

激光熔覆原位制备 ZrC 颗粒增强涂层的行为特征

雍耀维^{1,2}, 张翔¹, 傅卫³, 邓琦林¹, 杨建国¹

(1. 上海交通大学, 上海 200240)

(2. 宁夏大学, 宁夏 银川 750021)

(3. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 通过添加氧化锆和石墨的混合粉末到镍基合金粉末中, 利用激光熔覆技术在中碳钢表面上制备了原位析出 ZrC 颗粒增强金属 Ni 基复合涂层。利用扫描电镜 (SEM), 能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层的组织、物相和成分进行了观察、分析和探讨。对涂层内部的 ZrC 颗粒形貌、生成以及生长机理、分布特点进行了分析, 探讨了颗粒分布对涂层硬度性能的影响。结果表明, ZrC 颗粒在中上部分布较为均匀, 主要以三角形和四边形类似菱形和长轴形为主, 颗粒在对流和界面斥力共同作用下发生的碰撞、烧结以及枝晶间的阻力是成形主因。由于 ZrC 颗粒以及内部碳化物如 $M_{23}C_6$ 的生成分布, 复合涂层的硬度得到了明显的提升, 最终其硬度(HV_{0.2})可达 7200 MPa。

关键词: 原位生成; 碳化锆 (ZrC); 颗粒相; 生长机制

中图分类号: TG174.453; TN249

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1625-06

激光熔覆技术作为一种表面强化技术有着广阔的应用前景。它利用高能激光束将具有高硬度、高耐磨性以及高耐蚀性的强化层制备在基体表面上。这些基体通常相对较为廉价, 而且基体材料可以和涂层材料有较大的性能差别^[1,2]。

涂层材料中, 颗粒增强金属基复合材料 (metal matrix composites, MMCs) 是一种非常有前景的涂层。通常, 通过直接添增强颗粒^[3]或者原位生成增强颗粒来作为涂层的增强相。由于原位生成的增强相颗粒相对细小, 与金属基体具有良好的润湿性, 而且基体与涂层之间产生的冶金结合面干净并具有很强的结合力^[4]。已有学者通过原位生成的方法生成了碳化物增强颗粒如 TiC^[5], WC^[6], TaC^[7,8], NbC^[9]等和硼化物增强颗粒如 VB, B₄C^[10]等陶瓷强化涂层。其中, ZrC 具有 NaCl 面心立方结构, 具有超高的硬度和熔点, 作为强化相能够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, 进而提高涂层材料的高温性能以及蠕变抗力^[11], 是陶瓷增强颗粒的首选之一。张庆茂等^[12]用 FeCSiB 合金粉末中制备原位析出 ZrC 颗粒增强的铁基复合材料表层, 由于颗粒相弥散强化、细晶强化、固溶强化和马氏体相变强化等因素共同作用, 使得材料硬度得到明显提升。由于颗粒在涂层中均匀弥散分布, TiC-ZrC 颗粒增强的表面

涂层硬度(HV_{0.3})可达 13000 MPa, 耐磨性也有明显的改善^[13]。从文献中可以看出, 组织最终的形貌以及性能不仅取决于增强颗粒相的种类, 而且取决于颗粒的大小、分布特征与基体之间的结合和伴生的其他相^[6,14]。一般地, 涂层中的颗粒增强相分布越均匀越好, 但是由于实际中, 反应过程中的对流、应力等因素也会使得颗粒的分布有所不同。本研究尝试通过激光熔覆, 原位生成 ZrC 颗粒来增强 Ni 基合金, 分析 ZrC 颗粒的生长机理、分布特征以及颗粒的相貌特征, 并对增强相对涂层性能影响做研究。

