

钛合金表面激光熔覆技术的研究及展望

谢发勤¹, 何鹏¹, 吴向清¹, 梁明辉¹, 王少青¹, 李正², 周恺^{1,3}

(1. 西北工业大学 民航学院, 陕西 西安 710072)

(2. 西北工业大学 无人机特种技术重点实验室, 陕西 西安 710065)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 本文基于钛合金表面激光熔覆技术, 综述了具有良好耐磨性、耐蚀性、抗高温氧化和生物活性等功能性涂层的研究进展, 分析了熔覆层的选材规律与强化机理, 以及激光熔覆仿生耦合单元与多功能涂层的优势与必要性。针对熔覆层裂纹和气孔等主要缺陷产生的原因, 提出了预热基体、后处理、调整工艺参数和制备梯度涂层等改进措施, 并对钛合金表面激光熔覆技术未来的应用和发展趋势进行了展望, 旨在推进这一表面涂层技术的创新发展, 为制备高质量、高效率、低成本的新型熔覆涂层的研究提供新思路。

关键词: 钛合金; 激光熔覆; 仿生涂层; 研究展望

中图分类号: TG174.4; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1514-11

钛合金由于具有密度低、比强度高、耐腐蚀性好以及优异的生物相容性等特点, 在近几十年当中被广泛应用于航空、航天、海洋和生物医学等领域, 具有广阔的应用前景^[1-4]。但是由于钛合金硬度低、耐磨性以及高温抗氧化性差等缺点, 极大影响了钛合金工件的使用寿命, 限制了钛合金的应用^[5-7]。为了解决钛合金应用中存在的问题, 学者们研究了多种表面改性技术对其性能进行提高和改善, 包括物理气相沉积^[8]、化学气相沉积^[9]、热喷涂^[10]、渗碳^[11]、离子注入^[12]、微弧氧化^[13]、激光熔覆^[14]等。其中激光熔覆技术是一种新型表面改性技术, 通过高能激光束使放置的粉末状或线状原料在基材表面熔化并迅速凝固, 从而形成结构和性质都不同于基体的涂层^[15,16]。激光熔覆通常应用于改善材料的耐磨损、耐腐蚀和抗高温氧化等性能, 由于具备加工效率高、冷却速度快、与基体结合良好、精确度高、节能环保等诸多优势, 受到了广泛关注和重视^[17-19]。

本文综述了各国钛合金表面激光熔覆技术的研究进展, 重点分析了钛合金激光熔覆涂层的功能、熔覆材料的分类与选择规律; 针对在激光熔覆过程中出现的缺陷提出了相应的改进措施, 并对钛合金激光熔覆技术未来的发展趋势进行了展望, 旨在制备更加符合

工业化要求的熔覆涂层, 推动这一技术在各个领域的广泛应用。

1 功能涂层的研究现状

目前各国学者应用激光熔覆技术制备的功能涂层分别为耐磨涂层、耐腐蚀涂层、抗高温氧化涂层和生物涂层。

1.1 耐磨涂层

钛合金硬度相对较低(Ti-6Al-4V的显微硬度(HV)为3340 MPa、CP-Ti显微硬度为1760~1990 MPa^[20]), 耐磨损性能差, 极大地影响了钛合金工件服役寿命。因此, 利用激光熔覆技术在钛合金表面制备耐磨涂层, 可以有效提高钛合金基体的耐磨性能。基体耐磨损性能的提高主要取决于涂层材料的选择, 目前使用的熔覆材料主要有合金(镍基合金、铁基合金等)、陶瓷材料(TiC、WC、BN等)以及复合材料(Ti-WC、WC-NiCrBS、TiN-Ti-Al等)。Xiang等^[21]通过激光熔覆在钛基板上制备CoCrFeNiNb_x(x=0或1at%) HEA涂层, 该涂层硬度值高达10 080 MPa, 为钛基板的8.3倍; Sui等^[22]使用Ti+Ni+SiC混合粉末进行激光熔覆, 在TC21钛合金表面上制备了新型的Ti₂Ni/Ti₅Si₃共晶基体复合涂层。由于复合涂层中TiC、Ti₅Si₃和Ti₂Ni

收稿日期: 2021-05-19

基金项目: 国家自然科学基金(52001256); 陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目(2021JM055); 中国博士后科学基金特别资助(站前(2020TQ0248)); 宁波市“科技创新2025”重大专项(2019B10095)

作者简介: 谢发勤, 男, 1962年生, 博士, 教授, 西北工业大学民航学院, 陕西 西安 710072, E-mail: fqxie@nwpu.edu.cn

等增强相的综合作用，使得复合涂层具有更高的硬度和更加优异的耐磨性。目前应用最广泛的激光熔覆涂层是金属基复合材料(MMA)涂层，该涂层在改善基体耐磨性的基础上，可以有效降低涂层的残余应力和开裂敏感性^[23]。Ke 等^[24]在 TA2 合金表面激光熔覆 WS₂-TiC-Ti 混合粉末制备了陶瓷增强复合涂层。磨损实验表明，涂层的显微硬度为基材的 5 倍，在室温、250 和 500 °C 条件下，涂层的磨损率均远低于基材。图 1 给出了该涂层在不同温度下的磨损机理，复合涂层的磨损机理主要是润滑膜和氧化膜的形成与剥落，在 500 °C 时会产生粘着磨损和氧化磨损。

此外，利用自然界中一些物种具有的各种优异表面特性，将仿生思想与激光熔覆技术相结合，为材料科学和工程学的创新和开发提供了新思路^[25]。激光熔覆仿生耦合单元，拥有更加优异的硬度和耐磨性，并且可以有效降低裂纹扩展率^[26,27]。参照自然界中生活在高磨损环境中某些动物的表皮形态(例如蛇，蜥蜴和贝壳等生物)，Wu 等^[28]在 Ti-6Al-4V 钛合金表面激光熔覆 WC/Ti-6Al-4V 粉末制备出不同的仿生结构涂层。极大提高了样品的耐磨性能，减少了应力集中现象，降低了缺陷出现的概率。不同形式的仿生结构涂层及其磨损质量损失如图 2、图 3 所示。

