

激光熔化沉积制备Ni基合金复合涂层组织与耐磨损性能研究

李家栋¹, 邵华阳¹, 刘士伟³, 贺晨², 赵宇辉², 赵吉宾²

(1. 东北大学 数字钢铁全国重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 中国科学院沈阳自动化研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 空军装备部驻沈阳地区军事代表局驻辽阳地区军事代表室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 通过激光熔化沉积技术在304NG不锈钢基体上制备Nb和WC复合强化的4级Ni基合金复合涂层, 研究了Nb和WC的质量分数对该涂层微观组织、显微硬度、耐磨损性能的影响规律。结果表明: 涂层与基体结合情况良好, 无明显裂纹、气孔等缺陷。合金元素Nb的加入生成了新的硬质相NbC、Nb₆C₅, 使共晶组织更加致密的同时也提升涂层的硬度和耐磨损性能。综合分析, 添加10wt% Nb+15wt% WC的涂层表现出最优的耐磨损性能, 连续的共晶组织由长条状、网状转变为分离的短条状、块状、粒状、鱼骨状4种形状, 同时WC的加入使涂层的磨损机制由磨粒磨损、黏着磨损转变为疲劳磨损。

关键词: 激光熔化沉积; 4级Ni基高温合金; 微观组织; 耐磨性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)12-3174-12

1 引言

第4代核电站的建设对反应堆内典型构件的耐磨损、耐高温、耐腐蚀等性能提出了更高的要求。传统的制造方法是在不锈钢基体上堆焊Co基涂层^[1], 但是Co会产生放射性同位素Co₆₀, 半衰期为5.27年, 严重影响反应堆后续的检修和维护工作。Ni基高温合金因其优异的耐磨损、耐高温、耐腐蚀性能在核工业、航空航天、能源等领域得到了广泛的应用^[2-3]。激光熔化沉积技术具有高的自由度、最少的材料浪费和高的灵活性等优势^[4-5]。通过激光熔化沉积技术得到的涂层具有优异的耐磨损、耐腐蚀和抗氧化性能^[6-8]。

为了提高Ni基高温合金的耐磨损性能, 一些研究者提出在Ni基高温合金中引入合金元素或增强相颗粒, 其目的主要是得到新的硬质相来提高合金的耐磨损性能^[9-10]。Lemos等^[11]在Ni基高温合金中加入NbC, 大量的NbC能提高合金的硬度, 但是只是适用于常规应力条件。Sun等^[12]在Ni60中加入NbC, 涂层的磨损量呈现出先降低后增加的趋势, NbC的添加量在6wt%时表现出最优异的耐磨性能。Li等^[13]在Ni60中加入WC颗粒, 随着WC含量的增加, 合金的硬度也随着增加, 而摩擦系数呈

现出先减小后增大的趋势, WC含量为35%时摩擦系数最大。Wang等^[14]在Ni基高温合金中加入合金元素Nb, 制备出的涂层枝晶尺寸逐渐减小, 并且生成的共晶组织也变得更加致密, 涂层的耐磨损性能提高11.14倍。Sun等^[15]在Ni45涂层中加入Nb元素, 成功得到了原位生成NbC颗粒增强涂层, 涂层的硬度随着NbC含量的增加而增加, 涂层的硬度和耐磨损性能均随着NbC理论设计含量的增加而增加。Xia等^[16]在GH3536合金中加入两种粒径不同的WC颗粒, 两种WC颗粒均可使合金的磨损率降低, 小粒径WC颗粒对磨损率降低效果更明显, 可降低84.87%, 磨损机制由黏着磨损转变为磨粒磨损。Li等^[17]在Inconel 625加入球形和非球形两种形状不同的WC颗粒, 在沉积过程中非球形WC颗粒分解严重, 加入球形WC颗粒的涂层耐磨损性能更好。Wu等^[18]在Inconel 718中加入TiC颗粒, 大量的Nb和Mo元素在TiC颗粒周围偏析, Ti元素被取代, 形成Nb和Mo的碳化物, 提高了合金的硬度, 降低了合金的摩擦系数和磨损率。从上述文献内容可以看出, 已有大量的研究表明在Ni基高温合金中加入Nb、NbC或WC均可提高Ni基合金复合涂层的耐磨损性能, 但是大部分的研究都只是局限于单一的Nb、NbC或WC对耐磨损性能提升, 关于复合增强

收稿日期: 2024-12-17

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4602203); 东北大学开放课题基金(2023RALKFKT002); 辽宁省博士科研启动项目(2022-BS-026); 内蒙古自治区重点研发和成果转化计划(2023KJHZ0029); “兴辽英才计划”(XLYC2203154); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划(RC220527); 辽宁省揭榜挂帅项目(2022JH1/10800048)

作者简介: 李家栋, 男, 1983年生, 博士, 副教授, 东北大学数字钢铁全国重点实验室, 辽宁 沈阳 110819, E-mail: lijid@mail.neu.edu.cn

涂层耐磨性能的研究信息仍然有限,特别是Nb或NbC与WC复合强化涂层的研究。

本课题采用激光熔化沉积方法,制备了(Nb+WC)/4级Ni基合金复合涂层,研究了Nb和WC共同作用对涂层枝晶尺寸、共晶组织演变、显微硬度以及耐磨损性能的影响规律,分析了两者的对涂层耐磨损性能强化机理。研究结果有望为核电领域典型构件筛选新型耐磨损、耐腐蚀涂层材料提供技术参考。

2 实验

实验工艺流程示意图如图1所示,所使用设备主要包括KUKA KR60六轴工业机器人,激光器型号为YLS-10000-KC(输出功率最高为10 000 W),送粉机器为RC-PGF-D型煜宸双筒载气式送粉器、4路同轴送粉喷嘴,Ar气保护环境。同步送粉法工艺参数为激光功率3500 W,扫描速率8 mm/s,层间抬高量0.5 mm,搭接率50%、送粉速率7.2 g/min,载气流量3.3 L/min、扫描方式为蛇形往复扫描、光斑直径4 mm、氧气含量小于等于100 μg/g。

实验材料为4级Ni基高温合金,以下简称4级。粉末混合采用F-P4000型行星球磨混粉机器,以10 mm和5 mm的陶瓷球作为混粉介质,在尼龙罐中对粒径为53~150 μm的4级(化学成分如表1所示)、纯Nb球形粉末和WC球形粉末进行混粉,最终得到不同成分的复合粉末,粉末微观形貌如图2所示。行星球

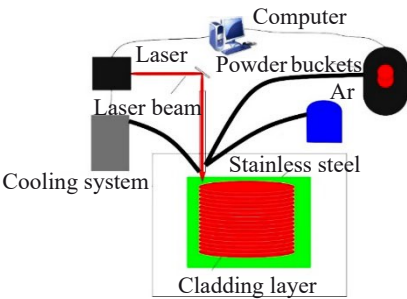


图1 工艺流程图
Fig.1 Process flow diagram

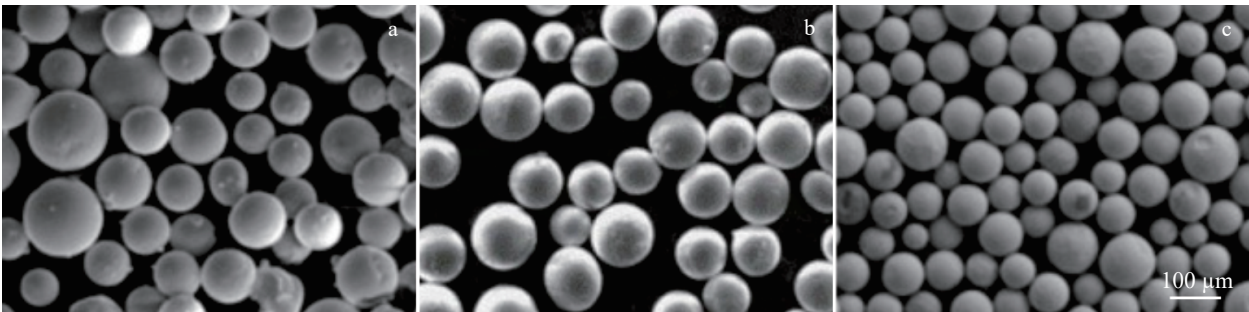


图2 粉末SEM照片
Fig.2 SEM images of the powders: (a) Grade 4 nickel alloy, (b) Nb, and (c) WC

表1 4级Ni基高温合金化学成分
Table 1 Chemical composition of Grade 4 Ni-based superalloy (wt%)

Fe	Co	Cr	C	B	Si	Ni
3.50	1.02	13.17	0.49	2.37	3.73	Bal.

