

激光复合热喷涂技术制备陶瓷基涂层研究现状

李思源^{1,2}, 何鹏飞¹, 程延海^{2*}, 梁秀兵¹, 孙川¹

(1. 军事科学院国防科技创新研究院, 北京 100071; 2. 中国矿业大学, 江苏 徐州 221116)

摘要: 当下我国航空航天、轨道交通、海洋钻探等先进制造业取得了迅猛发展, 装备关键零部件面临高温、重载、强蚀等极端复杂的表界面问题, 迫切需要开发新型表面涂层技术和先进材料体系解决工业界面临的困境。激光复合热喷涂技术具有热喷涂和激光熔覆 2 种工艺的优点, 在制备低缺陷-强结合-高性能陶瓷基复合涂层方面具有独特优势, 可以显著提升装备零部件表面的耐磨、耐蚀和抗氧化等性能。首先从涂层的组织形貌、腐蚀、抗氧化及抗热震性能方面阐述了激光重熔对等离子喷涂 YSZ 陶瓷涂层的影响机制。其次梳理了激光重熔工艺对等离子喷涂 Al_2O_3 基陶瓷涂层在显微结构、硬度、耐磨和抗热震性能方面的研究成果; 总结了激光重熔对以 Co-WC 和 NiCr-Cr₃C₂ 为典型材料体系的陶瓷/金属复合涂层结构和性能的影响; 总结了激光重熔/原位辅助冷喷涂陶瓷基涂层 ($\text{B}_4\text{C}/\text{Ti}+\text{Al}$ 等) 和原位辅助等离子喷涂陶瓷基涂层 (WC 基等) 的组织 and 性能特点。最后指出, 探寻更多涂层材料体系、研发激光复合热喷涂新技术和实现成形工艺自主智能优化等是激光复合热喷涂陶瓷基涂层技术未来的重点发展方向。

关键词: 热喷涂; 激光重熔; 激光原位辅助; 陶瓷基复合涂层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0023-16

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.003

Research Status of Ceramic-based Coatings Prepared by Laser-hybrid Thermal Spraying Technology

LI Si-yuan^{1,2}, HE Peng-fei¹, CHENG Yan-hai^{2*}, LIANG Xiu-bing¹, SUN Chuan¹

(1. Defense Innovation Institute, Academy of Military Science, Beijing 100071, China;

2. China University of Mining and Technology, Jiangsu Xuzhou 221116, China)

ABSTRACT: With the rapid development of the advanced manufacturing industry driven by China's national projects such as aerospace, rail transit, nuclear energy, and offshore drilling, the surface, and interface of key parts of the equipment are increasingly facing more extreme and complex environments such as high temperature, heavy load, and intense corrosion. Therefore, it is urgent to develop new surface coating technologies and advanced coating material systems. With the advantages of thermal spraying and laser cladding, laser hybrid thermal spraying technology possesses unique merits for the preparation of high-performance ceramic-based composite coating with low defects and strong bonding, which can significantly improve the wear, corrosion, and oxidation resistance of equipment components. In this review, five parts are classified according to the coating material systems and preparation process.

收稿日期: 2022-05-31; 修订日期: 2023-03-08

Received: 2022-05-31; Revised: 2023-03-08

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金 (52105233)

Fund: National Natural Science Foundation for Youth (52105233)

引文格式: 李思源, 何鹏飞, 程延海, 等. 激光复合热喷涂技术制备陶瓷基涂层研究现状[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 23-38.

LI Si-yuan, HE Peng-fei, CHENG Yan-hai, et al. Research Status of Ceramic-based Coatings Prepared by Laser-hybrid Thermal Spraying Technology[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 23-38.

Laser remelted plasma sprayed yttria-stabilization zirconia (YSZ) ceramic coating. The laser remelted coating only consists of the t' -ZrO₂ phase compared to the as-sprayed coating that has the t' -ZrO₂ and m -ZrO₂ phases. And the laser remelted coating consists of a remelted layer with a dense column-like crystal structure, a heat-affected layer with a denser structure than that of the as-sprayed coating, and a remaining plasma-sprayed layer. The microhardness, erosion resistance, oxidation resistance, and thermal shock resistance of the remelted coatings are considerably better than those of as-sprayed coatings.

Laser remelted plasma sprayed Al₂O₃-based ceramic coating. α -Al₂O₃ phase in feedstock powder is transformed to γ -Al₂O₃ after plasma spraying, which is completely transformed into a stable α -Al₂O₃ phase after laser remelting. The laser-remelted coating presents unique bi-modal microstructure features consisting of fused structures and partially-melted particles. And a large enhancement of wear resistance and thermal conductivity is achieved by laser remelting of plasma-sprayed Al₂O₃-based coatings.

Laser remelted plasma sprayed cermet coating. As for the WC-12Co cermet material, post-laser remelting improves the density and homogeneity of the plasma sprayed coating. And thanks to the dispersion strengthening, fine-grain strengthening, and solid-solution strengthening induced by laser melting, the mechanical properties and corrosion resistance of the coating are significantly enhanced. As for the Cr₃C₂-NiCr cermet material, desirable metallurgical bonding is achieved between the laser remelted coating and substrate. And the coating comprises equilibrium phases of Cr₇C₃ and Ni-crystal without metastable phase.

Laser remelted cold sprayed ceramic-based coating. The laser remelting process of cold sprayed Cr₃C₂-NiCr coating causes the homogenization and densification of the structure cermet coatings with limited microcracks, hence improving the anti-corrosion property. The post-laser treatment on cold-sprayed WC-Ti coating is of crucial importance to trigger a self-propagation high-temperature synthesis reaction resulting in the formation of the TiC phase which is finely dispersed in the Ti binder. Therefore, the laser treatment of cold-sprayed coatings proves to be effective in terms of tribological performance.

Laser in-situ assisted thermal sprayed ceramic-based coating. Deposition efficiency, WC concentration, interface bonding, and tribological property of the cold-sprayed WC/SS316L composite coating can be improved by laser in-situ melting due to the softening of both powder particles and the substrate. Intralamellar and interlamellar macrocracks in the post-laser remelting of plasma sprayed alumina-titania coatings due to the rapid cooling and thermal stress can be inhibited or strongly reduced through laser in-situ assisted plasma spraying.

Finally, three essential development directions of laser hybrid thermal spraying ceramic-based coating technology were put forward, including exploring advanced coating material systems, developing new laser hybrid thermal spraying technology, and realizing independent intelligent process optimization.

KEY WORDS: thermal spraying; laser remelting; laser in-situ assistance; ceramic-based composite coating

开发航空、航天、海洋等领域资源已经成为强国建设的重要战略举措,这就对深空、深海、深地、极地极端服役工况下使役材料的稳定可靠性能提出了更高的要求^[1-2]。单靠材料的本征性能难以实现其在高温、高压、强腐蚀、强氧化等严苛工况下的安全服役,因此学者们提出采用先进的表面工程技术来提高装备的表面性能,使其能够在各类极端工况下长效服役,通过在零件表面沉积高质量涂层来提高零部件的服役性能。其中,由陶瓷和陶瓷基复合材料制备的涂层具有优异的耐磨、耐蚀、抗氧化性和高温稳定性等,是现阶段的研究热点^[3-4]。

可采用多种技术制备陶瓷或陶瓷基复合涂层,如激光熔覆^[5]、燃烧合成^[6]、等离子喷涂^[7]和冷喷涂^[8]等技术。等离子喷涂和冷喷涂是热喷涂技术的重要分

支,前者采用等离子弧将待喷涂颗粒加热至熔融或半熔融状态后,通过高速撞击在基体上逐层堆积出涂层,具有沉积速度快、在短时间内可制备较厚涂层等特点,在制备耐磨耐冲蚀涂层上的应用较多。由于部分颗粒在喷涂过程中未完全熔化或铺展开,因此容易在基体或已沉积涂层之间产生孔隙或搭接缺陷^[9]。此外,涂层与基体的结合方式为机械结合,且涂层材料与基体的热膨胀系数不尽相同,导致最终制备的涂层与基体的结合力不高^[10],尤其是陶瓷基复合涂层与基体的结合强度通常不超过 50 MPa。冷喷涂技术通过高速气流将固态粒子加速,利用粒子本身的动能使其发生剧烈塑性变形,与基体和已沉积颗粒结合,从而实现有效沉积。在冷喷过程中,粉末的温度较低,因而不会导致喷涂粒子发生高温氧化,并且对基体的热

影响也较小。基于冷喷本身属性的限制, 只能使用塑性较好的材料制备冷喷涂层。对于硬质陶瓷材料, 必须采用具有良好塑形变形能力的黏接层辅助喷涂, 但得到的涂层仍差强人意。

采用激光重熔对等离子沉积涂层进行二次热处理是降低涂层自身缺陷数量常用的方法, 可使涂层与基体的结合由机械结合转变为冶金结合, 从而增加涂层的结合强度。同样, 重熔带来的热量输入可以使冷喷涂涂层更加致密, 与基体的结合转为冶金结合。在重熔处理涂层时, 如果工艺控制不当, 则会因较大热应力而产生一些裂纹^[11], 对涂层的耐腐蚀和抗氧化性能的提升程度有限。为了解决裂纹问题, 有学者开发了激光原位辅助热喷涂技术, 它的原理是在喷涂时将激光光斑与喷涂束流同时作用在基体或已沉积涂层上, 尽可能减少裂纹的产生, 同时可以使陶瓷粉末熔融得更加充分均匀, 进而降低涂层的孔隙率。由于该成套设备集成较复杂, 其制备工艺较繁琐, 限制了该技术的进一步推广应用。

