

激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能研究进展

周子钧, 姜芙林, 宋鹏芳, 杨发展, 王玉玲, 杨勇, 梁鹏

(青岛理工大学 机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266520)

摘 要: 利用激光熔覆技术制备的高熵合金涂层已成为一种新兴的绿色清洁耐腐蚀涂层。为了最大程度发挥高熵合金涂层的耐腐蚀防护性能, 需要探究激光熔覆高熵合金涂层耐腐蚀性能的影响因素及影响机理。首先阐述了高熵合金理论以及利用激光熔覆技术制备高熵合金涂层的优势, 总结了高熵合金激光熔覆涂层优异耐腐蚀特性及耐腐蚀强化机理。重点综述了高熵合金元素组成、激光熔覆工艺参数、涂层后处理工艺以及服役温度 4 个因素, 对高熵合金激光熔覆涂层耐腐蚀性能的影响规律与影响机理。高熵合金中适当添加 Ni、Al、Ti 等元素, 在一定程度上可以提高涂层的耐腐蚀性, 但是随着元素含量的进一步增加, 由于高熵合金涂层的物相组成改变、晶格畸变严重、元素偏析加剧, 可能导致涂层的耐腐蚀性能降低。适宜的激光加工参数可以使涂层具有较好的耐腐蚀性, 原因在于涂层的缺陷较少、组织细密均匀。退火、激光重熔、超声冲击处理等涂层后处理工艺, 通过改变高熵合金涂层的物相组成以及微观组织特征, 来提高其耐腐蚀性。激光熔覆高熵合金涂层的服役环境温度越高, 则腐蚀速率越快。最后, 对激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能强化方法进行了总结与展望。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金; 防护涂层; 耐腐蚀性; 影响机理

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)12-0257-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.025

Advances in Corrosion Resistance of High Entropy Alloy Coatings Prepared by Laser Cladding

ZHOU Zi-jun, JIANG Fu-lin, SONG Peng-fang, YANG Fa-zhan,
WANG Yu-ling, YANG Yong, LIANG Peng

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China)

ABSTRACT: The high entropy alloy coating prepared by laser cladding technology has become a new kind of green, clean and corrosion resistant coating. In order to maximize the corrosion resistance of high entropy alloy coatings, it is necessary to explore the influencing factors and mechanism of the corrosion resistance of high entropy alloy coatings. The theory of high entropy alloy and the advantages of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding technology are described, and the

收稿日期: 2021-01-27; 修订日期: 2021-04-25

Received: 2021-01-27; Revised: 2021-04-25

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (ZR2018PEE011, ZR2019MEE059); 山东省重点研发计划项目 (2019GNC106102, 2018GSF117038)

Fund: Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2018PEE011, ZR2019MEE059), Key Research and Development Program of Shandong Province (2019GNC106102, 2018GSF117038)

作者简介: 周子钧 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为激光加工及再制造。

Biography: ZHOU Zi-jun (1997—), Male, Master, Research focus: laser processing and remanufacturing.

通讯作者: 姜芙林 (1985—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为高速加工、机械产品绿色设计与制造、激光加工及再制造。

Corresponding author: JIANG Fu-lin (1985—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: high speed machining, green design and manufacturing of mechanical products, laser processing and remanufacturing.

引文格式: 周子钧, 姜芙林, 宋鹏芳, 等. 激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 257-270.

ZHOU Zi-jun, JIANG Fu-lin, SONG Peng-fang, et al. Advances in corrosion resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 257-270.

excellent corrosion resistance characteristics and corrosion strengthening mechanism of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding are summarized. The influence law and mechanisms of the elements composition of high entropy alloy, laser cladding process parameters, coating post-treatment technology and service temperature on the corrosion resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding are emphatically reviewed. The corrosion resistance of the coatings can be improved by adding Ni, Al, Ti and other elements to the high entropy alloy. However, with the further increase of element content, the corrosion resistance of the high entropy alloy coatings may decrease due to the change of phase composition, serious lattice distortion and aggravated elemental segregation. The suitable laser processing parameters can make the coatings have better corrosion resistance, because the coatings have fewer defects, fine and uniform microstructure. Post-treatment processes such as annealing, laser remelting and ultrasonic shock treatment can improve the corrosion resistance by changing the phase composition and microstructure characteristics of high entropy alloy coatings. The higher the service temperature, the faster the corrosion rate of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding. Finally, the enhancement of corrosion resistance of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding is summarized and prospected.

KEY WORDS: laser cladding; high entropy alloy; protective coating; corrosion resistance; influence mechanism

叶均蔚教授等^[1]将高熵合金 (HEA) 定义为由 5 到 13 种组成元素, 每种元素原子数分数在 5%~35% 之间的合金。高熵合金因具有高混合熵而得名, 根据玻尔兹曼热力学统计原理, 合金体系的混合熵 (ΔS_{mix}) 可由公式(1)计算^[1-2]。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (1)$$

式中: R 为空气常数 ($8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$), n 为元素数量, c_i 为第 i 个元素的物质的量分数。高熵合金含有至少五种金属元素, 混合熵应大于 $1.61R$ ^[3-4]。高混合熵增强了固溶体的相稳定性, 促使高熵合金形成简单的固溶体^[5]。高熵合金的出现解决了传统合金设计的瓶颈, 为主元合金提供了更多的元素组合, 拓宽了多主元合金的应用领域^[6]。由于高熵合金具有较高的硬度^[7-8]、良好的耐磨性^[9-10]、优异的耐腐蚀性^[11]和抗高温氧化能力^[12]等特点, 其在机械制造、车辆船舶、航空航天、绿色加工等重要工程领域具有广阔的发展潜力和应用前景^[13-14]。

电化学腐蚀是机械零件损坏失效的主要形式之一^[15], 为了提高易腐蚀金属零件的使用寿命, 降低生产成本, 常在零件表面制备耐腐蚀涂层^[16]。高熵合金由于其出色的耐腐蚀性以及制备过程对环境损害极小, 已有很多学者使用不同的工艺方式成功在金属材料上制备出耐腐蚀性能优异的高熵合金涂层。高熵合金涂层制备方法有激光熔覆、激光表面合金化、激光重熔、等离子熔覆、热喷涂、磁控溅射以及气相沉积等。其中, 在激光表面合金化与激光重熔的加工过程中会有大量的基体材料熔化, 对高熵合金涂层产生较大的稀释, 从而降低高熵合金涂层的耐腐蚀性能。等离子熔覆技术对基体的形状尺寸有较高的要求, 并且易导致基体变形, 因此无法满足复杂零件表面高熵合金涂层的制备。采用磁控溅射、热喷涂以及气相沉积技术在基体表面制备的高熵合金涂层厚度太薄, 涂层的结合性较差, 无法满足高强度的应用场合^[6]。

激光熔覆技术具有激光束功率密度大, 加工过程快热快冷, 基材的热影响区小、变形小, 熔覆层粉末选择范围广, 熔覆层稀释率低且与基材可形成良好冶金结合, 熔覆层组织细小均匀致密, 宏观微观缺陷较少以及易于实现自动化生产等特点^[13,16-17], 使得利用激光熔覆技术制备的高熵合金熔覆层既能保证高熵合金材料的优异性能, 又能在尽量减少对基体的热影响下实现熔覆层与基体材料的紧密结合。

随着激光熔覆技术的发展完善以及自动化激光加工水平的提高, 采用激光熔覆技术在价格相对低廉或耐腐蚀性较差的金属基体材料上, 制备具有良好耐腐蚀性能的高熵合金涂层具有广泛的应用前景。虽然激光熔覆制备耐腐蚀高熵合金涂层已成为研究热点, 但是对于影响其耐腐蚀性能的因素研究才刚刚起步, 相应的理论指导体系尚不完善。因此, 本文概述了激光熔覆制备高熵合金涂层的耐腐蚀性能研究现状, 以期为后续利用激光熔覆制备耐腐蚀高熵合金涂层提供有益的参考。

1 激光熔覆制备高熵合金涂层的耐腐蚀性能

传统合金一般由多相组成, 相与相之间通常存在电位差, 在液体导电环境中易形成腐蚀微电池, 进而导致材料的耐蚀性能降低。然而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, 激光熔覆高熵合金涂层往往形成简单的 FCC (面心立方) 或 BCC (体心立方) 固溶相, 并且其微观组织致密均匀。细密的微观结构不仅降低晶界上的杂质含量, 同时还会减少快速冷却过程中的成分偏析, 从而减少腐蚀原电池的形成, 降低腐蚀倾向, 具有比多相合金更好的耐腐蚀性能^[18-19]。另一方面, 高熵合金涂层优异的耐腐蚀性取决于涂层中含有的 Ni、Cr、Mo 和 Co 等耐腐蚀性元素^[20]。这些元素的电化学反应产物吸附在高熵

合金表面，形成稳定的钝化膜，阻碍腐蚀性离子与合金表面的接触。

高熵合金涂层耐腐蚀性能最常见的测试方式是通过电化学工作站获得其在 NaCl、NaOH、H₂SO₄ 等溶液中的动电位极化（Tafel）曲线。通过 Tafel 曲线外推法获得的自腐蚀电位（ E_{corr} ）和自腐蚀电流密度（ J_{corr} ）常作为评价涂层耐腐蚀性的指标^[21]。根据电化学理论：自腐蚀电位越高，自腐蚀电流密度越低，则涂层的耐腐蚀性越好。高熵合金涂层的腐蚀速率可由公式(2)计算^[22]。

$$K_{\text{corr}} = \frac{J_{\text{corr}} \cdot K \cdot m_e}{\rho}$$

(2)

式中： K_{corr} 表示高熵合金涂层的腐蚀速率； J_{corr} 为涂层的自腐蚀电流密度； K 为常数； m_e 为等效质量；

ρ 为高熵合金涂层的密度。

根据公式(2)可知，自腐蚀电流密度与高熵合金涂层的腐蚀速率正相关，用自腐蚀电流密度评价高熵合金涂层的耐腐蚀性更为准确。部分利用激光熔覆技术制备的高熵合金涂层与基体或其他耐腐蚀材料的自腐蚀电流密度如表 1 所示。从表 1 可知，利用激光熔覆制备的高熵合金涂层的自腐蚀电流密度的数值与基体相比较小，甚至降低了 1~2 个数量级，这意味着其腐蚀速度更慢，体现出良好的耐腐蚀性。

