

# 激光熔覆(Ni60+NbC)+h-BN@Cu 涂层 组织与性能研究

黄旭<sup>a,b</sup>, 徐伟麒<sup>b</sup>, 张家诚<sup>b</sup>, 江吉彬<sup>b</sup>, 练国富<sup>b</sup>,  
黄文泰<sup>b</sup>, 胡新新<sup>b</sup>, 玉津宇<sup>b</sup>

(福建工程学院 a.福建省智能加工技术及装备重点实验室

b.机械与汽车工程学院, 福州 350118)

**摘要:** **目的** 通过添加铜包覆六方氮化硼(h-BN@Cu)粉末,改善激光熔覆Ni基NbC涂层的性能。**方法** 采用激光熔覆技术,使用添加不同质量分数铜包覆六方氮化硼的镍基碳化铌复合粉末,在45钢基体表面沉积镍基复合涂层。利用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)设备,研究h-BN@Cu对Ni60/NbC的激光熔覆镍基复合涂层微观结构的影响,利用显微硬度计和布鲁克UMT-2摩擦磨损试验机及白光干涉模块,测量熔覆层的显微硬度、摩擦磨损系数和磨痕宽度。**结果** 熔覆层中的主相为Ni-Cr-Fe,除此之外还存在FeNi<sub>3</sub>、CrB、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、NbC、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、Cr<sub>2</sub>Nb等多种相。研究发现,添加的润滑相h-BN@Cu与硬质相NbC会发生部分分解,Nb原子和B原子进入熔池,与熔池中的Cr原子反应,生成CrB、Cr<sub>2</sub>Nb等,这些金属间化合物具有硬度高、耐磨性好等特点。当h-BN@Cu的质量分数为10%时,熔覆层的显微硬度为650HV1.0,摩擦系数为0.4,磨痕宽度为0.406 mm。**结论** 相比于不添加h-BN@Cu的Ni60/NbC熔覆层,添加h-BN@Cu的Ni60/NbC熔覆层的平均硬度略微下降,但熔覆层硬质相分布更加均匀,此时硬度仍为45钢基体硬度的3.1倍,摩擦系数降低约27%,磨痕宽度减小约21%。

**关键词:** 激光熔覆; NbC; h-BN@Cu; 硬度; XRD; 摩擦磨损性能

**中图分类号:** TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0430-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.039

## Microstructure and Properties of Laser Cladding (Ni60+NbC)+h-BN@Cu Coatings

HUANG Xu<sup>a,b</sup>, XU Wei-qi<sup>b</sup>, ZHANG Jia-cheng<sup>b</sup>, JIANG Ji-bin<sup>b</sup>, LIAN Guo-fu<sup>b</sup>,  
HUANG Wen-tai<sup>b</sup>, HU Xin-xin<sup>b</sup>, YU Jin-yu<sup>b</sup>

(a. Fujian Key Laboratory of Intelligent Machining Technology and Equipment,

b. School of Mechanical and Automotive Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China)

收稿日期: 2022-08-21; 修订日期: 2023-01-08

Received: 2022-08-21; Revised: 2023-01-08

**基金项目:** 福建省高校创新团队发展计划(闽教科[2020]12号); 长服役期铝合金建筑模板制造关键技术及智能装备研发(2021H4107); 福建省2022年中央引导地方科技发展资金项目(2022L3014)

**Fund:** Supported by Program for Innovative Research Team in Science and Technology in Fujian Province University ([2020]12); Long-term Service Period Aluminum Alloy Building Formwork Manufacturing Key Technology and Intelligent Equipment Research and Development (2021H4107); Fujian Province 2022 Central Government Guiding Local Science and Technology Development Projects (2022L3014)

**引文格式:** 黄旭, 徐伟麒, 张家诚, 等. 激光熔覆(Ni60+NbC)+h-BN@Cu涂层组织与性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 430-438.

HUANG Xu, XU Wei-qi, ZHANG Jia-cheng, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding (Ni60+NbC)+h-BN@Cu Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 430-438.

**ABSTRACT:** The performance of laser cladding Ni-based NbC coatings was improved by adding copper-clad hexagonal boron nitride (h-BN@Cu) powder. Nickel-based Niobium carbide composite powder with different mass fractions of copper coated with hexagonal boron nitride was deposited on the surface of 45 steel matrix by laser cladding technology. A scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the microstructure and hard phase distribution of the coating; The phase composition was analyzed with an energy dispersive spectroscopy (EDS); The phase in the coating was characterized by X-ray diffraction (XRD); The microhardness of the cladding layer was measured with a microhardness tester; The wear resistance of the cladding layer was tested with a Bruker UMT-2 friction testing machine, and a white light interference module was used. The three-dimensional topography of the wear scar was measured, and the wear volume was calculated. The results showed that the main phase in the cladding layer was Ni-Cr-Fe, and other phases such as FeNi<sub>3</sub>, CrB, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, NbC, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and Cr<sub>2</sub>Nb existed. The study found that when h-BN@Cu was not added, the cladding layer was mainly composed of Ni-Cr-Fe, FeNi<sub>3</sub>, CrB, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, NbC, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and other phases, and the shape of NbC particles was mainly irregular polygons. After the addition of h-BN@Cu, the unmelted h-BN phase in the cladding layer increased, and the NbC morphology changed to a cross-like and petal-like structure, and the other phase compositions did not change significantly. This was due to the coating effect of Cu powder, which prevented the melting of part of h-BN, while with the increase of h-BN@Cu content, the laser absorption efficiency during the cladding process was improved, so that the molten pool absorbed more energy and promoted NbC particles disintegrate and re-grow. And after the addition of h-BN@Cu, the reflectivity of the laser was reduced and the dilution rate was increased. Excessive addition of h-BN@Cu would cause pores in the cladding layer and reduce the performance of the cladding layer. This was because after the addition of h-BN@Cu, the molten pool absorbed too much energy, which led to the decomposition of part of h-BN into B and N. N and O in the surrounding environment generated NO, which was then melted under the action of Marangoni flow. Pore defects were formed in the middle and lower part of the cladding layer, which affected the performance of the cladding layer. When the h-BN@Cu content gradually increased, the wear resistance of the cladding layer first increased and then decreased due to the good lubricating properties of Cu and h-BN. When the h-BN@Cu content was 10%, the friction coefficient of the cladding layer was 0.4, the wear scar width was 0.406 mm, and the wear resistance was the best. Compared with the Ni60/NbC cladding layer without h-BN@Cu, the average hardness of the Ni60/NbC cladding layer with h-BN@Cu is slightly decreased, but the hard phase distribution of the cladding layer is more uniform, and the hardness is still 3.1 times that of the 45 steel matrix. The friction coefficient is reduced by about 27%, and the wear scar width is reduced by about 21%. The research results provide a reference for the preparation of nickel-based composite coatings with excellent performance.

