علوم و مهندسی سطح، شماره ٦٥ (سال ١٤٠٤)، صفحات ٢٤-٤٨



نشریه علوم و مهندسی سطح

انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

روکش‌کاری لیزری آلیاژهای آنتروپی بالا: مروری بر خواص خوردگی و عوامل موثر بر آن

مرتضی محسنی باب عبدانی، سید محمد مهدی هادوی*

دانشکده مهندسی معدن و مواد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

واژگان کلیدی:

روکش‌کاری لیزری

آلیاژهای آنتروپی بالا

مقاومت به خوردگی

پوشش

تاریخ دریافت:

١٤٠٥/٠٣/١٧

تاریخ بازنگری:

١٤٠٥/٠٤/٢٥

تاریخ پذیرش:

١٤٠٥/٠٤/٢٧

چکیده

پوشش‌های آلیاژهای آنتروپی بالا (HEAs) تهیه‌شده با روش روکش‌کاری لیزری (LC) در سال‌های اخیر به دلیل ریزساختار یکنواخت، اتصال متالورژیکی مناسب با زیرلایه و مقاومت مطلوب در برابر خوردگی، توجه گسترده‌ای را در مهندسی سطح به خود جلب کرده‌اند. هدف این مقاله، مرور و تحلیل انتقادی مطالعات انجام‌شده درباره رفتار خوردگی این پوشش‌ها با تمرکز بر اثر ترکیب شیمیایی، پارامترهای فرایند روکش‌کاری لیزری، عملیات پس‌فرآوری و شرایط محیط خورنده است. در این مرور، نتایج مطالعات مختلف از دیدگاه مکانیسم‌های متالورژیکی و الکتروشیمیایی با یکدیگر مقایسه شده و ارتباط میان تغییرات ریزساختار، تشکیل فیلم غیرفعال و شاخص‌های الکتروشیمیایی نظیر پتانسیل خوردگی و چگالی جریان خوردگی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که بهینه‌سازی هم‌زمان انرژی ورودی، نرخ آمیختگی، ترکیب عناصر آلیاژی و عملیات پس‌فرآوری می‌تواند از طریق ریزدانه‌سازی، کاهش عیوب ساختاری و تشکیل فیلم غیرفعال پایدار، مقاومت خوردگی پوشش‌ها را به طور قابل توجهی افزایش دهد. همچنین مشخص شد که اثر عناصر آلیاژی و پارامترهای فرایند به شدت وابسته به ریزساختار نهایی، نسبت فازهای FCC و BCC و شرایط محیط خورنده است و نمی‌توان برای همه سامانه‌های آلیاژی یک روند واحد ارائه کرد. در پایان، چالش‌های موجود شامل نبود معیارهای استاندارد برای مقایسه نتایج، محدود بودن مطالعات در شرایط سرویس واقعی و فقدان مدل‌های پیش‌بینی رفتار خوردگی به عنوان مسیرهای پیشنهادی برای پژوهش‌های آینده ارائه شده است.

DOI: https://doi.org/10.22034/issst.2026.2090959.1672

Laser cladding of high-entropy alloys: A review of corrosion properties and the factors affecting it

Abstract

High-entropy alloy coatings produced by laser cladding have attracted extensive attention in surface engineering in recent years due to their uniform microstructure, proper metallurgical bonding with the substrate, and favorable corrosion resistance. This paper aims to review and critically analyze the studies conducted on the corrosion behavior of these coatings, with a focus on the effects of chemical composition, laser cladding process parameters, post-treatment, and corrosive environmental conditions. In this review, the results of various studies are compared from the perspectives of metallurgical and electrochemical mechanisms, and the relationships among microstructural changes, passive film formation, and electrochemical indicators such as corrosion potential and corrosion current density are investigated. The results indicate that simultaneous optimization of heat input, dilution rate, alloying element composition, and post-treatment can significantly enhance the corrosion resistance of the coatings through grain refinement, reduction of structural defects, and formation of stable passive films. It was also found that the effects of alloying elements and process parameters are strongly dependent on the final microstructure, the ratio of FCC to BCC phases, and the corrosive environmental conditions, and a single universal trend cannot be established for all alloy systems Finally, the existing challenges, including the lack of standardized criteria for comparing results, the limited number of studies under real service conditions, and the absence of predictive models for corrosion behavior, are presented as proposed directions for future research.

Keywords: Laser cladding, High-entropy alloys, Corrosion resistance, Coating

* *Corresponding author E-mail: s.hadavi@modares.ac.i*

١- مقدمه

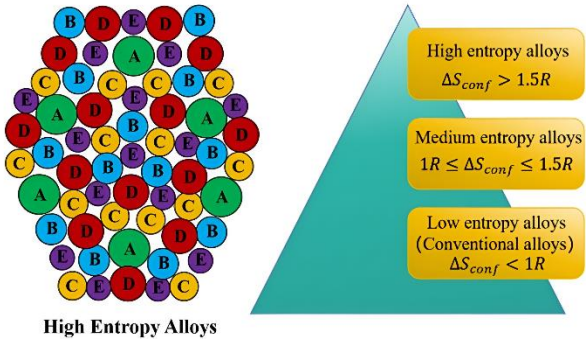
خوردگی و سایش، مکانیسم‌های اصلی خرابی در تجهیزات مهندسی دریایی در طول دوره‌های کاری طولانی هستند. آب دریا یک محیط بسیار خورنده حاوی یون‌های هالید تهاجمی، به ویژه کلریدها، و میکروارگانیسم‌های گوناگون است، که باعث تسریع خوردگی سازه‌های مهندسی فعال در محیط‌های دریایی می‌شود. بنابراین، توسعه مواد مقاوم در برابر خوردگی برای افزایش طول عمر مفید و تضمین ایمنی عملیاتی سیستم‌های مهندسی دریایی حیاتی است [١]. در سال ٢٠٠٤، پروفسور یه[1] از تایوان، مفهوم جدیدی در طراحی آلیاژها تحت عنوان آلیاژ با آنتروپی بالا مطرح کرد. دو رویکرد برای تعریف آلیاژهای آنتروپی بالا وجود دارد اول اینکه برخلاف آلیاژهای سنتی، آلیاژهای با آنتروپی بالا صرفاً از یک یا دو عنصر تشکیل نشده‌اند، بلکه، آلیاژهای با آنتروپی بالا از پنج عنصر یا بیشتر تشکیل شده‌اند که درصد هر یک از عناصر در محدوده ٥ تا ٣٥ درصد اتمی قرار دارد [٢]. علاوه بر این، مطابق با مفهوم آنتروپی وضعیتی، ترکیب تصادفی عناصر گوناگون منجر به آنتروپی وضعیتی(ΔS_{conf}) متفاوتی می‌شود، که معیاری دیگر از طبقه بندی این دسته از آلیاژهاست (شکل ١) [٣]. آلیاژهای مهندسی‌شده با استفاده از این مفهوم، مقاومت به سایش استثنایی [٤]، مقاومت به خوردگی مناسب [٥]، هم‌افزایی استحکام-شکل‌پذیری [٦] و مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا را از خود نشان می‌دهند [٧]. از این رو در سال‌های اخیر توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده‌اند و اغلب در صنایع هوافضا، همجوشی هسته‌ای و دیگر صنایع به کار می‌روند [٨]. آلیاژهای آنتروپی بالا در مقایسه با آلیاژهای سنتی، دارای چهار ویژگی اصلی اثر آنتروپی بالای ترمودینامیکی، اثر اعوجاج شبکه ساختاری، اثر نفوذ کند سینتیکی و اثر مخلوط[2] هستند که باعث خواص ویژه آن‌ها می‌شود [٩].

به دلیل هزینه بالای فراوری آلیاژهای با آنتروپی بالا، هزینه تولید این آلیاژها به صورت توده‌ای (بالک) زیاد است. بنابراین، کاربرد آلیاژهای با آنتروپی بالا در مهندسی سطح به یک روند توسعه جدید تبدیل شده است. علاوه بر این، پوشش آلیاژهای آنتروپی بالا می‌تواند مزایای مشترک آلیاژ با آنتروپی بالا و زیرلایه را ترکیب کرده و از نظر اقتصادی، نسبت به تهیه مواد بالک برتری داشته باشند. رسوب‌گذاری فیزیکی بخار[3](PVD)، رسوب‌گذاری شیمیایی بخار[4](CVD)، آلیاژسازی سطحی با لیزر[5](LSA) و روکش‌کاری لیزر[6](LC) برخی از فرایندهای فعلی برای تهیه پوشش‌های HEA هستند. در مقایسه با روش‌های PVD و CVD که پوشش‌های نازک (معمولاً کمتر از ١٠ میکرون) با پیوند مکانیکی ایجاد می‌کنند، روکش‌کاری لیزر (LC) قادر به تولید پوشش‌های ضخیم (تا چند میلی‌متر) با پیوند متالورژیکی قوی است. همچنین نرخ سرمایش بسیار بالا در LC (10^3 تا 10^6 کلوین بر ثانیه) منجر به تشکیل ریزساختارهای دانه‌ریز و فوق‌ریز در HEAs می‌شود که برای دستیابی به خواص خوردگی مطلوب حیاتی است. در مقابل، روش آلیاژسازی سطحی با لیزر (LSA) عمدتاً باعث تغییر ترکیب سطحی بدون ایجاد پوشش مجزا می‌شود و ضخامت کمتری نسبت به LC دارد. روکش‌کاری لیزری، که شاخه‌ای از اصلاح سطح به کمک لیزر است، اولین بار در دهه ١٩٧٠ و هم‌زمان با توسعه لیزرهای پرقدرت مورد پژوهش قرار گرفت [١٠]. در این فرآیند، ماده روکش به سطح قطعه کار اضافه می‌شود و در اثر تابش لیزر پرانرژی، هم ماده

[1] Yeh
[2] Cocktail
[3] Physical Vapor Deposition
[4] Chemical Vapor Deposition
[5] Laser Surface Alloying
[6] Laser Cladding

روکش و هم لایه نازکی از فلز زیرلایه به سرعت ذوب شده و سپس به‌سرعت منجمد می‌شوند و یک لایه روکش‌کاری شده را تشکیل می‌دهند که در نتیجه آن، لایه‌ای اصلاح‌شده یا پوشش داده شده با خواص مطلوب حاصل می‌گردد. توزیع چگالی توان در روکش‌کاری لیزری بین 10^5- 10^4 وات بر سانتی‌متر مربع است که از نظر کاربردی در محدوده بین سخت‌کاری لیزری و آلیاژسازی لیزری قرار می‌دهد. روکش‌کاری لیزری در مقایسه با فناوری‌های سنتی اصلاح سطح، مزایای متعددی دارد. این روش برای طیف وسیعی از سیستم‌های آلیاژی قابل استفاده است و با ایجاد گرمایش و سرمایش سریع (نرخ انجماد بالا)، منجر به ریزدانه شدن ساختار لایه روکش می‌شود [١١]. نرخ آمیختگی پایین و اتصال متالورژیکی خوب با زیرلایه، همراه با چگالی انرژی بالا و ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) بسیار کوچک روی ماده پایه، از دیگر ویژگی‌های این فرآیند است. بهره‌وری انرژی بالا، سرعت بالای فرایند و سازگاری با محیط زیست نیز این فناوری را به گزینه‌ای جذاب تبدیل کرده است و روکش‌کاری لیزری را برای تهیه پوشش‌های عملکردی و تعمیر قطعات ارزشمند ساخته‌اند [١١, ١٢].

به طور کلی، یکنواختی توزیع عناصر تأثیر قابل توجهی بر مقاومت به خوردگی پوشش‌ها دارد، و فناوری LC این مزیت را دارد که ماده پوشش می‌تواند به طور یکنواخت بر روی سطح زیرلایه پوشانده شود، و جدایش عناصر در پوشش‌ها کاهش یابد. انتخاب ماده پوشش نیز یکی از عوامل مؤثر بر خواص خوردگی پوشش‌ها است، و یکی از ویژگی‌های HEAs این است که چندین نوع عنصر می‌توانند به عنوان عنصر اصلی آلیاژ انتخاب شوند. به دلیل اثر آنتروپی بالای این دسته از مواد، ترکیب فازی آنها نسبتاً ساده است و تشکیل ترکیبات بین فلزی آسان نیست، و به دلیل اثر مخلوط آن‌ها، عناصر با توانایی ضد خوردگی استثنایی را می‌توان برای تطابق با یکدیگر انتخاب کرد و توانایی ضد خوردگی آلیاژها را بهبود بخشید. استفاده از فناوری LC برای تهیه پوشش‌های HEA می‌تواند این مزیت‌ها را به طور همزمان به ارمغان آورده و توانایی ضد خوردگی پوشش‌ها را به طور قابل توجهی افزایش دهد [١٣]. در حال حاضر، تحقیق و کاربرد پوشش‌های آلیاژ آنتروپی بالا ایجاد شده توسط روکش‌کاری لیزری در زمینه حفاظت از خوردگی هنوز در مرحله اولیه است و نیازمند کاوش‌های عمیق‌تری در جهت بهینه‌سازی ترکیبات آلیاژی، پارامترهای فرآیندی و شناخت مکانیسم‌های خوردگی در محیط‌های عملیاتی است. در این مقاله، با در نظر گرفتن LC-HEAs به عنوان موضوع تحقیق، وضعیت LC-HEAs در زمینه حفاظت از خوردگی مرور شده و کاستی‌های تحقیقاتی فعلی و روندهای توسعه آینده اشاره شده است،



شکل ١: طبقه‌بندی آلیاژهای آنتروپی بر اساس ساختار اتمی و آنتروپی وضعیتی [١٤].

