

# 激光熔覆 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金涂层的组织及性能

马世忠<sup>1</sup>, 孙荣禄<sup>1,2</sup>, 牛伟<sup>1,2</sup>, 谷米<sup>1</sup>, 左润燕<sup>1</sup>, 张连旺<sup>1</sup>

(1.天津工业大学 机械工程学院, 天津 300387;  
2.天津市现代机电装备技术重点实验室, 天津 300387)

**摘要:** 目的 研究 W 含量对激光熔覆 CoCrFeNi 高熵合金涂层组织及性能的影响。方法 采用 RFL-C1000 光纤激光器在 45<sup>#</sup> 钢表面制备 CoCrFeNiW<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) 高熵合金涂层, 利用光学显微镜、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、显微硬度计、摩擦磨损试验机等, 对熔覆层的宏观形貌、微观组织、显微硬度和摩擦磨损性能进行分析和测试。结果 熔覆层与基材之间的润湿性较好。随着 W 元素含量的增加, 涂层由单一的 FCC 相转变为 FCC 相+ $\mu$  相 ( $\text{Fe}_7\text{W}_6$ 、 $\text{Co}_7\text{W}_6$ ), 微观组织由胞状晶转变为树枝晶, 晶粒尺寸减小, 且在  $x=0.8$  时出现了明显的共晶组织和大量  $\mu$  相沉淀。熔覆层的显微硬度随着 W 含量的增加而增大,  $x=0.8$  时, 熔覆层具有最高的显微硬度, 达到 432.02HV0.3, 约为基材硬度的 2.1 倍, 为 CoCrFeNi 熔覆层硬度的 2.2 倍。 $x=0.6$  时, 涂层磨损量最小, 仅为 CoCrFeNi 涂层磨损量的 30.85%, 平均摩擦因数最低, 约为 0.311。随着 W 元素含量的增加, 涂层磨损机制由黏着磨损和磨粒磨损转变为磨粒磨损。结论 W 元素的加入促进了  $\mu$  相的生成, 大幅提高涂层硬度, 改善涂层的耐磨性能, 强化机制为固溶强化、细晶强化和第二相强化。

**关键词:** 激光熔覆; 高熵合金; W; CoCrFeNi; 微观组织; 显微硬度; 摩擦磨损性能

**中图分类号:** V261.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0429-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.041

## Microstructure and Properties of CoCrFeNiW<sub>x</sub> High Entropy Alloy Coated by Laser Cladding

MA Shi-zhong<sup>1</sup>, SUN Rong-lu<sup>1,2</sup>, NIU Wei<sup>1,2</sup>, GU Mi<sup>1</sup>, ZUO Run-yan<sup>1</sup>, ZHANG Lian-wang<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Advanced Mechatronics Equipment Technology, Tianjin 300387, China)

**ABSTRACT:** CoCrFeNiW<sub>x</sub> ( $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ ) high entropy alloy coating was prepared on the surface of 45<sup>#</sup> steel by laser cladding. The effect of W content on the microstructure and properties of the high entropy alloy coating was studied.

收稿日期: 2021-12-17; 修订日期: 2022-05-19

Received: 2021-12-17; Revised: 2022-05-19

作者简介: 马世忠 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面强化和增材制造技术。

**Biography:** MA Shi-zhong (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: surface strengthening of metal materials and additive manufacturing technology.

通讯作者: 孙荣禄 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料表面强化和增材制造技术。

**Corresponding author:** SUN Rong-lu (1964-), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface strengthening of metal materials and additive manufacturing technology.

引文格式: 马世忠, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金涂层的组织及性能[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 429-437.

MA Shi-zhong, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Microstructure and Properties of CoCrFeNiW<sub>x</sub> High Entropy Alloy Coated by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 429-437.

The 45<sup>#</sup> steel was cut into 50 mm×25 mm×10 mm and 50 mm×50 mm×10 mm steel plates to prepare single-pass cladding coating and multi-pass cladding coating, respectively. Remove the oxide scale of the substrate and clean the substrate, use JA2003 electronic precision balance to weigh the pure W powder and CoCrFeNi alloy powder of different quality, and mix them according to different molar ratio. MSK-SFM-1 horizontal planetary ball mill was used to mix the alloy powder evenly, and the evenly mixed alloy powder was placed in a drying box for drying. RFL-C1000 fiber laser and prefabricated coating method were used for monolayer laser cladding experiment. Use electric spark wire cutting machine to cut the sample, use sandpaper to polish the sample step by step. D8 X-ray diffractometer was used to analyze the phase composition of samples. After etching the sample with saturated FeCl<sub>3</sub> hydrochloric acid solution, HITACHI TM3030 scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to observe and test the microstructure and element distribution of the cladding coating. HV1000Z automatic rotary microhardness tester was used to test the microhardness of single channel cladding coating. The friction and wear tests of multi-channel cladding coating were carried out using M-2000 friction and wear testing machine.

There is good wettability between cladding coating and substrate. With the increase of the content of W element coating for the FCC by single FCC phase transition phase +  $\mu$ -phase (Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> and Co<sub>7</sub>W<sub>6</sub>), the microstructure of cellular crystal into dendrites, grain size, grain arrangement more closely, and that there is an obvious when  $x=0.8$  eutectic organization, grain boundary increases, intergranular produced a large number of combined interface,  $\mu$ -phase carbide precipitation embedded at the same time. Provides a good support for the microstructure. The microhardness of the cladding coating increases with the increase of W content. When  $x=0.8$ , the cladding coating has the highest microhardness, reaching 432.02HV0.3, about 2.1 times of the hardness of the substrate, and 2.2 times of the hardness of the CoCrFeNi cladding coating. When  $x=0.6$ , the wear amount of CoCrFeNi coating is only 30.85% of that of CoCrFeNi coating, and the average friction coefficient is about 0.311. When  $x=0.8$ , the hardness of the coating is greatly improved and the plasticity is reduced due to the precipitation of a large number of  $\mu$ -phase hard precipitates. In the process of friction and wear, more abrasive chips with high hardness are produced. These abrasive chips will be used as abrasive particles to micro-cut the surface of the coating, so that the friction coefficient of the coating increases to 0.315 when  $x=0.8$ . With the increase of W element content, the coating wear mechanism changes from adhesive wear and abrasive wear to single abrasive wear. The results show that the addition of W element promotes the formation of  $\mu$ -phase. The hardness of the coating is greatly improved, and the wear resistance of the coating is improved. The strengthening mechanism is solid solution strengthening, fine grain strengthening and second phase strengthening.

