

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2013.01.003

浅谈激光表面处理技术及应用

王洪奎

(天津自行车三厂,天津 300163)

摘要: 激光是高能束加工的新型能源之一。激光加工技术具有清洁、环保、高效及易于实现自动化的优点,应用十分广泛。介绍了激光技术在电镀、化学镀、气相沉积、材料表面改性及精饰加工中的应用,简要分析了激光表面处理加工的特点及存在的问题,指出激光在表面工程技术领域应用的广阔前景。

关键词: 激光束; 电镀; 化学镀; 气相沉积; 材料改性; 表面精饰; 加工应用

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** B

Discussion on the Applications of Laser Surface Treatment Technology

WANG Hong-kui

(Tianjin Bicycle Factory No. 3, Tianjin 300163, China)

Abstract: Laser is one of the new energy using for high energy density beam process. Laser processing technology possesses a very wide range application since its advantages in clean, environmental friendly, high efficient and easy to automate. In this paper, the applications of laser technology in electroplating, electroless plating, vapor deposition, surface modification and finishing of materials were introduced. The characteristics as well as the existing problems of laser processing technology were analyzed briefly, and the broad prospects of laser in the field of surface engineering technology were also pointed out.

Keywords: laser beam; electroplating; electroless plating; vapor deposition; material modification; surface finishing; processing applications

引言

激光是人类在20世纪继原子能、计算机和半导体之后的又一重大发明。激光是一种受激辐射相干光源,其形成是在一定条件下,光电磁场和激光工作物质相互作用,以及光学谐振的选模作用的结果^[1],是清洁、环保的新型能源。激光加工技术由于具有传统加工方法无可比拟的优点^[2],受到世界工业发达国家的重视,我国的激光应用研究开始于20世纪60年代。半个多世纪以来,这门具有多种

优点和发展潜力的新兴技术,已成功地应用在医学、军事、通讯、印刷、微电子、农业育种及基础科学研究等方面,提高了制造业的加工水平和产品性能,影响并改善着人们的生活。在表面处理技术领域,将激光技术与传统加工技术相结合的应用成果也呈现逐步上升的趋势,突出地表现在激光增强电镀、激光增强诱导化学镀、激光气相沉积、激光材料改性及激光表面精饰等方面,本文拟对这些应用技术做简要介绍。

收稿日期: 2012-07-18

1 激光强化沉积技术

1.1 激光增强电镀

1978年,美国IBM公司首先把激光引入电镀技术中。研究发现,将微米级激光束照射电沉积过程的阴极表面,可以提高金属的沉积速度。之后,美国、德国及日本等国家的研究者又陆续将喷射强化电镀技术和激光脉冲技术结合起来,在电镀生产中应用并发表专利,逐渐形成了一种新的激光增强电镀技术^[1-2]。

激光增强电镀技术具有以下特点:1) 沉积速度快。激光增强电镀将电解液与激光束同步射向阴极表面,使电沉积过程的传质速度大幅提高,缩小了阴极表面扩散层厚度,镀层沉积速度超过常规电镀。如激光电镀时,镀铜 $10\mu\text{m/s}$ 、镀金 $1\mu\text{m/s}$,激光喷射电镀时,镀铜 $50\mu\text{m/s}$ 、镀金 $10\mu\text{m/s}$ ^[3-4]。2) 激光束能提高电沉积过程中晶核生成速度,使镀层结晶更细微致密,提高了镀层的力学性能。3) 激光束的局部热效应可以进一步净化阴极表面,增强镀层与基体的结合力。4) 由于激光束的强聚焦能力,可以实现用计算机控制激光束的运动轨迹,得到复杂图形的无屏蔽镀层。上述特点使传统电镀的加工水平和镀层性能得到了提高。

