

WC 含量对激光熔覆 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层组织及耐腐蚀性能的影响

吴文宁, 孙文磊, 杨玉林, 于江通, 路 程, 包胜辉

(新疆大学 机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘 要: 为了延长脱硫浆液循环泵叶轮的寿命, 采用激光熔覆技术在脱硫浆液循环泵叶轮的母材 30CrMnSiA 钢表面制备了 WC 增强 CoCrFeNiTi-WC_x ($x=0, 5, 10, 15, 20$, 质量分数, %) 高熵合金涂层, 研究了 WC 含量对涂层的显微组织、力学和耐蚀性能影响。研究发现 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层相组成为 fcc(Fe-Ni)、bcc(Fe-Cr)、Laves(CoTi₂) 和 AB-type (Ti 的化合物), 随着 WC 含量增加, Laves 相衍射峰强度增强, 且生成了新相碳化物 (WC、TiC、Cr₇C₃ 和 Fe₃C)。CoCrFeNiTi 高熵合金涂层主要组织为底部的胞状晶和顶部的等轴枝晶, 随着 WC 含量增加, 涂层组织主要为等轴枝晶, 且晶粒尺寸逐渐细化。WC 的加入提高了涂层的性能, 其中 CoCrFeNiTi-20%WC 涂层硬度 (HV_{0.2}) 最大, 为 6419 MPa, 且摩擦系数 (0.664) 和磨损率 ($1.3 \times 10^2 \mu\text{m}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{N})^{-1}$) 最小, 耐磨性能最好, 磨损机制主要为轻微的黏着磨损和磨粒磨损。此外, 随着 WC 含量的增加, 涂层表现出更低的腐蚀速率和腐蚀电流。其中, CoCrFeNiTi-20%WC 涂层腐蚀电流最小, 耐腐蚀性能最好。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金; WC 颗粒; 显微组织; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)09-2642-11

脱硫浆液循环泵叶轮在火电厂行业脱硫装置中得到广泛的应用, 然而, 脱硫装置中浆液循环泵叶轮为高速转体, 用于输送石灰石浆液, 其中含有对金属有腐蚀和磨损作用的酸性物质和硬质颗粒物, 工作环境十分恶劣。脱硫浆液循环泵叶轮在工作中, 由于受到腐蚀、磨损等因素的影响, 导致脱硫效率降低, 需要定期进行修复或更换, 这样会增加运行成本和停机损失。为了延长叶轮的使用寿命, 降低修复成本, 对脱硫浆液循环泵叶轮表面进行涂层处理是十分必要的^[1-2]。

激光熔覆是一种高效环保的涂层制备技术, 已被广泛应用于表面修复和强化领域。激光熔覆具有对基体的热影响小、稀释率低、冷却速度快、组织均匀与基体冶金结合等优点^[3-4]。因此, 利用激光熔覆制备的涂层对零部件损坏部位进行修复和强化, 可以延长其运行寿命, 从而为火电厂企业降低生产成本、提高经济效益, 提供技术支撑。

高熵合金 (HEA) 一般由 5~13 种主元元素组成, 各元素含量在 5%~35% (质量分数) 范围内, 这使得高熵合金的混合熵比常规材料高^[5]。因此, 高熵合金可形成面心立方 (fcc)、体心立方 (bcc) 和密排六方 (hcp) 的单相固溶体结构, 而不是形成复杂的金属

间化合物^[6-7]。此外, 高熵合金还具有高硬度、优异的耐磨耐腐蚀及抗氧化性能, 是一种理想的涂层材料^[8]。

目前, 已有大量激光熔覆高熵合金涂层体系被制备和研究, 其中添加原子半径较大的 Ti 的 CoCrFeNi 具有较好的力学性能。Zhang 等^[9]研究了 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层抗固体冲蚀性能, 发现由于高熵合金涂层硬度 (HV_{0.2}) 达到 5566.4 MPa 远高于 304 不锈钢基体硬度, 因此, CoCrFeNiTi 高熵合金涂层表现出比基体更低的冲蚀速率。此外, CoCrFeNiTi 高熵合金涂层的冲蚀速率随着冲蚀角度的增大而减小, 表现出一定程度的塑性冲蚀。Li 等^[10]采用定向能能量沉积和激光重熔相结合的方法制备了 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层, 并研究了重熔激光功率与熔池性能、显微组织和力学性能之间的关系, 研究发现, 经过 300W 激光重熔处理后, 涂层的显微硬度 (HV_{1.0}) 达到 8976.8 MPa, 比未经过激光重熔处理的涂层提高了 65%。

近年来, 国内外研究表明, 在高熵合金粉末中添加陶瓷增强颗粒, 利用激光熔覆技术可以制备金属基陶瓷复合涂层, 这使得复合涂层既有金属的强度和韧性, 又有陶瓷的耐磨损和耐腐蚀性。因此, 引入陶瓷增强相是进一步提高高熵合金涂层强度最有效的途径之一^[11-12]。

收稿日期: 2023-09-15

基金项目: 新疆自治区重点研究项目 (2022B01036); 新疆自治区科研创新项目 (XJ2022G011)

作者简介: 吴文宁, 女, 1998 年生, 硕士, 新疆大学机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830017, E-mail: ww446207010@163.com

WC 在硬质相方面是一种典型的过渡金属碳化物,具有高熔点、高硬度、低热膨胀系数、高导热率等特点,常将其作为增强相来提高高熵合金涂层的耐磨和耐腐蚀性能^[12-14]。Bao 等^[15]采用激光熔覆技术制备了 FeCoCrNiB_{0.2}+WC (0%、20%, 质量分数) 高熵合金复合涂层,发现 FeCoCrNiB_{0.2}+20%WC 涂层的维氏硬度高于 FeCoCrNiB_{0.2} 涂层,FeCoCrNiB_{0.2}+20%WC 涂层空蚀坑数量明显减少,空蚀坑深度也变浅,累积质量损失小于 FeCoCrNiB_{0.2} 涂层。这意味着 WC 的添加可以减弱空蚀破坏程度。Ma 等^[16]采用激光熔覆技术成功制备了无裂纹的 60%WC (质量分数) 颗粒增强 FeCoNiCr 高熵合金复合涂层。结果表明,复合涂层的平均显微硬度 (HV_{0.05}) 为 4958.8 MPa,远高于 316L 基体的平均显微硬度 (HV_{0.05}) 2156 MPa。此外,有研究发现 WC 含量也会对高熵合金涂层综合性能产生影响。Vyas 等^[17]研究了 WC 颗粒对 AlFeCuCrCoNi 高熵合金涂层力学性能影响,研究发现,当 WC 含量为 15% 时,其硬度 (HV_{0.5}) 最大为 6095.6 MPa,但由于电偶效应的影响其耐腐蚀性能最差。Xu 等^[18]制备了 AlCoCrFeNi-WC_x (x=0, 10, 20, 30, 质量分数, %) 高熵合金复合涂层。研究发现,WC 加入产生了细晶强化和固溶强化的作用,使得所制备熔覆层的硬度随着 WC 含量增加而增加,其硬度 (HV_{0.2}) 值最大达到 10388 MPa。Jiang 等^[19]研究了 WC 含量对 Al_{1.8}CrCuFeNi₂ 高熵合金涂层组织和耐磨性能的影响,发现随着 WC 含量的增加,由于涂层中形成了许多硬脆碳化物相,使得涂层的硬度和耐磨性能增大。