高熵合金涂层表面形成的钝化膜能将合金与腐蚀性介质分类，缓解腐蚀性离子的侵蚀，从而降低高熵合金的腐蚀速率^[30-31]。然而钝化膜的保护能力有一定限度，电化学试验后，涂层表面往往会观察到如图 1 所示的点蚀形貌。

表 1 激光熔覆制备高熵合金涂层的自腐蚀电流密度
Tab.1 Self corrosion current density of high entropy alloy coating prepared by laser cladding

High entropy alloy coating	Base material or reference material	Self corrosion current density $J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$		Reference
		High entropy alloy coating	Base material or reference material	
FeCrCoAlMn _{0.5} Mo _{0.1}	316L stainless steel	1.370×10^{-7}	2.810×10^{-7}	[3]
AlCrFe ₂ Ni ₂ W _{0.2} Mo _{0.75}	304 stainless steel	1.315×10^{-5}	2.533×10^{-5}	[9]
NiCoFeCrCu	Ni60	2.197×10^{-3}	4.656×10^{-3}	[23]
Al ₂ CrFeCo _{2.0} CuTiNi	Q235 steel	6.800×10^{-6}	7.100×10^{-4}	[24]
Al ₂ CrFeCoCuNi _{1.5} Ti	Q235 steel	1.400×10^{-6}	2.400×10^{-4}	[25]
Al ₂ CrFeCoCuTiNi _{1.0}	Q235 steel	2.600×10^{-7}	6.700×10^{-4}	[26]
Al _{1.8} FeCoNiCuCr	314L stainless steel	7.600×10^{-6}	3.231×10^{-3}	[27]
Al ₂ CrFeNiCoCuTi _{2.0}	Q235 steel	2.700×10^{-3}	2.400×10^{-1}	[28]
Al ₂ CrFeNiCo _{0.5} CuTi	Q235 steel	3.225×10^{-7}	1.933×10^{-6}	[29]
Al _{0.4} CoCu _{0.6} NiSi _{0.2} Ti _{0.25}	X70 steel	2.140×10^{-5}	3.980×10^{-5}	[36]

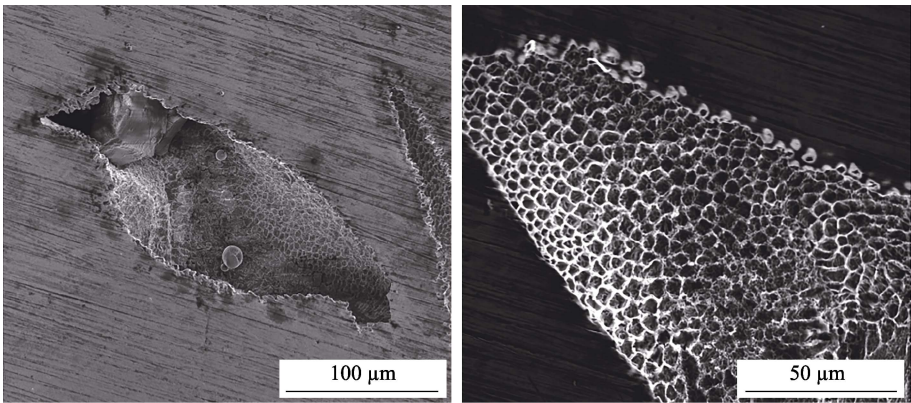


图 1 (CoCrFeNi)₉₅Nb₅ 高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后的形貌^[31]
Fig.1 Surface morphologies of (CoCrFeNi)₉₅Nb₅ high entropy alloy coating after corrosion in 3.5wt.% NaCl solution^[31]

高熵合金涂层表面的钝化膜实际上处于一个不断破坏和修复的动态过程：一方面，腐蚀性离子吸附在高熵合金涂层表面的钝化膜上，对钝化膜薄弱的地方进行腐蚀破坏；另一方面，腐蚀产物可以在钝化膜破坏处积累，实现钝化膜的自我修复。当钝化膜的腐蚀进程占优时，钝化膜表面出现点蚀，腐蚀性离子优

先在点蚀区域积累。腐蚀性离子的积累阻碍了坑内钝化膜的修复，削弱了腐蚀坑周围钝化膜的保护效果，进一步加剧了点蚀处的腐蚀程度。同时，腐蚀坑周围的钝化膜可以作为阴极，进一步促进点蚀的发展，从而扩大坑的体积。随着腐蚀坑深的增加，腐蚀性离子易于侵蚀高熵合金表面，使合金表面开始出现点蚀^[32-33]。

图2所示的动电位极化曲线表现出明显的钝化现象,即电位增加,电流几乎不变。但点蚀发生后,电流密度急剧增大。用点蚀电位(E_{pit})和自腐蚀电位(E_{corr})之间的极化曲线表示钝化区域。钝化区域越宽和维钝电流密度(J_p)越低,表明合金涂层具有更好的抗点蚀性能,能更好地保护高熵合金表面钝化膜免受局部腐蚀^[34-35]。

激光熔覆的快速冷却以及残余应力的存在,使熔覆层经常产生裂纹气孔等缺陷,严重降低涂层的使用

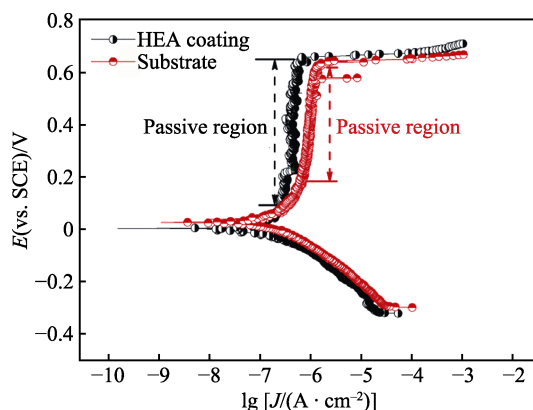


图2 FeCrCoAlMn_{0.5}Mo_{0.1}高熵合金涂层和316L不锈钢在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线^[3]

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of FeCrCoAlMn_{0.5}Mo_{0.1} HEA coating and 316L stainless steel in 3.5wt.% NaCl^[3]

性能。万红霞等^[36]利用3D打印激光熔覆技术在X70钢表面制备了Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_{0.2}Ti_{0.25}涂层。如图3c所示,在4%NaCl和10⁻² mol/L Na₂S₂O₃混合溶液中浸泡14 d后,高熵合金涂层表面裂纹的末端存在点蚀现象。他们认为激光熔覆制备的涂层中存在残余应力,以及浸泡时间太长,使涂层表面发生裂纹损伤。结合图3c中点蚀距涂层表面的距离以及图3d中点蚀处的能谱分析(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)结果,可以确定在高熵合金涂层与X70钢的界面处发生了点蚀。这说明当高熵合金涂层表面存在裂纹时,溶液会通过裂纹与基体接触,进而发生电化学腐蚀,降低高熵合金涂层的保护能力。

2 元素组成对高熵合金涂层耐腐蚀性能的影响

2.1 Ni元素

邱星武等^[26]利用激光熔覆技术制备的Al₂Cr-FeCoCuTiNi_x($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)高熵合金涂层在1 mol/L NaOH溶液中,表现出比基体Q235钢更优异的耐腐蚀性。表2列出了电化学实验后的相关参数,随着Ni含量的增加,高熵合金涂层在溶液中的耐腐蚀性先增大、后减小。他们指出,当Ni含量较

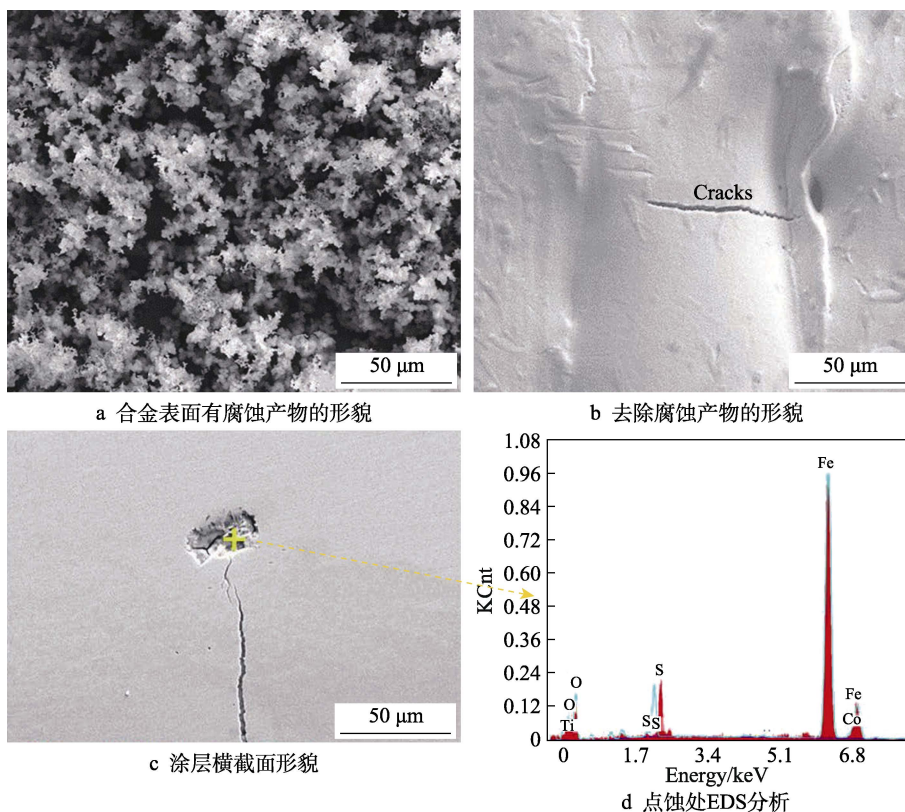


图3 Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_{0.2}Ti_{0.25}涂层在4%NaCl和10⁻² mol/L Na₂S₂O₃混合溶液中浸泡14 d后的腐蚀形貌^[36]
Fig.3 The corrosion morphology of Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_{0.2}Ti_{0.25} coating after immersion 14 days in the 4wt.%NaCl+10⁻² mol/L Na₂S₂O₃ solution^[36]: a) with corrosion products; b) remove the corrosion products; c) cross-section morphology of HEA coating; d) EDS analysis of the pitting

