

高熵合金涂层制备工艺的研究现状

齐艳飞¹, 任喜强¹, 周景一¹, 王波², 李运刚¹

(1. 华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

(2. 北京工业大学 材料与制造学部, 北京 100124)

摘要: 高熵合金涂层凭借其独特的设计理念, 具有优于传统合金涂层的优异力学性能和物理化学性能, 在多个领域得到广泛应用, 引起了研究者的关注。本文综述了现阶段高熵合金涂层的主要制备工艺, 激光熔覆技术、热喷涂技术、冷喷涂技术、磁控溅射技术、电化学沉积技术等最新研究进展, 详细分析了每种制备工艺的优缺点及其制备的高熵合金涂层的性能特点, 并提出了现阶段高熵合金涂层研究过程中存在的问题, 为后续高熵合金涂层的研究、应用及发展提供参考及指导。

关键词: 高熵合金涂层; 制备工艺; 力学性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0735-08

2004年, 高熵合金 (high entropy alloy, HEA) 的概念首次提出。高熵合金是一种新型固溶体合金材料, 由5种及5种以上元素按照等原子比或近等原子比合金化, 其中每种组元的摩尔含量在5%~35%之间, 且能形成高熵固溶体的合金^[1,2]。目前, 关于高熵合金体系的研发主要包括3d过渡族高熵合金系列 (以Cr, Mn, Fe, Co, Ni等为主的3d过渡族金属元素) 和难熔高熵合金系列 (以Nb, Mo, Ta, W, V等为主的难熔金属元素)^[3], 还包括轻质高熵合金系列、贵金属高熵合金系列和稀土高熵合金系列等。随科学研究的深入, 现已发现高熵合金具有以下四大效应^[4]: 热力学上的高熵效应, 动力学上的缓慢扩散效应, 结构上的晶格畸变效应和性能上的“鸡尾酒”效应。高熵合金独特的设计理念, 使其具有优于传统合金的热力学性能, 如高硬度、高强度、高韧性、耐腐蚀性、热稳定性等。高熵合金成分复杂、全局无序, 具有多主元效应, 表现出较为优异的综合性能, 具有很高的学术研究价值和应用前景^[5,6]。

高熵合金独特的特点使其具有优异的性能, 但其成本较高。因此, 从提高材料性能且兼具低成本的角度出发, 在低成本的基体材料表面涂覆具有优异性能的高熵合金涂层, 以达到提高材料表面性能的作用。将高熵合金应用于金属材料表面, 可显著提高金属材料表面的硬度、强度、耐腐蚀性、耐磨性等。高熵合金涂层是在高熵合金的基础之上发展而来, 是一种很

好的高熵合金涂层材料。高熵合金涂层的构成元素较多, 每种元素都在充分发挥各自的特点, 其混乱度较高, 故其强度和硬度高于传统合金。随温度升高, HEA涂层的自由度降低、稳定性提高, 故其在高温下能保持自身性能不变, 所以HEA涂层具有良好的耐高温性。这些性能的提升对于拓展金属材料的应用领域及资源的节约具有重要意义。此外, 前期的某些研究发现, 高熵合金涂层比高熵合金具有更优异的性能, 这表明高熵合金涂层具有较强的应用潜力^[7-9]。

本文系统介绍了现阶段高熵合金涂层的主要制备工艺, 如激光熔覆技术、热喷涂技术、冷喷涂技术、磁控溅射技术、电化学沉积技术等, 详细分析了每种制备工艺的优缺点及其所制备的高熵合金涂层的微观结构及性能特点, 并提出了现阶段高熵合金涂层研究过程中存在的问题, 为后续高熵合金涂层的研究、应用及发展提供参考。

1 激光熔覆技术

激光熔覆 (laser cladding) 技术, 是指在基体表面添加保护材料, 通过高能激光束辐照使基体与保护材料共熔化, 之后快速冷却凝固, 最后形成具有表面改性的涂层, 其工作原理如图1所示。激光熔覆技术凭借高功率密度、低热输入、对基体影响小等优点, 在涂层制造工业领域得到广泛关注, 并已推广至核材料、航空航天等极端复杂的工作环境领域^[10]。

收稿日期: 2021-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(51774142, 51974129); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2020138); 唐山市科技计划项目(20130209b)

作者简介: 齐艳飞, 女, 1987年生, 博士, 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210, 电话: 0315-8805429, E-mail: qyf999fyq@163.com

