

文章编号: 0258-7025(2009)05-1218-06

# 铜合金表面激光原位制备陶瓷颗粒增强钴基合金梯度涂层

陈岁元 董 江 刘大亮 刘常升

(东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要** 用 Co 基新合金粉为梯度涂层原材料, 在结晶器用 Cu-Cr 合金表面利用激光诱导原位制备陶瓷相增强 Co 基合金梯度涂层。对实验制备样品涂层的组织结构与性能进行了研究。结果表明, 激光制备 Co 基梯度涂层的工艺参数为: 激光平均功率 50 W, 频率 15 Hz, 脉宽 3 ms, 扫描速度 4.0 mm/s, 搭接率 20%~25%。实验制备出了 3 层具有不同成分和结构的梯度涂层, 梯度涂层的主要组织是  $\alpha$ -CoCr<sub>2</sub>(Ni, O)<sub>4</sub> 合金相, 而 Fe-Ni, Cu-Ni 以固溶相的形式存在其中, 梯度涂层的各个分层中原位生成的碳化物陶瓷颗粒的数量、密度都呈现由内层到外层逐渐增大的趋势。梯度涂层的平均显微硬度由铜合金基体的 94 HV 呈梯度递增加到了最外层的 432 HV, 摩擦实验表明梯度涂层的最少磨损量为 0.008 g, 表明激光原位制备的梯度涂层具有良好的耐磨性能。

**关键词** 激光技术; 脉冲激光; Co 基合金梯度涂层; 原位制备; 陶瓷颗粒

**中图分类号** TN149; TG113.1; TG174.2 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093605.1218

## Ceramic Particle Reinforce Co-based Alloy Gradient Coating by Laser Synthesis in-situ on the Surface of Cu-Cr Alloy

Chen Suiyuan Dong Jiang Liu Daliang Liu Changsheng

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

**Abstract** The newly developed Co-based alloy powders is taken to prepare a ceramic particles, with reinforcing Co-based alloy gradient coating on surface of Cu-Cr alloy for crystallizer through pulse laser induced reaction in-situ. The microstructure and property of the gradient coating is studied experimentally by means of analysis techniques. The result shows that large-area Co-based gradient coating has synthesized with the laser processing parameters: average power of 50 W, frequency of 15 Hz, pulse width of 3 ms, scanning speed of 4.0 mm/min, and overlapping rate of 20%-25%. There are three different elements and structure layers consisting a gradient coating on the surface of Cu-Cr alloy. The main structure of the coating is  $\alpha$ -CoCr<sub>2</sub>(Ni, O)<sub>4</sub> alloy phase, with Fe-Ni, Cu-Ni as the solid solution phase enwrapped in it. The number and density of carbide ceramic particles synthesized in-situ increases gradually from inside layer to outside layer in the gradient coating. Hardness of the Co alloy gradient coating increases obviously, from 94 HV (substrate) to 432 HV (the out layer of coating), and the least wear lost is 0.008 g. It can prove that the wear resistant of the Co alloy gradient coating prepared by laser induced reaction in-situ is excellent.

**Key words** laser technique; pulsed laser; cobalt-base alloy gradient coating; synthesized in-situ; ceramic particles

## 1 引 言

由于连铸过程中, 结晶器铜板<sup>[1]</sup>工作表面与 1530~1570 °C 的钢液接触, 结晶器铜板背面通过 30

~40 °C 的冷却水, 存在很大的温度梯度、热应力和表面高温摩擦现象, 容易造成铜结晶器表面的磨损、热裂纹、热变形等问题<sup>[2]</sup>。铜结晶器的应用工况表明,