表 2 $\text{Al}_x\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ 高熵合金涂层在 1 mol/L NaOH 溶液中的腐蚀动力学参数^[26]
Tab.2 Corrosion dynamics parameters of $\text{Al}_x\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ high entropy alloy coating 1 mol/L NaOH solution^[26]

Sample	Self corrosion potential E_{corr}/V	Self corrosion current density $J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Q235	-0.92	6.7×10^{-4}
$\text{Ni}_{0.0}$	-0.87	2.6×10^{-4}
$\text{Ni}_{0.5}$	-0.82	3.3×10^{-5}
$\text{Ni}_{1.0}$	-0.65	2.6×10^{-7}
$\text{Ni}_{1.5}$	-0.84	2.2×10^{-4}
$\text{Ni}_{2.0}$	-0.85	2.3×10^{-4}

高时，晶格畸变严重，合金的微观结构发生变化，晶界成为最薄弱的部分，晶界的腐蚀尤为明显，从而降低了高熵合金涂层的耐蚀性^[25-26]。

2.2 Al 元素

叶晓阳等^[27]发现随着 Al 的增加, $\text{Al}_x\text{FeCoNiCuCr}$ ($x=1, 1.3, 1.5, 1.8, 2.0$) 高熵合金涂层在 0.05 mol/L HCl 溶液中的耐腐蚀性变化无明显规律性。然而 $\text{Al}_x\text{CoCrNiMo}$ 熔覆层中 Al 含量的增加导致熔覆层相结构趋于简单, 网状连接的耐腐蚀相减少^[37]。鲍亚运等^[38]发现 Al 的添加提高了 FeCrNiCoCu 高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中的抗电化学腐蚀能力。但随着 Al 含量的增加, FeCrNiCoCuAl_x ($x=1, 2, 3$) 涂层的自腐蚀电流密度逐渐增加。可能是因为随着 Al 元素的增多, 涂层内的晶格畸变愈加严重, 并且降低了耐腐蚀性能较好的 Ni、Cr 元素在涂层中的含量。另外

Al 元素逐渐增加后, 组织中逐渐出现的粗大树枝状、鱼骨状等白色柱状组织对涂层的局部耐腐蚀性能也将产生影响。

Li 等^[39]发现在 3.5%NaCl 溶液中, $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ ($x=0\sim1.8$) 高熵合金涂层的耐腐蚀性均优于基体, 腐蚀电流密度表现出先减小、后增大、再减小的规律。 $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ 高熵合金涂层的腐蚀形貌如图 4 所示, 由于 Cu 在枝晶间区的偏析, 导致 $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ 涂层发生晶间腐蚀。从图 4b—图 4g 可以看出, 晶间腐蚀程度减弱, 表明 $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ ($x=0\sim0.8$) 涂层的耐蚀性随着 Al 浓度的增加而提高。其原因在于, Cu 和 Al 的二元混合焓小于 Cu 和其他元素的混合焓^[40], 因此 Al 和 Cu 之间有更好的相容性。Al 的加入促进了 Cu 在枝晶和枝晶间的均匀分布, 减少了 Cu 在枝晶间的含量, 降低了晶间腐蚀程度。然而 $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ ($x=1.0\sim1.8$) 涂层的晶间腐蚀规模大于 $\text{Al}_{0.8}$ 涂层, 并且存在点蚀现象, 说明高熵合金涂层的耐腐蚀性降低。这是因为进一步加入 Al 元素虽然促进 Cu 元素的均匀分布, 但也增加了 BCC 相中耐腐蚀性较差的 Al-Ni 相的含量^[41-42]。

刘建儒^[43]发现 CoCrFeNiTiAl_x ($x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 高熵合金涂层在 3.5%NaCl 溶液中, 同样存在耐腐蚀性随 Al 的增多, 呈先增大、后减小的趋势。少量 Al 的添加有利于合金表面钝化膜的形成, $\text{Al}_{0.5}$ 涂层具有最好的耐腐蚀性。从图 5 所示的 CoCrFeNiTiAl_x 涂层的扫描电镜 (SEM) 照片可以发现, $\text{Al}_{1.0}$ 与 $\text{Al}_{1.5}$ 涂层显微组织中树枝晶的出现和增多, 导致合金涂层组织的晶界明显增多。晶界处具有较高的位错密度和

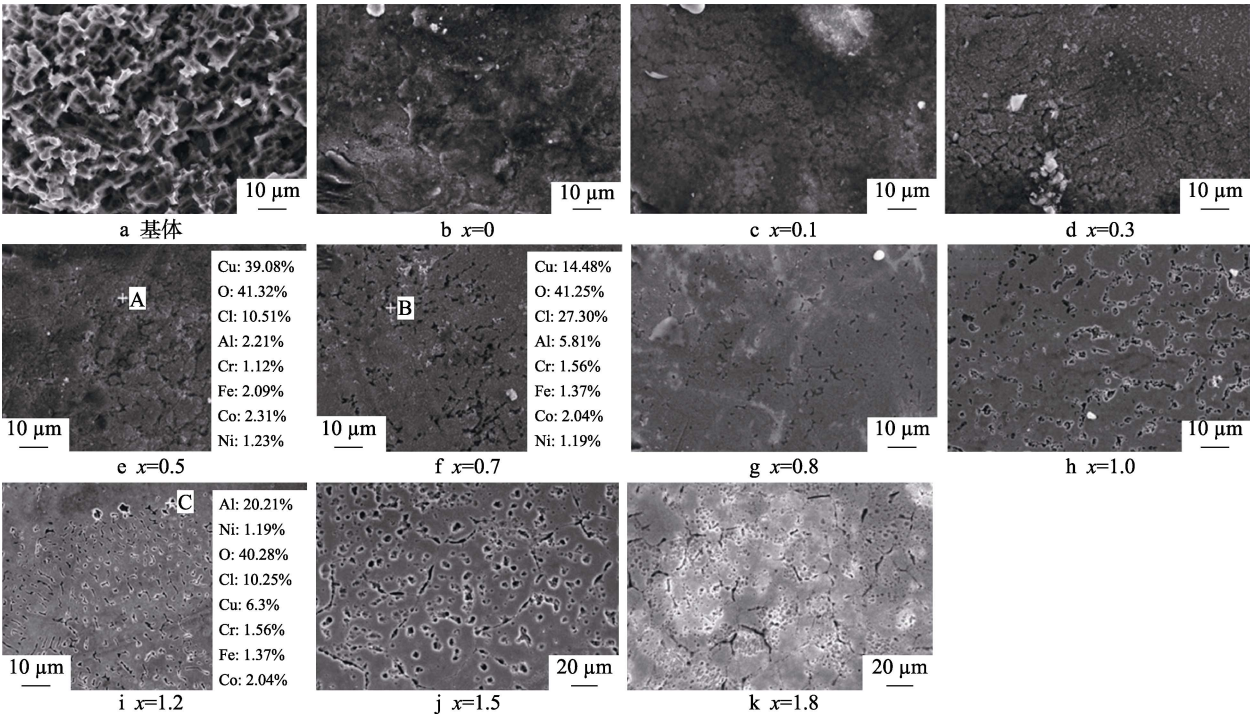


图 4 $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ 高熵合金涂层和基体的表面形貌^[39]
Fig.4 Surface morphologies of $\text{Al}_x\text{CrFeCoNiCu}$ HEA coatings and substrate^[39]: a) matrix

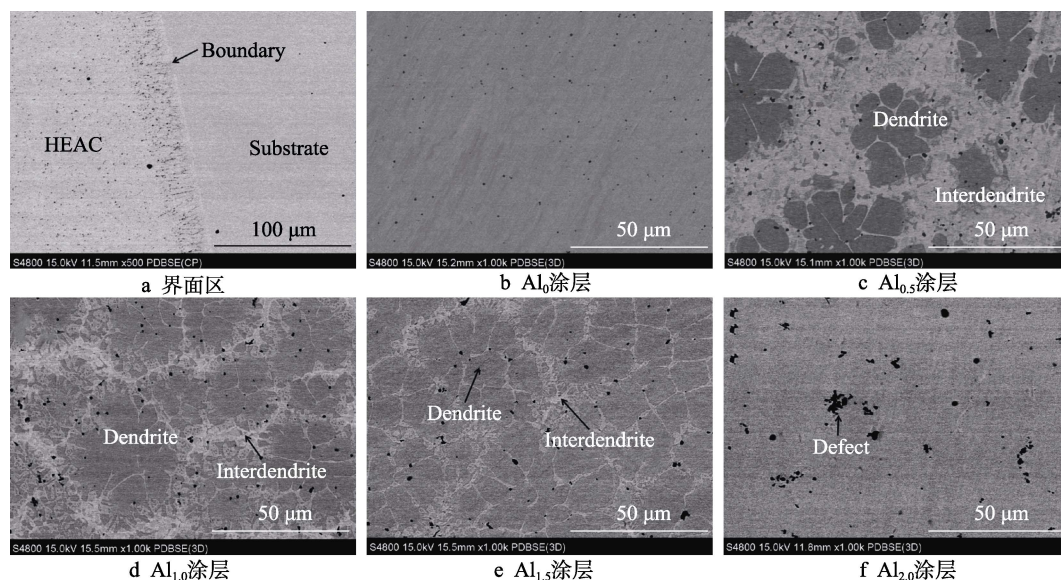
图5 CoCrFeNiTiAl_x高熵合金涂层的扫描电镜照片^[43]

Fig.5 SEM micrographs of CoCrFeNiTiAl_x high entropy alloy coatings^[43]: a) interface region; b) Al₀ coatings; c) Al_{0.5} coatings; d) Al_{1.0} coatings; e) Al_{1.5} coatings; f) Al_{2.0} coatings

