体材料, 通过激光熔覆手段, 在四种不同激光参数条件下制备了 NiCrCoTiV 高熵合金涂层。利用扫描电子显微镜 (SEM) 及 X 射线衍射仪 (XRD) 表征了高熵合金涂层的物相组成及显微组织。通过电化学测试系统对涂层的耐腐蚀性能进行了分析。**结果** 采用激光熔覆技术方法成功在 Ti-6Al-4V 基体表面制备出 NiCrCoTiV 高熵合金涂层, 其微观组织均由 BCC 高熵合金相、 α -Ti 相和 (Ni,Co)Ti₂ 相组成。由于稀释作用, 涂层中出现了黑色的富钛稀释相。随着激光能量密度的减小, 黑色相尺寸和总面积减小, 分布更均匀。激光密度为 53 J/mm² 制得的涂层稀释率最低, 固溶程度良好。NiCrCoTiV 高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的钝化区间基本相同, 激光密度为 53 J/mm² 制得的涂层自腐蚀电位最大, 为 -0.262 V, 自腐蚀电流密度最小, 为 1.3705×10⁻⁷ A/cm², 其抵抗均匀腐蚀能力最优。此外, NiCrCoTiV 高熵合金涂层在 NaCl+H₂SO₄ 的混合溶液中仍具有相对较好的耐腐蚀性能, 自腐蚀电流密度达到了 10⁻⁶~10⁻⁴ A/cm² 数量级。**结论** 激光能量密度会直接影响 NiCrCoTiV 高熵合金涂层的组织结构及耐蚀性能。激光能量密度越低, 涂层的晶粒越细, 相分布更均匀, 耐蚀性能越好。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金; 能量密度; 物相组成; 显微组织; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0118-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.012

Effects of Laser Energy Density on Microstructure and Corrosion Resistance of NiCrCoTiV High Entropy Alloy Coating

WANG Yi-dan, ZHANG Xue-run, CUI Xiu-fang, JIN Guo, WEN Xin

(Institute of Corrosion Science and Surface Technology, School of Materials Science and Chemical Engineering,
Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of laser energy density on microstructure and corrosion resistance of NiCrCoTiV high entropy alloy coating. NiCrCoTiV coatings were prepared by laser cladding with Ti-6Al-4V as the matrix material under four different laser parameters. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical testing

收稿日期: 2018-12-12; 修订日期: 2019-03-11

Received: 2018-12-12; Revised: 2019-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51775127, 51575118)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51775127, 51575118)

作者简介: 王一丹 (1997—), 女, 主要研究方向为激光表面改性技术。

Biography: WANG Yi-dan (1997—), Female, Research focus: laser surface modification technology.

通讯作者: 崔秀芳 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: cuixf721@163.com

Corresponding author: CUI Xiu-fang (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering. E-mail: cuixf721@163.com

system were used to characterize and analyze the phase composition, microstructure and corrosion resistance of the coatings. NiCrCoTiV high entropy alloy coating was successfully prepared on Ti-6Al-4V substrate by laser cladding technology. The NiCrCoTiV coating was composed of BCC high-entropy alloy phase, α -Ti phase and (Ni,Co) Ti₂ phase. As a result of the dilution, black ti-rich diluent phase appeared in the coating. With the decrease of laser energy density, the size and total area of black phase decreased and the distribution, became more uniform. The coating prepared with laser density of 53 J/mm² had the lowest dilution rate and good solid solubility. The passivation interval of NiCrCoTiV high-entropy alloy coating in 3.5% NaCl solution was basically the same. The coating prepared with laser density of 53 J/mm² had the highest free-corrosion potential, -0.262 V, and the free-corrosion current density is the smallest, 1.3705×10^{-7} A/cm². The corrosion resistance was the best. In addition, NiCrCoTiV coating still had relatively good corrosion resistance in NaCl+H₂SO₄ mixture solution. The free-corrosion current density reached $10^{-6} \sim 10^{-4}$ A/cm² magnitude. The microstructure and corrosion resistance of NiCrCoTiV high entropy alloy coating are directly affected by the laser energy density. The lower laser energy density results in thinner grain size, more uniform phase distribution and better corrosion resistance.

