

铜合金表面激光熔覆 TiB₂ 增强镍基梯度涂层

房刘杨^{1,2}, 姚延松^{1,2}, 闫华^{1,2}, 张培磊^{1,2}, 高秋实^{1,2}, 秦阳^{1,2}

¹上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620;

²上海市高强激光智能加工装备关键技术产学研开发中心, 上海 201620

摘要 以铝包镍(KF-6)和 TiB₂ 为熔覆材料,利用激光熔覆技术在铜合金(Cr-Zr-Cu)表面制备出了以 KF-6 为过渡层,以 TiB₂ 增强镍基复合涂层为强化层的梯度涂层。研究表明,熔覆粉末中 TiB₂ 含量不同,其在强化层中的组织形态存在明显差异;强化层的平均硬度介于 1150~1450 HV 之间;当 TiB₂ 质量分数为 10% 时,梯度涂层具有最小的磨损率;当 TiB₂ 质量分数为 30% 时,梯度涂层具有较为平稳的摩擦系数(约为 0.4);处于基体和强化层之间的过渡层,能有效减弱强化层与基体之间成份和硬度的突变,使梯度涂层的成分及硬度平滑过渡。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 铜合金; 铝包镍; TiB₂; 梯度涂层

中图分类号 TG174.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0802001

TiB₂ Reinforced Ni-Based Gradient Coating on Copper Alloy Surface by Laser Cladding

Fang Liuyang^{1,2}, Yao Yansong^{1,2}, Yan Hua^{1,2}, Zhang Peilei^{1,2}, Gao Qiushi^{1,2}, Qin Yang^{1,2}

¹College of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

²Shanghai Research & Development Center for Key Technologies of Intelligent Equipments of Ultra-Intense Laser Processing, Shanghai 201620, China

Abstract The gradient coating with the nickel-aluminum (KF-6) as a transition layer and with the TiB₂ reinforced Ni-based composite coating as a strengthened layer is fabricated by laser cladding on copper alloy (Cr-Zr-Cu) surface with KF-6 and TiB₂ as cladding materials. The study results show that the microstructural morphology of TiB₂ is obviously different in the strengthened layer when the TiB₂ content is different in laser cladding powders. The average microhardness of the strengthened layer is between 1150 HV and 1450 HV. The gradient coating has the lowest wear rate when the mass fraction of TiB₂ is 10%. When the mass fraction of TiB₂ is 30%, the coefficient friction of the gradient coating is stable (about 0.4). The transition layer between the strengthened layer and the substrate can effectively reduce the abrupt changes of the composition and microhardness between the strengthened layer and the substrate, which makes the transitions of the composition and microhardness smooth in the gradient coating.

Key words laser technique; laser cladding; copper alloy; nickel-aluminum; TiB₂; gradient coating

OCIS codes 140.3390; 160.3380; 160.3990; 350.3390

1 引言

铜及其合金因具有优异的导热性、导电性和良好的塑性而在工业生产中得到广泛的应用。但铜及其合金的表面硬度较低、耐磨性较差,限制了其在特殊场合的应用^[1]。作为苛刻工况下的结构部件,如压铸结晶器、转炉氧枪喷头、钢铁熔炼高炉风口等,直接使用铜及其合金难以满足耐磨、耐蚀等工况要求^[2]。采用先进的激光熔覆技术,可在铜合金表面制备一层具有强度高、耐磨性好的陶瓷相增强复合涂层^[3]。

收稿日期: 2017-01-06; 收到修改稿日期: 2017-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(51405288, 51605276)、上海工程技术大学研究生科研创新项目(16KY0501, 16KY0503)

作者简介: 房刘杨(1989—),男,硕士研究生,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: fly9105@163.com

导师简介: 闫华(1982—),男,博士,副教授,主要从事耐磨材料及材料摩擦磨损特性方面的研究。

E-mail: yanhua@sues.edu.cn(通信联系人)

由于铜及铜合金的导热率高,对激光束的反射率高,直接在铜合金表面进行激光熔覆很难制备出高质量的涂层^[4-5]。赵静梅等^[6]采用单道搅拌摩擦搭接焊,实现了铜合金与不锈钢异种金属的焊接,并通过激光熔覆技术,在不锈钢过渡层表面制备了含有 WC 颗粒的镍基合金熔覆层,有效提高了铜合金的表面硬度和耐磨性,但该制备工艺较为复杂。Ng 等^[7]在纯铜上依次激光熔覆 Ni、Mo,形成了 Cu-Ni-Mo 梯度涂层,以镍作为过渡层解决了 Cu、Mo 之间热性能差异大和互溶性低的问题,其表面硬度和耐磨性显著提高。闫华等^[8]采用预置粉末法解决了铜对激光吸收率低的问题,还针对 Ni 与 Cu 能够无限互溶的特性,在铜合金表面分别进行了 4 种非自熔性 Ni 基合金与 2 种自熔性 Ni 基合金熔覆层的制备,结果表明,纯 Ni、Ni-30Cu、GH-01、Ni30 及 Ni45 与铜基材之间的浸润性较差,熔覆层及界面区存在大量缺陷,而含适量 Al 的 KF-6 合金在激光与反应放热耦合作用下形成了与基体润湿良好的冶金结合的界面,且熔覆层无缺陷^[9]。并进一步研究了 KF-6 熔覆层组织及熔覆层与铜合金的界面结合特征,熔覆层主要由 γ -Ni 固溶体、Ni₃Al 和 Ni₅Al₃ 组成,组织致密,呈细小枝晶状,界面区形成的(Ni,Cu)固溶体是良好冶金结合界面的基础^[10]。

