

# 结晶器铜合金表面激光原位制备纳米颗粒 增强钴基梯度涂层

陈岁元 董江 陈军 梁京 刘常升

(东北大学材料各向异性与织构工程教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要** 在 Co 基熔覆涂层材料成分与结构设计的基础上, 利用脉冲激光诱导原位反应技术, 在结晶器 Cu 合金基体材料上制备陶瓷相增强 Co 基梯度涂层。利用分析技术对制备涂层的组织结构、成分、性能和涂层形成机理进行了系统研究。结果表明, 设计成分的梯度变化成功制备出具有 3 层梯度的 Co 基合金涂层, 实现了涂层组织与性能的梯度变化。梯度涂层里没有裂纹和气孔缺陷, 涂层与 Cu 合金基体形成冶金界面结合。激光诱导原位生成了纳米级 Cr-Ni-Fe-C, MoNi<sub>4</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>2</sub>, WC<sub>1-x</sub> 等颗粒, 起到了增强 Co 基合金梯度涂层的作用。梯度涂层各层的陶瓷颗粒数量呈现由第 1 层到第 3 层逐渐增多的趋势, 硬度由铜合金基体的 94 HV 逐渐增加到最外层涂层的 523 HV。涂层中石墨具有改善梯度涂层摩擦性能的作用。

**关键词** 激光技术; 结晶器铜合金; 激光诱导原位制备; Co 基合金梯度涂层; 纳米陶瓷颗粒增强

**中图分类号** TG113.1; TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0703006

## Nano-Particles Reinforced Co-Based Gradient Coating with High Wear-Resistance Prepared in-situ by Laser on Surface of Crystallizer Copper Alloy

Chen Suiyuan Dong Jiang Chen Jun Liang Jing Liu Changsheng

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

**Abstract** Based on the compositional and structural designing of Co-based cladding materials, a nano-particle reinforced Co-based alloy gradient coating is produced by laser-inducing in-situ technique on the crystallizer Cu alloy. The microstructure, hardness, anti-wear property and mechanism of the gradient coating are studied using analysis techniques. The results show that the gradient coating is composed of three layers, which are the surface, inside structure and a metallurgical bond between the gradient coating and Cu alloy substrate. Nano-particles of Cr-Ni-Fe-C, MoNi<sub>4</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>2</sub>, and WC<sub>1-x</sub> synthesized in-situ play role as a reinforced Co-base gradient coating. The number of the ceramic particles increases from the first layer to the third layer. The micro-hardness of the gradient coating increases gradually from 94 HV of the substrate to 523 HV of the outmost layer. The graphite has function of improving frictional property of the gradient coating.

**Key words** laser technique; crystallizer Cu alloy; laser induced in-situ reaction; Co-based alloy gradient coating; nano-ceramic particle reinforced

**OCIS codes** 160.3900; 140.3450; 310.1515; 160.4330

## 1 引 言

随着冶金企业连铸连轧生产钢产量的大幅提高, 连铸工艺中对结晶器用 Cu 合金的消耗也越来

越大, 在加大企业生产成本的同时也消耗了大量宝贵的 Cu 资源。铜结晶器的应用工况表明, 需要研究在其表面制备具有界面冶金结合、无气孔裂纹和

收稿日期: 2011-02-14; 收到修改稿日期: 2011-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(50574020)、教育部创新团队发展计划项目(IRT0713)和辽宁省科技计划攻关重点项目(2009221003)资助课题。

作者简介: 陈岁元(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事激光应用技术方面的研究。E-mail: chensy@smm.neu.edu.cn

特殊组织结构的高温耐磨涂层新技术,以便提高结晶器的使用寿命,解决生产中存在的问题<sup>[1]</sup>。而利用激光表面处理技术研究一种与 Cu 基体结合良好、耐磨、耐高温腐蚀的 Cu 合金表面涂层成为近年研究的重要方向之一<sup>[2~4]</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难题<sup>[5, 6]</sup>。已有研究表明,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>[7~10]</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方法<sup>[11, 12]</sup>。相关研究虽然取得了一些重要进展,但制备梯度涂层的硬度和厚度尚待提高,特别是梯度成分设计与组织结构及其性能之间的相互关系还需要深入的研究。

在前期成分和梯度涂层研究的基础上<sup>[8, 12]</sup>,本文以制备具有原位生成纳米颗粒增强 Co 基合金梯

表 1 3 层梯度涂层的粉末成分(质量分数,%)

Table 1 Powder compositions of the gradient coating with three layers (mass fraction, %)