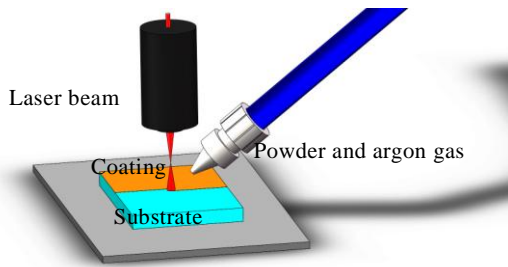


图 1 激光熔覆技术原理图

Fig.1 Schematic of working principle for laser cladding

Qiu 等^[11]采用激光熔覆技术在 Q235 钢表面制备了 $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ HEA 涂层。研究发现, 涂层为面心立方 (fcc) 和体心立方 (fcc+bcc) 固溶体相; 涂层的表面硬度 (HV) 随 Ni 含量增加而增加, 最高达 11 020 MPa; 涂层在碱溶液 (1 mol/L NaOH 溶液) 和盐溶液 (3.5% NaCl 溶液) 中均表现出较好的耐腐蚀性, 且耐腐蚀性与 Ni 的含量有关, 随 Ni 含量增加其耐腐蚀性先提高后降低; 耐磨性与耐腐蚀性具有相似的变化趋势。Zhang 等^[12]采用激光熔覆技术制备了 bcc 固溶体相结构的 6FeNiCoSiCrAlTi HEA 涂层。激光熔覆的快速凝固过程降低了 6FeNiCoSiCrAlTi HEA 涂层的成分偏析, 通过晶粒细化、固溶和纳米级结构显著提高了涂层的显微硬度, 此方法制备的大多数 HEA 涂层比其它方法制备的 HEA 涂层的硬度高。

Xu 等^[13]采用激光熔覆技术在 AISI1045 钢表面制备了 CoCrFeNiTiAl_x ($x=0, 0.5\%, 1.0\%, 1.5\%, 2.0\%$) HEA 涂层。研究发现, 当 Al 元素含量从 0% 增加到 0.5% 时, CoCrFeNiAl_x 涂层的相组成由单一的面心立方 (fcc) 相转变为体心立方 1 (bcc1) 相和体心立方 2 (bcc2) 相及少量的 Laves 相 (见图 2), 涂层的耐磨性和耐蚀性明显提高; 随 Al 含量继续提高, bcc1 相

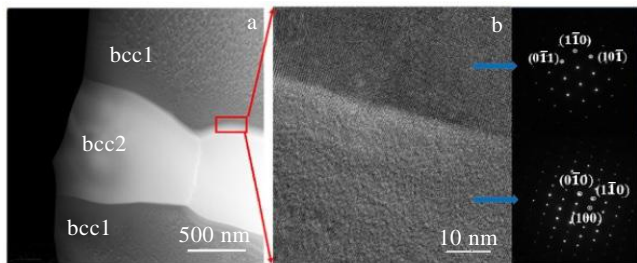


图 2 $\text{CoCrFeNiTiAl}_{0.5}$ HEAs 涂层的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of the $\text{CoCrFeNiTiAl}_{0.5}$ HEA coating: (a) TEM bright-field micrograph, (b) high resolution TEM image and SAED patterns of the marked bcc1 and bcc2 phase boundary area in Fig.2a^[13]

的数量增加, bcc2 相和 Laves 相的数量减少。结果表明, 加入少量 Al 可以细化涂层晶粒, 提高涂层的耐腐蚀性和力学性能, 其中 $\text{CoCrFeNiTiAl}_{0.5}$ HEA 涂层在本实验所制备的 HEA 涂层中表现出最佳的性能, 显著提高了 AISI1045 钢的表面性能。

Zhang 等^[14]采用激光熔覆技术在 AISI 304 不锈钢表面制备了 AlCoCrFeNiSi HEA 涂层。研究表明, AlCoCrFeNiSi HEA 涂层为 bcc 相结构, Si 元素溶解在 Fe-Cr 固溶体中, 导致晶格畸变严重, 涂层的位错密度高达 $1.07 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 。因此, 通过固溶强化和位错强化, 显著提高了 HEA 涂层的显微硬度, 且提高了其耐磨性, 可有效避免磨粒磨损。此外, AlCoCrFeNiSi HEA 涂层在 3.5% NaCl 溶液中的耐腐蚀性优于 AISI 304 不锈钢 (见图 3)。综上所述, 激光熔覆技术制备的 AlCoCrFeNiSi HEA 涂层表现出良好的耐磨性和耐腐蚀性。

Gu 等^[15]采用激光熔覆技术制备了含有稀土元素的 $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_x$ ($x=0, 0.4\%, 0.8\%, 1.2\%$) HEA 涂层。结果表明, 由于 HEA 涂层中存在与 C 结合力较强的 Nb 和 Ti 元素, 因此涂层中存在 fcc 结构的碳化物 (Nb, Ti) C。添加稀土 Y 引起固溶体晶格畸变, 导致双 bcc 相结构向单 bcc 相结构转变, 而 fcc 结构一直存在。 $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_{1.2}$ HEA 涂层的平均显微硬度 $\text{HV}_{0.3}$ 最高, 约为 10 460 MPa, 比未加 Y 的 HEA 涂层高 2.7 倍, 比基体高 5 倍以上。 $\text{MgMoNbFeTi}_2\text{Y}_{1.2}$ HEA

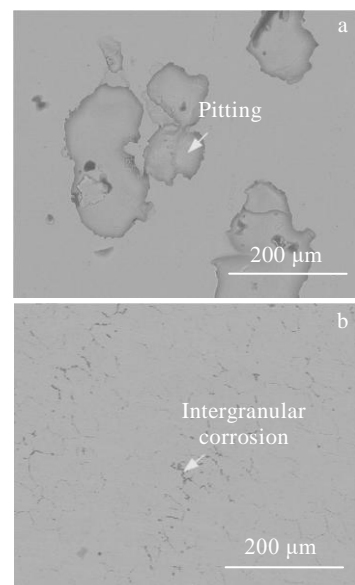


图 3 不锈钢基体和 AlCoCrFeNiSi HEAs 涂层的表面腐蚀 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the corroded surfaces: (a) stainless steel substrate and (b) AlCoCrFeNiSi HEAs coating^[14]

