

# 激光与光电子学进展

## 石墨烯对激光熔覆 Ti-C-Nb 增强 Ni 基涂层组织与性能的影响

张宇鹏<sup>1</sup>, 王永东<sup>1\*</sup>, 徐刚<sup>2</sup>, 宫书林<sup>1</sup>, 汤明日<sup>1</sup>, 王磊<sup>1</sup>

<sup>1</sup>黑龙江科技大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150022;

<sup>2</sup>上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620

**摘要** 采用激光熔覆技术对 Ti-C-Nb 和 Ti-C-Nb-石墨烯两种体系粉末进行熔覆试验。利用 X 射线衍射 (XRD) 和背散射电子 (BSE) 成像等手段分析涂层的显微组织, 测试显微硬度, 并分析强化机理。涂层微观组织和物相分析表明, 涂层与基体呈冶金结合, 涂层组织由  $\gamma$ -Ni、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、TiC 和 (Ti, Nb)C 颗粒相组成, 涂层内部的硬质陶瓷相呈明显的梯度分布, 表层较多。TiC 和 (Ti, Nb)C 颗粒相弥散分布在  $\gamma$ -Ni 的晶界和晶内。石墨烯的加入能显著细化晶粒, 使颗粒相均匀分布, 同时还可以显著提高涂层的显微硬度。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 石墨烯; TiC 和 (Ti, Nb)C; 显微形貌; 显微硬度

中图分类号 TG117.3

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0114002

### Effect of Graphene on Microstructure and Properties of Laser Cladding Ti-C-Nb-Reinforced Ni-Based Coating

Zhang Yupeng<sup>1</sup>, Wang Yongdong<sup>1\*</sup>, Xu Gang<sup>2</sup>, Gong Shulin<sup>1</sup>, Tang Mingri<sup>1</sup>, Wang Lei<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Heilongjiang University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150022, China;

<sup>2</sup>School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

**Abstract** Laser cladding experiments were performed on Ti-C-Nb and Ti-C-Nb-graphene powders. The microstructure, microhardness, and strengthening mechanism of the coatings were analyzed using X-ray diffraction (XRD) and backscattered electron (BSE) imaging. The microstructural and phase analyses of the coating show that the coating is metallurgically bonded to the substrate. Moreover, the microstructure of the coating is composed of  $\gamma$ -Ni,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , TiC, and (Ti, Nb)C granular phases. TiC and (Ti, Nb)C particles are dispersed in the  $\gamma$ -Ni grain boundaries and in the grains. The addition of graphene can remarkably refine the grain size and facilitate an evenly distributed particle phase. Furthermore, the microhardness of the coating can be improved remarkably.

**Key words** laser technique; laser cladding; graphene; TiC and (Ti, Nb)C; micromorphology; microhardness

## 1 引言

近年来, 表面涂层技术快速发展, 主要有热喷

涂技术、电镀和化学镀、气相沉积技术、高能束熔覆 (激光熔覆、等离子熔覆)。其中, 激光熔覆是采用高能量激光束在已选定的工件表面熔覆一层具有

收稿日期: 2021-03-22; 修回日期: 2021-04-09; 录用日期: 2021-04-12

基金项目: 黑龙江省自然科学基金 (E2018054)、黑龙江省教育厅基本业务费 (2020-KYYWF-0699, 2020-KYYWF-0697)、哈尔滨市科技创新人才资助项目 (2017RAQXJ010)、研究生创新科研基金项目 (YJSCX2021-103HKD)

通信作者: \*wyd04@163.com

特殊性能的熔覆层,达到改善其表面性能的工艺<sup>[1]</sup>。激光熔覆具有稀释率低、能量密度高、组织致密、熔覆层尺寸和位置可精确控制、涂层与母材形成冶金结合、连接强度高等特点<sup>[2]</sup>。

激光熔覆自熔性合金涂层包括 Ni 基、Co 基、Fe 基自熔性合金涂层,但是在环境恶劣的条件下较难应用。为解决这个问题,一些微米级的硬质颗粒和陶瓷颗粒被引入到增强复合涂层中<sup>[3-4]</sup>。Zhou 等<sup>[5]</sup>采用激光熔覆技术成功地制备 (Ti,W)C 颗粒增强 Ni50 复合涂层。熔池复合化学反应合成了一系列化合物,如 (Fe,Ni)、(Ti,W)C 和  $M_{23}C_6$ 。通过控制球磨过程,研究激光复合涂层的组织演变,控制原位金属陶瓷颗粒的生长和共晶组织的形态。粉末细化对增强相和共晶微观组织的生长行为有很大影响。当球磨纯钛和纯钨粉时,陶瓷颗粒的形状由细小颗粒变为团块,激光熔覆后出现网状共晶组织,但网孔较大,晶粒增强相较明显。熔覆层的显微硬度明显高于基体,增强相的析出起到弥散强化的作用,提高了涂层的显微硬度。涂层的磨损机制主要是黏着磨损。陈菊芳等<sup>[6]</sup>采用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 Fe901 熔覆层,物相组成主要为马氏体和 CrFeB、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 金属间化合物,熔覆层 (718 HV) 的显微硬度远高于基体 (269 HV)。摩擦系数和耐磨性得到了明显的改善,主要磨损机制为磨粒磨损、疲劳磨损和氧化磨损。

