

# 激光表面改性在金属基陶瓷涂层制备中的应用

朱 昱, 张 宇, 王小美, 葛禹锡, 倪红军\*

(南通大学机械工程学院, 江苏 南通 226019)

**摘要:**概述了激光表面改性技术的基本原理,综述了激光表面合金化、激光熔覆、激光重熔和激光沉积等激光表面改性技术在金属基陶瓷涂层制备中的应用,对各项技术的原理、特点和国内外研究现状分别加以描述,最后指出激光表面改性技术在未来领域的发展方向。

**关键词:**激光表面改性;金属基;陶瓷涂层;制备

**中图分类号:**TN249;TB333

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)10-0064-04

## Research progress of laser surface modification in preparation of metal-matrix ceramic coatings

ZHU Yu, ZHANG Yu, WANG Xiao-mei, GE Yu-xi, NI Hong-jun\*

(School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** The basic principle of laser surface modification is summarized. The research progress of laser surface modification in the preparation of metal-matrix ceramic coatings is reviewed. The basic principles and characteristics of these technologies are introduced. At last, the developing direction of the laser surface modification is proposed.

**Key words:** laser surface modification; metal-matrix; ceramic coatings; preparation

随着科学技术的进步,金属材料的应用越发广泛。但是,金属材料耐磨性和抗氧化性较差,难以满足复杂条件下的使用要求。通过在金属表面涂覆陶瓷涂层,制备出的金属基复合材料既能保留金属的强度和韧性,同时又具备陶瓷材料耐高温、抗高温氧化、耐磨、耐腐蚀等优点。目前金属基陶瓷涂层已经成功地应用于航空航天、国防、化工、机械、电力、电子等领域,有着广阔的发展前景。

金属基陶瓷涂层系加涂在金属表面上的耐热无机保护层或表面膜的总称。它能降低材料消耗,减少贵金属元素的使用,同时改变金属基体表面的形貌、结构及化学组成,并赋予基体新的性能。金属基陶瓷涂层按其组成成分可分为氧化物陶瓷、氮化物陶瓷、碳化物陶瓷、硼化物陶瓷等,随着陶瓷涂层种类的增加,涂层技术也随之发展。制备金属基陶瓷涂层的主要方法有喷涂法、气相沉积法、溶胶凝胶法、涂覆法、激光表面改性法等<sup>[1-6]</sup>。近年来,激光表面改性在金属基陶瓷涂层的制备上发挥着越来越重要的作用。激光表面改性技术一方面可以直接制备陶瓷涂层,另一方面也可以结合传统的制备方法,

对陶瓷涂层进行后处理,以改善涂层微观组织,提高其力学性能。

经过40多年的发展,国内外主要对激光表面合金化、激光熔覆、激光沉积、激光重熔等激光表面改性技术在金属基陶瓷涂层的制备上进行了研究,并取得了一系列成果。

### 1 激光表面改性原理

激光表面改性是利用高能量密度激光束照射基体表面,将光能迅速转变为热能,基体表面吸收激光照射的能量后,迅速被加热到相变温度以上、熔化温度以下,此时基体温度仍处于室温。当激光束移开或激光束的能量减少时,能量又迅速向基体内部传导,使加热部分迅速冷却。该过程非常快,能使金属内部保持冷态,从而获得表面改性的效果。

1973年,美国的AVCO提出了利用激光技术对金属表面进行热处理的构想;1974年,Gnamuthu<sup>[7]</sup>申请了世界上第一个激光熔覆技术专利;同年,美国通用汽车公司建立了世界上第一条汽车动力转向壳内壁CO<sub>2</sub>激光表面淬火生产线,标志着

收稿日期:2014-04-28

基金项目:江苏高校优势学科建设工程资助项目(2011);南通市应用研究计划(BK2013017)

作者简介:朱昱(1972-),男,教授,主要研究方向为新材料及CAD/CAM;倪红军(1972-),男,教授,主要研究方向为新能源汽车和燃料电池,通讯联系人,0513-85012670, hjni910@aliyun.com。

