

文章编号: 1673-9981(2012)02-0096-04

激光表面合金化的研究进展

谭友宏^{1,2}, 刘敏², 马文有²

1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东广州 510006;

2. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东广州 510650

摘要:激光表面合金化作为一种材料表面改性技术,具有广阔的应用前景.本文综述了激光表面合金化工艺及其在国内外的研究现状,指出了目前在研究方面存在的问题与解决方法,对其今后的研究方向进行了展望.

关键词:激光表面合金化;表面改性;研究进展

中图分类号:TG174.44

文献标识码:A

激光表面合金化(LSA)是采用激光加热,使金属表面合金化,以改变其化学成分、组织和性能的方法.它是利用激光辐照来加热工件,并使之熔化至所需深度.添加适当的合金元素可改变基材的表面组织,形成新的非平衡微观结构,从而提高材料的耐磨损、耐疲劳和耐腐蚀性能^[1].

利用激光表面合金化能在一些廉价的母材表面制备出耐磨、耐蚀、耐高温的合金化层,从而大幅度降低材料成本.1964年以来,随着激光器性能的不断完善和大功率激光器的开发,激光表面合金化技术得到了迅速发展.尤其是近年来,日本、欧美各国投入了大量的人力、物力和财力,对激光表面合金化技术进行了较为广泛的研究.国内自20世纪80年代初开始进行这方面的研究.研究的基材包括普通碳钢、合金钢、不锈钢、铸铁等钢铁材料,以及Al, Mg, Ti, Cu及其合金等有色金属.

1 激光表面合金化工艺

按合金元素的加入方式可将激光表面合金化分为三类:预置式、送粉式和气体激光表面合金化.

预置式激光表面合金化是把要添加的合金元素预先置于基材欲合金化的部位,然后再用激光辐照使其熔化.

送粉式激光表面合金化是采用送粉装置将添

加的合金粉末直接送入基体表面的激光熔池内,使添加合金元素与激光熔化同步完成.

气体激光表面合金化是将基材置于适当的气氛中,使激光辐照的部位从气氛中吸收碳、氮等,并与之化合而实现表面合金化^[2].

1.1 基材与合金化组元的选择

在激光表面合金化工艺中,人们对基体材料的选择和合金成分的配比进行了大量深入的研究,目前,激光表面合金化的基材多数是铁基合金和有色金属,此外,半导体与金属薄膜的合金化也是一个重要的应用领域.

铁基合金包括普通碳钢、合金钢、工具钢、不锈钢及各类铸铁等;有色金属包括Al, Ti, Cu, Mg及其合金.在合金化组元的选择上,既有Cr, Ni, W, Ti, Co及Mo等金属元素,也有C, N, B及Si等非金属元素以及碳化物、氧化物和氮化物等.

1.2 影响激光表面合金化质量的主要因素

影响激光表面合金化质量的主要因素有:激光系统、基材、处理条件和合金化所添加的材料.激光系统包括激光器类型、光束模式、光束的作用方式、输出功率等.基材包括化学成分、几何尺寸及形状、表面状态、原始组织等.处理条件包括光束形状、扫描速度、光斑直径、搭接率、激光输出功率、气体的流速、流量及流向等.添加材料包括化学成分、粉末粒度及加入方式、供

收稿日期:2012-03-07

作者简介:谭友宏(1984-),男,广东湛江人,硕士研究生.

给量或预涂层的厚度等^[2]。在这些因素中,对激光表面合金化质量影响较大的因素是:激光能量密度、扫描速度、搭接率及预涂合金层厚度等。

2 国内外的研究现状

2.1 铁基合金的激光表面合金化

可进行激光表面合金化的主要铁基合金有:工业纯铁、普通碳钢、合金钢、工具钢和铸铁等。

2.1.1 耐磨性

通过添加碳化物、硼化物等硬质粒子或C、N、B、W、Ti及Cr等元素,原位生成碳化物、氮化物、硼化物或金属间化合物来提高基体的硬度和耐磨性。目前,很多研究者选择碳化物混合粉末进行激光表面合金化来提高铁基合金的耐磨性。Sun等人^[3]在球墨铸铁轧辊表面激光合金化B₂C、WC、TiC及Cr₂C₃混合粉末。结果表明:合金化层中形成了固溶体、马氏体、残余奥氏体和大量的碳化物,显微硬度由基体的500 HV_{0.05}提高到1201 HV_{0.05},耐磨性约为基体的1.6倍。Yan在球墨铸铁表面激光合金化超细TiC和Cr₂C₃混合粉末,合金化层中形成的先共晶奥氏体、莱氏体、TiC、Cr₇C₃和Cr₂₃C₆相使基体的硬度和耐磨性能显著提高^[4]。另外,很多研究人员也选择了碳化物硬质相加金属或合金组成的混合粉末进行激光表面合金化来提高基体的耐磨性。文献[5]在70MnV轧辊钢表面激光合金化NiCr-Cr₂C₃混合粉末,合金化层中形成的Cr₇C₃、Fe₃C等相,耐磨性比基体提高了7.8倍左右。Anandan在AISI 304不锈钢表面激光合金化WC+Ni+NiCr混合粉末,合金化层中包含了未分解的WC、W₂C、M₂₃C₆及M₆C等相,硬度达到了1350 VHN(基材的硬度是220 VHN)^[6]。

