

引用格式:丁睿,王杏华,胡成辉,等.激光熔覆技术材料体系的研究现状[J].热加工工艺,2025,54(20):1-9

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20242082

<http://www.rjggy.net> rjggy@vip.163.com

激光熔覆技术材料体系的研究现状

丁睿¹, 王杏华^{1,2,3}, 胡成辉¹, 郑金超¹

(1. 中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471023; 2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024; 3. 洛阳船舶材料研究所 海洋腐蚀与防护全国重点实验室, 河南 洛阳 471023)

摘要:激光熔覆技术是一种利用高能密度热源对材料表面进行强化改性的先进技术,与其他表面强化技术相比,激光熔覆技术因能量密度高、稀释率低和冷却速度快等特点在涂层制备方面具有特有优势。针对现阶段激光熔覆技术制备高性能涂层的相关研究,从金属基合金粉末、陶瓷粉末、复合粉末、高熵合金粉末、非晶合金粉末以及功能梯度材料6个方面,综述激光熔覆技术材料体系,并分析各种熔覆材料的性能特点,最后对激光熔覆技术目前存在的问题以及未来的发展趋势进行总结。

关键词:激光熔覆;设计原则;熔覆材料;熔覆层

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2025)20-0001-09

Research Status of Laser Cladding Technology Material System

DING Rui¹, WANG Xinghua^{1,2,3}, HU Chenhui¹, ZHENG Jinchao¹

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. National Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China)

Abstract: Laser cladding technology is an advanced technology that uses high energy density heat source to strengthen and modify the surface of materials. Compared with other surface strengthening technologies, laser cladding technology has unique advantages in coating preparation due to its high energy density, low dilution rate and fast cooling rate. The material system of laser cladding technology from six aspects of metal base alloy powder, ceramic powder, composite powder, high entropy alloy powder, amorphous alloy powder and functional gradient material was reviewed, and the performance characteristics of various cladding materials were analyzed. Finally, the existing problems and future development trend of laser cladding technology were summarized.

Key words: laser cladding; design principles; cladding materials; cladding layer

随着航空航天、海洋船舶、机械制造等领域的不断发展,机械设备及零部件被越来越多地用于高温、高压、磨损等极端环境条件下。机械设备及零部件在这种极端环境条件工作,零部件表面必然会时常受到摩擦、挤压、冲击等各种复杂的应力,极易造成零部件表面磨损、撕裂等失效形式,大大降低零部件的使用寿命,严重影响机械设备的工作效率、安全性以及可靠性^[1]。为了提高机械零部件的强度、摩擦磨损等力学性能,使其在恶劣环境条件下,保持稳定的使用性能,且能够长期稳定工作。许多科研人员采用表

面强化技术在材料表面制备保护涂层,可有效提升机械零部件的力学性能和服役寿命。关于涂层的制备方法,当前的主要制备方法有电镀、等离子喷涂、氩弧堆焊和激光熔覆等。与其他技术相比,激光熔覆技术因能量密度高、稀释率低和冷却速度快等特点在涂层制备方面具有特有优势^[2]。

目前,国内外学者采用不同的激光熔覆材料制备高性能涂层并对其组织和性能展开了诸多研究,但对于激光熔覆材料的归类并不清晰。本文针对现阶段采用激光熔覆技术制备高性能涂层的国内外相关研究成果进行综述,总结不同熔覆材料的性能特点及其在激光熔覆技术中的应用,并根据各熔覆材料的特性对其进行归类,为激光熔覆技术的后续研究及应用提供参考。最后对激光熔覆技术目前存在的问题以及未来的发展趋势进行总结和展望。

收稿日期: 2024-10-19 修回日期: 2025-04-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB4602205)

作者简介: 丁睿,男,硕士,主要从事激光增材制造及修复方面的研究;

E-mail: 412718245@qq.com

1 激光熔覆技术的原理及特点

1.1 基本原理

激光熔覆是利用高能激光束($10^4 \sim 10^6 \text{ W/cm}^2$)作为热源对基体材料表面进行辐照扫描,同时通过不同的送粉方式(预置粉末法与同轴送粉法)将熔覆层材料预置或传送在基体材料表面^[3-4],使部分的基体表面与其上的熔覆材料快速熔化混合形成熔池,待其快速凝固形成具有稀释率低、晶粒细小和结合强度高等特点的熔覆层技术。

1.2 技术特点

利用激光熔覆技术可以有效提高基体材料表面强度、硬度、耐磨性和抗冲击等力学性能,从而实现对基体表面的强化改性。与其他表面改性技术相比,激光熔覆技术具有如下特点^[5]:

(1) 涂层稀释率低(一般小于5%),且可通过调控激光工艺参数,将其保持在较低的数值范围内,使基体对涂层材料成分的影响极小,可较好的保留涂层材料的性能。

(2) 热输入量小且集中,对基体材料的热影响较小,与基体形成牢固的冶金结合或界面扩散结合,具有较高的结合强度。

(3) 熔池凝固过程的冷却速度极快(高达 $10^6 \text{ }^\circ\text{C/s}$),容易得到细小的晶粒组织以及产生区别于均匀凝固的新相,如非晶相、超弥散相和亚稳相等,有助于提升熔覆层性能。

(4) 熔覆材料的选择灵活且搭配多样,可根据工程实际问题选择不同的材料成分或者搭配混合多种材料,还可实现绝大多数难熔材料在低熔点合金基体表面的熔覆。

(5) 熔覆工艺过程的柔性化程度高,光束瞄准可以对不易接近的区域进行扫描,易实现熔覆过程的自动化控制^[6]。

2 激光熔覆技术的材料设计原则

熔覆材料能否与基体材料形成良好的冶金结合关系,是激光熔覆技术的前提。目前,针对激光熔覆技术还未形成专门的材料体系,大多沿用热喷涂类和热喷焊类粉末材料。但是将这类粉末材料直接用于激光熔覆技术制备涂层效果并不好,熔覆层易因各种因素产生夹杂、气孔和裂纹等缺陷。为提高熔覆层成形质量,在选择熔覆材料时,应当满足以下原则^[7]:

(1) 熔覆材料以及材料中存在的高熔点颗粒和基体材料之间应具有一定的润湿性,润湿性原则能够保证熔覆层在基体材料表面上均匀地铺展,实现良好的冶金结合,同时减少熔覆过程中因应力集中而产生的裂纹缺陷。可以采用合适的激光熔覆工艺来有效提高润湿性能,如降低熔覆层液态金属的表面能以及熔覆层与基体之间的固/液界面能等方法。

(2) 熔覆材料和基体材料应具有相似的物理化学特性,即热膨胀系数、弹性模量以及熔点等材料参数应尽可能接近。若两者热膨胀系数或者弹性模量差异过大会导致熔覆层产生较高的残余应力,在高残余应力的作用下,熔覆层易形成裂纹缺陷甚至脱落。若熔覆材料熔点过低,会产生熔覆材料过度熔化或者基体表面未能完全熔化的现象,使得熔覆层与基体之间难以达到良好的冶金结合;反之,熔点过高,会产生熔覆材料难以熔化或基体过度熔化的现象,使得熔覆层稀释率过大,进而影响熔覆层的性能^[8]。

(3) 熔覆粉末的粒度应控制在一个合适的范围内。粉末粒度的大小会对熔覆层的组织成分产生影响,粉末粒度过小会影响熔池的流动性,反之则会会影响激光熔覆的工艺性能^[9]。不同的粉末粒度对激光能的吸收能力大不相同,选择合适的粉末粒度可降低基体表面吸收的能量,减少基体表面的熔化量,获得稀释率低、热影响区小以及质量良好的熔覆层。

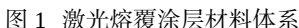
3 激光熔覆技术的材料体系

熔覆材料的种类和熔覆材料中各个元素的含量占比是影响熔覆层组织结构和性能的根本,所以对熔覆材料种类的选择、粉末的元素设计以及调控元素的含量占比是现阶段针对激光熔覆技术制备涂层的主要研究内容之一^[10]。一般而言,在选择或者设计熔覆材料时,除了要遵循其设计原则外,还需要考虑到熔覆材料自身具备的性能优势,以期制备出质量优异的熔覆层。

目前,对激光熔覆材料的研究开发已经从以前常见的金属基合金粉末、陶瓷粉末以及复合粉末发展到现在的难熔合金粉末、非晶合金粉末等新材料体系^[11]。一般可将激光熔覆涂层材料体系大致分为以下几类,激光熔覆涂层材料体系如图1所示。

3.1 金属基合金粉末

金属基合金粉末是由两种或两种以上组元组合而成的金属粉末。目前,针对激光熔覆技术制备涂层



的实际应用和研究中,金属基合金粉末是使用最多且最为广泛的激光熔覆材料。为了使金属基合金粉末在熔覆过程中具有较强的脱氧成渣能力和自熔作用,一般会在合金粉末中加入 Si、B 等元素^[12]。常用的金属基合金粉末主要有镍基、钴基和铁基等合金粉末材料^[13],典型金属基合金粉末优缺点对比见表 1。

金属基合金粉末	优点	缺点
Ni 基合金粉末	良好的韧性,较高的耐热疲劳、耐腐蚀、抗氧化性能,性价比高	耐高温性能差,强度低
Co 基合金粉末	耐高温性能最好,良好的耐震、抗蠕变、热固性、抗腐蚀等性能	耐磨性差,采购成本高
Fe 基合金粉末	强度高,耐磨性好,且与 Ni 基、Co 基合金粉末相比成本低	抗氧化性能差,韧性差

Ni 基合金粉末具有良好的韧性和塑性,并以其优异的耐热疲劳、耐腐蚀、抗氧化等性能和较高的性价比,被广泛用于激光熔覆技术制备涂层的研究与应用中,常应用在一些局部需要满足耐热疲劳、耐腐蚀的区域。

实际需要和后续熔覆试验来得到^[7]。

3.1.2 Co 基合金粉末

Co 基合金粉末具有优异的耐磨性、抗腐蚀性以及热固性等特点,但较高的成本又限制了其广泛应用,一般适用于石油化工以及冶金等耐蚀抗高温领域和在高温条件下对机械零部件进行表面强化处理,如汽轮机的燃料喷嘴、核电厂的阀座和航空航天器内的高温耐磨零件^[1]。

目前,针对 Co 基合金粉末的研究与设计,一般会加入 C、Ni、Mo、Ti、Cr、W、Cu、Si 和 Fe 等强化元素,以提高 Co 基合金粉末的性能。其中,Ni 元素可以降低 Co 基合金粉末的热膨胀系数,有效降低熔覆层裂纹敏感性;Mo、Ti 等元素的加入可以提高熔覆层性能和硬度;添加适量的 Cr 元素能有效地抑制金属间化合物的形成,并降低枝晶取向生长的影响^[16]。Lu 等^[17]采用激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备了无裂纹的 CoCrMoSi 涂层。由于冷却凝固过程中 Mo 元素的扩散和宏观偏析,涂层中生成了 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 和 CoMoSi 两种 Laves 相,显著提高了涂层的硬度和耐磨性。

3.1.3 Fe 基合金粉末

Fe 基合金粉末具有强度高、耐磨性好等特点,且与 Ni 基、Co 基合金粉末相比成本最低,极具性价

比,被广泛用于铁路、机械工程等行业易受损零部件的表面强化处理。除抗氧化性和韧性较差外,Fe 基合金粉末制备的熔覆层可以显著提高基材表面的强度和耐磨性。目前,激光熔覆技术基体材料的选择大多为钢材,由于 Fe 基合金粉末与钢材基体具有良好的润湿性和相容性^[10],在激光熔覆技术制备涂层的研究中,常被学者作为首选材料使用。

