

激光熔覆技术制备高熵合金涂层研究进展

黄留飞, 孙耀宁*, 王国建

新疆大学机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830046

摘要 多主元高熵合金的发现打破了传统多组元合金中存在复杂金属间化合物的桎梏, 利用其特有的高熵效应可以生成简单且综合性能优异的相结构。基于该特性, 高熵合金具有优异的力学性能、高温性能和耐腐蚀性能等。介绍了高熵合金的成分调控, 综述了激光熔覆技术制备高硬度、热稳定及抗高温氧化、耐腐蚀、耐磨损高熵合金涂层的研究现状, 展望了激光熔覆高熵合金涂层的发展前景。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 高熵合金; 涂层; 成分调控

中图分类号 TG178

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.240003

Research Progress of Laser Cladding High-Entropy Alloy Coating

Huang Liufei, Sun Yaoning*, Wang Guojian

School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830046, China

Abstract The discovery of multi-principal high-entropy alloys breaks the shackles of complex intermetallic compounds produced by the traditional multi-component alloys. Based on its unique high-entropy effect, a simple phase structure that exhibits excellent comprehensive performance can be generated. The high-entropy alloys exhibit many unique properties, including mechanical properties, high-temperature properties, and corrosion resistance. This study introduces the composition control of high-entropy alloys. Further, the research status of high-entropy alloy coatings, which are prepared using the laser cladding technology, with high hardness, thermal stability, high-temperature oxidation resistance, corrosion resistance, and wear resistance is reviewed. The development foreground of the laser cladding high-entropy alloy coatings is prospected.

Key words laser technique; laser cladding; high-entropy alloy; coatings; composition control

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 140.3460

1 引言

具有四大独特效应^[1]的高熵合金是近年来新兴的合金材料。1993年, Greer^[2]首次提出了合金中的元素越多, 合金选择可行晶体结构的机会就越小这一论断; 2004年, Yeh等^[3]和 Cantor等^[4]分别公开发表了关于高熵合金的研究成果, Yeh等^[3]将高熵合金定义为由 5~13 个主元组成的合金, 且每个主元的原子分数为 5%~35%。高熵合金主元的高混乱度增强了固溶体的相稳定性, 可促使合金形成固溶体, 因此具有简单的相结构。

目前, 高熵合金的研究主要集中于三维(块体)、

二维(涂层、薄膜)、一维(丝材)、零维(粉末)材料的制备上。二维高熵合金具有节约材料、综合性能优异、制备工艺成熟以及防护基体材料等诸多优点, 制备方法^[5]主要包括激光熔覆^[6-7]、喷涂^[8]、沉积^[9-10]、磁控溅射^[11]等。采用激光熔覆技术制备高熵合金涂层是实现高熵合金性能的主要途径之一, 激光熔覆高熵合金具有变形小、致密度高、稀释率低以及可与基材实现冶金结合等特点。

2 高熵合金的成分调控

2.1 元素选择

虽然高熵合金的组成元素有限, 但元素组合的

收稿日期: 2019-04-22; 修回日期: 2019-06-18; 录用日期: 2019-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(51465055)

* E-mail: xj_syn@126.com

数量繁多。从制备传统合金的经验来看,多主元高熵合金中各组成元素在含量上的微调会使合金的结构和性能产生巨变。

不同元素具有不同的性质。将 Al、Ti、Mo 等原子半径较大的元素加入合金中可引起晶格畸变,阻碍位错运动,进而提高硬度和强度,有利于得到体心立方结构(BCC)固溶体;将 Cu、Co、Ni 等元素加入合金中有利于生成面心立方结构(FCC)固溶体。Cu 元素易引起晶间偏析,生成具有优异综合性能的纳米相;Co 元素聚集在枝晶间可以起

到黏接剂的作用,提高合金的塑性和耐磨性;Ni 元素可有效提高合金的耐腐蚀性能及抗高温氧化性能。Miracle 等^[12]统计了 37 种高熵合金的主要组成元素及各元素的性质,这些元素包括碱金属(Li)、碱土金属(Be、Mg)、过渡金属(Ag、Au、Co、Cr、Cu、Fe、Hf、Mn、Mo、Nb、Ni、Pd、Rh、Ru、Sc、Ta、Ti、V、W、Y、Zn、Zr)、镧系元素(Dy、Gd、Lu、Nd、Tb、Tm)、类金属(Ge、B、Si)、非金属(C)及金属元素(Al、Sn)。表 1 给出了常用金属、非金属元素的性质及使用频次。

