

钛及钛合金的激光表面处理研究进展

张建斌¹, 余冬梅²

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 激光表面处理是改善材料硬度、耐磨性和抗蚀性的有效途径。对钛及钛合金激光表面处理(激光表面合金化、激光熔覆和激光表面熔化)因可拓展其应用领域而备受关注。本文结合近年来的研究报道, 全面综述 2 种激光表面处理即激光表面气体氮化和激光粉末合金化的影响因素, 激光表面处理后表层组织、性能、缺陷控制以及激光参数的优化。在此基础上, 阐述了目前存在的问题和今后的发展方向。

关键词: 钛合金; 激光; 表面; 合金化

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)01-0247-08

钛合金按退火状态的组织可分为 3 类, α 钛合金(TA)、 $\alpha+\beta$ 钛合金(TC)和 β 钛合金(TB), 激光表面处理用钛合金多为 α 钛合金(CPTi)和 $\alpha+\beta$ 钛合金(Ti-6Al-4V)。钛及钛合金因其质轻、比强度高、耐腐蚀性和生物相容性好等, 在航空航天、石化、能源、交通运输及医学领域应用广泛, 且其发展前景广阔^[1-4]。

然而, 钛及钛合金表面硬度低, 在滑动摩擦条件下摩擦学性能差, 特别是摩擦和磨损抗力相当低, 严重地限制了其应用范围^[5-7]。因此, 在保持金属整体性能的前提下, 通过涂覆、改性等表面处理改变表面成分或表面组织, 赋予金属表面高硬度、耐磨损、防腐蚀等性能的表面工程是解决此类失效的有效途径。

激光表面处理具有可局部加热; 加热速度快; 工件变形小; 无污染等优点。此外, 激光加工技术的主要优势是可以准确地控制功率密度, 热影响区最小, 能够加工不易处理的局部区域。除在钢铁材料中广泛应用外, 在钛、铝、镁等有色金属中的应用也成为近年来国内外研究的热点^[8-20]。

激光表面处理中最常用的激光器类型有 3 种: CO₂ 激光 ($\lambda=10.6 \mu\text{m}$)、掺钕钇铝石榴石激光(neodymium-doped yttrium aluminium garnet, Nd:YAG) ($\lambda=1.06 \mu\text{m}$) 和高功率半导体管激光 (high power diode laser, HPDL), 如表 1 所示。激光工艺参数主要包括: 激光器类型、激光能量 (P)、光束直径 (D)、激光扫描速度 (V) 以及材料对激光的吸收系数和环境介质等, 它们对表面处理效果起着重要作用, 通常采用线能量 (P/V)

或能量密度 (P/VD) 来表征激光工艺参数的影响效果。

1 钛及钛合金激光气体氮化

激光气体氮化是引入气体 N₂ (即图 1 中 A 喷嘴方式送气), 利用激光辐照钛及钛合金表面, 制备氮化层^[21-23]。虽然氮化方式中传统气体渗氮、盐浴渗氮、物理气相沉积、化学气相沉积, 离子植入与等离子氮化等工艺也用于制备氮化层, 但激光气体氮化具有氮化层/基材界面呈冶金结合, 试样热变形小, 制备所需时间短, 氮化层深 (可达几百微米) 可控等优点而备受关注^[24]。

表 1 激光表面处理用激光器

Table 1 Characteristics of high power lasers for laser surface treatment processing

Parameter	CO ₂	Nd:YAG		HPDL
		lamp-pumped	diode-pumped	
Wavelength/ μm	10.6	1.06	1.06	0.8~0.94
Efficiency/ %	5~10	1~3	10~12	30~50
Power/kW (max)	40	5	5	6
Average power density/J cm ⁻²	10 ⁶⁻⁸	10 ⁵⁻⁷	10 ⁶⁻⁹	10 ³⁻⁵
Service period/h	1000~2000	200	5000~10000	5000~10000
Fiber coupling	No	Yes	Yes	Yes

收稿日期: 2014-01-29

基金项目: 兰州理工大学优秀青年教师基金 (01-0977)

作者简介: 张建斌, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973563, E-mail: jbzhangjb@gmail.com

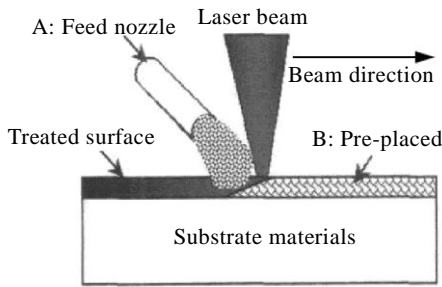


图 1 激光表面处理示意图 (A, B 为 2 种添加方式)