**KEY WORDS:** laser cladding; high-entropy alloy; W; CoCrFeNi; microstructure; microhardness; tribological properties

自从“高熵合金”这一理念被叶均蔚教授提出以后,国内外众多学者就对其进行了广泛研究。高熵合金通常指的是由 5 种及 5 种以上(一般不超过 13 种)主元构成,且每种主元的物质的量分数在 5%~35%之间的新型合金<sup>[1]</sup>。与传统合金不同的是,高熵合金独特的高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应和“鸡尾酒”效应<sup>[2-5]</sup>会使其具有较高的硬度、耐腐蚀性、热稳定性和优异的力学性能<sup>[6]</sup>。

机械零件的失效往往先发生在材料表面<sup>[7]</sup>,因此在零件表面制备高熵合金涂层既能保证零件具有优异的性能又能提高其经济性,而采用激光熔覆技术制备高熵合金涂层具有很大的优势<sup>[8]</sup>。Wu 等<sup>[9]</sup>通过激光熔覆技术在 H13 钢表面制备了 AlCoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金涂层,发现其具有较好的高温耐磨性,在 800 °C 下,磨损量仅占 H13 钢的 12%。Zhang 等<sup>[10]</sup>通过激光熔覆技术在合金钢表面制备了 CrFeNiNbTi 高熵合金涂层,发现涂层硬度可达 685.23HV0.3,是基材的

2 倍左右,磨损机制为磨粒磨损、黏着磨损和氧化磨损。Qiu 等<sup>[11]</sup>通过激光熔覆技术在 Q235 钢表面制备了 Al<sub>2</sub>CrFeNiCoCuTi<sub>x</sub> 高熵合金涂层,发现 Ti 元素含量的增加,显著提高了涂层的耐蚀性,并且对体心立方(BCC)相的形成具有促进作用。Zhang 等<sup>[12]</sup>通过激光熔覆技术在 CoCrFeNi 中加入等物质的量的 Si 元素来制备 CoCrFeNiSi 高熵合金涂层,发现其不仅具有较高的硬度(580HV0.2),而且在 700 °C 下,涂层上可以形成致密而连续的氧化膜,从而在一定程度上提高涂层在高温下的耐冲蚀性。

Co、Cr、Fe、Ni 元素结合容易形成单一的面心立方(FCC)固溶体,但 CoCrFeNi 合金硬度较低,不能满足零件表面的工作需求,因此通过往 CoCrFeNi 中加入其他功能元素来实现高熵合金涂层硬度、耐磨、耐蚀等性能的提升。目前在高熵合金的研究中,对添加 Mn、Ti、Mo 等元素的研究较多<sup>[13-18]</sup>,添加 W 元素的研究较少<sup>[19-20]</sup>。本文将采用激光熔覆

技术, 在 45<sup>#</sup>钢表面制备 CoCrFeNiW<sub>x</sub> ( $x=0、0.2、0.4、0.6、0.8$ ) 高熵合金涂层, 研究 W 含量对高熵合金涂层组织及性能的影响。

# 1 试验

## 1.1 材料

将 45<sup>#</sup>钢切割成 50 mm×50 mm×10 mm 的基板, 选取基板的 50 mm×50 mm 表面作为熔覆面, 采用砂纸去除熔覆面氧化皮, 利用超声波清洗机清洗基板, 清洗时间为 30 min, 冷风吹干后放入干燥皿中待用。使用 JA2003 电子天平称量不同质量的纯 W 粉(纯度 99.9%, 粒度 300 目)、CoCrFeNi 合金粉末(纯度 99.9%, 粒度 45~105 μm), 并将其按不同原子数分数配比混合, 如表 1 所示。利用 MSK-SFM-1 型卧式行星球磨机将合金粉末混合均匀, 球磨机转速为 300 r/min, 混合时间为 120 min; 研磨球材质为硬质合金, 直径为 3~5 mm, 球料比为 3 : 1。将混合均匀的合金粉末置于干燥箱内烘干待用。

表 1 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金的元素成分  
Tab.1 Elemental composition of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high entropy alloy

| HEAs                     | at. % |       |       |       |       |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          | Co    | Cr    | Fe    | Ni    | W     |
| CoCrFeNi                 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 0.00  |
| CoCrFeNiW <sub>0.2</sub> | 23.81 | 23.81 | 23.81 | 23.81 | 4.76  |
| CoCrFeNiW <sub>0.4</sub> | 22.73 | 22.73 | 22.73 | 22.73 | 9.09  |
| CoCrFeNiW <sub>0.6</sub> | 21.74 | 21.74 | 21.74 | 21.74 | 13.04 |
| CoCrFeNiW <sub>0.8</sub> | 20.83 | 20.83 | 20.83 | 20.83 | 16.67 |

## 1.2 方法

采用 RFL-C1000 激光器、预置涂层法进行单层激光熔覆试验。将合金粉末置于烧杯中, 加入适量酒精搅拌至膏状, 并涂覆在基材表面, 使用 2 个 1 mm 的高精度测微塞尺修整预置涂层形状及厚度, 待酒精完全风干后, 进行激光熔覆试验。预置涂层厚度为 1 mm, 试验过程中通入氩气, 防止材料在高温下发生氧化, 氩气流量为 10 L/min。激光熔覆工艺参数如表 2 所示。

表 2 激光熔覆工艺参数  
Tab.2 Process parameters for laser cladding

| Parameter                        | Value |
|----------------------------------|-------|
| Laser power/W                    | 1 000 |
| Scan speed/(mm·s <sup>-1</sup> ) | 14    |
| Spot diameter/mm                 | 2     |
| Working distance/mm              | 40    |
| Overlap ratio/%                  | 50    |

