

# 熔覆电流对 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层组织与性能的影响

魏民<sup>1</sup>, 万强<sup>1</sup>, 李晓峰<sup>1</sup>, 朱方涛<sup>1</sup>, 黄永俊<sup>1</sup>, 杨兵<sup>2</sup>

(1.华中农业大学 工学院, 武汉 430070; 2.武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072)

**摘要:** 目的 研究等离子熔覆电流对 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层组织与性能的影响。方法 采用等离子堆焊工艺在 65Mn 钢基体上制备等摩尔比的 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层。通过观察涂层的宏观表面特征来判断等离子熔覆技术制作高熵合金涂层的宏观效果。利用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)以及 X 射线衍射技术(XRD)观察涂层显微组织, 并分析涂层的成分和相组成。采用维氏硬度显微测试计测量合金涂层的表面硬度和基体至涂层的层深硬度。**结果** 等离子熔覆技术制备的合金涂层无裂纹, 涂层平均厚度达到 2 mm。涂层元素与熔覆粉末元素比例一致, 除去部分 Fe 元素由基体进入涂层之外, 涂层依旧为单相 FCC 固溶体结构, 组织形态为枝晶。涂层与基体结合处可以观察到明显的柱状晶区和热影响区(HAZ)。随着电流的增大, 枝晶组织逐渐变粗, 而 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的表面硬度逐渐减小, 在 190 A 处, 硬度发生突变达到最大值 366.3 HV, 170 A 处为最小值 258.78 HV。沿层深方向, 涂层硬度变化不大, 热影响区内由上到下, 硬度先增大后减小。**结论** 等离子熔覆技术制备高熵合金涂层有明显的优势, 且具有制作大面积表面涂层的潜力, 涂层厚度可以达到毫米级。电流大小改变, FCC 相组成没有发生改变, 而组织结构发生改变, 随着电流变大, 枝晶组织变粗, 涂层硬度逐渐下降。

**关键词:** 等离子熔覆; FeCoCrNiMn; 高熵合金; 熔覆电流; 组织; 显微硬度

**中图分类号:** TG174.442   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1001-3660(2019)06-0138-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.06.015

## Effect of Cladding Current on Microstructure and Properties of FeCoCrNiMn High Entropy Alloy Coatings

WEI Min<sup>1</sup>, WAN Qiang<sup>1</sup>, LI Xiao-feng<sup>1</sup>, ZHU Fang-tao<sup>1</sup>, HUANG Yong-jun<sup>1</sup>, YANG Bing<sup>2</sup>

(1.School of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2.School of Power & Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the effect of plasma cladding current on the structure and properties of FeCoCrNiMn high-entropy alloy coatings. The FeCoCrNiMn high-entropy alloy coating with equimolar ratio was prepared on 65Mn steel substrate by plasma surfacing process. Firstly, the macroscopic effect of plasma cladding technology to prepare high-entropy al-

收稿日期: 2019-04-30; 修订日期: 2019-05-29

Received: 2019-04-30; Revised: 2019-05-29

基金项目: 国家自然科学基金(U1832127)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1832127)

作者简介: 魏民(1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米复合涂层制备与应用。

Biography: WEI Min (1993—), Male, Master, Research focus: preparation and application of nano-composite coatings.

通讯作者: 万强(1989—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为纳米复合涂层制备与应用。邮箱: wanqiang0915@163.com

Corresponding author: WAN Qiang (1989—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: preparation and application of nano-composite coatings.  
E-mail: wanqiang0915@163.com

loy coating was determined by observing the macroscopic surface characteristics of the coating. Metallographic microscope (OM), electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to observe the microstructure and analyze the composition and phase composition of the coating. Meanwhile the surface hardness of the alloy coating and the deep hardness of the layer from the substrate to the coating were measured by a Vickers hardness micrometer. The alloy coatings prepared were crack-free and had an average coating thickness of 2 mm. The ratio of coating elements was consistent with that of cladding power element. Except that some Fe element entered the coating from the substrate, the structure was still FCC solid solution phase and the morphology was dendritic crystal. Distinct columnar crystal zone and heat affected zone (HAZ) could be observed at the junction of the coating and the substrate. As the current increased, the dendrite structure became thicker. With the increase of current, the surface hardness of FeCoCrNiMn high-entropy alloy coating gradually decreased. The hardness was abrupt to reach the maximum value of 366.3HV at 190 A, and the minimum was 258.78HV at 170 A. The change of hardness along the depth of the layer was not obvious. With the heat affected zone from top to bottom, the hardness first increased and then decreased. Plasma cladding technology has obvious advantages in the preparation of high-entropy alloy coatings and has the potential to produce large-area surface coatings with thicknesses up to the millimeter. The change in current magnitude causes the FCC phase composition to change without changing the organization structure. As the current increases, the dendrite structure becomes thicker and the coating hardness decreases.