先前研究表明 WC 颗粒增强高熵合金涂层具有较高的硬度和良好的耐磨性能,然而目前文献尚未详细报道 WC 颗粒对 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层性能影响。为进一步提高 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层性能,因此,本研究采用激光熔覆技术在 30CrMnSiA 钢表面制备了不同 WC 含量增强的 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层。研究了 WC 含量对涂层组织结构、力学和电化学性能的影响,揭示激光熔覆 WC 增强 CoCrFeNiTi 高熵合

金涂层的机制,并对复合涂层的磨损腐蚀机制进行详细探讨,期望为延长脱硫浆液循环泵叶轮寿命提供可靠的思路。

1 实验

以 30CrMnSiA 钢为基体材料,尺寸为 100 mm×70 mm×10 mm,在进行激光熔覆前对基体表面进行抛光和清洗去除其表面氧化物和杂质。激光熔覆粉末采用真空气雾化制备 CoCrFeNiTi 高熵合金球形粉末,粒度为 50~100 μm,其基体和 CoCrFeNiTi 高熵合金粉末化学成分如表 1 和表 2 所示。此外,在 CoCrFeNiTi 高熵合金粉末中分别添加粒度为 35~75 μm WC 球形粉末,并将添加有质量分数分别为 0%、5%、10%、15%、20%WC 粉末的 CoCrFeNiTi 高熵合金粉末在 KQM-Z/B 行星球磨机中以 350 r/min 转速混合 3 h。图 1 为 CoCrFeNiTi 和 CoCrFeNiTi-20%WC 粉末 SEM 形貌。可以看出 CoCrFeNiTi 和 WC 颗粒均呈类球形形状,且 WC 颗粒与 CoCrFeNiTi 颗粒混合均匀。

采用同轴送粉的方法在 30CrMnSiA 钢表面制备 CoCrFeNiTi-WC_x (x=0, 5, 10, 15, 20, 质量分数, % 下同) 高熵合金复合涂层。使用光纤激光器 (ZKZM-2000W) 和德国 KUKA 机器人进行激光熔覆实验,其激光熔覆系统示意图如图 2 所示。利用流速为 5 L/min 的高纯度氩气作为保护气体。激光工艺参数如表 3 所示。将 WC 含量分别为 0%、5%、10%、15% 和 20% 的 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层分别命名为 HEA、W₅、W₁₀、W₁₅ 和 W₂₀。

表 1 30CrMnSiA 钢化学成分

C	Si	Mn	Cr	Fe
0.31	0.94	0.91	0.91	Bal.

表 2 CoCrFeNiTi HEA 化学成分

Co	Cr	Fe	Ni	Ti
22.01	19.16	20.54	21.97	16.69

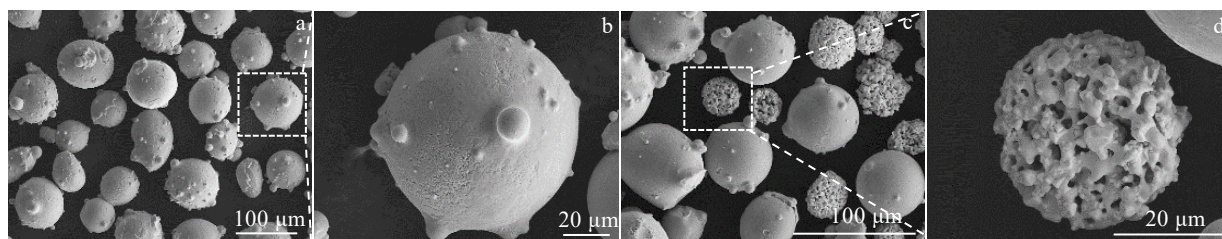


图 1 CoCrFeNiTi 和 CoCrFeNiTi-20%WC 粉末 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of CoCrFeNiTi (a-b) and CoCrFeNiTi-20%WC powder (c-d)

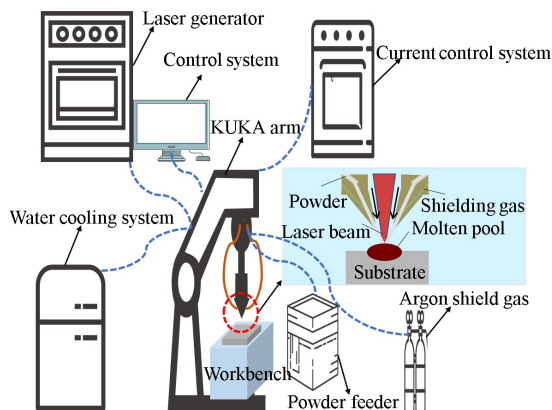


图 2 激光熔覆系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of the laser cladding system

表 3 激光熔覆工艺参数

Table 3 Laser cladding parameters

Power/ W	Scanning speed/mm·s ⁻¹	Powder feeding rate/r·min ⁻¹	Lap ratio/%	Spot diameter/ mm
1000	18	1.6	50	1.5

激光熔覆完成后, 采用线切割的方法从激光熔覆层中切取 10 mm×10 mm×10 mm 金相样品。横截面用 600~2000 目砂纸进行研磨抛光, 然后采用王水对金相表面进行腐蚀。采用配有能谱仪 (EDS) 的扫描电镜 (Zeiss Supra 55V) 分析涂层的组织结构和元素分布。利用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE) 对涂层物相结构进行鉴定, 扫描范围为 2θ ($20^\circ\sim90^\circ$), 扫描速度为 $3^\circ/\text{min}$ 。采用 HVSA-1000A 型自动维氏显微硬度计测量涂层表面显微硬度, 载荷为 200 g, 持续时间为 15 s, 并将同一水平 3 次测量的平均值作为实验结果。

利用摩擦磨损试验机 (MFT-5000 Rtec) 以往复运动的形式获得涂层的摩擦系数。摩擦系数由计算机进

行实时记录, 摩擦副材料为 Si_3N_4 , 摩擦示意图如图 3a 所示。摩擦磨损试验结束后, 利用 3D 轮廓仪和扫描电镜 (Zeiss Supra 55 V) 分析磨痕轨迹。采用三电极体系在电化学工作站 (CHI760E) 上对熔覆层进行腐蚀性能测试。测试溶液为 3.5%NaCl (质量分数) 溶液。测试前, 将试样 5 个非测试面用环氧树脂密封, 并用导电胶带将测试面连接到铜丝上, 电化学示意图如图 3b 所示。将样品在电解质溶液中浸泡 1000 s 至开路电位稳定, 以获得准确的电化学极化曲线结果。采用 Tafel 外推法计算腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流 (I_{corr})。

2 结果与讨论

2.1 物相组成和表面形貌分析

图 4 为所制备涂层的 XRD 图谱和标定结果。HEA 涂层的 2θ 值分别为 40.44° 、 43.41° 、 44.40° 、 64.56° 、 74.33° 和 81.83° , 表明 HEA 涂层主要有 fcc (PDF#37-0474)、bcc (PDF#34-0396)、Laves (PDF#65-7000) 和 AB-type (Ti 的化合物) 相组成。在 HEA 涂层中 WC 添加量为 5% 和 10% 时, 涂层中没有新相的生成, 但 fcc 和 bcc 衍射峰强度逐渐减弱, Laves 衍射峰强度逐渐增强。当 WC 含量增加到 15% 和 20% 时, 64.56° 和 81.83° 处的 fcc(Fe-Ni) 和 bcc(Fe-Cr) 衍射峰消失, Laves(CoTi_2) 相在晶相中占主导地位, 且在 45.39° 处出现 WC 和 TiC 的衍射峰。WC 添加促进 Laves 相的形成, 这是因为 WC 加入提高了 fcc 和 bcc 晶体结构内部的晶格畸变能和晶格应变能, 使 fcc 和 bcc 晶格结构转变为更加稳定的 Laves 相^[20]。此外, 由于金属与非金属元素之间的混合焓低于非金属与非金属元素之间的混合焓, 且 C 元素与其他元素的混合焓为负, 特别是 C 与 W、Ti、Cr 和 Fe 之间的混合焓为负。因此, C 很容易与 W、Ti、Cr 和 Fe 形成稳定相 (WC、TiC、 Cr_7C_3 和 Fe_3C)。