目前,铁基合金粉末的成分设计思路主要围绕 Fe、C、X(X 为 Cr、W、Mo、B 等)等元素进行,熔覆层组织主要由亚稳相组成,强化机制主要为马氏体基体强化及基体中分布的碳化物增强相强化^[19]。Feng 等^[20]通过控制 B 元素的添加量,设计并制备出一种由 Fe₃C 型共晶碳化物组成的超强韧铁基涂层,该涂层在各性能之间的权衡关系中有了新的新突破,并在典型涂层性能对比图中开创了新的区域。

但是,与其他金属基合金粉末相比,Fe 基合金粉末存在熔覆层易产生裂纹、气孔等缺陷。在 Fe 基合金粉末的成分设计上,一般会采用添加 Ni 元素的方式来降低熔覆层的裂纹敏感性^[22]。Xu 等^[23]在 4Cr5MoSiV1 钢表面制备了 4 种不同元素混合的 Fe 基涂层,并通过试验探究了 Ni 元素含量对熔覆层力学性能和腐蚀性能的影响。结果表明,随着 Ni 元素含量的增加,涂层的显微硬度不断降低;但适当添加 Ni 元素,可以有效提高涂层的冲击韧性和耐腐蚀性。

3.1.4 其他金属基合金粉末

除了镍基、钴基和铁基等合金粉末材料体系外,现阶段,针对金属基合金粉末的研究与开发还包括铜基、镁基、钛基、锆基、铝基以及金属间化合物基等合金粉末材料^[7]。这些合金粉末材料都具有其特殊的性质与特点,可以通过不同的方式有效提升熔覆层的硬度、耐磨、耐腐蚀、耐高温以及抗热氧化等性能。

Li 等^[24]针对传统工艺制备的离合器摩擦副因结合稳定性不足导致表层脱落及磨损异常等问题,采用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了铜基合金涂层,涂层与基材结合稳定,表面无明显裂纹等缺陷,且具有良好的耐磨性。Zhang 等^[25]在 AISI1045 钢表面成功制备了与基体有良好冶金结合的锆基非晶涂层,并研究了涂层的组织结构、显微硬度和腐蚀性能,发现涂层的显微硬度(平均硬度为 558 HV)和耐腐蚀性在 3.5wt%NaCl 溶液中与相同成分的铸态锆基块体金属玻璃相当。He 等^[26]在 S355 海洋钢表面制备了 Ni/TiC/La₂O₃ 增强铝基复合涂层,并通过试验研

究了扫描速度对涂层组织与性能的影响。结果表明,随着扫描速度的增加,涂层的孔隙率和稀释率降低,涂层组织由短棒状转变为粒状,细晶强化效果更加明显。当扫描速度达到 7.5 mm/s 时,涂层的综合性能最佳。

3.2 陶瓷粉末

陶瓷粉末一般具有高硬度、低热膨胀系数、耐高温、耐腐蚀性以及生物相容性等特点,常被用作航空航天、生物医疗以及机械制造等领域的工件表面强化处理。近年来,陶瓷粉末被广大科研人员用于激光熔覆技术制备高性能涂层的研究,如耐磨陶瓷涂层、热障陶瓷涂层、耐腐蚀陶瓷涂层和生物陶瓷涂层等,高性能陶瓷涂层的分类^[27]见表 2。用于激光熔覆技术制备涂层的陶瓷粉末可以根据材料的组成为单一陶瓷粉末和多陶瓷复合粉末。

表 2 高性能陶瓷涂层的分类^[27]

Tab.2 Classification of high performance ceramic coatings^[27]

类别	代表
耐磨陶瓷涂层	Al ₂ O ₃ 、WC、B ₄ C、TiN
耐腐蚀陶瓷涂层	SiC、VC、TiC/TiB ₂
热障陶瓷涂层	YSZ、CYSZ
生物陶瓷涂层	羟基磷灰石(HAP)、氟磷灰石

3.2.1 单一陶瓷粉末

陶瓷粉末一般分为碳化物陶瓷粉末(WC、TiC、SiC)、氧化物陶瓷粉末(Al₂O₃、ZrO₂)、硼化物陶瓷粉末(B₄C、TiB₂)以及氮化物陶瓷粉末(TiN)这 4 大类。常用陶瓷粉末的热物理性能见表 3^[11]。其中,氧化物陶瓷粉末和碳化物陶瓷粉末是目前科研人员应用较为广泛的两类陶瓷粉末。范仲华^[28]采用 Al₂O₃ 陶瓷粉末作为熔覆材料,在镁合金表面制备单一陶瓷涂层,并通过试验探究了其组织结构和力学性能。结果表明,涂层的硬度和耐磨性相较于基材有了显著的提

表 3 常用陶瓷粉末的热物理性能^[11]

Tab.3 Thermophysical properties of commonly used ceramic powders^[11]

陶瓷粉末	熔点 /℃	强度 /MPa	弹性模量 /GPa	密度 /(g·cm ⁻³)	热膨胀系数 /(10 ⁻⁶ ·℃ ⁻¹)
Al ₂ O ₃	2050	211	402	3.96	8.0
WC	2632	580	708	15.77	6.2
TiC	3140	240~400	412	4.25	7.4
B ₄ C	2350	≥400	460	2.52	4.5
SiC	2300	-	480	3.21	4.7

瓷粉末,制备出具有良好性能的单一陶瓷涂层;并探究工艺参数对其质量性能的影响,得到纳米 TiC 陶瓷涂层的最佳工艺参数,为激光熔覆制备纳米 TiC 陶瓷涂层的工艺参数选择提供指导。