**KEY WORDS:** plasma cladding; FeCoCrNiMn; high entropy alloy; cladding current; microstructure; microhardness

高熵合金的出现突破了传统合金的设计理论,与传统合金相比,高熵合金具有高强度<sup>[1]</sup>、高硬度<sup>[2]</sup>、耐腐蚀<sup>[3]</sup>、耐磨<sup>[4-5]</sup>、耐高温<sup>[6]</sup>等性能特点,被广泛关注。Yeh 和 Zhang 等人<sup>[7-8]</sup>认为,高熵合金一般具有BCC 或 FCC、纳米甚至非晶态的简单固溶体结构,而不是金属间化合物或其他复杂相,这可能归因于高混合熵的影响。高熵合金还具有四大效应:高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应与“鸡尾酒”效应<sup>[9-11]</sup>。正是由于其独特的四大效应,所以高熵合金可获得传统合金无法比拟的特点。作为最典型的高熵合金系列,FeCoCrNi 系列高熵合金的组织与性能引起了广泛的研究。在 FeCoCrNi 高熵合金中加入 Al 之后,其硬度、耐磨性能显著增强<sup>[12]</sup>;加入 Ti 元素,其硬度提升更大,维氏硬度达到 940HV,耐磨性能显著增强<sup>[13]</sup>;加入 Cu 之后,合金形成富 Cu 纳米相,具有良好的压缩变形能力<sup>[14]</sup>;而 Mn 元素的添加使得合金在常温和超低温环境下,均具有较高的强度及塑性,同时在变形过程中,其内部还存在纳米孪晶亚组织,并且保留一定的耐腐蚀性能,大幅度降低了合金成本<sup>[15]</sup>。

目前,高熵合金研究主要集中于块体材料,其主要制备方法是真空电弧炉熔炼法,但是利用该法制备的块体容易出现晶粒粗大、枝晶偏析严重及成分不均匀的现象,且原料金属的价格较为昂贵,生产大型块体材料成本过高<sup>[16-17]</sup>,一定程度上限制了高熵合金应用。因此,通过在传统材料表面沉积高熵合金涂层,能实现在不影响基体性能前提下,获得工作面在特殊环境下所需要的硬度、耐磨、耐蚀等性能,既发挥高熵合金性能优势,又节省成本。

现有高熵合金涂层制备手段主要有电化学沉积、磁控溅射和激光处理(激光熔覆、激光表面合金化)<sup>[18-21]</sup>。邹朋津等<sup>[22]</sup>运用激光技术制备 CrNiAlCoMoB<sub>x</sub> 系高

熵合金涂层,发现该合金涂层具有硬度高、耐磨损、耐腐蚀性好等特点,但同时也发现由于制备时功率密度高,导致冷却过快,产生裂纹。另外激光熔覆工艺采用铺粉的方式须使用粘结剂,造成涂层成分不纯<sup>[23]</sup>。黄纯可<sup>[24]</sup>和 Yao<sup>[25]</sup>则分别采用磁控溅射法与电化学沉积法制备 Al<sub>x</sub>CoCrFeNi、NiFeCoMnBiTm 高熵合金涂层,所制涂层结构紧密,硬度高,但是这两种方法只适合制备薄膜类涂层,且涂层与基体结合力较差。等离子熔覆技术具有能量密度极高,基板材料的热变形小且稀释度低,涂层/基体为良好冶金结合,设备成本低和操作简单等优点<sup>[26]</sup>,因此被认为是制备较厚高熵合金涂层的有效手段。本文尝试采用等离子熔覆技术,在 65Mn 基体上制作 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层,通过控制电流大小,研究不同等离子熔覆电流对 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层显微组织以及硬度的影响,以期对等离子熔覆 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的科学制备与工艺生产提供相关参考。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