1 实验

基体采用尺寸为 100 mm × 60 mm × 20 mm 的 45 号钢, 熔覆之前, 在基体表面铣削 100 mm × 40 mm × 1.2 mm 的槽来保证预置粉末的厚度为 1.2 mm。将槽的表面磨光并用丙酮清洗吹干。熔覆材料采用 Ni 基自熔粉末和 (ZrO₂+C) 的混合粉末, 基体和 Ni 基粉末如表 1 所示。根据化学反应方程 $ZrO_2 + 3C = ZrC + 2CO(g) \uparrow$, 其中 ZrO₂ 和 C 的摩尔配比为 1:3。ZrO₂ 的纯度为 99.99%, 石墨的纯度为 99.8%。熔覆材料和有机粘合剂混合后预置到基体表面, 并且在空气中晾干。

实验采用雷欧 3 kW 二氧化碳横流激光器, 激光输出功率为 2300 W, 光斑大小为 4 mm × 6 mm, 扫描速

收稿日期: 2017-05-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51275303)

作者简介: 雍耀维, 男, 1980 年生, 博士生, 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240, E-mail: yywnxu@163.com

度为 120 mm/min, 整个熔覆过程需用 Ar 气保护。加工后试样用线切割沿垂直扫描方向将其切开, 经研磨、抛光、腐蚀等标准流程后进行组织观察和性能分析。试样采用王水溶液腐蚀。利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6610)、能谱仪(EDS, Aztec X-Max 20)对熔覆层显微组织特征以及硬质颗粒的分布规律进行观察、分析。利用 X 射线衍射仪(XRD, Brucker A8 ADVANCE)分析涂层的物相, 辐射源为 CuK α , 工作电压为 40 kV, 电流 40 mA, 连续扫描速度为 6°/min。硬度采用型号为 MVC-1000A 微观硬度仪测试, 载荷 200 g, 施压 15 s。

2 结果与分析

2.1 组织形貌及物相分析

影响颗粒在熔覆层中分布特征的因素有很多, 如熔池中的对流传质、颗粒相与固液面之间相互作用, 颗粒与颗粒间的相互作用, 以及熔池中的冷却速度, 温度梯度和生长方向等^[15]。图 1 为 NiCrBSi+Zr 的激

光熔覆层。可以看出, 熔覆层中无裂纹, 白色颗粒分布很均匀, 颗粒尺寸 1~6 μm 。在下部, 颗粒数量较少, 而且颗粒的尺寸也相对较小。在中部, 颗粒相对较大, 颗粒之间有聚集, 同时周边则分散着相对较小的颗粒。到上部以后, 这种现象则相对较少, 颗粒分布大小均匀, 偶有颗粒聚集的现象。颗粒从形貌上来看, 主要以三角形, 四边形类似菱形和长轴形为主。

通过对涂层的物理相 XRD 分析(如图 2)和 EDS 线扫描结果(如图 3), 涂层主要包含 γ -Ni、 $M_{23}C_6$ 、ZrC, Fe_2B , NiSi, ZrB_2 和 Ni_3B 等物相。结合 EDS 检测结果分析白色颗粒经确认为 ZrC 颗粒, 含 Zr 量为 66%, 其他合金元素的溶入量较低, ZrC 颗粒为复合涂层的主要增强相。旁边深灰色条状的相 Cr 含量很高, 同时还含有一定量的 Ni、Fe 等。分析可以确认为 $M_{23}C_6$ 型碳化物。根据 Ni-Cr-B 相图^[16], 在温度为 1080 $^{\circ}\text{C}$ 时, 会发生共晶反应 $\text{L} \rightarrow \text{CrB} + \text{Ni}_3\text{B} + \text{Ni}$, 而且在 Si/B 比值小于 3 时, 会促使 Ni-Ni $_3\text{B}$ 共晶体出现^[17]。

表 1 基体和熔覆合金粉末成分

	C	Si	B	Cr	Fe	Ni	Mn
Substrate	0.27~0.33	0.17~0.37	-	0.60~0.90	Bal.	2.75~3.10	0.30~0.60
Powder	0.80	4.00	3.5	15.50	15.0	Bal.	3.00(W)

