

文章编号: 0258-7025(2008)11-1698-12

# 激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展

王东生<sup>1,2</sup> 田宗军<sup>1,2</sup> 沈理达<sup>2</sup> 刘志东<sup>1,2</sup> 黄因慧<sup>1,2</sup>

(南京航空航天大学<sup>1</sup> 江苏省精密与微细制造技术重点实验室;<sup>2</sup> 南京航空航天大学机电学院, 江苏 南京 210016)

**摘要** 激光表面熔覆制备纳米结构涂层是一种新型的纳米表面涂层技术。综述了国内外近年来激光熔覆制备纳米结构涂层的研究进展。从熔覆对象的角度介绍了激光熔覆制备纳米结构涂层的主要技术, 熔覆对象可分为纳米粉末和预制纳米结构涂层。而纳米粉末主要有纯纳米粉末、纳米/微米混合粉末和构造纳米粉末等; 预制纳米结构涂层可分为热喷涂纳米结构涂层、纳米复合镀层以及溶胶-凝胶(sol-gel)纳米结构涂层等。阐述了激光熔覆制备纳米结构涂层存在的主要问题, 并提出了当前的主要发展趋势: 激光熔覆原位生成纳米结构涂层、激光熔覆纳米/微米构造复合粉末以及激光熔覆制备纳米结构涂层过程的数值模拟等。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 纳米结构涂层; 研究进展

中图分类号 TG 156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20083511.1698

## Research Development of Nanostructured Coatings Prepared by Laser Cladding

Wang Dongsheng<sup>1,2</sup> Tian Zongjun<sup>1,2</sup> Shen Lida<sup>2</sup> Liu Zhidong<sup>1,2</sup> Huang Yinhui<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology,  
<sup>2</sup>College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,  
Nanjing, Jiangsu 210016, China

**Abstract** Laser cladding is a new type of technology to prepare nanostructured coatings. The present situation of domestic and foreign researches of laser cladding nanostructured coatings is reviewed, and the works of our group are also introduced. The main technologies to fabricate nanostructured coatings are introduced according to the different cladding samples, which can be divided into nano-particles and prefabricated nanostructured coatings. In terms of nano-particles, there are pure nano-particles, nanometer and micrometer composite particles, and reconstructed nano-particles etc. In terms of prefabricated nanostructured coatings, there are thermal-sprayed nanostructured coatings, nano-composite plating coatings, and sol-gel nanostructured coatings etc. The existent problems of the nanostructured coatings prepared by laser cladding are presented. The development prospects of this preparation technology, such as in-situ synthesis of nanostructured coatings, laser cladding nanometer and micrometer composite particles, and numerical simulation of the laser cladding process are also discussed.

**Key words** laser technique; laser cladding; nanostructured coating; research development

## 1 引言

表面工程是指经表面预处理后, 通过表面涂覆、表面改性或多种表面工程技术复合处理, 改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状态等, 以获得所需要表面性能的系统工

程<sup>[1]</sup>。表面工程是 21 世纪工业发展的关键技术之一, 它是先进制造技术的重要组成部分, 同时又为先进制造技术的发展提供了技术支撑。

纳米材料由于其结构的特殊性, 具有一般材料难以获得的优异性能, 为表面涂层性能的提高提供

收稿日期: 2008-05-27; 收到修改稿日期: 2008-07-09

基金项目: 国家自然科学基金(59975046, 50175053, 50305010); 江苏省自然科学基金重点项目(BK2004005)资助项目。

作者简介: 王东生(1978-), 男, 江苏人, 博士研究生, 主要从事激光加工技术以及表面改性技术的研究。

E-mail: wangds@nuaa.edu.cn

导师简介: 黄因慧(1945-), 男, 福建人, 教授, 博士生导师, 主要从事特种加工技术、激光快速成型技术、纳米材料在机械工程的应用等研究。E-mail: hyhlib@nuaa.edu.cn

了有利的条件。研究表明,与传统涂层相比,纳米结构涂层在强度、韧性、抗蚀、耐磨、热障、抗热疲劳等方面有显著改善<sup>[2,3]</sup>。将纳米粉体与表面工程技术相结合,制备含有纳米结构的表面复合涂层,可使表面的力学、物理和化学性能得到改善,赋予表面新的功能,达到材料表面改性 with 功能化相结合的目的。2000年,徐滨士等<sup>[4]</sup>提出了“纳米表面工程”的概念。现在纳米结构及纳米改性涂层的制备已成为国内外研究的热点,主要有纳米热喷涂技术<sup>[5,6]</sup>、纳米复合镀层技术<sup>[7,8]</sup>、溶胶-凝胶法(sol-gel)<sup>[9,10]</sup>、气相沉积法<sup>[11,12]</sup>和磁控溅射等。

激光熔覆技术<sup>[13~16]</sup>是新兴的激光技术与金属热处理相结合的产物,是在材料表面施加极高的能量,使之发生物理化学变化,从而显著地改变材料的表面硬度、耐磨性、耐蚀性和高温性能的技术。由于高能量密度产生极快的加热速度、功率输出精确可控和熔覆表面区域的可选择性,激光熔覆技术已引起了广泛的关注。将其应用于纳米结构涂层制备,有利于目前纳米结构涂层制备中材料晶粒过度生长、致密度不高等问题的解决,从而获得良好纳米结构的涂层;另外,纳米颗粒的弥散强化机制也可使熔覆层具有优异的强韧性从而解决激光熔覆层易开裂的问题<sup>[17,18]</sup>。

根据熔覆对象的不同,激光表面熔覆制备纳米结构涂层主要分为激光熔覆纳米粉末和激光熔覆预制纳米结构涂层。其中,纳米粉末可分为纯纳米粉末<sup>[19~26]</sup>、纳米/微米混合粉末<sup>[27~34]</sup>以及构造纳米粉末<sup>[35~45]</sup>等;而预制纳米结构涂层主要有热喷涂纳米结构涂层<sup>[26,45~53]</sup>、纳米复合镀层<sup>[54~60]</sup>和 sol-gel 纳米结构涂层<sup>[61~64]</sup>等。

本文综述了国内、外激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展,并对其存在的问题及发展趋势进行了探讨。

## 2 激光熔覆纳米粉末

### 2.1 激光熔覆纯纳米粉末

当粉末粒度降低到纳米级范围时,其本身和由它构成的纳米固体主要有如下三个方面的效应,即小尺寸效应、表面与界面效应及量子尺寸效应,并由此派生出大块固体所不具备的许多特殊性质。因此,最初研究者都希望通过纯纳米粉末直接进行激光熔覆制备纳米结构涂层。

姚建华等<sup>[19]</sup>在 2Cr13 不锈钢基体上进行了激光熔覆纳米 WC 粉末的试验。结果表明,采用激光

熔覆纳米 WC 粉末的方法可以得到致密的复合涂层;涂层熔覆区呈现出典型的 Fe 胞状树枝晶和树枝晶间的 Fe-C-W 组织;X 射线衍射(XRD)分析表明,复合涂层主要由 Fe, WC, W<sub>2</sub>C 和 Fe<sub>3</sub>C 几种相组成;涂层的性能测试结果表明,表面硬度为 1750 HV,熔覆层平均硬度为 1200 HV,耐磨损性能比基体提高了 2.5 倍。

张光钧等<sup>[20]</sup>则对铸铝(ZL104)表面激光熔覆纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 涂层的耐磨性进行了研究,结果表明,其相对耐磨性比同样基材表面热喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 涂层有明显改善。按 ASTM G99 及 DIM50324 测试标准,在选定的试验条件下,激光熔覆层的相对磨损体积比热喷涂层减少了 92%。这是激光快速熔覆工艺及引入纳米材料的“纳米效应”的综合作用结果。

本课题组在这方面也开展了一些有益的尝试,分别进行了纳米 SiC<sup>[21,22]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[23,24]</sup> 粉末的激光熔覆(烧结)试验。对 SiC 纳米粉末的熔覆结果表明<sup>[21,22]</sup>,选用合理的工艺参数,利用激光熔覆可以得到质量较好的纳米 SiC 陶瓷涂层,但 SiC 晶粒尺寸有所长大,且熔覆过程中有分解反应,产生纳米 Si 与 C。对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末的激光熔覆结果表明<sup>[23,24]</sup>,在优化的工艺参数下,能制备出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米结构陶瓷涂层,涂层材料内部具有独特的组织结构,晶粒尺寸能保持在原纳米晶粒尺寸范围。另外,也进行了将纳米粉末压制薄片后再进行激光熔覆的尝试,如图 1 所示<sup>[25,26]</sup>。图 1(a)为激光熔覆压制纳米 SiC 粉末薄片的整体形貌,同无预压置激光熔覆层相比,内部孔洞明显减少,有相当多的纳米粒子已经完全重熔形成大晶粒组织的重结晶基体相,同时在基体相内部还存在着许多未完全长大的残存纳米粒子。图 1(b)是重结晶区域的高倍形貌,可以看到重结晶颗粒尺寸大约在几个微米左右,呈现出致密化进行中的特点,纳米粒子重熔长大形成的等轴晶结合在一起,但是大量残余气孔相仍未来得及排出。图 1(c)则是未长大纳米粒子的高倍形貌,在激光作用后,纳米 SiC 粉末快速扩散结合,形成“菜花”状聚集体分布形态,聚集体由大量纳米粒子组成,如图 1(b)中微米级等轴晶的锥形状态。