**收稿日期**: 2008-05-06; **收到修改稿日期**: 2008-09-01

**基金项目**: 国家自然科学基金和宝钢联合基金(50574020), 中国博士后科学基金(2006039298)和教育部创新团队发展计划(IRT0713)项目资助。

**作者简介**: 陈岁元(1964—), 男, 博士, 教授, 主要从事材料的先进制备与处理技术方面的研究。

E-mail: chensy@smm.neu.edu.cn

需要研究在其表面制备具有界面冶金结合、无气孔裂纹和特殊组织结构的高温耐磨涂层新技术<sup>[3]</sup>,以便提高结晶器的使用寿命,解决生产中存在的问题<sup>[4]</sup>。

由于结晶器铜合金基体与常用的 Ni 基和 Co 基涂层材料体系之间的物理性能差别很大,激光制备的涂层容易存在裂纹、气孔和高温耐磨性较差的问题<sup>[5~7]</sup>。涂层与金属基体结合界面的结合力较差,造成产品 in 应用过程中容易出现脱落现象,成为制备理想涂层的瓶颈,需要从组织和涂层结构上进行系统设计解决。涂层耐磨性能的提高可以通过在涂层中原位生成陶瓷颗粒增强金属基的技术来实现<sup>[8,9]</sup>,为了减缓基体和涂层之间的物理和力学性能的突变,提高涂层的强韧性,研究制备功能梯度涂层是行之有效的办法<sup>[10,11]</sup>。梯度涂层可以科学地进行成分、组织和性能设计,在基底材料上形成能够满足特定工作需要的从基体至表面在成分、组织结构和性能方面呈现逐渐变化的材料表面改性层<sup>[12]</sup>。

铜基表面功能涂层的性能与制备工艺、涂层成分、组织形貌、界面结构等因素紧密相关,利用梯度涂层的特点可望实现铜合金表面强化的目的。本文在先期激光制备单一涂层研究的基础上<sup>[8,13]</sup>,通过成分的梯度设计变化,研究优化大面积激光搭接下原位制备陶瓷颗粒增强钴基合金梯度涂层的粉末成分配比和工艺。通过梯度涂层组织结构和硬度及耐磨性能的综合分析,研究在结晶器用 Cu-Cr 合金表面利用激光诱导原位制备陶瓷颗粒增强 Co 基合金梯度涂层的新技术。

## 2 研究方法

### 2.1 制备样品涂层的结构设计和涂层的原料

设计在基体上连续制备具有 3 层的梯度涂层。第 1 层中的主要成分要与基体有良好的互溶性,同时也要有一定的硬度起到支撑第 2,3 层的作用;第 2 层要保持与第 1 层有较高的互溶性,为 1,3 层提供桥梁;第 3 层希望有高硬度、高耐磨性和高的化学稳定性。实验设计的梯度涂层的化学成分如表 1 所示,实验材料的基体是结晶器用 Cu-Cr 合金。在第 1 层中 Ni 的含量较高, Ni 与 Cu 可形成无限固溶体,可以在 Cu 和 Co 之间作为过渡的桥梁,提高基体与涂层界面的结合力。随着涂层向外表面推进,合金成分中 Ni 的含量降低,而 Cr, W, Si, C 等硬质相形成元素的含量提高,期望由第 1 层到第 3 层形成 Cr-C, W-C, SiC 等陶瓷颗粒数量呈梯度增加的界面韧性结合、颗粒增强的复合钴基合金涂层,达到解

决激光制备高温耐磨涂层易出现裂纹、气孔缺陷而提高涂层耐磨性能的目的。

表 1 梯度涂层成分(质量分数,%)

Table 1 Elements of the gradient coating (mass fraction %)

Coating	Co	Ni	C	Si	Fe	W	Cr	Al (nano)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Bal	20	1	3	10	5	15	0.2-0.3	1
2	Bal	15	3	6	15	5	20	0.2-0.3	1
3	Bal	10	5	8	15	8	25	0.2-0.3	1

