

Si、Al添加对MoFeCrTiW高熵合金涂层组织性能的影响

周 芳^{1,2} 刘其斌^{1,2} 郑 波¹

¹贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025

²贵州省材料结构与强度重点实验室, 贵州 贵阳 550025

摘要 为了提高材料表面的耐磨性和高温抗氧化性,在Q235钢表面激光熔覆制备了MoFeCrTiW_xSi_yAl_z($x=0$ 或 1 且 $y=0$ 或 1)高熵合金(HEA)涂层,采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和磨损试验机研究了Si、Al对涂层的组织、相结构、耐磨性及高温抗氧化性能的影响。结果表明,激光熔覆MoFeCrTiW_xSi_yAl_z高熵合金涂层的主体相均为BCC相,Si、Al的添加均使BCC相的晶格常数减小。当 $x=0,y=1$ 时,涂层由单一的BCC相组成,组织为细小的树枝晶,但耐磨性较低;当 $x=1$ 且 $y=0$ 或 1 时,涂层中出现少量的金属间化合物,提高了涂层的耐磨性。MoFeCrTiW_xSi_yAl_z系高熵合金涂层在800℃时的高温抗氧化性能较高,添加Si、Al可进一步提高涂层的高温抗氧化性。

关键词 激光技术;激光熔覆;高熵合金涂层;耐磨性;高温抗氧化性

中图分类号 TG146.1;TG113.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0203002

Effect of Silicon and Aluminum Addition on Microstructure and Properties of MoFeCrTiW High-Entropy Alloy Coating

Zhou Fang^{1,2} Liu Qibin^{1,2} Zheng Bo¹

¹School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

²Key Laboratory for Materials Structure and Strength, Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract In order to improve the wear resistance and high-temperature oxidation resistance of materials surface, MoFeCrTiW_xSi_yAl_z ($x=0$ or 1 and $y=0$ or 1) high-entropy alloy coatings, named MoFeCrTiW_xSi_yAl_z high-entropy alloy (HEA) coatings, are fabricated on Q235 steel by laser cladding. The effect of silicon and aluminum on the microstructure, phases, wear resistance and high-temperature oxidation resistance are researched by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and wear tester. The results show that the main phase of MoFeCrTiW_xSi_yAl_z HEA coatings is BCC structure. With the addition of silicon and aluminum, the lattice constants of BCC structure are all reduced. When $x=0$ and $y=1$, the coating is composed of single BCC structure, its microstructure is fine dendrites, but its wear resistance is lower. When $x=1$ and $y=0$ or 1 , there is few intermetallic compound in the coatings and its wear resistance increases. MoFeCrTiW_xSi_yAl_z HEA coatings exhibit higher oxidation resistance at 800 °C. Adding silicon and aluminum into coatings can further improve the high-temperature oxidation of coatings.

Key words laser technique; laser cladding; high-entropy alloy coatings; wear resistance; high-temperature oxidation resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3918; 240.6700

收稿日期: 2015-08-10; 收到修改稿日期: 2015-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(51362004)、贵州省高层次创新型人才培养项目(黔科合人才[2015]4009号)、贵州省科技厅联合基金(黔科合LH字[2014]7605)

作者简介: 周 芳(1974—),女,博士研究生,副教授,主要从事激光熔覆方面的研究。E-mail: zhoufang_1974@sina.com

导师简介: 刘其斌(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事激光加工技术方面的研究。

E-mail: qbliu2@263.net(通信联系人)