Fig.1 Schematic illustration of laser surface treatment processing

钛及钛合金激光气体氮化研究成果见表 2。激光气体氮化可不同程度地提高钛及钛合金表面硬度^[9, 25-29]。

1.1 氮化层组织

从 Ti-N 二元相图看(图 2)，温度在 1000~2000 °C 时，N 的原子分数在 25%~30%之间为 TiN 和 α-Ti 相；在 1000 °C 以下，N 的原子分数在 3%~32.5%之间为 Ti₂N+α-Ti 相；N 的原子分数在 34%~37%之间为 δ'-TiN+Ti₂N；N 的原子分数在 40% 以上则为 TiN 相。

激光气体氮化是典型的快速凝固过程。因此在凝固过程中导致熔融层出现了强烈的非平衡凝固，从而形成了亚稳结构。其中由 TiN 转变成 ε-Ti₂N 相的反应

涉及组成和结构的变化，需要较长的平衡温度时间，故而在快速的冷却过程中，TiN→Ti₂N 的反应将被抑制。通过以上分析，结合 S. Malinov^[30]和 H. L'Enfant^[31]的研究结果，可以提出激光氮化试样结构示意图，如图 3 所示。

激光气体氮化机制如下^[15]：

- 1) 表面吸附：[Ti]+N₂→[Ti]+[N₂]
- 2) 氮的分解：[N₂]→2[N]
- 3) 表面反应：[Ti]+[N]→TiN
- 4) 氮的扩散：[N]_{surface}→[N]_{inside}
- 5) 形成 TiN：[Ti(N)]→TiN + [Ti(N)]'
- 6) 熔体的凝固：[Ti(N)]'→TiN+α-Ti(N)

其中 N 代表氮原子，[]代表熔体。氮气扩散进激光熔池中，接着与 Ti 反应形成 TiN，而 TiN 溶解在液相里。凝固过程中，TiN 从液相中沉淀析出，形成不同形态的 TiN。

激光气体氮化后表层 SEM 组织由两部分组成：表面层熔化区为 Ti-N 化合物和富氮 Ti(N)固溶体；热影响区为马氏体相。Ti-N 化合物组织呈枝晶状，马氏体相呈针状^[32, 33]。由于激光参数及制备工艺的不同，表层枝晶状 Ti-N 化合物的具体组分并不明确，但表面一般呈现金黄色外观。结合 XRD 标定为立方 TiN，而 XPS、TEM 研究表明为 TiN_{0.9}、TiN_{0.85}、TiN_{0.8}^[34]。

表 2 激光表面氮化

Table 2 Laser surface nitriding

Substrates	Laser	Atmosphere	Properties	Microstructure	Ref.
Pure Ti	CO ₂ laser	N ₂		δ'-TiN _x	[25]
		N ₂ +Ar	Microhardness HV, 6.13 GPa	TiN, Ti ₂ Ni	[26]
Pure Ti (IMI115)	Nd-YAG laser	N ₂	Sliding and fretting wear enhanced; Microhardness HV, 16 GPa	TiN, Ti ₂ N, Cr ₂ N	[27]
Ti-6Al-4V	9 kW CO ₂ laser	N ₂	Wear resistance enhanced; Microhardness HV, 15 GPa	TiN	[28]
Ti-6Al-4V (IMI318)	5 kW CO ₂ laser	Dilute N ₂	Microhardness HV, 5~8 GPa	TiN _x , α'-Ti	[9]
Ti-6Al-4V	Nd-YAG laser	N ₂	Microhardness, 14 GPa	α-Ti(N), δ-TiN	[29]

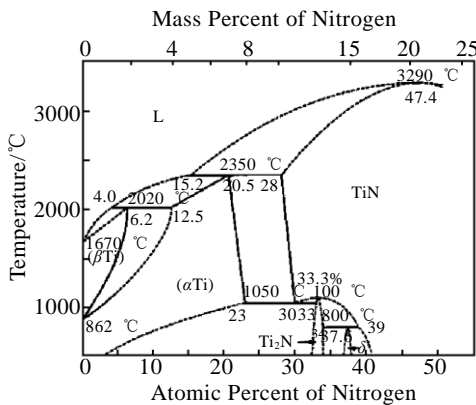


图 2 Ti-N 相图

Fig.2 Ti-N phase diagram^[3]