石墨烯的结构是单层或多层碳原子紧密排列成二维蜂窝状晶格,具有超薄性、高强度、超导性、润滑性和耐腐蚀性等优良性能<sup>[7]</sup>。Geng 等<sup>[8]</sup>采用激光熔覆技术在 40CrNi2Si2MoV 钢基体上制备了不同加入量的镍基合金涂层。研究了石墨烯对镍基合金涂层组织和性能的影响。熔覆层主要由  $\gamma$ -Ni、Ni<sub>3</sub>B 和 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 相组成。随着石墨烯加入量的增加,凝固组织得到细化,共晶和碳化物的体积分数增加,稀释率逐渐降低,当石墨烯的添加体积分数为 0.5% 时,其硬度高,耐磨性好。何松亚等<sup>[9]</sup>采用激光熔覆技术在 A3 钢表面制备碳纤维增强 316L 不锈钢,通过对显微结构、显微硬度和耐磨性的研究,发现碳纤维增强 316L 不锈钢主要由 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、 $\gamma$ -Fe 和  $\alpha$ -Fe 组成,当激光扫描速度为 12 mm/s,时耐磨性最好,提高了约 25.3%。

本文以 Q235 钢作为基体,以 Ni60A、Ti、Nb、石墨和石墨烯为熔覆原料,采用激光束为热源,在 Q235 钢表面原位合成 TiC 增强 Ni 基复合涂层,研究石墨烯对激光熔覆 Ti-C-Nb 涂层的显微组织结

构、显微硬度的影响。

## 2 试验方法

### 2.1 试验材料

本试验所用基体材料为热轧状态的 Q235 钢,尺寸为 100 mm×50 mm×10 mm。基体待涂覆面采用砂轮除锈,用丙酮将表面的油污和杂质清理干净,烘干待用。熔覆材料选用 Ni60A、Ti、Nb、石墨和石墨烯的混合粉末,粉末的粒度采用 200 目。Ni60A 合金粉末化学成分见表 1。

表 1 Ni60A 合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ni60A alloy powder

Element	Cr	B	Si	Fe	C	Ni
Mass fraction /%	16	3.5	4.5	≤15	0.8	Balance

### 2.2 合金粉末设计

利用 AB265-S 型双量程分析天平量取 4 组粉末,每组 20 g。各组粉末配比按表 2 进行分配。

表 2 合金粉末成分配比(质量分数)

Table 2 Composition ratio of alloy powder (mass fraction)

Number	unit: %				
	Ni60A	C	Ti	Nb	Graphene
G1	80	4	12	4	0
G2	80	4	11	4	1
G3	80	4	10	4	2
G4	80	4	9	4	3

### 2.3 涂层制备

用 PMQW 系列全方位行星式球磨机对各组粉末进行球磨,球料比为 2:1,球磨时间为 1 h,转速为 350 r/min,其目的是混分均匀。取适量粉末于培养皿中,与胶水均匀混合成糊状,然后涂在预处理好的 Q235 钢基体表面,厚度为 1 mm。在 D2F-6020 型真空干燥箱中 140 °C 非真空下烘干。利用 YLS-3000 型机器人激光设备组对试样行熔覆试验。激光功率为 2000 W,扫描速度为 8 mm/s,光斑直径为 3 mm,离焦量为 10 mm。

### 2.4 显微组织测试

利用 DK7725 型电火花数控线切割机床对熔覆后的板进行线切割。切两块 10 mm×10 mm×10 mm 的试样块,分别进行显微硬度测试、X 射线衍射 (XRD) 及扫描电子显微镜背散射 (BSE) 试验。XRD 试验参数为 4 °/min,起始角度为 20°,终止角度为 100°。用 FEI 公司 QUANTN200 型扫描电镜观察组织形貌,并用能谱分析仪分析涂层的化学成分。

### 2.5 显微硬度测试

利用 HVST-1000 型显微硬度计从涂层表面到母材依次进行显微硬度测试。每处平行打三个点后取平均值,每两点间相距 0.25 mm。显微硬度计的载荷为 2.942 N,加载时间为 10 s。

## 3 分析与讨论

### 3.1 激光熔覆涂层宏观形貌

从图 1 可以看出,涂层表面个别区域存在气孔,

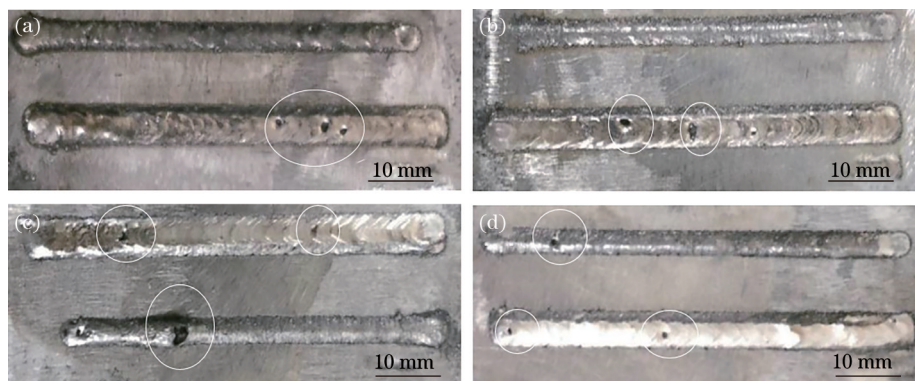


图 1 激光熔覆涂层宏观形貌。(a)无石墨烯;(b)1%石墨烯;(c)2%石墨烯;(d)3%石墨烯

Fig. 1 Macro morphology of laser cladding coating. (a) Free graphene; (b) 1% graphene; (c) 2% graphene; (d) 3% graphene

### 3.2 涂层物相分析及能谱分析

熔覆涂层 X 射线衍射分析表明,各涂层的衍射图谱中,均出现了  $\gamma$ -Ni、 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  和 TiC 三个衍射峰,图 2 为涂层的 X 射线衍射图谱。石墨烯加入后,其相组成并没有发生变化,表明石墨烯在激光熔覆的过程中发生了溶解,在  $42^\circ\sim 45^\circ$  的范围内加入 3% 石墨烯的涂层,衍射峰强度明显偏高,这是因为加入石墨烯的含量增加,导致碳含量的增加,生成的碳化物增多。