KEY WORDS: laser cladding; high-entropy alloy; energy density; phase; microstructure; corrosion resistance

高熵合金为中国台湾清华大学叶均蔚教授等在多年的研究基础上提出的一种新型合金^[1-2], 其元素组元数一般超过 5 种, 每种组成元素都有较高的原子数分数 (不低于 5%, 不高于 35%), 通常以等原子比进行配比设计合金成分。高熵合金的高混合熵效应、迟缓扩散效应、晶格畸变效应、鸡尾酒效应等赋予了其独特的固溶体微观结构及明显优于其他合金的优异性能, 如高硬度、良好的热稳定性、优异的耐磨性能和耐腐蚀性能等^[3-8]。因此, 高熵合金的研究得到了国内外学者的广泛关注。

目前高熵合金的主要制备方法为熔铸法^[9-10], 但制备块体材料所使用的金属成本高, 尺寸的限制大, 难以在实际生产中推广。将高熵合金以涂层的形式沉积于基体材料表面, 即可以充分发挥高熵合金优异的性能, 又节约了成本。目前, 已有多种高熵合金涂层制备方法, 如电化学沉积、磁控溅射、激光熔覆、等离子熔覆等^[11-14]。其中, 激光熔覆技术以其能量密度高、冷却速度快、热影响区小及稀释率可控等优点, 成为了高熵合金涂层的研究热点之一^[15]。当前, 激光熔覆制备高熵合金涂层选取的基体材料多为合金钢、碳钢等铁基合金^[16-18], 在钛合金、铝合金、镁合金等轻质合金表面熔覆高熵合金涂层的报道相对较少。这主要是由于钛、铝、镁等在激光熔覆过程中易稀释, 造成高熵合金涂层的实际成分偏离设计成分, 直接影响高熵合金涂层的组织及性能^[19-20]。本文选取 Ti-6Al-4V 为基体材料, 采用不同工艺参数的激光熔覆技术制备了高熵合金涂层 NiCrCoTiV (基于多种耐蚀性较好的金属元素 (Ni、Cr、Ti、V 等))。综合激光功率、光斑直径、扫描速度等激光熔覆工艺参数, 引入激光能量密度, 探究激光能量密度对激光熔覆高熵合金涂层组织成分、稀释现象和耐腐蚀性能的影响, 可为轻质合金表面熔覆高熵合金涂层提供一定的理论支撑。

1 实验与方法

1.1 实验材料

本次实验采用的粉末为纯合金粉末 Ni、Cr、Co、Ti、V (纯度大于 99.5%, 粒径小于 45 μm , 购置于阿拉丁公司), 基体材料为 Ti-6Al-4V。首先, 将粉末置于行星式球磨机进行研磨, 球料比为 10:1, 转速为 300 r/min。为了避免粉末的基本污染, 实验使用高性能氧化锆陶瓷瓶和小球。干磨 4 h 后, 利用乙醇为粘合剂, 将粉末预涂到 100 mm×100 mm×10 mm 的 Ti-6Al-4V 基体上, 厚度为 800 μm 。预涂后将板材置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱内干燥 12 h, 待干燥完全后进行激光熔覆。

利用 YLS-3000 激光熔覆设备制备涂层。在激光熔覆过程中, 激光参数 (如激光功率、光斑直径、扫描速度、预涂厚度等) 会影响涂层的质量, 因此引入了激光能量密度 E , 用于区分不同的工艺参数。能量密度的计算公式^[21]如式 (1) 所示:

$$E = [P / (\pi r^2)] (2r / v) \quad (1)$$

其中, P 为激光功率 (W); r 为激光半径 (mm); v 为扫描速度 (mm/s); E 为能量密度 (J/mm^2)。上述工艺参数是决定激光熔覆涂层微观组织结构及宏观力学性能的关键因素。激光能量密度太小, 稀释率很小, 涂层与基材结合情况不好; 激光能量密度过大, 稀释率很大, 熔覆材料烧损严重, 涂层达不到生产要求。为探索能量密度对涂层质量的影响, 本次实验选用了四种工艺参数, 如表 1 所示。

1.2 性能测试

利用 Philips Xpert-Pro 型 X 射线衍射仪对激光熔覆制得的 NiCrCoTiV 高熵合金涂层进行物相分析 ($\text{K}\alpha$ 靶为 Cu 靶, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA,

表 1 激光熔覆工艺参数
Tab.1 Laser cladding process parameters

Sample	Spot diameter/mm	Precoat thickness/ μm	Scanning speed/ $(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	Laser power/W	Capacity density/ $(\text{J}\cdot\text{mm}^{-2})$
S1	3	800	5	1500	127
S2	3	800	8	1700	90
S3	3	800	8	1300	69
S4	3	800	8	1000	53

扫描速度为 $5(^{\circ})/\text{min}$ 。利用 JEOL (JSM-6480A) 型扫描电子显微镜对高熵合金涂层进行微观形貌分析。使用具有三电极电池的 CHI660E 高级电化学系统来完成动电位极化的测量。辅助电极是 Pt 板, 工作电极是涂层试样, 在 3.5%NaCl 溶液中进行测试时, 选取甘汞电极作为参比电极, 在 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中进行测试时, 选取硫酸亚汞电极作为参比电极。电化学实验中, 开路的准稳态时间为 1200 s, 扫描电位范围为 $-0.5\sim 1.5\text{ V}$, 扫描速度为 1 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 NiCrCoTiV 高熵合金涂层的物相分析