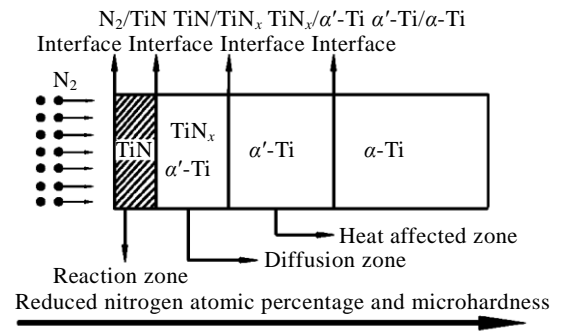


图 3 氮化试样结构示意图

Fig.3 A schematic presentation of titanium nitriding

E. Gyorgy^[25] 等对表层 Ti-N 化合物进行 XPS 和 AES (atomic emission spectrometry, 即原子发射光谱法) 的分析表明: 表层 Ti-N 化合物为四方 δ' -TiN_x, 层深从表面到 0.2 μm , N/Ti 化学计量比从 0.8 降到 0.5, 在 0.2~0.5 μm 间保持 0.5。层深 1.6 μm 时 N/Ti 为 0.1, 组织为六方 α -TiN_x。同时, 由于针状马氏体相与 TiN_{0.3} 点阵常数相近, 因此, 有研究表明针状组织为 TiN_{0.3}^[35]。TiN_x 的晶格常数随 N/Ti 原子比的变化而变化, 如图 4 所示。

值得注意的是: 虽然钛是氧的亲合元素, 但表层的 XRD 相分析中没有发现 TiO₂ 的存在, 而通过 XPS 对表层 O、N 元素的分析表明: 气体氮化后表面存在纳米厚度层的 TiO_xN_y 和 TiO₂^[36]。

1.2 氮化层性能

1) 硬度

不同化学计量比的氮化钛(TiN)是最为重要的高性能涂层材料之一, 不仅因其具有优异的耐磨性能, 而且 TiN 还具有良好的化学稳定性^[30]。

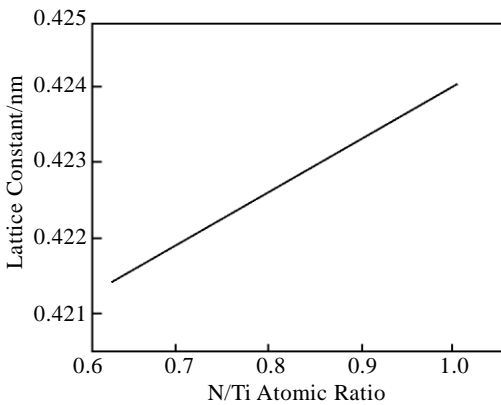


图 4 不同 N/Ti 比值对应的点阵常数曲线

Fig.4 Variation of the lattice parameter with composition for TiN_x^[38]

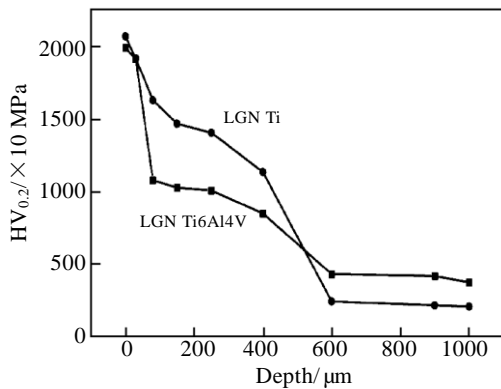


图 5 激光气体氮化后的表面硬度-层深曲线

Fig.5 Hardness-depth profile of the LGN samples

激光气体氮化可不同程度地提高钛及钛合金的表面硬度。图 5 是激光气体氮化处理钛及钛合金 2 种典型的表面硬度-层深曲线结果。可以发现: 钛及钛合金激光气体氮化层硬度值相差较大, 氮化表面硬度下降梯度极大。这表现在两方面: 其一, 不同研究结果中^[37], 表面氮化层的最大硬度值相差较大。这是由于激光气体氮化时工艺参数的不同, 形成的 Ti-N 化合物形态不同。而 Ti-N 化合物形态与 N/Ti 比值有关 (N/Ti 比值在 0.6~1.0 间均可生成 Ti-N 化合物), N/Ti 比值的不同对应于化合物点阵常数不同^[38](图 4)。其二, 同一研究结果中, 随层深增加, 硬度快速下降。这可能是由于离表面的层深增加, 与钛反应的氮量下降, 生成的 Ti-N 化合物所占体积分数随层深增加而下降。化学计量比 Ti/N=1 的 TiN 呈金黄色, 为面心立方, $a=0.4242 \text{ nm}$, 具有高熔点、高硬度以及优异的耐磨、耐蚀等性能。同时, 金黄色的氮化层还具有装饰功用。

2) 粗糙度

钛及钛合金激光气体氮化后的粗糙度^[16]如表 3 所示。研究结果均是在激光工艺参数优化后得出的。为减少或消除氮化层开裂等缺陷, 降低组织中 TiN 枝晶形成的体积分数, 可采用优化激光工艺参数, 如预热基材, 以及改变环境介质如氮气送给量 (流速) 或氩气稀释氮气 (即控制混合气氛中的氮气和氩气比例) 等^[39]。此外, 表面粗糙度通过影响基体材料对于激光的吸收系数, 进而对氮化层层深、硬度也有影响。对于表面光洁度要求高的钛及钛合金构件而言, 粗糙的高硬度表面不利于后续加工。