图 3 为激光熔覆涂层不同物相和颗粒相的能谱

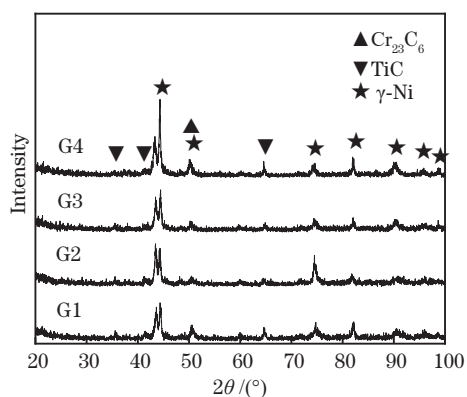


图 2 涂层的 X 射线衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the coating

在熔覆前端、中部和尾部均有气孔出现。其原因为:熔覆涂层的前端和尾部遇空气的接触面积较大,冷却速度较快,熔池冷却凝固的时间较短,气体来不及逸出而留在固态的熔覆层之中。涂层中部出现气孔的原因可能为:起黏合作用的胶水过量,烘干后涂覆层粉末之间留有间隙,又由于激光熔覆涂层的冷却速度较快,涂层内部产生的气体来不及溢出,留在涂层内部形成气孔。

分析。表 3 为图 4(a)~(c)能谱分析各相对应的化学成分的质量分数。表 4 为图 4(a)~(c)能谱分析位置对应各相的化学成分的原子数分数。

从图 3 可以看出,激光熔覆涂层中,对不同位置的物相和颗粒相进行能谱分析,能谱分析位置 1 的主要成分为 Ni 和 Fe,能谱分析位置 2 的主要成分为 Ni、Fe、Cr 和 C,能谱分析位置 3(颗粒相)的主要成分为 C、Ti 和 Nb。结合 XRD 物相分析可以判定,能谱分析位置 1 的物相为  $\gamma$ -Ni,能谱分析位置 2 的物相为  $\gamma$ -Ni 和  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 。从表 3 和表 4 中可以看出,激光熔覆过程中 Nb 固溶到 TiC 颗粒相中,代替 Ti 的位置,与 Ti 和 C 元素形成了 (Ti,Nb)C 化合物<sup>[10]</sup>,在熔池中,熔池的流动促进了元素的重新分布,减少了熔池中每个区域元素含量的差异。由于 C 元素与 Nb 元素的亲和力较强,因此 (Ti,Nb)C 会在熔池中形成<sup>[11]</sup>。即能谱分析位置 3(颗粒相)的物相为 TiC 和 (Ti,Nb)C。

### 3.3 复合涂层界面形貌特征

图 4 为激光熔覆复合涂层界面的 BSE 形貌照片。从图中可以看出,单道涂层厚度大约为 1.2 mm。颗粒相弥散地分布在涂层中。涂层与基体之间有一条白亮带,呈良好的冶金结合。

