# 等离子熔覆 CoCrFeNiMo 高熵合金相结构及显微组织研究

王虎[1,2]，王兴阳[3]，彭云[2]，赵琳[2]，王智慧[4]，贺定勇[4]

（1.北华航天工业学院 材料工程学院，河北 廊坊 065000；2.钢铁研究总院先进钢铁流程及材料国家重点实验室，北京 100081；3.唐山松下产业机器有限公司，河北 唐山 063020；4.北京工业大学 材料与制造学部，北京 100124）

**摘要：目的** 在普通低碳钢表面制备含难熔金属 Mo 的 CoCrFeNiMo 高熵合金熔覆层，研究熔覆层的组织结构及性能。**方法** 将 Co、Cr、Fe、Ni、Mo 金属单质粉末按等摩尔比进行配制并混合均匀，利用等离子熔覆法在 Q235 钢表面制备 CoCrFeNiMo 高熵合金熔覆层，采用 X 射线荧光光谱仪（XRF）、X 射线衍射仪（XRD）、金相显微镜（OM）、扫描电子显微镜（SEM）、显微硬度计对熔覆层的合金成分、相结构、显微组织和硬度进行研究。**结果** 在等离子熔覆过程中存在元素烧损现象，熔覆层的实际成分为 $Co_{1.17}Cr_{0.92}Ni_{1.06}Fe_{0.92}Mo_{0.92}$（摩尔分数）；熔覆层与基材形成了良好的冶金结合，熔覆层主要由 FCC 相组成，同时夹杂少量富 Mo、Cr 的 σ 相；熔覆层显微组织为树枝晶，枝晶内为固溶多种元素的 FCC 相，枝晶间是由 FCC 相和富 Mo、Cr 的 σ 相组成的共晶组织。高熵合金物相形成规律较为复杂，其相结构不能仅由热力学参数来预判，仍需要实验结果的验证。由于 Mo 元素的固溶强化及 σ 相的沉淀强化，使得熔覆层的硬度明显提高，表面硬度约为 485HV。**结论** 利用等离子熔覆法，在 Q235 钢表面成功制备了含难熔金属 Mo 的 CoCrFeNiMo 高熵合金熔覆层，显著提高了 CoCrFeNi 高熵合金的硬度。

**关键词：**等离子熔覆；高熵合金；Mo 元素；相结构；显微组织；显微硬度

**中图分类号：**TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2022)12-0116-06

**DOI：**10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.12.011

# Phase Structure and Microstructure of CoCrFeNiMo High-entropy Alloy Prepared by Plasma Cladding

*WANG Hu[1,2], WANG Xing-yang[3], PENG Yun[2], ZHAO Lin[2], WANG Zhi-hui[4], HE Ding-yong[4]*

(1. College of Materials Engineering, North China Institute of Aerospace Engineering, Hebei Langfang 065000, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China; 3. Panasonic Welding Systems (Tangshan) Co., Ltd., Hebei Tangshan 063020, China; 4. Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**收稿日期：**2021–08–02；**修订日期：**2021–11–11

**Received：**2021-08-02；**Revised：**2021-11-11

**基金项目：**河北省重点研发计划（18211041）；河北省高等学校科学技术研究项目（QN2020256）；北华航天工业学院青年基金（KY202103）；河北省大学生创新创业训练计划（CX2023093）

**Fund：**The Key Research and Development Program of Hebei Province of China (18211041); the Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province of China (QN2020256); the Youth Science Foundation Project of North China Institute of Aerospace Engineering (KY202103); Hebei College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program Project (CX2023093)

**作者简介：**王虎（1986—），男，博士，讲师，主要研究方向为表面工程和增材制造。

**Biography：**WANG Hu (1986-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering and additive manufacturing.

**引文格式：**王虎，王兴阳，彭云，等. 等离子熔覆 CoCrFeNiMo 高熵合金相结构及显微组织研究[J]. 表面技术, 2022, 51(12): 116-121.

WANG Hu, WANG Xing-yang, PENG Yun, et al. Phase Structure and Microstructure of CoCrFeNiMo High-entropy Alloy Prepared by Plasma Cladding[J]. Surface Technology, 2022, 51(12): 116-121.