利用电火花线切割机将熔覆后的样板切割成尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的试块, 使用 240 目至 1500 目的砂纸将试块逐级打磨。采用 Leica DVM6 光学显微镜对单道熔覆层横截面、多道熔覆层表面及磨损形貌进行观察。利用 D8 型 X 射线衍射仪对多道熔覆层进行物相分析。将试样采用金刚石喷雾抛光剂(粒度 W2.5)抛光并使用饱和 FeCl<sub>3</sub> 盐酸溶液腐蚀后, 利用 HITACHI TM3030 扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对熔覆层的微观组织和元素分布进行观察和测试。利用 HV1000Z 自动转塔显微硬度计测试单道熔覆层的显微硬度, 所加载荷为 0.3 kg, 加载时间为 10 s, 沿熔覆层截面向下每隔 0.1 mm 打 1 个点, 同一深度测试 3 个点取平均值。使用 M-2000 型摩擦磨损试验机对多道熔覆层进行摩擦磨损试验, 对磨材料为淬火处理后的 GCr15 钢, 试验参数如表 3 所示。

表 3 摩擦磨损试验参数  
Tab.3 Experimental parameters of friction and wear

| Parameter                             | Value |
|---------------------------------------|-------|
| Hardness of GCr15 steel (HRC)         | 65    |
| Load/N                                | 90    |
| Rotating speed/(r·min <sup>-1</sup> ) | 200   |
| Friction time/min                     | 20    |

# 2 结果与分析

## 2.1 熔覆层宏观形貌分析

涂层中熔覆区(CZ)、结合区(BZ)和热影响区(HAZ)如图 1 所示。根据公式(1)<sup>[21]</sup>计算得到涂层稀释率, 如表 4 所示, 稀释率在 13%到 23%之间, 表明在激光熔覆过程中, 基材表层发生熔化并与熔覆材料相互结合, 形成了良好的冶金结合层。熔覆层与基材之间的润湿性可以用润湿角  $\theta$  来表示<sup>[22]</sup>, 随着 W 元素含量的增加, 润湿角均小于 90°, 说明熔覆层与基材之间的润湿性较好。多道搭接熔覆层表面形貌如图 2 所示, 可以看出熔覆层表面没有明显的裂纹和气孔, 且沿着激光扫描方向有细小的波纹, 成形质量较好。

$$\eta = \frac{S_2}{S_1 + S_2} \times 100\%$$

(1)

式中:  $S_1$  为基材表面以上熔覆层的横截面积 ( $\text{mm}^2$ );  $S_2$  为熔融基材的横截面积 ( $\text{mm}^2$ )。

## 2.2 微观组织分析

图 3 为 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金涂层的 XRD 图谱。由图 3 可知,  $x=0、0.2、0.4$  时, 涂层均只有单一的 FCC 固溶体结构, 说明  $x \leq 0.4$  时并未使涂层组织发

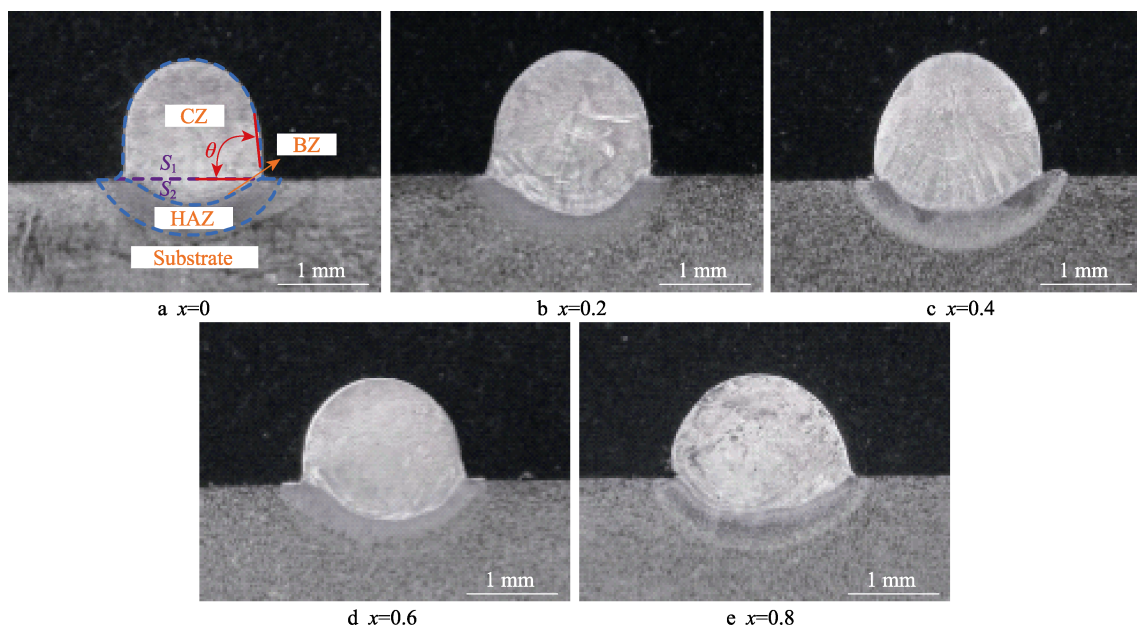
图 1 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金单道熔覆层横截面的宏观形貌Fig.1 Cross-sectional macrograph of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high entropy alloy single-pass cladding coating

表 4 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金熔覆层稀释率  
Tab.4 Dilution rate of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high entropy alloy cladding coating

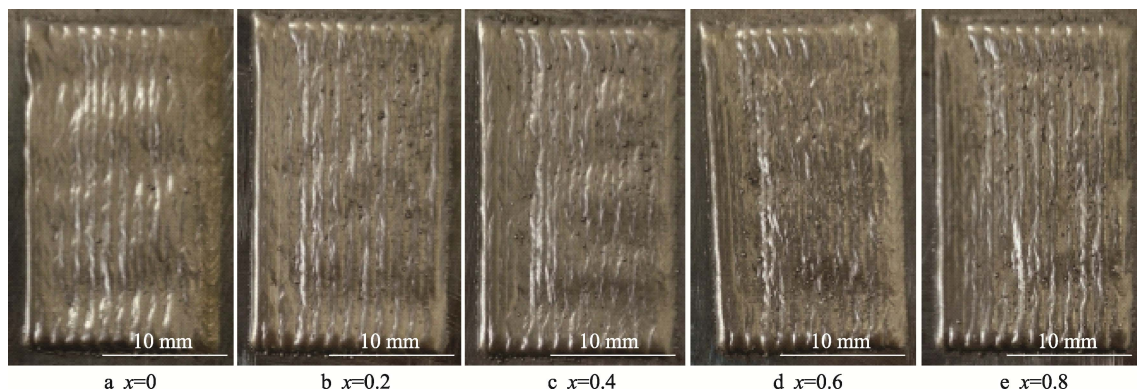
| HEAs          | W <sub>0</sub> | W <sub>0.2</sub> | W <sub>0.4</sub> | W <sub>0.6</sub> | W <sub>0.8</sub> |
|---------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Dilution rate | 13.79%         | 18.68%           | 17.10%           | 20.80%           | 22.73%           |