涂层的磨损最小，即具有优异的耐磨性。此外，添加稀土 Y 还提高了 HEA 涂层的耐蚀性，且 MgMoNbFeTi₂Y_{0.8} HEA 涂层的耐腐蚀性最强。此外，Jiang 等^[16]研究了激光熔覆技术制备的 CoFeNi₂V_{0.5}Nb_{0.75} 和 CoFeNi₂V_{0.5}Nb 涂层的磨损行为。结果发现，涂层具有较好的耐磨性，其磨损质量损失约为 304 不锈钢基体的 1/3。Wu 等^[17]研究了激光熔覆技术制备的 FeCoCrAlCuNi_{0.5} HEA 涂层，其显微硬度值为 6360 MPa，至少是基体的 6.6 倍。

激光熔覆技术制备的 HEA 涂层，具有加热、冷却快，基体稀释率极低、涂层组织致密、涂层与基体之间结合致密、涂层晶粒细小且涂层中元素成分偏析较低，材料种类多及粒度变化范围大等特点。涂层中的元素种类及含量、第二析出相（如 Laves 相和（Nb，Ti）C）对 HEA 涂层的硬度、耐磨性、耐腐蚀性等性能影响较大，且这方面的研究也很多。然而，关于激光熔覆工艺参数对 HEA 涂层组织和性能影响的研究较少，需要加大丰富此方面的研究。激光熔覆技术易制得性能优异的 HEA 涂层，制备的 HEA 涂层具有潜在应用前景和重要意义。

2 热喷涂技术

热喷涂技术（thermal spraying），是指利用热源产生的热量将涂层材料加热至熔化状态，再用高速气流将熔化状态的涂层材料雾化成细小颗粒，并借助外加推力将细小颗粒喷射至基体表面形成具有表面改性的涂层。热喷涂技术的典型加工方法之一是等离子体喷涂。

Tian 等^[18]采用大气等离子喷涂技术在 316 不锈钢基体上制备了 AlCoCrFeNiTi HEA 涂层。研究发现，AlCoCrFeNiTi HEA 涂层中存在 2 种冶金结合方式，一种是因为高温液滴的加热而使表面重熔；另一种是由于热传导而使下层层间间隙愈合。冶金结合是涂层中的一种主要结合方式，对涂层的结合强度有重要影响。在拉伸试验中，当拉应力达到材料的抗拉强度时，在冶金结合区的边界位置发生断裂，如图 4 所示。

Wang^[19]等采用等离子体喷涂技术及热处理工艺制备了纳米级 Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_ySi_zAlTi_{0.2} HEA 涂层，涂层的硬度较高，接近铸态金属。Mu 等^[20]采用大气等离子体喷涂技术制备了 AlCoCrFeNi HEA 涂层，涂层主要由 bcc 相和 fcc 相组成，还含有一些氧化物和不可溶解的金属元素。在摩擦磨损过程中，多组分金属氧化物生成并随机分布在涂层表面，可防止严重的粘着磨损，同时金属氧化物的剥蚀及涂层表面颗粒状碎片的形成可起到润滑的作用。此外，AlCoCrFeNi HEA 涂层还具有较好的耐腐蚀性。通过改变工艺参数，可兼得 AlCoCrFeNi HEA 涂层良好的耐磨性和耐腐蚀性。

Xiao 等^[21]采用大气等离子喷涂技术，通过控制 H₂ 流量制备了 FeCoNiCrMn HEA 涂层，并对其进行了退火处理。研究发现，FeCoNiCrMn HEA 涂层为单一 fcc 固溶体结构，并含有少量氧化物。喷涂时 H₂ 流速从 3 L/min 增加至 6 L/min 时，喷涂态 FeCoNiCrMn HEA 涂层的磨损率降低一半，且经过退火处理的 FeCoNiCrMn HEA 涂层的耐磨性也大幅度提高（见图 5）。这是因为 H₂ 流速的增加和退火处理提高了片层和

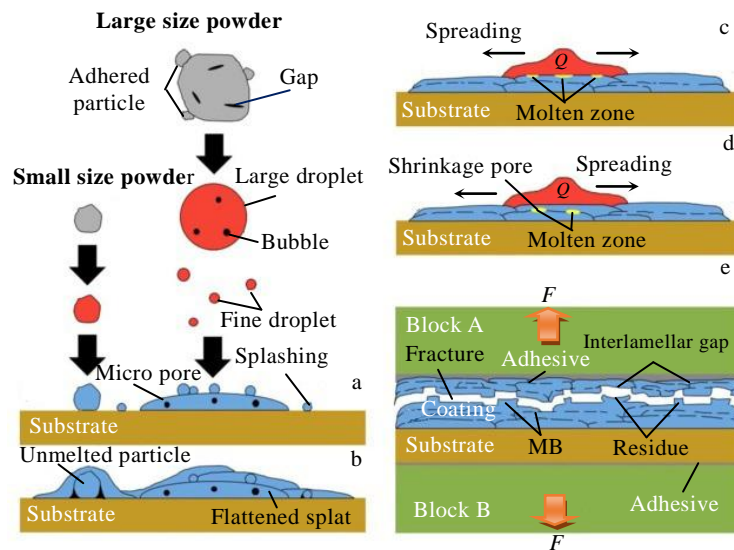


图 4 涂层结构和拉伸断裂的形成示意图

Fig.4 Formation schematic of the coating structure and the tensile fracture^[18]

