

ZrC 增强激光熔覆 CoCrNi 合金熔覆层的组织及性能

刘冉¹, 党鲜婷¹, 陈楚琦¹, 吴韬²

(1. 北方工业大学 机械与材料工程学院, 北京 100144)

(2. 浙江机电职业技术学院, 浙江 杭州 310053)

摘要:采用激光熔覆技术,在低碳钢表面制备了 ZrC 增强的 CoCrNi 合金涂层。研究了不同 ZrC 含量(0%, 1%, 3%, 5%, 质量分数)对 CoCrNi 基中熵合金涂层组织、硬度和耐磨性的影响。利用 XRD、SEM 和 EDS 分析了涂层的相组成及微观组织结构,并采用显微硬度和摩擦磨损试验对样品的硬度和耐磨性进行测试。结果表明:熔覆层与基体形成了良好的冶金结合,没有出现明显的裂纹及空洞等缺陷。不含 ZrC 的 CoCrNi 中熵合金涂层由单相 fcc 结构组成,随着涂层中 ZrC 的加入,涂层中的物相组成变成了 fcc+ZrC_{0.7}+Cr₂₃C₆+ZrO₂。涂层的晶粒得到了明显细化,实现了晶界强化、固溶强化和弥散强化(Orowan)的共同作用,形成的碳化物 Cr₂₃C₆ 相与 fcc 固溶体结合形成共晶碳化物,起到了协同强化作用,有效地提高了涂层的硬度和耐磨性。ZrC 中的 Zr 与空气中的杂质 O 结合生成的 ZrO₂ 也对涂层的性能产生了不利影响,主要是因为 ZrO₂ 的存在会导致涂层中颗粒分布不均匀加剧,弱化弥散强化的作用。当 ZrC 较少时,涂层的性能并未得到较好的提升;当涂层中 ZrC 含量增加到 5% (质量分数) 时,涂层中析出了较多的强化相 ZrC_{0.7} 能够有效的提高材料的性能,该涂层的最大硬度 (HV_{0.1}) 为 (6379.8±147) MPa,摩擦系数为 0.161,相较于不含 ZrC 的涂层均有较大的提升。

关键词: ZrC; 激光熔覆; CoCrNi 合金; 微观结构; 性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)03-0778-09

传统合金设计的策略是在主元素中添加各种不同的元素,以增强材料的微观组织和力学性能,并适应在工程中的应用。但是这种传统的方法限制了可用合金系统的数量,减少了具备更多优异性能的合金成分^[1]。随着高熵合金概念的提出^[2],打破了合金设计的局限性。已有的研究表明高熵合金具有许多优良的特性,如良好的热稳定性、高的强度和耐磨性等^[3-5],为合金材料的设计提供了新的方向和可能。其中中熵合金的概念是在高熵合金的基础上形成的,是指由 3~4 种等(近)摩尔比的元素组成的合金材料,其构型熵在 1~1.5R 之间,力学性能与高熵合金相当^[6]。近年来中熵合金被证明具有比传统合金更加优异的性能,如良好的强塑性组合、耐磨性等^[7-8],在工业领域有着十分广泛的应用前景,如航空航天和石油化工等重要领域^[9]。

尽管中高熵合金具有优异的性能,但其成本通常也较高。在提高材料性能且使其兼具成本的角度出发,在

低成本的基体材料表面制备中高熵合金涂层,可显著提高基体材料的表面硬度、耐磨性及耐蚀性等,表面性能的提升对于拓展材料的应用领域具有重要的意义^[10]。在众多中高熵合金体系中,面心立方(fcc)结构的 CoCrNi 合金与四组分或者五组分合金相比,即使在室温和低温下也能表现优异的性能。并且通过在中熵合金体系中添加增强元素,能够实现固溶强化、晶界强化和弥散强化等协同作用,进一步改善材料的性能^[11]。

ZrC 具有典型的 NaCl 面心立方结构,已有的研究表明 ZrC 具有较高的熔点、密度和硬度^[12],可以直接阻止位错的移动或稳定晶界和亚晶界,限制可移动位错的滑移或攀移,能够作为增强相提高材料磨损抗力和强度^[13],是陶瓷增强颗粒中不可或缺的选择,已在各种工业环境中用作保护性涂层材料^[14]。在已有的研究中,ZrC 的加入有利于合金的强化已被广泛的报道。如 Wang^[15] 等人采用火花等离子烧结和机械合金化粉末热轧相结合

收稿日期: 2023-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(51074204)

作者简介: 刘冉,女,1984年生,博士,助理研究员,北方工业大学机械与材料工程学院,北京 100144,电话: 010-88801670, E-mail: liuran@ncut.edu.cn

的方法,制备了含 ZrC 纳米粒子的还原性活化铁素体/马氏体。结果表明,ZrC 的加入能够使钢的晶粒尺寸显著减小,提高钢的拉伸性能、硬度和强度。Shang 等人^[16]采用激光熔覆技术和电弧熔覆技术制备了 ZrC 增强耐火-高熵合金涂层。结果表明,ZrC 的掺杂使显微组织更细,晶间偏析现象更轻,同时有效地提高了合金涂层的硬度和耐磨性。因此,研究掺杂 ZrC 对 CoCrNi 中熵合金的影响十分有必要。

本研究通过激光熔覆技术制备了掺杂 ZrC 的 CoCrNi 中熵合金熔覆层,研究其组织和性能的变化,以及之间的联系,为 CoCrNi 基中熵合金涂层的研究和应用提供新的方向。

1 实验

混合粉末的组成见表 1,为了便于描述将不同 ZrC 含量的涂层分别记为 S1、S2、S3、S4。采用长沙立佳金属材料有限公司提供的 Co、Cr、Ni 以及 ZrC 粉,粉末纯度均在 99.5%以上。为了使混合粉末更加均匀,使用球磨技术进行球磨。设备型号为 MITR-YXQM,参数为:速度 150 r/min,时间 2 h,粉料比 3:1。随后将研磨均匀的混合粉末放入干燥箱中进行烘干处理,在 343 K 下保温 2 h。