采用高纯度的等摩尔比 Co、Cr、Fe、Mn、Ni 粉末为原料,利用等离子堆焊机在 65Mn 钢上制备 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层,熔覆电流为 110、130、150、170、190 A。所用基底为 65Mn,尺寸为 30 mm×30 mm,通过砂纸打磨抛光至镜面后,进行除油、除锈处理,获得光洁的表面,以增强 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层与基体的结合。熔覆层成形后,涂层厚度可达 2 mm 以上,表面无裂纹、气泡缺陷,表现出良好成形。

## 1.2 试验方法

采用线切割将涂层试样分割成为  $15 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  大小, 将涂层表面以及截面分别经金相砂纸打磨、机械抛光后, 使用 10% 硝酸酒精溶液进行腐蚀。利用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)对腐蚀表面、截面进行观察, 并利用 EDS 对未腐蚀表面进行成分分析。采用 X 射线衍射技术(XRD)分析涂层内部相组成, 判断涂层是否是高熵结构。涂层硬度利用 HV-1000 型显微维氏硬度计测试, 分别沿表面以及截面方向测定涂层硬度。硬度测量加载载荷为 0.981 N, 保持时间 15 s, 每个数据均多次测量, 取平均值。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 化学成分与组织分析

为确定等离子堆焊制备的涂层是否为高熵结构, 首先利用 EDS 和 XRD 分析该高熵合金涂层的化学成分组成和相结构组成。涂层的化学成分由 EDS 进行分析, 每个样品多次在低倍下进行区域分析, 取平均值作为结果, 如表 1 所示。涂层主要组成元素为 Fe、Co、Cr、Ni、Mn, 除了 Fe 元素外, 其他四种元素比例较为均匀, 比例接近  $1:1:1:1$ 。结果说明涂层成分与设计粉末成分接近, 表明等离子热熔覆技术制备该合金涂层元素烧毁率低。从表中可以看出, Fe 元素超出设计比例, 基本态势是随着电流的增大, 所占比率逐渐增大。这是由于温度过高, 部分基体熔融, 并与涂层在局部进行液态混合, 导致涂层中 Fe 元素急剧升高。在高电流、高热量的情况下, 熔覆的速度需要进行适当的控制, 以改善基体表层熔融的现象。

表 1 主元素含量  
Tab.1 Concentration of principal elements

Element	Fe	Co	Ni	Cr	Mn	wt%
Powder value	19.90	21.00	21.00	18.50	19.96	
110 A	42.61	14.89	14.14	14.19	14.16	
130 A	18.97	12.89	12.32	12.38	13.44	
150 A	59.62	9.98	8.43	10.77	11.20	
170 A	55.78	11.22	10.19	10.92	11.89	
190 A	73.10	7.22	6.51	6.3	6.87	

图 1 为涂层 X 射线衍射图谱, 由图可知, 涂层主要有三个特征峰, 分别位于  $43.68^\circ$ 、 $50.68^\circ$  以及  $74.63^\circ$ , 依据文献[27]报道以及 PDF 卡片查找结果, 特征峰对应为(Fe, Ni)固溶体(111)、(200)、(220)取向, 可见所制备 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层为单一 FCC 相结构。由吉布斯相律<sup>[28]</sup>,  $n$  种元素

的平衡凝固相数为  $p=n+1$ , 非平衡凝固相数由  $p > n+1$  给出。由图 1 可知, FeCoCrNiMn 高熵合金涂层相数为 1, 远小于 6, 说明常见的金属间化合物的形成受到了抑制, 这是因为 FeCoCrNiMn 高熵合金具有较高的混合熵。

