

# WC 含量对激光熔覆 FeCoNiCr 高熵合金涂层组织结构及性能的影响规律研究

龙海洋<sup>1,2</sup>, 董真<sup>2,3</sup>, 卢冰文<sup>3\*</sup>, 闫星辰<sup>3</sup>, 马汝成<sup>3</sup>, 马清<sup>3</sup>, 赵国瑞<sup>4</sup>, 邱常明<sup>2</sup>

<sup>1</sup>华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210;

<sup>2</sup>华北理工大学机械工程学院, 河北 唐山 063210;

<sup>3</sup>广东省科学院新材料研究所, 现代表面工程技术国家重点实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510651;

<sup>4</sup>松山湖材料实验室, 广东 东莞 523808

**摘要** 激光熔覆高熵合金涂层已成为表面工程领域的研究热点之一, 本文系统研究了不同含量 WC (WC 质量分数为 10%~60%) 对激光熔覆 FeCoNiCr 高熵合金涂层组织结构以及耐磨性、耐蚀性的影响规律。添加 10%~60% WC 颗粒制备的高熵合金复合涂层的成形质量均较好, 未出现裂纹等缺陷。随着添加 WC 颗粒的质量分数由 10% 增加到 60%, 涂层由 FCC 单相结构向 FCC、WC、W<sub>2</sub>C 和 Co<sub>3</sub>W<sub>2</sub>C 等多相转变, 显微组织由顶部等轴晶、底部柱状晶向树枝晶转变, 块状和鱼骨状含碳相析出且其含量逐渐增加; 添加 60% WC 颗粒后含碳析出相的面积占比可达 64.18%。涂层横截面的平均显微硬度和耐磨性随着 WC 添加量的增加而显著提升, 添加 60% WC 的高熵合金涂层的显微硬度最高 (为 501 HV0.2) 且耐磨性最佳 (摩擦因数为 0.472), 相对于未添加 WC 颗粒的高熵合金涂层的显微硬度 (175 HV0.2) 提升了约 186% 且耐磨性提高了 233%。另外, 随着 WC 颗粒的加入, 具有较高耐蚀的面心立方相减少, 同时 WC 在电化学过程中与黏结相形成了原电池。因此, 高熵合金复合涂层的耐蚀性随着 WC 含量的增加而逐渐降低。

**关键词** 激光技术; 高熵合金; 激光熔覆; WC 颗粒; 耐磨性; 耐蚀性

**中图分类号** TG174

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL230637

## 1 引言

高熵合金 (HEA) 是将 5 种或更多种元素以相等或接近相等的原子百分比组合而成的新型多元合金材料<sup>[1-2]</sup>, 具有独特的晶格畸变效应、迟滞扩散效应、鸡尾酒效应和高熵效应, 进而具有耐磨<sup>[3]</sup>、耐蚀、抗高温、抗辐照等优异的性能<sup>[4-5]</sup>, 在海洋、核电、新能源等领域具有巨大的应用潜力<sup>[6]</sup>。目前, 高熵合金的主要制备方法包括电弧熔炼、磁控溅射、电化学沉积和激光熔覆等<sup>[7-9]</sup>。其中, 激光熔覆高熵合金因具有良好的冶金结合、低稀释比、紧凑的微观结构以及可控的成分和厚度等突出优势而受到广泛关注, 已成为国内外高熵合金领域的热点研究方向之一<sup>[10-12]</sup>。

激光熔覆高熵合金倾向于形成 FCC (面心立方)、BCC (体心立方)、HCP (密排六方) 等单一固溶相。单相 FCC 结构的高熵合金具有优异的塑性和耐蚀性, 但其硬度和强度不足而且耐磨性较差。Zhang 等<sup>[13]</sup>研究了高速

激光熔覆和普通激光熔覆制备的 CoCrFeNi 涂层在性能上的差异, 结果显示: 两者都具有较好的耐蚀性能, 两者的显微硬度分别为 380 HV0.2 和 165 HV0.2, 摩擦因数都在 0.6~0.8 之间。单相 BCC、HCP 结构高熵合金的硬度和强度高且耐磨性优异, 但是容易发生脆性失效且耐蚀性较差。Wu 等<sup>[14]</sup>采用激光熔覆制备了 Al<sub>2</sub>CrFeNiMo<sub>2</sub> 高熵合金涂层, 该涂层为简单的 BCC 固溶体, 具有较大的硬度 (678 HV), 但其脆性较大, 易导致裂纹产生。强韧匹配是激光熔覆高熵合金涂层应用亟须解决的关键问题<sup>[15]</sup>。分析最近的文献<sup>[16-20]</sup>可以得出以下结论: 1) 基于 FCC 的高熵合金能够通过调整成分和微观结构来实现特定的强度和延展性; 2) 基于 BCC 的高熵合金具有极高的强度, 但其延展性较差, 在某些情况下甚至不能达到 5% 的最低可接受值; 3) 基于 FCC 的高熵合金具有较高的延展性和较低的强度, 而基于 BCC 的高熵合金则具有较高的强度和较低的延展性。Fe、Co、Cr、Ni 元素的混合焓和原子尺寸差异较小, 在制备过程中易形成均匀

收稿日期: 2023-03-21; 修回日期: 2023-04-24; 录用日期: 2023-05-30; 网络首发日期: 2023-06-10

基金项目: 松山湖材料实验室开放课题基金 (2021SLABFN09)、广东特支计划 (2019BT02C629)、国家自然科学基金 (52005113, 52101082, 52201067)、广东省科学院打造综合产业技术创新中心行动资金项目 (2022GDASZH-2022010107)、广州市青年科技人才托举项目 (QT-2023-038)、广东省基础与应用基础研究基金 (2022B1515250004)

通信作者: \*lubingwen@gdinn.com

的单一 FCC 结构固溶体,因此,FeCoCrNi 系列高熵合金涂层是目前的研究热点。为了提高涂层的性能,一种新的方法是在高熵合金涂层中添加增强颗粒。目前,通过熔覆技术制备的陶瓷颗粒(如 WC、TiC 和 SiC)增强涂层大多为镍基、钴基或铁基合金,而通过增强相颗粒对高熵合金涂层进行强化的研究很少。Peng 等<sup>[21]</sup>采用激光熔覆(LC)和等离子熔覆(PC)两种不同的熔覆方法制备了 WC 颗粒增强 FeCoCrNi 高熵合金涂层,分别讨论了激光熔覆涂层、等离子熔覆涂层、高熵合金基体、WC 颗粒的微观结构。结果表明,在两种涂层中都观察到了树枝状组织,等离子熔覆涂层的摩擦因数较激光熔覆涂层低,说明其耐磨性优于激光熔覆涂层。Guo 等<sup>[22]</sup>制备了 TiN 增强 CoCr<sub>2</sub>FeNiTi<sub>2</sub> 高熵合金,由于不太严重的晶格变形,该合金的硬度相对较低。Li 等<sup>[23]</sup>研究了不同 WC 添加量(添加 WC 的质量分数分别为 5% 和 10%)对 CrMnFeCoNi 高熵合金的影响,结果表明,WC 的添加有利于晶粒细化,进而提高了高熵合金的屈服强度(从 300 MPa 提高到 502 MPa)。Guo 等<sup>[24]</sup>采用激光熔覆在 304 不锈钢表面原位合成了 TiC 增强 CoCrCuFeNiSi<sub>0.2</sub> 高熵合金涂层,该增强涂层的显微硬度和耐磨性较原始