1.3 氮化层缺陷及预防

激光气体氮化的主要缺陷是开裂。在激光氮化的 Ti-6Al-4V 表面上存在 2 种类型的裂纹: 激光熔凝过程中积累的拉伸应力诱变产生的宏观裂纹; 与 TiN 的固有脆性有关的微裂纹^[40]。依据裂纹的形成原因, 可将裂纹分为 2 类: 组织诱变产生的裂纹和应力诱变产生的裂纹。本文根据裂纹的形成原因, 综述了抑制或减少裂纹的有效方法。

1) 优化工艺参数

通过调整工艺参数可获得质量较好的表面氮化层, 优化激光工艺参数可减少或消除激光氮化层的开裂。

表 3 钛及钛合金表面激光气体氮化后的粗糙度

Table 3 Average roughness measurements (μm) (R_a : roughness values, R_{tm} : the maximum peak-to-valley roughness values)

Substrate	Laser nitrided		Shot peened
	Parallel	Perpendicular	
R_{tm}	1.16	10.43	12.95
R_a	0.15	2.71	2.27

Jyotsna Dutta Majumdar^[41]通过优化激光气体合金化过程的工艺参数研究了结构-性能-工艺参数之间的相关性。结果表明,合金化区的显微组织由分布在 α -Ti 基体上的氮化钛组成;氮化钛的形态和质量分数随激光参数(激光功率和气体流量)的变化而变化;表面氮化区的残余应力也随激光参数而变化,激光功率越低且气体流量越小,残余拉应力越小,从而起到抑制或减少裂纹萌生及扩展的作用。

单变量变化时,常用参数对激光表面氮化层的影响如表 4 所示。在其他条件相同时,激光功率的增加,氮化层硬度增加,开裂倾向增大。

2) 稀释氮气

实行 Ar、N₂ 或 Ar+N₂ 保护可防止待处理表面的氧化及污染。虽然用纯氮气进行保护有助于提高表面硬度及防止表面氧化和污染问题,但却造成了涂层的开裂及裂纹的产生。鉴于这一问题,需要稀释氮气,以制备与基体结合良好又兼顾其性能的复合涂层。在稀释的氮气环境下,激光氮化过程中产生的微裂纹明显降低。然而,在稀释的氮气环境中进行激光氮化时通常会出现外延生长。

在稀释氮气环境下的激光氮化可降低微裂纹的严重程度。有理由推测出,对于脉冲模式的 CO₂ 激光,预热应该有减少裂纹的同样功效。激光扫描速度增加,氮化层深减小,表面层组织中 Ti-N 化合物体积分数减少,硬度下降。增大激光光斑尺寸,材料单位面积的激光功率下降,相当于减小激光功率,氮化层深减小,表面氮化层硬度下降,开裂倾向减小。增加氮气送给量,氮化层深增加,表面层组织中 Ti-N 化合物体积分数增加^[37],氮化层硬度增加,开裂倾向加大^[42]。

采用氩气稀释氮气,虽然以降低表面层硬度为代价,但却能有效减小表面层开裂倾向。研究表明开裂缺陷的产生与表面高的残余拉应力有关。

3) 预处理和后处理

预热基材可降低基材/氮化层间温度差及随后的冷却速度,减小界面处热应力(拉应力),是激光表面处理中控制开裂有效的、最常用方法。在激光氮化过程中将试样预热到较高的温度可明显降低纯氮气环境下严重的宏观开裂。预热温度越高,开裂程度越低。然而,

对于非常高的激光能量,预热只能降低开裂而不能完全消除开裂。M. Labudovic^[43]等采用实验结合 ANSYS 有限元软件对激光气体氮化残余应力分析后进一步提出:除预热外,还可通过对激光氮化试样在 N₂ 中进行 600℃/3 h 的后续处理,降低表面拉应力,控制开裂。这与表面发生 $x(\text{TiN}_{0.9}) \xrightarrow{600\text{ }^\circ\text{C}} y(\text{Ti}_2\text{N})+z\text{Ti}$ 反应有关。通过不断改进实验设备来进行相应的预处理和后处理,以降低或减少实验中产生的缺陷,同时可利用设备的升温过程对待处理试样进行预处理,或利用余热对激光合金化的试样进行后处理以消除或减少合金化时试样内部的残余应力,有效地控制涂层开裂和剥落。

2 激光固体合金化及激光熔覆

激光表面合金化是采用激光将待处理材料(基材)表面加热与外加合金元素一起熔化混合,于基材表面形成化学成分、表面结构和物理状态得以改变的新合金层,来提高其表面性能。以激光表面合金化中外加合金元素的添加状态可分为:激光表面气体合金化和激光表面固体合金化。

