

引用格式:马明亮,梁宇晨,赵静,等.激光熔覆提高耐蚀性表面改性技术的研究进展[J].热加工工艺,2025,54(20):1043-9

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20223135

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

激光熔覆提高耐蚀性表面改性技术的研究进展

马明亮¹, 梁宇晨², 赵静³, 胡瑞章², 郭纯², 李伟东¹, 李渤渤¹, 王非¹

(1. 洛阳双瑞精铸钛业有限公司, 河南 洛阳 471000; 2. 安徽科技学院 机械工程学院, 安徽 凤阳 233100; 3. 中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471000)

摘 要:激光熔覆技术是一种新型表面改性技术,对于提高材料基体的耐腐蚀性有很大帮助,有利于增加基材的使用寿命,并降低制造成本。综述了激光熔覆技术近期的发展情况,包括激光熔覆设备以及激光熔覆的工艺流程和激光熔覆工艺的优缺点;简明介绍了各种被广泛运用的熔覆层材料(镍基、钴基、铁基自熔性合金粉末、陶瓷粉末、复合粉末)及超声振动辅助技术,展望了激光熔覆技术的未来发展方向。

关键词:激光熔覆;耐腐蚀;表面改性;熔覆材料

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2025)20-0010-04

Research Progress on Surface Modification Technology of Laser Cladding to Improve Corrosion Resistance

MA Mingliang¹, LIANG Yuchen², ZHAO Jing³, HU Ruizhang², GUO Chun²,

LI Weidong¹, LI Bobo¹, WANG Fei¹

(1. Luoyang Sunrui Precision Cast Titanium Industry Co., Ltd., Luoyang 471000, China; 2. College of Mechanical Engineering, Anhui Science and Technology University, Fengyang 233100, China; 3. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471000, China)

Abstract: Laser cladding technology is a new type of surface modification technology, it is helpful to improve the corrosion resistance of the material matrix, which is beneficial to increase the service life of the materials and reduce the manufacturing cost. The recent development of laser cladding technology was mainly summarized, including laser cladding equipment, the process flow of laser cladding, and the advantages and disadvantages of laser cladding technology. The various widely used cladding layer materials (nickel-based, cobalt-based, iron-based self-fluxing alloy powders, ceramic powders, composite powders) and ultrasonic vibration assisted technology were briefly introduced, and the future development direction of laser cladding technology was prospected.

Key words: laser cladding; corrosion resistance; surface modification; cladding materials

激光熔覆技术是在 1974 年由 Gnanamuthu 提出的一种改变材料表面性状的先进技术。这种技术

主要兴起于 20 世纪 80 年代^[1]。由于资源和能源短缺问题日益显现,这种技术受到了广泛的关注,在石油化工、电力设备领域中也得到了一定的应用。这种技术所带来的好处也显而易见,通过在基材表层形成一层熔覆层,改变了基材的表面性状,使材料的耐腐蚀、耐热、耐磨损等性能得到大幅的提高^[2],从而增加基材表面的使用寿命,实现减少资源消耗和提高材料利用率的效果。现在,激光熔覆技术主要被应用于增材制造技术和激光修复再造技术,符合我国提出的循环经济和可持续发展战略。但是,由于这种技术发展时间较短、技术尚不成熟,所以也存在一定问题。从现存的问题来看,一方面是材料宏观方面的,某些情况下,熔覆层会出现明显的裂纹、气孔等

收稿日期:2022-11-14 修回日期:2023-10-08

基金项目:国家重点研发计划项目(2020YFB2008300,2020YFB2008301);
装备预研项目(61409230612);安徽省高校优秀拔尖人才项目
(gxbjZD2022046);安徽省高校科学研究项目(YJS20210558);
安徽省高校协同创新项目(GXXT-2019-022);安徽科技学院学
术和技术带头人后备人选项目(202101);安徽省自然科学基金
项目(1908085QE174);安徽科技学院人才项目(RCYJ201905)