	Co	Ni	C	Si	Fe	W	Cr	Al	MgO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Graphite
First layer	Bal.	20	1.2	3	10	3	15	0.4	0.1	1	0	0	0
Second layer	Bal.	15	3	6	15	5	25	0.5	0.1	1	2	2	1
Third layer	Bal.	10	5	8	15	7	25	0.6	0.1	1	2.5	2	1.5

## 2.2 Cu 合金基体的预处理

基体为宝钢结晶器铜板,用线切割加工成 20 mm×15 mm×8 mm 的试样,然后用 400# 的砂纸除掉试样表面的污垢和氧化层,露出新鲜的金属铜合金,再采用质量浓度为 200~300 g/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 100~120 g/L 的 HCl 的混合液去除表面的油污和锈蚀,直到除净为止。最后将试样放入质量浓度为 70~80 g/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中浸泡 0.5~1 min 使试样活化,用乙醇清洗,吹干即可。

## 2.3 预涂层的制备方法与激光制备参数

将表 1 粉末按成分配比装进混粉罐中,用粗细不同的弹簧及钢球在球磨机上干混 12 h。将球磨后的粉末与粘结剂(504 胶水)按体积比为 3:1 左右混合,充分搅拌后均匀涂在经预处理过的铜合金表面,并使其表面平整。于室温下放置 24 h,待预涂的涂层干燥、变硬后,用 800# 砂纸打平,厚度基本控制在 0.5 mm 左右。在激光搭接制备梯度涂层之前,对脉冲激光的工艺参数功率(电流强度、脉宽和频率)和扫描速度进行系统优化,获得的优化后的激光制备参数

度涂层为目标,设计具有 3 层成分组成呈梯度变化的新涂层粉末配方,通过激光原位反应生成更多纳米硬质陶瓷颗粒增强和加入石墨润滑相进行复合制备,在铜合金表面获得成分和组织以及性能呈梯度变化的界面冶金结合的高耐磨梯度涂层,进一步提高了涂层的硬度值,为激光熔覆再制造技术在结晶器表面强化的实际应用提供了指导。

## 2 实 验

### 2.1 梯度涂层的设计

第 1 层的成分设计有利于 Co 基合金涂层与 Cu 基体形成冶金结合,第 2 层重要元素成分逐渐变化,在与第 1 层形成冶金结合的基础上提高其生成陶瓷耐磨相的比例,第三层陶瓷生成元素和润滑相石墨的比例继续增加,形成成分渐变的高耐磨自润滑表面工作层。从而形成整体涂层具有冶金结合界面、原位生成颗粒增强和石墨相润滑的钴基合金梯度涂层。梯度涂层的成分组成如表 1 所示。

为:激光功率 50 W,扫描速度 3.5 mm/s,光斑尺寸 0.6 mm,激光比能量为 24 J/mm<sup>2</sup>,搭接率 30%<sup>[13]</sup>。

### 2.4 组织结构与性能分析方法

采用 Olympus 金相显微镜对腐蚀后试样的显微组织形貌进行观察和分析。采用 Super Scan SS-550 型扫描电子显微镜(SEM)以及附带的能谱仪(EDS)分析复合涂层及结合区和热影响区的显微组织以及点扫描、面扫描、线扫描的成分。利用 X'Pert Pro MPD-PW 3040/60 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,采用 Cu 靶 K $\alpha$  线( $\lambda=0.15406$  nm),电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描速度为 2°/min。涂层硬度采用 40MVD<sup>TM</sup>显微硬度计测量,载荷为 25 g,加载时间为 10 s,实验硬度值取 3 点测量的平均值。采用 MG-2000 型高速高温摩擦磨损试验机,在常温干摩擦条件下进行磨损实验,载荷 40 N,转速 250 r/min。样品磨耗值的测量利用 1/10000 感量天平进行测量,误差精度为 0.01%;摩擦系数由试验机自动测量,精度 $\pm 1\%$ 。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 梯度涂层的组织结构与形貌

图 1 是涂层与 Cu 合金基体界面区域的横截面 SEM 形貌和涂层的 EDS 分析图。由图 1(a) 可以看到,在第一层与基体之间形成了宽度大约  $2\ \mu\text{m}$  的界面,没有发现裂纹和气孔缺陷出现,证明涂层与基体形成了冶金结合。图中灰色区域为 Co 基合金