**KEY WORDS:** laser cladding; NbC; h-BN@Cu; hardness; XRD; friction and wear performance

随着现代工业的快速发展, 零部件的表面磨损失效问题日益突出。与传统表面处理技术相比, 激光熔覆技术具有热影响区小、稀释率低、结合强度高等优点。在零部件变形小、热输入低的情况下, 易制得致密、耐磨、耐腐蚀的优质涂层<sup>[1-3]</sup>。

激光熔覆镍基涂层因其优秀的各项物理化学性能和经济性价比而受到广泛关注, 研究者们通过在镍基涂层中添加主要为碳化物、氧化物、硼化物、氮化物的增强相, 以期获得硬度与耐磨性能的进一步提升<sup>[4-7]</sup>。例如, NbC 具有高硬度 (2 400HV) 和高熔点 (2 537 K), 作为一种常见的硬质合金添加剂被广泛研究应用<sup>[8-11]</sup>。在承受摩擦或滑动运动的移动机械零件中, 磨损和摩擦是一个具有挑战性的问题。目前激光熔覆复合涂层中添加的硬质增强相, 虽然能大幅度提升熔覆层的硬度和耐磨性, 但因为自身硬度与涂层基底材料相差过大, 且脆性太高, 易导致涂层开裂, 在实际工作中易发生硬质相断裂、脱落, 进而形成磨粒, 造成磨粒磨损。为改善这一现象, 科研人员通过

大量试验研究发现, 向涂层材料中添加少量固体润滑剂, 可以有效改善涂层开裂, 提升涂层对增强相的抓持能力, 降低涂层的摩擦系数和磨损率, 提高机械零件的使用寿命。常用的固体润滑剂有石墨、WS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、MnS、h-BN 和 CaF<sub>2</sub><sup>[12-15]</sup>。固体润滑剂是具有层状结构和柔软性等特殊类型的晶体结构, 添加到涂层中可提高接触摩擦表面的耐磨性<sup>[16]</sup>。六方氮化硼 (h-BN) 具有高化学惰性和高导热性, 与石墨和 MoS<sub>2</sub> 等固体润滑剂相比, 六方氮化硼 (h-BN) 不仅拥有类似的层状结构, 而且它在各层之间具有共价键, 在相邻层中具有较弱的范德瓦尔斯力。这种类型的特性导致 h-BN 基面容易发生剪切变形, 从而使其更加适合作为固体润滑剂<sup>[17]</sup>。Huang 等<sup>[18]</sup>在 45 钢基体上制备了镍基耐磨涂层, 通过调整六方氮化硼 (h-BN) 的比例, 优化了 WC/Ni60 复合涂层的力学性能。试验结果表明, 用 h-BN 取代一定比例的 WC, 提高了 WC 的形核概率, 降低了摩擦系数, 改善了摩擦性能, 界面处的残余应力也得到了缓解, 最佳粉末配比为

20%h-BN+20%WC+60%Ni60A。在此比例下,熔覆层的显微硬度沿基体深度方向略有下降,形成了良好的梯度组织。摩擦系数降至 0.1 左右,界面残余拉应力降至 350 MPa,残余应力分布相对平缓。Kumar 等<sup>[19]</sup>在 SS316 基体表面熔覆了 h-BN(六方氮化硼)+SS316 复合涂层,结果表明,复合粉末与基体表面具有良好的冶金结合,涂层表面无气孔和裂纹。XRD 分析表明,涂层内形成了  $\text{Fe}_3\text{N}$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\text{CrB}$ 、 $\text{B}_2\text{C}_5\text{N}_2$ 、 $\gamma\text{-(Ni, Fe)}$ 、h-BN 相。涂层显微硬度随着 h-BN 添加量的增加而增加 2~2.5 倍,摩擦系数从 0.560(母材表面)显著降低到 0.251(涂层表面)。

由于 h-BN 为白色粉末,激光熔覆过程中反射率高,密度( $2.29\text{ g/cm}^3$ )相对金属熔池较低,且与 Ni 基合金的相容性不好,在激光熔覆过程中, h-BN 很容易以飞溅的形式损耗。对此现象,赵悦等<sup>[20]</sup>研究发现,通过在 h-BN 表面包裹一层与基体相容性好的材料,能有效改善这一现象。如使用纳米铜包覆 h-BN 粉末,熔覆后,涂层中 h-BN 润滑相的含量从 1.4%(体积分数)提高到 3.9%。Yan 等<sup>[21]</sup>在中碳钢表面制备了纳米 Ni 包覆 h-BN/Ni 基合金(Ni60)自润滑复合涂层,研究表明,使用高能球磨将纳米 Ni 粉末包覆在纳米 h-BN 表面,在激光熔覆过程中抑制了 h-BN 在熔池中上浮,阻止了 h-BN 分解,显著改善了 h-BN 与 Ni60 基体之间的界面相容性。Zhao 等<sup>[22]</sup>采用激光熔覆技术在 Q235 钢上制备了添加纳米铜包覆 h-BN 固体润滑剂的镍基复合涂层,研究结果表明,纳米 Cu 和 h-BN 的加入使熔覆层的硬度降低,但纳米 Cu

包覆 h-BN 使涂层中 h-BN 的含量增加,且均匀分布在涂层中,有效改善了涂层的耐磨性能。Cu 可与镍基合金无限固溶形成置换固溶体,并且 Cu 作为软金属,塑性高,易延展,也是常见的固体润滑剂,但目前关于 h-BN@Cu 掺杂 NbC 镍基复合涂层的研究报道非常有限。本文采用激光熔覆技术在 45 钢基体表面沉积了添加不同质量分数 h-BN@Cu 掺杂的 NbC 镍基复合涂层,研究了 h-BN@Cu 对镍基 NbC 涂层显微组织、硬度、耐磨性能的影响。

## 1 试验

试验用基体材料为 45 钢,其化学成分见表 1,加工成尺寸为  $40\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$  的长方体。熔覆材料选用 Ni60(中国成都华银粉末科技有限公司)镍基自熔性合金粉末,其成分见表 2,粉末粒度为 50~200 目。

