

引用格式: 张志彬, 种凯, 何鹏飞, 等. 热喷涂高熵合金涂层的研究现状与展望[J]. 中国材料进展, 2025, 44(4): 349-359.

ZHANG Z B, CHONG K, HE P F, *et al.* Research Status and Prospect of High Entropy Alloy Coating Prepared by Thermal Spraying Technology[J]. Materials China, 2025, 44(4): 349-359.

## 热喷涂高熵合金涂层的研究现状与展望

张志彬<sup>1</sup>, 种凯<sup>1,2</sup>, 何鹏飞<sup>1</sup>, 邹勇<sup>2</sup>, 梁秀兵<sup>1</sup>

(1. 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071)

(2. 山东大学材料科学与工程学院 材料固液结构演化与加工教育部重点实验室, 山东 济南 250061)

**摘要:** 近年来热喷涂涂层技术发展迅猛, 已成为表面工程领域不可替代的材料表面改性技术, 并在诸多工业应用中发挥着关键作用。高熵合金, 因其独特的成分设计和微观结构而备受关注, 展现出比传统材料更为优越的性能。在热喷涂领域, 高熵合金具有极大的学术研究价值和工程应用潜力。简要介绍了高熵合金的概念及其所具备的“四大效应”。同时, 结合不同的热喷涂涂层技术(包括等离子喷涂、超音速火焰喷涂、冷喷涂、高速电弧喷涂等), 详细阐述了热喷涂高熵合金涂层制备工艺的研究现状, 旨在为该领域的进一步发展提供有益的参考和理论基础。详细总结了热喷涂高熵合金涂层结构(孔隙率、物相组成)、性能(硬度、耐磨性、耐腐蚀性)等方面的研究进展, 并对未来热喷涂高熵合金涂层的发展方向进行了展望, 凭借热喷涂技术的特点与高熵合金的性能优势, 热喷涂高熵合金涂层具有巨大的工业应用潜力。目前热喷涂高熵合金涂层的材料体系受限, 热喷涂材料设计制备有待研究, 基于模拟计算与机器学习技术的热喷涂高熵合金涂层材料体系设计将会发挥重要作用。此外, 探索涂层制备工艺、后处理工艺与性能协同评价机制对提升涂层性能具有重要意义。

**关键词:** 高熵合金涂层; 热喷涂; 硬度; 耐磨损性能; 耐腐蚀性能

**中图分类号:** TG174.4; TG139 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)04-0349-11

## Research Status and Prospect of High Entropy Alloy Coating Prepared by Thermal Spraying Technology

ZHANG Zhibin<sup>1</sup>, CHONG Kai<sup>1,2</sup>, HE Pengfei<sup>1</sup>, ZOU Yong<sup>2</sup>, LIANG Xiubing<sup>1</sup>

(1. Defense Innovation Institute, Academy of Military Sciences, Beijing 100071, China)

(2. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** Thermal spraying coating technology has developed rapidly in recent years, and has become an irreplaceable material surface modification technology in the field of surface engineering, and plays a key role in many industrial applications. As a new metal material, high entropy alloys have a unique composition design and microstructure, which exhibits more excellent performance than traditional materials. It has deep academic research value and the industrial application potential in thermal spraying high-performance coatings. The work summarized the advance of high entropy alloy coatings in recent years. Firstly, the definition and characteristics of high entropy alloys were briefly introduced. Based on the technical principles and characteristics of different thermal spraying technologies, the relevant researches on the preparation of high entropy alloy coatings were described. Spraying is one of the common methods on preparing high entropy alloy coatings, including plasma spraying, supersonic flame spraying, cold spraying and high-velocity arc spraying. The research progress on thermal spraying high entropy alloy coatings microstructure (porosity, phase composition), performance (hardness, wear resistance, corrosion resistance) and other aspects were summarized in detail. And the future development direction of thermal

spraying high entropy alloy coatings was prospected. With the characteristics of thermal spraying technology and the performance advantages of high entropy alloys, thermal spraying high entropy alloy coatings have huge industrial application potential. The current material system of thermal spraying high entropy alloy coatings is limited, and the design of the material system of thermal spraying high entropy alloy coating based on simulation calculation and machine learning technology will play an important role. In addition,

收稿日期: 2022-09-17 修回日期: 2023-11-23

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2212055); 国家重点研发计划项目(2018YFC1902400); 国家自然科学基金基金资助项目(51975582)

第一作者: 张志彬, 男, 1982年生, 高级工程师,  
Email: eachia@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202209021

exploring the coatings preparation process, post-treatment process and performance evaluation mechanism is of great significance to improve the thermal spraying high entropy alloy coating performance.

**Key words:** high entropy alloy coatings; thermal spraying; hardness; wear resistance; corrosion resistance

## 1 前言

热喷涂涂层技术是表面工程领域的重要工艺之一,具有经济性强、效率高、适宜于工业化应用等特点<sup>[1,2]</sup>。该技术能够大幅提升基体材料的表面防护能力(如隔热性能、耐磨损性能、耐腐蚀性能等<sup>[3-5]</sup>),有效延长材料在严苛工况环境下的服役寿命,进而为整机设备的长时安全稳定运行提供有利保障。进入 21 世纪以来,热喷涂涂层技术已在航空航天、钻探掘进、冶金矿采、石油化工、交通运输等领域关键装备维修与表面防护方面得到了迅猛发展。例如,隔热涂层、抗氧化涂层已成为航空航天领域关键结构件(如涡轮、叶片等)表面防护工艺中的重要组成部分<sup>[6-8]</sup>。随着科学水平的不断提升,目前围绕热喷涂技术已陆续开发了多种面向极端环境的新型涂层材料,例如碳材料增强陶瓷涂层<sup>[9,10]</sup>、陶瓷颗粒增强碳化物涂层<sup>[11]</sup>和多相复合结构涂层<sup>[12-14]</sup>等相继而生,均显示出优异的抗氧化、耐磨损等性能,表现出了巨大的应用潜力。然而,在极端恶劣工况条件下,热喷涂涂层仍然受到更加严峻的挑战<sup>[15]</sup>。

高熵合金(high entropy alloy, HEA)是一种迅速发展的新型金属材料,以其卓越的性能而备受瞩目,使其在科学研究和工程应用中受到广泛关注<sup>[16-20]</sup>,这种材料的独特性质为各个领域提供了新的可能性,激发了研究者和工程师对其深入探究和广泛应用的兴趣。经过近几十年的高速发展,研究人员为了使高熵合金能够得到更加广泛的应用转化,创新性地提出了一种具有可行性的制备思路,即利用热喷涂技术使高熵合金以二维材料形式加以制备<sup>[21]</sup>。这不仅有助于实现热喷涂涂层独特的微结构特征,赋予高熵合金更加优异的物理力学性能,推进高熵合金以表面涂层的形式开展大规模制备以及工程化应用,还满足了极端工况环境对新型高性能表面防护涂层的技术需求,进而促进热喷涂高熵合金涂层的广泛发展。与其它材料相比,高熵合金的性能特点为热喷涂高熵合金涂层的工业应用与发展提供了无限的可能性。这种独特合金的性能,如高硬度、高强度、卓越的耐磨损性能、强耐腐蚀性和出色的耐高温性能,使其在热喷涂领域具有显著的优势。这不仅为提高涂层的性能和耐久性提供了有力的支持,同时也为涂层在工业领域的广泛应用打开了新的可能性。文章从高熵合金概念及特点出发,简述热喷涂涂层技术原理与特点,总结了近来有关热喷涂高熵合金涂层的孔隙率、相组成、硬度、耐磨损

