

## TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 激光熔覆复合涂层制备研究

张鹏<sup>1,2</sup>, 赵龙志<sup>1,2</sup>, 赵明娟<sup>1,2</sup>, 王怀<sup>1,2</sup>, 唐延川<sup>1,2</sup>, 焦海涛<sup>1,2</sup>, 李劲<sup>3</sup>

(华东交通大学 1.材料科学与工程学院; 2. 载运工具先进材料与激光增材制造南昌市重点实验室, 江西 南昌 330013;  
3. 南昌铁路局通达工贸有限责任公司, 江西 南昌 330002)

**摘要:**采用激光熔覆技术制备了 TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 复合涂层,研究了核壳式 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体对激光熔覆复合涂层孔洞、微观结构和摩擦学性能的影响。结果表明:核壳式 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体的加入大大减小了复合涂层中孔洞数量和尺寸,有效抑制了涂层大孔洞的产生;增强体的加入没有改变因瓦合金基体物相组成,基体合金仍为 [FeNi]奥氏体单相。随着增强体含量的增加,复合涂层基体合金的晶格常数逐渐减小,然后保持稳定;复合涂层维氏硬度逐渐增加,然后趋向稳定,最大值为 315 HV,约为单一因瓦合金涂层的 2.5 倍;当增强体含量为 1.5 wt%,磨损率最低,较单一因瓦合金涂层降低了 60%,复合涂层摩擦学性能得到了提高。

**关键词:**激光熔覆;核壳式 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体;孔洞;硬度;摩擦学性能

中图分类号:U264.91;TG113

文献标志码:A

本文引用格式:张鹏,赵龙志,赵明娟,等. TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 激光熔覆复合涂层制备研究[J]. 华东交通大学学报,2021,38(1):1-7.

## Fabrication of Laser Cladding TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 Composite Coating

Zhang Peng<sup>1,2</sup>, Zhao Longzhi<sup>1,2</sup>, Zhao Mingjuan<sup>1,2</sup>, Wang Huai<sup>1,2</sup>, Tang Yanchuan<sup>1,2</sup>, Jiao Haitao<sup>1,2</sup>, Li Jin<sup>3</sup>

(East China Jiaotong University 1. School of Materials Science and Engineering; 2. Key Laboratory of Advanced Materials for Vehicles & Laser Additive Manufacturing of Nanchang City, Nanchang 330013, China; 3. Tongda Industry and Trade Co., Ltd., Nanchang Railway Administration, Nanchang 330002, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 composite coating was fabricated by laser cladding technology in this paper, and the effect of core-shell TiO<sub>2</sub>-CNTs reinforcement on the hole, microstructure and tribology properties of the composite laser cladding were studied. The results show that the number and size of holes in the invar alloy matrix is greatly reduced due to the addition of core-shell TiO<sub>2</sub>-CNTs reinforcement, and the generation of holes in the composite coating is restricted by the reinforcement. The addition of reinforcement does not change the phase composition of invar alloy matrix, and the matrix alloy is still single-phase [FeNi] austenite. With the increase of reinforcement content, the lattice constant of invar alloy matrix decreases slowly, then keeps stable; the hardness of the composite coating has the stable value after a little growth. The stable microhardness of composite coating is about 315 HV, which is about 2.5 times that of the FeNi36 invar alloy coating. When the mass fraction of TiO<sub>2</sub>-CNTs reinforcement is 1.5 wt%, the wear rate of the composite coating is minimum, which is reduced by 60% compared with single FeNi36 coating.

**Key words:** laser cladding; core-shell TiO<sub>2</sub>-CNTs reinforcement; hole; microhardness; tribology properties

**Citation format:** ZHANG P, ZHAO L Z, ZHAO M J, et al. Fabrication of laser cladding TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 composite coating[J]. Journal of East China Jiaotong University, 2021, 38(1): 1-7.

收稿日期: 2021-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(51761012, 51965022); 江西省科技厅科技项目(20192BAB206028, 20202BABL204046); 江西省教育厅科技项目(GJJ200606)

作者简介: 张鹏(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为激光加工技术, 材料的可靠性研究。E-mail: 122071389@qq.com。

通信作者: 赵龙志(1977—), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为高性能合金及其复合材料, 激光表面工程和增材制造技术, 非均质材料特种连接技术。E-mail: zhaolongzhi@163.com。

FeNi36 因瓦合金又称“不胀合金”,其在室温附近具有极低的热膨胀系数,在国防、航空航天、精密仪器仪表、轨道交通等工业领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。因瓦合金的低膨胀性有利于降低激光熔覆层的残余应力<sup>[2-3]</sup>,该类合金有望成为激光熔覆层的理想材料。