**ABSTRACT:** The research is intended to prepare CoCrFeNiMo high-entropy alloy containing refractory metal Mo on the low carbon steel, and do some researches about the microstructure and mechanical properties of this cladding layer, and then provide theoretical reference and the experimental example for the subsequent research of high melting point high-entropy alloy in surface engineering. Co, Cr, Fe, Ni, Mo metal powders were mixed evenly according to the equal molar ratio. And then the CoCrFeNiMo high-entropy alloy cladding layer was manufactured on Q235 steel by plasma cladding. The alloy components, crystal structure, microstructure and microhardness of this cladding layer were investigated by XRF, XRD, OM, SEM and microhardness tester. The results showed that due to the element burning phenomenon in the process of plasma cladding, the actual composition of the cladding layer was $Co_{1.17}Cr_{0.92}Ni_{1.06}Fe_{0.92}Mo_{0.92}$. The cladding layer formed a good metallurgical bond with the substrate. The cladding layer was mainly composed of FCC phase with a small amount of σ phase. The microstructure was dendrite structure. Furthermore, the dendrite was FCC phase with a variety of elements, and the interdendrite was eutectic structure composed of FCC phase and σ phase rich in Mo and Cr. In addition, the phase formation law of high-entropy alloy was very complex and its phase structure could not be predicted only by thermodynamic parameters, but still needed to be verified by experimental results. Due to the solid solution strengthening of Mo element and the precipitation strengthening of σ phase, the hardness of the cladding layer was obviously improved, and the hardness of the surface was about 485HV. Therefore, the CoCrFeNiMo high-entropy alloy cladding layer is successfully prepared on Q235 steel by plasma cladding. The hardness of CoCrFeNi high-entropy alloy is improved by adding Mo.

**KEY WORDS:** high-entropy alloy; plasma cladding; Mo element; phase structure; microstructure; microhardness

2004 年，台湾学者 Yeh 等[1]基于全新的合金设计思路提出了高熵合金概念。高熵合金通过合理的成分设计可以拥有一些传统合金无法比拟的特性。例如，高硬度、高加工硬化、耐高温软化、耐高温氧化、耐腐蚀和高电阻率等，在涡轮叶片、超高寿命刀具模具、耐高温耐辐射损伤的核电材料及微电子等领域具有广阔的应用潜力[2-3]。因此，高熵合金引起了科学界的普遍关注和积极探索，已成为学术研究及工业应用的丰富宝藏。

目前，主要采用熔炼法制备高熵合金块体。铸态块体材料容易出现宏观缺陷、组织粗大及成分偏析等现象[4]，且高熵合金大多含有 Co、Cr 等贵金属，直接制备大尺寸合金的成本较高，限制了该合金的推广与应用。在普通低碳钢表面制备高熵合金涂层不仅可以克服以上缺点，又能获得优异的力学性能，已成为高熵合金研究领域的关键课题之一。在研究初期，人们采用化学气相沉积（CVD）[5]、物理气相沉积（PVD）[6]制备高熵合金薄膜，但由于厚度的限制，薄膜难以在高强度及复杂工况环境下服役。近年来，较多学者利用激光熔覆法[7-8]制备高熵合金，但设备成本较高，大规模应用受到限制。等离子熔覆作为一种高效且经济的表面改性技术，具有涂层组织均匀细小、稀释率低、热影响区小和金属粉末成分易调节等优点[9]，更适合大规模推广应用。

过渡元素 Co、Cr、Fe 和 Ni 之间的原子半径、电负性差异不大，且元素之间混合焓趋近于零，使得这些元素容易形成 FCC 型置换固溶体，因此目前对 CoCrFeNi 基高熵合金的研究较为广泛。CoCrFeNi 高熵合金的晶格畸变程度较小，具有良好的延展性和塑性，但强度较低。在 CoCrFeNi 高熵合金中加入 Al 是最常用的提高合金硬度和强度的手段[10]。Mo 是一种重要的难熔稀有金属，可以有效提高合金的强度、耐蚀性及耐热性。Mo 的原子半径（0.136 nm）较大，添加到 CoCrFeNi 高熵合金中会因晶格畸变而产生明显的固溶强化效果，因此制备含难熔金属 Mo 的高熔点高熵合金，将有望获得更高的硬度及更优异的高温稳定性能。Liu 等[11]采用真空电弧炉熔炼法制备出 $CoCrFeNiMo_x$（摩尔分数 $x$ 为 0~1.5）高熵合金。研究发现，合金的硬度和屈服强度随着 Mo 含量升高而增加。但截止目前，关于等离子熔覆法制备含难熔金属 Mo 的高熵合金的研究仍较少。为此，以机械自混粉末为原料，利用等离子熔覆法在普通低碳钢表面制备 CoCrFeNiMo 高熵合金熔覆层，研究了熔覆层的相结构、显微组织及显微硬度，为后续开展高熔点高熵合金在表面工程中的应用提供理论参考和实验范例。