腐蚀活性,易于受到腐蚀性介质的侵袭,从而促进涂层的晶间腐蚀,降低其耐蚀性。值得注意的是,Al_{2.0}为单相BCC固溶体,没有相界,理论上耐腐蚀性应较好。但由于Al_{2.0}涂层含有许多容易成为腐蚀源的缺陷,使其耐蚀性最差。

2.3 Ti元素

邱星武等^[28]发现Al₂CrFeCoCuNiTi_x ($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)高熵合金涂层在0.5 mol/L HNO₃溶液中的耐蚀性随着Ti含量的增多而增强。这可能与Ti元素在一定程度上促进了BCC结构的形成有关。石海等^[44]发现随着Ti含量的增加, Ni_{1.5}Co_{1.5}FeCrTi_x ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$)高熵合金熔覆层在0.5 mol/L HNO₃溶液中的耐蚀性能先增强、后降低。王昕阳等^[45]发现Ti含量的增加,加剧了CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)高熵合金涂层的晶格畸变程度,但在3.5%的NaCl溶液中,CoCrFeNiTi_x涂层的耐蚀性随Ti含量的增加而提高,点蚀是涂层表面的主要腐蚀形式。

然而从表3所示的电化学参数以及腐蚀速率来看, AlCoCrFeNiTi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)高熵合金涂层在3.5% NaCl溶液中的耐腐蚀性变化无明显规律性^[46]。

从图6所示的AlCoCrFeNiTi_x涂层的X射线衍射

表3 AlCoCrFeNiTi_x涂层动电位极化曲线的参数^[46]Tab.3 Parameters of potentiodynamic polarization curve of AlCoCrFeNiTi_x coating^[46]

Sample	Free corrosion current density $J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Free corrosion potential E_{corr}/V	Corrosion rate $K_{\text{corr}}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
AISI 1045	3.069×10^{-6}	-0.7520	0.0320
AlCoCrFeNi	2.504×10^{-6}	-0.4278	0.0262
AlCoCrFeNiTi _{0.2}	2.821×10^{-6}	-0.4116	0.0295
AlCoCrFeNiTi _{0.4}	3.351×10^{-6}	-0.4389	0.0350
AlCoCrFeNiTi _{0.6}	2.187×10^{-6}	-0.4535	0.0228
AlCoCrFeNiTi _{0.8}	2.622×10^{-6}	-0.4040	0.0274
AlCoCrFeNiTi _{1.0}	2.164×10^{-6}	-0.4674	0.0226

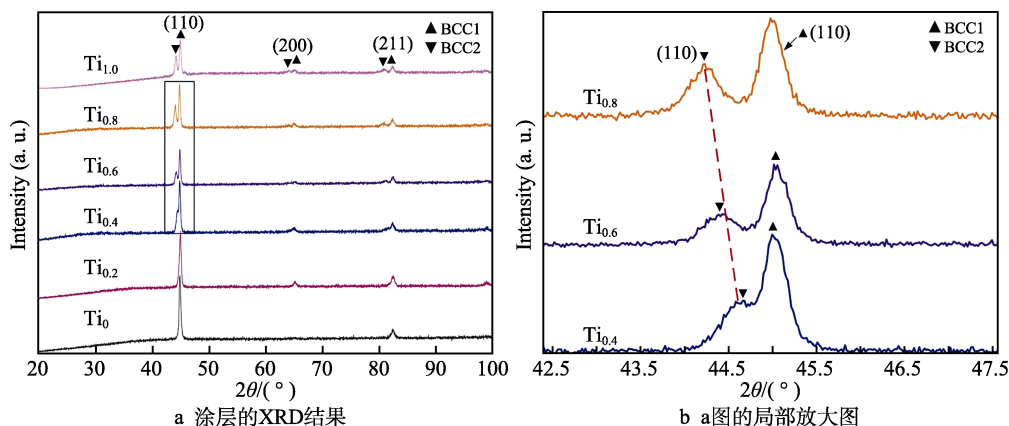
图6 AlCoCrFeNiTi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)涂层的XRD图谱^[46]

Fig.6 XRD patterns of AlCoCrFeNiTi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) coatings^[46]: a) XRD results of coatings; b) locally enlarged images of a

(XRD)结果可知,只有 Ti_0 和 $\text{Ti}_{0.2}$ 涂层是单个 BCC1 相 (Fe-Cr 相),其他涂层均是 BCC1 相和 BCC2 相 (Al-Ni 相) 共存。随着 Ti 含量的增加, BCC2 相的衍射峰强度增加,而 BCC1 相的衍射峰强度逐渐减弱。这意味着 Al-Ni 相的相对分数增加,而 Fe-Cr 相的相对分数逐渐减少。多方面因素可能导致耐腐蚀性随 Ti 含量的无规律变化。一方面, Al-Ni 相的耐腐蚀性比 Fe-Cr 相差^[42];另一方面, Ti 的引入会导致 BCC2 相晶格参数的增加。另外化学偏析使钝化膜成分和厚度分布不均匀,存在易被 Cl^- 侵蚀的薄弱点, BCC 相的不同组成也影响着局部腐蚀行为^[47]。

2.4 Co 元素

何力等^[29]采用激光熔覆方法在 Q235 钢上制备了不同 Co 含量的 $\text{Al}_2\text{CrFeNiCo}_x\text{CuTi}$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 高熵合金,发现在 1 mol/L 的 NaCl 溶液和 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中, $\text{Co}_{0.5}$ 高熵合金具有最好的耐腐蚀性能。Co 元素的增多未能进一步增强合金的耐腐蚀性能,主要原因是 $\text{Co}_{0.5}$ 合金的 Fe 元素偏聚程度最轻, BCC 相的增多导致晶界增多,从而增加合金的晶间腐蚀作用。

2.5 Cu 元素

朱颖^[48]发现 $\text{FeNiCrCoCu}_x\text{Mo}$ ($x=0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2$) 高熵合金涂层在稀硫酸溶液中, $\text{Cu}_{0.3}$ 具有最好的耐腐蚀性。刚加入 Cu 时,晶粒组织一定程度上得到细化,从而提高了涂层的耐腐蚀性。Cu 的继续加入会导致晶格畸变,不利于形成致密的钝化膜,导致涂层自腐蚀电位降低,自腐蚀电流升高,腐蚀速率再次升高,但涂层的耐腐蚀性能仍然好于基体。Li 等^[49]发现 Cu 含量的增多加速了 $\text{Al}_{0.8}\text{CrFeCoNiCu}_x$ ($x=0.5, 0.75, 1$) 合金在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀速率。随着 Cu 的增加,易受腐蚀的富铜 FCC 相由零星散点分布变为大面积连续分布,在合金涂层组织中的体积分数增加,因此降低了高熵合金涂层的耐腐蚀性。

2.6 B 元素

陈国进^[50]发现 FeCoCrNiB_x ($x=0.5, 0.75, 1.0, 1.25$) 高熵合金涂层的耐腐蚀性随着 B 的增加,先升高、后降低,其中 $\text{B}_{1.0}$ 耐腐蚀性能最优。B 元素通过改变合金组织结构,来影响耐腐蚀性,随着 B 含量的增加,高熵合金组织由粗大的树枝晶逐渐变为细密均匀的组织,并析出少量的 M_3B 相 (M 为 Fe、Co、Cr、Ni)。晶界、晶内适当的元素偏析以及在中性及碱性环境中耐腐蚀硼化物的增多等因素,导致在一定范围内,随 B 含量的增加,高熵合金涂层的耐腐蚀性也逐渐提高。 $\text{B}_{1.25}$ 合金涂层有过多的气孔缺陷,并且合金组织中粗大的条状析出 M_3B 相与 FCC 相共同成为主要组成相,导致合金的晶界变多,增大了晶间腐蚀作

用,降低了高熵合金涂层的耐腐蚀性。

2.7 Cr 元素

刘涛等^[51]利用激光熔覆制备了 $\text{Fe}_{60-x}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{10}\text{Cr}_x$ ($x=10, 12.5, 15, 20, 25, 30$) 高熵合金涂层,在 3.5%NaCl 溶液中,随着 Cr 元素的增加,新相 FCC 的出现有利于降低腐蚀电位,但同时导致了电偶腐蚀。当两方面因素达到一个平衡时,可以获得最佳的耐腐蚀性能。Jiang 等^[52]发现 Cr 含量越多, $\text{AlCoCr}_x\text{FeNi}$ ($x=0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00$) 高熵合金涂层的稀释率越大。在 0.1 mol/L HCl 和 3.5%NaCl 两种溶液中,涂层的耐腐蚀性均表现出先增大、后减小的趋势, $\text{Cr}_{1.5}$ 涂层具有最好的耐腐蚀性。耐腐蚀性与 Cr 和 Al 含量密切相关,其中 Cr 对提高涂层耐蚀性的作用更明显。因为 Cr 含量最低,所以 $\text{Cr}_{0.5}$ 耐蚀性最差。 $\text{Cr}_{2.0}$ 涂层耐蚀性降低是因为,较大的稀释率冲淡了 Al 和 Cr 元素的相对含量, Cr 含量轻微增加导致的耐蚀性的提高不能弥补 Al 含量急剧下降所造成的损失。宋继军^[53]发现 $\text{AlCoCr}_x\text{FeNi}$ ($x=1.0, 1.5, 2.0, 2.5$) 具有相同的耐腐蚀性变化规律, $\text{Cr}_{1.5}$ 同样具有最佳的耐蚀性。