但是单一因瓦合金的强度和硬度较低,耐磨性较差<sup>[4-6]</sup>,限制了其在表面工程领域的广泛应用。如何在保持该合金材料低膨胀特性基本不变,同时提高因瓦合金的强度成为人们研究的热点<sup>[7]</sup>。目前因瓦合金的强化手段主要有固溶强化、沉淀强化、形变强化等<sup>[8]</sup>,通过以上手段,虽然可以提高因瓦合金的力学性能,但是也同时损失了因瓦合金固有的低膨胀性能,上述方法均不适合于因瓦合金基激光熔覆层的强化。

碳纳米管作为一种低膨胀、高强韧的增强相<sup>[9]</sup>,可以有效提高材料强度、降低膨胀系数,碳纳米管增强有望成为激光熔覆层强化的重要方法。但是,在激光作用下碳纳米管不易保持完整的结构,降低了其增强效果<sup>[10-11]</sup>。基于此,本文提出在碳纳米管表面包覆一层 TiO<sub>2</sub> 形成核壳式保护层,降低激光对碳纳米管的直接烧蚀破坏作用,制备了 TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 激光熔覆复合涂层。

## 1 实验材料与方法

实验材料采用纯铁粉、纯镍粉和氧化钛包覆碳纳米管复合纳米线。TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 复合粉末是将氧化钛包覆碳纳米管复合纳米线按照质量分数分别为 0.5、1.0、1.5、2.0 wt% 配比,将配置好的粉末放入 QXQM 型全方位行星式球磨机混合均匀,其球磨转速为 250 r/min,球料比 3:1,球磨时间 7.5 h。待球磨结束后,将复合粉末在烘干箱中进行干燥处理。最后使用德国 laserline 公司生产的 LDM2500-60 半导体激光器进行激光熔覆,具体工艺参数为:激光功率为 1 100 W,送粉速度 10 g/min,激光扫描速度 250 mm/min,激光光斑直径 1.5 mm,氩气保护气流量为 10 L/min,搭接率 50%。

使用线切割机切取熔覆层大小为 10 mm×10 mm×5 mm 的试样,并对试样进行研磨、抛光,利用蔡司 Vert.A1 型金相显微镜(OM)观察复合涂层的孔洞和金相组织;采用 Max-2000X 射线衍射仪对复合涂层进行物相分析,扫描速度为 4°/min,CuK $\alpha$  辐射( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ),电压 40 kV,电流 100 mA;采用

HV-10001S 图像分析显微硬度对复合涂层的硬度进行测定;载荷为 100 N,保压时间为 10 s,取 10 组数据的平均值作为实验数据;采用 UMT-3 多功能摩擦磨损试验机来对复合涂层的摩擦系数进行测试,对磨副材料为 GCr15 轴承钢球,摩擦力 10 N,频率 2 Hz,摩擦长度为 10 mm 往复摩擦,并采用 Super View W1 型白光干涉表面三维轮廓仪观察激光熔覆复合涂层磨痕形貌,根据磨痕的长度、深度和宽度信息,计算出磨痕体积与磨损率。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 熔覆涂层中孔洞形貌

图 1 是复合涂层中孔洞形貌和分布,根据孔洞大小及数量,按照小孔(Small hole,直径为 0~30  $\mu\text{m}$ );中孔(Medium hole,直径为 31~60  $\mu\text{m}$ );大孔(Large hole,直径大于 60  $\mu\text{m}$ )来进行分类,获得复合涂层中孔洞大小数量统计(图 2)。激光熔覆单一 FeNi36 涂层中孔洞非常多,且多为大孔,孔洞形状或呈月牙形,或呈类球形,孔洞成串出现,尺寸差异明显,大孔洞附近还伴随着小孔洞,主要分布于涂层中部(图 1(a)),大孔洞数量较多,孔洞直径最大为 321.33  $\mu\text{m}$ (图 2)。随着核壳式 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体的加入,涂层中孔洞大小显著减小,孔洞数量大幅度减少;当增强体含量为 1.0 wt% 时,涂层中大孔消失,只存在极少的小孔(图 1(c))。