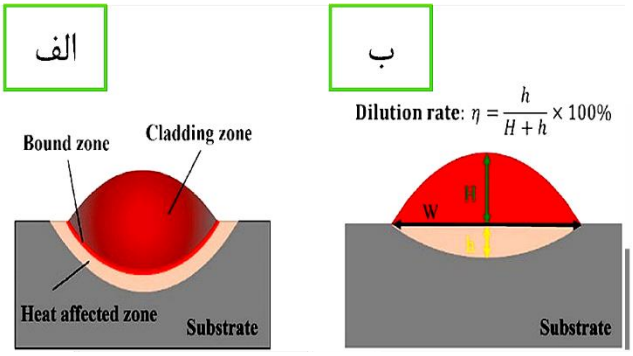
٢-تأثیر پارامترهای فرایند

صرف نظر از فرایند تولید، بهینه‌سازی پارامترهای فرایند برای دستیابی به بهترین عملکرد بسیار مهم است. در فرآیند LC، از تابش پرتو لیزر پرانرژی برای ذوب مواد و رسوب‌گذاری آن‌ها بر روی زیرلایه استفاده می‌شود. برای به دست آوردن پوشش‌هایی بدون عیوب ماکروسکوپی، توزیع یکنواخت

ترکیب و خواص مکانیکی خوب، لازم است پارامترهای مناسب فرایند LC انتخاب شوند. در حال حاضر، تأثیرات توان لیزر، سرعت روبش و چگالی انرژی لیزر بر خواص خوردگی پوشش‌های HEA گزارش شده است.

به طور کلی، یک حوضچه مذاب کوچکتر به راحتی توسط توان لیزر کمتر تشکیل می‌شود، که منجر به پوشش‌های سطحی می‌شود که ذوب شده‌اند اما زیرلایه ذوب نشده است، بنابراین پیوند متالورژیکی بین زیرلایه و پوشش‌ها قابل دستیابی نیست. در عین حال، توان لیزر خیلی کم نیز منجر به تخلخل‌های زیاد در لایه پوشش و تعداد زیادی ترک بین پوشش‌ها و زیرلایه می‌شود،با این حال، اگر توان لیزر خیلی زیاد باشد، حوضچه مذاب خیلی بزرگ خواهد شد. به این ترتیب نرخ آمیختگی افزایش می‌یابد و تعداد زیادی از عناصر زیرلایه وارد پوشش‌ها می‌شوند و در نتیجه خواص پوشش‌ها کاهش می‌یابد [١٥]. تاثیر پارامترهای فرایند بر هندسه حوضچه مذاب در شکل ٢ نشان داده شده است. همانطور که در شکل الف نشان داده شده مقطع عرضی نمونه پس از فرآیند روکش‌کاری لیزری معمولاً به چهار بخش تقسیم می‌شود: ناحیه روکش، ناحیه مرزی، ناحیه متأثر از حرارت و زیرلایه [٣٦]. در فرایند روکش‌کاری لیزری، نرخ آمیختگی (D) که توسط پارامترهای فرآیند LC تعیین می‌شود، اغلب برای بیان میزان تغییر در ترکیب آلیاژ روکش ناشی از اختلاط ترکیبی با زیرلایه استفاده می‌گردد [١٦]. همانطور که در شکل ٢–ب نشان داده شده است، H ارتفاع لایه روکش، h عمق نفوذ در زیرلایه و W عرض لایه روکش است و فرمول محاسبه نرخ آمیختگی (D) را می‌توان به صورت معادله ١ بیان کرد:

$$\%D = \frac{h}{H+h} * 100 \qquad (١)$$



شکل ٢: مکانیسم تأثیر توان لیزر و سرعت روبش بر آماده‌سازی پوشش: (الف) توان لیزر بسیار زیاد یا سرعت روبش بسیار کم، (ب) توان لیزر بسیار کم یا سرعت روبش بسیار زیاد [١٦].

کیو[٧] و همکاران [١٧] با موفقیت پوشش‌های HEA از جنس $Al_2CoCrCuFeNiTi$ با توان‌های لیزر مختلف را تهیه کردند. توانایی ضد خوردگی پوشش‌های HEA زمانی که توان لیزر ٢٥٠٠ وات در محیط خورنده محلول NaCl 1M باشد، بهترین است. هنگامی که توان لیزر کم است (٢٠٠٠ وات)، مواد ذوب نمی‌شوند، لایه پوشش به خوبی با زیرلایه ترکیب نمی‌شود و مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های HEA کاهش می‌یابد. با این حال، هنگامی که توان لیزر بالاتر است (٣٠٠٠ وات)، زیرلایه به شدت رقیق می‌شود و مقدار زیادی آهن از آن وارد پوشش‌ها می‌شود که مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را تضعیف می‌کند. سرعت روبش تأثیر مشابهی با توان لیزر دارد. اگر سرعت روبش خیلی سریع باشد، مواد پوشش نمی‌توانند به طور کامل ذوب شوند و پوشش حاصل نمی‌شود. در عین حال، با سرعت روبش سریع‌تر، پوشش‌ها به سرعت جامد می‌شوند که منجر به تعداد زیادی عیب ساختاری مانند تخلخل و ترک در پوشش‌ها می‌شود. با این

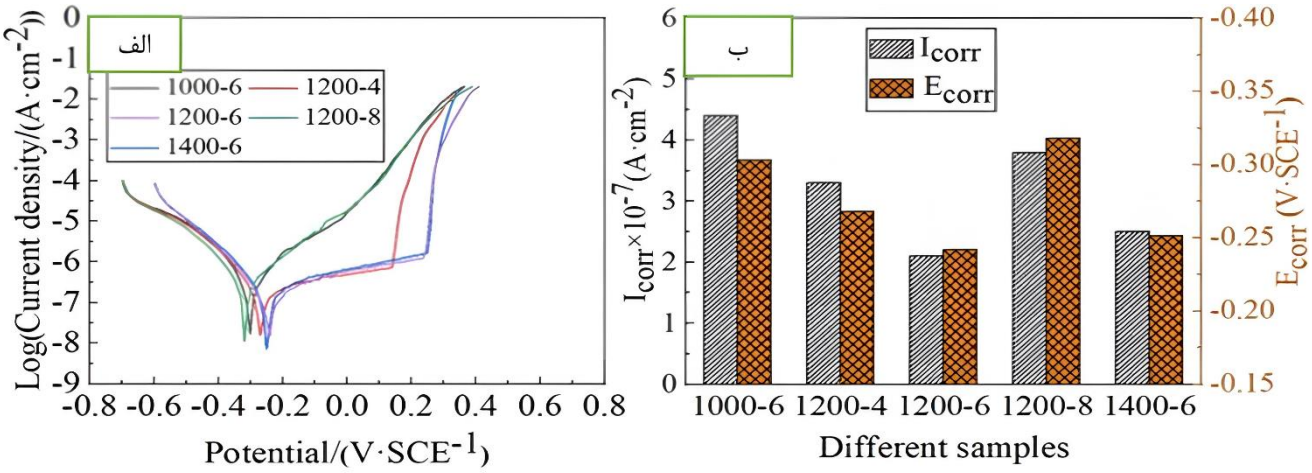
[7] Qiu

حال، اگر سرعت روبش خیلی کند باشد، حوضچه مذاب برای مدت طولانی‌تری وجود خواهد داشت که منجر به از دست رفتن عناصر آلیاژی به دلیل تبخیر مواد پوشش می‌شود. افزایش حرارت ورودی همراه با افزایش نرخ آمیختگی است و تعداد زیادی از عناصر زیرلایه وارد پوشش‌ها می‌شوند که خواص پوشش‌ها را تضعیف می‌کند.

لیو[8] و همکاران [۱۸] پوشش‌های HEA از جنس AlCrFeCuCo با سرعت‌های روبش مختلف را تهیه کردند. نتایج XRD نشان داد که پوشش‌های HEA از فازهای BCC و FCC تشکیل شده‌اند. در عین حال، آزمایش‌های الکتروشیمیایی در محلول‌های ۰.۵ مولار H_2SO_4 و ۱ مولار NaCl انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش سرعت روبش، پتانسیل خوردگی پوشش‌ها افزایش و سپس کاهش می‌یابد و جریان خوردگی کاهش و سپس افزایش می‌یابد. دلیل این است که با افزایش سرعت روبش زمان تابش پرتو لیزر بر پوشش‌ها کوتاه‌تر می‌شود و حوضچه مذاب به سرعت سرد شده و دندریت‌های ریز تولید می‌کند که به ریزدانه شدن کمک می‌کند. این برای بهبود عملکرد خوردگی مفید خواهد بود. با این حال، اگر سرعت روبش خیلی سریع باشد، حوضچه مذاب خیلی کوچک است، همرفت در حوضچه مذاب افزایش می‌یابد، سطح پوشش‌ها خشن می‌شود و مقاومت به خوردگی تضعیف می‌شود. در مطالعه‌ای دیگر لیو و همکاران به بررسی رفتار خوردگی الکتروشیمیایی پوشش‌های AlCoCrFeNi تهیه‌شده با پارامترهای مختلف روکش‌کاری لیزری در محلول ۳.۵ درصد وزنی NaCl پرداختند. شکل ۳، منحنی‌های پلاریزاسیون الکتروشیمیایی و هیستوگرام‌های آماری پتانسیل خوردگی (Ecorr) و چگالی جریان خوردگی (Icorr) متناظر با آن را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این منحنی‌ها بیانگر آن است که با افزایش توان لیزر در سرعت روبش ثابت ٦ میلی‌متر بر ثانیه، پتانسیل خوردگی پوشش ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد، در حالی که چگالی جریان خوردگی روند معکوسی را نشان می‌دهد. این پدیده به دلیل تأثیر انرژی ورودی بر کیفیت پوشش است: در انرژی کم (توان ۱۰۰۰ وات یا سرعت ۸ میلی‌متر بر ثانیه)، ذوب ناقص پودر منجر به ایجاد تخلخل و ترک‌های بین‌دانه‌ای شده که مسیرهای مستقیمی برای نفوذ محلول خورنده فراهم می‌کنند. در انرژی بالا (توان بالای ۱۲۰۰ وات یا سرعت ٤ میلی‌متر بر ثانیه)، تنش‌های حرارتی بیش ازحد و نرخ آمیختگی بالا (تا ٢٢/٦ درصد) باعث تغییر ترکیب شیمیایی پوشش در اثر نفوذ آهن از زیرلایه و در نتیجه کاهش پایداری فیلم غیرفعال می‌شود. با بهینه‌سازی پارامترها در توان ۱۲۰۰ وات و سرعت ٦ میلی‌متر بر ثانیه، تعادل مناسبی بین ذوب کامل و نرخ آمیختگی متوسط (١٤/٤ درصد) برقرار شده و پوششی با کمترین تخلخل و بیشترین پیوستگی متالورژیکی حاصل می‌شود. این پوشش بهینه با پتانسیل خوردگی ۰/۲٤۲- ولت و چگالی جریان خوردگی $۲/۱\times۱۰^{-۷}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع، عملکرد بسیار بهتری نسبت به فولاد زنگ‌نزن L٣١٦ در محیط‌های خورنده نشان می‌دهد[۱۹]. اگرچه اغلب مطالعات افزایش سرعت روبش را موجب ریزدانه‌شدن ساختار و بهبود مقاومت خوردگی گزارش کرده‌اند، اما این روند تنها تا یک مقدار بحرانی معتبر است. افزایش سرعت روبش موجب افزایش نرخ سرمایش، کاهش فاصله بازوهای دندریتی و افزایش تعداد مرز دانه‌ها می‌شود. این تغییرات تشکیل فیلم غیرفعال یکنواخت را تسهیل کرده و معمولاً باعث افزایش Ecorr و کاهش Icorr می‌شوند. با این حال، اگر سرعت روبش بیش از حد افزایش یابد، زمان

[8] Liu

کافی برای ذوب کامل پودر وجود نداشته و تخلخل، ذرات ذوب‌نشده و ناهمگنی ترکیب افزایش می‌یابد. بنابراین رابطه بین سرعت روبش و مقاومت خوردگی رابطه‌ای کاملاً خطی نیست



شکل۳: خوردگی الکتروشیمیایی پوشش‌های تهیه‌شده با پارامترهای مختلف فرآیند روکش‌کاری لیزری در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl (الف) منحنی‌های پلاریزاسیون، (ب) هیستوگرام‌های آماری پتانسیل خوردگی در مقابل چگالی جریان خوردگی [۱۹].

لیو و همکاران در پژوهش خود نشان دادند که پارامترهای فرآیند روکش‌کاری لیزری با تأثیر بر ریزساختار، مکانیسم‌های خوردگی پوشش‌های AlCrFeCoNi را تعیین می‌کنند. بررسی‌های انجام‌شده با استفاده از منحنی‌های پلاریزاسیون و تصاویر میکروسکوپی آشکار ساخت که حفره‌دار شدن، شکل غالب خوردگی در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl است. در پوشش‌های با دانه‌های درشت، انحلال ترجیحی در مرز دانه رخ داده و با نفوذ یون‌های کلر، حفره‌های بزرگ با کف زیگزاگی ایجاد می‌کنند. در مقابل، در پوشش‌های با دانه‌های ریز سطح مرز دانه بیشتر، انتقال یون را دشوار ساخته و خوردگی به‌صورت یکنواخت‌تر روی سطح رخ می‌دهد که به تشکیل فیلم غیرفعال پایدارتر و مقاومت بالاتر در برابر حفره‌دار شدن می‌انجامد. ریزساختار پوشش‌ها از پایین به بالا شامل بلورهای مسطح، دانه‌های ستونی و دانه‌های هم‌محور بود و با کاهش توان لیزر یا افزایش سرعت روبش، اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد. افزایش توان لیزر باعث تغییر فاز از عمدتاً FCC به ترکیب FCC + BCC می‌شود، در حالی که افزایش سرعت روبش فاز FCC را افزایش می‌دهد. در نهایت، پوشش‌های C2 (توان لیزر ۳ کیلووات، سرعت روبش ٤ میلی‌متر بر ثانیه) و C9 (توان لیزر ۳/۵ کیلووات، سرعت روبش ٦ میلی‌متر بر ثانیه) با دانه‌های ریز و محتوای FCC بالا، بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان دادند که با بالاترین پتانسیل خوردگی (Ecorr)، پایین‌ترین چگالی جریان خوردگی (Icorr) و بالاترین مقاومت انتقال بار (R_{ct}) همراه بود. این عملکرد برتر به سطح مرز دانه گسترده‌تر نسبت داده شد که ضمن مختل کردن مسیر انتقال یون، تشکیل فیلم اکسیدی یکنواخت و محافظ را تقویت کرده و از حفره‌دار شدن جلوگیری می‌نماید [۲۰].

