

激光熔覆 Ni 基涂层研究进展*

陈建敏¹, 王凌倩^{1,2}, 周健松¹, 邓智昌³, 宝民³

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 中国人民解放军驻 617 厂军事代表室, 内蒙古 包头 014032)

摘要: 综述了激光熔覆 Ni 基涂层在改善材料的耐磨, 润滑, 耐腐蚀性能等方面的研究进展, 提出了专用粉末的研制, 裂纹和气孔的控制是目前激光熔覆 Ni 基涂层面临的主要问题, 并针对上述问题论述了相应的解决方法。

关键词: 激光熔覆; Ni 基涂层; 耐磨; 自润滑; 耐腐蚀

中图分类号: TG174.44; TG115.58 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2011)02-0013-09

Research Progress of Laser Clad Ni-based Coatings

CHEN Jian-min¹, WANG Ling-qian^{1,2}, ZHOU Jian-song¹, DENG Zhi-chang³, BAO Min³

(1. Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences State, Lanzhou 730000; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences State, Beijing 100049; 3. Military Representative Office in 617 Plants of People's Liberation Army of China, Baotou Inner Mongolia 014032)

Abstract: This paper reviewed the research progress of Ni-based coatings by laser cladding in improving wear and corrosive resistance. It stated that the production of appropriate materials and the control of cracks and pores are the primary problems to be faced in the field of laser cladding at present. And also some relative countermeasures were put forward.

Key words: laser cladding; Ni-based coatings; wear resistance; self-lubrication; corrosive resistance

0 引言

激光熔覆是一种先进的表面改性技术,它是利用高能激光束使添加在表面的材料及基材的表面薄层熔化而形成具有特殊功能及低稀释率并且与基材为冶金结合的涂层。激光熔覆可以在低成本的材料上制备高性能的表面,因此可以降低能耗,节约成本。由于激光熔覆形成的是冶金结合,因而比其他方法(例如热喷涂,电沉积等)的结合强度高。这种特殊的涂层可以使材料表面具有好的耐磨、耐腐蚀、润滑及抗氧化能力,也可以形成一些功能涂层,同时保持基材好的韧性及强度^[1]。另外,对于一些非晶合金而言,由于它兼有玻璃和金属的特性而具有很好的耐腐蚀性,其制备需要足够低的冷却温度和足够快的冷却速度,激光熔覆具备这样的条件,并且与传统急冷技术相比,激光熔覆具有低成本、高效率的优点^[2]。

激光熔覆在材料加工方面的应用有两个重要特点:一是激光熔覆过程中冷却速率较高,有助于某些有益元素的固溶,且得到的涂层材料结构均匀致密。二是可以使两种材料发生冶金结合,而不受平衡相图的限制。对熔覆材料的要求为:① 涂层与基体材料熔点相近,保证涂层与基材的结合具有最小的稀释率;② 应避免在界面处形成脆性化合物以保证界面的结合强度;③ 熔覆材料和基材都应具有一定的延展性来补偿熔覆过程的热应力。该条件可以保证不会因为热应力而沿着熔覆层形成裂纹^[3]。④ 要遵循涂层与基体材料的热膨胀系数相近原则和润湿性原则^[4]。目前已经成功实现在不锈钢、模具钢、可锻铸铁、灰铸铁、铜合金、钛合金、铝合金及特殊合金表面激光熔覆钴基、镍基、铁基等自熔合金粉末及陶瓷相。其中, Ni 基自熔合金粉末因其良好的润湿性、耐蚀性、耐磨性和自润滑作用及适中的价格在激光熔覆材料中研究最多、应用最广^[5]。文中对不同金属基材表面激光熔覆 Ni 基涂层以改善材料性能的研究进展进行了分类综述。

收稿日期: 2011-03-07; 修回日期: 2011-03-28

基金项目: *国家自然科学基金 (51045004)

作者简介: 陈建敏(1959—), 男(汉), 浙江宁波人, 研究员, 博士。

1 激光熔覆 Ni 基涂层的耐磨性能

1.1 钢为基材

Ni 基涂层的耐磨性常通过添加陶瓷等硬质相来改善。Lu 等^[6]通过激光熔覆的方法在奥氏体不锈钢 AISI321 上沉积了含有 Ni-Mo-Si, 由 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 组成的初生树枝晶及晶间 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}/\text{NiSi}$ 共晶组成的无缺陷的硅化物涂层以改善其耐磨性能。结果表明, 随着接触应力及摩擦速度增加, 覆层质量损失几乎不变, 覆层表面光滑未表现出黏着特征, 而不锈钢的磨损率却随之迅速增加。李养良等^[7]研究表明, 由于熔覆层与基体良好的冶金结合, 以及基体与涂层元素固溶强化和碳化物等析出相的强化作用, 在 45 钢基体上熔覆 Ni 基合金时, 激光熔覆层磨损量约为基体的 1/3。

由于外加陶瓷相 (如 WC、TiC、 Cr_3C_2 、TiN、SiC、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2) 与基体金属的热物性参数差异很大, 相容性较差, 界面会因形成不良反应物和附着物而使强度和韧性降低, 容易成为裂纹源。在重载荷作用下, 陶瓷颗粒有可能剥离金属基体^[8]。而原位自生增强相与金属基体相容性较好, 并且其均匀弥散分布可起到强韧化涂层的作用^[9]。因此, 杨森等^[10]利用预置涂层法对 3 种不同成分的合金粉在 45 号钢表面进行了一系列激光表面熔覆试验。TiC 颗粒在激光熔覆过程中由石墨和钛原位反应生成。由于 TiC 的密度较镍基合金小, 因此在熔池中会发生上浮, 导致熔池底部 TiC 颗粒较少, 涂层显微硬度呈梯度分布, 最大约为基材显微硬度的 3.5 倍。