研究表明,激光熔覆纯纳米粉末制备的纳米结构涂层性能优于常规涂层。然而,由于纳米粉末的表面与界面效应,使得纳米粉末较微米、亚微米粉末更易团聚。因为它们的表面能更大,表面活性更高,因此单个纳米粉末极不稳定,具有强烈的吸附周围

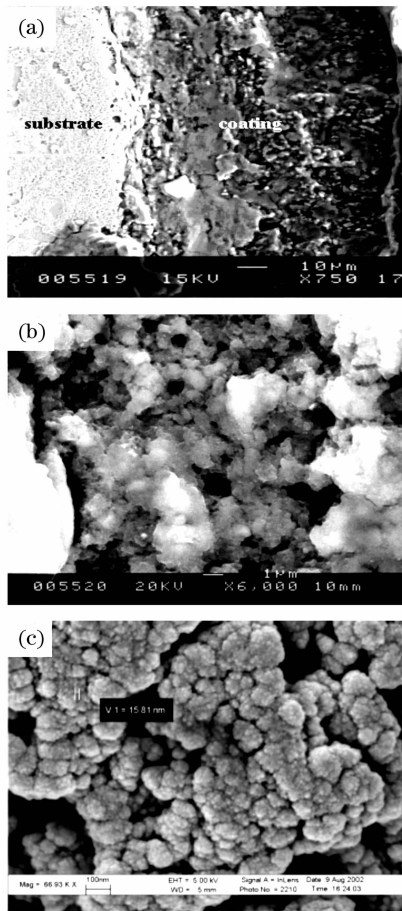


图1 激光熔覆层形貌。(a) 宏观形貌；  
(b) 重结晶区域；(c) 未长大纳米粒子

Fig. 1 Microstructure of the laser clad coatings. (a) macroscopic feature; (b) remelted region; (c) remained nano-particles

粒子而达到稳定的趋势。而且纳米粉末形成的团聚体往往是硬团聚体,因而使得物质的比表面积减小,纳米粒子的优异特性几乎完全丧失,实际实用效果较差<sup>[65]</sup>。这种现象就是目前出现的纳米粉末使用性能并不优异的主要原因。另外纳米粉末材料本身比较疏松,激光熔覆过程中材料内部气体的释放和滞留,都将导致材料内部孔洞的产生及孔洞的不均匀性分布。同时粉末供应不充分和熔覆后体积的收缩也是空洞产生的一个主要原因。激光熔覆过程中还存在纳米粉末易气化、飞溅等问题。这些因素的综合作用使得激光熔覆纯纳米粉末所制备的纳米结构涂层还达不到预期的效果,因此人们又开始尝试通过激光熔覆纳米/微米混合粉末和构造纳米粉末来进一步提高所制备纳米结构涂层的性能。

## 2.2 激光熔覆纳米/微米混合粉末

安徽工业大学激光加工研究中心在激光熔覆纳米/微米混合粉末制备纳米结构涂层方面开展了较

多的研究工作。李明喜等人研究了添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[27~29]</sup>,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[30]</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>[31,32]</sup>,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ <sup>[33]</sup> 粉末对激光熔覆钴/镍基合金粉末组织结构和性能的影响。研究表明,加入纳米粉末的复合材料熔覆层中,凝固组织一次枝晶间距均得到细化,凝固组织由细长的柱状枝晶转变为较短的树枝晶(如图 2(a)、(b)<sup>[27]</sup>所示);所加入的纳米增强颗粒较均匀地分布于熔覆层中,但从熔覆层的透射电镜(TEM)照片(图 2(c))<sup>[27]</sup>可见仍存在较明显的团聚现象;纳米颗粒的加入促进了向平衡相  $\epsilon$ -Co 的转变,且有新相形成( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ),亚结构由位错转变为层错;发现  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  与  $\gamma$ -Co 晶格错配度很小。熔覆层的硬度、耐磨性和高温抗氧化性能试验表明,加入纳米粉末后涂层性能有显著的提高,但纳米粉末加入有一个最佳量。加入量较少时,纳米颗粒增强相较少,影响其性能的提高;而加入量过高反而使其性能降低,其主要原因是过量的纳米粒子进一步加剧其团聚,限制

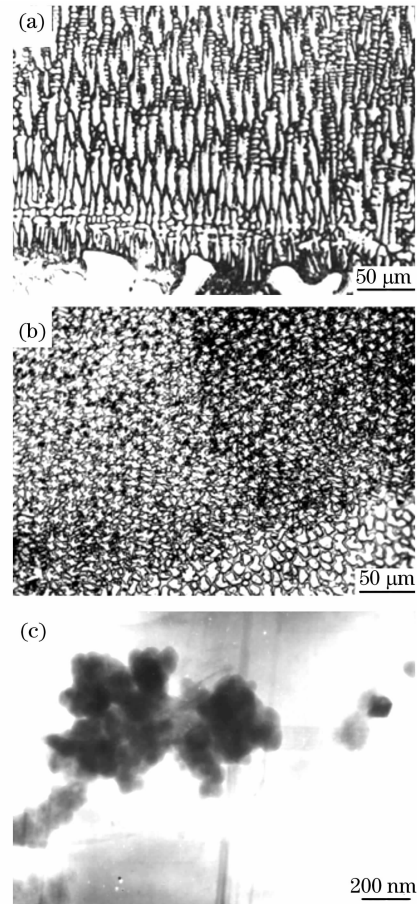


图2 激光熔覆层组织。(a) 未添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  
(b) 添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; (c) 团聚纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末

Fig. 2 Microstructure of the laser cladding composite coatings (a) without nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) with nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (c) agglomeration of nano particles

了纳米颗粒增强的效果。

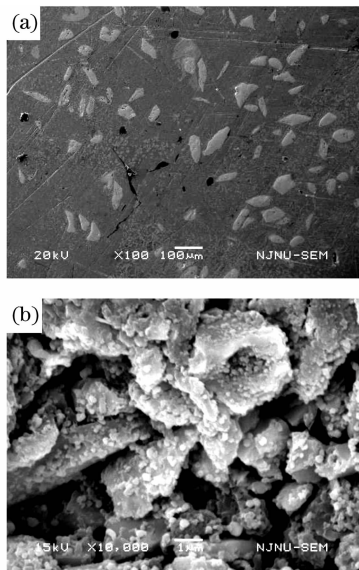


图3 激光熔覆复合涂层组织形貌。(a) 低倍;(b) 高倍  
Fig.3 Microstructure of the laser cladding composite coating.

(a) low magnification; (b) high magnification

本课题组开展了 KGH95 镍基合金, Ni 包 WC 和纳米 SiC 混合粉末的激光熔覆试验研究<sup>[34]</sup>, 微观组织分析表明, SiC 纳米粒子一部分弥散在粘结相镍基合金中, WC 微米颗粒在高比能量的激光作用下, 被进一步细化和分散在粘结相中。在激光熔覆条件下, 形成了微纳米结构的复合陶瓷材料, 图3为相应的微观组织结构<sup>[34]</sup>, 从图3(b)可以比较清晰地看出纳米粒子分布特点, 即纳米 SiC 陶瓷粒子还没有完成烧结长大, 但是会部分团聚集中在基体相粗大晶粒表面, 形成纳米增强相组织。

由于纳米/微米混合粉末是把一定配比的纳米和微米粉末通过机械或手工的方法混合而成, 很难把纳米粉末完全分散开, 因此解决纳米粉末团聚以及避免其在激光熔覆过程中过度长大是现在急需解决的问题。

### 2.3 激光熔覆构造纳米粉末

对纳米粉末进行重构或进行改性, 一方面可以有效地解决纳米粉末团聚问题, 另一方面重构或改性的纳米粉末尺寸较大, 可以减轻激光熔覆过程中纳米粉末气化、飞溅等问题, 因此通过对纳米粉末进行重构或改性, 然后再进行激光熔覆制备纳米结构成为现阶段的研究热点<sup>[35~45]</sup>。