作者简介:马明亮,男,高级工程师,硕士,主要从事钛、铝合金成型工艺,
难熔金属研制与应用及特种焊材的研制;

E-mail: mml11111@126.com

通讯作者:郭纯,男,教授,博士,主要研究方向:机械制造表面处理技术,
增材制造,焊接;E-mail: guochun@ahstu.edu.cn

缺陷,还有表面不光滑的问题。另一方面是微观方面的,能否形成均匀致密的组织,熔合处是否有微观的缺陷生成。此外,这种技术没有统一的工艺标准,熔覆层材料也没有形成统一的标准,因而激光熔覆技术还有待研究发展。

1 激光熔覆技术

1.1 激光熔覆设备

激光熔覆设备的工作装置主要包括激光器、送料装置、熔覆喷头、加工平台和控制系统。对于整个激光熔覆设备来说,熔覆喷头装置是整个设备中最重要的部分,它的主要作用是激光束的传输、聚焦、变换以及熔覆粉末的同步输送等。熔覆喷头的关键技术是激光的整形变换聚焦、熔覆材料的传输喷射汇聚和光料的耦合技术^[2]。其次就是激光器,现在主要使用的激光器有二氧化碳激光器^[3]、YAG 激光器和半导体激光器^[4]。二氧化碳激光器是现在国内使用最广泛的激光器,其更容易实现大功率化,但存在体积过大、单位能消耗高等缺点^[3]。由于技术的发展,YAG 激光器的使用率在不断提高,它可以实现光纤传输,提高了零件的柔性^[5]。而半导体激光器的优点有电光转换率高、设备价格低、体积小、维护成本更低、更适合使用等一系列优点^[6]。国家对这种激光器越来越重视,也有大量学者开展了相关研究。

1.2 激光熔覆过程

激光熔覆主要是利用高能激光束,将已经制备好的涂层合金粉进行熔化,在基材表面形成熔池,使熔覆层可以很好的同基材表面熔合,成为基体的一部分;同时基材表面也会在激光的照射下熔化,在光束通过后,已经熔化的金属会快速凝固使熔覆层和基材层迅速熔合,成为整体,在基材表面构成一定范围内的熔覆层^[7]。熔覆过程中包含了许多物理和化学反应。其工艺参数主要包括激光功率、光斑直径、扫描速度、送粉速度、离焦量、气流量、搭接率等^[8]。它们之间相互作用、相互制约,共同影响熔覆层的质量。

1.3 熔覆方法及送料方式

根据熔覆层材料准备方式不同,将激光熔覆的工艺过程分为了预置熔覆法和同步送粉法^[9]。预置熔覆法是在基材表面把熔覆材料固定住,粘胶固定是比较常用的固定方法(也称为两步法^[10]),最后在激光束的作用下把熔覆材料熔化形成熔覆层^[11];同

步送粉法是在激光束持续工作时将熔覆材料输送到熔池中(也称为一步法^[12])。其中,预置熔覆法装置结构简单,操作方便,但是预置的熔覆粉末的剂量、厚度和粘胶量不易控制;而同步送粉法覆层均匀,但是对于送粉装置以及粉末质量要求都较高,成本相对更高。需要根据实际情况选择熔覆方法。另外,根据送粉方式的不同,还可将同步送粉法分为同轴送粉和侧向送粉。

2 激光熔覆的优势及不足

2.1 激光熔覆的优势

激光熔覆层一般具有硬度高、耐磨、耐腐蚀、抗氧化等特性,尤其是耐腐蚀性,对于延长材料使用寿命、节省昂贵金属、节约资源等都有很大帮助,而且无环境污染问题。相较于其他传统的基材表面改性方法,激光熔覆所构成的熔覆层稀释率更低(一般在5%~8%)^[13],易于形成较薄的熔覆层,使用这种方法既降低了成本,也提高了熔覆效率。激光熔覆具有热影响区区域小、变形小^[13]的特点,其冷却速度十分迅速($10^2 \sim 10^6 \text{ K/s}$),倾向于形成致密的组织。目前,激光熔覆过程都是使用电脑操控,采用数字化、全自动化控制,各项工艺参数在运行过程中更稳定,制备的熔覆层更均匀,出错率更低。激光熔覆应用范围广,在航天、电力、汽车、船舶、石油等领域中都有所应用。激光熔覆技术可以将几乎所有的金属或陶瓷材料熔覆在金属或合金上^[8]。