磨机采用300 r/min恒速,混粉时间为5 h,混粉后在真空高温干燥机箱中加热150 ℃保温5 h。基板采用304NG不锈钢,尺寸为100 mm×100 mm×15 mm,在进行打印之前使用400#、1000#砂纸进行打磨,目的是为了去除基板表面的杂质和氧化物,打磨之后使用超声波清洗并在阴凉处晾干,放在恒温箱中保存待使用。各个成分涂层编号如表2所示。

打印结束后将涂层表面铣平进行线切割,使用热镶样机进行镶样,使用400#、1000#、1500#、2000#砂纸打磨,最后进行抛光、腐蚀,腐蚀液为王水(硝酸:盐酸=1:3)。将处理后的涂层样品在Zeiss Vert A1光学显微镜和Zeiss EVO 10扫描电子显微镜下进行显微组织观察,取样规格如图3所示。

使用FM-310显微硬度仪采用200 g载荷加载15 s,对涂层的XOZ纵截面进行硬度测试。使用CFT-I型材料表面性能综合测试仪进行摩擦磨损实验,摩擦副是球形钨钢,负载载荷为30 N,往复次数为60 t/min,往复长度为3 mm,频率为10 Hz,温度为25 ℃,使用Micro XAM-800型白光干涉仪观察涂层磨损部位的形貌,分析磨损体积及其磨损机理。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图4为1#、5#和8#试样的XRD测试结果,从1#涂层检测结果可以看出相组成主要包括γ-Ni、Ni₃Fe、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆。5#涂层检测结果中可以看到Nb元素的加入生成了新的硬质相NbC、Nb₆C₅。γ-Ni为稳定的fcc结构,产生峰值变化的原因,是Nb对C的亲合力要优于Cr,在凝固的过程中优先生成Nb的碳化物,这表明在涂层中成功生成NbC。

表 2 不同成分涂层对应编号

Table 2 Numbers of the coatings with different composition (wt%)

Coating number	Grade 4	Nb	WC
1#	100	0	0
2#	99	1	0
3#	97	3	0
4#	95	5	0
5#	90	10	0
6#	85	10	5
7#	80	10	10
8#	75	10	15
9#	70	10	20
10#	65	10	25

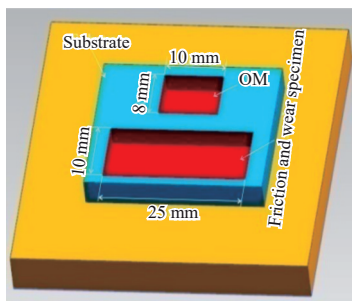


图 3 三维取样示意图

Fig.3 Schematic diagram of 3D sampling

8#涂层检测结果表明除了新生成的Nb的碳化物对应的峰值强度要高于5#之外,还生成了新相 W_2B_2 ,这表明WC在沉积过程中已经发生了部分溶解。加入的WC

颗粒会与液态金属接触反应,在高的激光能量密度下WC部分熔化,部分熔化WC生成的W和C元素以原子级进入枝晶间起到固溶强化作用,生成的C元素促进Nb的碳化物形成,有利于涂层耐磨性能的提升。

3.2 Nb对微观组织的影响

3.2.1 Nb对显微组织的影响

图5为1#~5#涂层XOZ纵截面金相照片。由图5a所示的1#涂层金相照片可以看到,涂层主要由柱状晶和树枝晶组成。Ni基高温合金中在沉积过程中倾向于形成大量的 γ -Ni柱状晶和树枝晶^[19]。1#涂层中的硬质相主要为Cr的析出相,根据XRD检测结果可以确定这种硬质相为 Cr_7C_3 和 $Cr_{23}C_6$ 。图5a~5d是加入不同Nb含量的金相图片,Nb的碳化物析出的温度为3600℃,要高于Cr碳化物析出温度以及硼化物的析出温度,在凝固过程中Nb的碳化物最先生成,在合金中可以提供大量的形核位置,

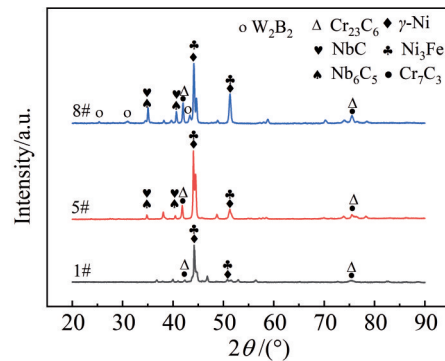


图 4 1#, 5#和8#试样的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of samples 1#, 5# and 8#

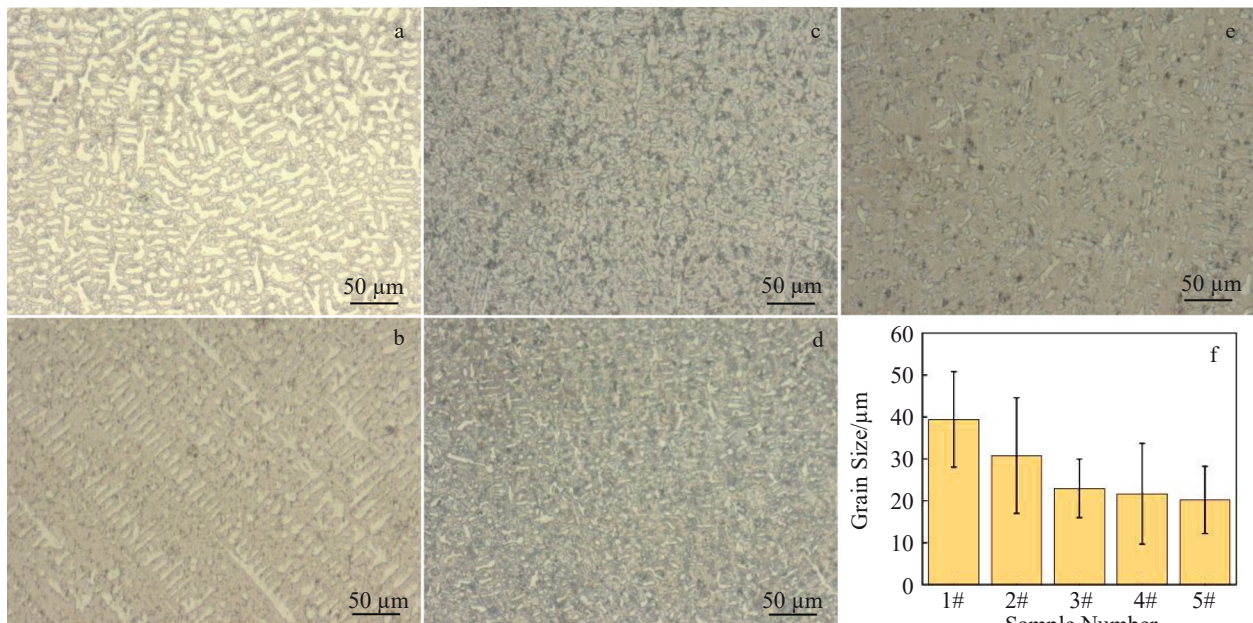


图 5 不同Nb含量涂层纵截面金相照片及枝晶尺寸图

Fig.5 Longitudinal section OM images (a-e) and dendrite sizes (f) of coatings with different Nb contents: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, and (e) 5#

起到细晶强化的作用^[20]。为了定量分析 Nb 的加入对涂层枝晶尺寸减小的作用,图 5f 展示了涂层枝晶尺寸变化趋势,随着 Nb 含量的增加,枝晶尺寸逐渐较小,并且在金相图片中可以看到有向等轴晶转变的趋势。1#涂层的枝晶尺寸为 39.43 μm ,当 Nb 含量增加至 10% 时(5#),枝晶尺寸降低至 20.21 μm ,减少约 48.7%。