高熵合金涂层显著提高。可见,在 FCC 结构高熵合金中添加硬质颗粒为解决强度-塑性不匹配问题提供了新的解决思路。尽管已有学者通过添加不同含量的硬质颗粒实现了高熵合金涂层的强化,但目前还鲜有硬质颗粒添加量对激光熔覆高熵合金涂层性能影响规律的相关报道。鉴于此,笔者以高塑性的 FeCoNiCr 高熵合金和高硬度的 WC 硬质颗粒为研究对象,系统探究 WC 颗粒添加量对 FeCoNiCr 高熵合金涂层相组成、微观组织、显微硬度、耐磨性能、耐蚀性能的影响规律。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

将 FeCoNiCr 等原子比合金粉末作为熔覆原材料,其形貌如图 1(a)所示,粉末成分均匀,出现了少量团聚现象。粉末粒径为 45~150 μm,如图 1(d)所示。WC 硬质颗粒粉末的形貌如图 1(b)所示,WC 粉末粒径为 45~65 μm,如图 1(e)所示。将两种粉末按照一定质量配比粉后,置于 QM-3SP4 型行星磨机中进行球磨混粉,球磨机的转速为 150 r/min,混粉时间为 1 h。混合之后的粉末形貌如图 1(c)所示。

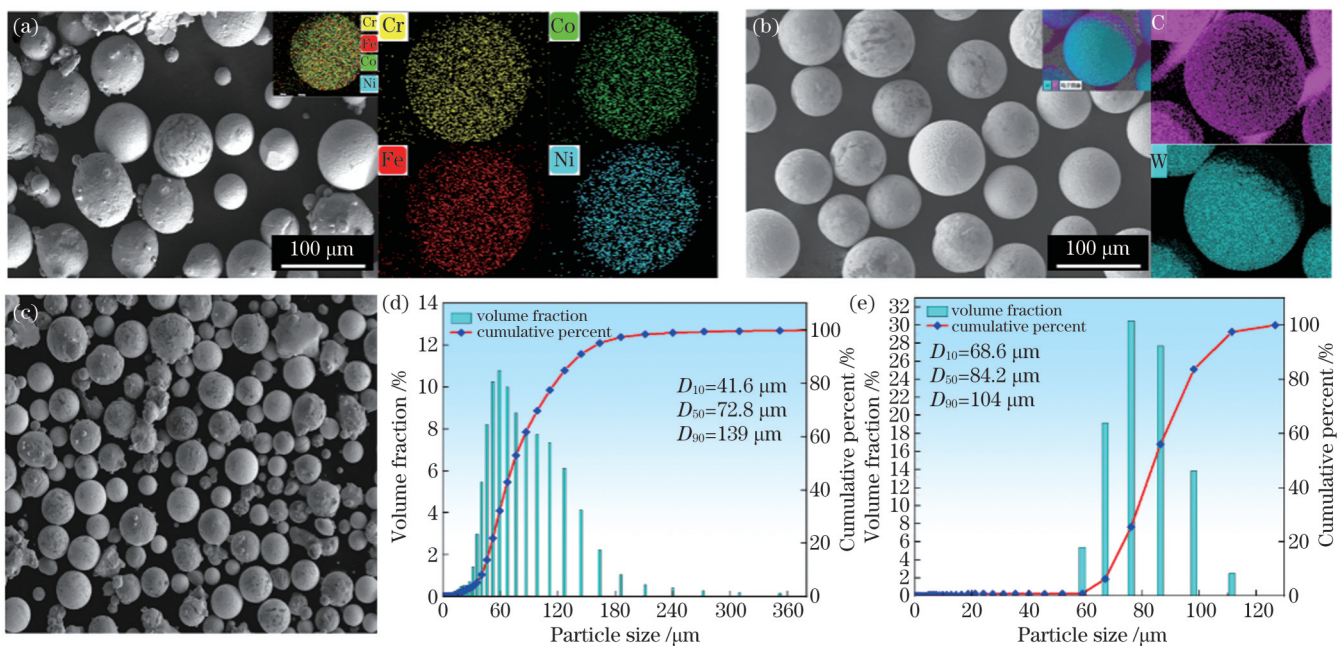


图 1 粉末形貌及粒度分布。(a) FeCoNiCr 粉末形貌;(b) WC 粉末形貌;(c) FeCoNiCr 粉末与 WC 粉末混合后的形貌;(d) FeCoNiCr 粉末粒度;(e) WC 粉末粒度

Fig. 1 Powder morphologies and particle size distributions. (a) FeCoNiCr powder morphology; (b) WC powder morphology; (c) morphology of mixed FeCoNiCr and WC powders; (d) FeCoNiCr powder size; (e) WC powder size

### 2.2 性能表征与测试

图 2 为激光熔覆设备及原理。采用激光功率为 1400、1600、1800、2000 W,扫描速度为 4、6、8、10 mm/s 的激光熔覆工艺参数制备 WC 增强 FeCoNiCr 高熵合金涂层,分析涂层的成形质量,筛选出最优工艺参数(激光功率为 1600 W,扫描速度为 10 mm/s)。对于激光熔覆的高熵合金涂层试样,先用线切割设备将其切

割成尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的方块;然后用 240~3000 目碳化硅砂纸研磨金相样品表面,接着用金刚石悬浮液进行抛光,再用乙醇擦拭样品表面;然后用王水(硝酸与盐酸的体积比为 1:3)腐蚀样品表面 45 s,腐蚀结束后用酒精清洗样品表面;最后吹干,备用。采用光学显微镜观察金相样品表面的宏观缺陷。采用 Smartlab-9KW 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层的晶体



结构进行分析,扫描范围为  $20^{\circ}\sim 100^{\circ}$ ,扫描步长为  $2^{\circ}/\text{min}$ 。使用 Nova NanoSEM430 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征样品的微观结构。采用 MS-T3000 摩擦试验机进行摩擦磨损测试。使用带有标准

三电极系统的 CS350H 电化学工作站测量抛光样品的电位极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS), 电解质为 NaCl 溶液 (NaCl 的质量分数为 3.5%), 电位极化范围为  $-0.5\sim 1.5\text{ V}$ , 扫描速率为  $1.0\text{ mV/s}$ 。

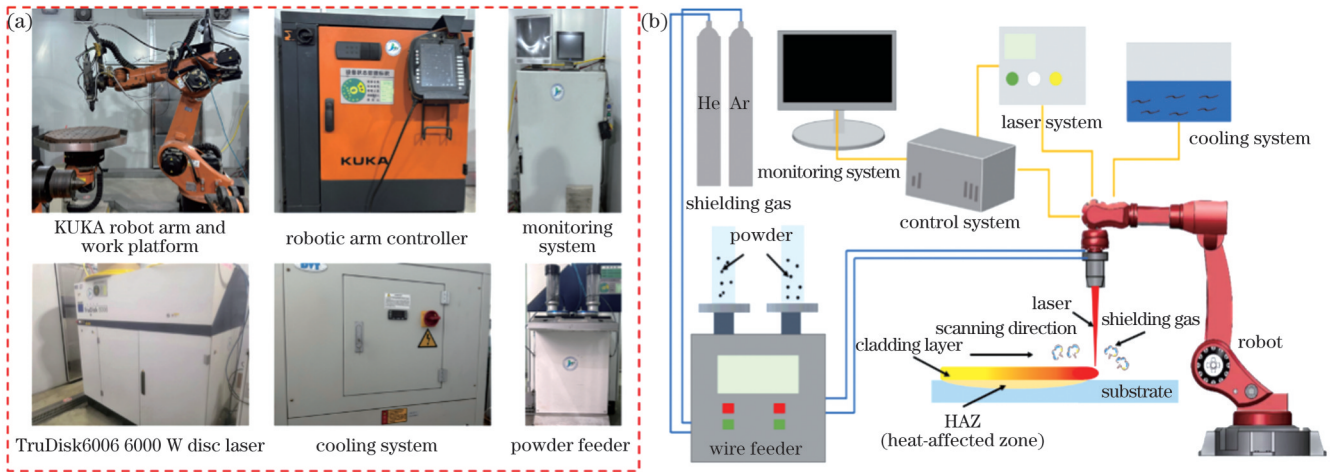


图 2 激光熔覆设备及原理。(a)激光熔覆设备;(b)激光熔覆原理示意图

Fig. 2 Laser cladding equipment and principle. (a) Laser cladding equipment; (b) schematic diagram of laser cladding principle