1 引言

传统的合金体系一般是以一种或二种元素作为主要组元,而其他元素含量远低于主元的含量。次要组元的加入主要是为了使合金获得某些特定性能,例如高的强度、良好的耐磨性、耐腐蚀性等^[1-3]。高熵合金是20世纪90年代由中国台湾清华大学叶教授等人提出,并于2004年首次发表了相关研究论文,此类合金采用至少五种元素按照等摩尔比或近等摩尔比进行混合,可获得高的混合熵,有助于获得具有简单固溶体相、不倾向于出现脆性金属间化合物的合金^[4]。高熵合金具有高强度、高硬度、较高的高温稳定性、耐磨等优异性能,已成为近年来学者们研究的热点^[5-6]。真空电弧熔铸技术制备高熵合金是迄今为止国内外报道最多的制备多主元块体高熵合金的方法,但由于制备块体高熵合金成本较高,这就造成高熵合金至今难以实用化。此外还有机械合金化法、粉末冶金法^[7-8]等。也有学者采用热喷涂、化学沉积、磁控溅射法^[9-11]等方法研究高熵合金涂层和薄膜,其中薄膜制备技术制备的涂层厚度较薄,一般小于1 mm,难以发挥高熵合金力学性能方面的优势,热喷涂等方法制备的涂层与基材的结合强度低,易剥落。激光熔覆技术具有快速凝固动力学效应,有利于抑制高熵合金中金属间化合物等平衡相的形成,并且涂层可被看作小尺寸样品,可以克服大块高熵合金成分不均匀等缺点,因此采用激光熔覆技术制备高熵合金涂层有利于高熵合金的实用化。

国内外关于激光熔覆技术制备高熵合金涂层的研究最早报道于2010年,相关的研究较块体高熵合金的少,研究的合金体系大多数是在Fe、Cr、Co、Ni、Cu基础上,添加Mn、Al、Ti、Mo、WC等。如张晖等^[12-15]研究了激光熔覆FeCoNiCrAl₂Si、6FeNiCoSiCrAlTi、FeCoNiCrCu、FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0.5}高熵合金涂层的微观结构与性能。邱星武等^[16-17]研究了激光熔覆Al₂CrFeCoCuNiTi和Al₂CrFeCoCuTiNi₂高熵合金涂层。翁子清等^[18]研究了退火对激光熔覆FeCrNiCoMn高熵合金涂层组织与性能的影响。张松^[19]等对Fe₂CoCrAlCu/Q235激光合金化涂层进行了研究。黄灿^[20]研究了V、Ni对TiCrAlSi系激光熔覆高熵合金涂层。这些文献中鲜有针对Si、Al复合添加对高熵合金涂层影响的研究,为此,本文主要研究了单独或同时添加等摩尔Si、Al对激光熔覆MoFeCrTiW高熵合金涂层组织、耐磨性与抗氧化性能的影响,为设计高耐磨、良好抗氧化性能的高熵合金涂层提供借鉴。

2 实验材料与实验方法

选用分析纯的Mo、Fe、Cr、Ti、W、Si、Al粉末为熔覆原料,并按MoFeCrTiWSi_xAl_y($x=0, 1$ 且 $y=0, 1$)的摩尔配比进行配制,涂层试样编号及化学成分设计如表1所示。基材选用Q235钢,用线切割将基材加工成40 mm×30 mm×20 mm的试块,将其表面打磨平整,并用丙酮和酒精清洗待用。

采用TJ-HL-T5000横流式CO₂激光器进行激光熔覆,预置涂层厚度为1.2 mm,激光输出功率为1.8 kW,扫描速度为180 mm/min,光斑直径3 mm,搭接率为50%。采用SUPRA 40型扫描电镜和D/max-r B型X射线衍射仪分别对涂层进行微观组织及相结构分析。用MMS-2A微机控制摩擦磨损试验机进行磨损试验,摩擦副为W18Cr4V高速钢,其硬度为60 HRC,试验压力为200 N,转速为200 r/min,磨损时间20 min,每种涂层取3块试样磨损的平均值作为该涂层的磨损值。利用SYX-6-13箱式电阻炉,在静止空气中对各涂层进行恒温氧化实验,加热温度为800 ℃,氧化时间为40 h,每隔5 h称重一次。对于金属材料,其氧化动力学常用单位面积上的增重量 $\Delta G(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 来表示。

表1 MoFeCrTiWSi_xAl_y熔覆层的成分设计(原子数分数,%)