生相变； $x=0.6$ 、 $0.8$  时，出现了新的 $\mu$ 相衍射峰。经与标准 PDF 卡片对比可知，FCC 固溶体衍射峰主要为  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ ， $\mu$ 相衍射峰主要为  $\text{Fe}_7\text{W}_6$  和  $\text{Co}_7\text{W}_6$ 。这表明随着 W 含量的增加，促进了新相的生成，涂层由单一的 FCC 相转变为 FCC 相+ $\mu$  相。经过计算在  $x=0$  至  $x=0.8$  时，(200) 晶面的晶格常数分别为 0.359 2、0.361 4、0.362 3、0.362 5、0.363 6 nm，晶格常数逐渐增大。这是因为 W 原子的原子半径较大，在形成置换固溶体时，占据原晶格点阵中的位置，导致晶格发生畸变，从而使晶格常数变大。

图 4 为 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金微观组织形貌，可知  $x=0$  时，显微组织主要由胞状晶构成，晶粒的平均尺寸约为  $8\text{ }\mu\text{m}$ ； $x=0.2$  时，涂层微观组织为树枝晶结

构，开始生成二次晶轴，晶粒平均宽度为  $5\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ ； $x=0.4$  时，涂层微观组织表现为枝晶继续生长且枝晶间与枝晶区域分界较明显； $x=0.6$  时，涂层微观组织可以看到在枝晶间出现明亮区域； $x=0.8$  时，涂层微观组织表现为枝晶宽度进一步变小，平均宽度为  $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ ，枝晶晶粒变细，并且出现了组织形态为条状的共晶结构和分布不均的、形状不规则的明亮沉淀物。根据金属凝固理论中的晶体生长形态可知<sup>[23-24]</sup>，CoCrFeNi 涂层在熔覆后的凝固过程中，界面前沿成分过冷较小，使晶体生长受限，从而呈胞状晶结构；随着 W 元素含量的增加，涂层在熔覆后的凝固过程中，界面前沿有较大的成分过冷，使晶体界面不断生长到液体深处，形成枝晶的主晶轴，同时主晶轴又向外生长，形成了二次轴。

表 5 为涂层不同位置的 EDS 点测试结果。可以看出，不同 W 元素含量的高熵合金涂层中，Co、Cr、Ni 元素的含量相差不大，但均低于理论值，Fe 元素的含量均高于理论值。这是由于在激光熔覆过程中，

图 2 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金多道熔覆层的表面形貌Fig.2 Surface morphology of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high entropy alloy multi-channel cladding coating



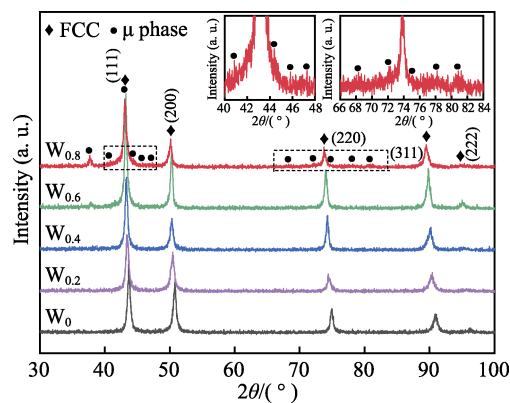


图 3 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金熔覆层的 X 射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction pattern of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high entropy alloy cladding coating

激光具有较高的能量密度, 加热速度较快, 在基材与熔覆层形成良好冶金结合的同时, 也会导致基材中的 Fe 元素被稀释到熔池中去, 从而使熔覆层中测定的 Fe 元素含量高于理论值<sup>[25]</sup>。除 Fe 元素以外,  $x=0$  时, 胞状晶间 Cr 元素含量略多;  $x=0.6$  时, 枝晶间明亮区域富集 W 元素;  $x=0.8$  时, 共晶区域和明亮沉淀物中均含有大量的 W 元素。结合 X 射线衍射图 (XRD) 分析,  $x=0、0.2、0.4$  时, 涂层微观组织表现为单一的 FCC 固溶体相;  $x=0.6$  时, 涂层微观组织出现了新的相 ( $\mu$  相);  $x=0.8$  时,  $\mu$  相衍射峰强度进一步增强。因此可以推测,  $x=0.6$  时, 生成了富 W 元素的金属间化合物, 并且在枝晶间富集, 形成  $\mu$  相; 当 W 元素含量进一步增大至 16.67% ( $x=0.8$ ) 时, 大量 W 元素促进了硬质沉淀的生成, 并且在凝固过程中形成了共晶组织, 涂层微观组织中的富 W 明亮相为  $\mu$  相。