激光表面改性逐步成为一种实用化技术。

## 2 激光表面改性在金属基陶瓷涂层制备中的应用

### 2.1 激光表面合金化

激光表面合金化是一种新型材料表面改性技术。首先把合金元素直接或间接地结合在基体表面,然后利用激光辐照加热,使基体表面及合金元素快速熔化、混合,形成厚度为  $10 \sim 1\,000\ \mu\text{m}$  的表面熔化层。通过熔渗作用,合金化层与基体之间有很强的结合力,且复合材料的硬度、耐磨性明显高于基体<sup>[8]</sup>。激光表面合金化技术有以下几个显著优势:①涂层的成分、组织和性能的变化仅发生在熔化区和很小的热影响区内,辐照温度对基体的热效应可减少到最低限度,有效减小基体变形,在满足复合材料表面使用要求的同时,又不改变结构的整体特性;②由于合金元素在基体表层内完全溶解,因此,所获得的薄层成分均匀,能明显降低对开裂和剥落等倾向的敏感性;③高密度的激光功率能使基体表面形成深度为  $0.01 \sim 2\ \text{mm}$  的合金层,有利于基体与涂层之间形成冶金结合。

Guo 等<sup>[9]</sup>分别以 B、BN 和  $\text{B}_4\text{C}$  粉末为原始材料,通过激光表面合金化技术在钛合金板表面渗入硼元素,原位合成陶瓷涂层。结果表明,3 种方式渗硼处理得到的陶瓷层相对于钛合金基板均表现出较高的显微硬度和良好的耐磨性。Li 等<sup>[10]</sup>以 Ni60 (质量分数 99.5%,  $100 \sim 200\ \mu\text{m}$ )、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (质量分数 99.5%,  $50 \sim 200\ \mu\text{m}$ ) 为合金粉,水玻璃为黏结剂,  $\text{CO}_2$  激光器 (功率 5.0 kW, 光斑直径 4 mm) 为能量源,在氩气保护下,在钛合金表面形成纳米陶瓷合金层。研究发现,合金化过程中,钛合金中大量的锡、铝进入熔池,改善了合金层微观组织结构,提高了合金层中非晶相的含量;细化的晶粒、固溶体、非晶相纳米晶体、硬质相等共同作用,使复合材料显微硬度比基体提高了近 3 倍,耐磨性提高了 5 倍。张满奎等<sup>[11]</sup>对不锈钢表面激光合金化 Cr-CrB<sub>2</sub> 层的微观组织和腐蚀性进行了研究。结果表明,Cr-CrB<sub>2</sub> 合金化层由奥氏体、马氏体、铁铬固溶体、碳化物和铬硼化合物组成,合金化层晶粒细小、组织致密,与基体形成良好的冶金结合;合金化层的耐蚀性显著提高,极化曲线具有较长的活化-钝化区间;不锈钢基体发生的晶界腐蚀和点蚀,以及合金化层表面发生晶粒间的晶界腐蚀,并伴有晶粒和晶界处的点蚀现象,这些现象有助于提高不锈钢表面的耐磨损、耐腐

蚀性。

目前,如何提高大功率激光加工设备的稳定性,控制合金化层的质量是激光表面合金化研究的主要难点,也是国内外学者研究的热点。

### 2.2 激光熔覆

激光熔覆是一种利用激光能量使得放置在基体表面上的涂层材料与基体表面一薄层同时熔化,并快速凝固后形成稀释度极低,与基体间形成冶金结合的表面涂层,同时改善基层表面的耐磨、耐蚀等特性的工艺方法。其具有冷却速度快、热输入和畸变较小、涂层稀释率低等特点,同时熔覆粉末选择范围广,材料消耗少,节省了大量贵重元素,工艺过程也易于实现自动化。

Li 等<sup>[12]</sup>以钛粉和碳纳米管为熔覆材料,在钛合金板表面经过激光熔覆,原位合成了 TiC 陶瓷涂层。研究发现,当碳纳米管质量分数为 20% 时,涂层硬度相对于基体提高了 3 倍,耐磨性提高了 10 倍。

王东生等<sup>[13]</sup>对等离子喷涂和激光熔覆 2 种方法制备的  $\text{Al}_3\text{O}_2-13\% \text{TiO}_2$  热障涂层的隔热性能进行了比较分析。结果表明,等离子喷涂法制得的常规陶瓷涂层呈层状堆积特征,纳米结构涂层为特殊的两相结构,等离子喷涂纳米结构涂层的完全熔化区为片层状结构,而相应的激光熔覆涂层的完全熔化区则为细小等轴晶;在相同条件下,激光熔覆的纳米结构涂层的隔热性能优于等离子喷涂的常规涂层,而等离子喷涂的纳米结构热障涂层的隔热性能最佳。另外,还探索了以压片预置式纳米团聚体  $\text{Al}_3\text{O}_2-13\% \text{TiO}_2$  粉末为熔覆材料,在  $\gamma\text{-TiAl}$  基合金表面进行多层熔覆,制备金属基厚陶瓷涂层<sup>[14]</sup>。研究发现,厚陶瓷涂层各层之间没有明显界面,且过渡缓和自然;涂层内部致密,孔隙率低,无贯穿性大裂纹;涂层由等轴晶的完全熔化区和残留纳米颗粒的部分熔化区组成,涂层中的裂纹主要集中在部分熔化区。