粉末粒度对激光表面合金化层的耐磨性也有影响,Tong等人^[7]研究了WC的粒度对中碳钢激光表面合金化耐磨性的影响。结果表明,粉末越细,合金化层的硬度越高,但高的硬度其耐磨性不一定好。因为粉末颗粒的大小会对WC在合金化层中的分布和含量有影响,进而影响到耐磨性。

加入稀土氧化物也能提高基体表面的耐磨性。WU等人^[8]在40Cr钢表面激光合金化Mo+Y₂O₃混合粉末,使40Cr钢的硬度和耐磨性有所提高,这是由于Y₂O₃改善了合金化层组织的致密性和均匀性、合金化层内马氏体的强化作用、固溶强化作用以及合金化层内大量残余奥氏体的存在共同作用的结果。

2.1.2 耐腐蚀性

一般通过在碳钢表面加入Cr、Mo及Ni等元素来提高其耐腐蚀性。崔祥鹏等人^[9]在45钢表面合金化铬钼硼,获得了高耐腐蚀性的合金复合涂层,合金化层在盐酸中的抗腐蚀性能得到显著提高。Khalfalla在奥氏体不锈钢表面激光合金化石墨粉,研究认为,硬度和耐腐蚀性的提高归于由网状共晶组织(γ +碳化物)围绕着的细小均匀的树枝晶^[10]组成的合金化层组织。另外,Abdolah把低碳钢热浸在熔融的铝池中,然后对热浸铝化低碳钢进行激光表面合金化处理,生成的抗腐蚀性FeAl和Fe₃Al相使低碳钢的耐腐蚀性提高了5倍^[11]。

提高合金化层的耐高温和抗疲劳性能可通过添加Co、Cr及Mo等元素来实现。Co可以提高钢在加热时的组织稳定性,阻碍碳化物的长大。Tong等人^[12]用预涂Cr粉的方法对灰铸铁进行激光表面合金化,以提高灰铸铁的抗热疲劳性。合金化层中的Cr含量随预置涂层厚度的增加而增加,其抗热疲劳性也随之得到提高。

2.2 有色金属的激光表面合金化

目前,对有色金属的激光表面合金化是以铝和铝合金以及钛和钛合金为基材开展研究的。主要通过加入碳化物硬质粒子,在合金化过程中碳化物硬质粒子将保持原来的形态镶嵌在合金化层中;加入能产生固溶或析出强化的元素或能形成金属间化合物的元素来提高基材的硬度、耐磨性和耐腐蚀性。

2.2.1 铝及其合金的激光表面合金化

通常加入Ni元素对铝及其合金进行激光表面合金化。Vaziri在Al表面激光合金化Ni粉后,合金化层的硬度比基材提高了10~15倍^[13]。Gordani GR在Al合金表面激光合金化Ni-P,合金化层中的Ni、Ni-Al金属间化合物、NiAl固溶体提高了材料的耐腐蚀性^[14]。Nath在纯铝表面激光合金化WC+Co+NiCr混合粉末。结果表明:合金化层中形成的WC、W₂C、Al₄C₃、Al₆Co₂、Al₃Ni及Cr₂₃C₆相使纯铝的表面硬度和耐磨性得到了提高^[15]。

2.2.2 钛及其合金的激光表面合金化

通常加入C、Si及B等元素对钛及其合金进行激光表面合金化。Chen Y等人^[16]在 γ -TiAl合金表面预涂纯碳粉,经过激光表面合金化原位生成TiC复合涂层,复合涂层呈现出高硬度和良好的耐高温滑动磨损。Majumdar等人^[17]在纯Ti表面激光合金化Si粉,合金化层中的Ti₃Si₂相可提高纯钛的耐磨性。Tian等人^[18]在纯Ti表面激光合金化TiN-B-Si-Ni混合粉