## 1　试验

将高纯度 Co、Cr、Fe、Ni、Mo 金属单质粉末（粒径 100~200 目），按照 CoCrFeNiMo 的成分要求进行配制并混合均匀。实验选用的基材为 Q235 钢，基材表面经去锈、除油后备用。熔覆设备为 PTA-400E-ST 型等离子喷焊机，选择 Ar 气作为保护气体，为了减少基材的稀释，共熔覆 3 次。工艺参数为转移弧电压 32 V、电流 120 A，保护气和离子气均为 290 L/h、送粉气 350 L/h，摆宽 15 mm、摆速 7 mm/s、行走速度 1.3 mm/s。

使用 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪（XRF）分析熔覆层的合金成分。相结构分析在 XRD-7000 型 X 射线衍射仪（XRD）上完成。分别使用 PMG3 型金相显微镜和 S-3400 型扫描电镜（SEM）对试样的微观组织进行分析。硬度测试在 HXD-1000 型显微硬度计上进行，载荷为 500 g，持续时间为 15 s。

## 2　结果及分析

### 2.1　熔覆层合金成分及相结构

使用 X 射线荧光光谱仪分析熔覆层的合金成分，结果见表 1。经过计算，熔覆层的具体成分为 $Co_{1.17}Cr_{0.92}Ni_{1.06}Fe_{0.92}Mo_{0.92}$（摩尔分数，下同）。各种元素的实际含量与名义成分存在一定偏差，这是由于在熔覆过程中元素发生不同程度的烧损而导致过渡系数出现差异。

**表 1　熔覆层合金成分**
**Tab.1 Alloycomposition of the cladding layer**

| Element | Co | Cr | Fe | Ni | Mo |
|---|---|---|---|---|---|
| Nominal/mol.% | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Actual/mol.% | 23.43 | 18.45 | 18.45 | 21.22 | 18.45 |

CoCrFeNiMo 熔覆层的 XRD 衍射图谱见图 1。由图 1 可知 FCC 的 2$\theta$ 值，其 $\sin^2\theta$ 的比值为 3∶4∶8∶11∶12。根据点阵消光规律可以确定，FCC 的物相晶体结构为面心立方，因而熔覆层主要由 FCC 相组成，同时夹杂少量的 σ 相。分析发现，σ 相的衍射峰与 $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ 型金属间化合物的衍射峰匹配较好，说明 σ 相与 $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ 相具有相同的晶体结构。采用真空电弧炉熔炼法制备的 $Co_{34}Cr_{20}Fe_6Ni_{34}Mo_6$ 高熵合金中也析出了 σ 相，细小的 σ 相有助于改善合金的力学性能[12]。

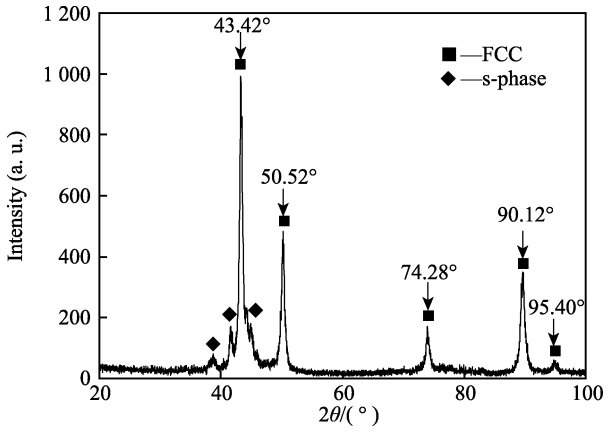



图 1　熔覆层的 XRD 图谱
Fig.1 The XRD pattern of the cladding layer

有研究表明[13-20]，根据混合熵 $\Delta S_{mix}$、混合焓 $\Delta H_{mix}$、原子半径差 $\delta$、熵焓比值 $\Omega$、价电子浓度 VEC、几何参数 $\Lambda$、原子尺寸差异参数 $\gamma$、电负性差异参数 $\Delta X$、元素 d 轨道能级平均值 $\overline{Md}$ 等热力学参数，可以预判高熵合金能否形成固溶体及固溶体类型。根据文献[13-20]总结的相关公式，计算出熔覆层（按实际合金成分）的热力学参数值见表 2。根据文献[13-20]中列出的判据，熔覆层的 $\Delta S_{mix}$、$\Delta H_{mix}$、$\delta$、$\Omega$、VEC、$\Lambda$、$\gamma$ 计算值均满足形成单一 FCC 固溶体的条件，但根据 $\Delta X$、$\overline{Md}$ 计算值判断，该合金容易析出金属间化合物，与 XRD 分析结果相一致。该结果表明，虽然这些热力学参数对预测高熵合金的物相结构带来了便捷，但高熵合金固溶体的形成受诸多因素影响，因此高熵合金相结构并不能仅由热力学参数来预判，最终还需要实验结果的验证。