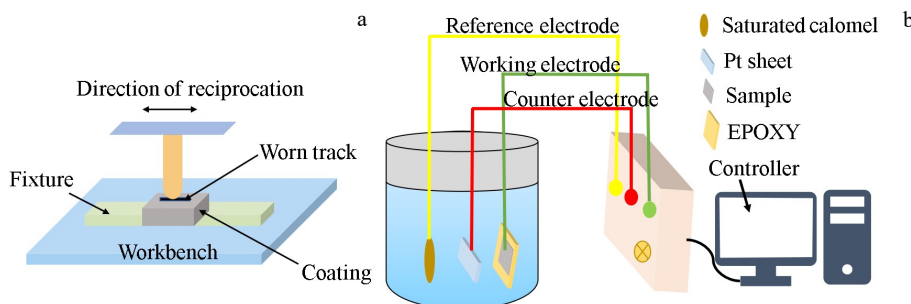


图 3 摩擦示意图和电化学示意图

Fig.3 Friction diagram (a) and the electrochemical diagram (b)

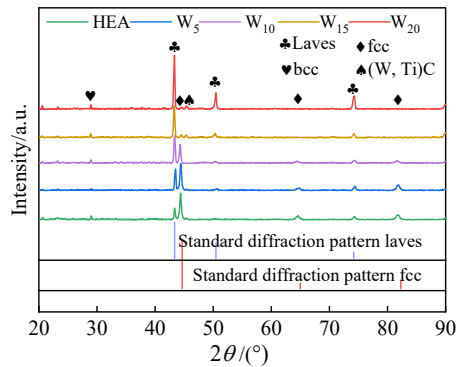


图4 涂层 XRD 图谱和标定结果

Fig.4 XRD patterns and calibration results of the coatings

图 5a 为 HEA 涂层微观结构。可以看出 HEA 涂层组织主要表现为底部的胞状晶和顶部的等轴枝晶。这是由于激光熔覆过程中,涂层不同位置温度梯度不同,导致各位置凝固速率产生差异。在熔池底部,熔池与基体之间产生连续热传导,热量从基体区域快速流失,使得熔池下部温度梯度出现最大值,因此在涂层底部形成了胞状晶组织。随着固液界面不断往前推进,在熔池上部熔池与外界接触,热量可以沿各个方向向外传递,造成冷却速率增加,从而生成了大量的等轴晶,而等轴晶之间存在间隙,使得少量的树枝晶在间隙中生成。受到晶体学各向异性和热流方向的作用,这些树枝晶生长方向各异^[21]。

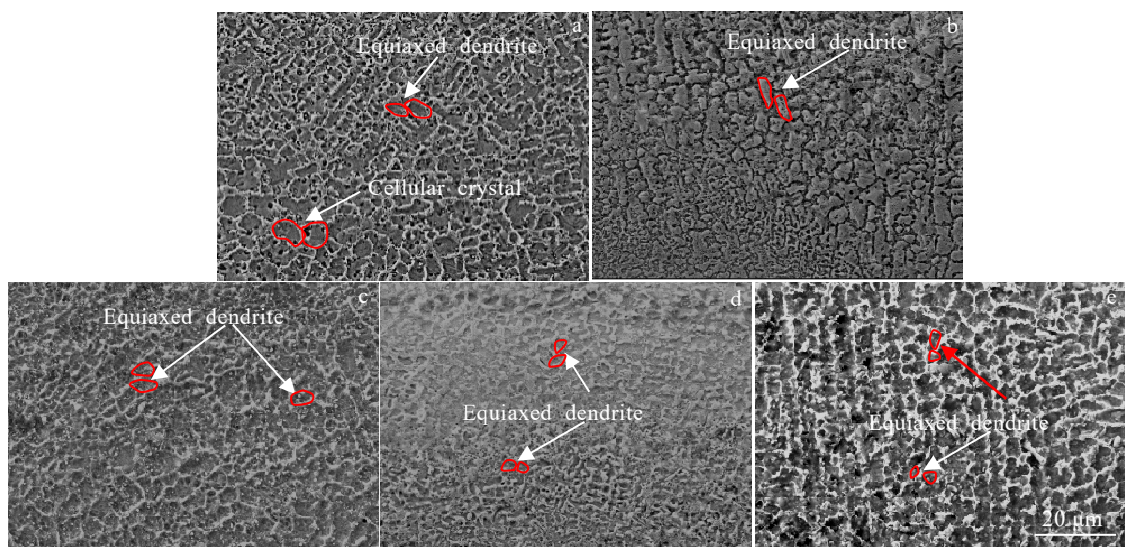


图5 涂层微观结构

Fig.5 Microstructures of the coatings: (a) HEA, (b) W₅, (c) W₁₀, (d) W₁₅, and (e) W₂₀

图 5b~5c 分别为所制备复合涂层微观结构。从图中可以看出,复合涂层组织表现为无明显生长取向的等轴枝晶,其由黑色的枝晶区以及灰白色的枝晶间区所构成,且随着 WC 含量增大,涂层晶粒尺寸逐渐减小。这是由于熔池温度较大,WC 发生了部分溶解,由于激光熔覆是一个快热快冷的非平衡凝固过程,导致溶解的 WC 发生了 C 元素偏析,引入了异质位错分布,有助于形成异质再结晶和形核质点弥散分布^[22]。弥散作用产生的不均匀钉扎力可以抑制晶界移动细化晶粒,使晶粒尺寸更加细小均匀。还可以发现,随着 WC 质量分数的增大,晶间灰白色组织含量增多,这是由于高熵合金粉末中部分 Ti 元素在高密度激光作用下与更多的 C 元素反应产生了少量的硬质陶瓷相,由于激光束骤冷特性,导致熔点较高的 TiC 陶瓷相从液相中析出,从而晶间灰白色组织含量增多^[23]。

图 6a 为 HEA 涂层 EDS 元素面扫描结果。从图 6a 中可以看出 Fe 和 Ti 元素发生了明显的偏析,其中 Fe 元素大多数存在于枝晶,而 Ti 元素大多数存在于枝晶间。Co、Cr、Ni 元素在涂层内分布均匀。结合图 4 的 XRD 结果可知,枝晶 Fe 主要和 Cr、Ni 元素以 fcc(Fe-Ni)和 bcc(Fe-Cr)固溶体相形式存在。Ti 元素发生偏析,一方面是因为 Ti 与 Fe、Ni、Co 之间的混合焓很负,导致 Ti 难以固溶到固溶体中,从而形成第二相;另一方面是因为 Ti 的原子半径 (0.145 nm) 较 Co (0.125 nm)、Cr (0.125 nm)、Fe (0.124 nm)、Ni (0.125 nm) 元素大,所以只有少量的 Ti 原子能够进入 fcc 相的晶格中形成固溶体,大部分的 Ti 原子会与其他元素生成以 Ti 为基的化合物^[24]。