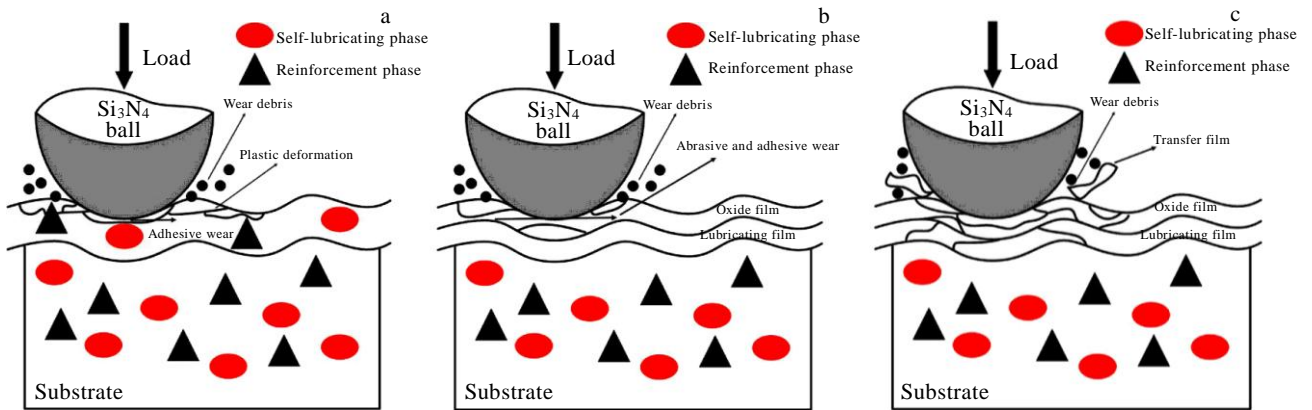


图 1 复合涂层在不同温度下的磨损机理模型

Fig.1 Wear mechanism models of composite coatings at room temperature (a), 250 °C (b), and 500 °C (c) ^[24]

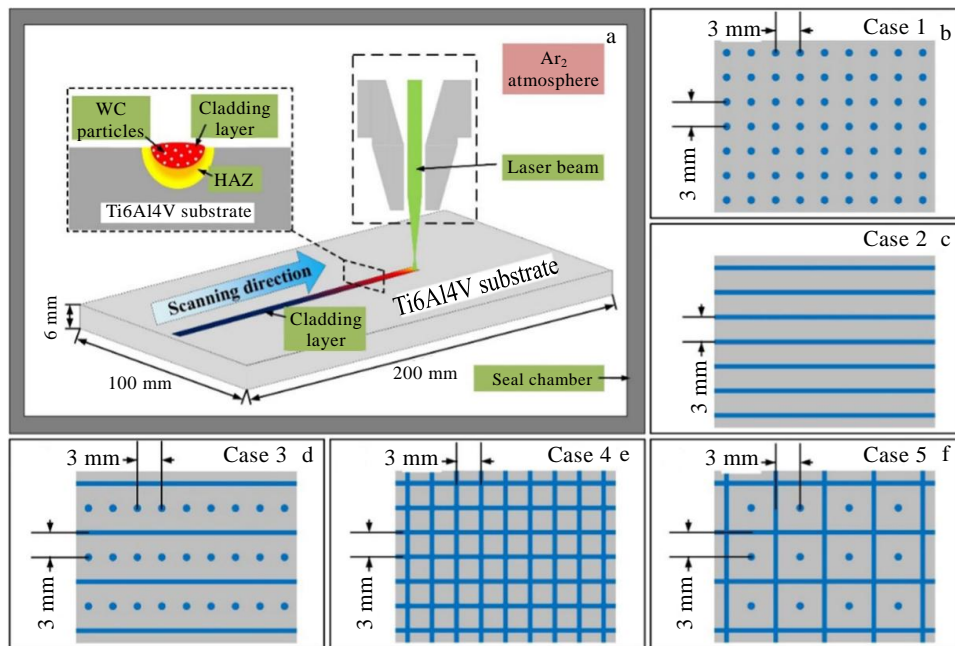


图 2 激光熔覆工艺和 5 个仿生结构的示意图

Fig.2 Schematic diagrams of laser cladding process (a) and five bionic structures (b-f) ^[28]

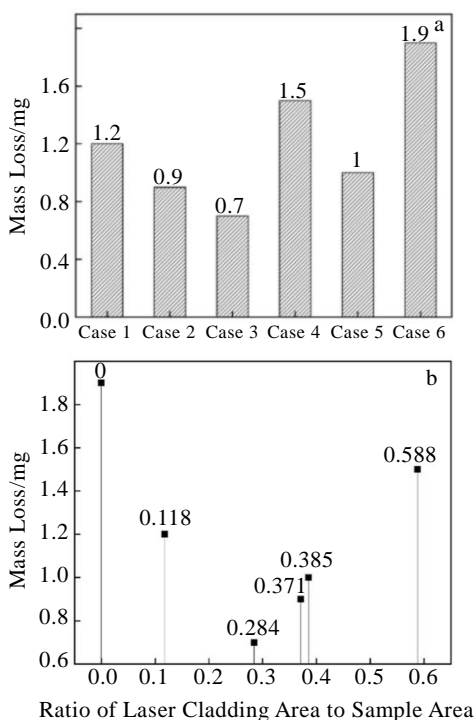


图 3 案例 1~6 的样品的磨损质量损失和涂层熔覆面积和试样面积不同比值下的磨损质量损失

Fig.3 Wear mass loss of specimens marked by Cases 1~6 (a) and wear mass loss with different ratios of laser cladding area to sample area of treated (b)^[28]

所有激光处理后的试样磨损质量损失均低于未处理试样，其中“点+线”仿生结构的试样质量损失最小，与其他结构相比耐磨性最好。这充分证明了激光熔覆仿生结构可以有效提高材料耐磨性。此项研究成果为钛合金表面激光熔覆技术的应用提供了一种新的思路，通过将仿生思想和激光熔覆相结合来制备复合涂层，不仅使涂层具有生物结构的耐磨性，而且还可以减少孔和裂纹的形成。因此激光熔覆和仿生思想相结合，或将成为研究的热点之一。

1.2 耐腐蚀涂层

钛合金耐腐蚀性良好，在潮湿的空气等环境下远远优于不锈钢。但是当钛合金应用于航海、军事和生物医学等领域时，就需要具有更加优异的耐腐蚀性能以应对海水、人体液等恶劣环境^[29]。镍基自溶性合金和钴基自溶性合金具有优良的耐磨和耐蚀性，并且和钛合金的润湿性较好，所以在选择激光熔覆耐蚀涂层时，都以镍基、钴基 2 种自溶性合金为基体材料，并加上少量 TiC、SiC、Al₂O₃ 等陶瓷微粒作为熔覆材料来制备耐腐蚀涂层。Han 等^[30]在 Ti-6Al-4V 合金表面激光熔覆 Ti/B/Nd₂O₃ 粉末得到了 TiB 复合涂层。结果表明，添加 Nd₂O₃ 后熔覆层组织更加细化均匀，基体耐腐蚀

