

碳纳米管含量对激光熔覆镍基复合涂层组织与性能的影响

张家诚, 江吉彬, 黄旭*, 练国富, 陈昌荣, 冯美艳, 周梦宁

福建工程学院机械与汽车工程学院, 福建 福州 350118

摘要 针对 Ni60A/WC 复合涂层硬质相分布不均、减摩性能不足等问题, 利用碳纳米管(CNTs)的高熔点和优良的自润滑性能, 采用激光熔覆技术在 45 钢基体表面制备了添加不同含量 CNTs 的镍基耐磨涂层。通过扫描电子显微镜、能谱仪和 X 射线衍射仪(XRD)分析了涂层的显微组织、元素组成和相组成。通过显微硬度计和摩擦磨损试验机测试了涂层的硬度和耐磨性能。XRD 图谱表明: 熔覆层主要由 Ni-Cr-Fe 固溶体和 WC、W₂C、Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆、B₄C 等硬质相组成。显微组织结果表明: CNTs 的添加促进了异质形核, 有利于硬质相均匀分布, 明显细化了熔覆层的显微组织。由于 CNTs 具有细化晶粒以及提升自润滑性能的作用, 适量添加 CNTs 可提升熔覆层的显微硬度和耐磨性能。当 CNTs 的质量分数为 0.5% 时, 熔覆层的显微硬度为 1100 HV, 摩擦系数为 0.3, 磨损体积为 $1.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ 。相比于不添加 CNTs 的熔覆层, 硬度提升了 10%, 磨损体积减少了 35%。研究结果为制备性能优良的镍基复合涂层提供了参考。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 碳纳米管; 镍基涂层; 耐磨性能

中图分类号 TG47; TG178

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0202301

1 引言

激光熔覆是一种重要的表面改性技术, 其利用高能密度的激光束, 使熔覆材料与基体表面薄层同时熔化并快速凝固, 进而在基体表面上形成性能优良的涂层, 被广泛应用于金属表面的强化以及再制造^[1]。近年来, 为了满足涂层材料日益增长的性能要求, 单物相涂层已难以满足使用需求, 金属陶瓷复合材料逐渐成为研究热点, 其兼具了金属和陶瓷的优点, 比纯金属材料表现出更优的综合力学性能^[2]。其中, 镍基碳化钨复合涂层由于性能较为优异而得到了广泛的研究和应用^[3-4], 其在目前的工艺条件下力学性能和涂层质量仍有挖掘的潜力。例如, WC 颗粒密度(15.63 g/cm^3)远远高于镍基合金(7.53 g/cm^3), 因此 WC 颗粒在重力的作用下往往沉降到熔池底部, 使得涂层上表面工作区的硬质相含量较低^[5], 同时镍基合金与 WC 颗粒的热膨胀系数差异增大了涂层与

基体结合处的开裂敏感性。为了促进硬质相的均匀分布、细化复合涂层中新形成的二次碳化物并提升熔覆层的综合力学性能, 在熔覆材料中添加一定含量的碳纳米管(CNTs)是一种可行的选择。

碳纳米管是一种新兴的纳米增强材料, 是由石墨烯片层卷曲而成的中空碳管^[6]。独特的封闭空心管状结构和稳定的 C—C 共价键赋予了其优异的强度(高达 100 GPa)^[7]、高热导率($>3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[8]、低热膨胀系数($-12 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)以及良好的自润滑性能。基于 CNTs 优异的性能, 利用 CNTs 作为增强材料来改善金属陶瓷复合涂层的组织和性能已经引起了研究人员的广泛关注。Radhamani 等^[9]采用放电等离子烧结工艺制备了 CNTs 增强 316L 不锈钢的复合材料, 研究发现, CNTs 的加入细化了晶粒, 从而提高了样件的硬度和屈服强度。此外, CNTs 独特的形状、长径比和柔韧性使得其在复合材料中起到了优良的润滑作用, 添加 CNTs 后耐磨

收稿日期: 2021-06-28; 修回日期: 2021-07-19; 录用日期: 2021-08-03

基金项目: 第三批福建省特殊支持“双百计划”人才项目(闽委人才 2018-5 号)、福建工程学院科研启动基金(GY-Z18163)

通信作者: *huangxu@fjut.edu.cn

性能得到明显提高。Pascu 等^[10]采用激光熔覆技术制备了添加 CNTs 的镍基复合涂层,研究发现,添加 0.2%(质量分数)的 CNTs 可细化熔覆层的显微组织,并促进 Cr_7C_3 等硬质相的形成,使得耐腐蚀性、显微硬度以及耐磨性均有一定的提升。Ye 等^[11]采用激光熔覆技术在 TA2 钛合金表面制备了 CNTs 增强复合材料,研究发现,添加 CNTs 可促进熔覆层中硬质相的均匀分布,并且 CNTs 的自润滑作用使得涂层的耐磨性能得到显著改善。

现有研究表明:CNTs 增强金属基复合材料的微观组织、力学性能和摩擦学性能等都有显著的改善,具有巨大的应用前景和科研价值,但成分配比、制备工艺等还有一定的局限性,且尚未见工业实例。本文采用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了不同 CNTs 含量的 Ni60A/WC 复合涂层(Ni60A + WC + CNTs),研究了 CNTs 含量对熔覆层组织和

性能的影响,并探讨了其作用机理,以期进一步优化 Ni60A/WC 复合涂层。

2 实验材料及过程

2.1 材 料

实验所用的基体是尺寸为 40 mm × 20 mm × 10 mm 的 45 钢,其化学成分如表 1 所示。在激光熔覆之前,先对基体表面进行打磨,以去除基体表面的铁锈。然后用无水乙醇擦拭打磨过的基体表面,以去除基体表面的油污。最后将擦拭好的基体自然风干。熔覆材料为 Ni60A 粉末、WC 粉末以及 CNTs,其中 Ni60A 粉末的粒径为 48~106 μm,其化学成分如表 2 所示,WC 粉末的粒径为 100 μm。在熔覆材料中,选取 Ni60A + WC + CNTs 粉末作为熔覆材料,WC 的含量(质量分数)为 40%,CNTs 的含量(质量分数)分别为 0.25%、0.5%、0.75%、1%,如表 3 所示。

表 1 45 钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of 45 steel

Element	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Fe
Mass fraction /%	0.42-0.50	0.17-0.37	0.50-0.80	≤0.25	≤0.3	≤0.25	Bal.