2.8 Mo 元素

朱颖^[48]在最佳 Cu 含量下继续研究了 $\text{FeNiCrCoCu}_{0.3}\text{Mo}_x$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.2$) 涂层在稀硫酸中的耐腐蚀性能。随着 Mo 的加入,晶粒变细小,且树枝晶方向性加强,自腐蚀电流逐渐减小, $\text{Mo}_{0.8}$ 达到最低。Mo 的进一步加入造成涂层组织过分细化,导致涂层面反应自由能降低,降低了涂层的抗腐蚀保护能力。李栋梁等^[54]发现在模拟饱和盐水泥浆溶液中, $\text{FeCrNiMnMo}_x\text{B}_{0.5}$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.0$) 高熵合金涂层表现出波动变化的耐腐蚀性。首先随着 Mo 含量的升高,适量的 Mo 与 Cr 形成的钝化膜抑制了 Cl^- 与涂层接触。随后 Mo 元素在晶间区域的偏析程度加剧,不仅促使涂层组织分布不均,而且加剧晶间腐蚀。继续添加 Mo,涂层中形成了具有很强耐蚀性的三元硼化物 Mo_2FeB_2 ,并且 Mo_2FeB_2 的形成使得晶界上富集的 Mo 含量降低,削弱了晶间腐蚀,使涂层的耐蚀性又呈增强趋势。

2.9 稀土元素 Y 元素

马宇^[55]在 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiSi}$ 高熵合金粉末中分别加入质量分数为 1%、2%、3% 的稀土氧化物 Y_2O_3 ,发现虽然熔覆层加入 Y_2O_3 可以细化晶粒,明显改善熔覆层质量,但随着 Y_2O_3 含量的增加,在 3.5%NaCl 溶液中,熔覆涂层的自腐蚀电流和自腐蚀电位变化规律不明显,说明 Y_2O_3 含量的增加对熔覆涂层耐腐蚀性能的影响不明显。Gu 等^[56]利用激光熔覆技术制备了 $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$ ($x=0, 0.4\%, 0.8\%, 1.2\%$) 高熵合

金涂层。从图7所示的 $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$ 涂层的极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)可知,随着Y含量的增加,涂层的耐腐蚀性能先增高、后降低。随着Y含量的增加,富含Mg和Ti的BCC相消失,表现出明

显的晶粒细化过程。稀土元素Y的加入使结构缺陷减少,抑制了 Cl^- 的渗透扩散作用,增强了 $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$ 涂层的耐蚀性。 $\text{Y}_{1.2\%}$ 涂层由于Y元素过多的加入,导致晶格畸变严重,引起耐蚀性降低。

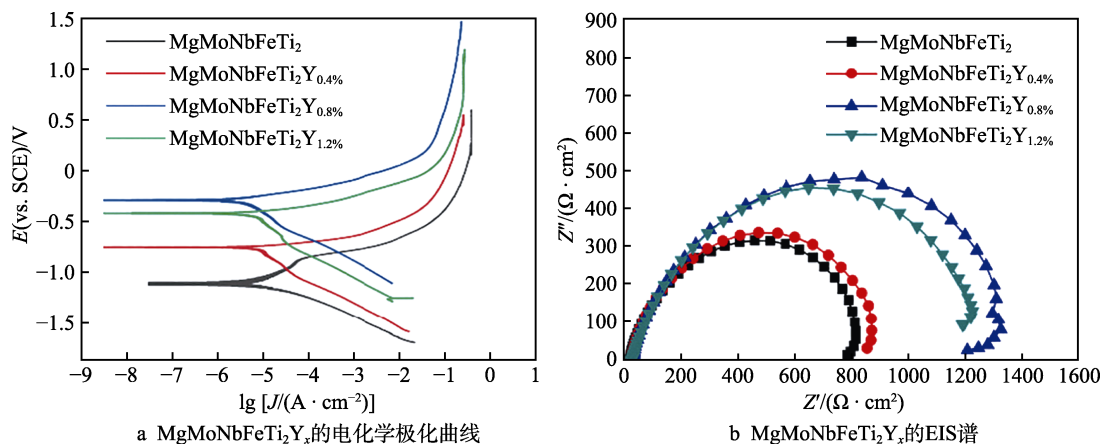


图7 电化学实验结果^[56]

Fig.7 Results of electrochemical experiments^[56]: a) the electrochemical polarization curve of $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$; b) EIS spectra of $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$

2.10 陶瓷颗粒

宋继军^[53]在 $\text{FeCoNiCr}_{1.5}\text{Al}$ 高熵合金混合粉末中添加Ti元素以及石墨,使激光熔覆过程中生成碳化物陶瓷颗粒,从而兼顾高熵合金涂层的硬度、耐磨性、耐腐蚀性等力学性能,使其具有优异的综合性能。随着Ti元素含量的增加,熔覆层中TiC陶瓷颗粒数量增多,提高了 $\text{FeCoNiCr}_{1.5}\text{Al}$ 高熵合金涂层的硬度与耐磨性。但是陶瓷颗粒的增多使涂层组织中晶界数量增多,加剧晶间腐蚀,降低涂层耐腐蚀性能。但是含陶瓷颗粒涂层的耐腐蚀性能均高于基体材料。合理地控制陶瓷颗粒的含量,在保证熔覆层具有优异的耐腐蚀性能的前提下,又能提高熔覆层的硬度和耐磨性能。陈磊^[57]发现分别加入质量分数30%WC和15%TiC硬质陶瓷颗粒的 MoFeCrTiW 高熵合金涂层,在1 mol/L NaCl溶液中的耐腐蚀性能均不如未添加陶瓷颗粒的高熵合金涂层。这是因为陶瓷颗粒过多的添加使熔覆涂层成分偏析严重,并伴随第二相的析出,容易形成微观腐蚀原电池,从而加快涂层的腐蚀。

3 激光加工参数对高熵合金涂层耐腐蚀性能的影响

3.1 激光功率

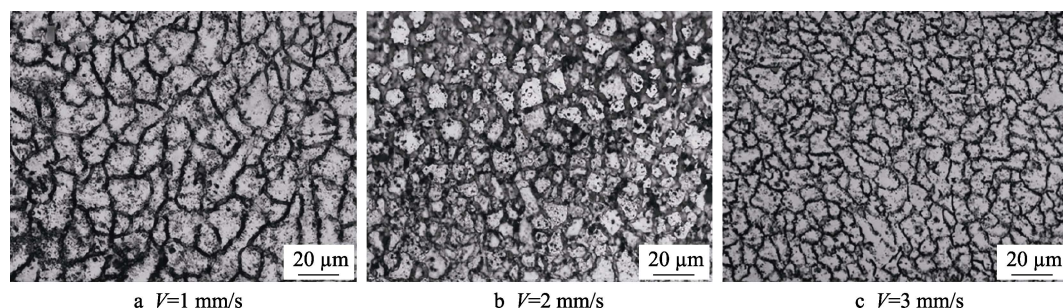
在激光扫描速度、光斑直径、熔覆面积和熔覆层厚度一定的条件下,激光功率对涂层的相组成和组织形态有所影响,从而使涂层的性能产生差异^[58]。邱星武等^[59]发现在1 mol/L NaCl溶液中,2500 W激光功

率制备的 $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNiTi}$ 高熵合金涂层的耐蚀性好于在2000 W和3000 W功率下制备的涂层,并且激光功率为3000 W时,涂层的自腐蚀电流密度与另外两种功率下制备的涂层的自腐蚀电流密度相比,升高了1个数量级。这是因为2000 W时激光功率太低,高熵合金粉末未充分熔化,涂层与基体冶金结合程度较差,涂层表面较粗糙且缺陷多,使得涂层的耐蚀性变差,当功率上升到3000 W时,激光熔覆过程中基体材料熔化过多,基体中大量Fe元素对涂层造成强烈稀释,导致涂层的耐腐蚀性能下降。

3.2 激光扫描速度

如图8所示,其他加工参数保持不变,激光扫描速度越快, $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNiTi}$ 高熵合金涂层显微组织越细小致密均匀。在1 mol/L NaCl溶液中,涂层制备时激光扫描速度越快, $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNiTi}$ 高熵合金涂层的腐蚀速率越低。因为在保证熔覆层与基体良好冶金结合的前提下,扫描速度越快,熔覆层的裂纹气孔等缺陷越少,熔覆层的显微组织越细小致密均匀,降低了形成腐蚀原电池的概率。

在邱星武等^[60]的另一项研究中,发现随着扫描速度的提高, AlCrFeCuCo 高熵合金涂层在1 mol/L NaCl溶液和0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的耐腐蚀性均表现出先增强、后降低的趋势。耐腐蚀性降低的原因可能是扫描速度过快时,熔池内对流增加,导致涂层缺陷变多,表面更加粗糙。另外,激光移动速度太快,在熔覆过程中高熵合金粉末由于吸收能量不足,无法充分熔化,导致涂层与基体结合不良,严重降低了涂层的耐腐蚀性能。

图 8 不同扫描速度激光熔覆 $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNiTi}$ 高熵合金涂层熔覆区显微组织^[59]Fig.8 Microstructure of laser cladding $\text{Al}_2\text{CoCrCuFeNiTi}$ high entropy alloy coating at different scanning speeds^[59]

3.3 激光能量密度

王一丹等^[61]通过改变激光功率和扫描速度,在不同激光能量密度下制备了四组 NiCrCoTiV 高熵合金涂层。激光能量密度可由公式(3)定义^[62]。

$$E = \frac{1}{4} [P / (\pi D^2)] (D / v) \quad (3)$$

式中: E 为激光能量密度, P 为激光功率, D 为光斑直径, v 为扫描速度。他们发现随着激光能量密度的降低,因基体稀释作用形成的黑色 $\alpha\text{-Ti}$ (HCP) 相的分布面积和尺寸减小,涂层的晶粒组织更加细小均匀,高熵合金涂层的耐蚀性能增强。实际上,前文提到的单独改变激光功率或激光扫描速度,在保证高熵合金涂层与基体良好冶金结合的情况下,同样能体现出该规律。这可能意味着由于高熵合金成分配比带来的粉末充分熔化能量要求不同,以及基体材料自身的传热和熔化性质,不同涂层获得的最佳耐腐蚀性所需的激光加工能量密度不同。针对特定涂层与基体组合,需要在不同能量密度下进行涂层制备,找出耐腐蚀性最优的激光能量密度区间。