本文在先前研究的基础上,通过激光熔覆技术在铜合金表面先熔覆一层铝包镍(KF-6)过渡层,然后在过渡层上熔覆一层 TiB₂ 增强镍基复合涂层。研究了不同 TiB₂ 含量的镍基复合涂层的显微组织、硬度分布及耐磨性能,分析了 TiB₂ 增强相在熔池中的形成过程与分布特点。

2 实验材料与方法

实验基体材料采用的 Cu-0.9Cr-0.26Zr 三元铜合金从连铸结晶器铜板上切取,将其加工成尺寸为 50 mm×50 mm×10 mm 的板状,经喷砂处理去除表面氧化物。实验采用预置粉末的方法。铝包镍粉末型号为 KF-6,粉末成分见表 1,TiB₂ 粉末粒度为 0.5~1 μm,纯度大于等于 99.5%,强化层粉末配比见表 2。在激光处理前,将铝包镍粉末与乙酸纤维素有机粘结剂混合后预置于铜合金基材上,预置过渡层粉末厚度约为 0.7 mm,采用武汉华工激光工程有限公司 HV-V1-400 型脉冲式 Nd:YAG 激光器发出的激光辐照。激光熔覆过程中采用 Ar 气进行保护,Ar 气流量为 25 L·min⁻¹。激光熔覆时激光器的工作功率为 300 W,脉冲宽度为 1.1 ms,脉冲频率为 60 Hz,光斑直径为 1.5 mm,扫描速率为 5 mm·s⁻¹,搭接率为 40%。预置强化层粉末厚度约为 1 mm,激光熔覆功率为 350 W,其余参数同过渡层参数。

表 1 镍包铝粉末成分(KF-6)(质量分数,%)

Table 1 Compositions of nickel-aluminum powders (KF-6) (mass fraction, %)

Composition	Al	Impurity	Ni
Content	4-6	≤2.5	Bal.

表 2 不同试样强化层粉末组成(质量分数,%)

Table 2 Compositions of strengthened-layer powders for different samples (mass fraction, %)

Sample No.	K ₁	K ₂	K ₃
Composition	90% KF-6+10% TiB ₂	80% KF-6+20% TiB ₂	70% KF-6+30% TiB ₂

熔覆后的试样用线切割机沿垂直于激光扫描方向切割并制成金相试样,试样经金相砂纸磨平抛光后进行腐蚀,腐蚀剂为 1:1:4:4(体积比)的冰醋酸、硝酸、盐酸和水的混合液,水浴加热至 30~40 °C,腐蚀 120 s。采用日立 S3400 型扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层的微观组织。利用扫描电镜配套的能谱仪(EDS)分析熔覆层的成分和元素分布。采用荷兰帕纳科公司 X'pert Pro 型射线衍射仪(XRD)分析和确定涂层的物相组成,测角仪移动步长为 0.02°,扫描角度范围为 20°~90°。显微硬度采用上海泰明光学仪器有限公司 HX-1000 显微维氏硬度计进行测定,载荷为 100 g,保荷时间为 15 s。摩擦磨损性能的测试采用布鲁克公司的 UMT-3M-220 多功能摩擦磨损试验机,加载载荷为 10 kg,转速为 100 r·min⁻¹,磨痕直径为 6 mm,时间为 30 min,运动模式为球盘式,磨头材质为硬质合金钢。

3 实验结果分析

3.1 梯度涂层的宏观形貌

图 1 为激光熔覆 TiB₂ 增强镍基梯度涂层的表面形貌。从图 1 可以看出,试样 K₁、K₂ 表面较为平整,试

样 K_3 表面比较粗糙。这是由于 Ni 的熔点 ($1350\text{ }^\circ\text{C}$) 低于 TiB_2 的熔点 ($3253\text{ }^\circ\text{C}$), TiB_2 比例增大, Ni 熔化量减少导致熔池的流动性减弱, 熔池的快速冷却导致涂层表面熔道比较明显。图 2 为激光熔覆 TiB_2 增强镍基梯度涂层的截面形貌。由图 2(a) 可知, 铜合金表面熔覆的 KF-6 过渡层平均厚度约为 0.4 mm , 强化层平均厚度约为 0.9 mm 。图 2(b) 中过渡层与铜合金基体、过渡层与强化层均结合良好, 且梯度涂层连续、致密、无裂纹, 并呈现良好的冶金结合特征, 仅在过渡层与铜合金基体界面上部存在少量空洞。