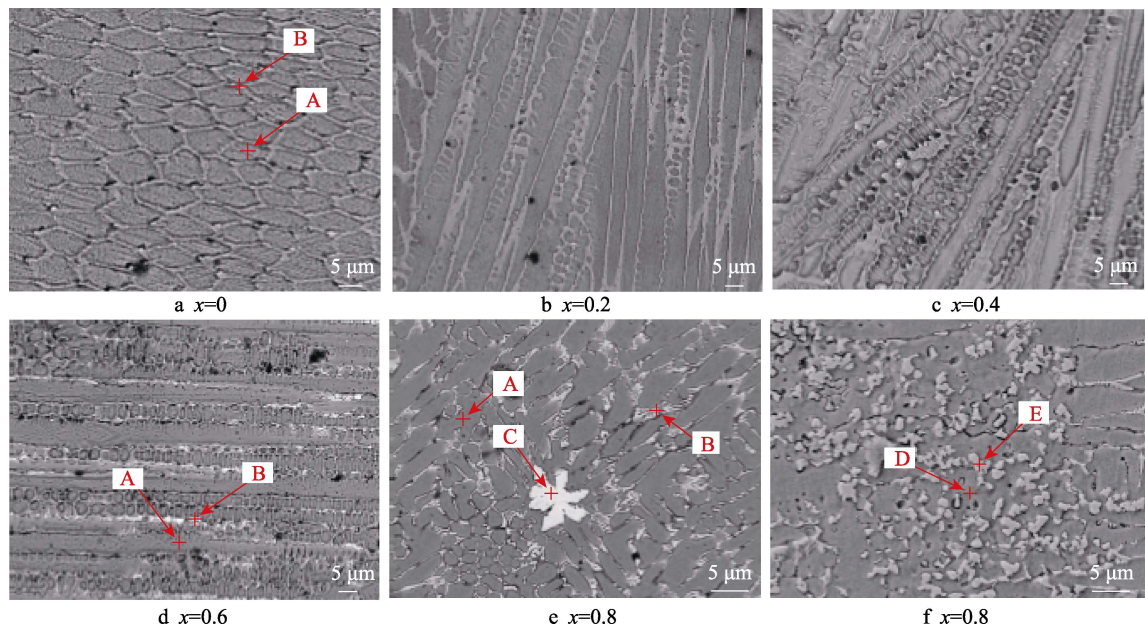


图 4 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金熔覆层的组织形貌

Fig.4 Microstructure and morphology of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high entropy alloy cladding coating

表 5 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金熔覆层测试点 EDS 分析

Tab.5 EDS analysis of test points of CoCrFeNiW high entropy alloy cladding coating

|                  |   | at. % |       |       |       |       |
|------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Region           |   | Co    | Cr    | Fe    | Ni    | W     |
| W <sub>0</sub>   | A | 20.38 | 20.13 | 38.88 | 20.60 | 0.00  |
|                  | B | 19.42 | 24.37 | 37.06 | 19.17 | 0.00  |
| W <sub>0.6</sub> | A | 15.79 | 13.89 | 46.05 | 15.50 | 8.78  |
|                  | B | 14.45 | 16.77 | 38.73 | 11.82 | 18.22 |
| W <sub>0.8</sub> | A | 15.54 | 13.86 | 44.78 | 14.18 | 11.64 |
|                  | B | 12.34 | 13.23 | 36.26 | 11.21 | 26.96 |
|                  | C | 12.64 | 11.07 | 29.65 | 7.54  | 39.10 |
|                  | D | 14.02 | 13.79 | 47.07 | 15.48 | 9.64  |
|                  | E | 9.56  | 13.50 | 32.94 | 7.43  | 36.57 |

2.3 显微硬度分析

由图 5a 可知, 随着 W 元素含量的增多, 熔覆层的显微硬度逐渐增大; 在熔覆过程中热影响区温度较高, 冷却较快, 形成了马氏体, 从而导致该区域硬度有显著变化<sup>[26]</sup>, 并最终接近基材硬度。熔覆层的平均显微硬度如图 5b 所示,  $x=0$  至  $x=0.8$  时, 熔覆层的平均显微硬度分别为  $(193.66 \pm 9.84)\text{HV}0.3$ 、 $(221.49 \pm 13.69)\text{HV}0.3$ 、 $(242.77 \pm 11.53)\text{HV}0.3$ 、 $(327.75 \pm 15.35)\text{HV}0.3$ 、 $(432.02 \pm 19.38)\text{HV}0.3$ 。可以看出,  $x=0.6$  和  $x=0.8$  时熔覆层硬度提升较为显著, 分别约为基材硬度的 1.6 倍和 2.1 倍, 且分别约为 CoCrFeNi 熔覆层硬度的 1.7 倍和 2.2 倍。显微硬度的提高主要有以下几个原因: W 具有较大的原子半径, 在发生置换作用形成置换固

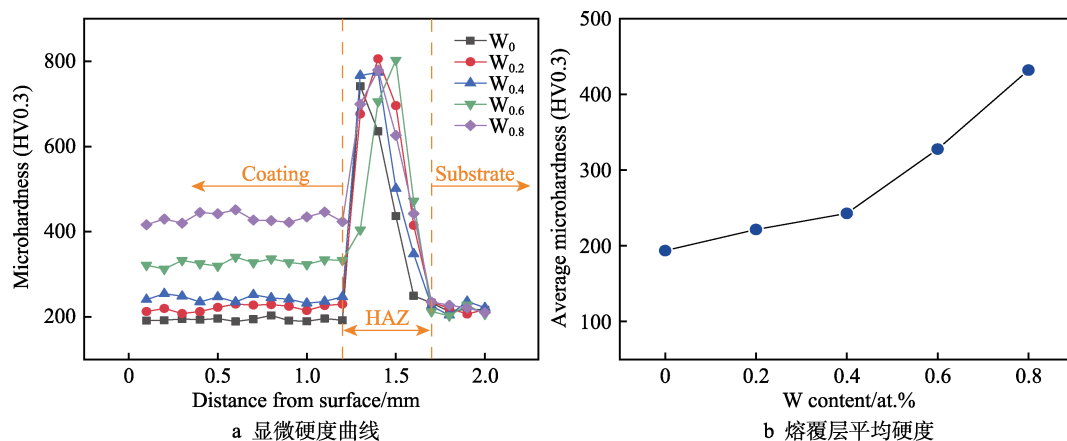
图5 CoCrFeNiW<sub>x</sub>高熵合金熔覆层的显微硬度

Fig.5 Microhardness of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high-entropy alloy cladding coating: a) microhardness curve; b) average microhardness of cladding coating

溶体时,会引起较大的晶格畸变,实现固溶强化;W元素可以促进 $\mu$ 相的生成,增大了位错滑移阻力并且会在一定程度上阻碍晶粒长大<sup>[27]</sup>,使晶粒得到明显细化,实现第二相( $\mu$ 相)强化和细晶强化。

## 2.4 摩擦磨损性能

CoCrFeNiW<sub>x</sub>高熵合金涂层的摩擦因数曲线如图6a所示,可以看出,不同W含量的涂层在摩擦磨损试验前期均存在跑合阶段,后期趋于稳定;各摩擦因数曲线存在明显的锯齿状波动,这是因为在试验过程中,摩擦磨损表面产生的磨屑会有一个周期性的积累和消除<sup>[28]</sup>。摩擦磨损稳定阶段的平均摩擦因数如图6b所示, $x=0$ 至 $x=0.8$ 时,涂层平均摩擦因数分别为0.428、0.360、0.337、0.311、0.315,W元素的加入,使涂层的平均摩擦因数降低。图7为涂层磨损量对比图, $x=0$ 至 $x=0.8$ 时,涂层磨损量分别为9.4、6.5、5.6、2.9、3.3 mg,加入W元素之后,磨损量得到明显降低,其中 $x=0.6$ 时涂层的磨损量最小,仅为CoCrFeNi涂层磨损量的30.85%,不同W元素含量的涂层磨损量(图7)与涂层在摩擦磨损稳定阶段的平