### 2.2 制备工艺与分析方法

利用超声波+丙酮,将铜样品表面的杂质清洗干净,再在室温下放入质量浓度为 70~80 g/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中浸泡 0.5~1 min 活化。按照设计的粉末成分在球磨机上干混 10 h。将粉末与黏结剂按 3:1 比例混匀后,涂覆在铜样品表面进行平整,待涂层干燥后,再用砂纸打平到 0.5 mm。激光制备工艺参数:YAG 脉冲激光器的激光平均功率 50 W,频率 15 Hz,脉宽 3 ms,扫描速度 4.0 mm/min,搭接率 20~25%。利用如上相同的激光工艺参数分别制备第 2 和第 3 层涂层。

制备的梯度涂层的样品经镶嵌、磨制、抛光和腐蚀后,制备成为分析样品。采用 Olympus 金相显微镜对试样横截面进行显微组织形貌观察和分析。采用 Super Scan SS-550 型扫描电子显微镜(SEM)进行分析。采用 40 MVD 显微维氏硬度计测量显微硬度,沿梯度涂层厚度方向分布,载荷为 25 g,加载时间为 10 s。当涂层厚度达到规定的尺寸(大于 30 μm)后,利用 X 射线衍射仪(XRD)做物相分析。样品制成 φ6 mm,高 20 mm 的圆柱,利用高温磨损试验机分析涂层的耐磨性能(加载 40 N,400 r/min,30 min)。样品磨到 40~50 μm,制成 φ3 mm 用 HClO<sub>4</sub> 进行双喷,达到 20 μm 后在薄区进行观察。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 梯度涂层的组织形貌

铜合金表面激光原位制备颗粒增强 Co 基合金梯度涂层的形貌如图 1 所示。由图可以清晰看到 3 个分层的情况。第 1 层表现平整,陶瓷颗粒较少,排列呈区域性和一定的方向性;第 2 层为柱态组织,在 1,2 层交界处陶瓷颗粒分布较为密集;第 3 层陶瓷相数量多,分布弥散,有少量的陶瓷相和富 Co 区聚集。

图 2 为第 1 层的组织结构,(a)为第 1 层与基体交界处的组织结构照片,可以看到第 1 层与基体之

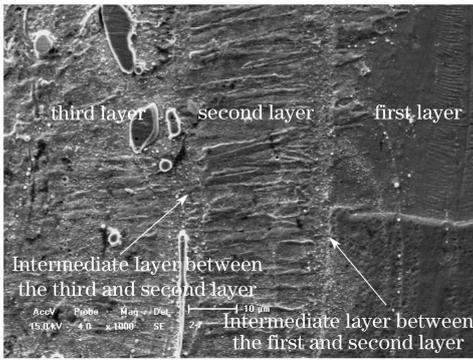


图1 梯度涂层的表面形貌

Fig. 1 Image of gradient coating

间界面结构清晰,无气孔和裂纹缺陷产生。(b)为第1层内部的微观组织结构照片,涂层中出现了灰、白相间的Co和Cu合金的条纹结构,说明出现了铜向涂层的扩散。这是因为在第1层的制备过程中,在激光的高能量诱导作用下,形成激光熔池时,基体

表面的铜薄层熔化,铜原子扩散到了涂层钴合金中;而当在第2,3层的激光制备过程中,涂层中热量均需要通过第1层向铜基体进行散失,而且Co基合金放热能力强,这就给第1层的Co基合金带来连续的扩散退火作用,给铜的进一步扩散提供了条件。一方面铜与涂层中的其他合金元素形成了较软的Cu基合金,弱化了Co基合金的硬度;另一方面多次的退火促进了晶粒的长大。除扩散外,Cu与Co由于互溶性差,不能形成新型合金,二者就以各自的合金形态交错在一起,由于硬质Co基的合金被铜弱化,出现了各合金的弯曲现象。Co基合金在放热固化过程中,可以将其周围的Ni,Cu合金重新熔化,导致了陶瓷相的游离扩散、聚合容易,在先前Co基合金中形成的陶瓷颗粒伴随着Co基合金的弯曲而流动,呈现明显的方向性,又因为在第1层中还有夹杂无陶瓷颗粒的Cu合金,因而颗粒表现出了区域性。