高熵合金以简单的 BCC 和 FCC 结构固溶体存在时, 由于组成元素之间在原子半径、晶体结构等方面存在差异, 高熵合金的固溶强化作用显著^[22-23]。合金体系的温度越高, 吉布斯自由能就越低, 系统就越稳定。因此多主元高熵合金在高温时更趋向于稳定, 多主元合金体系将以简单固溶体结构 (BCC、FCC) 存在^[24-25]。

四种工艺参数下激光熔覆制得的 NiCrCoTiV 高熵合金涂层的 XRD 图谱 (见图 1)。从图 1 可以看出, 涂层中有 BCC 高熵合金相、 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Ti}_2$ 相和 $\alpha\text{-Ti}$ (HCP) 为基的固溶体相。BCC 高熵合金相的形成可能是由于在激光熔覆过程中温度升高, 发生了熵增和元素之间的混合, 然后迅速冷却, 导致了这些高熵合金相的保留。 $\alpha\text{-Ti}$ (HCP) 的存在在很大程度上是由于 Ti-6Al-4V 基体在激光熔覆过程中发生了稀释。Ti (0.1462 nm) 的原子半径大, 在其余四种元素 (Ni (0.1246 nm)、Cr (0.1249 nm)、Co (0.1251 nm)、V (0.1316 nm)) 中的溶解度有限, 尤其是这四种元素有着不同的晶格类型 (Ni (FCC)、Cr (BCC)、Co (FCC)、V (BCC)), 因此 Ti (HCP) 很容易被分离开。对于 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Ti}_2$ 相, 由于 Ni-Ti 和 Co-Ti 的混合焓为 -35 、 -28 kJ/mol , 相比其他二元系统混合焓具有更负的数值, 因此 Co-Ti 和 Ni-Ti 在形成其他金属间化合物之前具有成形的趋势。同时, 由图 1 可知, 随着激光能量密度的减小, 高熵合金涂层的物相组成没有发生明显改变, 但高熵合金各相衍射峰半高宽均增加, 依据谢乐公式 (公式 (2))^[26]可知, 晶粒尺寸与

衍射峰半高宽成反比。因此, 激光能量密度的减小使涂层晶粒得到细化。

$$D = \frac{K\gamma}{B \cos \theta} \quad (2)$$

式中, K 为 Scherrer 常数; D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度; B 为实测样品衍射峰半高宽; θ 为衍射角; γ 为射线波长, 为 $0.154\,056\text{ nm}$ 。

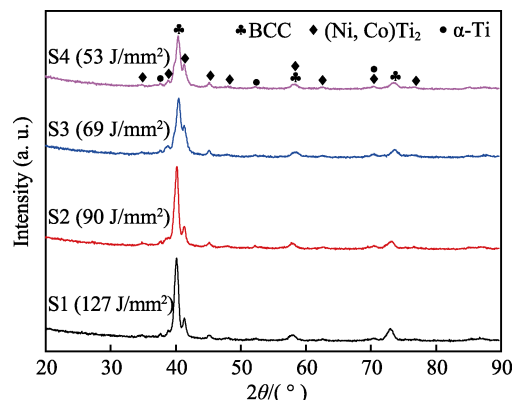


图 1 不同工艺参数下激光熔覆制得的 NiCrCoTiV 高熵合金 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of NiCrCoTiV high entropy alloy prepared by laser cladding with different process parameters

2.2 NiCrCoTiV 高熵合金涂层的显微组织

不同工艺参数下激光熔覆制得的 NiCrCoTiV 高熵合金涂层的显微组织 (见图 2)。由图 2 可以看出, 不同工艺参数制得的涂层均由灰色、白色和黑色相组成。灰色相为涂层基底相, 呈独立晶粒状, 且随工艺参数的改变, 其形态变化不大; 白色相为纹理状树枝晶, 工艺参数的变化对其整体形态影响较小; 黑色相为树枝晶, 其在截面上的位向不同, 呈现出不同的形貌, 并且黑色相在涂层截面分布较不均匀, 工艺参数对其整体形态有很大影响。由文献[27]可知, 高熵合金涂层中通常形成简单固溶体或金属间化合物, 其微观结构一般比较稳定, 且分布较均匀。而本文中工艺参数的改变使得黑色相的组织形貌变化较大。因此可以初步推测, 黑色相是激光加工过程中基体中 Ti 元素的稀释作用而形成的 $\alpha\text{-Ti}$ (HCP) 为基的固溶体相, 改变工艺参数会直接影响基体的稀释作用, 进而导致黑色相形态的转变。

