

激光熔覆 AlCoCrFeNi/WC 高熵合金梯度复合涂层的组织与摩擦学性能研究

李文字¹, 杨卫明¹, 马 严¹, 刘李晨¹, 张 响², 张 平², 赵玉成¹, 刘海顺²

(1 中国矿业大学 力学与土木工程学院, 徐州 221116)

(2 中国矿业大学 材料与物理学院, 徐州 221116)

摘 要: 为提高金属部件表面耐磨性, 本文通过定量分析陶瓷颗粒含量对高熵合金梯度涂层微观结构演变及其力学性能增强机制的影响, 利用激光熔覆技术在 45# 钢基板上制备了致密且均匀的不同 WC 含量的 AlCoCrFeNi 高熵合金梯度复合涂层。实验结果表明, 随着 WC 含量的增加, 涂层的晶粒尺寸显著细化, 从 20.16 μm 降低至 7.71 μm , 晶粒形状从胞状晶转变为树枝晶和等轴晶。梯度复合涂层的显微硬度提高为基材的 3 倍, 相较于未添加 WC 的高熵合金涂层提升了 1.4 倍。涂层结构主要包括体心立方相和金属碳化物, 且随着 WC 含量的提升, 相应的衍射峰强度逐渐增大。磨损性能测试结果显示, 在 WC 含量为 20% 时涂层表现出最优的耐磨性能, 其摩擦系数和磨损量分别是 0.4680 和 0.16 mg, 均低于平均硬度最高的 WC₄₀ 涂层, 表明在提高涂层硬度的同时保持适当的韧性是实现涂层性能优化的关键。本研究为激光熔覆制备高熵合金涂层性能优化和推广应用提供了新思路。

关键词: 激光熔覆技术; 梯度复合涂层; 微观结构演变; 显微硬度; 摩擦性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X.

一些复杂工况下的工程机械, 如盾构机、重型起重机等, 其金属部件经常面临高温、高压、摩擦和热侵蚀等挑战, 这些恶劣条件可能导致部件表面损坏, 进而影响工作效率^[1]。为了应对这一问题, 激光熔覆技术被提出。作为一种利用激光增材制造技术的表面工程涂层方法, 该技术可以有效强化零部件表面, 延长零件使用寿命, 降低制造成本, 节约能耗。激光熔覆技术的优势在于其低稀释率、加工过程中基材变形小、热影响区小、冷却速率高以及涂层微观结构精细等特点^[2-5]。

高熵合金由五种或以上的主元素以等摩尔或相近等摩尔比例组成, 与传统的合金化策略相比, 展现出更卓越的性能^[6]。高熵合金在较宽的温度范围内表现出优异的力学性能, 包括良好的热稳定性、高延展性和优异的耐腐蚀性^[7-12]。在常规合金表面应用高熵合金涂层已成为满足在役部件性能要求的最具成本效益和效率的方法之一^[13, 14]。近年来, 研究人员越来越多地采用激光熔覆高熵合金涂层, 来提高工程材料在恶劣条件下的耐磨损和耐腐蚀性能^[15-17]。

CoCrFeNi 系高熵合金大多具有简单的固溶体结构, 在高温性能、延展性、抗蠕变性和耐腐蚀性等多个方面均有优良表现, 在航空航天和能源开发等多领域中展现

出巨大的应用潜力, 成为当前高熵合金研究的热点^[18-20]。特别地, 通过向 CoCrFeNi 合金中添加 Al 元素会促进合金向体心立方相结构转变^[21], 而具有体心立方结构的高熵合金通常在室温下具有更高的强度^[22]。同时 Al 会引起晶格畸变导致固溶强化, 进一步提升合金的整体性能, 故而添加 Al 是提高合金强度的常用且有效的策略^[23]。

近年来, 研究人员报道了具有高耐蚀性、耐磨性和硬度的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层材料^[24-26]。为进一步提升涂层的性能, 研究人员探索了将陶瓷粉末添加到高熵合金涂层中的方法。例如 Li 等人^[27]利用激光熔覆法成功原位合成了 TiC 增强的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层, 并对其耐磨性和硬度进行了深入研究。他们的研究表明, AlCoCrFeNi-20% TiC 涂层在硬度和耐磨性方面表现最佳, 且该高熵合金复合涂层的主要磨损机制为磨粒磨损。Han 等人^[28]采用激光熔覆技术在 304 不锈钢表层制备了纳米 TiC 增强的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层, 实验结果显示 AlCoCrFeNi-2% TiC 的平均显微硬度比未添加 TiC 的高熵合金涂层提高了约 15%, 涂层表面单位面积的粗糙度降低了 18%, 磨损率减少了 42%。Li 等人^[29]制备的 AlCoCrFeNi-NbC 高熵合金涂层中, NbC 颗粒具有很强的钉扎, 有效抑制了高熵合金涂层的晶粒生长。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目资助 (项目号 52171165); 国家重点研发计划资助 (项目号 2021YF F0600504)

作者简介: 李文字, 男, 1995 年生, 博士生, 中国矿业大学力学与土木工程学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: wenyuli_2018@cumt.edu.cn