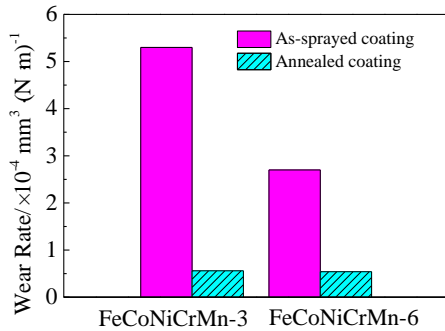


图 5 喷涂态和退火态 FeCoNiCrMn HEAs 涂层的磨损率

Fig.5 Wear rates of the as-sprayed and annealed FeCoNiCrMn HEAs coating^[21]

氧化物之间的内聚强度。

热喷涂技术制备的 HEA 涂层的厚度偏薄。传统的热喷涂工艺在粉末熔化时会引起氧化物的形成和相变，从而改变涂层中初始粉末的特性^[21]。热喷涂技术中的大气等离子体喷涂法制备的涂层多为层状结构，层与层之间的界面难以保持较高结合率，涂层内部存在缺陷，且基体与涂层结合强度偏低、涂层不够致密等^[22]。热喷涂技术结合适当的热处理工艺，可以进一步提高涂层的性能。

3 冷喷涂技术

冷喷涂(cold spraying)技术,是指金属颗粒(1~50 μm)在超音速下与基体表面碰撞并牢固附着在基体表面形成涂层,整个过程是在相对较低的温度下进行的,金属颗粒没有被融化。其工作原理如图 6 所示。

Yin 等^[23]采用固态冷喷涂技术制备出了较厚的低孔隙率 FeCoNiCrMn HEA 涂层。研究发现,由于位错密度的增加和动态再结晶的发生,冷喷涂 HEA 涂层的晶粒尺寸明显比原始 HEA 粉末的晶粒尺寸细小,冷喷

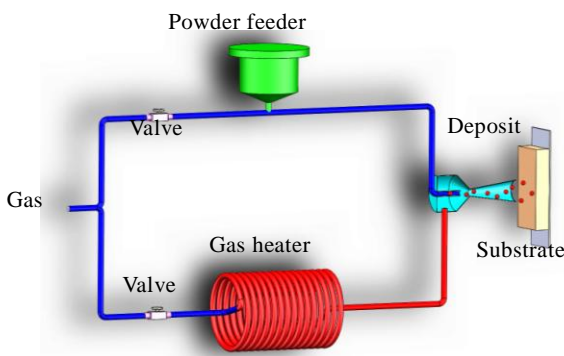


图 6 冷喷涂工作原理示意图

Fig.6 Schematic of working principle for cold spraying

涂 HEA 涂层的硬度高于原始 HEA 粉末。此外,摩擦学研究发现冷喷涂 FeCoNiCrMn HEA 涂层的磨损率低于激光熔覆 FeCoNiCrMn HEA 涂层。

Ahn 等^[24]采用冷喷涂技术制备了等原子比的 CoCrFeMnNi HEA 涂层,并结合热处理工艺控制其微观结构和纳米压痕性能。冷喷涂 HEA 涂层呈现非均匀的微观结构,在颗粒界面及颗粒内部分别形成了超细晶粒和粗大晶粒。此外,由于冷喷涂沉积过程中每个颗粒都发生了严重的塑性变形,颗粒内部也形成了变形孪晶。经 550 °C 热处理,在晶界和颗粒边界位置形成了细小的富 Cr 析出物。经 850 °C 高温热处理,发生了再结晶且富 Cr 析出物的尺寸增大(见图 7)。冷喷涂 HEA 涂层的纳米压痕硬度为 10.9 GPa,是普通铸造 HEA 的 3 倍左右。因此,由于高位错密度、形变孪晶和超细晶粒的结合,冷喷涂 HEA 涂层具有较高的硬度。

冷喷涂工艺的工作温度较低,没有发生相变,对于易变形的 fcc 基金属,可以产生致密的涂层^[25]。此外,通过高熵合金中每种金属粉末产生的高塑性变形可实现涂层高硬度和高强度的目的。冷喷涂后配以合适的热处理工艺,有望进一步提高 HEA 涂层的性能。因此,冷喷涂工艺在 HEA 涂层制备领域中的应用有望扩大。

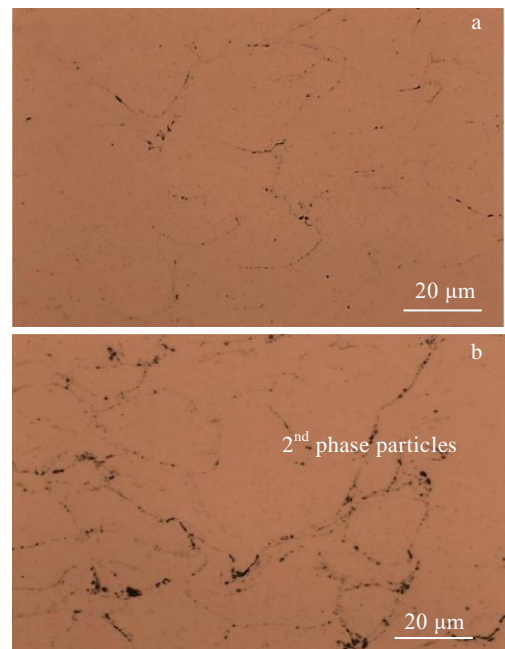


图 7 经 550 和 850 °C 热处理 2 h 后,等原子比的 CoCrFeMnNi HEA 涂层截面未腐蚀光学显微照片

Fig.7 Optical micrographs of un-etched cross sectional equiatomic CoCrFeMnNi HEA coating layers after heat treatments^[24]: (a) 550 °C for 2 h and (b) 850 °C for 2 h