当因瓦合金中只存在 FeNi 成分时,高能量密度的激光熔化 FeNi 粉末材料并对熔池金属有气化作用,金属蒸汽和 FeNi 在激光高温作用下剧烈膨胀,当压力大于孔洞金属熔体的表面张力时,孔洞中的金属蒸汽就喷发出来形成了球形或不规则的孔洞,在快速凝固作用下孔洞得不到周围金属熔体的补缩,最后在涂层中保留,在因瓦合金内部形成了大小不一、类球形和不规则的孔洞。当 FeNi36 因瓦合金体系中添加了核壳式碳纳米管后,TiO<sub>2</sub> 包覆 CNTs 处理后的复合纳米线具有较小的润湿角,增强体能够在因瓦合金基体中均匀分布,有利于熔池中气体的逸出,降低了熔池中局部压力,降低了孔洞形成概率,涂层中孔洞大小和数量将会大大减少。另外,碳纳米管的加入具有细化晶粒效果<sup>[11]</sup>,晶粒细化增加了晶界数量和面积,大大增加了气体逸出途径;碳纳米管的加入还降低了激光熔覆因瓦合金熔池金属向

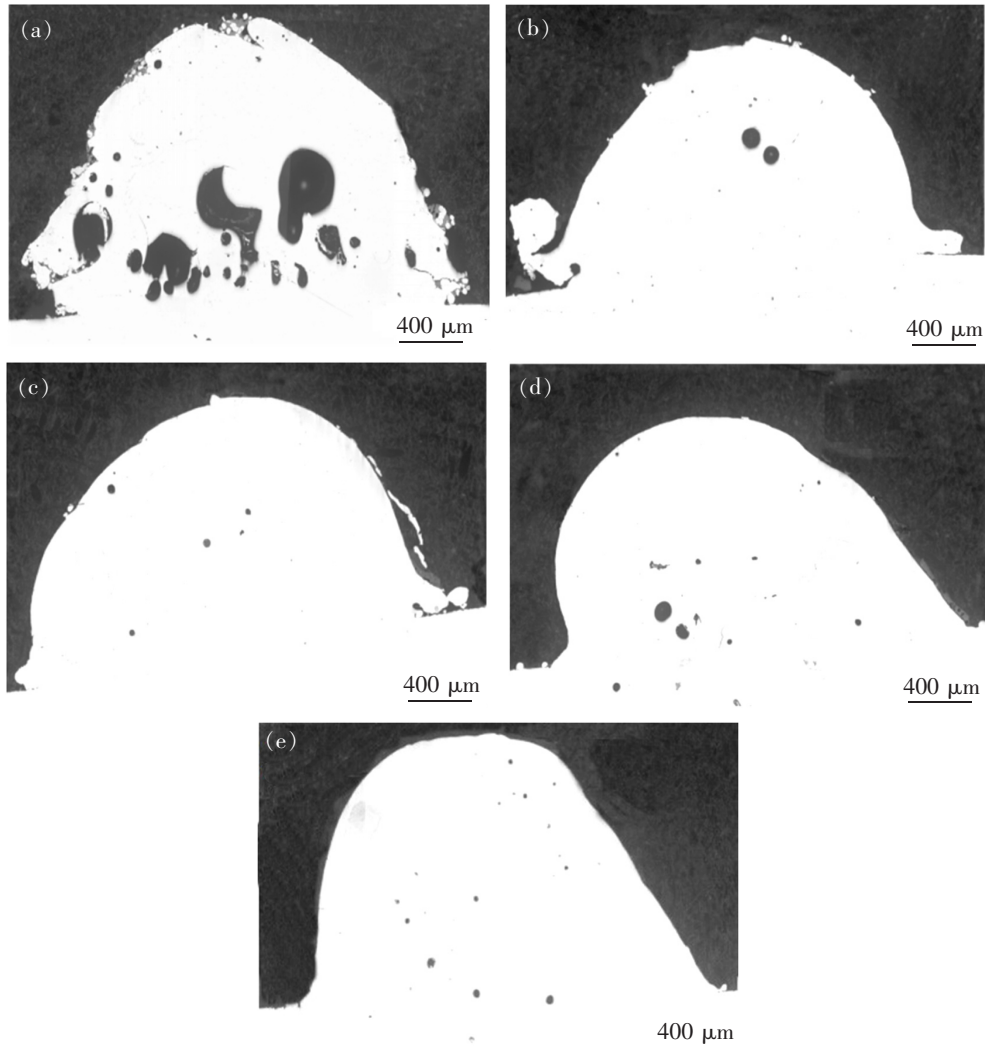


图 1 不同增强体含量下 TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 激光熔覆复合涂层孔洞形貌  
(a) 0 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 1.5 wt%; (e) 2.0 wt%

Fig.1 Appearance of the hole in TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 composite laser cladding with the different reinforcement content  
(a) 0 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 1.5 wt%; (e) 2.0 wt%

