

https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20250639

激光熔覆高熵合金涂层研究进展

王睿鑫^{1,2}, 张勇^{3,5}, 张诣甜¹, 刘嘉辉¹, 马磊^{4,*}, 韩孝良^{1,2}, 王辉⁶, 宋凯凯^{1,2}

(1 山东大学 低空科学与工程学院, 山东 威海 264209)

(2 山东大学 航空航天高性能复合材料制备及应用山东省高等学校未来产业实验室, 山东 威海 264209)

(3 海军航空大学青岛校区, 山东 青岛 266041)

(4 中国人民解放军 91827 部队, 山东 威海 264200)

(5 中南大学 粉末冶金全国重点实验室, 湖南 长沙 410083)

(6 北京科技大学 新金属材料全国重点实验室, 北京 100083)

摘要: 高熵合金凭借其颠覆性的多主元设计理念展现出优异的综合性能, 是实现结构-功能一体化的理想材料。激光熔覆高熵合金涂层结合高熵合金的性能优势与激光熔覆的技术优势, 实现了表面性能、力学性能和功能性能之间的高质量平衡, 展现出巨大工程应用潜力。本文从激光熔覆高熵合金涂层的“工艺-微观结构-性能”关系及其内在作用机理出发, 总结了制备方法及工艺参数优化策略, 归纳了微观结构特征和性能特点, 揭示了在腐蚀、氧化、磨损等单一及耦合工况下的性能提升机制, 讨论了潜在应用场景, 并对当前应用中亟待解决的问题及未来发展方向进行了展望。

关键词: 激光熔覆, 高熵合金涂层, 制备方法, 微观结构, 极端环境性能

中图分类号: TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-185X

随着科技进步和工业化的发展, 航空航天、海洋船舶、轨道交通等领域装备的服役环境愈加苛刻, 其在超高温、强腐蚀等极端环境下的性能面临严峻挑战。表面涂层技术通过涂覆金属、陶瓷等物质将基材与环境隔离, 避免基材在环境中的性能损失甚至强化基材, 可以有效提高构件的服役性能与使用寿命。然而, 传统涂层还未能较好满足高温腐蚀、腐蚀磨损等耦合条件下的复杂性要求, 亟需开展新型涂层材料体系及其制备研究。

高熵合金 (High-entropy alloy, HEA) 颠覆了传统合金设计理念, 由多种金属作为主要元素形成的固溶体^[1,2]。由于具有拓扑有序、化学无序的结构, 高熵合金的强畸变固溶体中存在诸多独特显微结构, 例如: 高密度的局部化学有序结构^[3-5]、多尺度分层异质结构^[6-8]等, 使得高熵合金可以兼具良好力学性能^[9-11]、耐腐蚀性能^[12-14]、抗氧化性能^[15-17]而在极端环境下表现出良好的综合特性, 将其用作涂层有望突破传统涂层材料的性能瓶颈。

高熵合金涂层的制备方法主要有激光熔覆、热喷涂、磁控溅射等^[18]。其中, 激光熔覆是通过在基材表面添加熔覆材料, 利用高能激光束使之与基材表面薄层一起熔凝而制备涂层^[19]。相较于其他方法制备的涂层, 激光熔覆涂层会与基材形成冶金结合, 因此具有结合强度高的特征^[20]。对于高熵合金, 激光熔覆的高凝固速度可以抑

制由于多主元之间的熔点和结合能力存在差异而在涂层中产生的偏析, 较低的稀释率低和热影响区小可以避免熔覆材料与基材的多主元发生反应而形成复杂有害相。因此, 激光熔覆是一种适宜于制备高质量高熵合金涂层的方法。目前, 已有综述关注了激光熔覆高熵合金涂层的制备工艺、微观结构以及性能, 但是鲜少对他们之间的关系进行详细阐述。本文首先概述激光熔覆高熵合金涂层的制备方法; 其次, 总结微观结构特征和在腐蚀、氧化、磨损等典型条件及耦合条件下的性能特点, 讨论微观结构-性能之间的关系及性能提升机制; 最后, 结合性能特点讨论潜在应用场景。同时, 本文对具有鲜明性能特点的高熵合金涂层体系的制备、结构和性能参数进行总结 (附表 1)。通过对激光熔覆高熵合金涂层的已有研究结果进行综述讨论, 对未来发展方向进行展望, 以为高性能高熵合金涂层的制备及应用提供理论参考。

1 激光熔覆高熵合金涂层的制备方法

1.1 激光熔覆工艺

由附表 1 可知, 激光熔覆高熵合金涂层常用的工艺是激光熔化沉积 (Laser melting deposition, LMD) 和激光粉末床熔融 (Laser powder bed fusion, LPBF)^[21]。激光熔化沉积是激光束照射基材形成熔池, 合金粉末由送粉

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 No.12532003, 国家自然科学基金青年科学基金项目 No.52501232, 山东省优秀青年科学基金项目 (海外) No. 2025HWYQ-012, 新金属材料全国重点实验室开放基金资助课题 No. 2025-Z03

作者简介: 王睿鑫, 女, 1994 年生, 博士, 助理研究员, 山东大学低空科学与工程学院, 山东 威海 264209, E-mail: wangruixin25@sdu.edu.cn

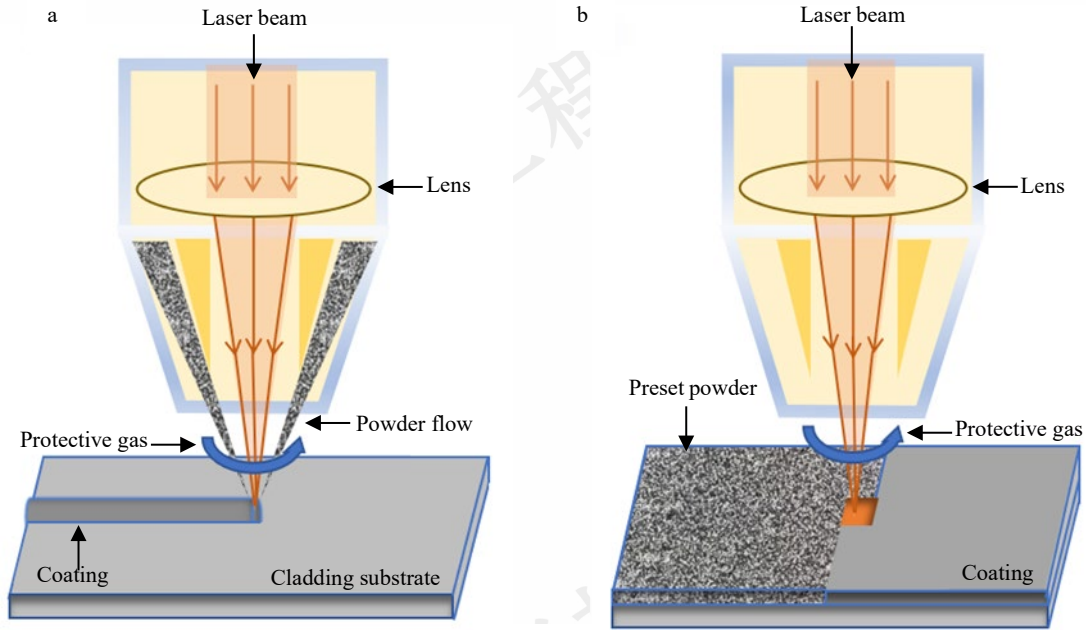


图 1 激光熔覆高熵合金涂层工艺示意图：(a) 激光熔化沉积，(b) 激光粉末床熔

Fig.1 Schematic diagram of laser cladding process for HEA coatings: (a) LMD, (b) LPBF

喷嘴射出，并在激光的作用下进入液态熔池，如图 1a 所示。激光粉末床熔融是将激光照射预先在基材表面铺展好的金属粉末，使金属粉末熔化-凝固后形成涂层，如图 1b 所示。表 1 对比了两种工艺的特点。其中，激光熔化沉积的优点是熔覆效率高、熔覆层质量高，但也存在涂层精度和表面质量较差、需后续加工处理等问题。激光粉末床熔融的涂层精度和表面质量高，但是工艺流程繁琐、需要支撑结构、效率低，更加适合于实验室研究以及小型复杂精密零件的制造。此外，由于激光粉末床熔融的工艺核心是使用刮刀或辊子将极薄的粉末均匀地铺平，如果粉末流动性差，则难以铺成均匀薄层，会降低涂层质量，因此对粉末性能要求极高。对于高熵合金涂层，由于各主元金属的价格相对昂贵，为了降低原料粉末的工艺成本会适度降低粉末的球形度、流动性等性能（详见 1.2 节）。此外，低稀释率意味着更多粉末原料可被用于形成高熵合金涂层而非与基体形成无涂层功效的热影响区，可以提高昂贵高熵合金涂层的使用效率。因此对于粉末要求更加宽松以及具有更低稀释率的激光熔化沉积被更广泛应用，如图 2a 所示。

1.2 原料及其制备方法

激光熔覆高熵合金的原料以粉末为主。由于激光熔覆过程是精密成形的过程，因此对粉末性质有较高要求。

在粉末形状方面，以球形粉为最佳。首先，粉末形状会影响送粉稳定性。球形粉末之间摩擦力小，易于均匀稳定流出，确保了熔覆层厚度均匀，避免孔洞、夹渣。其次，粉末形状影响其与激光的相互作用。球形粉末颗粒表面光滑，对激光的反射相对较低，能量吸收更高效。而不规则粉末颗粒的尖角处易优先过热、气化或氧化，

并可能引入杂质和气孔。此外，球形粉末熔化后形成的液滴表面张力大，更容易聚并和摊开，促进熔覆层的致

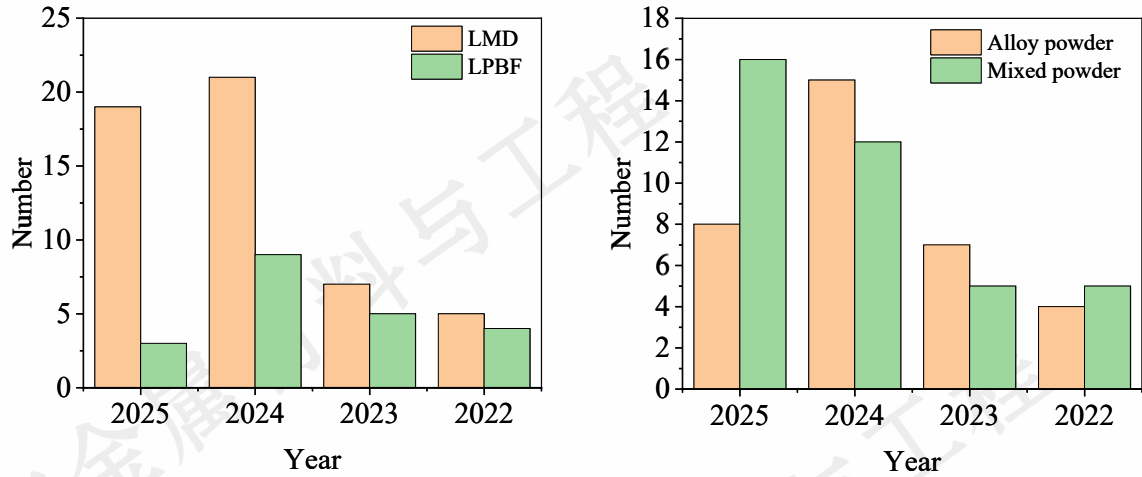
表 1 激光熔覆高熵合金涂层工艺特点

Table 1 Features of laser cladding technologies of HEA coatings

Technology	LMD	LPBF
Feeding mode	Coaxial/off-axis powder feeding	Preset powder spreading
Process	Simultaneous powder feeding, melting and deposition	Powder spreading followed by laser melting
Accuracy	Relatively low, at the millimeter level	High, at the micrometer level
Surface quality	Low	High
Coating quality	High	Low
Cladding speed	100-3000 cm ³ ·h ⁻¹	5-30 cm ³ ·h ⁻¹
Efficiency	High	Low
Raw powder	Spherical or near spherical, 45-150 μm	Spherical, 15-63 μm

密化。值得注意的是，激光融化沉积的过程中粉末依靠载气通过喷嘴输送，只要粉末能被稳定地吹送到熔池里即可融化，因此允许使用近球形、卫星球粉末。

在粉末尺寸方面，以粒径在 45-150 μm 范围内的适中粗细粉末为最佳。过细的粉末，其较大的比表面积和颗粒间较强的范德华力导致易团聚，流动性较差。过粗的粉末，其较大的质量和体积会导致在有限的激光照射时间内无法被完全加热至熔化状态，产生“未熔颗粒”或