钛及钛合金激光固体粉末合金化所添加粉末的方式较多,添加方式主要有同步送粉法(图 1 中 A,如同轴送粉、侧向送粉等)和预置涂层(图 1 中 B,如有机粘结剂粘结粉末与基体材料、喷涂等)。激光表面处理示意图,如图 1。为方便说明,图中将外部材料的 2 种不同添加方式 A、B 放在一起,不表示 A 和 B 同时存在。

激光熔覆(又称激光涂敷)是指在基体材料表面添加熔覆材料(采用预置粉末涂层法或同步送粉法),利用激光束使之与基体表面薄层一起熔凝,在基材表面形成与其呈冶金结合的添料熔覆层。钛及钛合金激光熔覆研究成果如表 5 所示。

图 6 是单道激光熔覆层横截面几何形貌。熔覆层高度 H、宽度 W、深度 T(或基体熔化区)和接触角 θ 如图所示。通常采用能量密度(P/VD)表征激光功率、扫描速度和光斑尺寸这 3 种工艺参数对激光熔覆层的影响,见表 6 所示。随能量密度增加,熔深、稀释率和熔覆层最大厚度增加,而熔覆层高度、硬度/开裂减小。

2.1 结构涂层

1) 陶瓷涂层

吴东江^[48]等人,在钛合金(Ti-6Al-4V)表面进行 Al₂O₃-13%TiO₂(质量分数)涂层的直接熔覆实验。Al₂O₃-13%TiO₂ 陶瓷不仅具有硬度高,耐磨性好和高温性能稳定等优点,并且 TiO₂ 的加入可以改善陶瓷层与基体的结合性能。

表 4 各参数对氮化层性能的影响

Table 4 Effects of parameter values on nitride layer properties (+: increase; -: reduction)

	Laser power	Scan rate	Laser spot	Gas flow rate	Dilute nitrogen	Preheat
Max. thickness	+	-	-	+	+	+
Hardness	+	-	-	+	-	-
Cracking	+	-	-	+	-	-

表 5 钛及钛合金激光熔覆

Table 5 Laser cladding for Ti and its alloy

Substrate	Material	Laser	Atmosphere	Microstructure	Properties	Ref.
Ti-6Al-4V	NiCoCrAlY powder	1.5 kW CO ₂ laser	Ar	γ-Ni	Microhardness HV, 8~10 GPa	[44]
Ti-6Al-4V	NiAl + ZrO ₂ powder	1.5 kW CO ₂ laser	Ar	Ti ₃ Al, AlZr ₃ , Al ₂ O ₃	Microhardness HV, 5.0~6.5 GPa Reduced vibration Enhanced damping capability	[45]
Pure Ti	TiN-B-Si-Ni mixed powders	1.5 kW CO ₂ laser	Ar	Ti ₆ Ni ₆ Si ₇ , TiB ₂ and TiN	Microhardness HV _{0.1} , 15~16 GPa Low friction coefficient Oxidation resistance higher	[46]
CP Ti	Ni-SiC	5 kW CW CO ₂ laser	Ar	TiNiSi, Ti ₅ Si ₃ , TiSi, NiTi ₂	Microhardness HV, 6~12 GPa High-temperature properties enhanced	[47]

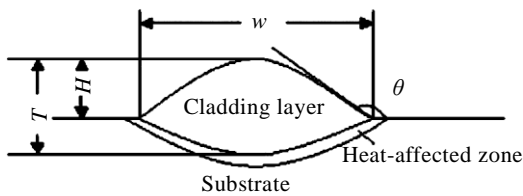


图 6 单道熔覆层横截面几何形貌

Fig.6 Geometry of cross-section of single cladding layer

表 6 各参数对熔覆层性能的影响

Fig.6 Effect of various parameters on the performance of the cladding layer (+: increase; -: reduction)

Property	Laser power, <i>P</i>	Laser spot, <i>D</i>	Feed rate, <i>V</i>
Clad height	—	+	+
Melt depth	+	—	—
Geometrical dilution	+	—	—
Hardness/ Cracking	—	+	+
Max. clad thickness	+	—	—

林英华^[49]为提高钛合金表面力学性能，利用钛合金基体与 TiB₂ 粉末之间的原位反应，在 TC4 钛合金表面进行激光熔覆原位制备了 TiB 陶瓷涂层。李敏^[50]在钛合金基体(Ti-2Al-3V)表面采用激光熔覆 Ti-BN 体系原位生长了 TiB-TiN 复合强化钛基涂层，其硬度和磨损高度分别是基体的 5 倍和 1/2，显著提高了基体表面的硬度和抗磨损性。