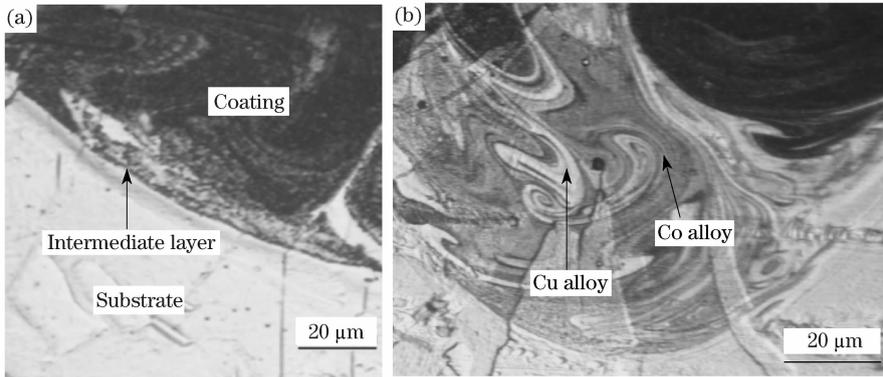


图2 第1层的组织结构

Fig. 2 Structure of the first layer

图3是第1层与第2层的组织结构照片,其中,(a)为第1层与第2层界面;(b)为第2层组织。由图3(a)可以发现第2层的柱状组织基本消失于交界处,交界处出现了大量的激光原位生成的陶瓷颗粒。在第2层内,如图3(b)可见陶瓷相分布弥散且

细小,在原位生成的陶瓷相周围没有微裂纹产生。第1层与第2层之间有着明显的界面,组织区别显著,第2层陶瓷颗粒的密度和数量增多,且细化明显。第2层冷却速度较缓慢且凝固呈方向性,柱态组织排列规则,整体组织的生长方向与冷却方向一致。

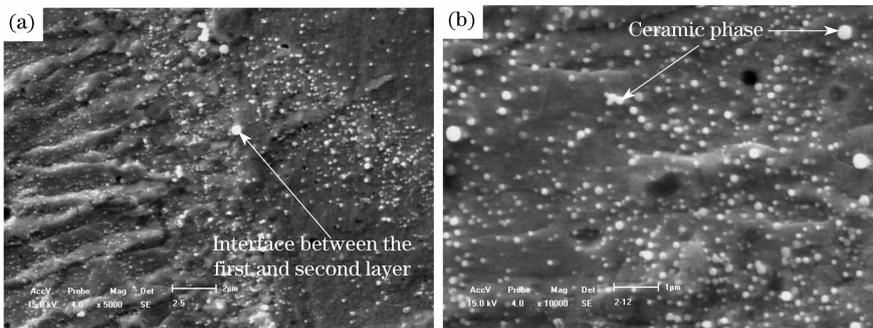


图3 第1层与第2层的组织结构

Fig. 3 Structure of the first and second layer

第 2 层制备过程中,由于有了第 1 层的 Co 基作为基底,因而在化学成分上得到了保护,阻断了铜向其内部扩散的通道。在设计成分时并没有改变这一层 Co 基合金粉末的种类,这为两层间有良好的结合力提供了保障。可以通过相同成分的扩散、化学反应来降低层与层之间界面处的应力,相近的化学成分与合金类型保证了相近的热胀冷缩系数,降低开裂的趋势。一方面尽管第 1 层很薄(小于 70 μm),但是这一层的热阻作用加强,降低了热量的传导速度,但铜合金基体的导热能力依然较强,为柱态组织的生长提供了保证;另一方面,在第 3 层进行制备时,第 2 层要接收到激光以及凝固放出的热量。两个方面因素的共同作用,导致了柱态组织的稳定生长。此时的热量虽然很高,但并不足以将第 2 层的高温 Co 基合金熔化,也就不能为细小陶瓷颗粒创造出液态的游离环境,使颗粒的聚合被减少;相反,热量却为组织和成分均匀化提供了动力,在有些微观区域内会因为陶瓷相的过多生成而出现 Cr, W, Si 等化学元素成分的“贫”区,而相应在其他区域内为“富”区,均匀化就使得这些区域的成分趋于相同,就将会在“富”区以其他形式存在的陶瓷形成元素最终以陶瓷相的形式析出,这样就使第 2 层内的陶瓷相分布弥散、均匀,如图 3(b)所示。