综上所述, 单一的技术很难无瑕疵地制备陶瓷或陶瓷基复合涂层, 需要采用多种工艺复合, 以弥补单一工艺的缺陷。激光复合喷涂可以结合激光熔覆及热喷涂 2 种工艺的优势, 在快速沉积涂层的基础上获得本身较致密且与基体冶金结合的涂层。目前, 使用激光复合喷涂工艺制备涂层的材料体系有 YSZ、Al₂O₃、WC、Cr₃C₂ 等, 它们广泛应用于极端机械装备、化工和航空航天等领域。目前, 尚无系统总结激光与喷涂复合工艺制备上述材料的相关报道。文中全面总结了激光与等离子喷涂/冷喷涂复合制备纯陶瓷及陶瓷基复合涂层体系的研究现状, 系统梳理了热喷涂涂层激光重熔层组织结构和性能的演变, 以期为未来陶瓷涂

层组分设计、成分调控及制备方式的优化提供启发和借鉴。

1 激光重熔等离子喷涂 YSZ 陶瓷涂层

ZrO₂ 材料具有熔点高 (2 700 ℃)、热导率低 (1 000 ℃, 2.3 W·m⁻¹·K⁻¹)、力学性能优异等特点, 是目前应用广泛的陶瓷涂层材料之一。由于单相 ZrO₂ 材料在高温下会发生晶型转变, 使得其体积发生了变化, 产生的应力通过不断累加会使涂层出现裂纹甚至剥落等现象, 因此通常将 ZrO₂ 与其他氧化物复合, 以大幅拓宽 ZrO₂ 以立方相稳定存在的温度范围^[12-13]。研究表明, 常用的相稳定剂为氧化钇, 并且添加量 (质量分数) 在 6%~8% 之间时可以使 ZrO₂ 粉体在 1 300 ℃ 下仍保持立方晶体结构, 在更高的温度下仍可使用。这使得氧化钇稳定氧化锆 (Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ) 已经成为发动机和燃气轮机叶片表面热障涂层首选的陶瓷涂层材料^[14]。涂层的制备方式大多采用等离子喷涂, 基于工艺本身的特点, 沉积所形成的 YSZ 涂层多为层状多孔结构, 这种结构会降低涂层的性能。近年来, 研究人员通过激光后处理方式, 进一步调控等离子喷涂 YSZ 涂层的组织结构和性能, 相关研究如表 1 所示。重熔消除了 YSZ 喷涂层的层状搭接缺陷, 降低了涂层的孔隙率, 使得涂层表面变得光滑, 且整体结构更加致密。光滑的表面使得涂层的表面粗糙度降低, 极低的孔隙率及致密的结构一方面阻断了活性氧化气氛和腐蚀介质进入涂层的通道, 提高了涂层的抗氧化耐蚀性能, 另一方面增强了涂层的抗热震性能。下面针对不同研究内容侧重进行分类讨论。

表 1 激光重熔对等离子喷涂 YSZ 涂层性能影响
Tab.1 Effect of laser remelting on properties of plasma sprayed YSZ coatings

Coatings	References	Laser remelting parameters			Enhanced Properties from pre remelting to post remelting
		Laser power or laser energy density	Scanning speed/ (mm·min ⁻¹)	Spot size/mm	
YSZ	[15]	300 W	500	φ5	Only microstructure changes reported
	[16]	550 W	400	3×3	
	[17]	550 W	350	3×3	Weight change from -6.8 mg/cm ² to 3.7 mg/cm ² after 100 hours of hot corrosion
	[18]	1 500 W	540	12×3	Surface roughness from 5.94 μm to 1.47 μm after corrosion
	[19]	400 W	4 800		Oxidation weight gain of 8YSZ coating after 100 h from 20.1 g/m ² to 16.5 g/m ² , oxidation weight gain of La ₂ Zr ₂ O ₇ /8YSZ coating after 100 h from 12.0 g/m ² to 9.8 g/m ²
	[20]	500 W	50	10	Oxidation gain of 216 h from 0.069 g/m ² to 0.045 g/m ²
	[21]	400 W	700	5×5	1 000 ℃ Thermal shock resistance from 71 cycles to 123 cycles
	[22]	7 J/mm ²	600	φ4	1 000 ℃ Thermal shock resistance from 75 cycles to 175 cycles
	[23]	400	100	φ3	1 100 ℃ Thermal shock resistance from 167 cycles to 267 cycles
	[24]	4 J/mm ²		1.4	1 000 ℃ Thermal shock resistance from 470 cycles to 960 cycles

1.1 组织结构

从粉体到喷涂层再到激光重熔层, YSZ 材料发生了显著的相结构和组织结构演变。在相组成方面, 8YSZ 原始粉末中的相为稳定的 t - ZrO_2 及部分 m - ZrO_2 , 而等离子喷涂层中的相成分为不稳定的 t 相 (t' - ZrO_2) 及含量极少的 m - ZrO_2 。 t' 相的存在是因快速冷却凝固阻碍了正常 t 相的形成, m 相则是由喷涂过程中加热不均所致。基于重熔的快速加热冷却, 在重熔后的涂层中仅剩 t 相, 致使涂层不稳定的 m 相被完全消除^[15-25], 组织结构如图 1 所示。喷涂态涂层具有典型的层状堆积特性, 存在气孔和微裂纹。激光重熔涂层表面光滑、结构致密, 可以划分为残余等离子喷涂区和重熔区^[16]。其中, 残余等离子喷涂区域仍保持层状结构; 重熔区包括界面无明显特征的平面晶和上部沿热流方向生长的柱状晶组织^[26]。

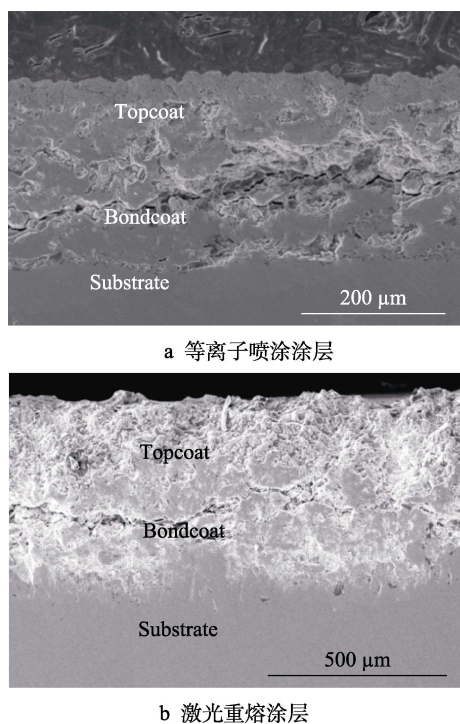


图 1 等离子喷涂涂层和激光重熔涂层的截面形貌^[16]

Fig.1 Cross-sectional morphology of plasma sprayed coating and laser remelted coatings^[16]:

a) plasma sprayed coating; b) laser remelted coating

1.2 耐蚀性能

经激光重熔后, 涂层较致密, 极大地提升了涂层的耐蚀性。对重熔态 YSZ 涂层进行热腐蚀试验发现, 陶瓷层激光后处理消除了原始 YSZ 喷涂层内部大量的孔隙和裂纹, 重熔后的涂层组织由致密的亚微米级柱状晶粒组成, 这些晶粒呈堆叠结构排列, 使得重熔后的涂层比重熔前更致密^[27], 熔盐仅消耗了表层的少量陶瓷层, 难以继续渗透进涂层内部, 使得热腐蚀现象只能在表面发生, 大大降低了体积膨胀应力和腐蚀

产物的生长应力, 重熔产生的微量竖直裂纹成为熔盐唯一能够渗入涂层的通道。涂层的腐蚀机理从剪切褶皱腐蚀转变为微裂纹渗透腐蚀^[17,28]。Peng 等^[18]在此基础上进一步探究了重熔时激光功率及扫描速度的改变对最终得到的重熔层耐腐蚀性能的影响, 在相同能量密度下, 更低的激光功率和更高的扫描速度可以降低重熔裂纹的数量, 即进一步减少了腐蚀介质渗入涂层的通道, 从而提高了涂层的耐热腐蚀性能。Varghese 等^[29]着重介绍了熔融钠对经激光重熔处理后的 YSZ 涂层腐蚀的影响及其机理, 发现与重熔层表面接触的熔融钠容易通过重熔时产生的微裂缝渗透到涂层中, 在最初侵蚀时, 致密的重熔层能够保持结构完整性和相稳定性, 在重熔过程中新生成的柱状晶组织基本未被侵蚀, 并能耐受熔融钠的腐蚀。由于部分熔融钠通过重熔产生的微裂纹渗入底部残余喷涂层, 部分可通过底层未重熔区域的侧边渗入涂层内部, 从而导致重熔层的剥落 (图 2), 因此想要重熔能够给予喷涂层所需的耐熔融钠腐蚀防护, 需要进一步对后处理工艺参数进行优化, 使得底部不存在残余喷涂层, 同时不会影响重熔层本身的综合性能。