激光辐照作用下常会发生碳化物的溶解, 进而导致涂层性能的改变。为此, 通过优化激光加工工艺制备高性能含碳化物的 Ni 基涂层成为研究热点。Wu 等^[11]通过优化激光工艺参数 (主要是激光功率) 制备了 Ni 基 WC 复合涂层。结果表明, 由于 WC 的生成自由能较低, WC 倾向于溶解于熔池中。并且激光功率越大, WC 溶解的量越多, 同时稀释率越大, 进而导致脆性相的析出, 在此过程中还会有更多的 WC 沉于涂层的底部。而当工艺参数选择适当时, WC 颗粒部分溶解, 在涂层中均匀分布, 由于表面高含量的硬质相 WC 的存在以及 WC 与 Ni 基体的较强结合, 添加 WC 硬质相的化合物涂层与单一的 Ni 基合金涂层相比, 耐磨性得到了显著的

改善。而 Wang 等^[12]以 TiC 为增强相, 研究了 AISI 4140 铬钼合金钢基材表面激光熔覆 TiC 颗粒增强的 Ni 基合金化合物涂层。结果表明, 在激光熔池中出现了 TiC 颗粒的部分溶解。之所以选择 TiC 作为增强相是因为 TiC 能提供高载荷下一定的韧性, 并保持稳定, 而且 TiC 密度低, 润湿性好, 硬度高, 耐磨性好。比较而言, 某些硬质相 (如 WC) 高温会发生化学反应, 并且有脆性第二相形成, 进而导致耐磨性能的下降。

激光辐照下硬质陶瓷相的分解有时也是有益的。Zhang 等^[13]的研究结果显示, 在 Ni- Cr_3C_2 的激光熔覆层中 Cr_3C_2 的部分分解导致基体中富含 C 和 Cr, 并且固化结构中存在较多的 Cr_7C_3 、 $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$ 以及 CrB, 其耐磨性相比 Ni 基合金得到了显著提高。史华忠等^[14]以镍基合金作为粘结相, 在 45 钢表面熔覆了 SiC_p/Ni 基合金复合涂层, 并且研究了 SiC_p 在激光辐照作用下的分解、烧损和溶解现象。熔覆后显微硬度得到显著提高, 高硬度的获得是因为 SiC_p 溶解后, 熔覆层中生成了硅化物、碳化物及马氏体。

虽然添加陶瓷颗粒可起强化作用, 但陶瓷颗粒常导致涂层组织形貌改变, 因此需通过工艺参数的优化来获得高质量涂层。李强等^[15]采用激光熔覆技术在 AISI1045 钢上制备碳化物/Ni 基合金复合涂层, 并从稀释率 (目前通行的控制标准认为稀释率小于 10 % 是合理的) 和外观质量两项评价标准出发, 指出激光熔覆 Ni 基合金涂层以及 30 % (体积分数) TiC、WC 和 SiC 颗粒增强 Ni 基合金复合涂层的工艺优化方法。Pei 等^[16]指出, 对于纯 Ni 基涂层而言, 工艺参数除了对厚度有影响外, 对键合区的微结构没有显著影响, 而添加 TiN、SiC 或 ZrO_2 等陶瓷颗粒到 Ni 基合金中可改变键合区的微结构。

另外, Ni 可与某些金属形成金属间化合物而改善涂层的耐磨性能。典型代表为 Ni-Al 系金属间化合物涂层材料, 并以其中的 NiAl 和 Ni_3Al 最具高温竞争力。激光熔覆 Ni-Al 系涂层能形成大量 Ni-Al 硬质金属间化合物, 并且枝晶组织细密, 可极大改善熔覆层的耐磨性^[17]。Xu 等^[18]在不锈钢基材上制备了 WC 增强的 Ni_3Al 金属间化合物涂层, 涂层的显微硬度较高, 从而增加了其耐磨性方面的应用。Chen 和 Wang^[19]激光熔覆了 TiC 增强的 NiAl- Ni_3Al 化合物涂层, 其室温及高温耐磨性都得到了改善。

1.2 铜为基材

铜具有良好的导电导热性,然而高温下低强度及差的耐磨性却限制了它的应用。为此, Liu 等^[20]在 Cu 基材上激光熔覆 Ni1015 合金来改善其耐磨性,涂层的显微硬度约为 Cu 基材的 3 倍。作者在 Ni 基合金中加入少量铜,这一方面会使基材与涂层的热膨胀系数及熔点差距减小;另一方面,因为 Ni 和 Cu 有相同的面心立方结构,很容易形成固溶体,使基材与涂层形成冶金结合。这两方面的因素都会使界面裂纹及孔洞减少,结合更牢固,而涂层强度的增加会促进耐磨性的提高。Zhang 等^[1]在 Cu 表面激光熔覆 Ni 基合金,涂层由 γ -Ni 固溶体,一些碳化物和硅化物组成,显微硬度约为基材的 5 倍,耐磨性得到较大的改善。

1.3 钛为基材

钛合金因其密度低、比强度高、热膨胀系数小、优异的高温力学性能和耐蚀性能而在近年受到重视,但是钛合金也由于存在摩擦因数高、耐磨性差等缺点而使其应用受到了限制^[21]。为此,许多研究者采用激光熔覆的方法在钛表面制备高性能耐磨涂层,并获得了较好的效果。