Table 1 Composition design of MoFeCrTiWSi_xAl_y cladding coatings (atomic fraction, %)

Samples	Mo	Fe	Cr	Ti	W	Si	Al
1 [#] (MoFeCrTiW)	20	20	20	20	20	0	0
2 [#] (MoFeCrTiWSi)	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	0
3 [#] (MoFeCrTiWAl)	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	0	16.67
4 [#] (MoFeCrTiWSiAl)	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29	14.29

3 结果与讨论

3.1 涂层相结构

图1为MoFeCrTiWSi_xAl_y高熵合金涂层的XRD图谱,由于高熵合金至今没有建立PDF卡片的数据库,无

法确切地标定出具体物相,只能根据晶体衍射消光原理,计算各衍射峰的 $\sin^2\theta$ 比值来进行 BCC、FCC 指标化。经计算表明各涂层的主体相均为 BCC 结构,只是 1# 涂层与 2#、3#、4# 涂层 BCC 相的主衍射峰的位置不同。1# 高熵合金涂层主要由 BCC 和 $\text{Fe}_{9.64}\text{Ti}_{0.36}$ 组成;2# 涂层的部分衍射峰无法用已知的 PDF 卡来标定,只能暂定为未知相,涂层主要由 BCC、 $\text{Cr}_5\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{8.9}\text{Si}_{5.2}\text{Ti}_{20.4}$ 和未知相组成;3# 涂层由单一的 BCC 相组成,且衍射峰强度较高,说明 Al 的添加可抑制金属间化合物的形成;4# 涂层由 BCC 和 $\text{Cr}_5\text{Fe}_{50}\text{Mo}_{8.9}\text{Si}_{5.2}\text{Ti}_{20.4}$ 组成,与 2# 涂层相比,其金属间化合物相的衍射峰明显下降。

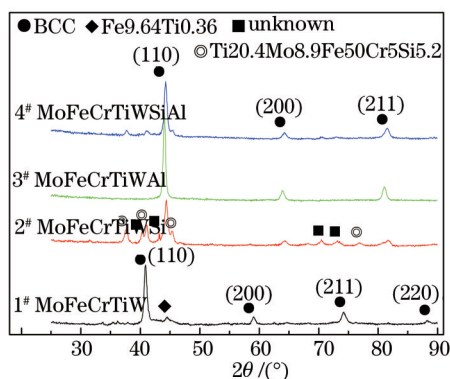


图1 MoFeCrTiWSiAl 高熵合金涂层 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of MoFeCrTiWSiAl coatings

经计算可知 1#~4# 涂层 BCC 相的晶格常数依次为 0.3126 nm、0.2882 nm、0.2904 nm 和 0.2892 nm, 添加 Al 和 Si 后均使衍射峰向右偏移。在 BCC 结构的 MoFeCrTiW 体系中添加 Al 后, BCC 相衍射主峰向右方偏移, 这与 Wang 等^[21]的研究结果一致, 该研究表明, 在低原子密排程度的 BCC 相中添加 Al, 将使衍射主峰向右移动, 晶格常数减小。而添加 Si 的 2# 及 4# 涂层 BCC 相的衍射主峰向右偏移则是由于小尺寸的 Si 以置换原子的形式固溶后将造成晶格收缩, 晶格常数下降, 衍射峰向右偏移更多^[22]。

激光熔覆 MoFeCrTiWSiAl 高熵合金涂层的相结构与合金体系的混合熵、混合焓、原子尺寸差以及价电子浓度等因素密切相关。Yang 等^[23]在对多主元高熵合金研究过程中总结了一些参数来判别是否形成单一固溶体高熵合金, (1)式、(2)式、(3)式和(4)式分别为体系的混合熵 ΔS_{mix} 、混合焓 ΔH_{mix} 、原子尺寸差 δ 和 Ω 参数, 当满足一定条件 ($12 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 17.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, $-15 \text{ J/K} \cdot \text{mol} \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ/mol}$, $\delta \leq 6.6\%$, $\Omega \geq 1.1$) 时, 可获得具有单一固溶体相的高熵合金。Guo 等^[24]则进一步利用(5)式计算的价电子浓度 (VEC, R_{VEC}) 来判定所形成固溶体的晶体结构, $R_{\text{VEC}} \leq 6.87$ 时, 则会形成 BCC 相。