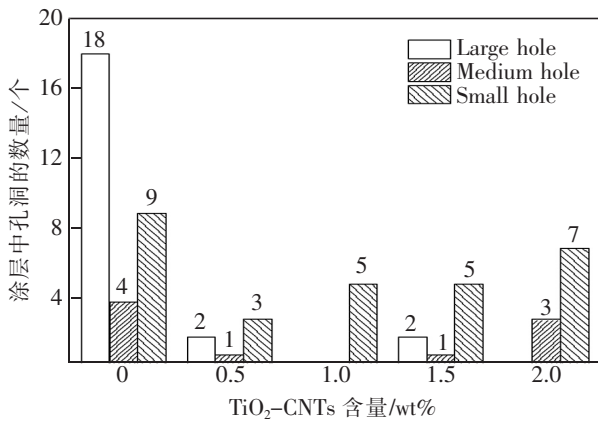


图 2 TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 激光熔覆复合涂层孔洞统计图  
Fig.2 Statistics of holes in TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 composite laser cladding

侧后方的流动速度<sup>[12]</sup>,抑制了由于熔池液态金属对流而裹入外界气体,从而降低了因瓦合金基激光熔覆层孔洞产生。

### 2.2 显微组织

图 3 是 TiO<sub>2</sub>-CNTs 复合纳米线增强体不同含量下的激光熔覆复合涂层金相组织。可以看出单一因瓦合金涂层组织为 FeNi36 以及 Ni 溶于 γ-Fe 中生成的铁镍奥氏体;显微组织呈现出粗大的柱状奥氏体晶粒(图 3(a))。但是当加入核壳式 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体后,涂层组织都呈现出典型的激光熔覆枝晶结构,组织主要由胞晶、等轴晶和树枝晶构成,碳纳米管增强体附近呈现明显的胞晶和等轴晶。在氧化钛包覆层的保护下,激光首先作用在碳纳米管外壁