在 XRD 图谱中没有发现氧化物峰, 说明涂层在制备中并未发生氧化, 得益于涂层内部 Mn 元素强烈的脱氧造渣作用<sup>[29]</sup>以及制备过程中氩气的保护作用。随着电流逐渐增大, FeCoCrNiMn 高熵合金的相组成没有发生改变, 但是各取向特征峰强度发生改变。当电流增大到 170 A 后, 涂层择优取向由(111)转向(200)。这种现象是由于涂层表面能与应变能竞争所形成, 表明(200)晶向具有更低的表面能, 同样的现象在 PVD 涂层中也有发现<sup>[30]</sup>。利用 Debye-Scherrer 公式, 通过晶体特征峰计算涂层晶粒尺寸。随着电流由 110 A 增大至 190 A, 依据(111)取向计算涂层晶粒尺寸, 分别为 22.9、25.2、26.2、34.7、30.4 nm, 而依据(200)取向所计算晶粒尺寸分别为 18.1、19.4、16.5、24.0、25.1 nm。可见, 随着电流增大, 涂层晶粒尺寸大体增大。

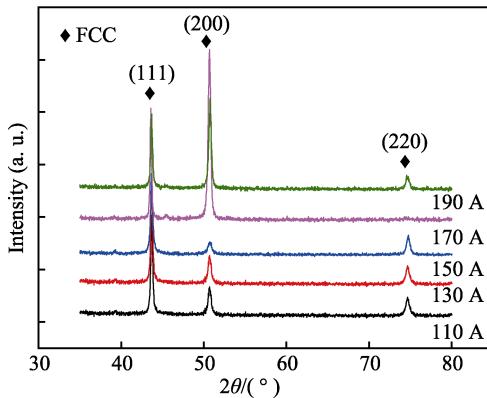


图 1 不同电流下 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层 XRD 衍射图  
Fig.1 XRD diffraction patterns of FeCoCrNiMn high entropy alloy coatings under different current

### 2.2 高熵合金熔覆层显微组织

图 2 所示为等离子熔覆涂层截面金相组织, 在普通光学电子显微镜下(图 2a—c)可以发现, FeCoCrNiMn 涂层组织主要由枝晶组织和枝晶间组织构成, 且分布较为均匀。随着电流的增大, 枝晶组织逐渐变粗, 这与 XRD 特征峰所计算晶粒尺寸随电流增大的结果一致。其原因在于, 随着熔覆电流的增大, 熔池热量增大, 温度更高, 因此元素扩散速率增大, 同时冷却过程增长, 导致熔池高温停留时间过长, 元素扩散时间变长。因而, 晶体形核长大过程中, 元素扩散通量增大, 从而使得枝晶组织粗大, 晶粒尺寸增大。可见, 等离子熔覆电流的大小对所制备高熵合金涂层晶粒尺寸具有显著影响。

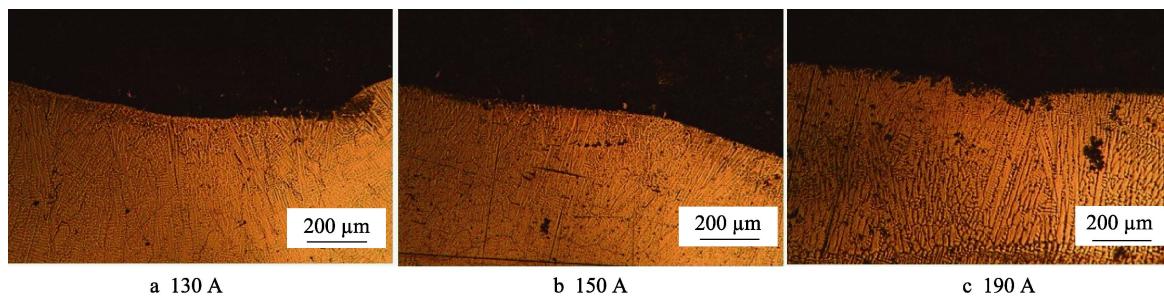


图 2 不同熔覆电流下 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层截面显微组织

Fig.2 Microstructure of CoCrFeMnNi high entropy alloy coating section under different cladding currents

### 2.3 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层界面附近显微组织

图 3a 为 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层与基体界面附近显微组织。涂层与基体界面附近依次由基体、热影响区、柱状晶区和涂层枝晶组成。其中，涂层区域，枝晶生长方向趋于平行；柱状晶区，组织结构为柱状晶，且生长方向趋于垂直于基体表面，说明组织生长方向和形态受熔池内温度梯度(散热方向)影响。熔覆层与基体界面处组织分布如示意图 3b 所示，中间白线代表熔覆层和基体之间界面，界面上方是典型的涂层柱状区晶，柱状晶上方为树枝晶组织，界面下方是热影响区。柱状晶的形成是由于涂层与基体之间