图2 (a) 不同激光熔覆工艺和 (b) 不同粉末原料制备的高熵合金涂层数量统计图^[21,22,24-27,30,33-88]Fig.2 Statistical chart of laser cladded HEA coatings prepared by (a) different processes and (b) powder raw materials^[21,22,24-27,30,33-88]

“夹渣”残留在熔覆层中，降低熔覆层的性能。不同激光熔覆工艺对于粉末粒径范围的要求还存在差异。激光粉末床熔融的工艺核心是使用刮刀或辊子将极薄的粉末均匀地铺平，铺粉层厚通常在 20-60 μm ^[22]。过大的粉末颗粒无法满足激光粉末床熔融工艺中粉层的厚度要求，因此需要使用粒径范围在 15-63 μm 的粉末^[23,24]。在激光熔化沉积的过程中，粉末从激光头喷嘴环缝均匀送出，激光光斑和熔池在毫米级，熔池存在时间更长，动态更强，大尺寸和更宽的粒径分布的粉末可以被熔化，通常使用 45-150 μm 粒径范围的粉末^[25,26]。

在制备方法方面，以雾化法和混合法为主。相较于等离子旋转电极法等制备球形粉末的方法，雾化法制备球形粉末的成本低、产能高，粉末颗粒的球形度高、氧含量较低。雾化合金粉末的原料是通过感应熔炼等方法制备的高熵合金锭/棒，具有成分准确、纯净度高、球形度高、粒径分布准确等优点^[27]。然而对于多主元的高熵合金，各主元之间的熔点和结合能力差异较大，较难通过一次熔炼实现较高的成分均匀性，而重熔等工序会增加成本。为了简化制粉流程、降低制备成本，机械混合或球磨混合纯金属粉末或中间合金粉末+纯金属粉末的方法逐渐被广泛采用（图 2b）。混合可以避免机械合金化过程中的冷焊等污染。但是由于混合过程中粉末之间以及粉末与混合设备的容器之间会发生碰撞，导致

粉末发生塑性变形，因此其球形度和尺寸会发生一定改变^[28]，需要通过控制混合条件以改善相关问题^[29]。

1.3 工艺参数及其优化方法

激光熔覆的工艺参数主要有激光功率、扫描速度、搭接率、光斑直径，激光熔化沉积还涉及送粉速率。表 2 总结各工艺参数的定义、单位及其影响。由表可知，各工艺参数都会对激光熔覆的生产效率、能源消耗、涂层质量产生重要影响。更为重要的是，各参数的影响并不是独立的，而是相互关联、相互影响。例如，输入至熔覆原料上的能量大小并不完全是由激光功率所决定，还与扫描速度有关。因此，激光熔覆工艺参数的优化是一个多参数协同优化的过程。

基于实验对激光熔覆高熵合金涂层进行工艺参数的影响以及优化研究常用的方法包括单因素实验、正交实验和响应面法，各方法的核心思想及优缺点总结于表 3。单因素实验通过固定部分参数后探寻其他参数的影响和最佳工艺。例如，控制扫描速度和光斑直径不变探究激光功率对 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层影响的结果表明，当激光功率从 900 W 增加到 2000 W，熔池寿命从 0.7 s 增加到 0.98 s，平均冷却速率从 925 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 下降到 503 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ，涂层的稀释率从 28% 增加到 50%，晶体结构从 BBC/B2 转变 FCC+BCC 双相结构，由此明确激光功率会影响熔覆材料以及基材之间的扩散，从而改变稀释率以及组织

表 2 激光熔覆高熵合金涂层的工艺参数及其影响

Table 2 Process parameters of laser cladded HEA coatings and their influences

Process parameters	Definition	Units	Influence
Laser power	The energy output by the laser	W	Melting degree of powder and matrix
Scanning speed	The speed of laser head relative to the workpiece	mm/s	Cladding efficiency
Lap rate	The degree of overlap between cladding channels	/	Surface finish
Spot diameter	The size of the focused spot of the laser beam	mm	Energy density
Powder feeding rate	The mass of powder conveyed to the molten pool per unit time	g/min	Thickness of cladded layer

表 3 基于实验的激光熔覆高熵合金涂层工艺参数影响分析及优化常用方法

Table 3 Experimental-based analysis and optimization methods for laser cladding process parameters on HEA coatings

Method	Core idea	The number of three-factor and three-level experiments	Advantages	Disadvantage
Single-factor experiment	Change the level of only one factor at a time while keep all the other factors fixed	7-11	A few experiments	Incapableness of interaction analysis Low efficiency
Orthogonal experiment	Orthogonality ensures that every level of each factor can be evenly matched	9	A few experiments Examination of interactions	Incapableness of predictions and fit of nonlinear relationships
Response surface method	Design experimental to establish a continuous mathematical model between factors and responses	15-20	Nonlinear relationships Response prediction Visualization	Lost of xperiments Complex design and analysis

结构^[30]。正交试验根据正交性设计试验，通过极差分析或方差分析判断各因素影响的权重并获得理论上最优的工艺条件。例如，为考察 FeCoNiCrCu 高熵合金涂层激光熔覆的最佳工艺参数，实施了仅需要 16 次试验的 3 因素 4 水平正交试验^[31]。以稀释率为评价指标，通过对单道样品的几何参数进行测量，获得正交实验的极限距离分析表，明确各工艺参数对涂层质量的影响为激光功率>进粉速度>扫描速度，确定出最佳激光熔覆参数为激光功率 1200 W、扫描速度 45 mm/s、送粉速率 10.3 g/min。响应面法根据中心复合设计模型或 Box-Behnken 设计模型等方法设计试验，通过构造多项式函数逼近隐式极限状态函数，获取理论上的最优的工艺参数组合以及响应预测值。例如，在 Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ 高熵合金的激光熔覆工艺优化研究中，使用 Box-Behnken 模型设计 17 组实验^[32]。对稀释率、宽高比、显微硬度和孔隙率进行方差分析的结果表明，稀释率和宽高比的最关键影响因素都是激光功率，显微硬度主要受进料速率的影响，孔隙率的最关键影响因素是扫描速度，且各工艺参数与孔隙率的关系为非线性（图 3）。以高硬度、低孔隙率、适宜稀释率和 W/H 为优化准则，获得最佳加工参数为激光功率 1750.5 W，扫描速度 8.0 mm/s，送粉速率 11.5 g/min。

虽然正交实验等试验方法能够基于数学分析方法减少实验次数、开展复杂关系的分析与参数预测以提升工艺研究的效率与准确度，但是研究成本高、周期长，此外还难以涉及极端参数工况。数值模拟是通过计算机程序求解数学模型近似解的过程，核心在于将复杂问题转换为计算模型后使用差分法、有限元法等数值解法求解，再通过图像显示技术将计算结果以图像的形式直观展示。使用有限元方法对 AlCoCrFeNi_{2.1} 高熵合金涂层的激光熔覆过程进行数值模拟的结果表明，熔覆层与基材之间的结合温度超过了每种金属元素的熔点，因此原料粉末可以充分熔化以与基材形成良好的冶金结合^[33]。根据数值模拟的温度梯度图像（图 4a），参数为激光功率 1500 W、扫描速度 5 mm/s 的样品的熔池宽度（3.213 mm）更接近熔覆层的宽度（3 mm），将其确定为最佳工艺参数。实验结果表明，当激光功率为 1500 W，扫描速度为 5 mm/s 时，合金粉末充分熔化并完全扩散，涂层表面光滑，熔池宽度为 3.182mm，如图 4b 所示，证实了数值模拟在预测以及在工艺优化方面的准确性。值得注意的是，数值模拟方法高度依赖模型的准确性，模拟结果的可靠性完全取决于输入参数、边界条件和所选物理模型的准确性，必须要结合实验来标定和验证以获得最佳效果。

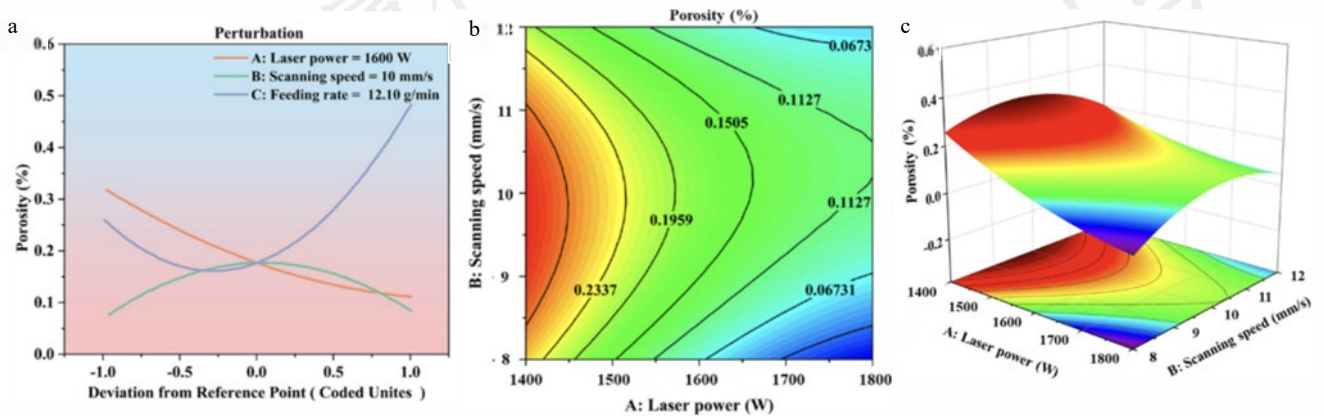


图 3 Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ 高熵合金涂层中激光熔覆工艺参数与孔隙率的 (a) 一维、(b) 二维和 (c) 三维关系图^[36]

Fig.3 (a) 1D, (b) 2D, (c) 3D relationship diagram of process parameters and porosity for Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloy coating^[36]

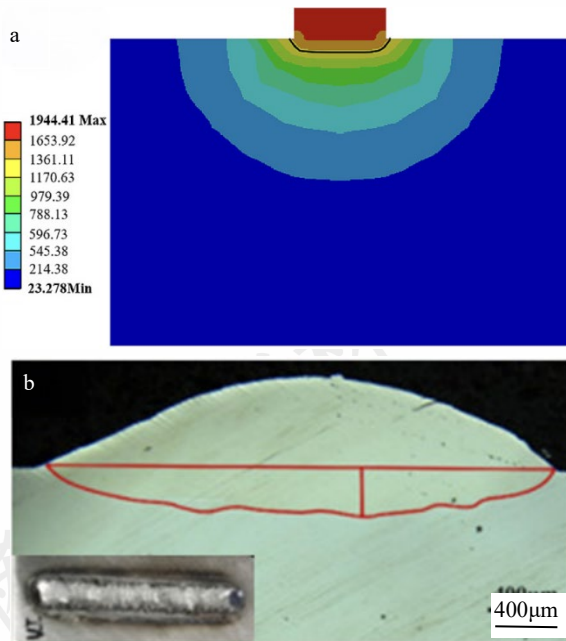


图4 激光熔覆 AlCoCrFeNi_{2.1} 高熵合金涂层的 (a) 模拟温度梯度图像和 (b) 实物及光学显微镜图像^[33]

Fig.4 Laser cladded AlCoCrFeNi_{2.1} HEA coating: (a) simulated temperature gradient image; (b) photo and OM image^[33]

1.4 辅助处理及后处理方法

由于激光熔覆的加热和冷却速度快, 涂层中通常存在元素分布和微观结构不均匀、残余应力以及缺陷。对于多主元的高熵合金, 各主元在性质和结合方面的差异以及迟滞扩散等效应会加剧上述问题。进行辅助处理以及后处理可以改善以上问题, 主要的方法有预热、重熔、超声冲击、超声表面轧制挤压等。

预热可以缩小熔池与基体之间的温差, 降低熔覆过程中的温度梯度, 减缓冷却速度, 降低热应力和裂纹产生的倾向。此外, 当熔融的熔覆材料滴落在热基板时流动性更好, 熔覆层材料与基体材料之间的元素互扩散更充分, 能够更均匀地铺展开以形成结合良好的平整涂层。例如, 对于 CrMnFeCoNi 高熵合金涂层, 对基板进行 250 °C 预热可以降低熔池的冷却速率, 使孔隙率从 80% 降低至 0.41%, 减弱 Mn 枝晶偏析, 促进元素均匀分布, 减少电偶腐蚀的发生, 增强钝化膜的厚度与稳定性, 提升涂层的耐腐蚀性^[34]。

