

激光熔覆高熵合金涂层耐腐蚀性能研究进展

陈小明^{1,2,4}, 张哲^{3,4}, 魏鑫^{1,4}, 王拓³, 吴一栋², 惠希东^{2,✉}

- 1 杭州江河机电装备工程有限公司水利机械及其再制造技术浙江省工程研究中心, 杭州 310024
- 2 北京科技大学新金属材料全国重点实验室, 北京 100083
- 3 新疆大学材料科学与工程学院, 乌鲁木齐 830017
- 4 水利部产品质量标准研究所浙江省水利水电装备表面工程技术研究重点实验室, 杭州 310024

作为 20 世纪新型表面处理技术, 激光熔覆所制备的高熵合金涂层性能优异, 在各大领域得到了广泛应用。研究发现, 零部件的腐蚀主要发生在材料表面, 导致材料的损耗和失效, 降低了材料本身的安全性和可靠性。本文综述了国内外激光熔覆高熵合金涂层在合金元素和工艺因素上对涂层耐腐蚀性能的影响, 总结了存在的问题, 提出了今后的发展方向。

关键词 激光熔覆 合金元素 工艺因素 耐腐蚀 辅助处理

中图分类号: TG147.4 **文献标识码**: A

Progress in the Study of Corrosion Resistance of Laser Cladded High Entropy Alloy Coatings

CHEN Xiaoming^{1,2,4}, ZHANG Zhe^{3,4}, WEI Xin^{1,4}, WANG Tuo³, WU Yidong², HUI Xidong^{2,✉}

- 1 Hydraulic Machinery and Its Remanufacturing Technology Zhejiang Provincial Engineering Research Center, Hangzhou Jianghe Electromechanical Equipment Engineering Co., Ltd., Hangzhou 310024, China
- 2 State Key Laboratory of New Metal Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China
- 3 School of Materials Science and Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China
- 4 Key Laboratory of Surface Engineering of Equipment for Hydraulic Engineering of Zhejiang Province, Ministry of Water Resources, Standard and Quality Control Research Institute, Hangzhou 310024, China

As a novel surface treatment technology in the 20th century, laser cladding has been widely applied in various fields due to the excellent performance of the high-entropy alloy coatings it produces. Research has found that corrosion of components primarily occurs on the material surface, leading to material loss and failure, thereby reducing the safety and reliability of the material itself. This paper reviews the influence of alloy elements and process factors on the corrosion resistance of laser-clad high-entropy alloy coatings, both domestically and internationally. It summarizes existing issues and proposes future development directions.

Key words laser cladding, alloying elements, process factors, corrosion resistance, auxiliary treatment

0 引言

近年来, 通过激光熔覆技术在金属材料表面制备复合涂层在学术界得到了广泛的关注^[1-3]。相比于其他技术, 激光熔覆技术主要显示出涂层结合力强的优势^[4]。激光熔覆是通过高能流密度激光束照射特定性能材料, 快速加热使其与基体表面的薄层熔化, 并依赖金属本体的快速热传导进行迅速冷却, 从而保留并增强熔覆材料的优良性能, 制备出的涂层与基体之间形成较为强力的冶金结合。通过精确调控稀释率也可以避免基体材料过度融入涂层中, 从而保持涂层的原有性能特征^[5-8]。

为了提高材料的抗腐蚀性能, 不同类型的涂层技术所制备涂层的性能各不相同。高熵合金是以五种及五种以上的合金元素为主要元素的合金体系, 各种合金不断涌现, 为开发新型合金体系提供了全新的思路^[9-11]。随着研究的进行, 合理选用熔覆材料是获得性能优越的涂层最关键的一环^[12-15], 研究人员发现利用激光熔覆制备高熵合金涂层时, 添加或改变合金元素可以显著改善高熵合金涂层的硬度、耐磨和耐腐蚀性能。并随着激光熔覆技术不断创新和逐渐完善, 工艺参数对激光熔覆高熵合金涂层性能的影响也至关重

要。为了提高材料的性能和延长使用寿命, 很多学者对激光熔覆工艺参数展开研究^[16-20]。

1 合金元素成分对高熵合金涂层耐蚀性的影响

耐腐蚀性是新型结构材料(特别是金属材料)开发中的关键因素, 因为腐蚀会显著加速材料的失效, 威胁其使用性能。合金元素的添加不仅仅改变合金的化学成分, 同时还极大地改变材料的晶体结构和力学性能。在设计高熵合金所需要的元素时, 可以根据制备高熵合金的原理和方法, 改变合金的相组成和微观结构, 或者添加一些硬质颗粒, 得到稳定性和组织性能良好的涂层。金属元素是高熵合金的重要组成部分, 大多数的研究都是基于金属元素的混合, 而不同金属元素的组合不仅会改变高熵合金的微观结构, 还会对耐腐蚀性能产生严重制约。截至目前, Cr 是提高耐蚀性最有效的元素, 其他的耐腐蚀元素还有 Cu、Al、Ti、Ni、Cr 和 Co 等^[21-22]。