姚建华等<sup>[35]</sup>进行了 2Cr13 不锈钢表面激光熔覆镍包纳米氧化铝的试验。研究表明, 激光熔覆可获得致密的 Fe-Ni(Cr) 合金和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子复合涂层。其中, 纳米氧化铝粒子弥散分布在微细合金晶

粒之间, 并与合金晶粒一起形成了胞状树枝晶结构。纳米氧化铝粒子的加入增加了基质金属的成核率, 起到了细晶强化以及弥散强化的作用, 使得复合涂层的机械性能大幅度提高。复合涂层的平均硬度为 700 HV<sub>0.2</sub>, 比基体提高了 1.5 倍, 耐磨损性能比淬火态基体提高了 1.25 倍。而居毅等<sup>[36]</sup>研究了激光熔覆镍包纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强复合涂层的摩擦磨损性能, 结果表明, 经激光熔覆处理制备的镍包纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层的耐磨性能显著提高, 磨损质量损失降低 38%, 摩擦系数降低 40%; 复合涂层中纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的配比对其耐磨性影响显著, 高配比涂层具有较好的耐磨性, 而摩擦系数与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配比的关系不大。

王慧萍等<sup>[37,38]</sup>则对经造粒组装的钴包纳米 WC 和 F102 镍基合金混合粉末进行了激光熔覆, 研究了复合涂层的显微组织、成分、物相及结合强度。结果表明, 涂层的显微组织为涂层中镶嵌着大量与 Ni 基合金结合良好的 WC/Co 颗粒, 其中在原子力显微镜下可见相当数量的粒度 ≤ 100 nm 的纳米颗粒。涂层的结合强度比传统热喷涂提高了 2.3 倍。涂层中纳米 WC/Co 在激光熔覆中的纳米效应起着重要作用。

本课题组也开展了类似的研究工作, 最初采用乳液聚合方法改性纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子<sup>[39~43]</sup>, 通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 及 TEM 等检测手段观察到复合粒子具备以纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为核、以聚苯乙烯 (PS) 为壳的核-壳式复合粒子, 而且包覆层厚度大约为 10~20 nm (如图4所示)<sup>[39]</sup>, 并对改性纳米复合粒子和 PS 混合粉末进行了激光熔覆试验。重点研究了纳米粒子在激光作用下的行为特征, PS/纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末的熔凝过程和致密化机制, 工艺参数及激光能量密度对制备质量的影响规律, 试件的微观形貌和主要机械力学性能等。最近又对纳米陶瓷团聚体粉末进行了激光熔覆试验研究<sup>[44,45]</sup>, 结果表明, 在一定的激光参数条件下, 可以获得一定比例的纳米颗粒熔化后重结晶得到的基体相和未完全熔化的纳米颗粒嵌入相组成的特殊两相结构的纳米结构涂层, 图5为原始纳米陶瓷团聚体粉末和相应的激光熔覆试样横截面组织形貌。其中 F 区 (fully melted region) 表示由纳米颗粒完全熔化后重结晶得到的基体相, P 区 (partially melted region) 表示未完全熔化的纳米颗粒嵌入相, 经过激光熔覆的高温作用后, 未完全熔化的纳米颗粒有一定长大但仍保持在纳米尺度, 同时致密性与原纳米团聚体粉末

相比有所提高。

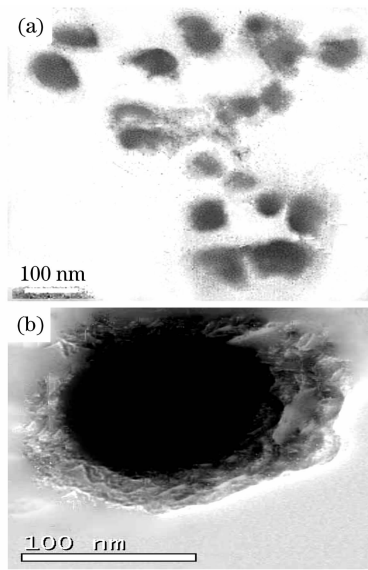


图 4 改性纳米复合粒子的 TEM 照片

(a) 复合粒子; (b) 单个复合粒子

Fig. 4 TEM images of the modified composite nanoparticles.

(a) composite particles; (b) single composite particle

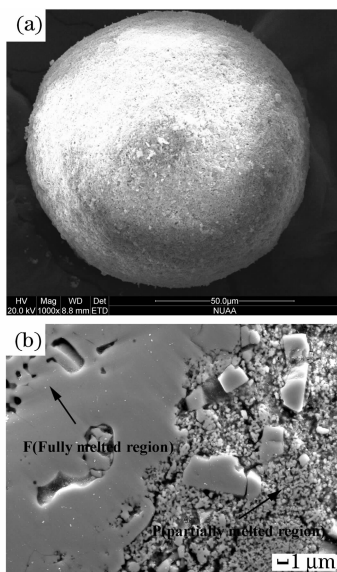


图 5 (a) 原始纳米陶瓷团聚体粉末形貌;

(b) 激光熔覆纳米结构涂层横截面形貌

Fig. 5 (a) Morphology of as-received nanostructured ceramic agglomerated powder; (b) Cross-section morphology of laser cladding nanostructured coating

### 3 激光熔覆预制纳米结构涂层

#### 3.1 激光熔覆热喷涂纳米结构涂层

热喷涂技术是指利用某种热源将喷涂材料迅速

加热到熔化或半熔化状态,再经过高速气流或熔流使其雾化,加速喷射在经预处理的零件表面上,使材料表面得到强化和改性,获得具有某种功能(如耐磨、防腐、抗高温等)表面的一种应用性很强的材料表层复合技术,目前已广泛应用于航天、航空、冶金、机械、生物等领域。与其他技术相比,热喷涂技术制备纳米结构涂层具有工艺简单、涂层和基体的选择范围广、涂层厚度变化范围大、沉积效率高以及容易形成复合涂层等优点。热喷涂制备纳米结构涂层在工业上有着广阔的应用前景,因而成为近年来研究的热点<sup>[2,3,5,6]</sup>。热喷涂纳米结构涂层显著地提高了涂层的性能,但热喷涂的工艺特点决定了涂层具有典型的层状结构,涂层中存在较高的非平衡相和孔隙率,结合强度较差,这些因素使热喷涂纳米结构涂层难以适应恶劣的环境,因而限制了它的应用范围及使用寿命。热喷涂层的激光熔覆(重熔)为这一技术难题的解决提供了新的途径,它能消除喷涂层的层状结构、大部分孔隙和氧化物夹杂,形成均匀致密的陶瓷涂层,保证涂层的性能,从而提高了工件的使用寿命<sup>[66,67]</sup>。

张光钧等<sup>[46,47]</sup>研究了激光熔覆对喷焊镍基纳米 WC/Co 复合涂层组织、抗裂性能以及耐磨性能的影响。结果表明,涂层中物相主要为黑色  $\gamma(\text{Fe-Ni})$  基体上分布着  $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$  的白色碳化物相。在实验工艺条件下,当纳米碳化物为网络状+弥散分布的微细颗粒时,镍基纳米 WC/Co 复合涂层的断裂韧性( $K_{IC}$ )比常规喷焊镍基 WC/Co 涂层的  $K_{IC}$  提高了约 1.2 倍,证实了激光熔覆纳米陶瓷复合涂层的抗裂作用。耐磨试验表明,与热喷涂及喷焊 Ni 基 WC/Co 涂层相比,激光熔覆 Ni 基纳米 WC/Co 复合涂层的相对耐磨性明显较高。在一定的试验条件下,激光熔覆层的相对磨损体积分别为热喷涂及喷焊层的 6.91% 及 15.46%,是激光快速熔覆工艺及纳米 WC/Co 综合作用的结果。

为了进一步提高等离子体喷涂纳米结构复合陶瓷涂层的性能,采用激光熔覆工艺对等离子体喷涂纳米结构陶瓷涂层进行处理,研究了激光熔覆对涂层微观组织和性能的影响。为了使熔覆后的陶瓷涂层保留一定的纳米结构组织,同时也可减少熔覆层裂纹等缺陷,采用了相对较低的激光功率和能量密度进行熔覆。结果表明,等离子体喷涂纳米结构陶瓷涂层由纳米颗粒完全熔化区和部分熔化区两部分组成,仍然具有等离子体喷涂态的典型层状结构(如图 6(b)所示)。由于受到激光功率、能量密度、激光