### 3 结果分析

#### 3.1 宏观形貌及金相分析

图 3 为添加不同含量 WC 的高熵合金复合涂层的宏观形貌及其横截面的金相照片。添加质量分数为  $0\%\sim 60\%$  的 WC 颗粒后,涂层成形质量良好,未产生明显的裂纹等缺陷。对 WC 颗粒质量分数分别为  $30\%$ 、 $40\%$ 、 $50\%$ 、 $60\%$  的复合涂层表面进行探伤后未

发现裂纹。观察样品的截面形貌可以发现,球形 WC 颗粒形态保存完整,WC 颗粒大部分集中在涂层搭接处及涂层底部。WC 颗粒分布不均主要是由于其密度与高熵合金密度存在差异,在粉末发生熔融凝固过程中,熔覆材料受熔体对流和重力的双重影响(在对流的影响下,WC 颗粒会较为均匀地分布并悬浮在熔体中;在重力的影响下,一部分 WC 颗粒会下沉到涂层底部<sup>[25-26]</sup>),出现了 WC 颗粒分布不均匀的现象。

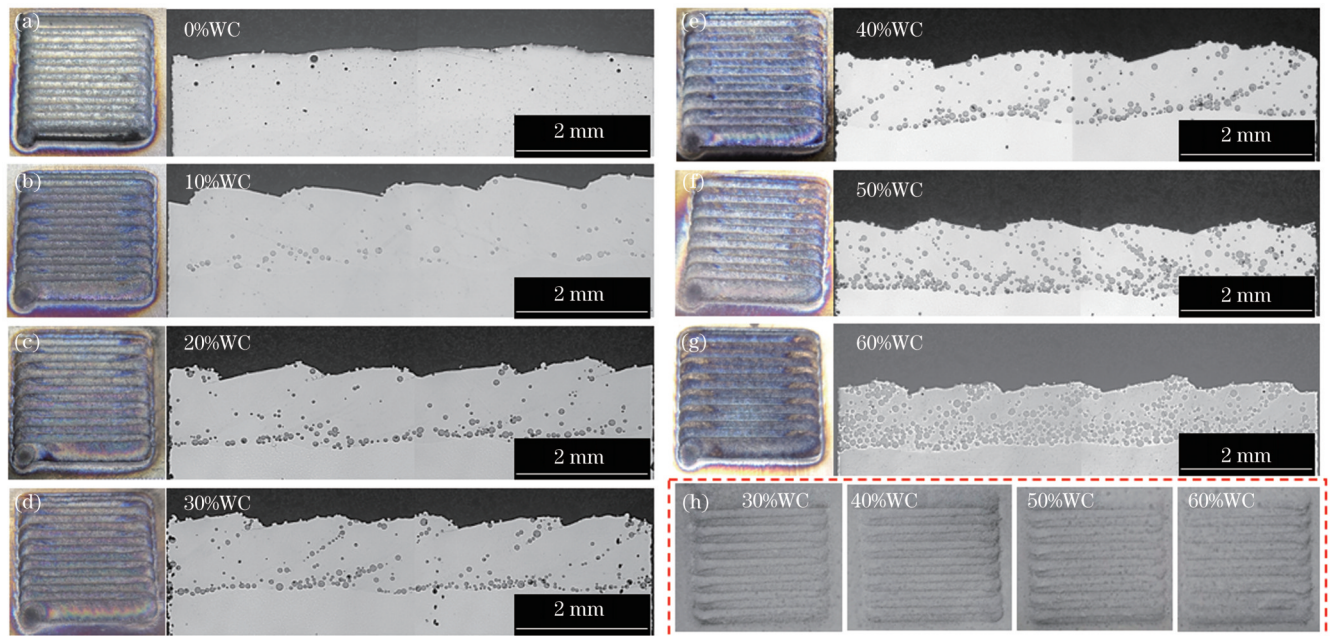


图 3 不同含量 WC 高熵合金复合涂层的宏观形貌及探伤结果

Fig. 3 Macro morphologies and flaw detection results of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents

#### 3.2 XRD 物相分析

图 4 为不同含量 WC 高熵合金复合涂层的 X 射线

衍射图谱。未添加 WC 颗粒时,涂层主要形成了单一 FCC 相。添加 WC 颗粒后,激光熔覆 WC 高熵合金复



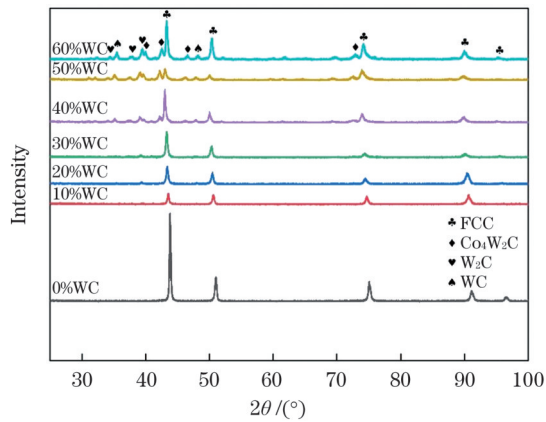


图4 不同含量WC高熵合金复合涂层的X射线衍射图谱  
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents

合涂层由FCC相以及WC、 $W_2C$ 、 $Co_4W_2C$ 相组成。随着WC质量分数增加,FCC相的衍射峰强度逐渐下降(这表明复合涂层中的FCC相在减少),强度较小的衍射峰逐渐增多,而且这些衍射峰的强度随着WC质量分数的增加而逐渐增大。这主要是由WC及其分解后生成的微量金属间化合物导致的。新出现的细小衍射

峰主要为碳化物相,分别为WC、 $W_2C$ 和 $Co_4W_2C$ 。添加60%WC颗粒后,含碳析出相的占比为64.18%(面积分数)。有研究认为,在激光熔覆过程中,少部分WC颗粒熔覆分解生成的W和C熔入到合金中,导致晶格畸变更加严重,同时使得涂层中部分固溶体的溶解度减小,从而产生了少量金属间化合物<sup>[27]</sup>。

### 3.3 WC高熵合金复合涂层的微观组织分析

图5为不同含量WC高熵合金复合涂层的微观形貌,可以发现:在不添加WC时,涂层组织为等轴晶;随着WC含量不断增加,晶粒由等轴晶逐渐向胞状树枝晶及柱状树枝晶转变。由熔池凝固理论<sup>[28]</sup>可知,固液界面温差较大,晶粒不断地沿着垂直于基体的方向生长,熔池中部的冷却速度小,晶粒在沿热流方向上有足够多的时间形成树枝晶<sup>[29]</sup>。随着WC含量增加,主体细长的柱状树枝晶向晶粒尺寸较小的胞状树枝晶转变。这说明随着WC含量增加,晶粒出现了细化现象。对不同含量WC高熵合金复合涂层中的WC颗粒及其周围组织进行观察可以发现:WC颗粒在涂层中保存得相对完整,少许WC颗粒由于激光烧损而在表面上出现了少许黑色孔洞;随着WC含量增加,WC周围析出了更多的白色组织<sup>[30]</sup>。