Lv 等人^[30]采用高速氧燃料喷涂技术,在 316 不锈钢基体上制备了 3 组不同 WC 含量的 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层,研究发现复合涂层的显微硬度随 WC 含量的增多而提高,最大值可达 $857.4 \pm 70.3 \text{ Hv}_{0.1}$,并且 50 wt.% WC 的涂层磨损率减小了一半。然而,由于陶瓷颗粒和合金基体在硬度和热膨胀系数上的差异,涂层内部的热应力随之增加。因此,采用梯度结构被证实是一种减少热残余应力的有效手段^[31-35]。但是目前有关陶瓷颗粒的含量对梯度涂层微观结构演化和力学性能强化机理的影响研究较少。

在本研究中,采用激光熔覆技术,制备不同 WC 含量的双层梯度耐磨复合涂层。通过分析涂层的相组成、表面形貌和磨损性能,研究了涂层微观结构的变化与 WC 含量的关系。并对梯度复合涂层的性能增强机理进行了探讨。研究结果为提高 AlCoCrFeNi 高熵合金的力学性能提供了有价值的参考。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

基板采用 45# 钢板,尺寸为 $150\text{mm} \times 150\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。在熔覆实验之前,基板表面用无水乙醇洗涤,干燥后使用。AlCoCrFeNi 粉末粒径为 $45\text{-}105 \mu\text{m}$;球形 WC 颗粒粒径为 $45\text{-}105 \mu\text{m}$ 。AlCoCrFeNi 粉末、WC 颗粒的扫描电镜形貌特征及 X 射线衍射图谱如图 1(b-c) 所示。

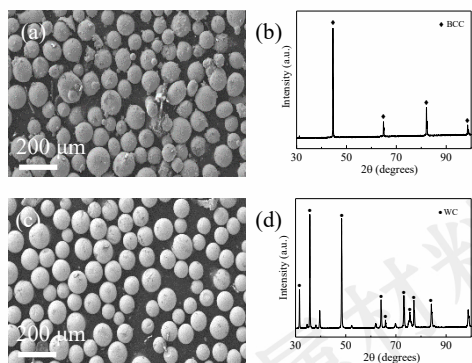


图 1 (a)-(b) AlCoCrFeNi 合金粉末的形貌和 X 射线衍射图谱;

(c)-(d) 球形 WC 粉的形貌和 X 射线衍射图谱

Fig.1 (a)-(b) Morphology and X-ray diffraction pattern of AlCoCrFeNi alloy powder; (c)-(d) Morphology and X-ray diffraction pattern of spherical WC powder

所有粉末的尺寸都在给粉机的可接受范围内,因此具有良好的流动性,在沉积过程中更加稳定,从而减少了缺陷。采用三向混合机将高熵合金粉末与 WC 粉末进行混合,制粉时间为 12 h,制备了五种高熵合金与 WC 混合粉体。分别为 AlCoCrFeNi ~ 10 wt.% WC、AlCoCrFeNi ~ 20 wt.% WC、AlCoCrFeNi ~ 30 wt.%

WC、AlCoCrFeNi ~ 40 wt.% WC 和 AlCoCrFeNi ~ 50 wt.% WC。随后将混合的粉末放入干燥箱中去除任何残留的水分。

1.2 激光熔覆过程

激光熔覆实验采用 DML-1000 型激光熔覆设备。本实验采用的激光熔覆工艺为同步给粉式。梯度复合涂层设计为两层结构。第一层材料选用硬度较低的 AlCoCrFeNi ~ 0 wt.% WC,以提高涂层与基体的结合强度。第二层 WC 含量分别为 10 wt.%、20 wt.%、30 wt.%、40 wt.% 和 50 wt.%,制备了 5 个样品。优化后的工艺参数为:激光功率 3 kW,扫描速度 10 mm/s,给粉速度 8 g/min,覆盖率为 50%,熔池保护气体为氩气。采用 S 形扫描路径,两层激光扫描方向相同。

1.3 微观结构表征

使用线切割在涂层处切下 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的立方体用于观察涂层整体组织。采用扫描电镜、能量色散光谱、电子背散射衍射和 x 射线衍射仪对涂层的微观结构进行了分析。采用单色 Cu K α 辐射, 2θ (衍射角)范围为 $20^\circ \sim 120^\circ$,扫描速度为 $0.01^\circ/\text{s}$ 。

1.4 力学性能测试

采用 HVS-1000A 维氏显微硬度计测定了抛光后梯度复合涂层的显微硬度分布。加载载荷为 1000 g,加载时间为 10 s。显微硬度从涂层表面向基板方向测量,测点间距为 0.15 mm。为保证结果的可靠性,采用如下方案:垂直方向上的显微硬度值取同一水平方向上三个不同点的平均值。

在室温($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$,相对湿度 45%)下,使用 RTEC MFT-5000 磨损测试仪测试涂层的磨损性能。在磨损试验前,先用 240-2000# 砂纸对涂层样品表面进行研磨,再使用震动抛光机进行抛光,使其表面光滑。研磨球为直径 6mm 的 GCr15 球。磨损试验施加的接触力为 10 N,摩擦幅值 4 mm,频率 2 Hz,磨损时间为 30 min。仪器记录了摩擦系数随时间的变化。每个样品进行了三次磨损实验,并通过比较每个样品的平均重量损失来评估磨损结果的可信度。质量变化用电子分析天平测量,精度为 0.01 mg。在磨损前后分别称重三次,取三次的平均值。利用扫描电镜和三维轮廓仪观察磨损表面形貌的变化。