4 磁控溅射技术

磁控溅射 (magnetron sputtering) 技术, 是指在真空环境中, 等离子体轰击靶材时, 靶材中溅射出金属原子, 金属原子沉积到基体表面形成涂层^[26]。其工作原理图如图 8 所示。靶材纯度的高低直接关系到溅射涂层的纯度, 因此, 此工艺对靶材的纯度要求较高。磁控溅射技术用于制备各种涂层材料。由于磁控溅射工艺制备的 HEA 涂层较薄, 所以常被称为 HEA 薄膜。

Feng 等^[27]采用磁控溅射技术制备了 NbMoTaW HEA 涂层, 研究发现, HEA 涂层为单相 bcc 固溶体结构, 且涂层厚度 (100~2000 nm) 对晶粒尺寸变化不明显; 但涂层厚度对力学性能有一定影响, 厚度由 250 nm 升至 2000 nm 时, 硬度由 16.0 GPa 降至 10.8 GPa, 弹性模量由 201 GPa 降至 181 GPa。Song^[28]等采用直流磁控溅射技术制备了 TaNbHfZr HEA 涂层, 研究发现, 当涂层厚度较薄时 (<100 nm), 因涂层的基材较硬, 原子不易发生扩散, 涂层在受压过程中会出现堆积现象, 导致涂层塑性提高; 当涂层厚度增加时, 涂层的基材应力水平降低, 原子开始扩散, 涂层的硬度增加, 最高约为 8 GPa。但是, 当涂层厚度增加至一定值后, 硬度反而降低。

Li 等^[29]采用直流磁控溅射技术成功制备了 FeAlCuCrCoMn HEA 涂层。随沉积时间增加涂层厚度增加, 最大厚度为 1.788 μm, 涂层呈单一 fcc 固溶体结构。涂层的硬度和杨氏模量分别达到最大值 17.5 和 186 GPa。在酸性、碱性和盐腐蚀介质中, 所制备的 HEA 涂层的耐腐蚀性能皆优于 201 不锈钢。Alvi 等^[30]采用磁控溅射法制备了 CuMoTaWV 难熔 HEA 涂层, 其平均硬度和纳米柱抗压强度分别为(19±2.3) GPa 和 (10±0.8) GPa, 其高硬度和抗压强度归因于纳米晶

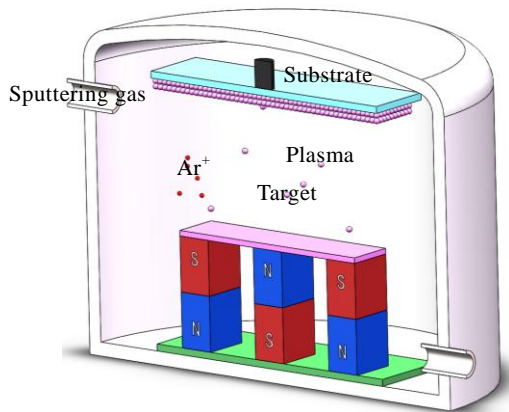


图 8 磁控溅射工作原理示意图

Fig.8 Schematic of working principle for magnetron sputtering

粒尺寸和晶界控制的塑性变形。经 300 °C 退火处理, 提高了钢基体上的 CuMoTaWV HEA 涂层的磨损行为和结合力。难熔 HEA 涂层有利于磨损和纳米柱的应用。

Wang 等^[31]采用磁控溅射法制备了 CrNbTiMoZr HEA 涂层, 研究了偏压 (0~200 V) 对 HEA 涂层显微结构和力学性能的影响。研究表明, 未施加偏压制备的涂层呈特殊的岛状表面结构 (island-like surface structure), 相对施加偏压的涂层表面要疏松一些。随偏压增加, HEA 涂层表面和截面皆变得更加致密和光滑 (见图 9)。涂层横截面从柱状结构 (图 9a 和 9b) 逐渐变为细纤维结构 (图 9c) 和无特征横截面 (图 9d