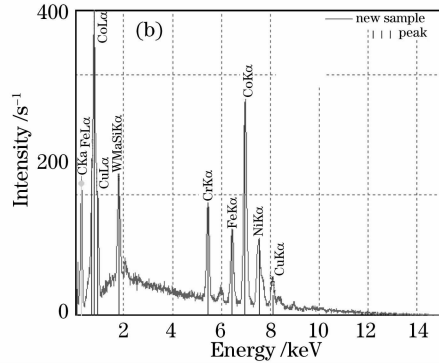
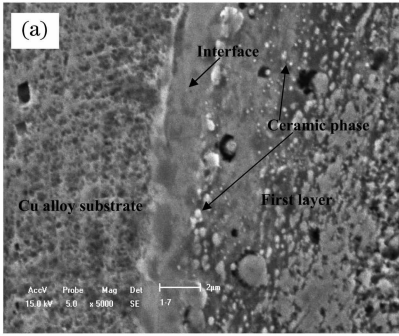


图 1 涂层与基体的界面的 SEM 组织形貌(a)和涂层的 EDS 分析图(b)

Fig. 1 (a) SEM morphology of interface between coating and Cu alloy substrate and (b) EDS of coating

图 2 是制备的 3 层梯度涂层组织的横截面及其分层内部的 SEM 形貌。从图 2(a) 中可以清晰地看到梯度涂层是由 3 层构成的,层与层之间的界面结合良好。图 2(b) 是第一层内部的组织形貌,从图中可以看出第 1 层中生成细小的球形白色颗粒较少。图 2(c) 第 2 层较第一层颗粒的数目有明显增加,而图 2(d) 第 3 层中的陶瓷颗粒最多,这与陶瓷颗粒形成元素如 Cr, W, Si, C, Mo,  $\text{B}_2\text{O}_3$  及石墨等的含量逐渐增加相关。在激光原位合成第 3 层涂层的过程中,由于前两层提供了一定的隔热作用,因此,当激光能量加载在第 3 层预置粉末上时,激光提高的能量较难快速传递出去,涂层将在液体状态下停留相对较长时间,有利于涂层内部元素的扩散,易于形成更多种类的合金及陶瓷相。由图 2(d) 可以看到,第三层涂层内部主要以 Co, Cr 基合金和细小弥散分

布的陶瓷相为主,其中灰色的相为 Co, Cr 基合金相,白色的相为原位生成的陶瓷颗粒<sup>[8]</sup>。陶瓷相的数量很多,多数颗粒直径小于 100 nm,弥散分布于涂层内部起到了纳米颗粒增强 Co 基合金的作用。

梯度涂层中纳米陶瓷颗粒的原位生成与涂层成分组成和适当的激光制备参数能够形成快速凝固组织紧密相关。首先,Co 基合金涂层成分由 13 种元素或者氧化物组成(见表 1),其中具有 Cr, Ni, C, Fe, W 和纳米 Al 等易于形成第 2 相陶瓷颗粒的元素存在。其次,优化了的激光工艺参数制备涂层是一个典型的快速凝固制备过程,有利于涂层形成超细晶组织结构。当利用优化的激光参数辐照 0.5 mm 厚度预涂层形成激光熔池时,在激光的快速熔化和快速凝固作用下,这些多元素合金体系中,易于互溶的元素先形成了陶瓷相溶体(如 WC, Cr-C, Cr-Ni-Fe-

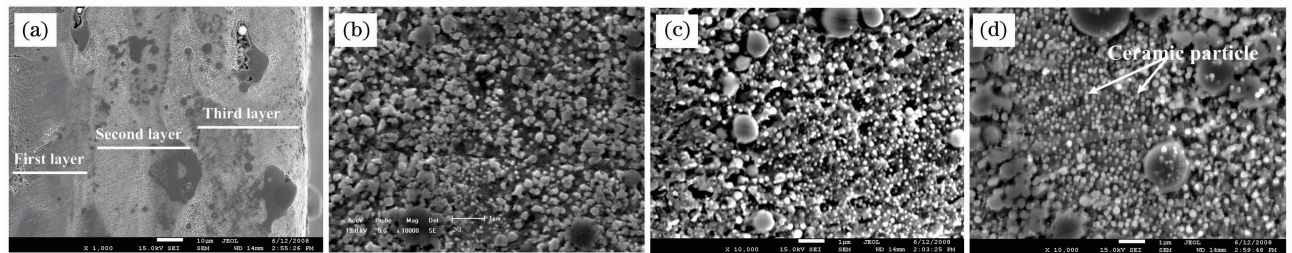


图 2 3 层梯度涂层组织的横截面及其分层内部的 SEM 形貌。(a) 3 层梯度涂层;(b) 第 1 层;(c) 第 2 层;(d) 第 3 层

Fig. 2 Cross-section SEM image of gradient with three layers and its layer inside structure. (a) Gradient coating with 3 layers; (b) first coating; (c) second coating; (d) third coating