2 结果和讨论

2.1 涂层的整体形貌

图 2(a-e)显示了不同 WC 含量涂层的扫描电镜图像,从扫描电镜图中可以看到,所有的涂层成型致密,效果较好,说明激光熔覆工艺参数选择合理。其中含有 40 wt.%

WC 的涂层表面最为平整, 而 50 wt.% WC 的涂层表面有许多明显的凹坑, 这是由于 WC 的含量太多导致涂层韧性降低, 在打磨加工时发生了脆性剥落导致的结果。

图 2(f-l)显示了含有 40 wt.% WC 的涂层的表面能量色散光谱扫描结果。从结果看出涂层整体元素分布均匀, 没有发生偏析现象。

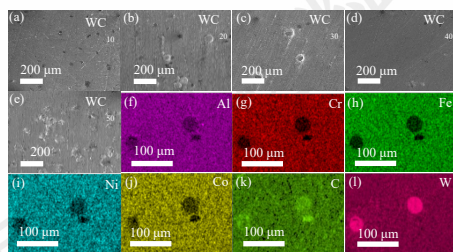


图 2 涂层的扫描电镜和能量色散光谱图像: (a)-(e)不同 WC 含量涂层的形貌; (f)-(l) WC₄₀ 涂层表面元素分布图

Fig.2 SEM and EDS images of the coatings: (a)-(e) Morphology of the coatings with different WC content; (f)-(l) WC₄₀ coating surface element distribution diagram

2.2 涂层微观结构及组织演化

使用金相显微镜拍摄不同涂层的晶粒形状如图 3 所示。从 10 wt.%-40 wt.% WC 涂层晶粒尺寸逐渐细化, 晶粒形状从胞状转变为树枝状, 且树枝晶含量逐渐增多, 这一转变对提升涂层硬度有积极的影响。

激光熔覆层显微组织的生长具有定向凝固特征, 凝固形貌的演变可以用式(1)来解释^[36, 37], 其中液相温度梯度 G_L 、凝固速率 R 、过冷度 ΔT_S 和合金成分液相扩散系数 D_L 是决定凝固组织的关键参数。随着 G_L/R 值的减小, 凝固方式从平面到胞状, 再到柱状^[38], 最后到等轴晶^[39]。

$$\frac{G_L}{R} > \frac{\Delta T}{D_L} \quad (1)$$

与基合金涂层相比, 本研究中添加的 WC 颗粒表现出更高的导热性。WC 的掺入显著提高了冷却过程中熔池的导热性, 导致熔池内温度分布差异减小。因此, 凝固过程中的温度梯度减小。另一方面, W, C 等元素的结合可以加速成核^[40]。在冷却过程中, 成核速率的增加导致熔池内凝固速率的增加。这意味着 WC 的使用降低了熔池内的温度梯度, 并导致凝固速率的增加。凝固组织由柱状晶变为柱状枝晶和等轴晶, 如图 3 所示。涂层中产生的花瓣状枝晶(图 4d)是由于 WC 与周围熔体之间较大的温度梯度促进了液相的成核结晶, 同时, 由于冷却速率的降低和体系自由能的降低, 枝晶尺寸增大。随着晶粒数的不断增加, 总表面能达到一个阈值。因此, 体系表面能降低, 相邻等轴晶粒合并为花瓣状枝晶。因

此, 过量的 WC 的加入不利于涂层微观组织的细化。

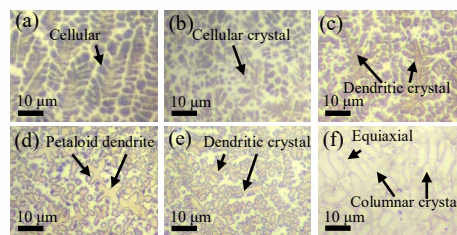


图 3 涂层的显微组织: (a) WC₁₀; (b) WC₂₀; (c) WC₃₀; (d)-(e) WC₄₀; (f) WC₅₀

Fig.3 Microstructure of the coatings: (a) WC₁₀; (b) WC₂₀; (c) WC₃₀; (d)-(e) WC₄₀; (f) WC₅₀

2.3 涂层的相组成

图 4 显示了激光熔覆高熵合金涂层的 x 射线衍射图谱。从图中可以看到 AlCoCrFeNi 高熵合金涂层强度最高的衍射峰为体心立方结构相, 剩余的衍射峰可以识别为一些金属碳化物和 WC, 这与 Zhang 等^[41]的发现相似。实际上, 32°处的衍射峰属于 WC, 43°和 45°处的衍射峰属于 Fe₃W₃C^[42], 并随着 WC 含量的提升, 衍射峰强度逐渐增大, 说明少部分 WC 在高能射线的影响下溶解并与高熵合金相互作用^[43, 44]。