图 4 是第 2 层与第 3 层的形貌,其中(a)为第 2 层与第 3 层界面;(b)为第 3 层组织。由图 4(a)可见,第 3 层与第 2 层相比柱态组织已基本消失,在分界面附近以及通过分界面向第 3 层内部扩展的过程中,原位生成陶瓷相的数量、密度明显增多,分布弥散。涂层内部以细小弥散分布的陶瓷相为主,但也出现了富 Co 区和聚合的陶瓷颗粒,如图 4(b)。富 Co 区出现是因为在成分设计时 Co 粉的含量高于其自身完全生成 Co 基硬质合金的化学反应配比量,会有少量的单质 Co 粉剩余而形成。在第 3 层激光诱导原位反应制备过程中,涂层中热量由于先前的两层 Co 基合金散失相对较慢,涂层合金形成液态环境保持时间相对较长,因而易产生颗粒的聚合。但陶瓷颗粒一旦被固体金属包裹后,并不会因为上层液体凝固时放热多而被释放;另外,凝固的时间长也有利于涂层内部元素的扩散和成分均匀化,可以实现不同种类陶瓷颗粒的析出而对涂层合金的组织进行微调节。所以虽然热量散失较慢,但占绝对数量的陶瓷颗粒仍然可以均匀、弥散地分布于涂层中,如图 4(b)所示。

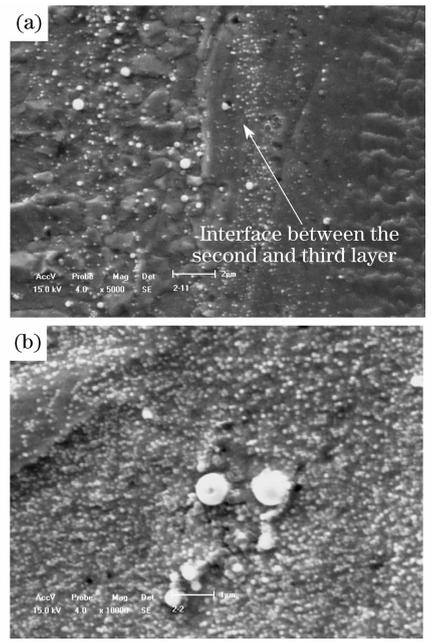


图 4 第 2 层与第 3 层的组织结构  
Fig. 4 Structure of the second and third layer

### 3.2 梯度涂层的相组成

图 5 是图 3 中陶瓷颗粒的主要成分分析,主要是 Cr 元素和 Co, Si, C 和 O 组成。初步分析其硬质相可能为 CrC, SiC, SiO<sub>2</sub> 的一种或几种的混合物。图 6 是梯度涂层的 XRD 分析结果。从中可知涂层合金的主体成分为 α-CoCr<sub>2</sub>(Ni, O)<sub>4</sub> 相,在其中还有包裹相当数量的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CoC<sub>x</sub> 颗粒相以及 Fe-Ni, Cu-Ni 等不同的合金相。在不同的激光工艺制备条件下, Cr-C 化合物常出现 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub><sup>[13]</sup> 或 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 型结构,在本实验条件下,形成了 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 型结构。而 CoCr<sub>2</sub>(Ni, O)<sub>4</sub> 是形成的钴基合金相, Cr, Ni, O 等元素在激光的快速凝固过程中,形成了复合结构; CoC<sub>x</sub> 的出现与渗碳体的形成类似,由于其原子半径小,液态条件下可以进入 Co 晶格<sup>[13]</sup>。