性能、耐腐蚀性能的研究现状,并对未来热喷涂高熵合金涂层的发展方向提出了建议。

## 2 高熵合金的概念及特点

2004 年, Cantor 等<sup>[22]</sup>对多组分合金相图中心区域进行了尝试性探索,在以多元素等原子比的成分进行熔铸时,制备出了具有简单固溶体结构的合金材料,打破了传统合金成分设计开发的模式。同年,叶均蔚等<sup>[23]</sup>对这种新的合金设计理念进行了概括与凝练,并提出了该合金的定义,即高熵合金是由 5 种或 5 种以上等摩尔比或近等摩尔比的多主元元素组成,主元含量介于 5%~35% 之间,形成了简单固溶体结构的合金;而且,确定了根据熵值的不同,可以将合金分为高熵合金、中熵合金和低熵合金,如图 1 所示<sup>[24]</sup>。高熵合金的出现打破了传统合金设计中以单一元素为主、通过微量元素的辅助添加以提升性能的设计思路。相较于传统设计,高熵合金的制备不仅避免了脆性金属间化合物相的形成,还出人意料地实现了简单固溶体结构的合金制备。这种全新的设计理念为材料科学领域注入了创新活力,为合金材料的性能提升和多功能性设计提供了一种更为灵活和有效的途径。

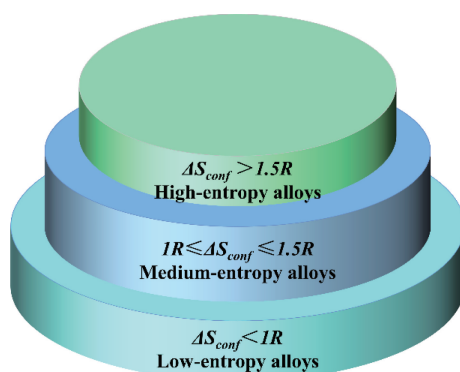


图 1 根据熵值不同对合金的分类<sup>[24]</sup>

Fig. 1 Alloys world based on the configuration entropy<sup>[24]</sup>

高熵合金最重要的特点是具有高混合熵。熵是材料热力学中用来表征合金体系混乱程度的重要参数之一,包括混合熵  $\Delta S_{\text{mix}}$  (组态熵或构型熵)、振动熵  $\Delta S_{\text{vib}}$ 、磁性熵  $\Delta S_{\text{mag}}$ 、电子熵  $\Delta S_{\text{elec}}$  等。一般来说,合金体系中的熵值只需考虑混合熵,其它熵值的影响极小,可以忽略不计,如式(1)所示:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (1)$$

式中,  $R$  为气体常数,  $C$  为元素的原子分数,  $n$  为元素组元数。通过计算, 高熵合金的等原子比组元数一般在 5~13 之间时混合熵的值较大。尽管高熵合金发展迅猛, 相关研究不断深入, 但其特性的解析仍包含在“四大效应”<sup>[25]</sup>之内。

**热力学的高熵效应:** 从热力学角度来看, 多主元高熵合金由于组元数较多, 混合熵较大, 吉布斯自由能较低, 因此系统越趋向于稳定。这种吉布斯自由能的降低有助于抑制金属间化合物的生成, 使原子更倾向于以固溶体的形式存在于合金系统中。一般而言, 高混合熵的合金系统使多主元高熵合金更有可能形成 FCC、BCC 或 HCP 结构的简单固溶体相。

**晶格畸变效应:** 在结构上, 多主元高熵合金存在晶格畸变效应。这是因为高熵合金由多种元素组成, 各元素的原子尺寸存在较大差异, 而且各原子在晶格位置上随机分布。这样的结构上的晶格畸变效应赋予高熵合金优越于传统合金的机械、物理和化学性能。这种结构上的多样性和随机性为高熵合金赋予了独特的材料特性, 拓展了其在各个领域的应用潜力。

**动力学上的迟滞扩散效应:** 动力学上的迟滞扩散效应是多主元高熵合金中的一个重要现象。由于不同原子之间的相互作用以及晶格畸变, 这种效应影响了原子的扩散速率, 导致相分离在较低温度时被抑制并延迟发生。简单固溶体的形成受相变的控制, 在相变过程中, 由于需要组元之间的协同扩散才能实现不同相的平衡分离, 高熵合金中的迟滞扩散效应显得尤为明显。

这种协同扩散的必要性以及晶格畸变对原子运动的阻碍都限制了高熵合金中的有效扩散速率。因此, 高熵合金的迟滞扩散效应对凝固、晶粒生长、回复和再结晶、

相变以及蠕变等所有扩散控制的过程都产生影响。了解和控制这一动力学上的特性对高熵合金的制备和性能调控至关重要, 因为它们直接影响了材料在不同条件下的结构演化和性能表现。

**性能上的“鸡尾酒”效应:** 高熵合金中不同特性的元素叠加产生的相互作用, 导致合金整体的性能难以完全预测, 如高熵合金在具有优异耐磨损性能的同时兼具较强的耐腐蚀性能。

与传统涂层材料相比, 高熵合金凭借其独特的材料设计理念显著拓宽了合金设计的空间。由于成分灵活多变, 高熵合金表现出千差万别的性能, 这使其为热喷涂高熵合金涂层的成分设计、涂层质量控制和综合性能控制方面提供了理论基础和重要支撑。

通过充分利用高熵合金的设计理念 and “四大效应”, 使其具有独特的性能, 不同合金体系的设计可以实现高强度、高硬度、高热稳定性、优异的抗高温软化和抗腐蚀性能等, 这为高效开发功能性涂层提供了广泛的可能性。因此, 高熵合金涂层有望成为极端环境装备关键部件表面强化的理想手段, 为提高材料的性能和耐用性提供了新的途径。Meghwal 等<sup>[21]</sup>总结了同行评审的期刊上发表的关于高熵合金热喷涂涂层的研究文章的数量及不同高熵合金热喷涂原料中的元素选择情况, 如图 2 所示, 可以看出热喷涂高熵合金的研究逐年递增, 材料体系以 3d 过渡族元素为主。

### 3 高熵合金涂层的制备工艺

#### 3.1 热喷涂

热喷涂技术是利用一定形式的热源(如火焰、等离子、电弧等)将粉末状、丝状或悬浮液状原材料进行加热,

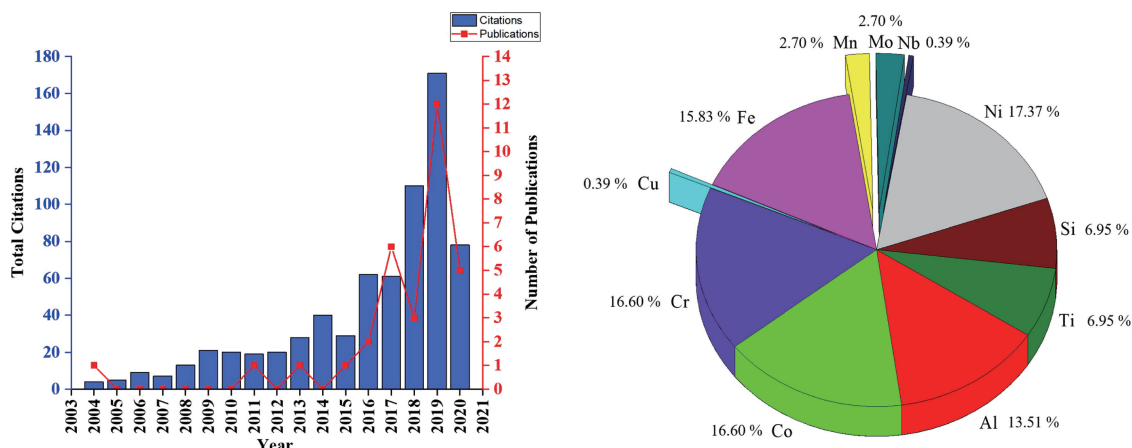


图2 高熵合金热喷涂涂层相关的研究文章的数量(至2021年3月)及不同高熵合金热喷涂原料中的元素选择统计<sup>[21]</sup>

Fig. 2 Number of reported publications on thermal sprayed high entropy alloy coatings and rise in number of citations per year (until March 2021) and elements selection occurrence in high entropy alloys used as a feedstock for different thermal spray processes<sup>[21]</sup>