在45钢表面进行激光强化镀镍,与普通镀镍相比,镀层硬度提高200HV,耐磨性能提高1.5倍,镀层残余应力降低200MPa,镀层与基体结合强度很高^[5]。有研究显示,在常温及无搅拌情况下,采用 CO_2 激光,功率密度为 200kW/m^2 , J_k 为 1A/dm^2 , t 为1min,镍镀层沉积速度为 4.25nm/s ,表面 R_a 由 $0.37\mu\text{m}$ 变为 $0.14\mu\text{m}$,镀层平整,结晶细致,抗蚀能力得到了提高^[6]。此外,把激光强化应用在纳米微粒复合电刷镀技术中,能提高纳米微粒在镀层中的质量分数,降低镀层的应力,使镀层具有更好的理化特性和机械性能^[7]。

应用激光技术实现无屏蔽、无接触式的局部电镀,实现了对传统电镀工艺的突破。在微电子元件、电脑元件及大规模集成电路制造和维修中意义重大。目前,应用激光电镀技术已经能在各种基体材料上无掩膜屏蔽镀覆良好的铜、金、镍及铂等局部镀层,代替了传统加工时需要局部屏蔽或全部镀覆后再刻蚀掉非工作面的加工方法,为微电子制造开辟了一条经济、有效和便捷的加工途径^[8-12]。

1.2 激光增强诱导化学镀

化学镀是在无电流通过的情况下,金属离子在还原剂作用下通过氧化还原反应在具有催化剂的金属或非金属表面获得沉积层的方法。利用激光的热效应和光效应可以增强和激发化学镀的过程。激光增强诱导化学镀除了具备激光电镀的特点外,还有以下优点:1) 使化学镀在较低的温度下进行,节省能源。2) 延长化学镀液的使用寿命,增加镀液工作周期。3) 工艺简便易行,镀层均匀,装饰性好,孔隙率低。

利用激光增强诱导化学镀在普通陶瓷基体上沉积镍,与普通化学镀相比,激光诱导化学镀的沉积速度提高了两个数量级,镀层表面平滑、结晶颗粒规则致密^[13]。某专利^[14]公开了一项利用激光诱导进行选择化学镀的方法。该方法是在非金属基体上光涂布聚乙烯吡咯酮-银胶,然后采用激光辐射,辐射区的胶体银离子被还原嵌入基体中,再将未辐射区的胶体银离子洗掉,得到嵌有图形的银离子基体,然后进行化学镀铜、镍或银,得到微米级图形化的镀层,线条分辨率达 $25\mu\text{m}$,镀层 δ 为 $2\mu\text{m}$,附着力符合GB4677.7-84国家标准。

1.3 激光气相沉积

气相沉积是制造各种功能薄膜的技术。按成膜原理可分为物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。传统的PVD技术是使用真空蒸发或溅射,使镀膜材料汽化在基体表面成膜,加工的基本环节是将靶材汽化、输送和成膜。采用激光束照射蒸镀材料,激光高能量使蒸镀材料汽化,然后在基体上成膜就是激光物理气相沉积技术(LPVD)。由于激光具有的高能量,能汽化材料的范围很广,包括非导电陶瓷和高熔点材料,形成对PVD技术的强化。目前利用LPVD技术,已从金属膜沉积发展到半导体膜、介质膜、非晶态膜、掺杂膜及超硬质膜的制造^[15-16]。

利用激光对传统化学气相沉积进行强化称为激光化学气相沉积(LCVD),其原理是利用激光能量诱导化学反应,产生游离状原子或分子沉积在基体表面形成薄膜。LCVD技术的优点是低温、选择性好、分辨率高、沉积速度快及不损伤基体等^[17]。举例说,用传统方法在工具钢表面沉积高硬度的TiN薄膜可以大幅提高零件的使用寿命;但由于传统工艺温度高,一般需 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,这将导致基体