图 6 为 1#~5#涂层 XOZ 纵截面 SEM 照片,涂层的组织主要由枝晶间基体和枝晶间共晶组织组成,这种共晶组织是一种硬脆相。根据 Hemmati^[21]的研究可知,当 Si 与 B 两者含量之比小于 3 时,其内部的共晶组织极大程度上是由 $\gamma\text{-Ni}$ 共晶组织组成,对比 Ni-B 相图^[22],以及综合 4 级组成元素成分含量比例和 XRD 检测结果,可以确定涂层中的共晶组织为 $\gamma\text{-Ni}$,是一种低于共晶温度的第二相。随着 4 级中 Nb 的含量不断增加,生成的共晶组织也更加致密。根据 Tian 等^[23]的研究可知,共晶组织的形成与合金从液态到达最终凝固形成固态过程中产生的回填结果有关,大量的共晶组织存在可以降低合金在沉积过程中裂纹的形成。

3.2.2 Nb 对元素分布的影响

图 7 为不同 Nb 含量涂层元素分布图,扫描选取位置均为 XOZ 纵截面。根据 1#涂层的元素分布图可以看到,基体相 $\gamma\text{-Ni}$ 分布均匀,亮度突出部分表明该区域出现了元素富集情况,在 1#涂层元素分布图中可以看到 Cr 元素发生了富集。对比 Ni-Cr-C 相图^[24],并且综合 XRD 结果,可以确定 1#涂层中的硬质相主要为 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 。5#涂层在 4 级中加入了 10% Nb,根据元素分布图可以看到与 1#涂层不同,随着 Nb 元素的加入,元素分布图明暗情况发生改变,Nb 元素的富集明显,同时 Cr 元素的富集减

弱,但是并未消失,这是因为 Nb 的熔点(2477 $^{\circ}\text{C}$)要高于 Cr 的熔点(1907 $^{\circ}\text{C}$),在涂层所有的合金元素中最高,在凝固过程中最先形核。但是由于激光熔化沉积形成的熔池具有快速冷却的特点,也会导致原子的扩散受到限制^[25-26]。

3.3 Nb+WC 对微观组织的影响

3.3.1 Nb+WC 对显微组织的影响

图 8 为 6#~10#涂层 XOZ 纵截面金相照片,对应在加入 10%Nb 的基础之上加入不同质量分数的 WC 颗粒。随着 WC 含量的增加,涂层中的枝晶尺寸呈现出先降低后增加的趋势,同时,为了更加直观的分析 WC 对枝晶尺寸的影响,在图 8f 中展示了各个涂层中枝晶尺寸分布情况,当 WC 含量为 5%~15% 时(6#~8#),枝晶尺寸逐渐最小,当 WC 含量为 15% 时枝晶尺寸最小,为 10.17 μm ,相对于 1#涂层中的枝晶尺寸减小约 74.21%;当 WC 含量继续增加时枝晶尺寸出现增大趋势,WC 含量为 25% 时(10#),枝晶尺寸增加到 41.39 μm 。图 9 为 8#涂层 XOZ 纵截面的金相照片,可以发现在未完全熔化的 WC 颗粒周围枝晶尺寸较小,存在晶粒细化区域。

图 10 为 6#~10#涂层 XOZ 纵截面 SEM 照片,在激光熔化沉积的过程中 WC 会受热部分分解,分解为 W 和 C 元素。在冷却过程中,分解的 C 元素会与基体中的 Ni、Nb、Cr 等元素一起重新析出,当 WC 含量低于 15% 时,涂层的共晶组织形状并没有发生太大的变化,在表面明显的观察到组织主要呈现出长条状和网状,WC 含量为 15% 时,由于过多的 WC 加入也将导致更多未完全熔化的 WC 存留在涂层中,使连续的共晶组织形成受到抑制,组织由连续的长条状和网状转变为分离的短条状、块状、

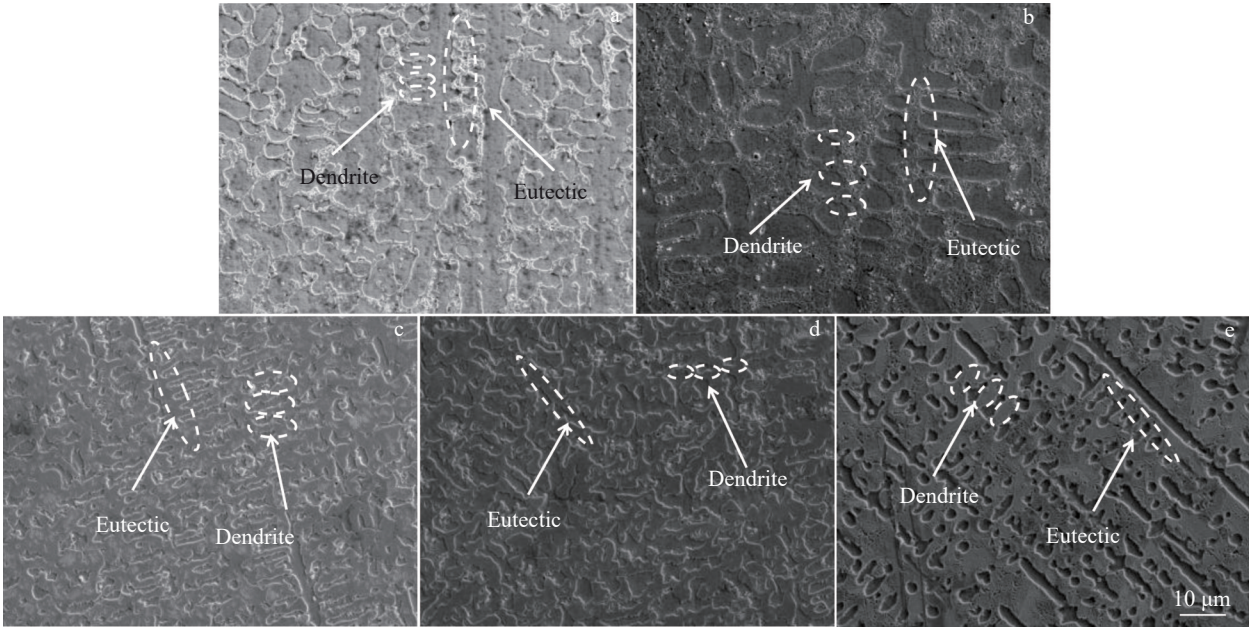


图 6 不同 Nb 含量涂层纵截面 SEM 照片

Fig.6 Longitudinal section SEM images of coatings with different Nb contents: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, and (e) 5#

