

中高熵合金涂层制备工艺的研究进展

王曹蕊^{1,2}, 胥珊娜¹, 马振铎²

(1. 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065; 2. 西安稀有金属材料研究院有限公司, 陕西 西安 710016)

摘要: 中高熵合金以其独特的多元合金体系, 展现出一系列卓越的综合性能: 不仅具有高强度与高硬度, 在摩擦环境下还具有较强的抗磨损能力, 并且具备良好的化学稳定性; 在高温环境中, 中高熵合金仍然能够保持稳定的结构与性能, 具备优异的抗氧化特性。这些性能使其在航空航天、电子、机械等领域有着广泛的应用。中高熵合金的制备涉及多种元素的精确配比和均匀混合, 因此在原材料的纯度及成分配比准确性方面具有极高的要求。同时, 在熔炼过程中, 为了防止中高熵合金出现成分偏析、组织不均匀等问题, 需要精确控制熔炼参数, 确保中高熵合金成分的均匀性和组织结构的稳定性。本文从中高熵合金的成分设计出发, 探讨了中高熵合金涂层的制备工艺以及工艺参数对涂层质量的影响。该研究成果可为材料成分和结构上的创新提供参考。

关键词: 中高熵合金; 制备方法; 影响参数; 微观组织; 力学性能

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.01.010

中图分类号: TB31; TF1 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)01-0111-10

随着现代工业的迅猛发展, 各领域对材料性能的要求日益严苛。在航空航天领域, 飞行器发动机部件需承受高温、高压及高速气流冲刷; 在机械工程领域, 零部件在使用中面临严重的疲劳与磨损; 在海洋工程领域, 设施长期遭受海水腐蚀。传统材料已难以满足如此复杂且高要求的服役环境。中高熵合金(MEAs/HEAs)作为一类新型合金材料, 具有诸多优异性能。将其制备成涂层应用于材料表面, 不仅可以充分利用中高熵合金的性能特点, 还能显著降低中高熵合金的制备成本并缩短制备周期, 极大拓展中高熵合金的应用边界^[1]。目前, 中高熵合金的研究主要集中于中国、德国、美国、韩国和印度等国家, 其中中国台湾清华大学的Yeh等^[2-4]、美国田纳西大学的Liaw等^[5]、深圳大学的Liao等^[6]和美国的空军研究实验室的Senkov等^[7]在该领域均做出了不同方向的探索。

为了开发出性能卓越并能够适应复杂服役环境的涂层材料, 进一步拓展中高熵合金涂层的应用领域, 本文对中高熵合金涂层制备技术进行了系统梳理, 总结归纳了中高熵合金涂层在成分设计中不同

元素的作用以及多种制备方法, 探索了各种制备技术的工艺参数对中高熵合金涂层组织和性能的影响规律, 通过添加不同元素并优化工艺参数, 全面提升涂层的质量与性能。

1 成分设计

高熵合金的概念于2004年提出^[8], 随着研究的深入, 研究人员发现部分合金的特点既不同于传统合金, 也不完全等同于高熵合金, 于是提出了“中熵合金”概念。图1为传统合金和高熵合金元素分布示意图^[9]。传统合金由一种主要金属元素(灰色球体, 原子数量占绝对优势)和少量其他元素(红色、蓝色球体)组成, 而高熵合金则是由多种金属元素(红色、蓝色、绿色、黄色球体)以接近等原子比的方式构成, 各元素原子数量相对接近且无单一主元。中高熵合金凭借其多元合金化特性, 呈现出独特的核心效应。其中中熵合金不仅延续了高熵合金的性能优势, 还在主元合金元素数量上实现了优化。其混合熵数值与传统合金相近, 这使得中熵合金在塑性加工方面更为突出, 显著提升了材料加工的可行性与效率。

收稿日期: 2025-05-21; 修订日期: 2025-08-25

基金项目: 秦创原引用高层次创新创业人才项目(QCYRCXM-2023-011)资助

作者简介: 王曹蕊(2000—), 女, 陕西西安人, 硕士, 研究方向: 激光熔覆, E-mail: 3388210015@qq.com; 通信作者: 胥珊娜, 副教授, E-mail: snxu@xsyu.edu.cn; 马振铎, 工程师, E-mail: 1573739708@qq.com

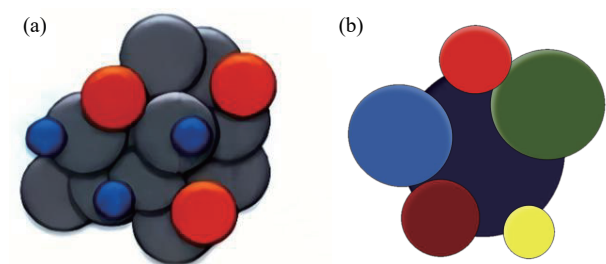


图1 合金元素分布:(a)传统合金;(b)高熵合金
Fig. 1 Distribution of alloying elements: (a) Traditional alloys;
(b) High-entropy alloys^[9]

表1列举了中高熵合金中不同合金元素的作用^[10-18]。不同元素会对中高熵合金性能产生不同影响。

表1 合金元素对中高熵合金性能的影响

Table 1 Influence of alloying elements on properties of medium and high entropy alloys			
性能	元素种类	具体作用	参考文献
力学性能	钨、钼	钨、钼具有较高的原子半径和较强的原子间结合力, 加入中高熵合金中时, 会使得合金的晶格发生畸变, 增加位错运动的阻力	[10]
	镍、钴	镍、钴促进合金中形成更多的滑移系, 使得原子在受力时更容易发生相对滑移, 从而增加材料的塑性变形能力	[11]
	碳、氮、氧	添加碳、氮、氧等非金属原子后, 因为非金属原子的半径远小于金属原子的半径, 碳、氮、氧等原子进入到金属的晶格间隙中, 成为合金中的间隙原子, 由此产生间隙原子强化效果	[12-13]
腐蚀性能	铜、镍	铜在某些腐蚀环境中容易发生氧化和溶解。镍虽然在某些情况下能够提高合金的强度和韧性, 但在一些特定的腐蚀介质中, 它可能会引发局部腐蚀, 如点蚀和晶间腐蚀	[14]
	铬、铝	铬、铝能够与氧发生反应, 在合金表面形成一层致密且稳定的保护膜	[15-16]
耐磨性能	铬、钴、钨	钨元素具有极高的硬度和熔点, 它在合金中的存在能够显著增加材料的硬度和强度, 这使得中高熵合金在面对摩擦和磨损时, 具有更强的抵抗能力, 表面不易被磨损。钼元素同样具有出色的耐磨特性, 它能够细化晶粒, 改善合金的微观结构, 从而提高耐磨性能	[17]
生物相容性	锆、钛、钽	钛、锆和钽具有优异的骨整合和血液相容性, 几乎没有细胞毒性。锆由于其表面能形成稳定的氧化物, 几乎不会与周围细胞产生反应	[18]