对 SEM 和 XRD 结果进行对比分析可知, NiCrCoTiV 高熵合金涂层中主要存在三种相, 即: BCC 高熵合金相、 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Ti}_2$ 相和 $\alpha\text{-Ti}$ (HCP) 为基的固溶体相。由 NiCrCoTiV 高熵合金涂层中不同相的 EDS 分析结果 (表 2) 可知, 在三种相中, 灰色相的 Ti 元素含量明显最少, 且 Ni、Cr、Co、Ti、V 五种元素比例最为接近, 推测其为 BCC 高熵合金相; 白色相中富含 Co、Ni、Ti 元素, 且明显可以发现, Ti 元素含量约为 Co、Ni 元素含量的 2 倍, 与 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{Ti}_2$

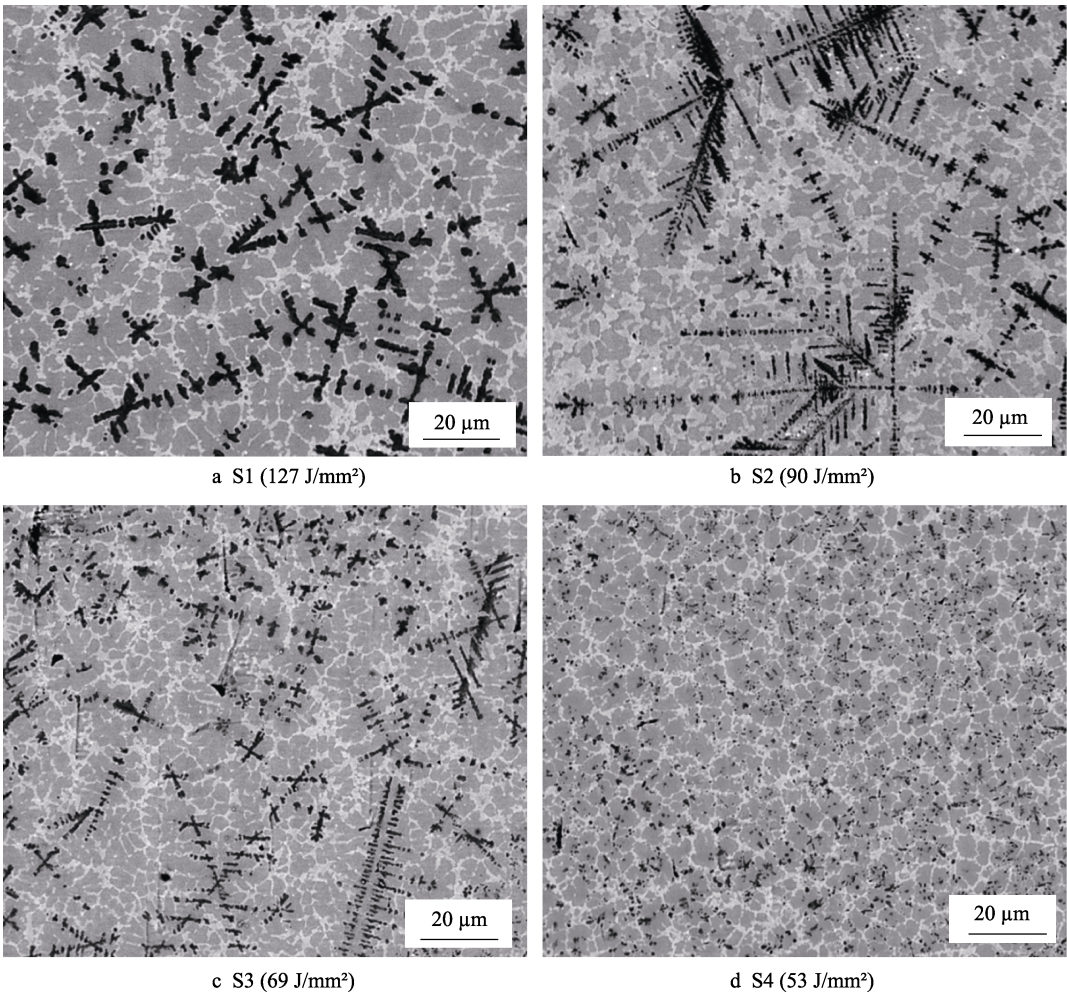


图 2 不同工艺参数下激光熔覆制得的 NiCrCoTiV 高熵合金 SEM 图像
Fig.2 SEM images of NiCrCoTiV high entropy alloy by laser cladding with different process parameters