并用高压高速焰流或气体高速撞击熔融态或半熔融态液滴使之铺展在基材表面,经过快速冷凝而形成涂层以达到表面改性强化目的的工艺<sup>[1]</sup>。目前,热喷涂技术主要包括等离子喷涂(air plasma spraying, APS)、超音速火焰喷涂(high velocity oxygen fuel spraying, HVOF)、高速电弧喷涂(high-velocity arc spraying, HVAS)等。

### 3.1.1 等离子喷涂

APS 技术是利用等离子弧作为热源来制备涂层的一种工艺。等离子弧是一种压缩电弧,其电流密度较大、气体电离度较高,具有温度高、能量集中、弧稳定性好等特点。等离子体焰流的中心温度可以达到 20 000 °C 以上,能够熔化大多数金属与非金属材料<sup>[26]</sup>。因此,APS 技术的适用材料几乎不受限制。等离子喷射气流速度介于 150~400 m/s 之间,涂层与基材之间的结合较好,且因高温可形成半冶金结合。在 APS 技术基础上,超音速等离子喷涂(supersonic air plasma spraying, SAPS)研发成功,其热源温度更高,材料适应性更广,进一步提升了涂层质量。

2004 年, Huang 等<sup>[27]</sup>首次报道了采用 APS 技术成功实现了 AlSiTiCrFeCoNiMo<sub>0.5</sub> 和 AlSiTiCrFeNiMo<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层的制备,两种涂层的厚度均为 160 μm,并发现这两种涂层均由 BCC 结构组成,分析认为 BCC 结构起主导作用,抑制了 FCC 结构的形成;两种涂层中的氧含量分别为 0.95% 和 0.5%,孔隙率分别为 0.92% 和 1.06%。Hsu 等<sup>[28]</sup>利用 APS 技术制备了 NiCo<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>1.5</sub>SiAlTi<sub>0.2</sub> 高熵合金涂层,发现与高熵合金块体材料不同,涂层结构中主要为过饱和 BCC 相,同时生成了块体中不存在的少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物相,且涂层的孔隙率介于 1%~5% 之间。APS 高熵合金涂层技术主要缺点是喷涂颗粒在飞行过程中容易发生氧化,因此通常采用惰性气体和还原性气体的混合气体作为工作气体。

Liu 等<sup>[29]</sup>报道了采用 APS 技术制备 CoCrFeNiNb 高熵合金涂层,并发现随着 Nb 含量的增加,涂层结构由单相 FCC 结构转变为 FCC 和 HCP 复合双相结构,涂层中还生成了富含 Nb 的 Laves 相。Wang 等<sup>[30]</sup>研究了采用 APS 技术制备的 (CoCrFeNi)<sub>95</sub>Nb<sub>5</sub> 高熵合金涂层,发现与高熵合金粉末相比,涂层生成了新的 Laves 相,且枝晶和枝晶间存在元素偏析,枝晶间主要为 Cr 和 Nb 元素的富集。APS 冷却速度较快可能是导致相组成变化和元素偏析行为的主要原因。

Ang 等<sup>[31]</sup>采用 APS 技术制备了 AlCoCrFeNi 和 Mn-CoCrFeNi 高熵合金涂层,分析发现两种涂层主要由 FCC 相和少量的氧化物相组成,涂层孔隙率分别为 (9.5±2.3)% 和 (7.4±1.3)%,并利用 DPV 2000 设备观察了

等离子喷涂过程中飞行粒子的温度、速度、飞行状态等特征,结合涂层微观形貌分析认为 APS 工艺参数的合理调控有助于涂层质量及性能的提升。在此基础上, Anupam 等<sup>[32]</sup>对 APS 技术制备的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层进行了研究,发现涂层中 FCC 相为主导, BCC 相少量存在,同时出现了 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 型混合氧化物相;并利用 DPV 2000 设备分析了粒子在喷涂过程中的速度、温度、粒径等特征,发现喷涂原材料粉体粒径较小时能提升涂层的质量,而当粉体粒径较大时则有助于避免飞行中的氧化反应。上述研究说明,喷涂工艺参数以及喷涂原材料特性能够直接影响 APS 高熵合金涂层的质量与性能。

为了制备更好质量的涂层,研究人员研究了热处理、脉冲电场辅助、激光重熔等方法对涂层相结构的影响作用。Xiao 等<sup>[33]</sup>采用 APS 技术制备了 FeCoNiCrSiAl<sub>x</sub> 高熵合金涂层,发现涂层主要由 BCC 相和微量 FCC 相组成,并与 Al 含量变化无关;还发现  $x$  为 0.5, 1.0 和 1.5 时,热处理后涂层的结构分别为 FCC+Cr<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>、FCC+BCC+Cr<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> 和 BCC 结构。熊伟<sup>[34]</sup>采用 APS 技术制备了 AlCoCrFeNiTi 和 AlCoCrFeNiSi 高熵合金涂层,发现两种涂层主要由 BCC 基体相、少量 FCC 相及有序 BCC 相组成;而且研究了脉冲电场辅助 APS 制备高熵合金时粒子飞行过程中的特性,发现在脉冲电场辅助作用下喷涂过程中飞行粒子的颗粒更加细小,进而使涂层更加致密、性能更加优异。Lin 等<sup>[35]</sup>研究了 600 和 900 °C 热处理、激光重熔后处理 3 种方式对 APS 技术制备的 FeCoCrNiAl 高熵合金涂层的影响情况,发现激光重熔后,高熵合金涂层中原有的纯金属和金属间化合物相发生了合金化,导致合金体系混合熵值升高,促使 BCC 固溶体结构形成,同时未发现明显的金属间化合物相。Wang 等<sup>[36]</sup>采用 APS 技术制备了 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层,发现涂层是 FCC 结构,无明显氧化物相特征,孔隙率约为 2.9%;还研究了激光重熔工艺对涂层相结构演变以及涂层开裂的影响,研究发现,激光重熔区存在 3 种凝固模式(图 3),第一种是先发生 FCC 相凝固,随后进行 BCC 相凝固,记为 FCC-BCC 模式;第二种是整个过程完全为 FCC 相凝固,即 Fully-FCC 模式;第三种为先 BCC 相凝固,之后转变为 FCC 相凝固,也就是 BCC-FCC 模式。其中只有 FCC-BCC 凝固模式的样品在特定参数下存在裂纹,这主要是由涂层相结构的应变因素和构成因素决定的<sup>[37]</sup>。

此外, Löbel 等<sup>[38]</sup>对 APS 制备 AlCoCrFeNiTi 高熵合金涂层的喷涂原材料进行了研究,分析了直接混合粉末、机械球磨粉末和惰性气体雾化粉末在 APS 涂层制备中的适用性,发现惰性气体雾化法最适合制备均匀球形合金粉末,而且由其制备的高熵合金涂层具有更加均匀的微

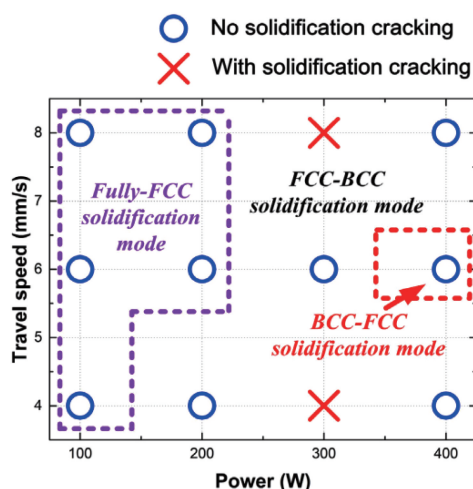


图3 高熵合金不同激光重熔条件下的凝固方式和开裂状态<sup>[36]</sup>

Fig. 3 Solidification mode and cracking state of high entropy alloy samples fabricated under different laser remelting conditions<sup>[36]</sup>