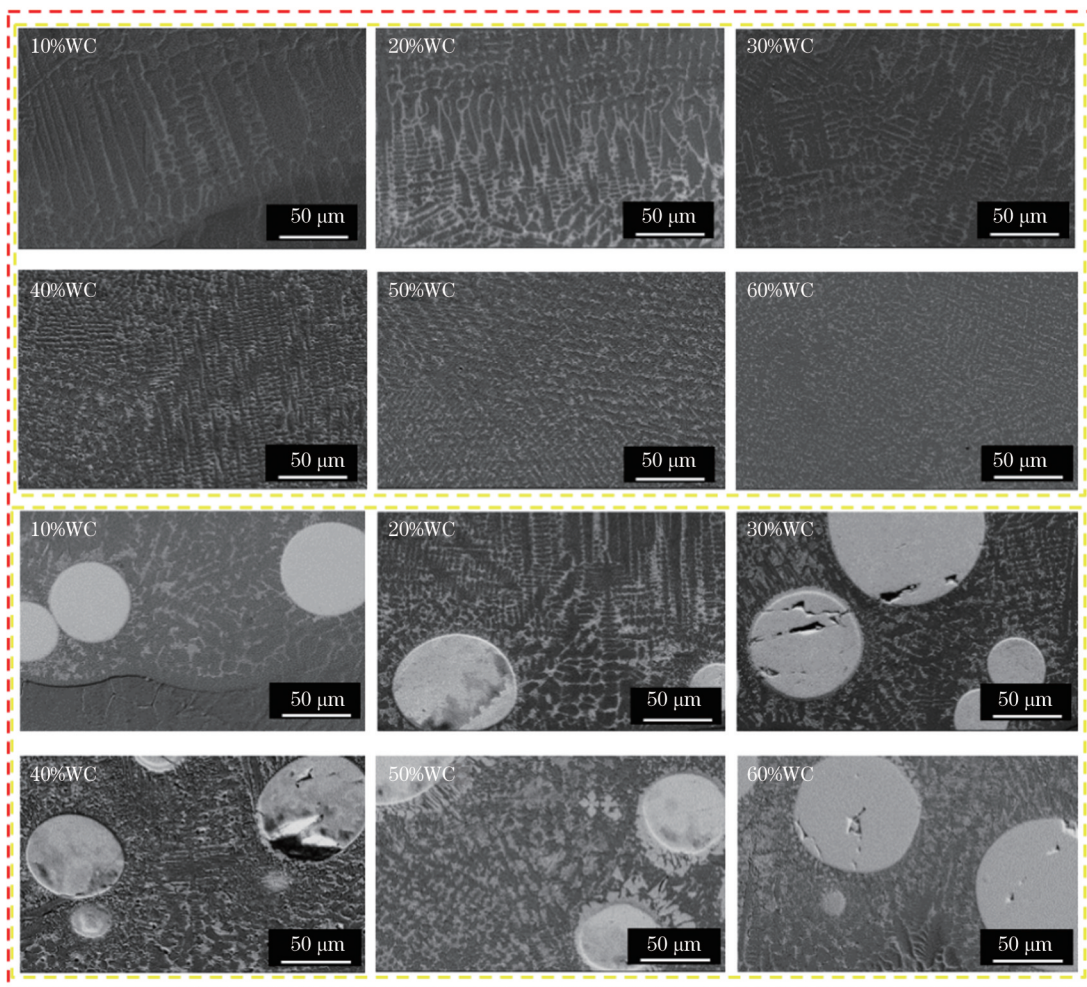


图5 不同含量WC高熵合金复合涂层的微观组织  
Fig. 5 Microstructures of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents



图 6 为不同含量 WC 高熵合金复合涂层的混合熵值以及 60% WC/FeCoNiCr 复合涂层中 WC 颗粒及其周围组织的形貌和 EDS 面扫结果。由图 6(a) 可知:未添加 WC 时,涂层的混合熵值最大且波动性最小;添加 WC 颗粒后,复合涂层的混合熵逐渐降低。这可能是因为随着 WC 颗粒的加入,WC 颗粒部分溶解并与周围组织生成了新的物相。由图 6(b)、(c) 可以看出:WC 颗粒周边少量溶解并向外延伸生成了两种形态不同的碳化物——块状组织和类似鱼骨状组织。WC 颗粒在激光熔覆过程中溶解并与高熵合金熔池形成了宽度约为  $1\ \mu\text{m}$  的窄界面。在该界面处,高熵合金中的合金元素与 WC 颗粒相互扩散,并在 WC 颗粒边缘形成了合金化反应层。该反应层不仅

可以实现 WC 颗粒与高熵合金之间的冶金结合,还可以阻碍 WC 颗粒向高熵合金进一步溶解,保持了 WC 颗粒的高硬度。当碳扩散至高熵合金时,少量块状碳化物在界面附近沉淀,部分碳元素进一步向外扩散与高熵合金结合,碳化物形态由块状向鱼骨状演变。尽管两种碳化物的形态不同,但它们的化学成分基本相同,如表 1 所示,并且与图 4 所示的 X 射线衍射图谱中的  $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$  峰相对应,可以推断这些碳化物为  $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ 。碳化物形态差异的原因是 WC 颗粒在激光熔覆凝固过程中充当高脱碳的形核界面。因此,激光熔覆制备的 WC 高熵合金复合涂层的微观结构简单,由 WC 颗粒、枝晶间 FCC 相以及 WC 颗粒周围的碳化物组成。

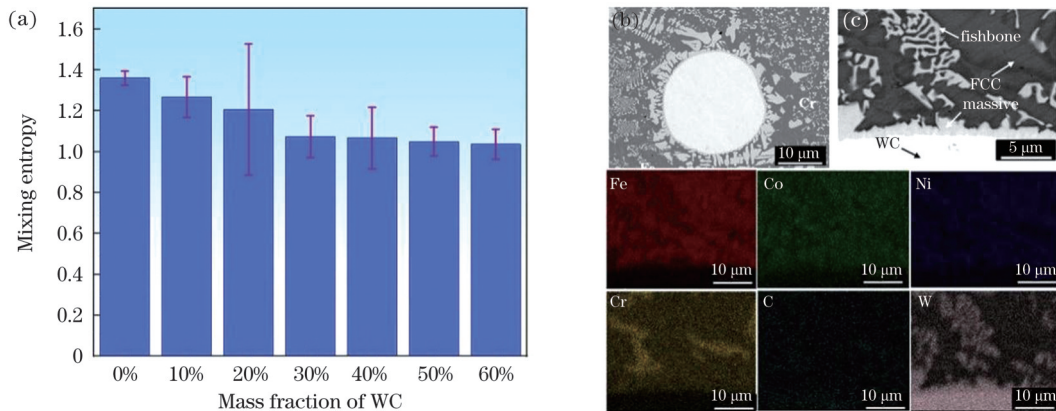


图 6 不同含量 WC 高熵合金复合涂层的混合熵以及 WC 颗粒周围组织的形貌和 EDS 面扫结果。(a) 混合熵; (b)(c) WC 颗粒及其周围组织的形貌和 EDS 面扫结果

Fig. 6 Mixing entropy of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents and morphologies and map scanning images around WC particle. (a) Mixing entropy; (b)(c) morphologies and map scanning images of WC particle and its surrounding structure

表 1 WC 界面块状及鱼骨状析出物的 EDS 点扫结果

Table 1 EDS spot scanning of massive and fishbone precipitates at WC interface

Precipitate	Atomic fraction / %					
	Cr	Fe	Co	Ni	W	C
Massive	17.73	12.27	13.49	10.93	28.50	17.06
Fishbone	5.94	37.77	22.57	7.29	15.06	11.36