性能得到显著提高；Adesina 等^[31]通过激光熔覆工艺在 Ti-6Al-4V 表面成功制备了耐腐蚀性能优异且结合良好的 CoNi-10Ti 和 TiCo-10Ni 三元涂层，这是因为熔覆层表面形成了 CoO, TiO, TiAl, Ni₂TiO₃, V₂O₅ 和 Al₂O₃ 等致密的钝化膜。当激光扫描速度为 1.2 m/min 时熔覆层耐蚀性能最佳，涂层极化电阻是 Ti-6Al-4V 合金极化电阻的 110 872 倍。Hu 等^[32]通过激光熔覆不同比例的镍基合金和 TaC 混合粉末在 Ti-6Al-4V 合金表面制备 Ni 基复合涂层，研究了 TaC 含量对涂层微观结构演变和腐蚀行为的影响。熔覆层的耐蚀性与稳定性随着 TaC 含量的增加而逐渐提高。这是由于钝化膜中形成了新的氧化物 (Ta₂O₅)，该氧化物表现出优异的稳定性。

1.3 抗高温氧化涂层

钛合金应用于航空、航天等领域时，需要在高温、高压等恶劣环境下长期服役，因此钛合金必须在高温下具备良好的热稳定性和抗氧化性^[33,34]。通过激光熔覆技术制备 TiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃ 等涂层，可以有效提高钛合金的抗高温氧化性能。Feng 等^[35]在 Ti-6Al-4V 合金表面激光熔覆 Ti 和 AlB₂ 混合粉末制备了复合涂层，氧化过程中熔覆层表面形成了 TiO₂ 和 Al₂O₃ 混合氧化膜。相较于基体的 TiO₂ 氧化膜，Al₂O₃ 的生成显著改善了熔覆层的致密性和结合性，有效地阻止了氧在熔覆层中的扩散。高温氧化实验表明，熔覆层氧化增重为 Ti-6Al-4V 合金的 20%~30%，而氧化速率常数仅为 Ti-6Al-4V 合金的 4%~10%，熔覆层明显提高了钛合金的抗高温氧化性能。在此基础上，通过添加少量的 LaB₆ 可以细化晶粒，从而降低熔覆层的开裂敏感性^[36]。结果表明，添加适量的 LaB₆ (3%) 后，对于 Al₂O₃ 形成、氧化膜的晶粒细化和熔覆层氧分压的降低都具有促进作用，进一步提高了抗高温氧化性能；Aghili 等^[37]将 NiCr-Cr₃C₂ 混合粉末熔覆到 TiAl 合金表面。由于 NiCr-Cr₃C₂ 熔覆层表面形成了 Cr₂O₃ 薄膜，阻碍了氧在涂层中的扩散，从而使熔覆层在 900 °C 条件下的氧化速率仅为 TiAl 基体氧化速率的 1/5。SIMS 测试如图 4 所示，表明 Al₂O₃ 形成后 TiAl 基材开始氧化，并随着 TiO₂ 的生长而继续。

1.4 生物涂层

钛合金具备良好的生物相容性和优异的机械性能，因此经常被作为整形外科植入物应用在生物医学领域。由于钛合金是生物惰性材料，不能直接结合到活骨上，也不能在植入后诱导周围组织进行生物固定，且钛合金和周围组织的磨损碎片或释放的离子可能导致人体器官发炎^[38,39]。目前通过激光熔覆技术可以在钛合金表面制备出与人体骨组织成分结构相似，具有

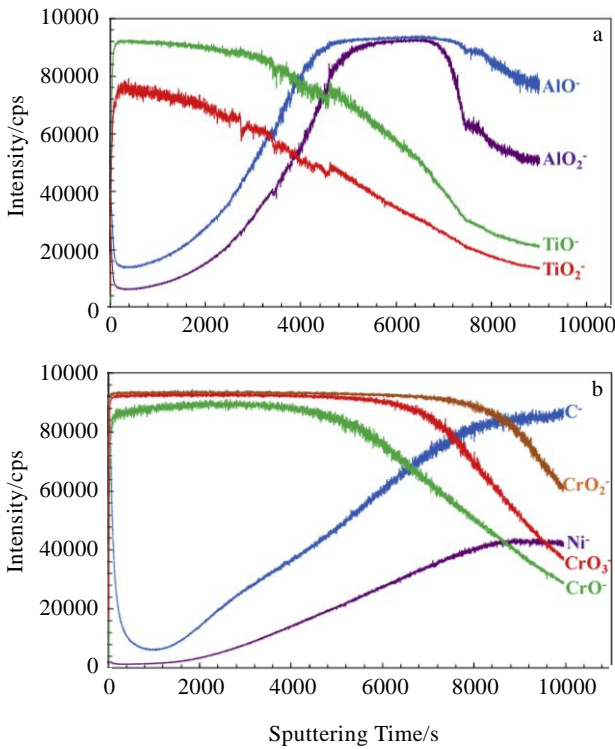


图 4 基材和高温氧化测试后的 NiCr-Cr₃C₂ 涂层的 SIMS 轮廓
Fig.4 SIMS profiles of the titanium aluminide substrate (a) and NiCr-chromium carbide coating after high temperature oxidation test (b)^[37]

良好生物相容性的生物陶瓷涂层，其中羟基磷灰石 HA、磷酸三钙 TCP 等是应用最为广泛的生物涂层材料。

此外，通过添加生物惰性陶瓷氧化物（例如 ZrO₂ 等），不仅可以提高钛合金的生物活性，还可以改善钛合金的机械性能。Zheng 等^[40]采用碳酸钙（CaCO₃），磷酸氢钙（CaHPO₄·2H₂O），钛粉（Ti）和少量二氧化铈（CeO₂）混合粉末，在 Ti-6Al-4V 上制备了磷酸钙生物陶瓷涂层。生物陶瓷涂层由羟基磷灰石（HA）和 β-磷酸三钙（β-TCP）等生物活性相组成，在模拟体液（SBF）中浸泡 7 d 后涂层表面形成了鳞片状和棉状磷灰石层，使钛合金表面获得了生物活性，为骨连接提供了有利条件；Li 等^[41]通过激光熔覆技术在 Ti-6Al-4V 钛合金表面制备了 CaO-SiO₂ 熔覆层。浸泡在模拟体液中，涂层表面形成了磷酸钙层。磷酸钙层的形成机理如图 5 所示。当熔覆样品浸入模拟体液后，涂层中的 Ca²⁺与模拟体液中的 H⁺交换，在表面层上形成有利于磷灰石成核的具有官能团（≡Si-O⁻）的带负电荷表面。随后涂层表面形成了磷灰石核，模拟体液中的 Ca²⁺被吸引到熔覆层与溶液之间的界面，磷灰石在界面处的离子活性足够高，使得磷灰石沉淀在涂层表面^[42]。