表 2 NiCrCoTiV 高熵合金涂层中不同相的 EDS 分析结果
Tab.2 EDS analysis results of different phases in NiCrCoTiV high entropy alloy coating

Region	Element content/at%					
	Al	Ti	V	Cr	Co	Ni
White	5.25	41.59	9.89	6.26	18.04	18.97
Gray	3.77	32.42	13.97	12.88	20.14	16.81
Black	7.06	49.58	10.60	8.21	11.02	13.53

相中 Co、Ni、Ti 三种元素的比例相同，推测其为 (Ni,Co)Ti₂ 相；在三种相中，黑色相 Ti 元素最多，其余 Ni、Cr、Co、V 四种元素含量明显较少，因此其应为基体稀释作用形成的以 α -Ti (HCP) 相为基的固溶体，这也与前文推测相符。

图 3 为运用 image-pro plus 软件统计得出的高熵合金黑色析出相的晶粒面积分布图。由图可知，S1 和 S2 的黑色相尺寸主要分布在 0~20 μm^2 ，S3 的黑色相尺寸主要分布在 0~10 μm^2 ，S4 的黑色相尺寸主要分布在 0~2 μm^2 。随着激光能量密度的减小，涂层中黑色相尺寸及总面积逐渐减小，其中，S4 的黑色相

面积最小，且 S4 中黑色相分布更为均匀。此外，灰色相为四组试样的基底相，对比灰色相分布及晶粒尺寸可知，S1 中灰色相晶粒尺寸分布均匀度较低，其整体尺寸分布在 4~10 μm 之间，平均晶粒尺寸约为 8 μm ；S2 和 S3 灰色相晶粒尺寸较为均匀，整体分布在 5~8 μm 之间，平均晶粒尺寸约为 6 μm ；S4 灰色相的晶粒尺寸分布最为均匀，其平均尺寸约为 4 μm 。由此可得出，随着激光能量密度的减小，NiCrCoTiV 高熵合金涂层整体的晶粒尺寸呈减小趋势，且其分布更为均匀。

不同工艺参数下激光熔覆制得的 NiCrCoTiV 高熵合金涂层的 EDS 分析结果（见表 3）。从 EDS 分析结果可以看出，制得的 NiCrCoTiV 涂层均为“高熵”（ $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.50R$ ， R 是气体常数，为 8.314 J/(mol·K)），且随着激光能量密度的减小，涂层混合熵逐渐增大。能量密度为 127 J/mm² 制得的涂层稀释较为严重，且激光能量密度为 90、69 J/mm² 制得的涂层 Ti 元素也超过 35%。仅有激光能量密度为 53 J/mm² 制得的 NiCrCoTiV 涂层元素含量均在 5%至 35%之间，固溶程度良好。