耿林等^[22]采用 CO₂ 激光器,在 Ti-6Al-4V 合金表面分别制备了 NiCrBSi 和 NiCoCrAlY 两种激光熔覆镍基合金涂层。这两种镍基涂层中均能产生固溶强化和细晶强化效应。而 NiCrBSi 涂层主要还存在于 TiB₂、TiC、CrB、Ni₃B 和 Ti₃Al 等高硬度增强相的第二相强化作用, NiCoCrAlY 涂层以固溶强化和细晶强化为主。这些强化因素使得两种镍基涂层的硬度及耐磨性比钛合金提高很多。

不少研究中以含 Ti 的陶瓷相为增强相来改善钛基材的耐磨性。孙荣禄等^[23]采用激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备出以 TiN 颗粒为增强相的 NiCrBSi 涂层,由于熔覆层中存在大量的 TiN 颗粒,起到了支撑和保护基体的作用,同时,由于涂层中含有 Cr, Fe, Si, Ti 等多种合金元素而使熔覆层存在多种强化作用,进而保证了涂层的高强度和良好的韧性。Sun 等^[24]还对各研究结果进行分析后指出,陶瓷的种类和数量以及粘结相的特征控制着陶瓷金属复合涂层的显微结构和性质。并在 Ti-6Al-4V 合金表面分别进行激光熔覆 TiC 和 TiC+NiCrBSi 粉末。结果显示,对于 TiC 涂层,随着激光比能的增加,稀释效应增加,从而造成熔覆

层显微硬度的降低。而对于 TiC+NiCrBSi 涂层,随着激光比能以及 TiC 含量的增加,显微硬度均呈增加趋势。Dong 等^[25]通过激光熔覆 TiC 和 Ti₂Ni₃Si 增强的 Ti₂Ni₃Si/NiTi 合金来改善 TA15 钛合金的耐磨性能。

1.4 铝合金为基材

铝合金具有比强度高、热导性好、耐腐蚀及容易成型、价格低廉等优点而被广泛用于民用及航空领域,然而因其差的耐磨性而受到一定的限制^[26]。

通过激光熔覆可以改善铝合金的耐磨性能。目前已经成功地在铝合金表面熔覆镍基合金、铜基合金及其添加陶瓷相的复合材料,也有将陶瓷粉末(如 Si、WC、B₄C、Al₂O₃ 及 MoS₂ 等)直接熔覆于铝合金表面^[27]。而添加陶瓷相的 Ni 基涂层由于其良好的耐磨性能而得到了广泛应用。王冬涛等^[28]采用激光熔覆技术在铝合金表面制备出与基底结合良好的 SiC 颗粒增强的 Ni 基合金复合涂层, SiC 颗粒所起的弥散强化作用以及激光熔覆过程中快速凝固产生的固溶强化作用使熔覆层的显微硬度和耐磨性均比铝合金有显著的提高。梁工英等^[29]对 ZA111 铝合金表面的 Ni-WC 等离子喷涂层进行激光重熔,结果显示,大部分 WC 在此过程中分解并重新以碳化物的形式析出,由于其弥散分布,耐磨性约为等离子喷涂层的 1.75 倍,基材的 2.83 倍。

Ni 和 Cr 常被用做增强元素来提高铝合金表面激光熔覆层的硬度。例如 Ni-Cr-B-Si 合金熔点低,易与 Al 基材形成冶金结合,且涂层硬度较高,因此, Wong 等^[30]采用 5kW CO₂ 激光器在 AlSi8Cu1Mg 铝合金基材上进行了两种热喷涂层 Ni-Cr-B-Si 和 Ni-Cr-B-Si+WC 的激光重熔,结果表明,耐磨性为热喷涂层的 2 倍,熔覆区的非晶以及超晶态结构是熔覆层显微硬度和耐磨性提高的主要原因。由于 WC 的密度较大,容易在激光熔覆过程中沉到熔池底部,相比较而言,激光熔覆 Ni-Cr-B-Si 涂层比 Ni-Cr-B-Si+WC 涂层显示更好的耐磨性。

但目前铝合金表面激光熔覆主要存在表面易被氧化、对激光吸收率低、裂纹和气孔的出现及熔覆硬质合金层的结合强度等问题。只有通过正确选择工艺参数及材料体系,才能得到理想熔覆层^[31]。

2 激光熔覆 Ni 基涂层的润滑性能

金属基润滑涂层兼有金属基体良好的耐磨性、

韧性及润滑剂好的润滑性。摩擦磨损行为决定于金属基体的组成、微结构、润滑剂的种类、体积分数、大小及分布。Ni-基合金常被用于金属基体,而层状结构固体(石墨,硫化物,六方BN等)、软金属、氟化物、无机盐等由于特殊的结构而被用作固体润滑剂。

2.1 层状结构固体作为润滑剂

润滑性较好的层状固体其结晶结构一般为:原子紧密地排列在一层一层的平面内,同一层面上原子间的相互作用力很强,而相邻层面上的原子间则比较弱。因此层与层之间容易滑动^[32]。其中,常用的润滑剂有石墨、硫化物、六方BN等。