均摩擦因数(图6b)变化趋势相同。可以看出, $x=0.6$ 时涂层的耐磨性较好且较稳定,这是因为 $x=0.6$ 时涂层组织的晶粒被细化,富W化合物在枝晶间富集,使涂层硬度显著提高的同时也提升了其耐磨性;涂层中没有形成大量的硬质沉淀,组织结构更加均匀,提高了其稳定性。 $x=0.8$ 时涂层在稳定磨损阶段的平均摩擦因数比 $x=0.6$ 时略高,这是因为在 $x=0.8$ 时,析出的大量 $\mu$ 相硬质沉淀虽然使涂层硬度大幅提高,但也会导致涂层塑性下降<sup>[19]</sup>,在摩擦磨损过程中产生更多具有高硬度的磨屑会作为磨粒不断微切削涂层表面,从而使 $x=0.8$ 时涂层摩擦因数升高。

## 2.5 磨损机制讨论

CoCrFeNiW<sub>x</sub>高熵合金涂层磨损形貌如图8所示,在 $x=0$ 、0.2时,涂层磨损表面出现了大量凹坑和空洞,并伴有犁沟形磨痕,说明涂层材料发生了明显的转移,其磨损机制主要为黏着磨损和轻度的磨粒磨损; $x=0.4$ 时,犁沟形磨痕增多,出现少量凹坑,并且凹坑尺寸明显减小,表明其磨损机制主要为磨粒磨损和轻度的黏着磨损; $x=0.6$ 时,磨损痕迹变浅且

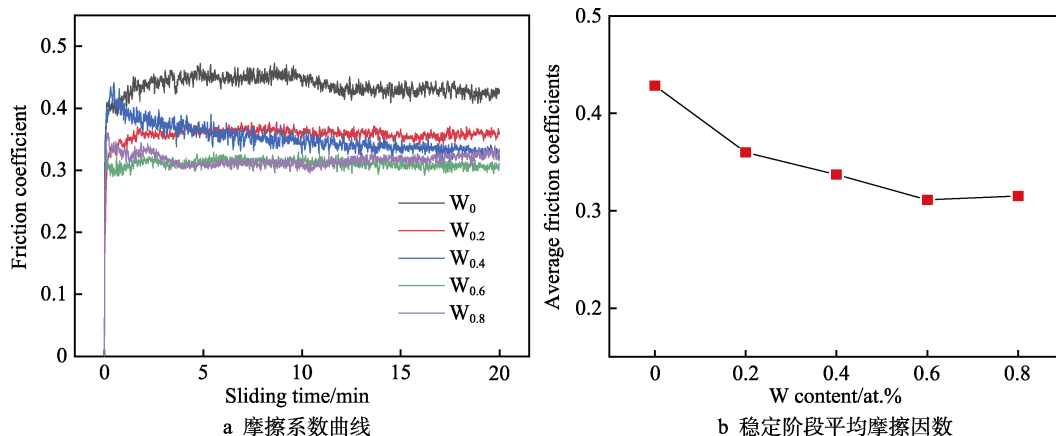
图6 CoCrFeNiW<sub>x</sub>高熵合金涂层的摩擦因数

Fig.6 The friction coefficient of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings: a) friction coefficient curve; b) average friction coefficient in stable stage



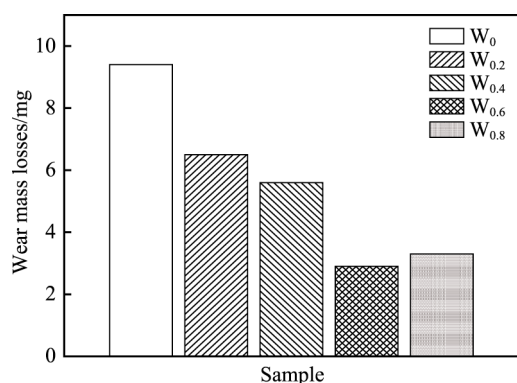


图 7 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金熔覆层磨损量  
Fig.7 Wear of CoCrFeNiW<sub>x</sub> HEAs cladding coating

数量变少, 磨损表面较为平坦, 主要磨损机制为磨粒磨损;  $x=0.8$  时, 磨痕数量相对于  $x=0.6$  时变多, 主要磨损机制为磨粒磨损。这是因为随着 W 元素含量的增多, 涂层微观组织由胞状晶转变为树枝晶+共晶组织+ $\mu$  相硬质沉淀, 晶粒变得更小、更密集, 在共晶组织的影响下, 晶界增多, 晶粒间产生了大量结合界面, 同时  $\mu$  相硬质沉淀的嵌入, 为微观组织提供了良好的支撑, 使涂层硬度得到显著提升, 增大了位错滑移的阻力, 降低了摩擦副之间的黏着性, 晶格畸变增大了晶格应力, 也在一定程度上促进了涂层的抗磨损能力<sup>[9]</sup>。 $x=0.8$  时, 由于析出了大量  $\mu$  相硬质沉淀, 使涂层的硬脆性增加, 在摩擦磨损过程中产生了更多具有高硬度的磨屑, 其会作为磨粒对涂层表面进行微切削, 导致磨痕数量变多。