1.1 Cu 元素

铜具备优良的耐腐蚀性能, 可以增强合金的抗氧化能力; 然而, 过量铜会引发相分离, 形成较为脆弱的相, 从而降低整体耐腐蚀性。因此, 合适的铜含量和分布是关键, 以达

到最佳的抗腐蚀效果。在某些环境中(如氯化物介质),铜可能会引发局部腐蚀现象,如点蚀或缝隙腐蚀。铜的高活性使其在含氯离子的腐蚀介质中更易被腐蚀,或者铜含量过高可能导致合金中出现不均匀的相分离或析出物,可能导致局部腐蚀问题。

吴昊等^[23]研究了 Cu 含量对 CoCrFeNiMnAlCu_x 高熵合金耐蚀性的影响,结果表明,CoCrFeNiMnAlCu_x 的结构为 BCC+FCC 混合相,在 3.5%NaCl 溶液中随着 Cu 含量的增加,富 Cu 相逐渐增多,在晶界处易发生偏析,从而导致耐蚀性先升高后下降,当 $x=0.6$ 时,合金表现出最佳的耐蚀性。铜元素在高熵合金中可以促进形成稳定的氧化膜或钝化膜,从而提高合金的耐蚀性。铜的氧化物膜能够在腐蚀介质中形成保护层,减少基体的进一步腐蚀。Cai 等^[24]通过激光熔覆技术制备出 FeCoCrNiCu_x 涂层,结果表明,随着 Cu 的不断加入,伴随着氧化物的生成,熔覆层的高温抗氧化性能降低。Shi 等^[25]通过激光熔覆技术在铝基体上制备了 AlCrFeNiCuCo 高熵合金涂层。涂层在 H₂SO₄ 溶液中腐蚀一段时间后,其腐蚀电流密度和腐蚀电位均优于基体。研究结果表明,腐蚀过程中富 Cu 相逐渐析出,致使合金耐蚀性能下降。

1.2 Al 元素

铝能在合金表面形成稳定的氧化铝膜,这种膜具有良好的保护性,可以提高合金的耐蚀性。铝还可以提高合金在高温下的抗氧化性,因为氧化铝膜在高温下也能有效保护合金表面。

Xu 等^[26]和张志彬等^[27]通过实验分析了不同 Al 含量对激光熔覆 CoCrFeNiTiAl_x 高熵合金涂层的影响,得出了 Al 的加入可以改善涂层的综合性能。随着 Al 含量的增加,CoCrFeNiTiAl_x 高熵合金涂层的相组成发生变化,从主要的 FCC 相转向具有 BCC 相的复相结构,晶粒尺寸随着铝含量的增加而变小,表现出较强的固溶强化效应。当 $x=0.3$ 时,可以明显优化涂层的硬度、耐磨性。此外,铝的加入不仅促进了 BCC 相的形成,还通过形成铝氧化物保护层增强涂层的耐腐蚀能力。邱英南^[28]探究了 Al 含量对 Al_xCoCrFeMoVTi 高熵合金涂层腐蚀性能的影响,在 3.5%NaCl 溶液中观察了不同 Al 含量涂层腐蚀后的显微形貌,经过观察得出含 Cl⁻ 的溶液中具有较强的腐蚀性,加快了腐蚀速率。涂层表面形成了不同程度的腐蚀缺陷,随着 Al 含量上升,生成的 Al₂O₃ 钝化膜呈现多孔、易分散的特性,降低了涂层的耐腐蚀能力。然而,添加适量铝元素仍有助于提升合金的耐蚀性。

1.3 Ti 元素

钛能够形成稳定的钝化膜,这种膜在许多腐蚀介质中提供了有效的保护层,增强了合金的耐蚀性。

Wang 等^[29]研究了 Ti 含量对 Q235 钢表面 CoCrFeNiTi_x 高熵合金涂层耐蚀性能的影响,结果表明,高熵合金涂层中出现点蚀。随着 Ti 含量增加,涂层表面生成 TiO₂ 和 Cr₂O₃ 钝化膜,极化电位向正电位转移,电流密度减小,耐腐蚀性能提高, $x=0.5$ 时,耐蚀性能最佳。郭亚俊^[30]、Gu 等^[31]采用激光熔覆制备了 CoCr_{2.5}FeNi₂Ti_x 高熵合金涂层,研究了 Cr 含量较高情况下,Ti 元素含量对涂层组织结构和表面性能的影响。结果显示,添加适量 Ti 能够促进 FCC 相的形成,而 FCC