2 中高熵合金涂层制备工艺

早期, 块状MEAs/HEAs主要通过真空熔炼法制备^[21]。但由于中高熵合金成分体系复杂, 所含组元的熔点具有较大差异, 因此采用熔炼工艺制备的合金材料在冷却凝固阶段极易产生缺陷, 如宏观与微观下的成分偏析、材料内部产生孔隙结构、大量残余应力等^[22]。这就严重阻碍了中高熵合金在工业生产中的应用。研究表明, 借助表面改性技术, 能够制备出微观组织均匀、结构简单且具备优异性能的中高熵合金涂层, 该涂层在组织结构与性能上均展现出显著优势, 并且MEA/HEA涂层依旧具备MEAs/HEAs块体所具有的优异性能^[23]。经过近20年的研究与发展, 现阶段MEA/HEA涂层的主要制备工艺

有热喷涂、冷喷涂、激光熔覆、气相沉积、电火花沉积及脉冲激光沉积等, 其中气相沉积、电火花沉积及脉冲激光沉积多用于薄膜的制备。这些工艺凭借各自的技术特性与应用优势, 成为推动该类涂层材料应用的核心技术。

调整合金元素的比例, 会直接影响合金的晶体结构和微观组织。晶体结构决定了原子在空间中的排列方式, 而微观组织差异体现为晶粒尺寸、相的分布和形态等。这些因素综合起来, 会对中高熵合金的性能产生关键影响。2024年, Wang等^[19]创新性地将多靶共溅射技术与物理掩模辅助的平行制备策略相结合, 开发出一种高通量实验方法, 该方法可实现对高性能多组元合金体系的高效筛选。在此之前, 大多数多组元合金通过电弧熔炼、火花等离子体烧结、磁控溅射、机械合金化等经典冶金方法合成^[20]。

Table 1 Influence of alloying elements on properties of medium and high entropy alloys

性能	元素种类	具体作用	参考文献
力学性能	钨、钼	钨、钼具有较高的原子半径和较强的原子间结合力, 加入中高熵合金中时, 会使得合金的晶格发生畸变, 增加位错运动的阻力	[10]
	镍、钴	镍、钴促进合金中形成更多的滑移系, 使得原子在受力时更容易发生相对滑移, 从而增加材料的塑性变形能力	[11]
	碳、氮、氧	添加碳、氮、氧等非金属原子后, 因为非金属原子的半径远小于金属原子的半径, 碳、氮、氧等原子进入到金属的晶格间隙中, 成为合金中的间隙原子, 由此产生间隙原子强化效果	[12-13]
腐蚀性能	铜、镍	铜在某些腐蚀环境中容易发生氧化和溶解。镍虽然在某些情况下能够提高合金的强度和韧性, 但在一些特定的腐蚀介质中, 它可能会引发局部腐蚀, 如点蚀和晶间腐蚀	[14]
	铬、铝	铬、铝能够与氧发生反应, 在合金表面形成一层致密且稳定的保护膜	[15-16]
耐磨性能	铬、钴、钨	钨元素具有极高的硬度和熔点, 它在合金中的存在能够显著增加材料的硬度和强度, 这使得中高熵合金在面对摩擦和磨损时, 具有更强的抵抗能力, 表面不易被磨损。钼元素同样具有出色的耐磨特性, 它能够细化晶粒, 改善合金的微观结构, 从而提高耐磨性能	[17]
生物相容性	锆、钛、钽	钛、锆和钽具有优异的骨整合和血液相容性, 几乎没有细胞毒性。锆由于其表面能形成稳定的氧化物, 几乎不会与周围细胞产生反应	[18]

有热喷涂、冷喷涂、激光熔覆、气相沉积、电火花沉积及脉冲激光沉积等, 其中气相沉积、电火花沉积及脉冲激光沉积多用于薄膜的制备。这些工艺凭借各自的技术特性与应用优势, 成为推动该类涂层材料应用的核心技术。

2.1 热喷涂

热喷涂(TS)是先将合金粉末加热至熔融态, 然后借助高速气流将熔融态合金雾化成微米级甚至亚微米级的细小颗粒。这些颗粒在气流的推动下, 以超音速或高速撞击基体表面, 通过塑性变形、快速冷凝和堆叠, 最终在基体表面形成一层具有优异耐磨、耐腐蚀、耐高温等性能的涂层。图2为热喷涂过程示意图^[24]。热喷涂工艺参数有喷涂距离、气体压力、涂层表面温度、通过次数和流速等, 这些参数

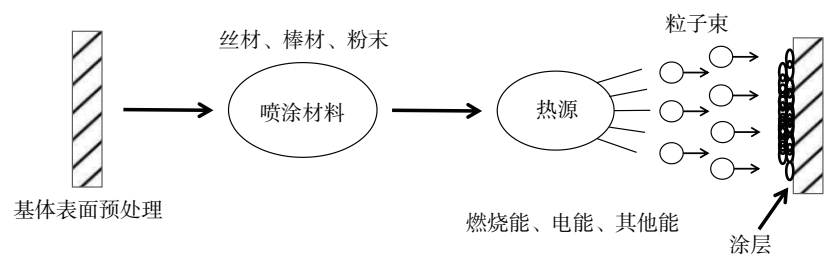


图2 热喷涂过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of thermal spraying process^[24]