基体选用的是低碳钢板(Fe-0.12C-0.28Si-1.96Mn,质量分数,%),尺寸为 170 mm×130 mm×7.5 mm。采用 50#~200#砂纸对基体表面进行打磨抛光,去除表面的杂质,然后采用无水乙醇进行超声清洗 10 min。

采用 BT-9300S 激光粒度分布仪对粉末的粒度进行测试。随后将混合均匀、厚度为 0.8 mm 的粉末预置于低碳钢基体表面进行单道激光熔覆试验。采用德国 Laserline4000 半导体激光器,工艺参数为:激光功率 2300 W,扫描速度 6 mm/s,光斑直径为 5 mm。采用电火花切割,将试样切割成 10 mm×10 mm×6 mm 的长方体。然后将涂层的横截面进行打磨抛光,并用无水乙醇进行超声清洗。采用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, 127 Rigaku, Japan)进行相结构检测,参数为:扫描范围

20°~100°,电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 10 °/min。采用扫描电子显微镜(Zeiss, Sigma-300)进行微观结构观察,结合能谱仪(EDS, Bruker)分析涂层的元素分布。采用 FM-810 型数字式维氏硬度仪测试涂层的显微硬度,每个位置打点测量 3 次,加载载荷为 100 g,保持时间为 10 s。从涂层表面到基体每隔 100 μm 测量涂层的硬度。维氏硬度的计算公式(1)如下:

$$HV=0.102 \times \frac{F}{S} = 0.012 \times \frac{2F(\sin\alpha/2)}{d^2} \quad (1)$$

式中, F 为载荷力(N), S 为测量压痕面积(mm^2), α 为金刚石压痕器两端面夹角, d 为压痕平均对角线长度(mm)。

采用往复摩擦计(CFT-I 磨损试验机),以直径为 5 mm,硬度为 60 HRC 的 GCr15 钢球,在 980 g 的荷载下以 200 r/min 的速度摩擦 40 min,研究涂层的磨损行为。然后采用扫描电子显微镜对涂层的摩擦磨损表面进行观察和表征,研究涂层的磨损机制。

2 结果与讨论

2.1 粉末的微观组织

图 1 是 ZrC 粉末的显微形貌。可以看出 ZrC 粉的形貌呈不规则状。粒度测试的结果显示,其粒径相对较小,其中 $D_{25}=9.017 \mu\text{m}$, $D_{50}=23.25 \mu\text{m}$ 。已经在前面的研究中得到了 Co、Cr、Ni 3 种粉末的尺寸和形状^[17]。其中 Co 粉和 Ni 粉为较为规则的球形颗粒,流动性较好,Cr 粉颗粒形貌较为不规则。Co 和 Ni 粉的平均粒径分别为 104.8 和 65.9 μm, Cr 粉的 $D_{25}=108.3 \mu\text{m}$, $D_{50}=147.4 \mu\text{m}$ 。

为了进一步阐明涂层粉末的物相组成,对混合粉末进行了 XRD 分析,如图 2 所示。4 种混合粉末的 XRD 图谱中都有 Co、Cr、Ni 的衍射峰,与不含 ZrC 的涂层粉末相比,S2、S3 和 S4 涂层均出现了 ZrC 衍射峰,且随着粉末中 ZrC 的增加,衍射峰的强度有所增加。

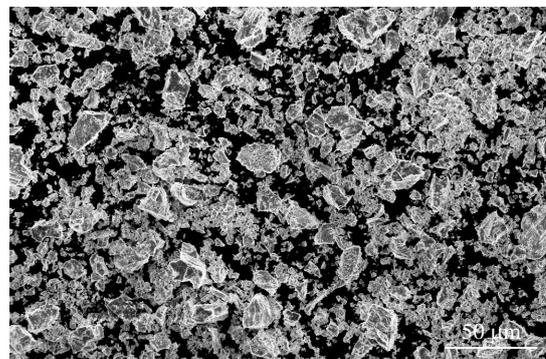


图 1 ZrC 粉末的显微形貌

Fig.1 Morphology of ZrC powders

表 1 CoCrNi-xZrC 涂层的组成

Table 1 Compositions of CoCrNi-xZrC alloy coating

No.	Composite	Content, ω/%			
		Co	Cr	Ni	ZrC
S1	CoCrNi-0ZrC	35	31	34	0
S2	CoCrNi-1ZrC	35	30	34	1
S3	CoCrNi-3ZrC	34	29	34	3
S4	CoCrNi-5ZrC	33	29	33	5

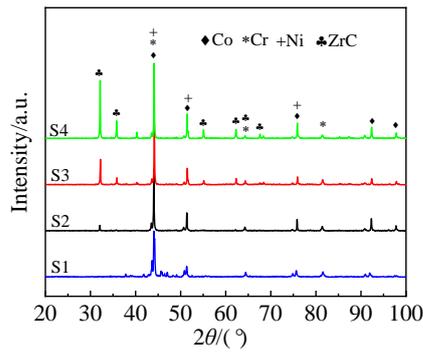


图 2 CoCrNi-xZrC 粉末的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of CoCrNi-xZrC powders after ball milling

2.2 涂层的微观组织

图 3 是熔覆层截面的显微形貌。可以看出，熔覆层和基体发生了良好的冶金结合，没有产生明显的裂纹或其他

宏观缺陷，表明该工艺参数适用于涂层的合成。熔覆层中有一些黑色斑点存在。根据前面的试验结果证明，黑色斑点为激光熔覆过程中快速凝固所形成的气孔^[17]。

图 4a 是激光熔覆 CoCrNi-xZrC 中熵合金熔覆层的 XRD 图谱。XRD 图谱显示熔覆层中的相比较复杂，各种相的形成取决于每个相的成核和生长特性，接触面的润湿性，相互作用之间的化学反应，及反应物质通过夹层的扩散速率决定。由于激光熔覆过程中快速熔化和凝固的非平衡效应会导致晶格的饱和扩展和变形，所以各种相的成分较难分辨。但是通过分析对比可以发现，S1 熔覆层的相由单一的固溶体面心立方 (fcc) 组成。熔覆层中合金元素的加入可能导致第二相的演化，或者形成新的相^[18]。随着熔覆层中 ZrC 的加入，ZrC 中 Zr 和 C 的析出，熔覆层中保留了 CoCrNi 的单相 fcc 结构，并出现了氧化物 ZrO₂、富 Cr 碳化物 Cr₂₃C₆ 相和原位生成的 ZrC_{0.7} 相。并且随着熔覆层中 ZrC 含量的增加，初始的