末,生成的 Ti_3Ni_5Si , TiB_2 , $TiNi$ 及 TiN 金属间化合物可提高纯钛的硬度、耐磨性和抗氧化性。Ng等人^[9]在 $NiTi$ 合金表面激光合金化 $Nb-Co$ 混合粉末来提高 $NiTi$ 合金的耐磨性和耐蚀性。 Nb 具有生物适应性,能形成稳定的金属间化合物。

2.2.3 Cu与Mg合金的激光表面合金化

Wong等人^[20]在纯铜表面激光合金化纯钛粉后,生成的 $CuTi$, $CuTi_2$, Cu_4Ti_3 及 $\alpha-Ti$ 等相和固溶强化作用使纯铜的硬度显著提高。由于 Ti 的存在和金属间化合物相形成的局部保护性氧化物纯铜的耐蚀性也得到了提高,合金化层的耐蚀性接近于纯 Ti 。Paital等人^[21]通过在 Mg 合金表面激光合金化 Al 粉形成 Al_2Mg_7 金属间化合物来提高镁合金的耐蚀性。

3 激光表面合金化的应用

目前,激光表面合金化技术已应用于实际生产中,美国通用汽车公司在发动机铝制气门座上进行了激光表面合金化处理。工件的变形量 ≤ 0.13 mm,硬度大于55HRC,在540℃下2 h无明显软化。AVCO公司采用30%Cr粉激光表面合金化处理汽车发动机排气阀,其耐磨性、耐蚀性和抗冲击能力都得到了很大的提高。我国结合石油、化工、冶金、汽车、电力等行业开展了大量的激光表面合金化的研究工作。例如,对MQT Mn6辊道和45钢辊道进行激光纳米陶瓷合金化后,辊道的硬度和耐磨性显著改善,辊道的在线时间未处理时的2~3倍,降低了轧钢成本^[22]。柳钢棒线厂的轧辊经激光纳米陶瓷合金化后,轧辊的高温耐磨性和抗热疲劳性能有所提高,从而提高了作业效率,综合经济效益非常显著^[23]。

4 存在的主要问题与解决方法

目前,激光表面合金化存在的主要问题有:合金化层的质量控制,大功率激光加工设备的稳定性和配套性尚未达到工业化生产水平,激光表面合金化的工艺和理论研究尚不成熟等。合金化层的质量控制主要是对合金化程度的控制、合金化层成分的控制及防止合金化层产生裂纹等。

4.1 合金化程度的控制

影响合金化程度的工艺参数主要有激光功率密度、光束作用时间和预涂覆层厚度。在基材及其表面激光能量的吸收率一定时,缩短激光作用时间和降低功率密度,可使合金化区域中的合金元素的

含量相对减少。另外,合金化区域中合金元素的浓度会随粉末涂敷层厚度的增加而增大,但涂敷层厚度不能过大,否则难以在基体表层溶解,达不到合金化的目的^[24]。

4.2 合金化层成分的控制

在合金化过程中,合金化元素的烧损将导致合金化层内合金元素分布不均匀。Man H C等人^[25]通过红外线发射的方法对预置式激光表面合金化过程中的熔池深度和合金化层的稀释率进行监控,但目前未能做到对合金化成分和元素溶入量的精确控制及熔化过程中各元素烧损系数的系统测定。

4.3 合金化层裂纹的防止

高能密度激光束的快速加热,在熔凝层与基材间产生了很大的温度梯度。在随后的快速冷却过程中,这种温度梯度会造成熔凝层与基材的体积膨胀收缩的不一致,产生了熔凝层的内应力。熔凝层的内应力通常为拉应力,当局部应力超过材料的强度极限时,就会产生裂纹。由于熔凝层的枝晶界、气孔、夹杂物等处断裂强度较低或易于产生应力集中,因此,裂纹往往在这些部位产生。通过调整激光表面合金化的工艺参数,预热,激光重熔、高温固溶处理和回火处理等后处理以及调整合金化成分等方法来防止裂纹的产生,也可以通过选择与母材物理性能相近的合金化添加材料来防止合金化层产生裂纹。

5 结语

激光表面合金化作为先进的材料表面改性技术之一,日益受到重视。针对其在开发应用过程中存在的问题,激光表面合金化的研究重点应放在以下几个方面:(1)加强激光表面合金化基础理论的研究;(2)提高激光表面合金化涂层的质量;(3)扩大激光表面合金化的应用领域。

参考文献:

- [1] 左铁钊. 21世纪的先进制造-激光技术与工程[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [2] 关振中. 激光加工工艺手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 2007.
- [3] SUN G F, ZHOU R, LI P, et al. Laser surface alloying of C-B-W-Cr powders on nodular cast iron rolls[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205: 2747-2754.
- [4] YAN H, WANG A, XIONG Z, et al. Microstructure and wear resistance of composite layers on a ductile iron with