表 1 高熵合金组成元素的性质及其使用频次^[12]

Table 1 Properties and usage frequency of component elements in high-entropy alloys^[12]

Material	Element	Structure	Atom radius /pm	Density /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Frequency
Common metal element	Li	A2 (BCC)	151.94	0.53	7
	Al	A1 (FCC)	143.17	2.70	274
	Ti	A2 (BCC)/A3 (HCP)	146.15	4.50	121
	V	A2 (BCC)	131.60	6.12	70
	Cr	A2 (BCC)/A3 (HCP)	124.91	7.19	301
	Mn	A1 (FCC)/A2 (BCC)	135.00	7.47	101
	Fe	A1 (FCC)/A2 (BCC)	124.12	7.88	348
	Co	A1 (FCC)/A3 (HCP)	125.10	8.84	301
	Ni	A1 (FCC)	124.59	8.91	341
	Cu	A1 (FCC)	127.80	8.94	186
	Mo	A2 (BCC)	136.26	10.23	47
	Zr	A2 (BCC)/A3 (HCP)	160.25	6.51	48
	Nb	A2 (BCC)	142.90	8.58	37
	Ta	A2 (BCC)	143.00	16.68	14
	Sn	A5 (tI4)	162.00	7.29	11
Nonmetallic element	B	A10 (hR105)	82.00	2.46	3
	C	A3 (HCP)	77.30	2.27	7
	Si	A4 (cubic)	115.30	2.33	19

2.2 合金元素对涂层性能的影响

一般认为,增加高熵合金中 Al 元素的含量,有利于促进合金组织从 FCC 到 BCC 的转变,并能改善合金的力学性能^[13-14]。Braeckman 等^[15]对该现象进行了论证:将 Al 元素引入到具有 FCC 晶格的高熵合金中后,会增大合金系统内的晶格畸变,而 BCC 晶格具有较低的致密度,可以容纳体积较大的 Al 原子;Al 原子的核外电子结构有利于其与过渡金属元素之间的键合。Braeckman 等分别研究了 Nb^[15]、Ge^[16]、In^[16] 元素对 CoCrCuFeNi 高熵合金的影响,发现合金会从无元素添加时的 FCC 晶体结构转变为添加后的非晶(或纳米晶)结构。Tsai 等^[17]研究了 Si 元素含量对氮化物涂层(AlCrMoTaTi)的影响,发现随着合金中 Si 元素含量的增加,晶格畸变增大,涂层的致密度显著提升,

硬度可高达 35.5 GPa,如图 1 所示。

Zhang 等^[18]利用激光技术制备了

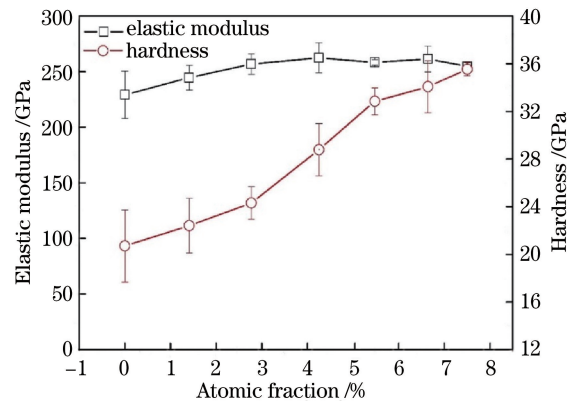


图 1 不同 Si 含量氮化物涂层的硬度和弹性模量^[17]

Fig. 1 Hardness and elastic modulus of nitride coatings with different Si contents^[17]

FeCoCrAlCuV_xNi 高熵合金涂层,研究了 V 元素含量对 FeCoCrAlCuV_xNi($x=0,0.2,0.5,0.8,1.0$)高熵合金相结构的影响,结果表明:当 $x=0$ 或 0.2 时,合金组织为单一的 FCC 结构;当 $x=0.5,0.8,1.0$ 时,合金组织为 FCC/BCC 双相结构。