### 3.4 显微硬度

图 7 显示了不同含量 WC 高熵合金复合涂层截面的平均显微硬度及硬度云图。如图 7(a) 所示,每隔  $0.2\ \text{mm}$  依次取点测量涂层截面的显微硬度,硬度云图反映了从涂层到基体的硬度变化情况。当测量点靠近 WC 颗粒时,硬度在云图上的数值也突然增大。此外,硬度云图也反映了 WC 颗粒在复合涂层中分布的均匀程度。图 7(b) 显示了添加不同含量 WC 的复合涂层横截面的平均显微硬度。随着 WC 含量增加,复合涂层的显微硬度增大。在不添加 WC 的情况下,涂层的平均显微硬度仅为  $175\ \text{HV}0.2$ ; 添加 60% WC 后,涂层的平均硬度达到  $501\ \text{HV}0.2$ , 相比前者增加了 186%。

随着 WC 含量增加,显微硬度提高的主要原因为: 1) WC 颗粒本身非常坚硬(硬度在  $2600\ \text{HV}$  左右),不会完全溶解在复合涂层中,可以保持更好的增强效果; 2) WC 颗粒在其释放阶段通过扩散增强机制防止位错移动,提高了涂层的显微硬度; 3) 复合涂层中的枝晶结构随着 WC 含量的增加而不断细化,有利于显微硬度的提高。

### 3.5 耐磨性

图 8 显示了不同含量 WC 高熵合金复合涂层的摩擦因数曲线和磨损率。由图 8(a) 可以看出:随着 WC 含量增加,复合涂层的摩擦因数表现为先增大后减小的趋势,摩擦因数分别为  $0.473(0\% \text{ WC})$ 、 $0.544(10\% \text{ WC})$ 、 $0.514(20\% \text{ WC})$ 、 $0.507(30\% \text{ WC})$ 、 $0.498(40\% \text{ WC})$ 、 $0.474(50\% \text{ WC})$  和  $0.472(60\% \text{ WC})$ 。未添加 WC 时,摩擦因数为  $0.473$ ; 添加 60% WC 时,复合涂层的摩擦因数最小。添加 WC 之后,具有较高硬度的氮化硅对磨副与涂层发生相互摩擦,导致涂层中低 WC 含量的部分被破坏和撕裂,进而导致涂层由于耐磨性不足以承受摩擦过程中产生的切削效应而发生破碎和剥落。

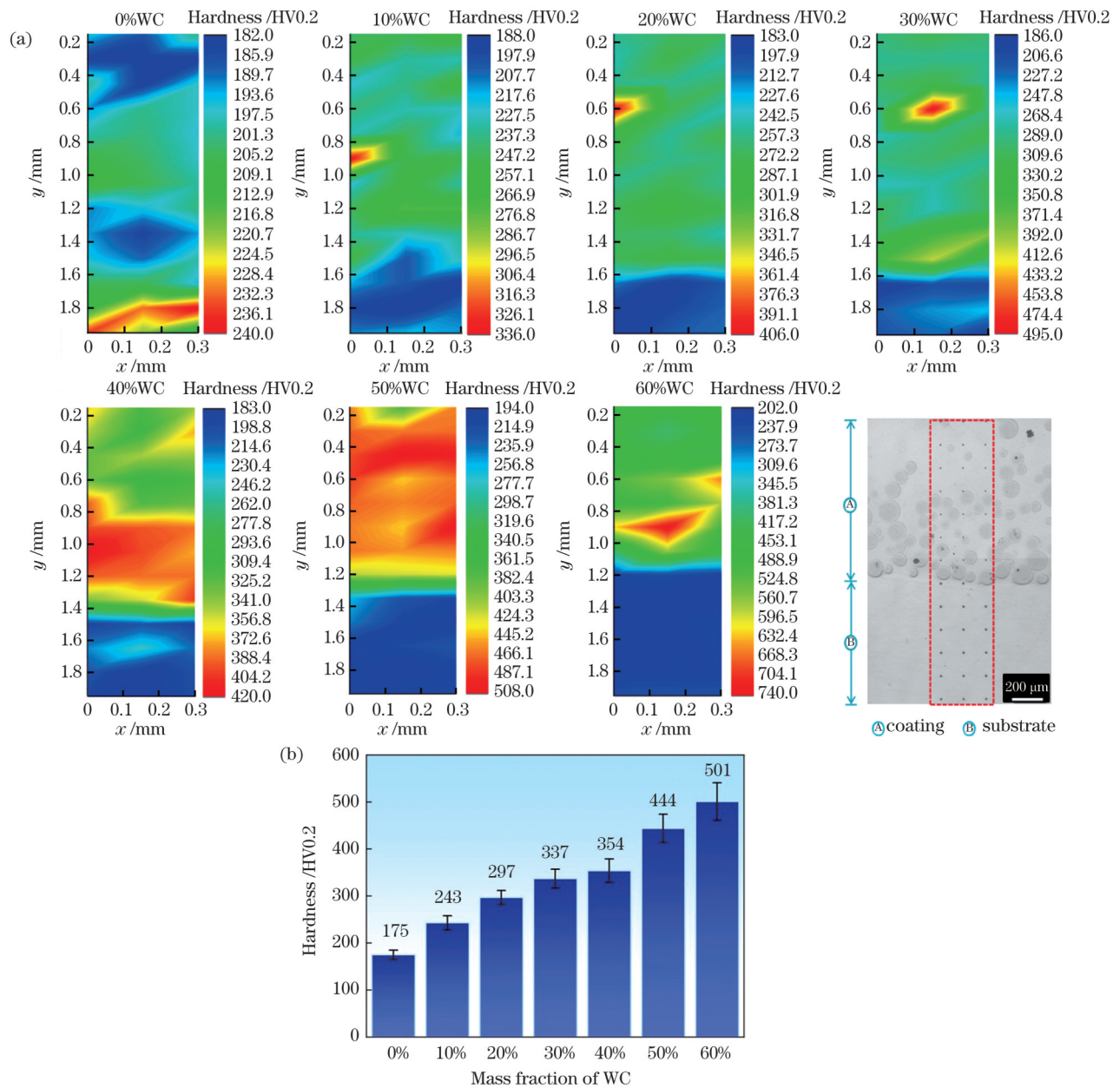


图 7 不同含量 WC 高熵合金复合涂层截面的硬度。(a)硬度云图;(b)平均硬度

Fig. 7 Sectional hardness of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents. (a) Hardness nephograms; (b) average hardness

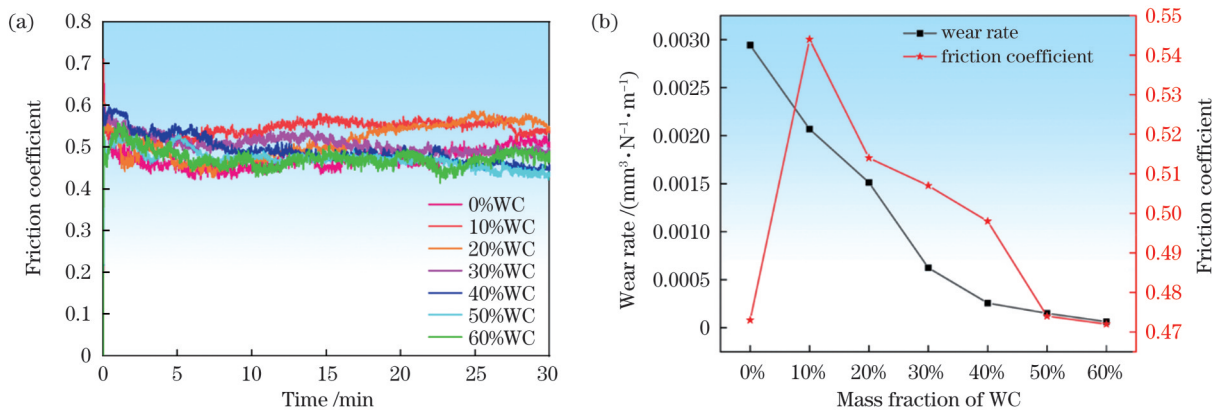


图 8 不同含量 WC 高熵合金复合涂层的摩擦因数和磨损率。(a)摩擦因数曲线;(b)磨损率及摩擦因数

Fig. 8 Friction coefficient and wear rate of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents. (a) Friction coefficient curves; (b) wear rate and friction coefficient