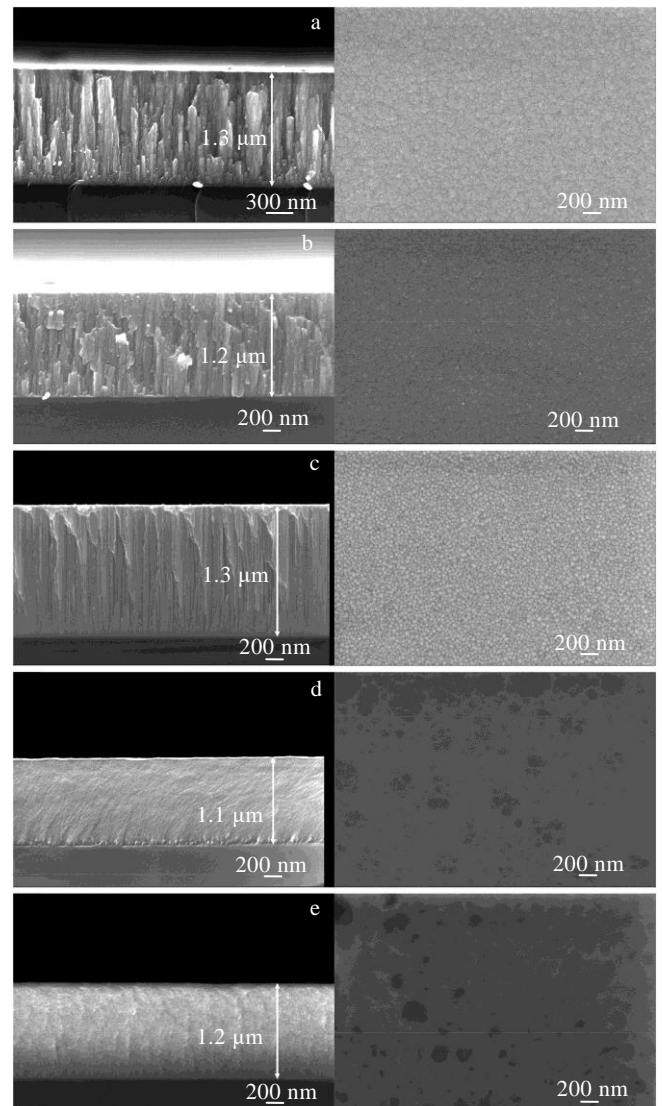


图 9 不同偏压下制备的 CrNbTiMoZr HEA 涂层的表面和截面形貌 SEM 照片

Fig.9 SEM images of cross section and surface of CrNbTiMoZr HEA coatings deposited at substrate bias of 0 V (a), -50 V (b), -100 V (c), -150 V (d) and -200 V (e)^[32]

和 9e)。偏压对 CrNbTiMoZr HEA 涂层的硬度的影响显著, 随偏压增加, 硬度先减小后增加再减小, 偏压为 -150 V 时达到最大值 9.7 GPa。

虽然磁控溅射制备 HEA 涂层, 具有涂层致密性高、涂层沉积效率高, 且通过调节工艺参数可实现涂层厚度及性能的稳定控制等优点, 但是也存在靶材利用率较低、靶材纯度要求高、涂层厚度受限, 涂层与基体之间的附着力较低等问题。因此磁控溅射工艺制备 HEA 涂层具有一定的局限性。为解决附着力较低的问题, 可以在基体与涂层之间添加过渡层; 提高基体温度, 加强待溅射原子向基体内的扩散能力, 提高附着力; 对溅射后的样品进行热处理, 加强涂层与基体之间的原子扩散, 提高附着力^[32]。此外, 磁控溅射的工艺参数偏压对 HEA 涂层的显微结构有影响进而会影响涂层的性能, 同时涂层厚度对涂层的力学性能也有一定影响。

5 电化学沉积技术

电化学沉积 (electrodeposition) 技术, 是指在电场作用下通过调控电沉积参数 (温度、时间、电流密度等), 使待沉积金属或合金从其化合物水溶液、非水溶液或熔盐体系中沉积出来的技术。通过电沉积技术在基体上制备高熵合金涂层具有生产流程短、操作简单、工艺参数易控制、能耗低、与基体结合强度高等优点^[33]。其工作原理如图 10 所示。

姚陈忠等^[34]采用恒电位电化学沉积法制备出了 Fe_{13.8}Co_{28.7}Ni_{4.0}Mn_{22.1}Bi_{14.9}Tm_{16.5} 非晶合金 HEA 涂层, 涂层表面呈颗粒状结构, 但是并未实现对涂层中晶核形成、生长和长大过程的精准控制。Zheng 等^[35]采用

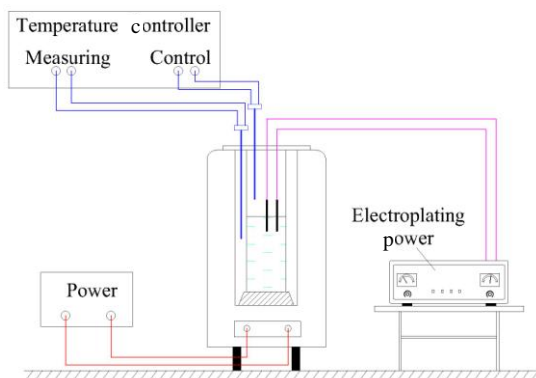


图 10 电化学沉积工作原理示意图

Fig.10 Schematic of working principle for electrochemical deposition

电化学沉积法制备了 Fe_{41.62}Ni_{9.10}Co_{7.29}Bi_{27.67}Mn_{14.32} HEA 涂层, 涂层是由不同尺寸的颗粒组成, 涂层中较小的晶粒呈球形, 较大的晶粒呈扁平型, 涂层表面也出现了一些较大的不规则晶粒, 这些颗粒可能是由于表面氧化所致。Ivanov á 等^[36]采用电沉积法制备了均质的 CoCrFeMnNi HEA 涂层, 但是这 5 种元素的成分含量并不满足 HEA 定义中含量分配的准则, 为寻找及优化电沉积技术工艺提供了参考。