综上所述，熔覆材料的选择对钛合金表面熔覆层

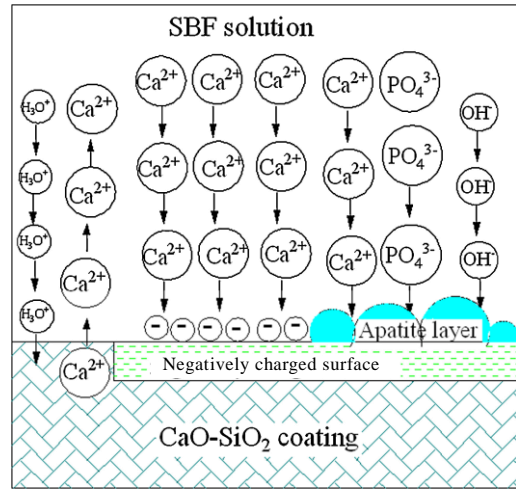


图 5 SBF 中激光熔覆涂层上磷酸钙形成机理的示意图
Fig.5 Diagram of the mechanism of apatite formation on laser cladding coating in SBF^[41]

性能影响很大。在考虑兼容性和润湿性的前提下，要结合基材和表面性能要求选择不同的熔覆材料。表 1 为根据钛合金表面激光熔覆层的功能性要求所归纳出的熔覆材料的选择规律。耐磨涂层主要由耐磨性较好的镍基自溶性合金以及 TiC、WC、SiC 等硬质陶瓷相组成，其作用机理为硬质相晶粒细化和弥散强化；耐腐蚀涂层主要由耐腐蚀性优异且与钛合金润湿性良好的镍基、钴基自溶性合金和含有 TiC、SiC、Al₂O₃ 等陶瓷相组成；抗高温氧化涂层主要依靠熔覆材料形成 TiO₂、Al₂O₃、Cr₂O₃ 等氧化膜阻止氧原子的扩散；生物涂层主要使用羟基磷灰石、磷酸三钙等与人体骨骼相似的生物陶瓷材料，以提高钛合金的生物相容性。随着钛合金工件应用范围不断扩展，单一性能涂层已无法满足愈发严苛的工况环境，因此开展钛合金激光熔覆多功能复合涂层的研究势在必行。在生物医学和整形外科领域，可以通过激光熔覆技术制备复合生物陶瓷涂层，使钛合金同时满足耐磨性和生物相容性^[43]的需求。

2 激光熔覆存在的问题及改进措施

尽管与其他的表面改性技术相比，激光熔覆技术在钛合金表面的应用具有明显的优势，但是也存在一些问题需要解决。其中最为常见的缺陷就是熔覆层出现裂纹和气孔，是制约钛合金表面广泛应用激光熔覆技术的重要原因之一。研究表明^[52,53]，高功率激光束使基材和熔覆材料快速加热和冷却时所产生的残余应力是其开裂的主要原因，而气孔是激光熔覆过程中生成的气体以及残余的保护气体没能及时从熔池中逸出

表 1 熔覆材料分类及选择规律

Table 1 Classification and selection rules of cladding materials

Coating	Materials and technology	Mechanism	Property
Wear resistant coating (nickel base alloy+ceramic materials)	Ti-6Al-4V substrate NiCoCrAlY powders 750 W, 3~7 mm/s, Φ 3 mm	Austenite γ -Ni Grain refinement Dispersion strengthening	The average microhardness of the coating is two times higher than that of Ti-6Al-4V substrate ^[44]
	TC21 substrate Ti+Ni+SiC powders 1000 W, 6 mm/s, Φ 3 mm	TiC, SiC	The average friction coefficient and volume wear rate of the matrix are 54.3% and 57.9% lower than those of the substrate ^[22]
	Ti-6Al-4V substrate WC+NiCrBSi powders 600~1000 W, 25~50 mm/s, Φ 4 mm	TiC, WC	Micro-hardness is increased by 3 times, wear resistance increased by 400 times ^[23]
Corrosion resistant coating (Co based and Ni based self soluble alloys+ ceramic materials)	Ti-6Al-4V substrate F102Ni +TaC powders 300 W, 5 mm/s, Φ 6 mm	Ta ₂ O ₅ passive film Ti ₂ Ni, TiNi solid solution strengthening	E_{corr} increases from -0.634 V to -0.348 V ^[32]
	Ti-6Al-4V substrate Al, Co, Cr, Fe, Ni powders 3000 W, 5 mm/s, Φ 6 mm	Cr ₂ O ₃ , CoO, Fe ₂ O ₃	E_{corr} increases from -0.273 V to 0.25 V ^[45]
	Ti-6Al-4V substrate Ti, TiBCN powders 1400 W, 7 mm/s, Φ 1.5 mm	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ TiN solid solution strengthening	Corrosion current density decreases from 1.172e ⁻⁴ A/cm ² to 4.035e ⁻⁵ A/cm ² ^[46]
High temperature oxidation resistant coating (TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ coating)	Ti-6Al-4V substrate Ti, AlB ₂ powders 1500 W, 2 mm/s	TiO ₂ , Al ₂ O ₃	The mass gain of coating is 20%~30% and the oxidation rate constant is 4%~10% of the substrate ^[35]
	Ti-6Al-4V substrate Cu, NiCoCrAlTaY powders 1500~2000 W	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	The oxidation resistance is greatly improved at high temperature ^[47]
	Ti-6Al-4V substrate Ti48Al2Cr2Nb powders 600~900 W, 1.6~5 mm/s	TiO ₂ +Al ₂ O ₃ +TiN oxide film	The oxidation resistance is 10 times higher than that of the substrate ^[48]
Biological coating (hydroxyapatite, tricalcium phosphate and other bioceramics)	Pure Ti substrate Ti ₅₁ Zr ₅ Cu ₄₁ Sn ₃ powders 300 W, 5 mm/s, Φ 1 mm	Cu, Ca, P	Induced hydroxyapatite deposition, bone formation, good biocompatibility ^[49]
	Ti-6Al-4V substrate Ca ₃ (PO ₄) ₂ , CaF ₂ , Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ powders 800 W, 6.67 mm/s	Ca, P, ZrO ₂	Good biocompatibility ^[50]
	Ti-6Al-4V substrate CaHPO ₄ ·2H ₂ O, CaCO ₃ , Ti, La ₂ O ₃ powders 1800 W, 4 mm/s, Φ 4 mm	Ca, P, La ₂ O ₃	Significant improvement in biocompatibility ^[51]

所导致。针对这 2 个问题，目前各国相关文献中所涉及到的改善措施主要包括：预热基板、后处理、选择合适的熔覆材料、制备梯度涂层以及优化激光工艺参数等。

在激光熔覆之前对基板进行预热处理，可以降低冷却速度，减少基体和熔覆层之间的温度差，使二者之间的体积膨胀接近。Farahmand 等^[54]研究发现，使用感应加热设备预热基板，不仅可以使温度梯度和冷