图 6b 为 W₅ 涂层 EDS 元素面扫描结果。Co、Cr、Fe、Ni、C、W 6 种元素分布均匀。这是因为高密度

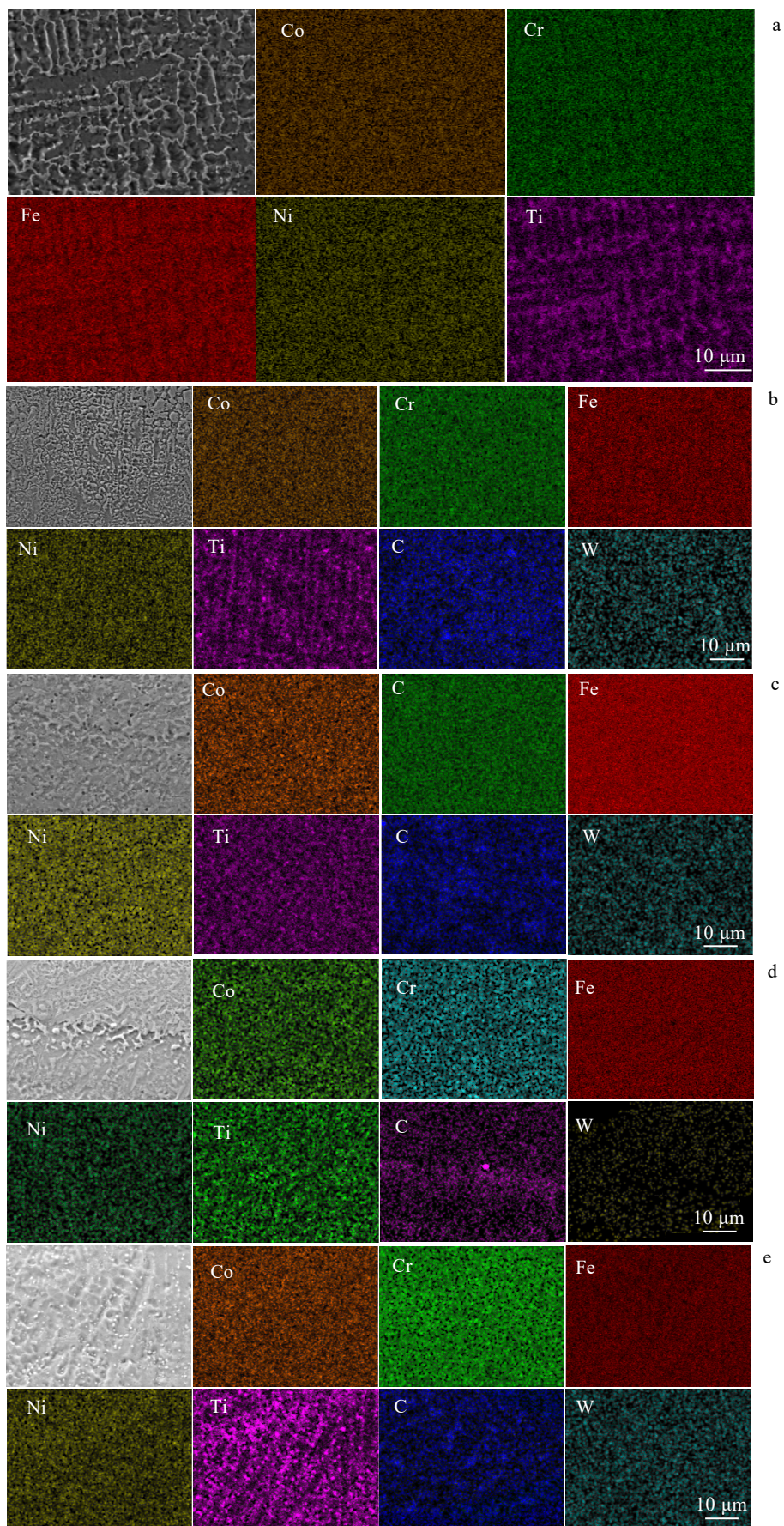


图 6 涂层表面 EDS 元素面扫描

Fig.6 EDS element mappings of the coatings: (a) HEA, (b) W₅, (c) W₁₀, (d) W₁₅, and (e) W₂₀

激光束作用于熔覆粉末,使熔覆粉末瞬间熔化产生熔池,而又由于熔池与空气接触快速凝固,使得各元素并没有足够的时间分散。图 6c 为 W₁₀ 涂层 EDS 元素面扫描结果。其中, Ti 和 C 元素发生了偏析现象,这是由于,随着涂层中 WC 含量增多,大量 WC 颗粒在熔覆时分解成 W 和 C 熔入到合金当中,而 Ti 和 C 元素之间的混合焓差异最大且高温下容易发生反应,并且 TiC(熔点约为 3250 ℃)的形成能远高于 WC(熔点约为 2920 ℃),因此在凝固过程中, Ti 和 C 元素从固溶体中脱离出来,生成稳定的 TiC 化合物^[25]。图 6d 为 W₁₅ 涂层 EDS 元素面扫描结果。Co、Cr、Fe、Ni、W 在涂层表面分布均匀,其元素含量列于表 4,其中 Co、Cr、Ni 和 Ti 元素含量符合高熵合金涂层元素质量分数,而 Fe 元素含量明显高于高熵合金涂层元素质量分数,这是由于在 高能激光照射下基体发生了溶解,导致基体中大量的单质 Fe 进入涂层,使涂层中的 Fe 含量明显增大,表明基体与涂层之间形成了良好的冶金结合^[26]。图 6e 为 W₂₀ 涂层 EDS 元素面扫描结果。Ti 和 C 元素发生

了明显的偏析现象,结合图 4 的 XRD 结果可知,随着 WC 含量的增加,由于大量 WC 在激光束的作用下分成 W 和 C 元素熔入到合金当中,导致晶格畸变变得严重,同时熔覆层中一些固溶体溶解度降低,使得更多的 TiC 和其它碳化物产生。

图 7 为所制备涂层横截面 EDS 元素线扫描结果。制备的所有涂层中 Co、Cr、Ni、C、W 元素在涂层中分布未出现明显波动,而 Fe 含量显著高于其他元素含量,此外, Ti 和 Fe 元素含量波动明显,且在 Fe 元素含量降低时 Ti 元素含量升高,这是由于 Ti 和 Fe 元素发生了偏析,且 Ti 大多数存在于枝晶间,而 Fe 大多数存在于枝晶,这与前面 EDS 元素面扫描分析结果一致。

2.2 涂层的显微硬度

图 8a 为所制备涂层截面硬度分布,分为涂层、热影响区和基体 3 个部分。从图 8a 可以看出热影响区的显微硬度低于远离基体的涂层,但仍高于基体。这主要归因为 2 个因素;首先,由于熔池快热快冷,导致晶粒无法快速长大,从而导致从顶部到底部区域的微观

表 4 涂层表面 EDS 成分分析结果
Table 4 EDS analysis results of the coatings (wt%)

Element	CoCrFeNiTi	W ₅	W ₁₀	W ₁₅	W ₂₀
Co	17.08	16.68	15.23	14.47	14.83
Cr	14.39	14.09	13.21	12.94	13.76
Fe	36.97	33.12	32.20	30.82	27.89
Ni	14.75	14.20	11.12	12.77	11.55
Ti	16.81	15.76	16.92	15.74	16.57
C	-	4.39	7.86	9.97	12.16
W	-	1.76	2.46	3.29	5.24