退火软化,因此镀膜后必须对零件重新在保护气氛下(防止TiN膜被氧化)淬火及回火,使工艺过程复杂;而应用LCVD技术不会引起基体硬度降低,使工艺过程大为简化。LCVD技术应用在切削工具和磨具制造中,常用的涂层有TiN及TiC,可以大幅提高耐磨性能和抗高温氧化性能。

近年来,应用激光强化气相沉积技术,已成功制造出超硬、耐磨、抗氧化、超导、光敏、磁记录、信息存储、光电转换及吸收太阳能等各种功能涂层,应用在宇航、自动化、微电子制造及核能利用等领域,对现代高端科学技术的发展起着十分重要的作用^[18]。

2 激光材料表面改性

为了满足现代制造业对材料表面各种性能的需要,表面改性技术应运而生且得到不断发展。在各种改性技术中,激光表面改性独具特色。激光束具有高亮度、高单色性和高相干性,功率密度可达 $1\text{PW}/\text{m}^2$,当材料表面受到高能束激光辐射时,吸收光子的能量转化为热量,表面温度升高,在不同温度下,材料表面会出现固态相变、熔化、汽化及等离子现象^[1,19]。经历了迅速升温和急骤冷却的过程之后,会发生晶粒细化和相变硬化,能有效地提高表面硬度、耐磨性、耐腐蚀性及抗疲劳性。

2.1 激光表面淬火

表面淬火是激光用于材料表面加工最早也最成熟的加工技术。激光表面淬火是将聚焦的激光束对零件表面迅速加热,使材料表层快速升温至相变临界温度以上,使内部组织转变为细小的奥氏体组织,而材料内部仍在相变温度以下,保持原有的组织状态。自激冷却后,工件表层获得细致的马氏体组织,从而提高了表面硬度和耐磨性,而零件内部基体没有发生改变,仍然保持原有的强度和韧性。^[19]

为了提高材料表面对激光的吸收率,淬火前要预处理,在需要淬火的部位涂覆高吸收率的涂层,如磷化膜、氧化膜及镀层等。激光淬火功率密度为 $10\text{MW}/\text{m}^2 \sim 1\text{GW}/\text{m}^2$ 。

传统的热处理淬火工艺,在加温、冷却和零件清洗过程中会产生废渣和废液。如盐浴加热中使用的氯化钡、氯化钠、硝酸钾及冷却介质的水、油、熔盐及熔碱等,产生对环境污染的危险物质,并造

成对从业者的危害,激光淬火完全避免了这些情况的发生。此外,由于激光淬火升温快、冷却快,避免了传统热处理工艺容易造成工件变形、开裂和尺寸超差的弊病。对要求变形量小的复杂结构零件,尤其是盲孔、深槽、尖角、微小区域及刀具刃部,处理后可直接使用。激光淬火常用于模具、齿轮及轴类等的表面强化^[19],相对于传统工艺,表面硬度可提高5%~10%,耐磨性能可提高2~5倍。

2.2 激光表面合金化

表面合金化的目的是使材料表面获得各种合金材料的优越性能,这是节约贵重金属、提高产品零件性价比的有效途径。使材料表面合金化的方法有电沉积法和热熔法^[20]。激光表面合金化是热熔法,电镀合金镀层和激光表面合金化的工艺特点及合金层结构可谓各有千秋,呈现出不同的品貌。

用电镀法制备合金镀层的历史已经很久了。研究过的合金镀层有200多种,但应用于工业生产的只有十分之一左右。电镀合金层较薄,一般在 $100\mu\text{m}$ 以下,镀层与基体的结合力受电沉积过程,包括前处理中诸多因素的影响。合金镀层是非平衡状态下的金相组织,甚至形成非晶态组织。在不同工艺条件下电沉积同一组成的合金,其金相组织也可能不同,这是因为电镀液工作温度通常在 100°C 以下,远低于金属的熔点。而且,镀液成分、温度和电流密度等工艺条件也会对镀层组织结构产生影响。镀层中可能有金属间化合物,还可能出现固溶体的组成区域扩散等^[21]。电镀法的优势在于可以制备熔点相差较大及性能优异的非晶合金层,是热熔法所不及的。