表 2 Ni60A 的化学成分

Table 2 Chemical compositions of Ni60A

Element	Cr	Fe	C	B	Si	O	Ni
Mass fraction /%	16.75	4.43	0.60	3.18	4.30	<0.08	Bal.

表 3 复合涂层的粉末配比(质量分数,%)

Table 3 Powder ratio of composite cladding
(mass fraction, %)

Sample No.	Ni60A	WC	CNTs
S1	Bal.	60	0
S2	Bal.	60	0.25
S3	Bal.	60	0.5
S4	Bal.	60	0.75
S5	Bal.	60	1

2.2 实验过程

在进行激光熔覆之前,首先对 CNTs 进行分散处理,称量 CNTs 后加入无水乙醇,进行 1 h 超声波分散。按照表 3 的配比将 Ni60A 和 WC 粉末加入至 CNTs 分散液中,并在常温下磁力搅拌 30 min,转速为 500 r/min。将混合粉末液体倒入球磨罐中,使用行星球磨机进行球磨。球磨参数设置如下:球磨转速为 275 r/min;研磨球和物料的质量之比为 3:1;球磨时间为 1 h。球磨结束后,将混合粉末液体放置在 40 °C 真空烘干机中进行烘干。在烘干

后的混合粉末中加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇粘结剂,并不断搅拌至糊状,然后以 100 MPa 的压强将糊状粉末预置在基体表面,预置的厚度为 1 mm。预置结束后放入真空烘干机中进行烘干,烘干温度为 80 °C,烘干时长为 2 h。最后,使用光纤激光器进行激光熔覆,实验装置示意图如图 1 所示。根据文献调研和预实验结果,激光熔覆的工艺参数固定为

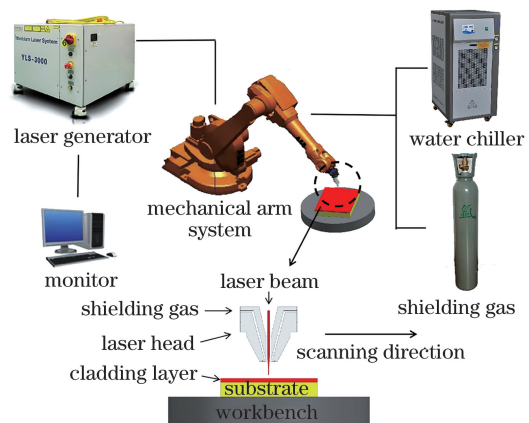


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Illustration of experimental apparatus

激光功率 1500 W、扫描速度 5 mm/s、离焦量 10 mm、保护气流量 10 L/min,保护气体为氩气。

2.3 表征

利用图像处理软件 ImageJ 测量熔覆层的横截面积,如图 2 所示,并计算稀释率:

$$D = \frac{A_2}{A_1 + A_2}, \quad (1)$$

式中: D 为熔覆层稀释率; A_1 为熔覆层堆叠区面积; A_2 为基体熔化区面积。

采用扫描电子显微镜观察分析熔覆层的显微组织,使用能谱分析仪(EDS)分析熔覆层的微区成分。采用显微硬度计测量熔覆层顶部至基体的显微硬度,选用的载荷为 9.81 N,保荷时间为 20 s,相近区域重复测试三次并取平均值。在摩擦磨损实验前,通过磨抛加工控制表面粗糙度,并用无水乙醇进行清洗。然后采用摩擦磨损试验机在室温下进行耐磨性能测试,摩擦磨损实验为干摩擦,对磨材料为直径为 10 mm 的钨钢球,运动形式为往复式直线运动,行程为 4 mm,载荷为 25 N,每个试样的测试时间为 60 min。摩擦磨损实验后,用无水乙醇清洗试样表面,然后采用白光干涉仪观察磨损区域的三维形貌,并计算磨损体积。

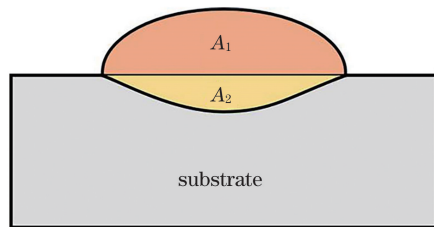


图 2 宏观截面示意图

Fig. 2 Schematic of macroscopic cross section

3 结果与讨论

3.1 宏观形貌

五组试样的熔覆层截面扫描电镜图如图 3 所示。可以看出:五组试样的熔覆层与基体呈现良好的冶金结合。在进行激光熔覆时,熔池形态取决于热源形态、熔池张力及对流,可将关键的工艺参数统一于激光能量密度。在相同的激光能量密度下,微调 CNTs 的添加量,使熔覆层的宏观形貌发生显著改变。未添加 CNTs 时,熔覆层的稀释率为 4.79%,随着 CNTs 含量的不断增加,熔覆层的稀释率不断增大,分别为 7.61%、8.64%、18.4%、29.04%。这主要是 CNTs 内 C—C 键的伸缩、弯曲作用和相邻管间的 van der Waals 作用激发了 CNTs 的径向呼吸振动模,从而使 CNTs 具有良好的红外波段吸收能力^[12]。作为复合材料的组元,CNTs 与 Ni60A/WC 粉末球磨后,大幅提升了粉体的激光吸收特性,增加了熔池获得的能量,使得熔池扩大,稀释率增加。