2.2 激光熔覆的不足

(1) 易产生气孔。在熔覆过程中,熔池中的气体来不及排出,会导致熔覆层组织产生气孔。对于自熔性基材而言,因其中含有大量的硅硼脱氧剂,脱氧反应在熔覆过程中会最先发生,产生相应的硼硅酸盐化合物,这种化合物能够隔绝空气。当熔覆加热时间足够长,脱氧反应就可以充分进行,并不会形成气孔。但是,激光熔覆加热时间较短且冷却速度快,脱氧反应进行不充分,这些脱氧剂就无法产生作用,易形成气孔。一般来说,气孔是几乎难以避免的,只能用一些措施加以防控。常用的方法有防止合金粉末在使用前氧化;在使用前先将熔覆材料烘干去湿等^[14]。

(2) 易产生裂纹。在熔覆过程中,熔化、凝固以及冷却都是在较短的时间内发生的,会残余各种应力,如热应力、组织应力等;另外,如果工艺参数设置不当,也会产生裂纹。根据现有的研究成果,有几种

方法可以在熔覆过程中消除裂纹:①合理配制熔覆材料的成分;②正确选择工艺参数和熔覆技术;③在基材表面添加涂层,提高熔覆层的润湿性;④基于熔覆层应力作用特点优化熔覆工艺^[15]。

(3) 缺少统一标准。激光熔覆材料没有形成专用的材料体系,在熔覆材料的使用上没有形成统一标准,造成成本上升,降低了经济效益。另外,由于缺少统一的工艺参数标准,这使得实验室和公司之间的交流产生困难。

3 提高表面耐蚀性激光熔覆材料的选择

熔覆材料是影响熔覆层的一个主要因素。熔覆层的使用性能主要是由熔覆材料决定的,自激光熔覆技术出现以来,熔覆材料的选择就备受科研人员的重视。

3.1 广泛运用的自熔性粉末

3.1.1 镍基自熔性合金粉末

镍基自熔性粉末有较好的耐蚀性,并且其价格较为适中^[16],所以在研究当中也是最多被使用的。它适用于需要提高耐热腐蚀的基材,在现阶段可以分为 Ni-B-Si 和 Ni-Cr-B 两种合金系列^[17]。镍的含量在 75wt%左右,铬的含量在 15wt%左右,硅和硼的含量在 6wt%左右。所合成的合金粉末,不仅耐腐蚀性明显提高,而且性价比也相对较高。

3.1.2 钴基自熔性合金粉末

钴自身就有较好的耐蚀性,钴和铬形成的合金粉末上有 Cr_7C_3 等碳化物,还有 Cr_2B 等硼化物。钴有较好的耐蚀性,铬也有较好的抗氧化性,所以从其材料特性来看,很适合作为抗腐蚀用激光熔覆材料,并且在其中还含有镍、铬、碳和铁等,还具有减少裂纹产生的优点。Chabrol 等^[18]通过实验发现钴基材料具有改善界面应力状态,提高结合强度的优点。但其成本相对其他材料较高。

3.1.3 铁基自熔性合金粉末

铁基自熔性合金粉大多用于铸铁和低碳钢,它本身最大的优点就是价格低、抗磨。但是其非常容易氧化^[19],即使加入硼、镍、铬等元素都无法弥补它容易氧化的特点。因此,它作为抗腐蚀的熔覆材料的通用性较差。