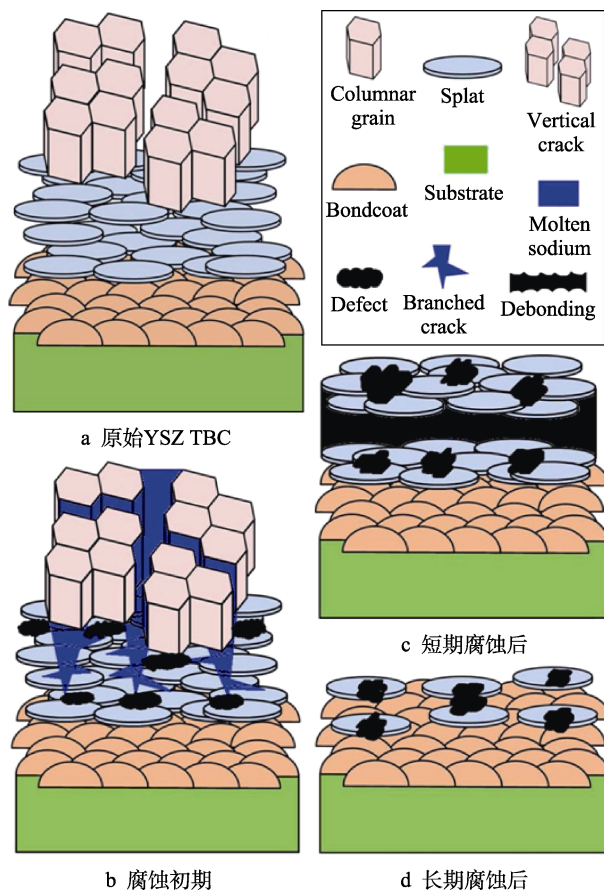


图 2 激光重熔 YSZ 热障涂层在熔融钠中的失效机理示意图^[29]

Fig.2 Schematic showing the failure mechanism of laser-remelted YSZ TBCs in molten sodium^[29]: a) pristine YSZ TBC; b) initial stage of attack; c) after short term attack; d) after long term attack

1.3 抗氧化性能

在等离子喷涂层中存在的穿透性孔隙成为活性氧化气氛渗入涂层内部的通道。考虑到重熔处理可以消除涂层内部的孔隙, 对 YSZ 热障涂层 (Thermal Barrier Coatings, TBCs) 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3$ (LZ/YSZ TBCs) 进行重熔处理, 并对重熔层和原始喷涂层进行高温氧化实验, 结果表明, 在激光重熔前后 2 种 TBCs 高温氧化时, Al 元素氧化, 形成了 Al_2O_3 保护层, 随后 Cr、Ni、Co 等元素被选择性氧化, 形成的氧化物与 Al_2O_3 发生反应, 生成了尖晶石类化合物^[30-31]。如图 3 所示, 由于表面存在微裂纹, 在氧化前期, 在重熔层热生长氧化物中生成了较多的 Al_2O_3 , 封闭了涂层内出现的裂纹, 阻碍了 O 的进入, 从而减缓了氧化层的生长速度, 因此重熔层的抗氧化性能优于喷涂层^[32]。同时, LZ/YSZ TBCs 中 La^{3+} 的存在降低了 O^{2-} 的扩散率, 延缓了尖晶石类化合物的形成, 所以重熔后

LZ/YSZ TBCs 的抗氧化性比重熔 YSZ TBCs 的更好^[19]。

不同激光能量密度会影响重熔层的抗氧化性能。当激光能量密度 (5 J/mm^2) 过高时, 涂层内部生成了更多贯穿性的垂直裂纹, 加速了氧气与黏接层接触生成氧化物层的速度, 而氧化物层增厚产生的应力会加速涂层的失效^[33-35]。将激光能量密度 (1 J/mm^2) 适当降低后, 重熔后的涂层不再出现贯穿性裂纹, 其表面生成的致密薄膜减少了氧的输运, 使氧化物的生长速率降低, 提高了涂层的抗氧化性能^[20]。

1.4 抗热震性能

重熔对 YSZ 涂层抗热震性能的影响可从结合强度的改变及柱状晶的生成等方面来分析。研究表明, 重熔层与基体的结合强度相较于重熔前提高了 31.43%^[21]。涂层-基体结合强度的提升源于以下 2 个方面: 一方面原涂层与基体的结合由机械结合转变为冶金结合; 另一方面, 重熔使原来的层状堆积结构涂层变得更

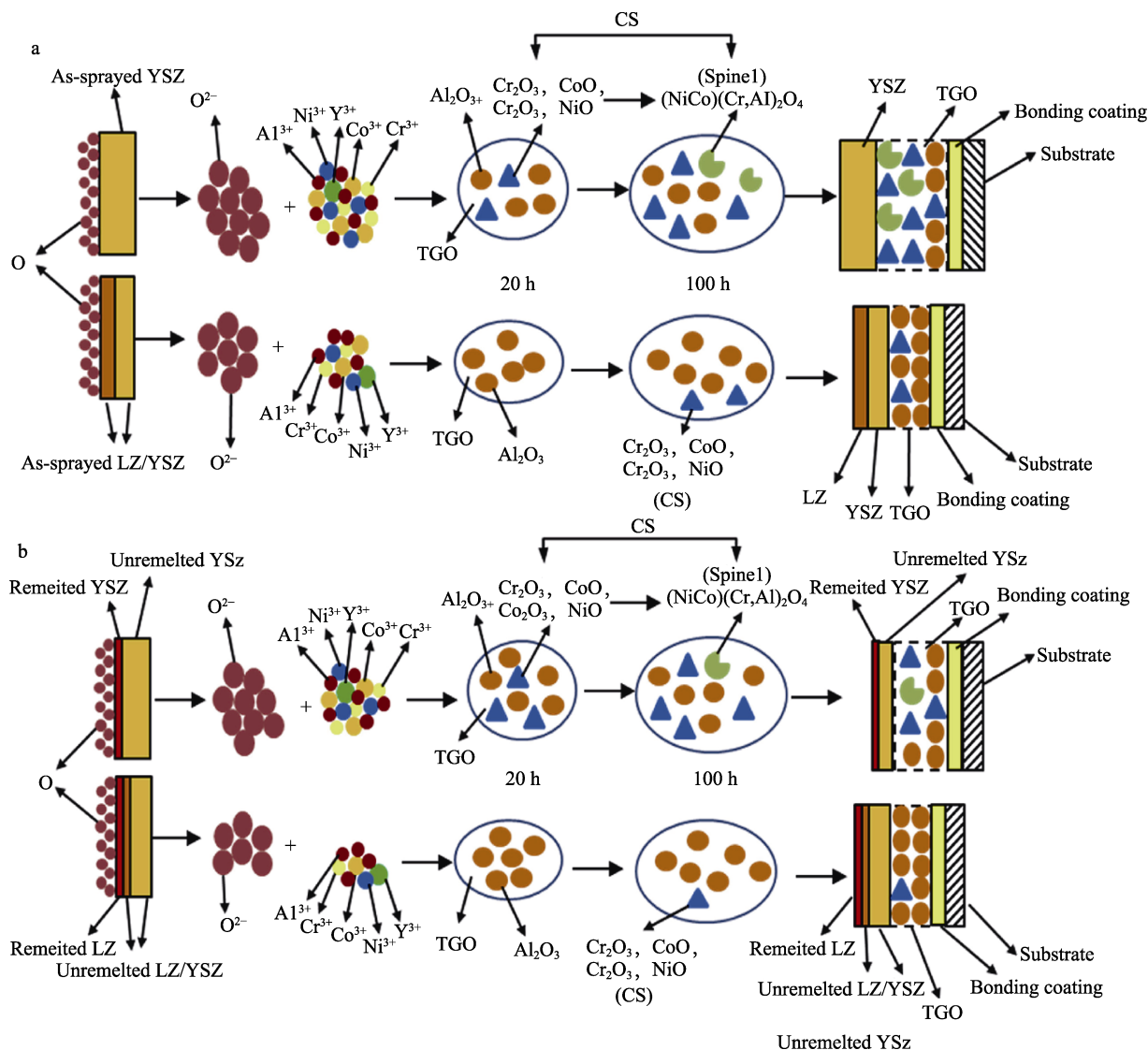


图 3 喷涂态热障涂层 (a) 和重熔态热障涂层 (b) 高温氧化过程中热生长氧化物的形成和生长机理示意图^[32]

Fig.3 Schematic diagram for formation and growth mechanism of thermally grown oxide during sprayed thermal barrier coating (a) and remelted thermal barrier coating (b) during high-temperature oxidation^[32]

致密,使得涂层内的接触面积增大。同时,重熔层沿热流方向生成的致密柱状晶(图4)提升了应力承载能力^[22],从而增强了涂层的抗热震性能。Feng等^[36]从涂层的相变应力、生长应力及热生长氧化物产生的热失配应力等角度分别研究了喷涂态和重熔态 YSZ TBCs 在 1 100 °C 环境下的热循环失效机理。由于重熔态涂层无 m-ZrO₂ 相,避免在热循环过程中与 t-ZrO₂ 相产生相变应力,并且重熔后热生长氧化物的厚度降低,其生长应力及与涂层和基体间的热失配应力也同步降低,因此重熔态涂层的抗热震性能更优异。