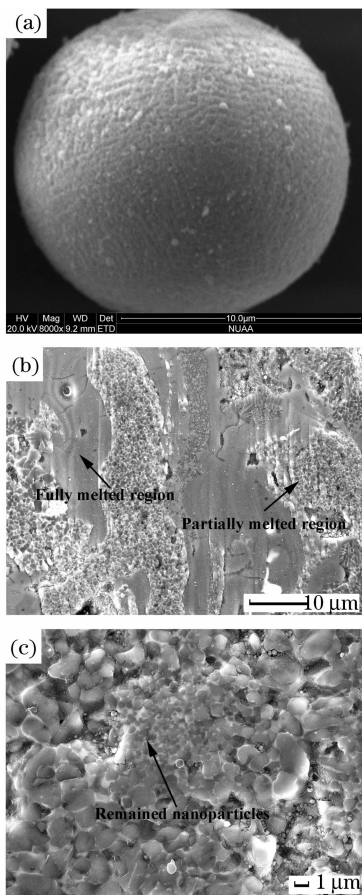


图 6 (a) 原始纳米陶瓷团聚体粉末形貌; (b) 等离子体喷涂纳米结构涂层横截面形貌; (c) 激光熔覆纳米结构涂层横截面形貌

Fig. 6 (a) Morphology of as-received nanostructured ceramic agglomerated powder; (b) Cross-section morphology of plasma-sprayed nanostructured coating; (c) Cross-section morphology of laser cladding nanostructured coating

作用区温度场分布、陶瓷材料导热系数和涂层厚度等因素的综合影响,熔覆后的陶瓷涂层出现了明显的分层结构特征。依据组织形态的不同,可将其大致分为:重熔区、烧结区和残余等离子体喷涂区。由于熔池较小导致过冷度较大,加之原等离子体喷涂层中的部分熔化区(残留纳米粒子)抑制了重熔区晶粒的生长和减缓了晶粒的异常长大,使重熔区形成了致密细小的等轴晶组织,这与通常情况下形成的沿热流方向的柱状晶组织有一定区别。由于激光快速加热和快速冷却的加工特点,在熔覆区仍保留了部分来源于原等离子体喷涂部分熔化区的残留纳米粒子(如图 6(c)所示),纳米粒子在涂层中起到钉扎位错作用,从而有助于改善材料的断裂韧性,同时也使其强度、硬度和抗蠕变能力得到提高。实验表明,与常规等离子体喷涂陶瓷涂层相比,纳米结构涂层

可在一定程度上提高其硬度和耐磨性,经过激光熔覆后其硬度和耐磨性进一步提高。李崇桂等<sup>[48]</sup>研究了激光熔覆对 TC4 钛合金表面等离子体喷涂常规和纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% (质量分数)  $\text{TiO}_2$  涂层组织与性能的影响。

本课题组也开展了以纳米粒子为填料进行激光熔覆改性等离子体喷涂陶瓷涂层研究,经纳米粒子激光熔覆改性后,陶瓷涂层致密化程度明显提高,硬度、耐磨性能和耐腐蚀性能也得到了改善<sup>[26,49~54]</sup>。

### 3.2 激光熔覆纳米复合镀层

纳米复合镀层技术是在电解质溶液中加入一种或数种纳米尺度的不溶性固体颗粒,充分分散后,使纳米不溶性固体颗粒均匀悬浮在溶液中,利用电沉积或化学沉积的原理,使金属离子被还原的同时,将纳米尺度的不溶性固体颗粒均匀地弥散在金属沉积层中的工艺方法<sup>[1]</sup>。纳米复合电沉积液中加入的固体纳米颗粒包括碳化物,氧化物,氮化物,金刚石,聚四氟乙烯 (PTFE) 及第二相金属粉末等,与金属离子共沉积而形成含有固体颗粒的金属,从而获得性能优异的纳米复合沉积层<sup>[7,8,55]</sup>。但是镀层与基体之间存在着明显的界面,影响了镀层与基体的结合,在受力、高温以及冷变形等条件下会发生龟裂、起皮、剥落等现象,导致所制造零件的失效;另一方面,镀层存在疏松、孔隙等缺陷,从而影响其性能。研究表明,激光处理是一种进一步提高纳米复合镀层性能的方法<sup>[56~61]</sup>。

姚建华等<sup>[56]</sup>研究了激光熔覆对镍-纳米氧化铝纳米复合镀层组织、硬度以及耐磨性能的影响,图 7 为纳米复合镀层和相应的激光熔覆层的表面形貌。结果表明,激光处理后,强化层表面平整光滑,与基体形成冶金结合,成分均匀,组织细密。纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒均匀分布在强化层表面,强化层显微硬度为原沉积层的 1.5~1.8 倍,强化层摩擦系数约为原沉积层的 1/2,基体的 1/3。强化层和基体的表面主要以磨粒磨损为主,而纳米复合镀层则是磨粒磨损和黏着磨损综合作用的结果。

郑晓华等<sup>[57]</sup>研究了激光熔覆对镍-磷-纳米氧化铝复合镀层的成分、结构形貌、结合力和摩擦学性能的影响,并考察了工艺参数对镀层结构和耐磨性能的影响。结果表明,激光热处理后镀层由非晶态变为晶态,析出 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{P}$  相,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  仍呈非晶态;镀层硬度因相变硬化而显著提高,表面粗糙度增加和相结构的改变导致摩擦系数上升,镀层结合力小幅度下降,其主要磨损机制为磨粒磨损。在扫描速

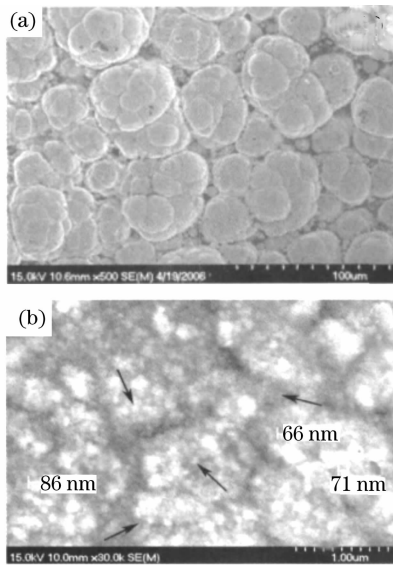


图7 表面形貌

(a) 纳米复合镀  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层; (b) 激光熔覆后

Fig. 7 Surface morphology . (a) nano-composite plating  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating; (b) laser cladding coating

度  $1.5\sim 3.0\text{ m/min}$ , 激光功率密度  $5.0\sim 8.3\text{ kW/cm}^2$  范围内, 镀层硬度高、耐磨性能优异, 最低磨损率为  $1.21\times 10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。

本课题组开展了激光熔覆  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  纳米复合电沉积层的相关研究<sup>[58~60]</sup>, 分析了激光熔覆对复合沉积层的微观组织、显微硬度、拉伸性能以及腐蚀性能的影响。

### 3.3 激光熔覆 sol-gel 纳米结构涂层

溶胶-凝胶法(sol-gel)是以易水解的金属醇盐或无机盐在某种溶剂中与水发生反应, 经水解缩聚形成溶胶, 并将溶胶涂覆在金属表面上, 再经干燥、热处理后形成涂层。此方法制备的涂层均匀性高, 反应可在较低温度下进行, 所需设备简单, 操作方便, 是比较常用的纳米涂层制备方法, 但涂层通常较薄, 防腐和耐磨性能均不理想, 而激光熔覆可以显著提高 sol-gel 纳米结构涂层的性能<sup>[61~64]</sup>。

Choudhury 等<sup>[61,62]</sup>研究了激光熔覆 sol-gel 纳米结构金属基复合硼化物涂层的组织及摩擦性能。结果表明, 不同工艺参数条件下纳米复合涂层中  $\text{TiB}_2$  和  $\text{TiB}$  增强颗粒的粒度范围分别是  $5\sim 10\text{ nm}$ ,  $5\sim 20\text{ nm}$  和  $200\sim 500\text{ nm}$ , 且弥散分布在涂层中; 复合涂层的显微硬度为  $800\sim 2000\text{ HV}_{0.1}$ ; 在销盘摩擦磨损中(对磨材料为 WC 金属陶瓷)涂层磨损率只有基体的  $1/5$ 。Ezz 等<sup>[63]</sup>通过该方法制备了  $\text{TiN}$  涂层。

王海东等<sup>[64]</sup>利用 Nd:YAG 脉冲激光技术对

在不锈钢上涂敷的氧化锆凝胶涂层进行加工处理, 使凝胶涂层受热结晶并与不锈钢基体牢固结合制得纳米氧化锆涂层; 同时利用自制的氧化锆纳米粉与氧化锆溶胶复合, 激光作用后, 激光辐照熔化粉末材料, 同时溶胶结晶与粉末复合在不锈钢表面形成复合纳米氧化锆涂层。研究了激光对氧化锆凝胶及其与氧化锆纳米粉复合物的热作用, 并描述了氧化锆涂层的结晶过程。