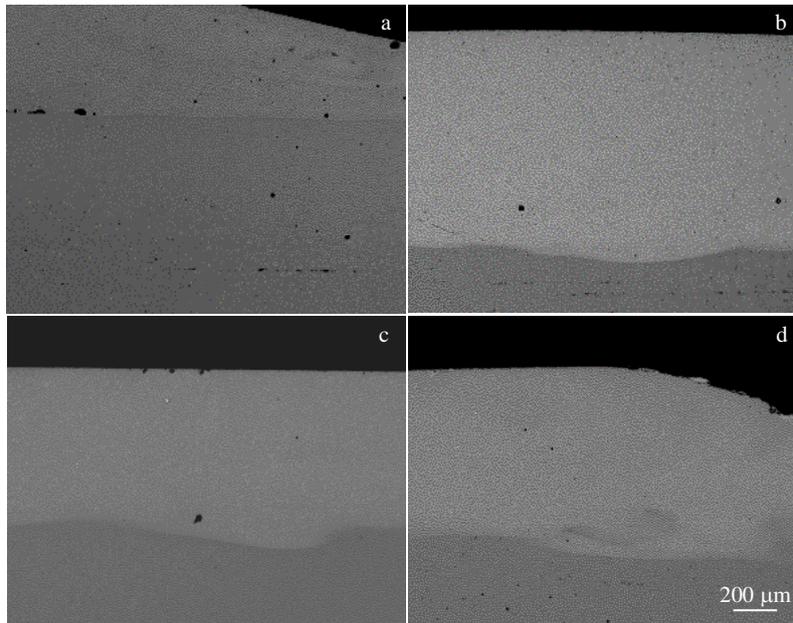


图 3 熔覆层截面显微形貌

Fig.3 Cross section morphologies of the laser cladding coating: (a) S1, (b) S2, (c) S3, and (d) S4

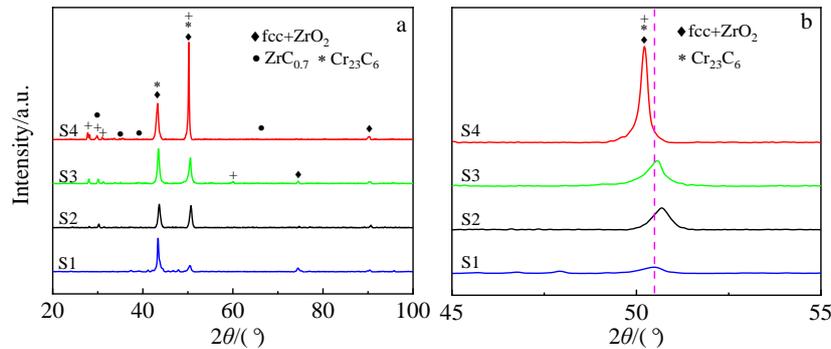


图 4 CoCrNi-xZrC 中熵合金熔覆层的 XRD 图谱及 x 轴部分 45°~55° 放大的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the CoCrNi-xZrC laser cladding coatings (a); enlarged pattern between 45°~55° in the x-axis (b)

宽晶衍射峰逐渐锐化,表明晶粒长大和内部晶格应变发生了缓解^[19-20]。过大的 Zr 原子在冷却后离开晶格,造成了相对收缩,进而使 fcc 晶体结构间的间距减小。根据布拉格定律^[21],含 ZrC 的熔覆层 XRD 衍射峰向更高角度偏移。还可以看出熔覆层的 XRD 图中出现了一些新的小峰,主要聚集在 30°~40°之间,说明 ZrC 的加入影响了 CoCrNi 合金的凝固^[22]。

熔覆层 XRD 图谱 x 轴部分 45°~55°的放大图如图 4b。从图 4b 中可以看出,随着涂层中 ZrC 含量的增加,50°左右的衍射峰逐渐位移。其中含 1%ZrC 的 S2 涂层衍射峰向右移动,随着 ZrC 含量的增加,衍射峰又向左偏移。这是由于给定能级上的电子结合能是由原子核的库仑吸引和原子^[23]中其他电子对这种吸引的屏蔽之间的相互作用决定的。由于电子转移参与了化学键的形成,原子中的电子密度可以随着化学键的形成而改变,从而影响电子结合能。电子向给定原子的转移增强了屏蔽效应,导致电子的结合能降低,相应的峰向能量较低的方向移动。从热力学角度来看,降低结合能有利于化学反应的进行,基态更加稳定。

图 5 是熔覆层与基体交界处涂层的显微形貌。从图 5 中可以看出,熔覆层与基体结合良好,熔覆层中没有明显的缺陷。从图 5b~5d 可以明显的看出涂层的组织是由枝晶和枝晶间区域组成,熔覆层和基体的界面处有一层平面晶,且枝晶与界面处形成了一定的倾斜角向上生长。根据快速凝固理论,固液界面的稳定性和结晶形态主要由温度梯度 (G) 和凝固速率 (v) 共同决定。在激光熔覆的过程中,由于基体和熔池的温度差异大,界面结合处的温度梯度很高,而生长速度 R 几乎很小,晶体的生长速率远小于形核速率,所以在熔池的底部会先形成一层平面晶。随着熔覆温度的下降,熔覆层沿着热流的方向结构不断地发生变化,逐渐形成了胞状-枝晶共存区。熔池中的液体会按照散热最快的方向生长,越靠近熔池的中心,热量的传递越快,所以枝晶会与熔池形成一定的倾斜角生长。从图 5b~5d 中还可以看出熔覆层中存在