Yoosefan 等^[37,38]采用脉冲电沉积法制备了 CoCrFeMnNi HEA 涂层, 此 HEA 涂层为 fcc 单一固溶体结构, 涂层的成分组成和表面形貌取决于所施加的脉冲参数 (例如, 占空比和频率)。在对 CoCrFeMnNi HEA 和 Cu 的抗腐蚀性能研究中发现, CoCrFeMnNi HEA 的抗腐蚀性能明显优于 Cu (见图 11), 且 B 成分组成的 HEA 涂层的耐腐蚀性最高。

虽然电化学沉积技术具有生产流程短、操作简单、工艺参数易控制、能耗低、且可在各种结构复杂的基体上均匀沉积等优点, 但是由于 HEA 中的元素种类较多, 各个元素之间的电负性差异较大, 导致 HEA 的成分难以达到精确控制。此外, 因电镀液传质的影响, 涂层容易产生裂纹, 进而降低涂层的综合性能。因此, 电沉积工艺在 HEA 涂层的制备领域中受到限制。研究者们考虑将磁场引入电沉积工艺中, 通过磁场与电场之间的交互作用, 产生磁流体动力学效应, 提高电镀液的传质, 从而达到提高合金涂层综合性能的作用, 为 HEA 涂层的制备提供了新思路。

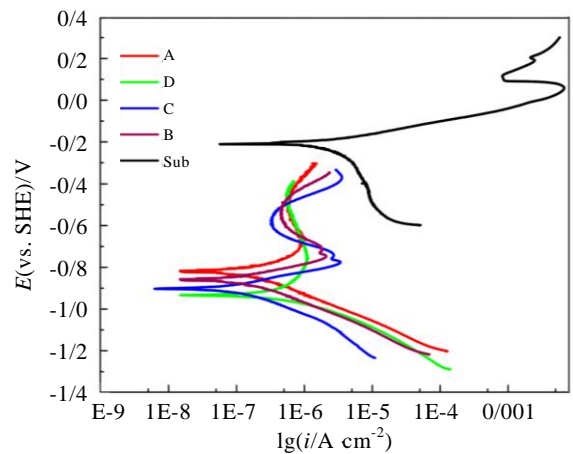


图 11 在 3.5% NaCl 溶液中 CoCrFeMnNi HEA 涂层的极化曲线
Fig.11 Polarization curves of CoCrFeMnNi HEA coatings in 3.5% NaCl solution^[38](A: Co_{22.20}Cr_{7.23}Fe_{27.38}Mn_{35.15}Ni_{8.06}; B: Co_{17.62}Cr_{8.01}Fe_{30.76}Mn_{35.83}Ni_{7.78}; C: Co_{18.02}Cr_{9.94}Fe_{24.75}Mn_{40.81}Ni_{6.47}; D: Co_{21.00}Cr_{11.80}Fe_{24.15}Mn_{34.58}Ni_{8.47}; Sub: Cu)

6 结 语

高熵合金涂层凭借其独特的设计理念和优异的综合性能,引起研究者的广泛关注,高熵合金涂层在提高基体材料表面性能方面具有显著优势。本文介绍了近几年来制备高熵合金涂层的主要工艺,根据其制备高熵合金涂层的微观结构及性能特点详细分析了每种制备工艺的优缺点。然而,关于高熵合金涂层的研究尚处于初级阶段,现阶段高熵合金涂层的研究存在以下几方面问题需要深入探讨:

1) 高熵合金涂层的研究及认知尚处于初级阶段。虽然高熵合金涂层的制备工艺较多,且每种工艺都有其独特之处,但是每种工艺也都有其问题所在,每种工艺适用于制备哪种类型的高熵合金涂层,尚未定论。此外,关于高熵合金涂层的体系选择及工艺设定的研究需要深入挖掘,以优化高熵合金涂层的综合性能且降低其成本消耗。

2) 由于高熵合金涂层中的元素种类较多,每种元素之间存在性能差异,提高了涂层沉积过程中的复杂性。因此,在决定制备某种高熵合金涂层之前,需做好前期工作,充分了解涂层构成元素的性能特征。此外,借助“人工智能算法”优化高熵合金涂层的制备工艺参数^[39],为实验制备性能优异的高熵合金涂层提供理论指导。

3) 目前,关于高熵合金涂层的性能研究主要集中于硬度、耐磨性、耐腐蚀性等常规性能的检测,然而,关于高熵合金涂层的疲劳性能、抗冲击性能、抗氧化性能、磁性、催化性能等的研究需要加强。尤其是涉及到服役环境比较复杂的领域,如核领域、航空航天领域、电子领域等,并且需要推进其商用研究。