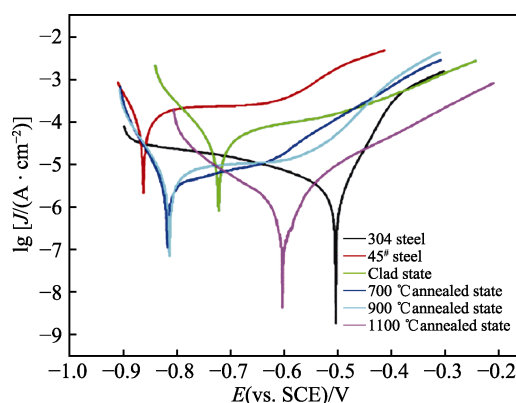
4 工艺后处理对高熵合金涂层耐腐蚀性能的影响

4.1 退火

刘学友等^[63]发现退火处理后, $\text{CoCrFeNiB}_{0.5}$ 高熵合金涂层析出了硼化物 M_xB ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}; x=2, 3$), 提高了其在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性。 $\text{CoCrFeNiB}_{0.5}$ 高熵合金涂层的极化曲线如图 9 所示,随着退火温度的升高,自腐蚀电流密度先增大、后减小。经 1100 °C 退火处理后, $\text{CoCrFeNiB}_{0.5}$ 涂层的自腐蚀电流密度比具有良好耐腐蚀性的 304 不锈钢还要低 1 个数量级。

4.2 激光重熔

激光重熔与激光熔覆工艺类似,但重熔过程不加入熔覆粉末。叶庆丰^[64]发现激光重熔处理可以提高 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层在中性和酸性溶液中的耐

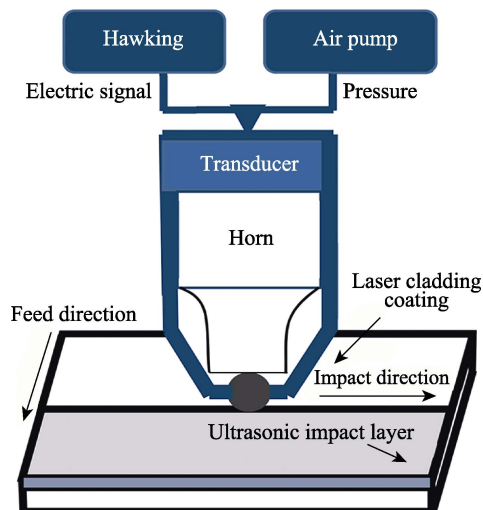
图 9 $\text{CoCrFeNiB}_{0.5}$ 高熵合金涂层熔覆态和退火态、304 钢和 45# 钢在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线^[63]Fig.9 Polarization curves of $\text{CoCrFeNiB}_{0.5}$ high entropy alloy coating in clad and annealed states, 304 steel and 45# stainless steel in 3.5wt.%NaCl solution^[63]

腐蚀性能,并且重熔时的扫描速度越快,耐腐蚀性能提高越明显。由于激光重熔将原始熔覆涂层重新熔化,原始熔覆涂层中的气泡和氧化物杂质有机会再次排出,并且重熔在一定程度上提高了涂层表面的光滑度,减少易受活性腐蚀阴离子吸附、侵蚀的裂纹数量,从而使激光重熔后的涂层比原始熔覆涂层具有更优异的耐腐蚀性。激光重熔扫描速度的提高,可以加快熔池的冷却,在减少涂层缺陷的同时,使 Cr 元素分布更均匀,细化晶粒,降低枝晶间成分偏析,从而进一步提高 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层的耐腐蚀性能。

4.3 超声冲击

Li 等^[65]对激光熔覆制备的 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ 高熵合金涂层进行了超声冲击处理,超声冲击处理的示意图如图 10 所示。

超声冲击处理后,涂层表面发生了塑性变形,晶界处的大块富 Al、Fe 元素析出沉淀破碎成细小沉淀。在 3.5%NaCl 和 1 mol/L NaOH 溶液中,超声冲击处理后的激光熔覆 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ 涂层的自腐蚀电位较高。自腐蚀电流密度 J_{corr} 相比原始涂层分别降低了 69.6%、87.0%。如图 11 所示,在 3.5%NaCl 溶液中, $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ 涂层和超声冲击处理涂层表面均发生典型的晶间腐蚀,原始激光熔覆 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$

图 10 激光熔覆涂层表面超声冲击处理示意图^[65]Fig.10 Schematic diagram of ultrasonic impact treatment on the surface of laser cladding coatings^[65]

涂层表面出现广泛的腐蚀坑。经超声冲击处理后,高熵合金涂层晶界处仍优先腐蚀,但涂层的晶间腐蚀程度明显减弱,腐蚀坑尺寸和数量急剧减少。这是由于超声冲击处理后, $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ 涂层晶界处大块沉淀破裂成尺寸较小的沉淀,以及涂层的塑性变形导致晶界间隙的缩小和闭合,都对降低晶间腐蚀、提高涂层耐蚀性起着有益的作用。

4.4 超声表面机械轧制处理

Cui 等^[66]利用高速激光熔覆(HSLC)制备了 FeCoNiCrMn 高熵合金涂层,并对涂层进行了超声表面机械轧制处理(SMRT),相应的示意图如图 12 所示。在 3.5%NaCl 溶液中,超声表面机械轧制处理之后的涂层比原始熔覆涂层具有更高的耐蚀性。这是因为 SMRT 引起的晶粒细化、压缩残余应力和塑性变形都对涂层耐腐蚀起到了积极的作用。

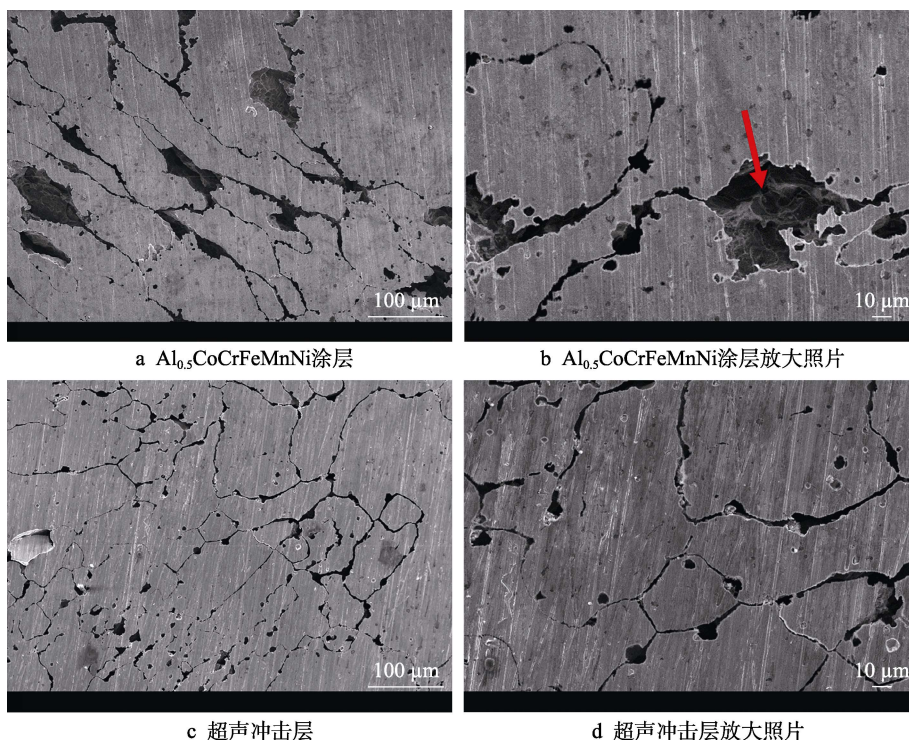
图 11 3.5%NaCl 溶液中 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ 涂层和超声冲击层的腐蚀形貌^[65]

Fig.11 Corrosion morphologies of $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ cladding coating and ultrasonic impact in 3.5wt.%NaCl solution^[65]: a) $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ cladding coating; b) $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeMnNi}$ cladding coating enlarged photograph; c) ultrasonic impact layer; d) ultrasonic impact layer enlarged photograph

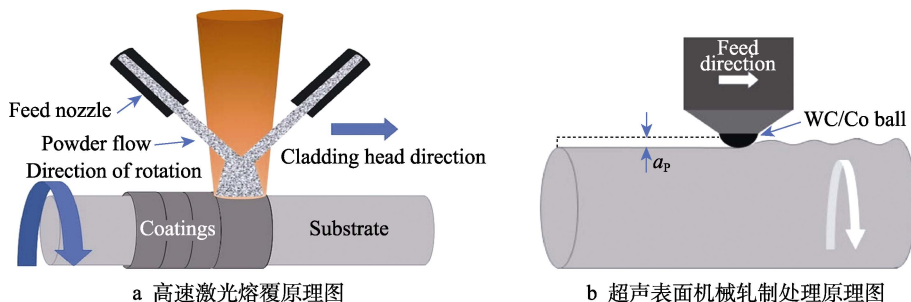
图 12 制备高熵合金涂层的示意图^[66]

Fig.12 Schematic diagram of preparing high entropy alloy coating^[66]: a) schematic of HSLC processing; b) schematic of SMRT processing

5 服役温度对高熵合金涂层耐腐蚀性能的影响

朱颖^[48]发现在 20、40、60、80 °C 四种溶液温度下, 温度越高, FeNiCrCoCu_{0.3}Mo_{0.8} 涂层的自腐蚀电流越大。20 °C 与 40 °C 时的电流密度变化幅度较小, 而温度达到 60 °C 时, 自腐蚀电流密度急剧增大, 增大了 3 个数量级。Gu^[56]在研究饱和海水泥浆溶液温度对 MgMoNbFeTi₂Y_{0.8%} 高熵合金涂层腐蚀性能的影响时, 发现了同样的规律。20~40 °C 之间的自腐蚀电流密度变化同样不明显, 但是当温度上升到 60 °C 时, 自腐蚀电流密度急剧增大, 几乎是 20 °C 的 3.5 倍。推断出温度对高熵合金涂层耐蚀性有较大影响: 溶液温度升高, 离子扩散加剧, 钝化膜的形成被阻碍或推迟, 加速腐蚀速率。