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

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} C_i C_j = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n 4H_{\text{AB}} C_i C_j, \quad (2)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (3)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|}, \quad (4)$$

$$R_{\text{VEC}} = \sum_{i=1}^n C_i (R_{\text{VEC}})_i, \quad (5)$$

式中 R 为气体常数; C_i 和 C_j 分别为 i 组元和 j 组元的摩尔分数; H_{AB} 是原子对的混合焓, 体系中各合金元素间的混合焓见表 2; r_i 为 i 组元的原子半径; \bar{r} 为摩尔平均原子半径; T_m 为摩尔平均熔点。表 3 为各涂层的 ΔS_{mix} 、 ΔH_{mix} 、 δ 、 Ω 和 VEC 的计算结果。

表2 合金元素间的混合焓^[25](单位:kJ/mol)

Table 2 Mixing enthalpy of element pairs (unit: kJ/mol)

Element (atomic radii/nm)	Mo	Fe	Cr	Ti	W	Si	Al
Mo(0.136)	—	-2	0	-4	0	-35	-5
Fe(0.124)		—	-1	-17	0	-35	-11
Cr(0.125)			—	-7	1	-20	-10
Ti(0.145)				—	-6	-66	-30
W(0.137)					—	-31	-2
Si(0.117)						—	-19
Al(0.143)							—

表3 涂层的 ΔS_{mix} 、 ΔH_{mix} 、 δ 、 Ω 和 VEC 计算结果

Table 3 Results of ΔS_{mix} , ΔH_{mix} , δ , Ω and VEC of coatings

Coatings	$\Delta S_{\text{mix}} / [\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})]$	$\Delta H_{\text{mix}} / (\text{kJ}/\text{mol})$	δ	Ω	VEC
1 [#]	13.38	-5.76	6.1%	5.8	6.0
2 [#]	14.90	-24.89	7.5%	1.4	5.7
3 [#]	14.90	-12.56	6.0%	2.7	5.5
4 [#]	16.18	-24.57	7.3%	1.4	5.3

由表3中数据可以看出,1[#]和3[#]涂层满足形成单一BCC固溶体高熵合金的条件,而2[#]和4[#]涂层的 δ 值和 ΔH_{mix} 却不满足该条件,但各涂层的VEC值都在形成BCC相的范围内。这与XRD的测试结果是一致的,各涂层的主体相都是BCC相,添加Si的2[#]和4[#]涂层之所以未形成单一的BCC相结构是由于Si的原子半径小,使得 δ 值增大,而且Si与合金系中其他元素间具有较大的负混合焓,原子间吸引力较强,易形成含Si的金属间化合物。

3.2 显微组织分析

MoFeCrTiW_{Si}Al₁激光熔覆高熵合金涂层的SEM形貌如图2所示。1[#]和4[#]涂层组织未呈现出典型的激光熔覆枝晶组织,整个涂层全部为等轴晶,其上分布有少量颗粒相[如图2(a)和(d)],但4[#]涂层组织较细;2[#]涂层呈现黑白相间的共晶组织特征[如图2(b)];3[#]涂层组织为的树枝晶[如图2(c)]。对比发现3涂层的组织最细小,说明Al的添加有助于细化涂层组织。