会对材料的硬度、孔隙率、耐腐蚀性、黏结强度、抗滑性和耐久性、摩擦磨损性能以及弹性性能等产生重要影响^[25-31]。表2为热喷涂中关键参数对涂层质量的影响^[25-31]。等离子喷涂是制备高熵合金涂层最常用的热喷涂技术之一，其原理是借助等离子体高温熔化热喷涂材料。由于该热源温度可达10000℃，这使得等离子喷涂几乎不受基体材料的限制^[32]。Wang等^[33]采用大气等离子喷涂(APS)技术，在15~25kW的不同功率条件下制备FeCoCrNi高熵合金涂层时，通过调控喷涂功率这一单一变量，发现在15~25kW功率区间内，涂层密度与喷涂功率呈正相关：当喷涂功率为25kW时，所制备的FeCoCrNi HEA涂层在室温条件下展现出最优耐磨性能，此时摩擦系数为 0.61 ± 0.02 ，磨损率为 $(5.32 \pm 0.02) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，磨痕深度为 $(88.1 \pm 10) \mu\text{m}$ 。分析涂层的磨损机制表明，此时主要存在磨粒磨损、黏着磨损以及塑性变形3种磨损形式。曹甫洋等^[34]用等离子喷涂的方法，在304不锈钢基体上制备了FeCoCrNiMn高熵合金涂层，运用X射线衍射(XRD)、能谱(EDS)、扫描电镜(SEM)等分析方法研究其在3.5% NaCl溶液及去离子水中不同载荷下的腐蚀磨损行为，结果发现：涂层黏着磨损和氧化磨损为主要的磨损机制，并且该涂层还具有优异的耐腐蚀性能。而Mehmood等^[35]提出了一种形成高熵合金涂层的新型合成方法，先使用等离子喷涂方法将NiCoCrAlFe HEA喷涂到钢316L的表面，随后在1000℃下退火4h。使用SEM和XRD对HEA涂层进行了表征，并且在3.5% NaCl介质中以沉积态和退火态对钢的腐蚀行为进行了测试。结果发现：退火态合金涂层为层状结构，但基材合金分数发生了变化，原始涂层为体心立方(bcc)和面心立方(fcc)的混合HEA结构，但退火后表现为fcc，bcc和尖晶石，

表2 热喷涂中关键参数对涂层质量的影响

Table 2 Influence of key parameters in thermal spraying on coating quality

工艺参数	对涂层的影响	参考文献
距离	距离过近可能使涂层厚、不均匀、流挂；距离过远会降低粒子动能，影响结合强度	[25-26]
喷涂次数	影响涂层厚度，涂层厚度过多会增大内部应力，降低结合强度和耐久性	[27-28]
压力	影响粒子喷射速度和雾化效果，压力过低粒子难以良好附着，压力过高会使粒子过度雾化影响涂层质量	[29-30]
涂层表面温度	适宜温度可提高粒子附着和扩散效率，提高结合强度；过高会导致涂层材料氧化、分解等	[31]

并且退火涂层表现出0.83的最佳耐腐蚀性。

爆炸喷涂(DS)是热喷涂的重要分支。Liao等^[36]和Wu等^[37]均通过爆炸喷涂制备了CoCrFeNiMn高熵合金涂层。Liao等^[36]将研究焦点放在涂层本身性能上，所制备的涂层结构中包含纳米多组分金属氧化物，其显微硬度约为471HV，展现出优异的耐磨性和结合强度，而该涂层失效的主要原因是层状结构发生剥落。Wu等^[37]则探讨了退火处理对涂层产生的影响，结果发现：经过600℃退火后，涂层的显微硬度上升至约551HV；当退火温度达到900℃时，由于晶粒出现长大现象，涂层硬度降至约307HV，但此时因层片结合强度得到提升，涂层仍具备最优的耐磨性。

2.2 冷喷涂

冷喷涂(CS)是一种有效实现材料表面多功能化的技术，它以压缩气体作为推进气体，带动5~45μm的粉末颗粒，以低温超音速撞击基板，使颗粒发生塑性变形，并沉积形成堆积层，完成三维零件的制造，原理示意图如图3所示^[38]。由于冷喷涂技术效

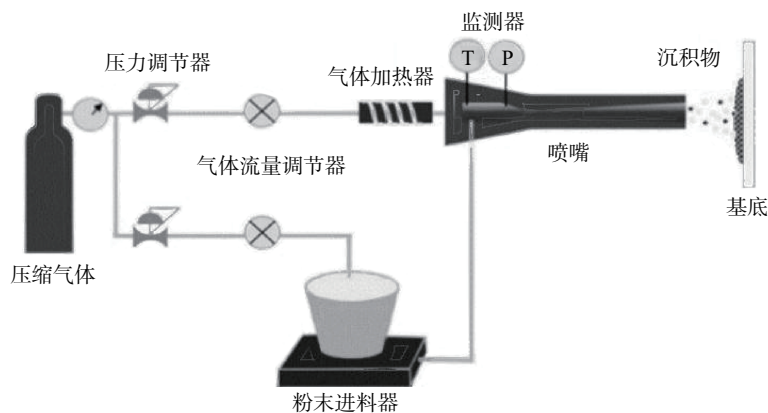


图3 CS系统示意图及工作原理

Fig. 3 Schematic diagram and working principle of CS system^[38]

率高,涂层致密且具有耐腐蚀等特性,已广泛应用于军事、航天领域。同时在航空、能源、医疗等领域也展现出广泛的应用潜力。表3为冷喷涂工艺参数对合金涂层的影响。以冷喷涂工艺制备涂层时,通过调节原料粉末、气体种类、喷涂距离及气体压力和温度等参数,可改变涂层结构与性能^[39-42]。Yin等^[43]以FeCoNiCrMn高熵合金粉末为原料,以6082Al合金为基材,以可增强高熵合金颗粒塑性变形和沉积的氦气为推进气体,使用CS成功制备HEA涂层。结果发现,冷喷涂制备出的高熵合金涂层相当致密并且磨损率低,为 $(4.76 \pm 0.22) \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, HEA粉末和HEA涂层均为fcc单相并且涂层中没有发现相变和氧化的现象,同时伴随着晶粒细化现象。Lehtonen等^[44]成功使用N₂作为推进气体喷涂出高熵CrFeNiMn等原子合金涂层,发现在不同的送粉速率和气体压力下,得到的涂层厚度范围为230~490 μm,孔隙率为3%~10%。并且,冷喷涂使高熵合金粉末的硬度提高约25%。雾化后的粉末由fcc相和少量bcc相组成,但在涂层中无法识别到bcc相。王琳婷等^[45]采用CS和超音速火焰喷涂(HVOF)在35CrMo钢基体上制备了FeCoCrNiMn高熵合金涂层,使用模拟海水钻井液作为腐蚀介质,系统探究了两种喷涂工艺所得涂层分别在15, 30和45 d不同浸泡周期下的耐腐蚀性能。结果表明,HVOF涂层孔隙率约1.4%,较CS涂层更高;并且CS涂层未发生相变,而HVOF涂层中会出现新衍射峰。此外,CS工艺制备的FeCoCrNiMn高熵合金涂层平均硬度为317.1HV0.1,最大硬度为324.7HV0.1,显著高于基体材料及HVOF涂层。