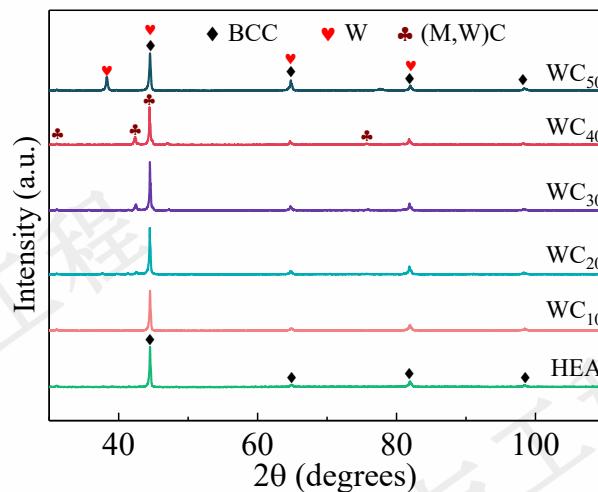


图 4 涂层的 x 射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern of the coatings

2.4 电子背散射衍射结构分析

图 5 显示了 5 种不同 WC 含量的涂层的电子背散射衍射结果。从反极图可以看出晶粒表现出随机取向。随着 WC 含量的提高(40 wt.%之前), 晶粒尺寸从 20.16 μm 减小到 7.71 μm (图 7)。通过分析计算涂层的局部取向差图 (图 6), 可以得到所选涂层区域的几何位错密度。晶界取向差图如图 6 (f)所示, 其中黑线为高角度晶界 (取向差 > 15°); 绿线表示低角度晶界 (2° < 取向差 < 15°)。低角度晶界由于相邻晶粒取向差异小, 容易造成局部滑

移,使局部位错密度增大,这种位错堵塞现象对材料强度的提高有积极的影响^[26]。

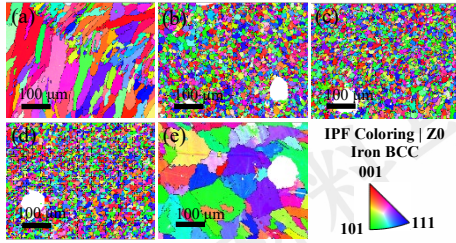


图5 涂层反极图: (a) WC₁₀; (b) WC₂₀; (c) WC₃₀; (d) WC₄₀; (e) WC₅₀

Fig.5 IPF images of the coatings: (a) WC₁₀; (b) WC₂₀; (c) WC₃₀; (d) WC₄₀; (e) WC₅₀

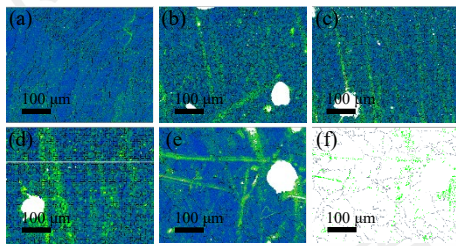


图6 涂层局部取向差图: (a) WC₁₀; (b) WC₂₀; (c) WC₃₀; (d) WC₄₀; (e) WC₅₀; (f) 涂层 WC₅₀ 的晶界图

Fig.6 KAM images of the coatings: (a) WC₁₀; (b) WC₂₀; (c) WC₃₀; (d) WC₄₀; (e) WC₅₀; (f) Grain boundary diagram of the coating WC₅₀

WC颗粒增强金属基复合涂层的强化贡献组成如下:

(1) 晶界强化; (2) 沉淀强化; (3)位错强化; (4) 固溶强化。

晶界强化是由晶粒细化引起的,遵循 Hall-Petch 关系^[45]:

$$H = H_0 + \frac{K_y}{d^{1/2}} \quad (2)$$

式中, H 为材料的硬度, H_0 为本征硬度, K_y 为增强系数, d 为平均晶粒直径。材料的硬度 H 与平均晶粒 d 呈负相关关系。从图 7 的晶粒平均尺寸图(红色柱状图)中可以看出, WC₄₀ 微观组织的晶粒尺寸明显减小, 平均晶粒尺寸为 7.71 μm 。晶粒尺寸的细化是涂层硬度提高的主要原因。

沉淀强化通过 Orowan 机制限制位错运动, 提高材料硬度。通过对图 4 的分析可知, 添加 WC 颗粒后, 涂层中析出少量碳化物相。虽然碳化物相含量较少, 但它们对 Orowan 强化至关重要。

位错强化(ΔH_D)可表示为^[46]:

$$\Delta H_D = \frac{2KAM_{ave}}{\mu b} \quad (3)$$

其中 b 为 Burgers 向量, μ 为区域单位长度, KAM_{ave} 为所选区域内局部取向差的平均值, 如图 7 蓝色柱状图。位错增强 ΔH_D 与所选区域内局部取向差的平均值呈线性关系, 因此位错密度的增加也是涂层硬度强化的关键。