重熔可以起到消除缺陷、促进原子固溶、均匀元素分布、诱导相变等作用。对于 (NiCrCo)₈₂Ti₉Al₉ 高熵合金涂层, 使用功率为 600 W 的激光进行重熔后涂层的元素分布更加均匀, 晶粒细化, 发生无序 FCC 相→非晶相的转变, 重熔涂层的纳米硬度较初始涂层提高了 31%^[35]。在 AlCoCrFeNi_{2.1} 高熵合金涂层中, 重熔可以降低表面粗糙度并细化晶粒^[27]。重熔后, 线粗糙度和表面粗糙度分别从未重熔状态下的 22.43 µm 和 24.84 µm 降低到 6.68 µm 和 6.96 µm。引入的高密度大角度晶界促进热腐蚀条

件下氧化层快速形成, 使涂层表现出良好的耐热腐蚀性。

超声冲击和超声表面轧制挤压 (USRE) 利用超声波发生器产生超声波振动驱动冲击针、滚压头施加高频冲击载荷, 引入压应力使涂层塑性变形, 细化显微结构, 降低表面粗糙度, 抑制裂纹的萌生和扩展, 从而增强材料表面完整性和表面性能^[36]。对 AlCoCrFeNi 进行 300 N 载荷的超声波表面轧制挤压可以将晶粒尺寸细化至 34 µm (图 5), 位错密度增加了约 2.45 倍到 $1.27 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ^[37]。在晶粒细化和位错强化的协同作用下, 超声波表面轧制挤压后合金的维氏硬度达到 753 HV。高密度的晶界和位错有利于氧元素的快速迁移和扩散, 从而加速致密 Al₂O₃ 氧化层的产生, 减轻氧化磨损, 磨损率仅为 $1.31 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

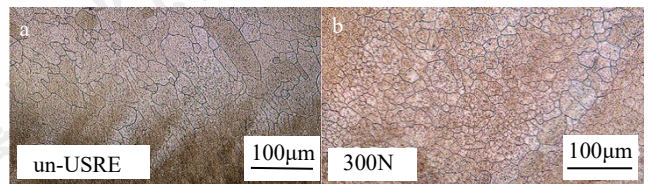


图5 (a) 未处理和 (b) 300N 载荷超声表面轧制处理的激光熔覆 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的光学显微镜图像^[37]

Fig.5 OM image of (a) un-USRE and (b) USRE with 300N laser cladded AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings^[37]

2 激光熔覆高熵合金涂层的微观结构

激光熔覆涂层试样截面可分为熔池区、热影响区 (Heat affected zone, HAZ) 和基体三个部分, 如图 6 所示。其中, 熔池区是熔覆材料熔融后凝固形成的区域, 热影响区是基材中受到激光照射产生的高温和熔覆材料扩散而组织和成分发生变化的区域, 基体是基材中未受影响而保持原始状态的部分。图 6 中同时列出了涂层试样的各几何参数。H 和 S₁ 分别是熔池区域在基体平面以上部分的高度和面积, D 和 S₂ 分别是熔池区域在基体平面以下部分的高度和面积, W 是熔池区域的宽度。

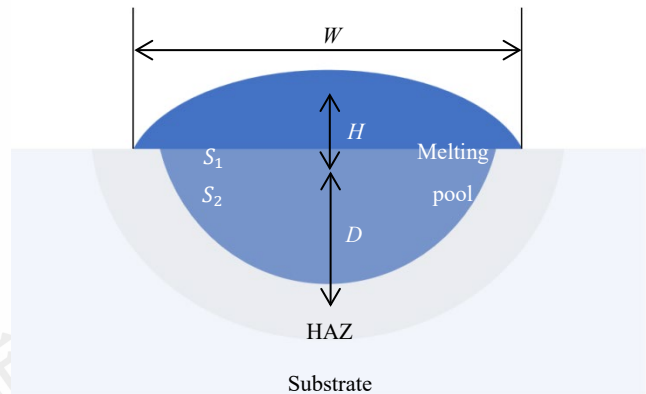


图6 激光熔覆涂层试样的截面示意图

Fig.6 Cross-sectional schematic diagram of the laser cladded coating

由附表 1 可知大部分激光熔覆高熵合金涂层依然保留了固溶体结构。这主要是因为激光熔覆的过程具有加热温度高、冷却速度快 ($\sim 10^5$ °C/s) 的特点,有助于增强高熵效应,促进固溶体的形成。图 7 列出了根据近三年文献统计的具有不同相组成的激光熔覆高熵合金涂层的数量^[21,22,24-27,30,33-88]。如图所示,仅少数涂层具有单相固溶体结构,大部分都出现了析出相。这主要是因为激光熔覆的快冷会促进过饱和固溶体的形成,熔覆多层或多道时的激光边缘和后续熔覆层会对已凝固的层进行反复加热,相当于原位时效热处理,导致过饱和固溶体发生脱溶析出。

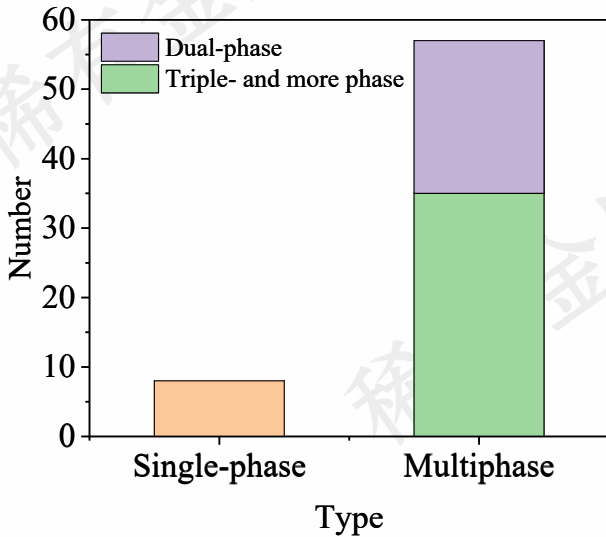


图 7 具有不同相组成的激光熔覆高熵合金涂层的数量统计图^[21,22,24-27,30,33-88]

Fig.7 Statistical chart of laser cladded HEA coatings with various phase compositions^[21,22,24-27,30,33-88]

激光熔覆的高冷却速度导致高熵合金涂层的组织具有典型的非平衡凝固的特征,包括定向凝固组织和柱状晶-等轴晶转变 (Columnar-to-equiaxed transition) 等。首先,激光熔覆过程中液相的实际温度梯度低于结晶平衡温度,温度梯度分布差异引起成分过冷的差异,熔池区中存在沿温度梯度的定向凝固微观结构。例如,激光熔覆 $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ 高熵合金涂层由顶部和底部的细小柱状晶+中部的粗大柱状晶组成^[23]。其次,由于熔池区的各区域的凝固速率 (R) 和温度梯度 (G) 不同,而凝固速率和温度梯度决定了快速凝固过程中的过冷条件,影响凝固前沿的不稳定性和晶体形貌,如图 8a 所示。较大的 G/R 条件下柱状晶更易形成,而较小的 G/R 更利于等轴晶形成。在激光熔覆过程中,熔池底部的凝固速率较小、温度梯度较大,因此从熔池底部到顶部, G 逐渐减小, R 逐渐增大。随着的 G/R 值逐渐减小,激光熔覆涂层中晶体形貌逐由下到上逐渐由柱状转变为等轴形,如图 8b 所示^[32]。激光熔覆过程中的高冷却速率和大温

度梯度还可以通过抑制原子扩散限制晶粒和微结构在熔池中的生长,促进细晶和精细结构的形成。对于 $TiZrNbTa$ 高熵合金体系,虽然熔铸块体合金与激光熔覆涂层均为单相 BCC 固溶体,但是激光熔覆涂层的晶粒尺寸 ($22.2 \mu m$) 明显小于熔铸块体合金^[89]。激光熔覆 $Al_{27}Cr_{25}Ti_{18}Nb_{18}Zr_{12}$ 高熵合金具有纳米尺度片层共晶结构,同时其中存在大量堆垛层错、变形孪晶和 Lomo-Cottrell 锁等纳米尺度的缺陷^[47]。

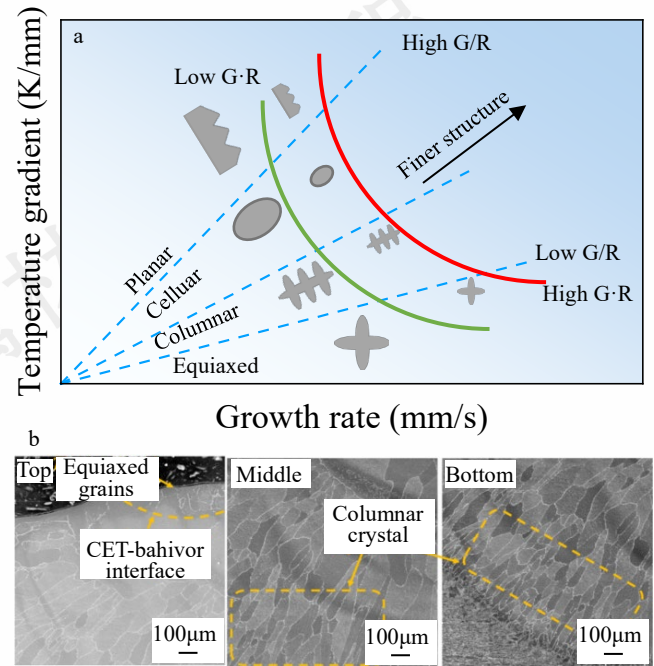


图 8 (a) 凝固速率和温度梯度对晶体形貌影响示意图, (b) 激光熔覆 $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ 高熵合金涂层不同区域的 SEM 图像^[32]

Fig.8 (a) Schematic diagram of the effects of solidification rate and temperature gradient on crystal morphology; (b) SEM images of the laser cladded $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ HEA coating^[32]

激光熔覆高熵合金涂层中还存在由马兰戈尼对流引起的成分梯度组织。由于激光熔覆过程中激光束的能量分布并不完全均匀,熔池内存在巨大的温度梯度,中心温度最高,边缘温度较低。对于大多数金属熔体,表面张力会随着温度的升高而降低。熔覆过程中,液体会自动从表面张力小的区域 (熔池中心) 流向表面张力大的区域 (熔池边缘),为了维持质量守恒,底部的熔融金属会向上回流,从而在熔池内形成一个对流涡流,这个由表面张力差驱动环流就是马兰戈尼对流,如图 9a 所示。流动熔体所产生的界面会在凝固组织中被保留下来,形成环形的层状组织。由于高熵合金各主元的熔点、结合性和表面张力不同,马兰戈尼对流所带动的熔体的成分存在差异,凝固后的层状组织中存在成分梯度。例如, $FeCrNiMnAl$ 高熵合金涂层中存在富 (Al, Ni) 和富 Fe 区域元素交替排列而成的成分梯度组织,如图 9b 所示^[52]。

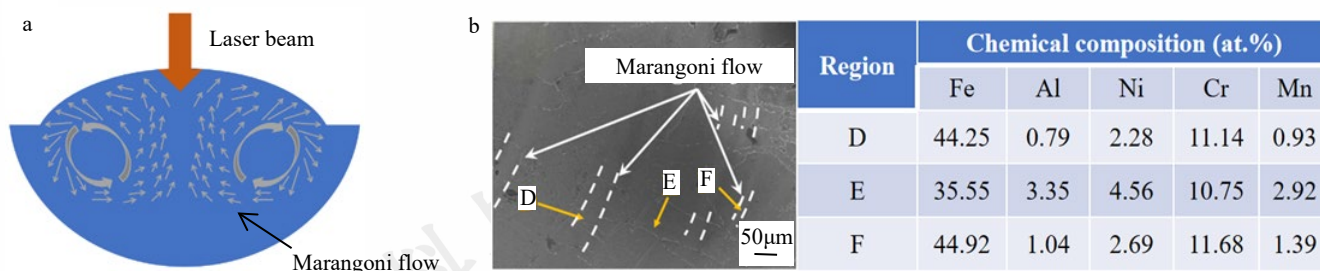


图9 (a) 马兰戈尼对流示意图, (b) 激光熔覆 FeCrNiMnAl 高熵合金涂层的 SEM 图像及不同区域的 EDS 点测结果^[48]