**表 2　熔覆层热力学参数计算值**
**Tab.2 Calculated values of thermodynamic parameters in the cladding layer**

| $\Delta S_{mix}$/(J·K$^{-1}$·mol$^{-1}$) | $\Delta H_{mix}$/(kJ·mol$^{-1}$) | $\delta$/% | $\Omega$ | VEC | $\Lambda$ | $\gamma$ | $\Delta X$ | $\overline{Md}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13.34 | –4.64 | 3.46 | 5.90 | 7.86 | 1.11 | 1.106 | 0.16 | 0.99 |

由于高熵合金中各种元素混合后的熵、焓变化导致了高熵合金物相形成规律的复杂性，因此有必要从热力学角度对物相形成规律进行探讨。从热力学角度出发，多主元合金体系 Gibbs 自由能 $\Delta G_{mix}$ 与混合焓 $\Delta H_{mix}$、绝对温度 $T$ 及混合熵 $\Delta S_{mix}$ 之间的关系见式（1）[13]。

$$\Delta G_{mix}=\Delta H_{mix}-T\cdot\Delta S_{mix} \tag{1}$$

当 $\Delta G_{mix}\leqslant 0$ 时可形成多主元固溶体合金，当 $\Delta G_{mix}>0$ 时不能形成多主元固溶体合金。混合熵 $\Delta S_{mix}$ 在高熵合金形成固溶体过程中起到非常重要的作用，但多主元合金能否形成固溶体，还要考虑混合焓 $\Delta H_{mix}$ 的大小，以及 $\Delta S_{mix}$ 与 $\Delta H_{mix}$ 之间的竞争关系，而温度 $T$ 则决定了 $\Delta S_{mix}$ 与 $\Delta H_{mix}$ 等 2 个因素的相对权重。在高温熔融状态下，$\Delta S_{mix}$ 在物相形成过程中起决定性作用，可以有效地促进各种元素的随机混合，此时 $\Delta G_{mix}$ 达到最大的负值，使得整个合金体系处于高混乱度的稳定状态，随着温度降低，$\Delta S_{mix}$ 的作用逐渐减弱，$\Delta H_{mix}$ 的作用逐渐增强。此时，若 $\Delta H_{mix}$ 具有较大的负值，则表现为异类元素之间具有较大的结合力[21]，容易形成有序固溶体或者化合物；若 $\Delta H_{mix}\approx 0$，则表现为异类元素之间的互溶性良好，容易形成无序固溶体；若 $\Delta H_{mix}$ 具有较大的正值，则表现为异类元素之间的互溶性较差，极易发生元素偏析或相分离。简而言之，$T\cdot\Delta S_{mix}$ 占主导，体系为高熵状态，对应无序固溶体状态；$\Delta H_{mix}$ 占主导，体系为低熵状态，容易发生相变，对应有序化、多相等状态。

总之，高熵合金的物相结构由 $\Delta S_{mix}$ 与 $\Delta H_{mix}$ 之间的竞争来决定，只有 $\Delta H_{mix}$ 较小的体系，$\Delta S_{mix}$ 才能占主导作用，因而只有一些特定元素的组合能够形成简单结构的固溶体合金。许多研究[13-18]也证实，并非任意挑选 5 种或 5 种以上的元素按等摩尔进行配比就能形成固溶体合金。在理论上，同类元素（均为前过

渡金属或者均为后过渡金属）在液态下基本能够实现连续互溶，其 $\Delta H_{mix}$ 趋近于零，此时具有较高 $\Delta S_{mix}$ 的合金，容易形成无序固溶体，而非有序排列的金属间化合物。如果组元中既有前过渡族金属，又有后过渡金属，甚至有主族元素或非金属元素，则 $\Delta H_{mix}$ 具有很大的负值，$\Delta S_{mix}$ 的作用很小，其物相组成可能会变得复杂。例如，当高熵合金中含有 C、B 等形成焓较大的元素时，会析出金属间化合物[22]。