从图 3 可以发现:当不添加 CNTs 时,熔覆层中的高密度 (15.63 g/cm³) WC 在重力作用下呈现明显的下沉现象。熔覆层中 WC 颗粒的不均匀分布会使熔覆层底部产生应力集中,增大熔覆层开裂的倾向,从而严重影响熔覆层与基体的结合性能。沉降现象也使得涂层上表面工作区的硬质相含量降低,严重影响性能的强化效果。添加 CNTs 后,热输入增加,稀释率增大,微熔池内的对流增强,熔化的基体进入熔池,熔池的熔体在表面张力的作用下,形成了从熔池中心向熔池四周流动的 Marangoni

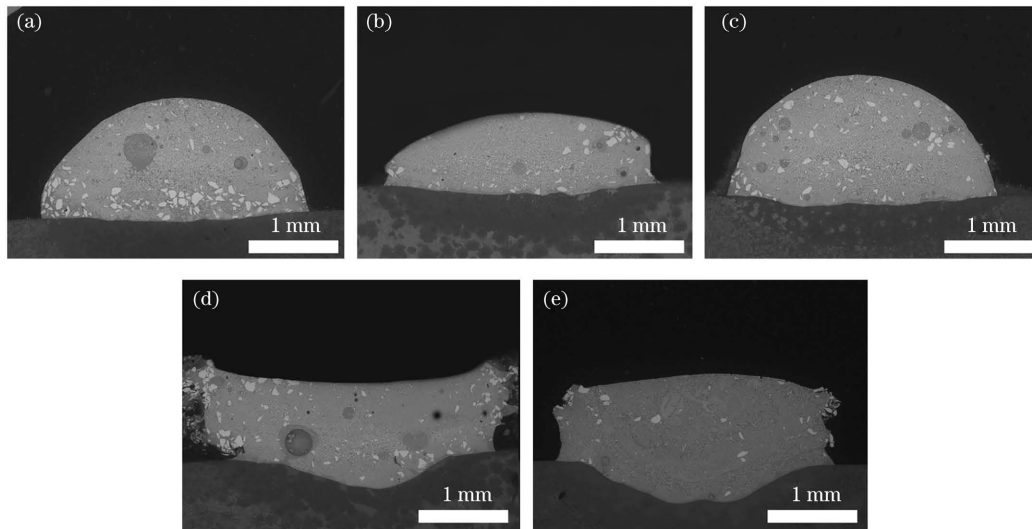


图 3 熔覆层的截面形貌。(a)S1;(b)S2;(c)S3;(d)S4;(e)S5

Fig. 3 Cross-sectional morphologies of cladding layer. (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4; (e) S5

流,促进了熔覆层中硬质相的均匀分布。其中,S3 试样的熔覆层硬质相分布最为均匀,这有助于提升该涂层的显微硬度和耐磨性能。

3.2 物 相

图 4 显示了 S1、S3 和 S5 涂层的 X 射线衍射仪 (XRD) 图谱。这三种涂层主要是由 Ni-Cr-Fe 固溶体和 WC、W₂C、Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆、B₄C 等硬质相组成。与金属原子相比,CNTs 的散射角度较小,且颗粒尺寸为纳米级别,XRD 衍射谱中未见明显的 CNTs 衍射峰^[13]。从图 4 中可以看出:添加 CNTs 对熔覆层的主要物相组成没有过多的影响。由于混合熵和固液不稳定性引起体系总自由能降低,部分 WC 颗粒在该驱动力下分解为 W 和 C^[14],而熔池中 Cr 与 C 具有较强的亲和力,从而形成了 CrC、Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 等硬质相。相比于 S1 和 S5 涂层,S3 涂层的衍射峰强度明显较低,这可能是涂层中形核率的提高导致晶粒细化所致^[15]。显微组织的细化、熔覆层中存在的 WC、W₂C、CrC、Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆、B₄C 等硬质相以及 CNTs 的润滑作用,通常会对涂层的硬度和耐磨性能等产生积极的影响。

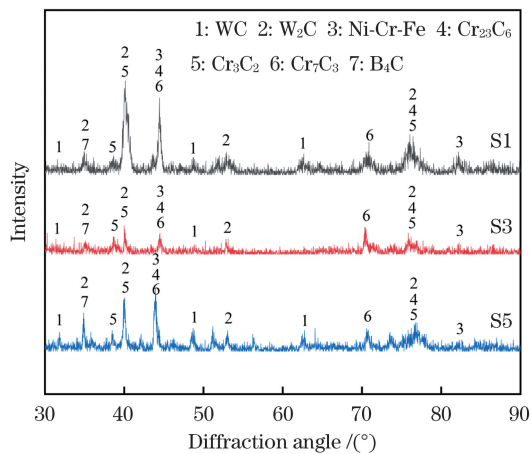


图 4 不同试样熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of cladding layers of different samples

3.3 显微组织

从图 3 可以发现,无论是否添加 CNTs,熔覆层中都存在近似圆形的深色区域,S1 和 S3 试样的深色区域如图 5 所示。图 6 为图 5(b)中方框内的 EDS 扫描结果,从图 6 中可以看出,圆形区域主要为 Ni、Cr、Fe 元素,且 Ni 元素更为富集。结合 XRD 的结果进行以下推测。该区域中的 Ni、Cr、Fe 都是过渡族元素,其原子半径较为相似,分别为 0.124, 0.125, 0.127 nm,原子尺寸差异越小,则晶格畸变

越小,固溶度越大,易形成固溶体,因此该区域可能是在熔池快速凝固过程中形成的以 Ni 为主的具有 γ 相结构的 Ni-Cr-Fe 固溶体。由于该 Ni-Cr-Fe 固溶体与熔池主液相的表面张力差异较大,因此该固溶体在熔覆层中呈圆形,又由于 Ni-Cr-Fe 固溶体的密度 (7.743 g/cm^3) 与熔池主液相相近,因此其悬浮在熔池中,快速凝固后在熔覆层中呈均匀分布。该圆形区域的显微组织在 Hu 等^[16]的研究中也有发现。此外,值得注意的是,该圆形区域内的微观组织呈现截然不同的特征,区域内的组织为非常细小的树枝晶结构。这可能是熔池快速凝固时,溶质原子在液固界面重新分配,从而产生了液固界面处的溶质堆积,而溶质的堆积改变了结晶的起始温度,因此在负温度梯度下,固溶体以细小的树枝形态生长。