C),当周围基体对熔池进行快速冷却时,由于凝固点的不同,陶瓷相溶体形成了差异性形核,先形核的元素或者陶瓷相起到了凝固核心的作用,在熔池凝固过程中它们经过扩散聚集长大为纳米尺寸的复合陶瓷颗粒<sup>[8, 13]</sup>。由于这些颗粒是在激光制备过程中由颗粒形成元素原位生成的,颗粒表面无污染,无微观的裂纹缺陷,能够与基体形成良好的结合,达到弥散强化的作用。另一方面,原位生成的颗粒对位错运动具有阻碍作用,起到了强化涂层性能的作用。而颗粒数量的增加是由于在各层中陶瓷相主要形成元素的数量随着梯度增加而增加的缘故。当然,纳米颗粒原位生成的机制可能更加复杂,尚待深入研究才能进一步明确。

在涂层内部主要以 Co-Cr 基合金为主,但也出现了少量的富 Cr 区,如图 3 所示。富 Cr 区出现可能是因为混粉后,预涂层内部在微区内存在有大量的 Cr 粉,当激光处理时间,由于激光的快速冶金作用,在熔池凝固的过程中,周围没有足够的 C 元素,或者 C 元素没有足够的时间与其反应生成新相,同时元素扩散不充分也会形成富余。由于形成的富 Cr 区较小并且分散存在于基体中,对涂层的性能没有明显的影响。

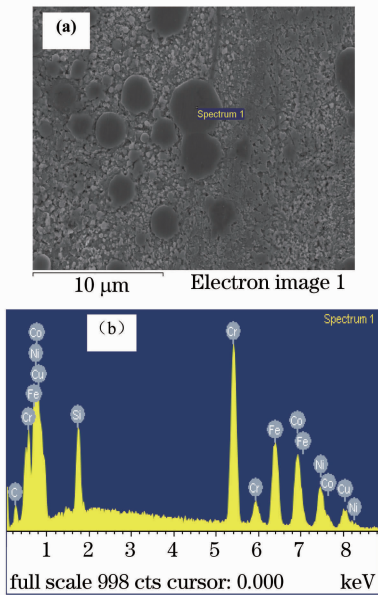


图 3 梯度涂层内部微区形貌(a)及成分分析(b)  
Fig. 3 (a) SEM image and (b) EDS of local zone inside gradient coating

图 4 为梯度涂层线扫描照片。图 5 为梯度涂层从表层到基体的主要元素的线扫描能谱图。从图 5 中可知,Ni 的含量从基体到涂层出现了突增,到达

涂层之后 Ni 的含量基本上不变。而 Co 的含量从基体到涂层表层的含量呈现逐渐增加的趋势,而且在第 3 层和第 2 层内部都有 Co 高峰,说明内部有富 Co 区形成。作为主要强化相形成元素的 Cr、Si 含量第 2、3 层的平均含量较第一层有增多的趋势,有利于涂层硬度的稳定增加。第 2 层和第 3 层 C 元素含量较第一层要高,一方面是由于在设计粉末时碳粉逐层增加,碳元素是碳化物陶瓷相和多元合金相的重要形成元素,碳含量的增加有助于涂层性能的逐层提高;另一方面,第 2、3 层设计加入了石墨,也增加了 C 元素的含量,石墨的增加使得涂层的摩擦系数降低能够起到减摩的效果。Mo 含量在整个线扫描区域是稳定的,同时发现在基体和涂层的交界处没有明显的梯度变化。Cu 的含量最外层较少,这是由于第 1 层和第 2 层涂层起到了很好的隔热效果,有效地阻止了铜的扩散,这对涂层性能的提高具有重要意义。而 W 含量分布也有高峰出现,说明有 W 的化合物生成,在靠近基体区域有最强峰,说明 W 由于比重大,在激光处理时具有一定的沉降趋势。从整个涂层的线扫描照片可以看出,经过激光诱导原位反应后,元素是成梯度变化的。同时,主要的强化相形成元素呈现的梯度变化,确保了涂层性能的梯度变化,说明梯度涂层的制备是成功的。