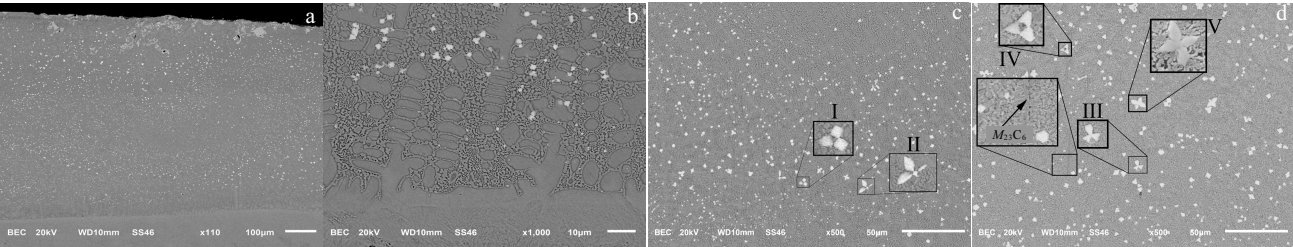


图 1 NiCrBSi+Zr 涂层

Fig.1 Microstructures of NiCrBSi+Zr coating: (a) the whole coating, (b) lower part, (c) middle part, and (d) upper part

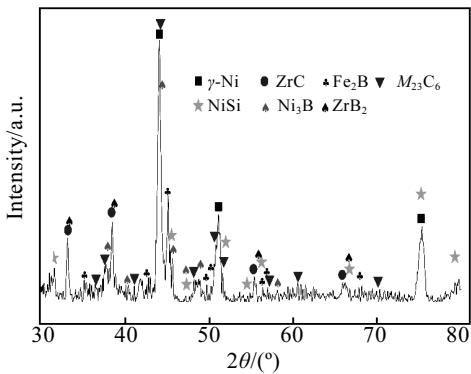


图 2 NiCrBSi+Zr 复合涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of NiCrBSi+Zr composite coating

2.2 ZrC 颗粒的生长机制与形貌

根据 ZrC 生成的化学反应, $\text{ZrO}_2 + 3\text{C} = \text{ZrC} + 2\text{CO}(\text{g})\uparrow$, 经标准热力学计算, 该方程的反应 Gibbs 自由能和反应生成焓^[18]可以图示如图 4。由图中可知, 反应 Gibbs 自由能在温度达到 1680 $^{\circ}\text{C}$ 时转为负值, 表明该反应在热力学上的可行。反应焓也较大, 说明在反应过程中, 同样会吸收大量的热, 所以该反应发生需要在温度很高的情况下进行, 才能维持反应的连续和可行性。激光熔池的温度很高, 足可以达到该化学反应的温度并熔化 Ni 基粉末。而根据图 4 可知, 在温度达到 1680 $^{\circ}\text{C}$ 时, 反应就可以进行, 从而生成 ZrC。随着熔覆过程的推进, 热量逐步积累并达到一

个相对稳定的状态。一般地, 熔池温度超过 2000 °C, ZrC 不断被生成析出。而 ZrC 的熔点很高(~3540 °C), 所以在冷却过程中, ZrC 首先析出, 作为形核点, 形成后来的新的生成相。

从图 1c 和 1d 可以看出, ZrC 颗粒主要分布在中上部。这对于提高涂层的机械性能是有利的, 如果颗粒大量的分布在下部, 则对实际中需要服役的中上部改善效果大大削弱。ZrC 反应生成后, 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^[19]。ZrC 的密度为 6.59 g/cm³, Ni 的密度则为 8.9 g/cm³。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 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。由于 ZrC 属于 NaCl 型晶体结构, 在空间中一般为八边形。有些聚集但又相互独立的大颗粒, 如图 1c 中 I 处的颗粒。白色颗粒在底部则分布很少, 而且底部的颗粒明显小于中部和上部的颗粒。底部的颗粒主要以自发形核并长大, 而且生长的时间很短, 所以其颗粒尺寸相对很小。ZrC 颗粒有分布在 γ -Ni 晶体内, 但大部分分布在晶间与共晶共存的。这是因为在凝固过程中, 生成的 ZrC 颗粒会与推进的固液面发生相互作用。