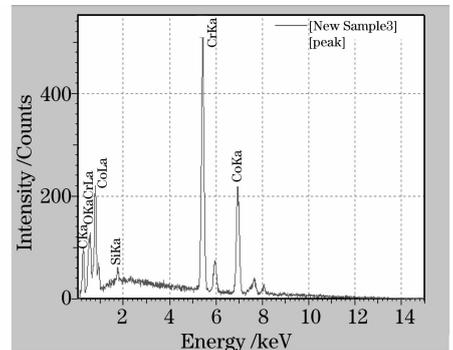


图 5 图 3 中原位生成的陶瓷相成分  
Fig. 5 Elements of ceramic phase in-situ synthesized in Fig. 3

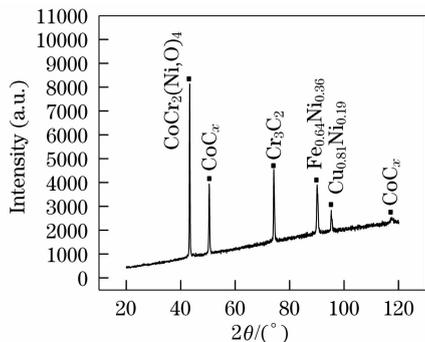


图 6 梯度涂层的 X 射线衍射图

Fig. 6 XRD of the gradient coating

图 7 是样品梯度涂层中 Cr 的梯度变化(a)及其陶瓷相形貌(b)。可以看出, Cr 的含量呈梯度增加分布, 由于 Cr 元素可以与其他元素形成陶瓷相和硬质合金相, 起到了重要的颗粒增强涂层作用。涂层中基体相为 Co-Cr-(Ni, O)<sub>4</sub> 合金相, 析出了细晶、球形的陶瓷相。钴基合金粉末中主要存在 Cr, Ni, Fe 等元素, 尤其 Cr 含量较高成梯度分布, 在凝固过程中合金涂层沿热流方向以亚共晶方式结晶, 先形成初生 α 相固溶体, 然后在其间形成 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 相。Ni, C 与 Cr 等合金元素形成更多稳定的共晶化合物, 且化合物随晶粒的细化变得更加细小而且均匀分布, 增强了 Co 基合金涂层的第二相强化作用。另外由于 Co 元素存在, 增加了碳在 α 相中的活性, 使碳化物析出形核率增加, 并阻碍其长大, 碳化物弥散强化效果提高。碳化物对涂层所起固溶强化及第

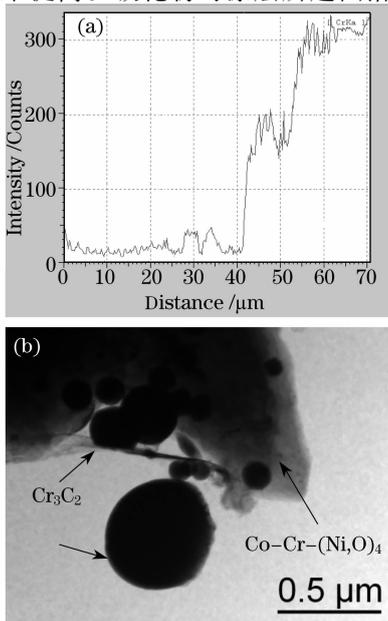


图 7 涂层中 Cr 含量的梯度分布(a)及其陶瓷相的形貌(b)  
Fig. 7 Cr content distribution in the gradient coating (a)  
and image of ceramic particle in the coating (b)