表3 冷喷涂工艺参数对涂层性能的影响

Table 3 Influence of cold spraying process parameters on coating performance

工艺参数	对涂层的影响	参考文献
原料粉末特性	采用机械合金化(MA)粉末制备的最优冷喷涂涂层平均硬度比雾化粉末制备的涂层平均硬度高约90%	[39]
气体种类	氦气、氮气和氩气等,如氦气具有较高的热导率和较低的分子量,能使粒子获得更高的速度,有利于形成致密涂层	[40]
喷涂距离	调节喷涂距离能使涂层中Al ₂ O ₃ 颗粒大小和含量改变,进而使铜颗粒变形量变化,最终影响涂层力学性能。当喷涂距离为15 mm时,涂层力学性能最佳	[41]
气体压力和温度	随着气体压力和温度升高,涂层孔隙率降低;气体压力和温度降低,涂层硬度略微下降;高孔隙率会加速基体腐蚀	[42]

2.3 激光熔覆

激光熔覆技术是一种表面改性技术,不仅熔化温度高,而且冷却速度极快、涂层的厚度可控(可达1 mm)。此外,熔覆涂层在加工过程中几乎不会对基体产生热影响,能够与基体形成稳固的冶金结合结构,表现出极高的性能优势,原理示意图如图4所示^[46]。表4为激光熔覆参数对熔覆层质量的影响。激光功率、扫描速度、送粉速度及离焦量等参数会对涂层的稀释率、宽度、高度、微观组织、硬度、相组成及变形量等产生影响,如激光功率影响熔覆层的一次和二次枝晶间距,扫描速度需兼顾合金粉末熔化程度与变形量,送粉速度会对涂层相组成产生影响,离焦量则会影响熔覆层尺寸、微观组织及硬度^[47-50]。但研究发现激光熔覆参数会相互影响,一

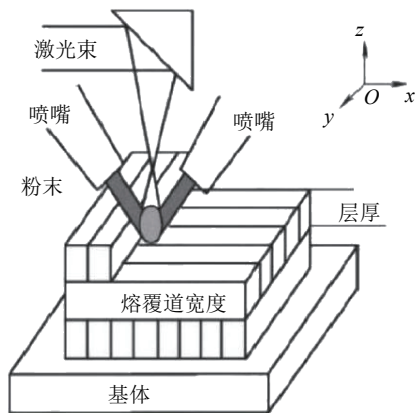


图4 激光熔覆技术的原理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of laser cladding technology^[46]

表4 激光熔覆参数对熔覆层质量的影响
Table 4 Influence of laser cladding parameters on the quality of cladding layers

参数	对涂层的影响	参考文献
激光功率	会影响熔覆层的稀释率、宽度、高度、微观组织和硬度等。如随着激光功率增大，熔覆层一次枝晶间距先增大后减小，二次枝晶间距逐渐减小	[47]
扫描速度	熔覆速率过快合金粉末来不及熔化；而熔覆速度过慢，激光作用时间较长，会使合金粉末过度熔化，损失合金粉末，增大变形量	[48]
送粉速率	送粉速率较低时，涂层中的相组成较为单一，以固溶体相为主；而当送粉速率较高时，涂层中的相组成可能会更加复杂，可能会出现更多的金属间化合物相	[49]
离焦量	一般离焦量越大，宽度和高度越大，微观组织变粗大，硬度降低	[50]

起控制着熔覆层质量，如Liang等^[51]在研究激光功率和扫描速度对AlCrFeNiW_{0.2}高熵合金涂层成形质量的影响时发现：当激光功率为1000 W、扫描速度为0.005 m/s、光斑直径为0.003 m时，AlCrFeNiW_{0.2}高熵合金涂层才会具有低稀释率(9.95%)，无气孔无裂纹等缺陷，能与Q235钢基体实现良好的冶金结合，表现出优异的成形质量；但当扫描速度过大(0.008 m/s)，激光功率为300 W或1000 W时，涂层会产生熔融不足现象，涂层质量较差。2010年，Zhang等^[52]采用激光熔覆技术成功制备了NiCoFeCrAl₃系高熵合金涂层，该涂层呈现出简单的面心立方结构，微观组织主要由柱状晶粒和等轴晶粒组成，合金元素分布均匀并且该涂层的显微硬度达到800HV0.5，相较于电弧熔炼技术制备出的相近成分高熵合

金，硬度提升了50%，展现出显著的性能优势。此后，越来越多的研究者开始利用激光熔覆技术制备HEAs涂层，以获得高硬度与高耐磨性的HEA涂层。陈岁元等^[53]通过优化激光熔覆工艺参数，成功制备出了FeAlCrNiSiC高熵合金涂层。该合金涂层具有简单的晶体结构，涂层内部呈现条状等轴晶与网状枝晶交织的组织形态，还具有极高的硬度。Guan等^[54]在商业纯锆表面成功制备出NbTaTiZr和TaTiZr两种中熵合金涂层。经测试，NbTiZr涂层的硬度达到(360±18) HV，NbTaTiZr涂层的硬度为(430±28) HV，分别是商业纯锆基材硬度[(196±4) HV]的1.8倍和2.2倍。在磨损性能方面，NbTiZr和NbTaTiZr涂层展现出优异的耐磨性，其比磨损率仅为商业纯锆基体的17%和6%，相较于原始基材，涂层的耐磨性能得到显著提升。Chen等^[55]在钢基板表面制备具备fcc和bcc晶体结构的Fe₆AlCoCrNi中熵合金涂层，发现随着环境温度升高(573 K)，中熵合金涂层的磨损机制发生改变，由磨粒磨损逐渐转变为氧化磨损。并且在不同温度与载荷工况下，中熵合金涂层的磨损率始终显著低于钢基材。