考虑到热障涂层的失效大多由系列裂纹产生、扩展、贯穿直至剥落的过程所致^[23],Zhang等^[24]将仿生学原理引入热障涂层中,并非按照传统工艺方式将整个陶瓷表面涂层进行激光重熔,而是用激光选择性地重熔涂层成特定形状,这样可避免常规重熔处理整个面层时产生的较高残余应力,避免了裂纹的产生。试样的形状包括点、条纹和网格(图5),其中点状

试样的最终抗热震性能达到初始状态喷涂层的2倍,这一方面是因点状单元内部含有柱状晶粒及分段裂纹,它们可以提高应变容限,并缓解部分应力;另一方面因点状单元能够更加有效地抑制已经存在的裂纹的扩展。由于连续的分段裂纹和横向裂纹较多,条纹及网格样品并未起到预想中提高涂层抗热震性能的作用,反而比喷涂样品的抗热震性能更差。

1.5 小结

综上所述,激光重熔工艺消除了 YSZ 喷涂层中的原生层状搭接缺陷,仅在残余重熔过程中出现由热应力引起的微裂纹。喷涂层与基体及涂层内部颗粒的结合由喷涂态的机械嵌合转变为冶金结合,涂层在沉积过程中因受热不均匀产生的不稳定相,经历了重熔的快冷快热后转换为稳定的物相,同时产生了沿热流方向生长的柱状晶组织。致密化的涂层组织封堵了氧化气氛和腐蚀介质渗入涂层的通道,提升了涂层的抗

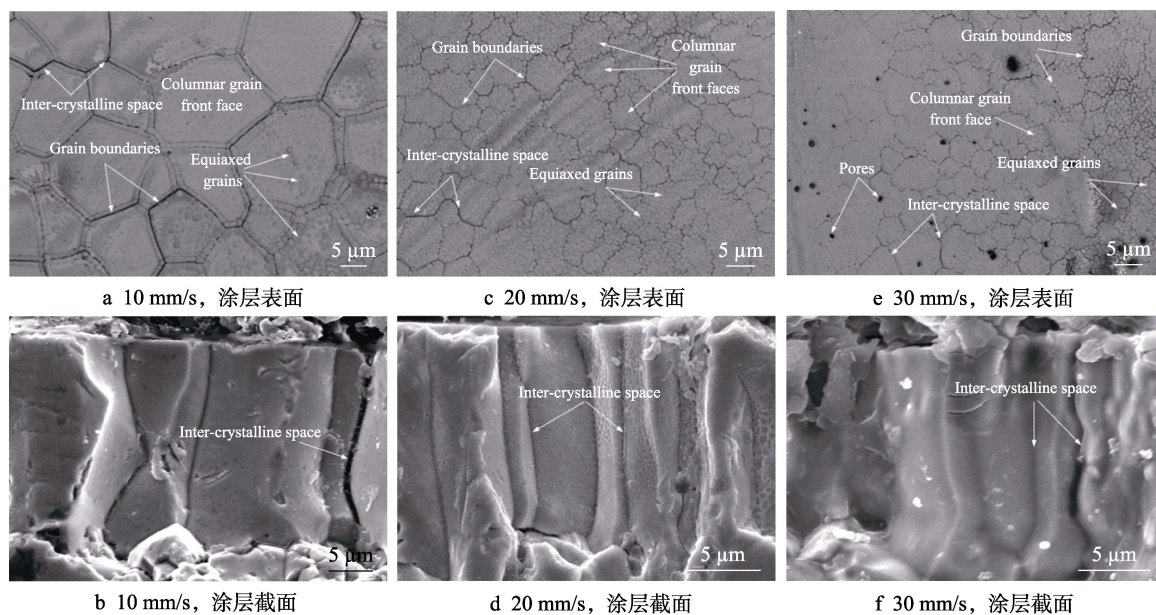


图4 不同扫描速度下重熔层表面及截面形貌^[22]

Fig.4 Surface and cross-sectional morphology of remelted layers at different scanning speeds^[22]: a) 10 mm/s, surface of coating; b) 10 mm/s, cross section of coating; c) 20 mm/s, surface of coating; d) 20 mm/s, cross section of coating; e) 30 mm/s, surface of coating; f) 30 mm/s, cross section of coating

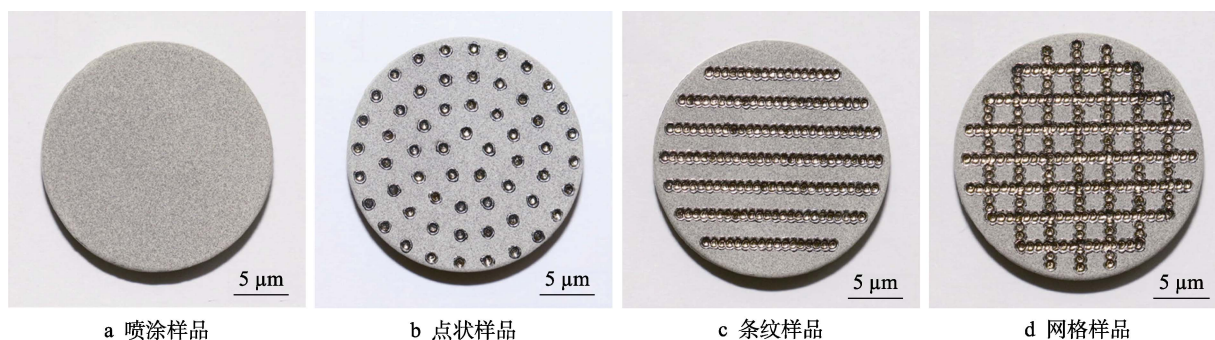


图5 喷涂样品和不同重熔形状样品的表面形貌^[24]

Fig.5 Surface morphology of as-sprayed specimens and specimens with different remelting shapes^[24]: a) as-sprayed specimen; b) dotted specimen; c) striated specimen; d) grid specimen

氧化耐蚀性能, 涂层内部层间接触面积的增大及柱状晶的生成提高了涂层的应力承载能力。

由此可见, 激光重熔处理方式能够消除涂层中大多数组织结构缺陷, 从而提高涂层的综合性能。同时, 通过控制重熔的工艺参数, 可获得有益于涂层的相, 而且还会抑制有害相的形成, 很好地消除了涂层中的疏松和孔隙等缺陷, 从而提高了涂层的综合性能。

2 激光重熔等离子喷涂 Al₂O₃ 基陶瓷涂层

氧化铝作为一种难熔、稳定的陶瓷材料, 具有多种晶格结构, 如 α -Al₂O₃、 β -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃ 等。其中, α -Al₂O₃ 具有高热稳定性和良好的耐热性能, 是氧化铝作为陶瓷涂层材料时的主晶相^[37]。由于氧化铝涂层

脆性大, 且对应力或缺陷非常敏感, 因此它在实际工程应用中受到一定限制。通过添加二氧化钛粉末, 可以增强 Al₂O₃ 涂层的韧性^[38]。通常 TiO₂ 的加入量(质量分数)为 3%、13%、20%、40%、50%, 其中二氧化钛的质量分数为 13%、40%时的 Al₂O₃-TiO₂ 是目前应用较多的复合氧化物陶瓷粉末材料^[39]。采用等离子喷涂方法制备的 Al₂O₃-TiO₂ 涂层, 兼具良好的耐磨性和化学稳定性^[40], 在腐蚀环境中表现出优异的抗腐蚀能力^[41], 已广泛应用于石油、化工和航空航天等领域。目前, 针对等离子喷涂 Al₂O₃ 基涂层的激光后处理研究如表 2 所示。激光重熔对 Al₂O₃ 基喷涂层的强化作用主要体现在涂层的硬度、摩擦因数、耐磨耐蚀和抗热震性能的优化上, 热处理工艺对涂层显微组织和相结构都会产生显著影响, 基体材料与涂层之间的界面存在元素扩散行为, 这改善了涂层/基体系统的微观组织和性能。下面针对不同研究进行分类讨论。

表 2 激光重熔对等离子喷涂 Al₂O₃ 基陶瓷涂层性能的影响
Tab.2 Effect of laser remelting on properties of plasma sprayed Al₂O₃-based ceramic coatings

Coatings	References	Laser remelting parameters			Enhanced properties from pre remelting to post remelting
		Laser power or laser energy density	Scanning speed/ (mm·min ⁻¹)	Spot size/ mm	
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	[42]	600-1 200 W	600-1 400	ϕ3.5	Only microstructure changes reported
	[43]	500 W	800, 1 000, 1 200	ϕ4	
	[44]	8 000 W	480	ϕ4	Hardness from 460-630HV0.2 to 980-1 000HV0.2
	[45]	2 600 W	1 020	ϕ5	Wear weightlessness from 0.223 3 g to 0.037 2 g
	[46]	600 W	700	5×3	Wear resistance from 1.43 g/m to 0.56 g/m
	[47]	400 W	600	10×1	50 h corrosion weight loss from 5 mg/cm ² to 3 mg/cm ²
Al ₂ O ₃	[48]	400 W	200	ϕ5	480 °C Thermal shock resistance from 362 cycles to 422 cycles
	[49]	27.3 J/mm ²	4 800		Coefficient of friction from 8.6 to 1.2
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	[50]	600 W	1 000	ϕ2.5	Thermal resistance from 1.2 to 0.4 K/W
					Hardness from 1 000HV0.3 to 1 600HV0.3
					Cross-sectional area of wear marks: The wear loss of the sprayed coating is three times that of the remelting layer