在后续摩擦过程中,剥落的 WC 颗粒继续作为磨损表面上的磨粒参与摩擦,从而增大摩擦因数。使用 WC 含量较高的复合涂层进行摩擦时,在更多 WC 颗粒的影响下,摩擦副和复合涂层的磨损都得到缓解,因此摩擦因数进一步降低。图 8(b)显示了添加不同含量 WC 颗粒的复合涂层的磨损率变化情况,可以看出,随着 WC 含量增加,复合涂层的磨损率逐渐降低。这说明涂层的耐磨性能随着 WC 含量的增加得到了很大提升。添加 60% WC 的复合涂层的耐磨性相比未添加 WC 的涂层提高了约 233%。

图 9 显示了不同含量 WC 高熵合金复合涂层的摩擦磨损形貌以及三维轮廓形貌。当不添加 WC 颗粒时,涂层表面出现大量犁沟,黏着物附于涂层表面,主要磨损机制是黏着磨损。加入 WC 颗粒后,涂层表

面出现了明显的分层和犁沟,表明此时复合涂层的主要磨损机制是磨料磨损,并伴有少量黏着磨损。低含量 WC 高熵合金复合涂层在摩擦过程中出现了 WC 颗粒受损以及大部分 WC 颗粒脱落的现象。高含量 WC 涂层在摩擦过程中出现了表面涂层被研磨进而导致 WC 颗粒凸出的现象;随后,WC 颗粒接触氮化硅磨料颗粒,阻碍了氮化硅磨料颗粒在涂层上的继续研磨;之后,在摩擦剪切应力的作用下,球形 WC 颗粒的边缘出现轻微剥落,这些剥落的硬质碎屑在随后的摩擦中充当磨料颗粒,但整体 WC 颗粒保持相对完整的形状。相比之下,保存较好 WC 颗粒形貌的复合涂层的耐磨性能更为优异。破碎后剥落的 WC 颗粒随着摩擦副与涂层表面发生摩擦,致使表面出现了大量犁沟。

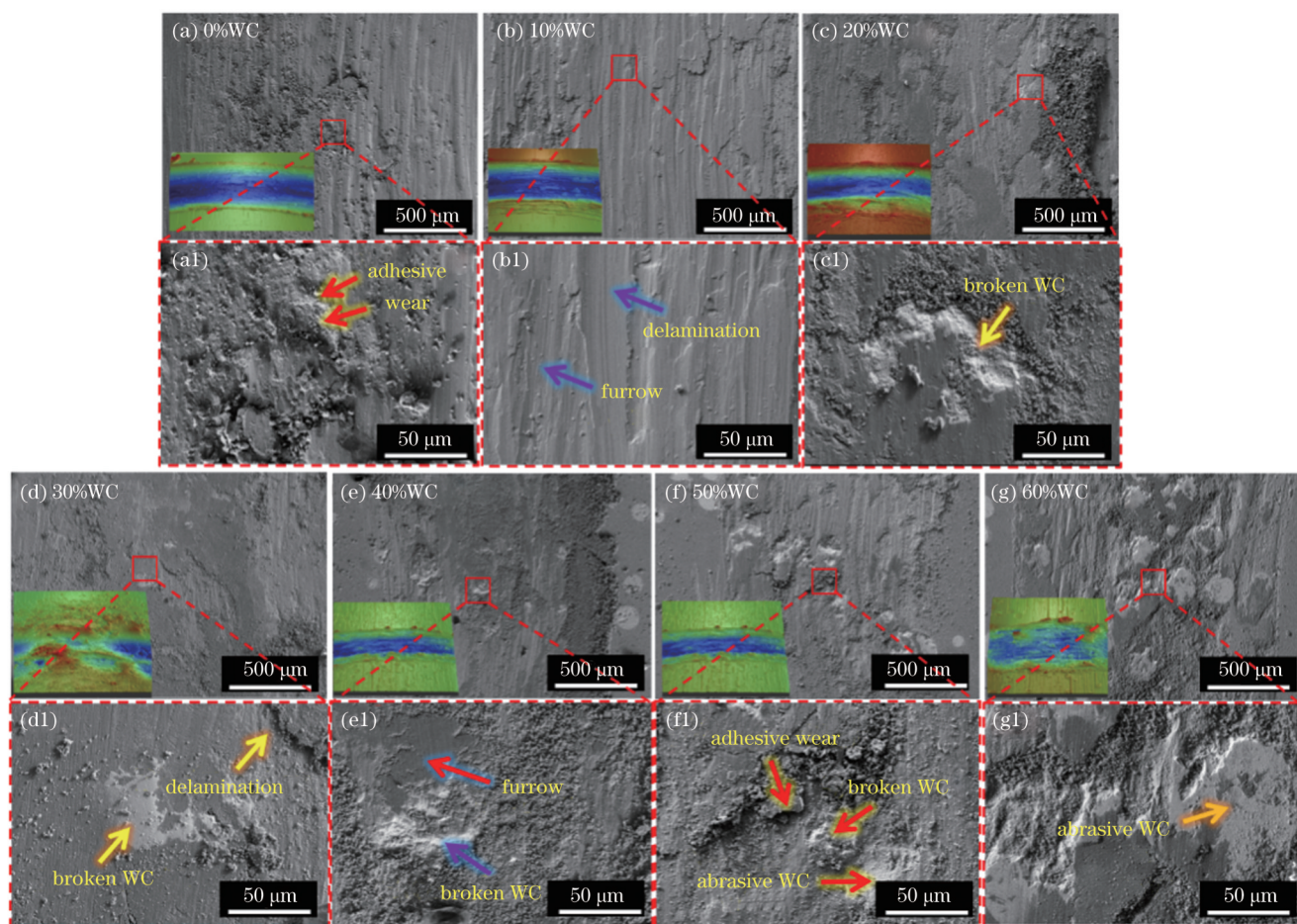


图 9 不同含量 WC 高熵合金复合涂层的摩擦磨损形貌及三维轮廓形貌

Fig. 9 Friction and wear morphologies and three-dimensional profile morphologies of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents

### 3.6 耐蚀性

图 10(a)、(b)分别为不同含量 WC 高熵合金复合涂层的电化学极化曲线与阻抗谱 Nyquist 图。未添加 WC 增强颗粒的涂层在电化学腐蚀过程中出现了钝化现象;添加 WC 颗粒后,涂层极化曲线中的钝化区域消失,这说明添加 WC 颗粒后涂层的耐蚀性相比未添加

WC 的涂层有所降低。表 2 给出了不同含量 WC 高熵合金复合涂层的电化学自腐蚀电流密度 ( $I_{corr}$ ) 及自腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ),可以看出,自腐蚀电流密度随着 WC 含量增加而逐渐增大,自腐蚀电压随着 WC 含量增加而先减小后增大。这说明 WC 的添加使得复合涂层的耐蚀性出现了一定程度的下降。图 10(b)为不同含量