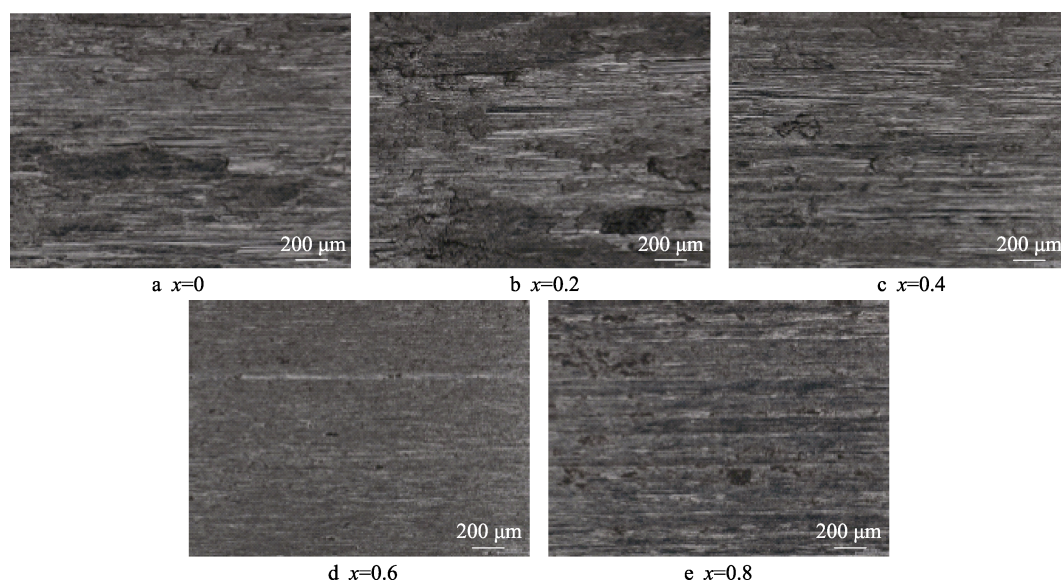


图 8 CoCrFeNiW<sub>x</sub> 高熵合金涂层的磨损形貌  
Fig.8 Wear morphology of CoCrFeNiW<sub>x</sub> high-entropy alloy coating

### 3 结论

1) 未添加 W 元素时, 涂层为单一的 FCC 相, 随着 W 元素含量的增加, 涂层由单一的 FCC 相向 FCC 相+ $\mu$  相转变。微观组织从胞状晶向树枝晶转变, 晶粒变细化, 同时出现了明显的共晶组织和富 W 的  $\mu$  相硬质沉淀 ( $x=0.8$ ), W 元素的加入促进了  $\mu$  相的生成。

2)  $x=0.8$  时, 熔覆层具有最高的显微硬度 (432.02HV0.3), 约为基材硬度的 2.1 倍, 为 CoCrFeNi 熔覆层硬度的 2.2 倍; W 元素的加入可以改善涂层的耐磨性能,  $x=0.6$  时, 涂层在稳定磨损阶段的平均摩擦因数最低 (0.311), 磨损量最少 (2.9 mg), 仅为 CoCrFeNi 涂层磨损量的 30.85%, 涂层的耐磨性能最好。强化机制为固溶强化、细晶强化和第二相 ( $\mu$  相) 强化。随着 W 元素含量的增加, 涂层磨损机制由磨粒磨损和黏着磨损转变为磨粒磨损。

### 参考文献:

- [1] YE H J W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys[J]. JOM, 2013, 65(12): 1759-1771.
- [2] 朱海云, 孙宏飞, 李业超. 多主元高熵合金的研究现状与发展[J]. 新材料产业, 2008(9): 67-70.  
ZHU Hai-yun, SUN Hong-fei, LI Ye-chao. Research Status and Development of Multi-Principal Component High Entropy Alloys[J]. Advanced Materials Industry, 2008(9): 67-70.
- [3] YE Y F, WANG Q, LU J, et al. High-Entropy Alloy: Challenges and Prospects[J]. Materials Today, 2016, 19(6): 349-362.
- [4] 韩志东. 含 Ti 高熵合金的结构与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.  
HAN Zhi-dong. Research on the Structures and Properties of Ti-Containing High Entropy Alloys[D]. Beijing:

- Tsinghua University, 2017.
- [5] MISHRA R S, HARIDAS R S, AGRAWAL P. High Entropy Alloys-Tunability of Deformation Mechanisms through Integration of Compositional and Microstructural Domains[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 812: 141085.
  - [6] 张世一, 王勇, 韩彬, 等. 激光熔覆多主元高熵合金涂层的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(S1): 485-488, 513. ZHANG Shi-yi, WANG Yong, HAN Bin, et al. Progress in Laser Clad Multi-Principal-Element High Entropy Alloy Coatings[J]. *Materials Review*, 2017, 31(S1): 485-488, 513.
  - [7] 黄晋培, 章奇, 李忠文, 等. Ti0钢表面FeMoCoNiCrTi<sub>x</sub>高熵合金熔覆层组织及性能[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(3): 39-43, 120. HUANG Jin-pei, ZHANG Qi, LI Zhong-wen, et al. Study on the Microstructure and Properties of FeMoCoNiCrTi<sub>x</sub> High-Entropy Alloy Cladding Layer on T10 Steel[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2020, 11(3): 39-43, 120.
  - [8] 杨晓宁, 邓伟林, 黄晓波, 等. 高熵合金制备方法进展[J]. *热加工工艺*, 2014, 43(22): 30-33. YANG Xiao-ning, DENG Wei-lin, HUANG Xiao-bo, et al. Research on Preparation Methods of High-Entropy Alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2014, 43(22): 30-33.
  - [9] 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<sub>x</sub> High-Entropy Alloy Coatings[J]. *Materials*, 2021, 14(18): 5450.
  - [10] ZHANG Tong, LIU Hao, HAO Jing-bin, et al. Evaluation of Microhardness, Tribological Properties, and Corrosion Resistance of CrFeNiNbTi High-Entropy Alloy Coating Deposited by Laser Cladding[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2021, 532: 789.
  - [11] QIU X W, ZHANG Y P, LIU C G. Effect of Ti Content on Structure and Properties of Al<sub>2</sub>CrFeNiCoCuTi<sub>x</sub> High-entropy Alloy Coatings[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 585: 282-286.
  - [12] ZHANG Shi-yi, HAN Bin, LI Mei-yan, et al. Microstructure and High Temperature Erosion Behavior of Laser Cladded CoCrFeNiSi High Entropy Alloy Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 417: 127218.
  - [13] DU L M, LAN L W, ZHU S, et al. Effects of Temperature on the Tribological Behavior of Al<sub>0.25</sub>CoCrFeNi High-Entropy Alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(5): 917-925.
  - [14] VERMA A, TARATE P, ABHYANKAR A C, et al. High Temperature Wear in CoCrFeNiCu<sub>x</sub> High Entropy Alloys: The Role of Cu[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 161: 28-31.
  - [15] WANG Bing-feng, FU Ao, HUANG Xiao-xia, et al. Mechanical Properties and Microstructure of the CoCrFeMnNi High Entropy Alloy under High Strain Rate Compression[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(7): 2985-2992.
  - [16] LIU Jian, LIU Hao, CHEN Pei-jian, et al. Microstructural Characterization and Corrosion Behaviour of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> High-Entropy Alloy Coatings Fabricated by Laser Cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 361: 63-74.
  - [17] LI W P, WANG X G, LIU B, et al. Fracture Mechanisms of a Mo Alloyed CoCrFeNi High Entropy Alloy: In-Situ SEM Investigation[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 723: 79-88.
  - [18] KARLSDOTTIR S N, GEAMBAZU L E, CSAKI I, et al. Phase Evolution and Microstructure Analysis of CoCrFeNiMo High-Entropy Alloy for Electro-Spark-Deposited Coatings for Geothermal Environment[J]. *Coatings*, 2019, 9(6): 406.
  - [19] WANG Lei, WANG Liang, TANG Ying-chun, et al. Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeNiW<sub>x</sub> High Entropy Alloys Reinforced by  $\mu$  Phase Particles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 843: 155997.
  - [20] NIU Zuo-zhe, XU Juan, WANG Tao, et al. Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of CoCrFeNiW<sub>x</sub> ( $x = 0, 0.2, 0.5$ ) High Entropy Alloys[J]. *Intermetallics*, 2019, 112: 106550.
  - [21] 於伟杰. 激光熔覆 AlCoCrFeNiTi 高熵合金涂层组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020. YU Wei-jie. The Microstructure and Properties of AlCoCrFeNiTi High-Entropy Alloys Coating by Laser Cladding[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
  - [22] 郝文俊, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiSi<sub>x</sub> 高熵合金涂层的组织及性能[J]. *表面技术*, 2021, 50(5): 87-94. HAO Wen-jun, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding CoCrFeNiSi<sub>x</sub> High-Entropy Alloy Coating[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(5): 87-94.
  - [23] 白慧怡, 计云萍, 李一鸣, 等. 添加 Ti 对 Fe-4%Si 合金凝固组织的影响及机理[J]. *材料导报*, 2021, 35(20): 20119-20123. BAI Hui-yi, JI Yun-ping, LI Yi-ming, et al. Effect of Adding Ti on Solidification Structure of Fe-4%Si Alloy and Its Mechanism[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(20): 20119-20123.
  - [24] LUO Z C, WANG H P. Primary Dendrite Growth Kinetics and Rapid Solidification Mechanism of Highly Undercooled Ti-Al Alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 40: 47-53.
  - [25] LIU Hao, GAO Wen-peng, LIU Jian, et al. Microstructure and Properties of CoCrFeNiTi High-Entropy Alloy Coating Fabricated by Laser Cladding[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(11): 7170-7178.
  - [26] WANG Hui-lin, LIU Qi-bin, GUO Ya-xiong, et al. MoFe<sub>1.5</sub>CrTiWAlNb<sub>x</sub> Refractory High-Entropy Alloy Coating Fabricated by Laser Cladding[J]. *Intermetallics*,



2019, 115: 106613.

- [27] 刘径舟, 刘洪喜, 邸英南, 等. 碳含量对激光熔覆 CoCrFeMnNiC<sub>x</sub> 高熵合金涂层摩擦磨损和耐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(6): 118-127.
- LIU Jing-zhou, LIU Hong-xi, DI Ying-nan, et al. Effects of Carbon Content on Friction and Wear Behavior and Corrosion Resistance of Laser Cladding CoCrFeMnNiC<sub>x</sub> High Entropy Alloy Coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(6): 118-127.

- [28] 刘昊, 高强, 郜文鹏, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiNb<sub>x</sub> 高熵合金涂层的高温摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(5): 966-977.
- LIU Hao, GAO Qiang, GAO Wen-peng, et al. High Temperature Tribological Properties of CoCrFeNiNb<sub>x</sub> High-Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding[J]. Tribology, 2022, 42(5): 966-977.

责任编辑: 万长清

(上接第 387 页)

- [22] LIU Shi-bai, CHEN Jin-xuan, LIU Xu-dong. Influence of Surface Tension on the Molten Pool Morphology in Laser Melting[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2019, 146: 106075.
- [23] STRANO G, HAO Liang, EVERSON R M, et al. Surface Roughness Analysis, Modelling and Prediction in Selective Laser Melting[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(4): 589-597.
- [24] RAMOS D, BELBLIDIA F, SIENZ J. New Scanning Strategy to Reduce Warpage in Additive Manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 554-

564.

- [25] PROMOPPATUM P, YAO S C. Influence of Scanning Length and Energy Input on Residual Stress Reduction in Metal Additive Manufacturing: Numerical and Experimental Studies[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 49: 247-259.
- [26] WEDERSHOVEN H M J M, BERENDSEN C W J, ZEEGERS J C H, et al. Infrared Laser Induced Rupture of Thin Liquid Films on Stationary Substrates[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(5): 054101.

责任编辑: 刘世忠

(上接第 428 页)

- [22] 张平. 热喷涂材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- ZHANG Ping. Thermal Spray Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006.
- [23] OSTOVARI MOGHADDAM A, SAMODUROVA M N, PASHKEEV K, et al. A Novel Intermediate Temperature Self-Lubricating CoCrCu<sub>1-x</sub>FeNi<sub>x</sub> High Entropy Alloy Fabricated by Direct Laser Cladding[J]. Tribology International, 2021, 156: 106857.
- [24] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [25] MASSALSKI T B. Binary Alloy Phase Diagrams[M]. 2nd

ed. Ohio: ASM International, 1990

- [26] 王志新, 周家臣, 马明星, 等. 退火对 AlCoCrFeMnTi 高熵合金相组成与显微形貌的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(4): 144-148.
- WANG Zhi-xin, ZHOU Jia-chen, MA Ming-xing, et al. Effect of Annealing on Phase Composition and Morphology of AlCoCrFeMnTi High Entropy Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(4): 144-148.
- [27] 高杏燕. CoCrCuFeNi 系高熵合金的凝固组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2014.
- GAO Xing-yan. Investigation on Microstructure and Properties of CoCrCuFeNi High Entropy Alloys[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2014.

责任编辑: 万长清