的垂直方向的散热(如图中黄色箭头)所造成垂直温度梯度；而表层涂层因为与空气接触，散热无方向性(如图中黄色曲线箭头)，且速率较快，因此没有出现柱状晶，晶粒尺寸相对较小。热影响区是由于等离子电流热量对基体升温以及涂层制备后经历冷却过程所形成。另外，涂层制备中电流增大，导致近涂层基体发生熔化，基体与涂层发生熔融混合，促使基体中 Fe 元素进入涂层(如图中红色箭头)，涂层中 Fe 元素比例急速升高。

### 2.4 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层 SEM 图

图 4 为不同电流下 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层横截面扫描电镜图( $\times 3000$ )。图中显示涂层组织为典型

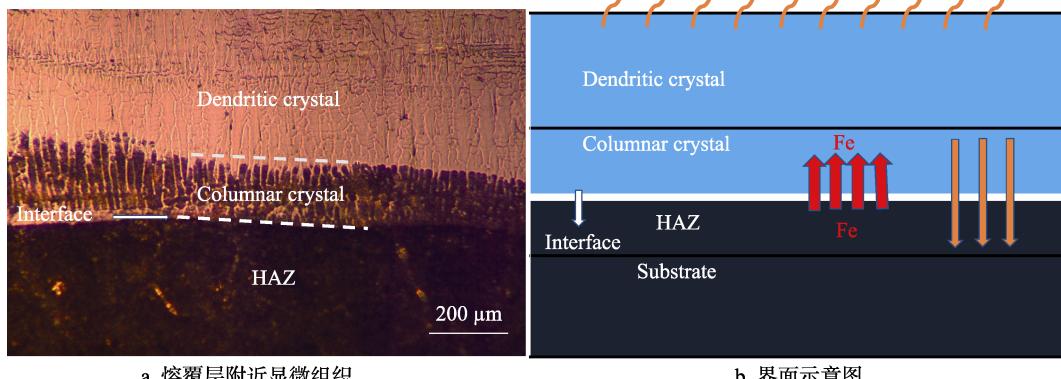


图 3 FeCoCrNiMn 高熵合金熔覆层界面附近显微组织及界面示意图  
Fig.3 Microstructure near interface of FeCoCrNiMn high-entropy alloy cladding layer (a) and schematic diagram for interface of FeCoCrNiMn high-entropy alloy coating (b)

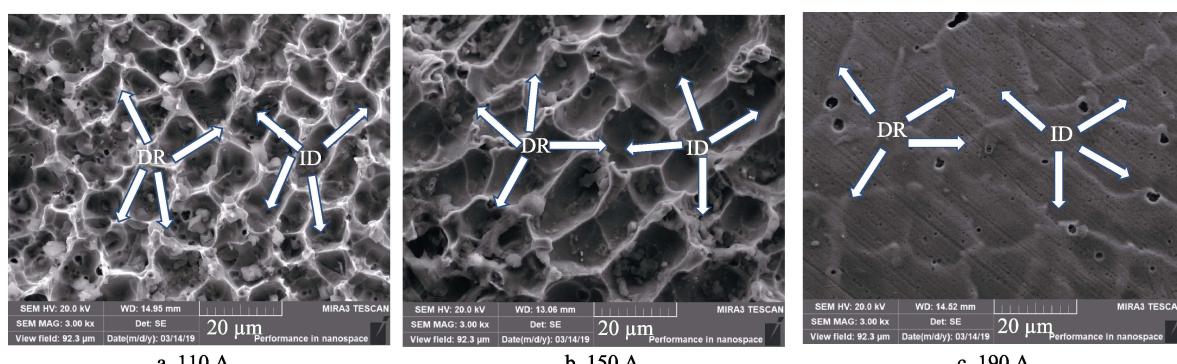


图 4 不同熔覆电流下 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层 SEM 图像

Fig.4 SEM image of FeCoCrNiMn high entropy alloy coating under different cladding current