应丽霞等^[33]利用激光重熔等离子喷涂层的方法,在9Cr18不锈钢表面制备了由Ni包TiB₂和Ni包石墨超细微粉组成的金属陶瓷自润滑复合涂层。结果表明,激光重熔层的摩擦学性能较等离子喷涂层和基体不锈钢都得到了很大的改善,石墨润滑膜的形成是摩擦因数减小的主要原因,其磨损形式主要为磨粒磨损,而等离子喷涂层主要为剥落和黏着磨损。Wang等^[34]采用YAG激光器在中碳钢表面制备了Ni基WS₂涂层。利用高能球磨制备纳米Ni包亚微米级WS₂粉末来阻止激光熔覆过程中WS₂的氧化、反应、蒸发,并改善WS₂与Ni60基体的润湿性。结果表明:激光熔覆Ni60-WS₂涂层的摩擦因数比Ni45-WS₂-CaF₂及Ni60涂层低,并且抗磨损能力也比激光熔覆Ni60高3倍。Zhang等^[35]在1Cr18Ni9Ti不锈钢基体上通过激光熔覆的方法制备了Ni/h-BN复合涂层,在与对偶Si₃N₄对磨时,由于h-BN的高温润滑作用,室温至800℃均保持较低的摩擦因数和磨损率,但在600~800℃范围内,随着温度升高,涂层的强度降低,磨损率呈上升趋势。

2.2 软金属作为润滑剂

适合作为固体润滑剂的软金属有Au、Ag、Pb、Zn、Sn、In等,因其剪切强度较低而具有较好的润滑性能。但在空气中暴露时间长,表面上的软金属易于氧化,尤其是Ag。Au虽不易氧化,但在与对偶材料或底材接触时会因其与某些金属的亲合性而发生扩散或而影响其摩擦性能^[32]。

激光熔覆技术制备自润滑涂层时,常利用多种润滑剂的协同润滑作用。而Ag常可作为复合涂层

中的低温段润滑剂使用。俞友军等^[36]在激光熔覆NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂金属基高温自润滑耐磨覆层过程中采用Ag及BaF₂/CaF₂共晶分别作为低温和高温润滑剂。文中采用Si₃N₄陶瓷球作为对偶材料,结果显示,从室温到300℃之间,Ag有效地发挥润滑作用;在室温阶段,覆层的摩擦因数较高,这是由于Ag与Si₃N₄陶瓷球之间的润湿性较差,不能形成较好的连续润滑膜,而且室温条件下BaF₂/CaF₂共晶未发生脆-韧性转变,从而使覆层在室温下有一个相对较大的摩擦因数。而随着温度升高,覆层的摩擦因数迅速减小,200℃时达到一个较低的数值,这是由于随着温度升高,Ag受热变软,与Si₃N₄陶瓷球的润湿性得到改善,从而形成较好的润滑膜。

2.3 氟化物作为润滑剂

氟化钡、氟化钙等碱土金属以及稀土元素的氟化物都可以作为润滑剂,并且具有较宽的使用温度范围^[32]。

刘秀波等^[37]以CaF₂为润滑剂,在γ-TiAl合金表面激光熔覆Ni-Cr-C-CaF₂高温自润滑耐磨涂层。虽然优化了工艺参数,选用了较低的激光能量密度,但由于CaF₂的熔点和密度较低,且与金属基体界面相容性较差,因此从显微组织看出CaF₂在一定程度上发生了上浮、分解和蒸发。因此,该作者在其它文献^[38]中,使用Ni-P化学镀包覆CaF₂以减少上述现象的发生,制得了具有良好的自润滑和耐磨效果的NiCr-Cr₃C₂-40%CaF₂复合涂层。

2.4 无机盐作为润滑剂

激光熔覆制备的润滑涂层在与对偶材料摩擦的过程中,常由于生成无机盐如某些钨酸盐、硫酸盐和碳酸盐等而起到润滑作用。例如,乔晓勇^[39]采用激光熔覆的方法制备亚微米级固体自润滑涂层,选用WS₂+CaF₂作为润滑剂,经研究发现,一定条件下反应会生成CaSO₄,在600℃时展现了良好的润滑性能。

3 激光熔覆Ni基涂层的耐蚀性能

3.1 钢基材耐蚀性

全世界每年因腐蚀而不能使用的金属件占产量的15%,其中因腐蚀而报废的钢铁设备约相当于年产量的30%^[40]。而不锈钢用于军事装备中也

常由于其耐腐蚀性差而影响使用寿命^[41]。因此对不锈钢耐腐蚀性的研究具有重要的意义。激光熔覆可以在低成本的钢板表面熔覆各种复合涂层以及金属间化合物而获得高性能的表面。

Zhang 等^[13]选用马氏体不锈钢作为基材,研究了两种添加陶瓷相的 Ni 基涂层的腐蚀磨损行为。结果表明,含 Cr₃C₂ 的 Ni 基涂层腐蚀磨损比含 WC 的低,这是由于未溶解的 WC 硬质相分布在硬的基体中,容易在腐蚀应力的作用下在颗粒与基体的界面处形成微裂纹,并且当裂纹与腐蚀介质接触时,会在裂纹内部形成微电池,从而使涂层在实际应用中出现缺陷。此外,文中指出腐蚀磨损率不仅与显微硬度而且与涂层的韧性有关。

NiAl 和 Ni₃Al 金属间化合物被广泛应用于高温结构材料,但实际应用中常由于差的室温延展性和韧性而受到限制。有研究采用固溶强化、沉淀强化、细晶强化等方法来缓解^[42-43]。Muthukannan Duraiselvam 等^[45]采用激光熔覆的方法制备了 NiAl-Ni₃Al 金属间化合物涂层及 TiC 和 WC 增强的金属间化合物涂层来增加 AISI420 马氏体不锈钢的抗液体冲蚀性。此外,添加碳纳米管可改善镍基激光熔覆层的耐蚀性。周笑薇等^[46]在 A3 钢表面进行了添加碳纳米管的 Ni60 合金的激光熔覆试验。结果表明,添加碳纳米管的镍基激光熔覆层耐腐蚀性能优于纯 Ni60 激光熔覆层。碳纳米管一方面使熔覆层更加致密起到钝化作用,另一方面,通过反应生成碳化物,因其弥散作用而使腐蚀坑的长大受阻。这两方面的原因使涂层的耐腐蚀性得到提高。