很多白色颗粒,颗粒的大小不一,分布不均,且随着 ZrC 含量的增加,白色颗粒的含量逐渐增加。在熔覆层的下部,白色颗粒较小,分布较少,越靠近熔覆层的上部,颗粒的尺寸越大。影响颗粒在熔覆层中分布的因素很多,包括激光熔覆熔池中的对流质、颗粒相与固液面之间的相互作用,及熔池的冷却速度、温度梯度和生长方向等^[24]。

图 6 是 4 种熔覆层中部的显微形貌。可以看出熔覆层中的相主要由典型的枝晶和枝晶间的共晶组织以及分散的白色颗粒构成。其中枝晶生长并没有因为过大的热梯度速度比 (GL/v) 而呈现热流方向的垂直生长,而是呈现出非定向的生长。

因为枝晶的生长受到择优生长方向和热流方向的影响,择优生长方向比热流方向的影响大。所以受到择优取向的影响,枝晶组织会发生倾斜而不是完全垂直于熔池底部。结合图 4a 的 XRD 图谱分析,不含 ZrC 的 S1 熔覆层中,枝晶和枝晶间组织均为单相 fcc 结构,见图 6a。随着熔覆层中 ZrC 含量的增加,晶粒明显细化,枝晶间的结构变得致密复杂。从图 6c 和 6d 可以明显地观察到许多白色的颗粒存在,且大小不一,分布较均匀,其形貌主要以三角形和不规则的四边形为主。

图 7 是 S2、S3 和 S4 熔覆层的高倍显微形貌。从图 7 中可以看出,熔覆层的显微组织主要包含了枝晶 (区域 A) 和枝晶间组织及白色不规则颗粒物。其中枝晶间的区域不仅有灰褐色条状组织 (区域 B) 还有灰色网状组织 (区域 C)。

为了弄清熔覆层的组织成分,对 S2 和 S4 熔覆层的典型形貌进行了能谱分析,其结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,熔覆层中主要有 Co、Cr、Ni、Zr、C 和 Fe 6 种元素。其中 Co、Cr、Ni 3 种元素作为基体合金元素在熔覆层中均有分布,但是 Cr 元素更倾向于在枝晶间富集。Zr 和 C 元素一部分存在于枝晶间区域,一部分向枝晶区域扩散,其中 Zr 元素主要富集于白色颗粒物和 C 区域,C 元素主要富集于 B 区域。另外还能检测

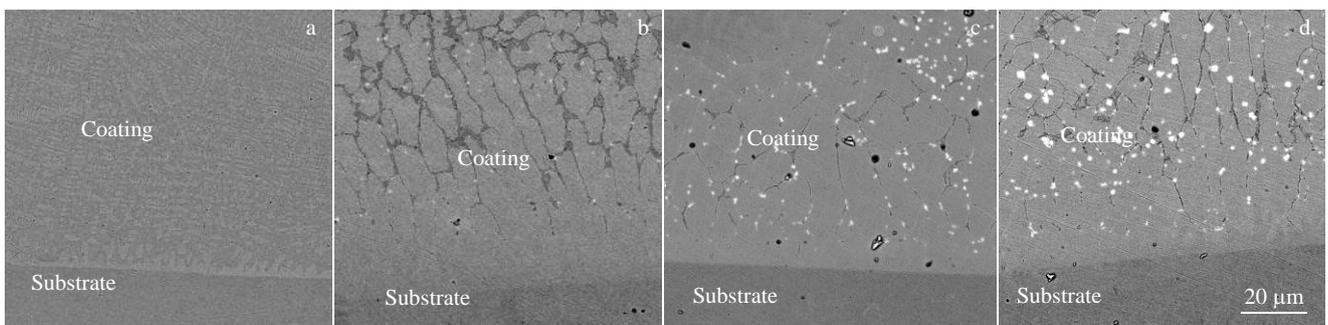


图 5 熔覆层与基体交界处的显微形貌

Fig.5 Morphologies of the junction between the laser cladding coatings and substrate: (a) S1, (b) S2, (c) S3, and (d) S4

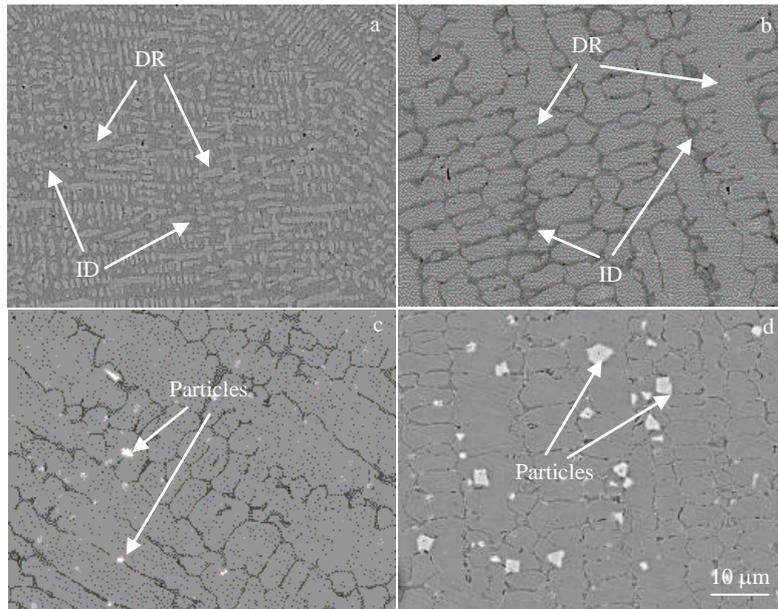


图 6 熔覆层中部的显微形貌

Fig.6 Morphologies of the cross section of the laser cladding coatings at the middle: (a) S1, (b) S2, (c) S3, and (d) S4

