

文章编号:1006-2467(2022)12-1675-13

DOI: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2021.201

# 激光熔覆 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金 涂层的微观组织及性能

刘昊<sup>1,2</sup>, 孙世峰<sup>1</sup>, 李晓佳<sup>1</sup>, 郝敬宾<sup>1</sup>, 杨海峰<sup>1</sup>

(1. 中国矿业大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116;

2. 江苏省矿山智能采掘装备协同创新中心, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 45 钢存在耐磨性能及耐蚀性能较差等问题. 采用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> ( $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ) 高熵合金涂层, 研究了 Mo 元素对高熵合金涂层的微观组织和性能的影响. 结果表明: CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层由单一的面心立方 (FCC) 固溶体组成. 含 Mo 元素涂层微观结构为典型的枝晶和枝晶间结构, 这是熔池在凝固过程中的非均质形核现象导致的. 涂层的显微硬度随  $x$  值的增大而升高, 其中 Mo<sub>1.00</sub> 涂层硬度最高为 2.391 GPa, 定量计算表明固溶强化是显微硬度提升的主要原因. 随着 Mo 质量分数的升高, 磨损机制从黏着磨损演变为磨粒磨损和氧化磨损. 其中, Mo<sub>1.00</sub> 涂层具有最低的体积磨损率 ( $0.68 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ ). 根据点缺陷模型理论分析了涂层钝化对耐蚀性能的影响. 添加 Mo 元素提升了涂层钝化行为的脱水速率, 使得氧化物层变厚, 进而提升了涂层的耐蚀性. 涂层的腐蚀机制为晶间腐蚀, Mo<sub>0.75</sub> 涂层具有最小的自腐蚀电流密度和最正的自腐蚀电位, 分别为  $3.69 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  和  $-0.432 \text{ V}$ .

**关键词:** 激光熔覆; 高熵合金; 显微硬度; 磨损机制; 腐蚀机制

**中图分类号:** TN 249; TG 174 **文献标志码:** A

## Microstructure and Properties of CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> High-Entropy Alloy Coating by Laser Cladding

LIU Hao<sup>1,2</sup>, SUN Shifeng<sup>1</sup>, LI Xiaojia<sup>1</sup>, HAO Jingbin<sup>1</sup>, YANG Haifeng<sup>1</sup>

(1. School of Mechatronic Engineering, China University of Mining and Technology,

Xuzhou 221116, Jiangsu, China; 2. Jiangsu Province and Education Ministry Co-Sponsored Collaborative Innovation Center of Intelligent Mining Equipment, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

**Abstract:** 45 steel has the problems of low wear resistance and poor corrosion resistance. CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> ( $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ) high-entropy alloy coating was prepared on 45 steel by laser cladding. The influence of Mo on the microstructure and properties of coating were explored in detail. The results show that the CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coating is composed of a single face-centered cubic (FCC) solid-solution phase. The microstructure of the Mo-containing coating is a typical dendritic and interdendritic structure, which is caused by the heterogeneous nucleation of the molten pool during the

收稿日期: 2021-06-07

基金项目: 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD)

作者简介: 刘昊 (1985-), 男, 江苏省徐州市人, 博士, 副教授, 从事激光熔覆技术及数值仿真方面的研究.

通信作者: 杨海峰, 男, 副教授; E-mail: hfyang@cumt.edu.cn.

solidification process. The microhardness of the coating increases with the increase of  $x$ , and the maximum microhardness of the  $\text{Mo}_{0.00}$  coating is 2.391 GPa. Quantitative calculations show that solution strengthening is the main reason for the increase of microhardness. With the increase of Mo mass fraction, the wear mechanism evolves from adhesive wear to abrasive wear and oxidative wear. The  $\text{Mo}_{0.00}$  coating has the lowest volume wear rate ( $0.68 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ). The influence of the passivation process on the corrosion resistance of coating was analyzed based on the point defect model theory. The addition of the Mo element increases the dehydration rate of the passivation behavior of coating, which makes the oxide layer thicker, and thereby improving the corrosion resistance of coating. The corrosion mechanism of coatings is intergranular corrosion.  $\text{Mo}_{0.75}$  coating has the smallest self-corrosion current density and the most positive self-corrosion potential, which are  $3.69 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  and  $-0.432 \text{ V}$ , respectively.

**Key words:** laser cladding; high-entropy alloys; microhardness; wear mechanism; corrosion mechanism

45 钢作为中碳优质结构钢,在机械工程领域得到了广泛应用<sup>[1]</sup>,但是在实际应用过程中,机械零部件往往承受严重的交变载荷,极易产生磨损,从而导致零部件的失效<sup>[2]</sup>。此外,在一些复杂潮湿的工况下,还会产生零部件腐蚀失效<sup>[3]</sup>。目前激光熔覆技术作为一种清洁的再制造技术受到了广泛关注,激光熔覆技术以其低稀释率、良好的冶金结合、组织致密等优点,得到广泛的研究与应用<sup>[4]</sup>。采用激光熔覆技术对受损零部件进行再制造,能够达到修复如新、修旧胜新的目的。

高熵合金(HEA)是由 5 种或 5 种以上元素以等原子比或近原子比组合而成的合金<sup>[5]</sup>。其独特的高混合熵特性能够使合金形成简单的固溶体,如面心立方(FCC)固溶体、体心立方(BCC)固溶体、密排六方(HCP)固溶体,减少了金属间化合物相的产生。这使其具有高耐磨性能、耐蚀性能、拉伸性能等优异特性<sup>[6-8]</sup>。其中 CoCrFeMnNi 作为研究较早的高熵合金,又称为 Cantor 合金,是由单一的 FCC 固溶体相组成,具有良好的塑性和韧性,但是其硬度和耐磨性能较差限制了其应用<sup>[9]</sup>。Kumar 等<sup>[10]</sup>研究了 Al 元素对 CoCrFeMnNi 高熵合金的影响。结果显示,Al 原子的引入将导致高熵合金由单一的 FCC 固溶体向 FCC 和 B2 相转变。同时,Al 原子的引入提升了高熵合金的屈服强度和显微硬度。当 Al 元素的原子分数从 0 增加至 10% 时,高熵合金的显微硬度值由 1.3 GPa 增长至 2.2 GPa。Stepanov 等<sup>[11]</sup>研究了 V 元素添加对 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层的组织及性能的影响,发现沉淀相的产生与 V 元素的质量分数紧密相关,沉淀相的产生使得涂层硬度和屈服强度得到了显著的提升。Wang 等<sup>[12]</sup>探究了 Ti 元素对 CoCrFeMnNi 高熵合金涂层的影响,发现随着 Ti 元素质量分数的增加,高熵合金的相组成

由单一的 FCC 相转变为 FCC + Laves +  $\sigma$  相,提高了 HEA 的强度和耐磨性。有研究报道将合金元素 Mo 加入不锈钢中,可增强钢的钝化作用,从而提高钢的耐蚀性能<sup>[13-14]</sup>。一些学者对 Mo 元素能否提升涂层的耐蚀性能进行了相关研究。Chou 等<sup>[15]</sup>向  $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$  高熵合金中添加 Mo 元素,研究了 Mo 元素对高熵合金在 1 mol/L NaCl 溶液中腐蚀行为的影响。Wang 等<sup>[16]</sup>研究了 Mo 作为添加剂对 CoCrFeNi 高熵合金涂层在 3.5% NaCl 溶液中耐蚀性的影响。研究发现,随着 Mo 元素质量分数的增加,高熵合金的耐蚀性逐渐提高。X 射线光电谱(XPS)分析表明,掺杂 Mo 原子的高熵合金钝化膜的主要成分为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}_3$ ,并且其强度随着 Mo 元素质量分数的增加呈增长趋势,提升了钝化膜的稳定性。但是过量的 Mo 元素会降低涂层的抗腐蚀能力<sup>[13]</sup>。因此有必要研究 Mo 元素添加量对高熵合金涂层的耐磨及耐蚀性能的影响,这对于制备具有优异性能的高熵合金涂层具有一定指导意义。

本文采用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了  $\text{CoCrFeMnNiMo}_x$  高熵合金涂层,探索了 Mo 元素对  $\text{CoCrFeMnNiMo}_x$  高熵合金涂层的微观组织和性能影响。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验材料

实验基材选用长、宽、高分别为 100 mm、100 mm、10 mm 的 45 钢,本实验采用气雾化的 CoCrFeMnNi 高熵合金粉末以及质量分数大于 99.5% 的 Mo 金属单质粉末作为熔覆材料,粉末粒径为 45~150  $\mu\text{m}$ ,基材及高熵合金粉末的化学成分如表 1 所示。