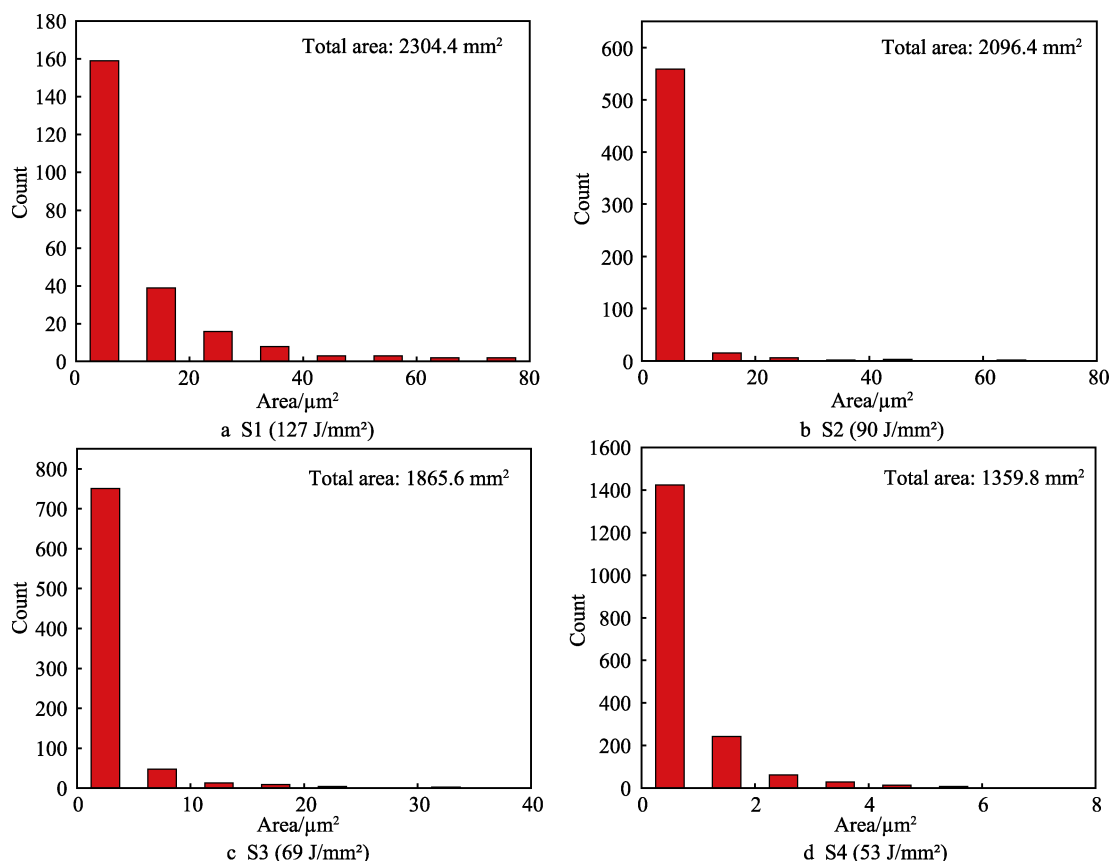


图3 不同工艺参数下制得的 NiCrCoTiV 高熵合金涂层黑色相晶粒面积分布图
Fig.3 Distribution of black phase grain area of NiCrCoTiV high entropy alloy coatings prepared under different process parameters

表3 不同工艺参数下激光熔覆制得的 NiCrCoTiV 高熵合金 EDS 分析结果

Tab.3 EDS analysis results of high entropy NiCrCoTiV alloy prepared by laser cladding with different process parameters

Sample	Element content/at%						$\Delta S_{\text{mix}}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	Al	Ti	V	Cr	Co	Ni	
S1	6.24	47.09	17.13	8.24	11.10	10.20	1.51
S2	5.23	39.43	19.05	17.80	10.02	8.47	1.58
S3	4.49	36.96	12.90	7.19	18.45	20.01	1.59
S4	4.45	32.81	17.94	16.76	15.50	12.55	1.66

3 NiCrCoTiV 高熵合金涂层的耐腐蚀性能

为探索 NiCrCoTiV 高熵合金的耐腐蚀性能并分析激光能量密度对涂层腐蚀性能的影响,取不同激光能量密度下制得的高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中进行电化学测试。

图 4 为不同工艺参数下制得的高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。根据电化学理论^[28],自腐蚀电流密度 (J_{corr}) 越小、自腐蚀电位 (E_{corr}) 越高,说明材料的耐蚀性越好;反之,材料的耐蚀性越差。在含氯化物溶液的腐蚀过程中,有害的 Cl^- 将被吸附在钝化层和溶液的界面上,然后穿透氧化膜。

曲线的钝化区越大,阻碍 Cl^- 的渗透能力越强,其耐点蚀能力越好。从极化曲线可以看出, NiCrCoTiV 高熵合金涂层的钝化区范围略大于基体 TC4 钛合金,不同工艺参数下制备的 NiCrCoTiV 高熵合金涂层钝化区间基本相同,此外, NiCrCoTiV 高熵合金涂层明显较早出现钝化区,其耐点蚀能力较好。

在获得 NiCrCoTiV 高熵合金涂层的极化曲线的基础上,对极化曲线利用阴极 Tafel 曲线外推法进行了拟合,拟合结果见图 4 中的表,其中 E_{corr} 代表自腐蚀电位, J_{corr} 代表自腐蚀电流密度。综合极化曲线及其拟合表可知,激光能量密度为 53 J/mm² 时制得的涂层 (S4) 自腐蚀电位最大,自腐蚀电流密度最小,其抵抗均匀腐蚀的能力明显优于其他参数制得的涂层及 TC4 钛合金基体,因此其具有最好的耐腐蚀