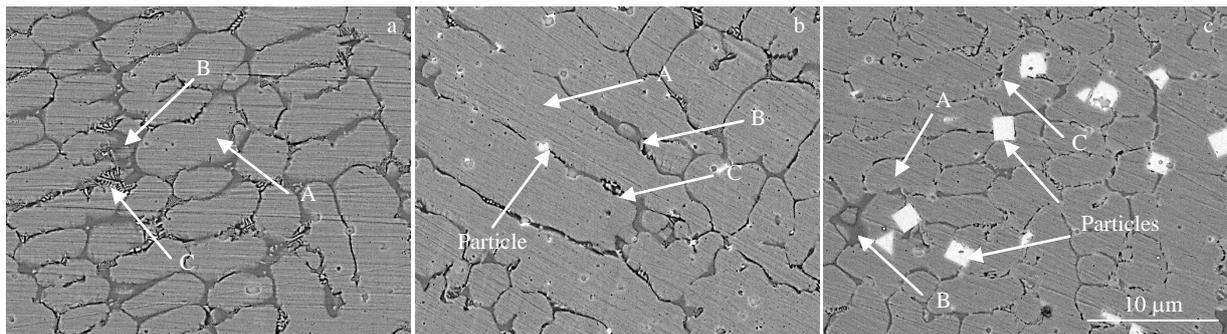


图 7 熔覆层的高倍显微形貌

Fig.7 High power microscopic morphologies of the laser cladding coating: (a) S2, (b) S3, and (c) S4

到 Fe 元素均匀分布于熔覆层中, Fe 元素主要来源于基体材料, 这说明在激光熔覆的过程中发生了原子扩散的现象。结合图 4 的 XRD 分析结果, 图 7 中白色颗粒为原位生成的 $ZrC_{0.7}$ 相, A、B、C 3 个区域分别为单相 fcc 固溶体、共晶碳化物和 ZrO_2 相。

在高温液相中, 由于极大的过冷度和极短冷却时间, 扩散作用会被抑制, 扩散传质较小, 而在流场作用下的传质和碰撞长大却很强^[25]。 $ZrC_{0.7}$ 属于 NaCl 型晶体结构, 在空间中一般为八边形, 但在熔覆过程中, 由于对流传质的作用, 受到重力和浮力的共同作用, 较轻的 $ZrC_{0.7}$ 颗粒会上浮, 在上浮过程中则会发生聚集和碰撞。其中绝大部分颗粒相都长大成独立的颗粒, 呈现为三角或者四边形, 如图 6d 所示。还可以观察到 $ZrC_{0.7}$ 颗粒大部分分布在枝晶间, 也有一部分分布在枝晶区域, 这是因为在凝固过程中, 生成的 $ZrC_{0.7}$ 颗粒会与推进的固液面发

生相互作用, 导致了颗粒被界面排斥力推开^[26]。

图 9 是激光扫描速度与界面推进关系示意图, 根据激光熔覆热输入模型^[27], 得到如下公式 (2):

$$V_s = V_b \cos \beta \tag{2}$$

式中, V_s 是激光熔覆界面按照法线方向推进的速度; V_b 是激光熔覆的扫描速度; β 是 V_b 和 V_s 之间的夹角。根据成分过冷理论^[28], 在凝固开始时 β 接近 90° , 凝固界面推进几乎为零, 且温度梯度与生长速度的比值非常大, 固液面以平面方式推进。随着进一步推进, 温度梯度与生长速度的比值降低, 在对流搅拌作用下, 液相相对均匀, 此刻高熔点的碳化物快速形核并长大。由于合金元素含量高, 熔池冷却速度快, 过冷度变大, 过大的过冷度使得非均匀形核很高, 使得在推进过程中碳化物聚集, 同时伴随很多的初生相在其周围, 所以析出了 $ZrC_{0.7}$ 颗粒和 $Cr_{23}C_6$ 相。 $ZrC_{0.7}$ 颗粒作为增强相存在于熔

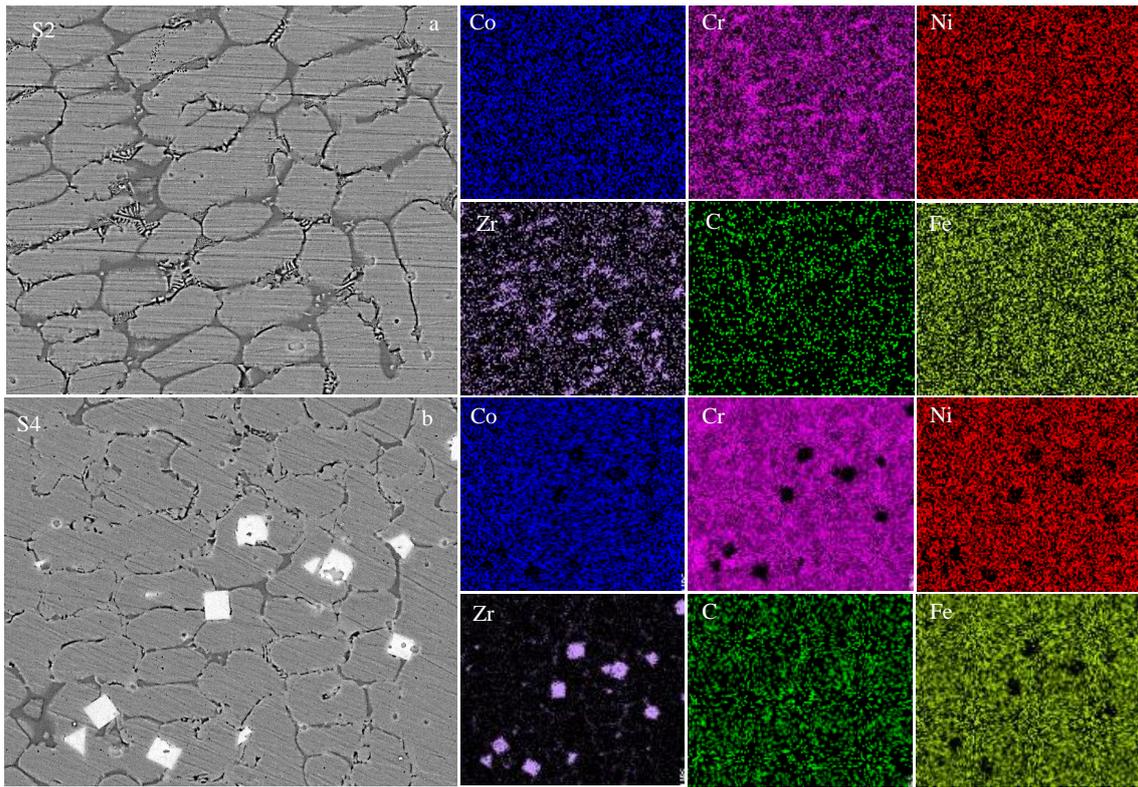


图8 熔覆层 S2 和 S4 的 EDS 元素面扫描

Fig.8 EDS element mappings of the laser cladding coating of S2 (a) and S4 (b)