表 1 45 钢及 CoCrFeMnNi 高熵合金粉末的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of 45 steel and CoCrFeMnNi high-entropy alloy

材料	元素	质量分数/%	材料	元素	质量分数/%
45 钢	C	0.42~0.50	CoCrFeMnNi 粉末	Co	20.11
	Mn	0.60~0.90		Cr	18.87
	P	≤0.04		Fe	20.47
	S	≤0.05		Mn	18.99
	Fe	余量		Ni	21.56

## 1.2 实验方法

采用 BSA224S-CW 型电子天平按照物质的量比例进行称重,将粉末置于 YXQM-2L 型行星式球磨机对合金粉末进行真空球磨处理,混合后粉末在真空干燥箱中干燥 15 h,以保证粉末的流动性.采用光纤耦合半导体连续激光器(HWL-1500)进行激光熔覆,波长范围为 910~1 050 nm,光束乘积参数(BPP)为 0.1 mm·rad,准直焦距( $f_c$ )为 100 mm,聚焦焦距( $f$ )为 250 mm,光纤直径( $d_k$ )为 0.4 mm.所用激光器的最大输出功率为 1 500 W(稳定性为±2%),送粉嘴为多路送粉,实验装置如图 1 所示.经过工艺探索选择优化后的实验参数为:激光功率为 1 500 W,工作速度为 5 mm/s,粉末输送速度为 3 g/min,光斑直径为 2.5 mm,搭接率为 60%.以气流速度 5 L/min 的纯氩气作为保护气,尽可能减少熔覆过程中的氧化.

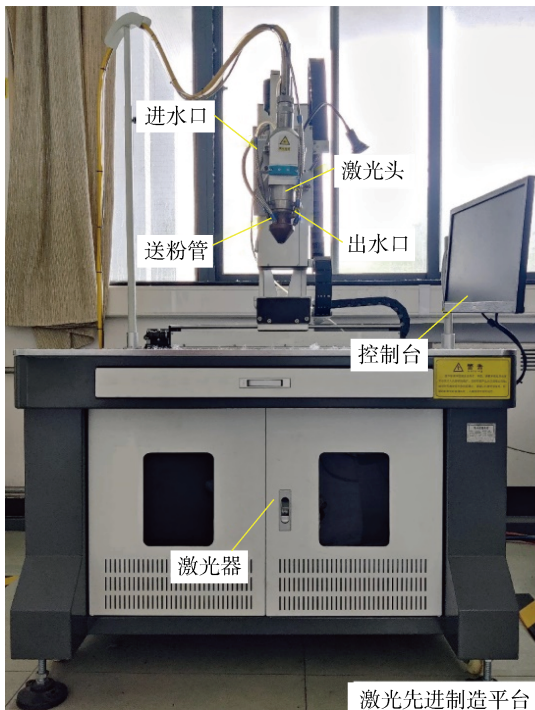


图 1 激光熔覆实验设备

Fig. 1 Laser cladding experimental machine

激光熔覆制备的 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层经简化标记为 Mo<sub>x</sub> 涂层.通过 DK7745 型电火花线切割机沿横截面切割熔覆层,并按照标准金相试样制备流程进行研磨抛光.采用超声清洗机对抛光后的试样进行 5 min 的超声清洗.采用 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advanced)对高熵合金涂层进行物相分析.XRD 测试所用的靶材为铜靶,电压为 40 kV,电流为 30 mA,衍射角度为 20°~100°.使用王水溶液(HCl 和 HNO<sub>3</sub> 的体积比为 3:1)腐蚀,腐蚀时间为 60 s.腐蚀试样横截面的微观组织采用光学显微镜(OM, Leica DM4M)和扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250)观察,并通过 EDS 分析涂层中的元素分布.采用显微硬度计(HVS-1000)测量高熵合金涂层显微硬度,取平均值作为涂层的硬度.实验在 HT-1000 型摩擦磨损试验机上进行,选用直径 4 mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球作为对磨材料,加载力 500 g,摩擦半径 4 mm,转盘速度为 500 r/min,测试时间为 30 min.涂层的电化学腐蚀性能采用电化学工作站(CHI660D)进行测试,采用三电极测量系统,高熵合金涂层试样、212 型饱和甘汞电极、290 型铂电极分别作为工作电极、参比电极及辅助电极.

## 2 组织结构分析

### 2.1 相组成分析

图 2 所示为 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的 XRD 衍射图谱,图中  $2\theta$  为峰位,  $I_r$  为衍射峰高,代表衍射强度(相对值, a. u.).图 3 所示为 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层体系的原子对混合焓、原子半径及鲍林电负性.由图 2(a)可知,CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层由单一 FCC 固溶体相构成.涂层中的相数目远少于通过吉布斯相率所预测的数目,这主要是由以下原因导致:一方面,多主元引起的高熵效应促进了固溶体相的形成;另一方面,由图 3 可知,Mo 与 Co、Cr、Fe、Mn、Ni 的原子对间的混合焓分别为 -5、0、-2、5 及 -7 kJ/mol,说明 Mo 元素与其他元素形成化学键的倾向不大,不利于金

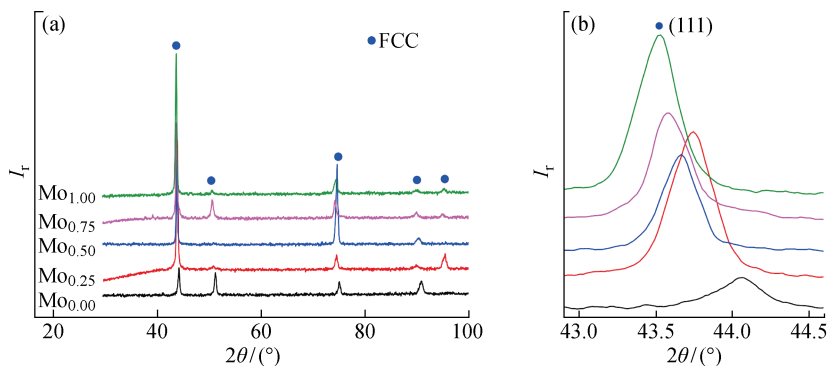


图2 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings

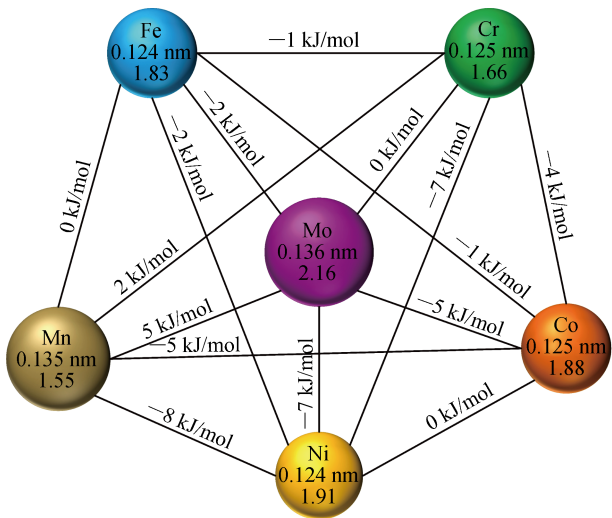


图3 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层体系的原子对混合焓、原子半径及鲍林电负性

Fig. 3 Atom-pair mixing enthalpy, atomic radius, and pauling electronegativity of the element in CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloys coatings system

属间化合物的形成。此外,Mo 元素与其他元素具有相近的原子尺寸,这不利于局部弹性应变的产生,从而形成的固溶体的晶格更稳定。由图 2(b)可知,(111)晶面衍射峰的衍射角度随着 Mo 含量的增加

而向左偏移。根据布拉格衍射定律可知,Mo<sub>0.00</sub>、Mo<sub>0.25</sub>、Mo<sub>0.50</sub>、Mo<sub>0.75</sub> 及 Mo<sub>1.00</sub> 在 (111) 晶面衍射峰的衍射角分别为 44.077°、43.746°、43.669°、43.591°以及 43.532°,计算得到的晶格常数为 0.359 0、0.359 4、0.359 6、0.359 9 及 0.360 0 nm。晶格常数的变化是由晶格应变导致,对于立方晶体,其晶格应变可以表示为

$$\epsilon = \frac{|\alpha - \alpha_0|}{\alpha_0} \quad (1)$$

式中: $\alpha$  为实际晶格常数; $\alpha_0$  为非变形晶格常数。经计算,Mo<sub>0.25</sub>、Mo<sub>0.50</sub>、Mo<sub>0.75</sub> 及 Mo<sub>1.00</sub> 对应的晶格应变变为  $1.1 \times 10^{-3}$ 、 $1.7 \times 10^{-3}$ 、 $2.5 \times 10^{-3}$  及  $2.7 \times 10^{-3}$ ,表明高熵合金涂层的固溶强化效果随着 Mo 质量分数的增加而增强。