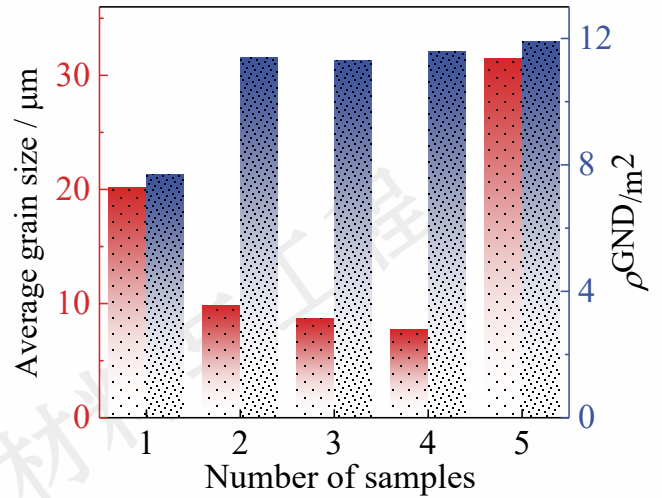


图7 晶粒平均尺寸和所选区域内局部取向差的平均值

Fig.7 Average grain size and the mean value of KAM in the selected region

2.5 显微硬度

材料的硬度与其耐磨性密切相关^[47]。图 8 为梯度复合涂层的显微硬度分布图。与基体相比, 梯度复合涂层的硬度更高。同时, 在涂层中加入 WC 可显著提高涂层的显微硬度。随着 WC 添加量的增加, 复合涂层的显微硬度逐渐提高。涂层的平均显微硬度最大值为 616 Hv_{0.1}, 该值是基体硬度的 3 倍, 是未添加 WC 的高熵合金涂层的 1.4 倍。

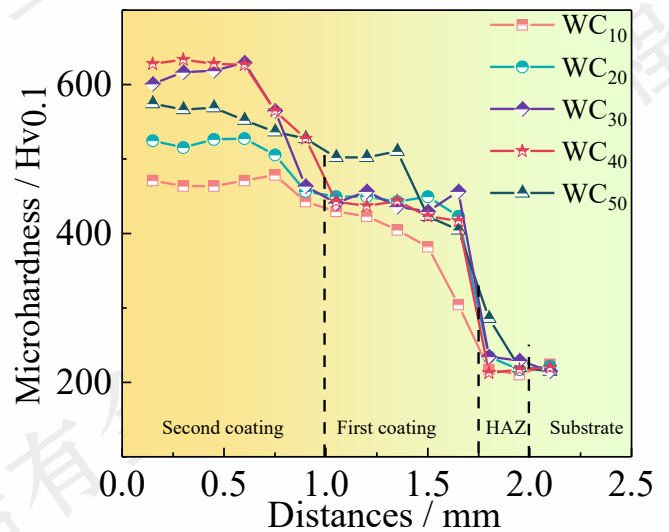


图8 涂层沿深度方向的显微硬度分布

Fig.8 Microhardness distribution of the coating along the depth

direction

2.6 摩擦性能及磨损机理

为了评价梯度复合涂层的耐磨性,了解不同 WC 含量的涂层磨损机理,对 5 种涂层样品进行了摩擦磨损试验(图 9)。在磨损的初始阶段,摩擦系数的上升可归因于摩擦副之间较小的接触面积,因为此时它们的表面彼此相切。随着涂层表面不断剥离材料,在约 2 分钟的时候磨损过程进入稳定阶段,摩擦系数趋于稳定。20 wt.% WC 具有较低的摩擦系数和较少的质量损失,这可归因于其良好的硬度和塑性平衡。WC 添加量的增加进一步提高了涂层的硬度。然而,由于涂层塑性差,在磨损过程中容易剥落,这反过来又增加了摩擦系数。摩擦系数的变化反映了不同涂层磨损机理的不同。