Fig.9 (a) Schematic diagram of Marangoni convection, (b) SEM and EDS results of laser cladded FeCrNiMnAl HEA coating^[48]

3 激光熔覆高熵合金涂层的质量与性能

3.1 成形质量

评价激光熔覆高熵合金涂层成形质量的参数主要有宽高比 R 和稀释率 μ 。

宽高比 ($R=W/H$) 关系着涂层的形态以及形成涂层的效率。宽高比过小则单道涂层呈高耸状态, 需要较高的搭接率才能保证相邻熔覆层之间具有适当的交叠程度以形成平整涂层, 导致涂层涂覆时间长。宽高比过大则单道涂层呈扁平状, 涂层厚度下降。Chen 等利用正交实验和灰色关联度法对 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的研究结果表明, 影响宽高比的最显著因素是扫描速度, 其次是激光功率和送粉速率^[90]。Yan 等利用响应面法和方差分析对 AlCoCrFeNi_{2.1} 高熵合金涂层的研究结果表明, 扫描速度是影响宽高比的最重要因素, 其次是送粉速率, 激光功率的影响最小^[91]。Huang 等利用响应面法和方差分析对 CoCrCuFeNi 高熵合金涂层的研究结果同样表明扫描速度对宽高比的影响最大, 但激光功率影响比送粉速率的影响更强^[92]。在这些因素中, 扫描速度对宽高比有积极影响。随着扫描速度的提高, 金属粉末没有足够的时间在垂直方向上积累, 层高呈现下降趋势, 导致宽高比变大。宽高比与激光功率也呈正相关, 因为随着激光功率的增加, 熔覆层接收到更多的能量, 从而导致熔池和熔覆层膨胀。送粉速率则与宽高比负相关, 因为随着送粉速率的增加, 沉积在基材上的粉末层高度增加, 用更多的热量代替基材熔化金属粉末, 形成窄而厚的涂层, 即宽高比呈现下降趋势。

稀释率 ($\mu = \frac{S_1}{S_1+S_2}$ 或 $\frac{D}{D+H}$) 通常用于表示由熔覆原料与基材的混合物引起的熔覆合金成分的变化程度。过高的稀释率表明熔覆原料与基材混合程度高, 会产生化学成分的变化而影响熔池的性能; 过低的稀释率则表明冶金结合程度低, 会削弱熔池与基材之间的结合力。Nath 等的单因素实验结果表明, 激光功率会强烈影响稀释率, 激光功率越高则熔覆温度越高, 熔覆材料与基材的混合反应程度越高, 稀释率越高^[30]。当激光功率从 900 W 增

加到 2000 W, AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的稀释率从 28% 增加到 50%。Zhu 等关于 Ti₃Zr_{1.5}NbVAl_{0.25} 高熵合金涂层^[93]以及 Cui 等关于 Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ 高熵合金涂层^[32]的响应面法和方差分析均表明激光功率对稀释率有着最重要的影响, 送粉速率对稀释率也有着重要影响, 扫描速度对稀释率的影响最小。稀释率与激光功率呈正相关, 而与粉末进料速度和扫描速度呈负相关。送粉速率增加则熔池中粉末的堆积增加, 熔池底部温度降低, 高度减小, 从而导致稀释率减小。扫描速度对稀释率的影响最小, 扫描速度的增加会熔池的高度和深度均减小, 但高度减小量大于深度减小量, 导致稀释率的净增大^[94]。

基于以上研究结果可知, 不同工艺参数对于成形质量的影响权重并不绝对, 与涂层成分以及探究影响的方法均相关, 但工艺参数对成形质量的影响规律基本一致。

3.2 力学性能

3.2.1 硬度

由附表 1 可知, 大多数激光熔覆高熵合金涂层具有高硬度的特征。这是因为高熵合金由性质各异的多元形成的固溶体具有严重晶格畸变, 引起了强固溶强化。此外, 如第 2 节所述, 激光熔覆的快速冷却过程有助于精细微结构形成, 产生较强的细晶强化、析出强化效果。激光熔覆高熵合金涂层的硬度可高于块体合金的硬度。例如, TiZrNbTa 高熵合金涂层的硬度为块体合金硬度 (304 HV) 的 1.8 倍^[95]、达到 550 HV^[89]。

对比附表 1 中具有不同结构的涂层的硬度可知, FCC 基高熵合金涂层的硬度相对较低, BCC 基高熵合金涂层的硬度则更高。单相 FCC 高熵合金涂层的显微硬度普遍不高于 400 HV, 单相 BCC 高熵合金的显微硬度普遍高于 500 HV。实际上, 除了 FeCoCrAlCu^[96]、AlCoCrFeNiSi^[97]等少数单相 BCC 结构高熵合金涂层具有较高的硬度外, 大部分单相高熵合金的硬度尚无法满足防护涂层的需求。因此, 强化硬化是现阶段激光熔覆高熵合金涂层发展的主要任务之一。丰富相组成形成双相或者三相结构, 可以引入硬相以及相界面等缺陷, 从而提升高熵合金涂层的硬度。对于 CrFeCoNi 基高熵合金涂层, 当相结构由单相 FCC 转变为 FCC+BCC 时, 涂

层硬度翻倍至 380 HV^[99]; 当 FCC+BCC1+BCC2 的三相结构形成时, 涂层的显微达到了 862 HV^[100]。原位形成或外加金属间化合物或陶瓷相可以产生析出强化效果, 也可以钉扎晶界从而促进晶粒细化, 产生细晶强化效果。在 CoCrMoNb 高熵合金涂层中, 添加 TiC 不仅引入了均匀分布的细小骨架结构, 还促进了 NbC 和 Cr₃C₂ 等新陶瓷相形成并细化了晶粒, 在细晶强化和析出强化的共同作用下, 涂层的硬度高达 938 HV^[101]。

3.2.2 耐磨性能

根据 Archard 磨损方程^[102], 材料的硬度与其耐磨性成正比, 因此高硬度的激光熔覆高熵合金涂层普遍具有良好的耐磨性^[38]。由附表 1 可知, 在单相高熵合金中, 单相 BCC 结构高熵合金涂层的耐磨性较好。在单相 BCC 结构的 FeCrVMnTi₂ 合金中, 强的晶格畸变产生了强的固溶强化效果, 提高了材料的硬度和弹性模量, 一方面高硬度抑制了摩擦副对表面的损伤, 另一方面高弹性允许颗粒通过而不破坏表面, 减轻磨粒磨损, 涂层的磨损率仅为 $4.94 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。相较于单相合金, 包括双相高熵合金涂层和陶瓷相强化高熵合金涂层的多相高熵合金涂层硬度更高, 可以更好抵抗磨粒磨损和粘着磨损, 同时其中软相的存在可以容纳一定程度变形, 抑制微裂纹的产生, 防止涂层局部破损和颗粒脱落, 因此该两类高熵合金更为良好的耐磨性。Al₂₇Cr₂₅Ti₁₈Nb₁₈Zr₁₂ 高熵合金涂层中由 BCC/B2+Laves 相的纳米级层状结构可以协调变形, 减轻摩擦过程中的应力集中, 防止微裂纹的形成, 所引入的高密度缺陷是塑性变形的障碍, 可以阻止磨球对表面的进一步损坏, 实现了较低的摩擦系数 (0.340) 和较低的体积损失 ($6.71 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)^[47]。在 Laves 相+BCC 双相结构的 (TiNbTaZr)₈₀Cr₂₀ 高熵合金涂层中, 硬 Laves 相可以抵抗摩擦副对表面的损伤, 细网状 BCC 相可抑制变形过程中裂纹的拓展, 两者共同抵抗粘附磨损、磨料磨损和塑性变形, 因此该涂层表现出低摩擦系数 0.439 和低磨损率 $1.48 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ^[76]。

3.2.3 抗冲击性能

冲击载荷作为动态载荷的一种, 具有速度快、能量高的特点。金属材料在冲击载荷下通常会发生韧-脆转变。高熵合金的动态力学行为研究结果表明, 高熵合金中强的晶格畸变可以抑制位错热激活效应, 从而使其具有高动态强度^[103]。此外, 高熵合金中的局部化学有序结构^[104,105]、复杂异质结构^[106,107]等显微结构可以丰富动态变形模式, 使其具有良好的变形能力。由此可见, 高熵合金涂层有望具有良好的抗冲击性。

高熵合金涂层的抗冲击性能与其晶体结构相关。BCC 结构高熵合金在动态载荷下基本不发生孪生和相变, 变形依靠单一位错运动, 裂纹极易由于严重位错塞

积产生的局部应力集中而产生并迅速拓展, 抗冲击性较差。例如, 单相 BCC 结构的 FeCoCrAl 高熵合金涂层受到冲击载荷后发生严重的脆性沿晶断裂^[98]。涂层断裂失效后, 强冲击载荷还会将裂纹扩展至基材, 导致熔覆 FeCoCrAl 涂层的 38CrMoAl 钢的冲击能量 (89 J) 低于无涂层的 38CrMoAl 钢 (93 J)。通过丰富相组成, 引入细小析出物可以阻碍裂纹萌生后的拓展, 提升合金的损伤容限, 增强抗冲击性。FCC+BCC 双相结构的 FeCoCrNiMo_{0.2} 高熵合金涂层中存在大量细小 σ 相可以促进位错累积、阻碍裂纹拓展, 冲击功达到 56 kJ/m^2 ^[74]。通过对强韧性不同的高熵合金涂层进行复合, 减弱冲击载荷下的应力集中, 增强涂层的稳定性, 提升抗冲击性。在激光熔覆 FeCoCrAl/FeCoCrNi 高熵合金复合涂层中, 涂层中部原位形成了 FCC+BCC 双相结构的 FeCoCrNiAl 高熵合金过渡层, 结构梯度的形成降低了应力集中, 实现了熔覆复合涂层后冲击能量提升 11%、达到 103.5 J ^[98]。

3.2.4 结合强度

涂层与基材的结合强度与界面强度以及基材内聚强度均相关。激光熔覆的工艺特点决定了涂层与基体之间可以形成冶金结合, 高熵合金涂层在多重强化机制的作用下具有高内聚强度, 因此激光熔覆高熵合金涂层与基体的结合强度较高^[21,22]。

激光熔覆高熵合金涂层与基体的结合强度的常用测试方法是拉伸法和剪切法。将涂覆涂层基材在拉伸或剪切载荷下的失效力值作为结合强度。Liu 等采用拉伸法测定了 AlCoCrFeNiCu 高熵合金与 45 号钢的结合强度为 93.6 MPa ^[108]。Ren 等通过剪切法测试了 Mo-AlCrFeNiCu 高熵合金复合涂层与 Zr-4 合金的结合强度^[109]。由于涂层和基体形成了冶金结合的界面处不存在缺陷, 复合涂层中存在高硬度金属间化合物增强了其抵抗破坏的能力, 因此涂层与基体的结合强度高达 520 MPa , 比传统 Cr 涂层的结合强度高出 18%。除了实验方法外, 通过第一性原理计算等理论计算方法可以分析涂层与基体的界面特征并计算界面能从而反映结合强度的大小。Cui 等对 CoCrNiMoCB 涂层与 304 不锈钢的界面的第一性原理计算结果表明, 界面处的电子功函数较高 (0.61 eV), 界面结合能较低 ($-0.289 \text{ eV/\text{Å}^2}$), 表明 CoCrNiMoCB 涂层与 304 不锈钢的结合强度较高^[110]。

3.3 化学性能

3.3.1 腐蚀性能

金属材料的腐蚀性能不仅与成分有关, 还受显微结构影响。高熵合金具有成分设计灵活的特点, 选择多种耐腐蚀、易钝化金属作为主元有助于提升合金耐腐蚀介质溶解的能力以及致密钝化膜形成能力。激光熔覆制备高熵合金涂层具有细化的晶粒及显微结构, 高密度晶界

和相界可以为钝化膜的快速形成和修复提供额外的活性位点，从而增强钝化膜稳定性和抗击穿性，使得激光熔覆高熵合金具有较佳的耐腐蚀性。在 AlCoCrFeNiNb(TiC) 高熵合金涂层中，细小的 Laves 相和陶瓷相引入高密度晶界和相界可以充当钝化膜早期生长的成核点，促进初始钝化膜的生长^[111]。当较高电位的陶瓷相参与腐蚀反应时，产生具有较小阴极和较大阳极（BCC 相）的构型减轻了电偶腐蚀，因此涂层的腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -0.391 V 和 $3.41 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。对于具有 FCC 相+ σ 相结构的 FeCoCrNiMo_{0.3} 高熵合金涂层，由大量亚结构分割形成的微区同时发生腐蚀溶解，微区之间和内部的腐蚀竞争效应抑制了局部点蚀，亚晶处的 σ 相可以作为稳定剂，提高反式钝化状态下的亚晶间耐腐蚀性，因此涂层发生逐层均匀腐蚀，腐蚀电位和腐蚀电流密度分别为 -0.11 V 和 $8.23 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[39]。