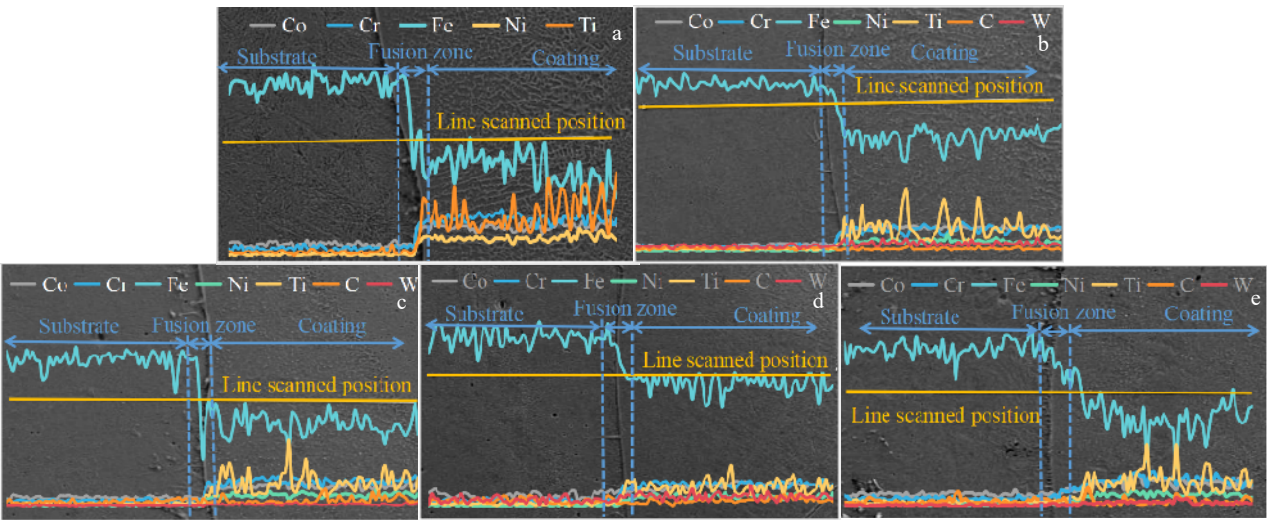


图 7 从基体到涂层 EDS 元素线扫描

Fig.7 EDS line scanings from substrate to coating: (a) HEA, (b) W₅, (c) W₁₀, (d) W₁₅, and (e) W₂₀

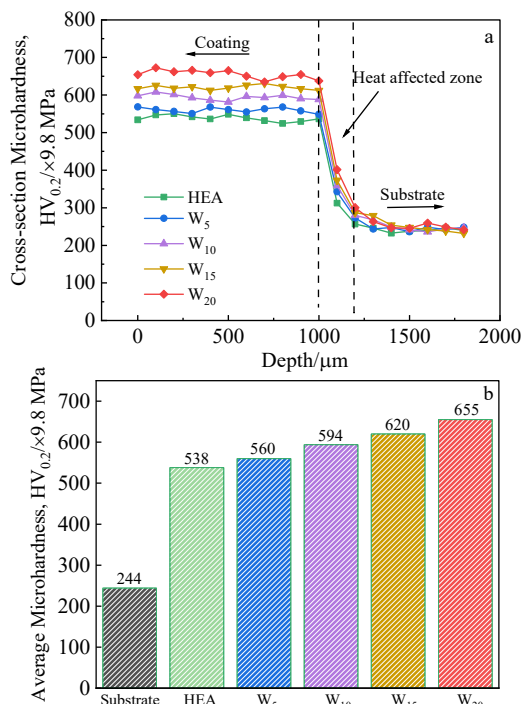


图 8 涂层显微硬度分布

Fig.8 Cross-section microhardness distribution of the coatings (a) and the average microhardness of the coatings and substrate (b)

组织存在明显差异。顶部组织呈现等轴树枝状细小晶粒，而底部组织呈现胞状晶，其晶粒比顶部粗大得多^[27]。因此，涂层顶部的显微硬度高于底部。其次，涂层与基体界面呈冶金结合，部分涂层元素进入热影响区，从而提高了热影响区的显微硬度。涂层越靠近基体，其稀释率越大，基体对涂层的稀释作用导致热影响区无法满足高熵合金涂层形成要求，因此涂层显微硬度出现梯度。此外，涂层显微硬度显著大于基体，这是由于 Ti 元素的原子半径与其它 4 种元素的半径存在差异，使不同原子在扩散过程中产生严重的晶格畸

变，而晶格畸变产生的层错能阻挡位错的运动，因此涂层显微硬度明显高于基体。

图 8b 为所制备涂层与基体平均显微硬度 ($HV_{0.2}$)。HEA、 W_5 、 W_{10} 、 W_{15} 和 W_{20} 涂层表面的平均显微硬度分别为 5272.4、5488、5821.2、6076 和 6419 MPa，均高于基体的 2391.2 MPa。此外，添加有 WC 陶瓷颗粒的高熵合金复合涂层显微硬度高于未添加 WC 陶瓷颗粒涂层的显微硬度，且随着 WC 含量的增加，涂层显微硬度逐渐增大。这是因为 WC 的加入，一方面，熔覆层组织中新产生了 TiC 、 Cr_7C_3 陶瓷相和其他碳化物， TiC 和 Cr_7C_3 的硬度较大，产生阻碍位错运动的作用；另一方面，熔覆层组织中 Laves 相含量增加，由于 Laves 相的形成需要消耗部分合金元素，从而固溶体的熵值降低，热稳定性增大，抑制涂层再结晶和晶粒长大，维持了涂层细小晶粒结构。另外，枝晶间弥散分布的碳化物硬质相，产生弥散强化和细晶强化作用^[28]，因此添加有 WC 陶瓷颗粒涂层显微硬度明显高于未添加 WC 陶瓷颗粒涂层。

2.3 涂层的耐磨性能

图 9a 为所制备涂层和基体的摩擦系数随摩擦时间的变化。所有涂层摩擦系数在稳定之前的开始阶段都出现波动，先升高后降低，再升到稳定。这可能是因为涂层表面在测试前的升温时，形成了较薄的稀疏氧化物，在加载之后造成了较大的摩擦阻力，使得摩擦系数迅速上升。稀疏氧化物被磨损运动迅速消耗时，露出下面的致密氧化物层，这时的摩擦系数降到最低。但是在之后的磨损运动中，由于硬质磨屑的三体磨损效应，涂层表面又被损坏，导致摩擦系数再次升高，直到达到稳定状态^[29]。HEA、 W_5 、 W_{10} 、 W_{15} 和 W_{20} 涂层的平均 COF 分别为 0.743、0.715、0.705、0.693 和 0.664，均低于基体的 0.803。其中， W_5 涂层的摩擦系数波动较大， W_{20} 涂层的摩擦系数最小，耐磨性最好。

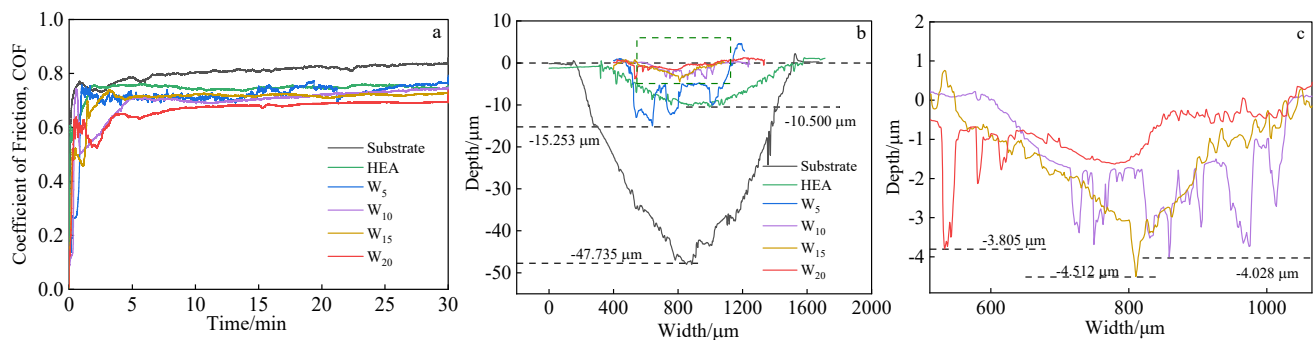


图 9 涂层摩擦系数和摩擦轮廓

Fig.9 COF vs time of the coatings and the substrate (a) and depth vs width curves of worn track cross-sections of the coatings (b) and the substrate (c)