激光表面合金化是在高温状态下形成的。加工过程首先是将欲添加的合金成分通过电镀、热喷涂或气相沉积等方式涂覆于基体表面;也可以采用气体将合金成分的细粉直接喷射在基体表面,然后进行激光束扫描,功率密度为 $100\text{MW}/\text{m}^2 \sim 10\text{GW}/\text{m}^2$,利用高温将合金材料熔化,冷却后形成了合金表面。很明显,这与电镀合金镀层不同。激光表面合金化生成的合金层是在高温熔融状态下形成的共熔体,合金层组织结构为平衡的金相组织,合金层与基体间呈纯粹的冶金结合,有极强的结合力。此外,激光表面合金化制备的合金层种类更宽泛,熔池深度可达 $0.5 \sim 2.0\text{mm}$,材料表面耐磨性能和耐腐蚀性能更为优异。20钢加入Ni和WC

粉末进行表面合金化处理,耐磨性可提高5倍以上。45钢表面加入Cr和C元素进行激光表面合金化获得的表层合金,可生成类似不锈钢材料的表面,在15% HNO₃溶液中浸泡3h仍保持良好的金属光泽^[22]。

2.3 激光熔覆

激光熔覆是利用高能激光束把与基体不同成分和性能的被覆材料与基体表层迅速熔化,在基体表面形成很薄的熔覆层的加工方法。施加的激光束功率密度为100 MW/m²~10 GW/m²,处理深度为0.2~5.0 mm。与激光表面合金化不同的是形成合金时,基体对表层合金的稀释率要小。稀释率是指在熔覆过程中,基体材料混入熔覆的合金成分而发生的改变,用基体材料占熔覆层的质量分数表示,激光熔覆一般小于8%。熔覆材料多为镍基、铁基、钴基和金属陶瓷等粉状物质,根据被加工零件对耐磨、耐热及耐腐蚀性的不同要求做适当选择。熔覆材料可以热喷涂或粘结方式预先置于加工部位,也可采取同步送料,在激光束照射时将定量的熔覆材料加热后落入零件表面的加工部位,熔覆后零件表面迅速冷却,造成熔覆层很薄,最小 δ 仅为62.5 μm ,热影响深度0.25~12.70 mm,组织极为细致和致密,甚至形成亚稳相、非晶态和超弥散组织^[23]。熔覆层具有低稀释率、低孔隙率及微裂纹,与基体形成优异的冶金结合。

激光熔覆的主要目的是在廉价金属表面获得高性能的合金,降低制造成本,提高零件耐磨、耐腐蚀及耐高温氧化等综合性能^[24]。在高温状态下工作的飞机发动机高压叶片,经CO₂激光同步送粉,在氮气环境中进行表面熔覆加工,比传统加工方法减少合金材料用量的50%,并节约加工工时60%以上^[22]。某兵器零件,基体为LY铝合金,采用CO₂激光同步送粉,熔覆材料为 $d=20\sim40\ \mu\text{m}$ 的SiC粉末,氩气保护,在零件表面制备出与基体结合力良好,以SiC颗粒为增强相的铝基金属陶瓷复合熔覆层,硬度为900~1100 HV,耐磨性能显著提高^[25]。

2.4 激光非晶化

激光非晶化又称激光熔凝,是利用高能激光束扫描辐射,功率密度为100 GW/m²~1 TW/m²,使零件表面镀层快速熔化,并以100 k°C/s以上快速冷却

至结晶温度以下,使熔融状态来不及结晶、同时抑制熔体外延长大,处于无序状态形成非晶体,表面形成超细的微观组织,材料的微观裂纹熔合,成分偏析消除,形成类似玻璃状的硬化层,故有“金属玻璃”之称。非晶化处理一般不需要预置吸光物质,只需要被加工表面有一定的粗糙度即可进行加工。激光非晶化处理多用于铸铁和铸造合金材料的改性,处理后的表面容易生成钝化膜,临界钝化电流密度降低,减少材料受电化学腐蚀倾向,提高了耐腐蚀疲劳性能。