由于高熵合金的各主元与氧的亲合力不同，因此高熵合金涂层在腐蚀介质中可以形成含多种氧化物的混合氧化物层、高熵氧化物层、氧化物+金属等多类钝化膜，这些钝化膜具有高稳定性，可以有效隔离腐蚀介质与涂层从而使得高熵合金涂层具有良好的耐腐蚀性。当具有纳米 BCC/B2+Laves 结构的 Al₂₇Cr₂₅Ti₁₈Nb₁₈Zr₁₂ 共晶高熵合金涂层在 3.5 wt.% NaCl 溶液中腐蚀后，涂层表面形成了由 Al₂O₃、Cr₂O₃、TiO₂、Nb₂O₅ 和 ZrO₂ 组成的高稳定性混合钝化膜，因此涂层具有 $3.78 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的低腐蚀电流密度^[58]。CoCrFeNiCu_{0.25}Mo_{0.75} 高熵合金涂层表面在 3.5 % NaCl 和 0.5 M H₂SO₄ 溶液中形成了 Cr₂O₃+MoO₃ 的外氧化层和内部 Cu 金属层的结构（图 10a）^[112]。当外部致密钝化膜形成后，在合金/膜界面处未氧化的 Cu 原子将作为过渡阻挡层，阻止金属的进一步溶解和溶液中金属离子转化为金属单体形式进入钝化膜，在膜/溶液界面处未氧化的 Cu 原子可以阻止缺陷通过钝化膜的转

移，阻止 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 从溶液中进入涂层以及防止涂层中的金属溶解（图 10b），使得该合金涂层在 3.5 % NaCl 溶液和 0.5 M H₂SO₄ 溶液中均具有良好的耐腐蚀性。

3.3.2 氧化性能

金属材料的抗氧化通常是通过形成以 Al₂O₃、Cr₂O₃ 为代表的致密氧化膜实现的。因此，在设计抗氧化高熵合金及其涂层时通常会选择 Al、Cr 为主元，以促进致密氧化膜的形成从而实现良好的抗氧化性能。附表 1 所列具有抗氧化特性的高熵合金涂层均具有这种成分特点。相较于热喷涂等方式制备的高熵合金涂层，激光熔覆高熵合金涂层具有均匀致密结构，氧扩散可以被抑制，避免 Al、Cr 等元素的快速消耗，涂层抗氧化性较强^[113,114]。

除了直接使用具有良好致密氧化膜形成能力的金属，激光熔覆高熵合金涂层中还会加入 Mo、Si 等金属或非金属来增强氧化膜的致密性。在 CoCrFeNiAlMo 高熵合金涂层中，Mo 能够促进 Al₂O₃ 形成以及增加氧化膜的厚度和致密度。该合金涂层在 800°C 下氧化 50h 后的增重为 18 mg/cm²，抛物线氧化速率为 $5.8 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[61]。在 Cr₂FeNb_{0.5}NiSi_{0.2} 高熵合金涂层中，Si 能够抑制 Cr₂O₃ 分解，促进 (Cr, Si)O_x 非晶氧化层形成，由于 Cr₂O₃ 的高稳定性和致密性以及非晶层中不存在晶界等缺陷，阻断了 O 的扩散路径，涂层在 800°C 下的 N₂-44CO₂-6H₂O 气氛中的氧化速率常数为 $0.075 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[45]。

得益于高熵合金的多主元与氧的亲合力不同以及扩散系数不同，高熵合金涂层在高温氧化时通常可以形成复合氧化物层。相较于由多种体积与热膨胀系数不同的氧化物组成的混合氧化物层，复合氧化层更均匀和致密，稳定性更高，能够有效阻碍 O 原子穿透氧化层向内部扩散，从而提升抗氧化性。例如，CoAlTiWTa 高熵合金涂层在 600°C 下形成外层 Co₃O₄ 和内层 Al₂O₃+TiO₂ 的氧化层（图 11），300 h 后的增重仅为 $2.98 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[83]。

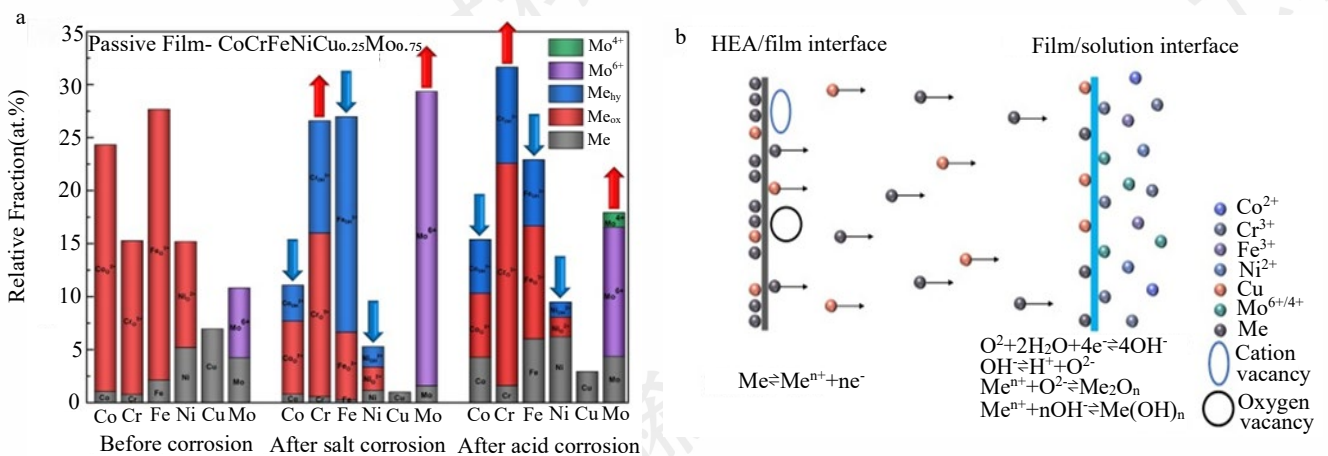


图 10 激光熔覆 CoCrFeNiCu_{0.25}Mo_{0.75} 高熵合金涂层 (a) 腐蚀前后表面物质组成和 (b) 腐蚀机制示意图^[74]

Fig.10 (a) The composition of surface substances before and after corrosion, (b) schematic diagram of the corrosion mechanism of the laser-cladded CoCrFeNiCu_{0.25}Mo_{0.75} HEA coating^[74]

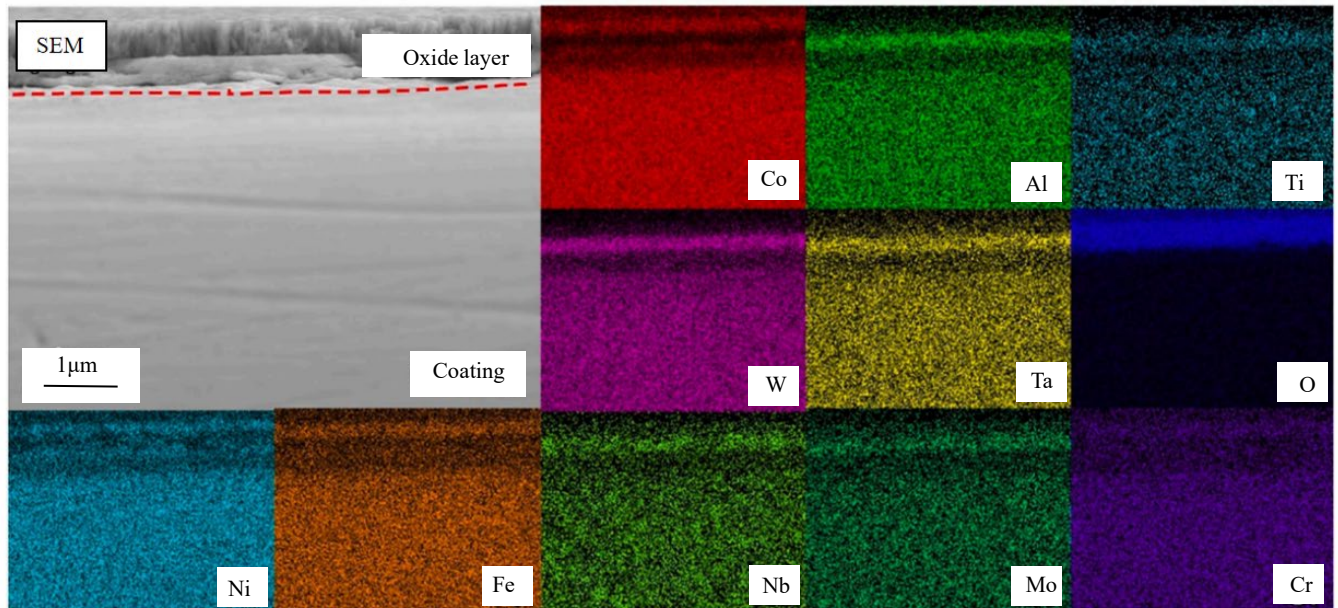


图 11 激光熔覆 CoAlTiWTa 高熵合金涂层氧化后的截面 SEM 图像和 EDS 面扫描结果^[80]

Fig.11 The cross-sectional SEM image and EDS mapping results of oxidized laser-cladded CoAlTiWTa HEA coating^[80]

AlCoCrFeNi_{1.5}Ti_{0.1} 高熵合金涂层在 700-900°C 氧化时可以形成具有外层 Cr₂O₃+内层 Al₂O₃ 的氧化层, 在 900°C 氧化 60 h 后的增重未超过 0.4 mg·cm⁻²^[80]。

3.4 耦合条件下的性能

3.4.1 高温磨损性能

在高温下, 大部分金属材料会由于软化、氧化等原因而耐磨性显著下降, 但是激光熔覆高熵合金涂层却可以保持良好的耐磨性, 其高温耐磨性甚至可以优于室温耐磨性。首先, 高熵合金的多种主元之间的结合能力不同, 可以在固溶体基体中形成多种有序相或金属间化合物等析出相, 这些相具有更高的热稳定性和高温强度, 可以抑制高温下的严重变形。其次, 高熵合金的多主元氧化后可以形成由多种氧化物组成釉层, 这种复杂釉层具有更高的硬度以及更好的润滑效果。再次, 多相高熵合金中存在大量相界面, 可以充当高温下氧扩散的通道, 从而促进的釉质层连续、致密和增厚, 降低了表面粗糙度, 抑制涂层与摩擦副之间可能的粘附。具有 FCC+σ 相共晶结构的 CoCrFeNiMo 高熵合金涂层在 800°C 的高温摩擦过程中, 表面形成由 Fe₃O₄、Co₃O₄、NiO 和 MoO₃ 组成的连续致密氧化釉层, 降低了表面粗糙度, 并抑制了摩擦副与表面之间的粘附, 从而使得涂层在高温下具有较低的磨损率 (2.85×10⁻⁶ mm³·N⁻¹·m⁻¹)^[64]。FeCrCoNiV_{1.5} 高熵合金涂层具有 FCC+B2 的共晶结构, B2 相的钉扎晶界效应可以防止晶粒在高温下粗化和滑动, 抑制塑性变形。在 600°C 下进行磨损时, 力-热耦合作用促进了具有润滑效果的致密 Fe-V 双金属氧化物层反应形成, 涂层的摩擦系数和磨损率为 0.422 和 2.09×10⁻⁷ mm³·N⁻¹·m⁻¹^[70]。