结构由于缺陷(如位错、第二相颗粒和晶界等)较少,能在一定程度上抑制 Cl⁻ 向涂层的渗透。因此,添加一定量的 Ti 元素有利于钝化膜的形成,增强涂层的耐腐蚀能力。

1.4 Ni 元素

很多研究表明在高熵合金中添加 Ni 元素后,其耐腐蚀性均呈现先增加后减小的趋势。Ni 的加入可以增强涂层的耐腐蚀性能,特别是在氧化腐蚀和酸腐蚀溶液中,具备较好的耐腐蚀能力^[32-33]。

邱星武等^[34]采用激光熔覆方法制备 Al₂CrFeCoCuNi_xTi 高熵合金涂层,并对其耐腐蚀性能展开研究,发现当涂层中 Ni 含量逐渐增加时,涂层的耐蚀性表现出先升高后降低的趋势,涂层在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中的耐腐蚀性明显高于基体材料。Qiu 等^[35]在 Q235 基板上制备了 Al₂CrFeCoCuTiNi_x 高熵合金涂层,并研究了 Ni 含量对涂层的影响。结果显示,随着 Ni 含量的增加,可以提高涂层在 NaOH 溶液和 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。然而,添加过量 Ni 会增加晶格畸变,使得涂层的耐腐蚀性逐渐降低。Cai 等^[24]探讨了激光熔覆制备的 FeCoCrNiCu_x 涂层和 Al₂CrFeCoCuTiNi 涂层在相同质量分数的 NaCl 溶液中的耐蚀性能,结果表明,适量 Ni 元素的添加能够提高涂层在 NaOH 溶液和 NaCl 溶液中的耐腐蚀能力。然而,若 Ni 元素过量,则会加剧晶格畸变,从而降低涂层的耐腐蚀性能。

1.5 Cr 元素

Cr 是一种耐腐蚀性强的金属元素,常用于传统合金中以增强其耐腐蚀性能。当在高熵合金中加入 Cr 元素时,合金的力学性能会显著升高,或在表面形成致密的氧化膜,提高材料的耐腐蚀性。

孙辉等^[36]研究了 Cr 含量对 Cr_xMnFeNi 系高熵合金耐腐蚀性能的影响,结果表明,在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中,高熵合金的耐蚀性随着 Cr 含量的降低而增强, $x=0.8$ 时表现出良好的腐蚀性。Cr_xMnFeNi 高熵合金为富 Cr 的 BCC 相和富 Ni 的 FCC 相的双相结构,随 Cr 含量不断增加,其中富 Cr 的 BCC 相整体比例提高,导致合金的耐腐蚀性能降低。添加 Cr 元素会促进合金中 BCC 相的形成,从而使合金强度、硬度提高,塑性降低。Chang 等^[37]通过激光熔覆技术制备了不同 Cr 含量的 FeCr_xCoNiB 高熵合金涂层,并系统研究了 Cr 含量对涂层微观组织、热稳定性和耐腐蚀性能的影响。结果表明,随着 Cr 含量的增加,涂层的耐腐蚀性能显著提升,高 Cr 含量促进了涂层表面致密且连续的 Cr₂O₃ 保护膜的形成,可以有效地防止外部腐蚀介质侵入。其次,通过分析得知 Cr 元素的添加细化了涂层的枝晶结构,含 Cr 量最高的 FeCr_{1.5}CoNiB 涂层表现出最优的耐腐蚀性。

1.6 Co 元素

Co 是一种特殊用途的材料,因其具有长期的稳定性和耐久性被广泛应用,在腐蚀研究中的应用也很多^[38-39]。

大比例的 Co 元素可能会使涂层耐蚀性能优越,这主要得益于其较为致密的微观结构和较强的抗冲击能力。涂层表面不容易出现大规模的损伤,因此可以延缓空蚀进程。Jiang 等^[40]采用激光熔覆技术制备了 CoCrNiMoCB 高熵合金复合涂层,研究了 Co 含量对涂层耐蚀性的影响。结果表明,