图 5 为含 2% 石墨烯涂层横截面的能谱线扫

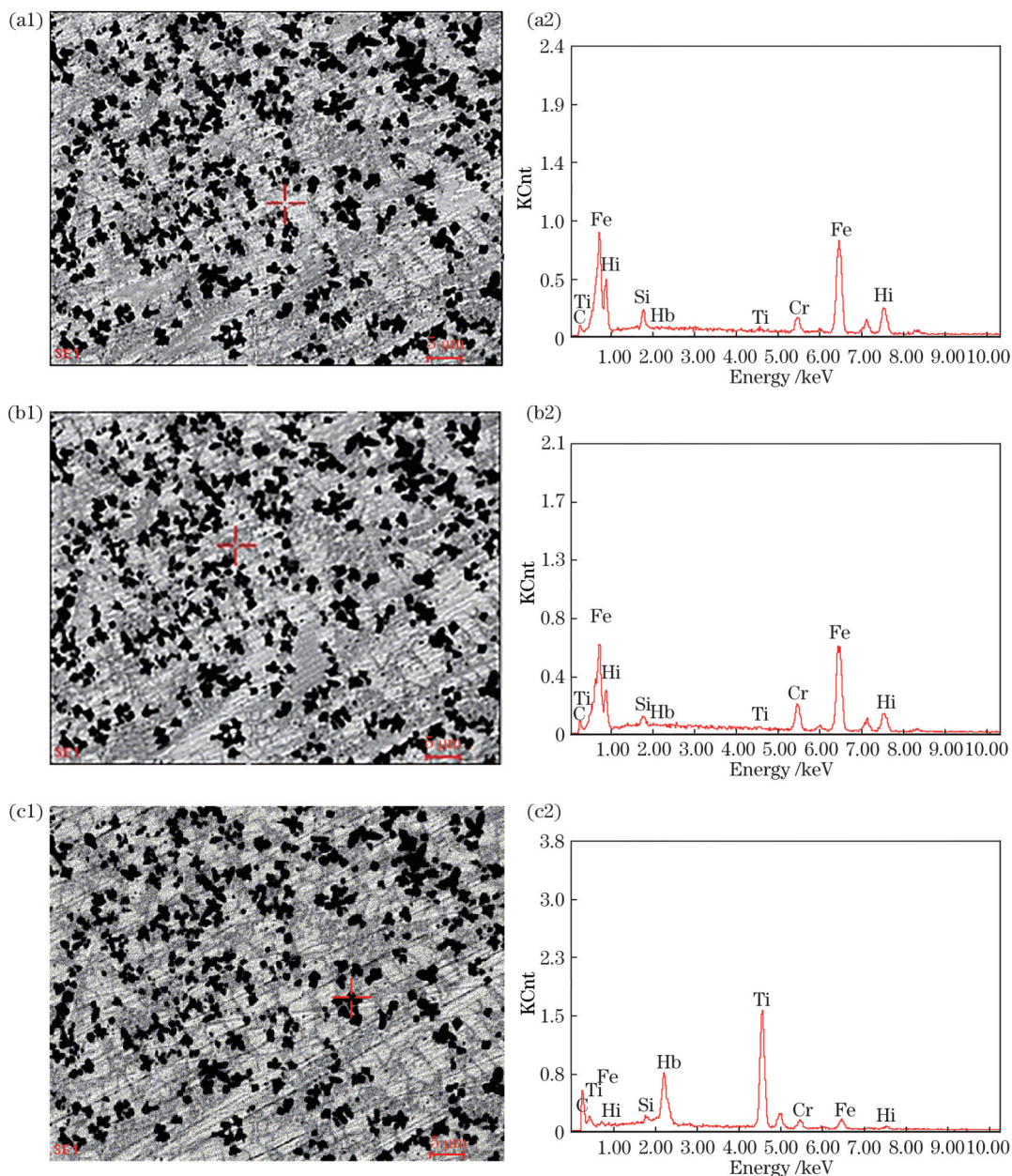


图 3 涂层的能谱分析位置。(a)位置 1; (b)位置 2; (c)位置 3

Fig. 3 Position of energy spectrum analysis for coating. (a) Position 1; (b) position 2; (c) position 3

表 3 不同物相化学成分(质量分数)

Table 3 Chemical composition of different phases (mass fraction) unit: %

Position	C	Si	Nb	Ti	Cr	Fe	Ni
P1	6.02	2.29	0.19	0.65	5.37	55.89	29.58
P2	7.02	1.4	0	0.89	10.04	58.25	22.41
P3	25.14	0.92	16.03	41.14	4.62	8.39	3.75

表 4 不同物相化学成分(原子数分数)

Table 4 Chemical composition of different phases (atomic fraction) unit: %

Position	C	Si	Nb	Ti	Cr	Fe	Ni
P1	22.73	3.70	0.09	0.62	4.68	45.35	22.83
P2	25.74	2.20	0	0.81	8.50	45.94	16.81
P3	60.49	0.95	4.99	24.82	2.57	4.34	1.85

描。从线扫描可以看出, Q235 基体含有 C、Fe、Cr、Si、Ni 等元素, 而涂层主要含有 C、Nb、Ti、Cr、Fe、Ni 等元素, 说明基体和涂层之间发生了元素的扩散。根据上述分析可知, Ti-C-Nb 和 Ti-C-Nb-石墨烯涂

层以  $\gamma$ -Ni 为基体, C 主要和 Ti、Cr 形成化合物 TiC 和  $Cr_{23}C_6$ , 而 Nb 固溶到 TiC 颗粒中, 形成 (Ti, Nb)C 化合物。

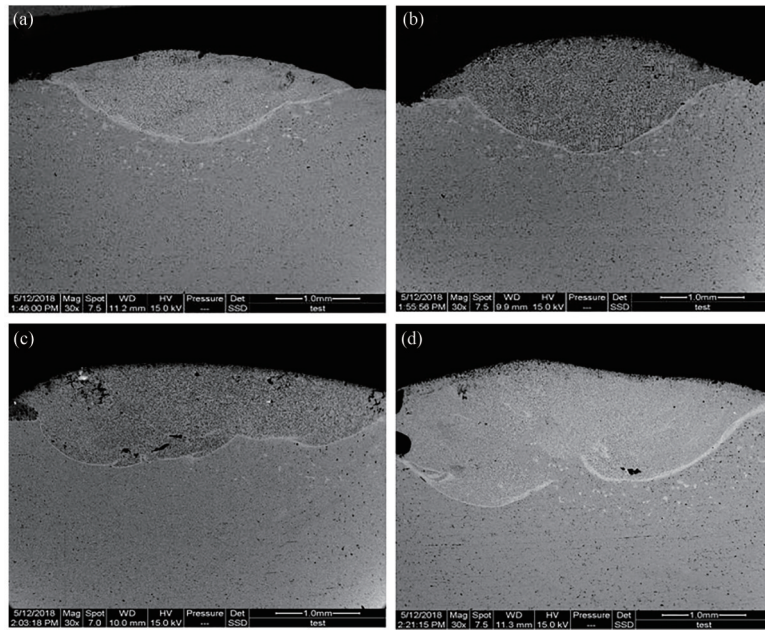


图 4 涂层界面BSE形貌照片。(a)无石墨烯;(b) 1%石墨烯;(c) 2%石墨烯;(d) 3%石墨烯

Fig. 4 BSE morphology of coating interface. (a) Free graphene; (b) 1% graphene; (c) 2% graphene; (d) 3% graphene

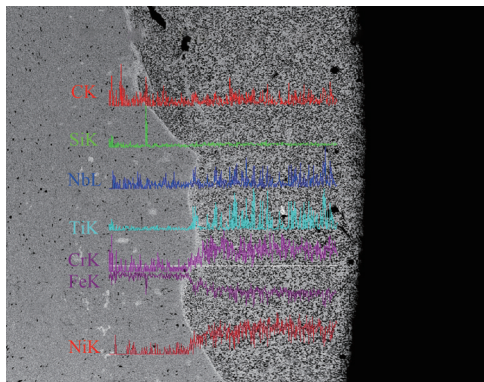


图 5 涂层横截面线扫描

Fig. 5 Cross-sectional line scanning of coating

### 3.4 Ti-C-Nb 涂层内部组织形貌特征

图 6 为 Ti-C-Nb 涂层横截面的 BSE 形貌照片。从图中可以看出,涂层内部 TiC 和 (Ti, Nb) C 颗粒均匀分布于  $\gamma$ -Ni 枝晶晶内和晶界上,从涂层底部到上部,颗粒相越来越多,并在部分区域发生了团聚现象。涂层结晶从熔池边界开始,并依附在附近半熔化的 Q235 母材晶粒的表面进行非自发形核,以柱状晶的形式由半熔化的 Q235 母材晶粒向涂层中心生长,随后由于结晶的最优结晶取向,发生竞争生长。由图 6 可知激光熔覆复合涂层界面处为平面晶,随晶体向涂层中心生长,固-液界面的温度梯度减小,结晶速度增大,溶质含量也增多,颗粒相弥散分布在涂层内部<sup>[12]</sup>。