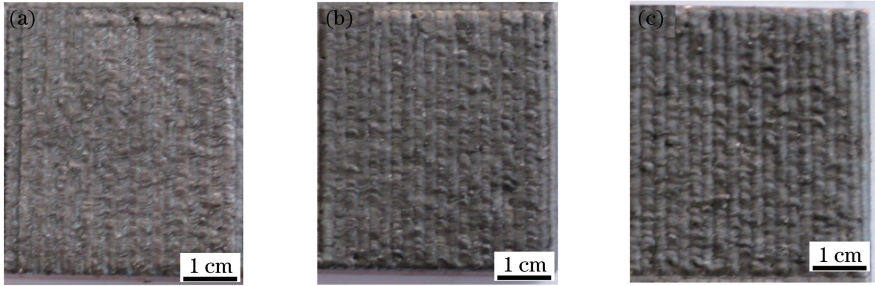


图 1 不同 KF-6、 TiB_2 含量下梯度涂层的表面形貌。(a) 试样 K_1 ; (b) 试样 K_2 ; (c) 试样 K_3
Fig. 1 Surface morphologies of gradient coating with different contents of KF-6 and TiB_2 .

(a) Sample K_1 ; (b) sample K_2 ; (c) sample K_3

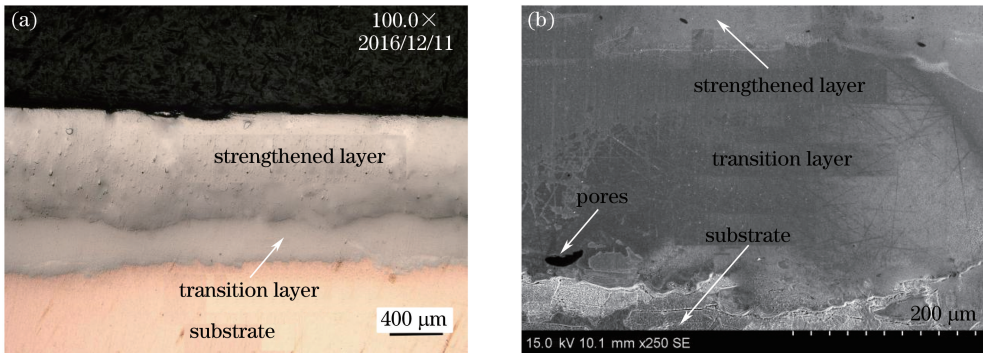


图 2 梯度涂层的截面形貌。(a) 结合区; (b) 过渡层

Fig. 2 Cross-sectional morphology of gradient coating. (a) Bonding zone; (b) transition layer

3.2 强化层物相分析

图 3 是不同试样的强化层的 XRD 图谱。结合原始粉末组成和 Ni-Al 相图, 分析结果表明, 强化层物相主要由 TiB_2 、 $\gamma\text{-Ni}$ 、 Ni_3Al 、及少量的 TiB 、 $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ 、 Al_3Ni_5 等组成。推测强化层物相的形成过程如下。Ni、Al 在激光瞬时加热和反应放热耦合作用下最先熔化, 随着温度升高, TiB_2 逐渐溶解到 Ni 液体中。由于激光辐照时熔池温度很高, 少量 TiB_2 发生分解, 生成 TiB 和 B 并溶于 Ni 液体中^[11]。在冷却过程中, TiB_2 首

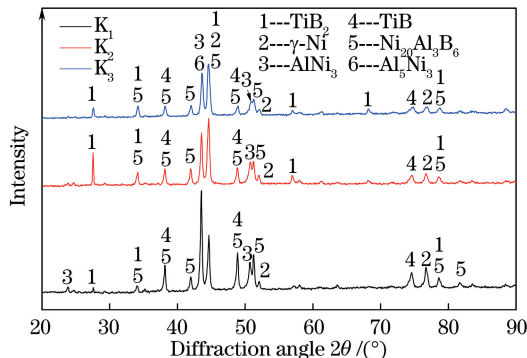


图 3 不同 KF-6、 TiB_2 含量下强化层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of strengthened layer for different contents of KF-6 and TiB_2

先从液相中析出并形核长大,随后 TiB₂ 从液相中析出,由于复合粉末中 Al 含量较少,在冷却过程中主要析出面心立方结构的 γ -Ni 和立方体系的 AlNi₃^[12],由于激光熔覆属于非平衡快速冷却过程,部分 Ni、Al 生成少量金属间化合物 Al₃Ni₅^[10],少量 Ni、Al 与 TiB₂ 分解产生的 B 原子发生共晶反应生成少量的 Ni₂₀Al₃B₆^[13]。比较三种试样的 XRD 图谱,发现这些图谱的衍射峰位没有明显的差别,但衍射峰强弱有所不同,随着 TiB₂ 比例的增大,Ni₂₀Al₃B₆、TiB 的衍射峰逐渐减弱,说明 TiB₂ 分解量减少;当 TiB₂ 比例较小时,Ni 熔化较多导致熔池的流动性更加剧烈,更有利于 B 原子的扩散,从而促使反应 $TiB_2 \rightleftharpoons B + TiB$ 向正反应方向进行^[14]。