3.2 镁基材耐蚀性

由于镁的低密度、高比强度、好的热传导性、高的空间稳定性、好的电磁屏蔽特性和可加工性以及可循环性等特点,在汽车和航空航天方面有着较为巨大的潜在应用价值。但是差的耐腐蚀性成为其实际应用中的主要障碍之一^[47]。通过镁合金表面激光熔覆可以改善其耐腐蚀性。Yue 等^[48]在镁合金基材表面熔覆了多层涂层 Ni/Cu/Al 来改善镁的耐腐蚀及耐磨性。结果表明最表层的 Ni 层主要由 Ni 的固溶体组成,耐腐蚀及耐磨性很好。Cu 在 Ni 中的完全固溶使电化学反应达到最小化,对达到耐腐蚀性的目的是很重要的。可能更重要的是 Ni 相在最顶层可以形成有多层结构的特殊保护钝化层。而 Druska 等^[49,50]研究了激光熔覆多层 Ni/Cu 合金,也

发现类似结果。

在镁合金表面激光熔覆 Al 合金将会提高镁合金的耐腐蚀性,而 Cu 的添加将会增加 Al 合金的腐蚀电位^[51]。因此 Gao 等^[52]通过激光熔覆 Al-Cu 以及 Al-Si 合金来提高镁合金的耐腐蚀性能。前者耐腐蚀性的提高是由于生成了致密的 Al₂O₃, 后者是因为添加多种合金元素形成镁的金属间化合物 Mg₂Al₃ 和 Mg₁₇Al₁₂, 并且与处理前相比,晶粒细化也使耐蚀性得到进一步的增强。Subramanian 等^[53]通过在表面形成 Zr 的钝化层的方法来改善其耐腐蚀性。Huang 等^[54]在镁合金表面激光熔覆无定形化合物 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈/SiC, 因为涂层中无定型相的存在,耐蚀性得到提高。

但是当熔覆材料选择不够恰当时常会导致裂纹和孔隙的出现,进而导致镁合金的耐腐蚀性变差。M. Hazra 等^[55]在 MRI 153M 镁合金上激光熔覆 Al+Al₂O₃, 激光处理后耐腐蚀性降低了 1~2 个数量级,这主要是由于裂纹和孔隙的出现。因此,提高耐腐蚀性的关键因素是获得有一个无缺陷的覆层。文中指出,增加原始粉末 Al+Al₂O₃ 中 Al 的含量可能会使覆层中裂纹和孔隙增加。

4 激光熔覆 Ni 基镀层的制备形式

根据激光熔覆的方式不同, Ni 基涂层主要由单层熔覆、多层梯度熔覆及原位合成等方法来制备。

4.1 单层熔覆

激光熔覆制备 Ni 基涂层目前多采用的是单层多组分熔覆的方法, 举不胜举, 这里不做赘述。

4.2 多层梯度熔覆

熔覆层顺序要考虑熔点及导热系数等的差别。作为过渡层必须具备的条件是: ① 与基材形成韧性相界面; ② 覆层成分能在其表面很好地熔覆^[56]。对于各涂层的稀释情况, 可以用 Chan 等^[57]提出的传质模型来表示: $S = (d\sigma/dT)qR/\eta V k$ 。其中, S 为表面张力值。当 S 很小 ($S \leq 45000$) 时, 由于熔池的寿命较短, 传质受到限制, 并且熔池的均匀性将不会得到保证。

Liu 等^[56]指出, 由于直接在 Al 表面熔覆 Ni 基合金会在界面形成 Ni_xAl_y 脆性相, 虽然 Ni₃Al 可以通过与 B 微合金化及与 Fe, Mn 宏观合金化形成韧性相, 但是要求此时 Al 浓度需要维持在 24% 左右,

这在激光熔覆的界面中是不能保证的。因此该作者采用在中间添加一层 Cu 或青铜过渡层的方式使铜与 Ni 形成固溶体, 避免 Ni_xAl_y 脆性相的形成。

为了改善 Ti6Al4V 钛合金表面耐磨性能和抗高温氧化性能, 梁城等^[21]用 CO_2 激光在 Ti6Al4V 钛合金表面进行激光熔覆 Ni 基梯度涂层。梯度涂层由过渡层和表面层构成, 其中, 过渡层采用纯 Ni 粉, 表面层采用 Ni60 合金粉末, 获得了无气孔和裂纹的熔覆层。熔覆表面层显微硬度显著提高, 过渡层显微硬度呈明显的梯度变化。

4.3 原位合成

通过外加增强相来强化涂层常会由于其与基体的润湿性较差而导致界面结合强度降低, 进而导致整体强化效果的减弱。而原位自生的增强相是从金属基体中通过放热反应原位生成, 表面无污染, 从而可以避免上述现象的发生^[58]。

为了改善铝合金的耐磨性, 常添加碳化物及其他的难熔相来使激光熔覆层得到增强^[59,60]。然而碳化物粉末由于在激光作用下会分解导致增强效应的消失。而原位合成碳化物相成为一种较好的选择。Zhong 等^[61]将纯的元素粉末 W、石墨及 Ni 送入激光诱导熔池中, 并通过原位反应合成了 WC/Ni 硬合金涂层。H.C. Man 等^[26]通过添加纯元素 Ti、C、W 来进行原位合成陶瓷相。而且这种方法可以选用较低的激光能量, 因为 TiC 和 WC 的合成为放热反应, 反应潜热可以增加熔池的温度。Yang 等^[62]在碳钢基材表面制备了含各种比例 TiC 颗粒的 Ni 基覆层。并指出目前大部分增强相都是直接加入到涂层中, 当颗粒表面不够清洁时, 裂纹可能沿界面扩展。而原位合成的增强相可能与基体有更好的相容性, 并且界面更清洁。