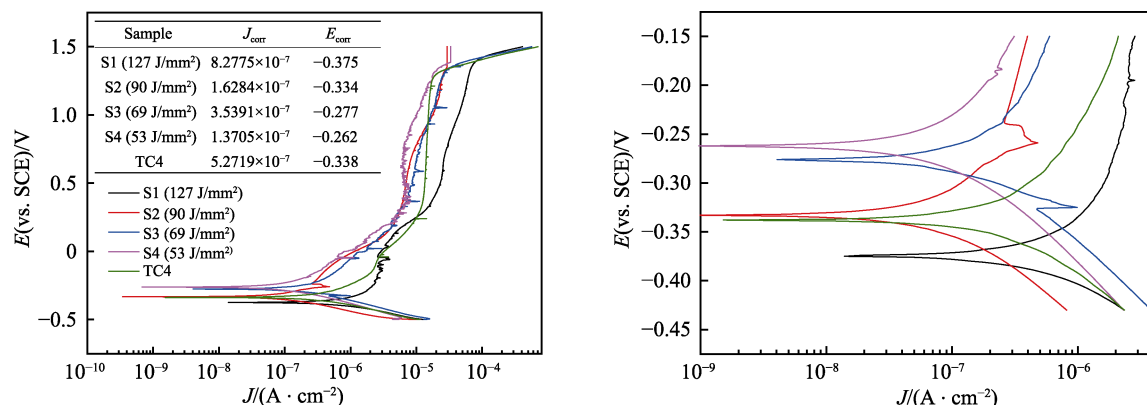


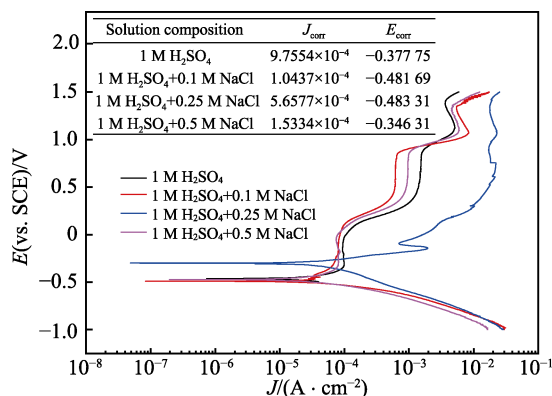
图 4 不同工艺参数下制得的高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of high entropy alloy coating in 3.5%NaCl solution obtained under different process parameters

能力。激光能量密度越低,涂层的耐蚀性能越好,其原因为,材料的微观组织及相分布的均匀性会直接影响材料的耐蚀性能,随着激光能量密度的减小,高熵合金涂层的组织及物相分布更加均匀,导致涂层耐蚀性能上升。

为了进一步探究 NiCrCoTiV 高熵合金涂层在苛刻环境下的耐腐蚀性能,选取了耐腐蚀性能最好的 S4 试样分别在 1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液、1 mol/L H_2SO_4 +0.1 mol/L NaCl 溶液、1 mol/L H_2SO_4 +0.25 mol/L NaCl 溶液、1 mol/L H_2SO_4 +0.5 mol/L NaCl 溶液中作为电化学试样,分析其耐腐蚀性能。

图 5 为试样 S4 在 $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中进行电化学实验所得极化曲线及极化曲线拟合表。分析极化曲线图可以发现,在 $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中,涂层极化曲线仍有明显钝化区出现,表明在 $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中, NiCrCoTiV 高熵合金涂层仍会有明显钝化现象发生。并且,通过极化曲线拟合表可以看出,在 $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中, NiCrCoTiV 高熵合金涂层的自腐蚀电流密度达到了 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 数量级。

图 5 试样 S4 (53 J/mm²) 在 $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中的极化曲线Fig.5 Polarization curve of sample S4 (53 J/mm²) in $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution

4 结论

本实验采用激光熔覆技术成功在 Ti-6Al-4V 基体表面制备了 NiCrCoTiV 高熵合金涂层,并对高熵合金涂层的物相、组织结构和耐腐蚀性能进行了测试,获得如下结论:

1) 高熵合金涂层微观组织由 BCC 高熵合金相、 α -Ti 相和 (Ni,Co) Ti_2 相组成。能量密度越小,半宽越大,晶粒越细。

2) 不同工艺参数下制得的高熵合金涂层物相组成相同。激光能量密度越低,其黑色相尺寸越小,总面积越小。激光能量密度为 53 J/mm² 制得的涂层稀释率低,与基体结合程度好,固溶程度良好。

3) NiCrCoTiV 高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中耐腐蚀性能优于 Ti-6Al-4V 基体,其中激光能量密度为 53 J/mm² 制得的涂层耐腐蚀性能最优,这是由于较低的激光能量密度制得的涂层相分布更均匀,提升了涂层的耐腐蚀性能。NiCrCoTiV 高熵合金涂层在 $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$ 的混合溶液中仍具有相对较好的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] YEH 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.
- [2] HUANG P K, YEH J W, SHUN T T, et al. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating[J]. Advanced engineering materials, 2004, 6(1-2): 74-78.
- [3] ZOU Y, MA H, SPOLENAK R. Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales[J]. Nature communications, 2015(6): 7748.
- [4] SHON Y, JOSHI S S, KATAKAM S, et al. Laser additive

- synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: Corrosion behavior[J]. *Materials letters*, 2015, 142: 122-125.
- [5] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in materials science*, 2014, 61(8): 1-93.
- [6] LI Z, PRADEEP K G, DENG Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227-230.
- [7] 王重, 林万明, 马胜国, 等. 冷轧对 $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{25}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{25}$ 高熵合金组织结构及力学性能的影响[J]. *材料工程*, 2015, 43(8): 50-55.
- WANG Zhong, LIN Wan-ming, MA Sheng-guo, et al. Effect of cold rolling on microstructures and mechanical properties of $\text{Al}_{10}\text{Cu}_{25}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{25}$ high-entropy alloys[J]. *Materials engineering*, 2015, 43(8): 50-55.
- [8] LAPLANCHE G, GADAUD P, HORST O, et al. Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of anequiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 623: 348-353.
- [9] YEH J W, CHEN S K, LIN S J. Nano-structure high entropy alloys with multiple principal element[J]. *Advanced engineering materials*, 2004(5): 299-303.
- [10] QIU X W, ZHANG Y P, HE L. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013(5): 195-199.
- [11] TSAI M H, FAN A C, WANG H A. Effect of atomic size difference on the type of major intermetallic phase in arc melted CoCrFeNi_x high-entropy alloys[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2017, 695: 1479-1487.
- [12] JI W, WANG W, WANG H, et al. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. *Intermetallics*, 2015, 56: 24-27.
- [13] CHEN Y L, TSAI C W, et al. Amorphization of equimolar alloys with HCP elements during mechanical alloying[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2010, 506(1): 210-215.
- [14] BRAECKMAN B R, BOYDENS F, HIDALGO H, et al. High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets[J]. *Thin solid films*, 2015, 580: 71-76.
- [15] 崔天晓, 石岩. 激光熔覆制备高熵合金的研究现状及发展趋势[J]. *机械工程*, 2015(2): 199-201.
- CUI Tian-xiao, SHI Yan. Research progress and development trend of laser cladding for preparing high-entropy alloy coating[J]. *Mechanical engineering*, 2015(2): 199-201.
- [16] SAMAL S, RAHUL M R, KOTTADA R S, et al. Hot deformation behaviour and processing map of Co-Cu-Fe-Ni-Ti eutectic high entropy alloy[J]. *Materials science & engineering A*, 2016, 664: 227-235.
- [17] CHEN W, ZHANG L. High-throughput determination of interdiffusion coefficients for Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys[J]. *Journal of phase equilibria & diffusion*, 2017, 38(4): 457-465.
- [18] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, SALISHCHEV G A, et al. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2015, 628(628): 170-185.
- [19] LI J, LU Y, YONG D, et al. Annealing effects on the microstructure and properties of bulk high-entropy $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ alloy casting ingot[J]. *Intermetallics*, 2014, 44(1): 37-43.
- [20] MA S G, CHEN Z D, ZHANG Y. Evolution of microstructures and properties of the $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$ high-entropy alloys[J]. *Materials science forum*, 2013, 745-746: 706-714.
- [21] 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 & coatings technology*, 2017, 315: 368-376.
- [22] KAO Y F, CHEN S K, CHEN T J, et al. Electrical, magnetic, and Hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2011, 509(5): 1607-1614.
- [23] HSU C Y, YEH J W, CHEN S K, et al. Wear resistance and high-temperature compression strength of $\text{Fcc CuCo-NiCrAl}_{0.5}\text{Fe}$ alloy with boron addition[J]. *Metallurgical & materials transactions A*, 2004, 35(5): 1465-1469.
- [24] KHALED M Y, ALEXANDER J Z, NIU C N, et al. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures[J]. *Materials research letters*, 2015(3): 95-99.
- [25] BALDENEBO-LOPEZ F J, HERRERA-RAMIREZ J M, ARREDONDO-REAS P, et al. Simultaneous effect of mechanical alloying and arc-melting processes in the microstructure and hardness of an AlCoFeMoNiTi high-entropy alloy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2015, 643: 250-255.
- [26] 温鑫, 金国, 庞学佳, 等. 热处理对真空热压烧结 NiCrCoTiV 高熵合金组织结构及耐腐蚀性能的影响[J]. *材料导报*, 2017, 31(12): 79-83.
- WEN Xin, JIN Guo, PANG Xue-jia, et al. Effect of heat treatment on microstructure and corrosion resistance of NiCrCoTiV high-entropy alloy prepared by vacuum hot-pressing sintering[J]. *Material guide*, 2017, 31(12): 79-83.
- [27] TORIMS T. The application of laser cladding to mechanical component repair, renovation and regeneration [J]. *Daaam international scientific book*, 2013, 12: 587-608.
- [28] LIU J, LI J, CHENG X, et al. Effect of dilution and macrosegregation on corrosion resistance of laser clad Aer-Met100 steel coating on 300M steel substrate[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 325: 352-359.