3.3 强化层微观组织分析

图 4 为试样 K₁ 的强化层微观组织。由图 4 可以看出,细小的 TiB₂ 颗粒弥散分布在涂层中。对涂层组织进行高倍放大,如图 4(c)所示,可以看出,TiB₂ 颗粒多为六边形状,颗粒直径约为 1 μ m,主要分布在晶体的晶界处,少量分布在晶体中。实验所采用的 TiB₂ 呈不规则形状,与熔覆层中的 TiB₂ 颗粒形状存在较大差异,结合激光熔覆时熔池温度非常高的特点,可以确定,TiB₂ 在激光熔覆过程中溶解并在冷却过程中重新析出。在凝固过程中,先析出的 TiB₂ 颗粒被正在推进的液固界面排斥,凝固后的 TiB₂ 颗粒偏聚在金属液最后凝固的晶界处,由于固液界面推移速率很高,局部凝固时间极短,少量的 TiB₂ 颗粒被液固界面捕获,凝固后分布在晶粒内部^[15]。这些弥散分布的细小颗粒对位错运动和晶界迁移起阻碍作用,能细化晶粒并显著提高涂层的强度^[16]。

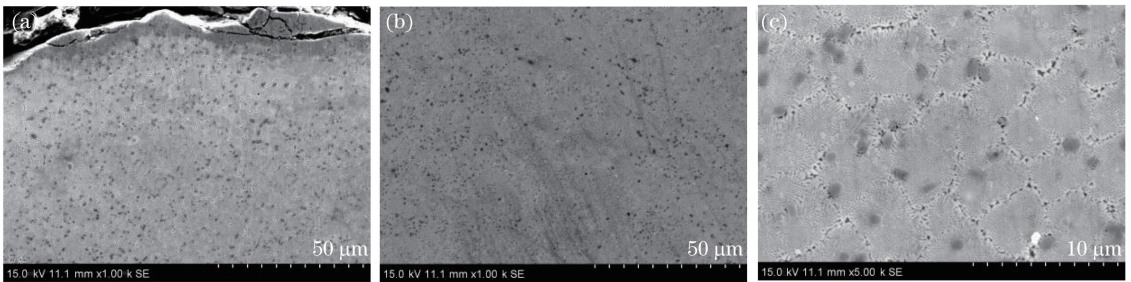


图 4 试样 K₁ 强化层的微观组织。(a)上部;(b)中部;(c)高倍放大

Fig. 4 Microstructure of strengthened layer for sample K₁. (a) Top; (b) middle; (c) high magnification

图 5 为试样 K₂ 强化层的微观组织。由图 5 可以看出,TiB₂ 颗粒宏观分布较为均匀,但颗粒尺寸不一致,平均尺寸较试样 K₁ 的明显增大,局部区域存在大颗粒聚集的现象。这主要是由于试样 K₂ 的 TiB₂ 含量较 K₁ 试样的大,熔池快速冷却过程中更有利于 TiB₂ 形核与生长,因此 K₂ 试样中 TiB₂ 颗粒分布更为密集,平均颗粒尺寸更大。另一方面,激光熔覆过程中冷却速度较快,TiB₂ 含量相对较少,大多数颗粒来不及长大,导致强化层中 TiB₂ 大部分呈较小的颗粒状。此外,由于激光熔覆过程中强化层底部成分被过渡层稀释,该区域 TiB₂ 主要为细小的颗粒,并且从强化层到过渡层 TiB₂ 颗粒逐渐减少,如图 5(c)所示。图 5(d)和图 5(e)所示为强化层高倍率放大条件下的显微组织,可以看出,强化层基体为枝晶间连续网状组织,在基体组织上弥散分布着较大的黑色多形状颗粒和少量白色小颗粒。对图 5(d)中黑色的四边形颗粒状组织 A 点和基体 B 点进行了 EDS 成分分析。为进一步确定强化层中不同组织形态的物相组成,对图 5(e)区域进行 EDS 面扫描,结果如图 6 所示。结合原始粉末组成和 XRD 分析,可以确定黑色的多形状组织主要为 TiB₂,白色小颗粒为 TiB,基体组织主要为 γ -Ni、Ni-Al 金属间化合物及少量的 Ni₂₀Al₃B₆。强化层中 TiB₂ 颗粒的二维形貌多为四边形和六边形,如图 5(d)所示,其三维立体形态为六棱柱,这在许多研究中得到证实^[17-18]。由于 TiB₂ 晶体的(0001)晶面和(1010)晶面具有较慢的生长速率,在生长过程中生长速率较大的晶面将被不断堆砌的新晶面淹没,最终显露的晶面则为具有较低生长速率的晶面,因此 TiB₂ 增强相最终将生长成为以(0001)晶面为底面,(1010)晶面为棱面的六棱柱状^[19]。

图 7 为试样 K₃ 强化层的微观组织。强化层上部黑色组织主要呈无定向均匀分布的针状,少量呈羽毛状、块状,如图 7(a)、(b)所示。分别对图 7(b)中针状组织 C 点和基体 D 点进行 EDS 分析,各元素相对原子数分数见表 3,结合 XRD 分析可以确定针状组织为 TiB₂。多数针状组织及羽毛状组织并不密实,主要由不