5 存在的问题

制约激光熔覆技术应用的问题之一是激光熔覆材料。激光熔覆一直以来都是沿用热喷涂粉末材料, 而专用材料体系较少。对激光熔覆专用粉末的研制将成为激光熔覆研究的重要方向之一^[4]。

激光熔覆过程中另一问题是孔洞和裂纹的出现。导致孔洞出现的原因很多, 例如: 保护气在熔池中的过饱和, 材料的不充足而导致的收缩以及基材本身的气孔等^[3]。

裂纹产生的原因主要是与激光熔覆后材料内

部存在较大的残余应力有关。其来源包括两部分: 热应力和相变应力^[63]。裂纹的产生是因为内应力超过了一定的值, 即应力的产生与集中大于材料的屈服强度^[64]。

黄尚猛^[63]提出, 抑制熔覆层开裂的方法目前所采用的主要有以下 3 种。

(1) 降低拉应力。如适当降低熔覆层的热膨胀系数, 预热以及熔覆后续处理都可以达到该目的。激光熔覆的热处理与普通热处理存在不同之处, 陈志坤等^[64]分析指出激光熔覆是一个极快的凝固过程, 在熔覆完成之前便发生了因应力集中而导致的材料开裂。因此需要对激光熔覆进行过程热处理。主要包括 3 种加热方式: ① 采用激光加工专用电阻保温炉; ② 采用遥感红外线辐照; ③ 采用火焰喷枪加热和保温棉裹覆增加热容。

基于此思路, 近年来有采用激光感应复合快速熔覆(LIHRC)新方法来控制裂纹的产生。感应熔覆以涂抹或热喷涂等方式将合金材料预涂在工件表面, 通过感应熔覆设备将基体与涂层加热, 从而得到与工件基体结合良好的致密涂层^[65]。Zhou 等^[66]研究了激光熔覆 Ni 基 WC 复合涂层的裂纹行为。为了增加激光熔覆的效率及避免涂层中的裂纹问题, 采用激光感应复合快速熔覆(LIHRC)的方法。随着基材预热温度的提高、温度梯度减小和扫描速度增加, 导致由于 WC 溶解而析出的碳化物减少, 进而使裂纹沿着析出的碳化物的传播受到了抑制。

(2) 优化工艺方法和参数, 包括选择合适的粉末尺寸、功率密度、扫描速度、送粉速度等。另外, 少量稀土元素的应用可减少涂层内部夹杂等缺陷, 改善熔覆层的表面质量。丁阳喜等^[67]从工艺参数入手, 研究激光熔覆层的开裂敏感性。研究指出, 增大激光功率、减少送粉量, 激光熔覆层开裂倾向降低; 而增大熔覆速率, 激光熔覆熔层开裂倾向增大。此外, 在扫描速度一定, 改变功率密度的条件下所获得的残余应力数值的生长比在功率密度一定, 改变移动速度条件下所获得的要大很多^[68]。

(3) 添加合金元素增加覆层中韧性相的含量以及改变组织状态, 降低涂层的裂纹敏感性。

6 结 语

目前, 利用激光熔覆技术制备镍基涂层取得了较为可喜的成果, 已成为近年来的研究热点和研究前沿。但对于熔覆材料的选择以及裂纹和气孔的控

制仍有待于进行深入细致的研究以便使激光熔覆镍基涂层在材料耐蚀、耐磨以及润滑方面的优势在实际应用中得到更大程度的发挥。

参考文献:

- [1] Zhang Y, Tu Y, Xi M, et al. Characterization on laser clad nickel based alloy coating on pure copper [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202 (24): 5924-5928.
- [2] 高亚丽, 王存山, 熊党生, 等. 激光工艺参数对镁合金非晶涂层制备的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2009, (4): 146-150+155.
- [3] Liu Y, Mazumder J, Shibata K. Laser cladding of Ni-Al bronze on Al alloy AA333 [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1994, 25: 749-759.
- [4] 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+13.
- [5] 李晓薇, 张春华, 张松, 等. 激光熔覆技术的研究进展 [J]. *激光杂志*, 2007, (2): 1-2.
- [6] Lu X D, Wang H M. Dry sliding wear behavior of laser clad $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}/\text{NiSi}$ metal silicide composite coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 472: 297-301.
- [7] 李养良, 白小波, 王利, 等. 激光熔覆镍基合金组织及磨损性能研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2010, (6): 26-29.
- [8] 吴新伟, 曾晓雁, 朱蓓蒂, 等. 镍基碳化钨金属陶瓷激光熔覆层开裂性的研究 [J]. *中国激光*, 1997, (6).
- [9] Toshihiko T, et al. Processing, microstructure and properties of in-situ reinforced SiC matrix composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1999, 30(4): 419.
- [10] 杨森, 钟敏霖, 刘文今. 激光熔覆制备 Ni/TiC 原位自生复合涂层及其组织形成规律研究 [J]. *应用激光*, 2002, (2): 105-108+184.
- [11] Wu P, Zhou C Z, Tang X N. Microstructural characterization and wear behavior of laser clad nickel-based and tungsten carbide composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 166: 84-88.
- [12] Wang X H, Zhang M, Zou Z D, et al. Microstructure and properties of laser clad TiC+NiCrBSi+rare earth composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 161: 195-199.
- [13] Zhang D W, Lei T C, Li F J. Laser cladding of stainless steel with Ni-Cr₃C₂ for improved wear performance [J]. *Wear*, 2001, 251: 1372-1376.
- [14] 史华忠, 许伯藩, 张细菊. 碳钢表面激光熔覆 SiC_p/Ni 基合金复合涂层中 SiC_p 的行为 [J]. *钢铁研究学报*, 1998, (2).
- [15] 李强, 雷廷权. 碳化物/Ni 基合金复合涂层激光熔覆工艺优化 [J]. *福州大学学报(自然科学版)*, 1999, (2).
- [16] Pei Y T, Ouyang J H, Lei T C. Microstructure of bonding zones in laser-clad Ni-alloy-based composite coatings reinforced with various ceramic powders [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27: 391-400.
- [17] 孙耀宁, 樊丁, 戴景杰. 激光熔覆在金属间化合物涂层材料制备中的应用 [J]. *电焊机*, 2007, (3): 17-19.
- [18] Xu X Y, Liu W J, Zhong M L, et al. Synthesis and fabrication of WC particulate reinforced Ni₃Al intermetallic matrix composite coating by laser powder deposition [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2003, 22: 1369-1372.
- [19] Chen Y, Wang H M. Microstructure and wear resistance of a laser clad TiC reinforced nickel aluminides matrix composite coating [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 368: 80-87.
- [20] Liu F, Liu C, Tao X, et al. Laser cladding of Ni-based alloy on copper substrate [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2006, 13 (4): 329-332.
- [21] 梁城, 高万振, 潘邻, 等. 钛合金表面激光熔覆 Ni 基梯度涂层的研究 [J]. *材料保护*, 2006, (11): 32-34+2.
- [22] 耿林, 孟庆武, 郭立新. 钛合金表面上两种镍基合金粉的激光熔覆研究 [J]. *材料工程*, 2005, (12): 45-47+52.
- [23] 孙荣禄, 牛伟, 王成扬. 钛合金表面激光熔覆 TiN-Ni 基合金复合涂层的组织和磨损性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, (1).
- [24] Sun R L, Yang D Z, Guo L X, et al. Laser cladding of Ti-6Al-4V alloy with TiC and TiC+NiCrBSi powders [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 135: 307-312.
- [25] Dong Y J, Wang H M. Microstructure and dry sliding

- wear resistance of laser clad TiC reinforced Ti-Ni-Si intermetallic composite coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204 (5):731-735.
- [26] Man H. Laser induced reaction synthesis of TiC+WC reinforced metal matrix composites coatings on Al 6061 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 185 (1): 74-80.
- [27] 董世运, 韩杰才, 王茂才. 铝合金表面激光熔覆工艺现状与展望 [J]. *汽车工艺与材料*, 1999, (3).
- [28] 王冬涛, 李会山, 王惠滨. 铝合金表面激光熔覆 SiC 颗粒增强复合耐磨涂层研究 [J]. *汽车工艺与材料*, 2006, (4): 7-10.
- [29] 梁工英, 贺柏龄, 苏俊义, 等. 铝合金激光熔覆 Ni-WC 涂层的组织及耐磨性[J]. *中国激光*, 1998, (10).
- [30] Wong T T, Liang G Y, He B L, et al. Wear resistance of laser-clad Ni-Cr-B-Si alloy on aluminium alloy [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, 100: 142-146.
- [31] 吕伟鑫, 孙荣禄. 铝合金表面激光熔覆研究现状 [J]. *金属热处理*, 2006, (5): 24-27.
- [32] 徐锦芬. 摩擦磨损与润滑原理 [M]. 兰州化学物理研究所内部讲义, 2002.
- [33] 应丽霞, 王黎钦, 古乐, 等. 激光重熔等离子喷涂自润滑复合涂层研究 [J]. *光电子·激光*, 2005, (1): 105-109.
- [34] Wang A, Zhang X, Qiao X, et al. Ni-based alloy/submicron WS₂ self-lubricating composite coating synthesized by Nd:YAG laser cladding [J]. *Materials Science and Engineering: A* 2008, 475(1-2): 312-318.
- [35] Zhang S T, Zhou J S, Guo B G, 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.
- [36] 俞友军, 周健松, 陈建敏, 等. 激光熔覆 NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ 金属基高温自润滑耐磨覆层的组织结构及摩擦学性能 [J]. *中国表面工程*, 2010, 23(3): 64-69+73.
- [37] 刘秀波, 石世宏, 傅戈雁, 等. γ -TiAl 合金 Ni-Cr-C-CaF₂ 复合材料激光熔覆 [J]. *中国激光*, 2009, (6).
- [38] 刘秀波, 刘元富, 穆俊世, 等. γ -TiAl 合金激光熔覆高温自润滑耐磨复合材料涂层研究 [J]. *摩擦学报*, 2009, (6).
- [39] 乔晓勇. 激光熔覆亚微/纳米固体自润滑涂层工艺及组织结构研究 [D]. 华中科技大学: 华中科技大学, 2007.
- [40] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984, 2.
- [41] 李浩, 熊征, 曾晓雁. 不锈钢基体多模 CO₂ 激光熔覆工艺研究 [J]. *热加工工艺*, 2007, (3): 61-64.
- [42] Stoloff N S, Liu C T, Deevi S C, Emerging applications of intermetallics [J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 1313-1320.
- [43] Misra A, Gibala R, Noebe R D. Optimization of toughness and strength in multiphase intermetallics [J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 971-978.
- [44] Misra A, Gibala R. Plasticity in multiphase intermetallics [J]. *Intermetallics*, 2000, 8: 1025-1034.
- [45] Duraiselvam M, Galun R, Siegmans S, et al. Liquid impact erosion characteristics of martensitic stainless steel laser clad with Ni-based intermetallic composites and matrix composites [J]. *Wear*, 2006, 261 (10): 1140-1149.
- [46] 周笑薇, 昆明举, 王文丽. 碳纳米管对 Ni60 激光熔覆层的耐蚀性影响 [J]. *激光杂志*, 2007, (2): 75-76.
- [47] Gray J E, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys—a critical review [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 336: 88-113.
- [48] Yue T M, Li T. Laser cladding of Ni/Cu/Al functionally graded coating on magnesium substrate [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(13): 3043-3049.
- [49] Druska P, Strehblow H.-H., Gollledge S. A surface analytical examination of passive layers on Cu/Ni alloys: Part I. Alkaline solution [J]. *Corrosion Science*, 1996, 38: 835.
- [50] Druska P, Strehblow H H. Surface analytical examination of passive layers on Cu-Ni alloys part II. Acidic solutions [J]. *Corrosion Science*, 1996, 38: 1369.
- [51] Poole P, Peel C J, Greenfield D C L, Technical report 79077 of royal aircraft establishment [R]. Royal Aircraft Establishment, UK, 1979.
- [52] Gao Y L, Wang C S, Pang H J, et al. Broad-beam laser cladding of Al-Cu alloy coating on AZ91HP magnesium alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2007,