2.4 物理气相沉积

物理气相沉积(PVD)是一种在材料表面制备涂层或薄膜的技术，它利用气相中的物理过程，将气态物质转化为固态沉积物并附着在基体表面，从而实现材料表面性能的改善和优化，图5为PVD过程示意图^[56]。利用该技术制备的涂层，厚度通常控制在数百纳米至几微米的范围，并且使用该技术制备的涂层具有柱状组织、bcc/fcc固溶体或非晶相，硬度极高。2017年，Liao等^[57]采用磁控溅射技术制备了CoCrFeNiAl_{0.3}薄膜，通过控制沉积时间获得不同厚度的薄膜。薄膜厚度与沉积时间呈线性正相关，呈现纳米晶结构特征，晶粒尺寸约为10 nm，表面均匀，具有(111)取向的织构和面心立方纳米晶结构；力学性能方面，该薄膜的弹性模量约为191 GPa，与块体单晶材料相当，而纳米硬度达11.2 GPa，约为块体单晶对应值的4倍。2018年，Gao等^[58]通过双光子光刻(TPL)制备聚合物纳米晶格，再以射频磁控溅射沉积了80 nm厚HEA薄膜，构建复合纳米晶格。压缩比强度达0.032 MPa·m³/kg，密度低于1000 kg/m³，展现出优异力学性能。Wang等^[59]采用磁控溅射技术在

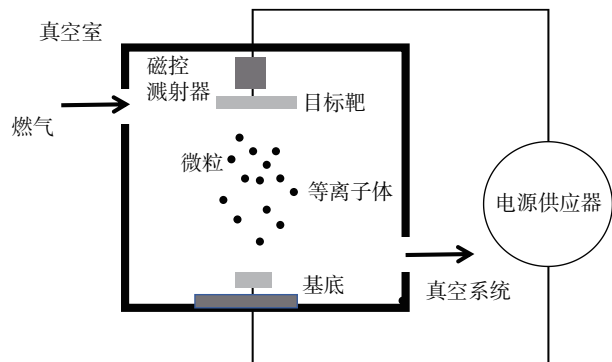


图5 PVD磁控溅射方法示意图

Fig. 5 Schematic diagram of PVD magnetron sputtering method^[56]

304钢上成功制备了CrNbTiMoZr合金涂层,该涂层纳米硬度达到9.7 GPa,具有优异的耐磨损性能。

在物理气相沉积技术中,脉冲激光沉积(PLD)可在反应性背景气体的高压环境下工作,制备特定材料时更具优势。表5为脉冲激光沉积工艺参数对涂层性能的影响^[60-62]。Lu等^[63]通过PLD技术在硅衬底制备的CoCrFeNiAl_{0.3}高熵合金薄膜,表面存在纳米颗粒,纳米硬度最高达7.66 GPa,约为块体的3倍,耐腐蚀性优于316L不锈钢,且沉积2 h时力学性能最优。而Feng等^[64]制备出WNbMoTaV非晶高熵合金薄膜,其表面光滑,具有高电阻率和优异的耐腐蚀性,腐蚀电流密度为0.088 μA/cm²。

表5 脉冲激光沉积技术工艺参数对性能的影响

Table 5 Influence of process parameters of pulsed laser deposition technology on coating properties

参数	对涂层的影响	参考文献
激光能量密度	较高激光密度可能使靶材原子获得更多能量,从而以更高的动能沉积到基体表面,影响涂层的结晶度和致密度	[60]
气体压力	较高的背景气体压力会增加原子与气体分子的碰撞概率,使原子的平均自由程减小,导致原子在到达衬底前能量损失增多,影响涂层的生长速率和结构	[61]
衬底温度	相同温度下,原子的迁移和排列方式不同,可能导致涂层形成不同的晶体结构和生长取向	[62]

2.5 电火花沉积

电火花沉积技术是利用瞬间的高能量脉冲放电,在极短时间内将电极材料熔覆到基体表面,能量利用率较高,图6为其原理示意图^[65]。由于每次放电时间短,且作用区域小,因此整体能耗相对较

低。表6为电火花沉积工艺参数对涂层性能的影响^[66-69]。Manea等^[70]运用电火花沉积技术,采用多层沉积的方法,最终在316L不锈钢基底获得厚度约20 μm的HfNbTaTiZ致密涂层。微观结构分析表明,涂层主要为bcc相,含少量fcc相,尽管沉积样品表面存在细小的裂纹,但在衬底和涂层界面附近没有气孔存在,这使得涂层与基材间有较强的结合力。并且与基体相比,涂层的硬度有所提高。Yan等^[71]在A516钢基底上原位制备CrFeCoNi中熵合金涂层。基体和涂层分别具有bcc相和fcc相,并且基体中存在等轴晶粒,涂层中存在柱状晶粒。基体显微硬度为(186.0±3.5) HV,涂层的显微硬度为(331.5±18.9) HV,远高于铸态和电弧熔态CrFeCoNiMEA,并且CrFeCoNi合金涂层比钢基体具有更高的耐磨性,比磨损率降低95.56%,在性能上更具优势。张建斌等^[72]使用电火花沉积技术在304不锈钢表面成功制备了AlCrNiFeTi高熵合金涂层。结果表明,AlCrNiFeTi电极与涂层以bcc1和bcc2固溶体为主,电极呈树枝晶结构。涂层厚约为59.67 μm,无宏观缺陷,最大显微硬度为

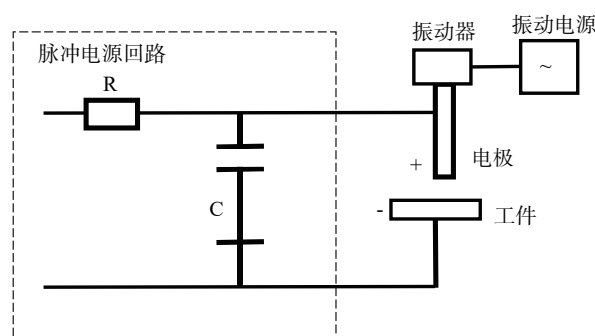


图6 电火花沉积技术原理图

Fig. 6 Schematic diagram of electrical spark deposition technology^[65]

表6 电火花沉积工艺参数对性能的影响

Table 6 Influence of electrical discharge deposition process parameters on coating properties