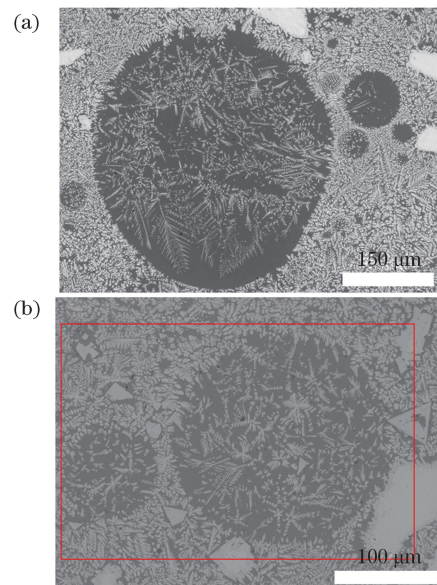


图 5 不同试样熔覆层中圆形区域的显微组织。

(a) S1; (b) S3

Fig. 5 Microstructures of circular regions in cladding layers of different samples. (a) S1; (b) S3

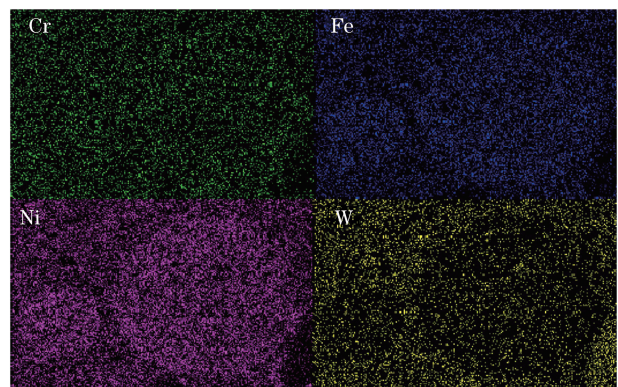


图 6 S3 圆形区域的 EDS 元素图

Fig. 6 EDS elemental maps of S3 circular region

为了分析 CNTs 对熔覆层显微组织的影响,利用扫描电子显微镜(SEM)观察五组试样的熔覆层显微组织。熔覆层的显微组织如图 7 所示,图 7 中标记点的化学成分如表 4 所示。可以看出:添加不同质量分数 CNTs 的熔覆层的显微组织存在明显的差异。当不添加 CNTs 时,熔覆材料仅为 Ni60A 和 WC,如图 7(a)所示,熔覆层微观形貌呈现为粗大的树枝状组织。从表 4 的 EDS 结果可知,显微组织中较暗的区域含有 Ni、W、Cr、Fe,其中 Ni 元素居多。显微组织中较亮的区域则主要为 W 元素。结合 SEM 和 EDS 的结果分析可知:一部分的 WC 受热发生熔解,熔解产生的 W 和 C 原子扩散到熔融的镍基合金中,同时镍基合金中的 Ni、Cr 等元素也会向 WC 颗粒中扩散^[17-18]。由于元素存在浓度梯度,随即发生相变,析出了粗大的树枝状碳化物。根据 XRD 结果,并结合背散射电子显微照片,推测明亮

粗大的树枝状碳化物可能为 WC 或 W₂C 等硬质相,熔覆层中的粗大枝晶硬质相会使熔覆层的脆性升高,增大了熔覆层的开裂敏感性。而在添加一定含量的 CNTs 后,如图 7(b)~(d)所示,熔覆层中的粗大树枝状组织得到明显细化,与图 7(a)相比,熔覆层中的树枝状组织减少,以细小的颗粒状组织为主,并且相邻枝晶的间距变小,枝晶与枝晶之间更加致密。其中,S3 试样的显微组织致密且细化效果最为明显。显微组织的细化一方面是由于 CNTs 具有很高的熔点(高达 3697 °C),粒径极小,密度相对较低,CNTs 受熔体流动的作用均匀分布在熔池中,起到了异质形核的作用,提升了形核机率,抑制了树枝晶的生长^[19]。另一方面,CNTs 较高的导热系数减小了熔池中枝晶的择优生长倾向,促进了等轴晶的生长^[20]。此外,熔池中的 Marangoni 流也是一个不可忽视的因素,剧烈的熔池流动破坏了熔池中晶

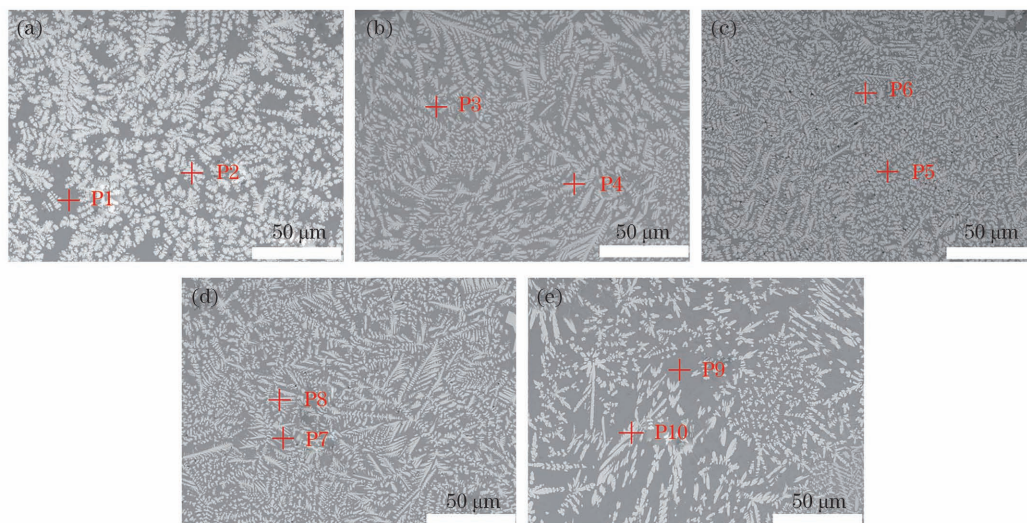


图 7 不同试样熔覆层顶部的显微组织。(a)S1;(b)S2;(c)S3;(d)S4;(e)S5

Fig. 7 Microstructures of upper parts of cladding layers of different samples. (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4; (e) S5