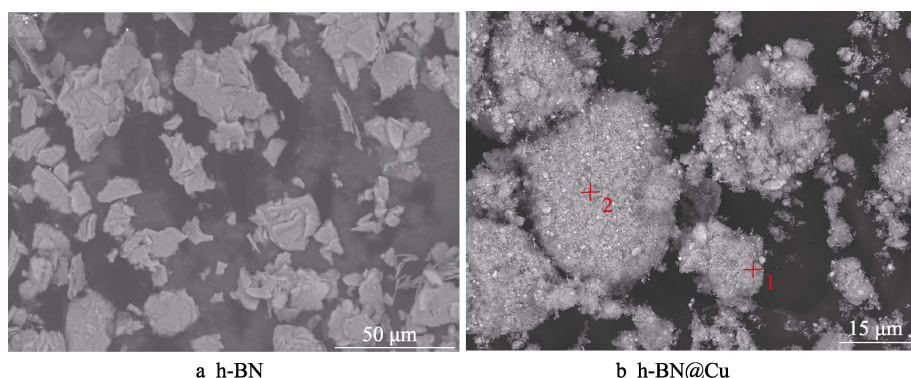
所用的 NbC(漳州市芴城宇腾陶瓷制品有限公司,中国福建)粉纯度为 99.99%,选用粒径为 100 nm 的 Cu 粉(漳州市芴城宇腾陶瓷制品有限公司,中国福建)和粒径为  $1\text{ }\mu\text{m}$  的 h-BN 粉末(国药集团化学试剂有限公司,上海)作为外加粉末,并通过高能球磨的方式将 Cu 粉包覆在 h-BN 粉末表面,制成 h-BN@Cu 粉末。Cu 粉与 h-BN 粉末的质量比为 3:1,具体球磨操作:在 400 r/min 的转速下进行 4 h 的球磨,其中研磨球与物料量的质量之比为 3:1。球磨前, h-BN 粉末为片状颗粒如图 1a 所示;球磨后,

表 1 45 钢化学成分  
Tab.1 Chemical composition of 45 steel

wt. %						
C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Fe
0.42-0.50	0.50-0.80	0.17-0.37	$\leq 0.25$	$\leq 0.30$	$\leq 0.25$	Bal.

表 2 Ni60 粉末成分  
Tab.2 Composition of Ni60 powder

wt. %						
Cr	Fe	C	B	Si	O	Ni
16.75	4.43	0.60	3.18	4.30	< 0.08	Bal.



a h-BN

b h-BN@Cu

图 1 不同粉末的电镜形貌

Fig.1 Electron microscopy of different powders

通过 SEM 和 EDS 分析可判断出纳米铜粉包覆在 h-BN 表面, 见图 1b 和表 3。

表 3 h-BN@Cu 粉末 EDS 结果  
Tab.3 EDS results of h-BN@Cu powder

Number	at. %		
	B	N	Cu
P1	0.000	56.077	43.923
P2	0.000	43.106	56.894

通过现有研究, 找到 Ni60 与 NbC 的最优工艺参数: 激光功率为 1 500 W, 扫描速度为 5 mm/s, 离焦量为 0 mm, Ni60 与 NbC 涂层的最优粉末配比(质量比)为 Ni60 : NbC=4 : 1。在此基础上, 加入不同含量的 h-BN@Cu 来制备自润滑涂层, 具体试验方案见表 4。

表 4 (Ni60+NbC)+h-BN@Cu 复合涂层粉末配比  
Tab.4 Powder ratio of (Ni60+NbC)+h-BN@Cu composite coating

Test number	wt. %	
	Ni60/NbC	h-BN@Cu
B1	100	0
B2	95	5
B3	90	10
B4	85	15
B5	80	20

试验采用预置涂层的方式, 为了减少基体氧化层或油污对试验结果的干扰, 在试验前使用 100~1 000 目砂纸打磨 45 钢基体表面, 并用无水乙醇擦去表面

磨屑与油污, 放置待用。使用电子分析天平称量试验所需的熔覆粉末, 将称量好的粉末使用行星磨机进行球磨。研磨球和粉末量的质量之比为 3 : 1, 并在 200 r/min 的转速下进行 2 h 的球磨, 随后将球磨后的熔覆粉末倒入研磨钵中, 向其中滴加少量用于黏连粉末的聚乙烯醇(PVA)黏结剂, 并持续搅拌。然后将熔覆粉末均匀平铺在放入特制模具中的基体上, 用压片机施加 100 MPa 压力, 持续 1 min, 获得厚度约为 1 mm 的预置粉层, 在真空环境中 150 ℃烘干 2 h 备用。采用 YLS-3000 激光器制备熔覆层, 工艺参数通过现有研究文献和预实验确定: 激光功率为 1 500 W, 扫描速度为 5 mm/s, 熔覆头与粉末层距离为 10 mm, 使用惰性气体氩气作为熔覆时的保护气体。

利用扫描电镜(SEM)分析了涂层的微观结构和硬质相的分布。利用能量色散光谱(EDS)分析了相组成。用 X 射线衍射(XRD)对涂层中的物相进行了表征。使用显微硬度计在 1 kN 的载荷和 20 s 的加载时间下测量其显微硬度。使用布鲁克 UMT-2 摩擦试验机在室温[(23±2) ℃]下进行摩擦磨损测试, 摩擦副选用高硬度钨钢球, 直径为 10 mm。参数设置: 法向载荷为 25 N, 往复行程为 3 mm, 每个样件的测试时间为 1 600 s, 使用白光干涉模块对磨痕进行三维形貌测量, 计算出磨损体积。