3.4.2 腐蚀磨损性能

在腐蚀条件下, 金属材料的耐磨性通常会急剧恶化。一方面, 机械磨损会不断破坏钝化膜, 暴露出新鲜的金属基体, 促使腐蚀不断进行。另一方面, 腐蚀会溶解金属晶界或相界, 或在表面形成疏松、脆性的腐蚀产物, 使材料表面强度和硬度下降, 导致表面更容易被破坏损伤, 脱落的腐蚀产物颗粒会加剧磨粒磨损。这意味着, 材料在腐蚀磨损条件下的破坏程度将远超过单纯的机械磨损和腐蚀单独作用的总和, 也即是兼具良好耐腐蚀性和耐磨性的材料也不一定耐腐蚀磨损。对于高熵合金及其涂层, 多主元特性可以使得高熵合金涂层在腐蚀环境中生成具有高稳定性和高硬度的复杂钝化膜, 大量位错、相界等缺陷促进了钝化膜的生成和修复, 从而使得其在腐蚀环境中具有良好的耐磨性^[115]。例如, Ni_{1.5}CrCoFe_{0.5}Mo_{0.1}Nb_{0.68} 高熵合金涂层在 3.5wt% NaCl 溶液中可以形成由 Cr₂O₃、Nb₂O₅、Co₃O₄ 和 Fe₃O₄ 等组成的混合钝化膜, 硬且稳定的混合钝化膜有效抑制腐蚀的进行以及摩擦损伤, 涂层的在 3.5 wt.% NaCl 溶液中的腐蚀摩擦系数和磨损率分别 0.425 和 2.4×10⁻⁶ mm³·N⁻¹·m⁻¹^[82]。在 FeCoCrNiMnSi₂ 高熵合金涂层的腐蚀磨损过程中, 涂层表面形成由 Co₃O₄、NiO、Cr₂O₃ 和 SiO₂ 组成的致密钝化层, 阻碍了腐蚀介质的渗透, 抑制了纯腐蚀和磨损加速腐蚀造成的损伤, 腐蚀磨损机制为轻微磨料磨损和疲劳磨损, 腐蚀磨损率为 0.68×10⁻⁷ mm³·N⁻¹·m⁻¹, 腐蚀磨损条件下的平均开路电位值为-0.024 V^[59]。

3.4.3 空蚀性能

空蚀是由流体压力波动引起的气泡形成和塌陷产生局部高温和强冲击波对材料表面造成损伤而加剧腐蚀的

现象。激光熔覆高熵合金涂层具有高硬度的特点,抗空化气泡坍塌引起的微射流冲击的塑性变形能力较强,对空化冲击表现出更强的能量吸收和耗散能力。此外,高密度的晶界和相界等精细结构界面为钝化膜的快速形成和修复提供了额外活性位点,可以延缓材料的空蚀损伤。在以 3.5 wt% 的 NaCl 为介质的空蚀实验中,304 不锈钢在 3 h 后即发生严重塑性变形,5 h 后表面出现微凹坑,10 h 后表面物质严重剥落^[78];而 CrMnFeCoNi^[78]和 FeCoCrNiTi^[65]高熵合金涂层在 10 h 后表面仍然光滑,未出现大面积剥落坑。CrMnFeCoNi 涂层空蚀 10 h 后的质量损失(2.92 mg)仅为 304 不锈钢的 37%^[78],FeCoCrNiTi 高熵合金涂层空蚀 10 h 的表面粗糙度(0.779)仅为 304 不锈钢的 20%^[65]。对于具有 FCC+Laves 双相结构的 FeNiCoCrMo_{0.3}Nb_{0.5} 高熵合金涂层,固溶强化和二相强化共同使其具有高变形抗力,稳定致密的钝化膜在空蚀初期提供了更好的抗 Cl⁻ 能力,因此空蚀 2 h 后涂层表面仍然表现出高光滑度(图 12a),4 h 后仅在晶界处观察到少量损伤(图 12b);随着空蚀进行,硬且耐腐蚀的 Laves 相可以持续抵御破坏,因此 8 h 空蚀后原始涂层表面仍被大面积保留(图 12c),体积损失和空蚀速率分别仅为 0.24 mm³ 和 0.03 μm·h⁻¹^[116]。

4 激光熔覆高熵合金涂层的应用

激光熔覆高熵合金涂层在工艺上具有涂覆面积大、效率高、工艺环保、自动化程度高等优点,在性能上具有高硬度、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化以及耦合条件下性

能几乎不衰减的优势,将其应用有望突破装备发展在材料性能方面的瓶颈,提升现有装备在恶劣条件下服役能力。以下给出激光熔覆高熵合金涂层的部分潜在应用。

(1) 飞行器热部件的热障涂层的粘接层。传统的 MCrAlY 粘接层在高温长期氧化后易形成疏松的 AB₂O₄ 型尖晶石氧化物,这种混合氧化物会产生体积膨胀,导致热障涂层迅速失效。激光熔覆可以得到与基体具有冶金结合的涂层,高熵合金高温下的稳定性高,氧化后可以形成良好阻氧能力的均匀致密氧化层或者层状氧化层,因而激光熔覆高熵合金涂层有望在燃气轮机、喷射叶片和喷嘴等热部件上作为热障涂层的粘接层上应用。

(2) 飞行器起落部件的耐冲击防腐涂层。飞行器起落部件主要由金属材料制成,虽然耐冲击但是在腐蚀性能方面存在短板。传统的渗氮层、陶瓷涂层等防腐涂层脆性大,与基体也具有较大的性质差异,在反复的冲击载荷下以及开裂以及脱落。激光熔覆高熵合金与基体具有强冶金结合,激光熔覆过程中细化的微结构可实现高强、高韧、耐磨、耐腐等特性的兼具,有望在起落架、拦阻钩等起落部件上作为耐冲击防腐涂层应用。

(3) 船舶运动部件的耐腐蚀磨损涂层。海洋装备运动部件需要在海洋环境中通过与各种部件接触运动以传递和转换运动与能量,在腐蚀、磨损及其协同效应的作用下会严重损伤。激光熔覆高熵合金涂层中的精细显微结构可以为钝化膜的形成提供位点同时为其修复提供原子扩散通道,保证腐蚀磨损条件下钝化膜初期致密性和后期稳定性,从而具有良好耐腐蚀磨损性能,有望在液

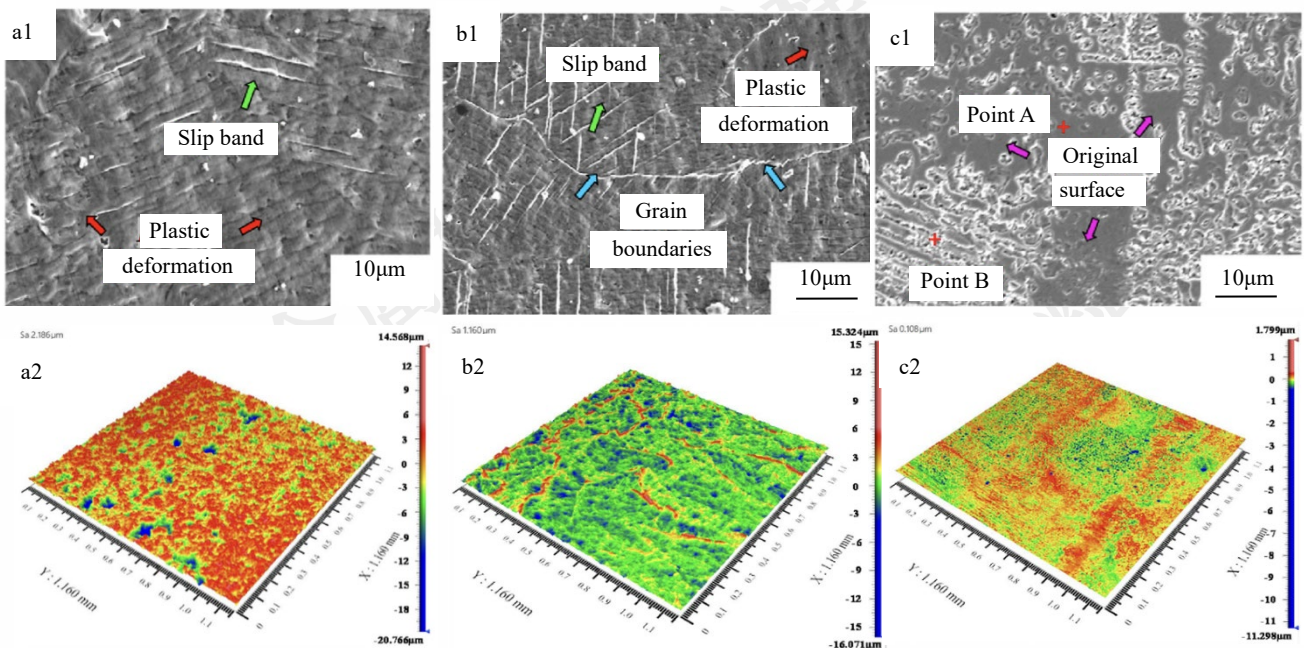


图 12 激光熔覆 FeNiCoCrMo_{0.3}Nb_{0.5} 高熵合金涂层空蚀 (a) 2 h (b) 4 h 和 (c) 8 h 后的表面 SEM 图像和三维形貌^[87]

Fig.12 Surface SEM images and 3D morphologies of the laser-cladded FeNiCoCrMo_{0.3}Nb_{0.5} high-entropy alloy coating after (a) 2 h, (b) 4 h and (c) 8 h cavitation erosion^[87]

压驱动臂、丝杆等运动部件上作为耐腐蚀磨损涂层应用。

此外,激光熔覆的原理决定了任何能吸收激光能量并熔化的材料都可以作为熔覆材料,熔覆材料与基体呈冶金结合,因此激光熔覆高熵合金涂层在具有高质量的同时也具有高灵活性,成分相似的高熵合金涂层可以与多种现有工程材料组合,附表1所列出的涂层体系和基体材料也证明了这一特点,这将极大拓宽应用场景。

5 结论与展望

本文综述了激光熔覆高熵合金图翰的研究现状,介绍了制备方法、微观结构特点,重点关注了成形质量以及力学、化学和耦合条件下的性能,探究了工艺-微观结构-性能之间的关系,探讨了潜在应用。主要结论如下:

(1)以混合粉为原料、采用激光熔化沉积适宜于制备高熵合金涂层。在激光熔覆高熵合金涂层的常用工艺中,激光粉末床熔融需要预置铺粉,激光熔化沉积过程常用同轴送粉,后者对粉末的球形度、流动性等性能要求更低。激光熔覆的原料主要为球形合金粉末或混合粉末。雾化等方法制备的合金粉的纯度高、球形度高,但是高熵合金锭/棒制备难度大因此工艺成本高。混合粉的工艺简便,通过控制工艺参数可以改善球形度、粒径分布改变问题,获得高质量的激光熔覆原料粉末。

(2)利用正交实验等实验方法和数值模拟可以厘清工艺参数的复杂影响并进行工艺优化,辅以辅助处理以及后处理可以获得高质量激光熔覆高熵合金涂层。通过正交实验、响应面法、有限元模拟等方法进行实验设计可以减少实验次数、定性分析并图像展示工艺参数影响,开展高准确度的参数预测。采用预热基板、重熔以及超声冲击等方法处理涂层可以改善由多主元引起的元素分布和微观结构不均匀、消除残余应力、细化显微结构,提升涂层性能。

(3)激光熔覆高熵合金具有固溶体基体和精细微观结构的微观结构特点。一方面,激光熔覆的高加热温度增强高熵效应、扩大固溶极限,促进多主元固溶体的形成。另一方面,激光熔覆的快速冷却导致非平衡凝固,使得激光熔覆高熵合金涂层中存在定向凝固组织、柱状晶-等轴晶转变和枝晶偏析,也限制晶粒和微结构在熔池中的生长,促进细晶和精细结构的形成。

(4)激光熔覆高熵合金涂层具有比传统涂层更为良好的力学性能和化学性能。在力学性能方面,激光熔覆高熵合金涂层的强畸变固溶体结构和精细微结构产生固溶强化、细晶强化和析出强化,使其具有高硬度和良好的耐磨性。在化学性能方面,腐蚀或氧化后高熵合金涂层表面会形成致密且稳定的混合氧化物层,同时精细微结构会引入大量晶界/相界促进钝化膜的形成和修复,从

而使其耐腐蚀和耐氧化。

(5)激光熔覆高熵合金避免了传统材料在机械、高温、腐蚀的耦合条件下出现的性能劣化,有望应用于飞行器、船舶等装备关键部件防护。高熵合金多主元所形成的混合物或多层氧化膜/钝化膜具有连续致密、稳定性高、硬度高的特点,激光熔覆细化的微结构所引入的高密度缺陷有助于机械或磨损载荷下的氧化膜/钝化膜的修复,因此激光熔覆高熵合金在高温磨损、腐蚀磨损、空蚀等耦合条件下具有良好的性能,可作为喷射叶片的热障涂层粘结层、起落架的耐冲击防腐涂层、液压驱动臂的液压驱动臂的耐腐蚀磨损涂层。