图 9b 为 CoCrFeNiTi-WC 高熵合金涂层和基体的二维深度轮廓, 图 9c 为图 9b 绿色线框的放大图。基体、HEA、W₅、W₁₀、W₁₅ 和 W₂₀ 的最大磨损深度分别为 47.735、10.500、15.253、4.512、4.028 和 3.805 μm 。其中, W₂₀ 涂层的最大磨损深度仅为基体最大磨损深度的 8% 左右。此外, W₅ 磨损深度波动较大, 这与前面所说的硬度波动较大有关。利用文献中磨损率计算公式^[30], 计算得出 HEA、W₅、W₁₀、W₁₅ 和 W₂₀ 的磨损率分别为 4.5×10^2 、 3.8×10^2 、 3.1×10^2 、 2.6×10^2 和 $1.3 \times 10^2 \mu\text{m}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{N})^{-1}$, 均低于基体的 $8.2 \times 10^2 \mu\text{m}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{N})^{-1}$, W₂₀ 涂层的磨损磨损率较小。图 10 为所制备涂层和基体的磨损截面三维轮廓。基体发生了较大的磨损损失, 且随着 WC 含量的增

大, 涂层的磨损损失减小。其中, W₂₀ 涂层的摩擦系数最小, 磨损深度最浅, 磨损率较小, 这可能是因为涂层的高硬度有效地阻碍磨球的压入效应, 从而降低了涂层的摩擦系数、磨损深度和磨损损失率。

图 11a 为基体表面的磨损轨迹形貌。基体发生了较为严重的磨损, 其磨损表面极为粗糙。平行于滑动方向的磨削表面出现大量宽而深的犁沟, 发生了较为严重的塑性变形和大量粘层。这表明基体表面发生了严重的黏着磨损和磨粒磨损。图 11b 为 HEA 涂层表面的磨损轨迹形貌。可以看到涂层表面产生了大面积剥落凹坑, 出现剥落凹坑主要是由于 Si₃N₄ 球与磨损表面之间的黏附力较大, 在交变应力的作用下, 一些

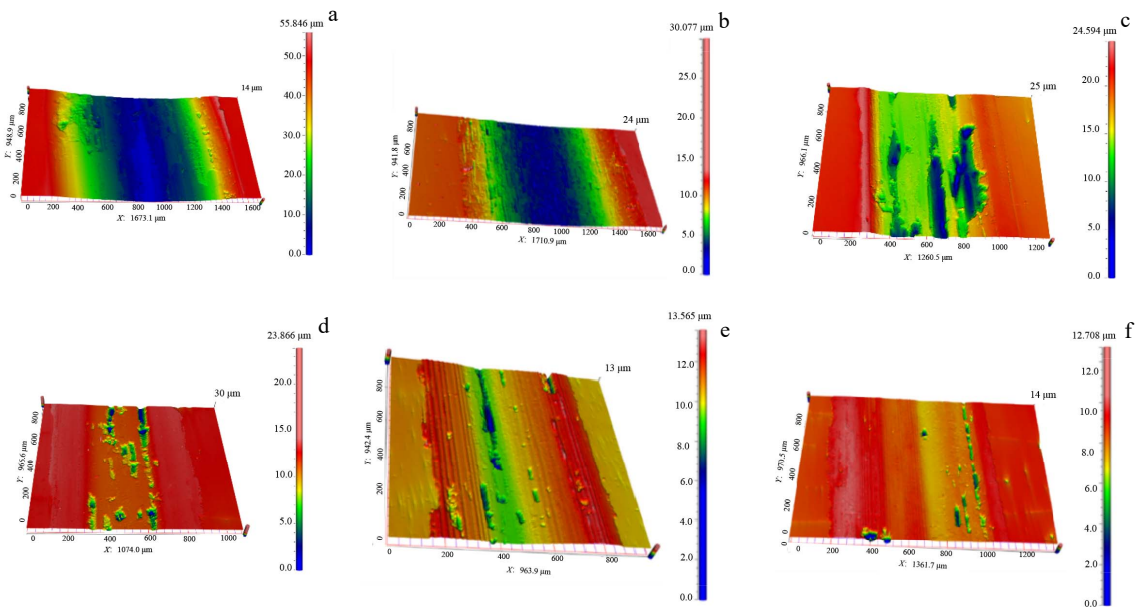


图 10 涂层磨损轨迹三维形貌

Fig.10 Three-dimensional outline morphologies of wear cross sections: (a) substrate, (b) HEA, (c) W₅, (d) W₁₀, (e) W₁₅, and (f) W₂₀

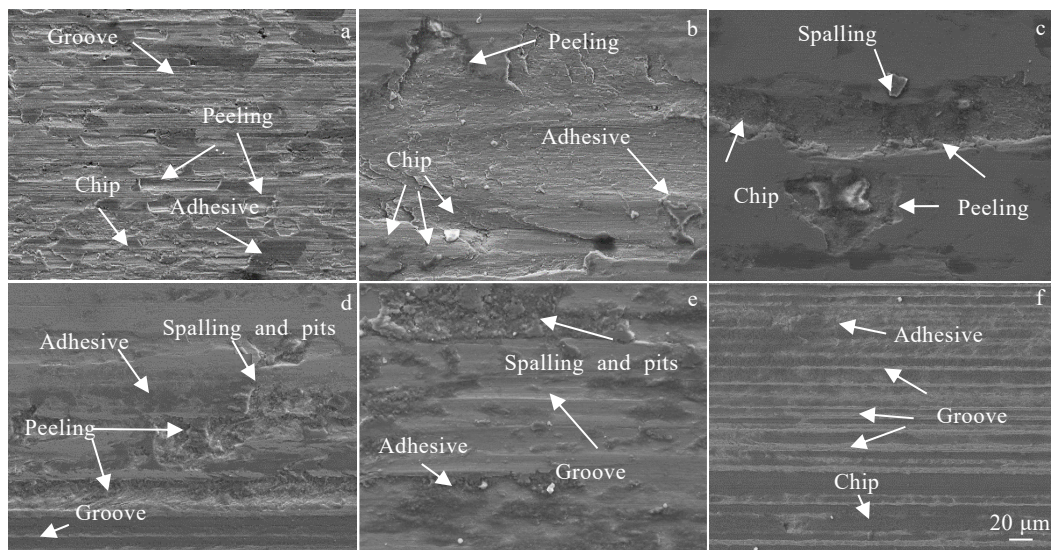


图 11 基体和涂层的磨损轨迹形貌

Fig.11 Wear track morphologies of substrate (a), HEA (b), W₅ (c), W₁₀ (d), W₁₅ (e), and W₂₀ (f)