2 结果与讨论

2.1 宏观形貌分析

添加不同含量 h-BN@Cu 的熔覆层截面形貌如图 2 所示。利用 ImageJ 计算各熔覆层(B1—B5)的稀

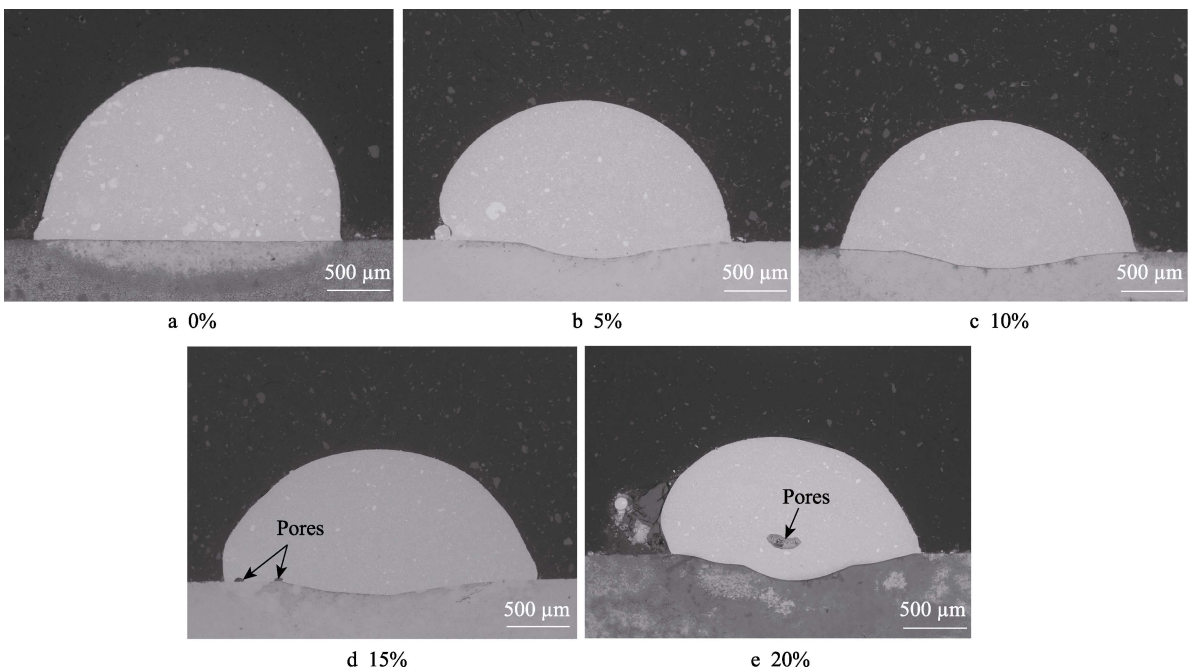


图 2 不同含量 h-BN@Cu 的熔覆层截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of cladding layers with different h-BN@Cu contents



释率分别为 0.3%、4.6%、6.9%、8.1%、13.7%。添加 h-BN@Cu 后, 稀释率逐渐增大。这是因为随着 h-BN@Cu 含量的增加, 硬质相 NbC 在熔覆粉末中的质量比不断减小, 软金属 Cu 在熔覆粉末中的质量比增大, Cu 的熔点为 1 071 °C, 其相对高熔点的 NbC 硬质相更容易在激光作用下形成熔池。另一方面, 纳米铜粉具有较高的激光吸收率, 对比未包覆的 h-BN 粉末和 h-BN@Cu 粉末, 使用纳米 Cu 粉包覆 h-BN 后, 粉末对激光的反射率从原先的 88% 下降至 12%<sup>[20]</sup>, 导致熔池吸收了更多的能量, 并传递到基体上, 增大了稀释率。从图 2 中还可以发现, 当 h-BN@Cu 添加量为 15% 时, 熔覆层左下方存在 2 个小气孔。当 h-BN@Cu 添加量为 20% 时, 熔覆层中下部存在 1 个较大的气孔。这是因为, 当熔池吸收能量过多时, 会导致部分 h-BN 分解成 B 和 N, N 会与周围环境中的 O 生成 NO<sup>[23]</sup>, 随后在马兰格尼流的作用下, 于熔覆层中下部形成气孔缺陷, 影响熔覆层性能。

## 2.2 XRD 物相分析

B1、B3 和 B5 样件熔覆层的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以发现, 熔覆层的主相为 Ni-Cr-Fe, 除此之外, 还存在 FeNi<sub>3</sub>、CrB、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、NbC、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等多相共存的亚稳态相。进一步分析衍射峰后发现, 熔覆层中存在部分金属间化合物, 如 CrB、Cr<sub>2</sub>Nb 等。当能量密度合适时, 熔覆材料中部分的 NbC 与 h-BN@Cu 会发生分解, Nb 原子和 B 原子进入熔池, 与熔池中的 Cr 原子反应, 生成 CrB、Cr<sub>2</sub>Nb 等。这些金属间化合物具有硬度高、耐磨性好等特点, 对提升熔覆层的硬度和耐磨性能具有一定的积极作用。此外, 在 XRD 图谱中还观察到了 h-BN 的衍射峰, 这意味着熔覆层中存在未分解的 h-BN, 这一方面归功于 h-BN 良好的耐热性, 另一方面也得益于纳米 Cu 粉起到了良好的包覆作用<sup>[20]</sup>, h-BN 的存在可以提高熔覆层的自润滑性能。

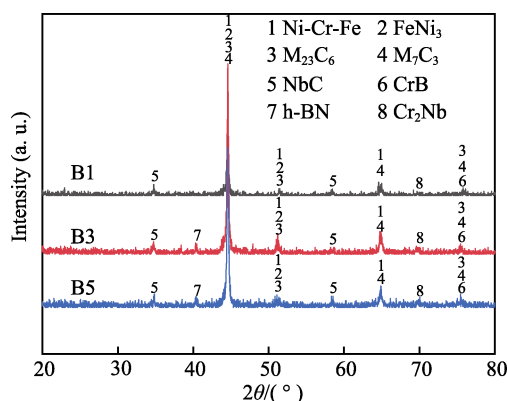


图 3 熔覆层 XRD 图谱  
Fig.3 XRD pattern of cladding layer

## 2.3 显微组织分析

添加不同含量 h-BN@Cu 的熔覆层顶部高倍 SEM 显微组织照片如图 4 所示, 对应的 EDS 分析结果见表 5。结合 XRD 分析可知, 当不添加 h-BN@Cu 时, 显微组织主要包含白色的 NbC 颗粒, 围绕 NbC 生长的暗灰色的 CrB, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 和 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 碳化物, 以及浅灰色的  $\gamma$ -Ni(Ni-Cr-Fe)、FeNi<sub>3</sub> 组成的基质。熔覆层的晶粒结构以等轴晶为主, 并且在晶粒之间析出网状共晶组织。当 h-BN@Cu 的添加量为 5% 时, 网状共晶组织的生长受到了抑制, 暗灰色碳化物不仅存在 NbC 颗粒周围, 而且还以树枝状、长条状的形态分布在熔覆层中。当 h-BN@Cu 含量继续增加后, 熔覆层中未见明显的共晶组织, 主要为镍基胞晶、碳化物以及 NbC 硬质相。对比添加 h-BN@Cu 前后的熔覆层显微组织可以发现, 添加 h-BN@Cu 后, 熔覆层显微组织的黑色相明显增多, 且随着 h-BN@Cu 添加量的增加, 黑色相的体积分数也随之增大。查阅相关文献推测, 该黑色相可能是熔覆过程中未分解的 h-BN 颗粒<sup>[24]</sup>。此外, 在图 4 中还可以发现, 在不添加 h-BN@Cu 的熔覆层显微组织中, NbC 颗粒的形态主要为不规则的多边形。这是因为 NbC 颗粒分解不完全, 位于 NbC 颗粒附近的 Nb 原子会与周围的 C 原子结合, 在 NbC 颗粒表面开始形核长大<sup>[10]</sup>。随着 h-BN@Cu 含量的增加, 提高了激光熔覆过程中粉末的激光吸收效率, 使得熔池吸收了更多的能量, 促进了 NbC 颗粒的分解, 分解产生的 Nb 原子和 C 原子进入熔池, 原位生成十字状、花瓣状的 NbC 硬质相<sup>[25-26]</sup>。