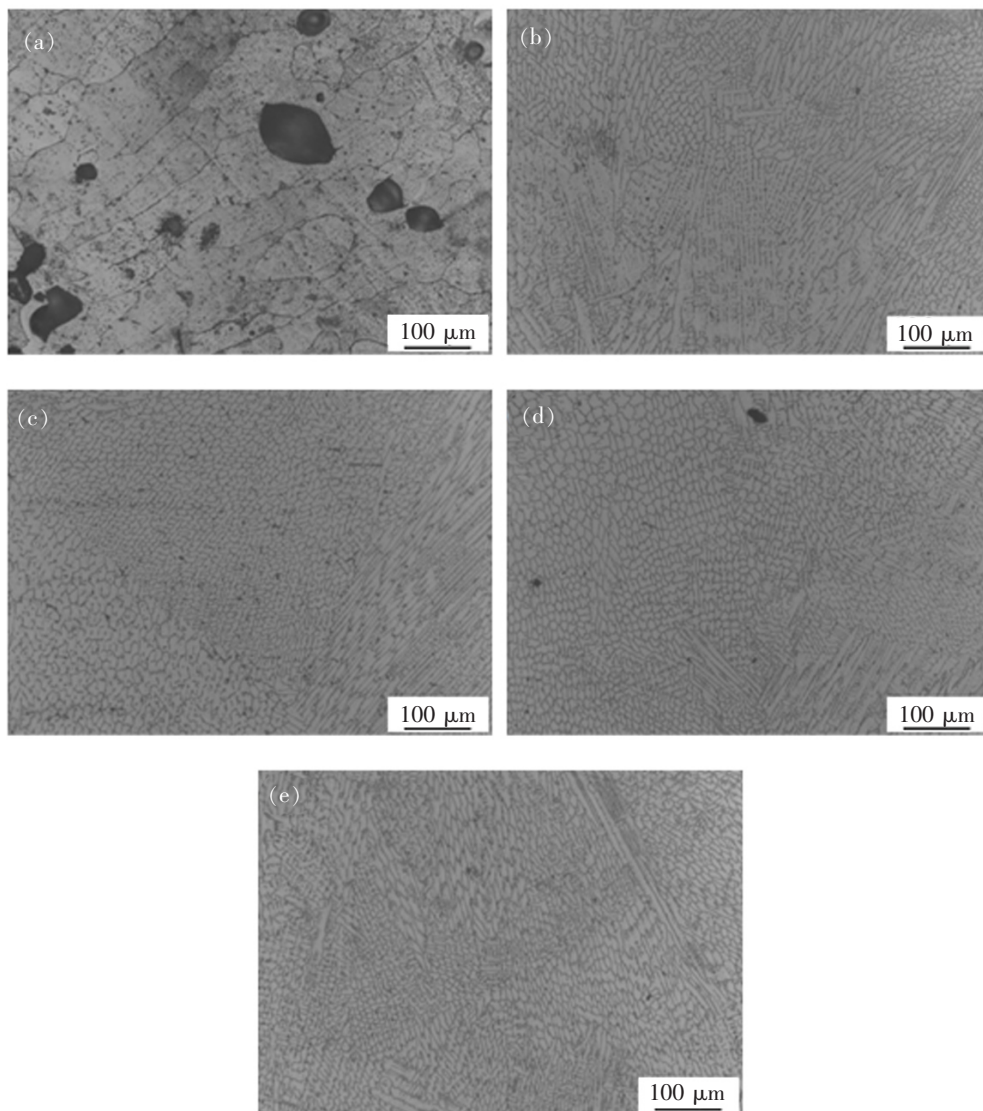


图3 增强体不同含量下  $\text{TiO}_2\text{-CNTs/FeNi36}$  激光熔覆复合涂层金相组织

(a) 0 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 1.5 wt%; (e) 2.0 wt%

Fig.3 Microstructure of  $\text{TiO}_2\text{-CNTs/FeNi36}$  composite laser cladding with different reinforcement content

(a) 0 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 1.5 wt%; (e) 2.0 wt%

的包覆层上,防止碳纳米管被高能激光烧损,使得碳纳米管结构能够在涂层中充分保留,同时增强体表面的  $\text{TiO}_2$  包覆层与基体合金具有良好的润湿性,增加了增强体对基体合金的非均匀形核效果,提高了等轴晶涂层的形成能力。所以,增强体添加后,涂层中晶粒细化明显,等轴晶增多。

图4为  $\text{TiO}_2\text{-CNTs}$  不同含量下熔覆层的 XRD 图谱。可以看出单一因瓦合金涂层主要有4个衍射峰,涂层物相为 FeNi36 单相[FeNi]奥氏体。随着核壳式  $\text{TiO}_2\text{-CNTs}$  增强体含量的增加,涂层物相没有发生变化,只是峰的强度稍微发生降低;对角度  $40^\circ\sim 47^\circ$  的峰放大(图4(b)),可以明显看出随着

$\text{TiO}_2\text{-CNTs}$  含量增加,衍射峰逐渐右移,然后保持稳定。峰的位置分别为  $43.25^\circ$ 、 $43.44^\circ$ 、 $43.66^\circ$ 、 $43.69^\circ$ 、 $43.69^\circ$ 。这是因为增强体添加引起基体合金晶格常数减小,其中 Fe 原子半径为 140 pm, Ni 原子半径为 124 pm, 碳原子半径为 91 pm。随着  $\text{TiO}_2\text{-CNTs}$  含量的增加,在激光作用下,部分表面包覆层较薄的增强体将会裸露出里面的核心碳纳米管,露出的碳纳米管掺杂在基体合金中,导致合金晶格常数变小<sup>[13]</sup>。但是由于核壳式增强体包覆效果较好,大部分增强体在激光作用下仍然保持良好的核壳式结构,裸露出的碳纳米管数量受到限制。所以,随着增强体含量的增加,复合涂层中对基体合金直接作用的

碳纳米管数量将会保持稳定,合金的晶格常数将会保持稳定。由于 FeNi 相晶体结构为 Fcc 结构,典型面心立方结构晶体点阵常数计算公式如下<sup>[13]</sup>

$$\alpha = \frac{\lambda \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

式中:λ 为 X 射线的波长;H、K 和 L 为晶面指数;θ 为 X 射线的掠射角。可以知道波长和晶面指数均是不变的,那么在图 4(b)中 θ 的值会随着 α 的减小而增大,θ 的值会随着碳纳米管含量的增加而加大,衍射峰发生向右小角度偏移的现象。当裸露的碳纳米管数量保持稳定时,衍射峰的偏移将会停止。随着增强体含量的增加,复合涂层基体合金的晶格常数逐渐减小,然后保持稳定。

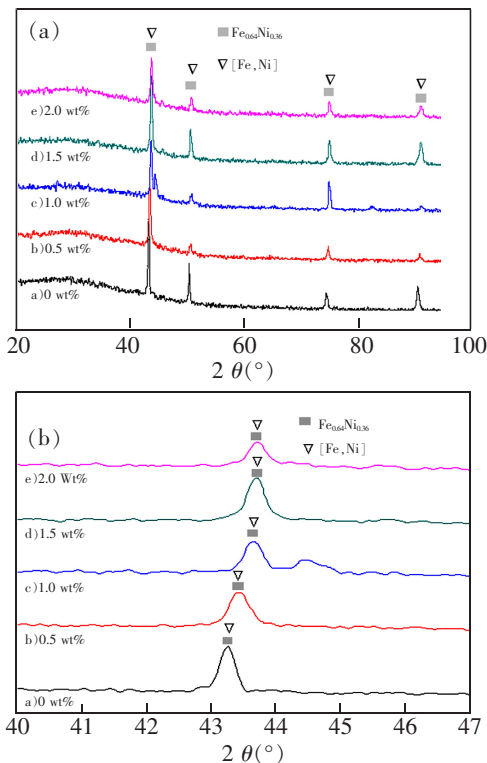


图 4 TiO<sub>2</sub>-CNTs 不同含量下复合涂层的 XRD(a)整体;(b)衍射峰局部放大

Fig.4 XRD of composite coating with different TiO<sub>2</sub>-CNTs content (a)whole pattern;(b)local magnification of figure 4(a)