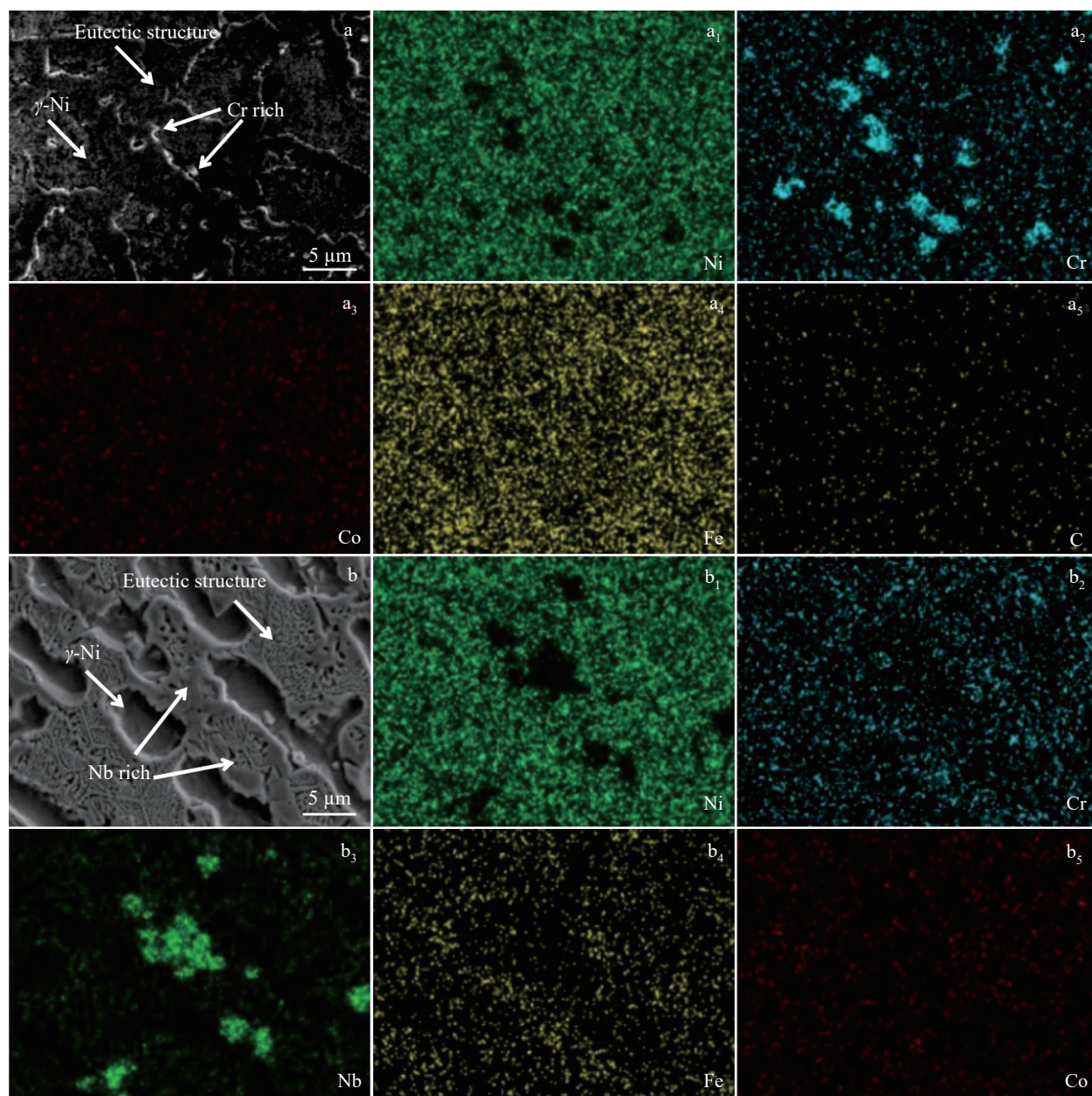


图7 不同Nb含量涂层纵截面元素分布

Fig.7 Longitudinal section images (a–b) and corresponding elemental distributions (a_1 – a_5 , b_1 – b_5) of coatings with different Nb contents: (a, a_1 – a_5) 1# and (b, b_1 – b_5) 5#

粒状、鱼骨状4种形状。由于激光熔化沉积技术快速冷却的特点,导致形成的熔池较短,在凝固过程中表现为非平衡凝固,当WC含量过多时,在涂层中溶解出的C元素也随之增加,分解出的C元素促进碳化物形成,并且会在部分溶解的WC周围引起成分波动,导致非平衡凝固的元素偏析更加严重,共晶组织的形态也发生改变。

3.3.2 Nb+WC对元素分布的影响

图11为8#涂层XOZ纵截面元素分布图,在1#涂层加入10%Nb的基础之上加入15%的WC颗粒,因为WC的熔点非常高,作为一种增强相加入到涂层中并不能被高密度激光能量完全熔化,只能发生部分溶解,未完全溶

解的WC颗粒存在于涂层中会对涂层中元素分布产生影响。

从图片中可以看到,Ni、Fe主要分布在枝晶区,主要表现为 γ -Ni。在未完全熔化的WC颗粒周围分布着Nb元素,这是因为Nb对C的亲和力要优于材料中的其他合金元素,Nb元素会优先夺取WC部分溶解向液态合金中释放的C元素。在凝固过程中,Nb元素会和WC周围的C元素结合形成碳化物,并且表现出核壳结构^[27]。

3.4 显微硬度

图12为1#~5#涂层XOZ纵截面硬度梯度变化趋势,每两个硬度点取点位置之间间隔0.5 mm,1#涂层硬度变

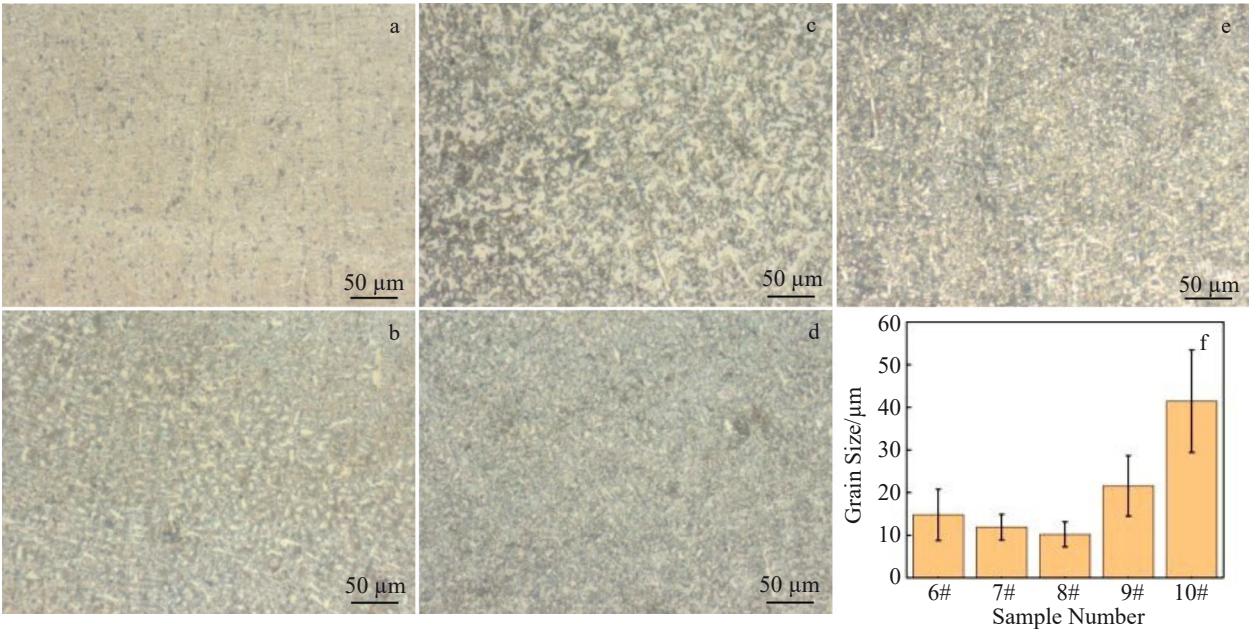


图8 不同 WC 含量涂层纵截面金相照片及枝晶尺寸图

Fig.8 Longitudinal section OM images (a–e) and dendrite size (f) of coatings with different WC contents: (a) 6#, (b) 7#, (c) 8#, (d) 9#, and (e) 10#

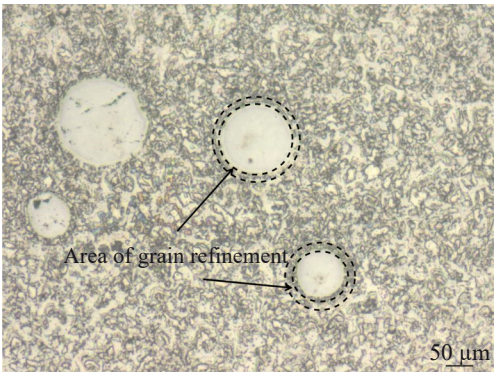


图9 8#涂层纵截面微观组织金相照片

Fig.9 Longitudinal section OM image of 8# coating

化的过渡区约为 2.5 mm,过渡区之后硬度逐渐趋于稳定,随着 Nb 元素含量的增加,硬度呈现上升的趋势,加入 10% Nb 的 5#涂层硬度约为 538 HV,相比 1#涂层的硬度 450 HV,提高约 19.6%。

图 13 为 6#~10#涂层 XOZ 纵截面硬度梯度变化趋势,同样也是每两个硬度点取点位置之间间隔 0.5 mm。可以看到,在加入 WC 颗粒之后涂层的过渡区约为 1 mm,相对于 1#涂层的过渡区减少约 1.5 mm,并且 WC 颗粒的加入也使硬度得到了提升,其中加入 15% WC 颗粒的 8#涂层硬度值最高,约为 614 HV,相对于 1#涂层硬度提升约 36.4%。

合金元素 Nb 的加入可以生成 NbC,不仅可以为涂层在凝固过程中提供更多的形核位置起到细晶强化的作用,并且随着枝晶尺寸的减小,涂层的硬度也呈现逐渐增

加的趋势。加入的 WC 颗粒在沉积过程只会发生部分溶解,部分溶解的 WC 颗粒会在周围生成晶粒细化区域,具有同样的细晶强化效果,有助于提高涂层的硬度和耐磨损性能。