### 2.2 微观结构分析

图 4 所示为 Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金涂层的宏观形貌及结合界面。由图 4(a)可知,Mo<sub>0.25</sub> 涂层的成型效果良好,无明显裂纹和气孔等缺陷。此外,热影响区与涂层的结合界面处存在平滑的白色光亮带,这意味着基体和涂层具有优异的冶金结合。图 4(b)为 Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金涂层结合界面区域放大图。由图可知,热影响区上方存在厚度约为 10 μm 的平面晶,同时在平面晶上方发现垂直于固液界面生长的柱状晶。晶体

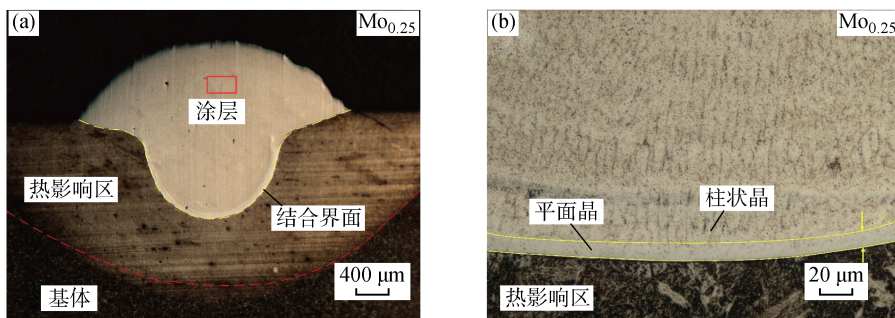


图4 Mo<sub>0.25</sub> 高熵合金涂层的宏观形貌及结合界面

Fig. 4 Macroscopic morphology and bonding interface of Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy coating

生长形貌主要与两个因素有关:温度梯度( $G$ )和凝固率( $R$ ).在激光熔覆过程中,低的散热速度使 $G$ 值很高,但 $R$ 值在底部界面接近于0,因此 $G/R$ 趋于极高.此时,晶体沿平面均匀地发展形成平面晶.随着与界面距离的增加, $R$ 变大, $G$ 变小, $G/R$ 开始下降晶体的择优生长方向与熔融池的散热方向相反.当生长端部发生过冷时,在液体/固体界面上的突出延伸进入过冷区域,加快其向前发展,满足条件形成柱状晶体,促进其生长,从而平面晶逐渐向柱状晶进行转变.随着距离底部距离增加, $G/R$ 进一步减小,使得平面凝固得以保持,发生柱状晶向等轴晶的转变(CET).因此涂层的组织结构从底部结合区到顶部区域,熔覆层组织的凝固特征由平面生长的平面晶到柱状晶,最后到等轴晶的变化.

图 5 所示为添加 Mo 元素的高熵合金涂层的横截面微观组织,各个涂层取样位置相同,如图 4(a)

中采用红色矩形框所示.取样区域的金相组织形貌如图 5(a)~5(d)中插图所示.从图 5 中可以看出,添加 Mo 元素的高熵合金涂层主要由胞状树枝晶与枝晶间组成,同时,并未发现明显的第二相.此外,随着含 Mo 元素涂层的 $x$ 值的升高,枝晶间区域逐渐变宽且呈不规则形状,枝晶间距离由 $1\ \mu\text{m}$ 增长至 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ .表 2 所示为 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的点能谱,数据为各点的质量分数.由表 2 可知,枝晶间区域的 Mo 元素的质量分数明显高于枝晶区域.为进一步分析涂层的元素分布,对 Mo<sub>1.00</sub> 涂层进行面扫描测试,如图 6 所示.其中,La $\alpha$ 1 和 K $\alpha$ 1 为 X 射线轰击样品表面时,不同元素的特征 X 射线. Mo<sub>1.00</sub> 涂层枝晶间区域富含 Mo 元素,贫 Fe、Co、Mn、Ni 元素.此外, Mo<sub>1.00</sub> 涂层中还发现少量的富 Mo 颗粒,这可能是由于激光熔覆的功率不足,导致 Mo 粉末未完全融化.在熔覆过程中,熔池由大量具

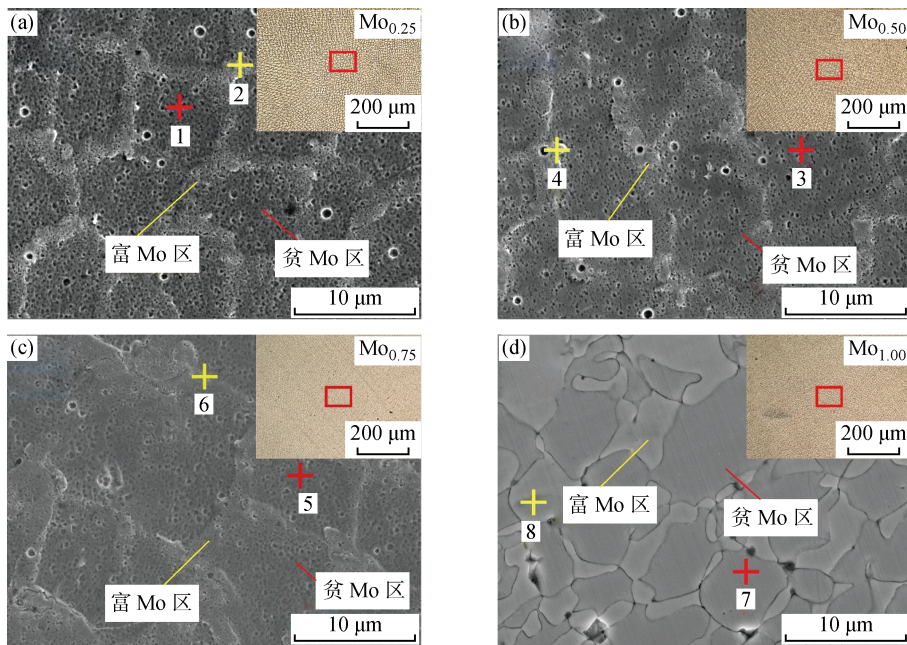


图 5 添加 Mo 元素高熵合金涂层的横截面微观组织

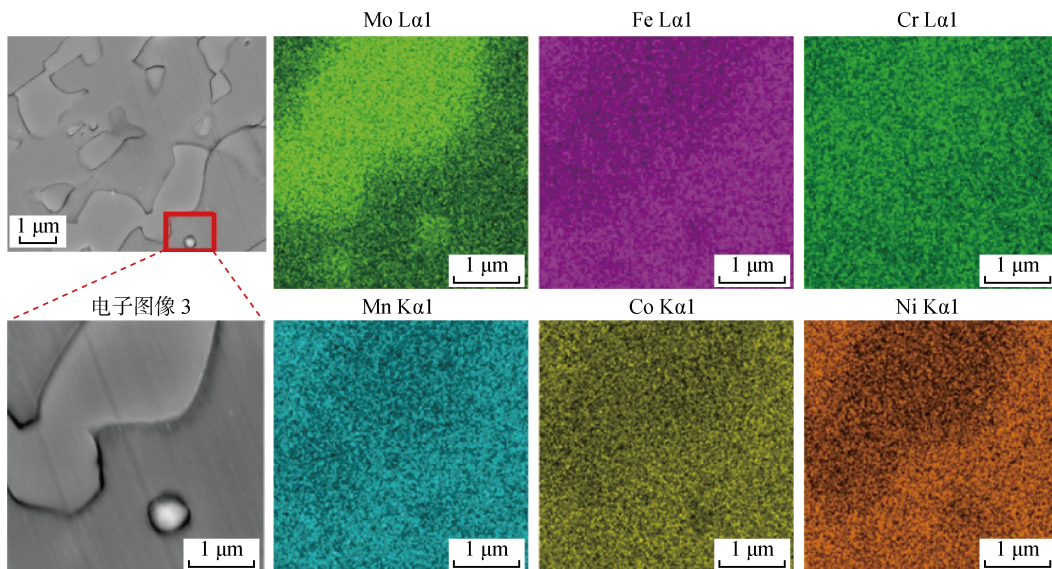
Fig. 5 Microstructure in cross-section of high-entropy alloy coatings with Mo doping