观组织。涂层中存在与雾化粉末中相同的 BCC 固溶体结构, 但是涂层存在孔隙和氧化物相。

APS 技术可以制备与基体结合紧密、性能优异的高熵合金涂层, 而且该技术焰流温度较高, 使其可满足含有熔点较高元素的材料制备, 但是该技术制备的涂层存在孔隙、氧化物、成分偏析、裂纹等缺陷, 会降低涂层的整体质量和综合性能。今后, 可以通过优化 APS 工艺参数(如气体流速、输入功率、喷涂距离和给料速率等)、采用热处理法或激光重熔法和施加脉冲电场辅助法等技术手段, 实现高熵合金涂层的最优制备。

### 3.1.2 超音速火焰喷涂

火焰喷涂技术是目前比较活跃的热喷涂技术之一, 主要是利用碳氢化合物燃料(煤油、甲烷、丙烷、丙烯或天然气等)燃烧产生的高温火焰(3000~3500 K)将粉末材料熔化, 然后将熔融或半熔融态液滴加速喷射到基体材料制备成涂层的工艺。但是, 该工艺无法完全避免孔隙及内应力等缺陷。为了改善涂层的质量与性能, 研究人员通过改进喷涂设备优化了工艺参数。在 20 世纪 80 年代初期, 可使液滴粒子速度达 800 m/s 的 HVOF 设备获得了开发与应用<sup>[37]</sup>。HVOF 技术制备的涂层具有结合强度高、致密性好、氧化物较少、耐磨防腐性能优异等优点。2009 年, 朱海云<sup>[39]</sup>尝试采用亚音速火焰喷涂工艺制备了  $\text{AlFeCuNiCrTi}$ 、 $\text{AlFeCu}_{0.5}\text{NiCrTi}$ 、 $\text{AlFeCuCoNiCrTi}$ 、 $\text{AlFeCuCrCo}$ 、 $\text{CuFeCoCrNi}$ 、 $\text{AlFeCoNiVTi}$  高熵合金涂层, 研究发现涂层是由 FCC 和 BCC 相结构组成, 涂层组织致密, 有微量氧化和孔隙, 能够在再结晶温度以上加热后保持原有微观结构, 而且组织变得更加致密。Chen 等<sup>[40]</sup>采用 HVOF 技术制备了  $\text{Al}_{0.6}\text{TiCrFeCoNi}$  高熵

合金涂层, 研究发现涂层是由 BCC 相和 FCC 相组成, 且与基体结合良好, 涂层孔隙率约为 1.68%。Löbel 等<sup>[41]</sup>在 APS 技术基础上, 研究了 HVOF 技术制备  $\text{AlCoCrFeNiTi}$  高熵合金涂层的适用性, 分析发现涂层由化学有序的 BCC 相等多相结构组成, 而且涂层呈现均匀的层状结构, 其中存在氧化层和孔隙。Srivastava 等<sup>[42]</sup>采用 HVOF 技术制备了  $\text{FeCoCrNi}_2\text{Al}$  高熵合金涂层, 研究发现涂层由 FCC 主要相以及含有少量氧化物相(以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主)的 BCC 次要相组成。Vallimananalan 等<sup>[43]</sup>采用 HVOF 技术制备了  $\text{AlCoCrMoNi}$  高熵合金涂层, 涂层孔隙率约为 1.03%, 与 316 不锈钢基体的结合强度为 68 MPa, 涂层质量优异(图 4)。Zhou 等<sup>[44]</sup>采用 HVOF 技术制备了  $\text{FeCoNiCrMn}$  和  $\text{FeCoNiCrMnAl}_{0.5}$  高熵合金涂层, 研究发现涂层均表现为单一 FCC 相结构, 如图 5 所示; 涂层具有较低的孔隙率, 因 Al 元素的添加而增加了涂层的抗氧化性能。

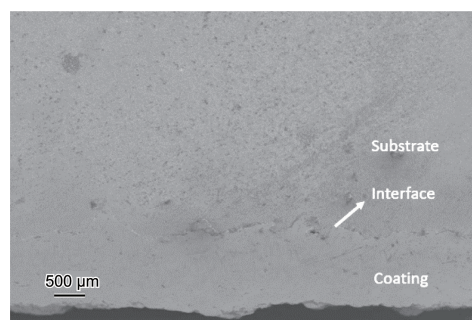


图4 316 不锈钢基体表面高熵合金涂层的横截面形貌<sup>[43]</sup>

Fig. 4 Cross-section morphology of HEA coating on SS316L substrate<sup>[43]</sup>

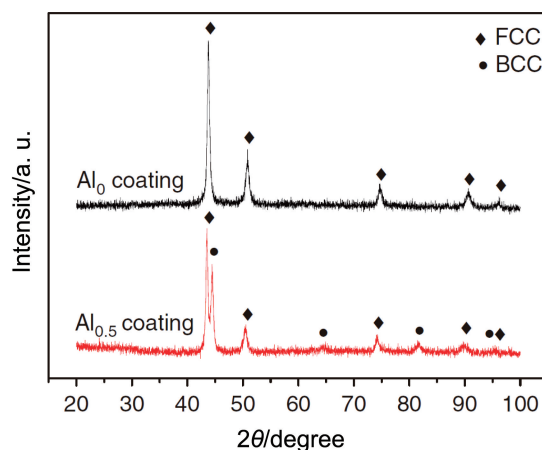


图5  $\text{FeCoNiCrMn}$  和  $\text{FeCoNiCrMnAl}_{0.5}$  高熵合金涂层的 XRD 图谱<sup>[44]</sup>

Fig. 5 XRD patterns of  $\text{FeCoNiCrMn}$  and  $\text{FeCoNiCrMnAl}_{0.5}$  HEA coatings<sup>[44]</sup>

HVOF 制备高熵合金涂层操作方便、设备简单、成本较低, 适于开展工程化应用。但是, 该技术对于喷涂原材料的相结构要求较高, 同时也存在涂层与基体结合

强度较低、存在较大孔隙等缺点,有待通过工艺参数优化等手段进一步提高涂层质量。

### 3.1.3 高速电弧喷涂

HVAS 技术是利用两根丝材短接产生的电弧熔化自身,依靠高压空气将其雾化加速喷射至基材表面进而凝固成涂层的工艺。由于电弧喷涂产生的电弧具有较高的能量密度,可以使喷涂丝材在瞬间获得较高的温度,从而使丝材得到较充分熔化。该技术设备简易、操作方便,适合室外施工作业,可实现大面积喷涂,工作效率较高,因此在实际工程中得到了广泛的应用<sup>[45]</sup>。

郭伟等<sup>[46, 47]</sup>采用 HVAS 技术在镁合金表面制备了 FeCrNiCoCu 和 FeCrNiCoCuB 两种高熵合金涂层,发现两种涂层均由 FCC 固溶体相组成,而且涂层组织均匀致密,呈现典型的层状结构。梁秀兵等<sup>[48]</sup>采用 HVAS 技术制备了 FeCrNiCoCu 高熵合金涂层,发现涂层主要含有 CuNi、Fe<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> 等组成的 FCC 固溶体相和少量 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相,而且存在非晶组织;还研究了热处理工艺对涂层结构的影响,发现随着热处理温度的升高,涂层表面氧化程度增重,微观形貌未发生明显变化,组织结构发生致密化。

由于高速电弧喷涂过程中粒子易与高压空气中的氧气发生反应,使涂层氧化物含量较高,而且喷涂过程中的相变、孔隙等缺陷难以控制,容易生成金属间化合物等非理想物相,因此利用该技术制备高熵合金涂层的研究报道较少。