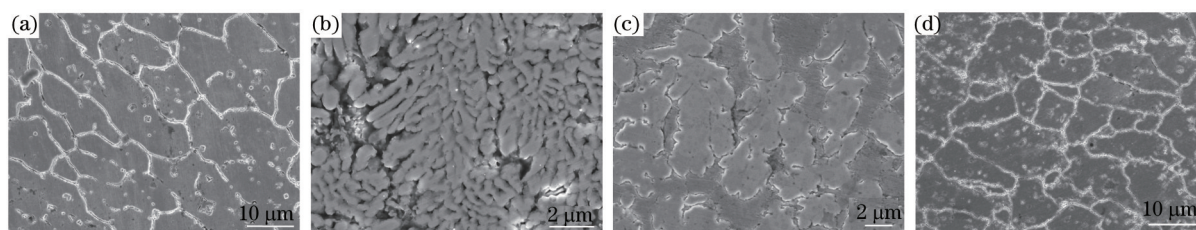


图2 激光熔覆 MoFeCrTiW_{Si}Al₁高熵合金涂层SEM形貌。(a) MoFeCrTiW; (b) MoFeCrTiWSi; (c) MoFeCrTiWAl; (d) MoFeCrTiWSiAl

Fig.2 SEM images of MoFeCrTiW_{Si}Al₁ high-entropy alloy coatings. (a) MoFeCrTiW; (b) MoFeCrTiWSi; (c) MoFeCrTiWAl; (d) MoFeCrTiWSiAl

对各合金涂层进行线扫描表明,基材中的Fe元素对激光熔覆高熵合金涂层有一定的稀释作用。图3为MoFeCrTiW_{Si}Al₁高熵合金涂层的线扫描结果,可以发现,涂层内Fe元素含量明显高于其他元素的含量,从涂层底部到表面Fe元素含量逐渐减少。涂层内的Al元素分布较均匀,但其含量远低于合金的理论原子百分含量。Fe元素含量明显增多是由于在激光熔覆过程中基材表面发生部分熔化,导致一定量的Fe元素进入熔池内部,最终凝固的涂层中Fe元素含量升高。Al含量明显偏低则是由于Al的熔点远低于激光束光斑中心的温度,在激光束照射下,部分Al将发生烧损,而且Al易于氧化成密度低的Al₂O₃,在熔池内部液态金属的对流搅动下,会上浮于熔池表面以浮渣形式排出,这些均导致涂层中Al的含量偏低。

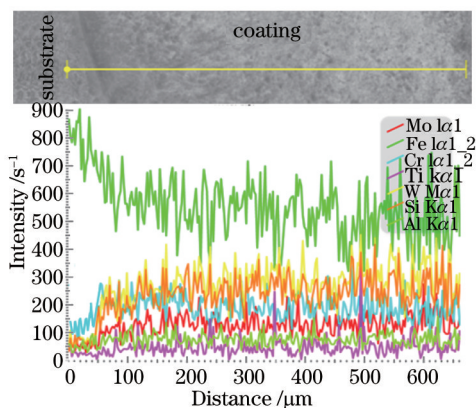


图3 MoFeCrTiWSiAl高熵合金涂层的线扫描

Fig.3 Line scanning of MoFeCrTiWSiAl high-entropy alloy coating

3.3 耐磨性分析

图4是激光熔覆 MoFeCrTiWSi_xAl_y涂层耐磨性试验结果,各高熵合金涂层均具有较高的耐磨性,其中单独添加Si的2[#]合金涂层具有最佳的耐磨性。其次为4[#]和1[#]合金涂层,3[#]合金涂层耐磨性最低。涂层耐磨性能的差异与其组织是密切相关的,如前所述,3[#]涂层为单相 BCC 结构,而其他三种涂层中除了主体相 BCC 外,都还有一定量的金属间化合物形成,这使得涂层的耐磨性得到明显提高,这一结果也与课题组前期研究的涂层显微硬度分布是吻合的^[26]。