## 2.2　熔覆层显微组织

CoCrFeNiMo 熔覆层界面附近的金相组织见图 2。由图 2 可知，熔覆层组织致密、连续，未发现气孔和裂纹等缺陷。Q235 基材与熔覆层之间存在白亮且连续的结合带，结合带下方为 Q235 基材的热影响区，上方为熔覆层，呈现柱状枝晶形态。由于等离子熔覆特殊的快速加热和冷却特点，熔覆层结晶形态的变化呈现明显快速凝固生长特征。在凝固过程中，固液界面附近熔体内的温度梯度 $G$ 与结晶速度 $R$ 之比决定了凝固组织的结晶形态。根据合金凝固理论，凝固初期固液界面处结晶速度 $R$ 趋近于零，温度梯度 $G$ 最大，$G/R$ 值极大，此时晶体的生长速度远小于形核速度，因此熔体以固液界面作为形核质点，以稳定的平面状态进行生长，最终形成平面晶；随着固液界面的不断推进，结晶速度 $R$ 逐渐增大，温度梯度 $G$ 逐渐减小，$G/R$ 值逐渐减小，加之固液界面前沿由于溶质元素不断富集而出现的成分过冷，最终导致晶体以柱状枝晶的形态进行外延生长。

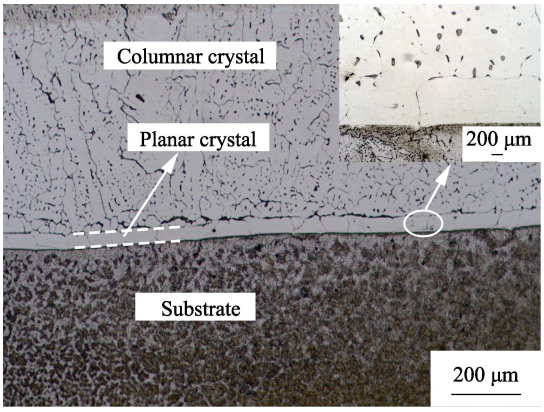



图 2　熔覆层界面附近金相组织
Fig.2 Optical microstructure of the cladding layer near the interface

为了研究熔覆层与基材之间的元素扩散情况，在垂直于熔覆层界面方向进行 EDS 线扫描分析，结果见图 3。由图 3 可知，Fe 元素含量沿深度方向（由基材至熔覆层）呈现逐渐下降趋势，这表明在等离子熔覆过程中 Q235 基材发生部分熔化，Fe 元素扩散到熔覆层中。同时，熔覆层中的 Co、Cr、Ni、Mo 元素也通过扩散进入基材的热影响区。其中，Co 元素在热影响区中的含量最高，在距离界面 300 μm 处仍保持较高含量。由此可知，熔覆层与基材之间存在元素扩散现象，两者形成了良好的冶金结合。

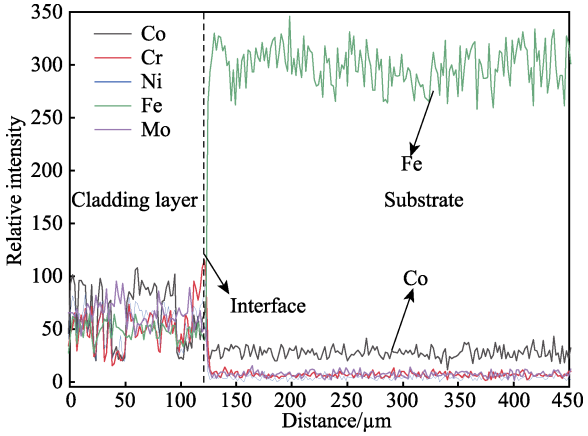
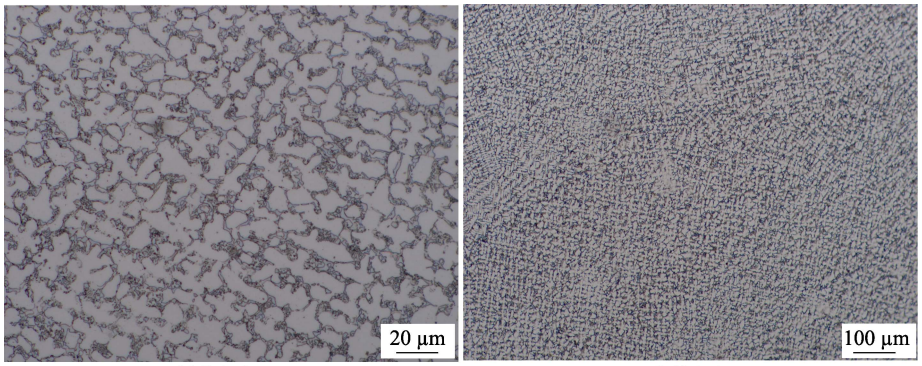