- multicarbide by laser surface alloying[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 7001-7009.
- [5] SUN G F, ZHANG Y, LIU C, et al. Microstructure and wear resistance enhancement of cast steel rolls by laser surface alloying NiCr-Cr₃C₂[J]. *Materials and Design*, 2010, 31: 2737-2744.
- [6] ANANDAN S, PITYANA S, MAJUMDAR J D. Structure-property-correlation in laser surface alloyed AISI 304 stainless steel with WC+Ni+NiCr[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2012, 536: 159-169.
- [7] TONG X, LI F H, KUANG M, et al. Effects of WC particle size on the wear resistance of laser surface alloyed medium carbon steel[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 3214-3220.
- [8] WU Anqi, LIU Qibin, QIN Shuijie. Influence of yttrium on laser surface alloying organization of 40Cr steel[J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29: 1004-1008.
- [9] 崔祥鹏, 刘其斌. 45钢激光合金化铬钼硼的显微组织及抗蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(2): 61-64.
- [10] KHALFALLAH I Y, RAHOMA M N, ABBOUD J H, et al. Microstructure and corrosion behavior of austenitic stainless steel treated with laser[J]. *Optics & Laser Technology*, 2011, 43: 806-813.
- [11] ABDOLAHI B, SHAHVERDI H R, TORKAMANY M J, et al. Improvement of the corrosion behavior of low carbon steel by laser surface alloying[J]. *Applied Surface Science*, 2011: 1-4.
- [12] TONG X, ZHOU H, CHEN W, et al. Effects of pre-placed coating thickness on thermal fatigue resistance of cast iron with biomimetic non-smooth surface treated by laser alloying[J]. *Optics & Laser Technology*, 2009, 41: 671-678.
- [13] VAZIRI S A, SHAHVERDI H R, TORKAMANY M J, et al. Effect of laser parameters on properties of surface-alloyed Al substrate with Ni[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2009, 47: 971-975.
- [14] GORDANI G R, SHOJARAZAVI R, HASHEMI S H, et al. Laser surface alloying of an electroless Ni-P coating with Al-356 substrate[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2008, 46: 550-557.
- [15] NATH S, PITYANA S, MAJUMDAR J D. Laser surface alloying of aluminium with WC+Co+NiCr for improved wear resistance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206: 3333-3341.
- [16] CHEN Y, WANG H M. Microstructure and high-temperature wear resistance of a laser surface alloyed γ -TiAl with carbon[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 220: 186-192.
- [17] MAJUMDAR J D, MORDIKE B L, MANNA I. Friction and wear behavior of Ti following laser surface alloying with Si, Al and Si+Al[J]. *Wear*, 2000, 242: 18-27.
- [18] TIAN Y S, CHEN C Z, WANG D Y, et al. Laser surface alloying of pure titanium with TiN-B-Si-Ni mixed powders[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 250: 223-227.
- [19] NG K W, MAN H C, YUE T M. Characterization and corrosion study of NiTi laser surface alloyed with Nb or Co[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257: 3269-3274.
- [20] Wong P K, Kwok C T, Man H C, et al. Corrosion behavior of laser-alloyed copper with titanium fabricated by high power diode laser[J]. *Corrosion Science*, 2012, 57: 228-240.
- [21] PAITAL S R, BHATTACHARYA A, MONCAYO M, et al. Improved corrosion and wear resistance of Mg alloys via laser surface modification of Al on AZ31B[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206: 2308-2315.
- [22] 陶玮. 激光合金化工艺在磨损旧辊道及新辊道制造中的应用[J]. *应用激光*, 2008, 28: 371-373.
- [23] 曾仙斌, 罗庆革, 彭文华. 棒线轧辊激光陶瓷合金化处理的应用实践[J]. *柳钢科技*, 2009(3): 19-20.
- [24] 丁建春, 单际国, 任家烈. 高能束合金化技术的研究现状和发展趋势[J]. *中国表面工程*, 2002(2): 4-6.

Research progress on laser surface alloying

TAN Youhong^{1,2}, LIU Min², MA Wenyong²

1. *Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*; 2. *Guangdong General Research Institute of Industrial Technology, Guangzhou (Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals), Guangzhou 510650, China*

Abstract: Laser surface alloying (LSA) is a material surface modification technology, which has wide application prospects. In this paper, the latest research development of laser surface alloying is reviewed. The existent problems and solutions are presented. The further research is proposed as well.

Key words: laser surface alloying; surface modification; research progress