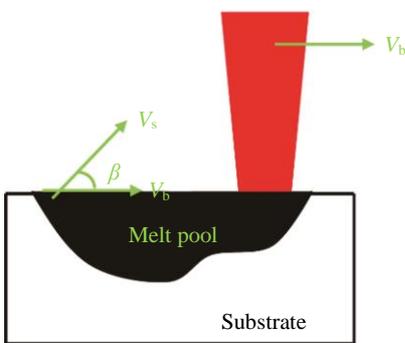


图9 激光扫描速度与界面推进关系

Fig.9 Relationship between scanning speed of laser beam and advancing liquid-solid interface

覆层中可以有效的提高熔覆层的性能,而 Cr_{23}C_6 相分布于枝晶间与 fcc 固溶体共晶凝固形成了共晶碳化物,起协同强化作用,增强涂层的性能。氧作为一种常见杂质^[29-30],不可避免地与 Zr 结合生成了 ZrO_2 , ZrO_2 在熔覆层中形成了互相连接的相,如图 7a 所示。

2.3 涂层的显微硬度

图 10 是熔覆层的显微硬度曲线。从熔覆层的顶部开始,每隔 0.1 mm 测量 1 次。其中 S4 涂层的显微硬度($\text{HV}_{0.1}$)

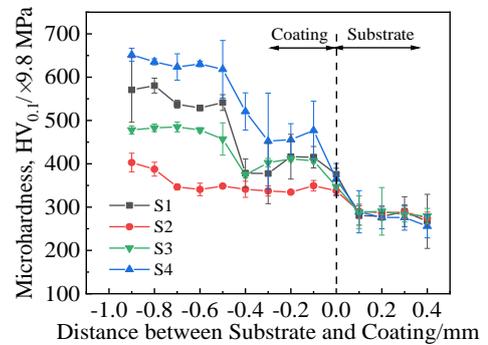


图10 涂层的显微硬度曲线

Fig.10 Microhardness curves of the coating

最高为 (6379.8 ± 147) MPa, 相较于不含 ZrC 的 S1 涂层, ZrC 含量为 5% 的 S4 涂层显微硬度得到了很大的提升。且熔覆层的显微硬度在接近熔覆层的顶部的部分波动不大,但是在接近界面时,硬度大幅下降。这是由于凝固时液固面的排斥作用和对流作用,将 $\text{ZrC}_{0.7}$ 硬质相颗粒推动上浮,中上区域的 $\text{ZrC}_{0.7}$ 颗粒分布相对均匀,所以涂层中上部的硬度比较高;在底部区域,由于对流搅拌和界面排斥共同作用,硬质相 $\text{ZrC}_{0.7}$ 含量非常少,所以涂层底部的硬度较低。

硬度 (HEAs) 的整体增加值主要分为 4 个部分,如

公式 (3) 所示^[31]:

$$H = H_0 + \Delta H_{GB} + \Delta H_{SS} + \Delta H_{Oro} \quad (3)$$

式中, H_0 是固有硬度, ΔH_{GB} 是晶界强化所增加的硬度, ΔH_{SS} 是固溶强化所产生的硬度, ΔH_{Oro} 是弥散强化 (Orowan) 所产生的硬度。ZrC 掺杂 CoCrNi 中熵合金的硬度提高是晶界强化、固溶强化和 Orowan 强化的共同结果^[32]。在激光熔覆的作用下复合涂层产生了单相 fcc 固溶体, 涂层实现了固溶强化。而随着涂层中 ZrC 的加入, 析出了 ZrC_{0.7} 颗粒, 均匀分散的高密度 ZrC_{0.7} 纳米颗粒起到了固定晶界和位错、阻碍晶粒生长的重要作用^[33-34], 分布在晶界内部的 ZrC_{0.7} 纳米粒子通过团聚和钉住位错增强了强度, 而分布在晶界的 ZrC_{0.7} 纳米粒子则阻碍了晶界的移动和晶粒的生长, 从而细化了晶粒, 实现了晶界强化, 提高了材料的强度。同时 ZrC_{0.7} 作为增强相均匀分布于涂层中, 使涂层实现了弥散强化, 进一步提高了材料的强度, 如图 7c 所示。结合图 6 和图 7 可知, S2 和 S3 涂层中含有较多的灰色 ZrO₂ 相, ZrO₂ 的析出既可以在晶界扩散引起的晶界周围形成核, 也可以在加入的超大 Zr 溶质的熵驱动溶解产生的晶界内部形成核^[35]。在此过程中析出颗粒的密度不同, 在熔池的对流作用以及凝固前沿与颗粒之间的相互作用下, 颗粒分布不均匀现象加剧, 从而减小了 Orowan 强化的作用, 降低了材料的强度。

2.4 涂层的摩擦磨损性能

图 11 是涂层的摩擦系数曲线 (coefficient of friction, COF)。可以看出在磨损试验的初期, 所有的涂层的 COF 曲线都有一定程度的波动。这是因为在摩擦的初期, 磨具检测到涂层表面具有较低的弹性模量, 从而在涂层表