还有学者对激光-感应复合熔覆工艺和单纯激光熔覆工艺进行对比研究<sup>[15-16]</sup>。周圣丰等<sup>[17]</sup>研究了激光熔覆与激光-感应复合熔覆 WC-Ni60A 涂层的结构与性能特征。研究发现,当激光-感应复合熔覆与单纯激光熔覆采用相同的工艺参数(扫描速度  $600\ \text{mm}/\text{min}$ , 送粉量  $25\ \text{g}/\text{min}$ ) 时,复合熔覆层的宽度、热影响区、稀释率均大于单纯激光熔覆层,厚度却小于单纯激光熔覆层,WC 颗粒与析出的碳化物不均匀地分布于复合熔覆层内,复合熔覆层的抗干滑动磨损性能比单纯激光熔覆层的差。但是,激

光-感应复合熔覆的最大激光扫描速度可以提高到 2 200 mm/min,最大送粉量可以提高到 75.6 g/min,该参数下的加工效率相对于单纯激光熔覆提高了 3 倍多,复合熔覆层无裂纹,熔覆层内 WC 颗粒均匀分布,且稀释率仅为 5.2%。

激光熔覆是最受关注、研究最多的激光表面改性技术,在产品表面修复以及快速原型制造<sup>[18]</sup>等领域也得到了很多应用,具有十分广阔的发展前景。

### 2.3 激光沉积

激光沉积是激光熔覆的一种衍生技术,利用激光的高能量使基体表面局部熔化形成熔池,同时将合金粉末同步送入熔池熔化沉积,逐层堆垛成型零件<sup>[19]</sup>。

钦兰云等<sup>[20]</sup>利用激光沉积技术制备了碳化钨陶瓷涂层强化钛合金复合材料,研究了涂层的微观组织结构及磨损性能。结果表明,WC 颗粒增强相在基体中均匀弥散分布,发生了部分熔化;由于未熔的 WC 颗粒和生成的 TiC 弥散强化及激光沉积基体组织的细晶强化作用,使涂层耐磨性相对于基体提高了 55.2 倍。Mahamood 等<sup>[21]</sup>在钛合金基体上制备了 Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V/TiC 复合层,研究激光扫描速度对涂层耐磨性的影响。结果表明,扫描速度提高时,涂层耐磨性随之提高,当扫描速度提高到 65 mm/s 时,涂层耐磨性达到极大值。许妮君等<sup>[22]</sup>对激光沉积工艺参数加以优化,以高速钢粉末(C、Cr、Mo、W、V、Co 质量分数分别为 1.50%、3.75%、1.00%、9.50%、4.50%、4.00%)为沉积原料在球墨铸铁表面制备了组织致密、无气孔、无裂纹等缺陷的沉积层。研究发现,沉积层中 V<sub>4</sub>C<sub>3</sub>、WC<sub>1-x</sub>、CoC<sub>x</sub> 等陶瓷硬质相起到弥散强化的作用,沉积层平均硬度为 HV 716,是基体的 2.2 倍。

激光沉积成形是基于激光熔覆和快速成形技术,可通过精确控制材料粉末的同轴输送实现材料组成、微观组织结构和性能的梯度分布,克服传统方法制备的涂层存在明显的界面、易发生剥落损伤的缺陷。

### 2.4 激光重熔

激光重熔是近几年发展起来的一种后处理工艺,该工艺利用激光能量使涂层与基体的结合区熔化,并由原来堆叠的层状组织转变为致密和较均匀的组织,减小孔隙率<sup>[23]</sup>。因此,采用重熔处理工艺,可明显增强涂层与基体间的结合强度,提高涂层内部质量,从而提高涂层的耐磨、耐蚀性。Chatterjee 等<sup>[24-25]</sup>在 AISI 1025 钢板表面以 TiO<sub>2</sub>、h-BN、Al 粉