表 2 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的元素质量分数

Tab. 2 Mass fraction of elements in CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings

元素	1	2	3	4	5	6	7	8	%
Cr	7.71	8.67	6.82	10.59	6.56	7.88	5.91	6.29	
Mn	7.36	9.97	7.12	8.39	6.37	7.69	5.07	6.85	
Fe	60.94	53.13	63.17	43.85	60.37	52.98	62.44	59.71	
Co	9.98	9.24	9.00	6.48	9.85	8.60	7.95	7.29	
Ni	10.23	10.04	9.35	6.13	9.31	10.13	12.25	5.71	
Mo	3.20	8.94	4.54	24.56	7.54	12.71	6.38	14.15	



图6  $\text{Mo}_{1.00}$  高熵合金涂层的元素分布Fig. 6 Elemental mapping of  $\text{Mo}_{1.00}$  high-entropy alloy coating

有结构起伏、浓度起伏和能量起伏的短程有序原子团簇组成,这些原子簇被位错密度和空穴密度较高的区域以及不规则的原子围绕,这些原子团簇大小不断变化,不时聚集和分散<sup>[17]</sup>.当熔池开始凝固时,具有高熔点(2 890 K)的 Mo 原子率先依附于熔池中的杂质颗粒非均质形核,当熔池温度低于 Cr 原子凝固所需的过冷度(2 130 K)时,其开始黏附于先凝固的固相或基体形核与生长,随后,具有低熔点的 Fe 原子(1 808 K)、Co 原子(1 768 K)、Ni 原子(1 726 K)和 Mn 原子(1 519 K)于先凝固的固相上形核长大,而随着固液界面的进一步推进,原子半径相对较大的 Mo 原子在扩散过程中被挤出并被堆积在固液界面前端,因此 Mo 元素在枝晶间富集.可见,随着含 Mo 元素涂层的  $x$  值的升高,含 Mo 元素的先凝固区域随机提供更多的形核质点,导致涂层的枝晶间区域变宽且逐渐不规则.

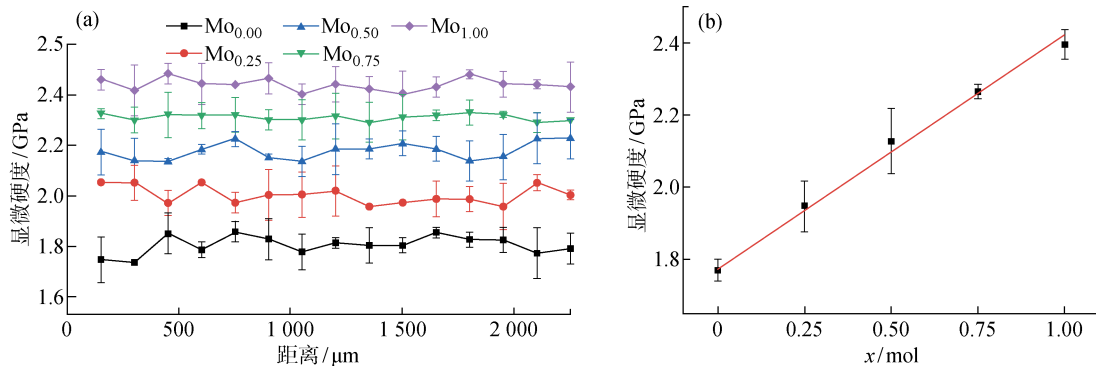
### 3 显微硬度及磨损性能分析

#### 3.1 显微硬度分析

图 7(a)所示为  $\text{CoCrFeMnNiMo}_x$  高熵合金涂层的显微硬度随着表面距离的变化规律,图 7(b)所示为每个涂层实测沿深度方向的 15 组显微硬度的平均值.可以看到,随着  $\text{CoCrFeMnNiMo}_x$  高熵合金涂层的  $x$  值的增加,高熵合金涂层的显微硬度与  $x$  值变化几乎呈线性关系,平均显微硬度结果如表 3 所示.其中, $\text{Mo}_{1.00}$  涂层具有最高的显微硬度,相较于  $\text{Mo}_{0.00}$  涂层, $\text{Mo}_{1.00}$  涂层的显微硬度提升了 35%.假设 Mo 元素添加后固溶强化引起的硬度增量为  $H_{SS}$ ,则合金的硬度可以由下式表达:

$$H_c = H_0 + H_{SS} \quad (2)$$

式中: $H_0$  为  $\text{CoCrFeMnNi}$  高熵合金的平均显微硬度.而涂层的固溶强化增量可以由下式表示:

图7  $\text{CoCrFeMnNiMo}_x$  高熵合金涂层的显微硬度Fig. 7 Microrhardness of  $\text{CoCrFeMnNiMo}_x$  high-entropy alloy coatings

$$H_{SS} = \frac{x}{a^2 b} \quad (3)$$

式中:  $a$  为晶格常数;  $b$  为柏氏矢量 ( $b = \sqrt{2}a/2$ ).

对应的固溶强化增量如表 3 所示. 可知, 随着 Mo 元素涂层的  $x$  值的升高, 固溶强化引起的硬度增量逐渐增大. 此外, 涂层的硬度计算值与硬度的实际测量值 ( $H_{exp}$ ) 基本一致, 表明 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的强化机制主要由固溶强化主导. 这是由于 Mo 原子置换固溶引起晶格弹性扭曲, 并产生较强的弹性应力场, 这不利于位错的滑移, 从而强化了合金.

表 3 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的硬度计算结果

Tab. 3 Hardness calculation results of CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings GPa

涂层	$H_0$	$H_{SS}$	$H_c$	$H_{exp}$
Mo <sub>0.25</sub>	1.77	0.201	1.971	1.947±0.07
Mo <sub>0.50</sub>	1.77	0.397	2.167	2.128±0.09
Mo <sub>0.75</sub>	1.77	0.492	2.262	2.266±0.02
Mo <sub>1.00</sub>	1.77	0.596	2.365	2.396±0.04

### 3.2 磨损性能分析

图 8 所示为 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的摩擦系数随时间变化曲线. 从图中可以看出, Mo<sub>0.00</sub>、Mo<sub>0.25</sub>、Mo<sub>0.50</sub>、Mo<sub>0.75</sub> 及 Mo<sub>1.00</sub> 高熵合金涂层在稳定阶段的平均摩擦系数为 0.81、0.61、0.60、0.63 及 0.57. 其中, Mo<sub>0.25</sub>、Mo<sub>0.50</sub>、Mo<sub>0.75</sub> 及 Mo<sub>1.00</sub> 涂层的平均摩擦系数低于 Mo<sub>0.00</sub> 涂层, 表明 Mo 元素的引入降低了涂层的摩擦系数.

图 9 为 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的磨痕

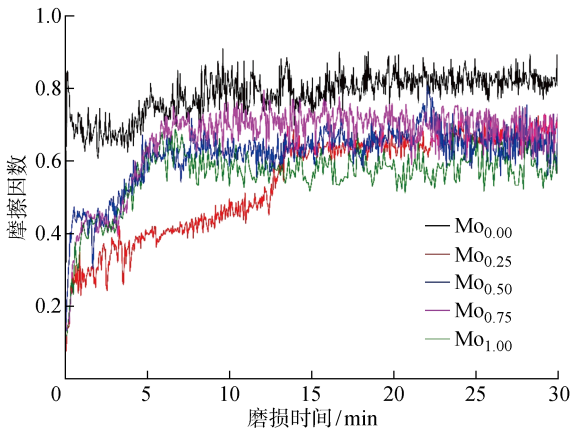


图 8 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的摩擦系数随时间变化曲线

Fig. 8 Friction coefficient of CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings with time

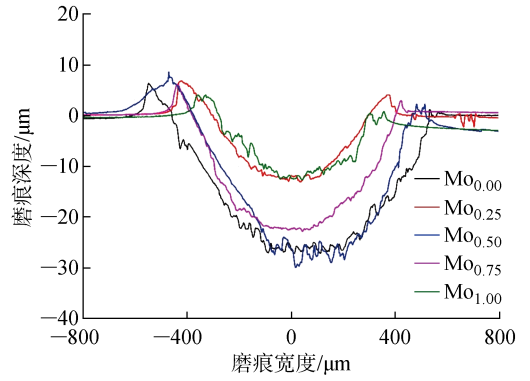


图 9 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的磨痕轮廓  
Fig. 9 Worn profile of CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings

轮廓. 可知, 在涂层的磨痕轮廓两侧发现材料的凸起和堆积, 这是在摩擦过程中对偶 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球挤压材料表面使其发生塑性变形所致. CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层磨痕深度方面, Mo<sub>0.00</sub>、Mo<sub>0.25</sub>、Mo<sub>0.50</sub>、Mo<sub>0.75</sub> 及 Mo<sub>1.00</sub> 涂层的磨痕深度对应为 26.4、12.2、26.5、22.3 及 12.1 μm. 随着 Mo 元素涂层  $x$  值的增大, 涂层的磨痕深度先减小再增大, 随后又减小, 体积磨损率计算公式为

$$W = \frac{V}{SL} \quad (4)$$

式中:  $V$  为体积损失;  $S$  为摩擦距离;  $L$  为实验载荷. Mo<sub>0.00</sub>、Mo<sub>0.25</sub>、Mo<sub>0.50</sub>、Mo<sub>0.75</sub> 及 Mo<sub>1.00</sub> 涂层的体积磨损率分别为  $2.49 \times 10^{-4}$ 、 $0.86 \times 10^{-4}$ 、 $2.15 \times 10^{-4}$ 、 $1.68 \times 10^{-4}$  及  $0.68 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ . 由此可知, 随着高熵合金涂层中 Mo 元素质量分数的增加, 涂层的体积磨损率先减小再增加, 随后又逐渐减小. 此外, 添加 Mo 原子的高熵合金涂层的体积磨损率均低于 Mo<sub>0.00</sub> 涂层, 表明引入 Mo 元素可以提升涂层的耐磨性, 并通过由 Lim 等<sup>[18]</sup> 提出的理论计算了涂层与对摩球间的理论平均温度和闪点温度, 计算结果如表 4 所示. 表中  $A_n$  为对摩球与涂层表面的接触面积,  $\bar{F}$  为等效法向载荷,  $\bar{V}$  为等效滑动速度,  $N$  为接触的微凸体数量,  $T_b$  为平均温度,  $T_f$  为闪点温度参数.

为了进一步理解 Mo 元素的引入对涂层耐磨性的影响, 对高熵合金涂层的磨痕形貌和元素分布进行了分析. 图 10 所示为 Mo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的磨痕形貌图, 图 10(b)~10(c)、10(e)~10(f)、10(h)~10(i) 分别为图 10(a)、10(d)、10(g) 中红色矩形框的放大图. 由图 10(a)、10(d) 以及 10(g) 中可以看出, Mo<sub>0.25</sub>、Mo<sub>0.50</sub>、Mo<sub>1.00</sub> 涂层的磨痕宽度分别为 0.766、1.225、0.621 mm. 说明涂层的耐磨性能先下



降后上升. 从图 10(b)中可以观察到,磨痕表面几乎完全由连续且紧凑的黏着层和大量的细小颗粒组成.  $\text{Mo}_{0.25}$  涂层中黏着层的大量形成可归因于平均温度与闪点温度的提升. 由表 4 可知,  $\text{Mo}_{0.25}$  涂层的平均温度和闪点温度分别为 410.75 和 445.41 K, 这促使涂层材料软化,促进了黏着层的形成. 此外,这些黏着层充当了保护性中间层,避免了在磨损过程中材料表面与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  对磨球的直接接触. 图 10(c)为黏着层区域的放大图,从图中可以发现致密的黏着层存在裂纹和翘起. 据报道,这些裂纹是由于黏着行为和重复滑动过程中的高局部应力所致,它们会导致黏着层或氧化层增长到临界厚度后失效,随着这些裂纹的进一步扩展和交汇,将发生剥落与翘

起<sup>[19]</sup>. 此外,黏着层附近存在球形磨屑,这是由重复滑动行为引起的疲劳剥落. 从图 10(e)可以观察到,  $\text{Mo}_{0.50}$  涂层的磨痕表面存在少量不连续的氧化层,并且覆盖率远低于  $\text{Mo}_{0.25}$  涂层,这是归因于涂层平均温度(350.99 K)和闪点温度(369.77 K)降低. 磨痕表面观察到由于犁削作用产生的犁沟. 图 10(f)中同样观察到的现象与图 10(c)相似,不再赘述. 从图 10(g)可以看到,磨损区域发现更密集和更大覆盖率的氧化层,表明  $\text{Mo}_{1.00}$  涂层的氧化磨损加剧. 由表 4 可知,  $\text{Mo}_{1.00}$  涂层的平均温度和闪点温度分别为 419.23 和 464.66 K,这加剧了磨屑的氧化并促进了氧化膜的形成. 从图 10(h)和 10(i)可以看到,氧化层表面存在由  $\text{Si}_3\text{N}_4$  对磨球犁削作用引起的

表 4  $\text{CoCrFeMnNiMo}_x$  高熵合金涂层的平均温度与闪点温度计算结果

Tab. 4 Calculation results of average temperature and flash point temperature of  $\text{CoCrFeMnNiMo}_x$  high-entropy alloy coatings

涂层	$A_n/\text{mm}^2$	$\bar{F}$	$\bar{V}$	$N$	$T_b/\text{K}$	$T_f/\text{K}$
$\text{Mo}_{0.00}$	$1.83 \times 10^{-2}$	0.16	70.12	1 854	360.43	384.41
$\text{Mo}_{0.25}$	$0.63 \times 10^{-2}$	0.47	45.83	1 461	410.75	445.41
$\text{Mo}_{0.50}$	$1.58 \times 10^{-2}$	0.19	67.31	1 918	350.99	369.77
$\text{Mo}_{0.75}$	$1.24 \times 10^{-2}$	0.24	53.85	1 467	362.19	387.66
$\text{Mo}_{1.00}$	$0.50 \times 10^{-2}$	0.59	37.15	935	419.23	464.66

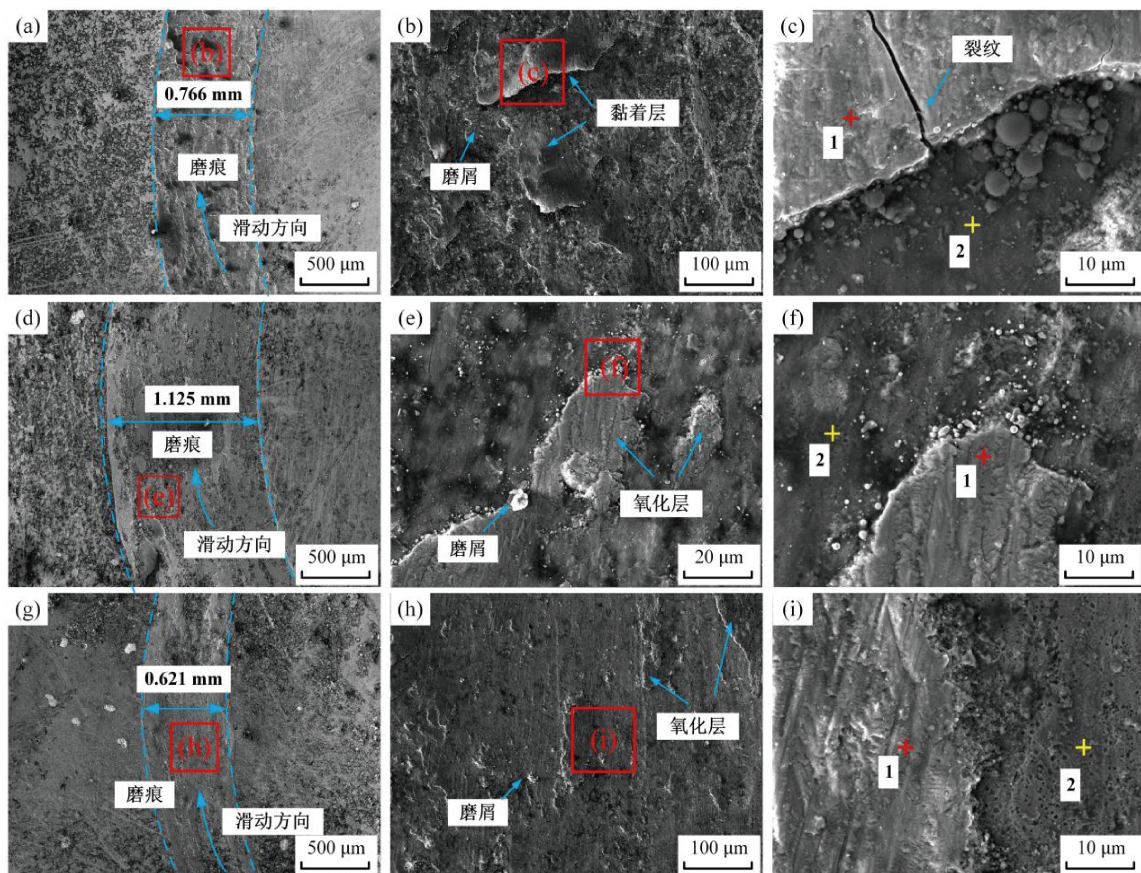


图 10  $\text{Mo}_x$  高熵合金涂层的磨痕形貌: (a)~(c)  $\text{Mo}_{0.25}$ , (d)~(f)  $\text{Mo}_{0.50}$ , (g)~(i)  $\text{Mo}_{1.00}$

Fig. 10 Worn morphology of  $\text{Mo}_x$  high-entropy alloy coating: (a)~(c)  $\text{Mo}_{0.25}$ , (d)~(f)  $\text{Mo}_{0.50}$ , (g)~(i)  $\text{Mo}_{1.00}$

犁沟形貌,说明氧化层对磨损表面起到良好的保护作用.