### 2.3 硬度

图 5 为不同 TiO<sub>2</sub>-CNTs 含量下激光熔覆复合涂层的显微硬度。从图中可以看出,随着 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体含量的增加,复合涂层维氏硬度逐渐增加,然后趋向稳定,最大值为 315 HV,约为单一因瓦合金涂层的 2.5 倍。这是由于涂层中出现了局部碳纳米管团聚的现象,这主要是当加入核壳式碳纳米管

后,由于 CNTs 的比强度和比刚度极高,它的加入能够提高复合涂层抵抗变形的能力,且在氧化钛包覆层的保护下不易烧损,激光作用下有较多的碳纳米管完整地保留在复合涂层中,对复合涂层基体组织具有较强的非均匀形核细化晶粒作用,增加了晶界面积,提升复合涂层的显微硬度。

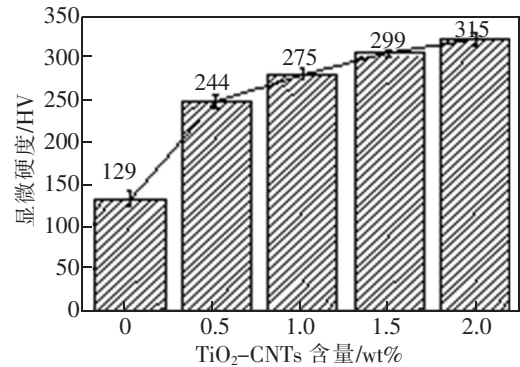


图 5 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体含量对复合涂层硬度的影响  
Fig.5 Effect of TiO<sub>2</sub>-CNTs reinforcement content on hardness of composite coating

### 2.4 摩擦学性能

图 6 为 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体不同含量下复合涂层的摩擦系数。随着增强体含量增加,涂层的摩擦系数逐渐降低,然后保持稳定。这是因为在激光辐照下,复合粉末中的增强体仍然有一部分碳纳米管的包覆层比较薄弱,该部分增强体表层中 TiO<sub>2</sub> 被激光熔融掉,使心部的碳纳米管裸露在基体合金中,形成了少量的 CNTs/FeNi36 复合材料,碳纳米管的高润滑性<sup>[14]</sup>可有效降低复合涂层的摩擦系数。但是由于增强体形成了良好的核壳式结构,激光对增强体的破坏作用有限,大部分 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体仍然保持良好的核壳式结构,增强体含量增加到 1.5 wt% 以后,涂层的摩擦系数保持稳定。

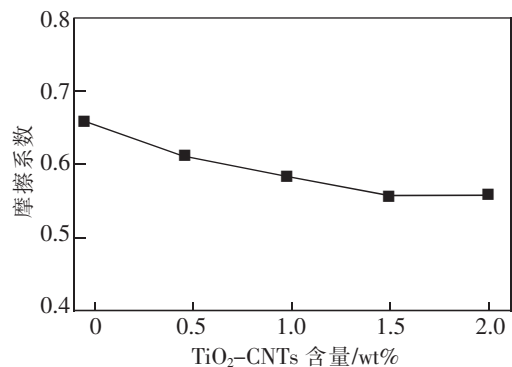


图 6 TiO<sub>2</sub>-CNTs 不同含量下激光熔覆复合涂层的摩擦系数  
Fig.6 Friction coefficient of laser cladding composite coating under different TiO<sub>2</sub>-CNTs contents

图7为TiO<sub>2</sub>-CNTs增强体不同含量下激光熔覆复合涂层磨损形貌和磨损率。通过三维测量仪测量磨痕轮廓,得到不同涂层磨痕宽度、磨痕深度信息,再根据经典公式计算不同添加量复合涂层的磨损体积和磨损率,其中磨损体积可通过公式(2)<sup>[15]</sup>得到