表 4 图 7 中标记点的化学成分

Table 4 Chemical compositions for marked areas in Fig. 7

Point No.	Mass fraction / %			
	Cr	Fe	Ni	W
P1	5.517	8.351	47.550	38.582
P2	3.441	0.000	6.992	89.567
P3	7.137	8.374	46.784	37.705
P4	2.445	2.045	8.805	86.705
P5	6.063	11.190	34.269	48.478
P6	2.685	1.292	6.861	89.161
P7	5.311	14.592	40.170	39.927
P8	2.055	2.088	4.445	91.412
P9	13.059	27.097	16.508	43.336
P10	2.852	3.784	1.560	91.804

体一次轴的生长,形成了更多细小且不规则的硬质相^[21-22]。当添加 1% 质量分数的 CNTs 后,S5 试样的熔覆层显微组织与 S2、S3、S4 试样有较大差异,其硬质相占比减小。从 EDS 检测结果可以发现:随着 CNTs 含量的增加,较暗区域的显微组织中的 Fe 元素含量也不断增大。这是 CNTs 优异的激光吸收特性导致更多的基体熔化并进入熔池,过高的稀释率降低了熔覆层中的硬质相比例。

3.4 显微硬度

显微硬度是分析显微组织和力学性能的良好指标。为了说明 CNTs 含量对熔覆层显微硬度的影响,研究了熔覆层沿深度方向的显微硬度分布,结果如图 8 所示。可以看出,CNTs 含量对熔覆层的显

微硬度有较大影响。当未添加 CNTs 时,熔覆层的显微硬度大约为 1000 HV,并存在一定的波动,熔覆层顶部的显微硬度略小于中下部,这主要是大尺寸 WC 颗粒结晶后发生沉降所致^[23]。随着 CNTs 含量的增加,熔覆层的显微硬度有所提高,S2 和 S3 试样的显微硬度均高于 S1,其中 S3 试样的显微硬度达到 1100 HV,且其熔覆层至热影响区的显微硬度下降趋势更为平滑。显微硬度的变化与熔覆层的晶粒细化有关,结合图 7 的显微组织分析可知,在添加 CNTs 后,熔覆层的显微组织主要为均匀分布的更加细小的 Ni 基胞晶和硬质相,晶粒的细化一方面意味着晶界数目增加,晶界起到了阻碍位错运动的作用^[24-25]。另一方面,晶粒的细化使得晶粒的体积减小,导致一定体积内的位错密度增大,位错和位错之间的网络也更密集,位错网络的密集阻碍了位错运动。由于位错运动受到阻碍,熔覆层硬度增大。当 CNTs 的含量继续增大时,从图 8 中可以发现,熔覆层的显微硬度随 CNTs 含量的增大而减小,S4 和 S5 试样熔覆层的显微硬度分别为 950 HV 和 800 HV。结合 EDS 分析结果推测,这可能是由于稀释率不断增大,较软的 Fe 基基体熔化并进入熔池,稀释了硬质相的比例,改变了 Ni 基基底的成分比例,降低了熔覆层的显微硬度。

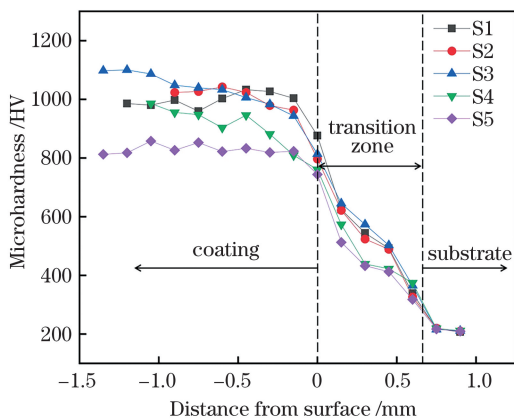


图 8 复合涂层熔覆层的显微硬度曲线

Fig. 8 Microhardness curves of cladding layers of composite coatings

3.5 耐磨性能

摩擦系数是评价摩擦磨损性能的一个重要的参数,加入润滑介质和改变摩擦形式是改善摩擦学性能的重要手段。添加不同质量分数 CNTs 的涂层的摩擦系数随磨损时间的变化曲线如图 9(a)所示。在摩擦的初始阶段,所有试样的摩擦系数都迅速增大。该阶段是摩擦磨损过程的磨合阶段,摩擦副与涂层接触不稳定,主要磨损区域为氧化皮和表面吸

附层,摩擦系数较大,且摩擦系数曲线波动剧烈。随着磨损时间的逐渐增加,摩擦进入稳定阶段,摩擦系数在一定范围内处于稳定状态。在稳定的磨损阶段,CNTs 具有优良的自润滑性能,在摩擦过程中起到了一定的减摩作用。因此,S2 和 S3 试样涂层的摩擦系数均小于 S1 试样涂层。而 S4 和 S5 试样涂层的摩擦系数大于 S1 试样涂层,这可能是稀释率的增大使得硬质相比例减小,降低了熔覆层的耐磨性能。在五种试样涂层中,S3 试样涂层的摩擦系数最终稳定在 0.3 左右,明显低于其他四种试样涂层。这表明添加一定含量的 CNTs 能有效改善涂层的摩擦性能。从图 9 中还可以发现,S3 试样涂层的摩擦系数曲线的波动最小,这可能是涂层组织均匀无缺陷所致。图 9(b)所示为涂层的磨损体积柱状图,各试样涂层的磨损体积分别为 1.92×10^{-4} , 1.46×10^{-4} , 1.24×10^{-4} , 2.01×10^{-4} , 2.79×10^{-4} mm^3 。结果表明:添加一定含量的 CNTs 后,涂层的磨损体积有所减小,其中 S3 试样涂层的磨损体积最小。这与图 8 中的显微硬度和图 9(a)中的摩擦系数曲线结果相吻合。