的枝晶组织(DR)和枝晶间组织(ID)。从图中可以看出,随着电流的增大,枝晶间组织明显长大,变得更加平整。这是当电流增大,温度升高时,由于高熵合金的高混合熵效应,其元素扩散和重新分配速率比传统金属要低得多,因此其枝晶间组织会明显变大,更加平整。 $\text{FeCoCrNiMn}$ 高熵合金涂层中Cr和Ni元素耐腐蚀性较好,可以推断枝晶组织富含Cr、Ni元素。由图4a—c可以看出,随着电流变大,枝晶间组织耐腐蚀性增强,而枝晶组织腐蚀加剧,这种现象说明随着电流增大,Cr和Ni元素逐步运动到枝晶间组织中,证明电流的大小对元素的扩散影响显著。

## 2.5 显微硬度

图5为等离子熔覆 $\text{FeCoCrNiMn}$ 涂层表面及截面硬度示意图。由图5a可知,涂层表面硬度受熔覆电流影响较大。在110~150 A范围内,涂层硬度随着电流增大而逐渐减小,当电流达到170 A时,涂层硬度急剧下降,为258.78HV。这是由于电流增大,涂层以及基体表面热量上升,熔池温度过高,冷却速度慢,晶粒增大加快且长大时间更长,变得粗大。依据Hall-

Patch公式,材料硬度与晶粒尺寸成反比关系,因此涂层硬度下降。随后,当电流增大到190 A,涂层获得最大硬度366.3HV,其原因在于,实验过程中,190 A电流过大,导致大量基体元素进入涂层,特别是Fe、C等,使得涂层内部形成碳化物强化以及更强的固溶强化。根据图5b中硬度曲线的变化,结合涂层与基体组织示意图,可将样品分为基体、热影响区、熔覆层,熔覆层又可细分为柱状晶区和表层。柱状晶区硬度沿表面方向逐渐增大至枝晶区,枝晶区沿表层方向硬度下降,这是由于等离子熔覆技术快速加热和快速冷却使结构变得致密,细小的晶粒提高了硬度。熔覆层内硬度沿层深方向变化不大,说明等离子熔覆技术制备高熵合金涂层效果良好,合金粉末融合效果好,各元素沿层深方向分布均匀。从结构上分析,这是因为沿涂层深方向的区域均为FCC结构,其化学成分也均相差无几,所以沿层深方向硬度变化不大。 $\text{FeCoCrNiMn}$ 高熵合金涂层硬度不大的原因是这五种元素的原子半径相差不大,不易形成强烈的晶格扭曲现象。热影响区相对于基体硬度提高,原因是热影响区发生了淬火,得到了细小的晶粒,硬度变大。

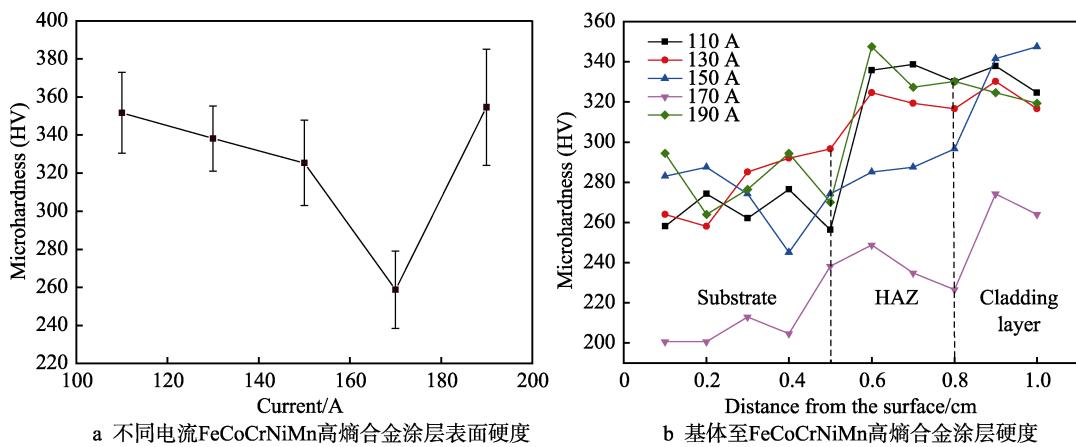


Fig.5 Surface hardness of  $\text{FeCoCrNiMn}$  high entropy alloy coatings and schematic diagram of section hardness:  
(a) Surface hardness of  $\text{FeCoCrNiMn}$  high entropy alloy coatings under different current;  
(b) Hardness of high entropy alloy coating from matrix to  $\text{FeCoCrNiMn}$