3.5 耐磨性能

3.5.1 Nb 对摩擦系数的影响

图 14 为 1#~5#涂层摩擦系数曲线,如图所示,在摩擦磨损开始阶段,由于涂层受到了施加的法向载荷,且涂层与摩擦副之间的接触面积较小,短时间内受到的法向载荷使两者之间瞬间产生巨大的摩擦力,这就导致在摩擦磨损最起始阶段其摩擦系数出现大幅度上升且摩擦系数波动较大的现象,此时处于两者的磨合阶段,摩擦系数难以稳定。随着摩擦磨损实验的进行,由法向载荷产生的摩擦力进入平稳状态,摩擦系数也逐渐进入平稳状态,但是仍然存在着波动的峰,这是因为在涂层中存在硬质相,在摩擦的过程中导致摩擦力会在小范围内波动。随着摩擦磨损实验的进行,涂层与摩擦副接触的区域会发生温度上升的现象,也会导致摩擦系数产生波动。

根据摩擦系数曲线可以看到,随着 Nb 含量的增加,摩擦系数逐渐呈现出降低的趋势,这是因为 Nb 的加入使涂层生成了硬质相 NbC 和 Nb₆C₅,这种硬质相的生成会使涂层的硬度提高,硬度的提高也有利于提升涂层的耐磨损性能。1#涂层的摩擦系数较高,约为 0.81,随着在涂层中加入的 Nb 元素含量不断增加,其摩擦系数呈现出降低趋势,这表明合金元素 Nb 可以提高涂层的耐磨损性能,当加入的 Nb 含量达到 10%时,摩擦系数约为 0.71,相

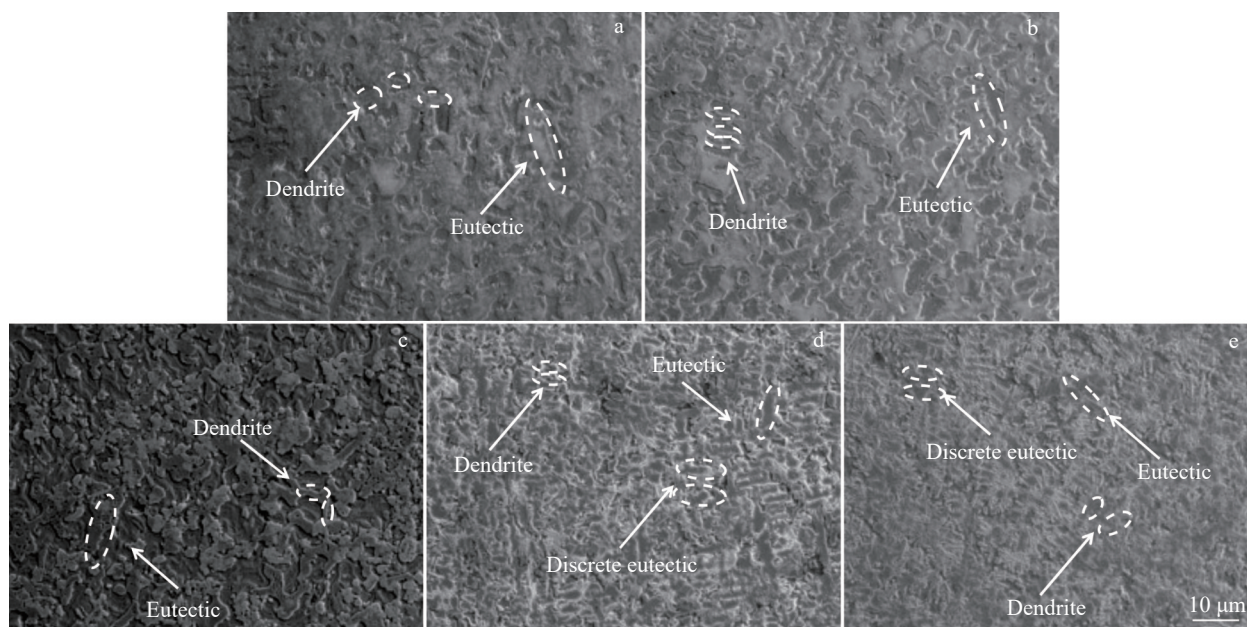


图10 不同WC含量涂层纵截面SEM照片

Fig.10 Longitudinal section SEM images of coatings with different WC contents: (a) 6#, (b) 7#, (c) 8#, (d) 9#, and (e) 10#

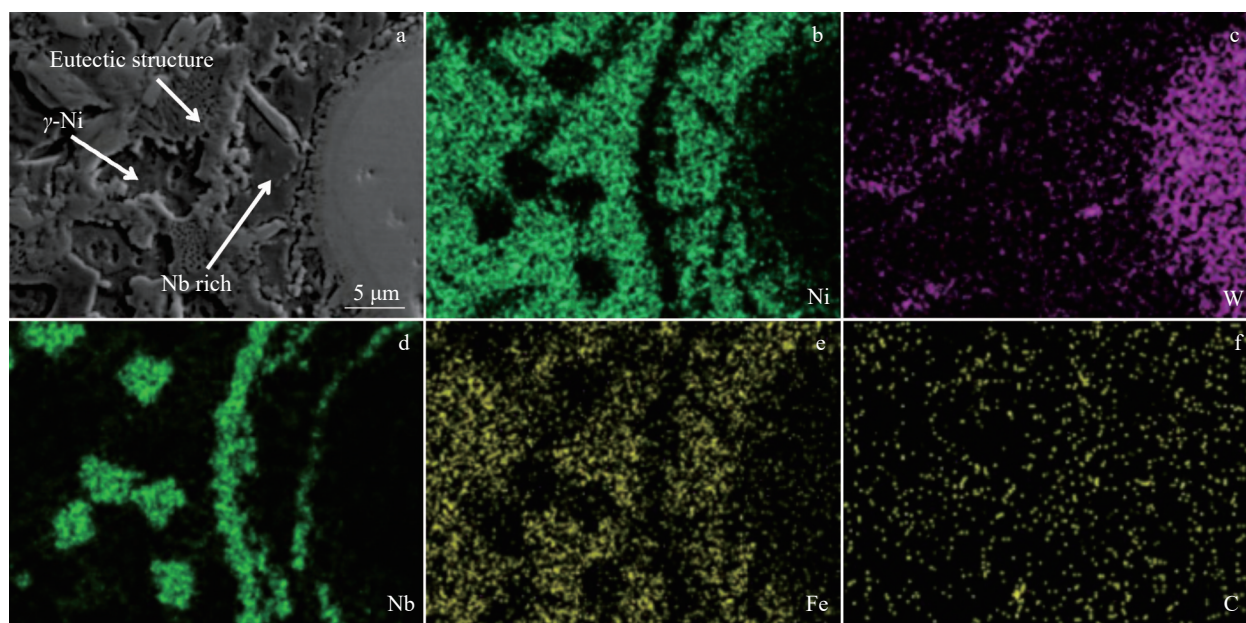


图11 8#涂层纵截面元素分布

Fig.11 Longitudinal section SEM image (a) and element distributions (b-f) of 8# coating: (b) Ni, (c) W, (d) Nb, (e) Fe, and (f) C

对与1#涂层的摩擦系数,Nb的加入使其摩擦系数降低约12.8%。

3.5.2 Nb对磨痕深度的影响

摩擦系数并不能够完全反映出涂层的耐磨损性能提升,为了更加直观的分析涂层的摩擦磨损程度以及Nb元素对耐磨损性能的提升效果,使用白光干涉仪对磨痕部位进行扫描分析,磨痕深度变化趋势如图15所示。磨痕深度数据选取区域均为磨痕深度最深位置。实验结果表明,随着Nb元素的增加,摩擦磨损造成的磨痕深度均呈

现出减小的趋势。根据白光干涉仪得到的数据可以明显看到,1#涂层摩擦磨损所造成的磨痕深度为36.04 μm,当Nb的含量达到10%时,涂层的磨痕深度由原来的36.04 μm下降到25.28 μm,降低约30%。涂层磨痕深度的变化趋势与摩擦系数、显微硬度的变化趋势呈现出相同的规律。

3.5.3 Nb+WC对摩擦系数的影响

图16为6#~10#涂层摩擦系数曲线,实验结果表明,加入WC可以进一步提高涂层的耐磨损性能。当WC含

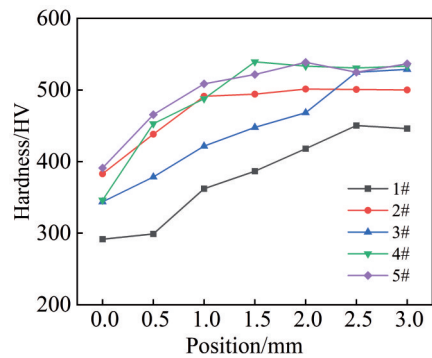


图 12 不同 Nb 含量涂层纵截面硬度梯度变化

Fig.12 Longitudinal section hardness gradient changes of coatings with different Nb contents