目前，激光原位熔覆技术也开始逐渐成为制备各种结构涂层材料的有效手段之一，但基本上都是通过熔化所添加的混合材料与基材微溶的方式来制备熔覆层^[51-53]。

2) 金属间化合物涂层

在 Ti-6Al-4V 钛合金表面激光熔覆 Al 粉末与陶瓷混合粉末,所形成的金属/陶瓷复合涂层的基底组成相

为 Ti-Al 金属间化合物,包含 Ti₃Al, TiAl 及 Al₃Ti。这 3 种化合物的耐磨性为 Ti₃Al>TiAl>Al₃Ti。为激光熔覆金属/陶瓷复合涂层具有更好的耐磨性，Ti₃Al 金属间化合物更适合作为铁合金上激光熔覆层的基底。由于 Al₃Ti 中已具有一定量 Ti，以 Al₃Ti 作为激光熔覆基底粉末的熔池易在基体上生成富 Ti 熔池。在富 Ti 熔池中，Al₃Ti 易与通过稀释作用而进入的 Ti 发生化学反应生成 Ti₃Al，进一步提高钛合金表面的耐磨性^[54]。

冯淑容^[55]等人在钛合金(Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V)表面利用激光熔覆方法制备了 TiB-TiC/TiNi-Ti₂Ni 金属间化合物涂层，该涂层因兼具 TiB-TiC 硬质陶瓷增强相和塑性 TiNi-Ti₂Ni 双相金属间化合物而表现出极好的耐磨性。

3) 热障涂层

热障涂层 (thermal barrier coatings, TBCs) 是指沉积在金属表面,由具有抗高温氧化性能的粘结层和具有隔热效果的陶瓷层组合而成的涂层体系。热障涂层是目前最先进的高温防护涂层之一,有良好的高温化学稳定性、抗冲刷性和隔热性等特点。以涂层的形式将陶瓷与金属基体相复合,在提高金属热端部件抗高温氧化、腐蚀和磨损的同时,使其能承受更高的使用温度。

大部分热障涂层含有 SiO₂、ZrO₂、Al₂O₃ 等氧化物陶瓷颗粒和抗氧化金属粘接层。热障涂层应具有低的热传导系数和高的热膨胀系数，ZrO₂ 基涂层因具备上述性质而得以广泛的应用。李平等^[56]用含 8%CaO (质量分数) 的 ZrO₂ 粉在钛合金表面激光熔覆,制得了高熔点、有隔热作用的 ZrO₂ 热障涂层。

2.2 功能涂层

1) 非晶涂层

非晶态合金既具有普通金属的力学性能(如无加工硬化、屈服强度和耐磨性高、韧性好),还兼具玻璃态的理化特性(如软硬磁性、膨胀性、抗腐蚀性)^[57]。最近,非晶合金在生物材料领域的应用潜力也日益凸显出来。然而,大块体非晶合金因变形时单一剪切带的开动

使其在达到屈服前发生脆断而存在承载应用的局限性。通过表面涂层的应用来发挥非晶合金的独特性能而解决此问题将成为一种新的尝试。

激光表面熔覆非晶涂层可以在不改变基体材料力学性能的前提下,提高材料表面性能。高的能量密度使覆层材料与基体材料表面完全熔化,形成的熔池深度极薄,且熔融态金属的冷却速率远大于合金非晶化临界冷却速率,理论上足以使非晶形成能力强的合金系在材料表面形成非晶涂层,与用传统的急冷方法制备的非晶相比,激光熔覆制备的非晶涂层在组织结构及性能方面都有所不同,而且使制备非晶效率提高、成本降低^[58]。

2) 生物涂层

钛合金具有较好的生物组织相容性和很高的比强度,是制备人工骨骼比较理想的材料,但必须解决钛合金与有机体结合的问题。激光熔覆生物涂层的优势主要表现为涂层与基材之间为化学冶金结合,结合强度高,韧性良好,且改善了植入材料弹性模量与生物硬组织的匹配性;生物涂层的组织构造与生物组织具备较好的生物相容性。

高家诚、张亚平等^[59]分别在 1Cr18Ni9Ti 和 Ti-6Al-4V 表面用窄带激光熔覆方法制备了生物涂层。其研究表明:在不锈钢和钛合金表面预涂敷 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 1\% \text{Y}_2\text{O}_3$ 混合粉末并进行激光熔覆处理,获得了含 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaY_2O_4 、 CaY_4O_7 等相的钙磷基生物涂层。 Y_2O_3 不仅细化了涂层组织而且对激光合成 HA 具有催化作用,并使 HA 相结构保持稳定。但其催化机理还有待研究。而 Y_2O_3 的添加明显改善涂层材料的综合力学性能、耐蚀性能和生物性能。张光磊等人^[60]在钛合金表面进行激光熔覆 CaO 和 CaCO_3 ,通过在磷酸等含磷酸根溶液中浸泡,最终也得到了具有生物活性的熔覆层。

