

高熵合金涂层的研究进展

黄灿¹, 杜翠薇^{1,2,3}, 代春朵¹, 马政¹, 刘智勇¹, 李晓刚^{1,2,3}

(1.北京科技大学 新材料技术研究院腐蚀与防护中心, 北京 100083; 2.教育部腐蚀与防护重点实验室, 北京 100083; 3.北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083)

摘 要: 高熵合金涂层表现出比传统涂层更优良的综合性能, 具有深入的研究价值。概述了近年来有关高熵合金涂层的研究进展, 首先总结了高熵合金涂层的制备工艺 (磁控溅射技术、热喷涂技术和激光熔覆技术等), 分析了各制备工艺的优缺点, 而后进一步分析研究者们如何通过元素、微观结构和制备工艺等方面优化高熵合金涂层性能。此外, 就高熵合金涂层在工业上的应用前景和研究方向进行展望。

关键词: 高熵合金; 涂层; 表面技术; 激光熔覆; 磁控溅射; 力学性能; 耐腐蚀性; 耐磨性

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0015-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.002

Research Progress of High-entropy Alloy Coatings

HUANG Can¹, DU Cui-wei^{1,2,3}, DAI Chun-duo¹, MA Zheng¹, LIU Zhi-yong¹, LI Xiao-gang^{1,2,3}

(1.Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2.Key Laboratory for Corrosion and Protection of the Ministry of Education (MOE), Beijing 100083, China;

3.Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: High-entropy alloy coatings exhibit more excellent performance than traditional coating materials and have deep research value. The work summarized the advance of high-entropy alloy coatings in recent years. Firstly, the preparation process of high-entropy alloy coatings was summarized (magnetron sputtering technology, thermal spraying technology, laser cladding technology, etc.), and the advantages and disadvantages of each preparation process were analyzed. Next, how researchers optimized the performance of high-entropy alloy coating through elements, microstructure, preparation process, etc. was further analyzed. In addition, the application prospects in industry and the research direction of high-entropy alloy coatings are forecasted.

KEY WORDS: high-entropy alloy; coating; surface technology; laser cladding; magnetron sputtering; mechanical property; corrosion resistance; wear resistance

自 2004 年叶均蔚等^[1-2]提出了高熵合金 (HEA) 等^[3]制备了由无序 BCC、有序 BCC 和 FCC 固溶体相组成的 AlCrFe₂Ni₂ 高熵合金, 研究得出该合金的屈服概念以来, 大量研究已获得众多优越性能^[3-6]。Dong

收稿日期: 2019-05-10; 修订日期: 2019-08-05

Received: 2019-05-10; Revised: 2019-08-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51871026); 国家重点研发项目 (2017YFB0702100)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51871026), National Key R&D Program of China (2017YFB0702100)

作者简介: 黄灿 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面工程。

Biography: HUANG Can (1996—), Male, Master graduated student, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 杜翠薇 (1972—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。邮箱: dcw@ustb.edu.cn

Corresponding author: DU Cui-wei (1972—), Female, Doctor, Professor, Research focus: materials corrosion and protection. E-mail: dcw@ustb.edu.cn

强度能达到 796 MPa, 抗拉强度为 1437 MPa, 延伸率为 15.7%。Liu 等^[4]发现 NbCrMoAlTiS 系高熵合金具有良好的耐高温氧化能力, 其中 Ti 和 Si 元素能有效改善抗氧化性能。

目前, 高熵合金块体主要通过电弧熔炼方法制备。但制备时样品尺寸有限、工艺成本较高, 且加入的元素(如 Cr、Ni、Co、W、Mo、Ti 等)价格高昂, 成本高于多数传统合金^[7]。此外, 也有学者采用机械合金法^[8]或粉末冶金技术^[9]进行高熵合金制备, 但这两种方式均是由粉末状进一步凝结成固态材料, 工序较为复杂, 难以应用于工业领域。因此, 研究者将目光转向于高熵合金涂层的制备, 在降低成本的基础上获得与高熵合金块体相似的性能。

1 高熵合金涂层概述

高熵合金涂层的定义可以从组元数和体系混合熵两方面阐述。首先, 高熵合金涂层由至少 5 种原子数分数在 5%~35%之间的元素组成; 其次, 根据体系混合熵值(ΔS)可将涂层分为低熵合金涂层、中熵合金涂层以及高熵合金涂层, 其中高熵合金涂层的混合熵值大于 $1.61R$ (R 为气体常数)。依靠高熵效应以及原子延迟扩散效应, 高熵合金涂层易于形成面心立方(FCC)、体心立方(BCC)或密排六方(HCP)等单相固溶体。

目前, 高熵合金涂层以金属涂层(如 CoCrFeNiAl_{0.3} 涂层)的研究最为广泛, 也有部分学者在其基础上进行渗氮、渗碳或加入功能性元素等形成复合涂层来优化性能。高熵合金涂层现主要通过激光熔覆^[10-11]、磁控溅射^[12-13]、热喷涂^[14]、电化学沉积等工艺制备, 且普遍具有较高硬度^[15]及优异的耐磨^[16]、耐蚀^[17]和耐高温^[18]等性能。

2 高熵合金涂层的制备工艺

2.1 磁控溅射技术

磁控溅射制备的涂层由于厚度较小, 多被称为高熵合金薄膜。制备过程所需的靶材主要是通过熔融或粉末冶金工艺获得, 当各主要组元的熔点相差较大时, 为避免偏析, 优先采用粉末冶金方法。

Liao 等^[19]通过熔融方式铸成 CoCrFeNiAl_{0.3} 合金靶材, 再采用磁控溅射制备成高熵合金薄膜。研究得出该薄膜主要由 FCC 固溶体纳米晶粒组成, 弹性模量达到了 192 GPa, 硬度约为 11.2 GPa。虽然薄膜的机械性能优良, 但复杂的合金靶材制备限制了其在工业中的规模化应用。为了避免复杂靶材制备工艺, 现已提出了“多靶溅射”设计, 即根据所需成分来制备单元素靶材或简单的合金靶材, 再通过调控溅射功率来获得所需薄膜。Feng 等^[20]采用两个合金靶材和纯