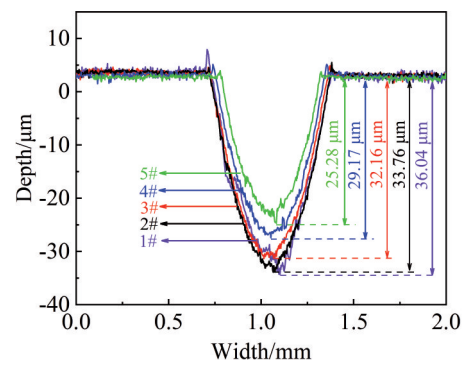


图 15 不同 Nb 含量涂层磨痕深度变化趋势

Fig.15 Variation trend of abrasion scar depth of coatings with different Nb contents

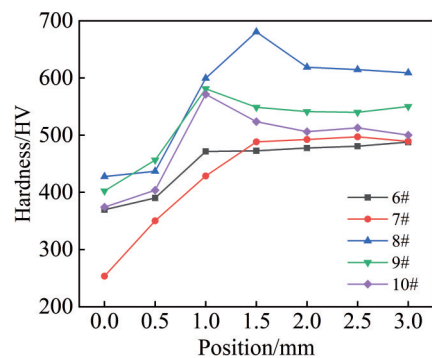


图 13 不同 WC 含量涂层纵截面硬度梯度变化

Fig.13 Longitudinal section hardness gradient changes of coatings with different WC contents

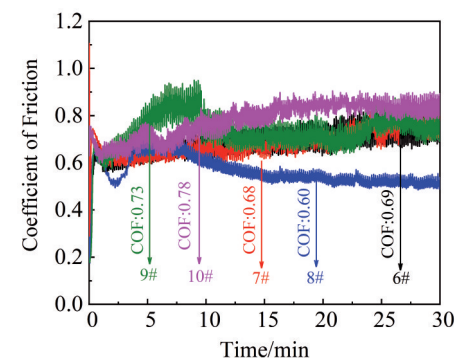


图 16 不同 WC 含量涂层摩擦系数曲线

Fig.16 Coefficient of friction curves of coatings with different WC contents

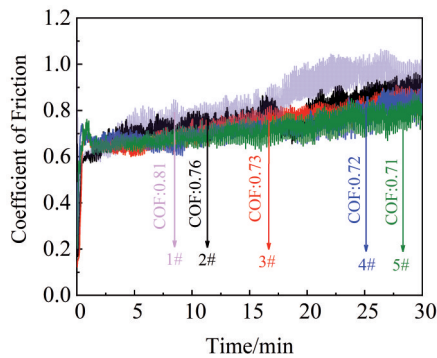


图 14 不同 Nb 含量涂层摩擦系数曲线

Fig.14 Coefficient of friction curves of coatings with different Nb contents

量从 5% 增加到 15% 时,摩擦系数逐渐降低,而当 WC 含量超过 15% 时,摩擦系数出现上升趋势。WC 颗粒硬度高,涂层中未熔化的 WC 颗粒在摩擦磨损实验中能够对涂层起到物理屏障保护的作用,避免涂层遭受严重破坏。随着 WC 含量的增加,摩擦系数降低,当 WC 含量为 15% 时,摩擦系数最低,约为 0.60,但是当 WC 含量超过 15% 时,涂层的摩擦系数出现了上升的趋势,8# 涂层的摩擦系

数相对于 1# 涂层摩擦系数降低 25.8%。

3.5.4 Nb+WC 对磨痕深度的影响

当 WC 含量从 5% 增加到 15% 时,磨痕深度呈现出逐渐降低趋势,当 WC 含量为 15% 时,磨痕深度最深区域约为 13.27 μm ,而当 WC 含量为 20% 时,磨痕深度最深区域为 15.02 μm ,出现加深的趋势,当 WC 含量达到 25% 时,最深区域为 20.96 μm 。如图 17 所示。8# 涂层的磨痕深度最低,较 1# 涂层磨痕深度降低约 63%。涂层磨痕深度的变化趋势同样与显微硬度和摩擦系数的变化趋势呈现出相同的规律。

3.6 涂层磨损率

为了更加准确的评定 Nb 和 WC 对涂层耐磨损性能的提升,引入磨损率公式^[28]对各个成分的涂层磨损率进行计算。

$$\omega = V / (W \cdot L) \quad (1)$$

式中: ω 为磨损率 ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$); V 为磨损体积 (mm^3); W 为施加载荷 (N); L 为滑动距离 (m)。

各个涂层磨损率计算结果如表 3 所示,磨损率变化趋势如图 18 所示。根据磨损率变化趋势图可以看

出,随着 Nb 元素和 WC 颗粒的加入,涂层的磨损率呈现出先下降后上升的趋势,其中 8#涂层的磨损率最低,为 $1.85 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 1#涂层的磨损率最高,为 $7.41 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 8#涂层磨损率比 1#涂层降低约 75%,这个结果表明 Nb 和 WC 可以使涂层的磨损率得到显著降低。

不同工艺参数下所得到的 Hastelloy C276 涂层磨损率不同^[29], 1500 W 工艺参数下的 Hastelloy C276 涂层磨损率为 $3.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 3000 W 工艺参数下的 Hastelloy C276 涂层磨损率为 $14.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。8#涂层相对于这两种工艺下的 Hastelloy C276 涂层磨损率分别降低约 51% 和 87%。

图 19 是白光干涉仪得到的各个涂层磨痕的二维形貌,由二维形貌可以看到,磨痕呈现平行凹槽形状,各个区域由磨损造成的磨痕形态变化均匀。蓝色深浅变化代表磨痕深度由深变浅的趋势。

3.7 磨损机制

为了明确涂层的磨损机制,对摩擦磨损实验所得到的磨痕进行扫描。图 20 为 1#~5#涂层磨痕 SEM 照

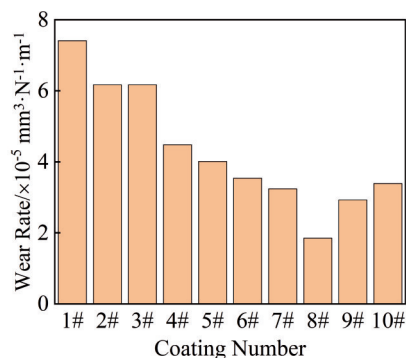


图 18 磨损率变化趋势

Fig.18 Trend of wear rate

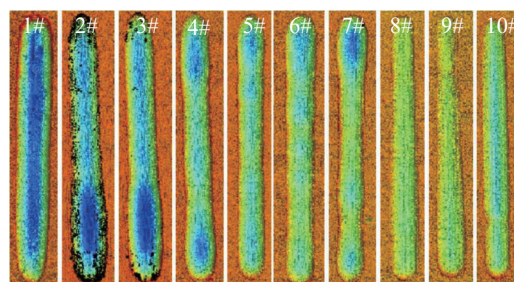


图 19 磨痕二维形貌

Fig.19 Two-dimensional topographies of abrasion marks

片。在照片中可以看到磨痕表面有微切削产生的平行梨沟,产生梨沟的原因是在实验中使用的摩擦副钨钢硬度大于涂层的硬度,在法向载荷的作用下使钨钢表面微凸部分压入涂层中,并在滑动的过程中产生微切削^[30]。并且还伴随着黏着性块体剥落,产生块体剥落的原因是当摩擦副与涂层接触时,由于施加载荷原因,涂层会在接触区发生形变,并且伴随着摩擦磨损实验的进行,接触区的温度会升高,形成疲劳裂纹。裂纹会伴随着实验的进行而发生扩展,最终导致发生块体剥落^[31]。可以确定为磨粒磨损、黏着磨损两种机制。随着 Nb 含量的增加,可以看到梨沟的深度有减小的趋势,但是还能够明显看到梨沟的存在,同时也伴随着一定的黏着性块体剥落。