上述研究结果主要得益于高熵合金的“鸡尾酒效应”,说明材料的优异性能往往由意想不到的协同效应产生。高熵合金的性能无法精确预测,只能从理论[包括主元性质分析、第一性原理、模拟相图预测以及分子动力学模拟等]上大致分析出高熵合金的设计理念。此时,还需要结合高熵合金主元的原子尺寸、电负性、晶体结构等因素的交互作用,再加上大量的实验论证,才能最终找出最优的设计方案。因此,目前高熵合金研究虽然已进入快速发展阶段,但也只是探索了冰山一角,还有广袤的研究空间需要进一步探究。

3 激光熔覆技术制备高熵合金涂层

涂层的质量不仅取决于合金粉末的成分调控,还与激光熔覆技术的工艺参数息息相关^[19]。采用激光技术对金属材料的表面进行处理已经有近 40 年的历史^[20]。一般而言,随着激光功率的增大或扫

描速度的减小^[21],合金粉末和表层基体的熔化速度越快,涂层的稀释率越大,基体元素更多地进入涂层,导致涂层的组织结构发生改变,不利于体现合金粉末本身的性能,违背了涂层的设计初衷。因此,需要考虑激光器的选用以及激光功率大小、送粉方式、扫描速度、光斑直径^[22]、搭接率等激光工艺参数。激光熔覆技术的主要工艺参数总结如下:激光器一般选用 Nd:YAG 固体激光器、CO₂ 激光器及半导体激光器;激光功率为 1.2~3.8 kw;光斑直径为 2.2~6 mm;扫描速度为 150~600 mm/min;搭接率为 30%~50%^[20-25]。

3.1 高硬涂层

传统的固溶体结构有溶剂和溶质之分,高熵合金涂层的组织结构由于主元含量相近而无此区别,且固溶强化效应异常显著,这就决定了涂层的强度与硬度会显著提高。激光熔覆技术的超高功率及超快冷却速率会细化涂层组织中的晶粒,两者结合可以达到相辅相成的作用,进一步提高涂层的强硬度,使金属材料在工程应用中发挥更大的作用。Zhang 等^[10]对比了高熵合金与传统合金的硬度和密度,如图 2 所示。高熵合金与传统合金在密度上差异不大,但前者具有更高的硬度。

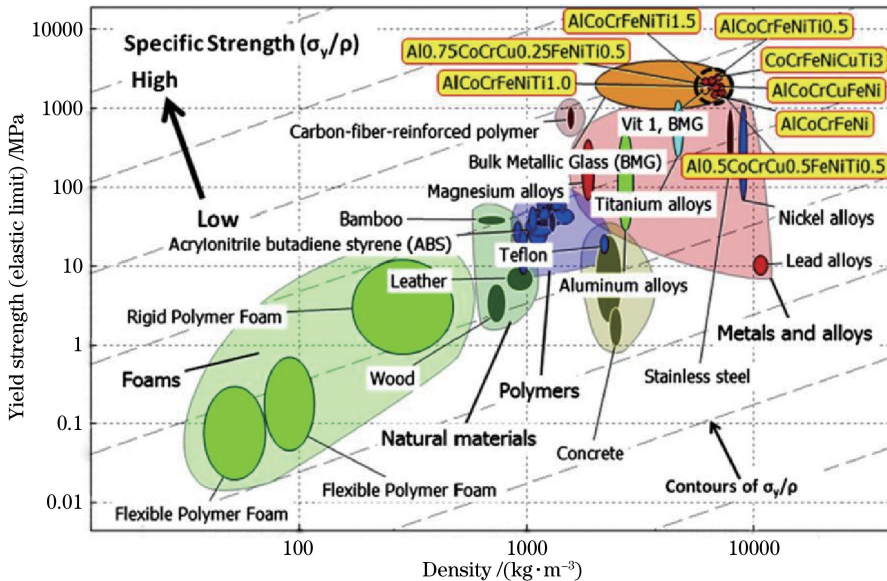


图 2 高熵合金与传统合金的屈服强度与密度^[10]

Fig. 2 Yield strength and density of high-entropy alloys and traditional alloys^[10]

铝合金因具有高比强度而被广泛应用于航空航天领域,但其较低的硬度一直是阻碍铝合金进一步发展的关键问题。Ni 等^[23]就这一问题提出了激光熔覆铝基高熵合金涂层的解决方案,该方案可使涂层的显微硬度达到 750 HV_{0.2}(约为 5 系铝合金基体