材料从磨损表面剥离从而形成剥落凹坑,说明在 Si_3N_4 硬质配副的交变剪切应力作用下,HEA 涂层表面发生了严重黏着磨损。图 11c 为 W_5 涂层表面的磨损轨迹形貌。可以看到涂层表面平行于滑动方向的磨削表面出现宽而深的犁沟,并且犁沟内部存在许多碎屑,这是由于摩擦配副之间较大的切向力和法向力作用于涂层表面所造成的。随着摩擦时间的增加,黏结材料发生剪切进而破坏,导致表面黏结剂脱落而形成磨粒,在滑动过程中,磨粒切割涂层表面形成明显的犁沟。图 11d 为 W_{10} 涂层表面的磨损轨迹形貌。可以看到涂层表面产生粘结层、剥落坑和犁沟,表明摩擦磨损机制主要是磨粒磨损和表面疲劳磨损二者结合。图 11e 为 W_{15} 涂层表面的磨损轨迹形貌。可以看到涂层表面存在少量犁沟、许多细小的磨屑和一部分块状磨屑,这表明复合涂层相对于基体耐磨性能有所提升,这是由于摩擦产生了微小的磨粒,它们在磨球和涂层之间充当了三体摩擦的角色,从而在磨球和涂层之间起到了固体润滑的作用降低涂层表面的磨损^[31]。图 11f 为 W_{20} 涂层表面的磨损轨迹形貌。涂层表面的磨痕轨迹窄而浅,表面最光滑,只有少量的塑性变形区域和犁沟,表现为轻微的黏着磨损和磨粒磨损。这表明 W_{20} 涂层的耐磨性能较好,这是由于 W_{20} 涂层的晶粒较细,当涂层受到外载荷的挤压和划伤时,更多的晶界阻碍

了涂层的整体剥落和片层剥落。此外,晶粒界面是位错运动的障碍,因此晶粒尺寸越小,位错受阻越多,导致涂层耐磨性提高。另外,根据 Archard 定律, W_{20} 涂层的硬度较大,其耐磨性较好。

2.4 涂层的耐腐蚀性能

图 12a 为所制备涂层和基体的开路电位。可以看出, W_{20} 高熵合金涂层的开路电位值较高,约为 HEA 涂层的 2 倍,为基体的 3 倍,表明 W_{20} 高熵合金涂层钝化过程更加稳定。图 12b 为所制备涂层和基体的电位极化曲线。极化曲线是一种用于检测金属涂层在含氯离子的溶液中是否易于点蚀的方法。其中,阴极反应为还原反应,阳极反应为氧化反应^[32]。因此,阳极反应主要控制腐蚀过程。从图中可以看出,各样品的极化曲线趋势大致相同,均发生了阳极钝化,但钝化膜的电位区间略有差异。表 5 为涂层和基体腐蚀电位和腐蚀电流。在评估耐蚀性能时,首先要考虑腐蚀电流。腐蚀电流反映了熔覆层溶解速率。腐蚀电流越小,熔覆层的耐蚀性越强。从表 5 可以发现,随着 WC 含量的增大,涂层的腐蚀电流减小,腐蚀电压增大,且 W_{20} 高熵合金涂层的腐蚀电流最小,为 $8.174 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 比基体的腐蚀电流低 2 个数量级,说明 W_{20} 涂层的耐腐蚀性最好。

图 12c 为所制备涂层和基体的 Nyquist 图。Nyquist

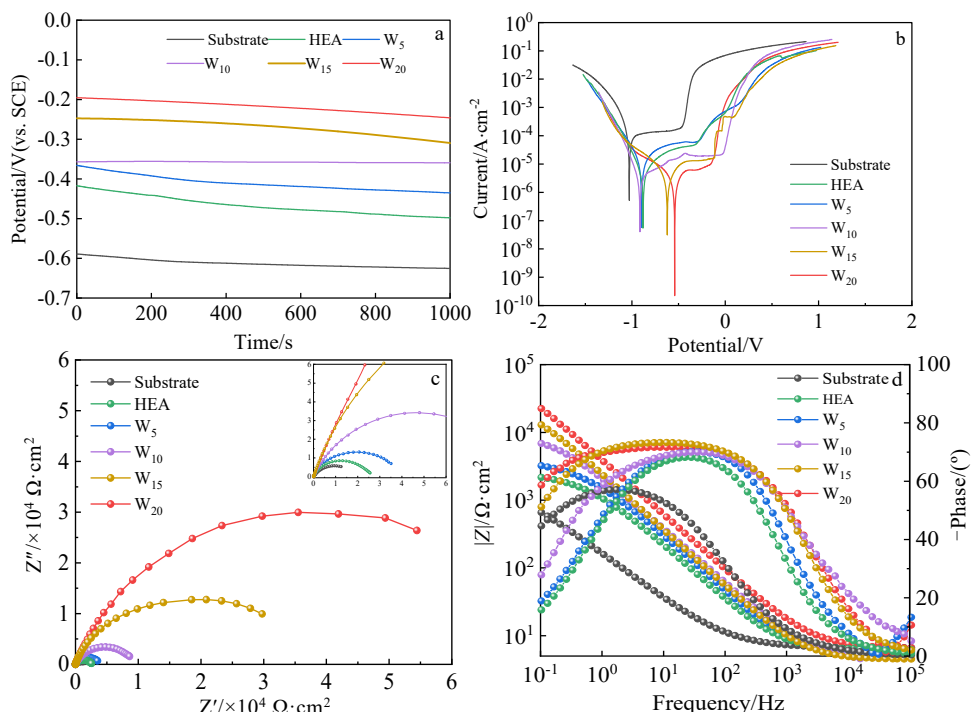


图 12 涂层的极化曲线交流阻抗图和交流阻抗图

Fig.12 OPC (a) and polarization (b) curves of the coatings and the substrate; Nyquist diagram (c) and Bode graphs (d) of the coatings and the substrate

图反映了涂层在溶液中腐蚀的容抗特性。其中, 电弧的半径代表了涂层的极化阻抗值大小, 半径越大, 阻抗越高, 涂层的抗蚀能力越好。因此, W_{20} 涂层的耐腐蚀性能较好。图 12d 为所制备涂层和基体的 Bode 图。其中, $\lg|Z|$ 与 $\lg(\text{Frequency})$ 之间存在近似线性函数关系。此外, 中频区宽相角范围表明涂层表面形成了钝化膜, 且在 102~103 Hz 频率范围内的峰值最大, W_{20} 涂层的最大相位角更高, 腐蚀速率最小。如图 13 高熵合金复合涂层腐蚀模型所示, 由于 HEA 涂层中 Ti 和 Cr 元素含量较高, 且 Ti 和 Cr 元素具有较强的亲氧性, 因此, 在 NaCl 溶液中 HEA 涂层表面形成了稳定的 TiO_2 和 Cr_2O_3 钝化膜, 这层钝化膜能够抵挡腐蚀性离子的侵蚀, 所以, 其抗腐蚀性能较好^[33]。此外, 钝化膜主要在枝晶间区域形核和生长, 由于 W_{20} 涂层晶粒更加细小且 Ti 元素偏析较为严重, 更易形成 TiO_2 钝化膜, 所以, W_{20} 涂层表面钝化膜最为致密, W_{20} 涂层表面腐蚀速率最小。另外, 均匀分布的组织可以有效阻止电偶腐蚀微电池的形成。因此, 微观组织细小均匀的 W_{20} 涂层表现出最佳的耐腐蚀性能。

表 5 涂层和基体腐蚀电压和腐蚀电流

Table 5 E_{corr} and I_{corr} of coatings and substrate

Sample	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Substrate	-0.1067	6.353×10^{-5}
HEA	-0.0916	1.755×10^{-6}
W_5	-0.0906	1.781×10^{-6}
W_{10}	-0.0960	1.685×10^{-6}
W_{15}	-0.0622	9.864×10^{-7}
W_{20}	-0.0518	8.174×10^{-7}