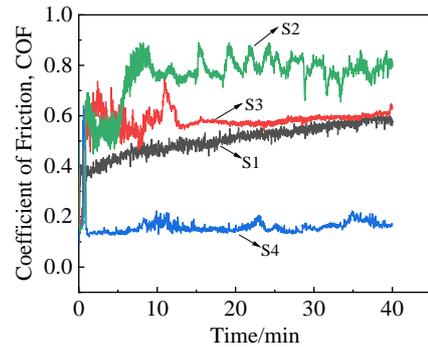


图 11 涂层的滑动摩擦系数

Fig.11 Typical COF evolution of coatings

面发生了明显的弹性应变, 严重阻碍了摩擦副的滑动, 增加了摩擦系数, 之后摩擦系数趋于稳定。从图 11 中可以看出, S4 涂层的摩擦系数最低, 平均摩擦系数为 0.161, 摩擦阻力较小。而未添加 ZrC 的 S1 涂层平均摩擦系数为 0.517, 相比较而言添加了 5%ZrC (质量分数) 的涂层摩擦性能得到了很大的提升。这是由于在 CoCrNi 合金中加入了 ZrC, 析出了 ZrC_{0.7} 相和 Cr₂₃C₆ 相, 细化了晶粒, 提高了材料的强度。晶粒尺寸越小, 意味着在应力作用下, 晶胞可能发生一定范围的可逆滑移, 而不是发生晶粒的塑性变形^[36]。其次, 在磨损过程中, 暴露在摩擦表面的 ZrC_{0.7} 颗粒减少了磨具与 CoCrNi 合金的直接接触。同时, ZrC 作为一种热障材料, 可以有效地阻挡传热, 减少其对复合涂层的不利影响。

为了进一步揭示涂层的磨损机制, 通扫描电镜观察其磨损形貌, 如图 12 所示。可以看出, 熔覆层表面都产

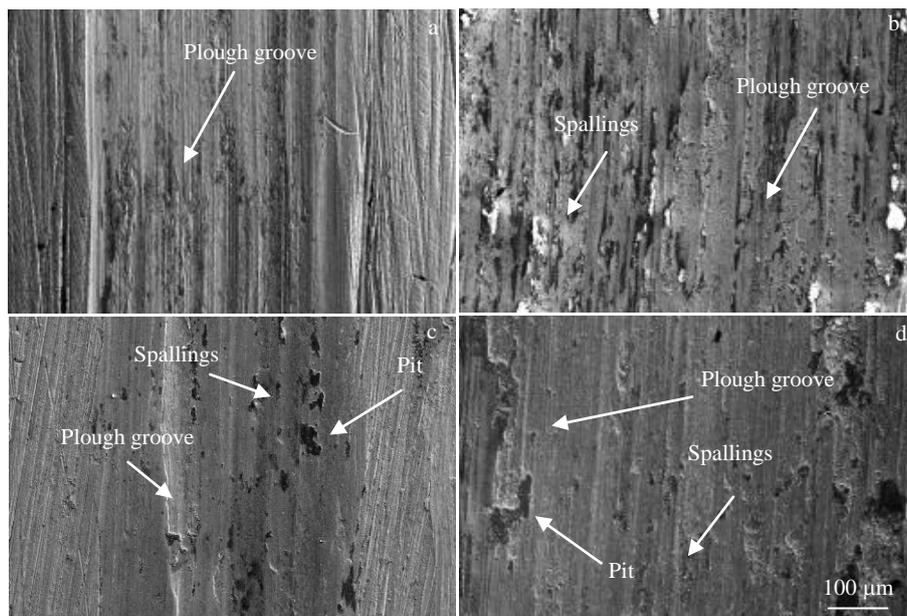


图 12 磨损表面的显微形貌

Fig.12 Morphologies of wear track of coatings: (a) S1, (b) S2, (c) S3, and (d) S4

生了犁沟和剥落坑以及磨屑。这是由于熔覆层在摩擦磨损过程中脱落的磨粒与磨损表面相互作用,发生了磨粒磨损。而在摩擦副与涂层表面的剧烈摩擦中,温度的升高导致涂层表面发生了严重的氧化,这些氧化层会迅速剥落产生大量的碎片,然而这些碎片不具有自润滑性,导致黏着磨损的发生。其中 S1 和 S2 涂层磨损表面有非常明显的划痕和变形,耐磨性较差,此时磨损机制主要为黏着磨损。随着涂层中 ZrC 含量的增加,硬度的显著提高有利于提高塑性变形抗力^[37]。因此 S4 涂层磨损表面的大面积脱落行为得到了有效的抑制,只有较浅的磨痕和少量的剥落坑,表现出了优异的耐磨性,此时磨损机制由黏着磨损转变为了磨粒磨损。这与摩擦系数曲线的结果呈现一致性,表明添加 5%ZrC 的合金涂层耐磨性最好。

3 结 论

1) 涂层由枝晶和枝晶间结构组成,未添加 ZrC 的涂层主要由单相 fcc 固溶体组成,随着涂层中 ZrC 的加入,枝晶间的结构变得复杂,相结构由单一的 fcc 相转变为了 fcc+ZrC_{0.7}+Cr₂₃C₆+ZrO₂ 相。在激光熔覆的过程中,快速冷却的作用下 ZrC 中的 C 原子聚集析出了硬质相 ZrC_{0.7} 和 Cr₂₃C₆, Zr 则与空气中的杂质 O 结合生成了氧化物 ZrO₂。

2) CoCrNi 合金形成的单相 fcc 固溶体对涂层起到了很好的固溶强化作用,硬质相 ZrC_{0.7} 的析出使涂层的晶粒得到了细化,发生了晶界强化,同时作为第二相的 ZrC_{0.7} 颗粒均匀分布与涂层中部,起到了很好的弥散强化作用,提高了材料的强度。碳化物 Cr₂₃C₆ 和 fcc 固溶体进行结合形成共晶碳化物,协同强化了材料的性能。但是氧化物 ZrO₂ 的存在,导致涂层中颗粒分布不均现象加剧,减小了弥散强化的作用,对材料的强度的提高产生了不利影响,所以 ZrC 含量较少的涂层强度和摩擦磨损性能没有得到较好的提升。但 ZrC 为 5% (质量分数) 的涂层强度和摩擦磨损性能有较大的提高,其硬度 (HV_{0.1}) 为 (6379.8±147) MPa,相较于未添加 ZrC 的涂层均有较大的提高。

3) 与硬度实验结果趋势一致,涂层的耐磨性能也受到了 ZrC 的影响。其中添加 5%ZrC 涂层的耐磨性最好,平均摩擦系数为 0.161,较未添加 ZrC (质量分数) 的涂层有大幅的降低,其磨损机制由黏着磨损向磨粒磨损转变。