在激光熔覆的凝固过程中, ZrC 颗粒会与固液面发生相互作用。激光熔覆过程是一个快速凝固过程, 根据激光熔覆热输入模型^[20](如图 5), 得到关系如下: $v_i = v_{Lb} \cos \beta$, 其中 β 是速度激光的扫描速度 v_{Lb} 和界面按照法线方向推进速度 v_i 之间的夹角。在凝固开始时, 根据成分过冷理论^[21], 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, 液固面平面方式推进; 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, 且由于合金元素含量高, 熔池冷却速度快, 过冷度变大, 同时产生很多初生相; 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。而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交互作用下, 颗粒分布不均匀现象加剧。颗粒与液固面的交互作用导致了颗粒或被界面捕获吞没, 或被排斥力推开^[22,23]。

被公认的观点是在固液面推进时会有一个临界捕获速度, 而该临界速度又受到颗粒半径、液体与颗粒热导率之比、粘度以及原子间距影响^[24]。当固液面移动速度大于临界捕获速度, 则颗粒被界面捕获, 否则被斥开。设定基体液相和颗粒相的热导率系数

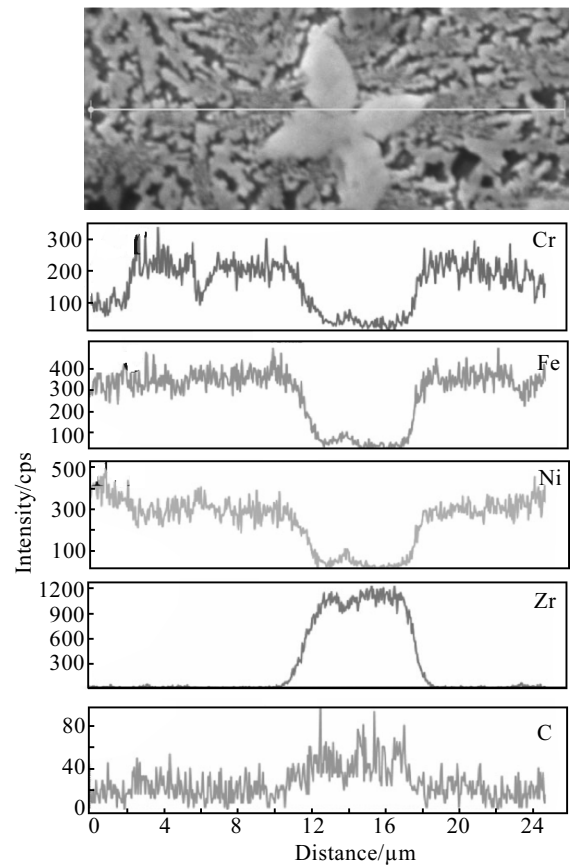


图 3 ZrC 颗粒形貌及沿基线的 EDS 线扫描

Fig.3 SEM image and EDS line scanning analysis of ZrC particles area

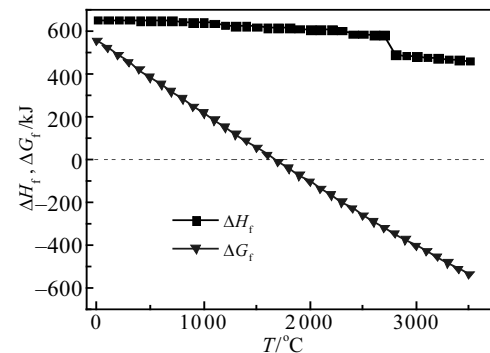


图 4 反应 $ZrO_2+3C=ZrC+2CO(g) \uparrow$ 的 Gibbs 自由能 ΔG_f 和生成焓 ΔH_f 随温度变化曲线

Fig.4 Gibbs free energy ΔG_f and formation enthalpy ΔH_f of $ZrO_2+3C=ZrC+2CO(g) \uparrow$ reaction as functions of temperature