Zr 靶材成功制备 ZrNbTaTiW 高熵合金薄膜, 图 1 为磁控溅射设备示意图, 经研究得出该薄膜的最大硬度和弹性模量分别达到 11.5 GPa 和 190.4 GPa。这种多靶溅射的制备方式使得磁控溅射工艺变得更加灵活化, 提高了其在工业中的适用性, 但通过调节工艺参数来控制薄膜中各组分含量的方法仍需继续优化。

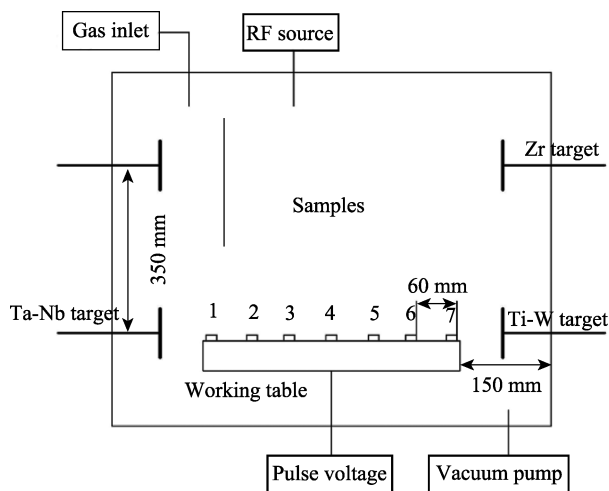


图 1 磁控溅射设备示意图^[20]
Fig.1 Schematic diagram of magnetron sputtering equipment^[20]

目前, 大量学者在磁控溅射过程中通入氮气等反应气体来制备高硬度高熵合金薄膜。Cheng 等^[21]采用非平衡磁控溅射沉积形成(AlCrMoTaTiZr)N 薄膜, 该薄膜由 FCC 单相固溶体组成, 具有高达 40.2 GPa 的超高硬度。

由于溅射沉积速率快、薄膜结构致密、机械性能优良且通过工艺参数可灵活控制薄膜厚度和性能, 磁控溅射技术已被广泛应用。但大量研究表明磁控溅射制备的薄膜厚度有限, 与基体附着力较差。磁控溅射制备的薄膜与基体存在几种结合方式: 机械结合、物理结合和化学键结合, 其中化学键结合的附着力最大, 能达到 10^4 MPa。但由于基材与薄膜存在较大的键合类型差异, 同时受制备工艺的限制, 薄膜和基材难以形成良好的化学键合, 附着力减小。就此, 结合以往实验结果提出以下几点优化方案:

- (1) 当基材与薄膜键合类型差异较大时, 采用与基材匹配较优的材料作为过渡层;
- (2) 严格控制基材清洁, 避免基材表面的化学键达到饱和;
- (3) 在溅射前提高基材温度, 有利于基材与薄膜间的原子扩散, 加大附着力;
- (4) 沉积后可对薄膜采取适当的热处理, 促进界面间的原子扩散。

2.2 热喷涂技术

热喷涂技术是应用热源加热涂覆材料至熔融态,

再喷射至基材表面沉积形成涂层的方法^[22]。这种快速冷却的制备工艺可以限制元素的偏析,抑制金属间化合物的形核与生长,促进单一固溶体的生成^[23]。

Huang 等^[24]在 2004 年首次采用热喷涂技术制备了 $\text{AlCrFeMo}_{0.5}\text{NiSiTi}$ 和 $\text{AlCoCrFeMo}_{0.5}\text{NiSiTi}$ 高熵合金涂层,厚度约为 200 μm 。这一研究发现开阔了高熵合金涂层的制备方式,但该涂层具有较多缺陷,工艺方法还有待提高。Ang 等^[25]采用机械合金化方法研磨成高熵合金纳米粉末,再通过等离子喷涂法沉积形成 AlCoCrFeNi 和 MnCoCrFeNi 涂层。涂层结构为简单的 FCC 和 BCC 固溶体双相,孔隙较少,组织均匀,且硬度最高能达到 4.42 GPa。这是由于高熵合金纳米粉末在熔融状态下更容易实现各处流动和气体排出,填补了缺陷位置。这种制备方式降低了工艺缺陷,且涂层具有更加优异的性能,已被广大学者采用。

如今,大气等离子喷涂 (APS) 技术已被广泛应用于高熵合金涂层的制备中,这种工艺具有高火焰温度、能量集中、粘接强度高、沉积效率高、涂层稀释度低、成本低廉等优点。但制备的高熵合金涂层仍存在部分缺陷和夹杂,影响了涂层质量与性能。这是由于热喷涂制备的涂层为扁平状粒子相互堆积形成的层状结构,粒子层间的界面处难以保持较高结合率,导致了涂层内部存在较多未结合区域,最终成为内部缺陷。此外,喷涂过程是在大气环境中操作,熔融态颗粒易与气体发生反应形成氧化物夹杂。对于这些缺

陷,可通过以下方法来改善:

(1) 将涂层部分重新熔化至液态,使其向周围扩散渗透,消除内部缺陷;

(2) 对涂层进行退火处理,使涂层晶粒进行回复与再结晶而形成细小等轴晶粒,从而消除先前层状结构中存在的较多未结合区域;

(3) 采用热等静压方法,即将涂层放置在密闭环境中,通过向该环境加入高压惰性气体和并热处理,使涂层内组织缺陷进行自愈合。

2.3 激光熔覆技术

激光熔覆是目前快速发展的一项表面改性工艺,具有高能量密度和熔覆层快速冷却的优势,能有效避免涂层成分偏析,且涂层与基材表现出优异的冶金结合,结合强度高^[26]。

Ye 等^[27]通过激光熔覆技术在 A36 钢表面制备 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层,图 2 展示了涂层的截面微观形貌,可以明显看出涂层由熔覆区、结合区和热影响区这三区域组成。其中熔覆区主要为树枝状结构,没有任何空隙或裂纹,通过结合区可看出涂层与基体有良好的冶金结合效果。