引入 Co 元素可有效降低 FCC 基体与增强相之间的元素偏析度,促使两相间电势梯度趋于平缓,进而抑制微电偶腐蚀反应倾向。结合第一性原理模拟发现,Co 掺杂可降低界面结合能,提升耐腐蚀能力。Qiu 等^[41]采用激光熔覆技术在 Q235 钢基体表面成功制备了 $\text{Al}_2\text{CrFeCo}_x\text{CuNi}$ 多组元高熵合金涂层,通过动电位极化、电化学阻抗谱等实验系统研究了 Co 含量对涂层在 0.5 mol/L H_2SO_4 和 HCl 溶液中腐蚀行为的影响。结果表明,在相同腐蚀介质中,随着 Co 含量增加,涂层的自腐蚀电位显著正移,腐蚀电流密度呈数量级下降。通过分析发现,Co 的添加促进了 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 复合钝化膜的形成,该致密氧化膜中 Co 元素以 Co_3O_4 形式存在,有效阻隔了 Cl^- 的渗透,使涂层的耐腐蚀性能提升。

1.7 其他元素

钝化活性元素的引入可诱导合金表面在腐蚀初期快速形成连续致密的氧化膜,从而改善高熵合金涂层的耐腐蚀性能。Wu 等^[42]采用激光熔覆技术在 316 不锈钢表面制备了 FeNiCoCrMo_x 高熵合金涂层,研究 Mo 含量对涂层耐磨耐腐蚀性能的影响。结果表明,不同 Mo 掺杂量涂层的腐蚀抗力均显著优于 304 和 316 不锈钢基体,当 $x=0.2$ 时,达到最优耐蚀状态。实验证实,表面形成了 MoO_3 和 Cr_2O_3 复合钝化膜,抑制腐蚀介质的进入。刘谦等^[43]主要研究了 Mo 元素在 CoCrFeNiMo 高熵合金中的影响,重点探讨了 Mo 含量对合金的组织结构和耐蚀性能的影响。结果表明,随着 Mo 含量的增加,合金的晶粒大小发生了变化,且 Mo 的加入提高了高熵合金中固溶体相的稳定性,并对相结构的均匀性产生了显著影响。Mo 元素的加入有效地提高了合金的耐蚀性能,尤其是在腐蚀环境中,Mo 对致密钝化膜的形成起到了重要作用,从而提高了合金的抗腐蚀能力。谢洪波等^[44]、郭克星等^[45]研究了 Zr 元素对 AlFeNiMoCu 高熵合金耐蚀性的影响,结果表明,随着 Zr 元素的添加,合金的耐腐蚀性逐渐降低。在凝固过程中,晶界处会产生大量空位和位错等缺陷,这些缺陷直接影响涂层的耐腐蚀性能。此外,添加 Zr 元素使得 AlFeNiMoCu 合金发生了晶粒细化,从而使得晶界增多,降低了高熵合金的耐腐蚀性。

2 工艺因素对高熵合金涂层耐蚀性的影响

激光熔覆工艺参数是影响熔覆层综合性能的重要因素之一,一般包括激光功率、扫描速度、送粉速度、搭接率、离焦量等^[46-47]。本文主要综述了国内外激光熔覆高熵合金涂层过程中,激光功率、送粉速率、扫描速度、搭接率等工艺因素对涂层耐蚀性能的影响。

2.1 激光功率

激光熔覆过程中,激光功率是能量输入的关键参数。其他工艺参数不变,提高激光功率会增加熔化区域的面积和深度,从而提升涂层的厚度。这有助于在较短时间内沉积较厚的涂层。然而,过高的功率可能导致材料过度熔化,导致涂层不均匀或产生缺陷。此外,较低的激光功率通常会限制熔化量,导致涂层厚度较薄,沉积速度较慢,这适用于需要较薄涂层或需要精细控制涂层厚度的应用^[48-50]。

杨行^[51]研究了 FeCoNiCrMo 系高熵合金熔覆层在合理激

光功率区间的最佳熔覆功率,结果表明,激光功率增加,熔覆层的自腐蚀电流密度先上升后下降。当激光功率为 1.8 kW 时,熔覆层的腐蚀抗力达到最优值;当功率提升至 2.0 kW 时,熔覆层的腐蚀电位下降,耐蚀性显著下降。王昕阳等^[52]采用同步送粉技术在 Q235 钢表面激光熔覆 CoCrFeNiMo 高熵合金涂层,对整体激光熔覆过程中激光工艺参数进行探究。确定其他加工参数,增加激光功率可以使涂层表面质量得到改善。实验得出,随着激光功率的提高,激光的能量密度增大,能够促进涂层表面更加均匀地熔化和流动,涂层的冷却时间延长,在 1 000 W 时的耐腐蚀性能最佳。