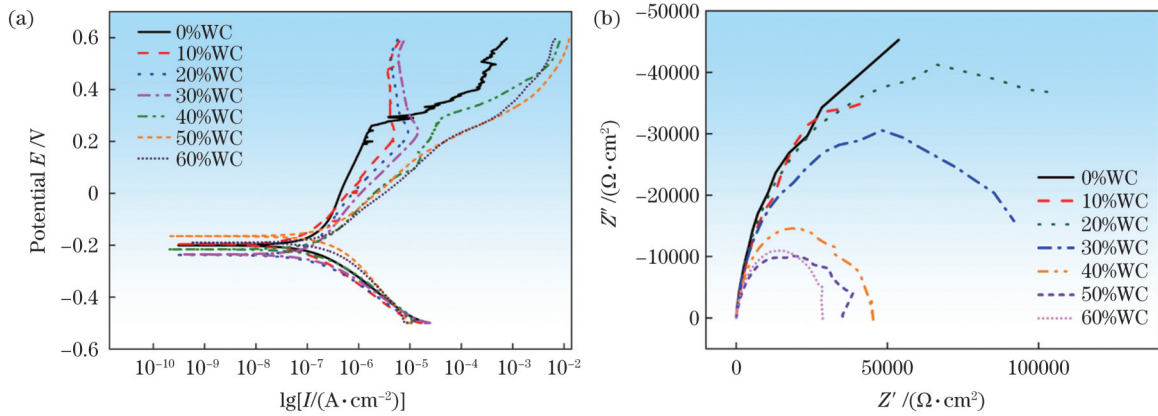


图 10 不同含量 WC 高熵合金复合涂层的电化学极化曲线与阻抗谱 Nyquist 图。(a) 电化学极化曲线; (b) Nyquist 图

Fig. 10 Electrochemical polarization curves and impedance Nyquist diagram of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents. (a) Electrochemical polarization curves; (b) Nyquist diagram

WC 高熵合金复合涂层的 Nyquist 图。随着 WC 含量增加,容抗弧的半径逐渐减小,这说明复合涂层的耐蚀性逐渐降低。一方面,随着 WC 含量增加,复合涂层中析出了更多的碳化物,说明涂层中形成了较多的碳化物相,导致复合涂层中耐蚀性较好的 FCC 相含量减少。另一方面,WC 的导电性好,其均匀分布在熔覆层中相当于与黏结相形成了原电池。当 WC 含量较少时,WC 会沉入底部,表层暴露的 WC 少,原电池数量少;当 WC 含量增加到足以可在涂层表面暴露出来时,表面形成了较多的均匀排布的原电池,腐蚀量加大。同时,随着 WC 含量增加,表面质量下降,显微孔洞增多,腐蚀液进入孔洞和不同相之间,使得熔覆层和腐蚀液的接触面积增加,而且孔洞中的氯离子浓度增加,进一步促进了孔洞深处的腐蚀。以上这些都将促进腐蚀的进行,故而复合涂层的耐蚀性随着 WC 含量的增加而降低。

表 2 不同含量 WC 高熵合金复合涂层的电化学自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Table 2 Electrochemical self-corrosion potential and current density of high-entropy alloy composite coatings with different WC contents

Mass fraction of WC	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0%	-0.2005	$7.642 \times 10^{-8}$
10%	-0.1962	$8.284 \times 10^{-8}$
20%	-0.2371	$1.698 \times 10^{-7}$
30%	-0.2354	$1.958 \times 10^{-7}$
40%	-0.2467	$2.175 \times 10^{-7}$
50%	-0.1660	$3.332 \times 10^{-7}$
60%	-0.1905	$3.329 \times 10^{-7}$

## 4 结 论

重点研究了不同含量 WC 对激光熔覆 FeCoNiCr 高熵合金涂层组织结构及性能的影响规律,得到如下结论:

1) 添加不同含量 WC 颗粒后,涂层表面未出现宏观裂纹,说明复合涂层的成形质量较好。WC 颗粒主要分布在涂层搭接处及涂层底部。随着 WC 含量增加,X 射线衍射图谱中逐渐出现了更多的新衍射峰,涂层的物相由 FCC 单相逐渐转变为 FCC 相、WC、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$  相。

2) 复合涂层的微观组织主要为胞状树枝晶和柱状树枝晶。随着 WC 颗粒的添加,晶粒出现了细化现象,60% WC/FeCoNiCr 复合涂层中的 WC 颗粒周围出现了块状组织和鱼骨状组织,该块状组织是由 WC 颗粒扩散形成的碳化物。随着 WC 添加量的增加,复合涂层的混合熵逐渐减小。

3) 随着 WC 含量的增加,涂层的平均显微硬度得以提高。未添加 WC 时,涂层截面的平均显微硬度为 175 HV0.2;添加 60% WC 后,涂层截面的平均显微硬度达到 501 HV0.2,相对前者提升了 186%。

4) WC 的添加使得复合涂层的耐磨性能得到了不断提升,大部分 WC 颗粒在涂层中保持完好,在摩擦过程中起到减磨作用;但是,由于 WC 颗粒的添加会导致 FeCoNiCr 高熵合金中耐蚀性较好的 FCC 相有所减少,故而复合涂层的耐蚀性下降。

## 参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 王一涵, 原园, 喻嘉彬, 等. 纳米晶合金热稳定性的熵调控设计[J]. *金属学报*, 2021, 57(4): 403-412.  
Wang Y H, Yuan Y, Yu J B, et al. Design for thermal stability of nanocrystalline alloys based on high-entropy effects[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(4): 403-412.
- [3] 刘昊, 高强, 满家祥, 等. 激光熔覆 CoCrFeMnNiTi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的微观组织及性能研究[J]. *中国激光*, 2022, 49(8): 0802002.  
Liu H, Gao Q, Man J X, et al. Microstructure and properties of CoCrFeMnNiTi<sub>x</sub> high-entropy alloy coating by laser cladding[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(8): 0802002.
- [4] 蔡召兵. NiCo(CrTiV, FeAlCu)系高熵合金及涂层的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.