的 8 倍),大幅提升了铝合金的使用性能。

碳化物具有高熔点、高硬度等特点,在金属或合金中加入碳化物颗粒是提高基体硬度的有效方法。碳化物增强激光熔覆高熵合金涂层也是提高涂层硬度的可行方法。目前,碳化物增强的方式主要有两

种。一是直接在合金中添加碳化物颗粒。Li 等^[24]采用激光熔覆技术制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层,结果发现:添加 NbC 颗粒前,组织由 BCC 和 FCC 固溶体组成;添加质量分数为 10% 的 NbC 颗粒后,组织由 BCC、FCC 和 NbC 相组成,且 FCC 相的比例较添加 NbC 颗粒前有所降低;添加质量分数为 20% 的 NbC 颗粒后,FCC 相的比例进一步降低,而 BCC 相的比例有所升高。这说明 NbC 颗粒的加入可以抑制 FCC 相的生成。NbC 颗粒主要分布在高熵合金的晶界处,这样不仅可以抑制晶粒生长,促进微小等轴晶的长成,还可以阻碍晶体的位错滑移,因此涂层的显微硬度显著提高,为 525 HV,超过了基体硬度的 3 倍。二是在高熵合金涂层中原位生成 MC 型碳化物增强相。郭亚雄等^[25]在 $W_6Mo_5Cr_4V_2$ 钢基体上利用激光熔覆技术制备了 AlCrFeNb₃MoTiW 高熵合金涂层,该涂层主要由硬度较高的 BCC 固溶体相、MC 型碳化物 (NbC、TiC、MoC、W₂C) 增强相及少量 Laves 相组成;与基体相比,涂层的力学性能明显提高,室温下的平均硬度可达 700 HV_{0.2} 以上。

目前,高熵合金涂层的硬度已经达到很高的水平,但随着其硬度的逐渐提高,其塑、韧性变得越来越差,使用性能反而不佳,因此,在提升涂层硬度的同时保证其塑、韧性是今后的研究重点。

3.2 热稳定及抗高温氧化涂层

高温氧化与高温蠕变行为是制约金属材料在高温环境中服役的重要因素。金属材料在高温环境下服役是不可避免的,而且航空航天、石油化工、冶金等环境决定了研发具有优异热稳定及抗高温氧化性能的合金迫在眉睫。许多高熵合金在高温下能保持较高的强度和硬度^[26-27],如图 3 所示。部分高熵合金涂层的抗高温氧化性与优质镍基热障涂层相当,尤其是温度在 800 °C 以上时,高熵合金具有更明显的优势。

Chang 等^[28]使用激光熔覆技术制备了 FeCr_xCoNiB($x=0.5,1,1.5,2,3$)高熵合金涂层,结果发现:该涂层在 900 °C 退火 5 h 前后的内部相结构保持不变,均由 FCC 固溶体相和硼化物组成;当 $x=3$ 时,涂层退火后的硬度降低了 6%,表明涂层具有良好的热稳定及高温抗软化性能。将该涂层加热至 900 °C,保温 10 h 后随炉冷却,反复进行 4 次,以检测涂层的抗高温氧化性能,结果显示:5 种不同 Cr 含量涂层的抗高温氧化性远高于 45 钢基材;经 3 次氧化循环后,($x=0.5,1,1.5$)涂层的氧化物增量

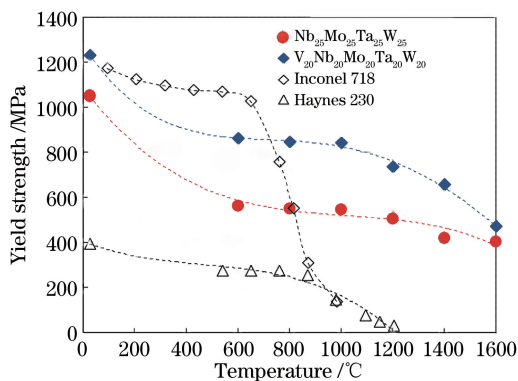


图 3 高熔点高熵合金与传统镍基高温合金的高温压缩性能对比图^[26]

Fig. 3 Comparison of high-temperature compression performances of high-melting-point and high-entropy alloys and traditional nickel-based high-temperature alloys^[26]