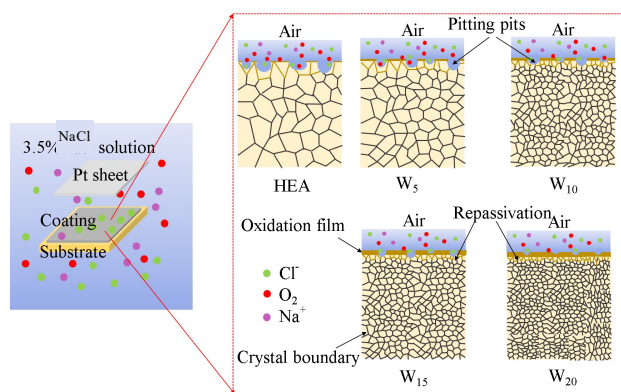


图 13 涂层腐蚀模型图

Fig.13 Corrosion model of the coatings

3 结 论

1) HEA 涂层由 fcc(Fe-Ni)、bcc(Fe-Cr)、Laves (CoTi₂)和 AB-type(Ti 的化合物)相组成。随着 WC 含量的提高, fcc 和 bcc 相逐渐减少, 而 Laves 相逐渐增多,

当 WC 含量的增加到 15% (质量分数) 时, 涂层中还生成了 WC 和 TiC 化合物。

2) HEA 涂层微观结构主要表现为底部的胞状晶和顶部的等轴枝晶。随着 WC 含量的增加, 涂层微观结构表现为无明显生长取向的等轴枝晶组织, 且晶粒尺寸逐渐减小。

3) 由于 WC 加入, 熔覆层组织中新产生了 TiC、Cr₇C₃ 陶瓷相和其他碳化物, 起到了弥散强化和细晶强化作用, 显著提高了涂层的硬度和耐磨性能。其中, W_{20} 涂层表面的平均显微硬度为 6419 MPa, 约为基体的 3 倍, 其平均摩擦系数为 0.664, 明显低于基体的摩擦系数 0.803。

4) 由于 WC 加入, 使涂层表面形成了稳定致密的钝化膜, 抵挡了腐蚀性离子的侵蚀, 所以其抗腐蚀性能较好。其中, 微观组织细小均匀的 W_{20} 涂层腐蚀电流为 $8.174\times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 比基体的自腐蚀电流低 2 个数量级, 其耐腐蚀性能最好。

参考文献 References

- [1] Gong Y, Yang Z G. *Fuel Processing Technology*[J], 2018, 181: 279
- [2] Chen Z, You C F, Liu H Z et al. *Fuel Processing Technology*[J], 2018, 179: 344
- [3] Alizadeh-Sh M, Marashi S P H, Ranjarnodeh E et al. *Optics & Laser Technology*[J], 2020, 128: 106244
- [4] Wu H Y, Wu Y Y, Yan M et al. *Optics & Laser Technology*[J], 2023, 164: 109498
- [5] Liu Hao(刘 昊), Gao Qiang(高 强), Hao Jingbin(郝敬宾) et al. *Rate Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2199
- [6] Shen J J, Gonçalves R, Choi Y T et al. *Scripta Materialia*[J], 2023, 222: 115053
- [7] Deng C, Wang C, Chai L J et al. *Intermetallics*[J], 2022, 144: 107504
- [8] Gao Yulong(高 玉 龙), Ma Guoliang(马 国 梁), Gao Xiaohua(高晓华) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2022, 51(9): 351
- [9] Zhang S, Han B, Li M et al. *Intermetallics*[J], 2021, 131: 107111
- [10] Li Y Z, Hu Y B, Zhang D Z et al. *Optics & Laser Technology*[J], 2023, 158: 108871
- [11] Gu Mi(谷 米), Sun Ronglu(孙荣禄), Niu Wei(牛 伟) et al. *Materials Reports* (材料导报)[J], 2022, 36(8): 131
- [12] Liang G, Jin G, Cui X F et al. *Applied Surface Science*[J], 2022, 593: 153419

- [13] Peng Y B, Zhang W, Li T C *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105044
- [14] Chen C L, Feng A X, Wei Y C *et al.* *Materials Letters*[J], 2023, 337: 133939
- [15] Bao Y, Guo L, Zhong C *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2021, 26: 102154
- [16] Ma Q, Lu B W, Zhang Y M *et al.* *Materials Letters*[J], 2022, 324: 132667
- [17] Vyas A, Menghani J, Natu H. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30: 2449
- [18] Xu L F, Li M X, Song Z H *et al.* *Nanomaterials*[J], 2022, 12(6): 1013
- [19] Jiang J, Sun T, Huang G Q *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 114: 106254
- [20] Xu Z, Li Q Y, Li W *et al.* *Wear*[J], 2023, 522: 204701
- [21] Li Z T, Jing C N, Feng Y *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2023, 35: 105800
- [22] Zhang Q, Wang Q, Han B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 947: 169517
- [23] Liu H, Liu J, Chen P J *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2019, 118: 140
- [24] Zhou X L, He L J, Zhang M N *et al.* *Optik*[J], 2023, 285: 170987
- [25] Guo Y J, Li C G, Zeng M *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 242: 122522
- [26] Menghani J, Vyas A, More S *et al.* *High Temperature Materials and Processes*[J], 2021, 40(1): 265
- [27] Han B, Chen Y B, Tan C W *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 434: 128241
- [28] Chong Z Z, Sun Y N, Cheng W J *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2022, 33: 104417
- [29] Zhao P, Li J, Zhang Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 862: 158405
- [30] Liu Z C, Kong D J. *Tribology International*[J], 2023, 186: 108640
- [31] Guan Y J, Cui X F, Chen D *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 467: 129695
- [32] Zhu Q, Liu Y, Zhang C Y. *Materials Letters*[J], 2022, 318: 132133
- [33] Li S, Yamaguchi T. *Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 433: 128123

Effect of WC Content on Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Cladding CoCrFeNiTi High-Entropy Alloy Coating

Wu Wenning, Sun Wenlei, Yang Yulin, Yu Jiangtong, Lu Cheng, Bao Shenghui

(School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract: To prolong the life of the desulfurization slurry circulating pump impeller, WC-reinforced CoCrFeNiTi-WC_x ($x=0, 5, 10, 15, 20$, wt%) high-entropy alloy (HEA) coatings were fabricated on the base material 30CrMnSiA steel surface of desulfurization slurry circulating pump impeller by laser cladding. The effects of WC content on the microstructure, phase composition, element distribution, microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of the coatings were studied. It is found that the phase composition of CoCrFeNiTi HEA coating is fcc (Fe-Ni), bcc (Fe-Cr), Laves (CoTi₂), and AB-type (compounds of Ti) phases. With the increase in WC content, the diffraction peak intensity of Laves phase increases, and new phases carbides (WC, TiC, Cr₇C₃, and Fe₃C) are formed. The microstructure of CoCrFeNiTi HEA coating is mainly composed of cellular crystals at the bottom and equiaxed dendrites at the top. With the increase in WC content, the coating microstructure is mainly equiaxed dendrites, and the grain size gradually refines. The addition of WC improves the properties of the CoCrFeNiTi-20% coatings, including the largest microhardness (HV_{0.2}) of 6419 MPa and the smallest coefficient of friction (0.664) and wear rate ($1.3 \times 10^2 \mu\text{m}^3 \cdot (\text{s} \cdot \text{N})^{-1}$), and the best wear resistance. Meantime the wear mechanism is mainly slight adhesive wear and abrasive wear. In addition, with the increase in WC content, the coating shows lower corrosion rate and corrosion current. Among all the coatings, CoCrFeNiTi-20%WC coating has the smallest corrosion current and the best corrosion resistance.

Key words: laser cladding; high-entropy alloy; WC particle; microstructure; corrosion resistance

Corresponding author: Sun Wenlei, Ph. D., Professor, School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, P. R. China, E-mail: sunwenxj@163.com