在熔覆过程中,经常会出现激光能量过大导致基体元素大量稀释到涂层中的现象。Yue 等^[28]在纯镁基板上制备 AlCoCrCuFeNi 涂层,发现基体中 Mg 元素熔入到涂层低部,与涂层中 Cu 元素结合形成 Mg_2Cu

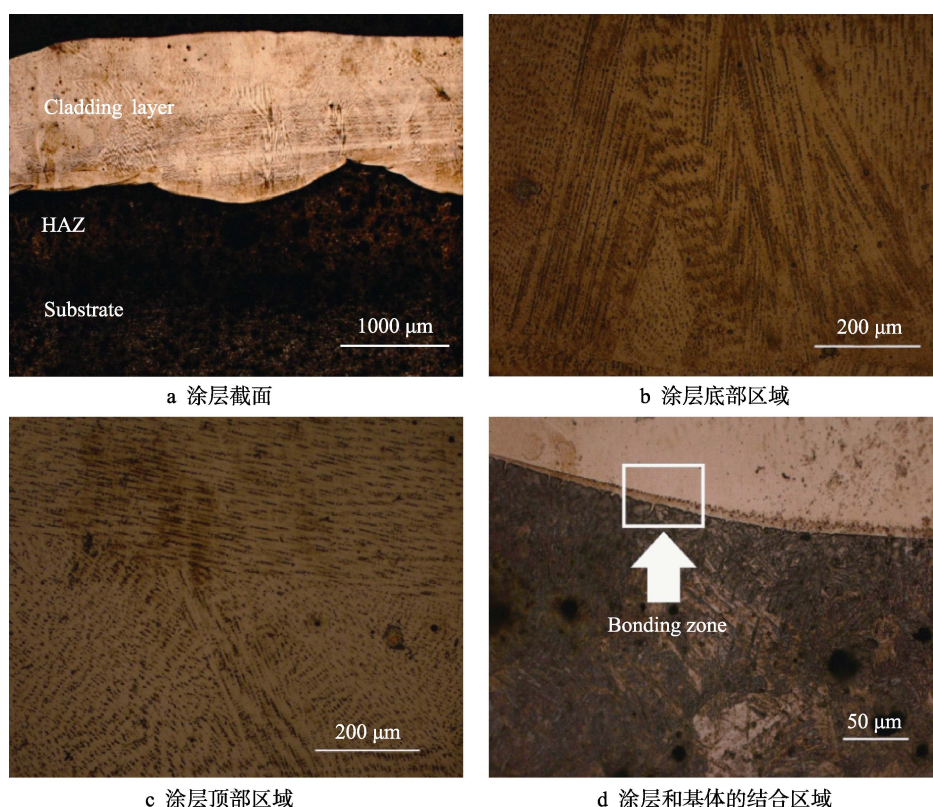


图 2 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层形貌图^[27]

Fig.2 Morphology images of CrMnFeCoNi high-entropy alloy coating: a) section of the coating; b) bottom of the coating; c) top of the coating; d) bonding area between the coating and the substrate^[27]

相,导致高熵合金涂层元素发生严重偏析。借鉴激光熔覆工艺制备双层陶瓷涂层的方法,Shon 等^[29]通过在激光加工过程中预置双涂层,使基体稀释达到最小化。最终获得的高熵合金涂层为均匀分布的相结构,并表现出优异的耐蚀性能。此外,对工艺参数的调控,如降低激光功率、加快激光扫描速率或增大送粉速率,均能一定程度降低基体稀释率^[30]。

激光熔覆技术由于结合力强、熔覆层晶粒细小且涂层中元素偏析较少,已成为目前最常用的高熵合金涂层制备工艺。

3 高熵合金涂层的性能

虽然关于高熵合金涂层的研究时间不长,但学者们在这一领域已获得非常优越的机械、物理以及化学性能,比如高硬度和弹性模量、优异的耐腐蚀性能、耐磨损性能和热稳定性能等。

3.1 力学性能

与传统涂层相比,高熵合金涂层表现出更优良的力学性能。Guo 等^[31]在 904L 不锈钢表面制备了 $\text{CoCr}_2\text{FeNiTi}$ 系高熵合金涂层,涂层主要是由 FCC 固溶体组成,在其周围弥散分布 TiN 颗粒和微量 Laves 相。涂层显微硬度能达到 700HV,如图 3 所示。高硬度是因为 Ti 元素的原子半径远远超过其他元素,造成严重的晶格畸变,改善了固溶强化的效果;其次,硬质 TiN 和 Laves 相阻碍了位错运动,显著提高了涂层硬度。但过多 TiN 和 Laves 相使得涂层表面产生裂纹,影响了整体性能。Huang 等^[32]采用激光熔覆技术制备了由 BCC 固溶体相和微量 $(\text{Ti,V})_5\text{Si}_3$ 二次相组成的 TiVCrAlSi 涂层,实验结果表明,该涂层的硬度能达到 983HV。Lin 等^[33]制备了 CoCrFeNiAlNb_x 高熵合金涂层,经研究表明随着 Nb 元素的增加,涂层硬度先增加后减小。这是由于 Nb 元素的加入促进晶粒细化,细晶效应导致硬度不断提高,且 Nb 的加入增加了固溶体的固溶度,改善了固溶强化的效果^[34]。但当

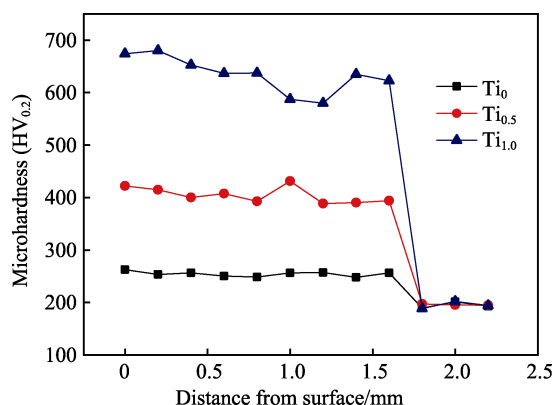


图3 $\text{CoCr}_2\text{FeNiTi}_x$ ($x=0, 0.5, 1$) 高熵合金涂层显微硬度^[31]
Fig.3 Microhardness of $\text{CoCr}_2\text{FeNiTi}_x$ ($x=0, 0.5, 1$) HEA coatings^[31]