## 4 存在问题及发展趋势

激光表面熔覆制备纳米结构涂层具有很好的应用前景, 但由于其开发、研究的时间比较短, 目前基本上以实验室研究为主。从研究成果来看, 虽然所获得的纳米结构涂层与传统材料涂层相比, 在强度、韧性、抗蚀、耐磨等方面的性能都得到了一定程度的提高, 但距离真正广泛的应用尚有一定差距。目前这项技术存在的主要问题是熔覆层中纳米颗粒尺寸、成分均匀性(团聚)以及裂纹等缺陷的控制。要想获得均匀致密的纳米结构涂层, 需要对以下几个方面开展进一步的研究<sup>[17,18]</sup>: 1) 从材料方面, 选用合适的复合纳米材料, 纳米材料的特性有待进一步明确, 尤其在激光作用下的各种物理化学反应, 这对于获得单一的纳米结构涂层具有决定性的意义; 2) 研究合理的纳米粉末构造技术。由于纳米结构涂层成分的不均匀主要是纳米粉末吸附团聚造成的, 因此需要研究合适的纳米粉末构造技术; 3) 优化激光熔覆工艺参数。不同于常规的激光熔覆工艺, 为了防止纳米材料的烧损和纳米晶粒的长大需要更高的冷却速度和合适的功率密度。

为了进一步提高激光表面熔覆制备纳米结构涂层的性能, 研究人员采取了很多措施, 现阶段的主要发展趋势如下:

### 4.1 激光熔覆原位生成纳米结构涂层

原位生成增强相是从涂层中原位形核、长大的热力学稳定相, 因此, 增强体表面无污染, 与基体的浸润性好, 避免了与基体相容性不良的问题, 且界面结合强度高, 增强相细小、分布均匀。激光制备原位合成增强复合材料层由于避免了常规增强复合材料制备方法的缺陷, 又最大限度地发挥了激光熔覆技术的优点, 在材料加工领域开辟了一个新的热门课题<sup>[68~72]</sup>。

文献[71]利用激光熔覆技术, 制备出了原位生成  $\text{TiB}$  增强铝基复合涂层, 并对复合涂层的显微组织特性进行了研究。XRD 分析表明, 复合涂层主要

由  $\alpha$ -Al, TiB,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{Al}_3\text{Fe}$  几种相组成。SEM 和 TEM 观察表明原位生成的 TiB 增强相主要是微米级块状和纳米级晶须。

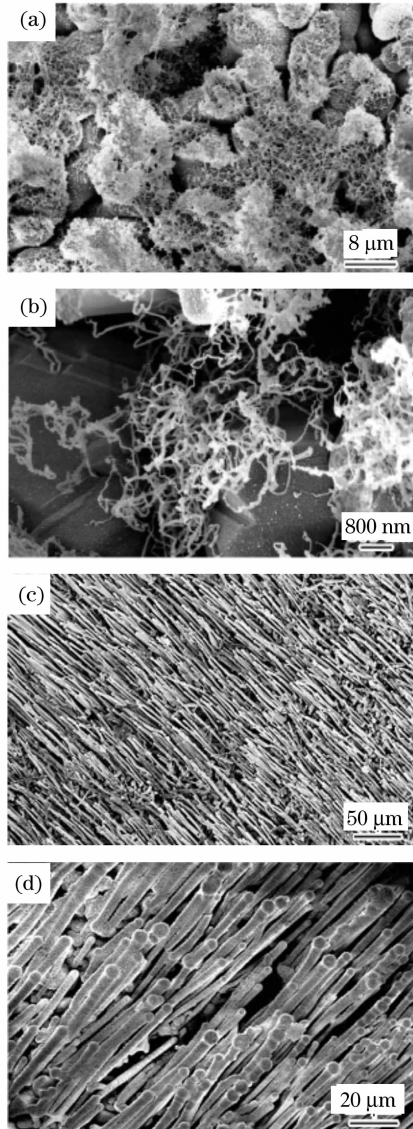


图 8 不同激光功率下生成晶须的微观形貌

Fig. 8 SEM micrographs of whiskers grown with the different irradiation powers. (a) 200 W; (b) 250 W; (c) 300 W; (d) 400 W

本课题组以激光为热源,以纳米 SiC 颗粒材料为前驱体,用激光熔覆方法获得了纳米 SiC 颗粒原位生长 SiC 晶须增强纳米结构复合涂层<sup>[72]</sup>。研究表明,由于激光能量输出的瞬时特性,纳米 SiC 颗粒受到激光的照射可瞬时生成 SiC 晶须。随着激光功率的提高,晶须的直径从纳米级增大到微米级。由于激光光斑内能量呈高斯分布,光斑内不同区域的纳米 SiC 颗粒的温度不同,致使生成的晶须形态在不同的区域分别呈现团絮状、网状和棒状等。XRD

分析表明,激光照射纳米 SiC 颗粒原位生成的晶须具有很高的纯度。图 8 为不同激光功率下生成的 SiC 晶须的微观形貌<sup>[73]</sup>。

#### 4.2 激光熔覆纳米/微米构造复合粉末

激光熔覆制备纳米结构涂层的一个主要问题是纳米颗粒的团聚问题。研究发现,如果将某种物质包覆于纳米或微米粒子的外表对其进行表面改性或制成复合粒子,将两种性质不同的纳米粒子或微米粒子或纳米与微米粒子制成复合粒子,都将有效地避免单一纳米粒子的团聚问题,而且还可充分发挥纳米粒子的优异特性,提高其使用效果<sup>[65]</sup>。这种复合粒子除了具有单一纳米粒子所具有的表面效应、体积效应及量子尺寸效应外,还具有复合协同多功能效应。同时改善了单一粒子的表面性质,增大两种或多种组分的接触面积,使其使用性更好。当将纳米粒子与微米粒子进行适当复合时,制得的复合粒子不仅具有纳米的特性,而且还会使微米粒子表现出纳米粒子的特性。这大大降低了使用纳米材料的成本,提高微米材料的使用性能及附加值,而且解决了纳米粉末使用难的问题,为打开纳米材料的应用前景开辟了一种新途径,成为提高激光表面熔覆制备纳米结构涂层性能的一种有效方法<sup>[73,74]</sup>。

Yarrapareddy 等<sup>[73]</sup>通过机械球磨法把一定比例的纳米 WC 粉末和微米 Ni-60WC 粉末制成了纳米/微米复合粉末(如图 9(a)所示),然后在 4140 钢表面对复合粉末进行激光熔覆,制得了纳米粒子分散均匀且基本维持在纳米量级的纳米颗粒增强复合涂层(如图 9(b)所示)。WC 纳米颗粒增强复合涂层耐冲蚀性能明显优于单一 Ni-60WC 熔覆层和 4140 基体。

颜永根等<sup>[74]</sup>也采用球磨法制备了  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$  基合金复合粉末,利用 5 kW  $\text{CO}_2$  激光器,在 Q235 低碳钢表面熔覆微米或纳米  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$  基合金复合材料,制备了复合涂层。分析了熔覆层的组织和相结构,并利用 CHI604b 型电化学分析仪测定了熔覆层的阳极极化曲线。结果表明,加入微米  $\text{CeO}_2$  的熔覆层组织明显细化,并出现大量的等轴晶,加入纳米  $\text{CeO}_2$  的熔覆层等轴晶更加细小,并且组织致密,图 10 为相应的熔覆层显微组织;加入微米  $\text{CeO}_2$  后 Ni 基合金熔覆层主要相结构为  $\gamma\text{-Ni}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{CeNi}_3$ ,  $\gamma\text{-CeO}_2$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$  和  $\text{Ni}_3\text{B}$  等相,加入纳米  $\text{CeO}_2$  的熔覆层中出现  $\gamma\text{-Ni}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{CeNi}_3$ ,  $\text{CeNi}_5$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}$  和  $\text{Ni}_3\text{B}$  等相;当纳米  $\text{CeO}_2$  的添加量为 1.5% 时,熔覆层的耐蚀性能大幅度提高,并且形成相对稳定的钝化膜。



作者现在也正在开展这方面的研究工作。

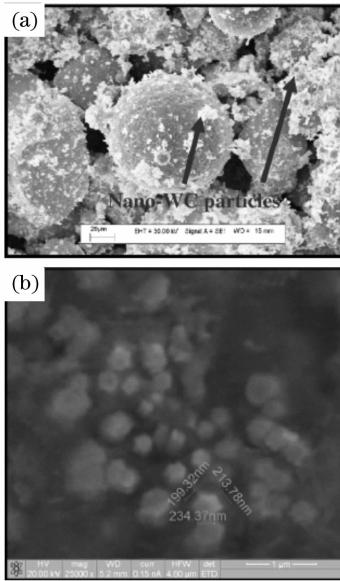


图 9 (a) 原始纳米/微米复合粒子形貌；  
(b) 激光熔覆后涂层中保留的纳米粒子形貌

Fig. 9 (a) Morphology of the agglomerated nano- and micro-powders with 5% nano-WC and Ni-60WC; (b) High magnification field emission SEM micrograph showing the nano-size particles after laser cladding