### 3.2 冷喷涂

20 世纪 80 年代,因受到超音速风洞中颗粒堆积现象的启发,前苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所的科学家成功研制了超音速冷喷涂(cold spray, CS)技术<sup>[49]</sup>。该技术又被称为冷气动力学喷涂技术,主要是因为它是利用空气动力学,依靠高压气流使喷涂材料高速撞击基材而沉积成涂层的技术。与 APS、HVOF 等传统热喷涂技术不同,CS 工作过程中产生的温度低于

喷涂原材料的熔点,使喷涂粒子未发生熔化和再凝固的变化,避免了粒子发生氧化、烧损、相变等现象,这有利于制备传统喷涂技术难以制备的氧敏感、热敏感、非晶、纳米材料涂层<sup>[49, 50]</sup>。

朱胜等<sup>[51]</sup>采用 CS 技术制备了 AlFeCoNiCr、AlFeCoNiCrMo、AlFeCoNiCrMoSi 高熵合金涂层,涂层均由 BCC 简单结构固溶体组成,晶粒尺寸范围在 12~37 nm 之间;涂层孔隙率均小于 1%,与基体结合强度最高达 58 MPa,主要表现为机械结合。Yin 等<sup>[52]</sup>采用 CS 技术制备了 FeCoNiCrMn 高熵合金涂层,发现涂层保留了喷涂粉末的相组成,均是由 FCC 相组成,而且涂层孔隙率较低、厚度较高(图 6);同时发现涂层晶粒尺寸比喷涂粉末的更加细化,这主要是因为涂层内部位错密度增加和动态再结晶发生。Anupam 等<sup>[53]</sup>采用 CS 技术制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层,研究发现涂层与喷涂粉末的相组成一致,均是由 FCC 主要相和 BCC 次要相组成,而且通过工艺参数的微调,可以降低涂层孔隙率而获得更好的粒子间的结合。Lehtonen 等<sup>[54]</sup>采用 CS 技术制备了 CrFeNiMn 高熵合金涂层,研究了送粉率和气压等工艺参数对涂层质量的影响规律,获得的最优质量涂层的孔隙率为 3%,还发现了涂层呈现单一的 FCC 相结构,与喷涂粉末所表现的 FCC 相和少量 BCC 相组成的复合结构有所不同。

CS 技术制备高熵合金涂层时可以保留喷涂粉末的相结构特征,制备的涂层具有较低的氧含量和孔隙率,与基体之间的结合强度较高,而且晶粒发生明显的细化,有助于涂层性能的提升。但是,该技术过于依赖喷涂粉末的质量,而且制备成本较高,较适宜于高精尖领域的工程化应用,如航空航天领域高端结构件的表面防护。

此外,为了提升 CS 技术的温度,使喷涂粒子获得更大的速度,21 世纪初出现了低温 HVOF 技术,也被称为温喷涂(warm spraying, WS)技术,即在 HVOF 喷涂燃烧室中通入氮气,以降低 HVOF 的温度并使之介于 HVOF

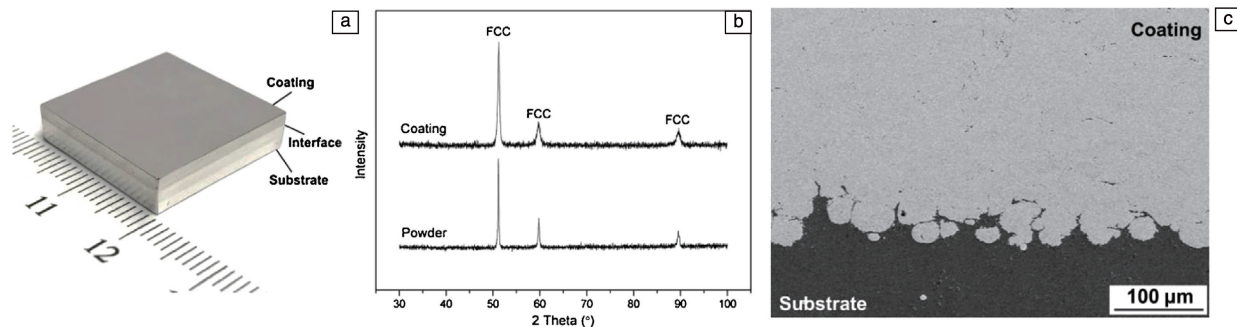


图 6 冷喷涂高熵合金涂层照片(a),高熵合金粉末和涂层的 XRD 图谱(b),高熵合金涂层横截面 SEM 照片(c)<sup>[52]</sup>

Fig. 6 Photo of the HEA coating machined by cold spraying (a), XRD patterns of the HEA powder and coating (b), cross-sectional SEM image of the HEA coating (c)<sup>[52]</sup>



和CS之间(约为430~1630℃之间),从而克服CS技术温度的不足,并使喷涂粒子在撞击基体时获得更大的软化变形<sup>[55]</sup>。Hsu等<sup>[28]</sup>采用WS技术分别制备了 $\text{NiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.5}\text{SiAlTi}_{0.2}$ 和 $\text{NiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.3}\text{SiAl}$ 高熵合金涂层,发现涂层中存在富Cr相(BCC固溶体相)、 $\text{Cr}_3\text{Si}$ 相和少量氧化物相。

高熵合金涂层作为新型的高性能合金涂层,在体系设计、工艺优化、机理解析等方面亟待更加深入的研究。过去几年,在高熵合金涂层的制造方法、微观结构演化、性能评价和多功能应用等方面取得了一定的发展。一些高熵合金涂层已经通过激光熔覆法、磁控溅射法成功制备并用于材料表面保护<sup>[56-60]</sup>。虽然热喷涂法相较于激光熔覆法、磁控溅射法两种方法制备的涂层质量较差,但是热喷涂技术具有适用性广、易于控制、成本低等特点,具有巨大的工业应用潜力。

## 4 热喷涂高熵合金涂层性能的研究现状

近年来,热喷涂高熵合金涂层发展迅速,并展现出优于传统涂层的硬度、耐磨性、耐腐蚀性、高温稳定性等特征。

### 4.1 硬度

通常情况下,高熵合金硬度的提升归因于其四大效应,但Meghwal等<sup>[21]</sup>认为观测到的高硬度值归因于材料中过饱和固溶体强化、沉淀硬化和加工强化。换言之,涂层的硬度与单个的影响因素没有确定的线性关系,需要综合考量涂层的成分设计、相结构、喷涂工艺及后处理工艺等。表1总结了热喷涂高熵合金涂层的物相组成、孔隙率及硬度情况<sup>[27, 28, 30, 31, 33, 38, 40, 41, 46, 48, 50, 52, 61-70]</sup>。在 $\text{AlCrFeCoNi}$ 高熵合金涂层的研究中<sup>[53, 61]</sup>发现,APS技术在涂层中引入了相变及氧化物相,有利于涂层硬度的提升。