- Cai Z B. Preparation and properties of NiCo(CrTiV, FeAlCu) high entropy alloy and coating[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2018.
- [5] Cai Y C, Chen Y, Luo Z, et al. Manufacturing of FeCoCrNiCu<sub>x</sub> medium-entropy alloy coating using laser cladding technology[J]. *Materials & Design*, 2017, 133: 91-108.
- [6] Yan X H, Zhang Y. Functional properties and promising applications of high entropy alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 187: 188-193.
- [7] 齐艳飞, 任喜强, 周景一, 等. 高熵合金涂层制备工艺的研究现状[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(2): 735-742.
- Qi Y F, Ren X Q, Zhou J Y, et al. Research status of preparation technology of high entropy alloy coating[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(2): 735-742.
- [8] 马旻昱, 连勇, 张津. 增材制造技术制备高熵合金的研究现状及展望[J]. *材料导报*, 2020, 34(17): 17082-17088.
- Ma M Y, Lian Y, Zhang J. Review and perspective on high entropy alloys prepared by additive manufacturing[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(17): 17082-17088.
- [9] 周鹏远, 刘洪喜, 张晓伟, 等. 轻质高熵合金的研究进展[J]. *中国表面工程*, 2021, 34(2): 13-24.
- Zhou P Y, Liu H X, Zhang X W, et al. Research progress of light-weight high-entropy alloy[J]. *China Surface Engineering*, 2021, 34(2): 13-24.
- [10] Zhu L D, Xue P S, Lan Q, et al. Recent research and development status of laser cladding: a review[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 138: 106915.
- [11] Li P P, Wang A D, Liu C T. A ductile high entropy alloy with attractive magnetic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694: 55-60.
- [12] 周子钧, 姜芙林, 杨发展, 等. FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub>高熵合金激光熔覆层组织的共晶化行为及耐磨耐蚀机理[J]. *中国激光*, 2023, 50(4): 0402011.
- Zhou Z J, Jiang F L, Yang F Z, et al. Eutectic behavior and wear and corrosion resistance mechanisms of FeCoNiCrNb<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.25</sub> high-entropy alloy laser cladding layer microstructure[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(4): 0402011.
- [13] Zhang Q, Han B, Li M Y, et al. Comparison of CoCrFeNi coatings prepared via high-speed laser cladding and normal laser cladding on microstructure and properties[J]. *Intermetallics*, 2023, 153: 107795.
- [14] Wu W, Jiang L, Jiang H, et al. Phase evolution and properties of Al<sub>2</sub>CrFeNiMo<sub>x</sub> high-entropy alloys coatings by laser cladding[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, 24(7): 1333-1340.
- [15] 马清, 张艳梅, 卢冰文, 等. 激光熔覆硬质颗粒增强高熵合金复合涂层研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(5): 583-592.
- Ma Q, Zhang Y M, Lu B W, et al. Research progress of hard particle reinforced high entropy alloy composite coatings fabricated by laser cladding[J]. *Materials Research and Application*, 2021, 15(5): 583-592.
- [16] Li Z M, Pradeep K G, Deng Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off[J]. *Nature*, 2016, 534(7606): 227-230.
- [17] Nene S S, Liu K, Frank M, et al. Enhanced strength and ductility in a friction stir processing engineered dual phase high entropy alloy [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 16167.
- [18] Nene S S, Frank M, Liu K, et al. Extremely high strength and work hardening ability in a metastable high entropy alloy[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 9920.
- [19] Nene S S, Sinha S, Frank M, et al. Unexpected strength-ductility response in an annealed, metastable, high-entropy alloy[J]. *Applied Materials Today*, 2018, 13: 198-206.
- [20] Nene S S, Frank M, Liu K, et al. Corrosion-resistant high entropy alloy with high strength and ductility[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 166: 168-172.
- [21] Peng Y B, Zhang W, Li T C, et al. Microstructures and mechanical properties of FeCoCrNi high entropy alloy/WC reinforcing particles composite coatings prepared by laser cladding and plasma cladding[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 84: 105044.
- [22] Guo Y X, Shang X J, Liu Q B. Microstructure and properties of *in situ* TiN reinforced laser cladding CoCr<sub>2</sub>FeNiTi<sub>x</sub> high-entropy alloy composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 353-358.
- [23] Li J F, Xiang S, Luan H W, et al. Additive manufacturing of high-strength CrMnFeCoNi high-entropy alloys-based composites with WC addition[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(11): 2430-2434.
- [24] Guo Y J, Li C G, Zeng M, et al. *In-situ* TiC reinforced CoCrCuFeNiSi<sub>0.2</sub> high-entropy alloy coatings designed for enhanced wear performance by laser cladding[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 242: 122522.
- [25] Yang C Y, Cheng X, Tang H B, et al. Influence of microstructures and wear behaviors of the microalloyed coatings on TC11 alloy surface using laser cladding technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 337: 97-103.
- [26] Zeng M, Yan H, Yu B B, et al. Microstructure, microhardness and corrosion resistance of laser cladding Ni-WC coating on AlSi<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub>Mg alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(9): 2716-2728.
- [27] 安旭龙, 刘其斌. WC 颗粒对激光熔覆高熵合金 SiFeCoCrTi 涂层的组织及性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(9): 2424-2428.
- An X L, Liu Q B. Effect of WC particles on microstructure and properties of high entropy alloy SiFeCoCrTi coating synthesized by laser cladding[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(9): 2424-2428.
- [28] Kusinski J, Kac S, Kopia A, et al. Laser modification of the materials surface layer - a review paper[J]. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 2012, 60(4): 711-728.
- [29] 褚清坤, 闫星辰, 岳术俊, 等. 激光选区熔化成形 Ti-12Mo-6Zr-2Fe(TMZF)合金微观组织及力学性能的研究[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(4): 350-357, 305.
- Chu Q K, Yan X C, Yue S J, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-12Mo-6Zr-2Fe(TMZF) alloy formed by laser selective melting[J]. *Materials Research and Application*, 2021, 15(4): 350-357, 305.
- [30] 常成, 闫星辰, Gardan Julien, 等. 激光选区熔化成形 nano-WC/CX 钢微观组织及机械性能初探[J]. *材料研究与应用*, 2021, 15(4): 309-317, 305.
- Chang C, Yan X C, Gardan J, et al. Exploration on the microstructure and mechanical properties of the selective laser melted nano-WC/CX steel[J]. *Materials Research and Application*, 2021, 15(4): 309-317, 305.

# Influence of WC Content on Microstructure and Properties of Laser-Cladded FeCoNiCr High-Entropy Alloy Coatings

Long Haiyang<sup>1,2</sup>, Dong Zhen<sup>2,3</sup>, Lu Bingwen<sup>3\*</sup>, Yan Xingchen<sup>3</sup>, Ma Rucheng<sup>3</sup>, Ma Qing<sup>3</sup>,  
Zhao Guorui<sup>4</sup>, Qiu Changming<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China;

<sup>2</sup>College of Mechanical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China;

<sup>3</sup>Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510651, Guangdong, China;

<sup>4</sup>Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, Guangdong, China

## Abstract

**Objective** High-entropy alloys (HEAs) exhibit excellent properties owing to their four unique effects and have great application potential in marine, nuclear power, new energy, and other fields. However, multielement HEAs fabricated using laser cladding (LC) tend to form a single solid-solution phase. The matching of strength and ductility is a key problem that must be urgently solved to promote the application of LC HEA coatings. In this study, FeCoNiCr HEA coating was reinforced by adding different contents of hard WC particles, which contributed significantly to the matching of the high ductility of the FCC-structured HEAs and the high hardness of the WC particles. The addition of hard particles to FCC-structured HEAs provides a new method to eliminate the mismatch between strength and ductility.

**Methods** Two types of powders were mixed at a certain mass percentage, and the mixing process was conducted using a planetary ball mill. The LC process parameters were optimized by varying the laser power and scanning speed. The LC coatings were cut into cubic samples for microstructure characterization. The forming quality was observed using optical microscopy (OM). An X-ray diffractometer was used for the phase composition analysis. The scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the sample microstructures, and the wear tests were performed using a wear-testing machine. The corrosion resistance of the coatings was measured using an electrochemical workstation. Based on the experimental results, the effect of WC content on changes in the microstructure, microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of the FeCoNiCr high-entropy alloy was systematically investigated.

**Results and Discussions** In order to fully combine the high ductility of FCC-structured HEAs with the high hardness of WC particles, 10%–60% (mass fraction) WC/FeCoNiCr HEA composite coatings were fabricated. As shown in (Fig. 3), the crack-free 60% WC-reinforced FeCoNiCr HEA composite coating was successfully manufactured. Furthermore, it was demonstrated that with an increase in the WC content, the content of the FCC phase in the FeCoNiCr HEA composite coatings decreased, whereas the carbide precipitation content increased, as shown in Fig. 4. Figure 8 confirms that the wear resistance of the composite coatings with 60% WC was approximately 233% higher than that of the coatings without WC addition.

**Conclusions** In this study, the influence of different WC contents on the microstructures and properties of LC FeCoNiCr HEA coatings was investigated. According to the results of the flaw detection experiments, the composite coatings were well formed with no macrocracks. With an increase in the WC content, the phase composition of the coating gradually changed from a single FCC phase to the multi-phase of FCC phase, WC, W<sub>2</sub>C, and Co<sub>4</sub>W<sub>2</sub>C phases. Moreover, the grains of the coatings were refined with the addition of WC, and block- and fishbone-like structures appeared in the 60% WC composite coatings. With 60% WC addition, the average microhardness of the coating cross-section reached 501 HV0.2, which was about 186% higher than that of pure FeCoNiCr HEAs coating. Although the addition of WC continuously improved the wear resistance of the composite coatings, the corrosion resistance of the composite coatings gradually decreased, mainly due to the decrease in FCC phase with good corrosion resistance in the FeCoNiCr HEAs.

**Key words** laser technique; high-entropy alloy; laser cladding; WC particles; wear resistance; corrosion resistance