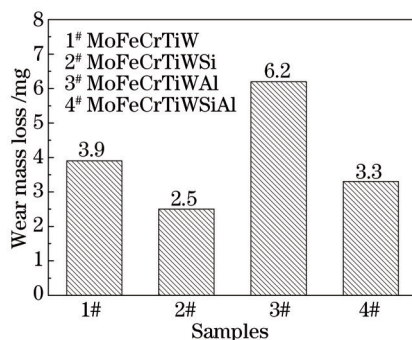


图4 MoFeCrTiWSi_xAl_y涂层磨损失重

Fig.4 Wear weight-loss of MoFeCrTiWSi_xAl_y coatings

3.4 高温抗氧化性分析

图5是 MoFeCrTiWSi_xAl_y系高熵合金涂层的 800 °C 恒温氧化动力学曲线。可见,在 800 °C 恒温氧化时,高熵合金涂层的恒温氧化动力学曲线基本呈抛物线型,在最初的 15 h 内氧化增重速度较快,之后曲线趋于平缓,在 800 °C 恒温氧化 40 h 后,1[#]~4[#]涂层的氧化增重分别达 0.617 mg/cm²、0.408 mg/cm²、0.348 mg/cm²和 0.305 mg/cm²,

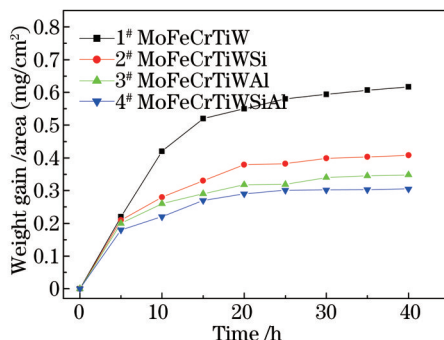


图5 激光熔覆 MoFeCrTiWSi_xAl_y系高熵合金涂层的氧化动力学曲线

Fig.5 Oxidation kinetics curves of MoFeCrTiWSi_xAl_y HEA coatings

随着 Si、Al 的添加,涂层抗氧化性能也得到进一步提高,Al 元素增强合金涂层的高温抗氧化性的作用更大。

在氧化初期,氧分子将选择性地与涂层中的元素形成对应的氧化物,当氧化层覆盖整个试样表面时,由于氧化层的阻隔作用,氧化的继续进行必须依靠原子的扩散,因此,材料表面氧化膜的连续性与完整性是影响离子扩散的主要因素,可用氧化物的体积与形成该氧化物消耗金属的体积之比(PBR, f_{PBR})作为判断氧化膜完整性的一个重要判据^[27]。对于纯金属,其 PBR 值可用(6)式计算,MoFeCrTiW_xSi_yAl_z合金体系中各元素的 PBR 值见表 4。

$$f_{\text{PBR}} = \frac{V_{\text{ox}}}{V_{\text{M}}} = \frac{M\rho_{\text{M}}}{nA\rho_{\text{ox}}}, \quad (6)$$

式中 M 为氧化物分子量; ρ_{M} 为金属的密度; n 为氧化物分子中金属原子数目; A 为金属原子量; ρ_{ox} 为氧化物密度。

表 4 MoFeCrTiW_xSi_yAl_z系合金涂层中氧化物的 PBR 值

Table 4 Value of PBR for the oxides of MoFeCrTiW_xSi_yAl_z alloy coatings

Oxide	α -Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	β -WO ₃	MoO ₃
PBR	1.28	1.71	1.88	2.02	2.14	2.1	3.38	3.29

具有保护性能氧化物的 PBR 值应在 1~2 范围内。对于 1[#]涂层,各元素发生选择性氧化的顺序依次为:Ti>Cr>Fe>Mo>W^[28],氧化时,PBR 值小于 2 的 TiO₂和 PBR 值略大于 2 的 Cr₂O₃、Fe₂O₃将优先在合金表面形核,并沿横向生长,这有助于在合金表面形成连续致密的氧化膜,但随着氧化时间的延长,合金表面部分区域也开始会形成 $f_{\text{PBR}}>3$ 的 WO₃或 MoO₃,这些氧化膜中内应力大,易开裂与剥落,破坏原来连续、致密氧化膜的保护性^[28],使得 1[#]涂层的高温抗氧化性有所降低。对于 2[#]、3[#]和 4[#]涂层,随着 Si、Al 的添加,体系中 W、Mo 的含量也逐渐减少,相应地减少了复合氧化膜中 WO₃和 MoO₃的含量,从而减少了 WO₃和 MoO₃的应力膨胀对氧化膜的破坏。并且抗氧化性优异的 α -Al₂O₃和 SiO₂增加了 Cr₂O₃氧化膜的致密度,使复合氧化膜具有屏障作用。同时,高熔点的 α -Al₂O₃和 SiO₂还可增加氧化膜的热稳定性,氧化膜抗剥落性大大增强,因此,添加 Si、Al 后高熵合金涂层的抗高温氧化能力极大提高。