二相强化的增强作用, 使得涂层的显微硬度和耐磨性提高。由于激光原位反应制备的快速凝固特点, 制备出了超细晶组织结构的涂层, 细晶强化作用显著。

### 3.3 梯度涂层的硬度与耐磨性变化

图 8 是各涂层间的硬度压痕变化图, 可以看到压痕的大小随着向梯度涂层内部的延伸而逐渐增大。图 9 是相对应的硬度值分布曲线图, 硬度值在依次递减, 从最高的 432 HV 降低至 94 HV。结合两图可以看出, 最外面的第 3 层硬度最高, 为 450~360 HV; 第 2 层为 312~253 HV; 第 1 层为 200 HV 左右。

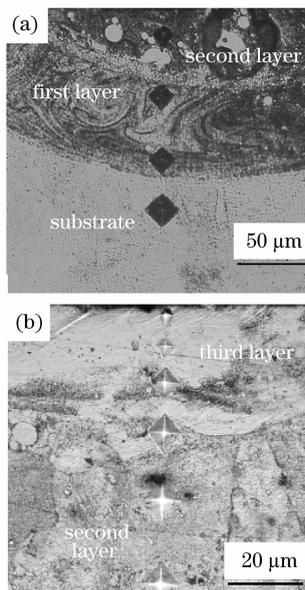


图 8 各涂层间的硬度关系

Fig. 8 Hardness relationship between different layers

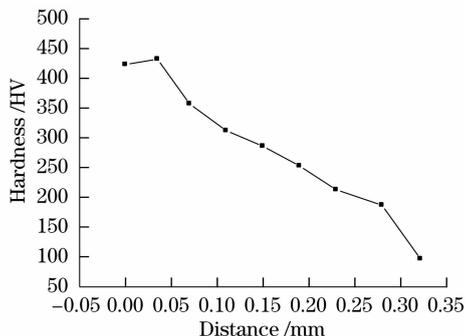


图 9 梯度涂层的硬度值分布

Fig. 9 Hardness distribution in the gradient coating

硬度的变化与涂层的成分设计紧密相关。为了减少涂层与基体、涂层与涂层间的内应力, 成分设计时通过涂层内依次增加 Cr, W, Si 等硬质合金的元素, 通过合理的激光制备形成界面韧性过渡、原位生成陶瓷相和固溶相增强的 Co 基复合涂层组织来逐层提高硬度和耐磨性。样品加工成 φ6 mm, 高

20 mm的圆柱体后,在磨损试验机上进行磨耗实验。样品梯度涂层磨耗量 0.0084 g,而同样磨损实验条件下铜合金的磨耗量 0.018 g。表明激光制备的梯度涂层具有良好的耐磨性能。

## 4 结 论

1) 激光大面积原位制备陶瓷颗粒增强 Co 基合金梯度涂层的工艺参数为:激光平均功率 50 W,频率 15 Hz,脉宽 3 ms,扫描速度 4.0 mm/s,搭接率 20%~25%。实验制备出了 3 层具有不同成分和结构的梯度涂层,涂层中没有宏观气孔和裂纹产生。

2) 梯度涂层的主要组织是  $\alpha$ -CoCr<sub>2</sub>(Ni, O)<sub>4</sub> 合金相,而 Fe-Ni, Cu-Ni 以固溶相的形式存在其中,同时原位生成了颗粒弥散分布、直径在几 nm~1  $\mu$ m 的碳化物颗粒相,形成了第二相增强的细晶 Co 基复合组织结构涂层;梯度涂层的各个分层中分布的颗粒数量、密度都呈现由内到外逐渐增大的趋势,同时发现主体硬质合金 Cr 元素的梯度变化。

3) 结晶器铜合金表面激光原位制备的抗热耐磨 Co 基合金梯度涂层的平均显微硬度由铜合金基体的 94 HV 呈梯度递增加到了最外层的 432 HV,摩擦实验表明梯度涂层的最少磨耗量为 0.008 g,证明激光原位反应制备的梯度涂层具有良好的耐磨性能。