3.2.2 多陶瓷复合粉末

虽然陶瓷粉末因其优异的耐磨、耐腐蚀以及耐高温等性能,被广泛应用与激光熔覆技术制备涂层,但由于陶瓷材料往往与基材的热膨胀系数、弹性模量等性能相差较大,这导致单一陶瓷粉末制备的熔覆层易出现裂纹、气孔等缺陷,严重影响熔覆层的性能,限制了陶瓷粉末在激光熔覆技术领域的的应用。为了解决单一陶瓷粉末与基材因热物理性能不匹配所产生的缺陷问题,有学者尝试将多种不同的陶瓷粉末通过各种方式混合在一起,如在单一陶瓷粉末中加入低熔点高膨胀系数的氧化钙、氧化钛等来调节粉末整体的热物理性能。这些由不同陶瓷粉末组成的多组分陶瓷复合粉末,可有效提高熔覆层的韧性、耐磨性以及耐腐蚀性等性能^[30],已经成为激光熔覆技术制备陶瓷涂层的重要研究方向之一。

Wang 等^[31]在镍基高温合金表面熔覆 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷粉末,探究不同熔覆工艺下熔覆层微观结构和相组成的变化,在较高的预热温度和较低的扫描速度下,制备出组织致密、无裂纹以及稀释度低的 Al_2O_3 -13% TiO_2 复合陶瓷涂层。Li 等^[32]在碳钢表面制备了 Al_2O_3 - TiB_2 -TiC 复合陶瓷涂层,通过试验分析了不同粉末配方下陶瓷涂层的组织与性能。结果表明,涂层硬度随 Al_2O_3 含量增加而下降;当 Al_2O_3 含量增加到 30%时,涂层具有良好的表面质量和最佳的耐磨性能。

3.3 复合粉末

复合粉末主要是指在合金粉末中添加陶瓷增强相、稀土元素及其氧化物或者纳米材料等粉末颗粒,通过混合或者包覆等方式而形成的粉末^[1]。面对某些恶劣的工况条件,单一合金粉末制备的激光熔覆层已经不能有效提高工件表面的力学性能以满足工件的服役要求。复合粉末可以将不同粉末材料的特点结合在一起,保证合金粉末在基材上具有良好的工艺性和延展性的同时,减少由于增强相与基材之间热物理性能差异较大所产生的裂纹、气孔等缺陷,已经成为现阶段激光熔覆技术领域研究人员关注的重点。

3.3.1 陶瓷增强相

此类粉末主要是通过包覆或者机械混合等方式

在合金粉末中加入陶瓷粉末,将陶瓷粉末作为增强相加入可以增加熔覆层的形核率,细化晶粒,提高基体的固溶强化效果,有效提高熔覆层的力学性能。在设计复合粉末时,需要考虑增强相与合金粉末之间的相容性、润湿性以及化学反应^[33]。目前,常见的增强相主要为碳化物、氧化物和硼化物,其中,碳化物增强相最为常用,具有良好的使用性能。根据增强相引入方式的不同,可分为机械外加法和原位合成法。

机械外加法是指将陶瓷粉末通过机械混合等方式加入到合金粉末中,使陶瓷颗粒在激光熔覆过程中直接进入熔池中,随着熔池的冷却凝固形成金属基复合涂层。Guo 等^[34]采用 NiCrBSi 合金粉末与 Ni 包覆 WC 粉末的混合物作为熔覆材料,在不锈钢表面制备了 NiCrBSi/WC-Ni 复合涂层,研究了不同 WC-Ni 含量对 NiCrBSi 涂层组织与性能的影响。结果表明,随 WC-Ni 含量的增加,由于 WC 颗粒溶于 Ni 基体产生的 WC、 W_2C 等硬质相增加,复合涂层的显微硬度和耐磨性显著提高。Xu 等^[35]在 65Mn 青贮刀刃口一侧制备了 $\text{AlCoCrFeNi}(\text{WC})_x$ 高熵合金复合涂层,研究不同 WC 添加量($x=0,0.1,0.2,0.3\text{wt}\%$)对涂层的组织与性能的影响。可以看出,WC 对合金的晶体结构没有明显的影响,所有合金均表现出以体心立方(BCC)为主的晶体结构。一方面,激光熔覆过程中 WC 颗粒分解,部分 W/C 原子溶解到 HEA 晶格中,导致晶格畸变;另一方面,未溶解的 W、C 与 Cr、Fe 倾向于在晶界处偏析,形成硬相。在固溶强化和析出强化的共同作用下,熔覆层显微硬度从 740 HV0.2 提高到 1060 HV0.2。

原位合成法是指通过激光熔覆过程的原位反应生成陶瓷增强相。与机械外加法相比,原位合成法生成的陶瓷增强相具有尺寸小、结合强度高、与基体相容性良好等优点。杨森等^[36]采用 CO_2 激光器在碳钢表面进行多次叠层激光熔覆实验研究,制备了表层硬度可达到 1100 HV0.2、无裂纹以及表面质量良好的原位自生 TiC 颗粒增强 Ni 基合金复合涂层。Liu 等^[37]在 AISI 1045 钢表面制备了原位合成 TiC 增强的 AlCoCrFeNiTi_x 高熵合金复合涂层,研究在原位合成 TiC 颗粒增强下熔覆层的组织与性能。结果表明,通过添加 Ti 元素,在涂层中原位合成了微纳尺度的 TiC 颗粒;随着 Ti 含量的增加,原位 TiC 颗粒相的体积分数逐渐增大,且涂层的显微硬度逐渐提高。