图 3　熔覆层界面附近的 EDS 线扫描分析
Fig.3 EDS line scanning results of the cladding layer near the interface

由 CoCrFeNiMo 熔覆层表面的金相照片（图 4）可知，合金的显微组织为树枝晶，白亮区为枝晶（DR）组织，灰暗区为枝晶间（ID）组织。对 CoCrFeNiMo 高熵合金进行背散射电子显微分析，结果见图 5。由图 5 可知，熔覆层显微组织为树枝晶，由枝晶和枝晶间构成，枝晶间分布着近似共晶组织的层片状结构（在图 5b 中分别标记为 A 相和 B 相）。对图 5 中的标记区域进行能谱分析，结果见表 3，可以看出，在枝晶组织和 A 相中 Co、Cr、Fe、Ni 元素含量相对较多，且这 4 种元素的摩尔比接近 1∶1∶1∶1，只含有少量 Mo 元素；B 相则是富集 Mo、Cr 元素，而 Co、Fe、Ni 的含量较低。结合 XRD 分析结果可以推断，枝晶组织和 A 相均为固溶多种元素的 FCC 结构固溶体，而 B 相为富 Mo、Cr 的 σ 相。由于 Co、Fe、Ni 元素之间的原子半径和电负性差异较小[23]，在形成 σ 相时，Co、Fe、Ni 可以互相替代所占据的晶格位置，因此，在 CoCrFeNiMo 高熵合金中形成的 σ 相应为 $Cr_9Mo_{21}(Co, Fe,Ni)_{20}$。由表 3 还可知，在 σ 相（B 相）中，Cr、Mo 和 Co+Fe+Ni，这三者摩尔分数的比例非常接近 $Cr_9Mo_{21}(Co, Fe,Ni)_{20}$，这也印证了 σ 相为 $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ 型金属间化合物的正确性。

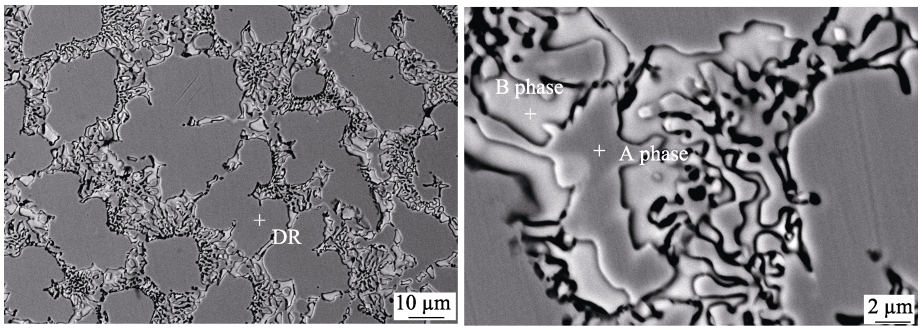
Co、Cr、Fe 和 Ni 之间的原子半径、电负性差异不大，且元素之间混合焓趋近于零，使得这些元素容易形成 FCC 型置换固溶体，由于 Mo 的原子半径和电负性均大于其他 4 种组元[23]，且与其他组元具有较大的负混合焓[24]，因此 Mo 元素不容易固溶在富集 Co、Cr、Fe、Ni 元素的 FCC 固溶体之中，而是趋于扩散到枝晶间形成 $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ 型金属间化合物。在 $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ 相形成之后，多余的 Co、Fe、Ni 元素又被排斥到相邻的 FCC 固溶体中，经过元素之间的反复扩散，最终在枝晶间形成 FCC 相与 $Cr_9Mo_{21}Ni_{20}$ 相组成的共晶组织。




a 低倍组织　　b 高倍组织

图 4　熔覆层金相照片

Fig.4 Opticalimages of the cladding layer: a) low-magnification image; b) high-magnification image




a 低倍组织　　b 枝晶间区域高倍组织

图 5　熔覆层背散射电子形貌

Fig.5 BSE images of the cladding layer: a) low-magnification image; b) high-magnification image ofinterdendritic region