图 11 为 Mo<sub>0.25</sub>、Mo<sub>0.50</sub> 及 Mo<sub>1.00</sub> 磨痕表面的点能谱分析.对应图 10 可知,黏着层中的 O 元素质量分数明显高于磨损表面,这可以归因于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对摩

球的外力作用,黏着层受到挤压并产生塑性变形,使得温度升高加剧了黏着层的氧化.据报道,Mo 元素的引入也会对合金的氧化机理产生影响<sup>[20-21]</sup>.此外,3 种涂层的黏着层中均存在较高含量的 Si 元素和 N 元素,表明黏着层与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对摩球间存在元素转移.

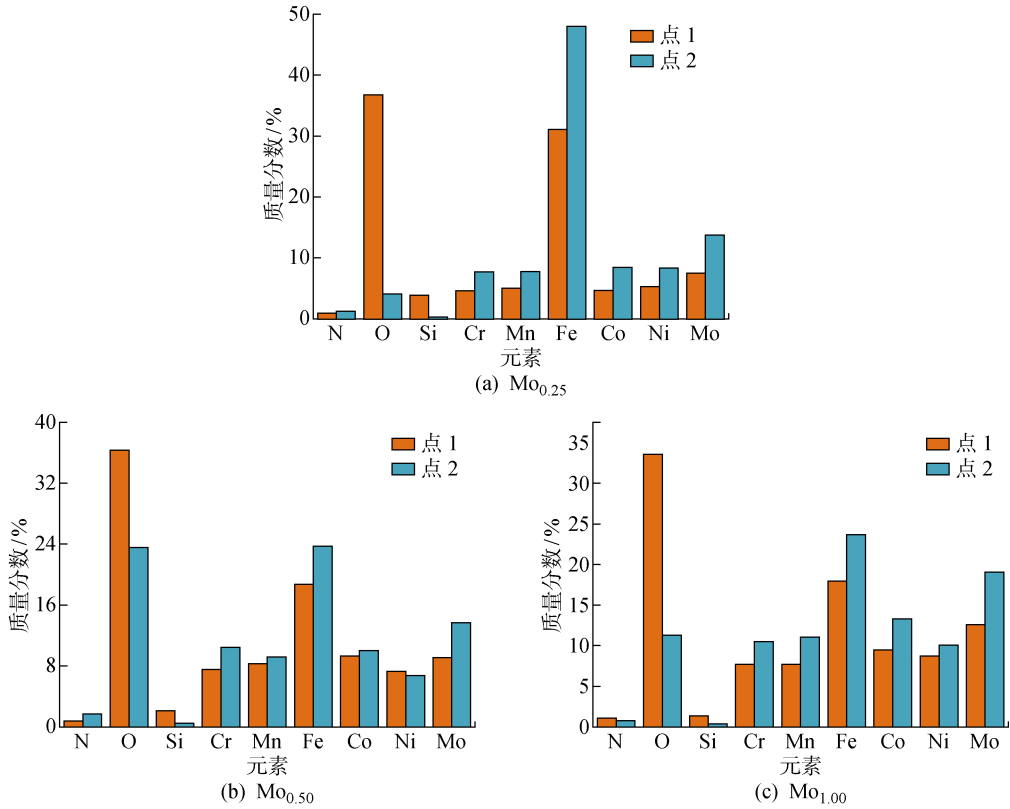


图 11 Mo<sub>x</sub> 高熵合金涂层磨痕表面的元素质量占比

Fig. 11 Elemental weight percentage of worn surface of Mo<sub>x</sub> high-entropy alloy coating

Mo 元素的添加对高熵合金涂层耐磨性的影响主要有以下两个方面:一方面,Mo 元素的加入增强了固溶强化效果,提升了涂层的显微硬度,进而增强了涂层抵抗塑性变形能力,从而提升涂层的耐磨性;然而,显微硬度的提升则导致磨损过程中硬质磨粒的数量增多,加剧了磨粒的犁削作用,使涂层遭受严重的磨粒磨损,进而降低涂层的耐磨性.两个因素综合导致了涂层耐磨性能的变化.综合以上分析可知,Mo<sub>0.25</sub> 的磨损机制为黏着磨损,而 Mo<sub>0.50</sub>、Mo<sub>1.00</sub> 的磨损机制为磨粒磨损和氧化磨损.

### 4 腐蚀性能分析

#### 4.1 动电位极化曲线分析

图 12 所示为 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的动电位极化曲线及电化学参数图,图中 I 为电流, U 为电压.可以看到,在阳极极化阶段,涂层发生钝

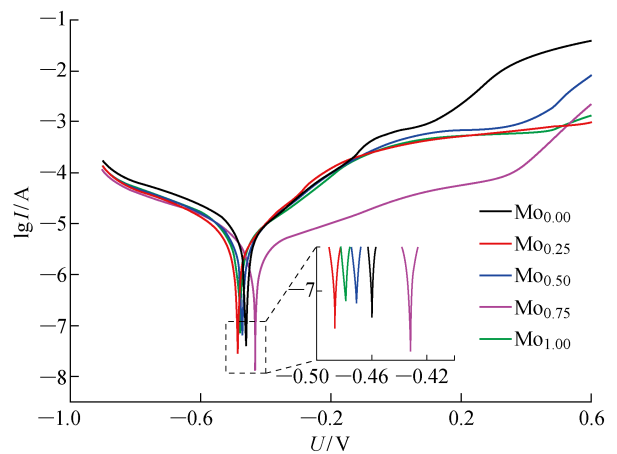


图 12 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的动电位极化曲线及电化学参数

Fig. 12 Potentiodynamic polarization curves and electrochemical parameters of CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings

化行为, 电流密度随着电位的增加而缓慢增加. 当电位达到过钝化电位时, 钝化膜被破坏, 腐蚀加剧, 电流密度快速增大. 涂层的钝化电位 ( $E_p$ )、过钝化电位 ( $E_{tr}$ )、钝化区范围 ( $E_w$ )、维钝电流密度 ( $I_{mp}$ )、自腐蚀电流密度 ( $I_{cor}$ ) 及自腐蚀电位 ( $E_{cor}$ ) 6 个参数

及数值如表 5 所示. 可以看到, Mo 元素的加入使钝化区范围扩大并降低了涂层的维钝电流密度, 表明 Mo 元素的引入对高熵合金涂层钝化膜的稳定性具有积极的作用. 下述将基于钝化膜的结构与电动力学来研究 Mo 原子对涂层耐蚀性的影响.

表 5 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的阳极极化阶段钝化区的相应参数

Tab. 5 Parameters of passivation region of CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings in anodic polarization stage

涂层	$E_p/V$	$E_{tr}/V$	$E_w/V$	$I_{mp}/(A \cdot cm^{-2})$	$I_{cor}/(A \cdot cm^{-2})$	$E_{cor}/V$
Mo <sub>0.00</sub>	-0.427	0.058	0.485	$3.97 \times 10^{-4}$	$7.36 \times 10^{-6}$	-0.466
Mo <sub>0.25</sub>	-0.450	0.529	0.979	$1.52 \times 10^{-4}$	$3.93 \times 10^{-6}$	-0.487
Mo <sub>0.50</sub>	-0.441	0.417	0.858	$1.32 \times 10^{-4}$	$5.26 \times 10^{-6}$	-0.471
Mo <sub>0.75</sub>	-0.402	0.337	0.739	$2.56 \times 10^{-5}$	$3.69 \times 10^{-6}$	-0.432
Mo <sub>1.00</sub>	-0.447	0.481	0.928	$1.24 \times 10^{-4}$	$5.95 \times 10^{-6}$	-0.479

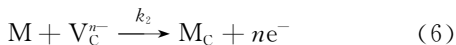
4.2 腐蚀机制分析

根据点缺陷模型理论可知, 在金属/钝化膜/电解液中, 钝化过程依照图 13 所示的反应过程进行. 据文献[22]可知, 初始钝化膜的形成依据氧离子向涂层/钝化膜(C/F)界面扩散而实现. 在钝化膜的形成过程中, 钝化膜/电解液(F/S)界面上率先发生如下反应而形成阳离子空位 ( $V_C^-$ ):



式中:  $M_C$  为金属阳离子;  $M_{aq}^{n+}$  为氢金属阳离子;  $k_1$  为反应速率常数.