3.3.2 稀土元素及其氧化物

由于熔覆层材料与基材的稀释以及熔覆层易产生裂纹缺陷等问题,导致熔覆层力学性能下降,严重影响激光熔覆技术的实际应用。针对上述问题,研究人员采用前后处理(如基材预热、热处理以及施加辅助能场等)和添加适量的稀土元素及其氧化物两种方法来降低凝固速度,进而对熔覆层进行优化^[38]。前者被认为会增加试验时间和成本,且面对复杂情况实施困难;而后者可细化和净化组织结构,降低稀释率,有效提高熔覆层的力学性能,被许多科研人员应用于解决熔覆层缺陷问题的研究。

目前,激光熔覆材料中加入的稀土添加物主要分为稀土元素和稀土氧化物两种^[39]。Weng 等^[40]为解决单靠优化工艺参数无法彻底消除 Ni-60wt%WC 涂层的气孔问题,在 Ni-60wt%WC 涂层材料中引入 0.4wt%La,在加入 0.4wt%La 后熔覆层中没有发现气孔和裂纹,这表明 La 的加入可以有效地降低涂层的孔隙率,但对涂层的显微硬度几乎没有影响。Wang 等^[41]在铝合金表面制备了不同含量稀土氧化物 CeO_2 、 Y_2O_3 和 La_2O_3 的 Ni 基复合涂层,通过添加不同稀土氧化物含量探究 Ni 基复合涂层组织与性能的变化。结果表明,适当添加稀土氧化物可以改善涂层的宏观形貌,细化晶粒,消除气孔、裂纹等缺陷,使元素分布均匀,降低稀释率以及提高涂层的表面硬度。

3.3.3 碳纳米材料

除了在激光熔覆材料中引入陶瓷材料和稀土材料作为第二相增强合金材料,碳纳米材料同样可以作为第二相增强合金材料引入激光熔覆材料中。碳纳米材料作为一种粒子尺度至少有一维小于 100 nm 的碳材料,结合了碳材料和纳米材料两者本身的特点。既具有前者在电化学性能、力学性能以及力学性能等方面的优异特性,又具备后者特有的尺寸效应和表面与界面效应等优势^[42]。相比于其他材料,碳纳米材料显现出其自身优异性能所带来的特有优势,逐渐成为激光熔覆技术领域研究人员的重要研究方向。

碳纳米材料一般分为碳纳米管、碳纳米球以及碳纳米纤维 3 种类型。其中,碳纳米管常作为第二相增强合金材料引入激光熔覆材料中。碳纳米管是一种由单层或多层石墨烯片卷成的中空且无缝的管体,可根据管壁层数分为单壁碳纳米管(SWCNTs)和多壁碳纳米管(MWCNTs)^[43]。

Alexandru 等^[44]将加入单壁碳纳米管的镍基粉末作为熔覆材料,在低碳钢表面成功制备出无裂纹的镍基复合涂层。SWCNTs 的引入使复合涂层晶粒的形状和尺寸分布更加均匀,且对涂层的显微硬度、耐磨性以及耐腐蚀性有积极作用。为了使多壁碳纳米管成功加入到 IN718 高温合金粉末中,Chen 等^[45]对两种厚度的 MWCNTs 表面进行了化学镀镍处理,并研究了激光熔覆过程中 MWCNTs 的结构演变。Liu 等^[46]为了提高 WC/Ni 复合涂层的力学性能,在激光熔覆材料中引入碳纳米管作为增强材料,研究了不同碳纳米管含量对 WC/Ni 复合涂层组织与性能的影响。结果表明,碳纳米管含量低会导致增强相分布不均匀,反之会导致熔池聚集,降低熔池的流动性和原子的扩散,适当添加碳纳米管有利于细化晶粒尺寸以及提高涂层的综合力学性能。

3.4 高熵合金粉末

传统的合金体系设计一般以一到两种元素作为主元,通过添加少量其他元素实现特定的强化作用来提升整体的性能,如镍基、钴基和铁基等合金材料^[47]。与传统的合金体系不同,高熵合金作为一种新兴的合金体系,被定义为由 5 种或 5 种以上主要元素组成,且每种元素按等原子或等摩尔比例来制备的合金材料。这种多元素随机混合的特点也使得高熵合金材料具有较高的结构熵,易形成 BCC、FCC 以及 HCP 等简单的固溶体。热力学上的高熵效应、动力学上的缓慢扩散效应、结构上的晶格畸变效应以及性能上的“鸡尾酒”效应有助于高熵合金获得更好的力学性能^[48],这也使得研究人员开始将高熵合金引入激光熔覆技术领域。

Lu 等^[49]在 TC21 表面上分别制备了 AlFeCoCrNi 和 AlFeCoCrNiSi 高熵合金涂层,并对其显微组织和力学性能进行了研究。结果表明,Si 的加入有利于晶粒细化以及提高涂层的显微硬度。Xu 等^[50]在 AISI 1045 钢表面制备了 CoCrFeNiTiAl_x ($x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$) 高熵合金涂层,并研究了 Al 含量对涂层组织与性能的影响。随着 Al 含量的增加,涂层的相组成先由单一的 FCC 相转变为 BCC1、BCC2 相以及少量 Laves 相,最后变为单一的 BCC1 相。 $\text{CoCrFeNiTiAl}_{0.5}$ 高熵合金涂层的综合性能最好,能改善 AISI 1045 钢的表面性能。

随着科研人员对高熵合金的深入研究,人们对高熵合金的定义也得到了扩展。高熵合金开始由第一

代向第二代转变,即包含 4 种或者 4 种以上主要元素,且主要元素含量为 5%~35%的多相结构合金^[51]。

3.5 非晶合金粉末

非晶合金是一种由于在极冷条件下凝固时原子来不及有序排列结晶而得到具有原子排列呈短程有序和长程无序结构特征的合金材料。相比于晶态合金,非晶合金具有更好的强度、耐磨性以及耐腐蚀性等特性,且没有晶态合金的晶界、空位等微观结构上的结构缺陷。但是,非晶合金有限的非晶形成能力以及对极冷条件的苛刻要求限制了其块状材料制备和实际工程应用。激光熔覆技术具有极快的冷却速度和高能量密度等特点,可赋予非晶合金以涂层材料的形式得以高效形成和转化的理论可行性^[52],为利用激光熔覆技术制备非晶合金涂层提供新思路。