چگالی انرژی لیزر (E) یک پارامتر مستقیم در پارامترهای فرآیند LC نیست و می‌توان آن را از معادله ۲ به دست آورد. در این معادله، P نشان‌دهنده توان لیزر، V نشان‌دهنده سرعت روبش و D نشان‌دهنده اندازه نقطه اثر لیزر است.

$$E = \frac{P}{DV} \quad (٢)$$

روی[9] و همکاران [٢١] یک سری پوشش‌های HEA از جنس FeCrNiMnAl را با تغییر مقدار E (٧٠-٥٠ ژول بر میلی‌متر مربع) تهیه کردند. نتایج نشان می‌دهد که ظاهر ماکروسکوپی پوشش‌ها با افزایش E تغییر می‌کند و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. دلیل این است که مقدار مناسب E (٦٥ ژول بر میلی‌متر مربع) می‌تواند به طور مؤثر عیوب ساختاری را بهبود بخشیده و ساختار دانه در پوشش‌ها را بهینه کند، در نتیجه توانایی ضد خوردگی پوشش‌ها را افزایش دهد.

لانگ[10] و همکاران [٢٢]، در پژوهش خود موفق به تهیه پوشش AlCoCrFeNi2.1 بر روی زیرلایه 38CrMoAl با استفاده از چگالی‌های انرژی لیزر متفاوت شدند. نتایج نشان داد که با افزایش چگالی انرژی لیزر به ٧٠ ژول بر میلی‌متر مربع، مقاومت به خوردگی پوشش به‌طور چشمگیری بهبود می‌یابد که این امر به افزایش محتوای فاز FCC در ساختار پوشش نسبت داده می‌شود. بررسی مکانیسم خوردگی در این پوشش‌ها حاکی از آن است که فرآیند تخریب به صورت انحلال انتخابی فاز ساختاری BCC غنی از Ni-Al رخ می‌دهد، در حالی که فاز FCC از پایداری بالاتری در محیط خورنده برخوردار است. این یافته‌ها نقش تعیین‌کننده چگالی انرژی لیزر را در تعدیل نسبت فازها و در نتیجه بهبود عملکرد خوردگی پوشش‌های آنتروپی بالا را آشکار می‌سازد.

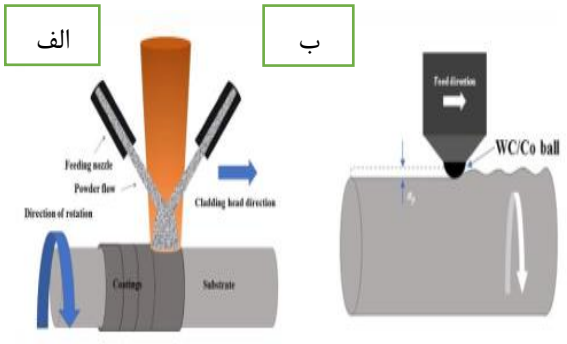
علاوه بر توان لیزر، سرعت روبش و چگالی انرژی لیزر، فرآیند LC همچنین شامل پارامترهای مهم فرآیندی مانند نرخ گاز محافظ، فاصله کانونی، نرخ تغذیه پودر، اندازه نقطه لیزر و درصد هم‌پوشانی است. انتخاب این پارامترهای فرایندی نیز بر ساختار و خواص پوشش‌های HEA تأثیر می‌گذارد. با این حال، در حال حاضر گزارش‌های کمی در مورد تحقیقات مرتبط در این زمینه وجود دارد. بنابراین، در مطالعه آینده، لازم است تأثیر پارامترهای فرآیند LC بر پوشش‌های HEA به طور کامل آشکار شود. گرچه پارامترهای فرآیند روکش‌کاری لیزری معمولاً به‌صورت مستقل بررسی می‌شوند، اما در عمل این پارامترها به‌شدت به یکدیگر وابسته‌اند. تغییر هر یک از پارامترها، از جمله توان لیزر، سرعت روبش، نرخ تغذیه پودر یا قطر لکه لیزر، علاوه بر تغییر انرژی ورودی، موجب تغییر در نرخ انجماد، شدت همرفت در حوضچه مذاب، نرخ آمیختگی با زیرلایه، توزیع عناصر و ریزساختار نهایی پوشش می‌شود. بنابراین، رفتار خوردگی پوشش‌های آلیاژ آنتروپی بالا نتیجه اثر هم‌زمان این متغیرها بوده و تحلیل هر پارامتر بدون در نظر گرفتن سایر عوامل می‌تواند منجر به برداشت نادرست شود.

٣- تأثیر فرایندهای پس از فرآوری

با انتخاب پارامترهای فرآیندی مناسب، می‌توان عیوب پوشش‌های HEA را به طور مؤثر کاهش داد و مقاومت به خوردگی پوشش‌های HEA را بهبود بخشید. اخیراً، بسیاری از محققان نیز پوشش‌های HEA با خواص بهتر را با استفاده از فرایندهای پس از فراوری تهیه کرده‌اند. عملیات مکانیکی نورد سطحی فراصوتی[11] (USMRT) می‌تواند ساختارهای نانویی گرادیانی در لایه سطحی تشکیل دهد، دانه‌ها را ریزدانه کند و تنش پسماند فشاری ایجاد کند. کوی[12] و همکاران [٢٣] پوشش‌های HEA از جنس FeCoNiCrMn را با فناوری LC تهیه کردند و فرایند USMRT را بر روی پوشش‌ها اعمال کردند. فرآیند LC-HEAs و USMRT در شکل ٤

[9] Rui
[10] Long
[11] Ultrasonic surface mechanical rolling treatment
[12] Cui

نشان داده شده است. پس ازUSMRT ، دانه پوشش ریزدانه می‌شود و تنش داخلی که رشد فیلم اکسید پوشش را مهار می‌کند، با ایجاد تنش پسماند فشاری به طور مؤثر کاهش می‌یابد، که پایداری فیلم اکسید را به شدت افزایش داده و مقاومت به خوردگی پوشش را بهبود می‌بخشد.

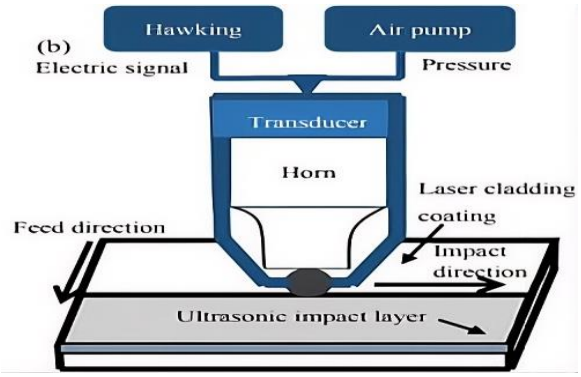


شکل ٤: (الف) شماتیک LC-HEACs و (ب) عملیات مکانیکی غلتکی سطحی فراصوتی [٢٣].

هوانگ[13] و همکاران [٢٤] در پژوهش خود نشان دادند که وجود تنش کششی پسماند قابل توجه در سطح لایه روکش Ni50(AlNbTiV)50 می‌تواند منجر به شکست فیلم غیرفعال شده و با قرار دادن زیرلایه در معرض محیط خورنده، نرخ خوردگی را تسریع کند. همزمان، تجمع محصولات خوردگی ناشی از واکنش‌های الکتروشیمیایی، تنش کششی عرضی ایجاد کرده و خطر ترک‌خوردگی فیلم اکسیدی را افزایش می‌دهد. با اعمال فرآیند USRP[14] (نورد سطحی با فراصوت)، ریزدانه‌شدن سطحی و تبدیل تنش کششی پسماند به تنش فشاری در عمق مشخصی از سطح، به‌طور مؤثری از این فرآیند جلوگیری کرده و مقاومت به خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد. همچنین، پس از USRP، فازهای ثانویه ریزتر یا خردشده، نسبت سطح آند به کاتد موضعی در سلول‌های گالوانیکی را افزایش داده و اثر خوردگی گالوانیکی را تضعیف می‌کنند. از سوی دیگر، افزایش چگالی مرز دانه‌ها در اثر ریزدانه‌شدن سطح، کانال‌های نفوذ را گسترش داده، سرعت اکسیداسیون را افزایش داده و تشکیل یک لایه غیرفعال محافظ متراکم‌تر و پایدارتر را تسهیل می‌کند.

عملیات ضربه‌ای فراصوتی[15] (UIT) نیز یک عملیات پس از فرآوری است که از طریق تغییر شکل پلاستیک فشاری با نرخ کرنش بالا، نانوکریستال‌ها و یک لایه کارسخت شده ایجاد می‌کند شماتیک فرایند در شکل ٥ نشان داده شده است. به دلیل نرخ کرنش بالای تولید شده توسط UIT، تغییر شکل پلاستیک باعث بسته شدن مرزهای دانه و شکاف‌ها و کوچک شدن اندازه رسوبات بین مرز دانه‌ها می‌شود که به طور مؤثر خوردگی بین دانه‌ای پوشش را مهار می‌کند[٢٥]. لی و همکاران[٢٦] UIT را بر روی پوشش‌های HEA از جنس $Al_{0.5}CoCrFeMnNi$ انجام دادند. نتایج آزمایش نشان می‌دهد که پوشش‌ها پس از UIT دارای مقامت به خوردگی استثنایی هستند. دلیل این است که رسوب در مرز دانه لایه پوشش پس از UIT به رسوبات ریز شکسته می‌شود و در عین حال، به دلیل نرخ کرنش بالای تولید شده توسط UIT، تغییر شکل پلاستیک لایه پوشش باعث باریک شدن شکاف‌ها، بسته شدن مرزهای دانه و کاهش بیشتر اندازه رسوبات می‌شود، در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش بهبود می‌یابد.

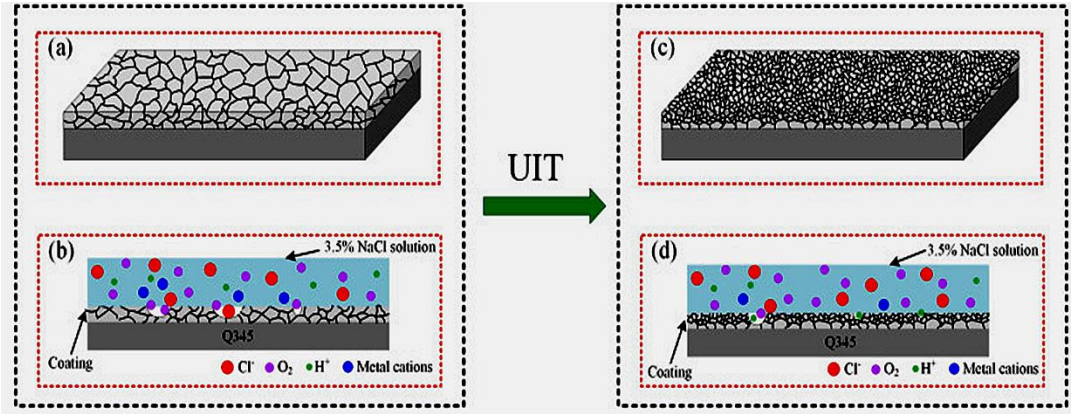
[13] Huang
[14] Ultrasonic surface rolling processing
[15] ultrasonic impact treatment



شکل٥: شماتیک فرایند عملیات ضربه‌ای اولتراسونیک بر روی سطح پوشش‌های روکش لیزری [٢٦].

گو[16] و همکاران [٢٧] در پژوهش خود نشان دادند که اعمال فرآیند ضربه‌زنی فراصوتی (UIT) بر سطح پوشش آلیاژ آنتروپی بالا CrMnFeCoNi، با ایجاد نابجایی‌های متعدد و شکستن و بازآرایی لایه سطحی دانه‌درشت، منجر به تشکیل دانه‌های ریزتر می‌شود. همانطور که در شکل ٦ مشاهده می‌شود، این ریزدانه‌شدگی سطحی و افزایش سطح مرز دانه‌ها، سطح تماس با اکسیژن محلول و آب را گسترش داده و تشکیل فیلمی متراکم‌تر را تسهیل می‌کند که مقاومت بهتری در برابر نفوذ یون‌های کلرید و اکسیژن محلول داشته و باعث تقویت فیلم غیرفعال می‌گردد. این فرآیند با جلوگیری از تماس مستقیم اتم‌های فلزی با عوامل خورنده و کاهش اختلاف پتانسیل، مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، بهبود وضعیت تنش پسماند در پوشش‌ها پس از UIT، وقوع ترک‌خوردگی تنشی را در طول فرآیند خوردگی دشوارتر ساخته و از خوردگی تنشی ناشی از ترک‌ها و تنش‌ها جلوگیری می‌کند که این خود مکانیسم دیگری برای افزایش مقاومت به خوردگی پوشش CrMnFeCoNi توسط فرآیند UIT محسوب می‌شود. «شایان ذکر است که اثربخشی فرآیند UIT به شدت به ساختار فازی اولیه وابسته است. در پوشش‌های تک‌فازی، ریزدانه‌شدن عموماً منجر به بهبود خوردگی می‌شود، در حالی که در پوشش‌های دو فازی، ایجاد تنش‌های موضعی در مرز فازها ممکن است خوردگی گالوانیکی را تشدید کند. همچنین، رابطه بین اندازه دانه و مقاومت خوردگی در حال حاضر صرفاً کیفی بوده عملیات پس‌فرآوری یکی از مؤثرترین روش‌ها برای بهبود عملکرد پوشش‌های آلیاژ آنتروپی بالا پس از روکش‌کاری لیزری محسوب می‌شود. اگرچه فرآیند روکش‌کاری لیزری معمولاً پوشش‌هایی متراکم تولید می‌کند، اما وجود تنش‌های پسماند، ناهمگنی موضعی، زبری سطح و برخی عیوب انجمادی همچنان می‌تواند مقاومت خوردگی را کاهش دهند. عملیات پس از فرآوری با اصلاح این ویژگی‌ها، شرایط تشکیل فیلم غیرفعال یکنواخت‌تر را فراهم کرده و در بسیاری از سامانه‌ها موجب افزایش مقاومت خوردگی می‌شوند. با این حال، اثربخشی این عملیات به شدت به ریزساختار اولیه، نوع فازها و شرایط اعمال فرآیند وابسته است. اختلاف نتایج گزارش‌شده درباره عملیات UIT را نمی‌توان تنها به خود فرآیند نسبت داد. تفاوت در ترکیب شیمیایی آلیاژ، نسبت فازهای FCC وBCC ، مقدار عناصر فعال مانند Al وTi ، شدت عملیات، محیط خورنده و حتی روش اندازه‌گیری رفتار الکتروشیمیایی می‌توانند موجب تفاوت نتایج شوند. ازاین‌رو، گزارش‌های ظاهراً متناقض موجود در ادبیات علمی لزوماً ناسازگار نیستند، بلکه بیانگر وابستگی شدید این فرآیند به شرایط آزمایش هستند. در مجموع، عملیات‌های پس‌فرآوری زمانی بیشترین اثربخشی را دارند که بتوانند بدون ایجاد آسیب سطحی، ریزساختار را اصلاح کرده، زبری سطح را کاهش داده و تنش‌های فشاری پسماند ایجاد کنند.