添加 10%h-BN@Cu 的熔覆层顶部、中部、底部的显微组织照片如图 5 所示。由图 5 可知, 黑色的 h-BN 相在熔覆层中上部呈随机分布, 这有助于提升复合涂层的自润滑性能。从图 5 中还可以发现, 熔覆层自下而上的枝晶形态为平面晶、胞状晶、树枝晶和等轴晶。这种同一熔覆层不同区域组织形态呈现完全不同的现象, 与熔池凝固过程中的温度梯度  $G$  和凝固速率  $R$  密切相关<sup>[27]</sup>。凝固过程始于熔覆层与基体的交界处, 基体具有较高的导热系数和较快的散热速度, 散热方向垂直于基体表面, 使得  $G$  极高,  $R$  接近于 0, 因此  $G/R$  的值极大。此时, 晶体的生长速度远远快于形核速度, 使得晶体在熔覆层底部交界处以平面晶状生长。当液固界面不断向熔池内部移动时, 热量不断积累,  $G$  逐渐减小,  $R$  逐渐增大,  $G/R$  的值随之减小。这有利于在熔池中形成成分过冷区, 使得平面晶界面的稳定性被打破, 胞状晶开始长大。当  $G/R$  的值进一步减小时, 液固界面前方的成分过冷度变大, 在垂直于熔覆层与基体界面的方向生长出大量粗大的树枝晶。这是由于平面晶和胞状晶的形成致使结晶潜热的释放, 降低了液相的过冷度, 从而使形核率迅速降低, 胞状晶在该方向上优先生长成一次枝晶。

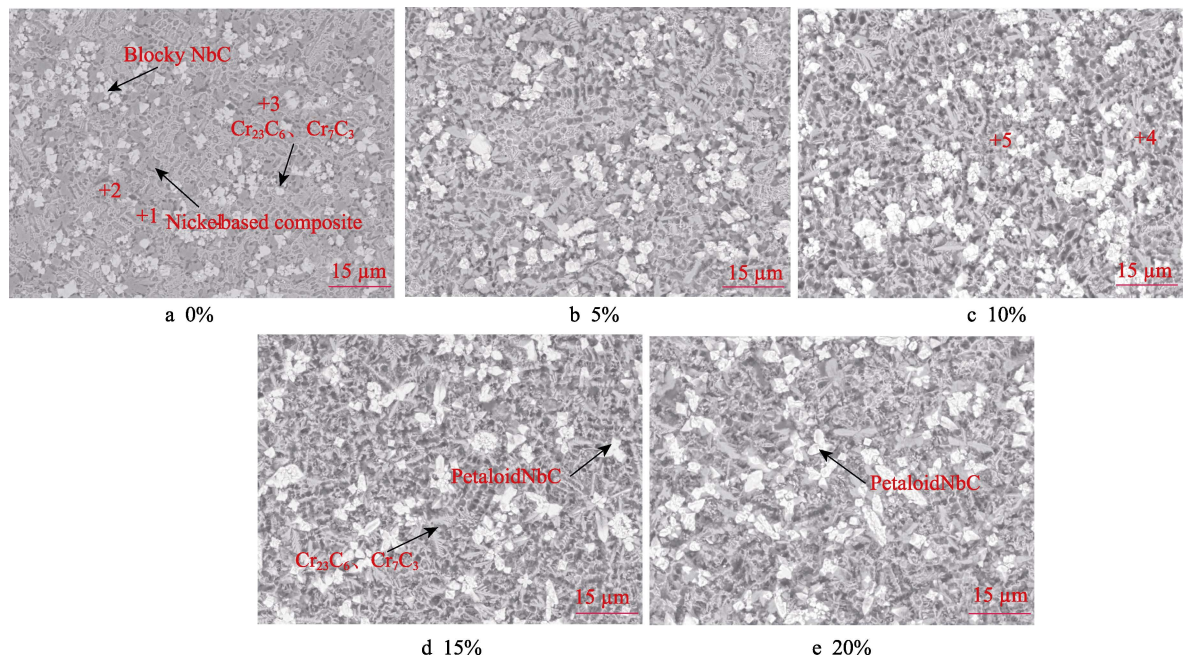


图 4 不同含量 h-BN@Cu 的熔覆层顶部显微组织  
Fig.4 Top microstructure of cladding layer with different h-BN@Cu contents

表 5 熔覆层顶部 EDS 结果  
Tab.5 EDS results on top of cladding layer

Number	C	Cr	Fe	Ni	Cu	Nb
P1	15.175	15.956	3.466	58.446	—	6.957
P2	37.367	41.567	—	19.864	—	1.202
P3	12.729	7.494	—	4.607	—	75.17
P4	30.209	41.403	—	10.807	1.170	16.411
P5	16.797	24.409	—	40.598	6.337	11.859