图 21 为 6#~10#涂层的磨痕 SEM 照片。在照片中可以看到在加入的 WC 含量为 5%、10% 时,表面仍存在梨沟和块体剥落区域,磨损机制仍为磨粒磨损、黏着磨损。当 WC 含量为 15% 时,因施加载荷在表面形成疲劳裂纹,但是并未造成块体剥落。随着 WC 含量继续增加,所造成的疲劳裂纹也有所减少,同样未发生块体剥落现象,当 WC 含量大于等于 15% 时,涂层的磨损机制转变为疲劳磨损。

4 讨论

4 级 Ni 基高温合金在冷却过程中为非平衡凝固,在

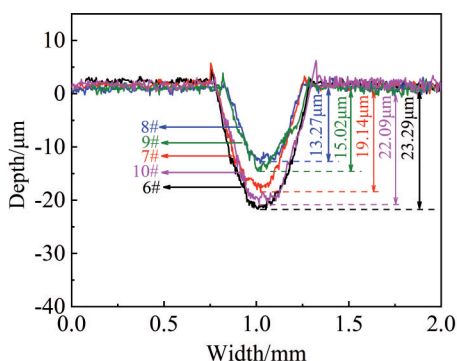


图 17 不同 WC 含量涂层磨痕深度变化趋势

Fig.17 Variation trend of wear mark depth of coatings with different WC contents

表 3 涂层的磨损参数及磨损率计算结果

Table 3 Wear parameters of the coatings and calculation results of wear rate

Coating	V/mm^3	W/N	L/m	$\omega / (10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
1#	0.048	30	21.6	7.41
2#	0.040	30	21.6	6.17
3#	0.040	30	21.6	6.17
4#	0.029	30	21.6	4.48
5#	0.026	30	21.6	4.01
6#	0.023	30	21.6	3.54
7#	0.021	30	21.6	3.24
8#	0.012	30	21.6	1.85
9#	0.019	30	21.6	2.93
10#	0.022	30	21.6	3.39

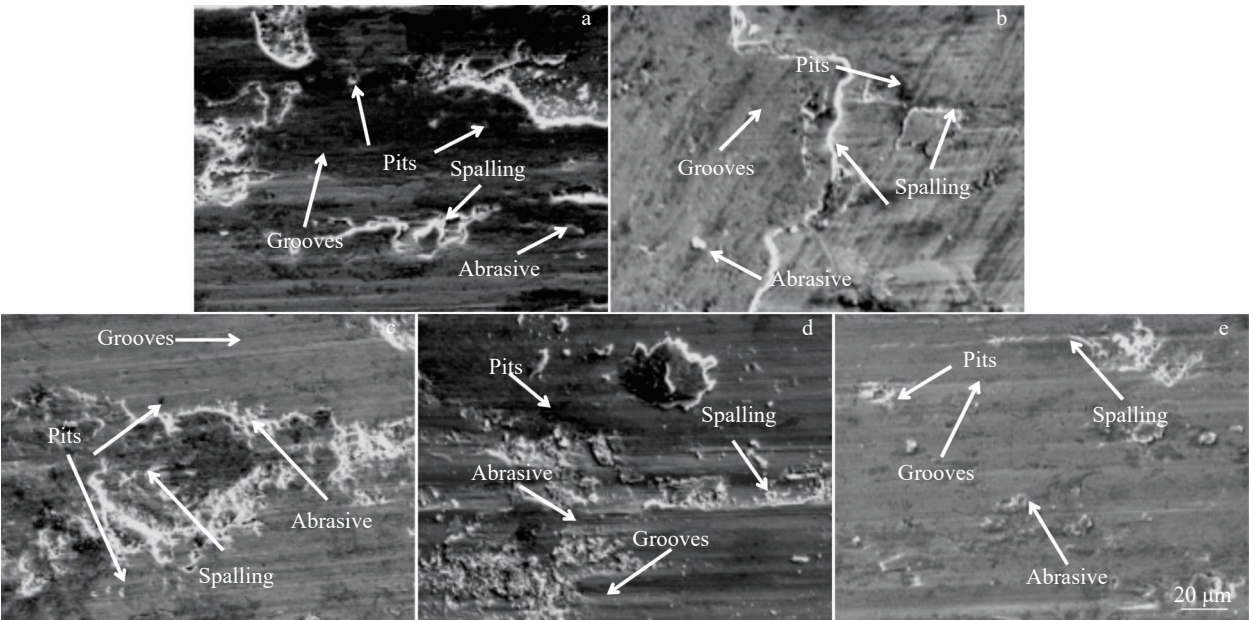


图20 不同Nb 含量涂层磨痕形貌

Fig.20 Morphologies of abraded coatings with different Nb contents: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, and (e) 5#

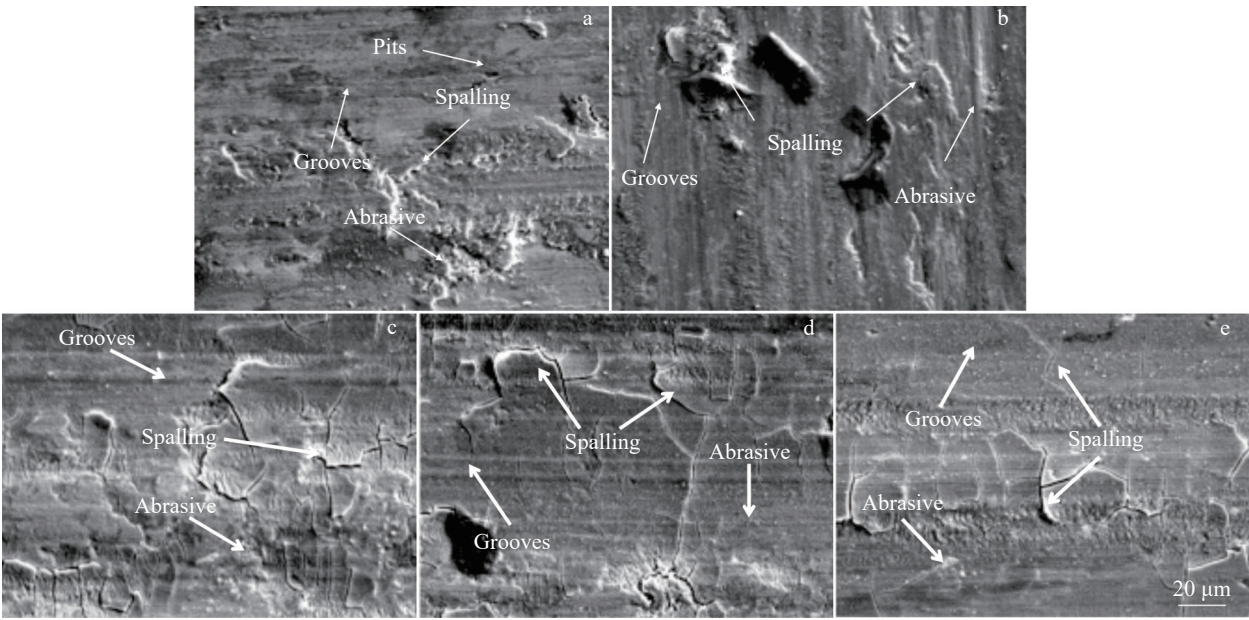


图21 不同WC 含量涂层磨痕形貌

Fig.21 Morphologies of abraded coatings with different WC contents: (a) 6#, (b) 7#, (c) 8#, (d) 9#, and (e) 10#

凝固过程中先结晶部分是富高熔点组元,后结晶部分是富低熔点组元,因此导致先结晶的枝干和后结晶的枝间因成分不同而造成枝晶偏析。

在4级Ni基高温合金中加入Nb元素可以生成NbC,生成NbC依赖于涂层的组织演变,以马兰戈尼效应作为驱动力促进原子的运动和分布,如图22所示。相对于Cr元素,Nb元素对C有更好的亲和力,生成的NbC在凝固的过程中提供更多的形核位置,使原始粗大的枝晶尺寸

逐渐减小,起到细晶强化效果,提高合金的硬度和耐磨损性能。但是由于Nb的熔点远高于Ni、Cr的熔点,因此在非平衡凝固过程中会造成成分偏析。

如图23所示,Wc在激光熔化沉积过程中由于受到高能量密度会发生部分溶解,分解的C元素会在沉积过程中融入到基体内,在冷却的过程中和基体中的Ni、Nb、Cr等元素共同析出。未被溶解的WC在合金凝固的过程中会阻碍晶粒长大,局部区域内促进晶粒细化,提高涂层