- 253: 4917-4922.
- [53] Subramanian R, Sircar S, Mazumder J. Laser cladding of zirconium on magnesium for improved corrosion properties [J]. *Materials Science*, 1991, 26: 951.
- [54] Huang K J, Yan L, Wang C S, et al. Wear and corrosion properties of laser clad Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈/SiC amorphous composite coatings on AZ91D magnesium alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20 (7): 1351-1355.
- [55] Hazra M, Mondal A K, Kumar S, et al. Laser surface cladding of MRI 153M magnesium alloy with (Al+Al₂O₃) [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203 (16): 2292-2299.
- [56] Liu Y, Koch J, Mazumder J, et al. Process metallurgy and materials processing science [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1994, 25: 425-434.
- [57] Chan C, Mazumder J, Chen M M. A two-dimensional transient model for convection in laser melted pool [J]. *Metallurgical and materials transactions*, 1984, A15: 2175.
- [58] 杨森, 赵金兰, 杨欣. 激光熔覆制备梯度功能涂层的研究现状 [J]. *激光技术*, 2007, (2): 220-224.
- [59] Man H C, Kwok C T, Yue T M. Cavitation erosion and corrosion behaviour of laser surface alloyed MMC of SiC and Si₃N₄ on Al alloy AA6061 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 132 (1): 11-20.
- [60] Yang Y Q, Liu C L, Man H C [J]. Laser cladding of SiC-reinforced MMC coating [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2001, B10 (Supplement): V29-V33 .
- [61] Zhong M, Liu W, Zhang Y, et al. Formation of WC/Ni hard alloy coating by laser cladding of W/C/Ni pure element powder blend [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2006, 24 (6): 453-460.
- [62] Yang S. Fabrication of nickel composite coatings reinforced with TiC particles by laser cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 183 (2-3): 254-260.
- [63] 黄尚猛. 激光熔覆技术防开裂对策探讨 [J]. *装备制造技术*, 2007, (11): 126-127.
- [64] 陈志坤, 刘敏, 曾德长, 等. 激光熔覆裂纹的产生原因及消除方法探究 [J]. *激光杂志*, 2009, (1): 55-57.
- [65] 魏鑫. 45 钢表面感应熔覆 Ni60 涂层及 WC-Ni60 复合涂层的研究 [D]. 大连理工大学: 大连理工大学, 2010.
- [66] Zhou S, Zeng X, Hu Q, et al. Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (5): 1646-1653.
- [67] 丁阳喜, 欧阳志明. 激光熔覆层裂纹的影响因素 [J]. *材料研究与应用*, 2008, (3): 211-214.
- [68] 杨胶溪. CO₂ 激光束表面硬化处理过程残余应力的研究 [J]. *国外金属热处理*, 1998, (6): 35-37+34.
- 作者地址: 兰州市天水中路 18 号 100192
中科院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室
Tel: (0931) 4968 018
E-mail: chenjm@lzb.ac.cn
- *****
• 学术动态 •
- ### “十二五”堆焊、热喷涂及表面工程技术发展前瞻学术会议将于贵阳召开
- 由中国机械工程学会焊接分会堆焊及表面工程专业委员会、中国设备管理协会再制造技术委员会、中国设备管理协会工程机械维修委员会主办,以“‘十二五’堆焊、热喷涂及表面工程技术发展前瞻”为主题的学术会议将于 7 或 8 月份在贵州贵阳召开。会议将汇聚国内堆焊、热喷涂及表面工程技术方面的专家,并与当地政府和相关行业联系,举行经验交流咨询活动。
- 现热忱欢迎从事堆焊、热喷涂及表面工程技术研究、应用、材料开发的专业人员踊跃投稿,优秀论文将被推荐至《中国表面工程》等支持媒体公开发表。征文要求:文章应具新颖性、指导性、学术性或应用性,且未经发表;字数在 5000~8000 字为宜;文章题目、单位名称、摘要、关键词用中英双语。截止日期 2011 年 6 月 15 日。
- 联系人: 赵建军
电 话: (010) 6671 9249; 136 5118 8220
邮 箱: zhaojunjun0182@sina.com
地 址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 再制造工程系
邮 编: 100072
- (刘晓亭 供稿)