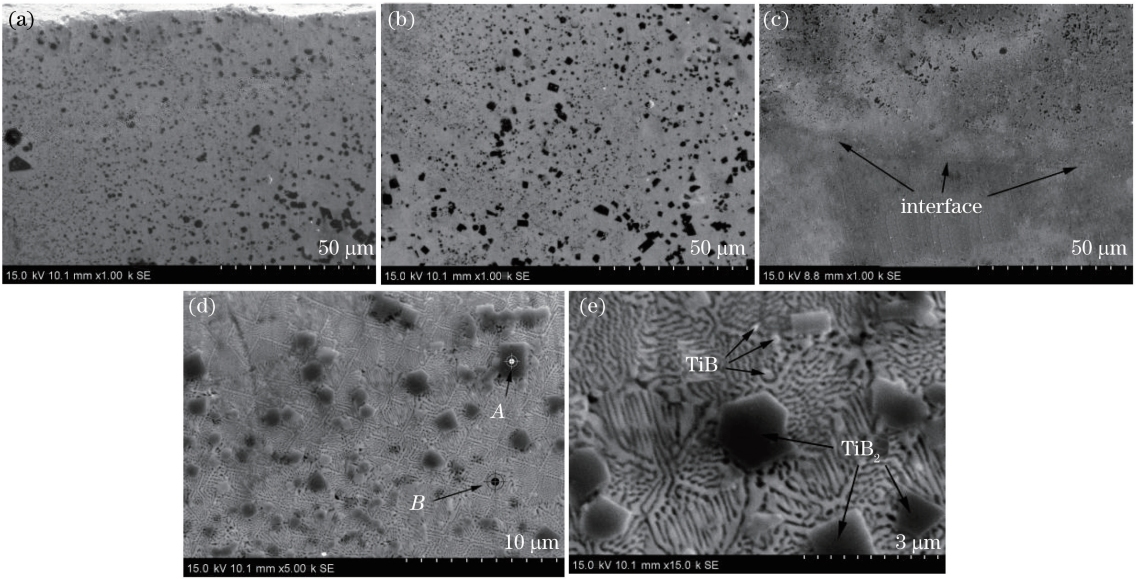


图 5 试样 K_2 强化层的微观组织。(a)上部;(b)中部;(c)下部;(d)(e)高倍放大

Fig. 5 Microstructure of strengthened layer for sample K_2 . (a) Top; (b) middle; (c) bottom; (d)(e) high magnification

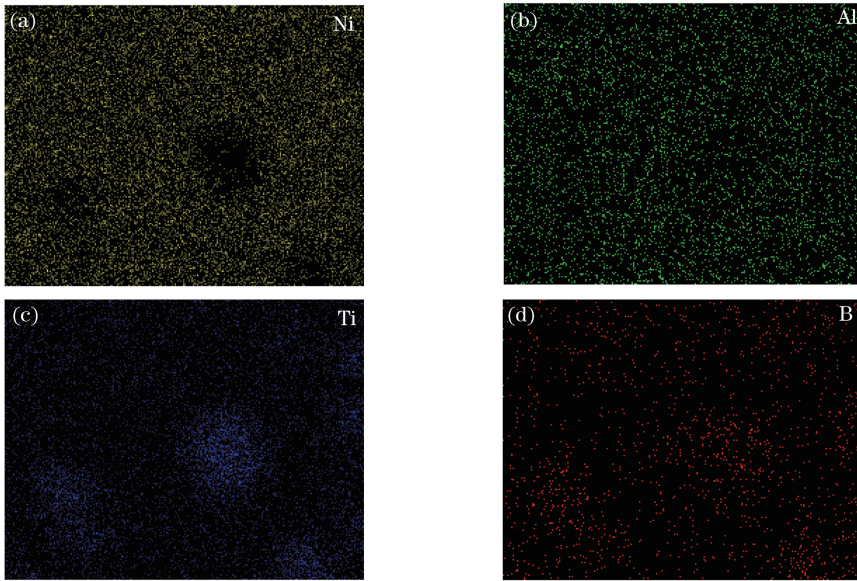


图 6 试样 K_2 强化层的元素分布 EDS 图

Fig. 6 EDS maps of element distribution in strengthened layer for sample K_2

规则的块状组织组成,如图 7(b)、(c)所示,并且在这些组织中并未发现规则的多边形状 TiB_2 组织。当 TiB_2 质量分数为 10%和 20%时, TiB_2 组织主要呈六棱柱状,而当 TiB_2 质量分数为 30%时, TiB_2 组织呈无定向均匀分布的针状,这种现象与杜宝帅^[20]的研究结果一致,结合实验现象以及杜宝帅的研究结果可知,强化层中 TiB_2 的组织形态演变主要受熔覆层中 TiB_2 含量的控制,而熔池冷却速率、固液界面动力学以及 TiB_2 自身晶体学特性等因素主要影响其最终形态。强化层中针状组织形成过程如下。凝固过程中 TiB_2 先在正温度梯度方向析出颗粒状相,这些颗粒状相不断吸收周围液相中的 TiB_2 并生长,由于 TiB_2 含量较高,不同微区 TiB_2 浓度差别较大,处于 TiB_2 浓度较大方向的晶面生长较快,导致 TiB_2 颗粒不再呈规则的形状,这些位于温度梯度方向上的不规则 TiB_2 颗粒共同组成不密实的针状组织,如果针状组织继续生长最终可形成密实的针状组织。强化层的中部组织相对上部组织较为杂乱,并且在 TiB_2 组织与粘结相界面处[如图 7(d)所示]和 TiB_2 分布较少的区域[如图 7(e)所示]均出现了较多的微裂纹。当 TiB_2 含量过高时, TiB_2 和金属粘