$\alpha = k_{\text{particle}}/k_{\text{matrix}}$, 它会对硬质相颗粒周围的成形凝固有很大影响。当 $\alpha > 1$ 时, 固液相的界面会向下陷, 液相对硬质颗粒有很大的吞噬作用力, 会导致颗粒被吞没; 而 $\alpha \leq 1$ 时, 界面和颗粒之间相切更甚排斥颗粒相。已知 Ni 基体的导热系数为 91 W/m·K 而 ZrC 颗粒的导

热系数为 $20.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}^{[25]}$, 所以系数 $\alpha < 1$, 因此 ZrC 颗粒会被界面排斥。

ZrC 颗粒在 Ni 基溶液中有上浮趋势。根据 Stokes 定律有 $V_p = (2g/9)r^2(\rho_{\text{matrix}} - \rho_{\text{particle}})/\eta^{[26]}$, 熔融基体的黏度 η 几乎恒定, 当颗粒密度 ρ_{particle} 与熔融基体密度 ρ_{matrix} 差值相同时, 浮动速度 V_p 与颗粒的半径 r 的平方成正比。所以不同尺寸的 ZrC 颗粒在熔池中的浮升速度有所不同, 颗粒尺寸越大, 则上浮的浮力越大, 意味着浮升的速度越快, 可能被界面捕获的几率越小。相应地, 颗粒越小, 则越容易被界面吞没。处于底部的 ZrC 颗粒, 如果上浮速度高于界面推进速度, ZrC 颗粒会被固液面推开, 所以可以观察到很多的颗粒是镶嵌在晶界上。而相对尺寸较小的颗粒, 受到的浮力则较小, 所以上浮速度较慢, 所以会被吞没。但同时, 由于剧烈的对流和颗粒受到的浮力共同作用下, 有些小颗粒没有被吞没, 而是被推向了晶界处。而且, 在凝固初期, 生成的 ZrC 颗粒数目较多, 在对流和浮力共同作用下, 不可避免的被推进到中部或者上部, 在上升的过程中, 发生碰撞并聚集在一起, 当温度足够时, 碰撞聚集在一起的最终烧结在一起, 形成更大尺寸的颗粒, 如图 1d 中 III 和 V 处所示; 但是当碰撞聚集发生的时间滞后, 温度已经下降到基体即将全部凝固时, 则烧结温度和时间不足, 所以只是几个颗粒聚集而没有完全烧结成一个整体, 如图 1d 中 IV 处所示。类似的颗粒现象在 TiC^[27]以及 NbC^[28]颗粒分布上均有出现。

在 NiCrBSi+Zr 复合涂层中硬质相析出过程中, ZrC 析出后使其周围贫碳, Cr 与 C 反应生成碳化物受到抑制。随之以 ZrC 为形核点, 促使硬质相、Fe₂B、Ni₃B 和 NiSi 相生成。同时, 由于 ZrC ($20.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 和 Ni 基 ($91 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 导热系数存在巨大差异, 导致在 ZrC 周围形成局部温度梯度并形成过冷, ZrC 颗粒的存在也降低了群集组织的形成自由能, 一旦过冷度和元素浓度满足形核要求, 就会在 ZrC 周围形核条件, 类似于枝晶形核条件, 因此长成群集组织。同时由于形成 $M_{23}C_6$ 的 Gibbs 能要小于其他同温度下可结晶碳化物, 当温度继续下降, $M_{23}C_6$ 和 Ni 共晶析出, 出现了条状的深灰色物相。

当 ZrC 和 γ -Ni 一同生长情况下, ZrC 晶体的生长受到 γ -Ni 枝晶的一次枝晶和二次枝晶臂制约。在液相中 ZrC 生成量较低时, 由于偏析以及溶质分配等造成不均匀性的影响使之难以长成规则的形状, 呈现其他复杂的形状。当 ZrC 含量较高时, 彼此碰撞并长大, 同时小晶面生长会使 ZrC 颗粒出现缺陷。由于 ZrC 具有较高的融化焓, 原子附着到其表面非常困难, 而这些表面缺陷将会有效促进晶体继续生长^[29]。这些缺陷