$$V_w = \frac{Lh(3h^2 + 4b^2)}{6b} \quad (2)$$

式中: $V_w$ 表示磨损体积; $L$ 表示磨痕的长度; $h$ 表示磨痕的深度; $b$ 表示磨痕的宽度。

磨损率可以通过公式(3)<sup>[16]</sup>计算得出

$$K = \frac{V_w}{F \cdot D} \quad (3)$$

式中: $K$ 表示磨损率; $F$ 表示法向载荷; $D$ 表示滑动距离。

由图7可知,单一FeNi36因瓦合金涂层的磨痕在宽度和高度方向上的尺寸都较大,单一因瓦合金的磨损体积和磨损率很大,单一因瓦合金的耐磨性较差。随着核壳结构碳纳米管增强体含量的增加,复合涂层的磨痕宽度以及深度均逐渐减小,其中深度方向变化最明显,磨损率具有最小值(图7(f)),当增强体含量为1.5 wt%,磨损率最低,较单一因瓦合金降低了60%。这主要是因为增强体含量增加到一定程度后,容易发生团聚,碳纳米管分散效果变差,容易产生剥落,增加了磨损率<sup>[16-17]</sup>。综上所述,一定范围内增强体含量的增加可以改善复合涂层的摩擦性能,当增强体含量为1.5 wt%时,激光熔覆复合涂层的磨损率和摩擦系数均最小,此时复合涂层的摩擦磨损性能最佳。

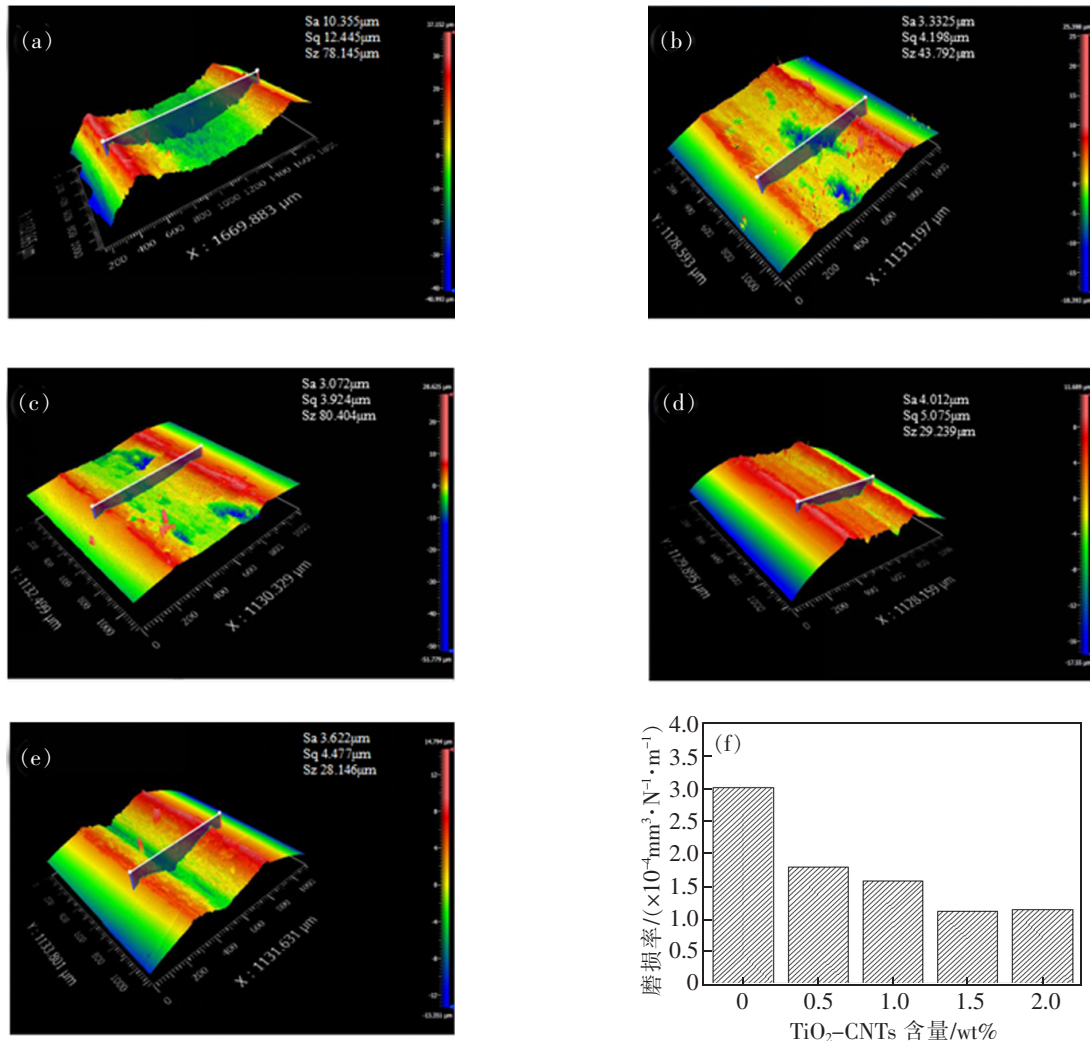


图7 TiO<sub>2</sub>-CNTs含量对复合涂层磨损形貌的影响 (a) 0 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 1.5 wt%; (e) 2.0 wt%; (f) 磨损率  
Fig.7 Effect of TiO<sub>2</sub>-CNTs content on wear pits of composite coating (a) 0 wt%; (b) 0.5 wt%; (c) 1.0 wt%; (d) 1.5 wt%; (e) 2.0 wt%; (f) wear rate