结相在凝固过程中会在涂层内部产生较强的组织应力。此外,在熔池的快速凝固过程中也会产生较强的热应力,这些内应力极易在涂层的薄弱区域产生微裂纹。通过对比发现,试样 K_2 强化层中部及试样 K_3 强化层上部均未发现这种微裂纹,因此,适当控制 TiB_2 的比例和分布,调整工艺参数,可减少涂层内部的微裂纹。

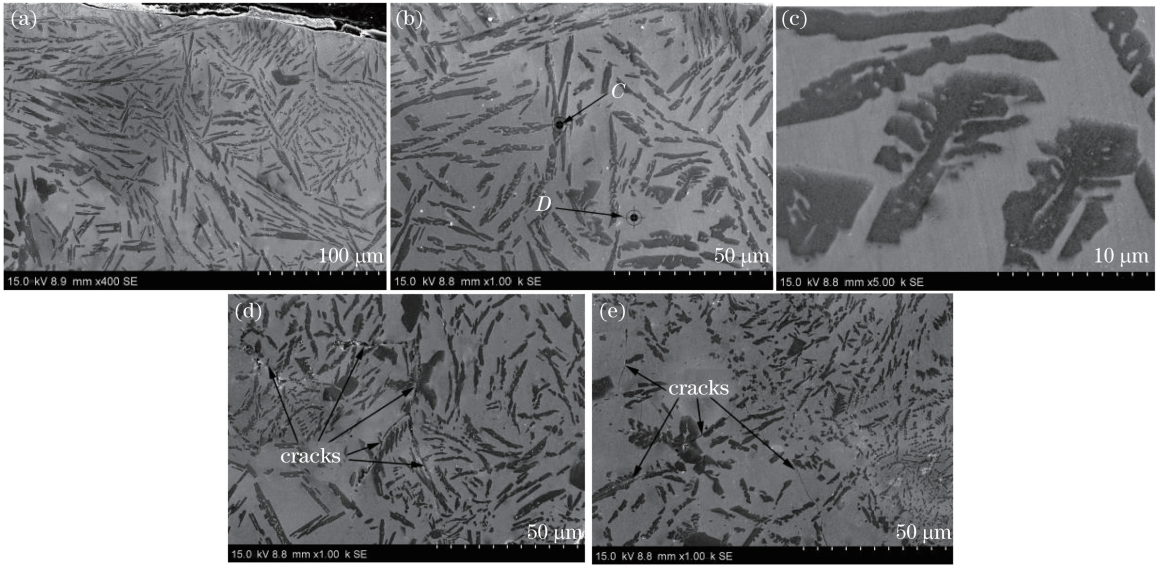


图 7 试样 K_3 强化层的微观组织。(a)(b)(c)上部;(d)(e)中部

Fig. 7 Microstructure of strengthened layer for sample K_3 . (a)(b)(c) Top; (d)(e) middle

表 3 各测试点的 EDS 分析结果(原子数分数,%)

Table 3 EDS analysis results of different test points (atomic fraction, %)

Point No.	Ni	Al	Ti	B
A	4.63	0.35	30.96	64.06
B	81.87	9.16	1.61	7.36
C	—	—	32.37	67.63
D	82.47	8.99	1.33	6.21

3.4 梯度涂层的显微硬度分析

梯度涂层的显微硬度曲线如图 8 所示。从强化层到基体,涂层显微硬度呈梯度分布。试样 K_1 、 K_2 、 K_3 强化层的平均硬度分别为 1154,1121,1432 HV。试样 K_3 硬度波动较大,因为涂层中 TiB_2 在激光熔覆下生长成了较大的针状组织,当这些组织正好位于所测位置时,测得的显微硬度相对偏大,当所测位置上这些组织分布较少时,所测的显微硬度相对偏小。这种结构的强化类似于复合型合金,在外界应力作用下,两相间将发生载荷转移,部分载荷从软质相转移到硬质相,使硬质相的应变增大,最终使两相的应变趋于相同^[20]。试样 K_1 和 K_2 的硬度分布较平均,此时涂层中的 TiB_2 以颗粒状的组织均匀分布在涂层中,主要靠弥散强化提高涂层硬度。处在强化层与基体之间的过渡层,平均硬度约为 319 HV,有效减弱了铜合金(约为 100 HV)与强化层之间的硬度突变,使涂层硬度平滑过渡。