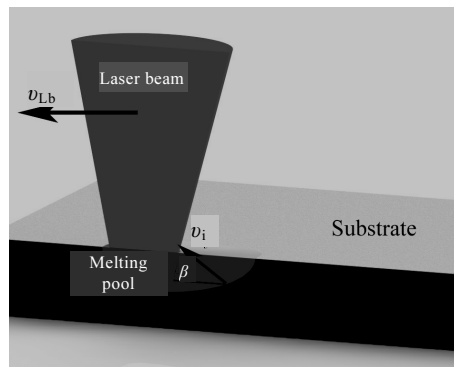


图 5 激光扫描速度与界面推进关系

Fig.5 Relationship between scanning speed of laser beam and advancing liquid-solid interface

可以提供原子不断附着的凸角以及台阶, 从而降低了动力学过冷度, 导致了各向异性生长, 因此会成为长轴形, 如图 1c 中 II 处所示。而能够粘连粘结在一起的经常出现多角的颗粒, 基本上在长大的时候出现在胞晶或者枝晶中, 在其过程中仅有有限的溶解扩散, 通常在较快的冷却速度时会出现。根据表面动力学, 最终可能也会形成尖的面枝晶^[26]。

2.3 涂层硬度和断裂韧性

图 6 是沿着截面从熔覆层顶部到基体材料的显微硬度变化曲线, 从涂层的顶部开始, 以 0.05 mm 为间隔测量。显微硬度变化区域可分为熔覆层, 热影响区 (HAZ) 和基体区。如图所示熔覆层厚度约为 0.75 mm 。在熔覆层的, 显微硬度最高达到 7200 MPa , 在整个涂层区域内, 硬度变化波动不是很大, 而接近界面时, 硬度突然下降到 4000 MPa 左右。从图 1c 和 1d, 可以发现涂层的中上部有大量的白色 ZrC 颗粒分布, 而且还有很多 $M_{23}C_6$ 分布在其中, 由于 ZrC ($\sim 24500 \text{ MPa}$) 和 $M_{23}C_6$ ($12000 \sim 16000 \text{ MPa}$) 都有很高的硬度, 所以中上部硬度相对较高; 而底部韧性相较多, 硬度较低^[30]。这种和单一的 Ni 涂层有类似之处, 涂层的结合面处的温度梯度高, 先形成延展的平面晶生长层, 随温度下降, 不断的转化, 发生胞状化, 沿着热流方向形成胞状-枝晶共存区, 不仅如此, 凝固由于液固面的排斥作用和对流作用将 ZrC 硬质相颗粒推动上浮, 所以在底部硬度很低而中部和顶层硬度很高, 中上区域的 ZrC 颗粒分布非常均匀, 这很有利于硬度的提高, 在底部区域, 由于对流搅拌作用和界面排斥共同的作用,

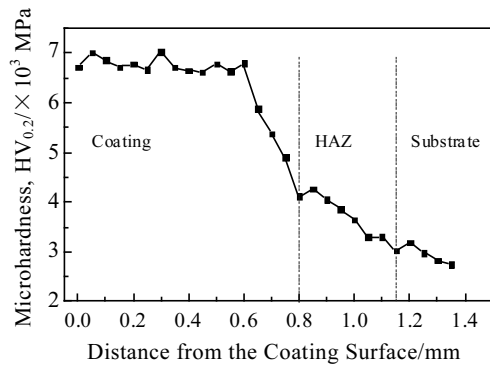


图6 复合涂层界面硬度分布曲线

Fig.6 Hardness profile of composite coating

硬质相含量非常小, 将硬度拉低; 另外也会因稀释作用拉低硬度, 固溶体中由于 Fe 稀释作用, 将涂层的底部和中部区域的硬度都有所拉低^[31]。热影响区的硬度相对基体也有所提高, 主要是因为热流作用下, 基体的材料发生了组织转变。常态的中碳钢中有了马氏体转变而出现马氏体, 相应硬度得到一定的提高。