激光功率对高熵合金涂层的影响是多方面的。为了获得最佳的涂层质量,需要根据具体的应用需求、材料特性以及工艺要求来优化激光功率。通过系统的实验验证,可以有效平衡激光功率对涂层质量的影响,从而实现所需的涂层性能。

2.2 送粉速率

在激光熔覆技术中,送粉速率作为关键工艺变量,直接影响涂层的微观组织与宏观性能。

送粉速率会影响涂层的孔隙率,较低的送粉速度有助于提高粉末的熔化程度,减小孔隙率。但送粉速率过低可能导致粉末供给不足,影响涂层的均匀性和厚度。此外,激光熔覆过程中,送粉速率直接影响熔覆过程中粉末的供应量。较高的送粉速率通常会导致较低的稀释度,从而导致粉末未能充分熔化,形成气孔或未熔合区域,因此更多的粉末被引入熔池,降低了基体金属的参与程度,从而影响涂层质量和涂层的腐蚀性能。高强^[53]重点研究了钛合金表面激光熔覆 MoNbTiZr 合金涂层,工艺参数确定为激光功率 2 400 W、扫描速度 7 mm/s、送粉速率 7~13 g/min,通过观察涂层的宏观形貌和横截面形貌可以得出,送粉量会直接影响涂层质量。随着送粉速率逐渐增大,熔覆层表面从烧损缺陷逐渐变得光滑。但是当送粉速率过高时,单位时间内粉末质量的增加导致粉末堆积,涂层孔隙率和宽度增大,通过对激光束的吸收和反射作用来衰减激光能量,这解释了涂层宽度和孔隙率随着送粉速率的增大而减小。而稀释率通常是指涂层材料与基材之间的混合程度,这会影响到涂层的微观组成和化学结构,导致耐腐蚀性的改变。王永霞等^[54]在 Q235 钢表面通过激光熔覆技术制备了 Fe 基高熵合金熔覆层,固定激光功率为 1 800 W,扫描速率为 14 mm/s,搭接率为 50%,探究不同的送粉速率对熔覆层性能的影响。结果表明,熔覆过程中,送粉速率增大使得基体热影响区中的未溶碳化物含量增多,中部树枝晶逐渐向等轴晶转变,表层等轴晶组织得到细化,耐磨性能增加。

送粉速率在激光熔覆过程中起着至关重要的作用,它不仅影响涂层的质量和性能,还关系到生产效率和材料利用率。合理控制送粉量可以得到性能更优异的涂层。

2.3 扫描速度

扫描速度在涂层工艺中也起着重要的作用,它制约着涂层的质量、厚度、均匀性以及整体性能^[55-56]。

扫描速度如果过高,可能会导致涂层较薄。因为粉末在较短时间内覆盖的区域减少,可能没有足够的时间来形成均匀

的涂层。扫描速度较低,通常会导致涂层较厚。这是因为粉末有更多的时间在表面上沉积并形成厚度。其次,扫描速度影响着涂层的组织结构。扫描速度低,可能使涂层晶粒长大,熔覆层组织变得粗大,这可能影响涂层的腐蚀行为。扫描速度快,可能会促使晶粒细化,细小的晶粒可能有利于提高耐腐蚀性能,但也可能引入更多的内应力和缺陷。在适当范围内改变扫描速度,才能达到理想的效果。Ma 等^[57]采用激光熔覆技术制备了 $\text{CoCrFeNiMo}_{0.2}$ 高熵合金涂层,通过控制和调整材料与工艺条件,使得涂层的性能达到或超过预期要求。结果表明,当扫描速度在 18 m/min 时,涂层的表面性能最佳,耐腐蚀性能也最显著。马清^[58]通过激光熔覆制备了 FeCoNiCr 高熵合金复合涂层,并对不同工艺参数对涂层的影响进行分析。通过观察不同扫描速度所制备涂层的电化学极化曲线可以发现,在扫描速度为 10 mm/s 时,涂层的自腐蚀电流密度最小,这表明在此参数下制备的涂层耐腐蚀性能最佳。扫描速度为 4 mm/s 时,涂层的自腐蚀电压达到最小值,耐腐蚀效果最差。随着扫描速度的增加,自腐蚀电流密度逐渐减小,自腐蚀电压逐渐增大,耐腐蚀性能也逐渐提升。