[16] Gu



شکل٦: مکانیسم خوردگی الکتروشیمیایی پوشش‌های آلیاژ آنتروپی بالای CrMnFeCoNi قبل و بعد از UIT [٢٧].

٤- تأثیر عناصر آلیاژی بر خواص خوردگی

همانطور که در بخش قبل شرح داده شد، پس از انتخاب پارامترهای مناسب فرایند LC ، می‌توان پوشش‌هایHEA با ساختار ماکروسکوپی بدون عیب، ریزساختار یکنواخت و مقاوت به خوردگی استثنایی تهیه کرد. توانایی ضد خوردگی پوشش‌ها فقط با بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند LC به طور کامل برآورده نمی‌شود، بنابراین تعداد زیادی از محققان با تنظیم سیستم آلیاژی خواص خوردگی پوشش‌ها را بهبود می‌بخشند. در ابتدا، محققان معمولاً مقاومت در برابر خوردگی LC-HEACs با نسبت مولی برابر یا تقریباً برابر را مطالعه می‌کردند، مانند سیستم آلیاژی FeCoNiCr و TiNbZrMo و دریافتند که پوشش‌ها دارای توانایی ضد خوردگی کافی هستند. تأثیر سیستم‌های ماده مختلف بر توانایی ضد خوردگی پوشش‌ها در جدول ١ نشان داده شده است. با توسعه LC-HEAs، سیستم‌های آلیاژی بیشتری با نسبت‌های مولی نا مساوی کشف و گزارش شده‌اند، و بسیاری از محققان شروع به تحقیق در مورد تأثیر عناصر مختلف بر مقاومت به خوردگی پوشش‌ها کرده‌اند. این بخش تأثیر عناصر مختلف بر خواص خوردگی LC-HEACs را خلاصه می‌کند.

جدول۱: اثرات سیستم‌های ماده مختلف بر مقاومت در برابر خوردگی LC-HEACs

آلیاژهای آنتروپی بالا (HEAs)	زیرلایه	محیط خورنده	پارامترهای الکتروشیمیایی زیرلایه		پارامترهای الکتروشیمیایی پوشش‌های HEA		منبع
-	-	-	E_corr (V)	I_corr (A/cm²)	E_corr (V)	I_corr (A/cm²)	-
$Cu_{0.9}NiAlCoCrFe$	AZ91D	NaCl 3.5 wt%	–	6.20×10^{-4}	-1.40	2.56×10^{-8}	[28]
$Al_{0.5}CoCrCuFeNi$	AZ91D	NaCl 3.5 wt%	-1.46	6.20×10^{-4}	-0.998	1.60×10^{-4}	[29]
AlCrFeNiCuCo	آلیاژ آلومینیوم	H_2SO_4 1 mol/L	-0.596	8.056×10^{-5}	-0.493	5.253×10^{-5}	[30]
AlCoCrFeNiTi	فولاد AISI1045	NaCl 1 mol/L	-0.793	2.98×10^{-6}	-0.470	7.09×10^{-7}	[31]
AlCoCrFeNiCu	فولاد Q235	NaCl 3.5 wt%	-0.825	2.482×10^{-5}	-0.061	2.56×10^{-7}	[32]
FeCrNiMnAl	فولاد زنگ‌نزن 17-4PH	NaCl 3.5 wt%	-0.860	1.082×10^{-4}	-0.688	1.156×10^{-5}	[28]
$Ti_{0.5}CrFeCoNiCu$	آلیاژ آلومینیوم	NaCl 3.5%	-1.296	1.93×10^{-5}	-0.432	5.12×10^{-7}	[33]
$Al_2CoCrCuFeNiTi_2$	فولاد Q235	HCl 0.5 mol/L	-0.41	2.1×10^{-6}	-0.35	1.7×10^{-7}	[34]
$Al_2CrFeCo_2CuNiTi$	فولاد Q235	HNO_3 0.5 mol/L	-0.35	2.4×10^{-4}	-0.05	2.9×10^{-5}	[5]
$Co\text{-}Cr\text{-}Fe\text{-}Ni\text{-}Mo_{0.2}$	Ti6Al4V	NaCl 3.5 wt%	-0.594	9.9×10^{-8}	-0.329	9.87×10^{-8}	[35]
CrFeNiNbTi	فولاد آلیاژی ٤٠CrNiMoA	NaCl 3.5 wt%	-0.702	2.12×10^{-6}	-0.555	3.58×10^{-6}	[36]
$CoCrFeMnTi_{0.2}$	فولاد ١٥CrMn	NaCl 1 mol/L	-0.6705	4.889×10^{-6}	-0.4720	3.408×10^{-6}	[31]

٤-١- کروم

کروم یکی از بهترین اجزاء برای بهبود مقاومت به خوردگی است، که می‌تواند یک لایه ضخیم اکسید Cr_2O_3 روی سطح پوشش‌ها ایجاد کند. جیانگ و همکاران [٣٧] تأثیر افزودن مقادیر مختلف کروم بر مقاومت به خوردگی LC-HEAs از جنس $AlCoCr_xFeNi$ ($x = 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0$) را بررسی کردند. یافته‌های آزمایش نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کروم افزوده شده مقاومت به خوردگی پوشش‌ها ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. افزودن مقدار مناسب عنصر کروم به تشکیل فیلم غیرفعال پیوسته و یکنواخت پوشش کمک می‌کند و به طور مؤثر از پوشش در برابر خوردگی محافظت می‌کند. با این حال، عنصر کروم اضافی منجر به پراکندگی لایه اکسید می‌شود که توانایی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را کاهش می‌دهد.

٤-٢- نیکل

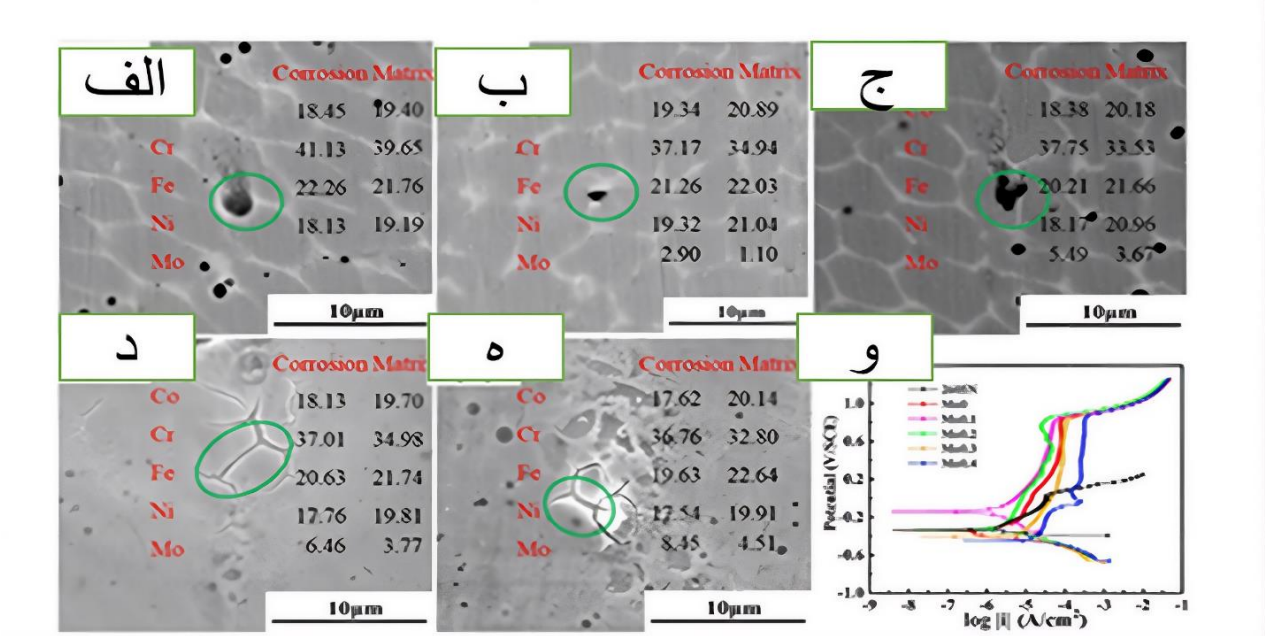
عنصر نیکل نیز یکی از مؤثرترین عناصر برای بهبود مقاومت به خوردگی آلیاژها است. معمولاً عنصر نیکل و عنصر کروم با هم همکاری می‌کنند که می‌تواند به طور قابل توجهی توانایی ضد خوردگی پوشش‌ها را بهبود بخشد. کیو و همکاران [٣٨] در محلول یک مولار NaOH و محلول NaCl 3.5 wt%، خواص خوردگی LC-HEAs از جنس $Al_2CrFeCoCuTiNi_x$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2.0$) را بررسی کردند. مقاومت به خوردگی پوشش‌ها با افزایش محتوای نیکل ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. علیرغم بهبود خواص خوردگی عنصر نیکل، هنگامی که محتوای نیکل بالا است، آلیاژ دچار اعوجاج شبکه قابل توجهی می‌شود که بر ریزساختار تأثیر گذاشته و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را کاهش می‌دهد.

٤-٣- مولیبدن

مولیبدن به عنوان یکی از مؤثرترین عناصر برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی، معمولاً با عناصر نیکل و کروم ترکیب می‌شود،که برای بهبود خواص خوردگی پوشش‌ها مفید است. فو[17] و همکاران [٣٩] تأثیر افزودن مقادیر مختلف مولیبدن بر LC-HEAs از جنس $CoCr_2FeNiMo_x$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) را بر ریزساختار، سختی، سایش، خوردگی و خوردگی سایش بررسی کردند. یافته‌ها نشان می‌دهد که افزودن مقدار مناسب مولیبدن می‌تواند توانایی ضد خوردگی پوشش‌ها را افزایش دهد، اما افزودن مولیبدن زیاد تشکیل ساختارهای بین دندریتی و فاز σ-CrMo را تشویق می‌کند که خوردگی گالوانیکی را تسریع کرده و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را کاهش می‌دهد. افزودن Mo به طور قابل توجهی سختی و مقاومت در برابر سایش آلیاژ را بهبود بخشید. همانطور که از شکل ٧ مشاهده می‌شود، افزودن مقدار مناسب Mo می‌تواند تشکیل فیلم غیرفعال را گسترش دهد، رشد حفره خوردگی روی سطح آلیاژ را به تأخیر انداخته و مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ را بهبود بخشد. اصطکاک و خوردگی پوشش حاوی Mo به دلیل اثرات ترکیبی سایش چسبندگی و خوردگی است در عین حال، برای بررسی بیشتر مقاومت به خوردگی واقعی پوشش‌ها، آزمایش غوطه‌وری ٦ ماهه بر روی نمونه‌های پوشش HEA و فولاد زنگ‌نزن دوفازی ٢٦٠٥ N (فولاد زنگ‌نزن مخصوص توسعه یافته برای محلول‌های حاوی کلر) در یک محلول اسیدی با pH = 2 انجام شد. سطح فولاد زنگ‌نزن دوفازی ٢٦٠٥ N پوشیده از

[17] Fu

حفره‌های متعدد است، و پس از افزودن عنصر مولیبدن، HEAs توانستند به طور مؤثر اندازه حفرات را کنترل کنند.



شکل۷: مورفولوژی خوردگی موضعی پوشش‌های آلیاژ آنتروپی بالای $CoCr_2FeNiMo_x$ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) پس از غوطه‌وری در محلول $FeCl_3$ ۱۰ درصد وزنی به مدت ۱۰ روز، (الف) Mo_0، (ب) $Mo_{0.1}$، (ج) $Mo_{0.2}$، (د) $Mo_{0.3}$، (ه) $Mo_{0.4}$ (مناطق خوردگی در دایره‌های سبز برجسته شده‌اند). ترکیبات منطقه خورده شده و ماتریس پوشش‌ها در تصاویر مربوطه درج شده است. و) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک پوشش‌ها بر روی فولاد زنگ‌نزن N٢٦٠٥ در محلول NaCl 3.5% (pH = 2) [٣٩].