3.5 梯度涂层的摩擦系数与磨损分析

图 9 为梯度涂层和铜合金基体的摩擦系数随时间的变化曲线及磨损失重对比图。由图 9 可知,梯度涂层的摩擦系数比铜合金基体的稍小,但磨损量远小于基体的。涂层中硬质相 TiB_2 及 Ni-Al 金属间化合物大大提高了涂层的硬度,从而降低了摩擦副与涂层表面的粘着磨损^[3]。试样 K_1 和 K_3 的摩擦系数较为平稳,约为 0.4,试样 K_2 的摩擦系数随摩擦时间的增加呈逐渐增大的趋势。梯度涂层的摩擦系数及磨损率差异主要与强化层的内部组织有关。许多研究已经证明,陶瓷增强复合涂层中硬质相颗粒越小、分布越均匀,在摩擦过程中形成的磨屑越小,磨屑对涂层磨损的影响也会越小^[13,22]。试样 K_1 表现出较为稳定的摩擦系数和较小的磨损率,与上述研究一致。试样 K_2 强化层中 TiB_2 颗粒分布更为密集,但其尺寸较大,粒径不一致

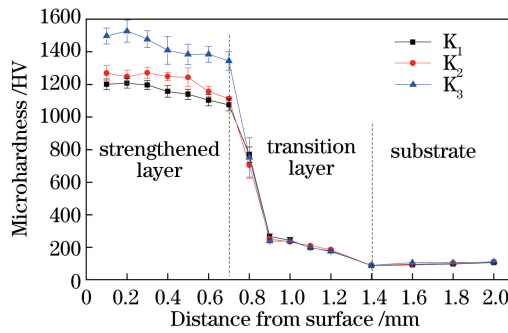


图 8 梯度涂层显微硬度的纵向分布

Fig. 8 Longitudinal distributions of microhardness of gradient coating

(如图 4 所示),因此,在摩擦过程中,其摩擦系数及磨损率都有所增加。图 7(a)中针状 TiB_2 组织均匀分布在涂层中,能起到很好的硬质相支撑作用,外界摩擦作用很难使涂层表面发生较大变化,因此涂层具有较为稳定的摩擦系数。

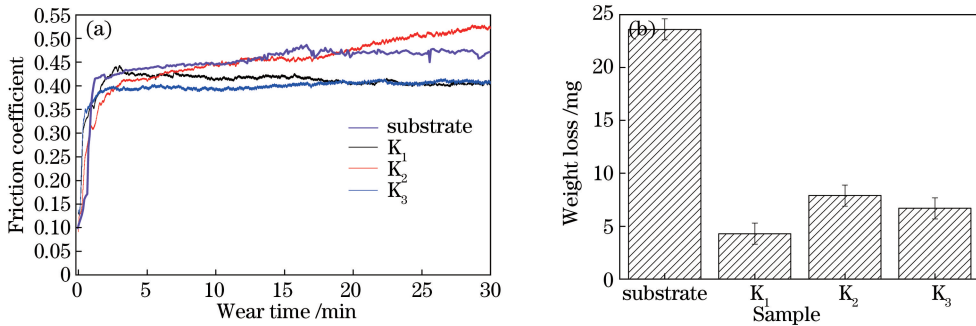


图 9 (a)摩擦系数随时间的变化曲线;(b)磨损失重对比图

Fig. 9 (a) Friction coefficient versus time; (b) comparison chart of mass losses

4 结 论

以铝包镍(KF-6)、 TiB_2 粉末为原料,利用激光熔覆技术在铜合金表面制备了以 KF-6 为过渡层, TiB_2 增强镍基复合涂层为强化层的梯度涂层。实验研究表明,强化层基体成分主要为 $\gamma-Ni$ 、 $Ni-Al$ 金属间化合物及少量的 $Ni_{20}Al_3B_6$,强化相主要为 TiB_2 及少量的 TiB 。熔覆粉末中 TiB_2 含量不同,其在强化层中的组织形态存在明显差异,当 TiB_2 质量分数为 10% 时,其组织形态为尺寸一致的细小颗粒;当 TiB_2 质量分数为 20% 时,其组织形态为尺寸不一致的多边形颗粒;当 TiB_2 质量分数为 30% 时,其组织形态为无定向均匀分布的针状组织。 TiB_2 增强镍基梯度涂层的硬度和耐磨性较铜合金的有较大提高。试样 K_1 、 K_2 、 K_3 强化层的平均硬度分别为 1154,1221,1432 HV,远高于铜合金的硬度(约为 100 HV);试样 K_1 和 K_3 的摩擦系数较为稳定(约为 0.4);试样 K_1 磨损量最低(4.2 mg),约为铜合金基体(24.6 mg)的 1/6。

参 考 文 献

[1] Yang Jiaoxi, Wen Qiang, Li Ziyang. Influence of Ni additions on the microstructures and properties of laser clad CuAl10 coatings[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(3): 0306006.
杨胶溪,文强,李子阳. 添加 Ni 对激光熔覆 CuAl10 铜合金组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0306006.

[2] Yan H, Zhang P L, Yu Z S, et al. Microstructure and tribological properties of laser-clad Ni-Cr/ TiB_2 composite coatings on copper with the addition of CaF_2 [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(19): 4046-4053.

[3] 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.