选择适当的扫描速度需要综合考虑涂层的质量要求、生产效率、设备能力以及经济成本等因素。通过实验验证和参数优化,可以找到最适合的扫描速度,以实现最佳的涂层效果。

2.4 搭接率

在激光熔覆过程中,大面积激光熔覆使涂层表现出良好的组织性能。其中搭接率往往影响熔覆层的质量和性能^[59]。

较高搭接率有助于提高涂层的致密性,以减少气孔和裂纹等缺陷,改善涂层的表面质量。想要发挥涂层最佳的表面性能,选择合适的搭接率尤为重要,合适的搭接率通常能使涂层的表面更为光滑,界面更为平整。较好的表面质量和较高的界面结合能够减少腐蚀介质的侵入,提高耐腐蚀性能。鲁克锋^[60]采用激光熔覆技术在 Q235 钢表面制备了 FeCoNiCrAl 高熵合金涂层,分析了不同搭接率对熔覆层的影响。搭接率升高,意味着涂层的重叠部分增多,即每次涂覆的区域与前一次涂覆的区域重叠更大。结果表明,随着搭接率的升高,相邻涂层之间的过渡变得更加平滑。当搭接率为 50% 时涂层成形质量最优,无明显的缺陷。测量不同搭接率高熵合金涂层的腐蚀电位,并与基体的腐蚀电位进行对比,得出 FeCoNiCrAl 涂层的添加显著提高了试样腐蚀电位,表明材料的腐蚀速率明显降低,提高了试样的耐腐蚀性能。宋继军^[61]采用激光熔覆技术在 Q345 钢表面制备了 $\text{FeCoNiCr}_x\text{Al}$ 高熵合金涂层,并分别研究了 40% 、 50% 、 60% 搭接率对熔覆层的影响。结果表明,搭接率为 40% 时,熔覆层的成型质量较差,而当搭接率为 50% 时,熔覆层表面较为光滑和平整,此时耐腐蚀性能最佳。

在激光熔覆制备高熵合金涂层的过程中,搭接率也是一个关键因素。搭接率过低,通常使高熵合金涂层中不同元素的分布较为不均匀。而均匀的成分分布才有助于形成稳定的固溶体相或化合物,能够减少局部腐蚀的发生。高搭接率表现出成分均匀性和相结构稳定性,但是过高的搭接率可能

会导致涂层应力集中并萌生裂纹。总的来说,过高的搭接率和过低的搭接率都会影响涂层的表面性能,只有合适的搭接率才能改善涂层的性能。

3 辅助处理对高熵合金涂层耐蚀性的影响

激光熔覆技术作为一种先进的表面改性技术,能够制备高精度、高性能的陶瓷涂层,但在实际应用中仍存在一些问題,如裂纹、孔洞、晶粒粗大等缺陷会导致表面容易被腐蚀。辅助处理技术的引入可以有效解决这些问題,通过细化晶粒、减少裂纹和孔洞、生成新相等方式,显著改善涂层的内部组织和宏观形貌^[62]。激光熔覆辅助处理包括超声振动、磁场辅助、热处理等辅助手段,通过调节熔池温度场和应力分布,改善涂层致密性,以提高涂层的性能^[63-64]。Wen 等^[65]采用超声辅助激光熔覆技术制备了高熵合金熔覆层,研究发现,超声振动辅助所制备的涂层耐腐蚀性对比基体能提高一个数量级。此外,超声震动辅助也能促进 Cr 、 Mo 等元素形成氧化膜,进一步增强涂层的抗点蚀能力。Liang 等^[66]利用磁场辅助激光熔覆技术制备了 AlCoCrFeNiTi 高熵合金涂层,结果显示,在外加磁场作用下,涂层中的 TiN 呈相互交叉式的定向排列,这有助于细化晶粒,减少晶界的腐蚀倾向,延缓点蚀萌生。马世忠等^[67]主要探讨了退火工艺对激光熔覆 $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}$ 高熵合金涂层显微组织与性能的影响机制,得出退火温度通过调控显微组织与元素分布,对 $\text{CoCrFeNiW}_{0.6}$ 涂层的力学与耐腐蚀性能产生显著影响。而且退火后 W 元素与 Cr 、 Ni 的协同作用促进了致密氧化膜的形成,同时消除偏析,减少了局部腐蚀的形成,从而抑制了点蚀和晶间腐蚀。

辅助处理可以消除激光熔覆过程中产生的缺陷,后续通过实验和理论研究,开发更多高效的辅助处理技术,并将其规范化、工业化,以实现激光熔覆陶瓷涂层性能的进一步提升,为实际应用提供理论支持。