٤-٤- آلومینیوم

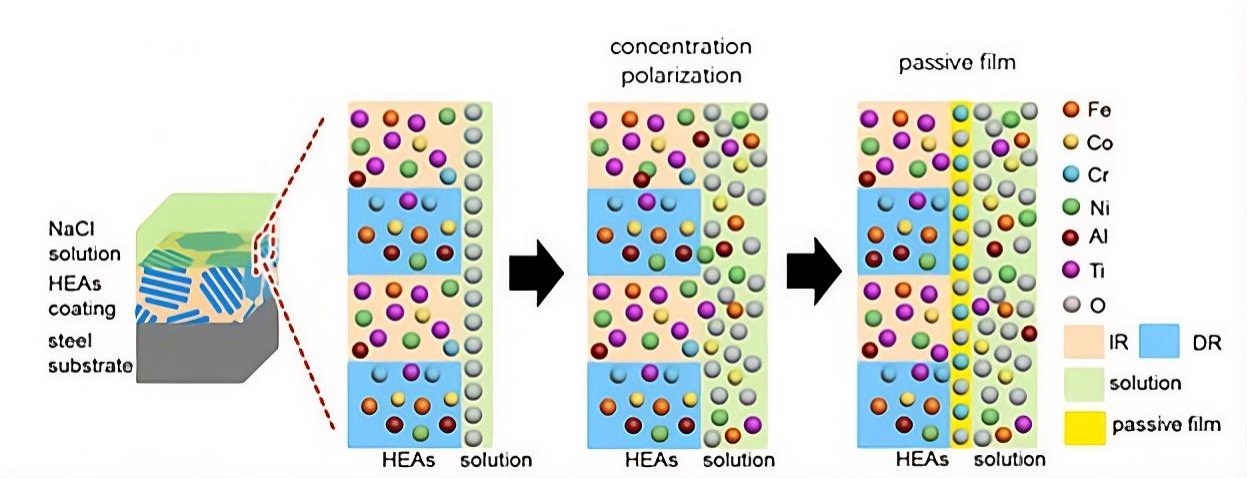
به علت چگالی کم آلومینیوم و توانایی تشکیل لایه اکسید متراکم برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی بسیاری از محققان عنصر آلومینیوم را به عنوان جزء اصلی HEAs انتخاب کرده‌اند [٤٠]. تغییر در مقاومت به خوردگی نشان داده شده توسط پوشش‌های HEA در رابطه با محتوای Al عمدتاً به نسبت فازهای BCC و FCC نسبت داده می‌شود [٤١]. اختلاف پتانسیل بین فازها می‌تواند خوردگی گالوانیکی پوشش را تشویق کند و در نتیجه مقاومت به خوردگی را کاهش دهد. لی و همکاران [٤٠] در پژوهش خود به بررسی تأثیر محتوای آلومینیوم بر حساسیت خوردگی پوشش‌های HEA پایه AlxCrFeCoNiCu در محلول ٣.٥ درصد وزنی NaCl پرداختند. نتایج نشان داد که تغییر در حساسیت خوردگی این پوشش‌ها با تکامل ریزساختار آن‌ها مرتبط است، در پوشش‌های با محتوای Al پایین (x=0-0.8)، خوردگی بین‌دانه‌ای به جدایش عنصر مس در ناحیه بین دندریتی نسبت داده شد. با افزودن عنصر Al، توزیع مس بین نواحی دندریتی و بین‌دندریتی یکنواخت‌تر شده و در نتیجه حساسیت به خوردگی پوشش کاهش یافت. با این حال، هنگامی که محتوای Al از ١.٠ فراتر رفت، عنصر Al باعث تشکیل فاز Al-Ni گردید. به دلیل اختلاف پتانسیل بین فاز Al-Ni و فاز BCC، فاز BCC به عنوان آند عمل کرده و دچار انحلال ترجیحی شده و در نهایت خوردگی حفره‌ای در پوشش رخ می‌دهد

عنصر Al نه تنها می‌تواند از جدایش عناصر جلوگیری کند، بلکه تشکیل یک فیلم غیرفعال بر سطح پوشش را نیز تسهیل می‌کند[٤١]. نقش آلومینیوم در پوشش‌های HEA چندوجهی و وابسته به غلظت آن است: اگرچه این عنصر با ترویج تشکیل فیلم غیرفعال به بهبود مقاومت به خوردگی کمک می‌کند، اما در غلظت‌های نا مناسب با تشکیل فازهای ثانویه نامطلوب نظیر فازهای Al-Ni و BCC، تعادل را بر هم زده و زمینه را برای خوردگی گالوانیکی فراهم می‌آورد، به‌گونه‌ای که این فازها به عنوان آند عمل کرده و دچار انحلال ترجیحی می‌شوند.

٤-٥- تیتانیوم

عنصر تیتانیوم توانایی غیرفعال‌سازی قوی و مقاومت در برابر خوردگی استثنایی دارد. بنابراین، به طور گسترده توسط محققان مورد مطالعه قرار گرفته است. در محیط‌های خورنده مختلف افزودن مناسب عنصر تیتانیوم می‌تواند مقاومت به خوردگی پوشش‌های HEA را بهبود بخشد. لیو[18] و همکاران [٤٢] تأثیر محتوای عنصر تیتانیوم بر توانایی ضد خوردگی LC-HEAs از جنس $AlCoCrFeNiTi_x$ ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) را گزارش کردند. نتایج آزمایش نشان داد که در پوشش‌های HEA، توزیع هر عنصر یکنواخت است و ترکیب ساختار فازی نسبتاً منفرد است، که تشکیل سلول‌های خوردگی میکرو را مهار می‌کند و پوشش‌ها توانایی ضد خوردگی استثنایی از خود نشان می‌دهند. گو و همکاران [٤٣] حساسیت خوردگی پوشش HEA پایه $FeCoCrNiAl_{0.5}Ti_{0.5}$ را در محلول ٣/٥ درصد وزنی NaCl بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد که افزودن Ti ساختار BCC را به یک فاز L21 تبدیل می‌کند که تفاوت‌های ترکیبی و اختلاف پتانسیل بین فازهای FCC و BCC را کاهش می‌دهد و در نتیجه مقاومت به خوردگی پوشش را افزایش می‌دهد. مکانیسم تشکیل فیلم غیرفعال در شکل ٨ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که کاتیون‌های فلزی تحت نیروی گرادیان غلظت به درون محلول نفوذ می‌کنند و با یون‌های فلزی روی سطوح فازهای FCC و BCC مخلوط می‌شوند. با انحلال بیشتر یون‌های فلزی، محدودیت سرعت انتشار منجر به تشکیل یک لایه پلاریزاسیون غلظتی می‌شود که به نوبه خود خوردگی بیشتر روی سطح پوشش‌های HEA را مهار می‌کند. متعاقباً، کاتیون‌ها با اکسیژن یا OH^- در محلول واکنش داده و اکسیدها یا هیدروکسیدها را تولید می‌کنند. این محصولات از طریق جوانه‌زنی همگن یا ناهمگن بر روی سطح پوشش رسوب می‌کنند و در نهایت تشکیل یک فیلم غیرفعال متراکم را توسعه می‌دهند.

[18] Liu



شکل۸: مکانیسم تشکیل فیلم غیرفعال [٤٣].

٤-٦- مس

مس در پوشش‌های HEA به طور قابل توجهی مقاومت به سایش را افزایش می‌دهد، در نتیجه امکان کاربرد گسترده در محیط‌های صنعتی را فراهم می‌کند. با این حال، Cu در پوشش‌های HEA باعث جدایش Cu در مرز دانه‌ها می‌شود و محلول‌های جامد غنی از Cu را تشکیل می‌دهد. در محیط خورنده، اختلاف پتانسیل قابل توجهی بین ماتریس و محلول جامد غنی از Cu وجود دارد که منجر به خوردگی گالوانیکی می‌شود و باعث کاهش مقاومت به خوردگی پوشش می‌شود و باید مقدار آن بهینه انتخاب گردد. علاوه بر این، نشان داده شده است که افزودن Al و الیاف کربن می‌تواند جدایش مس را مهار کرده و پایداری پوشش را بهبود بخشد[٤٤].

لی و همکاران [٤٥] تأثیر افزودن مس بر ریزساختار ومقاومت به خوردگی LC-HEAs از جنس $Al_{0.8}CrFeCoNiCu_x$ را گزارش کردند. نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش افزودن مس، ساختار فازی پوشش‌ها از دو فاز BCC به دو فاز BCC و یک فاز FCC تغییر می‌کند. مقاوت به خوردگی پوشش‌ها با افزایش افزودن مس کاهش می‌یابد. دلیل این است که عنصر مس اضافی افزوده شده باعث افزایش فاز غنی از مس می‌شود، که به نوبه خود باعث افزایش منطقه خوردگی بین دانه‌ای می‌شود، که باعث می‌شود منطقه تماس بین محلول خورنده و سطح پوشش به طور پیوسته افزایش یابد. در نتیجه، سرعت خوردگی پوشش تسریع می‌شود و مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها کاهش می‌یابد.

ژانگ و همکاران [٤٦] مقاومت به خوردگی پوشش‌های HEA پایه FeCoNiCrCu را در محلول ٥ درصد سولفوریک اسید بررسی کردند. مشخص شد که جدایش Cu منجر به وجود مداوم پدیده‌های خوردگی روی سطح پوشش می‌شود. گسترش فاز غنی از Cu، منطقه خوردگی بین‌دانه‌ای را افزایش می‌دهد و سطح تماس بین محلول خورنده و آلیاژ را بزرگ می‌کند و در نتیجه نرخ خوردگی آلیاژ را تسریع می‌کند. علاوه بر این، حضور عنصر Cu تشکیل یک فیلم غیرفعال ناپایدار روی سطح پوشش ایجاد می‌کند که منجر به خوردگی موضعی پوشش می‌شود. برای کاهش اثرات جدایش Cu، ژائو و همکاران [٤٧] پوشش‌های HEA پایه FeCoCrNiCu و FeCoCrNiCu تقویت شده با الیاف کربن را آماده کردند. مشخص شد که پوشش FeCoCrNiCu تقویت شده با الیاف کربن مقاومت به خوردگی قابل توجهی در محلول ٥ درصد

سولفوریک اسید دارد. این را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که گنجاندن الیاف کربن به جلوگیری از رسوب Cu در مرز دانه‌ها کمک می‌کند.

٤-٧- تانتالیوم

ژانگ و همکاران [٤٨] تأثیر مقدار تانتالیوم بر ریزساختار و مقاومت به خوردگی LC-HEAs از جنس $NiTiCrNbTa_x$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 1$) را گزارش کردند. نتایج نشان می‌دهد که تشکیل فاز BCC و رسوب فاز لاوه (Cr_2Nb) با افزایش محتوای عنصر تانتالیوم تقویت می‌شود. در محلول 3.5 NaCl wt%، پوشش‌های HEA توانایی ضد خوردگی استثنایی از خود نشان می‌دهند، به ویژه پوشش‌های $NiTiCrNbTa_{0.5}$ و Ni-Ti-Cr-Nb-Taکه منطقه غیرفعال وسیع‌تری داشته و مقاومت بهتری در برابر خوردگی حفره‌ای نشان می‌دهند.

٤-٨- کربن

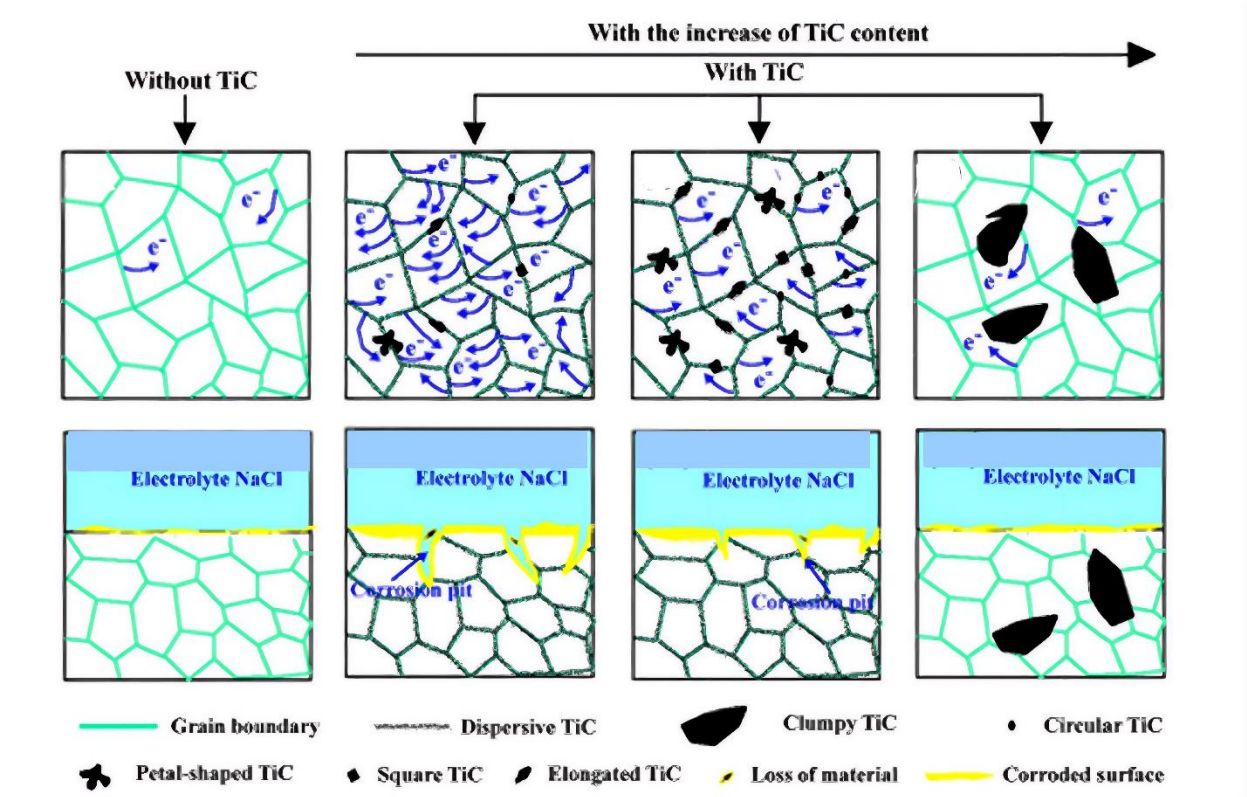
شانگ و همکاران [٤٩] LC-HEAs برای گزارش تأثیر کربن بر خواص خوردگی LC-HEAs، از جنس $Al_{0.25}Mo_{0.25}Ti_{29.2}Zr_{29.2}Nb_{29.2} + xC$ ($x = 0, 0.4, 0.8$ at%) را روی سطح آلیاژ تیتانیوم خالص تهیه کردند. توزیع عناصر در پوشش‌های HEA با افزودن مناسب مقدار کربن یکنواخت‌تر می‌شود، که به طور قابل توجهی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را افزایش می‌دهد. با این حال، هنگامی که مقدار کربن خیلی زیاد است، HEAs از محلول جامدBCC، کاربید MC و فاز HCP-α تشکیل شده‌اند، که با ایجاد توسعه سلول‌های میکرو خوردگی را تسریع کرده و مقاومت به خوردگی پوشش‌های HEA را کاهش می‌دهد.