图 7a 表示了未添加 Zr 元素的 Ni 基合金粉末合金涂层的压痕, 从中可以发现在压痕的尖角处有裂纹出现; 图 7b 表示了添加 Zr 后的复合涂层压痕, 没有出现裂纹。从而可以判断, 添加 Zr 元素的复合涂层相比原 Ni 基合金粉末涂层有较高的断裂韧性。主要是因为添加 Zr 后, Zr 起到了固溶强化的作用, 提高了 Ni 基涂层的强度, 而且 Zr 细化了晶粒, 从而提高其断裂韧性。

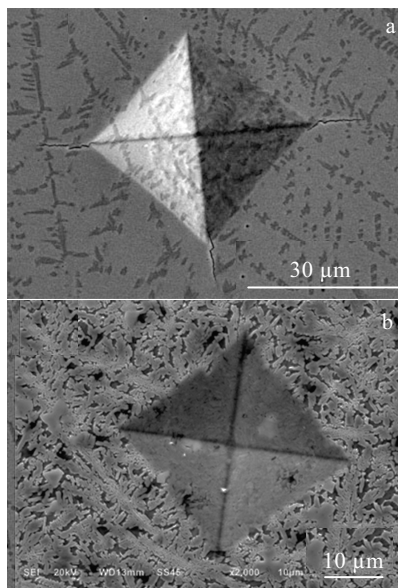


图7 涂层截面压痕

Fig.7 Indentations on the cross section of coatings: (a) NiCrBSi coating and (b) NiCrBSi+Zr composite coating

3 结论

1) 在激光熔覆 NiCrBSi+Zr 涂层中, 原位生成了颗粒大小在 1~6 μm 的白色 ZrC 颗粒。颗粒在形成的过程中, 由于受到熔池中对流的作用以及固液面的相互作用力, 底部仅有很少量的颗粒, 而在中上部则分布很多。颗粒形状主要以三角形, 四边菱形和长轴形为主。

2) 对颗粒生成的形态进行分析, 主要在上升过程中发生碰撞, 团聚和烧结, 形成不同的形态。

3) 由于 ZrC 颗粒以及其他碳化物的生成分布, 使得涂层的硬度得以提升, 最高可达 7200 MPa。

参考文献 References

- [1] Vilar R. *Journal of Laser Applications* [J], 1999, 11(2): 64
- [2] Wang Cunshan, Dong Chuang. *Materials Today Communications* [J], 2015, 3: 43
- [3] Ma Qunshuang, Li Yajiang, Wang Juan et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 645: 151
- [4] Daniel B S S, Murthy V S R, Murty G S. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1997, 68(2): 132
- [5] Sahoo C K, Masanta M. *Optics and Lasers in Engineering*[J], 2015, 67: 36
- [6] Acker K Van, Vanhoyweghen D, Persoons R et al. *Wear*[J], 2005, 258(1-4): 194
- [7] Chao Mingju, Wang Wenli, Liang Erjun et al. *Surf Coat Technol* [J], 2008, 202(10): 1918
- [8] Yu Ting(余 廷), Deng Qilin(邓琦林), Jiang Zhaohua(姜兆华) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 410
- [9] Dong Gang(董 刚), Yan Biao(严 彪), Deng Qilin(邓琦林) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 973
- [10] Chao Mingju(晁明举), Zhang Xianhu(张现虎), Yang Ning(杨 宁) et al. *Chinese Journal of Laser*(中国激光)[J], 2008, 35(11): 1723
- [11] Luo Anhua, Jacobson Dean L. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 1992, 11(2): 97
- [12] Zhang Qingmao(张庆茂), He Jinjiang(何金江), Liu Wenji(刘文今) et al. *Chinese Journal of Laser*(中国激光)[J], 2003, 27(2): 81
- [13] Zhang Xianhu(张现虎), Chao Mingju(晁明举), Liang Erjun(梁二军) et al. *Chinese Journal of Laser*(中国激光)[J], 2009, 36(4): 998
- [14] Wu Chaofeng(吴朝锋), Ma Mingxing(马明星), Wu