4 结语与展望

通过分析激光熔覆技术制备高熵合金涂层的相关研究发现,涂层与基体独特的冶金结合不仅具有较大的结合力,而且熔覆层的稀释率可控,得到的组织结构更加致密,在各个领域具有广阔的应用潜力。通过激光熔覆技术制备高熵合金涂层时,控制合金元素可以显著改善高熵合金涂层的性能。通过改变合金元素含量,可以使得高熵合金涂层在极端工作条件下具备长期稳定的耐腐蚀性,拓展了其应用范围。此外,激光熔覆工艺参数对高熵合金涂层的表面形貌、相组成、力学特性及功能特性具有显著的调控作用。不当的参数组合会引发热输入失衡,导致涂层中缺陷密度显著增加。因此,要实现高质量的高熵合金涂层,必须考虑各个微量合金元素和加工参数对高熵合金涂层组织和性能的影响机理以及它们之间的相互作用。

尽管激光熔覆高熵合金涂层制备和研究有着较快的发展,但作为表面改性技术,激光熔覆制备高熵合金涂层过程中依然存在着一些问題。展望未来,主要可以关注以下几个方面:

(1) 不同合金元素可以显著改变涂层的耐腐蚀性。通过

合理选择和调配合金元素,可以实现涂层性能的优化,满足特定应用需求。

(2)合金元素的添加有助于控制涂层的微观结构,如晶粒尺寸、相组成等,从而影响材料的力学性能和热稳定性。未来的研究可以集中于探明不同元素对微观结构的影响机制。

(3)尽管已有众多关于高熵合金涂层的研究,但在理论预测和模拟方面仍显不足,这可能与其化学复杂性有关。未来,将建模与仿真结合以预测高熵合金涂层性能是一个值得研究的方向。

(4)在不改变粉末成分情况下,优化工艺参数,深入研究激光功率、扫描速度、送粉速率等参数的最佳组合,以提高合金涂层的性能。探索多层激光熔覆技术,通过调整不同层级的工艺参数,获得具有梯度性能的复合涂层。