#### 4.3 对激光熔覆制备纳米结构涂层过程进行数值模拟

激光熔覆是快速熔化和凝固的冶金过程,在激光熔覆过程中存在复杂的传热、传质、对流、扩散、相变等物理和化学现象。在熔覆层表面和熔覆层与基体的过渡区极易产生裂纹,裂纹等内部缺陷严重影响了涂层的质量,成了激光熔覆工艺的一个难题。

随着计算机软、硬件技术的发展,通过商业有限元平台完成对激光熔覆过程进行数值模拟成为可能。通过对激光熔覆过程的温度场、流场及应力场等的数值模拟,可实现对激光熔覆过程的准确把握和控制,从而指导优化制备工艺参数和优化涂层设计。这需从理论上作进一步的研究,如建立相应的物理和力学模型,包括热流模型、传热方式及边界条件等;建立较完善的材料物理性能的数据库;对涂层组织作定量研究,提取其特征参数,如各项的体积分数、形貌、晶粒度大小等。在此基础上还需要大量的实验研究来检验和确定,以指导应用。激光熔覆过程的数值模拟无疑将成为未来提高激光熔覆纳米结构涂层制备质量的有力手段。本课题组根据激光熔覆的特点,采用 ANSYS 有限元软件中的间接热力耦合方法,建立了激光熔覆等离子体喷涂涂层热

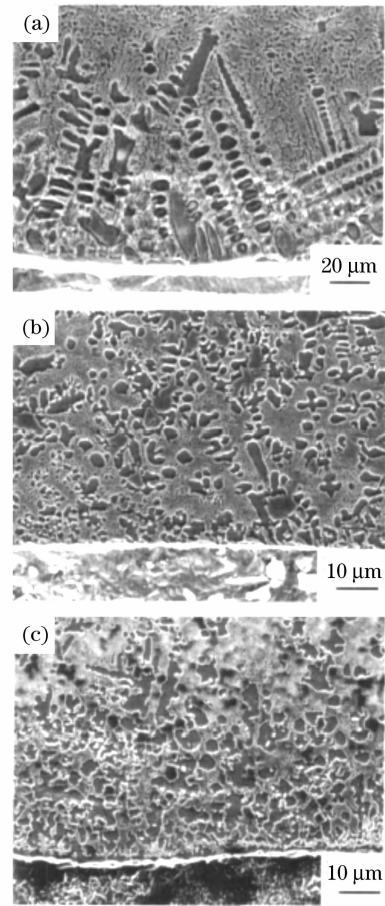


图 10 熔覆层的显微组织

Fig. 10 Microstructure of the coatings

(a) 0.0%  $\text{CeO}_2$ ; (b) 1.5% micro- $\text{CeO}_2$ ; (c) 1.5% nano- $\text{CeO}_2$   
力耦合有限元模型,对激光熔覆过程温度场<sup>[75,76]</sup>和应力场<sup>[77]</sup>进行了分析。通过激光熔覆过程中的温度场数值模拟来优化激光熔覆工艺参数;另外在温度场和应力场分析的基础上,讨论了激光熔覆层中裂纹形成的机制及影响因素,并提出了一些解决重熔层裂纹产生的主要方法。

## 5 结 论

结合本课题组在激光表面熔覆制备纳米结构涂层方面的一些研究工作,综述了国内、外激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展,并对其存在问题及发展趋势进行了探讨。虽然该领域的研究已经取得了一定的发展,但仍有诸多关键技术值得深入探索和研究,目前该领域的主要研究趋势及方向有:1)激光熔覆原位制备纳米结构涂层;2)激光熔覆纳米/微米构造复合粉末;3)对激光熔覆制备纳米结构涂层进行数值模拟等。

## 参 考 文 献

- Xu Binshi. Nano-surface-engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2004.  
徐滨士. 纳米表面工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- A. Lbrahim, R. S. Lima, C. C. Berndt *et al.*. Fatigue and mechanical properties of nanostructured and conventional titania ( $\text{TiO}_2$ ) thermal spray coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**(16-17): 7589~7596
- J. H. Kim, H. S. Yang, K. H. Baik *et al.*. Development and properties of nanostructured thermal spray coatings [J]. *Current Applied Physics*, 2006, **6**(6): 1002~1006
- Xu Binshi, Ou Zhongwen, Ma Shining *et al.*. Nano-surface-engineering [J]. *China Mechanical Engineering*, 2000, **11**(6): 707~712  
徐滨士, 欧忠文, 马世宁等. 纳米表面工程 [J]. 中国机械工程, 2000, **11**(6): 707~712
- M. Gell, E. H. Jordan, Y. H. Sohn *et al.*. Development and implementation of plasma-sprayed nanostructured ceramic coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, **146-147**: 48~54
- R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt. Integrity of nanostructured partially stabilized zirconia after plasma spray processing [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, **313**(1-2): 75~82
- N. S. Qu, D. Zhu, K. C. Chan. Fabrication of Ni-CeO<sub>2</sub> nanocomposite by electrodeposition [J]. *Scripta Materialia*, 2006, **54**(7): 1421~1425
- G. P. Ling, Y. Li. Influencing factors on the uniformity of copper coated nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared by electroless plating [J]. *Materials Letters*, 2005, **59**(13): 1610~1613
- M. Zaharescu, V. S. Teodorescu, M. Gartner *et al.*. Correlation between the method of preparation and the properties of the sol-gel HfO<sub>2</sub> thin films [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(2-9): 409~415
- Z. M. Shi, G. J. Ji. A method to improve mechanical properties of glass plates by surface-coating titania nanofilms with sol-gel technique [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(8): 1350~1356
- J. Hu, Y. K. Chou, R. G. Thompson *et al.*. Characterizations of nano-crystalline diamond coating cutting tools [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **202**(4-7): 1113~1117
- S. J. Askari, F. Akhtar, G. C. Chen *et al.*. Synthesis and characterization of nano-crystalline CVD diamond film on pure titanium using Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture [J]. *Materials Letters*, 2007, **61**(11-12): 2139~2142
- Song Jie, Zhang Qingmao, Lin Xiaocong *et al.*. Tribological behavior of Fe-based alloy coating formed by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 776~781  
宋杰, 张庆茂, 林晓聪等. 铁基合金激光熔覆层的摩擦学特性 [J]. 中国激光, 2008, **35**(5): 776~781
- Xu Bin, Lou Baiyang, Bai Wanjin *et al.*. Synthesis of SiC/Ni composite coatings by laser cladding and property of erosion resistance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 147~150  
徐斌, 楼白杨, 白万金等. 激光熔覆制备 SiC/Ni 基复合涂层及其耐冲蚀性能 [J]. 中国激光, 2008, **35**(1): 147~150
- Wang Dongsheng, Huang Yinhu, Tian Zongjun *et al.*. Effect of laser remelting on microstructure and properties of nanocrystalline nickel coating prepared by jet electrodeposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 142~146  
王东生, 黄因慧, 田宗军等. 激光重熔对喷射电沉积纳米镍涂层组织与性能的影响 [J]. 中国激光, 2008, **35**(1): 142~146
- Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Research states of laser surface modification technology on titanium alloys [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(6): 24~32  
王东生, 田宗军, 沈理达等. 钛合金激光表面改性技术研究现状 [J]. 激光与光电子学进展, 2008, **45**(6): 24~32
- Li Jun, Zhang Guangjun, Li Wenge. Research progress of nano-composite coating prepared by laser cladding [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2007, **31**(11): 13~16  
李军, 张光钧, 李文戈. 激光熔覆制备纳米陶瓷涂层的研究进展 [J]. 机械工程材料, 2007, **31**(11): 13~16
- Yao Jianhua, Zhang Wei. Research progress of nano-composite coating prepared by laser cladding [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(4): 8~11  
姚建华, 张伟. 激光熔覆制备纳米结构涂层的研究进展 [J]. 激光与光电子学进展, 2006, **43**(4): 8~11
- Yao Jianhua, Zhang Wei. The microstructure and performance of nano tungsten carbide prepared by laser cladding [J]. *Applied Laser*, 2005, **25**(5): 293~295  
姚建华, 张伟. 激光熔覆纳米碳化钨涂层组织和性能 [J]. 应用激光, 2005, **25**(5): 293~295
- Zhang Guangjun, Yan Minjie. Research on wear resistance of the laser clad nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> coating on cast aluminum [J]. *Applied Laser*, 2005, **25**(1): 49~50  
张光钧, 严敏杰. 铸铝表面激光制备纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 镀层的耐磨性研究 [J]. 应用激光, 2005, **25**(1): 49~50
- Zhang Jianhua, Tian Zongjun, Zhao Jianfen *et al.*. Analysis on micro-structure of nano-SiC laser coating [J]. *J. Optoelectronics & Laser*, 2004, **15**(6): 702~705  
张建华, 田宗军, 赵剑峰等. 纳米 SiC 激光熔覆陶瓷涂层组织结构分析 [J]. 光电子·激光, 2004, **15**(6): 702~705
- Wang Lirui, Tian Zongjun, Zhao Jianfeng *et al.*. Laser cladding of nano-silicon carbide on 42SiMn [J]. *Development and Application of Materials*, 2003, **18**(4): 27~29  
王利蕊, 田宗军, 赵剑峰等. 42SiMn 表面激光熔覆 SiC 纳米陶瓷涂层试验研究 [J]. 材料开发与应用, 2003, **18**(4): 27~29
- Hua Guoran, Luo Xinhua, Zhao Jianfeng *et al.*. Experimental research on fabrication of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic bulk materials by laser cladding [J]. *China Mechanical Engineering*, 2004, **15**(15): 1372~1375  
花国然, 罗新华, 赵剑峰等. 纳米陶瓷块体的激光烧结成形成实验研究 [J]. 中国机械工程, 2004, **15**(15): 1372~1375
- L. D. Shen, Y. H. Huang, Z. T. Tian *et al.*. Direct fabrication of bulk nanostructured ceramic from nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders by selective laser sintering [J]. *Key Engineering Materials*, 2007, **329**: 613~618
- Zhao Jianfeng, Li Jingxin, Shen Yifu *et al.*. Fundamental experimental study on nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk materials produced by selective laser sintering technology [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(12): 1129~1132  
赵剑峰, 李景新, 沈以赴等. 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体材料激光烧结成形成基础试验研究 [J]. 中国激光, 2003, **30**(12): 1129~1132
- Hua Guoran. Fundamental research on nano ceramic coating and bulk manufacturing technology by laser scanning [D]. Naijing; Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2003  
花国然. 基于激光扫描的纳米陶瓷涂层及纳米结构块体制备技术的基础研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2003
- M. X. Li, Y. Z. He, X. M. Yuan *et al.*. Microstructure of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline cobalt-based alloy composite coatings by laser deposition [J]. *Materials and Design*, 2006, **27**(10): 1114~1119
- Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline/Ni-based alloy composite coatings produced by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(9): 1149~1152  
李明喜, 何宜柱, 孙国雄等. 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 基合金复合材料激光熔覆层组织 [J]. 中国激光, 2004, **31**(9): 1149~1152
- Yuan Xiaomin, Li Mingxi, He Yizhu. Microstructure and wear-resistance of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Co-alloy-based composite