图 6 Ti-C-Nb 涂层横截面 BSE 照片。(a)涂层底部;(b)涂层中部;(c)涂层上部

Fig. 6 BSE photo of Ti-C-Nb coating cross section. (a) Bottom part of coating; (b) middle part of coating; (c) top part of coating

### 3.5 Ti-C-Nb-石墨烯涂层内部组织形貌特征

图 7 为激光熔覆 Ti-C-Nb-石墨烯涂层横截面底部 BSE 形貌照片。从图中可以清楚地观察到深色碳

化物颗粒,因为他们含有低原子序数的碳元素。各涂层中的 TiC 和 (Ti, Nb)C 颗粒均匀分布于  $\gamma$ -Ni 奥氏体枝晶晶内和晶界上,涂层中 TiC 和 (Ti, Nb)C 颗

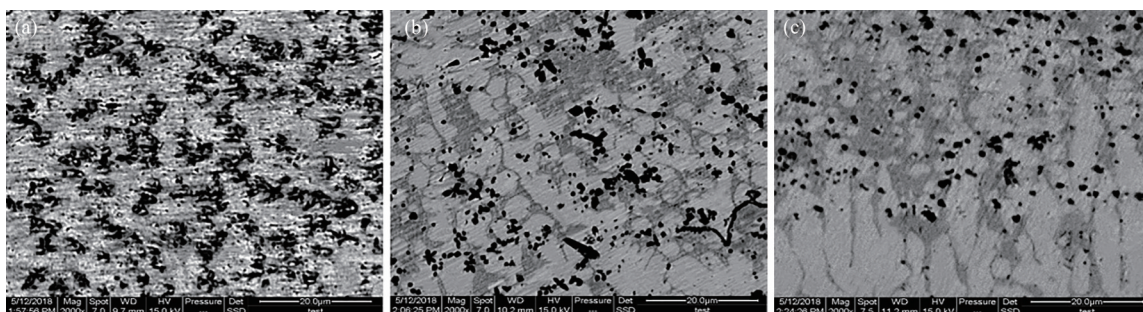


图 7 Ti-C-Nb-石墨烯涂层横截面底部BSE照片。(a) 1% 石墨烯;(b) 2% 石墨烯;(c) 3% 石墨烯  
 Fig. 7 BSE photo of Ti-C-Nb-graphene at bottom of Ti-C-Nb-graphene coating cross section. (a) 1% graphene;  
 (b) 2% graphene; (c) 3% graphene

粒相发生了偏聚,这是由于单位体积内TiC和(Ti,Nb)C的颗粒数目较多,限制了TiC和(Ti,Nb)C的生长空间,使TiC和(Ti,Nb)C无法充分长大,其凝固生长形态为不规则的粒状,并且有部分不规则的粒状TiC和(Ti,Nb)C聚集长大合并<sup>[13]</sup>。随石墨烯含量的增加,TiC和(Ti,Nb)C颗粒尺寸明显减小。

图8为激光熔覆Ti-C-Nb-石墨烯涂层横截面中部BSE形貌照片。随石墨烯含量的增加,TiC和(Ti,Nb)C颗粒相得到明显的细化,分布更加均匀,这主要与石墨烯在熔池中的运动有关。低密度的石墨烯在对流作用下会在熔池中上升,随石墨烯含量的增加,石墨烯之间的碰撞几率就会增加,石墨

烯的上升速率降低,有利于其反应产物的均匀分布。在涂层中心附近,固-液界面前方液相中温度梯度较小,液相中会形成很大的成分过冷区,此处结晶速度达到最大,溶质含量较高,液相中的成分过冷显著,碳化物与液固界面的相互作用也是决定碳化物微观分布的关键因素,TiC和(Ti,Nb)C位于 $\gamma$ -Ni奥氏体枝晶晶内和晶界上,表明碳化物被液固界面捕捉,这也有利于碳化物的均匀分布<sup>[14]</sup>。

图9为激光熔覆Ti-C-Nb-石墨烯涂层横截面上部BSE形貌照片。从图中可以看出,含1%石墨烯的涂层中TiC和(Ti,Nb)C颗粒相发生偏聚,且颗粒相的尺寸较大,但是随石墨烯含量的增加,颗粒