明显高于($x=2,3$)涂层,表明后者具有更好的抗高温氧化性能。Huang 等^[29]使用激光熔覆技术制备了 TiVCrAlSi 高熵合金涂层,然后将涂层与基体在 880 °C 下退火 24 h,计算它们的氧化增重,结果显示,涂层的氧化增重远低于基材,且基体与涂层氧化增重的差值随着时间延长而逐步增大,说明涂层具有良好的抗高温氧化性能。

常见的高温合金只能服役在 1000 °C 左右的环境中,但实际上许多环境温度达到 2000 °C 以上,该温度显然超过了许多金属的熔点,因此金属高温合金很难取得突破性进展。目前,中南大学范景莲研发了一种轻质难熔金属基复合材料,该材料可以接受 3000 °C 以上高温,实现了金属高温合金的突破,并为后续研究提供了新思路,难熔高熵合金基高温复合材料将是一个非常具有潜力的发展方向。

3.3 耐腐蚀涂层

金属工程材料的腐蚀是困扰业界已久的问题,在材料表面制备涂层是预防材料腐蚀常用的方法之一。传统合金一般由多相组成,而且相与相之间通常存在电位差,容易形成腐蚀微电池,进而导致材料的耐蚀性能降低。因此,具有简单固溶体结构的高熵合金比多相合金具有更高的耐腐蚀性能。Kao 等^[30]发现,Al_xCoCrFeNi 等高熵合金具有低的腐蚀电流和高的腐蚀电位,在耐腐蚀性能方面表现优异,特别是含有 Al、Ti、Cr、Ni、Co、Fe、Cu 元素的高熵合金,如图 4 所示。

Jiang 等^[31]利用激光熔覆技术制备了 AlCoCr_xFeNi($x=0.50,0.75,1.00,1.50,2.00$)高熵合金涂层,研究了涂层组织的腐蚀行为演变,结果发

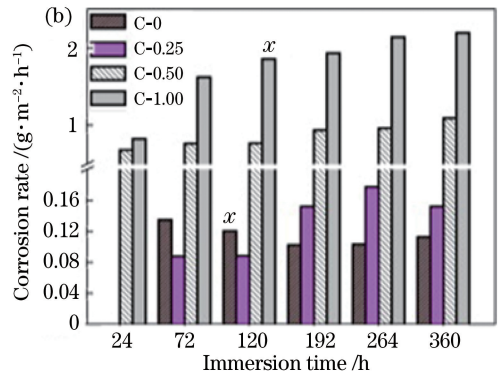
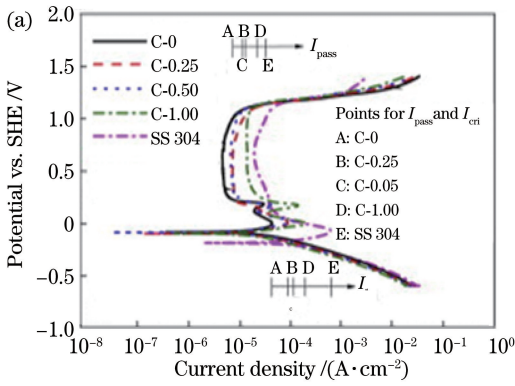


图4 Al_xCoCrFeNi 高熵合金和 SS 304 不锈钢的耐腐蚀性能^[30]。(a)室温下的极化曲线；
(b) Al_xCoCrFeNi 高熵合金浸泡时间与腐蚀速率的关系

Fig. 4 Corrosion resistance of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloy and SS 304 stainless steel^[30]. (a) Polarization curves at room temperature; (b) relation between soaking time and corrosion rate of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloy

现:在 0.1 mol/L HCl 和 3.5% NaCl(质量分数)溶液中,随着 Cr 元素的增加,涂层的耐腐蚀性能先提高后降低,当 $x=1.50$ 时,涂层具有最佳的耐腐蚀性能。Liu 等^[32]在 AlCoCrFeNi 高熵合金的基础上添加 Ti 元素,采用激光熔覆技术在 45 钢基体上制备了 AlCoCrFeNiTi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 高熵合金涂层,发现随着 Ti 元素的引入,涂层在腐蚀过程中出现钝化行为,钝化膜的组分包括 Al₂O₃、TiO₂、Ti₂O₃、Cr₂O₃ 和 Cr(OH)₃; $x=1$ 时,涂层具有最低的腐蚀电流密度 I_{corr} (2.164×10^{-6} A/cm²) 和腐蚀速率 V_{corr} [0.0226 g/(m²·h)],此时涂层的耐腐蚀性能最佳。邱星武等^[33]在 AlCoCrFeNiTi 高熵合金的基础上添加 Cu 元素制备了 Al₂CrFeCoCuNi_xTi 高熵合金涂层,与基体 Q235 钢相比,涂层的自腐蚀电流密度大幅降低,说明该涂层具有优异的耐腐蚀性能。这是由于 Al₂CrFeCoCuNi_xTi 高熵合金中含有 Cr、Ni、Fe、Ti (易钝化金属)元素,涂层表现出一定的钝化效果,且 Al 元素在涂层表面形成的 Al₂O₃ 或 Al₂O₃·H₂O 膜也会使涂层具有较好的耐腐蚀性能。

3.4 耐磨涂层

Chuang 等^[34]研究了 Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y 系列高熵合金的耐磨性能,发现该系高熵合金的耐磨性能至少是传统耐磨钢的两倍,如图 5 所示。另外,高熵合金的高硬度、热稳定性等特性也是其具有较高耐磨性能的主要原因。

Huang 等^[35]在钛铝合金基体上利用激光熔覆技术制备了 TiVCrAlSi 高熵合金涂层,实验结果表明,涂层的比磨损率远低于基体,耐磨性能显著高于基体。这主要是因为:1)激光熔覆技术使涂层

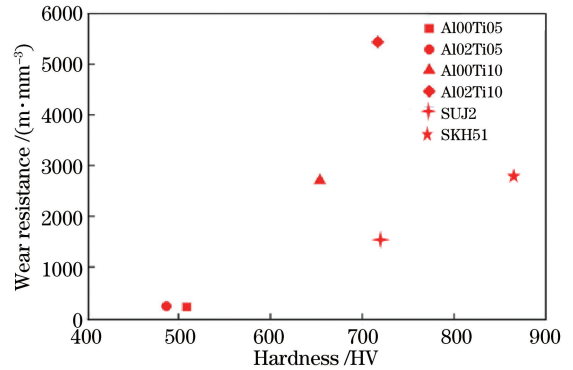


图 5 Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y 高熵合金与传统耐磨钢的耐磨性能比较^[34]

Fig. 5 Comparison of wear resistance between Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloy and traditional wear-resistant steel^[34]

组织更加细小,高熵合金的固溶强化作用使涂层硬度显著提高,从而提高了耐磨性能;2)涂层组织中原位生成了硅化物硬质相,其平均硬度高达 1108 HV,约为基体的两倍,这是涂层耐磨性能提升的主要原因。

高熵合金涂层的抗高温磨损行为也是目前的研究热点。Shu 等^[36]利用激光熔覆技术制备了 Co₃₄Cr₂₉B₁₄Fe₈Ni₈Si₇ 高熵合金非晶涂层,其中上表面非晶相含量(体积分数)高达 85.1%。非晶涂层具有更高的抗高温软化性能,其在高温下的磨损机制由结晶层的黏着磨损变为非晶层的磨粒磨损,非晶涂层的磨损质量相比结晶涂层降低了 10%。郭亚雄等^[37]制备了高熔点 AlCrFeMoNb_xTiW 高熵合金涂层,该涂层由硬度较高的 BCC 固溶体相、(Nb, Ti)C 增强相及 Laves 相组成,具有优异的耐磨性能。

4 结束语

高熵合金具有高硬度、高塑韧性、耐磨性、抗高温氧化性等一系列优异的力学性能。激光熔覆技术与高熵合金的结合是表面改性技术的新尝试,也是发挥高熵合金卓越性能的新方式。然而,效率问题是阻碍激光熔覆技术广泛应用的最关键因素。一般情况下,激光熔覆技术的扫描速度为 0.5~2 m/s,且激光光斑直径较小,单位时间内激光的扫描面积十分有限,因此设计效率更高的激光器是未来的研究重点。有报道称德国科研人员已开发出了一种超高速激光熔覆技术,其扫描速度相比常规的激光熔覆技术提高了近 100 倍,可以大幅提升工作效率,促进了激光熔覆技术的工业化应用。