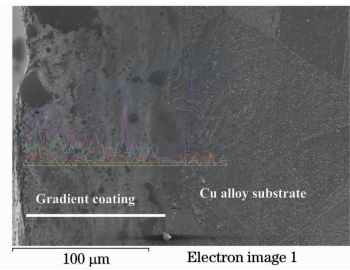


图 4 梯度涂层线扫描照片

Fig. 4 SEM image of gradient coating

图 6 为激光原位反应制备梯度涂层的 XRD 分析图谱。从图中可以看到,涂层的相主要由  $\text{CoCr}_2(\text{Ni}, \text{O})_4$  多相合金相和  $\text{FeNi}, \text{Cr-Ni-Fe-C}, \text{MoNi}_4, \text{Cr}_7\text{C}_3, \text{WC}_{1-x}$  等化合物组成。本实验中加入了碳粉,碳能够与 Cr, W 等元素生成  $\text{Cr}_7\text{C}_3, \text{WC}_{1-x}$  等多种碳化物,起到颗粒增强的效果,这与 SEM 分析结果相同。由于氧的原子半径很小,在激光制备涂层的过程中,空气中的少量氧元素能够溶入到 Co 晶格内部,使其晶格发生畸变,对 Co 基合金起到了固溶强化的作用。在图 6 中,还观察到石墨的峰。综上所述,这些多元多相合金与陶瓷相以及石墨相使涂层能够形成统一的整体,有效提高涂层的强度、韧