表1 热喷涂高熵合金涂层物相组成、孔隙率及硬度

Table 1 Phase composition, porosity and hardness of thermal sprayed HEA coatings

Coating composition	Preparation method	Phase composition	Porosity/%	Hardness (HV)	Property	Ref.
$\text{AlSiTiCrFeCoNiMo}_{0.5}$	APS	BCC	0.92	486±31	Excellent oxidation resistance and wear resistance	[27]
$\text{AlSiTiCrFeNiMo}_{0.5}$			1.06	524±52		
$\text{AlNi}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{CrSi}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$	APS	BCC	4.3	429		[65]
	HVOF		2.8	450		
$\text{NiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.5}\text{SiAlTi}_{0.2}$	APS	BCC+ $\text{Cr}_3\text{Si}$	—	429		[28]
$\text{NiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.3}\text{SiAl}$	WS	BCC+FCC+ $\text{Cr}_3\text{Si}$	—	470		[66]
	HVOF	BCC+FCC+ $\text{Al}_3\text{O}_2+\text{Cr}_3\text{O}_2+\text{Cr}_3\text{Si}$		440		
	APS	BCC+FCC+ $\text{Al}_3\text{O}_2+\text{Cr}_3\text{O}_2+\text{Cr}_3\text{Si}$		400		
$\text{NiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.5}\text{SiAlTi}_{0.2}$	APS	BCC+ $\text{Cr}_3\text{Si}$	—	450±19		[33]
$\text{CrFeCoNiMo}_{0.2}$	APS	$\text{FCC}+\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{AB}_2\text{O}_4$	3.1	356		[67]
	HVOF		0.6	390		
$\text{AlCoCrFeNiTi}$	APS	BCC1+BCC2+FCC1 (HEM powder)	—	476	Excellent wear resistance	[38]
		BCC1+BCC2 (Atomized powder)		599		
		BCC1+Ti+Ni (Powder blend)		354		
$\text{AlCoCrFeNiTi}$	HVOF	BCC(B2)+BCC(A2)+BCC(B2')+C(A12)	—	730		[41]
$\text{AlCoCrFeNiSi}$	APS	BCC+FCC+B2	—	612		[68]
$\text{CoCrFeNiAl}$	APS	BCC+oxides	—	573		[62]
$\text{FeCoNiCrMn}$	APS	$\text{FCC}+\text{MnCr}_2\text{O}_4+\text{MnO}$	—	332		[70]
$\text{FeCoNiCrSiAl}_{(0.5,1.0,1.5)}$	APS	BCC+FCC	—	655, 666, 568		[33]
$\text{FeCoNiCrMn}$	CS	FCC	0.47	333		[52]
$\text{FeCrNiCoCu}$	HVAS	FCC	—	408~500		[48]

续表

Coating composition	Preparation method	Phase composition	Porosity/%	Hardness (HV)	Property	Ref.
AlTiCrFeCoNi	APS	BCC+FCC+B2	—	642	Excellent high temperature wear resistance	[64]
AlTiCrFeCoNi/Ni60	APS	BCC+FCC+B2	—	727		[69]
Al <sub>0.6</sub> TiCrFeCoNi	HVOF	BCC+FCC	1.68	789		[40]
(CoCrFeNi) <sub>95</sub> Nb <sub>5</sub>	APS	FCC+Laves phase	—	325	Excellent corrosion resistance	[30]
AlCoCrFeNi	APS	FCC+BCC+oxides	9.5±2.3	497	—	[31]
MnCoCrFeNi		FCC+oxides	7.4±1.3	460		
Ni <sub>0.2</sub> Co <sub>0.6</sub> Fe <sub>0.2</sub> CrSi <sub>0.2</sub> AlTi <sub>0.2</sub>	APS	BCC	—	434	—	[63]
AlCrFeCoNi	APS	BCC+FCC+B2	—	428	—	[61]
CrFeNiMn	CS	FCC	—	305	—	[50]
FeCrNiCoCu	HVAS	FCC	<5%	408	—	[46]
FeCrNiCoCuB				346		

Cheng 等<sup>[61]</sup>和 Mu 等<sup>[62]</sup>对 AlCrFeCoNi 涂层的研究均表明, 涂层微观结构中氧化物和混合氧化物的存在显著提高了涂层的硬度。Wang 等<sup>[63]</sup>在研究 Ni<sub>1</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>AlTi<sub>0.2</sub> 高熵合金涂层时发现, 涂层的硬度仅达到铸态材料的一半, 其中各元素含量相近的涂层的硬度值最低。但经过热处理后, 纳米级 Cr<sub>3</sub>Si 沉淀的产生使涂层的硬度值大幅上升。Hsu 等<sup>[66]</sup>研究了 APS、HVOF 和 WS 技术对制备的高熵合金涂层的影响, 发现 APS 和 HVOF 制备的高熵合金涂层均呈现层状结构, 且含有少量分散的氧化物相, 分析认为这可能是由于喷涂过程中粉末早期氧化产生的。采用 WS 技术制备的涂层由于喷涂粉末熔化过程中避免了氧化反应, 其内部的氧化物含量较低。这些涂层的硬度较低, 但经过热处理后由于析出了 Cr<sub>3</sub>Si 沉淀, 导致涂层硬度显著增加。

#### 4.2 耐磨损性能

为了提高耐磨损性能, 研究人员对热喷涂高熵合金涂层的相组成、微观结构和喷涂工艺进行了大量的研究。

在涂层成分中添加某些元素已被证明是改变其晶体结构的有效方法。Jin 等<sup>[71]</sup>指出随着 Si 含量增加, Fe-CoCrNiAl<sub>0.5</sub>Si<sub>x</sub> 高熵合金涂层物相从 BCC+FCC+Cr<sub>3</sub>Si 相转变为 BCC+Cr<sub>3</sub>Si 相, 硬度和耐磨性相应提高。有研究证明, 添加 Nb 可促进 CoCrCuFeNi 高熵合金涂层中 Laves 相的形成, 进而提高其硬度和耐磨性<sup>[72]</sup>。Xiao 等<sup>[33]</sup>研究了 FeCoNiCrSiAl<sub>x</sub> 涂层的摩擦磨损性能, 结果表明, 喷涂态的 FeCoNiCrSiAl<sub>x</sub> 涂层以 BCC 相为主, FCC 相较少; Al 的加入对喷涂态涂层的物相影响不大, 但对热处理态涂层的物相影响很大。在热处理涂层中 FCC 相向 BCC 相转变, 并形成了 Cr<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> 金属间化合物。热处理后, 惰

性喷涂涂层的显微硬度和耐磨损性能大大提高。BCC 相的结构较 FCC 相疏松, 从 FCC 结构到 BCC 结构的转变将降低应变能和吉布斯自由能, 进而提高涂层的耐磨损性能<sup>[25]</sup>。这一结论为设计和优化高熵合金涂层以提高其耐磨性能提供了重要的实验基础和理论指导。

不同的喷涂工艺及后处理对高熵合金涂层耐磨性也会产生不同的影响。Huang 等<sup>[27]</sup>对 AlSiTiCrFeCoNiMo<sub>0.5</sub> 和 AlSiTiCrFeNiMo<sub>0.5</sub> 高熵合金涂层的耐磨损性能进行了研究, 发现在干摩擦销盘式摩擦实验条件下两种涂层的耐磨损性能与 SUJ2 轴承钢的相当, 但是在 800 °C 热处理 10 h 后两种涂层的耐磨损性能 (高达 18 m/mm<sup>3</sup>) 明显优于 SUJ2 轴承钢的 (11.2 m/mm<sup>3</sup>) 和 SKD61 热模工具钢的 (10.2 m/mm<sup>3</sup>), 分析认为这主要得益于热处理对涂层造成的析出强化作用。Li 等<sup>[67]</sup>探索了 APS 和 HVOF 技术制备的 CrFeCoNiMo<sub>0.2</sub> 涂层的耐磨性, 发现 APS 涂层的耐磨性大约比 HVOF 涂层高一个数量级, 这主要归因于氧化膜引起的自润滑效应, 其主要磨损机制是氧化膜的脱落, 而 HVOF 涂层的主要磨损机制是磨粒磨损。相同条件下, WS 制备的高熵合金涂层的硬度优于 APS 和 HVOF 涂层, 而且热处理后由于涂层内第二相沉淀析出, 涂层的耐磨损性能显著增加<sup>[66]</sup>。Hsu 等<sup>[65]</sup>还发现 APS 和 HVOF 制备的高熵合金涂层的耐磨值分别为 (21±3) 和 (20±2) m/mm<sup>3</sup>, 优于传统轴承钢 SUJ2 (12 m/mm<sup>3</sup>), 且在相同试验条件下, 喷涂态高熵合金涂层的耐磨值在 800 °C 退火后有明显增加。与之前的研究一样, Cr<sub>3</sub>Si 的析出是导致耐磨性增加的主要原因。梁秀兵等<sup>[48]</sup>研究了热处理对 FeCrNiCoCu 高熵合金涂层的影响, 发现涂层在 500 °C 热处理后发生了非晶组织的晶化转变, 而且涂层