激光熔覆技术具有极短的作用时间和极快的冷却速率,制备的涂层有一定几率生成非晶组织,高熵合金的自身特性也有利于组织非晶化,因此利用激光熔覆技术制备高熵合金非晶涂层也是目前的研究热点。迄今为止,国内外研究人员已采用激光熔覆技术成功制备了许多高熵合金非晶涂层,包括 FeCrCoNiSiB、FeCoNiZrSiB、FeNiBSiNb、FeCoBSiCNb、FeCrMoWCMnSiB、NiFeBSiNb、CuTiZrNiSnSi 和 ZrAlNiCu 高熵合金涂层等。然而,非晶涂层的制备还有许多不确定性,与元素选择、激光工艺参数等有密切的关联,有待进一步研究。另外,目前制备出的非晶涂层只是涂层中含有部分非晶组织,多则 80%(体积分数)以上,少则 30%(体积分数)以下,并非完全意义上的非晶涂层,且非晶涂层也没有完全达到可控制备,后续研究还需进一步完善。

高熵合金是多主元的,不属于廉价金属,且高熵合金具有许多超乎寻常的特性,其服役环境也非普通应用环境。高熵合金涂层多应用于极限特种环境或多场耦合环境,如极低温、超高温等环境。此外,高熵合金涂层还要具备超高强、超塑性等一系列极限性能,将这些性能做到极致也是不容易的。近日,科研人员研究出的 MoSiBTiC 超高温高熵合金在 1400~1600 °C 具有优异的高温强度,是一种新型超高温材料。

超级高熵合金是近两年提出的新概念,通常是指具有高强度与高塑韧性的高熵合金。传统的金属及合金基本不能兼顾高强度和高塑韧性,但实际服役环境需要合金材料同时满足这两种性能,从而极大地限制了传统合金的发展。幸运的是,研究

人员现已经研究出了许多两种性能兼顾的高熵合金,例如“非晶”和“共晶”高熵合金。超级高熵合金的优异性能和使用前景不言而喻,超级高熵合金涂层的研究还鲜有报道,这是一块肥沃的研究宝地。

参 考 文 献

- [1] Yeh J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. *Annales de Chimie Science des Materiaux (Paris)*, 2006, 31(6): 633-648.
- [2] Greer A L. Confusion by design[J]. *Nature*, 1993, 366(6453): 303-304.
- [3] 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.
- [4] Cantor B, Chang I T H, Knight P, *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375/376/377: 213-218.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Zhang H, Wu W F, He Y Z, *et al.* Formation of core-shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 363: 543-547.
- [8] 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.
- [9] Yao C Z, Zhang P, Liu M, *et al.* Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(28): 8359-8365.
- [10] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, *et al.* Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 61: 1-93.
- [11] Braic M, Braic V, Vladescu A, *et al.* Solid solution or amorphous phase formation in TiZr-based ternary to quinary multi-principal-element films [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24(4): 305-312.