综上,以上 3 种合金粉末各有优劣,应该根据实际情况选择,在耐腐蚀领域下,考虑性价比的情况

下,镍基自熔性合金粉末是更适合的选择。

3.2 其他金属粉末

除了上述的 3 种金属粉末,还有其他几种材料,例如钛基、铜基、铝基、镁基和铬基等,还有金属间化合物熔覆材料等^[20-21]。这些材料是利用它们的特殊性质以达到各种功能,如耐蚀、抗氧化、耐磨等。例如,科研人员将铝粉通过激光器向基材表面输送,也得到了性能良好的熔覆层^[22]。还有镁基粉末,它更多地是用镁合金为基材的激光熔覆,使镁基材表面的耐蚀性明显得到了提高。尤其在实验当中,研究人员使用氯化钠溶液进行腐蚀试验,发现其耐腐蚀性大大提高^[23]。

3.3 陶瓷粉末

陶瓷粉末主要包括氧化物陶瓷粉和硅化物陶瓷粉^[24],其中在激光熔覆中经常使用的是氧化物陶瓷粉。由于它可以有效地提高基体的耐磨、耐蚀和抗氧化等特性,所以经常被用做抗腐蚀的熔覆层。但是,由于陶瓷粉末和基材表面金属的各种物理化学特性差异过大,易造成熔覆层开裂、脱落等情况。虽然研究人员在过渡层和熔覆层中加入 CaO 、 SiO_2 等物质,缓解了这种状况^[25],但是并没有完全解决陶瓷熔覆层裂纹和脱落的问题^[26]。

3.4 复合粉末

复合粉末主要就是由两种及两种以上不同成分不同性质材料混合形成的粉末,多指碳化物、硼化物、氮化物、氧化物等各种高熔点硬质陶瓷材料和金属材料进行混合制备的粉末。在激光的作用下,复合粉末可以更好的结合金属的良好韧性和陶瓷的耐蚀、耐磨、耐高温的优良特点,物质发生烧损、挥发等现象也得以有效地控制^[27],是激光熔覆领域研究的热点方向。其中,碳化物合金粉末和氧化物合金粉末研究和应用最多^[19]。复合粉末中的碳化物颗粒可以直接加入激光熔池或与金属粉末混合后加入激光熔池,但更有效的方式是以金属包覆化合物型粉末(如镍包碳化物、钴包碳化物)的形式加入^[15,17,19]。

4 超声振动辅助激光熔覆技术

在激光熔覆过程中金属的快速冷却凝固是在极短时间内发生的,温度的急速降低,非常容易产生气孔和裂纹^[28]。研究人员尝试了在熔覆的过程中添加外加能场以改善这种状况^[29-30]。超声振动已经在铸造和焊接等领域被广泛应用,并且在减少缺陷等方面

取得了显著效果。因此,超声振动辅助技术应用在激光熔覆领域中有望带来好的效果,主要作用是:提升熔覆层的性能,减少缺陷的产生。其工作原理为:超声振动产生的声流效应和空化效应,使得气液界面发生改变,空隙破碎,促使熔覆层中的气体快速溢出,因而不产生气孔。并且,声流效应会促使熔池更加均匀的流动,减小了温度梯度,从而降低了内部应力,消除了裂纹的形成,熔覆层的气孔和裂纹得到了明显抑制^[31-33]。但是实验发现,并不是所有频率对于抑制熔覆层的气孔和裂纹的产生都有帮助,过高或者过低都会使超声振动辅助减少缺陷的效果消失^[33]。

5 结语与展望

(1) 激光熔覆技术是近几年比较热门的技术,在耐腐蚀涂层方面可以提供很好的技术支持,增加基材的使用寿命,降低成本,这对国家发展战略有重大意义。

(2) 激光熔覆技术也存在一些问题,主要是熔覆过程中易产生气孔和裂纹,并且界面的结合力和应力问题易引起熔覆层剥落,这极易引起材料的失效。超声振动辅助技术被应用于激光熔覆技术中,可以有效地减少甚至消除气孔和裂纹的出现。

(3) 目前,激光熔覆技术使用的熔覆材料没有统一标准,还处于发展的初期阶段,应大力拓展其应用的范围,并丰富其品类。在激光熔覆技术成熟后,熔覆材料必将走向标准化和系列化。