2.3 涂层的缺陷及预防

通过激光固体合金化或激光熔覆的表面改性技术在钛及钛合金表面制备改性涂层能够有效提高其表面性能,以满足工况要求。然而,在表面改性层的制备过程中易出现气孔和裂纹缺陷,这些缺陷严重影响了涂层与基体间的结合强度,导致了涂层的剥落和开裂,从而引起了工件失效。

激光改性层中出现的气孔是由于涂层中产生的气体没有及时逸出,以及空气和保护气体在形成涂层时进入了待处理粉末材料的颗粒间隙。此外,粉末材料在预制或送粉至基体表面时没有压实,间隙中本身就存在气体。激光功率过大或扫描速度过慢使得金属过热或过烧产生金属熔滴飞溅,也会导致涂层中出现孔洞。综上所述,

气孔的产生并非单一因素作用而引起的,应该尽量优化可控的工艺参数来降低或减少气孔的产生,同时使基材表面的待处理粉末材料尽量密实,从而提高涂层质量来达到改善基体表面的预期效果。

涂层中裂纹产生的主要原因有:①激光表面处理过程中快冷快热的特点导致了热应力和相变应力形成;②待处理粉末材料和基材的物理性能差异较大;③激光处理工艺参数的影响;④冷却速度快,导致了结晶的不连续性;⑤结合界面处热流方向引起的宏观偏析增加了裂纹萌生的倾向。设计待处理粉末材料体系和基材,在物理性能方面尽量相近的情况下,对可控的激光工艺参数予以合理调节,并在激光处理前对基材进行适当的预热,方可有效避免或消除裂纹的产生。

3 结 语

虽然目前基于成本的考虑,激光表面处理多应用于小构件、表面局部部位以及表面工况极苛刻的工件表面处理,但是,随着工程应用需求的增加、大功率激光器的研发、激光与材料交互作用机理的深入研究以及环保要求的提高,激光表面处理在工业中的应用必将得到进一步的发展。

参考文献 References

- [1] Song Hongyu(宋鸿玉). *China Titanium Industry*(中国钛业)[J], 2012(4): 12
- [2] Shang Guoqiang(商国强), Zhu Zhishou(朱知寿), Chang Hui(常辉) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(2): 286
- [3] Matthew J Donachie. *J Titanium: A Technical Guide*[M]. Metals Park, OH: ASM International, 1988
- [4] Yang Yingli(杨英丽), Luo Yuanyuan(罗媛媛), Zhao Hengzhang(赵恒章) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40 (S2): 538
- [5] Budinski K E. *Wear*[J], 1991, 151: 203
- [6] Vilar R. *Materials Science Forum* [J], 1999, 301: 229
- [7] Nwobu A I P, Rawlings R D, West D R F. *Acta Materialia*[J], 1999, 47(2): 631
- [8] Wang Yanfang, Li Gang, Wang Cunshan *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 176(3): 284
- [9] Jiang P, He X L, Li X X *et al. Surface and Coatings Technology* [J], 2000, 130: 24
- [10] Yilbas B S, Gondal M A, Arif A M F *et al. Pro Quest Science Journals*[J], 2004, 218(B5): 473
- [11] Altus E, Konstantino E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302: 100