٤-٩- ذرات سرامیکی

بسیاری از محققان دریافته‌اند که توانایی ضد خوردگی LC-HEAs را می‌توان با افزودن فازهای تقویت‌کننده سرامیکی به طور مؤثر بهبود بخشید. گو و همکاران [٥٠] ذرات سرامیکی TiN را به آلیاژ $CoCr_2FeNiTi_x$ ($x = 0, 0.5, 1$) اضافه کردند. بر اساس یافته‌های آزمایشی، ساختار فازی پوشش‌های HEA عمدتاً از FCC + TiN با مقدار کمی فاز لاوه تشکیل شده است. افزودن مناسب عنصر تیتانیوم، که می‌تواند در فاز FCC حل شود تا توانایی ضد خوردگی پوشش‌های HEA را بهبود بخشد، منجر به پتانسیل خوردگی مثبت‌تر و چگالی جریان خوردگی کمتر پوشش‌های HEA شود. با این حال، مقدار بیش از حد تیتانیوم منجر به ذرات TiN و فاز لاوه می‌شود، که سلول‌های خوردگی میکرو ایجاد کرده و حساسیت به خوردگی را افزایش می‌دهد. لیو و همکاران [٤٢] پوشش‌های HEA از جنس $FeCoNiCrMnTi_x$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$) را با فناوری LC تحت محافظت با گاز ازت تهیه کردند. آزمایش‌های الکتروشیمیایی نشان می‌دهد هنگامی که مقدار تیتانیوم کم است پتانسیل خوردگی پوشش بالا و جریان خوردگی آن کم است. با افزایش تیتانیوم، ذرات سرامیکی TiN و فاز لاوه به صورت درجا در پوشش‌های HEA تشکیل شدند. به دلیل پتانسیل‌های متفاوت، سلول‌های میکرو بین هر دو ذرات TiN و فاز لاوه و فاز γ ظاهر می‌شوند، که منجر به خوردگی گالوانیکی شده و توانایی ضد خوردگی پوشش‌های HEA را تضعیف می‌کند.

ژوانگ و همکاران [٥١] مقاومت به خوردگی پوشش‌های HEA پایه CrMnFeCoNi + x(TiC) را در محلول ٣.٥ درصد وزنی NaCl بررسی کردند. یافته‌ها نشان می‌دهد که مقاومت به خوردگی پوشش با افزودن TiC کاهش می‌یابد. نمودار شماتیک ریخت‌شناسی خوردگی در شکل ٩ نشان داده شده است. در محتوای TiC پایین، وجود تعداد زیادی ذره TiC ریز درون پوشش، چگالی نابه‌جایی کلی را افزایش

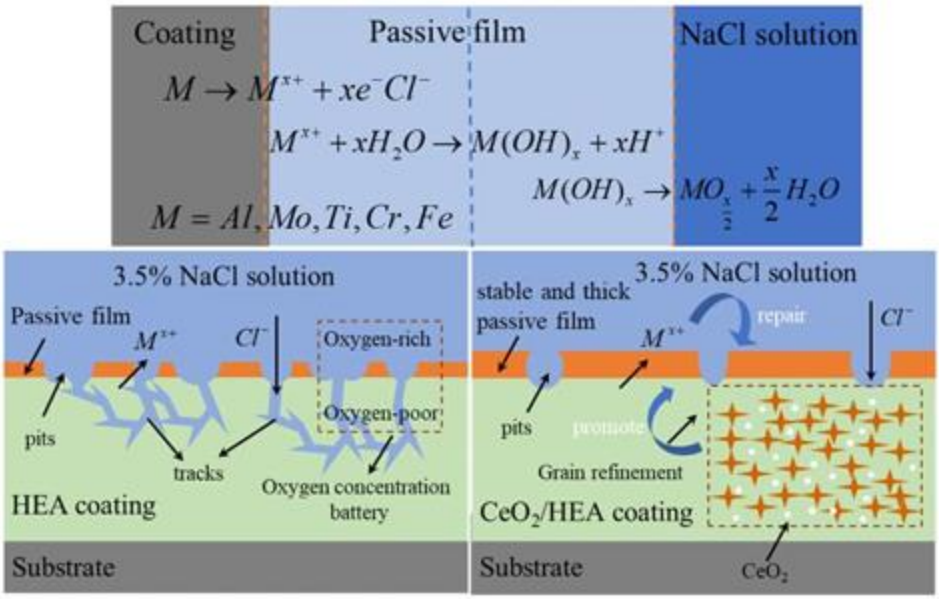
می‌دهد. به دلیل انرژی بالای نقص‌های نابه‌جایی، در فرآیند خوردگی الکتروشیمیایی به راحتی خورده می‌شود. با افزایش محتوای TiC ، ذرات TiC به هم می‌پیوندند و تعداد محدودی از توده‌های TiC بزرگ‌تر را تشکیل می‌دهند که منجر به کاهش چگالی نابه‌جایی کلی اطراف TiC می‌شود.



شکل۹: مکانیسم خوردگی پوشش‌های HEACrMnFeCoNi + x(TiC) [۵۱].

٤-١٠- عناصر خاکی کمیاب

عناصر خاکی کمیاب و اکسیدهای آنها به عنوان اصلاح‌کننده‌های شیمیایی و فیزیکی مفید، ویتامین فلزات نامیده می‌شوند. کوی و همکاران [۵۲] با موفقیت LC-HEAs از جنس FeCoNiCrMo با مقدار مناسب CeO_2 را روی سطح آلیاژهای تیتانیوم تهیه کردند. مطالعات الکتروشیمیایی در محلول NaCl 3.5% Wt نشان داد که افزودن CeO_2 حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های HEA را افزایش داد. مکانیسم خوردگی الکتروشیمیایی پوشش‌های HEA که با CeO_2 تقویت شده‌اند در محلول NaCl 3.5% Wt در شکل ۱۰ نشان داده شده است. یک فیلم غیرفعال متراکم‌تر و پایدارتر در نتیجه افزودن پودر CeO_2 تشکیل می‌شود، که همچنین ساختار دانه پوشش را ریزدانه می‌کند، نقاط هسته‌زایی بیشتری برای تشکیل فیلم غیرفعال اضافه می‌کند و یکنواختی و سرعت تشکیل فیلم غیرفعال را بهبود می‌بخشد. این موارد مقاومت پوشش‌ها در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد.



شکل ۱۰: نمودار شماتیک خوردگی در محلول NaCl 3.5%Wt [52].

عنصر ایتریم، یکی دیگر از عناصر خاکی کمیاب، نیز توجه محققان را جلب کرده است. گو و همکاران [۵۳] حفاظت از خوردگی LC-HEAs از جنس $MgMoNbFeTi_2Y_x$ ($x = 0, 0.4, 0.8, 1.2$) را در رابطه با اثرات درصد مختلف عنصر ایتریم بررسی کردند. نتایج نشان داد که عنصر ایتریم افزوده شده مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌های HEA را بهبود می‌بخشد، همانطور که توسط پتانسیل خوردگی بالاتر و چگالی جریان خوردگی کمتر در مقایسه با پوشش‌های HEAبدون افزودن عنصر ایتریم تأیید شد. هنگامی که عنصر ایتریم اضافه می‌شود، عیوب ساختاری مانند ریزترک‌ها در پوشش‌های HEA تا حدودی کاهش می‌یابد، و ورود یون Cl^- به پوشش‌ها مسدود می‌شود، که به طور قابل توجهی حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های HEA را افزایش می‌دهد. با این حال، مقدار ایتریم اضافه شده با توانایی ضد خوردگی پوشش‌های HEA همبستگی مثبت ندارد. آلیاژی شدن عناصر تیتانیوم و مولیبدن، افزایش اعوجاج شبکه و کاهش حفاظت در برابر خوردگی پوشش‌های HEA همگی اثرات افزودن بیش از حد ایتریم هستند.

مرور مطالعات نشان می‌دهد که هیچ عنصر آلیاژی به تنهایی تضمین‌کننده افزایش مقاومت خوردگی نیست. عملکرد هر عنصر به برهم‌کنش آن با سایر عناصر، نوع فازهای تشکیل‌شده، ریزساختار نهایی و شرایط محیط خورنده وابسته است. عناصر غیرفعال‌کننده‌ای مانند Cr، Mo و Ti عمدتاً از طریق افزایش پایداری فیلم غیرفعال عمل می‌کنند، در حالی که عناصری مانند Cu بیشتر از طریق تغییر رفتار جدایش عناصر بر خوردگی اثر می‌گذارند. همچنین عناصر خاکی کمیاب عمدتاً با اصلاح ریزساختار و بهبود کیفیت فیلم غیرفعال موجب افزایش مقاومت خوردگی می‌شوند، اما این اثر تنها در محدوده مشخصی از ترکیب شیمیایی قابل دستیابی است. بنابراین طراحی ترکیب شیمیایی پوشش باید بر پایه بهینه‌سازی هم‌زمان ریزساختار، پایداری فازها و رفتار الکتروشیمیایی انجام شود، نه افزایش مستقل هر عنصر.

٥- تأثیر محیط خورنده و دمای محیط

محیط خوردگی، از جمله دما، رطوبت و pH ، به شدت بر عملکرد خوردگی پوشش تأثیر می‌گذارد. بر اساس گزارش‌های فعلی، تأثیر محیط اسیدی، قلیایی، محلول نمک، محیط اتاق و محیط غیر اتاق بر عملکرد HEAs توسط محققان گزارش شده است.

دای[19] و همکاران [٥٤] در پژوهش خود به وضوح اثرات دما و عناصر آلیاژی بر رفتار خوردگی پوشش‌های HEA را آشکار ساختند. نتایج اصلی پژوهش آن‌ها نشان داد که پوشش‌های AlCoCrFeNi و AlCoCrFeNiTi ساخته‌شده بر روی فولاد دریایی AH40، ساختاری متراکم و توزیع عنصری یکنواخت داشته و هر دو مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهند. پوشش AlCoCrFeNi در دماهای صفر و بیست درجه سانتی‌گراد پایداری الکتروشیمیایی قوی از خود نشان داد، اما با افزایش دما به ٦٠ درجه سانتی‌گراد، نرخ خوردگی آن تسریع شد. در مقابل، پوشش AlCoCrFeNiTi اگرچه در دماهای پایین عملکرد قابل‌قبولی داشت، اما نسبت به تغییرات دما حساستر بود و در دماهای بالا به دلیل کاهش پایداری لایه‌های اکسیدی حاوی Ti، عملکرد ضعیف‌تری از خود نشان داد. آنالیز XPS تأیید کرد که در دماهای پایین، فیلم غیرفعال ترکیبی Al_2O_3، Cr_2O_3 و TiO_2 نقش کلیدی در مهار خوردگی ایفا می‌کند، اما در دماهای بالا با سست شدن ساختار این فیلم، خوردگی تشدید می‌شود. در مجموع، دای و همکاران نتیجه گرفتند که اگرچه افزودن Ti عملکرد غیرفعال‌سازی موضعی را در دماهای پایین بهبود می‌بخشد، اما پوشش AlCoCrFeNi پایداری و محافظت فیلم غیرفعال بهتری در محیط‌های کاری با دمای بالا از خود نشان می‌دهد.

وانگ[20] و همکاران [٥٥] تأثیر محلول‌های خورنده مختلف NaCl 3.5 wt% و H_2SO_4 0.5 M و محیط خارجی در دماهای مختلف بر عملکرد خوردگی پوشش‌های HEA از جنس Cr-Fe-Co-Ni را گزارش کردند. نتایج نشان می‌دهد که پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی پوشش با افزایش دما تحت همان محلول خورنده بدتر می‌شود و مقاومت در برابر خوردگی پوشش تا حدی تضعیف می‌شود. در عین حال، همچنین دریافتند که تأثیر دما بر عملکرد خوردگی پوشش در محلول‌های خورنده مختلف متفاوت است. وانگ و همکاران [٥٦] رفتار خوردگی HEAs از جنس $Al_2Cr_5Cu_5Fe_{33}Ni_{35}$ را در دماهای مختلف و غلظت‌های محلول کلرید بررسی کردند. نتایج نشان‌داد که در دماهای پایین (<٢٥ درجه سانتی‌گراد)، پوشش به دلیل وجود فیلم اکسید مقاومت در برابر خوردگی استثنایی دارد. با این حال، با افزایش دما، فیلم غیرفعال پوشش آسیب می‌بیند که منجر به تسریع خوردگی پوشش می‌شود. به طور مشابه، محلول‌های با غلظت کلرید بالاتر مقاومت در برابر خوردگی پوشش را به میزان قابل توجهی تضعیف می‌کنند.