Nb 含量过高时,涂层中会析出 Fe_2Nb 二次相,固溶体系统熵值降低,固溶强化效果下降。因此可知元素的添加一方面加剧晶格畸变,产生固溶强化;另一方面可形成硬质析出相,产生第二相强化。但过多脆性硬质相会提高涂层的开裂倾向,形成微裂纹,且二次相的析出会降低固溶体的固溶度,削弱固溶强化的效果。

经研究,在制备高熵合金涂层中添加氮元素可以显著增强涂层硬度。自 2004 年 Chen 等^[35]首次通过磁控溅射制备 $(\text{FeCoNiCrCuAl}_{0.5})\text{N}$ 薄膜以来,经大量研究已得出硬度超过 40 GPa 的高熵合金氮化物薄膜,有望成为超硬材料的替代品。Cheng 等^[21]通过反应磁控溅射制备了 $(\text{AlCrMoTaTiZr})\text{N}$ 薄膜,研究了氮氩流量比 (R_N) 对结构和性能的影响。当 $R_N=40\%$ 时,薄膜达到最高的硬度 40.2 GPa,如图 4 所示。Cheng 认为硬度的提高主要归因于细小晶粒和固溶强化。在 $R_N=0$ 时,合金中元素的较大原子差异导致了拓扑结构不稳定,薄膜最终为非晶态结构;随着氮气的输入,薄膜中生成氮化物,结构由非晶态转为纳米晶粒。Lai 等^[36-37]经研究得出晶粒尺寸、残余应力和薄膜致密性均对高熵合金氮化薄膜的硬度有着重要影响。综上,氮元素的添加使得薄膜中氮化物析出并促进了晶粒细化,显著提高了膜层的机械性能。但高熵合金氮化物薄膜同样存在缺陷,当氮化物含量过多时,薄膜易产生开裂,这一现象在探索高熵合金氮化物薄膜极限硬度的研究中十分常见。这是由于氮化物是脆性相,因此容易在此处形成裂纹萌生而导致应力集中于此,最终发生开裂。此外,氮化物与主相的热膨胀系数相差较大,使得在冷却或加热环境下会产生不同大小的张应力和压应力,推动薄膜发生开裂。为了改善这一现象,应严格控制氮氩流量比值,降低氮化物析出的含量。

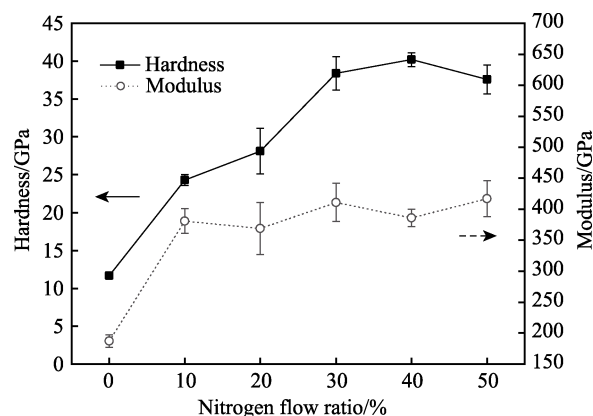


图4 不同氮氩流量比 (R_N) 下 AlCrMoTaTiZr 氮化物薄膜的硬度和弹性模量^[21]

Fig.4 Hardness and elastic modulus of AlCrMoTaTiZr nitride film at different R_N ^[21]

此外,磁控溅射工艺对高熵合金薄膜的力学性能也有较大影响。Ren 等^[38]经研究发现随着溅射功率的

增加, AlCrMnMoNiZr 高熵合金薄膜硬度和弹性模量分别从 13.1 GPa 和 200 GPa 增加到 15.2 GPa 和 221 GPa。

3.2 耐腐蚀性能

高熵合金涂层大多含有 Ni、Co、Cr 等耐蚀元素, 因此表现出优异的耐蚀性能。此外, 高熵合金涂层主要为单一固溶体相, 没有复杂二次相存在, 较少出现微区电偶腐蚀, 降低了腐蚀倾向。

Ren 等^[39]通过浸泡试验来探索 CuCrFeNiMn 高熵合金涂层的耐蚀性能。结果表明, 在 1 mol/L 硫酸溶液中浸泡 100 h 后, CuCrFeNiMn 涂层的腐蚀速率远远低于 304 不锈钢。Guo 等^[31,40]对 CoCr₂FeNiTi_x 涂层进行动电位极化曲线测试, 得出涂层的腐蚀电流密度均小于 904L 不锈钢, 表现出优异的耐腐蚀性能。但较高含量的 Ti 元素会使得涂层中生成 TiN 颗粒和 Laves 相, 与主相形成腐蚀微电池, 促进了腐蚀的发生。Qiu 等^[41]研究了 Ti 元素对 Al₂CrFeNiCoCuTi_x 涂层腐蚀行为的影响, 得出 Ti 元素的融入有效地促进钝化膜的形成, 提升耐腐蚀性能; 但含量过高时, 会产生较多第二相粒子, 从而造成严重的电偶腐蚀效应, 导致耐腐蚀性能降低。Shang 等^[42]通过电化学测试发现, CoCrFeNiW_xMo_{1-x} 涂层的腐蚀电流密度随着 Mo 含量的增加而不断降低, 表现出腐蚀速率的降低。这是由于 Mo 的加入使涂层表面形成钼酸根离子, 抑制了溶液中氯离子与表面发生反应, 阻碍了腐蚀进行。但当 Mo 含量较高时, 涂层会析出 σ -CrMo 相, 导致原主相晶界处 Cr、Mo 元素含量变少, 局部腐蚀易从此处发生^[43]。Li 等^[44]采用电火花沉积法在 45# 钢表面制备 AlCoCrFeNi 涂层, 经研究发现, 涂层没有明显的富 Cr 元素的枝晶间偏析以及二次相存在, 这是由于快速冷却的制备方法有效地抑制了元素的偏析, 达到均匀的组织分布。