中氧化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  峰强度随热处理温度升高而增强,且当热处理温度为  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时,涂层硬度和耐磨损性能均最优。

对于耐磨应用,主要目标是利用涂层技术(涂层沉积、制造物纹理、改变冶金结合)来控制基底合金的表面形貌或提高其机械性能,以承受动态载荷应用中的更高质量。由于表面的接触面积取决于表面特征,因此可以通过适当的方法调整表面特征,设计表面形貌,以控制摩擦或突起以及与基材的粘附,以增强工程应用中的耐磨损性能<sup>[21]</sup>。热喷涂高熵合金涂层具有稳定的微观结构和高硬度,因此在极端磨损环境应用方面的潜力十足。

### 4.3 耐腐蚀性能

腐蚀是金属最常见的失效模式之一,腐蚀控制是金属防护领域严峻的挑战,而在腐蚀比较严重的环境中(海洋工程装备、化工工业等)服役的工件需要更高效的保护。高熵合金由于高熵效应形成的简单而有序的固溶体结构以及含有大量的 Cr, Ni, Al, Mo, Ti 等钝化元素有助于防止腐蚀的发生。因此,高熵合金为具有优异性能的新材料涂层的开发提供了更广阔的成分空间,为耐腐蚀涂层的设计提供了有利的条件<sup>[73]</sup>。磁控溅射及激光熔覆涂层的耐腐蚀性能研究已取得部分进展,而热喷涂高熵合金涂层的耐腐蚀性能尚未得到深入的研究<sup>[74]</sup>。

与其它工艺制备的高熵合金涂层相比,真空等离子喷涂工艺制备的  $(\text{CrFeCoNi})_{95}\text{Nb}_5$  涂层<sup>[30]</sup>在质量分数为 3.5% 的氯化钠溶液中具有较高的自腐蚀电位 ( $-0.37\text{ V}$ ) 和较低的电流密度 ( $7.23\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$ ),从而具有更好的耐腐蚀性能。在涂层表面形成了微小的盘状凹坑和大的凹坑,表明涂层发生了选择性腐蚀,富含 Nb 和 Cr 的枝晶间相优先作为阳极腐蚀,富含 Co, Ni 和 Fe 的枝晶相作为阴极受到保护,钝化膜中  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  氧化物的形成提升了涂层的耐腐蚀性能。Vallimanalan 等<sup>[43]</sup>采用 HVOF 技术在 SS316L 基体上制备了  $\text{AlCoCrMo}_x\text{Ni}$  高熵合金涂层,发现与传统的 NiCrSiB 涂层相比,该涂层的腐蚀速率低一个数量级,表明其具有更好的耐腐蚀性能。

结合表 1 统计数据可知,热喷涂高熵合金涂层的性能差异是各种因素综合作用的结果,涂层的物相组成是决定其性能的重要因素之一。实际上,不同的喷涂工艺不仅造成了涂层中存在氧化物相从而影响涂层的性能,也是决定涂层质量(如孔隙、裂纹等缺陷)的关键因素之一。而且,热处理工艺也可以改变涂层物相组成、晶粒大小等特点,从而提升涂层各项性能。

## 5 结 语

热喷涂高熵合金涂层展现了优于传统涂层材料的性能,在耐磨损、防腐蚀、抗氧化、生物医学、电子等领

域具有巨大的应用潜力,因此其在短时间内得到了较大的发展。但其研究工作尚处于起步阶段,有待进一步深入和完善。

(1)热喷涂高熵合金涂层的原材料决定了涂层的微观结构和综合性能。喷涂原材料的研发成为高熵合金涂层研究的重要组成部分,如等离子喷涂、超音速火焰喷涂、冷喷涂、温喷涂等技术都需要高质量的球形高熵合金粉末。而且,涂层材料体系大多集中在 3d 过渡族元素,涉及的难熔元素较少,这主要是受到高熔点高熵合金粉末难以高质量获取的制约。因此,积极拓展高熵合金涂层材料体系,有利于拓宽高性能高熵合金涂层的应用范围,如在超高温、强腐蚀、辐照等极端服役环境。

(2)此外,高熵合金涂层的性能研究主要集中于抗氧化性、硬度、耐磨性、耐腐蚀性等常规性能方面。未来对于涂层的机械性能(如断裂韧性、蠕变、疲劳、冲蚀等)等方面需要开展更加深入的基础研究。

(3)开发新型高效能喷涂工艺及有效的后处理方法对热喷涂高熵合金涂层性能提升具有重要意义。基于目前有关热喷涂高熵合金涂层的研究现状,一是针对现有热喷涂技术开展制备工艺参数优化,二是进一步发展新型热喷涂制备技术,三是在热喷涂制备工艺基础上添加辅助工艺(如在热喷涂过程中施加脉冲电场等),将有效推进热喷涂高熵合金涂层技术的工业化应用进程。此外,急需开发对高熵合金涂层性能提升有决定作用的后处理工艺,并建立后处理工艺与高熵合金涂层性能之间的关系模型,促进涂层性能高效精准预测的快速发展。

## 参考文献 References

- [1] BERNECKI T, SCIENCE S, DAVIS J R. Handbook of Thermal Spray Technology[M]. Ohio: ASM International, 2004: 14-35.
- [2] PAWLOWSKI L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings(Second Edition)[M]. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2008.
- [3] EVANS C J, BRYAN J B. CIRP Annals[J], 1999, 48(2): 541-556.
- [4] STOUT K J. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture[J], 1998, 212(3): 169-174.
- [5] CHONG K, ZOU Y, WU D T, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2021, 418: 127258.
- [6] LIEBERT C H, MILLER R A. Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development[J], 1984, 23(3): 344-349.
- [7] JADHAV A, PADTURE N P, WU F, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2005, 405(1): 313-320.
- [8] WU Y N, KE P L, WANG Q M, *et al.* Corrosion Science[J], 2004, 46(12): 2925-2935.
- [9] ABADIAS G, CHASON E, KECKES J, *et al.* Journal of Vacuum Sci-