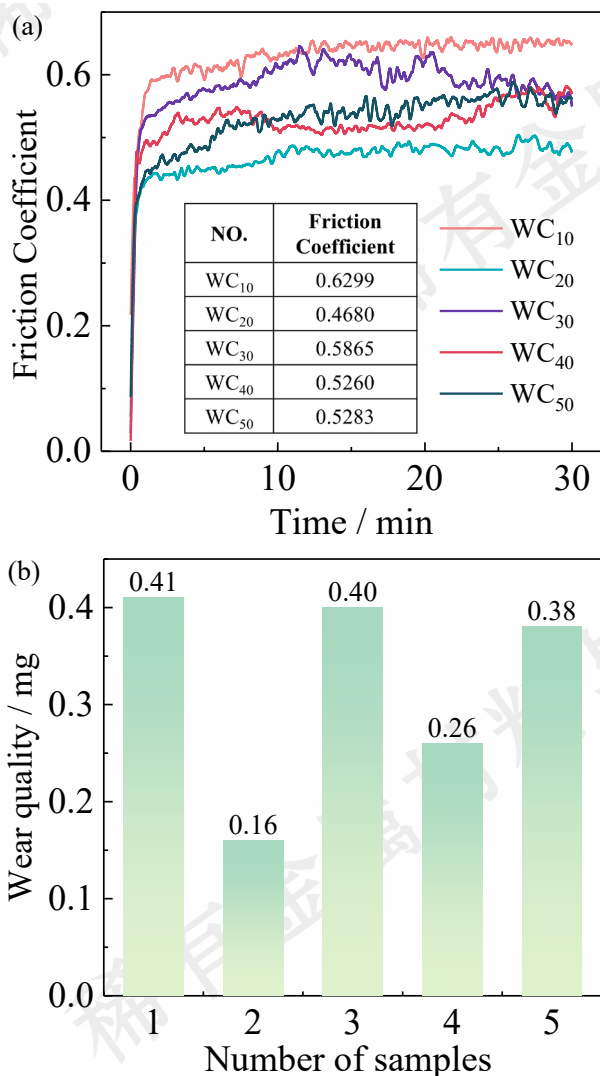


图 9 (a) 各涂层摩擦系数曲线; (b) 样品在摩擦测试过程中的质量损失

Fig.9 (a) Friction coefficient curves of each coating; (b) Mass loss of samples during friction testing

通过对材料磨损表面的分析(图 10),可以更清楚地了解材料的磨损机理。较低含量 WC 涂层(10 wt.%)磨损后在磨损表面出现粘附和犁沟。这是由于高熵涂层材料的可塑性强,在研磨时,它被挤压、变形并扩散到磨损表面,粘着磨损占据主要地位。随着 WC 含量的增加,提高了涂层的硬度,改变了涂层的磨损机理。20 wt.% WC, 30 wt.% WC, 40 wt.% WC 和 50 wt.% WC 涂层的磨损痕迹的宽度和深度明显小于 10 wt.% WC (如图 10 (f))。此外,在这些涂层的磨损表面都可以看到凹坑和碎屑,表现为磨粒磨损。硬相的存在提高了复合涂层的耐磨性能。这是因为,一旦软基板被磨损,硬质颗粒就会阻止磨损表面之间的进一步接触。然而,由于基体的磨损,硬质颗粒最终将在磨损过程中脱落。磨损机理的变化可归因于涂层的硬度和塑性变化。值得注意的是,材料的硬度与塑性通常呈负相关^[48]。在 WC 掺入量较少时,涂层硬度低,塑性高,磨损后涂层表面出现粘连现象。然而,随着 WC 的加入量的增多,涂层呈现出高硬度和低塑性,导致涂层表面磨损剥落和划伤。

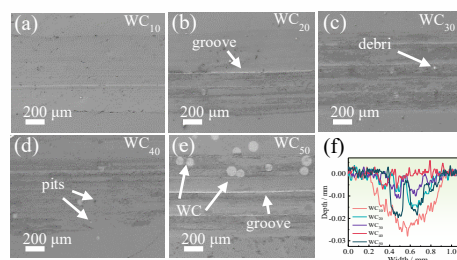


图 10 (a)-(e) 磨损表面的扫描电镜图像; (f) 磨损表面的截面分布

Fig.10 (a)-(e) SEM images of the worn surface; (f) cross-section distribution of the worn surface

通过分析涂层组织微观结构的演化,可以更全面地了解材料的磨损行为^[49-51]。如图 11(a)所示,当 WC 含量较少时,涂层晶粒尺寸较大,硬度较低。涂层在磨损过程中发生剧烈的塑性变形。材料的可塑性允许在磨球前端的凸起在磨损表面上展开而不会断裂。这一过程反复进行,导致在磨损表面形成片层结构。磨损表面表现出很强的结合力和稳定后的高摩擦系数。

随着 WC 含量的增加,涂层中的晶粒尺寸明显细化,整体硬度提高。因此,涂层对塑性变形的抵抗力增加了。磨损表面的反复挤压和摩擦力导致碎片脱落。这导致在随后的循环中,磨球和磨损表面之间的碎屑持续作用,导致磨损表面上出现部分凹槽。

图 11 (b)中可以看出,虽然在添加更多的 WC 后,晶粒尺寸细化不明显(图 7),然而由于碳化物数量的增加,它确实有助于硬度的增加。一些 WC 和碳化物在磨损表面起支撑作用,防止磨球对较软的基体造成损害。在摩

擦过程中软基体被逐渐消耗, WC 和碳化物周围形成了微凸。在此过程中, 失去与周围基体结合的 WC 和碳化物被剥离脱落。这种脱落在表面上产生轻微的凹凸和陨石坑, 导致摩擦系数增加。脱落的 WC 和碳化物继续作用于磨损的表面, 造成进一步的犁沟和更高的摩擦系数。

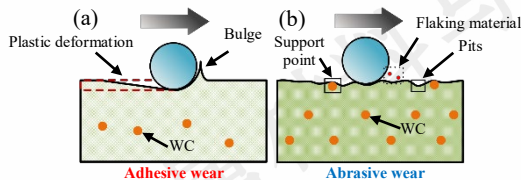


图 11 涂层磨损行为演变示意图

Fig.11 Schematic diagram of the evolution of coating wear behavior

经过进一步分析磨损表面的 3D 轮廓图像(图 12), 由于 WC 含量较低, 塑性形变较多, WC₁₀ 中粘着磨损占据主导地位, 因此观察到划痕表现为一条犁沟。磨损率最小的 WC₂₀ 由于其结构中含有的硬质相太少且分布不均匀, 这导致在不受硬相保护的区域造成更深的沟, 此时为粘着磨损和磨粒磨损共同作用。虽然 WC₄₀ 硬度最高, 且划痕最浅, 但由于其硬质相的脱落和剥离, 表面在磨损过程中容易损坏, 导致摩擦系数和磨损率均要大于 WC₂₀, 此时为磨粒磨损占主导作用。