参考文献

- Chen G, Zhu L, Shen S, et al. *Surface Engineering*, 2019, 35(9), 809.
- 李震,孙荣禄. 金属热处理, 2016, 41(9), 107.
- 徐大鹏. 基于激光熔覆的金属零件快速制造工艺研究. 硕士学位论文, 江苏大学, 2006.
- Singh S, Singh P, Singh H, et al. *Materials Today, Proceedings*, 2019, 18, 830.
- 钱苗根. 材料表面技术及其应用手册, 机械工业出版社, 1998.
- Li Y, Dong S, Yan S, et al. *Optics and Laser Technology*, 2018, 108, 255.
- 曹四龙,王凌倩,周健松. 材料保护, 2021, 54(3), 1.
- 张明奇,姜伟,王树奇,等. 材料保护, 2021, 54(6), 64.
- Cantor B, Chang I, Knight P, et al. *Materials Science & Engineering A*, 2004, 375, 213.
- Hsu C, Yeh J, Chen S, et al. *Metallurgical and Materials Transactions: A. Physical Metallurgy and Materials Science*, 2004, 35(5), 145.
- Yeh J, Chen S, Gan J, et al. *Metallurgical and Materials Transactions, A. Physical Metallurgy and Materials Science*, 2004, 35A(8), 2533.
- Heigel J C, Gouge M F, Michaleris P, et al. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 231, 357.
- Lu P, Lewis S, Fretwell-Smith S, et al. *Wear*, 2019, 438-439 (C), 203045.
- Sexton L, Lavin S, Byrne G, et al. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 122(1), 63.
- Li F, Ma N, Chen J, et al. *Additive Manufacturing*, 2022, 58(1), 51.
- 陈川川. 工艺参数对激光熔覆层影响的研究. 硕士学位论文, 湖南大学, 2013.
- 黄留飞,孙耀宁,王国建,等. 激光与光电子学进展, 2019, 56(24), 34.
- 许淦,黄燕滨,刘谦,等. 电镀与涂饰, 2019, 38(11), 536.
- Ye X, Ma M, Cao Y, et al. *Physics Procedia*, 2011, 12, 303.
- Zhang M, et al. *Optics and Laser Technology*, 2022, 149, 263.
- 龙琼,胡素丽,黎应芬,等. 电镀与涂饰, 2020, 39(4), 231.
- 王琦,李艳春,谢洋,等. 化学工程师, 2023, 37(7), 64.
- 吴昊,陈刚,唐啸天,等. 有色金属工程, 2022, 12(7), 1.
- Cai Y, Chen Y, Luo Z, et al. *Materials & Design*, 2017, 13, 391.
- Shi Y, Ni C, Liu J, et al. *Materials Science and Technology*, 2018, 34(10), 1239.
- Xu Y, Li Z, Liu J, et al. *Coatings*, 2020, 10(4), 373.
- 张志彬,张舒研,陈永雄,等. 中国表面工程, 2021, 34(5), 76.
- 邱英南. TC4 钛合金表面激光熔覆 $\text{Al}_x\text{CoCrFeMoVTi}$ 高熵合金涂层的微观组织及性能研究. 硕士学位论文, 昆明理工大学, 2021.
- Wang X, Liu Q, Huang Y, et al. *Materials*, 2020, 13(10), 2209.
- 郭亚俊. 不锈钢表面激光熔覆高熵合金基复合涂层的组织与性能研究. 硕士研究论文, 上海工程技术大学, 2021.
- Gu Z, Xi S, Sun C, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819, 152986.
- Chen L, Zhang X Z, Wu Y, et al. *Corrosion Science*, 2022, 201, 110271.
- 杨海云,刘春泉,熊芬,等. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(4), 847.
- 邱星武,张云鹏,刘春阁,等. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(5), 735.
- Qiu X, Liu C. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 553, 216.
- 孙辉,武会宾,张游游,等. 材料工程, 2022, 50(11), 127.
- Chang F, Cai B, Zhang C, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 359, 132.
- Hu H X, Guo X M, Zheng Y G. *Wear*, 2019, 428, 246.
- 马明亮,梁宇晨,赵静,等. 热加工工艺, 2025, 304(1), 1.
- Wu W, Jiang L, Jiang H, et al. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, 24(7), 1333.
- Qiu X, Liu C. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 553, 216.
- Wu H, Zhang S, Wang Z Y, et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 102.
- 刘谦,王昕阳,黄燕滨,等. 材料研究学报, 2020, 34(11), 868.
- 谢红波,刘贵仲,郭景杰,等. 材料工程, 2016, 44(06), 44.
- 郭克星. 热处理, 2024, 39(1), 10.
- Ye X, Ma M, Cao Y, et al. *Physics Procedia*, 2011, 12, 303.
- Mina Z, Dafeng W, Longjun H, et al. *Optics and Laser Technology*, 2022, 149, 107845.
- Liu H, Gao W, Liu J, et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(11), 1.
- 张猛. 钴基合金激光熔覆工艺参数优化及其性能研究. 硕士学位论文, 中原工学院, 2021.
- 高绪杰,郭娜娜,朱光明,等. 表面技术, 2019, 48(6), 107.
- 杨行. FeCoNiCrMo-WC/TiC 高熵合金激光熔覆层组织与性能研究. 硕士学位论文, 陕西理工大学, 2023.
- 王昕阳,黄燕滨,刘谦,等. 电镀与涂饰, 2021, 40(6), 414.
- 高强. 激光熔覆制备 Nb-Ti-Zr 系难熔高熵合金组织及性能研究. 硕士学位论文, 中国矿业大学, 2023.
- 王永霞,丁国华,梁莉蒙,等. 应用激光, 2022, 42(12), 38.
- 刘庆伟,胡家齐,范朝,等. 粉末冶金工业, 2025, 35(1), 127.
- Gao Y, Jiang S, Lu P, et al. *Processes*, 2024, 12(8), 1689.
- Ma X F, Sun Y N, Cheng W J, et al. *Journal of Central South University*, 2022, 29(10), 3436.
- 马清. 激光熔覆 WC 增强 FeCoNiCr 高熵合金复合涂层的制备及组织性能研究. 硕士学位论文, 广东工业大学, 2022.
- 李亚焱,谭诚香,李梦瑶,等. 表面技术, 2024, 53(6), 11.
- 鲁克锋. 激光熔覆 FeCoNiCrAl_x 高熵合金涂层工艺、组织与性能研究. 硕士学位论文, 山东理工大学, 2023.
- 宋继军. FeCoNiCr_xAl 激光熔覆层的组织与性能研究. 硕士学位论文, 山东大学, 2020.
- 吴王平,王晓杰,王智尧,等. 陶瓷学报, 2017, 38(1), 13.
- 王茜,张亮,李倩,等. 表面技术, 2023, 52(6), 166.
- 王宪法. 激光熔覆高熵复合涂层的制备工艺及性能研究. 硕士学位论文, 南京农业大学, 2020.
- Wen X, Cui X F, Jin G, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 835, 155449.
- Gang L, Guo J, Xiu F C, et al. *Applied Surface Science*, 2022, 572, 101.
- 马世忠,孙荣禄,牛伟,等. 表面技术, 2023, 52(1), 38.



陈小明,博士研究生,正高级工程师,研究方向为水力机械抗磨抗蚀涂层技术与理论。



惠希东,通信作者,研究员,博士研究生导师,北京科技大学新金属材料国家重点实验室。主要研究方向为非晶合金、高温合金等。