- [4] Dehm G, Medres B, Shepeleva L, *et al.* Microstructure and tribological properties of Ni-based cladding on Cu substrates[J]. *Wear*, 1999, 225: 18-26.
- [5] Yan H, Zhang J, Zhang P L, *et al.* Laser cladding of C-based alloy/TiC/CaF₂ self-lubricating composite coatings on copper for continuous casting mold[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 232: 362-369.
- [6] Zhao Jingmei, Gao Shiyong, Mu Mingqiang, *et al.* Ni-based alloy surface layer on copper fabricated by combination of laser cladding and friction stir welding[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(1): 0106003.
赵静梅, 高士友, 牟明强, 等. 铜合金表面搅拌摩擦焊和激光熔覆制备镍基合金涂层[J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 0106003.
- [7] Ng K W, Man H C, Cheng F T, *et al.* Laser cladding of copper with molybdenum for wear resistance enhancement in electrical contacts[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(14): 6236-6241.
- [8] Yan H, Wang A H, Xu K D, *et al.* Microstructure and interfacial evaluation of Co-based alloy coating on copper by pulsed Nd:YAG multilayer laser cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 505(2): 645-653.
- [9] Yan Hua. Microstructure and interfacial characteristics of wear-resistant composite coating on copper by laser cladding [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010: 82-104.
闫 华. 铜合金表面激光复合耐磨层及界面特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010: 82-104.
- [10] Yan Hua, Zhang Peilei, Yu Zhishui. Microstructure and interfacial characteristics of laser cladding Ni-based coating on copper alloy[J]. *Special-cast and Non-ferrous Alloys*, 2013, 33(12): 1093-1097.
闫 华, 张培磊, 于治水. 铜合金表面激光熔覆 Ni 基涂层的组织及界面结构[J]. *特种铸造及有色合金*, 2013, 33(12): 1093-1097.
- [11] Lin Y H, Yao J H, Lei Y P. Microstructure and properties of TiB₂-TiB reinforced titanium matrix composite coating by laser cladding[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2016, 86: 216-227.
- [12] Liu Hongxi, Tang Shujun, Cai Chuanxiong, *et al.* Microstructure and property of laser in situ preparation of Ni-based alloy composite coating on die steel surface[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0603002.
刘洪喜, 唐淑君, 蔡川雄, 等. 模具钢表面激光原位制备 Ni 基合金复合涂层的微结构与性能[J]. *中国激光*, 2013, 40(6): 0603002.
- [13] Zhu H B, Li H, Li Z X. Plasma sprayed TiB₂-Ni cermet coatings: effect of feedstock characteristics on the microstructure and tribological performance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 235: 620-627.
- [14] Lin Yinghua, Lei Yongping, Fu Hanguang. Laser *in situ* synthesized titanium diboride and nitinol reinforce titanium matrix composite coatings[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2014, 50(12): 1513-1519.
林英华, 雷勇平, 符寒光. 激光原位制备硼化钛与镍钛合金增强钛基复合涂层[J]. *金属学报*, 2014, 50(12): 1513-1519.
- [15] Pei Yutao, Ouyang Jiahu, Lei Tingquan. Behaviour of ceramic particles in laser clad metal/ceramics composite coatings [J]. *Materials Review*, 1995, 4: 60-65.
裴宇韬, 欧阳家虎, 雷廷权. 激光熔覆金属/陶瓷复合涂层中陶瓷相的行为[J]. *材料导报*, 1995, 4: 60-65.
- [16] Zhang Weiping, Ma Haibo. Laser cladding *in-situ* particle reinforced thermodynamics and coating microstructure analysis[J]. *Surface Technology*, 2008, 67(6): 30-32.
张维平, 马海波. 激光熔覆原位析出增强颗粒热力学及显微组织研究[J]. *表面技术*, 2008, 67(6): 30-32.
- [17] Lei Yiwen, Sun Ronglu, Tang Ying. Growth mechanism of *in-situ* synthesized TiC and TiB₂ by laser cladding[J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(5): 1287-1291.
雷贻文, 孙荣禄, 唐 英. 激光熔覆反应合成 TiC 和 TiB₂ 的生长机制[J]. *中国激光*, 2009, 36(5): 1287-1291.
- [18] Sun Ronglu, Yang Xianjin. Microstructure, friction and wear properties of *in situ* synthesized TiC-TiB₂/Ni-based metallic ceramic coating by laser cladding[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, 31(12): 1221-1224.
孙荣禄, 杨贤金. 激光熔覆原位合成 TiC-TiB₂/Ni 基金属陶瓷涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(12): 1221-1224.
- [19] Du B S, Paital S R, Dahotre N B. Synthesis of TiB₂-TiC/Fe nano-composite coating by laser surface engineering[J]. *Optics and Laser Technology*, 2013, 45: 647-635.
- [20] Du Baoshuai. Study on *in situ* synthesized ceramic phase reinforced Fe-based coating by laser cladding[D]. Jinan: Shandong university, 2009: 74-83.
杜宝帅. 激光熔覆原位合成陶瓷相增强 Fe 基熔覆层研究[D]. 济南: 山东大学, 2009: 74-83.
- [21] Hu Gengxiang, Cai Xun, Rong Yonghua. Fundamentals of materials science[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010, 167-223.
胡赓祥, 蔡 珣, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010, 167-223.
- [22] Qiao Y F, Traugott E F, Andrew D. The effects of fuel chemistry and feedstock powder structure on the mechanical and tribological properties of HVOF thermal-sprayed WC-Co coatings with very fine structures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 172(1): 24-41.