4 结 论

- 1) 激光熔覆 MoFeCrTiW_xSi_yAl_z系高熵合金涂层的主体相均为 BCC 相,Si、Al 的加入,可使 BCC 相的衍射主峰向右偏移,晶格常数减小。添加 Si 可促进金属间化合物的形成,而 Al 的添加则可抑制金属间化合物的形成;
- 2) 激光熔覆 MoFeCrTiW 高熵合金涂层的组织为等轴晶,MoFeCrTiW_xSi_y高熵合金涂层呈现出共晶组织特征,MoFeCrTiWAl 高熵合金涂层组织为细小树枝晶,MoFeCrTiW_xSi_yAl_z高熵合金涂层组织为等轴晶,添加 Al 后可细化组织;
- 3) 添加 Si 可提高 MoFeCrTiW 涂层的耐磨性,而添加 Al 则可使涂层的耐磨性降低;
- 4) MoFeCrTiW_xSi_yAl_z系高熵合金涂层在 800 °C 氧化 40 h 后,各涂层的高温抗氧化性能均较高,Si、Al 的添加可进一步提高其高温抗氧化性。

参 考 文 献

- 1 Chai Longshun, Wang Cunshan, Han Liying, *et al.*. Influence of nano-TiC/C content on microstructure and properties of laser clad Ni-based alloy coatings[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1203003.
柴龙顺,王存山,韩立影,等. 纳米 TiC/C 对激光熔覆镍基金属涂层组织和性能的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1203003.
- 2 Yang Jiaoxi, Wen Qiang, Li Ziyang, *et al.*. Influence of Ni addition on the microstructures and properties of laser clad CuAl10 coatings [J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(3): 0306006.
杨胶溪,文强,李子阳,等. 添加 Ni 对激光熔覆 CuAl10 铜合金组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0306006.
- 3 Liu Haiqing, Liu Xiubo, Meng Xiangjun, *et al.*. Study on γ -NiCrAlTi/TiC+TiWC₂/CrS+Ti₂CS high-temperature self-lubricating wear resistant composite coating on Ti-6Al-4V by laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(3): 0303005.
刘海青,刘秀波,孟祥军,等. Ti-6Al-4V 合金激光熔覆 γ -NiCrAlTi/TiC+TiWC₂/CrS+Ti₂CS 高温自润滑耐磨复合涂层研究[J]. 中国激光, 2014, 41(3): 0303005.
- 4 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.
- 5 Xu X D, Liu P, Guo S, *et al.*. Nanoscale phase separation in a fcc-based CoCrCuFeNiAl_{0.5} high-entropy alloy[J]. *Acta Materialia*, 2015, 84: 145–152.
- 6 Liu W H, He J Y, Huang H L, *et al.*. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys[J]. *Intermetallics*, 2015, 60: 1–8.
- 7 Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty B S. Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 460(1–2): 253 – 257.
- 8 Zhao Ruifeng, Li Hongju, Ren Bo, *et al.*. Microstructure and properties of AlCrMnMoNiZr(B_{0.1}) high entropy alloy prepared by powder metallurgy process[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2013, 33(3): 288–292.
赵瑞峰, 李红菊, 任 波, 等. 粉末冶金制备 AlCrMnMoNiZr(B_{0.1})合金的组织与性能[J]. *特种铸造及有色合金*, 2013, 33(3): 288–292.
- 9 Wang L M, Chen C C, Yeh J W, *et al.*. The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni₁Co_{0.6}Fe_{0.2}Cr₇Si₂AlTi_{0.2} high-entropy alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 880–885.
- 10 Yao C Z, Zhang P, Liu M, *et al.*. Electro chemical preparation and magnetic study of Bi–Fe–Co–Ni–Mn high entropy alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(28): 8359–8365.
- 11 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(1): 71–76.
- 12 Zhang Hui, Pan Ye, He Yizhu. Laser cladding FeCoNiCrAl₂Si high-entropy alloy coating[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(8): 1075–1079.
张 晖, 潘 冶, 何宜柱. 激光熔覆 FeCoNiCrAl₂Si 高熵合金涂层[J]. *金属学报*, 2011, 47(8): 1075–1079.