性及耐磨性。

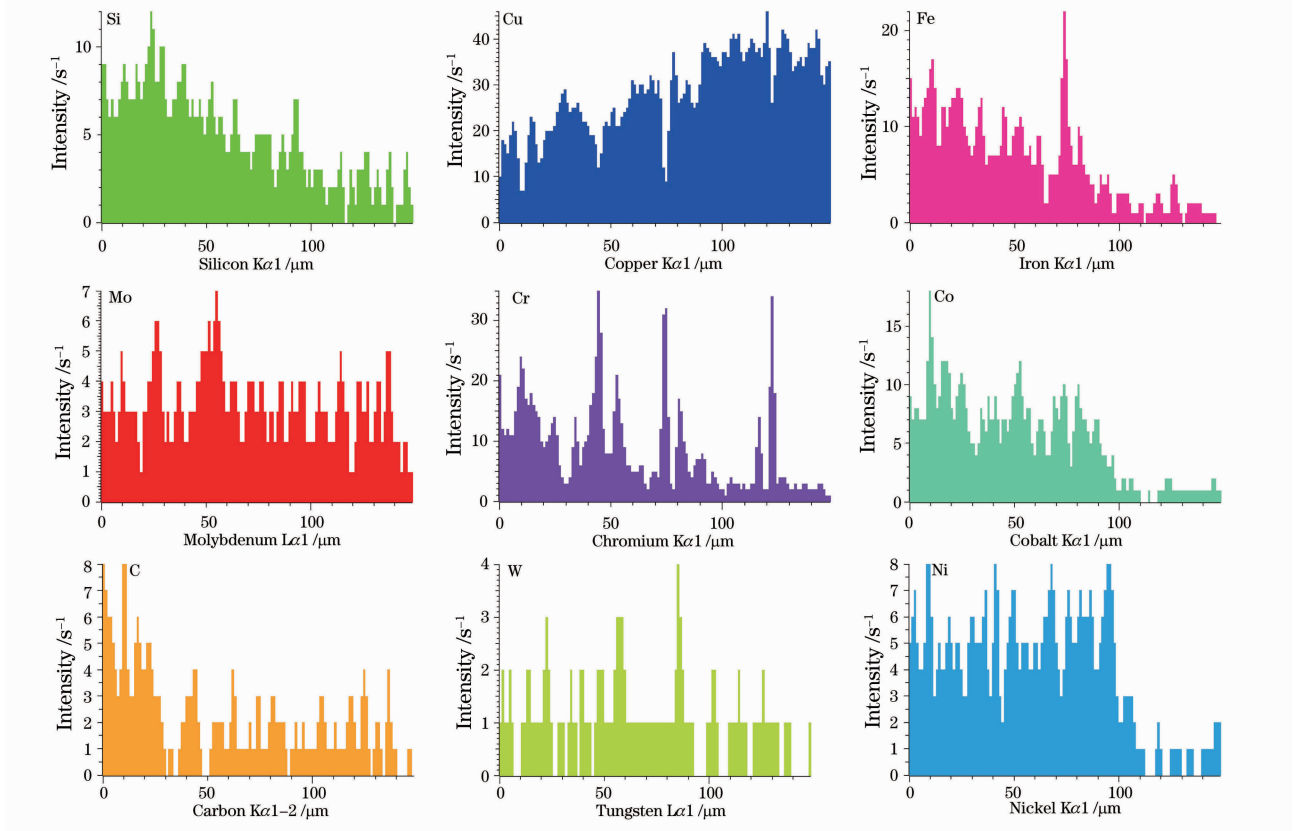


图 5 梯度涂层由基体到表层的元素变化图

Fig. 5 Element change of gradient coating from substrate to coating surface

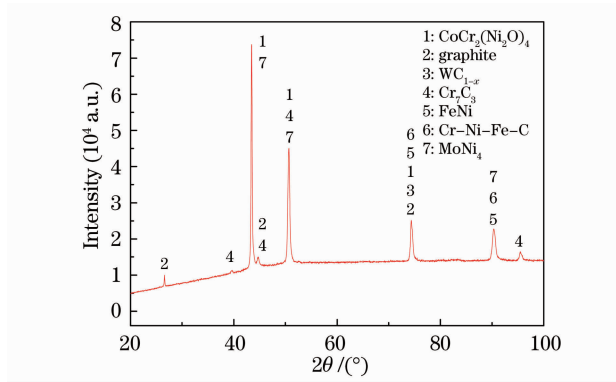


图 6 激光诱导原位制备梯度涂层的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of gradient coating produced by laser inducing in-situ

### 3.2 梯度涂层显微硬度分布与摩擦性能变化

图 7(a)为激光原位制备 3 层梯度涂层横截面的显微硬度分布及压痕照片。从图中可以看出在从涂层表面向基体的扩展过程中,硬度压痕逐渐增大。而从图 7(b)可以看出硬度值的梯度变化,第 1 层的硬度约为 140 HV,而第 2 层的硬度为 230 HV 左右,第 3 层的硬度约为 523 HV。在两层之间的硬度值的变化并不是一个突变,而是在界面处有一个

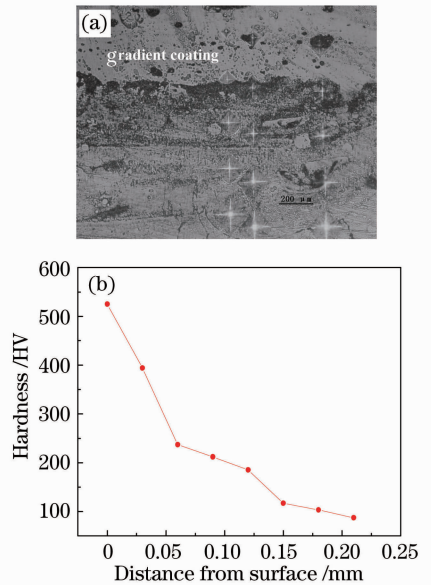


图 7 梯度涂层的硬度压痕(a)及其硬度值分布曲线(b)  
Fig. 7 (a) Hardness impresses picture and (b) hardness curve of gradient coating

过渡,使得相邻涂层之间的结合良好。该方法制备的梯度涂层的外层硬度与前期研究结果(432 HV)相比<sup>[12]</sup>,提高了 91 HV,这与涂层成分配方中加入

了一定的量的  $B_2O_3$  和 Mo 有关。Mo 有较强的细化晶粒、增加韧性、提高塑性的作用。由于元素 Mo 与 Ni 的原子半径相比较小,因而它可以优先进入 Ni 的面心立方奥氏体基体中实现合金化,当激光熔池快速冷却时能够生成  $MoNi_4$  强化相,起到强化涂层的作用。而  $B_2O_3$  与 C 在激光诱导下能够发生原位反应生成具有高熔点、高硬度和高耐磨性陶瓷颗粒的作用,从而达到提高涂层强度的目的<sup>[13]</sup>。虽然在涂层中加入了石墨固体润滑相,但并没有降低涂层的硬度。W,C,Cr 等合金相和陶瓷相形成元素的梯度变化,使得涂层能够实现陶瓷相的数量的梯度变化,以及 Co 基合金的固溶强化增强涂层的硬度,从而提高涂层的耐磨性能。

图 8 是结晶器铜合金基体和激光制备梯度涂层的磨损量曲线。对比图中的数据可以看出,在其他成分相同的条件下,摩擦 22 min 后梯度涂层的磨损量为 0.0054 g,而结晶器铜基体的磨损量最大值为 0.0186 g,耐磨性能提高了近 3 倍。

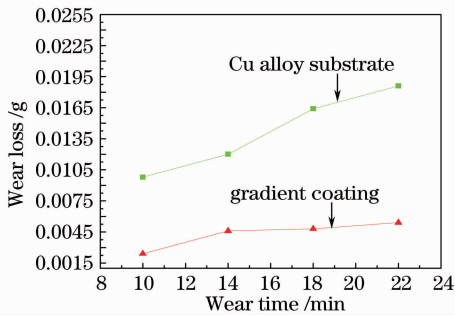


图 8 结晶器 Cu 合金基体和激光诱导原位制备梯度涂层的磨损量曲线

Fig. 8 Wear losses of crystallizer Cu alloy substrate and gradient coating produced by laser