目前, 高熵合金耐蚀性能的研究主要集中在单相固溶体 (如 FeCoCrNi 体系) 的基础上添加耐蚀性元素, 使得涂层表面生成致密性薄膜, 抑制外界介质对涂层的腐蚀效应。此外, 均匀的单相固溶体结构也有利于涂层避免发生微区电偶效应。但研究表明, 耐蚀性元素的添加对高熵合金涂层的耐蚀性能难以达到显著提升, 且这种方式可能会促进二次相的析出, 与原固溶体相形成微电池效应, 增大腐蚀倾向。因此, 这种方法对析出相的控制尤为关键, 可以从以下两方面来改善: (1) 快速冷却的制备方法 (如激光熔覆或热喷涂方法) 会使涂层从熔融态快速冷却至固态, 通过快速结晶方式使得元素难以发生偏析或富集形成金属间化合物, 促进了均匀组织的形成; (2) 对成品涂层进行固溶处理, 通过加热至单相温度区域使金属间化合物溶解到固溶体中, 再快速冷却获得过饱和单相固溶体。

此外, Hsueh 等^[45]研究了氮氩流量比和衬底偏压

对直流反应磁控溅射沉积的 (AlCrSiTiZr)N 薄膜耐腐蚀性能的影响。当处于无衬底偏压时, $R_N=30\%$ 环境中沉积的 (AlCrSiTiZr)N 薄膜具有最佳的耐腐蚀性。而施加 -100 V 的衬底偏压能有效提高 (AlCrSiTiZr)N 薄膜的耐腐蚀性能, 这可归因为由衬底偏压导致的薄膜致密化效应。

3.3 耐磨损性能

一般而言, 涂层的力学性能基本决定了耐磨损性能, 具有良好力学性能的高熵合金涂层普遍表现出优异的耐磨性。此外, 涂层中固溶体主相加少量硬质二次相的混合结构能有效改善涂层磨损率。

Wu^[46]发现 Mo 元素对 Al₂CrFeNiMo 高熵合金涂层的耐磨损性能有巨大影响, 在干滑动磨损实验中, 随着 Mo 含量的增加, 涂层的磨损量持续减少。这是由于较大尺寸的 Mo 元素加剧了固溶体晶格畸变, 产生硬化效果, 阻碍了磨损的进行。Huang 等^[47]研究了钛合金基体表面的 TiVCrAlSi 涂层的磨损行为, 发现涂层表面几乎没有塑性变形和犁沟形貌, 这是由于硬质二次相 (Ti, V)₃Si₃ 的存在降低了涂层表面的磨损程度。陈国进等^[48]研究了 B 元素对 FeCoCrNiB_x 涂层的结构和耐磨性能的影响, 发现 B 元素的增加使得涂层磨损程度不断降低。这是由于硬质硼化物析出并弥散分布在主相附近, 提高了涂层强度并增强了耐磨性能。Cheng 等^[49]发现 Nb 元素的添加导致 CoCrCuFeNiNb 高熵合金涂层析出 Laves 相, 沿着枝晶间分布, 阻碍了变形时的位错运动, 改善了磨损性能。

现阶段, 学者们对于高熵合金涂层的耐磨损性能研究多是通过在单相固溶体的基础上析出微量金属间化合物来阻碍磨损过程。一方面, 这种方式可以提高涂层的硬度, 改善摩擦性能; 另一方面, 硬质二次相可以有效抵抗磨损, 而固溶体相能保护涂层避免发生脆性断裂, 从而达到所需的耐磨损性能。但较多析出相的存在必然会使得涂层易发生脆性断裂, 这与先前的机械性能研究相似。金属间化合物多为脆性结构, 当含量较多或尺寸较大时, 在外界应力作用下易发生细小开裂, 最终裂纹扩展至开裂。此外, 过量二次相会加剧电偶腐蚀倾向, 对涂层的耐腐蚀性能有所破坏, 难以维持优异综合性能。为了解决这一问题, 给出以下几个建议:

(1) 控制金属间化合物的析出量, 降低涂层的开裂倾向。这可以通过调控高熵合金元素来实现, 对于析出相形成元素含量进行严格控制, 也可通过适当热处理方法降低金属间化合物在涂层中的含量。

(2) 采用其他机理来改善涂层的磨损性能。已有研究^[50]发现 Mo、W 等元素的加入能降低涂层的磨损率, 这是由于这些元素会在涂层表面形成润滑的氧化薄膜, 降低滑动过程的摩擦阻力。此外, 也有学者^[51]发现磁控溅射过程中衬底偏压的增加会降低涂层的

磨损率,这是由于衬底偏压推动涂层组织致密化,阻碍了磨损进程。

3.4 热稳定及抗氧化性能

高熵合金涂层普遍表现出优异的热稳定性能,在高温条件下依然能维持相结构和性能的稳定性。这是由于体系的高混合熵以及元素较低扩散系数导致的,在高温下也难以进行元素的再分布。此外,高温元素(如 Ta、Zr、W 等)的加入可以形成致密氧化膜,增强高温抗氧化性能。

Zhang 等^[52]深入研究了热处理工艺对 CoCrCuFeNi 涂层组织和性能的影响,发现制备的涂层在高温下退

火 5 h 也没发生相变。Wang 等^[53]经研究得出, $\text{Ni}_x\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_y\text{Si}_z\text{AlTi}_{0.2}$ 高熵合金涂层在 1100 °C 下进行 10 h 保温后,硬度仍能保持较高数值,达到 964HV。

W. J. Shen 等^[54]研究了磁控溅射制备的氮化物薄膜 $(\text{Al}_{0.34}\text{Cr}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{Si}_{0.11}\text{Ti}_{0.22})_{50}\text{N}_{50}$ 的抗氧化性能。如图 5 所示,在 900 °C 下退火 50 h 后,涂层表面的氧化物厚度为 290 nm,升温至 1300 °C 后,质量相比于 900 °C 仅增加了 0.015 mg/cm²,抗氧化性能优于已知的传统氮化物涂层。Shen 认为这是由于涂层表面致密的 Al_2O_3 薄膜以及富 Si 非晶结构的存在,减缓了氧原子向内扩散速率。