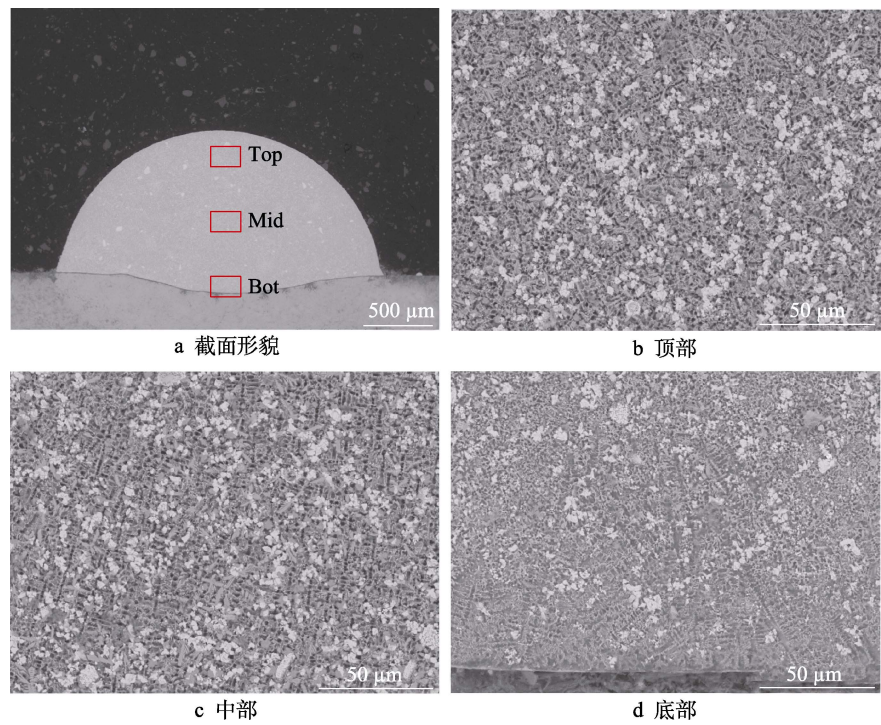


图 5 添加 10%h-BN@Cu 的熔覆层不同区域显微组织  
Fig.5 Microstructures in different regions of cladding layer with 10% h-BN@Cu:  
a) cross-sectional morphology; b) top; c) middle; d) bottom



又由于热量在该方向迅速消散,一些小晶粒开始在一次枝晶上形核,并垂直生长出二次枝晶。在熔覆层的顶部,热量辐射到周围的空气中, $G/R$ 的值达到最小。此外,界面前方的成分过冷区增大,促进了新品核的形核和长大,大量的新品核向周围生长,形成了细小的等轴晶<sup>[28]</sup>。

## 2.4 力学性能分析

### 2.4.1 显微硬度分析

添加不同 h-BN@Cu 含量的熔覆层硬度的变化折线如图 6 所示。观察每组样件的硬度变化曲线可知,大部分硬度较高的区域存在于熔覆层的顶部。结合图 5 分析可知,这是由于熔覆层顶部的组织形态为细小的等轴晶,晶粒的细化使得硬度相对较高。其次,随着 h-BN@Cu 含量的增加,5 组样件的显微硬度呈递减趋势。这一方面是由于随着 h-BN@Cu 添加量的增加,稀释率不断增大,熔池中硬质相的相对比例降低;另一方面,由于 B1 样件熔覆层仅添加 NbC 硬质相,相比之下,Cu 与 h-BN 属于软相,根据复合材料的混合规律,在熔覆材料中加入软相会导致复合材料的硬度下降<sup>[29]</sup>。虽然添加 h-BN@Cu 后,熔覆层的硬度出现了一定程度的下降,然而当其添加量为 10% 时, B3 样件熔覆层顶部的显微硬度约为 650HV1.0,对比未添加 h-BN@Cu 粉末的熔覆层,硬度下降了 13.3%。此外,当不添加 h-BN@Cu 时,熔覆层的显微硬度存在一定的波动,这在很大程度上是由熔覆层硬质相分布不均所致。随着 h-BN@Cu 的添加,熔覆层显微硬度的波动减小。结合 XRD 分析可知,添加 h-BN@Cu 后,部分 h-BN 发生分解,原位合成了 CrB,这促进了熔覆层显微组织的均匀分布。从图 6 中还可以发现,相比于不添加 h-BN@Cu 的熔覆层,添加 h-BN@Cu 后,熔覆层显微硬度的下降趋势更为平缓,这主要是添加 h-BN@Cu 后熔覆层的稀释率增大所致。

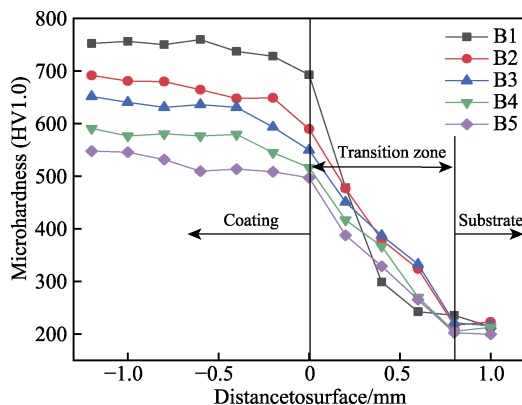


图 6 熔覆层显微硬度变化折线

Fig.6 Line chart of microhardness change of cladding layer

### 2.4.2 耐磨性能分析

添加不同 h-BN@Cu 含量的熔覆层的摩擦系数和磨痕宽度如图 7 所示。由图 7 可知,不添加 h-BN@Cu 的熔覆层的摩擦系数约为 0.51,磨痕宽度为 0.494 mm。随着 h-BN@Cu 含量的增加,耐磨性得到提升,当 h-BN@Cu 的添加量为 10% 时,熔覆层的摩擦系数约为 0.4,磨痕宽度为 0.406 mm,这主要是由于 Cu 和 h-BN 起到了良好的自润滑作用。软金属 Cu 的弹性模量相对较大,具有良好的延展性。添加 Cu 后,熔覆层在摩擦过程中更易产生塑性变形,使得熔覆层可以适应摩擦副表面,从而减少磨损。h-BN 呈层状晶体结构,每层分子之间的键合为共价键,相邻层之间的键合为弱范德华力,这种结构特性使得 h-BN 易于沿基面发生剪切<sup>[25]</sup>。在摩擦过程中,由于摩擦副的挤压和往复运动作用, h-BN 会均匀地分散在磨损表面,这会在磨损表面形成一层转移润滑层,从而使涂层具有良好的减摩性能,如图 8 所示。当 h-BN@Cu 的添加量为 20% 时,摩擦系数上升至 0.5,磨痕宽度增加至 0.548 mm,且摩擦系数曲线波动较大。这一方面是由于过多添加 h-BN@Cu 会使熔覆层中产生气孔,