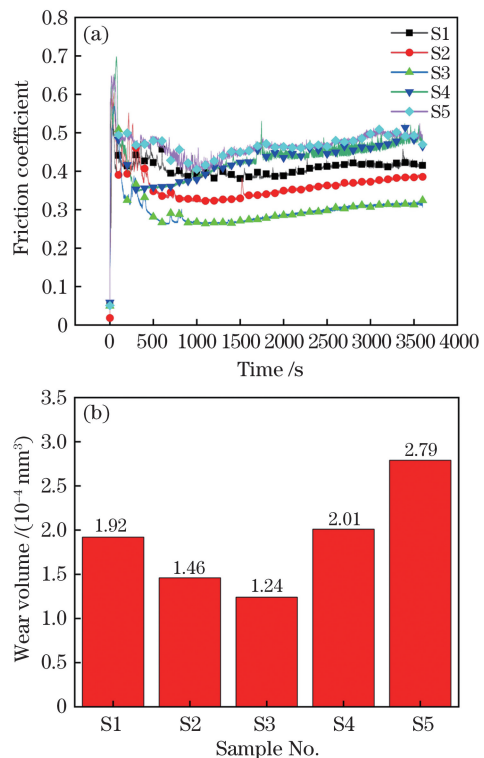


图 9 熔覆层的耐磨性能。(a)摩擦系数;(b)磨损体积
Fig. 9 Wear resistance performances of cladding layer.

(a) Friction coefficient; (b) wear volume

图 10 所示为 S1、S3 和 S5 试样的熔覆层顶部磨损痕的 SEM 照片,可以看出,不同 CNTs 含量试样的

熔覆层的摩擦磨损特性呈现明显差异。S1 试样的磨痕表面最粗糙,存在许多硬质相磨屑和平行的沟槽,这是由于在磨损载荷的作用下,部分硬质相颗粒发生脱落形成磨屑,在摩擦副与磨损表面的相对运动过程中,磨屑迫使摩擦表面发生塑性变形,形成一道道沟槽。因此 S1 试样的磨损机制为典型的磨料磨损。当添加 0.5% 质量分数的 CNTs 后,如图 10(b)所示,S3 试样的磨损表面较为光滑,仅有浅浅的沟槽和少量磨屑,这说明该试样的磨损机制为轻微的磨粒磨损。这表明适量的 CNTs 起到了自润滑的作用,能有效改善涂层的摩擦学性能。随着 CNTs 含量的继续增加,如图 10(c)所示,磨损表面粘附着大量的磨屑,并且出现了局部脱落。这是由于在滑动摩擦过程中,摩擦副与涂层表面接触区发生金属粘着,在随后的相对滑动中,粘着处发生了撕裂,形成了凹陷。而撕裂的磨屑被带至涂层表面其他区域,又由于承受摩擦副挤压载荷的作用,磨屑粘附在磨损表面。这说明该涂层的磨损机制为严重的粘着磨损。

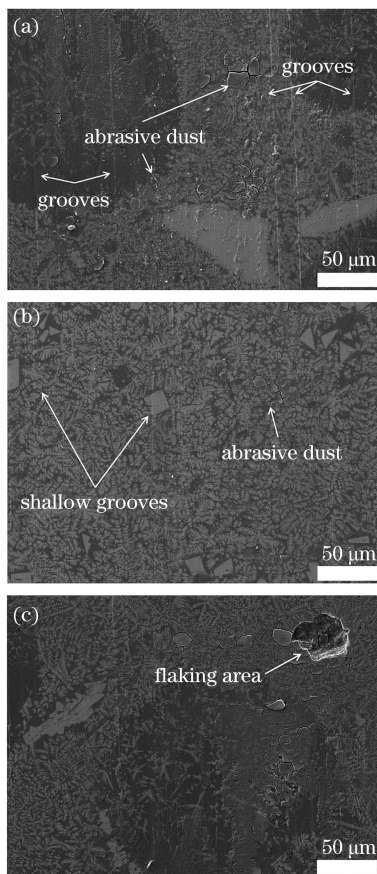


图 10 不同试样熔覆层的磨损表面的 SEM 图像。

(a)S1;(b)S3;(c)S5

Fig.10 SEM images of worn surfaces in cladding layers of different samples. (a) S1; (b) S3; (c) S5

4 结 论

采用激光熔覆技术在 45 钢表面成功制备了添加 CNTs 的 Ni60A/WC 复合涂层,对比研究了不同 CNTs 含量(质量分数为 0、0.25%、0.5%、0.75%、1%)对 Ni60A/WC 复合涂层相组成、显微组织、显微硬度和摩擦性能的影响,得出了以下结论。

1) 五种试样涂层由 Ni-Cr-Fe 固溶体和 WC、 W_2C 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 $Cr_{23}C_6$ 、 B_4C 等硬质相组成。添加 CNTs 后,复合涂层的物相组成没有发生明显变化。但是添加适量的 CNTs 能细化熔覆层的显微组织,促进硬质相的均匀分布。

2) 随着 CNTs 含量的增加,复合涂层的显微硬度和摩擦性能呈现先升高后降低的趋势。这与熔覆层显微组织的细化和硬质相的均匀分布有密切关系。

3) 在五组试样涂层中,添加 CNTs 质量分数为 0.5% 的 S3 试样涂层的显微硬度最高,达到了 1100 HV,较未添加 CNTs 的 S1 试样涂层提升了 10%。此外,CNTs 具有优良的自润滑性能,起到了一定的减摩作用,提升了涂层的摩擦性能。其中,S3 试样涂层的摩擦性能较为突出,其摩擦系数和磨损体积分别为 0.3 和 $1.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ 。