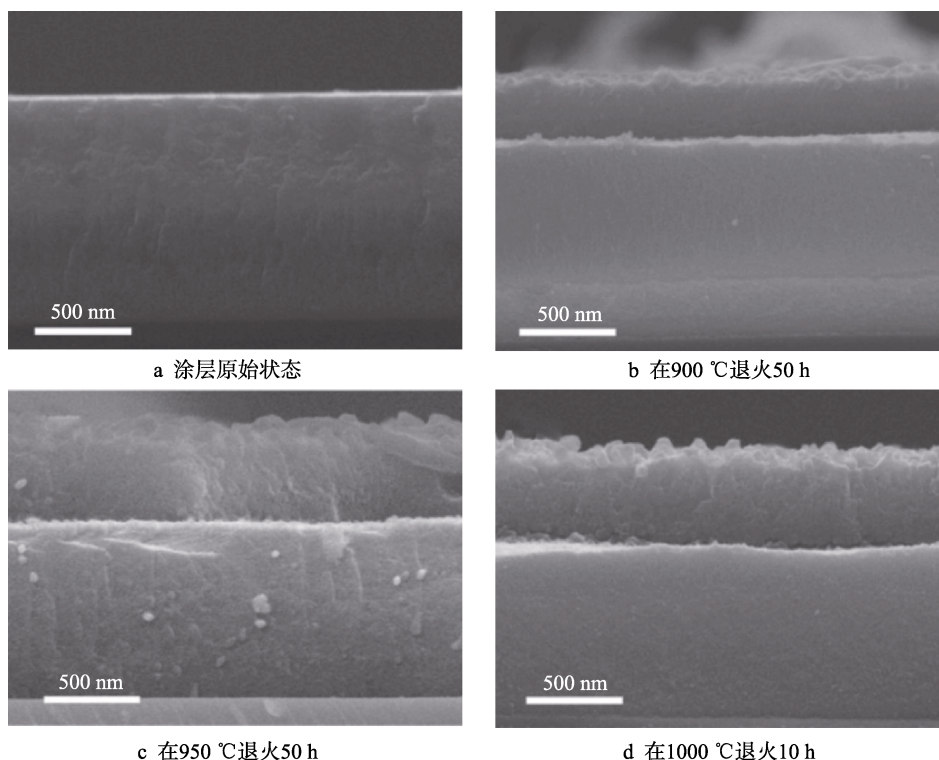


图 5 $(\text{Al}_{0.34}\text{Cr}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{Si}_{0.11}\text{Ti}_{0.22})_{50}\text{N}_{50}$ 薄膜的截面 SEM 照片^[54]

Fig.5 Cross-sectional SEM micrographs of the $(\text{Al}_{0.34}\text{Cr}_{0.22}\text{Nb}_{0.11}\text{Si}_{0.11}\text{Ti}_{0.22})_{50}\text{N}_{50}$ films: a) original state of the film; b) annealed at 900 °C for 50 h; c) annealed at 950 °C for 50 h; d) annealed at 1000 °C for 10 h^[54]

4 高熵合金涂层的应用前景

通过在低质量基材表面制备高熵合金涂层,可获得与高熵合金块体相近的优异性能并降低成本。但目前关于高熵合金涂层的研究重点仍聚集在结构的探索和性能开发,对于成本方面考虑较少,且制备工艺不成熟,因此在工业上的应用有限。以下是未来高熵合金涂层可以应用于工业化的方向:

(1) 部分高熵合金涂层具有优良的耐磨损以及耐热性能,尤其是高熵合金氮化涂层的性能更佳。可代替传统的氮化物涂层,作为刀具外壁的硬质涂层,延长工件的使用寿命^[55]。

(2) 由于高熵合金涂层表现出优异的耐腐蚀性

能,已有关于医疗方面的研究进展。 $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$ 高熵合金涂层在模拟生命体液中的耐蚀性能优于 Ti-6Al-4V 钛合金,可代替钛合金应用于医学领域^[56]。

(3) 电子元件在高温下会出现 Cu、Si 元素扩散现象,导致设备运行不稳定。热稳定性能优异的高熵合金涂层可作为电子元件的扩散阻碍涂层,避免 Cu、Si 元素的扩散^[57]。

(4) 依靠优良的耐辐射和耐腐蚀性能,高熵合金涂层可以涂覆于核燃料存储罐内侧以防泄露。

5 展望未来

自高熵合金涂层问世以来,已有大量学者对其结构和性能做出了深入研究。未来高熵合金涂层的结

构、性能、制备方法和应用等还可以在以下方面进行深入探讨:

(1) 目前, 模拟计算方法已被广泛应用于高熵合金块体材料的结构、热力学、动力学和性能模拟上, 有效地分析了合金中单个元素以及原子组合对高熵合金结构和性能的影响效果和机理。这种方法有助于下一步高效地设计合金元素, 避免大量实验浪费。但高熵合金涂层由于制备过程中的非平衡特征以及快速冷却方式, 模拟计算具有较高难度和误差, 目前关于此方面的研究也寥寥无几。因此需要对高熵合金涂层的建模计算进行更多的研究探索, 结合材料基因工程的实验及模拟方法研究高熵合金涂层的元素与微观结构、性能之间的关系, 加速高性能高熵合金涂层的开发。

(2) 涂层的制备受工艺影响较大, 关于现有制备工艺参数改进及新型制备工艺的探索应进一步加强, 以获得高质量无缺陷涂层。此外, 制备工艺参数与涂层的微观结构和性能也有联系, 如磁控溅射技术中真空度、溅射时间、基底温度、氩气流量比以及衬底偏压等均对涂层的结构和性能有着至关重要的影响, 但目前关于工艺参数对涂层性能的影响机理研究很少, 需进一步探索, 来建立完善标准的高熵合金涂层制备工艺手段, 为将来工业化的全面应用做好充足的准备工作。