参考文献:

- [1] Gnanamuthu D S. Cladding; American Patent, US3952180A[P]. 1976-04-20.
- [2] 张津超,石世宏,龚燕琪,等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 1-11.
- [3] 朱洪波,张金胜,马军,等. 10 kW 连续输出半导体激光熔覆光源[J]. 光学精密工程, 2013, 21(4): 829-834.
- [4] 张魁武. 国外激光熔覆设备[J]. 金属热处理, 2002(7): 26-32.
- [5] Li L. The advances and characteristics of high-power diode laser materials processing [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2000, 34(4/6): 231-253.
- [6] 姜波,李金朋. 激光熔覆技术研究现状与发展[J]. 科技创新导报, 2018, 15(32): 53-54.
- [7] Smurov I, Doubenskaia M, Zaitsev A. Comprehensive analysis of laser cladding by means of optical diagnostics and numerical simulation[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 220: 112-121.
- [8] 刘其斌,李绍杰. 航空发动机叶片铸造缺陷激光熔覆修复的研究[J]. 金属热处理, 2006, 31(3): 52-55.
- [9] 江吉彬,练国富,许明三. 激光熔覆技术研究现状及趋势[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2015, 29(1): 27-36.
- [10] 王树保,陈国喜,陈红辉,等. 轧机主传动叉头激光熔覆性能研究[J]. 焊接, 2008(9): 50-53.
- [11] 孙拂晓. 激光熔覆技术研究[J]. 激光杂志, 2010(4): 49-50.
- [12] 肖林林,任雁,高秋华,等. 浅谈激光熔覆技术研究进展[J]. 新技术新工艺, 2021(7): 5-7.
- [13] 袁庆龙,冯旭东,曹晶晶,等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 材料导报, 2010(3): 112-116.
- [14] Chen C H, Cao H H, Lei T Q, et al. Structure and properties of laser clad Al₂O₃-CoCrAlY composite ceramic coatings on W18Cr4V steel [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1999, 27(4): 445-451.
- [15] 张瑞珠,李林杰,唐明奇. 激光熔覆技术的研究进展[J]. 热处理技术与装备, 2017, 38(3): 7-11.
- [16] 戴万祥. 镍基自熔性合金涂层材料及其耐蚀性能研究[D]. 银川:宁夏大学, 2020.
- [17] 杨宁,杨帆. 激光熔覆工艺及熔覆材料进展[J]. 铜业工程, 2010(3): 56-58.
- [18] Chabrol C, Vanner A B. Laser surface treatment of metals [M]. Italy: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, 1985.
- [19] 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.
- [20] Sorin I, Pierre S, Dominique G, et al. Magnesium alloys laser (Nd:YAG) cladding and alloying with side injection of aluminium powder [J]. Applied Surface Science, 2004, 225(1/4): 124-134.
- [21] 徐滨士,刘世参. 表面工程新技术[M]. 北京:国防工业出版社, 2002.
- [22] Dutta J, Majumda R, Galum R, et al. Effect of laser surface melting on corrosion and wear resistance of a commercial magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 361(11): 119-129.
- [23] Morik, Muraseh, Kawasakim, et al. New copper based composite for engine valve seat directly deposited onto aluminum alloy using laser cladding process[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1993, 57(10): 1114-1122.
- [24] 杨晓,邹鸿承,戴蜀娟. 激光冲击诱发相变的实验研究[J]. 激光杂志, 1998, 19(3): 41-43.
- [25] Sorin I, Pierre S. MoSi₂ laser cladding-elaboration, characterization and addition of nonstabilized ZrO₂ powder particles[J]. Intermetallics, 2003, 11(9): 931-938.
- [26] Vandehar E, Molian P A. Laser cladding of thermal barrier coatings[J]. Surface Engineering, 1988, 4(2): 159-172.
- [27] Solaa, Nouri A. Micro-structural porosity in additive manufacturing[J]. Journal of Advanced Manufacturing and Processing, 2019, 1(3): 10021-10042.