参考文献 References

[1] Washko S, Aggen G. *Metals Handbook*[M]. OH: ASM International, Materials Park, 2002

- [2] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [3] Yao M J, Pradeep K G, Tasan C C *et al. Scripta Materialia*[J], 2014, 72-73, 5
- [4] Dong Y, Gao X X, Lu Y P *et al. Materials Letters*[J], 2016, 169: 62
- [5] Moazzen P, Mohammad R T *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 870: 159410
- [6] Huang S R, Wu H, Zhu H G *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(18): 26319
- [7] Zhao Yanchun(赵燕春), Zhang Minya(张敏亚), Zhang Linhao(张林浩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(11): 4146
- [8] Zhao D C, Tomiko Y, Danjo T *et al. Materials & Design*[J], 2020, 193: 108 872
- [9] Chen Guojin(陈国进), Zhang Chong(张 冲), Tang Qunhua(唐群华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1418
- [10] Qi Yanfei(齐艳飞), Ren Xiqiang(任喜强), Zhou Jingyi(周一) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 735
- [11] Shu Xiaoyong(舒小勇), Qiu Panpan(邱盼盼), Hu Linli(胡林丽) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 551
- [12] Pierson H O. *Processing of Refractory Carbides and Nitrides (Coatings)*[M]. Westwood: Noyes Publications, 1996: 248
- [13] Luo H, Jacobson D. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1992, 11 (2): 97
- [14] Binner J, Porter M, Baker B *et al. International Materials Reviews*[J], 2020, 65 (7): 389
- [15] Wang H, Wang G X, Wang F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 859: 144241
- [16] Shang X J, Bo S H, Guo Y X *et al. Applied Surface Science*[J], 2021, 564: 150466
- [17] Liu R, Dang X T, Peng Y T *et al. Crystals*[J], 2022, 12(9): 1229
- [18] Muangtong P, Rodchanarowan A, Chaysuwan D *et al. Corrosion Science*[J], 2020, 172: 108740
- [19] Kotan H, Polat G, Yildiz A B, *Advanced Powder Technology*[J], 2021, 32 (8): 3117
- [20] Kotan H, Kris D. *Materials Characterization*[J], 2018, 138: 186
- [21] Hou X L, Cao Z Y, Zhao L *et al. Materials & Design*[J], 2012, 34: 776
- [22] Xiao D H, Zhou P F, Wu W Q *et al. Materials & Design*[J], 2017, 116: 438
- [23] Oura K, Lifshits V G, Saranin A A *et al. Surface Science*[M].

- Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2003: 104
- [24] Wang Z K, Zheng Q G, Xu D H *et al.* *International Symposium on Industrial Lasers*[C]. Wuhan: International Society for Optics and Photonics, 1999: 363
- [25] Dong Q Z, Zhang X Y, Hu J D *et al.* *Applied Laser*[J], 2001(4): 237
- [26] Shanguan D, Ahuja S, Stefanescu D M. *Metallurgical Transactions A*[J], 1992, 23(2): 669
- [27] Mohanty P S, Mazumder. *Journal of Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 1998, 29(6): 1269
- [28] Glicksman M E. *Principles of solidification: An introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts*[M]. New York: Springer, 2010: 480
- [29] Koch C C. *Nanostructured Materials*[J], 1997, 9(1-8): 13
- [30] Fu Z Q, Chen W P, Wen H M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 107: 59
- [31] Kotan H, Darling K A, Saber M *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2013, 48 (24): 8402
- [32] Wen C, Wang C X, Zhang Y *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 212: 116917
- [33] Tu B, Wang H, Wang Y *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2022, 47: 14952
- [34] Qiu G X, Wei X L, Bai C *et al.* *Nuclear Engineering and Technology*[J] 2022, 54(7): 2376
- [35] Millett P C, Selvam R P, Ashok S. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(7): 2329
- [36] Yamasaki T. *Scripta Materialia*[J], 2001, 44(8-9):1497
- [37] Guo Y X, Shang X J, Liu Q B. *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344: 353

Microstructure and Properties of ZrC Enhanced Laser Cladding CoCrNi Alloy Cladding Layer

Liu Ran¹, Dang Xianting¹, Chen Chuqi¹, Wu Tao²

(1. School of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

(2. Zhejiang Institute of Mechanical & Electrical Engineering, Hangzhou 310053, China)

Abstract: ZrC enhanced CoCrNi-based laser cladded coatings with different ZrC contents were prepared on the surface of low carbon steel. The effects of ZrC addition on microstructure, hardness and wear resistance of CoCrNi-based medium entropy alloy coating were investigated. The results show that there is a good metallurgical bond between the cladding layer and the matrix without obvious cracks and defects. The CoCrNi alloy coating without ZrC is composed of single-phase fcc structure. With the addition of ZrC into the coating, phase compositions of the coating change to fcc+ZrC_{0.7}+Cr₂₃C₆+ZrO₂ multiple phase structures. The grains of the coating are significantly refined, and the combination of grain boundary strengthening, solution strengthening and dispersion strengthening (Orowan) is realized, which effectively improve the hardness and wear resistance of the coating. However, ZrO₂ produced by the combination of Zr in ZrC and O in the air also has an adverse effect on the performance of the coating, mainly because the presence of ZrO₂ will cause the uneven distribution of particles in the coating and weaken the effect of dispersion strengthening. Therefore, when the content of ZrC is low, the performance of the coating is not improved. However, when ZrC content in the coating increases to 5wt%, more ZrC_{0.7} phase is separated out from the coating, which can effectively improve the performance of the material. The hardness (HV_{0.1}) is (6379.8±147) MPa and the coefficient of friction is 0.161, which is much lower owing to the synergetic strengthening effect.

Key words: ZrC; laser cladding; CoCrNi; microstructure; wear resistance

Corresponding author: Liu Ran, Ph. D., Assistant Researcher, College of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, P. R. China, Tel: 0086-10-88801670, E-mail: liuran@ncut.edu.cn