表 3　能谱分析结果

**Tab.3 EDS results of the cladding layer**

| Region | Co | Cr | Fe | Ni | Mo |
|---|---|---|---|---|---|
| DR/mol.% | 22.29 | 21.06 | 19.37 | 22.91 | 14.37 |
| A phase/mol.% | 21.48 | 22.35 | 20.24 | 21.94 | 13.99 |
| B phase/mol.% | 14.02 | 23.08 | 10.83 | 14.58 | 36.49 |

## 2.3　熔覆层显微硬度

制备的 CoCrFeNiMo 等离子熔覆层表面硬度约为 485HV，而前期制备的 CoCrCuFeNiMn[22]、AlCoCrFeNi[25]高熵合金熔覆层表面硬度分别为 188HV 和 478HV。可见，Mo 元素的加入显著提高了 CoCrFeNi 高熵合金的硬度。其原因是，Mo 的原子半径大于其他 4 种组元，部分 Mo 元素固溶到固溶体晶格中，增加了晶格的畸变程度，固溶强化作用明显；同时，固溶体枝晶间析出了高强度的 σ 相，σ 相可以有效阻碍位错运动，起到沉淀强化作用，使合金硬度有所提高。

CoCrFeNiMo 熔覆层截面显微硬度分布见图 6。由图 6 可知，最高硬度出现在距离表面 1.5 mm 左右的次表层，表层硬度低于次表层。这是由于在等离子束的强烈搅动作用下，熔池中的杂质、气体等不断上浮析出，在表层形成的组织缺陷较多且相对疏松。同时，在熔覆过程中较高的表面温度致使一些元素发生烧损，因此次表层组织比较致密而具有高的硬度。随着深度的增加，基材对熔覆层的稀释及组织的粗化，使得显微硬度逐渐降低。

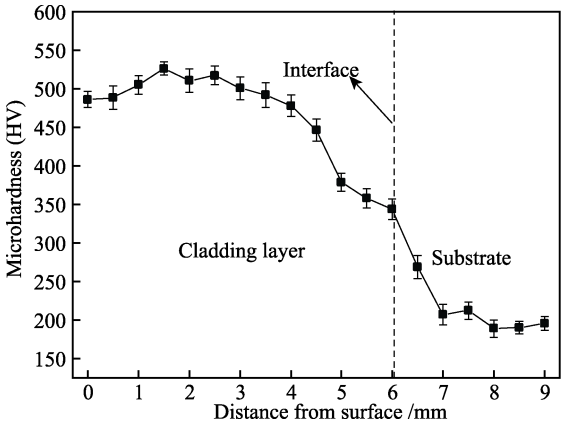



图 6　熔覆层截面硬度分布图

Fig.6 Microhardness distribution curve of the cladding layer

# 3　结论

1）以机械自混粉末为原料，利用等离子熔覆法在 Q235 钢表面成功制备出含难熔金属 Mo 的 CoCrFeNiMo 高熵合金熔覆层，熔覆层与基材形成了良好的冶金结

合。由于在等离子熔覆过程中存在元素烧损现象，熔覆层的实际成分为 $Co_{1.17}Cr_{0.92}Ni_{1.06}Fe_{0.92}Mo_{0.92}$。

2）熔覆层主要由 FCC 相组成，同时夹杂少量富 Mo、Cr 的 σ 相。熔覆层的显微组织为树枝晶，由枝晶和枝晶间组成，枝晶内为固溶多种元素的 FCC 相，枝晶间是由 FCC 相和富 Mo、Cr 的 σ 相组成的共晶组织。

3）高熵合金物相形成规律较为复杂，其相结构不能仅由热力学参数来预判，仍需要实验结果的验证。

4）由于 Mo 元素的固溶强化作用及 σ 相的沉淀强化作用，使得高熵合金熔覆层的硬度明显提高，熔覆层表面的硬度约为 485HV。

**参考文献：**


[1] LAROSA C R, SHIH M, VARVENNE C, et al. Solid Solution Strengthening Theories of High-entropy Alloys[J]. Materials Characterization, 2019, 151: 310-317.

[2] XIAO Y, ZOU Y, MA H, et al. Nanostructured NbMoTaW High Entropy Alloy Thin Films: High Strength and Enhanced Fracture Toughness[J]. Scripta Materialia, 2019, 168: 51-55.

[3] WAN H X, SONG D D, SHI X L, et al. Corrosion Behavior of $Al_{0.4}CoCu_{0.6}NiSi_{0.2}Ti_{0.25}$ High-entropy Alloy Coating via 3D Printing Laser Cladding in a Sulohur Environment[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 60: 197-205.