图 9 是结晶器铜合金基体和激光制备梯度涂层的摩擦系数曲线。激光制备梯度涂层的摩擦系数当

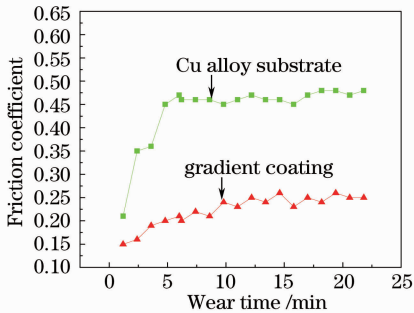


图 9 铜合金基体和激光诱导原位制备梯度涂层的摩擦系数曲线

Fig. 9 Friction coefficient curve of Cu alloy substrate and gradient coating produced by laser

样品摩擦到 14 min 后达到稳定值,随着摩擦时间的延长保持在 0.25,证明梯度涂层材料耐磨而磨损稳定。而结晶器铜合金样品的摩擦系数随着摩擦时间的延长而迅速增加到 0.46,6 min 后趋于稳定,摩擦系数大证明表面的耐磨性能较差,磨损相对严重。

图 10 为梯度涂层磨损 22 min 后的表面 SEM 形貌照片。从中可以看到试样的磨损表面存在着犁沟,而没有明显的软化变形和由粘着产生的剥落坑。梯度涂层中设计加入石墨主要是为了改善结晶器表面钴基合金梯度涂层的高温摩擦性能。石墨是由  $SP^2$  杂化形成的,具有显著的各向异性,在石墨层内,由  $\sigma$  强键构成平面石墨层,在层与层之间由  $\pi$  键的电子云相互作用,存在弱的 Vander Waals 次键价力。因此,它的层间易劈裂,易插层,具有自润滑性。从图 10 可以看出,梯度涂层中的石墨受摩擦挤压及热的作用不断向表面提供润滑介质,在相对滑动界面形成稳定的润滑膜,并靠本身的“自耗”来不断补充和提供固体润滑剂、修复被撕裂或划伤的润滑膜,从而起到减摩作用,使涂层具有一定的自润滑性能。从对磨损表面的微区成分进行分析可以看出石墨的含量较多,说明此时石墨存留在涂层表面中的量较多,有利于摩擦面形成润滑膜而减少磨损。同时,石墨熔点为  $3850\text{ }^\circ\text{C}$ ,是一种良好的高温固体润滑剂,具有良好的高温润滑性,其摩擦系数很小,通常为

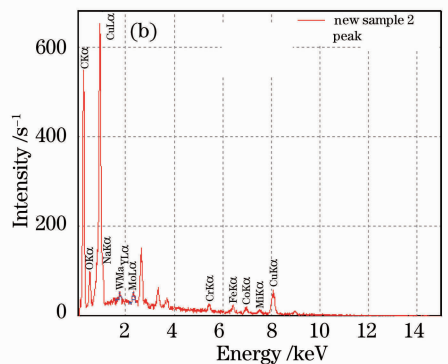
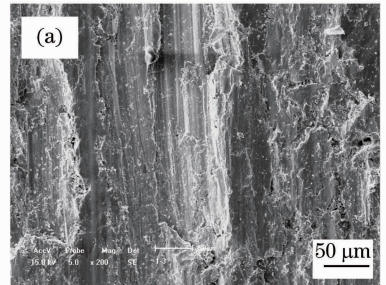


图 10 梯度涂层磨损 22 min 后表面的 SEM 形貌(a)和 EDS 分析图(b)

Fig. 10 (a) Worn surface SEM image and (b) EDS of gradient coating after wore 22 min