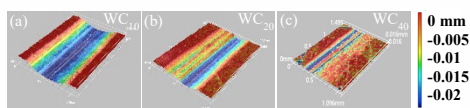


图 12 磨损表面的 3D 轮廓图像: (a) WC₁₀; (b) WC₂₀; (c) WC₄₀

Fig.12 3D contour image of the worn surface: (a) WC₁₀; (b) WC₂₀; (c) WC₄₀

3 结论

本研究成功地制备了 WC 颗粒强化的 AlCoCrFeNi 高熵合金的涂层, 系统地研究了涂层微观结构演化过程及其与力学性质和磨损机理之间的关系。本文主要结论如下:

1) WC 的引入会引发涂层晶粒尺寸的细化。随着 WC 含量的提高, 涂层的微观组织由胞状晶转变为柱状枝晶和等轴枝晶, 但过量的 WC 会导致体系表面能降低, 促使相邻等轴晶粒合并为花瓣状枝晶或更大尺寸的柱状晶, 不利于晶粒细化;

2) 高熵合金涂层硬度主要与晶粒尺寸和位错密度有关。晶粒细化与位错密度增加对涂层的强度有积极影响;

3) 随着 WC 含量的增加, 涂层的磨损机制由粘性磨损转变为磨粒磨损。摩擦系数和磨损量与 WC 含量不是

正相关关系, 表明过量 WC 的添加不是最优的强化方式。为了在涂层中获得最佳磨损性能, 关键在于找到硬度提升和韧性保持之间的平衡点。

参考文献 References

- [1] Zhang S L, Sun Y N, Cheng W J, et al. *Surface & Coatings Technology*[J]. 2023, 467.
- [2] Zhang H, Liu G, Ren N N, et al. *Surface & Coatings Technology*[J]. 2023, 464.
- [3] Navas C, Colaço R, De Damborenea J, et al. *Surface & Coatings Technology*[J]. 2006, 200(24): 6854-6862.
- [4] Li M Y, Han B, Song L X, et al. *Applied Surface Science*[J]. 2020, 503.
- [5] Liu C M, Li C G, Zhang Z, et al. *Optics and Laser Technology*[J]. 2020, 123.
- [6] Zhang W T, Wang X Q, Zhang F Q, et al. *Rare Metals*[J]. 2024, 43(10): 4639-4776.
- [7] Martin A C, Oliveira J P, Fink C. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*[J]. 2020, 51(2): 778-787.
- [8] Shen J J, Lopes J G, Zeng Z, et al. *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process*[J]. 2023, 872.
- [9] Shen J J, Gonçalves R, Choi Y T, et al. *Scripta Materialia*[J]. 2023, 222.
- [10] Shen J J, Gonçalves R, Choi Y T, et al. *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process*[J]. 2022, 857.
- [11] Sun D, Cai Y C, Zhu L S, et al. *Surface & Coatings Technology*[J]. 2022, 438.
- [12] Wu Y Q, Liaw P K, Li R X, et al. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*[J]. 2024, 31(6): 1350-1363.
- [13] Xu Y K, Wang G, Song Q, et al. *Surface & Coatings Technology*[J]. 2022, 437.
- [14] Qi Yanfei (齐艳飞), Ren Xiqiang (任喜强), Zhou Jingyi (周景一), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J]. 2022, 51(2): 735-742.
- [15] Arif Z U, Khalid M Y, Rehman E U, et al. *Journal of Manufacturing Processes*[J]. 2021, 68: 225-273.
- [16] Zhao Yanchun (赵燕春), Song Haizhuan (宋海转), Ma Huwen (马虎文), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J]. 2024, 53(01): 102-112.
- [17] Wang Shi (王石), Wang Lin (王琳), Yin Xiaowei (尹晓伟). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J]. 2023, 52(4): 1483-1489.
- [18] Miracle D B, Senkov O N. *Acta Materialia*[J]. 2017, 122: 448-511.