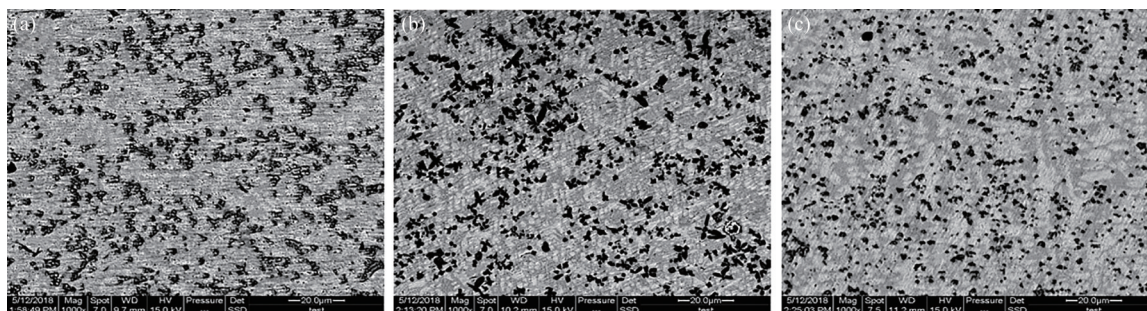


图 8 Ti-C-Nb-石墨烯涂层横截面中部BSE照片。(a) 1% 石墨烯;(b) 2% 石墨烯;(c) 3% 石墨烯  
 Fig. 8 BSE photo of Ti-C-Nb-graphene at middle of coating cross section. (a) 1% graphene; (b) 2% graphene; (c) 3% graphene

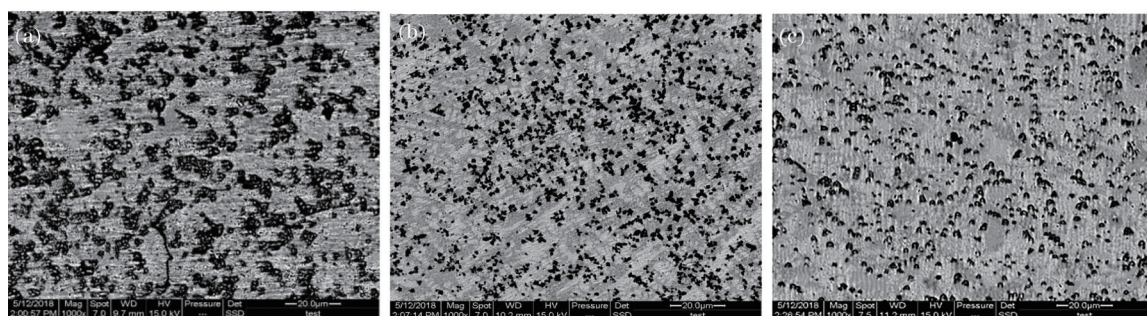


图 9 Ti-C-Nb-石墨烯涂层横截面上部BSE照片。(a) 1% 石墨烯;(b) 2% 石墨烯;(c) 3% 石墨烯  
 Fig. 9 BSE photo of Ti-C-Nb-graphene at top of coating cross section. (a) 1% graphene; (b) 2% graphene; (c) 3% graphene

相的分布变得均匀,颗粒尺寸也变得细小。这是因为石墨烯在激光熔覆的过程中发生熔解,并形成碳化物,熔解过程中会从熔池内部吸收热量,使石墨烯周围和熔液之间形成温度梯度,产生相对温度和成分的变化。而结晶过程中,成分起伏和能量起伏是熔液结晶的两个必要条件,所以石墨烯熔解形成的成分起伏和能量起伏,一定程度上增加了熔池的形核率,进而有利于复合涂层中的晶粒细化<sup>[14]</sup>。石墨烯是厚度仅为一个碳原子直径大小的二维原子层,原子之间依靠C—C共价键连接,且石墨烯属于纳米尺寸,具有较高的表面能,所以碳原子具有较高的活性以及较快的扩散速度。和普通的石墨相比,石墨烯的熔点会稍偏低,在激光熔覆过程中,激光束的能量很强,石墨烯处于亚稳定状态,极易发生熔解,并与涂层中的合金粉末形成碳化物。同时,片状的石墨烯不是一个平整的面,其表面存在许多褶皱,使得石墨烯具有一定的弹性,能够承受一定温度下的热振动,即C—C共价键能够承受一定的热振动,与普通的C—C键相比不易分解,所以会使石墨烯周围不同区域的碳浓度不同,从而进一步加快碳原子的扩散。纳米尺寸石墨烯的溶解和扩散速率高于普通的石墨,故其均匀化作用也较强。涂层上部TiC和(Ti,Nb)C颗粒数量多于涂层中部。激光熔覆涂层结晶时,结晶出的固相成分与液相成分不同,即发生异分结晶,溶质原子在液相

和固相之间发生重新分配。Abbas等<sup>[15-16]</sup>在激光熔覆陶瓷/合金系时均观察到相同现象,即陶瓷颗粒主要存在于涂层的上部区域,这是因为熔池的快速流动及流动速度的不均匀,这加速了陶瓷颗粒的上浮,导致涂层凝固后出现颗粒梯度分布特征。

上述分析可以看出,加入石墨烯后,涂层的组织存在偏析现象,一方面因为石墨烯的加入在混粉过程中不是很均匀,另一方面因为石墨烯本身的物理特性,在熔覆高温条件下石墨化发生团聚。石墨化的石墨烯与Ti发生原位自生反应,生成TiC或(Ti,Nb)C颗粒。TiC或(Ti,Nb)C的晶体结构为面心立方晶格(FCC)。从几何角度讲,八面体连接方式有三种:棱边连接(Edge-shared)、顶角连接(Vertex-linked)和共面连接(Face-shared)。结晶过程八面体基元的连接应遵循下述原则:一是满足晶体结构的对称性。结晶单元在堆积过程中应使各原子的相对位置及点阵常数保持恒定,否则将破坏点阵的周期性,导致晶体结构改变并使体系能量升高;二是结晶单元连接时,相互之间的成键数最多,以保证结构的稳定性。

图10为2%石墨烯熔覆涂层组织中白色颗粒相的透射电镜(TEM)形貌及其电子衍射花样。经计算标定表明,图10(b)是TiC的[001]晶带轴衍射图,该颗粒相为TiC和(Ti,Nb)C。TEM形貌没有检测到石墨烯的形貌。