- 13 Zhang H, Pan Y, He Y Z, *et al.*. Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(6): 2259–2263.
- 14 Zhang H, Pan Y, He Y Z. Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Materials and Design*, 2011, 32(4): 1910–1915.
- 15 Zhang H, He Y Z, Pan Y. Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0.5} high-entropy alloy by martensite strengthening[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(4): 342–345.
- 16 Qiu Xingwu, Zhang Yunpeng, Liu Chunchuang. Microstructure and properties of Al₂CrFeCo₂CuNiTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2013, 18(5): 735–740.
邱星武, 张云鹏, 刘春阁. 激光熔覆法制备 Al₂CrFeCo₂CuNiTi 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.
- 17 Qiu X W, Liu C G. Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNi₂ high-entropy alloys prepared by laser cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 553: 216–220.
- 18 Weng Ziqing, Dong Gang, Zhang Qunli, *et al.*. Effects of annealing on microstructure and properties of FeCrNiCoMn high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(3): 0303002.
翁子清, 董 刚, 张群莉, 等. 退火对激光熔覆 FeCrNiCoMn 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2014, 41(3): 0303002.
- 19 Zhang Song, Wu Chenliang, Yi Junzhen, *et al.*. Study on microstructure and performance of a Fe₂CoCrAlCu/Q235 laser alloying coatings [J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(8): 0803006.
张 松, 吴臣亮, 伊俊振, 等. Fe₂CoCrAlCu/Q235 激光合金化层组织及性能研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(8): 0803006.
- 20 Huang Can. Investigation of Laser Clad TiCrAlSi System Multi-Principal Element Alloys on Titanium Alloy[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2012.
黄 灿. 钛合金表面激光熔覆 TiCrAlSi 系多主元合金涂层的研究[D]. 北京: 有色金属研究总院, 2012.
- 21 Wang F J, Zhang Y, Chen G L. Atomic packing efficiency and phase transition in a high entropy alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478(1–2): 321–324.
- 22 Zhu J M, Fu H M, Zhang H F, *et al.*. Synthesis and properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiSi₂ alloys[J]. *Materials Science and Engineering*, 2010, 527(27–28): 7210–7214.
- 23 Yang X, Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132(2–3): 233–238.
- 24 Guo S, Ng C, Lu J, *et al.*. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. *Journal of Applied*

- Physics, 2011, 109: 103505.
- 25 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.
- 26 An Xulong, Liu Qibin, Zheng Bo. Microstructure and properties of laser cladding high entropy alloy MoFeCrTiWAl₃Si₃ coating[J]. Infrared and Laser Engineering, 2014, 43(4): 1140–1144.
- 安旭龙, 刘其斌, 郑 波. 激光熔覆制备高熵合金 MoFeCrTiWAl₃Si₃涂层的组织与性能[J]. 红外与激光工程, 2014: 43(4): 1140–1144.
- 27 Pilling N B, Bedworth R E. The oxidation of metals in high temperature[J]. Journal of Institute of Metals, 1923, 29: 529.
- 28 Li Tiefan. High-temperature oxidation and hot corrosion of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

栏目编辑: 宋梅梅