含粗颗粒初生硅 $d=60\ \mu\text{m}$ 的铸造铝硅合金,基体为Al-Si共晶体,经适当熔凝处理后,得到均匀的 $d=1\sim4\ \mu\text{m}$ 细硅粒,材料硬度提高。40Cr钢经熔凝处理后,旋转弯曲腐蚀疲劳寿命提高3~8倍^[22]。

值得一提的是以往非晶化处理是在基体材料表面形成非晶态薄膜。近年来,国内外科学家致力于研发制造比塑料易塑、比不锈钢更刚的真正意义上的“金属玻璃”功能材料。这种非晶态合金有超高比强度、大弹性变形和低热膨胀系数的特点,用于卫星太阳能电池阵及空间探测器的伸展机构制作。20 cm螺旋状的盘压伸杆打开后能达到2 m高度^[26]。

3 激光表面精饰加工

利用高能激光束对材料表面进行局部照射,材料表层因受热迅速发生汽化或物理和化学变化,露出深一层或导致颜色改变,出现不宜退掉的明显痕迹,或通过激光热效应烧掉表层物质,利用这一现象,可以在材料表面刻蚀出各种文字、线条及图形等。激光刻蚀可以代替化学腐蚀、机械刻蚀及电火花加工^[27]。其特点是适用范围广,几乎可以适用于所有材料的表面精饰加工;加工过程为非接触式,无毒无污染发生;精饰图形牢固、耐磨损,长时间保持无变色;精度高,线条可达到微米级,装饰效果极强。如在镀铬层 $\delta=20\ \mu\text{m}$ 的板上采用脉冲激光刻蚀,使铬层发生均匀汽化,刻蚀出的线条连贯均匀,线宽75~80 μm 。在太阳能电池硅片制造中,用激光刻蚀可以加工 $d=0.1\ \text{mm}$ 的圆孔^[28]。

近年来,利用微机控制图形软件和激光刻蚀技术相结合进行各种文字、商标、条形码及复杂图形的表面刻蚀加工,已作为防伪技术应用在各类名优产品上。

4 结束语

激光表面处理技术具有独特的优点。激光加工为非接触形式,被加工件变形小,生产效率高,易于实现自动化生产,是对传统加工方法的有力挑战。应用激光表面处理技术,可以大量节约贵重材料及能源,使材料表面获得各种优异的力学性能及电化学性能,为现代制造业的优质、高产和清洁生产拓展了一条新路。

目前,应用激光的表面处理工程技术存在的问题是:1)激光加工设备一般由激光器、导光系统、控制系统及辅助系统组成,一次性投资较大,影响了它的普及和应用广泛性。2)激光加工特别适合成批量的生产,在单件和小批量生产中应用存在风险,加工成本相对较高。3)激光表面处理技术只有部分应用于工业生产,有些尚处于研究开发阶段。

为推进激光表面处理工程技术的发展,要深入开展对激光加工机理的研究,提出并逐步健全激光表面加工的数学模型,预测加工过程中的影响因素和实现工艺参数的最优化,实现经济效益的最大化。此外,还要造就一批具备光学、材料学、电化学及机械加工工艺学等专业知识的复合型人才,推动激光表面处理技术的研发和实际应用。