2.1 组织结构

重熔显著改变了 Al₂O₃-TiO₂ 喷涂层的组织形貌和物相, 通常采用烧结破碎多边形结构和纳米团聚球形结构 2 种 Al₂O₃-TiO₂ (TiO₂ 的质量分数为 13%) 粉末进行喷涂及后续的重熔实验^[42]。结果表明, 喷涂使部分原料发生了由 α -Al₂O₃ 到 γ -Al₂O₃ 的相转变, 而重熔后亚稳态的 γ -Al₂O₃ 全部转化为 α -Al₂O₃。这一系列变化在 2 种涂层体系中均有发生, 并且重熔后出现了由熔融组织和部分熔融颗粒组成的独特的双模态组织结构特征(图 6)。对于纳米结构涂层, 其重熔涂层的网状结构类似于原粉末和喷涂涂层。对于常规涂层, 其重熔态涂层仍呈现出与喷涂层相近的层状搭接结构。Xu 等^[43]以晶粒生长理论为基础, 研究了纳

米结构 Al₂O₃-TiO₂ (TiO₂ 的质量分数为 13%) 喷涂层在重熔过程中纳米颗粒的生长演化情况, 通过有限元数值模拟分析可知, 纳米粒子在相对较低温度下生长得较缓慢, 随着温度的升高其尺寸急剧增加。这种现象在小纳米粒子(40 nm)上比在大纳米粒子(100 nm)上更明显, 它们之间的尺寸差异在重熔处理后缩小。实验证明, 重熔态涂层具有细密等轴晶, 并且涂层内部层上下区域纳米颗粒的尺寸不一致, 上部颗粒尺寸在亚微米级, 而下半部区域颗粒尺寸不变, 在之后的研究中可根据不同区域颗粒的生长情况开展针对性的工艺参数优化。

2.2 硬度及耐磨性能

经过重熔处理后, 喷涂态涂层物相的改变必然会

影响其硬度和耐磨性。相关研究表明^[51], 经重熔后, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (TiO_2 的质量分数为 40%) 喷涂层的显微硬度由 460~630HV0.3 提升至 980~1 000HV0.3, 通过元素线扫描发现, 重熔后涂层中的元素由不均匀分布转化为按区域均匀分布; 喷涂层中主要的相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。在重熔时, 由于喷涂层的重结晶作用, 使得亚稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为稳态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。喷涂和重熔 2 种涂层经过磨损实验后的表面形貌如图 7 所示, 在磨损过程中喷涂层内部本身存在的裂纹及新产

生的裂纹会迅速扩展, 并最终相互连接, 导致更多的材料被去除, 因此喷涂层的主要磨损机制为涂层剥落。经激光重熔后, 涂层变得更加致密, 气孔等缺陷会减少甚至消除, 因此涂层不会出现孔隙和剥落。在重熔过程中快速的加热和冷却使得重熔层内部产生了高残余热应力, 在磨损过程中导致微裂纹生成, 并沿着晶界扩展, 微裂纹周围的一些陶瓷会被磨损, 导致脆性断裂, 重熔层的主要磨损机制为微裂纹和断裂磨损。

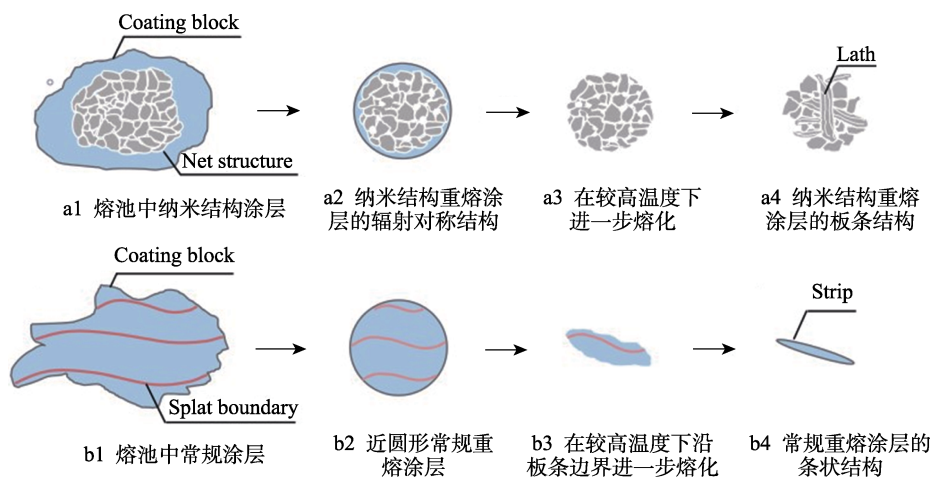


图 6 重熔涂层未熔化颗粒形成过程示意图^[42]

Fig.6 Schematic diagram for unmelted particle formation process of remelted coating^[42]: a1) nanostructure coating in molten pool; a2) radiation symmetrical structure of nanostructured remelting coating; a3) further melting at higher temperature; a4) lath structure of nanostructured remelting coating; b1) conventional coating in molten pool; b2) near circular shape of conventional remelted coating; b3) further melting along lath boundaries at higher temperature; b4) stripe structure of conventional remelted coating

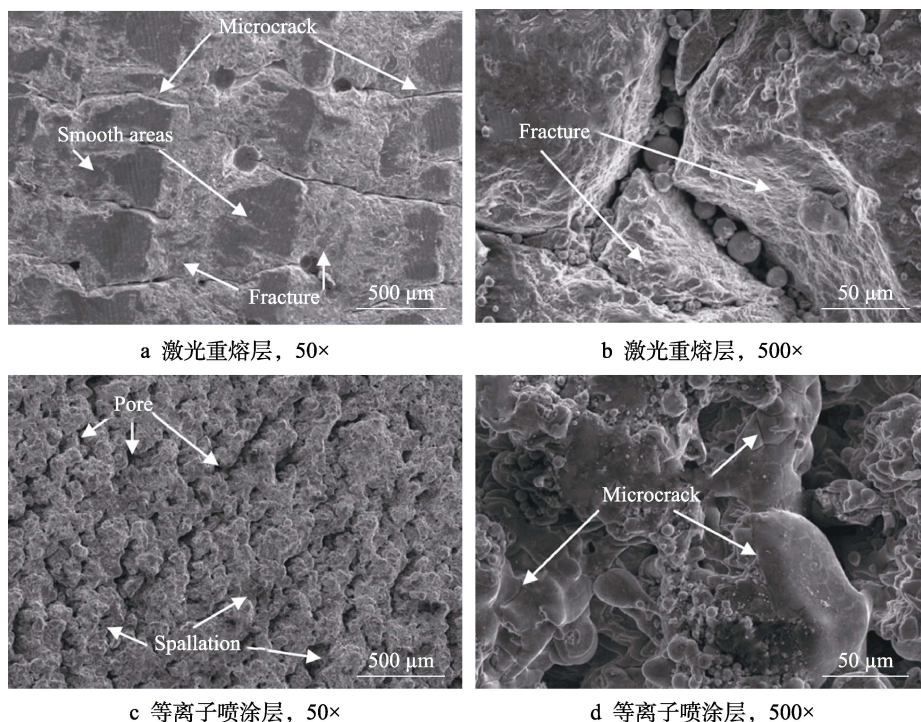


图 7 激光重熔层、等离子喷涂层磨损表面^[51]

Fig.7 Wear surface of plasma sprayed layer and laser remelted layer^[51]: a) laser remelted layer, 50×; b) laser remelted layer, 500×; c) plasma sprayed layer, 50×; d) plasma sprayed layer, 500×

在工艺参数对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 喷涂层性能的影响方面, 李崇桂等^[44]通过测试发现, 重熔态 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (TiO_2 的质量分数为 13%) 涂层的维氏硬度在激光扫描速度 1 000、1 200 mm/min 时分别为 800~1 100HV0.3、800~1 200HV0.3, 当扫描速度为 800 mm/min 时其硬度升至 1 100~1 300HV0.3, 扫描速度的降低说明相同区域接收到的能量增加, 涂层熔融得更加彻底、均匀、致密, 硬度随之提高。当激光扫描速度从 780 mm/min 升至 1 200 mm/min 时^[45], 得到的重熔态涂层在干/湿摩擦实验后的摩擦因数均逐渐降低, 耐磨性相应增强。