参 考 文 献

- [1] Chen J F, Li X P, Xue Y P. Friction and wear properties of laser cladding Fe901 alloy coating on 45 steel surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(5): 0502001.
陈菊芳, 李小平, 薛亚平. 45 钢表面激光熔覆 Fe901 合金的摩擦磨损性能[J]. 中国激光, 2019, 46(5): 0502001.
- [2] Sun N, Fang Y, Zhang J Q, et al. Effect of WC-¹²Co addition on microstructure and wear resistance of Inconel 625 matrix composites prepared by laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602106.
孙宁, 方艳, 张家奇, 等. WC-¹²Co 添加量对激光熔覆 Inconel 625 基复合材料微观组织和耐磨性能的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602106.
- [3] Hu D W, Liu Y, Chen H, et al. Microstructure and properties of laser cladding Ni-based WC coating on Q960E steel[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602120.
胡登文, 刘艳, 陈辉, 等. Q960E 钢激光熔覆 Ni 基 WC 涂层组织及性能[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602120.

- [4] Jiang G Y, Xie J L, Pang M, et al. Microstructure and properties of Ni-based WC alloy by laser cladding of compacted graphite cast iron [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(15): 151404.
江国业, 谢金蕾, 庞铭, 等. 蠕墨铸铁激光熔覆镍基 WC 合金组织及性能表征 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(15): 151404.
- [5] Zhang M Y, Li M, Chi J, et al. Effect of Ti on microstructure characteristics, carbide precipitation mechanism and tribological behavior of different WC types reinforced Ni-based gradient coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 374: 645-655.
- [6] Song X L, Lei J B, Xie J C, et al. Microstructure and electrochemical corrosion properties of nickel-plated carbon nanotubes composite Inconel718 alloy coatings by laser melting deposition [J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 119: 105593.
- [7] Wang L Z, Chen T, Wang S. Microstructural characteristics and mechanical properties of carbon nanotube reinforced AlSi10Mg composites fabricated by selective laser melting [J]. *Optik*, 2017, 143: 173-179.
- [8] Vasanthakumar K, Karthiselva N S, Chawake N M, et al. Formation of TiC_x during reactive spark plasma sintering of mechanically milled Ti/carbon nanotube mixtures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 829-841.
- [9] Radhamani A V, Lau H C, Kamaraj M, et al. Structural, mechanical and tribological investigations of CNT-316 stainless steel nanocomposites processed via spark plasma sintering [J]. *Tribology International*, 2020, 152: 106524.
- [10] Pascu A, Stanciu E M, Croitoru C, et al. Pulsed laser cladding of NiCrBSiFeC hardcoatings using single-walled carbon nanotube additives [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2019, 2019: 1-12.
- [11] Ye Z Y, Li J N, Liu L Q, et al. Microstructure and wear performance enhancement of carbon nanotubes reinforced composite coatings fabricated by laser cladding on titanium alloy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 139: 106957.
- [12] Wang J Y. Investigation on electromagnetic wave absorbing properties of the carbon nanotubes [D]. Changsha: Hunan University, 2005.
汪洁洋. 碳纳米管对电磁波吸收特性的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2005.
- [13] Zhuang J, Gu D D, Xi L X, et al. Preparation method and underlying mechanism of MWCNTs/Ti6Al4V nanocomposite powder for selective laser melting additive manufacturing [J]. *Powder Technology*, 2020, 368: 59-69.
- [14] Wang X Y, Zhou S F, Dai X Q, et al. Evaluation and mechanisms on heat damage of WC particles in Ni60/WC composite coatings by laser induction hybrid cladding [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 64: 234-241.
- [15] Li D Y, Cui X F, Yuan C F, et al. Effect of Ni modified graphene on microstructure and properties of Ni60 composite coatings prepared by laser cladding [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 136: 106756.
- [16] Hu D W, Liu Y, Chen H, et al. Microstructure and wear resistance of Ni-based tungsten carbide coating by laser cladding on tunnel boring machine cutter ring [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 404: 126432.
- [17] Li M Y, Zhang Q, Han B, et al. Microstructure and property of Ni/WC/La₂O₃ coatings by ultrasonic vibration-assisted laser cladding treatment [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 125: 105848.
- [18] Li F Q, Feng X Y, Chen Y B. Influence of WC content on microstructure of WC/Ni60A laser cladding layer [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(4): 0403009.
李福泉, 冯鑫友, 陈彦宾. WC 含量对 WC/Ni60A 激光熔覆层微观组织的影响 [J]. *中国激光*, 2016, 43(4): 0403009.
- [19] Zhou S W, Xu T, Hu C, et al. A comparative study of tungsten carbide and carbon nanotubes reinforced Inconel 625 composite coatings fabricated by laser cladding [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 140: 106967.
- [20] Zhang B C, Bi G J, Chew Y, et al. Comparison of carbon-based reinforcement on laser aided additive manufacturing Inconel 625 composites [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 490: 522-534.
- [21] Huang X, Zhang J C, Cheng Y, et al. Effect of h-BN addition on the microstructure characteristics, residual stress and tribological behavior of WC-reinforced Ni-based composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 405: 126534.
- [22] Zhou J Z, He W Y, Xu J L, et al. Strengthening mechanism and wear resistance of Al₂O₃/Fe901 composite coating prepared by laser cladding [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(5): 0514001.
周建忠, 何文渊, 徐家乐, 等. 激光熔覆 Al₂O₃/Fe901 复合涂层的强化机制及耐磨性 [J]. *光学学报*, 2019, 39(5): 0514001.
- [23] Shu D, Cui X X, Li Z G, et al. Microstructure and friction and wear property of nano-WC reinforced Ni-based coating [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*,

2020, 57(21): 211401.