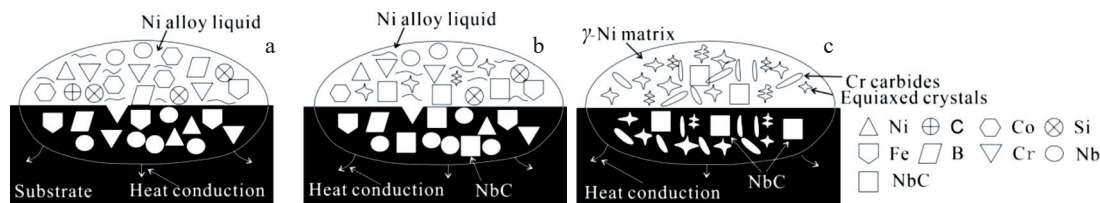


图22 NbC形成过程

Fig.22 NbC formation process: (a) distribution and motion of atoms; (b) NbC generation process; (c) structure evolution of the coagulation process

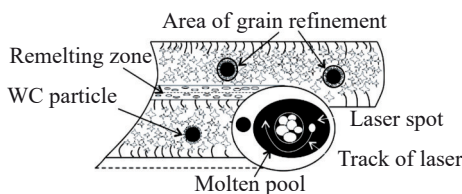


图23 激光熔化沉积过程示意图

Fig.23 Schematic diagram of the laser melting deposition process

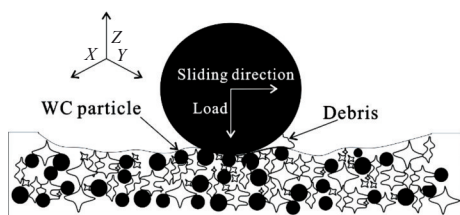


图24 摩擦磨损示意图

Fig.24 Schematic diagram of friction and wear

的耐磨损性能,当WC含量过多时则会起到反作用,WC含量过多以及元素不同的熔点会产生低流动性和不稳定的熔池,使得到的涂层耐磨损性能降低。WC的致密度(15.63 g/cm^3)高于4级的致密度(8.52 g/cm^3),也会使未完全熔化的WC在重力的作用下会向底部堆积,如图24所示,在干摩擦实验中,分布在涂层中的WC颗粒可以作为物理屏障和硬质相共同作用阻止摩擦副对涂层的过度破坏,改变涂层的磨损机制。

5 结论

1) 4级Ni基高温合金的物相主要由 γ -Ni、 Ni_3Fe 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等组成,Nb的加入生成了新的硬质相NbC和 Nb_6C_5 ,硬质相的生成使涂层的硬度和耐磨损性能得到提升。同时生成Nb的碳化物可以在凝固过程中提供更多的形核位置,10%Nb+15%WC使涂层的枝晶尺寸从 $39.43 \mu\text{m}$ 减小到 $10.17 \mu\text{m}$,减小74.21%,硬度由原来的450 HV提升至614 HV,提升36.4%,并且使涂层硬度变化的过渡区由2.5 mm减少至1 mm。

2) 合金元素Nb的加入可以使涂层的共晶组织更加

致密,过多WC的加入会改变共晶组织的形态。当WC质量分数小于15%时,涂层的共晶组织在形态上并没有太大的改变,而当WC质量分数超过15%时,共晶组织的形态由原来连续的长条状、网状转变为分离的短条状、块状、粒状、鱼骨状4种形状。

3) Nb和WC的加入可使涂层的耐磨损性能提升,但是耐磨损性能的提升并不与其含量呈正相关,而是呈现出先降低后增加的趋势。综合摩擦系数、磨痕深度、磨损率、磨痕二维轮廓4种因素分析,10%Nb+15%WC的涂层呈现出最优的耐磨性能,摩擦系数由0.81降低至0.60,磨痕深度由 $36.04 \mu\text{m}$ 降低至 $13.27 \mu\text{m}$,降低63%,磨损率由 $7.41 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 降低至 $1.85 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,降低75%。磨损机制由磨粒磨损、黏着磨损转变为疲劳磨损。

参考文献 References

- [1] Kumar M, Kumar S. *Surface Review & Letters*[J], 2024, 1: 2450092
- [2] Zhang X, Mu Y H, Lu N N *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2024, 190: 218
- [3] Du M, Wang W Q, Zhang X G *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 26: 896
- [4] Ren Hang(任航), Liu Fencheng(刘奋成), Lin Xin(林鑫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(10): 3289
- [5] Wang Nan(王楠), Li Jinguo(李金国), Liu Jide(刘纪德) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(1): 257
- [6] Qu X Y, Huang H, Wan T *et al. Nano Energy*[J], 2022, 91: 106665
- [7] Hu Y J, Wang Z X, Pang M *et al. Materials Today Communications*[J], 2022, 31: 103357
- [8] Günen Ali, Soylu Betül, Karakas *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2022, 437: 128280
- [9] Chen K J, Lin H M. *Coatings*[J], 2024, 14(2): 167
- [10] Haldar V, Pal S. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2024, 3(12): 5735
- [11] Lemos G, Fredel M C, Pyczak F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 854: 143821
- [12] Sun Y F, Fu H G, Ping X L *et al. Materialwissenschaft und*

- Werkstofftechnik*[J], 2020, 51(1): 54
- [13] Li W Y, Yang X F, Xiao J P *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(20): 28754
- [14] Wang J G, Zhang Q K, Shen W J *et al. Metals*[J], 2022, 12(7): 1194
- [15] Sun S T, Fu H G, Ping X L *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 455: 160
- [16] Xia Y L, Chen H N, Liang X *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 68: 1694
- [17] Li W L, Di R F, Yuan R W *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2022, 74: 413
- [18] Wu J N, Jin J, Zhu D D *et al. Surface Technology*[J], 2021, 50(9): 225
- [19] Wang W, Liu L, Zhang X *et al. Materials Research Express*[J], 2020, 7(1): 016569
- [20] Tan K J, Xie J L, Qin H L *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2024, 37(9): 1601
- [21] Hemmati I, Ocelik V, Csach K *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45(2): 878
- [22] Kong Y, Wei X, Guo H B *et al. Calphad*[J], 2010, 34(2): 245
- [23] Tian Y, Gontcharov A, Gauvin R *et al. Materials Science & Engineering*[J], 2016, 674(7): 646
- [24] Berthod P, Himeur Z. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2018, 62: 30
- [25] Xiao W J, Xu Y X, Xiao H *et al. International Journal of Heat & Mass Transfer*[J], 2021, 180: 121800
- [26] Sha Minghong, Wang Shuang, Li Shengli *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(11): 3685
- [27] Zhang Zhenyu(张振宇), Wang Shouren(王守仁), Wang Gaoqi(王高琦) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2024, 34(4): 1252
- [28] Zhou L B, Yang X T, Chen J *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 30: 3186
- [29] Pizzatto A, Teixeira M, Felipe R *et al. Materials Research*[J], 2021, 24(3): 5373
- [30] Ren C Y, Chen K, Liang J J *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2025, 205: 127
- [31] Zhang B Q, Shi W Q, Lin Y M *et al. Lubricants*[J], 2024, 12(6): 227

Microstructure and Wear Resistance of Ni-based Alloy Composite Coatings Prepared by Laser Melting Deposition

Li Jiadong¹, Shao Huayang¹, Liu Shiwei³, He Chen², Zhao Yuhui², Zhao Jibin²

(1. State Key Laboratory of Digital Steel, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. Military Representative Office of the Air Force Equipment Department in Liaoyang, Shenyang 110016, China)

Abstract: The Nb and WC composite-strengthened Grade 4 Ni-based superalloy coatings were prepared on 304NG stainless steel substrate by laser melting deposition technology. The effects of Nb and WC mass fraction on the microstructure, microhardness and wear resistance of the Ni-based superalloy coatings were studied. The results show that the coating is well combined with the substrate without obvious cracks, pores and other defects. The addition of alloying element Nb leads to new hard phases NbC and Nb₆C₅, which make the eutectic structure of the alloy denser and also improves the hardness and wear resistance of the coating. The coating with 10wt% Nb+15wt% WC shows the best wear resistance. The continuous eutectic structure changes from long strip and reticulation to four shapes of separated short strip, block, granular and fishbone. At the same time, the addition of WC transforms the wear mechanism of the coating from abrasive wear and adhesive wear to fatigue wear.

Key words: laser melting deposition; Grade 4 Ni-based superalloy coatings; microstructure; wear resistance

Corresponding author: He Chen, Ph. D., Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, E-mail: hechen@sia.cn