- ence & Technology A[J], 2018, 36(2): 20801.
- [10] KÖSE R, URTEKIN L, CEYLAN A, *et al.* Industrial Lubrication and Tribology[J], 2005, 57(4): 140–144.
- [11] VEINTHAL R, KULU P, KAERDI H. International Journal of Materials and Product Technology[J], 2011, 40(1/2): 92–119.
- [12] BORKAR T, HARIMKAR S. Surface Engineering[J], 2011, 27(7): 524–530.
- [13] CHEN S S, BROWN L, LEVENDORF M, *et al.* ACS Nano[J], 2011, 5(2): 1321–1327.
- [14] ABDEL-AAL H A. Surface Topography: Metrology and Properties[J], 2016, 4(4): 43001.
- [15] SCARDI P, LEONI M, CERNUSCHI F, *et al.* Journal of the American Ceramic Society[J], 2001, 84(4): 827–835.
- [16] GLUDOVATZ B, HOHENWARTER A, CATOOR D, *et al.* Science[J], 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [17] PANINA E S, YURCHENKO N Y, ZHEREBTSOV S V, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2020, 786: 139409.
- [18] YURCHENKO N, PANINA E, SALISHCHEV G, *et al.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering[J], 2021, 1014: 12058.
- [19] HAN Z D, LUAN H W, LIU X, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2018, 712: 380–385.
- [20] 张峻浩, 李蕊轩, 张勇. 中国材料进展[J], 2025, 44(1): 1–14.  
ZHANG J H, LI R X, ZHANG Y. Materials China[J], 2025, 44(1): 1–14.
- [21] MEGHWAL A, ANUPAM A, MURTY B S, *et al.* Journal of Thermal Spray Technology[J], 2020, 29(11): 857–893.
- [22] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2004, 375–377: 213–218.
- [23] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(5): 299–303.
- [24] ZHANG W R, LIAW P K, ZHANG Y. Science China Materials[J], 2018, 61(1): 2–22.
- [25] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, *et al.* Progress in Materials Science[J], 2014, 61: 1–93.
- [26] BABIAK Z, WENZ T, ENGL L. Fundamentals of Thermal Spraying, Flame and Arc Spraying[M]. Chichester: Wiley, 2006: 119–136.
- [27] HUANG P K, YEH J W, SHUN T T, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2004, 6(1/2): 74–78.
- [28] HSU W L, YANG Y C, CHEN C Y, *et al.* Intermetallics[J], 2017, 89: 105–110.
- [29] LIU W H, HE J Y, HUANG H L, *et al.* Intermetallics[J], 2015, 60: 1–8.
- [30] WANG W R, QI W, XIE L, *et al.* Materials[J], 2019, 12(5): 694.
- [31] ANG A SIAO M, BERBDT C C, SESSO M L, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2015, 46(2): 791–800.
- [32] ANUPAM A, KOTTADA R S, KASHYAP S, *et al.* Applied Surface Science[J], 2020, 505: 144117.
- [33] XIAO J K, WU Y Q, CHEN J, *et al.* Wear[J], 2020, 448–449: 203209.
- [34] 熊伟. 高熵合金涂层的 APS 制备及组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2017.  
XIONG W. Preparation of High-Entropy Alloy Coatings by APS and Study on Their Microstructure and Properties[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2017.
- [35] LIN D Y, ZHANG N N, HE B, *et al.* Journal of Iron and Steel Research International[J], 2017, 24(12): 1199–1205.
- [36] WANG C M, YU J X, ZHANG Y, *et al.* Materials & Design[J], 2019, 182: 108040.
- [37] 辛蔚, 王玉江, 魏世丞, 等. 工程科学学报[J], 2021, 43(2): 170–178.  
XIN W, WANG Y J, WEI S C, *et al.* Chinese Journal of Engineering[J], 2021, 43(2): 170–178.
- [38] LÖBEL M, LINDNER T, KOHRT C, *et al.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering[J], 2017, 181(1): 12015.
- [39] 朱海云. 多主元高熵合金的探索性研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2009.  
ZHU H Y. Exploratory Study on High-Entropy Alloy System with Multi-Principal Elements[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2009.
- [40] CHEN L J, BOBZIN K, ZHOU Z, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 358: 215–222.
- [41] LÖBEL M, LINDNER T, MEHNER T, *et al.* Coatings[J], 2017, 7(9): 144.
- [42] SRIVASTAVA M, JADHAV M, CHETHAN, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 378: 124950.
- [43] VALLIMANALAN A, BABU S P K, MUTHUKUMARAN S, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2020, 27: 2398–2400.
- [44] ZHOU Z D, LIANG X B, CHEN Y X, *et al.* Science of Advanced Materials[J], 2019, 11(5): 685–693.
- [45] 吴庆丹, 肖金坤, 张嘎, 等. 表面技术[J], 2018, 47(4): 251–259.  
WU Q D, XIAO J K, ZHANG G, *et al.* Surface Technology[J], 2018, 47(4): 251–259.
- [46] 郭伟, 梁秀兵, 陈永雄, 等. 中国表面工程[J], 2011, 24(2): 70–73.  
GUO W, LIANG X B, CHEN Y X, *et al.* China Surface Engineering[J], 2011, 24(2): 70–73.
- [47] 郭伟, 梁秀兵, 陈永雄, 等. 材料导报[J], 2011, 25(S2): 504–506.  
GUO W, LIANG X B, CHEN Y X, *et al.* Materials Reports[J], 2011, 25(S2): 504–506.
- [48] 梁秀兵, 陈永雄, 张志彬, 等. 装甲兵工程学院学报[J], 2013, 27(4): 96–99.  
LIANG X B, CHEN Y X, ZHANG Z B, *et al.* Journal of Academy of Armored Force Engineering[J], 2013, 27(4): 96–99.
- [49] 赵国锋, 王莹莹, 张海龙, 等. 表面技术[J], 2017, 46(11): 198–205.  
ZHAO G F, WANG Y Y, ZHANG H L, *et al.* Surface Technology

- [J], 2017, 46(11): 198–205.
- [50] ALKIMOVL A P, PAPYRIN A N, KOSAREV V F, *et al.* Gas Dynamic Spraying Method for Applying a Coating: US5302414A [P]. 1994–04–12.
- [51] 朱胜, 杜文博, 王晓明, 等. 装甲兵工程学院学报[J], 2013, 27(6): 79–84.
- ZHU S, DU W B, WANG X M, *et al.* Journal of Academy of Armored Force Engineering[J], 2013, 27(6): 79–84.
- [52] YIN S, LI W Y, SONG B, *et al.* Journal of Materials Science and Technology[J], 2019, 35(6): 1003–1007.
- [53] ANUPAM A, KUMAR S, CHAVAN N M, *et al.* Journal of Materials Research[J], 2019, 34(5): 1–11.
- [54] LEHTONEN J, KOIVULUOTO H, GE Y, *et al.* Coatings[J], 2020, 10(1): 53.
- [55] 周红霞, 李成新, 李长久. 中国表面工程[J], 2020, 33(2): 1–14.
- ZHOU H X, LI C X, LI C J. China Surface Engineering[J], 2020, 33(2): 1–14.
- [56] KHAN N A, BEHNAM A, CUIFENG Z, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2020, 402: 126327.
- [57] WANG J J, KUANG S F, YU X, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2020, 403: 126374.
- [58] ZENDEJAS M L, RIEKEHR L, JANSSON U. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 403: 126323.
- [59] ZENG Q F, XU Y T. Materials Today Communications[J], 2020, 24: 101261.
- [60] WEN X, CUI X F, JIN G, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 835: 155449.
- [61] CHENG K C, CHEN J H, STADLER S, *et al.* Applied Surface Science[J], 2019, 478: 478–486.
- [62] MU Y K, JIA Y D, XU L, *et al.* Materials Research Letters[J], 2019, 7(8): 312–319.
- [63] WANG L M, CHEN C C, YEH J W, *et al.* Materials Chemistry and Physics[J], 2011, 126(3): 880–885.
- [64] TIAN L H, XIONG W, LIU C, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2016, 25(12): 1–9.
- [65] HSU W L, MURAKANMI H, YEH J W, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 316: 71–74.
- [66] HSU W, MURAKAMI H, ARAKI H, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2018, 165(9): C524–C531.
- [67] LI T C, LIU Y, LIU B, *et al.* Coatings[J], 2017, 7(9): 151.
- [68] TIAN L H, FU M, XIONG W. Materials[J], 2018, 11(2): 320.
- [69] TIAN L H, FENG Z K, XIONG W. Coatings[J], 2018, 8(3): 112.
- [70] XIAO J K, TAN H, WU Y Q, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2020, 385: 125430.
- [71] JIN B Q, ZHANG N N, GUAN S, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2018, 349: 867–873.
- [72] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Surface and Coatings Technology[J], 2014, 240: 184–190.
- [73] 马艺, 杜晓懿, 王明亮, 等. 中国材料进展[J], 2025, 44(1): 49–60.
- MA Y, DU X Y, WANG M L, *et al.* Materials China[J], 2025, 44(1): 49–60.
- [74] 曹琛婕, 王彦芳, 张存修, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(4): 1439–1446.
- CAO C J, WANG Y F, ZHANG C X, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(4): 1439–1446.