却速率降低，还有助于提高包层效率和熔覆材料 WC 颗粒的均匀分布。图 6 给出了预热基板对温度梯度和冷却速率的影响，通过提高基板的预热温度，有效降低了温度梯度和冷却速率。

激光熔覆后处理一般是指激光熔覆完成后，对钛合金工件进行去应力退火，通过保温一定时间后缓慢冷却，来释放残余应力。张霜银等^[55]将激光立体成形的 TC4 钛合金经过去应力退火处理后，使基体沿激光

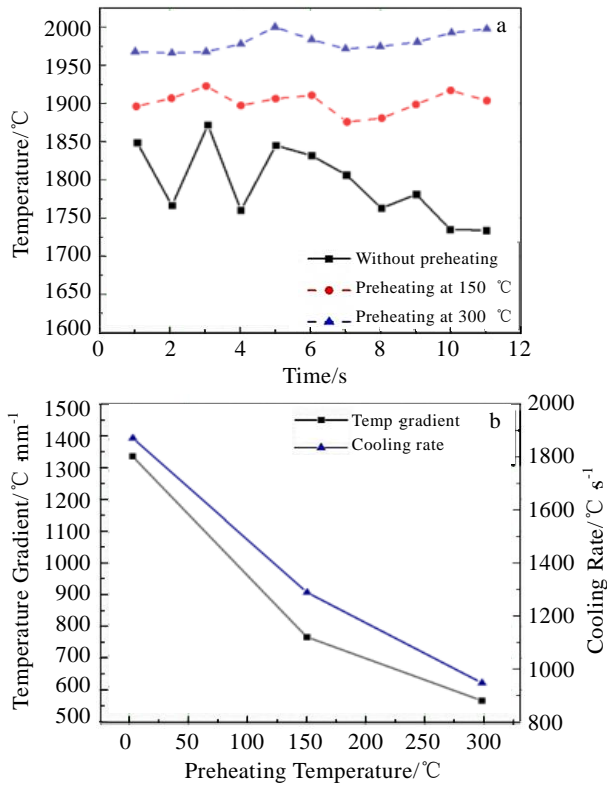


图6 基材的预热温度对高温计和红外热像仪捕获的熔池真实温度, 以及计算的温度梯度和冷却速率的影响

Fig.6 Effect of preheating temperature of substrate on molten pool true temperature captured by pyrometer and infrared camera (a) and calculated temperature gradient and cooling rate (b)^[54]

扫描方向的残余应力 σ_y 和垂直于激光扫描方向的残余应力 σ_z 分别降低了59.8%和72.3%。值得注意的是, 不管是预热还是后处理, 随着温度的升高, 熔覆层的表面性能会下降。Tao等^[56]在不同温度下预热30 min的Ti-6Al-4V合金表面制备TiNi/Ti₂Ni基复合熔覆层。之后将样品分别在400, 600和800 °C下保温3 h。结果表明, 当预热温度超过600 °C时, 与未预热样品相比, 熔覆层的耐磨性明显降低, 且缩短了其使用寿命。只有预热温度在适当范围内才可使熔覆层保持较高的耐磨性, 降低开裂敏感性。因此需要严格控制热处理参数, 选择合适的预热温度, 以达到平衡表面性能和缺陷之间的关系。

选择合适的熔覆材料, 不仅会影响熔覆层的性能, 还有益于熔覆层裂纹和气孔等缺陷的控制。首先应该考虑基体和熔覆材料之间的兼容性, 两者的物理性质应该相似, 晶体结构和化学性质也应该匹配。其次要考虑不同熔覆材料之间的相容性和润湿性^[35]。针对不同性能要求, 可根据表1选用合适的熔覆材料。不难

看出, 目前已经很少选择单一的金属或者合金作为熔覆材料, 复合材料则是钛合金激光熔覆比较常用的材料, 特别是金属基复合陶瓷(MMC)材料(陶瓷材料和金属或者合金的复合材料), 在使涂层具备高硬度、高耐磨性和良好耐腐蚀性等优异性能的基础上, 复合材料中金属充当了陶瓷增强相与基体之间的结合相, 可以有效降低残余应力和开裂敏感性。Chen等^[57]通过激光熔覆技术将喷雾干燥法烧结的Al₂O₃-13%TiO₂粉末直接涂覆在Ti-6Al-4V合金表面, 获得了与基体结合良好的无裂纹涂层。此外研究发现, 由于某些添加剂(特别是稀土元素)具有特殊的物理、化学性质, 在提高熔覆层耐磨、耐蚀等性能的同时, 还可以降低涂层的开裂敏感性, 减少熔覆层里的裂纹和气孔。Fu等^[58]在Ti-6Al-4V表面将添加了10%SiO₂(质量分数, 下同)和10%硅藻土(DE)的La₂O₃混合粉末进行激光熔覆制备了Ca-P涂层, 并与不含Si的掺杂涂层进行比较。结果表明, 添加了SiO₂和DE后, 熔覆层的裂纹数量明显减少, 生物活性得到极大改善。Wang等^[59]通过激光熔覆在Ti-6Al-4V钛合金上制备了添加Y₂O₃的WC增强Ni基复合涂层, Y₂O₃的添加加速了WC颗粒的溶解, 使其分布更加均匀, 熔覆层的显微硬度为基体的3倍, 且几乎没有出现裂纹和孔洞。表2针对稀土添加剂的使用情况、作用机理进行了总结。激光熔覆材料中添加稀土氧化物等添加剂具有诸多优点, 可以在原有熔覆层的基础上进一步提高其耐磨、耐蚀等性能, 减少熔覆层的裂纹和气孔, 加快激光熔覆的速度提高效率等。目前已逐渐引起各国学者的普遍关注, 稀土氧化物在激光熔覆技术领域具有广泛的应用前景。

功能梯度涂层是指从基体到涂层表面, 涂层的组成和结构逐渐发生梯度变化, 从而使涂层性能得到提高^[67]。采用梯度涂层, 不仅可以改善涂层和基体的结合强度, 还可以有效降低残余应力。Geng等^[68]通过激光熔覆制备了Ti-6Al-4V功能梯度涂层, 发现涂层成分过渡区减缓了样品的外表面和内部之间的应力集中; Liang等^[69]使用不同比例的B₄C和TiNi混合粉末, 通过激光熔覆技术在Ti-6Al-4V表面制备了无裂纹的复合梯度涂层, 并且涂层显微硬度达到基材的4.6倍; Fu等^[70]使用不同质量分数的SiO₂和La₂O₃混合粉末在Ti-6Al-4V表面激光熔覆制备了Ca-P涂层。结果表明, SiO₂含量在0%~10%(质量分数)范围内时, 随着SiO₂掺杂量的增加, 生物陶瓷涂层的裂纹明显减少, 硬度和生物活性显著提高。