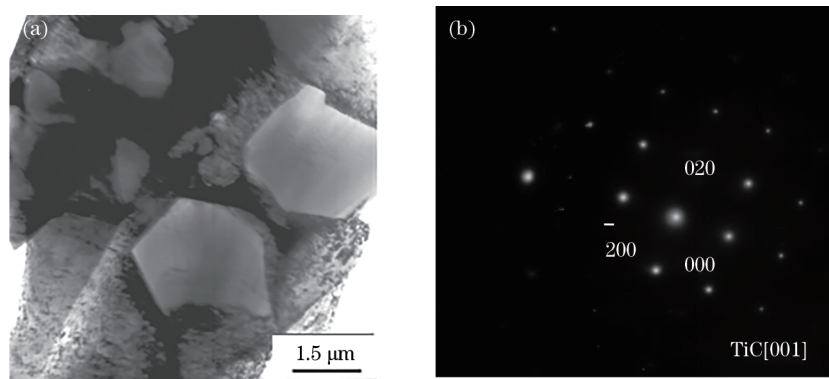


图10 2%石墨烯熔覆涂层组织中白色颗粒相的TEM及其电子衍射花样。(a)TEM形貌(b)电子衍射花样

Fig. 10 TEM and electron diffraction pattern of white granular phase in 2% graphene cladding coating. (a) TEM morphology; (b) electron diffraction pattern

### 3.6 显微硬度测试

表5为四种成分的显微硬度数据,图11为显微硬度曲线。由显微硬度试验数据可知,含2%石墨烯的涂层硬度最高,含3%石墨烯的涂层硬度次之,含1%石墨烯和无石墨烯的涂层硬度最低。从图7~9可以看出,石墨烯的加入可以有效地细化涂

层组织的晶粒,且随石墨烯含量的增加,涂层晶粒越细小,但是硬质颗粒相分布在石墨烯含量为2%时,涂层晶粒分布最均匀,所以含2%石墨烯的涂层的显微硬度最高。每组试样的硬度都满足涂层最高、熔合线次之、母材硬度最低的规律。涂层的最高硬度可达到828HV,是基体Q235钢硬度

表 5 Ti-C-Nb-石墨烯涂层显微硬度测试

Table 5 Microhardness test of Ti-C-Nb-graphene coating

unit: HV

	Coating				Fusion line		Substrate	
XH1	687.28	642.25	674.77	640.36	431.41	199.63	195.95	189.65
XH2	696.62	699.14	703.63	685.25	431.56	196.35	189.25	198.65
XH3	828.55	782.17	773.74	705.63	487.90	213.02	207.95	209.54
XH4	753.37	769.59	694.37	690.36	451.47	196.25	205.21	198.69

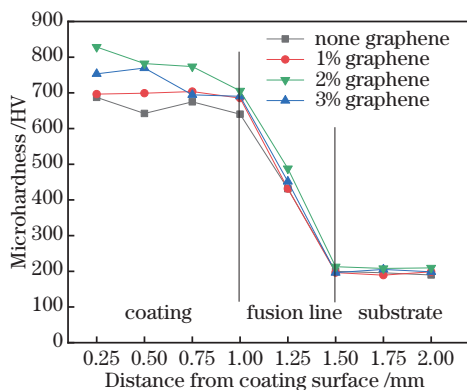


图 11 Ti-C-Nb-石墨烯涂层的显微硬度曲线

Fig. 11 Microhardness curve of Ti-C-Nb-graphene coating

(200 HV)的4倍。涂层基体 $\gamma$ -Ni中固溶了Cr、B、Si等元素起到固溶强化的作用,涂层中含有 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 、TiC和(Ti,Nb)C硬质陶瓷碳化物,使其硬度大幅提高。熔合区为激光熔覆时的固液共存区,是涂层薄弱的地方,硬度低于涂层区,但由于涂层合金元素和Q235基材中元素的相互扩散,使熔合线处大量合金元素也发生固溶强化,使其硬度高于母材<sup>[17]</sup>。

涂层的强化机理主要有弥散强化、固溶强化和细晶强化。弥散强化是一种通过在均匀材料中加入硬质颗粒的材料强化手段,是指用不溶于基体金属的超细第二相(强化相)强化的方法。其主要机理为硬第二相质点弥散分布于组织内部,阻碍塑性变形中位错的运动,提高材料的强度和硬度。从微观组织形貌可以看出,在激光涂层中的TiC和(Ti,Nb)C主要以颗粒状弥散分布,对位错的运动具有阻碍作用。当涂层发生塑性变形时,位错运动到TiC硬质颗粒处发生塞积,从而引起较大的位错塞积应力场,使位错运动阻力增大,材料的强度和硬度得到提高。激光熔覆是一个快速加热和快速冷却的过程,并且部分涂层中加入了石墨烯,使熔化层和基底之间存在较大的温度梯度,为各物相的形成提供了较大的过冷度。此外,由于激光熔覆速度快,Gr、B和Si等合金元素来不及析出和偏聚,固溶到 $\gamma$ -Ni基体中,形成过饱和固溶体,引起严重的

晶格畸变。同时过饱和的 $\gamma$ -Ni在随后的冷却过程中析出第二相,进一步起到强化的作用。由上述分析可以看出,激光熔覆涂层中存在弥散强化、固溶强化和细晶强化作用,使涂层具有极高的耐磨性能<sup>[18-20]</sup>。

## 4 结 论

1)采用激光熔覆技术,在Q235钢表面成功制备出陶瓷颗粒TiC和(Ti,Nb)C增强Ni基涂层,该涂层与基体呈冶金结合。涂层中的TiC颗粒由Ti粉和石墨粉反应生成,Nb固溶到TiC颗粒相中形成(Ti,Nb)C颗粒。