### 3 结论

1) 激光熔覆单一因瓦合金涂层中存在呈月牙型和类球形的孔洞,而 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体的引入大大减小了复合涂层中孔洞数量和尺寸。

2) TiO<sub>2</sub>-CNTs/FeNi36 复合涂层显微组织由胞晶、等轴晶和树枝晶构成,复合涂层组织由[FeNi]奥氏体单相构成,并且随着增强体含量的增加,复合涂层基体合金的晶格常数逐渐减小,然后保持稳定。

3) 随着 TiO<sub>2</sub>-CNTs 增强体含量的增加,复合涂层维氏硬度逐渐增加,然后趋向稳定,最大值为 315 HV,约为单一因瓦合金涂层的 2.5 倍。随着增强体含量增加,涂层的摩擦系数逐渐降低,然后保持稳定;当增强体含量为 1.5 wt%,磨损率最低,较单一因瓦合金涂层降低了 60%。

#### 参考文献:

- [1] 张坚,王震,赵龙志,等. 激光功率对激光熔覆 Fe-36Ni 因瓦合金涂层组织与耐磨性的影响[J]. 应用激光,2017,37(1):27-31.
- [2] 赵龙志,王怀,赵明娟,等. 激光沉积涂层裂纹控制的研究进展[J]. 华东交通大学学报,2018,35(163):94-98.
- [3] LI Y M, YANG H O, LIN X, et al. The influences of processing parameters on forming characteristics during laser rapid forming[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 360(1-2): 18-25.
- [4] 赵龙志,邓楚祥,王震,等. Ti 含量对 Fe-Ni-Ti 激光熔覆层摩擦性能的影响[J]. 表面技术,2020,49(10):39-44.
- [5] 彭会芬,孙中华. 高强度因瓦合金的发展现状及展望[J]. 河北冶金,2017,264(12):5-12.
- [6] ZHAN X H, QI C Q, GAO Z N, et al. The influence of heat input on microstructure and porosity during laser cladding of Invar alloy[J]. Optics and Laser Technology, 2019, 113: 453-461.
- [7] 张建福,徐进,王新林. 因瓦合金强化途径研究概况[J]. 金属功能材料,2006,13(2):37-40.
- [8] 孙中华,孙道柱,刘洁,等. 合金元素对热轧 Fe-36Ni 因瓦合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报,2017,38(4): 87-92.
- [9] 王晓军,向焯阳,胡小石,等. 碳纳米材料增强镁基复合材料研究进展[J]. 金属学报,2019,55(1):73-86.
- [10] 赵明娟,舒豹增,吴涛,等. 机械合金化对 CNTs-SiC-Ni 激光熔覆涂层力学性能的影响[J]. 应用激光,2019,39(5): 792-797.
- [11] DE V M F L, TAWFICK S H, BAUGHMAN R H, et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications[J]. Science, 2013, 339(6119): 535-539.
- [12] 赵明娟,邓瑞智,赵龙志,等. 非均匀温度场激光熔覆复合涂层晶粒生长模拟[J]. 应用激光,2017,37(1):59-65.
- [13] 李燕. 化学成分对 Ti(C,N)基金属陶瓷的组织与力学性能的影响[D]. 合肥:合肥工业大学,2008.
- [14] 李春风,张春雷,王家鹏. 碳纳米颗粒作为润滑添加剂的摩擦学性能研究[J]. 润滑油,2018,33(4):19-22.
- [15] YU P C, LIU X B, LU X L, et al. Tribology and high-temperature oxidation behaviors of NiCrB SiFe composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. RSC Advances, 2015, 5: 76516-76525.
- [16] LIN N M, LIU Q, ZOU J J, et al. Surface damage mitigation of Ti6Al4V alloy via thermal oxidation for oil and gas exploitation application: characterization of the microstructure and evaluation of the surface performance[J]. RSC Advances, 2017, 7: 13517-13535.
- [17] 赵龙志,杨海超,赵明娟,等. 激光熔覆 TiC/FeAl 原位复合涂层[J]. 材料研究学报,2017,31(11):860-866.