为了进一步推动激光熔覆高熵合金涂层的发展和应

用,下一步的研究工作可以从以下几个方面开展:

(1)利用机器学习、高通量实验等手段加速适用于激光熔覆工艺的高熵合金涂层体系的开发和设计,提高工艺参数的影响分析与优化的效率,建立成分-工艺-性能数据库。

(2)开展热场、磁场和力场等多物理场耦合的仿真和实验分析,研究激光熔覆过程中的物理和化学反应,探究微观结构演变规律。

(3)开展工程应用环境下的性能评测,评价实际工况条件下的失效损伤。

(4)从主元选择、粉末制备、熔覆工艺参数等多个方面控制原料和工艺成本,减少能源使用。

参考文献 References

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [2] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering: A*[J], 2004, 375-377: 213
- [3] Ding Q Q, Zhang Y, Chen X *et al. Nature*[J], 2019, 574(7777): 223
- [4] Lei Z F, Liu X J, Wu Y *et al. Nature*[J], 2018, 563(7732): 546
- [5] Sun L F, He Z F, Jia N *et al. Science Advances*[J], 2024, 10(48): 6398
- [6] Pan Q S, Zhang L X, Feng R *et al. Science*[J], 2021, 374(6570): 984
- [7] Shi P J, Li R G, Li Y *et al. Science*[J], 2021, 373(6557): 912
- [8] Gao Q W, Kou Z D, Zhou C S *et al. Materials Today*[J], 2024, 81: 70
- [9] Ji W M, Gao S B, Jarlöv A *et al. Advanced Materials*[J], 2025, 37(35): 2500149
- [10] Wang Z Q, Li X T, Zhang Z J *et al. Advanced Science*[J], 2025, 12(27): 2501703
- [11] Wang R X, Fan Y J, Chen R *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2025, 194: 104482
- [12] Yu X L, Chen Q J, Cui X *et al. Nature Communications*[J], 2025, 16(1): 2828

- [13] Wu H, Xie J, Yang H Y *et al. Corrosion Science*[J], 2025, 256: 113172
- [14] Li M F, Henein H, Zhou C G *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 174: 133
- [15] Dong Z Q, Zhou C, Huang Q L *et al. Corrosion Science*[J], 2025, 255: 113047
- [16] Li Z, Wang L, Yang Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 215: 131
- [17] Gorsse S, Lin W-C, Murakami H *et al. Scripta Materialia*[J], 2025, 255: 116391
- [18] Cui Hongzhi(崔洪芝), Jiang Di(姜迪). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2022, 58: 17
- [19] Cui Hongzhi(崔洪芝) Corrosion and Wear Resistant Coating by Laser Cladding(激光熔覆耐蚀耐磨涂层)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2025: 5
- [20] Xia Chaoqun(夏超群), Yang Bo(杨博), Liu Shuguang(刘曙光) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2025, 54(06): 1397
- [21] Bi Z J, Liu K C, Chen T H *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2025, 181: 111816
- [22] Wan H X, Song D D, Shi X L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 60: 197
- [23] Lan Y, Peng Y B, Zhang Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 473: 130028
- [24] Gu Z, Peng W S, Guo W M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 408: 126793
- [25] Liu H, Wang R T, Wang Q Q *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 471: 129895
- [26] Guan Y J, Cui X F, Chen D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 467: 129695
- [27] Zhang L, Ji Y, Wang Y X *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 240: 112486
- [28] Wang K, Sheng Y, Gao P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 512: 132404
- [29] Yue K, Yang X Q, Wang L *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2025, 34: 1120
- [30] Puneeth T, Panda B K, Nath A K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 498: 131828
- [31] Wang Y, Peng Y H, He C Z *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 503: 132030
- [32] Feng L T, Jin G, Cui X F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 495: 131536
- [33] Jiang H, Li L, Xie W L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 502: 131963
- [34] Gu B P, Zhang H X, Wang Y S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 494: 131473
- [35] Lu Y L, Peng Y X, Chang X D *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 241: 112522
- [36] Gu B P, Chu J H, Wang Y S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 489: 131102
- [37] Wang R T, Liu H, Chen P J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 485: 130908
- [38] Xiang D D, Liu Y S, Yu T B *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 28: 911
- [39] Wang Z K, Zhu J, Guo Y M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 477: 130378
- [40] Li Y, Shi Y J, Li S W *et al. Applied Surface Science*[J], 2025, 685: 162019
- [41] Han S X, Ma H, Chen H *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2025, 35: 5034
- [42] Yang C, Liu H X, Liu Y X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 489: 131147
- [43] Ge Y Y, Cheng J B, Ma L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 489: 131129
- [44] Chen Z B, Su Y T, Li H X *et al. Tribology International*[J], 2025, 201: 110207
- [45] Ma M Y, Han A H, Zhang Z J *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 185: 109417
- [46] Lu D, Wang C, Peng J H. *Intermetallics*[J], 2025, 178: 108642
- [47] Liu Y F, Cui X F, Jin G *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2024, 320: 129469
- [48] Zhang Z K, Hua K, Cao Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 478: 130437
- [49] Jia H Y, Li X M, Dong Z S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1021: 179674
- [50] Ma Z S, Xia C Q, Zhong H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 455: 129217
- [51] Chen Z P, Ren X N, Wang P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 491: 131159
- [52] He R, Wu M P, Cui C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 447: 128851
- [53] Qi Y P, Ding Q L, Cui X F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 487: 130969
- [54] Zhang H, Liu G, Ren N N *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 464: 129573
- [55] Liu H, Xu Q S, Wang L W *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2024, 34(2): 1515
- [56] Li L C, Wang Z H, Du W B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 494: 131431
- [57] Ren Z Y, Wang X, Zhao H C *et al. Surface and Coatings*

- Technology*[J], 2025, 504:132047
- [58] Liu Y F, Cui X F, Jin G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 492: 131188
- [59] Wang K, Sheng Y H, Gao P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 512: 132404
- [60] Gao P, Wang K, Sheng Y H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 505: 132116
- [61] Li X, Zhang H, Zhao W *et al. Intermetallics*[J], 2024, 166: 108169
- [62] Zeng X, Liu Z Y, Wu G G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 418: 127243
- [63] Zhang S Y, Han B, Li M Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2021, 417: 127218
- [64] Li K Y, Liang J, Zhou J S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 449: 128978
- [65] Zheng K X, Yu D T, Liu J L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 505: 132114
- [66] Zhou J L, Cheng Y H, Wan Y X *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 494: 131346
- [67] Tao Y, Ma Q S, Lu Y Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 472: 129919
- [68] Liu K C, Bi Z J, Lou L Y *et al. Corrosion Science*[J], 2025, 244: 112626
- [69] Zhang M N, Wang Y S, Wang D F *et al. Optics and Laser Technology*[J], 2025, 182: 112233
- [70] He M Y, Kang H J, Hou G Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 476: 130232
- [71] Huang Y Z, Zhang M Y, Cai Y Q *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 494: 131389
- [72] Fu Y, Huang C, Du C W *et al. Corrosion Science*[J], 2021, 191: 109727
- [73] Wu H, Zhang S, Wu C L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 460: 129425
- [74] Jin J J, Chen B, Zhang Z Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 482: 130697
- [75] Yu D T, Wang R, Wu C L *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2025, 329: 130122
- [76] Wang G G, Liu J N, Cui X F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 505: 132028
- [77] Geng J Y, Yang X H, Wang G C *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 496: 131662
- [78] Zhao T, Wang L, Zhang S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 472: 129940
- [79] Li Y, Shi Y J, Li S W *et al. Applied Surface Science*[J], 2025, 685: 162019
- [80] Tao H, Wang Z H, Wu X M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 502: 131961
- [81] Wang J K, Liu Y, Zhang X L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 451: 129055
- [82] Wen X, Cui X F, Jin G *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 201: 110305
- [83] Liu X L, Zhong L M, Chen Y X *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 236: 112273
- [84] Wu H, Wang L, Zhang S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 471: 129910
- [85] Shi G H, Lin S Y, Yao Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 493:
- [86] Xie Z H, Liu B, Fu A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 494: 131429
- [87] Xu Z K, Hou Y H, Li G Q. *Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 490:131162
- [88] Liang H, Qiao D X, Miao J W *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 85: 224
- [89] Guan H, Chai L, Wang Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 549: 149338
- [90] Chen B, Zhao Y, Yang H *et al. Materials (Basel)*[J], 2024, 17(17): 4243
- [91] Dong Z, Feng L T, Long H Y *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2024, 170: 110302
- [92] Huang Y, Hu Y, Zhang M *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2022, 31(6): 1985
- [93] Xiao B, Li J, Li S *et al. Materials Characterization*[J], 2024, 215: 114147
- [94] Hilhorst A, Jacques P J, Pardoën T. *Acta Materialia*[J], 2023, 260: 119280
- [95] Li N, Wang R X, Zhao H B *et al. Materials Today Communications*[J], 2022, 32: 103847
- [96] Zhang S, Wu C L, Yi J Z *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 262: 64
- [97] Li Z, Mei K T, Dong J W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 487: 130949
- [98] Guan Y J, Cui X F, Chen D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 464: 129569
- [99] Mohanty A, Sampreeth J K, Bembalge O *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 380: 125028
- [100] Zhang Y B, Zhang P, Liu H M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 441: 128499
- [101] Gao P, Wang K, Sheng Y H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2025, 505: 132116
- [102] Archard J F. *Journal of Applied Physics*[J], 1953, 24(8): 981
- [103] Zhang S, Wang Z, Yang H J *et al. Intermetallics*[J], 2020, 121:

- 106699
- [104] Wang R X, Duan D B, Tang Y *et al. Communications Materials*[J], 2023, 4(1): 25
- [105] Zhang T W, Ma S G, Zhao D *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2020, 124: 226
- [106] Wang R X, Tang Y, Ai Y L *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2024, 173: 103882
- [107] Liu X F, Tian Z L, Zhang X F *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 186: 257
- [108] Wang P W, Liu Y H, Zhang Z H *et al. Industrial Lubrication and Tribology*[J], 2025, 77: 573
- [109] Chen Z P, Ren X N, Wang P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1041: 183594
- [110] Jiang D, Cui H Z, Zhao X F *et al. Materials Letters*[J], 2023, 330: 133299
- [111] Li Z, Dong J W, Yang Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 491: 131192
- [112] Wang J K, Chen Y S, Zhang Y H *et al. Corrosion Science*[J], 2022, 198: 110108
- [113] Liu K C, Lou L Y, Cai Z H *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 226: 111659
- [114] Chen Zhipei(陈志培), Ren Xiaona(任晓娜), Wang Peng(汪鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(12): 3139
- [115] Cao Chenjie(曹琛婕), Wang Yanfang(王彦芳), Zhang Cunxiu(张存修) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(04): 1439
- [116] Wu H, Wang M S, Zhang S *et al. Wear*[J], 2025, 572-573: 206043
- [117] Zhang L, Zhang H, Cao H *et al. Corrosion Science*[J], 2024, 236: 112221
- [118] Gu Z, Xi S Q, Mao P *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 401: 126244

Research Progress on Laser-cladded High-Entropy Alloy Coatings

Wang Ruixin^{1,2}, Zhang Yong^{3,5}, Zhang Yitian¹, Liu Jiahui¹, Ma Lei^{4,*}, Han Xiaoliang^{1,2}, Wang Hui⁶, Song Kaikai^{1,2}

(1 School of Airspace Science and Engineering, Shandong University, Weihai, 264209)

(2 Preparation and Application of Aerospace High-Performance Composite Materials, Future Industry Laboratory of Higher Education Institutions in Shandong Province, Shandong University, Weihai, 264209)

(3 Qingdao Campus of Naval Aviation University, Qingdao, 266041)

(4 The No. 91827 Troop of PLA, Weihai, 264200)

(5 State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha, 410083)

(6 State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing, 100083)

Abstract: High-entropy alloys demonstrate outstanding comprehensive performance due to their revolutionary multi-component design concept, making them ideal materials for achieving structural-function integration. The laser cladded high-entropy alloy coatings combines the performance advantages of high-entropy alloys with the technical advantages of laser cladding, achieving a high-quality balance among surface performance, mechanical performance, and functional performance, and showing great potential for engineering applications. This paper starts from the "process-microstructure-performance" relationship and the intrinsic mechanism. The preparation methods and optimization strategies are summarized. The microstructure, performance and performance improvement mechanisms under single and coupled conditions are revealed. The potential application scenarios and the problems that need to be solved urgently in current applications and the future development direction are discussed.