不只 TiO_2 , 在 Al_2O_3 粉末中加入 ZrO_2 同样可以起到增强喷涂态及重熔态涂层性能的作用。研究发现^[50], 纳米结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (TiO_2 的质量分数为 20%) 喷涂层经过激光重熔处理后, 涂层中的未熔颗粒及层状结构转变为枝状晶体, 孔隙等微观结构消失, 从而提高了显微硬度和耐磨性。此外, 重熔工艺的调控也会影响涂层质量, 当激光功率恒定时, 扫描速度的增加会使涂层表面孔洞减少, 但裂纹会增加。当激光功率为 600 W、扫描速率为 1 000 mm/min 时, 可以最有效地消除涂层内的孔洞和裂纹。Das 等^[48]研究了纯氧化铝涂层材料体系, 重熔后涂层由层状结构转变为柱状结构, 并且涂层也从 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为纯稳态单相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 涂层的磨损系数在重熔后降低了 76%, 耐磨性能显著提高。

2.3 其他性能

Wang 等^[46]研究了重熔工艺对纳米结构 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (TiO_2 的质量分数为 13%) 耐蚀性能的强化机理。一方面重熔消除了涂层的层状结构和大部分孔隙, 形成了均匀致密的重熔层, 使得腐蚀扩散的通道减少。另一方面, 喷涂层中的亚稳相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经过重熔处理后转变为稳定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。激光重熔还会影响 Al_2O_3 基陶瓷涂层的抗热震性能和热导率。重熔消除了喷涂层绝大部分孔隙, 并使得结构更加均匀, 减少了涂层的内应力^[47], 使得重熔态涂层内部难以产生裂纹。有研究表明^[49], 在热震服役时喷涂层的剥落一般从角部开始, 而重熔层不仅在角部会出现剥落, 在中心也会出现较多的局部剥落现象。重熔层主要通过减缓裂纹扩展来影响涂层的抗热震性。重熔涂层的柱状晶粒尺寸较大, 但是晶间距离较小, 晶界曲折, 平面晶较少, 不利于裂纹的扩展, 所以抗热震性能相应提高。对于 Al_2O_3 喷涂层, 重熔使涂层中的亚稳态 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变为稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 涂层变得致密、相对无缺陷, 其上部靠近表面的重结晶氧化铝层和靠近基体界面的多孔层使得涂层的热导率显著提高^[52]。

2.4 小结

以上研究均表明, 激光重熔表面改性技术对 Al_2O_3 基陶瓷喷涂层的性能起到了积极作用。重熔使得涂层物相由喷涂态的亚稳态、稳态相掺杂转变为纯

稳态物相, 减少了气孔和微裂纹, 消除了层状缺陷, 涂层的微观结构变得均匀和致密, 避免在磨损过程中高孔隙率和低黏附强度的综合作用使得涂层剥落, 而激光重熔过程中的快速加热和冷却使得重熔层内产生了高残余热应力, 导致在磨损压力下出现微裂纹, 并在磨损过程中沿着晶界扩展, 涂层的主要磨损机制由剥落转变为微裂纹和断裂磨损。

3 激光重熔等离子喷涂陶瓷/金属涂层

工业领域常用的陶瓷/金属涂层材料包括 Co-WC 和 NiCr- Cr_3C_2 。其中, WC 是一种高硬度相, 在 WC 粉体中引入 Co 能够提升涂层的韧性和耐蚀性能, 在 WC-Co 粉末中引入 Cr 能进一步增强涂层的耐蚀性^[53], 而将 Co 换成充当金属黏接剂的 Ni 与 WC 的混合粉体, 同样可以提升涂层的力学性能。 Cr_3C_2 是一种低密度 (6.68 g/cm^3) 陶瓷, 它在 1 000~1 100 °C 高温环境下的耐磨耐蚀和抗氧化性能良好, 添加质量分数为 20%~25% NiCr 的 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 复合涂层拥有更加优异的耐磨耐蚀能力^[54], 在海洋工程设备、石油化工等领域得到了广泛应用^[55]。总结了等离子喷涂陶瓷/金属复合涂层激光后处理相关研究, 如表 3 所示。激光重熔改善了喷涂层在层状沉积过程中内部各种成分混合不均, 形成的晶体结构状态不平衡, 并夹杂气孔、裂纹和杂质等原生缺陷的现象, 涂层变得光滑、致密、无细微裂纹, 陶瓷与金属元素间的相互扩散及从机械转变为冶金界面结合共同提升了涂层的综合性能。

通过对重熔后 Ni/WC 金属陶瓷涂层的组织结构和物理性能进行分析后发现^[56-57], 重熔态涂层顶部的组织结构为等轴晶和细小枝晶, 其底部组织结构为胞状晶, 涂层与基体结合区的组织为粗大的树枝晶, 涂层本身变得均匀、致密、无细小裂纹, 与打底层及基体之间的元素相互扩散, 使得界面转变为冶金结合。WC 在重熔过程中再次分解, 生成了新的硬质相, 同时提升了涂层的硬度和耐磨性。将纳米级 SiC 颗粒作为异形相核点加入 Ni/WC 复合喷涂层中进行激光重熔后处理^[63], SiC 分解后通过与原涂层中元素的结合, 形成了硬质合金相, 由内而外地提高了涂层的硬度, 并且随着重熔激光功率的增加, 重熔层的硬度也随之增加, 涂层的摩擦学性能相应提高, 磨损机制也由黏结磨损转变为磨粒磨损。

在组织结构方面, 研究发现重熔后的 WC-Co 喷涂层形成了紧密排列的枝晶和块状组织结构^[58], 颗粒细小均匀, 多种碳化物游离于熔覆层中, 起到了弥散强化作用, 这一系列变化显著提升了涂层的硬度。同时, 重熔也提高了 WC-Co 涂层的耐腐蚀性^[59, 64], 重熔后致密的涂层结构减缓了电荷转移反应的发生, 减缓了电荷转移电阻的增加, 同时增加了涂层本身的电阻, 在阳极极化期间重熔态涂层的阳极电流密度高于喷涂态涂层 (图 8), 这就减缓了重熔态涂层被腐蚀

表 3 激光重熔对等离子喷涂陶瓷/金属涂层性能的影响

Tab.3 Effect of laser remelting on properties of plasma sprayed ceramic/metal coatings

Coatings	References	Laser remelting parameters			Enhanced properties from pre remelting to post remelting
		Laser power/W	Scanning speed/(mm·min ⁻¹)	Spot size/mm	
Ni-WC	[56]	1 000	480	φ4	Porosity from 7.02% to 3.08% Hardness from 650-1 000HV0.1 to 850-1 200HV0.1
	[57]	500	186	φ1.5	Hardness from 750HV0.9 to 1 500HV0.09 Wear rate from 25.13×10 ⁻⁵ mm ³ /(N·m) to 8.5×10 ⁻⁵ mm ³ /(N·m)
WC-Co	[58]	1 100	720	φ5	Hardness from 615.6-1 046.2HV0.3 to 945.6-1 547.6 HV0.3
	[59]	2 500	100	φ2.5	Charge transfer resistance from 0.864 to 1.394 kΩ·cm ²
WC-Co-Cr	[60]	500	840	φ2	Thermal shock resistance from cracks appear after three cycles to no cracks appeared more than ten times (800 °C):
NiCr-Cr ₃ C ₂	[61]	800	25	φ4	Weight change after 100 hours of salt spray corrosion from 6.2 to 3.4 g/m ²
	[62]	800	300	φ4	Charge transfer resistance from 1.46×10 ⁵ to 7.81×10 ⁵ Ω·cm ²

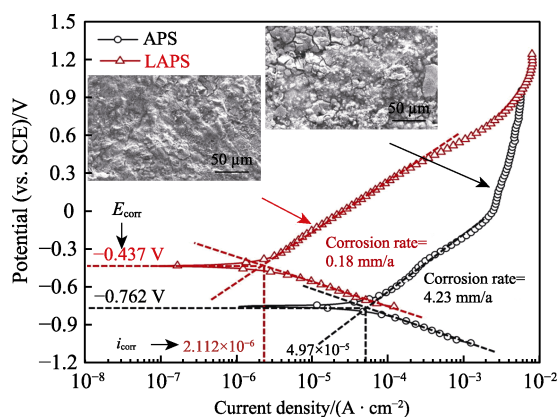


图 8 等离子喷涂和激光重熔涂层的动电位极化曲线 (插图显示极化扫描后的表面特征) [59]

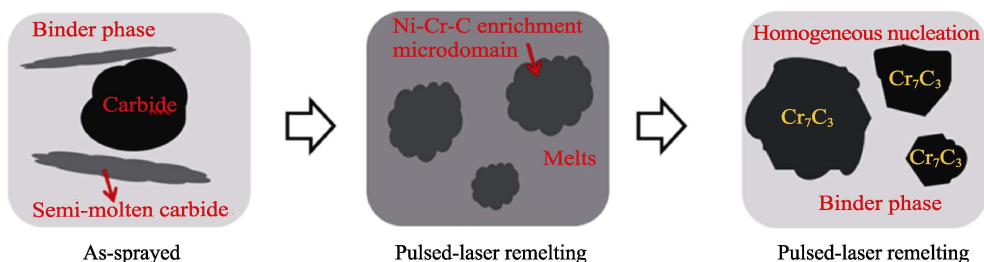
Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of plasma sprayed and laser remelted samples (inset shows surface features after polarization scan) [59]

的速率。此外,加入 Cr 元素可以使 WC-10Co 涂层熔化得更充分,黏结相的种类更多,颗粒更加细小,形成了致密、均匀的涂层,增强了其耐磨性。同时, Cr 元素的掺入提高了涂层的电极电位,形成了稳定的氧化铬钝化膜^[65-66],增加了涂层与基体的结合强度,提高了涂层的抗热震性能^[60]。