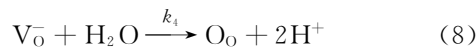
在外加电势的作用下, 阳离子空位向涂层/钝化膜界面扩散, 并在涂层/钝化膜界面发生反应:



式中:  $M$  为金属元素;  $e^-$  为电子;  $k_2$  为反应速率

常数.

同时, 涂层/钝化膜界面发生如下反应, 形成阴离子空位 ( $V_O^-$ ):



式中:  $k_3$  和  $k_4$  为反应速率常数;  $O_O$  为氧离子;  $H^+$  为氢离子. 在添加 Mo 元素涂层的阳极极化开始阶段, Mo 元素以 Mo(IV) 离子的状态存在. 被氧化的 Mo(IV) 离子从膜外侧分离进入电解液中, 并在膜外侧形成高价空位.

在外加电势的作用下, 阴离子空位向钝化膜/电解液界面扩散, 并与吸附在钝化膜/电解液界面处的  $H_2O$  发生反应(式(8)), 从而促使  $V_O^-$  的湮灭和氧离子  $O_O$  的形成. 初始的钝化膜通过向钝化膜/电解液界面扩散的阴离子空位以及反应式(7)和(8)生

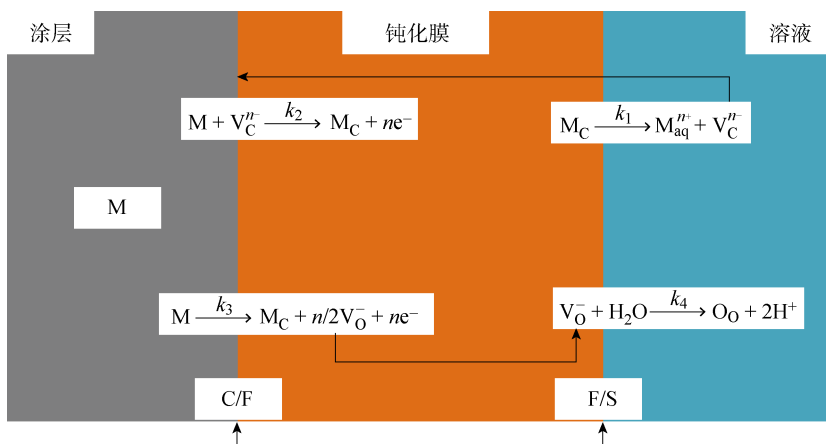


图 13 CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层在电解液中钝化膜形成示意图

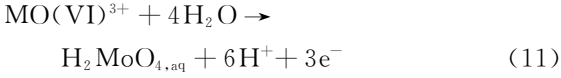
Fig. 13 Schematic diagram of CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings passivation film formation in electrolyte



长. 钝化过程中,钝化膜的溶解速率极小,因此认为钝化膜的生长形式为准稳态形式. 在涂层/钝化膜界面上发生下列反应:



在钝化膜/电解液界面上发生如下反应:



式中:MO(VI)<sup>3+</sup>为三价钼离子;H<sub>2</sub>MoO<sub>4,aq</sub>为钼酸. 阳离子通过电化学反应式(5)~(8)来实现扩散运动. 因此,离子的扩散运动流量可以通过 Fromhold 等<sup>[23]</sup>提出的离子迁移方程来表示,由商场近似理论得到不同位置的氧离子浓度(*c*<sub>O</sub>(*x*))的计算公式如下:

$$c_{\text{O}}(x) = k_2 \left[ \left( k_4^{-1} - \frac{n}{2} \frac{d}{D'_0} \right) \times \exp(-x/d) + \frac{n}{2} \frac{d}{D'_0} \right] \quad (12)$$

$$D'_0 = \frac{D_0}{2} \exp(2FdE/R'T) \quad (13)$$

式中:*d*为粒子跃迁距离;*D*<sub>0</sub>为氧离子在钝化膜中的扩散系数;*F*为法拉第常数;*E*为外加电场强度;*R'*为气体常数;*T*为温度.

在存在 Mo 元素的合金中,反应速率常数为 *k*<sub>2</sub> 和 *k*<sub>2,Mo</sub>(含 Mo 合金的反应速率常数)之和. *c*<sub>O</sub>(*x*) 的表达式可以修正为

$$c_{\text{O}}(x) = (k_2 + k_{2,\text{Mo}}) \left[ \left( k_4^{-1} - \frac{n}{2} \frac{d}{D'_0} \right) \times \right.$$

$$\left. \exp(-x/d) + \frac{n}{2} \frac{d}{D'_0} \right] \quad (14)$$

由式(12)与(14)可知,Mo 原子的引入提升了氧离子在涂层/钝化膜界面上的浓度与生成速率,这促进了强氧化元素(如 Cr)在涂层/钝化膜界面上形成强氧化物. 此外,涂层表面的钝化膜通常是由近涂层一侧的氧化物层与近电解液一侧的氢氧化物层组成,而近涂层一侧的氧化物层的电导率远远低于近电解液侧的氢氧化物层的电导率. 因此,钝化膜中作为保护层的电化学系统与化学性能由氧化物层主导. 基于上述反应可知,添加 Mo 元素提升了涂层钝化行为的脱水速率,使得氧化物层变厚,氢氧化物层减小,进而提升了涂层的耐蚀性.

图 14 所示为添加 Mo 元素的高熵合金涂层电化学腐蚀后的金相形貌. 添加 Mo 原子涂层的腐蚀机制为晶间腐蚀. 涂层的腐蚀机制可以通过以下方面解释:一方面,如图 5 所示,Mo 原子引入后涂层的微观结构由枝晶与枝晶间组成. 其中晶间区域的缺陷较多,这促进了晶间区域材料的溶解;另一方面,Mo 原子的引入也引起了涂层元素分布不均匀,即枝晶间富 Mo 元素,晶内贫 Mo 元素. 这种元素分布的不均匀性也促进了腐蚀微电池的形成,其中富 Mo 的枝晶间区域作为阳极被严重腐蚀. 此外,随着含 Mo 元素涂层的 *x* 值的升高,涂层的晶间腐蚀加剧. 这可以归因于涂层中含 Mo 元素涂层的 *x* 值的升高,涂层的枝晶间的尺寸变大且涂层枝晶与枝晶间元素分布差异加剧,导致晶间腐蚀加剧.

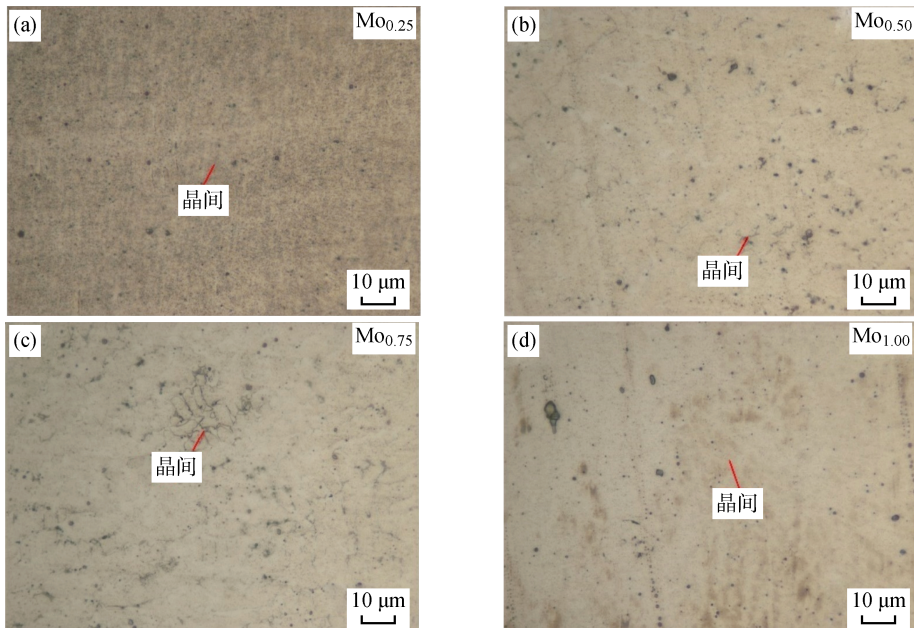


图 14 添加 Mo 元素的高熵合金涂层腐蚀后的表面形貌

Fig. 14 Surface morphology of Mo doped high-entropy alloy coatings after corrosion

## 5 结论

(1) CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 涂层均为单一 FCC 固体, 主要由贫 Mo 的枝晶与富 Mo 的枝晶间区域组成, 且随着 Mo 元素质量分数的增大, 富 Mo 枝晶间逐渐变宽. 此外, Mo 元素的加入导致晶格畸变效应增强.