6 结语及展望

激光熔覆制备的高熵合金涂层因其优异的耐腐蚀性能, 在机械零件表面耐腐蚀防护领域具有广阔的应用前景, 如何最大程度地提高其耐腐蚀性已成为研究的热点。虽然国内外学者对其耐腐蚀性能的影响因素进行了一定的研究, 但是尚没有明确的理论指导高耐腐蚀性能高熵合金涂层的成分设计与激光熔覆制备工艺。针对激光熔覆高熵合金涂层耐腐蚀性能影响因素的研究成果, 今后为获得高耐腐蚀性高熵合金涂层, 还需要进行如下工作:

1) 在某一高熵合金体系中加入耐腐蚀性元素往往能提高其耐腐蚀性, 但是涂层耐腐蚀性的变化并不是随着元素含量的增多呈线性变化, 而是呈现先增强、后降低的趋势。元素加入会改变涂层的物相组成, 但最优元素添加量还无法确定, 需要不断进行成分调试, 可以通过模拟仿真出不同元素含量高熵合金涂层的相组成, 来预测其性能。另外, 目前研究主要集中在单一元素对涂层腐蚀性能的影响, 下一步应当同时改变多个元素含量, 探究其对涂层耐腐蚀性能的影响。

2) 激光功率、扫描速度、光斑直径、送粉速度或预置粉末厚度等加工参数, 通过改变熔覆层的涂层质量、晶体组织、元素偏析等方面, 影响涂层的耐腐蚀性能。目前激光熔覆加工参数对高熵合金涂层耐腐蚀性能的研究较少, 需要不断进行加工参数匹配实验, 拟合出最佳工艺参数的优化规律。

3) 工艺后处理往往能提高激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能。元素含量、加工参数以及工艺后处理三个影响因素应当相互耦合起来, 最大程度上提高激光熔覆高熵合金涂层的耐腐蚀性能。

4) 同一影响因素对不同组成成分的高熵合金涂层可能有其独特的耐腐蚀性影响规律。同一高熵合金

涂层在酸性、碱性或中性溶液中可能表现出截然不同的耐腐蚀性, 应当发现高熵合金涂层最适宜应用的溶液环境, 并且电化学测试时应当最大程度上模拟实际工作时的复杂环境与溶液状态。

参考文献:

- [1] YE H 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] GUO Sheng, LIU C T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase[J]. *Progress in natural science: Materials international*, 2011, 21(6): 433-446.
- [3] WEN Xin, CUI Xiu-fang, JIN Guo, et al. Design and characterization of FeCrCoAlMn_{0.5}Mo_{0.1} high-entropy alloy coating by ultrasonic assisted laser cladding[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2020, 835: 155449.
- [4] ZHANG Li-sheng, MA Guo-liang, FU Li-chao, et al. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Advanced materials research*, 2013, 631-632: 227-232.
- [5] 吕昭平, 雷智锋, 黄海龙, 等. 高熵合金的变形行为及强韧化[J]. *金属学报*, 2018, 54(11): 1553-1566.
- [6] LV Zhao-ping, LEI Zhi-feng, HUANG Hai-long, et al. Deformation behavior and toughening of high-entropy alloys[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2018, 54(11): 1553-1566.
- [7] 宋鹏芳, 姜芙林, 王玉玲, 等. 激光熔覆制备高熵合金涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(1): 242-252, 286.
- [8] SONG Peng-fang, JIANG Fu-lin, WANG Yu-ling, et al. Advances in the preparation of high entropy alloy coatings by laser cladding[J]. *Surface technology*, 2021, 50(1): 242-252, 286.
- [9] ZHANG S, WU C L, ZHANG C H, et al. Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance[J]. *Optics & laser technology*, 2016, 84: 23-31.
- [10] 刘恕寿, 黄维刚. AlCoCrNiSiTi_x 高熵合金微观组织结构与力学性能[J]. *热加工工艺*, 2012, 41(6): 35-37.
- [11] LIU Shu-qian, HUANG Wei-gang. Microstructure and mechanical performance of AlCoCrNiSiTi_x high-entropy alloys[J]. *Hot working technology*, 2012, 41(6): 35-37.
- [12] LIANG Hui, MIAO Jun-wei, GAO Bing-yang, et al. Microstructure and tribological properties of AlCrFe₂Ni₂W_{0.25}Mo_{0.75} high-entropy alloy coating prepared by laser cladding in seawater, NaCl solution and deionized water[J]. *Surface and coatings technology*, 2020, 400: 126214.
- [13] 黄标, 张冲, 程虎, 等. 激光熔覆 FeCoCr_xNiB 高熵合金涂层的组织结构与耐磨性[J]. *中国表面工程*, 2014, 27(6): 82-88.
- [14] HUANG Biao, ZHANG Chong, CHENG Hu, et al. Mi-

- crostructure and wear resistance of FeCoCr_xNiB high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. China surface engineering, 2014, 27(6): 82-88.
- [11] DAI Chun-duo, ZHAO Tian-liang, DU Cui-wei, et al. Effect of molybdenum content on the microstructure and corrosion behavior of FeCoCrNiMo_x high-entropy alloys[J]. Journal of materials science & technology, 2020, 46: 64-73.
- [12] 钱金泰, 田权伟, 张国璠, 等. CoCrFeNiAl_x($x=1, 1.5, 2$) 高熵合金的高温氧化行为[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(5): 69-73.
- QIAN Jin-tai, TIAN Quan-wei, ZHANG Guo-jin, et al. High-temperature oxidation behavior of CoCrFeNiAl_x ($x=1, 1.5, 2$) high-entropy alloys[J]. Rare metals and cemented carbides, 2019, 47(5): 69-73.
- [13] 李相阳, 朱红梅. 激光熔覆制备高熵合金涂层的研究进展[J]. 热加工工艺, 2016, 45(22): 19-23.
- LI Xiang-yang, ZHU Hong-mei. Research progress of high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Hot working technology, 2016, 45(22): 19-23.
- [14] 高绪杰, 郭娜娜, 朱光明, 等. 激光熔覆制备高熵合金涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 107-117.
- GAO Xu-jie, GUO Na-na, ZHU Guang-ming, et al. Research status of high-entropy alloys coating prepared by laser cladding[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 107-117.
- [15] 李晓刚. 材料腐蚀与防护概论[M]. 第2版. 北京: 机械工业出版社, 2017: 1-4.
- LI Xiao-gang. Introduction to corrosion and protection of materials[M]. 2nd edition. Beijing: China Machine Press, 2017: 1-4.
- [16] 李俐群, 申发明, 周远东, 等. 超高速激光熔覆与常规激光熔覆 431 不锈钢涂层微观组织和耐蚀性的对比[J]. 中国激光, 2019, 46(10): 174-183.
- LI Li-qun, SHEN Fa-ming, ZHOU Yuan-dong, et al. Comparison of microstructure and corrosion resistance of 431 stainless steel coatings prepared by extreme high-speed laser cladding and conventional laser cladding[J]. Chinese journal of lasers, 2019, 46(10): 174-183.
- [17] 酆振声, 杨明安. 现代表面工程技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 444-451.
- LI Zhen-sheng, YANG Ming-an. Modern surface engineering technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 444-451.
- [18] 黄留飞, 孙耀宁, 王国建. 激光熔覆技术制备高熵合金涂层研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(24): 240003.
- HUANG Liu-fei, SUN Yao-ning, WANG Guo-jian. Research progress of laser cladding high-entropy alloy coating[J]. Laser & optoelectronics progress, 2019, 56(24): 240003.
- [19] 张毅勇, 张志彬, 姚雯, 等. 高熵合金薄膜研究现状与展望[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 117-129.
- ZHANG Yi-yong, ZHANG Zhi-bin, YAO Wen, et al. Research status and prospects of high-entropy alloy thin film[J]. Surface technology, 2021, 50(1): 117-129.
- [20] SHANG Cai-yun, AXINTE E, SUN Jun, 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.
- [21] MCCAFFERTY E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method[J]. Corrosion science, 2005, 47(12): 3202-3215.
- [22] KUMAR N, FUSCO M, KOMARASAMY M, et al. Understanding effect of 3.5 wt.% NaCl on the corrosion of Al_{0.1}CoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Journal of nuclear materials, 2017, 495: 154-163.
- [23] ZHANG Hui, PAN Ye, HE Yi-zhu. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. Materials & design, 2011, 32(4): 1910-1915.
- [24] 邱星武, 张云鹏, 刘春阁. 激光熔覆法制备 Al₂CrFeCo_xCuNiTi 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(5): 735-740.
- QIU Xing-wu, ZHANG Yun-peng, LIU Chun-ge. Microstructure and properties of Al₂CrFeCo_xCuNiTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2013, 18(5): 735-740.
- [25] QIU Xing-wu, WU Ming-jun, QI Yan, et al. Microstructure and corrosion resistance of Al₂CrFeCoCuNi_xTi high entropy alloy coatings prepared by laser cladding full-text[J]. Infrared and laser engineering, 2018, 47(7): 0706008.
- [26] QIU Xing-wu, LIU Chun-ge. Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNi_x high-entropy alloys prepared by laser cladding[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 553: 216-220.
- [27] YE Xiao-yang, MA Ming-xing, CAO Y, et al. The property research on high-entropy alloy Al_xFeCoNiCuCr coating by laser cladding[J]. Physics procedia, 2011, 12: 303-312.
- [28] QIU X W, ZHANG Y P, LIU C G. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x high-entropy alloy coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 585: 282-286.
- [29] 何力, 张云鹏, 邱星武. Al₂CrFeNiCo_xCuTi 高熵合金的组织结构及腐蚀性能研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(4): 38-41.
- HE Li, ZHANG Yun-peng, QIU Xing-wu. Study on microstructure and corrosion resistance of Al₂CrFeNiCo_xCuTi high entropy alloy[J]. Rare metals and cemented carbides, 2013, 41(4): 38-41.
- [30] GUO Ya-xiong, LIU Qi-bin, SHANG Xiao-juan. In situ TiN-reinforced CoCr₂FeNiTi_{0.5} high-entropy alloy composite coating fabricated by laser cladding[J]. Rare metals, 2020, 39(10): 1190-1195.
- [31] 许淦, 黄燕滨, 刘谦, 等. 激光熔覆法制备 (CoCrFeNi)₉₅-