(3) 可研究设计纳米复合结构高熵合金氮化薄膜。结合高熵合金氮化物薄膜的强化效果以及纳米结构共格界面强化机理, 有望开发出超高机械性能的高熵合金氮化物薄膜。

(4) 对高熵合金涂层的耐蚀性能研究应优化方案, 结合单一固溶体相、耐腐蚀性元素的添加、均匀致密微观结构等效果, 设计出强耐蚀性的高熵合金涂层。

参考文献:

- [1] YE H J W, CHENS K, LINS 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] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials science & engineering A*, 2004, 375-377(1): 213-218.
- [3] DONG Y, GAO X X, LU Y P, et al. A multi-component AlCrFe₂Ni₂ alloy with excellent mechanical properties[J]. *Materials letters*, 2016, 169: 62-64.
- [4] LIU C M, WANG H M, ZHANG S Q, et al. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2014, 583(3): 162-169.
- [5] HSU Y J, CHIANG W C, WU J K, Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution[J]. *Materials chemistry and physics*, 2005, 92(1): 112-117.
- [6] TANG Z, YUANG T, TSAI C W, et al. Fatigue behavior of a wrought Al_{0.5}CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy[J]. *Acta materialia*, 2015, 99: 247-258.
- [7] LI W, LIU P, LIAW P K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review[J]. *Materials research letters*, 2018, 6(4): 199-229.
- [8] CHEN Y L, HU Y H, HSIEH C A, et al. Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2009, 481(1-2): 775.
- [9] TRIPATHI H S, GHOSH A, HALDER M K, et al. Microstructure and properties of sintered mullite developed from Indian bauxite[J]. *Bulletin of materials science*, 2012, 35(4): 639-643.
- [10] 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.
- [11] ZHANG H, WU W, HE Y, et al. Formation of core-shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Applied surface science*, 2015, 363(6): 543-547.
- [12] AN Z, JIA H, WU Y, et al. Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition[J]. *Materials research letters*, 2015, 3(4): 1-7.
- [13] SHEN W J, TSAI M H, YE H J W. Machining performance of sputter-deposited (Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})₅₀N₅₀ high-entropy nitride coatings[J]. *Coatings*, 2015, 5(3): 312-325.
- [14] YUE T, XIE H, LIN X, et al. Microstructure of laser re-melted AlCoCrCuFeNi high entropy alloy coatings produced by plasma spraying[J]. *Entropy*, 2013, 15(7): 2833-2845.
- [15] HUANG P K, YE H J W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating[J]. *Surface and coatings technology*, 2009, 203(13): 1891-1896.
- [16] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 240(7): 184-190.
- [17] 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.
- [18] WENJIE S, XIAO Y, CONG W, et al. Nano-crystallization of high-entropy amorphous NbTiAlSiW_xN_y film prepared by magnetron sputtering[J]. *Entropy*, 2016, 18(6): 226.
- [19] LIAO W, LAN S, GAO L, et al. Nanocrystalline high-entropy alloy (CoCrFeNiAl_{0.3}) thin-film coating by magnetron sputtering[J]. *Thin solid films*, 2017, 638: 383-388.
- [20] FENG X, TANG G, SUN M, 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.

- [21] CHENG K H, LAI C H, LIN S J, 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.
- [22] 赵钦, 马国政, 王海斗, 等. 高熵合金涂层制备及其应用的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(7): 65-71.
ZHAO Qin, MA Guo-zheng, WANG Hai-dou, et al. Review on preparation and application of high-entropy alloy coatings[J]. Materials reports, 2017, 31(7): 65-71.
- [23] AN Z, JIA H, WU Y, et al. Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition[J]. Materials research letters, 2015, 64: 1-7.
- [24] 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.
- [25] ANG A S M, BERNDT C C, SESSO M L, et al. Plasma-sprayed high entropy alloys: Microstructure and properties of AlCoCrFeNi and MnCoCrFeNi[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2015, 46(2): 791-800.
- [26] 李国英. 材料及其制品表面加工新技术[M]. 广州: 中南大学出版社, 2003.
LI Guo-ying. New technology for surface processing of materials and their products[M]. Guangzhou: Central South University Press, 2003.
- [27] YE Q, FENG K, LI Z, et al. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating[J]. Applied surface science, 2016, 396: 1420-1426.
- [28] YUE T M, XIE H, LIN X, et al. Solidification behaviour in laser cladding of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy on magnesium substrates[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 587: 588-593.
- [29] 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.
- [30] 吴伟. 304 不锈钢激光熔覆高熵合金涂层组织与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
WU Wei. Microstructures and properties of laser cladding high-entropy alloy coatings On SUS304[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [31] GUO Y, SHANG X, LIU Q. Microstructure and properties of in-situ TiN reinforced laser cladding $CoCr_2FeNiTi_x$ high-entropy alloy composite coatings[J]. Surface and coatings technology, 2018, 344: 353-358.
- [32] 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, 2010, 154-155: 621-625.
- [33] LIN D, ZHANG N, HE B, et al. Structural evolution and performance changes in FeCoCrNiAlNb $_x$ high-entropy alloy coatings cladded by laser[J]. Journal of thermal spray technology, 2017, 26(8): 2005-2012.
- [34] LIN D Y, ZHANG N N, HE B, 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(2): 184-189.
- [35] 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: 193-200.
- [36] LAI C H, TSAI M H, LIN S J, et al. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(16-17): 6993-6998.
- [37] LAI C H, LIN S J, YEH J W, et al. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(6): 3275-3280.
- [38] REN B, LV S J, ZHAO R F, et al. Effect of sputtering parameters on (AlCrMnMoNiZr)N films[J]. Surface engineering, 2014, 30(2): 152-158.
- [39] REN B, LIU Z X, LI D M, et al. Corrosion behavior of CuCrFeNiMn high entropy alloy system in 1M sulfuric acid solution[J]. Materials and corrosion, 2012, 63(9): 560.
- [40] GUO Y X, LIU Q B, SHANG X J. In situ TiN-reinforced $CoCr_2FeNiTi_{0.5}$ high-entropy alloy composite coating fabricated by laser cladding[J]. Rare metals, 2019(5): 245.
- [41] QIU X W, ZHANG Y P, LIU C G. Effect of Ti content on structure and properties of $Al_2CrFeNiCoCuTi_x$ high-entropy alloy coatings[J]. Journal of alloys & compounds, 2014, 585: 282-286.
- [42] SHANG C, AXINTE E, SUN J, et al. CoCrFeNi ($W_{1-x}Mo_x$) high-entropy alloy coatings with excellent mechanical properties and corrosion resistance prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering[J]. Materials & design, 2017, 117: 193-202.
- [43] CHOU Y L, YEH J W, SHIH H C. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x$ in aqueous environments[J]. Corrosion science, 2010, 52(8): 2581.
- [44] LI Q H, YUE T M, GUO Z N, et al. Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2013, 44(4): 1767-1778.
- [45] HSUEH H T, SHEN W J, TSAI M H, et al. Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films (AlCrSiTiZr) $_{100-x}N_x$ [J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(19-20): 4106-4112.
- [46] WU W, JIANG L, JIANG H, et al. Phase evolution and properties of $Al_2CrFeNiMo_x$ high-entropy alloys coatings by laser cladding[J]. Journal of thermal spray technology, 2015, 24(7): 1333-1340.
- [47] HUANG C, ZHANG Y, 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.