激光工艺参数的优化对钛合金激光熔覆层的影响同样至关重要, 是决定熔覆层质量的因素之一, 对裂

表 2 稀土添加剂的使用情况及作用机理

Table 2 Application and mechanism of rare earth additives

Substrate	Cladding material	Rare earth element	Mechanism	Conclusion
Ti-48Al-2Cr-2Nb	NiCr-Cr ₃ C ₂ powders	La ₂ O ₃	Refine and purify the microstructure	Abrasion resistance is increased by 40% ^[60]
Ti-6Al-4V	Ti+AlB ₂ powders	LaB ₆	Refine grain, dispersion strengthening	The microhardness, wear resistance and high temperature oxidation resistance are improved ^[36]
Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V+B ₄ C powders	LaB ₆	Refine grain, uniform distribution	Ameliorative microhardness and wear resistance ^[61]
Ti-6Al-4V	Co42-B ₄ C powders	CeO ₂	Refine grain, dispersion strengthening	The microhardness is increased by 3.44~4.21 times, and the wear resistance is increased by 14.26~16.87 times ^[62]
Ti-6Al-4V	Ni25 powders	CeO ₂	Grain refinement	The microhardness, wear resistance and corrosion resistance are improved ^[63]
Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V+NiCr-Cr ₃ C ₂ powders	CeO ₂	Refine grain, solid solution strengthening	The microhardness is increased by 23%, and the wear resistance is increased by 57% ^[64]
Ti-6Al-4V	TC4+Ni45+Co-WC powders	Y ₂ O ₃	Grain refinement	Increased wear resistance and anti-friction properties ^[65]
Ti-6Al-4V	Co42+TiN powders	Y ₂ O ₃	Refine grain, restrain the growth of TiN	The microhardness and wear resistance of the coatings are increased by 3~4 times and 9.5~11.9 times, respectively ^[66]

纹和气孔的形成也有重要的影响。Zhao 等^[71]探究了激光功率对涂层缺陷、微观结构和机械性能的影响。结果表明, 孔隙率和裂纹密度都随着激光功率的增加而降低。不同功率下涂层微观结构和裂纹密度如图 7 所示。当激光功率在 100~400 W 时, 随着激光功率的增加, 裂纹密度和宽度急剧下降。而激光功率超过 400 W 时, 裂纹数量开始增加; Xu 等^[72]通过 1400 W 激光功率在 Ti-6Al-4V 基体上制备了表面质量良好且无裂纹和气孔的 WC-25Co 涂层。结果表明, 当激光功率过低时, WC-Co 粉末不能完全融化。而激光功率太高, 使得熔覆材料过度燃烧, 易于蒸发, 裂纹和气孔数量显著增加。虽然关于激光熔覆工艺参数的探究实验早已广泛开展, 但由于工艺参数较多且不同参数之间存在互相影响, 因此无论采用单因素实验法还是正交实验法都会产生较大的实验工作量, 费时费力^[73]。而且针对不同基体和不同的熔覆材料, 优化的工艺参数组合往往也不尽相同。鉴于此, 通过构造有限元模型对激光熔覆过程进行数值模拟, 然后进行实验论证成为一种研究趋势。这样不仅可以提高实验效率, 还避免了资源浪费, 在少量的实验基础上得到最佳的工艺参数。Liu 等^[74]利用有限元模拟和实验验证相结合发现, Ti-6Al-4V 合金完全致密化的临界能量密度为 45~75 J/mm³。

当能量密度超出临界范围时, 孔隙率将迅速增加; 由于不同参数之间可能互相影响, 部分中国学者研究了组合参数(例如激光比能 $E=P/(VD)$, 即激光功率、扫描速度和光斑直径的组合)对熔覆层的影响^[75]。这是一种研究思路, 在很多情况下各个参数对熔覆层的影响是一种相互协同作用。Sui 等^[76]通过激光熔覆在 TC21 合金上制备了 TiN/Ti₃AlN-Ti₃Al 涂层。结果表明, 激光比能在 40~58.3 J/mm² 时, 随着激光比能的增加, 裂纹和气孔都在逐渐减少。

目前针对激光熔覆层出现的裂纹、气孔等缺陷的控制, 各国尚未形成系统的研究体系。激光熔覆技术的研究工作大多集中在涂层性能的调控, 专门研究如何降低裂纹和孔隙的文献较少, 没有形成一个完整体系。部分文献仅在文中略有提及, 如 Zhao 等^[77]研究在激光熔覆镍基涂层中添加纳米级稀土元素 La₂O₃ 对耐磨性的影响时, 发现添加适量的 La₂O₃ 会抑制裂纹和气孔的生成, 分析其原因在于稀土元素对熔覆层微观组织具有细化和净化作用。目前专门针对熔覆层缺陷的研究鲜有报道, 但是控制裂纹等缺陷产生对熔覆层质量的影响至关重要, 甚至决定激光熔覆技术的发展前景, 因此将是各国学者未来研究需要攻克的重难点。

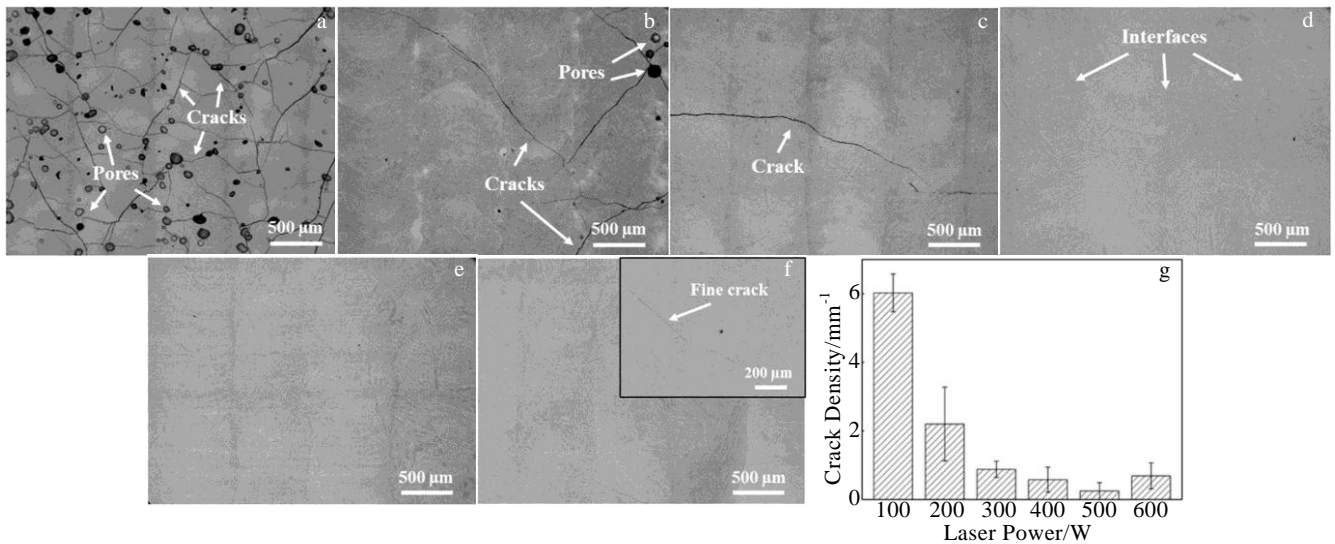


图7 不同激光功率下抛光涂层表面的微观结构和使用 ImageJ 计算的裂纹密度

Fig.7 Microstructures of the polished coating surfaces with different laser powers: (a) 100 W, (b) 200 W, (c) 300 W, (d) 400 W, (e) 500 W, and (f) 600 W; summary of crack density calculated using ImageJ (g)^[71]