- coating produced by laser cladding [J]. *Tribology*, 2004, **24**(5): 443~447
- 袁晓敏, 李明喜, 何宜柱. 纳米复合材料激光熔覆层组织及抗磨性能 [J]. *摩擦学学报*, 2004, **24**(5): 443~447
- 30 M. X. Li, Y. Z. He, X. M. Yuan. Effect of nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructure of laser cladding cobalt-based alloy coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(8): 2882~2887
- 31 M. X. Li, S. H. Zhang, H. S. Li *et al.*. Effect of nano-CeO<sub>2</sub> on cobalt-based alloy laser coatings [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, **202**(1-3): 107~111
- 32 S. H. Zhang, M. X. Li, T. Y. Cho *et al.*. Laser clad Ni-base alloy added nano- and micron-size CeO<sub>2</sub> composites [J]. *Optics & Laser Technology*, 2008, **40**(5): 716~722
- 33 Li Mingxi, Zhang Shihong, Li Huisheng *et al.*. Laser clad Ni-based alloy coatings reinforced by nano-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2006, **27**(12): 5~8
- 李明喜, 张世宏, 李辉生 等. 激光熔覆纳米 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强 Ni 基金属涂层 [J]. *焊接学报*, 2006, **27**(12): 5~8
- 34 Le Guan. Research on selective laser sintering of composite ceramic [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007
- 乐观. 陶瓷复合材料的激光烧结成型试验研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2007
- 35 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 705~708
- 姚建华, 张伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 705~708
- 36 Ju Yi, Guo Shaoyi, Chen Shengzuan *et al.*. Tribological properties of Ni-clad nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings by high-energy laser irradiation [J]. *Tribology*, 2007, **27**(1): 50~53
- 居毅, 郭绍义, 陈生钻 等. 激光镍包纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强复合涂层的摩擦磨损性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2007, **27**(1): 50~53
- 37 Wang Huiping, Zhang Guangjun, Dai Jianqiang *et al.*. The structure of WC<sub>nano</sub>/Ni composite coating by laser cladding [J]. *Applied Laser*, 2005, **25**(6): 369~394
- 王慧萍, 张光钧, 戴建强 等. 激光熔覆纳米 WC<sub>nano</sub>/Ni 复合涂层的相组织 [J]. *应用激光*, 2005, **25**(6): 369~394
- 38 Wang Huiping, Dai Jianqiang, Zhang Guangjun *et al.*. Research on laser cladding nanometer WC/Co composite coating [J]. *Research and Exploration in Laboratory*, 2005, **24**(12): 21~24
- 王慧萍, 戴建强, 张光钧 等. 激光熔覆制备纳米 WC/Co 复合涂层的研究 [J]. *实验室研究与探索*, 2005, **24**(12): 21~24
- 39 Zhang Jian. Research on some key techniques for selective laser sintering of PS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composites [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2005
- 张坚. 选区激光烧结 PS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合材料若干关键技术研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2005
- 40 Zhang Jian, Zheng Haizhong, Xu Zhifeng *et al.*. Study on characterization of core-shell nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PS composite particles and toughening polystyrene prepared by SLS [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2007, (3): 24~27
- 张坚, 郑海忠, 徐志锋 等. 核壳式纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PS 复合粒子的表征及增韧选区激光烧结聚苯乙烯的研究 [J]. *材料工程*, 2007, (3): 24~27
- 41 H. Z. Zheng, J. Zhang, S. Q. Lu *et al.*. Effect of core-shell composite particles on the sintering behavior and properties of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polystyrene composite prepared by SLS [J]. *Materials Letters*, 2006, **60**(9-10): 1219~1223
- 42 Zheng Haizhong, Zhang Jian, Xu Zhifeng *et al.*. Shaping parametric region and mechanical properties of selective laser sintering of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polystyrene composite [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2007, **43**(5): 194~198
- 郑海忠, 张坚, 徐志锋 等. 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PS 复合材料选区激光烧结成形域及力学性能 [J]. *机械工程学报*, 2007, **43**(5): 194~198
- 43 Zheng Haizhong, Zhang Jian, Xu Zhifeng *et al.*. Effects of laser energy density on densities and microstructures of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PS composites [J]. *Chinese J. Laser*, 2006, **33**(10): 1428~1433
- 郑海忠, 张坚, 徐志锋 等. 激光能量密度对纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PS 复合材料致密度和显微结构的影响 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(10): 1428~1433
- 44 Shen Lida, Tian Zongjun, Huang Yinhui *et al.*. Experimental research on laser sintering of nanostructured PSZ feedstock powders [J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(5): 365~370
- 沈理达, 田宗军, 黄因慧 等. 激光烧结 PSZ 纳米陶瓷团聚粉末的试验研究 [J]. *应用激光*, 2007, **27**(5): 365~370
- 45 Shen Lida, Wang Dongsheng, Huang Yinhui *et al.*. Research on nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> powders and laser sintering properties [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2008 (In press)
- 沈理达, 王东生, 黄因慧 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 纳米结构团聚粉末及其激光烧结试验研究 [J]. *机械工程材料*, 2008(录用)
- 46 Zhang Guangjun, Yan Minjie. Wear resistance of nickel based nano-WC/Co composite coatings by laser cladding [J]. *Heat Treatment of Metal*, 2005, **30**(6): 19~21
- 张光钧, 严敏杰. 激光制备镍基纳米 WC/Co 复合涂层的耐磨性研究 [J]. *金属热处理*, 2005, **30**(6): 19~21
- 47 Zhang Guangjun, Li Jun, Li Wenge *et al.*. Microstructure and anti cracking property of Ni/WC-Co composite coatings prepared by laser cladding [J]. *Heat Treatment of Metal*, 2007, **32**(5): 1~5
- 张光钧, 李军, 李文戈 等. 激光熔覆纳米 WC/Co 复合涂层组织与抗裂性能的研究 [J]. *金属热处理*, 2007, **32**(5): 1~5
- 48 Li Chonggui, Tian Wei, Yang Yong *et al.*. Microstructure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13wt%TiO<sub>2</sub> coatings fabricated by plasma spraying and laser remelting on titanium alloy [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2007, **28**(S1): 228~232
- 李崇桂, 田伟, 杨勇 等. TC4 钛合金表面等离子喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13wt%TiO<sub>2</sub> 涂层及激光重熔研究 [J]. *材料热处理学报*, 2007, **28**(S1): 228~232
- 49 Hua Guoran. Fundamental research on nano ceramic coating and bulk manufacturing technology by laser scanning [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2003
- 花国然. 基于激光扫描的纳米陶瓷涂层及纳米结构块体制备技术的基础研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2003
- 50 Liu Run. Experimental research on nano ceramic coating with high performance by laser sintering [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2003
- 刘润. 激光烧结纳米陶瓷制备高性能涂层及其性能的试验研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2003
- 51 Z. J. Tian, L. D. Shen, Y. H. Huang *et al.*. Nano-SiC modified plasma sprayed ceramic coatings prepared by laser sintering [J]. *Key Engineering Materials*, 2008, **375-376**: 348~352
- 52 Hua Guoran, Huang Yinhui, Zhao Jianfeng *et al.*. Plasma sprayed ceramic coating by laser cladding of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 2004, **14**(2): 199~203
- 花国然, 黄因慧, 赵剑峰 等. 激光熔覆纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等离子喷涂陶瓷涂层 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, **14**(2): 199~203
- 53 Hua Guoran, Luo Xinhua, Zhao Jianfeng *et al.*. Microstructure and corrosion characteristics of plasma-sprayed ceramic coating by laser remelting of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifying [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 2004, **14**(6): 934~938