- self-organized nano-multilayers in copper-carbon films[J]. Chinese physics B, 2019, 28(3): 036802.
- [71] LIFSHITZ Y, KASI S R, RABALAIS J W. Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond[J]. Physical review letters, 1989, 62(11): 1290-1293.
- [72] LIFSHITZ Y, KASI S R, RABALAIS J W, et al. Subplantation model for film growth from hyperthermal species [J]. Physical review B, 1990, 41(15): 10468-10480.
- [73] MCKENZIE D R, MULLER D, PAILTHORPE B A. Properties of tetrahedral amorphous carbon prepared by vacuum arc deposition[J]. Diamond and related materials, 1991, 1: 51-59.
- [74] PETROV I, BARNA P B, HULTMAN L, et al. Microstructural evolution during film growth[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2003, 21: 117.
- [75] WINSTON A S. Fission and liquid-drop behavior of charged gold clusters[J]. Physical review letters, 1990, 64(25): 3046-3049.
- [76] CHEY J S, HUANG L, WEAVER J H. Interface bonding and manipulation of Ag and Cu nanocrystals on Si(111)-(7×7)-based surfaces[J]. Physical review B, 1999, 59(24): 16033-16041.
- [77] WINTER B J, PARKS E K, RILEY S J. Copper clusters: The interplay between electronic and geometrical structure [J]. The journal of chemical physics, 1991, 94(12): 8618.
- [78] MINEAR R L, NELSON D G, GIBBONS J F. Enhanced diffusion in Si and Ge by light ion implantation[J]. Journal of applied physics, 1972, 43: 3468.
- [79] BEHRISCH R, ECKSTEIN W. Sputtering by particle bombardment[M]. Springer: Behrisch, 1981: 223.
- [80] BERG S, BARKLUND A M, GELIN B, et al. Atom assisted sputtering yield amplification[J]. Journal of vacuum science & technology A, 1992, 10: 1592.
- [81] WAKAGI M, HONG B, NGUYEN H V. Characterization of substrate temperature and damage in diamond growth plasmas by multichannel spectroellipsometry[J]. Journal of vacuum science & technology A, 1995, 13: 1917.
- [82] DAI NEKA D, SUENDO V, ROCA P, et al. Temperature dependence of the optical functions of amorphous silicon-based materials: application to in situ temperature measurements by spectroscopic ellipsometry[J]. Thin solid films, 2004, 468: 298-302.
- [83] 郭有志, 孙丽丽, 郭鹏, 等. 自组织梯度分层结构金属掺杂类金刚石薄膜的制备及其性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(9): 764-771.
- GUO You-zhi, SUN Li-li, GUO Peng, et al. Properties modification of diamond-like-carbon films by doping of copper or chromium[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2018, 38(9): 764-771.

(上接第 22 页)

- [48] 陈国进, 张冲, 唐群华, 等. 含 B 量对激光熔覆 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[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(6): 1418-1422.
- CHEN Guo-jin, ZHANG Chong, TANG Qun-hua, et al. Effect of boron addition on the microstructure and wear resistance of FeCoCrNiB_x ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$) high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Rare metal material and engineering, 2015, 44(6): 1418-1422.
- [49] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings[J]. Surface and coatings technology, 2013, 240(7): 184-190.
- [50] JIANG L, WU W, CAO Z, et al. Microstructure evolution and wear behavior of the laser clad CoFeNi₂V_{0.5}Nb_{0.75} and CoFeNi₂V_{0.5}Nb high-entropy alloy coatings[J]. Journal of thermal spray technology, 2016, 25(4): 806-814.
- [51] LAI C H, CHENG K H, LIN S J, et al. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings[J]. Surface & coatings technology, 2008, 202(15): 3732-3738.
- [52] ZHANG H, HE Y Z, PAN Y, et al. Thermally stable laser clad CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating with low stacking fault energy[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 600: 210-214.
- [53] WANG L M, CHEN C C, YE H J W, et al. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_{0.2}Si_{0.2}AlTi_{0.2} high-entropy alloys[J]. Materials chemistry & physics, 2011, 126(3): 880-885.
- [54] SHEN W J, TSAI M H, TSAI K Y, et al. Superior oxidation resistance of (Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})₅₀N₅₀ high-entropy nitride[J]. Journal of the electrochemical society, 2013, 160(11): 531-535.
- [55] SHEN W J, TSAI M H, YE H J W. Machining performance of sputter-deposited (Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})₅₀N₅₀ high-entropy nitride coatings[J]. Coatings, 2015, 5(3): 312-325.
- [56] BRAIC V, BALACEANU M, BRAIC M, et al. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2012, 10: 197-205.
- [57] TSAI M H, YE H J W, GAN J Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon[J]. Thin solid films, 2008, 516(16): 5527-5530.