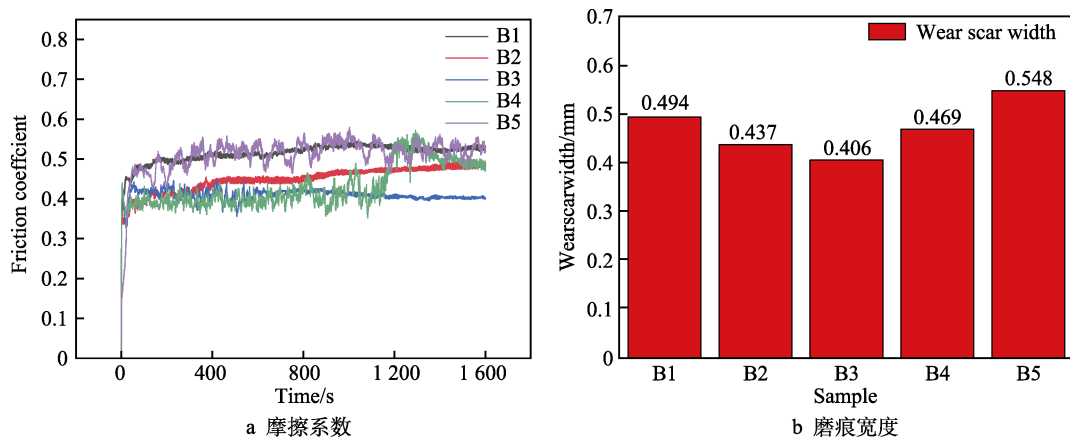


图 7 熔覆层摩擦系数及磨痕宽度

Fig.7 Friction coefficient (a) and wear scar width (b) of cladding layer

气孔的存在增加了磨损表面的粗糙度, 不可避免地导致了更高波动的摩擦系数。另一方面, 相对于 NbC 而言, Cu 和 h-BN 属于软质相, 添加含量过多会导致熔覆层硬度大幅下降, 从而影响复合涂层的耐磨性能。

5 组样件磨损表面的 SEM 照片如图 9 所示。结合磨损表面的 SEM 照片, 可以解释所制备涂层的磨损机理。当不添加 h-BN@Cu 粉末时, 由于 NbC 颗粒与 Ni60 基质之间的黏结力较差, 在磨损过程中会有一些 NbC 颗粒从涂层表面剥落, 这些脆性剥落颗粒可以起到磨粒的作用, 在摩擦副施加的挤压和剪切作用下, 会在涂层表面留下清晰可见的沟槽, 如图 9a 所示。脆性剥落颗粒和沟槽使得磨损表面更加粗糙, 从而导致相对较高的摩擦系数, 此时熔覆层以磨粒磨损为主。当 h-BN@Cu 的质量分数增至 10% 后, 磨损

表面的沟槽变窄、变浅, 如图 9b 所示。这一方面是由于熔覆层的硬度略微降低, 在滑动摩擦过程中, 在摩擦副的挤压作用下, 脆性剥落颗粒可以更容易被压入相对较软的基质中, 有助于减少磨损表面沟槽的数量和深度。另一方面, h-BN 颗粒在摩擦过程中会发生脱落, 脱落的 h-BN 会被粉碎成细小的层片状粉末, 可以填充到磨损表面的沟槽中, 减小沟槽的数量和深度<sup>[30]</sup>。随着 h-BN@Cu 含量的继续增加, 在图 9c 中发现了较多的黏着磨屑, 且出现了形状各异的剥落坑。这是由于在滑动摩擦过程中, 磨损表面承受摩擦副挤压和摩擦力的作用, 接触面产生了塑性变形, 并由此引起了金属黏着。在之后的相对滑动中, 黏着点产生撕裂, 在一侧表面粘有金属磨屑, 在另一侧表面存在剥落坑, 此时涂层的磨损形式为黏着磨损。

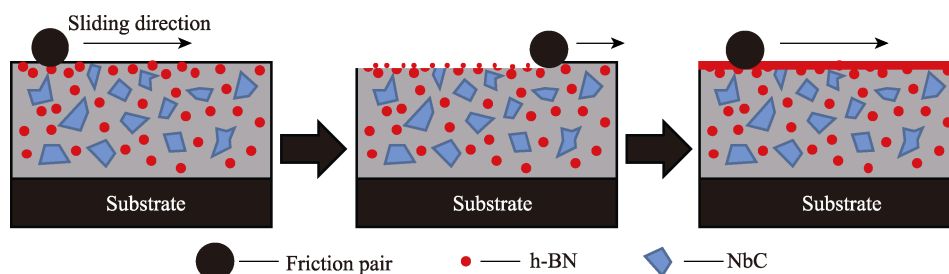


图 8 润滑层形成示意图

Fig.8 Schematic diagram for formation of lubricating layer

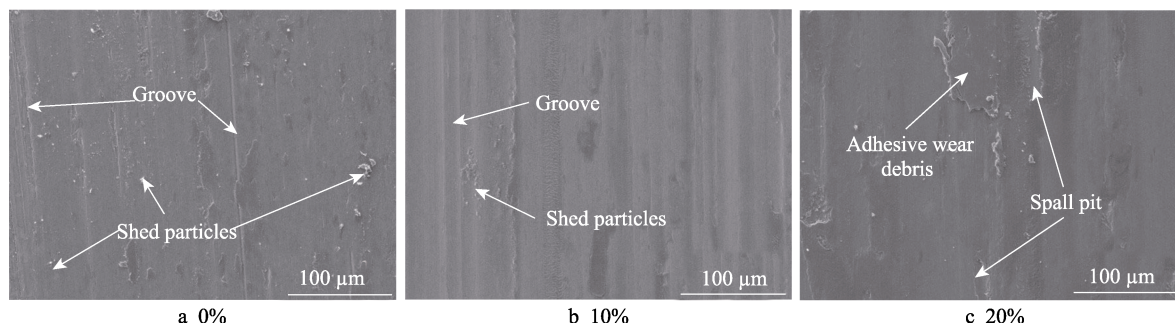


图 9 不同 h-BN@Cu 含量的熔覆层磨损 SEM 照片

Fig.9 SEM images of wear scars of cladding layers with different h-BN@Cu contents

### 3 结论

本文在现有的激光熔覆镍基 NbC 复合涂层研究的基础上, 通过添加不同含量的 h-BN@Cu 粉末, 研究了 h-BN@Cu 含量对 Ni60/NbC 复合涂层组织变化及自润滑机理的影响, 得出了如下结论:

1) 未添加 h-BN@Cu 时, 熔覆层主要由 Ni-Cr-Fe、FeNi<sub>3</sub>、CrB、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、NbC、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等物相组成, NbC 颗粒的形态主要为不规则的多边形。添加 h-BN@Cu 后, 熔覆层中的未熔 h-BN 相增多, NbC 形态变为十字状、花瓣状结构, 其他物相组成并未发生明显变化。这是由于 Cu 粉的包覆作用, 阻止了部分 h-BN 熔化, 而随着 h-BN@Cu 含量的增加, 提高了熔覆过程中的