## 3 结论

1) 利用等离子热熔覆技术成功制备了2 mm以上厚度的 $\text{FeCoCrNiMn}$ 高熵合金涂层,且熔覆层表面光滑、无裂纹,涂层成形良好。

2) 所制备 $\text{FeCoCrNiMn}$ 高熵合金涂层各元素(除去Fe元素)接近等原子比,与所设计比例一致,且所有涂层均为单相FCC固溶体组成。电流大小对相结构没有影响,但电流增大使得涂层择优取向由(111)转为(200)。

3) 涂层由基底向表层方向可依次分为基体衬底、热影响区、柱状晶区以及枝晶区。柱状晶区是因为定向导热所形成,而涂层主要由枝晶组织和枝晶间组织

组成。电流大小对元素扩散有显著影响,且随电流增大,涂层晶粒增大,枝晶组织逐渐粗化。

4) 不同熔覆电流对合金涂层的表面硬度影响比较大。随着电流的增大,涂层表面硬度逐渐减小,在190 A的电流下,硬度最大,为366.3HV,170 A时,硬度最小,为258.78HV。

## 参考文献:

- [1] GUO S, NG C, LU J, et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys[J]. Journal of applied physics, 2011, 109(10): 213.
- [2] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured

- high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced engineering materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [3] ZHANG Z J, MAO M M, WANG J, et al. Nanoscale origins of the damage tolerance of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi[J]. Nature communications, 2015, 6: 10143.
- [4] POULIA A, GEORGATIS E, LEKATOU A, et al. Microstructure and wear behavior of a refractory high entropy alloy[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2016: 57: 50-63.
- [5] MA S G, ZHANG Y. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy[J]. Materials science & engineering A, 2012, 532(1): 480-486.
- [6] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Hot deformation characteristics and dynamic recrystallization of the MoNbHfZrTi refractory high-entropy alloy[J]. Materials science & engineering A, 2016, 651(3): 698-707.
- [7] CHOU H P, CHANG Y S, CHEN S K, et al. Microstructure, thermophysical and electrical properties in  $Al_xCoCrFeNi$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) high-entropy alloys[J]. Materials science and engineering B, 2009, 163(3): 184-189.
- [8] ZHANG C, WU B Q, WANG Q T, et al. Microstructure and properties of FeCrNiCoMnB<sub>x</sub> high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(9): 2639-2644.
- [9] MURTY B S, YEH J W, RANGANATHAN S. High-entropy alloys[M]. [s. l]: Butterworth-Heinemann, 2014.
- [10] ZHANG Yong, ZUO Ting-ting, TANG Zhi, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in materials science, 2014, 61: 1-93.
- [11] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts[J]. Acta materialia, 2017, 122: 448-511.
- [12] 王虎, 王智慧. 等离子熔覆法制备  $Al_xCoCrFeNi$  高熵合金微观组织与性能研究[J]. 材料导报, 2018, 32(4): 589-592.
- WANG Hu, WANG Zhi-hui. Microstructure and properties of  $Al_xCoCrFeNi$  high-entropy alloy prepared by plasma cladding[J]. Material review, 2018, 32(4): 589-592.
- [13] 郑必举, 魏金宇, 蒋业华, 等. 激光熔覆 NiCoFeCrTi 高熵合金涂层及其耐磨性能研究[J]. 激光技术, 2016, 40(3): 432-435.
- ZHENG Bi-ju, WEI Jin-yu, JIANG Ye-hua, et al. Laser cladding NiCoFeCrTi high entropy alloy coating and its wear resistance[J]. Laser technology, 2016, 40(3): 432-435.
- [14] 王夺. CoCrFeNiCu 系高熵合金的组织和力学性能[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2014.
- WANG Duo. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiCu high entropy alloys[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2014.
- [15] MA D C, YAO M J, PRADEEP K G, et al. Phase stability of non-equiautomic CoCrFeMnNi high entropy alloys[J]. Acta materialia, 2015, 98: 288-296.