## 参 考 文 献

- Zhang Yuping, Zhang Jinxu. Tuiere materials and its surfactreatment[J]. *Research Studies on Foundry Equipment*, 2002, (4): 42~45  
张玉平, 张津徐. 高炉风口材质及其表面强化处理[J]. *铸造设备研究*, 2002, (4): 42~45
- Ma Guangyu, Li Hong, Liu Yimin. Development of high-quality crystal implement copperplate of continuous casting machinery [J]. *Journal of Anshan Institute of Iron and Steel Technology*, 2001, 24(1): 21~24  
马光宇, 李 红, 刘益民. 高性能连铸机结晶器铜板的研制[J]. *鞍山钢铁学院学报*, 2001, 24(1): 21~24
- Zhang Song, Zhang Chunhua, Sun Taili *et al.*. Study on microstructure and resistance of laser eladding Co-based alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, A28(9): 860~864

- 张 松, 张春华, 孙泰礼等. 激光熔覆钴基合金组织及其抗腐蚀性能[J]. *中国激光*, 2001, A28(9): 860~864
- Chen Suiyuan, Liu Changsheng. *Laser Synthesis and Processing of Materials*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006. 102  
陈岁元, 刘常升. 材料的激光制备与处理技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006. 102
- Gao Yang, Pan Feng, Tong Baiyun *et al.*. Laser cladding thermal barrier coating on Cu substrate [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(2): 315~318  
高 阳, 潘 峰, 佟百运等. 铜基材上热障涂层的激光熔覆[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(2): 315~318
- Liu Fang, Liu Changsheng, Tao Xingqi *et al.*. Laser cladding of Ni-based alloy on copper substrate[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2006, 13(4): 329~334
- Zhang Weiping, Liu Shuo. Research on the cracks of Ni-based metal-ceramic composite coating by laser cladding [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(3): 98~102  
张维平, 刘 硕. 激光熔覆 Ni 基金属陶瓷复合涂层的裂纹研究 [J]. *复合材料学报*, 2005, 22(3): 98~102
- Chen Suiyuan, Liu Daliang, Liu Changsheng *et al.*. Preparation of Ni-based alloy coating on Cu-alloy surface through laser-induced reaction in-situ [J]. *Journal Northeastern University (Natural Science)*, 2007, 28(8): 1136~1138  
陈岁元, 刘大亮, 刘常升等. 铜合金表面激光诱导原位反应制备 Ni 基合金涂层研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2007, 28(8): 1136~1138
- Liu Fang, Liu Changsheng, Chen Suiyuan *et al.*. Studies of W<sub>2</sub>C in-situ reinforced Ni-based coating prepared by laser cladding on copper substrate [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2007, 21(5): 496~499  
刘 芳, 刘常升, 陈岁元等. 铜合金表面激光原位自生 W<sub>2</sub>C 增强镍基涂层[J]. *材料研究学报*, 2007, 21(5): 496~499
- Liu Fang, Liu Changsheng, Chen Suiyuan *et al.*. Pulsed Nd: YAG laser post-treatment Ni-based crack-free coating on copper substrate and its wear properties [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 6332~6337
- Zhang Dawei, Lei Tingquan, Li Qiang. Recent development of research on surface modification of metals with laser cladding [J]. *China Surface Engineering*, 1999, 19(3): 1~7  
张大伟, 雷廷权, 李 强. 激光熔敷金属表面改性研究进展(上) [J]. *中国表面工程*, 1999, 19(3): 1~7
- A. Agarwa, N. B. Dahotre, T. S. Sudarshan. Evolution of interface in pulsed electrode deposited titanium diboride on copper and steel [J]. *Surface Engineering*, 1999, 15(1): 27~32
- Li huili, Chen Suiyuan, Liu daliang *et al.*. Ceramic phase reinforcing Co-alloy coating with laser inducing in-situ synthesis on the surface of copper alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, 35(4): 620~624  
李慧莉, 陈岁元, 刘大亮等. 铜合金表面激光原位制备颗粒增强钴基合金涂层组织[J]. *中国激光*, 2008, 35(4): 620~624