目前,针对激光熔覆技术制备非晶合金涂层的粉末材料研究主要分为非晶形成能力较高的合金粉末和非晶合金粉末两种。前者基于激光熔覆过程中熔池极快的凝固冷却速度可直接形成非晶合金涂层。后者要求具有较宽的过冷液相区和较大的晶化激活能,以尽可能避免非晶合金粉末在经历过冷液相时发生晶化形成非晶合金涂层^[53]。Liu 等^[54]在 1045 钢基材表面熔覆具有高非晶形成能力的 Co 基非晶态粉末,制备了 Co 基非晶涂层,并对其组织与性能进行了研究。涂层具有致密的结构并与基材形成较强的冶金结合,未发现明显的元素偏析;且具有极高的显微硬度(HV0.2:14.9 GPa)和良好的耐磨性,但存在沿界面垂直方向扩展的微裂纹。由于非晶涂层的固有脆性,激光熔覆过程中产生的热应力易诱发其裂纹产生。为了防止非晶涂层中裂纹的形成,降低热应力是最为可行的方法之一。Lu 等^[55]采用三重激光扫描策略制备出无裂纹的 $\text{Fe}_{37.5}\text{Cr}_{27.5}\text{C}_{12}\text{B}_{13}\text{Mo}_{10}$ 非晶涂层,其中包括第一次激光扫描加热基材,第二次激光扫描制备非晶涂层,然后立即进行第三次激光扫描以原位释放非晶涂层内形成的热应力。

3.6 功能梯度材料

由于熔覆材料与基材之间性质的不匹配,熔覆层易出现结合强度低以及残余应力过大所产生的裂纹缺陷等问题,为解决上述问题,有学者在熔覆层与基材表面之间引入中间过渡层来制备功能梯度涂层(FGC)^[56]。功能梯度材料是两种或多种材料组合而成的一种新型复合材料,其成分和结构呈连续梯度变化,从而使其性质和功能也呈梯度变化。功能梯度

材料的这一特性可以降低由于熔覆层一侧到另一侧(沿厚度方向)性能的突然变化产生的局部应力集中等问题的出现,从而显著提升熔覆层的性能^[57]。

Liang 等^[58]在 TC4 表面制备了原位合成($\text{TiBx}+\text{TiC}$)/($\text{Ti}_2\text{Ni}+\text{TiNi}$)梯度复合涂层,研究了涂层的组织与性能。结果表明,TL 涂层通过改变 3 层涂层的成分和组织梯度,显著提升了其表面的硬度和耐磨性。Chen 等^[59]逐层制备了硬度呈抛物线趋势(从 FGC 底部的最小值 556.85 HV 逐渐增大到 FGC 顶部的最大值 1036.25 HV)的原位 TiC/Ni 功能梯度涂层,研究了原位 TiC/Ni 功能梯度涂层的组织与性能。为保证熔覆过程中更好的流动性和稳定性以减少涂层缺陷,所有粉末的尺寸都在送粉机的可接受范围内。

4 结语与展望

激光熔覆技术作为一种利用新型高效的表面改性技术,可以在提高劳动生产率的同时,获得用常规处理方法所难以达到的材料表面性能,被广泛应用于材料表面高性能涂层的制备工作。激光熔覆材料是影响激光熔覆层性能的主要因素,近些年,广大科研人员在开发研制激光熔覆材料方面取得了一定的进展,熔覆材料由传统的单一合金材料和陶瓷材料发展为现在的复合材料、高熵合金、功能梯度材料以及非晶合金等高性能材料,但想要完成熔覆材料从定性到定量上的转变以满足熔覆层的性能要求还需要进行更深入研究。在激光熔覆制备高性能涂层及材料开发方面,未来可以考虑从以下几个方面开展进一步的研究工作:

(1) 继续开发并完善建立适用于激光熔覆技术的专用材料体系。目前,激光熔覆技术制备涂层大多采用粉末材料,未来针对激光熔覆材料的开发可不局限于粉末形式,亦可采用丝材或丝粉协同的方式进行激光熔覆。

(2) 目前,复合粉末体系是激光熔覆技术中最常用的材料体系之一。适当加入各种增强相、稀土元素等添加剂,对提高熔覆层的性能和抑制其裂纹等缺陷有着重要作用。未来针对复合粉末体系的研究可从添加剂与熔覆层的适配性、调控原位生成增强相的数量和形状等方面展开。

(3) 高熵合金粉末、非晶合金粉末已成为现阶段激光熔覆材料的研究热点之一。然而,高熵合金具

有广泛的成分体系,其元素类型和含量的改变会对熔覆层的组织和性能有显著影响。为获得高性能的高熵合金涂层,未来可进一步研究高熵合金中元素对涂层的影响,找到高熵合金中元素的最佳组合。非晶合金有限的非晶形成能力以及对极冷条件的苛刻要求限制了其块状材料制备和实际工程应用,未来可借助激光熔覆技术实现块状非晶材料的制备。

(4) 功能梯度涂层具有从一个区域到另一个区域的独特性能,可以消除有熔覆材料与基材之间性质的不匹配所产生的裂纹、界面结合强度差等问题。未来可以探索并设计不同熔覆材料组合的功能梯度结构以运用于激光熔覆技术制备无裂纹缺陷的高性能涂层。