- [12] Miracle D B, Senkov O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448-511.
- [13] 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.
- [14] Wu Z F, Wang X D, Cao Q P, *et al.* Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{Co}_1\text{Cr}_1\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{Ni}_1$ ($x = 0$ and 2.5) high-entropy alloy films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 609: 137-142.
- [15] Braeckman B R, Depla D. Structure formation and properties of sputter deposited $\text{Nb}_x\text{-CoCrCuFeNi}$ high entropy alloy thin films [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646: 810-815.
- [16] Braeckman B R, Misják F, Radnóczy G, *et al.* The influence of Ge and In addition on the phase formation of CoCrCuFeNi high-entropy alloy thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2016, 616: 703-710.
- [17] Tsai D C, Chang Z C, Kuo B H, *et al.* Effects of silicon content on the structure and properties of $(\text{AlCrMoTaTi})\text{N}$ coatings by reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 616: 646-651.
- [18] Zhang S, Wu C L, Zhang C H. Phase evolution characteristics of $\text{FeCoCrAlCuV}_x\text{Ni}$ high entropy alloy coatings by laser high-entropy alloying [J]. *Materials Letters*, 2015, 141: 7-9.
- [19] Liu X M, Guan Z Z. Conditions and factors for obtaining optimum coatings in the laser coating process by a powder feeding method [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1999, 26(5): 470-476.
刘喜明, 关振中. 送粉式激光熔覆获得最佳熔覆层的必要条件及其影响因素 [J]. *中国激光*, 1999, 26(5): 470-476.
- [20] Zhu G X, Zhang A F, Li D C. Effect of process parameters on surface smoothness in laser cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, 37(1): 296-301.
朱刚贤, 张安峰, 李涤尘. 激光熔覆工艺参数对熔覆层表面平整度的影响 [J]. *中国激光*, 2010, 37(1): 296-301.
- [21] Lu Q L, Wang Y F, Li L, *et al.* Effects of scanning speed on microstructures and properties of laser cladding Fe-based amorphous composite coatings [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(2): 0203007.
鲁青龙, 王彦芳, 栗荔, 等. 扫描速度对激光熔覆铁基非晶复合涂层组织与性能的影响 [J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0203007.
- [22] Fu F X, Chang G R, Zhao X X, *et al.* Influence of laser spot diameter on cladding layer cracking [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(3): 031401.
付福兴, 畅庚榕, 赵小侠, 等. 激光光斑直径对熔覆层裂纹的影响 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(3): 031401.
- [23] Ni C, Shi Y, Liu J, *et al.* Characterization of $\text{Al}_{0.5}\text{FeCu}_{0.7}\text{NiCoCr}$ high-entropy alloy coating on aluminum alloy by laser cladding [J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 105: 257-263.
- [24] Li X F, Feng Y H, Liu B, *et al.* Influence of NbC particles on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 788: 485-494.
- [25] Guo Y X, Shang X J, Liu Q B. Phase transformation of $\text{MC/AlCrFeNb}_3\text{MoTiW}$ high entropy alloys composite coating by *in-situ* laser cladding [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2018, 42(8): 807-813.
郭亚雄, 尚晓娟, 刘其斌. 激光原位合成 MC 增强 $\text{AlCrFeNb}_3\text{MoTiW}$ 高熔点高熵合金基复合涂层的高温组织演变 [J]. *稀有金属*, 2018, 42(8): 807-813.
- [26] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M, *et al.* Mechanical properties of $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ and $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ refractory high entropy alloys [J]. *Intermetallics*, 2011, 19(5): 698-706.
- [27] Lu Y P, Dong Y, Guo S, *et al.* A promising new class of high-temperature alloys: eutectic high-entropy alloys [J]. *Scientific Reports*, 2015, 4: 6200.
- [28] Chang F, Cai B J, Zhang C, *et al.* Thermal stability and oxidation resistance of $\text{FeCr}_x\text{CoNiB}$ high-entropy alloys coatings by laser cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 359: 132-140.
- [29] Huang C, Zhang Y Z, Shen J Y, *et al.* Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1389-1395.
- [30] Kao Y F, Lee T D, Chen S K, *et al.* Electrochemical passive properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 1.00$) alloys in sulfuric acids [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 1026-1034.
- [31] 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.
- [32] Liu J, Liu H, Chen P J, *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.
- [33] Qiu X W, Wu M J, Qi Y, *et al.* Microstructure and corrosion resistance of Al₂CrFeCoCuNi_xTi high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Infrared and Laser Engineering, 2018, 47 (7): 0706008.
邱星武, 吴明军, 戚燕, 等. 激光熔覆 Al₂CrFeCoCuNi_xTi高熵合金涂层的组织及耐蚀性能 [J]. 红外与激光工程, 2018, 47(7): 0706008.
- [34] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R, *et al.* Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys [J]. Acta Materialia, 2011, 59(16): 6308-6317.
- [35] Huang C, Zhang Y Z, 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.
- [36] Shu F Y, Wu L, Zhao H Y, *et al.* Microstructure and high-temperature wear mechanism of laser clad CoCrBFeNiSi high-entropy alloy amorphous coating[J]. Materials Letters, 2018, 211: 235-238.
- [37] Guo Y X, Liu Q B, Zhou F. Microstructure and wear resistance of high-melting-point AlCrFeMoNb_xTiW high-entropy alloy coating by laser cladding [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(12): 1327-1332.
郭亚雄, 刘其斌, 周芳. 激光熔覆高熔点 AlCrFeMoNb_xTiW高熵合金涂层组织及耐磨性能 [J]. 稀有金属, 2017, 41(12): 1327-1332.