- [16] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys[J]. Progress in materials science, 2014, 61: 1-93.
- [17] YU Y, XIE F, ZHANG T, et al. Microstructure control and corrosion properties of AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> high-entropy alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2012, 41(5): 862-866.
- [18] LAI C H, LIN S J, YEH J W, et al. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(6): 3275-3280.
- [19] SHEN W J, TSAI M H, YEH J W. Machining performance of sputter-deposited  $(Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})_{50}N_{50}$  high-entropy nitride coatings[J]. Coatings, 2015, 5(3): 312-325.
- [20] QIU X W, LIU C G. Microstructure and properties of  $Al_2CrFeCoCuTiNi_x$  high-entropy alloys prepared by laser cladding[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 553: 216-220.
- [21] HUANG C, ZHANG Y, SHEN J, et al. Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface & coatings technology, 2011, 206(6): 1389-1395.
- [22] 邹朋津, 董刚, 姚建华. 激光熔覆制备  $CrNiAlCoMoB_x$  系高熵合金涂层的组织与性能研究[J]. 应用激光, 2015, 35(1): 1-6.
- ZOU Peng-jin, DONG Gang, YAO Jian-hua. Study on microstructure and properties of  $CrNiAlCoMoB_x$  high entropy alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Application of laser, 2015, 35(1): 1-6.
- [23] 隽永飞, 李军, 蒋云强, 等. 激光熔覆制备高熵合金涂层的研究进展[J]. 应用激光, 2018(1): 130-135.
- JUN Yong-fei, LI Jun, JIANG Yun-qiang, et al. Progress in the preparation of high-entropy alloy coatings by laser cladding[J]. Application of laser, 2018(1): 130-135.
- [24] 黄纯可, 李伟, 刘平, 等. 磁控溅射法制备  $Al_xCoCrFeNi$  高熵合金薄膜的微观组织和力学性能研究[J]. 功能材料, 2017(6): 6144-6148.
- HUANG Chun-ke, LI Wei, LIU Ping. Microstructure and mechanical properties of  $Al_xCoCrFeNi$  high-entropy alloy films prepared by magnetron sputtering[J]. Functional materials, 2017(6): 6144-6148.
- [25] YAO Chen-zhong. Electrochemical synthesis and magnetic studies of Ni-Fe-Co-Mn-Bi-Tm high entropy alloy film[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2010, 26(4): 640-644.
- [26] 严大考, 张洁溪, 唐明奇, 等. 等离子熔覆技术的研究进展[J]. 热加工工艺, 2015(4): 20-24.
- YAN Da-cao, ZHANG Jie-xi, TANG Ming-qi, et al. Progress in plasma cladding technology[J]. Hot processing technology, 2015(4): 20-24.
- [27] 刘玉林, 罗永春, 赵丹, 等. 高熵合金(CoCrFeMnNi)/铜真空扩散连接的界面行为及接头性能研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(2): 84-91.
- LIU Yu-lin, LUO Yong-chun, ZHAO Dan, et al. Interface behavior and joint properties of CoCrFeMnNi/copper vacuum diffusion bonding[J]. Journal of mechanical engineering, 2017, 53 (2): 84-91.
- [28] ZHANG S, WU C L, YI J Z, et al. Synthesis and characterization of FeCoCrAlCu high-entropy alloy coating by laser surface alloying[J]. Surface and coatings technology, 2015, 262: 64-69.
- [29] 翁子清, 姚建华, 董刚, 等. 退火对激光熔覆制备 FeCrNiCoMn 高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 电加工与模具, 2014(2): 38-42.
- WENG Zi-qing, YAO Jian-hua, DONG Gang, et al. Effect of annealing on microstructure and properties of Fe-Cr-Ni-Co-Mn high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Electromachining & mould, 2014(2): 38-42.
- [30] PHILIPPON D, GODINHO V, NAGY P M, et al. Endurance of TiAlSiN coatings: Effect of Si and bias on wear and adhesion[J]. Wear, 2011, 270(7-8): 541-549.