(5) 激光熔覆材料的设计理念有待发展。熔覆材料的设计对涂层性能有着重要影响,但目前材料的设计和开发大多基于相图和经验原则,这种方法往往不能获得预期的涂层性能。未来可以考虑与大数据、人工智能相结合,建立一套熔覆材料的设计方法体系,实现对涂层性能的预测,从而提高新材料的开发效率。

参考文献:

- [1] 陈冠秀,安立周,王硕,等. 激光熔覆技术的研究概况及其发展趋势[J]. 机电产品开发与创新,2022,35(5):15-18.
- [2] Zhu L D, Xue P S, Lan Q, et al. Recent research and development status of laser cladding:a review [J]. Optics and Laser Technology, 2021, 138:106915.
- [3] 雍耀维. 激光熔覆镍基复合涂层工艺和性能的试验研究[D]. 上海:上海交通大学,2020.
- [4] 程德彬,高福洋. 钛合金激光焊接技术研究进展及应用情况[J]. 材料开发与应用,2020,35(2):87-93.
- [5] 崔妍. FeCoCrNiMnAl 系高熵化激光熔覆层组织与性能演变机理[D]. 天津:天津大学,2021.
- [6] Li C Q. Research progress and prospect of laser cladding technology[J]. Journal of Physics:Conference Series,2023,2419 (1):12-49.
- [7] 董世运,马运哲,徐滨士,等. 激光熔覆材料研究现状[J]. 材料导报,2006(6):5-9.
- [8] Weng F, Chen C, Yu H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys:a review [J]. Materials Design,2014,58:412-425.
- [9] 翟璐璐. 交变电流与稳态磁场作用下激光熔覆镍基合金涂层组织与性能研究[D]. 沈阳:东北大学,2022.
- [10] 谢志颖,刘常升,吴琼,等. 激光熔覆制备高硬耐磨涂层的研究综述[J]. 表面技术,2023,52(7):25-40.
- [11] 高亚丽,路鹏勇,刘宇,等. 镁合金表面激光熔覆研究现状[J]. 中国表面工程,2023,36(3):22-39.
- [12] Jing D, Jiani Y, Meng L, et al. Research status of laser cladding material system on titanium alloy [J]. Journal of Physics:Conference Series,2022,2256(1):012021.
- [13] Wang K M, Zhang Z L, Xiang D D, et al. Research and progress of laser cladding:process,materials and applications [J]. Coatings,2022,12(10):1382.
- [14] 丁涛,张云华,李俊杰,等. 不锈钢表面激光熔覆技术研究现状与展望[J]. 金属热处理,2022,47(2):205-212.
- [15] 王文权,李雅倩,李欣,等. 选区激光熔化制备 Ni-Cr-B-Si 合金粉末的微观组织与性能[J]. 材料导报,2020,34(2):2077-2082.
- [16] 周梁栋,张亮,吴文恒. 钴基合金激光熔覆技术研究与应用现状[J]. 粉末冶金工业,2023,33(2):88-95.
- [17] Lu H, Li W, Qin E, et al. The gradient microstructure and high-temperature wear behavior of the cocrmosi coating by laser cladding [J]. Journal of Thermal Spray Technology,2021,30:968-976.
- [18] 张志彬,舒凤远,王慧鹏,等. 不同 B 含量下钴基合金激光熔覆层组织与性能特征[J]. 锻压技术,2022,47(9):218-223.
- [19] 冯育磊,冯悦峤,冯凯,等. 激光熔覆高强韧铁基合金涂层的组织及其轴承滚道服役性能[J]. 机械工程材料,2023,47(5):118-126.
- [20] Feng Y L, Pang X T, Feng K, et al. Study on microstructure and compressive properties of Fe-C-W-Cr-V-Nb coating with boron addition [J]. Journal of Alloys and Compounds,2022,904:163986.
- [21] Feng Y L, Pang X T, Feng Y Q, et al. Ultrahigh hardness coating with excellent crack resistance achieved by ultrafine eutectic[J]. Metallurgical and Materials Transactions A,2022,53(7):2325-2330.
- [22] 杨文斌,李仕宇,肖乾,等. 减摩耐磨激光熔覆涂层的研究现状及发展趋势[J]. 润滑与密封,2023,48(4):171-182.
- [23] Xu X, Lu H, Luo K, et al. Mechanical properties and electrochemical corrosion resistance of multilayer laser clad Fe-based composite coatings on 4Cr5MoSiV1 steel[J]. Journal of Materials Processing Tech.,2020,284:116736.
- [24] Li J, Gu J L, Zhnag Y X, et al. Study on laser cladding process and friction characteristics of friction pairs of copper-based powder metallurgy materials [J]. Tribology International,2023,177:107953.
- [25] Zhang N, Liu Y, Yang W, et al. Formation and properties of a Zr-based amorphous coating by laser cladding[J]. Rare Metals, 2024,43(4):1809-1814.
- [26] He X, Song R, Kong D. Microstructures and properties of Ni/TiC/La₂O₃ reinforced Al based composite coatings by laser cladding[J]. Optics and Laser Technology,2019,117:18-27.
- [27] 张继豪,宋凯强,张敏,等. 高性能陶瓷涂层及其制备工艺发展趋势[J]. 表面技术,2017,46(12):96-103.
- [28] 范仲华. AZ91D 镁合金表面激光熔覆 Al₂O₃ 陶瓷涂层的摩擦学性能研究[J]. 工程机械,2023,54(9):133-136.