- Aiping(吴爱平) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(9): 1091
- [15] Wang Zhongke(王忠柯), Zheng Qiguang(郑启光), Tao Zengyi(陶曾毅) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1999, 35(10): 1027
- [16] Campbell C E, Kattner U R. *Calphad*[J], 2002, 26(3): 477
- [17] Hemmati I, Ocelík V, De Hosson J T M. *Physics Procedia*[J], 2013, 41: 302
- [18] Barin Ihsan. *Thermochemical Data of Pure Substances*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008: 1851
- [19] Dong Qizhi(董奇志), Zhang Xiaoyu(张晓宇), Hu Jiandong(胡建东) *et al. Applied Laser*(应用激光)[J], 2001, 21(4): 237
- [20] Mohanty P S, Mazumder J. *Metall Mater Trans B*[J], 1998, 29B (6): 1269
- [21] Glicksman Martin Eden. *Principles of Solidification*[M]. New York: Springer New York, 2011: 213
- [22] Abbas G., West D R F. *Wear*[J], 1991, 143(2): 353
- [23] Stefanescu D M, Dhindaw B K. *ASM Handbook*[J], 1988, 15: 142
- [24] Shangguan D, Ahuja S, Stefanescu D M. *Metallurgical Transactions A*[J], 1992, 23(2): 669
- [25] Pierson H O. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*[M]. Westwood N J: William Andrew Publishing, 1996: 55
- [26] Flemings M. *Solidification Processing*[M]. New York: McGraw-Hill, 1974: 194
- [27] Li Q, Lei T C, Chen W Z. *Surf Coat Technol*[J], 1999, 114(2-3): 278
- [28] Dong Gang(董刚), Yan Biao(严彪), Deng Qilin(邓琦林) *et al. Journal of Wuhan University of Technology, Mater Sci Ed*(武汉理工大学学报, 材料科学版)[J], 2012, 27(2): 231
- [29] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Switzerland: Trans Tech Publications, 1992: 41
- [30] Yu Ting(余廷), Deng Qilin(邓琦林), Zhang Wei(张伟) *et al. Journal of Shanghai Jiaotong University, Sci Ed*(上海交通大学学报, 自然版)[J], 2012, 46(7): 1043
- [31] Shi Kaihua(时凯华), Zhou Kechao(周科朝), Li Zhiyou(李志友) *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(3): 873

Behavior Characteristics of In-situ Formed ZrC Particle Reinforcement Composite Coating by Laser Cladding

Yong Yaowei^{1,2}, Zhang Xiang¹, Fu Wei³, Deng Qilin¹, Yang Jianguo¹

(1. Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

(3. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Mixed powders of zirconium dioxide and graphite were added into Ni-based alloy powder, and then the ZrC particles reinforced NiCrBSi composite coating was prepared on mild steel by laser cladding. Microstructure, phase and composition of the NiCrBSi+Zr composite coating were characterized by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer (XRD), respectively. The morphology, formation and growth mechanism and distribution of ZrC reinforcements were studied, and the hardness of the coating was investigated as well. The results show that ZrC reinforcements are uniformly distributed in the upper part and the middle part of the coating. The morphologies of ZrC are mainly triangle, quadrilateral similar to rhombus and long-bar shaped, which is attributed to obstruction from the interdendritic growth, collision and sintering caused by high convection and repulsion between solid-liquid interface in the molten pool. The hardness of the composite coating is improved by ZrC reinforcements and carbide such as $M_{23}C_6$. Therefore, the hardness (HV_{0.2}) of the composite coating can reach 7200 MPa.

Key words: in-situ synthesis; zirconium carbide (ZrC); particles phase; formation mechanism

Corresponding author: Deng Qilin, Ph. D, Associate Professor, School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China, Tel: 0086-21-34206804, E-mail: dengqilin@sjtu.edu.cn