疏达, 崔祥祥, 李铸国, 等. 纳米 WC 增强 Ni 基涂层组织及摩擦磨损性能 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(21): 211401.

- [24] Wang X J, Yan Y L. Microstructure and properties of laser cladding 316L stainless steel coating assisted by magnetic field [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(23): 231401.

王新军, 闫迎亮. 磁场辅助激光熔覆 316L 不锈钢涂

层的微结构及性能 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 231401.

- [25] Zhang R, Ren F, Yang Y F, et al. High-temperature oxidation characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoNiCrAlY}$ coating obtained via laser cladding [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(17): 171408.

张瑞, 任盼, 阳颖飞, 等. 激光熔覆 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CoNiCrAlY}$ 涂层的高温氧化特性 [J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(17): 171408.

Effect of Carbon Nanotubes Content on Microstructure and Properties of Laser Cladded Ni-Based Composite Coating

Zhang Jiacheng, Jiang Jibin, Huang Xu^{*}, Lian Guofu, Chen Changrong,
Feng Meiyang, Zhou Mengning

School of Mechanical & Automotive Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou, Fujian 350118, China

Abstract

Objective The 45 steel is widely used in the manufacture of gears, connecting rods, pistons, and other mechanical parts due to its good cold/hot workability, high strength, good toughness, and low price. However, the 45 steel cannot meet the requirements in the fields of mining machinery, petroleum exploration, and marine engineering because of the harsh working environment. Thus, the surface modification technologies are usually adopted to strengthen the surface of the 45 steel. Among them, laser cladding is a promising technology. The cermet coating prepared by laser cladding can significantly improve the properties of the surface. Among many cladded materials, the Ni60A/WC composite coating has been widely used because of its high hardness and good wear resistance. However, it also has some problems such as the uneven distribution of hard phase and insufficient lubrication property. Therefore, in this study, based on the characteristics of high melting points and the excellent self-lubricating property of carbon nanotubes (CNTs), the Ni-based wear-resistant coatings with different contents of CNTs are prepared on the surfaces of 45 steel by laser cladding, and the results show that the hardness and wear resistance of the Ni60A/WC composite coating are significantly improved. This work provides a reference for the preparation of Ni-based composite coatings with excellent properties.

Methods The 45 steel with dimension of 40 mm × 20 mm × 10 mm is used as the substrate on which Ni60A, WC, and CNTs are used as cladding powders. As for the Ni60A and WC powders, their particle sizes are 48-106 μm and 100 μm, respectively. Before laser cladding, CNTs are first dispersed by ultrasonic wave. Then the Ni60A and WC powders are added into CNTs dispersions with different contents according to the designed ratio and subsequently stirred by magnetic force at the speed of 500 r/min for 30 min. After magnetic stirring, the ball milling is carried out with planetary ball mill at a milling speed of 275 r/min, a mass ratio of grinding ball to material of 3:1, and milling time of 1 h. After ball milling, the mixed powder is dried, and the 5% mass fraction polyvinyl alcohol (PVA) binder is added and preplaced on the surface of the substrate. The thickness of the preplaced coatings is approximately 1 mm. Finally, the laser cladding experiment is carried out under the process parameters of 1500 W laser power, 5 mm/s scanning speed, and 10 mm defocusing distance, in which the microstructure of the cladding layer is observed by scanning electron microscope, the composition of the cladding layer is analyzed by energy dispersive spectrometry, the phase of the cladding layer is analyzed by X-ray diffraction, the microhardness from the top of the cladding layer to the substrate is measured by a microhardness tester, and the wear resistance of the coating layer is tested by tribometer under dry friction conditions.

Results and Discussions The cladding layer has good metallurgical bonding with the substrate. The results show that the addition of CNTs improves the laser absorption characteristics of the powder, increases the dilution ratio,

enhances the convection in the molten pool, and forms Marangoni flow from the center to the periphery of the molten pool under the effect of surface tension, which promotes the uniform distribution of hard phase in the cladding layer (Fig. 3). As the content of CNTs increases, the microhardness of the cladding layer first increases and then decreases. When an appropriate amount of CNTs is added, the CNTs possessing a high melting point, play the role of heterogeneous nucleation and improve the nucleation probability. Thus, the coarse dendrite structure in the cladding layer is obviously refined, the spacing between adjacent dendrites becomes smaller, and the dendrites are closer to each other (Fig. 7). The refinement of grains hinders the movement of dislocations and improves the microhardness of the cladding layer. When the mass fraction of CNTs is 0.5%, the microhardness of the cladding layer reaches 1100 HV, which is 10% higher than that of the cladding layer without CNTs (Fig. 8). With the increase of CNTs content, the friction coefficient and wear volume of the cladding layer first decrease and then increase. Due to the improvement of the hardness of the cladding layer and the excellent self-lubricating property of CNTs, the friction coefficient is 0.3 and the wear volume is $1.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ when the mass fraction of CNTs is 0.5%. Compared with that of the coating layer without CNTs, the wear volume here is reduced by 35% (Fig. 9).

Conclusions In this study, the Ni60A/WC composite coatings with different contents of CNTs are successfully prepared on the surface of 45 steel by laser cladding. The results show that the five coatings are composed of Ni-Cr-Fe solid solution and hard phases such as WC, W_2C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , and B_4C . Adding an appropriate amount of CNTs promotes the uniform distribution of hard phase, refines the microstructure of cladding layer, and greatly improves the microhardness of cladding layer. When 0.5% mass fraction CNTs are added, the microhardness reaches 1100 HV, the friction coefficient decreases to 0.3, and the wear volume decreases to $1.24 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$, indicating CNTs have excellent self-lubricating properties and Ni-based composite coatings with excellent properties can be prepared by adding an appropriate amount of CNTs.

Key words laser technique; laser cladding; carbon nanotubes; Ni-based coating; wear resistance