混合粉末为前驱体,点燃后诱发自蔓延高温反应,后再对涂层进行激光重熔处理,最终制得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-TiN 陶瓷复合钢板。结果表明,经过激光重熔处理的涂层表面更加光滑,涂层晶粒明显细化,涂层硬度和耐磨性都得到了显著的提高。王东生等<sup>[26]</sup>利用激光重熔工艺对等离子喷涂 WC 颗粒增强镍基涂层进行后处理,研究激光重熔对涂层微观组织和性能的影响,结果表明,激光重熔消除了涂层的层片状结构和孔隙等缺陷,提高了涂层致密度;另外激光高能量密度使 WC 颗粒部分熔化,并在周围析出枝晶结构,涂层的显微硬度得到了明显的提高。李崇桂等<sup>[27]</sup>对钛合金基等离子喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂层进行激光重熔处理,研究涂层的界面结合及划痕破坏失效行为。结果表明,激光重熔处理可以使涂层内部组织均匀致密;喷涂态涂层的界面在压痕力作用下产生了明显的裂纹,而激光重熔涂层与基体之间的界面仍保持良好的冶金结合;激光重熔涂层的受破坏程度明显低于重熔处理前的喷涂态涂层,喷涂态涂层呈现为较严重的脆性断裂和剥层破坏,而激光重熔涂层主要为局部脆性断裂。Mao 等<sup>[28]</sup>利用反应等离子喷涂技术在中碳钢表面制备 TiB<sub>2</sub>-TiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub> 复合陶瓷涂层,后再对涂层进行激光重熔处理,对重熔处理前后的涂层的磨损机制进行对比分析。研究发现,直接喷涂制备的涂层的磨损机制主要是颗粒磨损和疲劳失效。相反,经过激光重熔处理的涂层组织致密,表面无裂纹,其磨损机制主要是氧化磨损,耐磨性明显提高。

对金属基涂层进行激光重熔后处理,可有效改善其与基体之间的结合状态及其内部组织<sup>[29]</sup>,对进一步提升材料的综合性能十分有利;另一方面,激光工艺参数和环境条件等因素对重熔层质量有很大的影响,还有待进一步研究。

## 3 结语

激光表面改性是局部改性处理的新方法,在工业应用中潜力巨大,具有很大的技术经济效益。利用激光表面改性技术在金属基体表面上能制备出耐磨、耐腐蚀和耐高温的陶瓷涂层,以取代昂贵的整体合金,节约贵重金属和战略材料,从而大幅度降低成本。为了进一步拓展该技术在金属基陶瓷涂层制备领域中的应用,应积极开展以下几项工作。