2)组织形貌和物相分析结果表明,涂层中的组织主要由 $\gamma$ -Ni枝晶、共晶( $\gamma$ -Ni+ $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ )及弥散分布的TiC和(Ti,Nb)C颗粒组成,石墨烯的加入可以起到细化晶粒和使颗粒相均匀分布的作用,但是石墨烯含量为3%时,会使硬质颗粒相发生偏聚。

3)硬度试验表明,添加2%石墨烯的涂层的最高硬度可达828 HV,远远高于Q235钢基板的硬度(200 HV),涂层的强化机理有弥散强化、固溶强化和细晶强化。

## 参 考 文 献

- [1] Zeng X Y, Wu Y P. Surface engineering[M]. Beijing: China Machine Press, 2001: 238-260.  
曾晓雁, 吴懿平. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001: 238-260.
- [2] Xu S M, Sun W H, Wu W J. Application and prospect of laser cladding technology in auto remanufacturing field[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(22): 33-36.  
徐素明, 孙维汉, 武文娟. 激光熔覆技术在汽车再制造领域的应用及前景[J]. 热加工工艺, 2017, 46(22): 33-36.
- [3] Li X, Lai Y B, Yu J, et al. Research status and prospect of wear-resistant coating prepared by high power density beam cladding[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 134-147, 159.



- 李响, 来佑彬, 于锦, 等. 高能束熔覆制备耐磨涂层技术研究现状与展望[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 134-147, 159.
- [4] Ding L, Hu S S, Quan X M, et al. Effect of aging treatment on microstructure and properties of VN alloy reinforced Co-based composite coatings by laser cladding[J]. Materials Characterization, 2017, 129: 80-87.
- [5] Zhou C, Li M, Chi J, et al. Influence of ball milling process on microstructure and properties of Ni-based coating by laser cladding[J]. Applied Physics A, 2020, 126(12): 1-11.
- [6] 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.
- [7] Huang H D, Bian D, Huang G D, et al. Effect of graphene on friction behavior of alumina chemically bonded phosphate ceramic coating[J]. Hot Working Technology, 2018, 47(10): 127-132.  
黄华栋, 卞达, 黄国栋, 等. 石墨烯对氧化铝胶黏陶瓷涂层摩擦行为的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(10): 127-132.
- [8] Geng T Y, Wang C S. Influence of graphene sheet on microstructure and properties of Ni-based alloy coatings prepared by laser cladding[J]. Materials Science, 2019, 25(3): 252-258.
- [9] He S Y, Liu X D, Zhao S Z, et al. Microstructure and wear resistance of carbon fibers reinforced 316L stainless steel prepared using laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0502010.  
何松亚, 刘晓东, 赵淑珍, 等. 激光熔覆碳纤维增强 316L 不锈钢的显微组织和耐磨性[J]. 中国激光, 2020, 47(5): 0502010.
- [10] Wang Y D. Study on *in situ* particulate reinforced Ni-based composite coating by argon arc cladding[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2009: 45-56.  
王永东. 氩弧熔敷原位自生颗粒增强镍基复合涂层研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2009: 45-56.
- [11] Yi W, Chen H, Wu Y, et al. Effect of *in situ* NbC on microstructure and wear properties of laser cladding Co-based coatings[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(3): 0302101.  
易伟, 陈辉, 吴影, 等. 原位 NbC 对激光熔覆 Co 基涂层组织和磨损性能的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0302101.
- [12] Wang Y D, Yang Z L, Zhang Y P, et al. Influence of  $Y_2O_3$  on microstructures and properties of Ni-base coating reinforced by in-site TiC particles[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(2): 53-57, 100.  
王永东, 杨在林, 张宇鹏, 等.  $Y_2O_3$  对原位自生 TiC 增强 Ni 基涂层组织和性能影响[J]. 焊接学报, 2020, 41(2): 53-57, 100.
- [13] Cui Z Q, Qin Y C. Metallography and heat treatment [M]. 2nd ed. Beijing: China Machine Press, 2007: 32-54.  
崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2007: 32-54.
- [14] Liu M Y. Study on preparation and mechanism of graphene-reinforced metal matrix composite coatings [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2018.  
刘名洋. 石墨烯/金属基复合涂层的制备及作用机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- [15] Abbas G, West D R F. Laser surface cladding of stellite and stellite-SiC composite deposits for enhanced hardness and wear[J]. Wear, 1991, 143(2): 353-363.
- [16] Wang W F, Wang M C, Sun F J. Morphological characteristics and growth mechanism of in situ TiC in titanium-base composite coating formed by laser cladding[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(2): 65-69.  
王维夫, 王茂才, 孙凤久. 激光熔覆钛基复合涂层中原位自生 TiC 的形态特征与生长机制[J]. 金属热处理, 2009, 34(2): 65-69.
- [17] Burlakova V E, Drogan E G, Uflyand I E, et al. Wear products and tribochemical reactions during friction of a brass-steel pair[J]. Wear, 2020, 462/463: 203517.
- [18] Tian H L, Wang C L, Guo M Q, et al. Microstructures and high-temperature self-lubricating wear-resistance mechanisms of graphene-modified WC- $^{12}C$  coatings[J]. Friction, 2021, 9(2): 315-331.
- [19] Dong D D, Chang C, Wang H, et al. Selective laser melting (SLM) of CX stainless steel: theoretical calculation, process optimization and strengthening mechanism[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 73: 151-164.
- [20] Zhang Y H, An Q, Li J J, et al. Strengthening mechanisms of graphene in copper matrix nanocomposites: a molecular dynamics study[J]. Journal of Molecular Modeling, 2020, 26(12): 1-11.