- 花国然, 罗新华, 黄因慧等. 激光重熔改性等离子喷涂陶瓷涂层的组织及其耐腐蚀性能 [J]. 中国有色金属学报, 2004, **14**(6): 934~938
- 54 L. D. Shen, Y. H. Huang, Z. J. Tian *et al.*. Laser sintering of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders on plasma sprayed ceramic based coatings [C]. Conference Proceedings of MNC2007, Sanya China, ASME 1339~1344
- 55 J. S. Chen, Y. H. Huang, Z. D. Liu *et al.*. Jet electrodeposited Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite coatings [C]. Conference Proceedings of MNC2007, Sanya China, ASME 1227~1230
- 56 Yao Jianhua, Ye Liangwu, Luo Fang *et al.*. Laser strengthening nano-composite plating  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(7): 998~1003  
姚建华, 叶良武, 骆芳等. 纳米复合镀  $\text{Al}_2\text{O}_3$  层激光强化 [J]. 中国激光, 2007, **34**(7): 998~1003
- 57 Zheng Xiaohua, Song Renguo, Yao Jianhua *et al.*. Laser heat treatment and wear resistance of electroless plating Ni-P-nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(4): 610~614  
郑晓华, 宋仁国, 姚建华. 镍-磷-纳米氧化铝化学镀层的激光热处理及其摩擦磨损性能 [J]. 中国激光, 2008, **35**(4): 610~614
- 58 Fan Hui. Studies on the character of metal material surface machining by composite electrodeposition and laser cladding strengthening [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2005  
范晖. 金属材料表层复合电沉积及激光强化工艺研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2005
- 59 H. Fan, Y. H. Huang, Z. J. Tian *et al.*. A study on the electrodeposited Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites coating with laser treatment [C]. Conference Proceedings of MNC2007, Sanya China, ASME 1401~1406
- 60 Liu Zhaohui. Experimental research on laser remelting nano ceramics codeposition coatings [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2006  
刘朝晖. 纳米陶瓷复合镀层激光重熔工艺试验研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2006
- 61 A. R. Choudhury, T. Ezz, S. Chatterjee *et al.*. Microstructure and tribological behaviour of nano-structured metal matrix composite boride coatings synthesized by combined laser and sol - gel technology [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(13): 2817~2829
- 62 A. R. Choudhury, T. Ezz, T. Li. Synthesis of hard nano-structured metal matrix composite boride coatings using combined laser and sol - gel technology [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **445-446**: 193~202
- 63 T. Ezz, P. Crouse, T. Li *et al.*. Synthesis of TiN thin films by a new combined laser/sol - gel processing technique [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **256**(19): 7903~7907
- 64 Wang Haidong, Xin Hong. Nano- $\text{ZrO}_2$  coating synthesis by irradiating composites of gel and nano-powder using Nd : YAG laser [J]. *Welding & Joining*, 2007, (12): 43~46  
王海东, 辛红. Nd : YAG 脉冲激光作用溶胶与纳米粉复合层制备复合纳米氧化锆涂层 [J]. 焊接, 2007, (12): 43~46
- 65 Li Fengsheng, Yang Yi. Preparation technology and application of nano-/micro-meter composites [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002  
李凤生, 杨毅. 纳米/微米复合技术及应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2002
- 66 Y. Z. Yang, Y. L. Zhu, Z. Y. Liu *et al.*. Laser remelting of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic coatings and subsequent wear resistance [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, **291**(1-2): 168~172
- 67 Józef Iwaszko. Surface remelting treatment of plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\text{wt. \% TiO}_2$  coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201**(6): 3443~3451
- 68 Niu Xin, Chao Mingju, Wang Wenli *et al.*. In situ synthesized NbC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(7): 987~992  
牛薪, 晁明举, 王文丽等. 原位生成 NbC 颗粒增强镍基激光熔覆层 [J]. 中国激光, 2006, **33**(7): 987~992
- 69 Wang Wenli, Chao Mingju, Wang Dongsheng *et al.*. Investigation on in-situ synthesis of TaC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2): 277~282  
王文丽, 晁明举, 王东升等. 原位生成 TaC 颗粒增强镍基激光熔覆层 [J]. 中国激光, 2007, **34**(2): 277~282
- 70 Niu Xin, Chao Mingju, Zhou Xiaowei *et al.*. Research on in-situ synthesis of  $\text{B}_4\text{C}$  particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(11): 1583~1588  
牛薪, 晁明举, 周笑薇等. 激光熔覆原位生成  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒增强镍基复合涂层的研究 [J]. 中国激光, 2005, **32**(11): 1583~1588
- 71 J. Xu, Z. Y. Li, W. H. Zhu *et al.*. Investigation on microstructural characterization of in situ TiB/Al metal matrix composite by laser cladding [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **447**(1-2): 307~313
- 72 Tang Chenxia, Zhao Jianfeng, Guan Fangfang. In-situ growth of SiC whisker by laser irradiation on SiC nano-particles [J]. *Chinese Journal Materials Research*, 2008, **22**(2): 164~166  
唐陈霞, 赵剑峰, 关芳芳. 激光照射 SiC 纳米颗粒原位生成 SiC 晶须 [J]. 材料研究学报, 2008, **22**(2): 164~166
- 73 E. Yarrapareddy, R. Kovacevic. Synthesis and characterization of laser-based direct metal deposited nano-particles reinforced surface coatings for industrial slurry erosion applications [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(10): 1951~1965
- 74 Yan Yonggen, Li Mingxi, Zhang Shihong *et al.*. Effect of nano- $\text{CeO}_2$  on microstructure and corrosion resistance of Ni-based alloy coating by laser-melting [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2007, **25**(5): 620~624  
颜永根, 李明喜, 张世宏等. 纳米  $\text{CeO}_2$  对 Ni 基合金激光熔覆层的组织与耐蚀性的影响 [J]. 中国稀土学报, 2007, **25**(5): 620~624
- 75 Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Numerical simulation of temperature field of laser remelting MCrAlY coating prepared by plasma spraying on titanium alloy [J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(6): 444~449  
王东生, 田宗军, 沈理达等. 钛合金表面激光重熔等离子喷涂 MCrAlY 涂层温度场数值模拟 [J]. 应用激光, 2007, **27**(6): 444~449
- 76 Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Numerical simulation on the temperature field and microstructure analysis of laser remelting composite ceramic coating on TiAl alloy surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008 (to be published)  
王东生, 田宗军, 沈理达等. TiAl 合金表面激光重熔复合陶瓷涂层温度场数值模拟及组织分析 [J]. 中国激光, 2008 (待发表)
- 77 Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Thermal-mechanical coupling Finite element analysis of laser remelting MCrAlY coating prepared by plasma spraying on TiAl alloy surface [J]. *Applied Laser*, 2008, **28**(2): 92~98  
王东生, 田宗军, 沈理达等. TiAl 合金表面激光重熔等离子喷涂 MCrAlY 涂层热力耦合有限元分析 [J]. 应用激光, 2008, **28**(2): 92~98