- [29] Chen T, Wu W, Li W, et al. Laser cladding of nanoparticle TiC ceramic powder: effects of process parameters on the quality characteristics of the coatings and its prediction model [J]. Optics and Laser Technology, 2019, 116: 345-355.
- [30] 王伟志, 马国政, 韩珩, 等. 激光熔覆陶瓷涂层研究现状与展望[J]. 机械工程学报, 2023, 59(7): 92-109.
- [31] Wang D, Tian Z, Wang S, et al. Microstructural characterization of Al_2O_3 -13wt% TiO_2 ceramic coatings prepared by squash presetting laser cladding on GH4169 superalloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 254: 195-201.
- [32] Li Z, Wei M, Xiao K, et al. Microhardness and wear resistance of Al_2O_3 - TiB_2 -TiC ceramic coatings on carbon steel fabricated by laser cladding[J]. Ceramics International, 2018, 45(1): 115-121.
- [33] 史玉升, 刘顺洪, 曾大文, 等. 激光制造技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011.
- [34] Guo C, Chen J, Zhou J, et al. Effects of WC-Ni content on microstructure and wear resistance of laser cladding Ni-based alloys coating [J]. Surface Coatings Technology, 2011, 206(8): 2064-2071.
- [35] Xu L F, Li M X, Song Z H, et al. WC-high entropy alloy reinforced long life self-grinding silage knife prepared by laser cladding[J]. Nanomaterials, 2022, 12(6): 1013-1023.
- [36] 杨森, 钟敏霖, 刘文今. 激光熔覆制备原位自生 TiC 颗粒强化 Ni 基合金复合涂层的研究[J]. 航空材料学报, 2002(1): 26-30.
- [37] Liu H, Liu J, Chen P, et al. Microstructure and high temperature wear behaviour of in-situ TiC reinforced AlCoCrFeNi-based high-entropy alloy composite coatings fabricated by laser cladding [J]. Optics and Laser Technology, 2019, 118: 140-150.
- [38] Quazi M M, Fazal M A, Haseeb A S M A, et al. Effect of rare earth elements and their oxides on tribo-mechanical performance of laser claddings: a review [J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(6): 549-564.
- [39] 张好强, 刘豪, 王莉娜, 等. 稀土在激光熔覆中的应用及研究进展[J]. 热加工工艺, 2023, 52(20): 6-11.
- [40] Weng Z, Wang A, Wu X, et al. Wear resistance of diode laser-clad Ni/WC composite coatings at different temperatures [J]. Surface Coatings Technology, 2016, 304: 283-292.
- [41] Wang C, Gao Y, Wang R, et al. Microstructure of laser-clad Ni60 cladding layers added with different amounts of rare-earth oxides on 6063 Al alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 740: 1099-1107.
- [42] 李喆. 碳纳米球/镍基合金复合粉末激光熔覆层组织与性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.
- [43] 王天聪. 激光熔覆碳纳米管/铁基非晶复合涂层工艺和组织研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2021.
- [44] Alexandru P, Manuela E S, Catalin C, et al. Pulsed laser cladding of NiCrBSiFeC hardcoatings using single-walled carbon nanotube additives [J]. Journal of Nanomaterials, 2019, 2019: 1-12.
- [45] Chen Y, Zhang Q, Chen Z, et al. Study on the element segregation and Laves phase formation in the carbon nanotubes reinforced IN718 superalloy by laser cladding[J]. Powder Technology, 2019, 355: 163-171.
- [46] Liu J D, Sun W L, Huang Y. Effect of carbon nanotubes content on microstructure and properties of WC/Ni laser cladding coatings[J]. Surface Engineering, 2021, 37(5): 650-657.
- [47] 马旻昱. 激光熔覆抗氧化耐磨 CoCrFeNbNi 系高熵合金涂层的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- [48] 刘一帆, 常涛, 刘秀波, 等. 高熵合金涂层的摩擦学性能研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(8): 156-169.
- [49] Lu J, Weng Y T, Wan A H, et al. Unveiling the effect of Si on the microstructure and properties of AlFeCoCrNi high entropy alloy coating [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2023, 32(7): 2250-2261.
- [50] Xu Y, Li Z, Liu J, et al. Microstructure evolution and properties of laser cladding CoCrFeNiTiAl_x high-entropy alloy coatings [J]. Coatings, 2020, 10(4): 373-383.
- [51] Ullah Z A, Yasir M K, Ehtsham R U, et al. A review on laser cladding of high-entropy alloys, their recent trends and potential applications [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 68(PB): 225-273.
- [52] Zhang Z B, Yuan J C, Jing Z Y, et al. Research progress and development trend of amorphous and nanocrystalline composite coatings: a review[J]. JOM, 2022, 74(12): 4597-4611.
- [53] 唐翠勇, 汪明文, 庄哲峰, 等. 激光熔覆技术制备非晶合金涂层的研究进展[J]. 激光杂志, 2015, 36(12): 22-25.
- [54] Liu X B, Bi J Z, Meng Z Y, et al. Tribological behaviors of high-hardness Co-based amorphous coatings fabricated by laser cladding[J]. Tribology International, 2021, 162: 107-142.
- [55] Lu Y, Huang G, Wang Y, et al. Crack-free Fe-based amorphous coating synthesized by laser cladding [J]. Materials Letters, 2018, 210: 46-50.
- [56] Morake J B, Mutua J M, Ruthandi M M, et al. The potential use of laser clad functionally graded materials to mitigate degradation in boiler tube heat exchangers for power plant applications: a review[J]. Surface Engineering, 2023, 39(6): 677-721.
- [57] 王耀民. CO_2 激光熔覆直接制造 Ni/TiC 梯度功能材料研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [58] Liang J, Yin X, Lin Z, et al. Microstructure and wear behaviors of laser cladding in-situ synthetic $(\text{TiB}_x+\text{TiC})/(\text{Ti}_2\text{Ni}+\text{TiNi})$ gradient composite coatings[J]. Vacuum, 2020, 176: 109305.
- [59] Chen L Y, Chen Y, Chen X, et al. Microstructure and properties of in situ TiC/Ni functionally gradient coatings by powder-fed laser cladding[J]. Ceramics International, 2022, 48(24): 36789-36801. 