对于 Cr₃C₂-NiCr 材料体系,其喷涂层具有很明显的原生缺陷和微观结构不均匀性,原生缺陷会促进腐蚀介质运往涂层更深处,甚至到达涂层基体结合处,

并对涂层内部进行破坏,而微观结构的不均匀使得涂层内部因区域电位的不同而产生电位差,这 2 种现象都会破坏涂层的电化学稳定性,从而加重自腐蚀。经过重熔处理后,涂层的相组成并未改变^[61],仍为 Cr₃C₂、δ-(Cr,Ni)、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆,但涂层上的孔洞和裂纹被消除,变得更加平整。同时还发现,在重熔后涂层中碳化物的体积分数大幅提升^[62](图 9),分布得更加均匀,从而提高了涂层的整体组织均匀性,增强了涂层的耐腐蚀性。

由以上分析可知,金属/陶瓷喷涂层与基体界面的结合及涂层内颗粒间的结合以机械嵌合为主,涂层的性能提升与旧相分解、新相生成、晶粒尺寸的变化、粉末材质、原料中引入的强化相和后处理的参数设置等因素有关。在采用激光重熔后处理后,通过产生有益相及改变结合方式,促使涂层表面孔隙率下降、裂纹被消除,综合性能得到提高。目前,对金属陶瓷涂层微观结构系统的表征及界面结构的深入研究较缺乏,对涂层层间界面结构及基体与涂层的界面结构分析得不够透彻,缺乏原子尺度模型的系统解释。金属陶瓷涂层中陶瓷相的熔点高于金属相,并且它们之间的热膨胀系数等基本物性相差较大,经激光后处理后,较大的温度梯度导致的热应力会对涂层的服役寿命产生影响,后续应更深入地研究金属陶瓷涂层后处理。

图 9 脉冲激光重熔过程中碳化物的形成机理示意图^[62]Fig.9 Schematic diagram of carbide formation mechanism during pulsed laser remelting^[62]

4 激光原位辅助喷涂陶瓷基涂层

除了激光重熔后处理喷涂涂层, 激光热源还可同步加热成形过程中的涂层, 即在喷涂过程中将激光焦点落于基体, 并使粉末沉积点与激光光斑重合, 且保持同步运动, 通过高能量密度激光热源对喷涂颗粒、基材或两者同时进行加热软化处理, 瞬间调节、改善材料的力学性能和碰撞沉积状态, 提高喷涂层的厚

度、沉积效率、致密度和结合强度, 进而提高涂层的综合性能^[67]。总结了目前有关激光原位辅助喷涂陶瓷涂层的研究内容(表 4—5), 主要集中于原位辅助等离子喷涂及冷喷涂的相关研究。复合工艺相较于单一等离子喷涂的优势在于, 消除了喷涂层自身的层状搭接及孔隙裂纹等缺陷, 并缓解了因热应力产生的微裂纹; 相较于冷喷涂, 解除了原材料必须拥有良好塑性变形能力这一局限, 使得涂层熔化充分, 从而提高了涂层的综合性能。

表 4 激光原位辅助对陶瓷基冷喷涂层性能的影响
Tab.4 Effect of laser in-situ assistance on the performance of ceramic based cold spray coating

Coatings	References	Laser Remelting Parameters				Enhanced Properties Before and after the composite process
		Nitrogen pressure/MPa	Laser power or Laser power density	Spraying distance/mm	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	
WC-SS316L	[68]	3	1 800 W	30	10	Coefficient of Friction from 0.9 to 0.65
	[69]	3		30	10	Coefficient of Friction from 0.54 to 0.39
WC/Ni60	[70]	3	2 000 W		10	Hardness from 394HV0.3 to 690HV0.3 Coefficient of Friction from 0.32 to 0.18
WC/Stellite 6	[71]	2-3	8.66×10 ⁷ W/m ²	30-40	30-50	Loading load is 50 kg Radioactive cracks around the indentation No cracks around the indentation

表 5 激光原位辅助对陶瓷基喷涂层性能的影响
Tab.5 Effect of laser in-situ assistance on the performance of ceramic based spray coating

Coatings	References	Laser Remelting Parameters				Enhanced Properties Before and after the composite process
		Primary and secondary gas ratio (Ar/H ₂)	Laser power or Laser power density	Spraying distance/mm	Scanning speed/(mm·s ⁻¹)	
NiCr-Cr ₃ C ₂	[72]	60 : 2	2 100 W	95	280	Onset of failure time of salt spray corrosion from 2 to 12 h
Al ₂ O ₃ -13%TiO ₂	[73]	50 : 1.6	11-60 W/mm ²	63		Erosion wear rate from 12.2 to 10.8 mm ³ /kg Wear volume loss from 17.6 to 11.0 mm ³

4.1 激光原位辅助冷喷涂

在使用冷喷涂技术制备陶瓷基复合涂层时, 形成质量优异的复合涂层需要金属的黏结相具有良好的塑性变形能力, 以使陶瓷硬质相嵌入其中^[74]。若黏结相熔化不够充分, 则会严重影响涂层的质量^[75], 这对于喷涂原材料有一定的塑形要求, 因此硬质材料一般无法用冷喷涂方式沉积涂层。激光原位辅助冷喷涂工艺可以在喷涂时采用激光加热喷涂的颗粒和基板, 使其软化, 以实现硬质材料的沉积, 并提升涂层的质量。在这个过程中, 粉末颗粒从喷枪中飞出的速度极快, 同时激光扫描的速度也很快, 这就使得激光作用于喷涂粉末的时间大大缩短, 并且激光加热的温度通常设定为材料熔点的 30%~80%^[76], 热输入低, 使得颗粒在沉积过程中保持固态, 如图 10 所示^[68]。

相较于激光熔覆技术, 通过激光原位辅助冷喷涂技术制备的 WC-SS316L 陶瓷基复合涂层, 其内部的

WC 颗粒因为黏结相的塑性变形, 呈现均匀弥散分布, 增强了涂层的抗磨损性能^[69]。涂层与基体的界面结合形式由机械结合转变为机械与冶金结合共存, 涂层与基体之间存在微量元素的互渗, 显著增强了结合

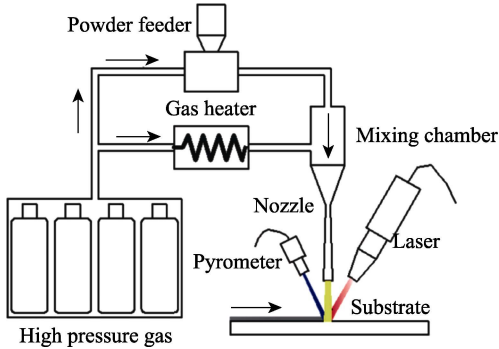


图 10 激光原位辅助冷喷涂技术原理^[68]
Fig.10 Schematic diagram of laser in-situ assisted cold spraying technology^[68]

强度。研究表明,激光能量密度的不同会改变黏结相的弥散程度,从而影响涂层的耐磨损性能。当激光功率较低($<500\text{ W}$)时,WC陶瓷相不能很好地嵌入黏结相中,两相间隙的存在使得陶瓷相易从黏结相中剥落。当激光功率足够高($>700\text{ W}$)时,黏结相会充分软化,并包裹住WC陶瓷相,使其分布更加均匀,从而提高了涂层的耐磨损性能^[70]。

激光原位辅助冷喷涂技术能够通过改变涂层的物相成分,强化WC/Ni60陶瓷基复合涂层的硬度,提高其耐磨性能^[71]。采用复合工艺制备的涂层中物相为 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 、FeNi、WC,说明冷喷涂过程中同步辅助的激光加热并未导致WC相的分解。单一激光熔覆制备的涂层物相为 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 、FeNi、 Fe_7W_6 ,因此采用激光原位辅助冷喷涂技术制备的涂层内高WC陶瓷相的保留率使得涂层的硬度相较于激光熔覆涂层的硬度和耐磨性更优异。李祉宏等^[68]研究发现,采用激光原位冷喷涂技术制备的WC Stellite 6复合涂层的陶瓷相并未分解,使得Stellite 6保持了本身优异的韧性,均匀分布在陶瓷相颗粒间,在涂层受载时起到了良好的应力缓冲作用,使得涂层未发生开裂。

4.2 激光原位辅助等离子喷涂

对于等离子喷涂层,虽然重熔后处理可以消除层状缺陷及孔隙,使得涂层更致密,但过高的能量输入会导致涂层出现开裂现象。激光原位辅助等离子喷涂工艺将等离子喷涂与激光熔化的优势结合起来,在粉末沉积过程中通过激光加热使得未熔的颗粒完全熔化,消除了孔隙和层状搭接缺陷,提升了涂层的沉积效率(图11^[77])。

采用激光原位辅助等离子喷涂工艺在镁合金表面制备Al-Si/ Al_2O_3 涂层时发现^[72],激光功率的持续增大会使涂层的孔隙率先减小后增大。基于激光束与

等离子束的共同作用,涂层会出现重熔和再结晶现象,此时涂层中还存在未熔颗粒,孔隙会减少,涂层变得更加致密均匀。当达到功率临界值(700 W)时,未熔颗粒和孔隙消失,继续增加能量输入会使涂层中低熔点元素挥发,从而产生新的孔洞。涂层与基体间的结合强度也有类似变化,激光的能量输入未达到临界值时,涂层与基体间元素的扩散形成冶金结合,提高了结合强度,但超出临界值后产生的孔隙反而使得结合强度降低。