- [12] Serbinski W, Olive J M, Frayret J P *et al.* *Materials and Corrosion*[J], 2002, 53: 335
- [13] Gao Y L, Wang C S, Liu H B *et al.* *Chinese Journal of Lasers*[J], 2007, 34(7): 1019
- [14] Yue T M, Su Y P. *Journal of Materials Science*[J], 2007, 42(15): 6153
- [15] Wang A H, Xie C S, Wang W Y. *Materials Characterization*[J], 2003, 49: 247
- [16] Lalitha R Katipelli, Agarwal A, Narendra B Dahotre. *Applied Surface Science*[J], 2000, 153: 65
- [17] Gao Y L, Wang C S, Pang H J *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2007, 253: 4917
- [18] Wang A H, Xia H B, Wang W Y *et al.* *Materials Letters*[J], 2006, 60: 850
- [19] Mei Z, Guo L F, Yue T M. *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2005, 161(3): 462
- [20] Dai J J, Hou S Q. *Surface Review and Letters*[J], 2009, 16(6): 789
- [21] Yue T M, Yu J K, Mei Z *et al.* *Materials Letters*[J], 2002, 52(3): 206
- [22] Pieters R, Liu S. *Surface Engineering*[J], 2001, 17(2): 159
- [23] Lackner J M. *Thin Solid Films*[J], 2004, 453-454: 195
- [24] Wu Jiada(吴嘉达), Wu Linghui(吴凌晖), Song Zhoumo(宋宙模). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 1994, 21(9): 753
- [25] Gyorgy E, Perez del Pino A, Serra P *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 173: 265
- [26] Shigematsu I, Nakamura M, Saitou N *et al.* *Journal of Materials Science Letters*[J], 2000, 19: 967
- [27] Fu Yongqing, Andrew W. *Wear*[J], 1998, 214: 83
- [28] Selamat M S, Baker T N, Watson L M. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2001, 113: 509
- [29] Courant B, Hantzpergue J J, Benayoun S. *Wear*[J], 1999, 236: 39
- [30] Zhecheva A, Malinov S, Sha W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(6): 2467
- [31] Enfant H L', Laurens P, Sainte Catherine M C *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 1997, 96: 169
- [32] Xin H. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(6): 1949
- [33] Hu C, Baker T N. *Materials Science and Engineering*[J], 1999, A265 (1-2): 268
- [34] Mridha S, Baker T N. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1998, 77(1-3): 115
- [35] Rocha L A, Ariza E, Ferreira J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 180-181: 158
- [36] Selamat M S, Watson L M, Baker T N. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 142(3): 725
- [37] Selamat M S, Baker T N, Watson L M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201 (3-4): 724
- [38] Bloyce A. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*[J], 1998, 212 (6): 467
- [39] Xue L, Islam M, Ashok K Koul *et al.* *Advanced Performance Materials*[J], 1997, 4: 389
- [40] Selvan J S. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 1998, 7(5): 647
- [41] Jyotsna Dutta Majumdar. *Physics Procedia* [J], 2011, 12 (Part A): 472
- [42] Kloosterman A B. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33(4): 567
- [43] Labudovic M, Kovacevic R. *Proc Instn Mech Engrs Part C*[J], 1999, 215: 315
- [44] Meng Qingwu, Geng Lin, Ni Dingrui. *Materials Letters*[J], 2005, 59: 2774
- [45] Sha Chien-Kuo, Lin Jin-Chein, Tsai Hsien-Lung. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 140: 197
- [46] Tian Y S, Chena C Z, Wang D Y *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2005, 250: 223
- [47] Selvan J S, Subramanian K. *Journal of Materials Science*[J], 2003, 38: 4783
- [48] Wu Dongjiang(吴东江), Chen Yunxiao(陈云啸), Lu Weifeng(卢卫锋) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2105
- [49] Lin Yinghua(林英华), Chen Zhiyong(陈志勇), Li Yuehua(李月华) *et al.* *Infrared and Laser Engineering* (红外与激光工程)[J], 2012, 41(10): 2694
- [50] Li Min(李敏). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2013
- [51] Wu Chaofeng(吴朝锋), Ma Mingxing(马明星), Zhou Zhicheng(周志成) *et al.* *Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2010, 39(2): 306
- [52] Yan Shixing(闫世兴), Dong Shiyun(董世运), Xu Binshi(徐滨士) *et al.* *Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2011, 40(2): 235
- [53] Wang Weifu(王维夫), Wang Maocai(王茂才). *Infrared and Laser Engineering*[J], 2010, 39(4): 751
- [54] Li Jianing(李嘉宁). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Jinan: Shandong University, 2012
- [55] Feng Shurong, Tang Haibo, Zhang Shuquan *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012,

- 22(7): 1667
- [56] Li Ping(李平), Deng Yongrui(邓永瑞). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 1995, 24(5): 17
- [57] Xiong Yuhua(熊玉华), Li Peijie(李培杰), Zeng Daben(曾大本). *Materials Engineering*(材料工程)[J], 2002, 10: 1
- [58] Wang Aiping(王爱萍), Chang Xinchun(常新春), Hou Wanliang(侯万良) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2006, 42(5): 537
- [59] Gao Jiacheng(高家诚), Zhang Yaping(张亚平), Wen Jing(文静). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(3): 30
- [60] Zhang Guanglei(张光磊), Zhong Taoxing(钟涛兴), Zhang Guozhen(张国珍) *et al.* *Materials Science and Technology* (材料科学与工艺)[J], 2003, 11(1): 11

Research Progress on Laser Surface Treatment of Titanium and Titanium Alloys

Zhang Jianbin¹, Yu Dongmei²

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Laser surface treatment is an effective way to improve the hardness, and resistance to wear and corrosion. Laser surface treatment (laser surface alloying, laser cladding and laser surface melting) for titanium and titanium alloys have received more attention for it can expand their application. Combining with recent studies, this paper comprehensively overviewed the factors affecting two kinds of laser surface treatment methods, laser surface gas nitriding and laser surface powder alloying. The surface microstructure, performance, defect control after laser surface treatment and the optimization of laser parameters were also summarized. On this basis, current problems and future development were described.

Key words: titanium alloys; laser; surface; alloying

Corresponding author: Zhang Jianbin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973563, E-mail: jbzhangjb@gmail.com