3 结 语

激光熔覆技术对于提升钛合金表面性能具有诸多优势,随着钛合金应用领域不断扩展,激光熔覆技术也越来越引起各国研究学者的注意。结合上述分析,未来钛合金表面激光熔覆技术的发展趋势可能集中在以下几个方面:

1) 激光熔覆仿生涂层。钛合金激光熔覆大部分应用都是集中在耐磨损方面。一直以来自然界就是人类研究模仿的对象,通过模仿蛇、蜥蜴等生活在高磨损环境下的无腿爬行类动物,可以利用激光熔覆技术在基材表面制备类似结构。涂层仿生结构的制备不仅可以大幅提高涂层的硬度和耐磨性,还可以降低应力集中,减少裂纹等缺陷。例如, H13 钢经过激光重熔仿生耦合单元,显微硬度和耐磨性相较于基材分别提高了 165.57% 和 39.10%^[78]。因此,毫无疑问仿生思想和激光熔覆相结合将成为钛合金表面激光改性的重要趋势之一。

2) 工艺参数的优化。在激光熔覆过程中,工艺参数起到了至关重要的作用,不仅影响着熔覆层最终性能,还可以控制裂纹等缺陷。激光工艺参数包括激光功率、扫描速度、激光直径和送粉速度等因素,目前已有许多学者开展这方面的研究。传统实验方法优化工艺参数效率太低且浪费巨大。而通过有限元模拟预测与实验结合,不仅可以充分提高优化工艺效率,还可以获得目前实验手段难以测量的数据,如熔覆过程中的温度场,应力场等^[79]。因此,有限元模拟具有重

要工程价值。

3) 添加剂。研究表明,添加适量的稀土添加剂,可以通过提高激光的吸收能力,细化、纯化晶粒,改善合金均匀分布和抑制偏析等作用机制,改善合金的微观结构和机械性能^[80-82]。因此,近些年来关于添加稀土元素改善合金表面激光熔覆层性能的研究越来越多。目前 17 种稀土元素中应用最广泛的为 Y_2O_3 、 CeO_2 、 La_2O_3 3 种稀土氧化物。 Y_2O_3 在提升硬度和耐磨性等方面相对优于 CeO_2 ,但是 Y_2O_3 价格偏贵,不适合在工业领域中大规模应用,未来的研究将更多地集中在将成本较低的稀土元素应用于钛合金的激光熔覆中。同时,可以建立大数据库,记录不同基体和熔覆材料所使用的添加剂,为之后熔覆材料的选择提供数据支持。

4) 复合改性技术。复合思想一直应用在各个领域,在材料领域中有复合材料和复合技术。复合表面改性技术,即运用 2 种表面技术或 1 种辅助技术加上激光熔覆技术对材料进行改性,利用 2 种技术的协同作用,可以达到优势互补^[83]。此外,采用超声波、电场、磁场和机械振动等^[84,85]辅助手段与激光熔覆同时作用,可以进一步增强熔覆层的性能,是未来研究的一个重要方向。

参考文献 References

- [1] Luo Jiao, Li Miaoquan, Yu Weixin. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2010, 39(8): 1323
- [2] Liang Fanghui(梁芳慧), Zhou Lian(周廉). *Rare Metal*

- Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(4): 241
- [3] Zhou Lian(周 廉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(8): 577
- [4] Zhu Kangping(朱康平), Zhu Jianwen(祝建雯), Qu Henglei(曲恒磊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2058
- [5] Jiang P, He X L, Li X X *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 130(1): 24
- [6] Cheng R H, Luo X T, Huang G S *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2021, 296: 117 231
- [7] Xu Y J, Yao Z P, Jia F Z *et al.* *Current Applied Physics*[J], 2010, 10(2): 698
- [8] Ewald A, Glückermann S, Thull R *et al.* *Biomedical Engineering Online*[J], 2006, 5(1): 1
- [9] Nouari M, Ginting A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(18-19): 5663
- [10] Zhou H, Li F, He B *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(16-17): 7360
- [11] Wang Yanfeng(王彦峰), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1878
- [12] Feng Xingguo, Zhang Kaifeng, Zhou Hui *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(5): 1447
- [13] Wang Xian, Yu Sirong, Zhao Yan *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(1): 116
- [14] Li Fuquan(李福泉), Gao Zhenzeng(高振增), Li Liqun(李俐群) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(1): 177
- [15] Vilar R. *Journal of Laser Applications*[J], 1999, 11(2): 64
- [16] Siddiqui A A, Dubey A K. *Optics & Laser Technology*[J], 2021, 134: 106 619
- [17] Zhong M L, Liu W. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*[J], 2010, 224(5): 1041
- [18] Yang L, Yu T B, Li M *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(18): 22 538
- [19] Saeedi R, Razavi R S, Bakhshi S R *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(3): 4097
- [20] Poondla N, Srivatsan T S, Patnaik A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 486(1-2): 162
- [21] Xiang K, Chen L Y, Chai L J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 517: 146 214
- [22] Sui X M, Lu J, Zhang X *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2020, 29(7): 1838
- [23] Ali S A S, Hussein A H, Nofal A *et al.* *Materials*[J], 2017, 10(10): 1178
- [24] Ke J, Liu X B, Wang M *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 6397
- [25] Stratakis E, Bonse J, Heitz J *et al.* *Materials Science and Engineering R: Reports*[J], 2020, 141: 100 562
- [26] Zhou H, Zhang P, Sun N *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2010, 256(21): 6413
- [27] Liu J M, Wu L S, Song M J *et al.* *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*[J], 2020, 43(11): 2756
- [28] Wu M Y, Zhan X H, Bu H C *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2020, 27: 2319
- [29] Lv Xianghong(吕祥鸿), Shu Ying(舒 滢), Zhao Guoxian(赵国仙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1518
- [30] Han G Y, Zhang Y F. *Journal of Engineering Materials and Technology*[J], 2020, 143(1): 11 007
- [31] Adesina O S, Obadele B A, Farotade G A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 827: 154 245
- [32] Hu L F, Li J, Lv Y H *et al.* *Rare Metals*[J], 2020, 39(4): 436
- [33] Zhang Z G, Peng Y P, Mao Y L *et al.* *Corrosion Science*[J], 2012, 55: 187
- [34] Dai J J, Li S Y, Zhang H X *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 344: 479
- [35] Feng Y Q, Feng K, Yao C W *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2019, 50(7): 3414
- [36] Feng Y Q, Feng K, Yao C W *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 181: 107 959
- [37] Aghili S E, Shamanian M, Najafabadi R A *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(2): 1668
- [38] Durdu S, Deniz Ö F, Kutbay I *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 551: 422
- [39] Jurczyk K, Niespodziana K, Jurczyk M U *et al.* *Materials & Design*[J], 2011, 32(5): 2554
- [40] Zheng M, Fan D, Li X K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489(1): 211
- [41] Li H C, Wang D G, Chen C Z *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2015, 127: 15
- [42] Liu X Y, Ding C X, Chu P K. *Biomaterials*[J], 2004, 25(10): 1755
- [43] Chen T, Li W P, Liu D F *et al.* *Ceramics International*[J], 2021, 47(1): 755
- [44] Meng Q W, Geng L, Ni D R. *Materials Letters*[J], 2005, 59(22): 2774
- [45] Zhang Y L, Li J, Jiang Y Q *et al.* *Materials Research*