参数	对涂层的影响	参考文献
能量输入	能量输入与沉积层缺陷负相关,能量输入增加,沉积层缺陷减少	[66]
脉冲频率	频率越高,硬度、耐磨性、厚度均增大,但大于600 Hz后厚度趋于饱和	[67-68]
电极	电极材料会影响涂层耐磨性;直径、转速、厚度影响沉积率	[69]

587.3HV0.2, 是基材的2.45倍。当载荷显著增大时磨损机制转变, 当摩擦载荷为5N时, 磨损率为 $1.213 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 摩擦因数为0.446, 较基材的磨损率减小了约28.3%。

3 总结与展望

本文以中高熵合金的性能优势为切入点, 分析了制备过程中的技术难点, 阐述了不同元素以及不同制备工艺对中高熵合金涂层组织和性能的影响。

热喷涂能在基体表面快速形成涂层, 适用于大面积的涂层制备, 如大型船舶的船体防腐涂层作业, 但该方法存在孔隙率难以精准控制的问题, 需进一步探索新型的后处理工艺来封闭孔隙。

冷喷涂法能有效避免涂层因相变产生的缺陷, 孔隙率低且涂层硬度大幅提升, 常用于对热敏感材料的涂层制备。但该方法高度依赖昂贵的氦气作为加速气体, 成本较高, 后续研究可聚焦于寻找性能接近的低成本替代气体或优化气体循环利用系统。

激光熔覆技术的结合力高, 且能显著提高涂层硬度, 在模具表面强化、航空发动机叶片修复等应用场景中具有重要价值, 不过该技术对激光功率、扫描速度、光斑直径等参数极度敏感, 需要借助先进的传感器与自动化控制系统, 实现参数的实时监测与精准调控。

气相沉积法能够制备出纳米级别的致密涂层, 涂层厚度均匀、表面光洁度高, 在微电子器件、光学元件等领域应用广泛, 其厚度通常较薄, 限制了其在一些对涂层厚度有较高要求场景中的应用, 且涂层的摩擦系数受沉积过程中的电流、沉积距离等因素调控, 过程较为复杂, 后续研究可探索新型的沉积工艺与设备, 提高涂层生长速率与厚度控制精度。

电火花沉积技术能耗低, 能在基体表面形成致密的涂层, 对提高基体的耐磨性能、耐蚀性能有一定效果, 常用于机械零件的表面修复与强化, 然而该技术在沉积过程中易产生微裂纹, 影响涂层的长期稳定性与服役寿命, 需要深入研究放电参数与涂层微观结构的关系, 开发裂纹抑制技术。

目前, 虽然该领域已积累了丰富的研究成果, 但研究内容大多围绕工艺参数对材料性能的影响展开,

多数研究聚焦单一参数, 如功率、速度对性能的影响, 缺乏多参数耦合效应的系统分析, 在工艺参数优化、工艺长期稳定性验证等方面仍存在不足, 且对相关机理的应用研究相对匮乏。并且相较于高熵合金, 中熵合金的成分设计、涂层制备工艺及服役性能研究仍处于起步阶段, 其在塑性加工领域的潜力尚未充分挖掘。作为极具发展潜力的新材料, 中高熵合金涂层需突破工艺优化、界面结构设计以及长期可靠性验证等关键技术瓶颈, 拓宽应用范围。

参考文献:

- [1] 黄绍服, 曾祥领, 彭振, 等. 高熵合金涂层研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(7): 876-883.
- [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] TSAI M H, YEH J W. High-entropy alloys: a critical review [J]. *Materials Research Letters*, 2014, 2(3): 107-123.
- [4] TSAI K Y, TSAI M H, YEH J W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(13): 4887-4897.
- [5] LI D Y, LIAW P K, ZHANG Y, et al. Mechanical behavior of Al₁CoCrFeNi high-entropy-alloy rods in a wide temperature range [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2025, 927: 148037.
- [6] LIN M Z, XIAO X, XU C H, et al. A nanostructured TiZrNbTaMo high-entropy alloy thin film with exceptional corrosion properties for biomedical application [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 684: 161859.
- [7] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys: a review [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(19): 3092-3128.
- [8] 刘俊鹏, 陈浩, 张弛, 等. 高熵合金的低温塑性变形机制及强韧化研究进展 [J]. *金属学报*, 2023, 59(6): 727-743.
- [9] 周士朝. Al-Cr-Fe-Ni系高熵合金线材组织及力学行为研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2023: 3-4.
- [10] 范世超, 廖振龙, 李柔珊, 等. Mo元素对Al_{0.5}CrFeCoNiMo_{0.5}高熵合金组织结构、力学性能和腐蚀行为的影响 [J]. *材料工程*, 2024, 52(1): 118-127.