- [19] Middleburgh S C, King D M, Lumpkin G R, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J]. 2014, 599: 179-182.
- [20] Yang Yu (杨宇), Chen Junyu (陈俊宇), Ma Tongxiang (马通祥), *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)* [J]. 2022, 51(09): 3182-3188.
- [21] Li D Y, Wu C S, Liaw P K, *et al. Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process*[J]. 2024, 913.
- [22] Ye Z H, Li C a W, Zheng M Y, *et al. Materials Research Letters*[J]. 2022, 10(11): 736-743.
- [23] Wu Y, Yue Y, Yan X, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J]. 2025, 1010.
- [24] Guenen A, Lindner T, Karakas M S, *et al. Surface & Coatings Technology*[J]. 2022, 447.
- [25] Guo W M, Ding N, Liu G Q, *et al. Materials Characterization*[J]. 2022, 184.
- [26] Chong Z Z, Sun Y N, Cheng W J, *et al. Intermetallics*[J]. 2022, 150.
- [27] Li Y T, Wang K M, Fu H G, *et al. Applied Surface Science*[J]. 2022, 585.
- [28] Han Chenyang (韩晨阳), Sun Yaoning (孙耀宁), Xu Yifei (徐一飞), *et al. Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程)* [J]. 2022, 51(02): 607-614.
- [29] Li X F, Feng Y H, Liu B, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J]. 2019, 788: 485-494.
- [30] Lv J P, Wu Y P, Hong S, *et al. Ceramics International*[J]. 2022, 48(13): 18502-18512.
- [31] Taleghani P R, Valefi Z, Ehsani N. *Ceramics International*[J]. 2021, 47(7): 8915-8929.
- [32] Sopronyi M, Nita C, Le Meins J M, *et al. Surface & Coatings Technology*[J]. 2021, 419.
- [33] Li L Q, Wang J D, Lin P P, *et al. Ceramics International*[J]. 2017, 43(18): 16638-16651.
- [34] Guévenoux C, Hallais S, Balit Y, *et al. Theoretical and Applied Fracture Mechanics*[J]. 2020, 107.
- [35] Cui Y, Shen J Q, Geng K P, *et al. Surface & Coatings Technology*[J]. 2021, 412.
- [36] Lee Y, Nordin M, Babu S S, *et al. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*[J]. 2014, 45(4): 1520-1529.
- [37] Wang H Z, Cheng Y H, Zhang X C, *et al. Materials Chemistry and Physics*[J]. 2020, 250.
- [38] Zuo X D, Zhang W, Chen Y, *et al. Additive Manufacturing*[J]. 2022, 59.
- [39] Li S, Li J Y, Jiang Z, *et al. Additive Manufacturing*[J]. 2022, 57.
- [40] Ning J S, Lan Q, Zhu L D, *et al. Surface & Coatings Technology*[J]. 2023, 463.
- [41] Zhang P L, Chen J L, Cheng Q Q. *Ceramics International*[J]. 2022, 48(13): 19399-19411.
- [42] Erfanmanesh M, Abdollah-Pour H, Mohammadian-Semnani H, *et al. Ceramics International*[J]. 2018, 44(11): 12805-12814.
- [43] Liu J, Li Y, He P F, *et al. Tribology International*[J]. 2022, 173.
- [44] Li J, Cui X F, Guan Y J, *et al. Materials Today Communications*[J]. 2023, 35.
- [45] Li X, Li Z T, Wu Z G, *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J]. 2021, 94: 264-274.
- [46] Kamaya M, Da Fonseca J Q, Li L M, *et al. Local plastic strain measurement by EBSD; proceedings of the 5th International Conference on Advances in Experimental Mechanics, Univ Manchester, Manchester, ENGLAND, F Sep 04-06, 2007* [C]. 2007.
- [47] Yi J L, Niu B, Pan L L, *et al. Surface & Coatings Technology*[J]. 2022, 447.
- [48] Rogal L, Kalita D, Tarasek A, *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J]. 2017, 708: 344-352.
- [49] Yetim A F, Tekdir H, Turalioglu K, *et al. Materials Letters*[J]. 2023, 336.
- [50] Kümmel D, Hamann-Schroer M, Hetzner H, *et al. Wear*[J]. 2019, 422: 261-268.
- [51] Tekdir H, Yetim A F. *Vacuum*[J]. 2021, 184.

Microstructure and Tribological Properties of Laser Cladding AlCoCrFeNi/WC High Entropy Alloy Gradient Composite Coatings

Li Wenyu¹, Yang Weiming¹, Ma Yan¹, Liu Lichen¹, Zhang Xiang², Zhang Ping², Zhao Yuchen¹, Liu Haishun²

(1. School of Mechanics and Civil Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: In order to improve the surface wear resistance of metal parts, this study quantitatively analyzed the effect of ceramic particle content on the microstructure evolution and mechanical properties enhancement mechanism of high-entropy alloy gradient coating, and prepared dense and uniform high-entropy alloy gradient composite coating with different WC content on 45# steel substrate by laser cladding technology. The results show that with the increase of WC content, the grain size of the coating decreases from 20.16 μ m to 7.71 μ m, and the grain shape changes from cellular to dendrite and equiaxed. In addition, the microhardness of the gradient composite coating is significantly increased, which is 3 times that of the substrate, and 1.4 times higher than that of the high-entropy coating without adding WC. The coating mainly consists of body-centered cubic phase and metal carbide, and the corresponding diffraction peak intensity increases gradually with the increase of WC content. The wear performance test results show that the coating exhibits the best wear resistance when the WC content is 20 %, and the friction coefficient and wear amount are 0.4680 and 0.16 mg, respectively, which are lower than the WC40 coating with the highest average hardness, indicating that maintaining appropriate toughness while improving the hardness of the coating is the key to achieve the optimization of the coating performance. This study provides a certain reference value for the study of the optimization of high entropy alloy coatings prepared by laser cladding.

Key words: Laser cladding technology; Gradient composite coating; Microstructure evolution; Microhardness; Frictional property