مقدار pH مایع خورنده تأثیر قابل توجهی بر مقاومت در برابر خوردگی پوشش‌ها دارد. کیو و همکاران [٥٧] اثرات محیط اسیدی($pH < 7$) ، محیط قلیایی ($pH > 7$) و محیط خنثی ($pH = 7$) بر خواص خوردگی پوشش‌های HEA از جنس $Al_2CrFeCo_xCuNiTi$ را مورد بحث قرار دادند. مشخص شد که پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی پوشش‌های HEA تحت محیط خوردگی با مقادیر pH مختلف به شدت تحت تأثیر قرار گرفتند. همچنین دریافتند که تفاوت‌هایی در مقاومت در برابر خوردگی سیستم‌های ماده HEA مختلف تحت همان محلول خورنده وجود دارد، که محتوای بخش

[19] Dai

[20] Wang

قبلی این مقاله را تأیید می‌کند. بنابراین، مقدار pH محلول خورنده و ترکیب ماده HEAs به طور قابل توجهی بر عملکرد خوردگی پوشش‌ها تأثیر می‌گذارد. فنگ[21] و همکاران [۵۸] توضیح دادند که چرا تشکیل فیلم غیرفعال بر روی سطح Co-CrFeMnNi HEAs در یک محیط نمک حاوی کلرید دشوار است، و یک روش مؤثر برای حل این مشکل پیشنهاد کردند. آلیاژها تحت عملیات نیتروژن‌دهی قرار می‌گیرند تا باعث واکنش N با یون‌های H^+ در محیط خورنده شوند، یون‌های H^+ که از ایجاد فیلم غیرفعال توسط عناصر منگنز و کبالت جلوگیری می‌کنند، بنابراین ظرفیت آلیاژ برای ایجاد فیلم غیرفعال را بهبود بخشیده و توانایی مقاومت به خوردگی آن را افزایش می‌دهند.

در حال حاضر، مواد ساختاری مهندسی بیشترین نیاز به استفاده در شرایط کاری پیچیده دارند. بنابراین، علاوه بر عملکرد خوردگی LC-HEAs در محیط‌های استاندارد اسیدی، قلیایی و نمکی، مقاومت در برابر خوردگی LC-HEAs در شرایط کاری واقعی شبیه‌سازی شده ارزشمندتر است. فولاد G۲۰ مورد استفاده در محیط خنک‌کننده آب دیگ بخار اغلب در یک محیط با دمای بالا و حاوی H_2S استفاده می‌شود، که منجر به خوردگی شدید فولاد G۲۰ و حتی حادثه ترکیدن لوله می‌شود. برای حل این مشکل، لیو و همکاران LC-HEAs از جنس $NiCrMoWSi_x$ با افزودن‌های مختلف سیلیسیم را روی سطح فولاد G۲۰ تهیه کردند و آزمایش‌های خوردگی بر روی پوشش‌های HEA در یک محیط H_2S با دمای بالا (٦٠٠–٥٠٠ درجه سانتی‌گراد) انجام شد. یافته‌های آزمایش توانایی ضد خوردگی برتر پوشش‌های HEAرا نشان می‌دهد، و به ویژه هنگامی که غلظت سیلیسیم ۱.۰wt% است، یک فیلم اکسید محافظ روی سطح پوشش تشکیل می‌شود تا توانایی ضد خوردگی را بیشتر افزایش دهد. با این حال، اگر سیلیسیم بیش از حد اضافه شود، می‌تواند منجر به ترک‌های بزرگ در امتداد مرز دانه و توانایی ضد خوردگی ضعیف شود. فولاد کم کربن به دلیل قیمت پایین به طور گسترده در مهندسی استفاده می‌شود. با این حال، مقاومت ضعیف در برابر خوردگی فولاد کم کربن به طور جدی بر عمر خدمتی آن تأثیر می‌گذارد تورهالسون[22] و همکاران [۵۹] با موفقیت پوشش‌های HEA از جنس $CoCrFeNiMo_{0.85}$ و $Al_{0.5}CoCrFeNi$ را روی سطح فولاد کم کربن تهیه کردند و مقاومت به خوردگی پوشش‌ها را تحت سه محیط زمین‌گرمایی واقعی آزمایش کردند. نتایج نشان می‌دهد که محیط خوردگی تأثیر قابل توجهی بر توانایی ضد خوردگی پوشش‌ها دارد، به ویژه هنگامی که پوشش‌های HEA دارای عیوب ساخت هستند، زیرا به خوردگی پوشش‌ها بیشتر دامن می‌زند. فولاد خط لوله X70 دارای استحکام و چقرمگی مناسب و همچنین قابلیت جوشکاری است و به طور گسترده در صنعت نفت استفاده می‌شود. با این حال، در فرآیند خدمت بلندمدت، به راحتی خورده می‌شود که منجر به نشت نفت، زیان اقتصادی و حتی به خطر انداختن ایمنی شخصی کارگران می‌شود. بنابراین، وان[23] و همکاران [٦٠] با موفقیت LC-HEAs از جنس $Al_{0.4}$-Co-$Cu_{0.6}NiSi_{0.2}Ti_{0.25}$ را بر روی زیرلایه فولاد خط لوله X70 تهیه کردند. توانایی ضد خوردگی پوشش‌های HEA در شرایط چالش‌برانگیز حاوی گوگرد مورد بررسی قرار گرفت تا عمر مفید فولاد خط لوله X70 طولانی‌تر شود. یافته‌ها نشان می‌دهد که پوشش‌های HEA امپدانس و مدول امپدانس بالاتری نسبت به فولاد X70 دارند، که نشان می‌دهد

[21] Feng
[22] Thorhallsson
[23] wan

پوشش‌های HEA توانایی ضد خوردگی به طور قابل توجهی برتری نسبت به فولاد X70 دارند. پوشش‌های HEA همچنین پتانسیل خوردگی دقیق‌تر و چگالی جریان کمتری دارند. نتایج کامل نشان می‌دهد که پوشش‌های HEA مقاومت بسیار بیشتری در برابر خوردگی نسبت به فولاد X70 دارند. «با توجه به نتایج ارائه‌شده، به‌وضوح مشخص است که رفتار خوردگی HEAs در pH های مختلف تابعی از ترکیب دقیق آلیاژ، ساختار فازی و تاریخچه فرآوری است و نمی‌توان یک مدل منفرد را برای تمام سیستم‌ها پیشنهاد کرد. این امر ضرورت توسعه پایگاه‌های داده جامع و بهره‌گیری از رویکردهای محاسباتی مانند یادگیری ماشین را برای کشف الگوهای کلی در آینده نمایان می‌سازد.» اگرچه بیشتر مطالعات کاهش مقاومت خوردگی در محیط‌های اسیدی را گزارش کرده‌اند، اما تغییرات پتانسیل خوردگی (Ecorr) در مقالات مختلف روند یکنواختی ندارد. علت این موضوع آن است که Ecorr پارامتری تعادلی بوده و علاوه بر نرخ انحلال فلز، به سرعت تشکیل فیلم غیرفعال نیز وابسته است. در برخی سامانه‌ها افزایش سرعت تشکیل فیلم غیرفعال می‌تواند موجب مثبت‌تر شدن Ecorr شود، در حالی که در سامانه‌های دیگر انحلال سریع‌تر زمینه باعث منفی‌تر شدن آن می‌شود. بنابراین مقایسه صرف Ecorr بدون در نظر گرفتن Icorr و طیف امپدانس نمی‌تواند معیار مناسبی برای ارزیابی مقاومت خوردگی باشد.

٦- مکانیسم افزایش مقاومت در برابر خوردگی

عوامل مؤثر بر خوردگی فلزات به دو دسته اصلی مرتبط با خود ماده (نظیر ترکیب شیمیایی و صافی سطح) و محیط خارجی (شامل دما، رطوبت و pH) تقسیم می‌شوند. در شرایطی که امکان تغییر محیط خورنده وجود نداشته باشد، یکی از راهکارهای مؤثر، طراحی آلیاژهایی با ساختار بهینه و بهره‌گیری از عناصر دارای مقاومت خوردگی بالا است. در این میان، پوشش‌های آلیاژ آنتروپی بالا تهیه‌شده با فناوری روکش‌کاری لیزری (LC-HEAs) به دلیل برخورداری از ریزساختار مناسب و انعطاف‌پذیری در انتخاب مواد، توانایی چشمگیری در بهبود مقاومت به خوردگی سطح زیرلایه از خود نشان می‌دهند. این مقاومت برتر را می‌توان به سه عامل اصلی نسبت داد: نخست، از منظر فرآیند روکش‌کاری لیزری، این فناوری قادر به تولید پوشش‌هایی با ریزساختار بسیار ریز است که ضمن کاهش غلظت ناخالصی‌ها در مرز دانه‌ها، از جدایش عناصر در طول سردشدن سریع جلوگیری کرده و عملکرد مطلوبی در برابر خوردگی ارائه می‌دهد. دوم، از منظر آلیاژ آنتروپی بالا، حضور عناصر اصلی متعدد مانند کروم، آلومینیوم و مولیبدن منجر به واکنش با اکسیژن و تشکیل فیلم‌های غیرفعال متراکمی نظیر Cr_2O_3، Al_2O_3 و MoO_2 بر سطح پوشش می‌شود که به عنوان سدی مؤثر از نفوذ یون‌های خورنده جلوگیری می‌کند. سوم، از منظر تلفیق این دو (LC-HEACs)، شرایط ترکیبی اثر آنتروپی بالا و انجماد سریع منجر به تشکیل فازهای ساده FCC یا BCC شده که از تشکیل سلول‌های گالوانیکی خورنده جلوگیری کرده و تمایل به خوردگی را به حداقل می‌رساند..

٧- نتیجه‌گیری

این مرور نشان داد که عملکرد خوردگی پوشش‌های آلیاژ آنتروپی بالا (HEA) تولیدشده به روش روکش‌کاری لیزری (LC)، حاصل برهم‌کنش پیچیده میان ترکیب شیمیایی، پارامترهای فرآیند، ریزساختار و شرایط محیط خورنده است. یافته‌های کلیدی به شرح زیر است:

١. بهینه‌سازی توان لیزر، سرعت روبش و نرخ آمیختگی از طریق ریزدانه‌سازی و کاهش عیوب، نقش تعیین‌کننده‌ای در

افزایش پایداری فیلم غیرفعال دارد. توان لیزر تأثیرگذارترین پارامتر است و باید در محدوده بهینه (حدود ۱۲۰۰ وات) کنترل شود.

۲. عناصر Cr ، Mo و Ti با تشکیل اکسیدهای پایدار Cr_2O_3، MoO_2 و TiO_2 مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهند، در حالی که Cu با جدایش در مرزدانه‌ها و Al با تشکیل فازهای ثانویه با اختلاف پتانسیل بالا، می‌توانند خوردگی موضعی را تشدید کنند. عناصر خاکی کمیاب Ce و Y در غلظت‌های بهینه (کمتر از ۱٪ وزنی) مؤثر و در غلظت‌های بالاتر دارای اثر معکوس هستند.

۳. عملیات پس‌فرآوری UIT و USRP در پوشش‌های تک‌فازی با ریزدانه‌شدن، خوردگی را بهبود می‌بخشند، اما در پوشش‌های دوفازی ممکن است با افزایش اختلاف پتانسیل، خوردگی گالوانیکی را تشدید کنند. رابطه ریزدانه‌شدن و مقاومت خوردگی عمدتاً کیفی است.

٤. ph محیط خورنده، دما و غلظت کلرید تأثیر تعیین‌کننده‌ای بر عملکرد پوشش‌ها دارد. به دلیل تنوع بالای ترکیبات HEAs، مدلی برای پیش‌بینی خوردگی در pH های مختلف وجود ندارد و هر سیستم نیازمند بررسی مجزا است.

۸- پیشنهادات برای پژوهش‌های آینده

با وجود پیشرفت‌های قابل‌توجه، خلأهای پژوهشی مهمی در این حوزه وجود دارد:

۱. توسعه مدل‌های یادگیری ماشین برای پیش‌بینی هم‌زمان ریزساختار، ترکیب فازی و رفتار خوردگی به منظور کاهش هزینه‌های آزمون و خطا.

۲. انجام مطالعات بلندمدت در شرایط واقعی سرویس (محیط‌های دریایی، نفت و گاز، زمین‌گرمایی) به‌جای آزمون‌های کوتاه‌مدت آزمایشگاهی.

۳. توسعه پوشش‌های کامپوزیتی HEA با کاربیدها، نیتریدها یا اکسیدها برای بهبود هم‌زمان خوردگی و سایش.

در مجموع، چالش‌های موجود شامل نبود معیارهای استاندارد برای مقایسه نتایج، محدود بودن مطالعات در شرایط سرویس واقعی و فقدان مدل‌های پیش‌بینی رفتار خوردگی، به‌عنوان مسیرهای پیشنهادی برای پژوهش‌های آینده ارائه می‌شود.

۹- منابع

[1] H. Zhang, H. Cui, X. Song, K. Pang, C. Man, F. Liu, X. Wang, Z. Cui, Excellent tribocorrosion resistance of additively manufactured Ti-based heterogeneous composite coating via hardening and toughening effects, Journal of Materials Science & Technology, 190 (2024) 76–92.

[2] Y. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects, Materials Today, 19 (2016) 349–362.

[3] S.H. Güler, Ö. Güler, E. Kavaz, G. Almisned, B. Issa, H.O. Tekin, Exploring critical behavioral differences in physical, structural, and nuclear radiation attenuation properties of produced High Entropy Alloy (HEA) and Refractory-High Entropy Alloy (RHEA) samples, Current Applied Physics, 58 (2024) 1–10.

[4] Y. Xu, J. Qi, J. Nutter, J. Sharp, M. Bai, L. Ma, W. Rainforth, Correlation between the formation of tribofilm and repassivation in biomedical titanium alloys during tribocorrosion, Tribology International, 163 (2021) 107–147.

[5] Y. Wang, G. Li, H. Li, Y. Mu, K. Sun, W. Zhao, D. Li, Y. Jia, G. Wang, Effect of aging on corrosion resistance of (FeCoNi) 86Al7Ti7 high entropy alloys, Corrosion Science, 227 (2024) 117–171.