[4] 郝文俊, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 $CoCrFeNiSi_x$ 高熵合金涂层的组织及性能[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 87-94.
HAO Wen-jun, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding $CoCrFeNiSi_x$ High-entropy Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2021, 50(5): 87-94.

[5] SOARE V, BURADA M, CONSTANTIN I, et al. Electrochemical Deposition and Microstructural Characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi High Entropy Alloy Thin Films[J]. Applied Surface Science, 2015, 358: 533-539.

[6] BRAECKMAN B R, BOYDENS F, HIDALGO H, et al. High Entropy Alloy Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering of Powder Targets[J]. Thin Solid Films, 2015, 580: 71-76.

[7] GUO Y X, LIU Q B, SHANG X J. In Situ TiN-reinforced $CoCr_2FeNiTi_{0.5}$ High-entropy Alloy Composite Coating Fabricated by Laser Cladding[J]. Rare Metals, 2020, 39(10): 1190-1195.

[8] 王一丹, 张学润, 崔秀芳, 等. 激光能量密度对 NiCrCoTiV 高熵合金涂层组织结构及耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 118-124.
WANG Yi-dan, ZHANG Xue-run, CUI Xiu-fang, et al. Effects of Laser Energy Density on Microstructure and Corrosion Resistance of NiCrCoTiV High Entropy Alloy Coating[J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 118-124.

[9] ZHOU Y X, ZHANG J, XING Z G, et al. Microstructure and Properties of NiCrBSi Coating by Plasma Cladding on Gray Cast Iron[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 361: 270-279.

[10] 吴韬, 段佳伟, 陈小明, 等. 合金元素对激光熔覆高熵合金涂层影响的研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(Z1): 413-419.
WU Tao, DUAN Jia-wei, CHEN Xiao-ming, et al. Research Progress of the Effect of Alloying Element on Laser Cladding High-entropy Alloy Coatings[J]. Materials Reports, 2020, 34(Z1): 413-419.

[11] LIU Y, XIE Y, CUI S, et al. Effect of Mo Element on the Mechanical Properties and Tribological Responses of $CoCrFeNiMo_x$ High-entropy Alloys[J]. Metals, 2021, 11(3): 486.

[12] MING K S, BI X F, WANG J. Segregation of Mo Atoms into Stacking Faults in CrFeCoNiMo Alloy[J]. Philosophical Magazine, 2019, 99(8): 1014-1024.

[13] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-538.

[14] YANG X, ZHANG Y. Prediction of High-entropy Stabilized Solid-solution in Multi-component Alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2-3): 233-238.

[15] TIAN F Y, VARGA L K, CHEN N X, et al. Empirical Design of Single Phase High-entropy Alloys with High Hardness[J]. Intermetallics, 2015, 58:1-6.

[16] SINGH A K, KUMAR N, DWIVEDI A, et al. A Geometrical Parameter for the Formation of Disordered Solid Solutions in Multi-component Alloys[J]. Intermetallics, 2014, 53:112-119.

[17] WANG Z J, HUANG Y H, YANG Y, et al. Atomic-size Effect and Solid Solubility of Multicomponent Alloys[J]. Scripta Materialia, 2015, 94: 28-31.

[18] DONG Y, LU Y P, JIANG L, et al. Effects of Electronegativity on the Stability of Topologically Close-packed Phase in High Entropy Alloys[J]. Intermetallics, 2014, 52: 105-109.

[19] MORINAGA M, YUKAWA N, ADACHI H. Alloying Effect on the Electronic Structure of $Ni_3Al(\gamma')$[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1984, 53(2): 653-663.

[20] SHEIKH S, KLEMENT U, GUO S. Predicting the Solid Solubility Limit in High-entropy Alloys Using the Molecular Orbital Approach[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 118(19): 194902.

[21] SINGH S, WANDERKA N, MURTY B S, et al. Decomposition in Multi-component AlCoCrCuFeNi High-entropy Alloy[J]. Acta Materialia, 2011, 59(1): 182-190.

[22] 王虎, 王智慧, 李红波, 等. 等离子原位合成 VC 增强 CoCrCuFeNiMn 高熵合金基熔覆层微观组织研究[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 271-275.
WANG Hu, WANG Zhi-hui, LI Hong-bo, et al. Microstructure Characterization of In-situ Synthesized VC Reinforced CoCrCuFeNiMn High-entropy Alloy-based Coatings by Plasma Cladding[J]. Surface Technology, 2018, 47(8): 271-275.


（下转第 130 页）