- [11] 邵霞, 张云鹏, 周航. 粉末冶金制备 AlCrFeNi₄CoCuTi 高熵合金的组织及性能研究 [J]. 铸造技术, 2013, 34(3): 283-285.
- [12] GEROLD V, KARNTHALER H P. On the origin of planar slip in f.c.c. alloys [J]. Acta Metallurgica, 1989, 37(8): 2177-2183.
- [13] 张琳冰, 王军, 闫娜, 等. 低层错能 CrCoNi 基(中)高熵合金的强化方法研究 [J]. 铸造技术, 2024, 45(2): 99-113.
- [14] 何海燕, 宋温丽. 含 Cu 高熵合金的组织结构和力学性能分析 [J]. 铜业工程, 2023(2): 34-43.
- [15] 陈旭, 胡佳宜, 张彦, 等. 铬对 (CuFeNiMn)_{1-x}Cr_x 高熵合金显微组织与腐蚀性能的影响研究 [J]. 湘潭大学学报(自然科学版), 2020, 42(3): 24-31.
- [16] 尹荣, 章立钢. Al 含量对 FeNiCoCrVAl 高熵合金组织和力学性能的影响 [J]. 矿冶工程, 2024, 44(3): 170-175.
- [17] WU T, CHEN Y X, SHI S Q, et al. Effects of W alloying on the lattice distortion and wear behavior of laser cladding AlCoCrFeNiW_x high-entropy alloy coatings [J]. Materials, 2021, 14(18): 5450.
- [18] XIAO X, LIN M Z, XU C H, et al. An efficient approach to develop and screen out high-entropy alloy composition with high performance for biomedical application [J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 478: 130504.
- [19] WANG T L, KHAN M A, FENG C S, et al. Parallel preparation of multi-component alloys with composition gradient distribution and their nonlinear microstructures and mechanical properties [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 921: 166159.
- [20] ZHANG Y. Preparation Methods of High-Entropy Materials [M]. Singapore: Springer Singapore, 2019: 65-75.
- [21] ZHANG L S, MA G L, FU L C, et al. Recent progress in high-entropy alloys [J]. Advanced Materials Research, 2013, 631/632: 227-232.
- [22] 张晗, 艾云龙, 陈卫华, 等. 难熔高熵合金研究进展 [J]. 功能材料, 2021, 52(4): 4062-4070.
- [23] 关浩天. 钎合金表面激光熔覆制备 CrHfNbTaTiZr 系难熔中/高熵合金涂层及组织性能研究 [D]. 重庆: 重庆理工大学, 2021: 10-11.
- [24] 董建勇. 工艺参数对 Ni/Fe 金属热喷涂影响的分子动力学研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021: 2.
- [25] MIHOOB M M, MOHAMMED H G, ALBARODY T M B, et al. Optimal process parameters for a thermal-sprayed molybdenum-reinforced zirconium diboride composite on a dummy substrate [J]. Energies, 2022, 15(24): 9415.
- [26] 李赞, 张长胜, 马涛, 等. 基于 CGSOA-BPNN 优化 AlCoCrNiFe 高熵合金涂层等离子喷涂工艺参数 [J]. 表面技术, 2022, 51(1): 311-324.
- [27] 陈琳, 张三平, 周学杰. 热喷涂涂层孔隙率的降低方法 [J]. 热加工工艺, 2004, 33(2): 52-54.
- [28] ZHANG X C, XU B S, XUAN F Z, et al. Porosity and effective mechanical properties of plasma-sprayed Ni-based alloy coatings [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(8): 4362-4371.
- [29] 邓春明, 周克崧, 刘敏, 等. 低压等离子喷涂氧化铝涂层的特性 [J]. 无机材料学报, 2009, 24(1): 117-121.
- [30] SETHI A K. Studies on hard surfacing of structural steel by gas thermal spraying process [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 21: 1436-1440.
- [31] LU Y H, LIU M J, YANG G J, et al. Layer structure formation induced by in situ deposit surface temperature under different scanning methods during thermal spraying [J]. Surface Science and Technology, 2023, 1(1): 24.
- [32] 辛蔚, 王玉江, 魏世丞, 等. 热喷涂制备高熵合金涂层的研究现状与展望 [J]. 工程科学学报, 2021, 43(2): 170-178.
- [33] WANG Y M, XIE L, WU X L, et al. Microstructure and tribological properties of FeCoCrNi high-entropy alloy coatings fabricated by atmospheric plasma spraying [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, 32(8): 3475-3486.
- [34] 曹甫洋, 王浩权, 季谦, 等. 大气等离子喷涂 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的耐海水腐蚀与磨损性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(6): 1529-1537.
- [35] MEHMOOD K, UMER M A, MUNAWAR A U, et al. Microstructure and corrosion behavior of atmospheric plasma sprayed NiCoCrAlFe high entropy alloy coating [J]. Materials, 2022, 15(4): 1486.
- [36] LIAO W B, WU Z X, LU W J, et al. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy coatings by detonation spraying [J]. Intermetallics, 2021, 132: 107138.
- [37] WU Z X, HE M J, FENG C S, et al. Effects of annealing on the microstructures and wear resistance of CoCrFeNiMn high-entropy alloy coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2022, 31(4): 1244-1251.

- [38] KAFLE A, SILWAL R, KOIRALA B, et al. Advancements in cold spray additive manufacturing: process, materials, optimization, applications, and challenges [J]. *Materials*, 2024, 17(22): 5431.
- [39] SHARMA D, BORUAH D, AMEEN A, et al. Optimizing cold spray parameters for high entropy alloy coatings using taguchi and box-behnken design approaches for mechanically alloyed powder [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2024, 33(7): 2278-2297.
- [40] WU D, XU Y X, LI W Y, et al. Process optimisation of cold spray additive manufacturing of FeCoNiCrMn high-entropy alloy [J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2023, 28(7): 540-547.
- [41] 冯力, 关畅, 畅继荣, 等. 喷涂距离对铝基体上低压冷喷涂铜涂层的影响 [J]. *热加工工艺*, 2020, 49(6): 94-97.
- [42] SAMAREH B, DOLATABADI A. A three-dimensional analysis of the cold spray process: the effects of substrate location and shape [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, 16(5): 634-642.
- [43] YIN S, LI W Y, SONG B, et al. Deposition of FeCoNiCrMn high entropy alloy (HEA) coating *via* cold spraying [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2019, 35(6): 1003-1007.
- [44] LEHTONEN J, KOIVULUOTO H, GE Y L, et al. Cold gas spraying of a high-entropy CrFeNiMn equiatomic alloy [J]. *Coatings*, 2020, 10(1): 53.
- [45] 王琳婷, 朱丽娜, 李润杰, 等. 冷喷涂和超音速火焰喷涂 FeCoCrNiMn 高熵合金涂层的耐腐蚀性能对比研究 [J]. *机械工程学报*, 2024, 60(14): 117-125.
- [46] 张国昌, 吕杰, 宋宝强, 等. 激光熔覆涂层硬度强化研究进展 [J]. *制造技术与机床*, 2023(12): 65-72.
- [47] 林冉, 舒林森, 董月, 等. 激光功率和扫描速度对熔覆组织与性能的影响 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(19): 1914004.
- [48] WANG H J, ZHANG W, PENG Y B, et al. Microstructures and wear resistance of FeCoCrNi-Mo high entropy alloy/diamond composite coatings by high speed laser cladding [J]. *Coatings*, 2020, 10(3): 300.
- [49] GAO Q, LIU H, CHEN P J, et al. Multi-objective optimization for laser cladding refractory MoNbTiZr high-entropy alloy coating on Ti₆Al₄V [J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 161: 109220.
- [50] 刘凡, 吉绍山, 傅戈雁, 等. 三光束激光熔覆工艺参数对熔覆层几何特征影响 [J]. *机械工程学报*, 2020, 56(15): 227-237.
- [51] LIANG H, LIU J H, SUN L K, et al. Optimization of the forming quality of a laser-cladded AlCrFeNiW_{0.2} high-entropy alloy coating [J]. *Coatings*, 2023, 13(10): 1744.
- [52] ZHANG H, HE Y Z, PAN Y, et al. Synthesis and characterization of NiCoFeCrAl₃ high entropy alloy coating by laser cladding [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 97/98/99/100/101: 1408-1411.
- [53] 陈岁元, 徐世海, 王力, 等. 激光熔覆 FeAlCrNiSiC 高熵合金涂层研究 [J]. *应用激光*, 2015, 35(1): 7.
- [54] GUAN H T, CHAI L J, WU J Y, et al. Laser-clad Nb(Ta)TiZr medium-entropy alloy coatings on pure Zr sheet: Microstructural characteristics, hardness and wear resistance [J]. *Intermetallics*, 2022, 143: 107498.
- [55] CHEN K, PAN H B, WU M Y, et al. Wear-resistant Fe₆AlCoCrNi medium-entropy alloy coating made by laser cladding [J]. *Metals*, 2022, 12(10): 1686.
- [56] BAPTISTA A, SILVA F J G, PORTEIRO J, et al. On the physical vapour deposition (PVD): evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications [J]. *Procedia Manufacturing*, 2018, 17: 746-757.
- [57] LIAO W B, LAN S, GAO L B, et al. Nanocrystalline high-entropy alloy (CoCrFeNiAl_{0.3}) thin-film coating by magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2017, 638: 383-388.
- [58] GAO L B, SONG J, JIAO Z B, et al. High-entropy alloy (HEA)-coated nanolattice structures and their mechanical properties [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(1): 1700625.
- [59] WANG J J, KUANG S F, YU X, et al. Tribo-mechanical properties of CrNbTiMoZr high-entropy alloy film synthesized by direct current magnetron sputtering [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 403: 126374.
- [60] GUO H M, WANG X, DUPUY A D, et al. Growth of nanoporous high-entropy oxide thin films by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Materials Research*, 2022, 37(1): 124-135.
- [61] MAFFINI A, ORECCHIA D, PAZZAGLIA A, et al. Pulsed laser deposition of carbon nanofoam [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 599: 153859.
- [62] 郑林辉, 朱俊, 刘小辉, 等. 脉冲激光沉积法制备 ZnSnO₃ 薄膜 [J]. *电子元件与材料*, 2016, 35(6): 48-51.
- [63] LU T W, FENG C S, WANG Z, et al. Microstructures