- Express*[J], 2020, 7(1): 16 587
- [46] Li Y X, Su K Q, Bai P K *et al.* *Metals and Materials International*[J], 2019, 25(5): 1366
- [47] Lou L Y, Zhang Y, Jia Y J *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 392: 125 697
- [48] Carrullo J C Z, Falcón J C P, Borrás V A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 358: 114
- [49] Wu H, Liang L X, Lan X D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 507: 145 104
- [50] Kuo T Y, Chien C S, Liu C W *et al.* *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*[J], 2018, 233(2): 157
- [51] Zhang S W, Liu Q B, Li L *et al.* *Materials Science and Engineering C*[J], 2018, 93: 1027
- [52] Li K Q, Li T, Ma M *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2021, 142: 107 161
- [53] Chen L Y, Zhao Y, Guan C *et al.* *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2021, 115: 2581
- [54] Farahmand P, Liu S, Zhang Z *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(10): 15 421
- [55] Zhang Shuangyin(张霜银), Lin Xin(林鑫), Chen Jing(陈静) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(5): 774
- [56] Tao Y F, Li J, Lv Y H *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2017, 97: 379
- [57] Chen Y X, Wu D J, Ma G Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 228: 452
- [58] Fu Q, Liu Q B, Li L *et al.* *Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials*[J], 2020, 18: 1
- [59] Wang K M, Du D, Liu G *et al.* *Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2019, 24(5): 517
- [60] Liu X B, Yu R L. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2007, 101(2-3): 448
- [61] Liang J, Yin X Y, Lin Z Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 409
- [62] Weng F, Yu H J, Chen C Z *et al.* *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2016, 31(11): 1461
- [63] Ye F X, Shao W X, Ye X C *et al.* *Journal of Chemistry*[J], 2020, 2020(8): 1
- [64] Shu D, Dai S C, Wang G *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(5): 11 111
- [65] Zhang T G, Zhuang H F, Zhang Q *et al.* *Ceramics International*[J], 2020, 46(9): 13 711
- [66] Weng F, Yu H J, Chen C Z *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 650: 178
- [67] Singh J, Chatha S S, Singh H. *Ceramics International*[J], 2021, 47(7): 9143
- [68] Geng Y Y, McCarthy É, Brabazon D *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 398: 126 085
- [69] Liang J, Yin X Y, Lin Z Y *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 176: 109 305
- [70] Fu Q, Liu Q B, Li L *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*[J], 2020, 108(5): 2099
- [71] Zhao Y T, Lu M Y, Fan Z Q *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2020, 531: 147 212
- [72] Xu M M, Tang J C, Ye N *et al.* *Materials Research Express*[J], 2020, 6(12): 1265k2
- [73] Zhao Y, Guan C, Chen L Y *et al.* *Optik*[J], 2020, 223: 165 447
- [74] Liu Y L, Wang G, Zeng D C. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2020, 28(6): 65 004
- [75] Mahamood R M, Akinlabi E T, Shukla M *et al.* *Materials & Design*[J], 2013, 50: 656
- [76] Sui X M, Lu J, Hu J *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2020, 131: 106 428
- [77] Zhao Ning, Tao Li, Guo Hui. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(8): 2092
- [78] Zang C L, Zhou T, Zhou H *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2018, 106: 299
- [79] Wirth F, Wegener K. *Additive Manufacturing*[J], 2018, 22: 307
- [80] Kochergina T A, Aleshkina S S, Khudyakov M M *et al.* *Quantum Electronics*[J], 2018, 48(8): 733
- [81] Yi X Y, Sun K S, Sun B *et al.* *Materials Characterization*[J], 2020, 168: 110 534
- [82] Yu X, Lin G T, Zhang Z H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 843: 155 916
- [83] Bahiraei M, Mazaheri Y, Sheikhi M *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 834: 155 080
- [84] Wang Y L, Li C, Jiang F L *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(10): 106 563
- [85] Zhang N, Liu W W, Deng D W *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2018, 108: 247

Research and Prospect of Laser Cladding Technology on Titanium Alloy Surface

Xie Faqin¹, He Peng¹, Wu Xiangqing¹, Liang Minghui¹, Wang Shaoqing¹, Li Zheng², Zhou Kai^{1,3}

(1. School of Civil Aviation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. National Key Laboratory of Special Technology on UAV, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710065, China)

(3. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Based on laser cladding technology of titanium alloy surface, the research progress of functional coatings with good wear resistance, corrosion resistance, high temperature oxidation resistance and biological activity was reviewed. And the law of material selection and strengthening mechanism of cladding layer were analyzed. The advantages and necessity of laser cladding biomimetic coupling unit and multifunctional coating were discussed. Aiming at the causes of major defects such as cracks and pores in the cladding layer, improvement measures such as preheating the substrate, post-treatment, adjusting process parameters and preparing gradient coatings were proposed. Meanwhile, the future application and development trend of laser cladding technology on titanium alloy surface were prospected in order to promote the innovation and development of this surface coating technology and provide new ideas for the preparation of high quality, high efficiency and low cost new cladding coating.

Key words: titanium alloy; laser cladding; bionic coating; research perspective

Corresponding author: Wu Xiangqing, Ph. D., Associate Professor, School of Civil Aviation, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-88492344, E-mail: wxqwsy@nwpu.edu.cn