激光吸收效率, 使熔池吸收更多能量, 促进 NbC 颗粒分解再生长。

2) 添加 h-BN@Cu 后, 降低了激光的反射率, 使稀释率增大。过量添加 h-BN@Cu 会使熔覆层产生气孔, 降低熔覆层性能。这是因为添加 h-BN@Cu 后, 熔池吸收能量过多, 导致部分 h-BN 分解成 B 和 N, N 与周围环境中的 O 生成 NO, 随后在马兰格尼流的作用下于熔覆层中下部形成气孔缺陷, 影响熔覆层性能。

3) 在 h-BN@Cu 含量逐渐增加的过程中, 由于 Cu 和 h-BN 良好的润滑性能, 熔覆层的耐磨性能先升后降。当 h-BN@Cu 的质量分数为 10% 时, 熔覆层的摩擦系数为 0.4, 磨痕宽度为 0.406 mm, 耐磨性能最优, 熔覆层的硬度约为 650HV1.0, 依旧是 45 钢基体的 3.1 倍。



## 参考文献:

- [1] 曹嘉兆, 陈永雄, 陈珂玮, 等. 激光熔覆加工头聚焦性能及成形工艺研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 76-88.
- [2] CAO Jia-zhao, CHEN Yong-xiong, CHEN Ke-wei, et al. Research Progress on Focusing Performance of Laser Cladding Machining Head and Forming Technology[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 76-88.
- [3] GOU Jun-feng, WANG You, ZHANG Yong-kang, et al. Dry Sliding Wear Behavior of Fe-Cr-C-B Hardfacing Alloy Modified with Nano-CeO<sub>2</sub> and Its Mechanisms of Modification[J]. Wear, 2021, 484-485: 203756.
- [4] BALAGURU S, GUPTA M. Hardfacing Studies of Ni Alloys: A Critical Review[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 10: 1210-1242.
- [5] DUBOURG L, URSESCU D, HLAWEKA F, et al. Laser Cladding of MMC Coatings on Aluminium Substrate: Influence of Composition and Microstructure on Mechanical Properties[J]. Wear, 2005, 258(11/12): 1745-1754.
- [6] DAS K, BANDYOPADHYAY T K, DAS S. A Review on the Various Synthesis Routes of TiC Reinforced Ferrous Based Composites[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(18): 3881-3892.
- [7] WENG Fei, YU Hui-jun, CHEN Chuan-zhong, et al. Microstructures and Wear Properties of Laser Cladding Co-Based Composite Coatings on Ti-6Al-4V[J]. Materials & Design, 2015, 80: 174-181.
- [8] ALLAHYARZADEH M H, ALIOFKHAZRAEI M, REZVANIAN A R, et al. Ni-W Electrodeposited Coatings: Characterization, Properties and Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 978-1010.
- [9] YU Peng-cheng, LIU Xiu-bo, LU Xiao-long, et al. Tribology and High-Temperature Oxidation Behaviors of NiCrBSiFe Composite Coatings on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V Alloy by Laser Cladding[J]. RSC Advances, 2015, 5(93): 76516-76525.
- [10] 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): 167-174.
- [11] WEI Yi, HUI Chen, YING Wu, 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): 167-174.
- [12] SUN Shu-ting, FU Han-guang, PING Xue-long, et al. Reinforcing Behavior and Microstructure Evolution of NbC in Laser Cladded Ni45 Coating[J]. Applied Surface Science, 2018, 455: 160-170.
- [13] LI Xiao-feng, YANG Xiao-hui, YI Deng-hao, et al. Effects of NbC Content on Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Laser Cladded Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>-XNBC Composite Coatings[J]. Intermetallics, 2021, 138: 107309.
- [14] KUMAR DAS A. Effect of Solid Lubricant Addition in Coating Produced by Laser Cladding Process: A Review[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 56: 1274-1280.
- [15] LI Da-yan, ZHANG Zhi-xin, CUI Xiu-fang, et al. Effect of Graphite/CeO<sub>2</sub> on Microstructure and Tribological Property of Plasma Cladded Co-Based Coatings[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 280: 125756.
- [16] SHAO Li-fan, GE Yuan, KONG De-jun. Effect of MoS<sub>2</sub> Mass Fraction on Microstructure and Tribological Characteristics of Laser Cladded Cu-10Al Coating[J]. Surfaces and Interfaces, 2022, 28: 101599.
- [17] ZHOU Jia-li, CHENG Yan-hai, YANG Jin-yong, et al. Effects of WS<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> Additions on the High Temperature Wear Properties of Laser Cladding YW1/NiCoCrAlY Tool Coating[J]. Ceramics International, 2021, 47(24): 35124-35133.
- [18] 相占凤, 刘秀波, 罗健, 等. 添加固体润滑剂 h-BN 的钛合金激光熔覆 γ-Ni 基高温耐磨复合涂层研究[J]. 应用激光, 2014, 34(5): 383-388.
- [19] XIANG Zhan-feng, LIU Xiu-bo, LUO Jian, et al. Study of γ-Ni Based High Temperature Anti-Wear Composite Coatings with Addition of H-BN Solid Lubricant on Titanium Alloy by Laser Cladding[J]. Applied Laser, 2014, 34(5): 383-388.
- [20] ZHANG Shi-tang, ZHOU Jian-song, GUO Bao-gang, et al. Friction and Wear Behavior of Laser Cladding Ni/hBN Self-Lubricating Composite Coating[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 491(1-2): 47-54.
- [21] HUANG Xu, ZHANG Jia-cheng, CHENG Yuan, 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] KUMAR V, RAKSHIT R, DAS A K. Mechanical and Tribological Performance of Fiber Laser Cladded H-BN + SS316 Composite on SS316 Surface[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2020, 278: 116509.
- [23] 赵悦. 宽温域自润滑镍基复合涂层的设计及其磨损机理的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [24] ZHAO Yue. Design and Wear Mechanism of Self-Lubricating Nickel-Based Composite Coating in Wide Temperature Range[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2020.
- [25] YAN Hua, ZHANG Pei-lei, GAO Qiu-shi, et al. Laser Cladding Ni-Based Alloy/Nano-Ni Encapsulated H-BN Self-Lubricating Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 332: 422-427.
- [26] ZHAO Yue, FENG Kai, YAO Cheng-wu, et al. Microstructure and Tribological Properties of Laser Cladded Self-Lubricating Nickel-Base Composite Coatings Containing Nano-Cu and H-BN Solid Lubricants[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 359: 485-494.

(下转第 468 页)