参考文献 References

- [1] Yeh Jienwei, Chen S K, Lin Sujien *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] Chang Haitao(畅海涛), Li Wanpeng(李万鹏), Yang Tao(杨涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3273
- [4] Guo Nana(郭娜娜), Gao Xujie(高绪杰), Zhu Guangming(朱光明) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2021, 50(8): 1
- [5] Du Wendong, Liu Ning, Zhou Pengjie *et al.* *International Journal of Materials Research*[J], 2018, 109: 146
- [6] Wu S W, Wang G, Wang Q *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 165: 444
- [7] Yan Xuehui, Li Jinshan, Zhang Weiran *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2018, 210: 12
- [8] Li Wei, Liu Ping, Liaw Peter K. *Materials Research Letters*[J], 2018, 6(4): 199
- [9] Guo Jin, Cai Zhaobing, Guan Yajie *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 445: 113
- [10] Song Pengfang(宋鹏芳), Jiang Fulin(姜芙林), Wang Yuling(王玉玲) *et al.* *Journal of Qingdao University of Technology*(青岛理工大学学报)[J], 2020, 41(4): 106
- [11] Qiu Xingwu, Liu Chungu. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 553: 216
- [12] Zhang Hui, Pan Ye, He Yizhu *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 257(6): 2259
- [13] Xu Yiku, Li Zhiyuan, Liu Jianru *et al.* *Coatings*[J], 2020, 10(4): 373
- [14] Zhang Guozhong, Liu Hao, Tian Xianhua *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29: 278
- [15] Gu Zhen, Mao Pu, Gou Yifan *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 303
- [16] Jiang Li, Wu Wei, Cao Zhiqiang *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2016, 25: 806
- [17] Wu C L, Zhang S, Zhang C H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 315: 368
- [18] Tian Lihui, Wang Jinchun, Zhang Qian *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6: 116 416
- [19] Wang L M, Chen C C, Yeh J W *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 126: 880
- [20] Mu Yongkun, Zhang Liangbo, Xu Long *et al.* *Entropy*[J], 2020, 22: 740
- [21] Xiao Jinkun, Tan Hong, Wu Yuqing *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 385: 125 430
- [22] An Bang(安邦), Wang Yaqiang(王亚强), Zhang Jinyu(张金钰) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2021, 50(2): 74
- [23] Yin Shuo, Li Wenya, Song Bo *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2019, 35(6): 1003
- [24] Ahn Ji-Eun, Kim Young-Kyun, Yoon Sang-Hoon *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2021: 27: 2406
- [25] Lee Changhee, Kim Jaeick. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2015, 24(4): 59
- [26] Wang Gen(王根), Li Xinmei(李新梅), Wang Songchen(王松臣). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2019, 12(50): 12 035
- [27] Feng Xiaobin, Zhang Jinyu, Wang Yaqiang *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2017, 95: 264

- [28] Song Baorui, Li Yanhuai, Wang Kehua *et al. Surface Engineering*[J], 2019, 35(8): 728
- [29] Li Xiaochun, Zheng Zuoyun, Dou Dan *et al. Materials Research*[J], 2016, 19(4): 802
- [30] Alvi Sajid, Jarzabek Dariusz, Kohan Mojtaba Gilzad *et al. ACS Applied Materials and Interfaces*[J], 2020, 12(18): 21 070
- [31] Wang Junjun, Kuang Shaofu, Yu Xu *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 374
- [32] Huang Can(黄 灿), Du Cuiwei(杜翠薇), Dai Chunduo(代春 朵) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(11): 15
- [33] Long Qiong(龙 琼), Hu Suli(胡素丽), Li Yingfen(黎应芬) *et al. Electropating and Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2020, 39(4): 231
- [34] Yao Chenzhong(姚陈忠), Zhang Peng(张 鹏), Li Gaoren(李 高仁) *et al. 2008 National Conference on Metallurgical Physical Chemistry*(2008 年全国冶金物理化学学术会议专 辑)[C]. Guiyang: Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008
- [35] Zheng Maosheng, Li Yang, Hu Jun *et al. Materials Science an Indian Journal*[J], 2014, 11(10): 344
- [36] Ivanov S, Brta J, Pazderov M. *Koroze A Ochrana Materialu*[J], 2017, 61(2): 54
- [37] Yoosefan Fateme, Ashrafi Ali, Vaghefi Seyed Mahmoud Monir *et al. Metals and Materials International*[J], 2020, 26: 1262
- [38] Yoosefan Fateme, Ashrafi Ali, Vaghefi Seyed Mahmoud Monir *et al. Metals and Materials International*[J], 2021, 27: 106
- [39] Chen Yongxing(陈永星), Zhu Sheng(朱 胜), Wang Xiaoming(王 晓明) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2017, 45(11): 129

Research Status of Preparation Technology of High Entropy Alloy Coating

Qi Yanfei¹, Ren Xiqiang¹, Zhou Jingyi¹, Wang Bo², Li Yungang¹

(1. College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

(2. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: With unique design concept, high entropy alloy coating has excellent mechanical properties and physical and chemical properties superior to traditional alloy coating, and high entropy alloy coating has strong application potential in many fields, which has attracted extensive attention of researchers. In this paper, the recent research progress of main preparation technology of high entropy alloy coating was reviewed, including laser cladding technology, thermal spraying technology, cold spraying technology, magnetron sputtering technology, electrochemical deposition technology etc. The advantages and disadvantages of each preparation technology and the performance characteristics of the high entropy alloy coating were analyzed in detail, and the problems in the research process of high entropy alloy coating at present were put forward, which provided reference and guidance for the follow-up research, application and development of high entropy alloy coating.

Key words: high entropy alloy coating; preparation technology; mechanical properties

Corresponding author: Li Yungang, Ph. D., Professor, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, P. R. China, Tel: 0083-315-8805429, E-mail: lyg@ncst.edu.cn