21世纪人类进入了低碳时代,环境保护和清洁生产意识不断增强。激光,这支科技园中的奇葩,必将更加绚丽多姿。激光表面处理技术的应用前景将更广阔。

参考文献

- [1] 梁志杰. 现代表面镀覆技术[M]. 北京: 国防出版社, 2010: 290-291.
- [2] 曹晓明, 温鸣, 杜安. 现代金属表面合金化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 327-330.
- [3] 郭鹤桐. 电镀科技的新进展[J]. 中国表面工程, 1996(4): 4-7.
- [4] 杨绮琴, 董叶翔. 激光电镀和激光刻蚀[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(2): 47-50.
- [5] 梁志杰, 闫涛. 激光强化电沉积技术研究[C]//天津市电镀工程学会第十届年会论文集. 天津: 天津电镀工程学会, 2006: 44-47.
- [6] 钟晓萍, 伍学高. 激光强化电镀镍的研究[J]. 表面技术, 1994, 23(3): 108-111.
- [7] 闫涛, 梁志杰. 激光强化电刷镀纳米 Al_2O_3/Ni 复合镀层的耐磨性[J]. 装甲兵工程学院学报, 2007, (5): 52-54.
- [8] 姚素薇, 张国庆, 郭鹤桐, 等. 铜在 P-Si 上激光诱导电沉积过程的研究[J]. 物理化学学报, 1995, 11(8): 730-733.
- [9] 叶匀分, 王建, 王德荣, 等. 激光强化喷射技术在不锈钢上直接局部电沉积金[J]. 电镀与环保, 1997, 17(6): 1-3.
- [10] 袁加勇. 激光增强电镀的研究[J]. 红外与激光技术, 1986, (3): 20-24.
- [11] 王素琴, 王军, 常慰祖. 激光强化电镀金工艺[J]. 材料保护, 1996, 29(7): 14-16.
- [12] 张国庆, 姚素薇, 刘冰, 等. 半导体硅上激光诱导选择性电镀铜[J]. 应用化学, 1997, 14(1): 33-36.
- [13] 黄妙良, 林煜, 林建民. 陶瓷表面激光诱导局域化学镀覆金属镍的研究[J]. 激光杂志, 2000, 21(6): 42-43.
- [14] 上海交通大学. 激光诱导化学镀的方法: 中国, 200510110437 [P]. 2006-05-17
- [15] 马捷, 翟乐恒, 徐信夫. 激光物理气象沉积 Al_2O_3 薄膜[J]. 北京工业大学学报, 1998, 24(03): 4-6.
- [16] 张荫起. 用激光物理气相沉积法制成超硬质膜[J]. 材料导报, 1991, 5(5): 21-22.
- [17] 葛柏青, 王豫. 激光诱导化学气相沉积制模技术[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2004, 21(1): 7-10.
- [18] 张种平, 邓辉球, 刘晓芝, 等. 激光化学气相沉积法制备 TiO_2 薄膜[J]. 激光与光电子学进展, 2007, 44(8): 57-61.
- [19] 徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术[M]. 第二版. 北京: 国防工业出版社, 2010: 127-129, 260-261.
- [20] 《表面处理工艺手册》编审委员会. 表面处理工艺手册[M]. 上海: 科学技术出版社, 1991: 179.
- [21] 覃奇贤, 郭鹤桐, 刘淑兰, 等. 电镀原理与工艺[M]. 第二版. 天津: 科学技术出版社, 1993: 232-234.
- [22] 郦振声, 杨明安. 现代表面工程技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 440-443, 450-454.
- [23] 王新洪, 邹增大, 曲仕尧. 表面熔融凝固强化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 260, 321-322.
- [24] 徐晓丹, 牛成. 激光熔覆技术制备新型 Al-TiC 复合涂层的研究[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(4): 10-12.
- [25] 宣天鹏. 材料表面功能镀覆层及其应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008: 503.
- [26] 李斌. 最新发现与创新[N]. 科技日报, 2011-08-08(1).
- [27] 杨丁. 金属刻蚀工艺及实例[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 107-109.
- [28] 王宏杰, 郭文刚, 董兆辉, 等. 激光刻蚀技术的应用[J]. 红外与激光工程, 2004, 33(5): 469-472.