0.05~0.19, 在润滑介质中小于 0.1。所以, 在结晶器铜合金表面制备 Co 基耐磨涂层中, 适量加入对改善涂层的摩擦性能具有促进作用。

## 4 结 论

在优化了激光工艺参数, 电流 175 A, 脉宽 3 ms, 频率 15 Hz, 比能量  $24 \text{ J/mm}^2$  和搭接率 30% 条件下, 在结晶器铜合金表面成功制备出了 3 层原位纳米硬质颗粒增强的 Co 基耐磨梯度涂层。制备的梯度涂层中, 第 1 层与基体形成了界面冶金结合, 层与层之间界面结合良好无裂纹、气孔缺陷产生; 涂层的主要相由  $\text{CoCr}_2(\text{Ni}, \text{O})_4$ ,  $\text{FeNi}$ ,  $\text{Cr-Ni-Fe-C}$ ,  $\text{MoNi}_4$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{WC}_{1-x}$  等化合物以及石墨组成。第 3 层原位生成的陶瓷相较第 1、2 层有明显的增多, 组织和主要强化元素 Cr 呈现梯度变化。梯度涂层第 3 层硬度达到 523 HV, 是基体的 5.8 倍, 涂层的硬度由第 1 层到第 3 层呈现由低到高的梯度分布。梯度涂层摩擦系数为 0.28, 是铜合金基体的 1/2; 涂层的磨损量为 0.0054 g, 是铜合金基体的 1/3, 梯度涂层具有良好的耐磨性能。原位生成纳米颗粒的强化、界面的冶金结合和无裂纹气孔产生、石墨润滑相的组成及组织呈梯度分布是形成强韧耐磨自润滑涂层的基础。

## 参 考 文 献

- 1 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反应制备颗粒增强钴基合金涂层的组织结构[J]. 中国激光, 2008, **35**(4): 620~624
- 2 Yan Hua, Wang Aihua, Xu Kaidong *et al.*. Microstructure and interfacial evaluation of Co-based alloy coating on copper by pulsed Nd:YAG multilayer laser cladding[J]. *J. Alloy. Comp.*, 2010, **505**(2): 645~653
- 3 Fang Liu, Changsheng Liu, Suiyuan Chen *et al.*. Laser cladding Ni - Co duplex coating on copper substrate [J]. *Opt. Laser.*

- Engng.*, 2010, **48**(7-8): 792~799
- 4 Zhang Yongzhong, Tu Yi, Xi Mingzhe *et al.*. Characterization on laser clad nickel based alloy coating on pure copper[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(24): 5924~5932
- 5 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
- 6 F. Liu, C. S. Liu, S. Y. Chen *et al.*. Pulsed Nd:YAG laser post-treatment Ni-based crack-free coating on copper substrate and its wear properties [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, **201**(14): 6332~6339
- 7 Zhou Shengfeng, Huang Yongjun, Zeng Xiaoyan *et al.*. Microstructure characteristics of Ni-based WC composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding[J]. *Mater. Sci. Engng. A*, 2008, **480**(1-2): 564~572
- 8 Chen Suiyuan, Wang Jianfang, Liu Changsheng *et al.*. Particle reinforced Co-based composite alloy coating produced by laser inducing *in-situ* synthesis on the surface of copper alloy[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, **25**(4): 126~130  
陈岁元, 王建访, 刘常升等. 铜合金表面激光诱导原位反应制备颗粒增强 Co 基复合合金涂层[J]. 复合材料学报, 2008, **25**(4): 126~130
- 9 D. W. Zeng, C. S. Xie, M. L. Hu *et al.*. In-situ laser synthesis of Co/Cu composite coating on copper substrate and its microstructural evolution [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**(12-13): 4065~4071
- 10 Dong Jiang, Liu Fang, Chen Suiyuan *et al.*. Preparation of SiC whiskers pre-added Ni-based cladding on Cu alloy surface by laser deposition[J]. *J. Northeastern University (Natural Science)*, 2009, **30**(1): 79~82  
董 江, 刘 芳, 陈岁元等. 铜合金表面添加 SiC 晶须的 Ni-Cu 激光熔覆层[J]. 东北大学学报, 2009, **30**(1): 79~82
- 11 Dong Jiang, Liu Fang, Chen Suiyuan *et al.*. Preparation of Co-Ni-Cu gradient coatings by  $\text{CO}_2$  laser cladding on copperplate[J]. *J. Northeastern University*, 2008, **29**(11): 1581~1584  
董 江, 刘 芳, 陈岁元等. 铜板上激光熔覆制备 Co-Ni-Cu 梯度涂层[J]. 东北大学学报, 2008, **29**(11): 1581~1584
- 12 Chen Suiyuan, Dong Jiang, Liu Daliang *et al.*. Ceramic particle reinforce Co-based alloy gradient coating by laser synthesis *in-situ* on the surface of Cu-Cr alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1218~1223  
陈岁元, 董 江, 刘大亮等. 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[J]. 中国激光, 2009, **36**(5): 1218~1223
- 13 Chen Jun. Research on Co-based Gradient Coating with Toughening, Wear-resistance and Self-lubricating Prepared *in-situ* by Laser on the Surface of Copper Alloy [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008. 30~46  
陈 军. 铜合金表面激光原位制备钴基强韧耐磨自润滑梯度涂层的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008. 30~46