and mechanical properties of CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy thin films by pulsed laser deposition [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 72-79.

[64] FENG C S, LU T W, WANG T L, et al. A novel high-entropy amorphous thin film with high electrical resistivity and outstanding corrosion resistance [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021, 34(11): 1537-1545.

[65] 李晓迪, 程战, 邹斌华, 等. 电火花沉积技术研究现状及发展趋势 [J]. *电加工与模具*, 2024(增刊1): 18-25.

[66] RENNA G, LEO P, CASAVOLA C. Effect of ElectroSpark process parameters on the WE43 magnesium alloy deposition quality [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(20): 4383.

[67] 洪翔, 冯柯, 谭业发, 等. 工艺参数对 TC11 钛合金表面电火花沉积 TiN 涂层显微组织和磨损性能的影响 [J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2017, 27(8): 1767-1776.

[68] 郭策安, 赵宗科, 赵爽, 等. 电火花沉积 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层的高速摩擦磨损性能 [J]. *材料导报*, 2019, 33(9): 1462-1465.

[69] 王顺, 韩红彪, 李世康, 等. 基于正交试验的圆柱电极参数对电火花沉积质量影响分析 [J]. *焊接学报*, 2021, 42(7): 37-43, 100.

[70] MANEA C A, SOHACIU M, STEFĂNOIU R, et al. New HfNbTaTiZr high-entropy alloy coatings produced by electrospark deposition with high corrosion resistance [J]. *Materials*, 2021, 14(15): 4333.

[71] YAN J H, ZHANG K P, ZHOU N Y, et al. In-situ CrFeCoNi medium entropy alloying coating *via* electrospark powder deposition [J]. *Surface Engineering*, 2024, 40(6): 815-825.

[72] 张建斌, 南志远, 朱程, 等. AlCrNiFeTi 高熵合金涂层的电火花沉积制备与摩擦磨损性能 [J]. *材料工程*, 2024, 52(1): 183-192.

Advances in Preparation Process of Medium and High Entropy Alloy Coatings

WANG Caorui^{1,2}, XU Shanna¹, MA Zhenduo²

(1. *College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China*; 2. *Xi'an Rare Metal Materials Institute Co., Ltd., Xi'an 710016, China*)

Abstract: With unique multi-principal element alloy system, medium and high entropy alloys exhibit a series of outstanding comprehensive properties: not only do they possess high strength and hardness, but they also have strong wear resistance and good chemical stability. In high-temperature environments, medium and high entropy alloys can still maintain stable structures and properties, and have excellent oxidation resistance. These properties make them widely used in aerospace, electronic processes, mechanical engineering and other fields. Due to the precise formula and uniform mixing of multiple elements involved in preparation of medium and high entropy alloys, there are extremely high requirements for purity of raw materials and accuracy of composition contents. At the same time, during the smelting process, in order to prevent problems such as composition segregation and non-uniform microstructure in medium and high entropy alloys, it is necessary to precisely control smelting parameters to ensure uniformity of the alloy composition and stability of the microstructure. This review sorted out a large number of domestic and international literatures. It summarized composition design of medium and high entropy alloys, and discussed preparation process of medium and high entropy alloy coatings and influence of process parameters on coating quality, providing references for innovation in material composition and structure of medium and high entropy alloy coatings.

Key words: medium and high entropy alloy; preparation method; influence paramete; microstructure; mechanical property

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.01.010

引文格式: 王曹蕊, 胥珊娜, 马振铎. 中高熵合金涂层制备工艺的研究进展[J]. *铜业工程*, 2026(1): 111-120.
WANG Caorui, XU Shanna, MA Zhenduo. Advances in preparation process of medium and high entropy alloy coatings [J]. *Copper Engineering*, 2026(1): 111-120.