(下转第 19 页)

- [26] Lian Z X, Xu J K, Wang Z B, et al. Research on HS-WEDM and chemical etching technology of superamphiphobic surfaces on Al substrates[J]. Micro & Nano Letters, 2016, 11(8): 425-429.
- [27] 弯艳玲, 廉中旭, 刘志刚, 等. 高速电火花线切割制备耐用型超疏水铜表面[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(5): 634-637.
- [28] 何照荣, 揭晓华, 连玮琦. 电火花加工制备铜基微纳层次结构及其疏水性能[J]. 材料工程, 2020, 48(1): 144-149.
- [29] 张友法, 吴洁, 余新泉, 等. 可控阵列微纳结构超疏水铜表面冰霜传质特性[J]. 物理化学学报, 2014, 30(10): 1970-1978.
- [30] 熊静文, 朱继元, 胡小芳. 超疏水铜表面的制备及其耐腐蚀性能研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(9): 12-17.
- [31] Tian Y L, Liu X P, Qi H J, et al. Generation of stainless steel superhydrophobic surfaces using WEDM technique [C] //Ninth International Symposium on Precision Engineering Measurement and Instrumentation. SPIE, 2015, 9446: 1109-1113.
- [32] Bae W G, Kim D, Song K Y, et al. Engineering stainless steel surface via wire electrical discharge machining for controlling the wettability [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 275: 316-323.
- [33] Wan Y L, Zhang C Y, Wang X H, et al. Preparation of low adhesion superhydrophobic self-cleaning surface of 316L stainless steel[C]//2021 IEEE International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale (3M-NANO). IEEE, 2021: 332-335.
- [34] Xing L, Zhang Q X, Zhang L T, et al. Controllable preparation of wear-resistant superhydrophobic surfaces fabricated with square column microstructures [J]. Materials Letters, 2022, 309: 131468.
- [35] Hou Y G, Xu J K, Lian Z X, et al. Fabrication of superhydrophobic NiTi shape memory alloy surface with inclined microstructure by wire electrical discharge machining[C]//Ninth International Symposium on Precision Engineering Measurement and Instrumentation. SPIE, 2021: 324-327.
- [36] Gao D J, Cao J, Guo Z G. Underwater manipulation of oil droplets and bubbles on superhydrophobic surfaces via switchable adhesion [J]. Chemical Communications, 2019, 55 (23): 3394-3397.
- [37] Xu J K, Hou Y G, Lian Z X, et al. Bio-inspired design of Bi/Tridirectionally anisotropic sliding superhydrophobic titanium alloy surfaces[J]. Nanomaterials, 2020, 10(11): 2140.
- [38] 严银银, 刘江文, 梁智杰, 等. 电火花线切割制备超疏水多孔钛及其油水分离的应用[J]. 功能材料, 2021, 52(8): 8106-8111. 

(上接第 13 页)

- [28] Todaro C J, Easton M A, Qiu D, et al. Grain structure control during metal 3D printing by high-intensity ultrasound [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 142-148.
- [29] Farahd P, Liu S, Zhang Z, et al. Laser cladding assisted by induction heating of Ni-WC composite enhanced by nano WC and La_2O_3 [J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 15421-15438.
- [30] 王潭, 张安峰, 梁少端. 超声振动辅助激光金属成形 N718 沉积态组织及性能的研究[J]. 中国激光, 2016, 43(11): 104-109.
- [31] Chen S L, Shu L L. In process vibration assisted high power Nd:YAG pulsed laser ceramic-metal composite cladding on Al-alloys[J]. Optics & Laser Technology, 1998, 30(5): 263-273.
- [32] 李德英, 赵龙志, 张坚. 超声振动对激光熔覆 TiC/FeAl 复合涂层温度场的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(3): 190-194.
- [33] 陈健, 姚喆赫, 姚建华, 等. 超声振动辅助激光熔覆技术研究进展综述[J]. 航空制造技术, 2021, 64(12): 36-46. 