- Nb₅ 高熵合金涂层的表征与耐蚀性研究[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(11): 536-541.
- XU Quan, HUANG Yan-bin, LIU Qian, et al. Characterization and corrosion resistance study of laser-clad (CoCrFeNi)₉₅Nb₅ high-entropy alloy coating[J]. Electroplating & finishing, 2019, 38(11): 536-541.
- [32] WEI Liang, LIU Yong, LI Qian, et al. Effect of roughness on general corrosion and pitting of (FeCoCrNi)_{0.89}(WC)_{0.11} high-entropy alloy composite in 3.5 wt.% NaCl solution[J]. Corrosion science, 2019, 146: 44-57.
- [33] 文九巴, 郭炜, 赵胜利, 等. Al-Zn-Bi 系合金在 NaCl 溶液中的电化学性能研究[J]. 功能材料, 2008, 39(8): 1295-1297.
- WEN Jiu-ba, GUO Wei, ZHAO Sheng-li, et al. Electrochemical properties research of Al-Zn-Bi series alloy in NaCl solution[J]. Journal of functional materials, 2008, 39(8): 1295-1297.
- [34] PARDO A, MERINO M C, COY A E, et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions[J]. Corrosion science, 2008, 50(6): 1796-1806.
- [35] 代春朵. FeCoCrNiMo_x 高熵合金腐蚀行为与机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020: 25-26.
- DAI Chun-duo. Corrosion behavior and mechanism of FeCoCrNiMo_x high-entropy alloys[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020: 25-26.
- [36] WAN Hong-xia, SONG Dong-dong, SHI Xiao-lei, et al. Corrosion behavior of Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_{0.2}Ti_{0.25} high-entropy alloy coating via 3D printing laser cladding in a sulphur environment[J]. Journal of materials science & technology, 2021, 60: 197-205.
- [37] 马明星, 柳沅汛, 谷雨, 等. 激光制备 Al_xCoCrNiMo 高熵合金涂层的研究[J]. 应用激光, 2010, 30(6): 433-437.
- MA Ming-xing, LIU Yuan-xun, GU Yu, et al. Synthesis of Al_xCoCrNiMo high entropy alloy coatings by laser cladding[J]. Applied laser, 2010, 30(6): 433-437.
- [38] 鲍亚运, 纪秀林, 姬翠翠, 等. 激光熔覆 FeCrNiCoCuAl_x 高熵合金涂层的耐腐蚀与抗冲蚀性能[J]. 材料工程, 2019, 47(11): 141-147.
- BAO Ya-yun, JI Xiu-lin, JI Cui-cui, et al. Corrosion and slurry erosion properties of FeCrNiCoCuAl_x high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Journal of materials engineering, 2019, 47(11): 141-147.
- [39] LI Yan-zhou, SHI Yan. Microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of Al_xCrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding[J]. Optics & laser technology, 2021, 134: 106632.
- [40] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [41] 刘德飘, 刘贵仲, 郭景杰. Ni 元素对 AlFeCoCrCuNi_x 高熵合金组织及电化学腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2015, 43(5): 49-53.
- LIU De-piao, LIU Gui-zhong, GUO Jing-jie. Effects of Ni addition on the microstructure and electrochemical corrosion property of AlFeCoCrCuNi_x high-entropy alloys[J]. Rare metals and cemented carbides, 2015, 43(5): 49-53.
- [42] HAN Zhi-dong, CHEN Na, LU Si-yuan, et al. Structures and corrosion properties of the AlCrFeNiMo_{0.5}Ti_x high entropy alloys[J]. Materials and corrosion, 2018, 69(5): 641-647.
- [43] 刘建儒. CoCrFeNiTiAl_x 高熵合金涂层的制备及性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2019: 30-36.
- LIU Jian-ru. Preparation and properties of CoCrFeNiTiAl_x high entropy alloy coatings[D]. Xi'an: Changan University, 2019: 30-36.
- [44] 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.
- [45] WANG Xin-yang, LIU Qian, HUANG Yan-bin, et al. Effect of Ti content on the microstructure and corrosion resistance of CoCrFeNiTi_x high entropy alloys prepared by laser cladding[J]. Materials, 2020, 13(10): 2209.
- [46] LIU Jian, LIU Hao, CHEN Pei-jian, et al. Microstructural characterization and corrosion behaviour of AlCoCrFeNiTi_x high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. Surface and coatings technology, 2019, 361: 63-74.
- [47] SHI Yun-zhu, COLLINS L, BALKE N, et al. In-situ electrochemical-AFM study of localized corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys in chloride solution[J]. Applied surface science, 2018, 439: 533-544.
- [48] 朱颖. 激光熔覆 FeNiCrCoCu_xMo_y 高熵合金涂层研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019: 35-52.
- ZHU Ying. Study on FeNiCrCoCu_xMo_y high entropy alloy coating by laser cladding[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019: 35-52.
- [49] LI Yan-zhou, YAN Shi, OLUGBADE E. Microstructure, mechanical, and corrosion resistance properties of Al_{0.8}CrFeCoNiCu_x high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding[J]. Materials research express, 2020, 7(2): 026504.
- [50] 陈国进. 激光熔覆 FeCoCrNiB_x 高熵合金涂层组织与性能的研究[D]. 福州: 福州大学, 2014: 36-44.
- CHEN Guo-jin. The study of FeCoCrNiB_x high-entropy alloy coating prepared by laser cladding for the microstructure and property[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2014: 36-44.
- [51] 刘涛, 赵立娟, 庄梦雅, 等. 激光熔覆 FeMnNiCoCr 高熵合金涂层的组织结构及腐蚀性能研究[J]. 航空制造技术, 2019, 62(21): 59-63.
- LIU Tao, ZHAO Li-juan, ZHUANG Meng-ya, et al.

- Microstructure and corrosion resistance of laser cladding FeMnNiCoCr high-entropy alloy coatings[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2019, 62(21): 59-63.
- [52] JIANG Y Q, LI J, JUAN Y F, et al. Evolution in microstructure and corrosion behavior of AlCoCr_xFeNi high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 775: 1-14.
- [53] 宋继军. FeCoNiCr_xAl 激光熔覆层的组织与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2020: 50-69.
- SONG Ji-jun. Study on the microstructure and properties of FeCoNiCr_xAl laser cladding coating[D]. Jinan: Shandong University, 2020: 50-69.
- [54] 李栋梁, 周芳, 余师豪. 激光熔覆 FeCrNiMnMo_{0.5}B_{0.5} 高熵合金涂层组织与耐蚀性能[J]. 强激光与粒子束, 2016, 28(2): 196-201.
- LI Dong-liang, ZHOU Fang, YU Shi-hao. Microstructure and corrosion resistance of FeCrNiMnMo_{0.5}B_{0.5} high entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. High power laser and particle beams, 2016, 28(2): 196-201.
- [55] 马宇. H13 钢表面激光熔覆改性组织性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014: 52-53.
- MA Yu. Surface modification of H13 steel by laser cladding[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014: 52-53.
- [56] GU Zhen, MAO Pu, GOU Yi-fan, et al. Microstructure and properties of MgMoNbFeTi₂Y_x high entropy alloy coatings by laser cladding[J]. Surface and coatings technology, 2020, 402: 126303.
- [57] 陈磊. 硬质相 WC 和 TiC 对激光熔覆高熵合金 MoFeCrTiW 涂层组织与性能的影响[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015: 32-34.
- CHEN Lei. Effect of WC/Ti C on the structure and properties of MoFeCrTiW high entropy alloy coating prepared by laser cladding[D]. Guiyang: Guizhou University, 2015: 32-34.
- [58] 高亚丽, 杨森, 张海波, 等. 激光功率对 Al-Cu 合金熔覆层组织和性能的影响[J]. 应用激光, 2011, 31(2): 107-111.
- GAO Ya-li, YANG Miao, ZHANG Hai-bo, et al. Influence of the laser powers on microstructure and property of the Al-Cu alloy coating[J]. Applied laser, 2011, 31(2): 107-111.
- [59] 邱星武, 刘春阁. 激光加工参数对 Al₂CoCrCuFeNiTi 高熵合金涂层质量的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(1): 59-64.
- QIU Xing-wu, LIU Chun-ge. Effect of laser processing parameters on quality of Al₂CoCrCuFeNiTi high-entropy alloys coating[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2015, 20(1): 59-64.
- [60] QIU Xing-wu, ZHANG Yun-peng, HE Li, et al. Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 549: 195-199.
- [61] 王一丹, 张学润, 崔秀芳, 等. 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[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 118-124.
- WANG Yi-dan, ZHANG Xue-run, CUI Xiu-fang, et al. Effects of laser energy density on microstructure and corrosion resistance of NiCrCoTiV high entropy alloy coating[J]. Surface technology, 2019, 48(6): 118-124.
- [62] 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.
- [63] 刘学友, 刘英, 李卫, 等. 退火对激光熔覆 CoCrFeNiB_{0.5} 高熵合金涂层组织与电化学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2019, 48(8): 197-202.
- LIU Xue-you, LIU Ying, LI Wei, et al. Effects of annealing on microstructure and electrochemistry properties of laser cladding CoCrFeNiB_{0.5} high entropy alloy coating[J]. Hot working technology, 2019, 48(8): 197-202.
- [64] 叶庆丰. 激光熔覆 CrMnFeCoNi 体系高熵合金的耐腐蚀性能和力学性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2017: 59-63.
- YE Qing-feng. Studies on corrosion resistance and mechanical properties of laser clad CrMnFeCoNi high entropy alloy[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017: 59-63.
- [65] LI Mei-yan, ZHANG Qi, HAN Bin, et al. Effects of ultrasonic impact treatment on structures and properties of laser cladding Al_{0.5}CoCrFeMnNi high entropy alloy coatings[J]. Materials chemistry and physics, 2021, 258: 123850.
- [66] CUI Ze-qin, QIN Zhen, DONG Peng, et al. Microstructure and corrosion properties of FeCoNiCrMn high entropy alloy coatings prepared by high speed laser cladding and ultrasonic surface mechanical rolling treatment[J]. Materials letters, 2020, 259: 126769.