Key words: Laser cladding, High-entropy alloy coatings, Preparation method, Microstructure, Performance in extreme environments

Corresponding author: Ma Lei, B. S., Senior engineer, The No. 91827 Troop of PLA, Weihai 264299, P. R. China, Tel: (0631)5688338, E-mail: 202599800010@sdu.edu.cn

附表 1 具有良好综合性能的激光熔覆高熵合金涂层的制备工艺、微观结构和性能

Attached Table 1 The preparation process, microstructure and properties of some laser cladded high-entropy alloy coatings with good comprehensive performance

Composition	Matrix	Powder	Process	Treatment	Crystal structure	Performance	
						Features	Parameters
AlCoCrFeNi _{2.1} ^[27]	45#	Gas atomized alloy powder	LMD	Remelting	FCC/L1 ₂ +B2/BC C	Molten salt corrosion resistant	75% Na ₂ SO ₄ + 25% NaCl, 900°C, 120h: $m_g=28 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
Fe ₂ CoNiCrAlTiC _{1.5} ^[117]	2205	Ball-milling alloy powder	LMD	/	BCC+FCC+TiC	Tribocorrosion resistant	$E_{\text{corr}}=-0.23 \text{ V}$ $E_b=0.27 \text{ V}$ 3.5 wt.% NaCl: Wear rate= $1.95\times 10^{-6} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
CoCr ₂ FeNiMo _{0.3} ^[72]	Q235	Mixed power	LPBF	/	FCC+σ-CrMo phase	Tribocorrosion resistant	3.5 wt.% NaCl, SiN counter: COF=0.45 Wear rate= $2.55 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ $I_{\text{corr}}=3.9\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Ni _{1.5} CrCoFe _{0.5} Mo _{0.1} Nb _{0.68} ^[82]	316	Ball-milling alloy powder	LPBF	/	FCC+Laves	Corrosion resistant Tribocorrosion resistant	$E_{\text{corr}}=-0.045 \text{ V}$ $I_{\text{corr}}=2.01\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ $E_p=1.070 \text{ V}$ 3.5 wt.% NaCl: COF=0.43 Wear rate= $2.4\times 10^{-6} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
CoAlTiW ₂ Ta ^[83]	Incone 1718	Gas atomized alloy powder	LPBF	/	FCC	Corrosion resistant Oxidation resistance	$E_{\text{corr}}=-0.386 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=1.887\times 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 600°C: $k=0.565 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$
CoCrMoNb(TiC) _{7.5\%} ^[60]	316	Mixed power	LMD	/	BCC+FCC+Laves	High hardness High-temperature wear resistant	Vickers hardness = 938HV COF=0.368 Wear rate= $1.6\times 10^{-5} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 800°C: COF= 0.296 Wear rate= $0.9\times 10^{-5} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
FeCoCrNiTi ^[65]	304	Alloy powder	LPBF	Preheating at 150°C	FCC+BCC	Corrosion resistant Wear resistant Cavitation erosion resistant	COF=0.438 Wear rate= $3.222\times 10^{-5} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ Wear $E_{\text{corr}}=-0.3509 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=3.51\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ $R_{ct}=1.1354\times 10^5 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 10h cavitation erosion: Mass loss =4.02 mg Roughness =0.779
(TiNbTaZr) ₈₀ Cr ₂₀ ^[76]	TC4	Ball-milling mixed power	/	/	BCC+Laves	High hardness Wear resistant	Vickers hardness = 1679.88 HV COF=0.439 Wear rate= $1.48\times 10^{-4} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
FeCrNiMoAl ^[86]	316	Gas atomized alloy powder	LMD	/	FCC+ AlFe+AlNi	Molten salt corrosion resistant	40% NaCl + 40% KCl+10% Na ₂ SO ₄ +10% K ₂ SO ₄ , 600°C: Corrosion rate =1.877 mm·y ⁻¹ Mass loss after 144 h =22.647 mg·cm ⁻²
CrMnFeCoNi ^[78]	304	Alloy powder	LMD	/	FCC	Corrosion resistant Cavitation erosion resistant	$E_{\text{corr}}=-0.1246 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=2.02\times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ $E_p=0.3882 \text{ V}$ 10 h cavitation erosion: Erosion rate= $0.68 \pm 0.07 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ COF=0.52
(Fe ₅₀ Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀) _{0.7} (TiB ₂) _{0.1} Mo _{0.2} ^[77]	45#	Mechanical mixed powder	LPBF	/	FCC+ TiB ₂ +σ	Wear resistant Corrosion resistant	Wear rate= $0.7\times 10^{-9} \text{ mm}^3\cdot\text{N}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ $E_{\text{corr}}=-0.6 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=1.91\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

(FeCrCoNi) ₈₄ Al ₄ Nb ₁₂ ^[71]	316	Ball-milling mixed power	LMD	/	FCC+Laves	Fretting wear resistant	COF=0.48 Wear volume = 0.37×10 ⁵ μm ³ 285°C: COF=0.37 Wear volume = 0.39×10 ⁵ μm ³
(AlCrFeTiV) ₈₀ Ni ₂₀ ^[42]	TC4	Ball-milling mixed power	LPBF	/	BCC1+BCC2+Laves	Wear resistant Oxidation resistance	Wear rate=1.84×10 ⁻⁴ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹ 800°C, 50h: <i>m_g</i> =0.081 mg·mm ⁻² <i>k</i> =5.378×10 ⁻⁵ mg·mm ⁻² ·h ⁻¹
CoCrFeNiTi _{0.6} Nb _{0.15} ^[66]	Q235	Ball-milling mixed power	LMD	/	FCC+Laves + BCC	Wear resistant Corrosion resistant	ZrO ₂ counter: COF=0.368 Wear rate=120.7×10 ⁶ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹ <i>E_{corr}</i> =-0.401 V <i>i_{corr}</i> =4.35 × 10 ⁻⁶ A·cm ⁻² 5wt% NaCl salt spray, 14 d: Mass loss=13.6mg·cm ⁻² <i>E_{corr}</i> =-0.242 V <i>i_{corr}</i> = 4.209×10 ⁻⁸ A·cm ⁻²
AlCrFeNiCu ^[51]	Zr-4	Alloy powder	LMD	/	BCC/B2+FCC	Corrosion resistant Oxidation resistance	0.1 mol/L KOH: <i>E_{corr}</i> =-0.174 V <i>i_{corr}</i> =4.331×10 ⁻⁸ A·cm ⁻² 1000°C, 60 min: <i>m_g</i> =1.981 mg·cm ⁻²
TiMoCrW _{0.3} Ta _{0.5} ^[53]	TC4	Ball-milling mixed power	LPBF	/	BCC+Laves	High hardness Wear resistant Oxidation resistance	Vickers hardness = 1059.1 HV COF=0.35 800°C: COF=0.25 800°C, 50 h: <i>m_g</i> =13.4 mg·cm ⁻² <i>k</i> = 0.45 mg·cm ⁻² ·h ⁻¹
NiCoFeCrSiAl _{0.5} Cu _{0.5} TiMoB _{0.4} ^[67]	Q550	Gas atomized alloy powder	LPBF	/	FCC+BCC+B2	Thermal shock resistant High-temperature wear resistant	No obvious cracks after 50 cycles of 800°C- air cooling 600 °C: COF= 0.5697 Wear rate=3.78×10 ⁻⁵ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹
CoCrFeNiNb _{0.3} ^[73]	316	Ball-milling mixed power	LPBF	/	FCC+Laves	Wear resistant Corrosion resistant	COF=0.533 0.5 M H ₂ SO ₄ : <i>E_{corr}</i> = -0.164 V <i>i_{corr}</i> =6.40 × 10 ⁻⁷ A·cm ⁻²
FeCoNiAlCu ^[26]	38Cr MoAl	Ball-milling mixed power	LMD	/	BCC+FCC	High-temperature wear resistant	COF=0.83 Wear rate=0.947×10 ⁻⁵ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹ 800°C: COF=0.31 Wear rate=0.205 × 10 ⁻⁶ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹
FeCoCrNiTi ^[50]	6061	Mechanical mixed powder	LMD	/	FCC+BCC+Laves+AB-type phase	High hardness Corrosion resistant Wear resistant	Vickers hardness = 908 HV <i>H</i> =22.93 GPa <i>E_{corr}</i> = -0.43 V <i>i_{corr}</i> =1.15×10 ⁻⁸ A·cm ⁻² <i>E_p</i> =0.374 V <i>R_{ct}</i> = 5.71×10 ⁸ Ω·cm ² COF=0.424 Wear rate=2.32×10 ⁻⁵ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹
FeCrCoNiV _{1.5} ^[70]	Ferritic/martensitic steel	Ball-milling mixed power	LPBF	/	BCC+B2	High-temperature wear resistant	COF=0.508 Wear rate=8.71×10 ⁻⁷ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹ 600°C: COF=0.422 Wear rate=2.09×10 ⁻⁷ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹

CoCrFeNiCu _{0.25} Mo _{0.75} ^[81]	S3275 0	Ball- milling mixed power	LMD	/	FCC+σ+BCC	Corrosion resistant Erosion resistant	$E_{\text{corr}}=-1.033 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=5.213 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 0.5M H ₂ SO ₄ $E_{\text{corr}}=0.893 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=3.203 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ Erosion rate at 30°=0.054 mm ³ ·h ⁻¹ Erosion rate at 90°=0.081 mm ³ ·h ⁻¹
CoCrFeNiSi ^[63]	304	Ball- milling mixed power	LPBF	/	FCC	Erosion resistant	Erosion rate at 30°=0.33 mm ³ ·h ⁻¹ Erosion rate at 60°=0.21 mm ³ ·h ⁻¹ Erosion rate at 90°=0.19 mm ³ ·h ⁻¹
Al ₂ Mo _{0.5} NbFeTiMn ₂ ^[118]	Q235	Ball- milling	LPBF	/	BCC1+BCC2+C arbide	High hardness Wear resistant	Vickers hardness = 1098.5 HV GCr15 counter: COF=0.41
NbMoTaVTi ^[46]	TC4	Ball- milling mixed power	LMD	/	BCC + HCP	Oxidation resistance Corrosion resistant	1000°C $k=0.048 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 1100°C $k=0.045 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 1200°C $k=0.064 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ $R_{\text{ct}}=2.5992 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ $E_{\text{corr}}=-0.251 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=5.4 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
Al _{0.2} CrNbTiV ^[21]	TC4	Alloy powder	LMD	/	BCC	Ablation resistant	500 W laser ablation, 5 s: Diameter of the ablation area = ~2100 μm Average depth of the ablation pit = ~150 μm
CoCrFeNiAlMo ^[61]	Q235	Mechani- cal mixed powder	LPBF	/	BCC+σ+B2	High hardness Wear resistant Corrosion resistant Oxidation resistance	Vickers hardness = 1008.4HV WC counter: COF=0.486 Wear rate=0.31×10 ⁻⁵ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹ $E_{\text{corr}}=-0.281 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=4.194 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ $R_{\text{ct}}=1.27 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 800°C: $k=5.8 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$
FeCrNiMnAl ^[75]	304	Alloy powder	LMD	/	BCC	Wear resistant Corrosion resistant Cavitation erosion resistant	COF=0.454 Wear rate=0.196×10 ⁻⁴ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹ $E_{\text{corr}}=-0.3667 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=5.74 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ $R_{\text{ct}}=1.2151 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ Cavitation erosion 10h: Corrosion depth = 16.9 μm COF=0.42
FeCoCrNiMnSi ₂ ^[28]	316	Mechani- cal mixed powder	LMD	Preheating at 400 W	FCC+δ	Tribocorrosi- on resistant	Wear rate=2.8×10 ⁻⁵ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹ $E_{\text{corr}}=-0.162 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=2.67 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 3.5wt% NaCl: $E_{\text{corr}}=-0.456 \text{ V}$ $i_{\text{corr}}=1.191 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ Wear rate= 0.68×10 ⁻⁷ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹

注: (1) m_g is the mass increment after oxidation/corrosion, E_{corr} is the corrosion potential, i_{corr} is the corrosion current, E_p is the passivation potential, E_b is the breakdown potential, R_{ct} is the charge transfer resistance, COF is the friction coefficient, k is the oxidation rate constant.

(2) Unless otherwise specified, the electrochemical test conditions are room temperature and 3.5wt% NaCl solution. The wear test conditions are room temperature and Si₃N₄ counter. The oxidation test conditions are air atmosphere. The hardness test conditions are room temperature. s