(1) 研制输出功率高、稳定性好、使用寿命长和结构简单的激光器。

(2) 深入研究激光表面改性技术的原理,加强

激光工艺参数对材料性能的影响。以便为其发展和工业应用提供可靠的科学依据。

(3) 扩大改性技术的工业应用,特别是在大工业生产线上应用。

值得一提的是,激光表面改性技术对环保几乎没有负面影响,所获得材料的明显性能优势将使激光表面改性技术在众多表面改性技术中占据主导地位。

### 参考文献

- [1] Shin J H, Choi K S, Wang T, *et al.* Microstructure evolution and mechanical properties of Ti-B-N coatings deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22: 722 - 728.
- [2] Piao Z, Xu B, Wang H, *et al.* Characterization of Fe-based alloy coating deposited by supersonic plasma spraying [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2013, 88(11): 2933 - 2938.
- [3] Adraider Y, Pang Y X, Nabhani F, *et al.* Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol-gel technique [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(8): 9665 - 9670.
- [4] 杨柯,李家科,刘欣. 涂覆工艺对金属基陶瓷涂层高温抗氧化性能影响的研究 [J]. *中国陶瓷*, 2012, (5): 16 - 17.
- [5] Zou B, Tao S, Huang W, *et al.* Synthesis and characterization of in situ TiC-TiB<sub>2</sub> composite coatings by reactive plasma spraying on a magnesium alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 264: 879 - 885.
- [6] 罗新华,花固然,居志兰. 等离子喷涂氧化铝陶瓷涂层组织 [J]. *南通大学学报:自然科学版*, 2007, 6(1): 63 - 66.
- [7] Gnanamuthu D S. High temperature coatings by surface melting: US, 3952180 [P]. 1976 - 04 - 01.
- [8] 张娜,周勇,吴限. 喷涂涂层激光重熔技术的研究进展 [J]. *热处理技术与装备*, 2011, 32(1): 1 - 4.
- [9] Guo C, Zhou J, Zhao J, *et al.* Microstructure and friction and wear behavior of laser boronizing composite coatings on titanium substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(9): 4398 - 4405.
- [10] Li J, Liu H, Li G. Surface performance and physical properties of nanoscale ceramics reinforced laser alloying composite coatings [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 57: 86 - 90.
- [11] 张满奎,孙桂芳,张尉,等. 不锈钢表面激光合金化 Cr-CrB<sub>2</sub> 层的腐蚀性研究 [J]. *激光技术*, 2014, 38(2): 240 - 245.
- [12] Li Q H, Savalani M M, Zhang Q M, *et al.* High temperature wear characteristics of TiC composite coatings formed by laser cladding with CNT additives [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 239: 206 - 211.
- [13] 王东生,田宗军,张少伍,等. 等离子喷涂和激光熔覆热障涂层隔热性能比较 [J]. *焊接学报*, 2012, 33(8): 5 - 8.
- [14] 王东生,田宗军,王泾文,等. 激光多层熔覆制备厚陶瓷涂层 [J]. *焊接学报*, 2012, 33(5): 57 - 60.
- [15] Yang J, Liu F, Miao X, *et al.* Influence of laser cladding process on the magnetic properties of WC-FeNiCr metal-matrix composite coatings [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, 212(9): 1862 - 1868.
- [16] Wang D, Hu Q, Zeng X. Microstructures and performances of Cr<sub>13</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> based composite coatings deposited by laser cladding and laser-induction hybrid cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 588: 502 - 508.
- [17] 周圣丰,戴晓琴,郑海忠. 激光熔覆与激光-感应复合熔覆 WC-Ni60A 涂层的结构与性能特征 [J]. *机械工程学报*, 2012, 48(7): 113 - 118.
- [18] 苏海军,尉凯晨,郭伟,等. 激光快速成形技术新进展及其在高性能材料加工中的应用 [J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(6): 1567 - 1574.
- [19] Bhattacharya S, Dinda G P, Dasgupta A K, *et al.* Microstructural evolution of AISI 4340 steel during Direct Metal Deposition process [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(6): 2309 - 2318.
- [20] 钦兰云,杨光,王维,等. 激光沉积制备 WC 颗粒增强复合涂层的组织和磨损性能 [J]. *功能材料*, 2013, 44(s2): 325 - 329.
- [21] Mahamood R M, Akinlabi E T, Shukla M, *et al.* Scanning velocity influence on microstructure, microhardness and wear resistance performance of laser deposited Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V/TiC composite [J]. *Materials & Design*, 2013, 50: 656 - 666.
- [22] 许妮君,刘常升,商硕,等. 球墨铸铁表面连续激光沉积高速钢粉末涂层的工艺与组织性能 [J]. *东北大学学报:自然科学版*, 2012, 33(10): 1411 - 1414.
- [23] 花固然,罗新华,黄因慧,等. 激光重熔改性等离子喷涂陶瓷涂层的组织及其耐腐蚀性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(6): 934 - 938.
- [24] Chatterjee S, Ganesh P, Palai R, *et al.* Effect of h-BN addition on the properties of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-TiN based coatings developed by combined SHS and laser surface alloying [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(11): 1702 - 1709.
- [25] Chatterjee S, Shariff S M, Padmanabham G, *et al.* Study on the effect of laser post-treatment on the properties of nano structured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>-TiN based coatings developed by combined SHS and laser surface alloying [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205(1): 131 - 138.
- [26] 王东生,田宗军,王松林,等. 激光重熔等离子喷涂 WC 颗粒增强镍基涂层组织及高温磨损性能 [J]. *焊接学报*, 2012, 33(11): 13 - 16.
- [27] 李崇桂,于治水,张有凤,等. 激光重熔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂层的界面结合及划痕破坏失效行为 [J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(s1): 156 - 162.
- [28] Mao Z, Wang J, Sun B, *et al.* Wear resistance of reactive plasma sprayed and laser remelted TiB<sub>2</sub>-TiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub> based composite coatings against medium carbon steel [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2610 - 2616.
- [29] Zhang P, Yan H, Xu P, *et al.* Microstructure and tribological behavior of amorphous and crystalline composite coatings using laser melting [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(18): 6902 - 6908. ■