(2) 涂层的显微硬度与含 Mo 元素涂层  $x$  值呈线性增长关系. CoCrFeMnNiMo<sub>x</sub> 高熵合金涂层的强化机制主要为固溶强化, 添加 Mo 元素涂层的耐磨性得到提升. 随着 Mo 元素质量分数的增大, 涂层的磨损机制由黏着磨损向氧化磨损与磨粒磨损转变. Mo<sub>0.100</sub> 涂层具有最高的显微硬度 (2.396 GPa) 和最低的体积磨损率 ( $0.68 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ ).

(3) Mo 元素的加入扩大了钝化区范围并降低了涂层的维钝电流密度, 提升了氧离子在涂层/钝化膜界面上的浓度与生成速率, 进而提升涂层的耐蚀性, 涂层的腐蚀机制为晶间腐蚀. 其中, Mo<sub>0.75</sub> 涂层具有最小的自腐蚀电流密度和最正的自腐蚀电位, 分别为  $3.69 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  和  $-0.432 \text{ V}$ .

### 参考文献:

- [1] LIU H X, WANG C Q, ZHANG X W, *et al.* Improving the corrosion resistance and mechanical property of 45 steel surface by laser cladding with Ni<sub>60</sub>Cu-MoW alloy powder[J]. **Surface and Coatings Technology**, 2013, 228: S296-S300.
- [2] 吴军, 朱冬冬, 杨日初, 等. 45 钢轴面激光熔覆 Ni60AA 涂层工艺参数优化及摩擦磨损性能研究[J]. **激光与光电子学进展**, 2021, 58(11): 304-314. WU Jun, ZHU Dongdong, YANG Richu, *et al.* Parameters optimization and friction and wear properties for laser cladding Ni60AA coating on 45 steel shaft surface[J]. **Laser & Optoelectronics Progress**, 2021, 58(11): 304-314.
- [3] 马玉山, 何涛, 常占东, 等. 45 钢阀杆失效机制分析[J]. **有色矿冶**, 2019, 35(3): 33-35. MA Yushan, HE Tao, CHANG Zhandong, *et al.* Analysis of failure mechanism of 45 steel valve rod[J]. **Non-Ferrous Mining and Metallurgy**, 2019, 35(3): 33-35.
- [4] WENG F, YU H J, CHEN C Z, *et al.* Microstructures and wear properties of laser cladding Co-based composite coatings on Ti-6Al-4V[J]. **Materials & Design**, 2015, 80: 174-181.
- [5] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal ele-

ments: Novel alloy design concepts and outcomes[J]. **Advanced Engineering Materials**, 2004, 6(5): 299-303.

- [6] SHU F Y, LIU S, ZHAO H Y, *et al.* Structure and high-temperature property of amorphous composite coating synthesized by laser cladding FeCrCoNiSiB high-entropy alloy powder[J]. **Journal of Alloys and Compounds**, 2018, 731: 662-666.
- [7] LIU J, LIU H, CHEN P J, *et al.* Microstructural characterization and corrosion behaviour of Al-CoCrFeNiTi<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. **Surface and Coatings Technology**, 2019, 361: 63-74.
- [8] WANG G, SHENG G M, SUN J C, *et al.* Mechanical properties and microstructure evolution of CrMn-FeCoNi HEA/304 SS dissimilar brazing joints[J]. **Journal of Alloys and Compounds**, 2020, 829: 154520.
- [9] WANG C, LI T H, LIAO Y C, *et al.* Hardness and strength enhancements of CoCrFeMnNi high-entropy alloy with Nd doping[J]. **Materials Science and Engineering: A**, 2019, 764: 138192.
- [10] KUMAR J, KUMAR N, DAS S, *et al.* Effect of Al addition on the microstructural evolution of equiatomic CoCrFeMnNi alloy[J]. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, 2018, 71(11): 2749-2758.
- [11] STEPANOV N D, SHAYSULTANOV D G, SALISHCHEV G A, *et al.* Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV<sub>x</sub> high entropy alloys[J]. **Journal of Alloys and Compounds**, 2015, 628: 170-185.
- [12] WANG J Y, ZHANG B S, YU Y Q, *et al.* Ti content effect on microstructure and mechanical properties of plasma-cladded CoCrFeMnNiTi<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings[J]. **Surface Topography: Metrology and Properties**, 2020, 8(1): 015004.
- [13] 刘谦, 王昕阳, 黄燕滨, 等. Mo 含量对 CoCrFeNiMo 高熵合金组织及耐蚀性能的影响[J]. **材料研究学报**, 2020, 34(11): 868-874. LIU Qian, WANG Xinyang, HUANG Yanbin, *et al.* Effect of molybdenum content on microstructure and corrosion resistance of CoCrFeNiMo high entropy alloy[J]. **Chinese Journal of Materials Research**, 2020, 34(11): 868-874.
- [14] 陶继闯, 卢一平. Mo 含量对 Al<sub>0.1</sub>CoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi-Mo<sub>x</sub> 高熵合金的组织结构、力学性能及耐蚀性能的影响[J]. **材料导报**, 2020, 34(8): 8096-8099. TAO Jichuang, LU Yiping. Effect of Mo content on microstructure, mechanical properties and corrosion

- resistance of Al<sub>0.1</sub>CoCrCu<sub>0.5</sub>FeNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloys[J]. **Materials Reports**, 2020, 34(8): 8096-8099.
- [15] CHOU Y L, YEH J W, SHIH H C. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Mo<sub>x</sub> in aqueous environments[J]. **Corrosion Science**, 2010, 52(8): 2571-2581.
- [16] WANG W R, WANG J Q, SUN Z H, *et al.* Effect of Mo and aging temperature on corrosion behavior of (CoCrFeNi)<sub>100-x</sub>Mo<sub>x</sub> high-entropy alloys[J]. **Journal of Alloys and Compounds**, 2020, 812: 152139.
- [17] MA M X, WANG Z X, ZHOU J C, *et al.* Effect of Ti doping on microstructure and wear resistance of CoCrCuFeMn high-entropy alloys [J]. **Journal of Mechanical Engineering**, 2020, 56(10): 110.
- [18] LIM S C, ASHBY M F. Wear mechanism maps [J]. **Acta Metallurgica**, 1987, 35(1): 1-24.
- [19] DENG G Y, TIEU A K, SU L H, *et al.* Investigation into reciprocating dry sliding friction and wear properties of bulk CoCrFeNiMo high entropy alloys fabricated by spark plasma sintering and subsequent cold rolling processes; Role of Mo element concentration [J]. **Wear**, 2020, 460/461: 203440.
- [20] YUN D W, SEO H S, JUN J H, *et al.* Molybdenum effect on oxidation resistance and electric conduction of ferritic stainless steel for SOFC interconnect[J]. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2012, 37(13): 10328-10336.
- [21] CAO Y K, LIU Y, LIU B, *et al.* Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys[J]. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 2019, 29(7): 1476-1483.
- [22] 刘兵, 柳林, 陈振宇. 添加微量 Mo 对铜基块体非晶合金耐蚀性的影响[J]. **金属学报**, 2007, 43(1): 82-86.  
LIU Bing, LIU Lin, CHEN Zhenyu. Effect of micro Mo addition on anticorrosion ability of Cu base bulk metallic glass [J]. **Acta Metallurgica Sinica**, 2007, 43(1): 82-86.
- [23] FROMHOLD A T, COOK E L. Diffusion currents in large electric fields for discrete lattices [J]. **Journal of Applied Physics**, 1967, 38(4): 1546-1553.

(本文编辑:陈晓燕)