[6] S. Chen, J. Qiao, H. Diao, T. Yang, J. Poplawsky, W. Li, F. Meng, Y. Tong, L. Jiang, P.K. Liaw, Extraordinary creep resistance in a non-equiatomic high-entropy alloy from the

entropy alloy coatings, Journal of Materials Research and Technology, 28 (2024) 911–934.
[17] C. LIU, Effect of laser processing parameters on quality of Al 2 CoCrCuFeNiTi high-entropy alloys coating, Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 1 (2015) 59–64.
[18] X.-W. Qiu, Y.-P. Zhang, L. He, C.-g. Liu, Microstructure and corrosion resistance of AlCrFeCuCo high entropy alloy, Journal of alloys and compounds, 549 (2013) 195–199.
[19] Y. Liu, D.-D. Zhuang, L.-S. Zhang, W.-S. Yao, Process Optimization and Performance Investigation of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Coatings Fabricated by Laser Cladding, JOM, 78 (2026) 1827–1840.
[20] J. Liu, M. Bai, W. Xu, T. Chu, Effect of Processing Parameters on the Microstructure and Corrosion Properties of AlCrFeCoNi High-Entropy Alloy Coatings Fabricated by Laser Cladding, Metals, 15 (2025) 23–31.
[21] H. Rui, W. Meiping, C. Chen, M. Xiaojin, G. YuLing, Effects of laser energy density on microstructure and corrosion resistance of FeCrNiMnAl high entropy alloy coating, Optics & Laser Technology, 152 (2022) 108–188.
[22] H. Long, Z. Dong, L. Feng, B. Lu, X. Yan, H. Qiu, H. Li, Z. Liu, F. Li, Z. Ma, Y. Gui, The influence of laser energy density on the microstructure and corrosion behaviour of AlCoCrFeNi2.1 EHEA coatings by laser cladding, Journal of Alloys and Compounds, 1038 (2025) 182–196.
[23] Z. Cui, Z. Qin, P. Dong, Y. Mi, D. Gong, W. Li, Microstructure and corrosion properties of FeCoNiCrMn high entropy alloy coatings prepared by high speed laser cladding and ultrasonic surface mechanical rolling treatment, Materials Letters, 259 (2020) 126–169.
[24] W. Huang, H. Hu, L. Li, H. Yan, C. Li, W. Liu, J. Li, Effects of ultrasonic surface rolling process on the mechanical properties and corrosion resistance of Ni50(AlNbTiV)50 high-entropy alloy laser cladding layer, Materials Today Communications, 47 (2025) 113–194.
[25] S. Zhang, B. Han, M. Li, C. Hu, Q. Zhang, X. Liu, Y. Wang, Investigation on microstructure and properties of laser cladded AlCoCrCuFeNi high entropy alloy coating by ultrasonic impact treatment, Intermetallics, 128 (2021) 107–152.
optimum solid-solution strengthening and stress-assisted precipitation process, Acta Materialia, 244 (2023) 118–125.
[7] Z. Cui, L. Wang, H. Ni, W. Hao, C. Man, S. Chen, X. Wang, Z. Liu, X. Li, Influence of temperature on the electrochemical and passivation behavior of 2507 super duplex stainless steel in simulated desulfurized flue gas condensates, Corrosion Science, 118 (2017) 31–48.
[8] J. Ren, Y. Zhang, D. Zhao, Y. Chen, S. Guan, Y. Liu, L. Liu, S. Peng, F. Kong, J.D. Poplawsky, Strong yet ductile nanolamellar high-entropy alloys by additive manufacturing, Nature, 608 (2022) 62–68.
[9] Y. Fu, J. Li, H. Luo, C. Du, X. Li, Recent advances on environmental corrosion behavior and mechanism of high-entropy alloys, Journal of Materials Science & Technology, 80 (2021) 217–233.
[10] M. John, U.B. Kuruveri, P.L. Menezes, Laser cladding-based surface modification of carbon steel and high-alloy steel for extreme condition applic1ations, Coatings, 12 (2022) 14–44.
[11] J. Cheng, Y. Xing, E. Dong, L. Zhao, H. Liu, T. Chang, M. Chen, J. Wang, J. Lu, J. Wan, An overview of laser metal deposition for cladding: Defect formation mechanisms, defect suppression methods and performance improvements of laser-cladded layers, Materials, 15 (2022) 55–63.
[12] L. Chen, Y. Zhao, X. Chen, T. Yu, P. Xu, Repair of spline shaft by laser-cladding coarse TiC reinforced Ni-based coating: Process, microstructure and properties, Ceramics International, 47 (2021) 30113–30128.
[13] Y. Cui, J. Shen, S. Hu, K. Geng, Oxidation and wear mechanisms of FeCoCrNiMnAl x cladding layers at high-temperature condition, Coatings, 10 (2020) 11–36.
[14] D. Kumar, Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review, Progress in Materials Science, 136 (2023) 101–106.
[15] H. Yu, X. Meng, Z. Wang, C. Chen, Influence of scanning speed on the microstructure and wear resistance of laser alloying coatings on Ti-6Al-4V substrate, Materials, 15 (2022) 58–69.
[16] D. Xiang, Y. Liu, T. Yu, D. Wang, X. Leng, K. Wang, L. Liu, J. Pan, S. Yao, Z. Chen, Review on wear resistance of laser cladding high-

properties, and corrosion resistance of CrFeNiNbTi high-entropy alloy coating deposited by laser cladding. J. Mater. Eng. Perform. 2021, 30, 9245–9255.

[37] Y. Jiang, J. Li, Y. Juan, Z. Lu, W. Jia, Evolution in microstructure and corrosion behavior of AlCoCrxFeNi high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding, Journal of Alloys and Compounds, 775 (2019) 1–14.

[38] X.-W. Qiu, C.-G. Liu, Microstructure and properties of Al2CrFeCoCuTiNix high-entropy alloys prepared by laser cladding, Journal of Alloys and Compounds, 553 (2013) 216–220.

[39] Y. Fu, C. Huang, C. Du, J. Li, C. Dai, H. Luo, Z. Liu, X. Li, Evolution in microstructure, wear, corrosion, and tribocorrosion behavior of Mo-containing high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding, Corrosion Science, 191 (2021) 109–117.

[40] Y. Li, Y. Shi, Microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of AlxCrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding, Optics & Laser Technology, 134 (2021) 106–132.

[41] M. Zhang, X. Shi, Z. Li, H. Xu, G. Li, Corrosion behaviors and mechanism of CrFeNi2 based high-entropy alloys, Corrosion Science, 207 (2022) 11–62.

[42] S.Z. Liu, M.; Zhao, G.; Wang, X.; Wang, J. Microstructure and properties of ceramic particle reinforced FeCoNiCrMnTi high entropy alloy laser cladding coating. Intermetallics 2022, 140, 107–122.

[43] Guo, Yifan, Jiangqi Zhu, Jiajun Cao, Zhaoguo Qiu, Cheng Chang, Xingchen Yan, Shuo Yin, and Min Liu. "Pitting corrosion mechanism of BCC+ FCC dual-phase structured laser cladding FeCoCrNiAl0. 5Ti0. 5 HEAs coating." Journal of Alloys and Compounds 980 (2024): 173643.

[44] Y. Shi, C. Ni, J. Liu, G. Huang, Microstructure and properties of laser clad high-entropy alloy coating on aluminium, Materials Science and Technology, 34 (2018) 1239–1245.

[45] Y. Li, Y. Shi, E. Olugbade, Microstructure, mechanical, and corrosion resistance properties of Al0. 8CrFeCoNiCux high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding, Materials Research Express, 7 (2020) 265 –204.

[46] Zhang, Hui, Ye Pan, and Yi-Zhu He. "Synthesis and characterization of

[26] M. Li, Q. Zhang, B. Han, L. Song, J. Li, S. Zhang, Effects of ultrasonic impact treatment on structures and properties of laser cladding Al0.5CoCrFeMnNi high entropy alloy coatings, Materials Chemistry and Physics, 258 (2021) 123–150.

[27] B. Gu, J. Chu, Y. Wang, G. Xu, L. Gao, Y. Yang, Y. Hu, H. Zhang, Effects of ultrasonic impact treatment on the corrosion resistance of laser-cladded CrMnFeCoNi high-entropy alloy coatings, Surface and Coatings Technology, 489 (2024) 131–202.

[28] K.J.L. Huang, X.; Wang, Y.Y.; Xie, C.S.; Yue, T.M. Microstructure and corrosion resistance of Cu0·9NiAlCoCrFe high entropy, S. alloy coating on AZ91D magnesium alloys by laser cladding. Mater. Res. Innov. 2014, 1008–1011.

[29] K.C. Huang, L.; Lin, X.; Huang, H.; Tang, S.; Du, F. Wear and corrosion resistance of Al0.5CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating deposited on AZ91D magnesium alloy by laser cladding. Entropy 2018, 20–35.

[30] Y.N. Shi, C.; Liu, J.; Huang, G. Microstructure and properties of laser clad high-entropy alloy coating on aluminium. Mater. Sci. Technol. 2018, 34, 1239–1245.

[31] H.L. Liu, J.; Chen, P.; Yang, H.; Hao, J.; Tian, X. Microstructure and properties of AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy coating on AISI1045 steel fabricated by laser cladding. J. Mater. Eng. Perform. 2019, 28, 1544–1552.

[32] L.Y. Li, H.; Liu, Y. Process optimization and corrosion resistance of laser cladding AlCoCrFeNiCu high-entropy alloy. Surf.Technol. 2022, 51, 388–396.

[33] Y.S. Li, Y. Phase assemblage and properties of laser cladded TixCrFeCoNiCu high-entropy alloy coating on aluminum. Mater. Res. Express 2020, 7, 36519.

[34]Qiu, Xingwu. "Structure and electrochemical properties of laser cladding Al2CoCrCuFeNiTix high-entropy alloy coatings." Metals and Materials International 26.7 (2020): 998-1003.

[35] C.W. Deng, C.; Chai, L.; Wang, T.; Luo, J. Mechanical and chemical properties of CoCrFeNiMo0.2 high entropy alloy coating fabricated on Ti6Al4V by laser cladding. Intermetallics 2022, 144, 107–154.

[36] T.L. Zhang, H.; Hao, J.; Chen, P.; Yang, H. Evaluation of microhardness, tribological

FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding." Materials & Design 32.4 (2011): 1910-1915.

[47] Zhao, M., Wu, T., Liu, D., Huang, Y., Zhao, L., Tang, Y., Shen, M., Hu, Y., Zhang, J., Li, J. and Yu, M. "Effect of carbon fiber on microstructure evolution and surface properties of FeCoCrNiCu high-entropy alloy coatings." Materials and Corrosion 71, 3 (2020): 430-439.

[48] X. Zhang, X. Cui, G. Jin, Q. Ding, D. Zhang, X. Wen, L. Jiang, S. Wan, H. Tian, Microstructure evolution and properties of NiTiCrNbTax refractory high-entropy alloy coatings with variable Ta content, Journal of Alloys and Compounds, 891 (2022) 1617 –1636.

[49] X. Shang, S. Bo, Y. Guo, Q. Liu, ZrC reinforced refractory-high-entropy-alloy coatings: compositional design, synthesis, interstitials, and microstructure evolution effects on wear, corrosion and oxidation behaviors+, Applied Surface Science, 564 (2021) 150 –166.

[50] Y. Guo, X. Shang, Q. Liu, Microstructure and properties of in-situ TiN reinforced laser cladding CoCr2FeNiTix high-entropy alloy composite coatings, Surface and Coatings Technology, 344 (2018) 353–358.

[51] Zhuang, Dong-Dong, Wang-Wang Tao, Hua-Min Ni, Ai-Zhong Wang, Bo Du, Shu-Hao Zhang, and Xin-Long Lian. "TiC morphology and corrosion resistance of CrMnFeCoNi+ x (TiC) coatings prepared by laser cladding." Materials Characterization 205 (2023): 113339.

[52] C. Cui, M. Wu, X. Miao, Z. Zhao, Y. Gong, Microstructure and corrosion behavior of CeO2/FeCoNiCrMo high-entropy alloy coating prepared by laser cladding, Journal of Alloys and Compounds, 890 (2022) 161 –226.

[53] Z. Gu, P. Mao, Y. Gou, Y. Chao, S. Xi, Microstructure and properties of MgMoNbFeTi2Yx high entropy alloy coatings by laser cladding, Surface and Coatings Technology, 402 (2020) 126 –203.

[54] Z. Dai, X. Zhao, Z. Li, Y. Xu, H. Zhang, W. Li, Effect of solution temperature on corrosion behavior of AlCoCrFeNi(Ti) high entropy alloy coatings, Anti-Corrosion Methods and Materials, 234 (2026) 1–20.

[55] C. Wang, Y. Yu, M. Shao, H. Zhang, Effect of temperature on corrosion behavior of laser-remelted CrFeCoNi coating, Metals, 12 (2022) 970 –985.

[56] J. Wang, W. Wen, F. Xie, B. Wu, Y. Yang, J. Cheng, S. Zhang, X. Zhang, Effects of oxygen concentration on the corrosion behavior of high entropy alloy AlCoCrFeNi in simulated deep sea, Heliyon, 10 (2024) 225 –256.

[57] X.-w. Qiu, Corrosion behavior of Al2CrFeCoxCuNiTi high-entropy alloy coating in alkaline solution and salt solution, Results in physics, 12 (2019) 1737–1741.

[58] H. Feng, H.-B. Li, J. Dai, Y. Han, J.-D. Qu, Z.-H. Jiang, Y. Zhao, T. Zhang, Why CoCrFeMnNi HEA could not passivate in chloride solution?–A novel strategy to significantly improve corrosion resistance of CoCrFeMnNi HEA by N-alloying, Corrosion Science, 204 (2022) 11 –39.

[59] A.F. Thorhallsson, F.; Davison, E.; Paul, S.; Davidsdottir, S.; Olafsson, D. Erosion and corrosion resistance performance of laser metal deposited high-entropy alloy coatings at hellisheidi geothermal site. Materials 14,2021, 30 –71.

[60] H.S. Wan, D.; Shi, X.; Cai, Y.; Li, T.; Chen, C. Corrosion behavior of Al0.4CoCu0.6NiSi0.2Ti0.25 high-entropy alloy coating via 3Dprinting laser cladding in a sulphur environment. J. Mater. Sci. Technol. 60, 2021, 197–205.