在耐腐蚀性能方面,由于额外增加的激光热源使沉积涂层的孔隙率显著减小,因而涂层的耐腐蚀性能会相应提高。Li等^[78-79]对比了复合工艺制备的NiCr-Cr₃C₂陶瓷基涂层与等离子喷涂涂层的耐蚀性能。在激光能量密度不足时,部分大颗粒无法完全熔化,细小的粉末在大颗粒间隙中生长为细小针晶组织,同时基体发生再结晶,导致涂层与基体结合处出现裂纹^[73]。当激光能量密度足够时,涂层将变得更加致密、均匀,且无裂纹,分层现象在一定程度上被消除,涂层与基体界面为冶金结合,腐蚀介质无法进入涂层内部,甚至无法进入基体界面,涂层的耐蚀性显著增强。在抗冲蚀磨损方面,通过研究激光同步辐照对 Al_2O_3 -TiO₂(TiO₂的质量分数为13%)涂层的抗冲蚀和耐磨性的改善效果^[80]发现,当激光辐照能量密度大小适中时($15\sim 22\text{ W/mm}^2$),可以抑制涂层产生微裂纹,并且提高涂层与基体的结合强度,涂层在经受冲蚀及磨损时不会出现飞溅物去除现象,并且涂层中主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,而非 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,这使得涂层整体硬度提高,从而提高了涂层的耐磨损性能。

4.3 小结

激光原位辅助的特点在于能够在喷涂过程调节和改善材料的力学性能和碰撞沉积状态,相较于单一的等离子喷涂工艺,激光原位辅助喷涂使得涂层中的物相从不均匀团聚转变为均匀弥散分布,涂层中的未熔颗粒和孔隙减少,层状搭接结构消失,涂层变得致密均匀。对于冷喷涂,由于激光加热对喷涂颗粒和基材的软化作用,喷涂颗粒的临界沉积速度降至原来的一半,实现了高硬度材料的沉积,得到的涂层相分布均匀、层状黏合性良好,拓宽了冷喷涂沉积材料的范围,同时优化了涂层的综合性能。

作为一种新型的沉积涂层手段,激光原位辅助喷涂技术基于喷涂工艺的原理,其优势明显,但这并不代表激光原位辅助喷涂技术可以完全取代传统喷涂技术,只能说可以扩展喷涂工艺的应用范围,并且激光原位辅助喷涂工艺的成套设备集成较复杂,制备工艺较为繁琐,仍有发展空间。以优化涂层性能为目标时,还需考虑工艺实施过程中的工艺参数如何与原材料协同作用,从而影响涂层的综合性能,通过模拟与

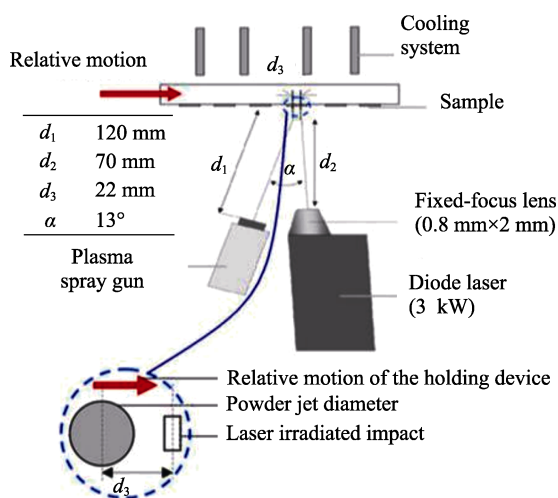


图11 激光原位辅助等离子喷涂原理^[77]

Fig.11 Principle diagram of laser in-situ assisted plasma spraying^[77]

实验相结合的方式研究工艺机理, 并优化实验成套设备集成, 这些将是未来的研究重点。

5 结语

系统综述了激光复合热喷涂技术(激光重熔热喷涂涂层技术和激光原位辅助热喷涂技术)制备陶瓷基涂层的研究现状, 全面对比了激光重熔前后 YSZ、 Al_2O_3 基、WC 基、 Cr_3C_2 基等陶瓷涂层组织结构和性能的演变规律, 总结了激光原位辅助等离子和冷喷涂涂层独特的显微结构及优异的性能特点。激光复合热喷涂陶瓷基涂层技术尚存在材料体系较传统、工艺影响规律研究方法较单一、设备与技术的实现较复杂等问题, 这些严重限制了该技术向工业市场的推广。相对来说, 发展多年的单一热源喷涂技术和传统激光熔覆技术已在表面工程领域占据一定地位。为了加速激光复合热喷涂陶瓷基涂层技术的基础科学研究和工程应用进展, 笔者认为应当从以下几个方面持续深入开展研究。

1) 探寻更佳的涂层材料体系。针对发动机高温燃气冲蚀的服役工况, 开发具有热导率低、高温相稳定性优异、抗 CMAS 腐蚀的稀土锆酸盐、稀土硅酸盐、稀土钽酸盐和高熵氧化物等新型环境热障涂层材料, 以代替传统的 YSZ 热障涂层材料。针对极端工况交变载荷重磨损的服役工况, 开发更高熔点超硬高强多主元高熵碳化物或硼化物等新型陶瓷基涂层材料, 以代替 WC-Co、NiCr-C $_3$ C $_2$ 等传统硬质耐磨涂层材料。

2) 研发激光复合热喷涂新技术。在激光热源方面, 近几年兴起的(超)高速激光熔覆技术通过调整激光焦点的作用位置, 将大部分能量作用于基体上方粉体焦点位置, 提升了粉体的熔化状态, 并降低了对基体的热影响, 但该技术尚未实现与热喷涂技术的复合。在喷涂热源方面, 除了等离子和冷喷涂方式, 将超音速火焰喷涂、温喷涂及液料喷涂等技术优势与激光复合的研究工作亟须开展。

3) 实现成形工艺自主智能优化。激光复合热喷涂技术的工艺参数众多、复杂, 且相互影响, 因此快速寻找最佳组合工艺窗口显得至关重要。建立成形过程多信息参量(包括飞行粒子温度/速度和激光熔池温度场等)的数据采集与质量监控关键技术, 以重要工艺参数、成形状态参量、所获涂层质量为数据样本, 融合 CFD 流场耦合模拟、多维域成形状态实时监测及基于数据驱动的工艺窗口挖掘等优化策略, 实现涂层成形的智能寻优和形性可控。

面向未来, 激光复合热喷涂技术作为一种极具发展潜力的现代表面工程技术, 相信凭借其可以制备出性能更优异的陶瓷基涂层的巨大技术优势, 必然能够实现涂层质量要求高的关重零部件表面涂层的强化, 并同步推广至先进制造及表面工程行业。

参考文献:

- [1] 常可可, 王立平, 薛群基. 极端工况下机械表面界面损伤与防护研究进展[J]. 中国机械工程, 2020, 31(2): 206-220.
CHANG Ke-ke, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Progresses of Damage and Protection for Surfaces and Interfaces in Machinery under Extreme Operating Conditions[J]. China Mechanical Engineering, 2020, 31(2): 206-220.
- [2] 徐滨士, 马世宁, 刘世参, 等. 表面工程技术的发展和应用[J]. 物理, 1999, 28(8): 494-499.
XU Bin-shi, MA Shi-ning, LIU Shi-can, et al. Application and Development of Surface Engineering[J]. Physics, 1999, 28(8): 494-499.
- [3] 王业军, 高波, 徐晋勇. 大气等离子喷涂 Al_2O_3 基陶瓷涂层性能的研究进展[J]. 热加工工艺, 2017, 46(4): 42-47.
WANG Ye-jun, GAO Bo, XU Jin-yong. Research Development of Properties of Air Plasma Sprayed Al_2O_3 -Based Ceramic Coatings[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(4): 42-47.
- [4] 刘自敬, 曾威, 杨焜. 超音速等离子喷涂 NiCoCrAlYTa-10% Al_2O_3 涂层性能的研究[J]. 材料研究与应用, 2017, 11(1): 23-29.
LIU Zi-jing, ZENG Wei, YANG Kun. Properties of NiCoCrAlYTa-10% Al_2O_3 Coating Prepared by Supersonic Atmospheric Plasma Spraying[J]. Materials Research and Application, 2017, 11(1): 23-29.
- [5] WANG Yan, DARUT G, POIRIER T, et al. Ultrasonic Cavitation Erosion of As-Sprayed and Laser-Remelted Yttria Stabilized Zirconia Coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(11): 3623-3630.
- [6] PAN Jia-yu, ZHENG Yong-ting, ZHENG Yuan-di, et al. Solidification Mechanism and Microstructure Evolution of Al_2O_3 -ZrO $_2$ Ceramic Coating Prepared by Combustion Synthesis and Thermal Explosion Spraying[J]. Ceramics International, 2017, 43(5): 4037-4041.
- [7] 邓春明, 张小水, 毛杰, 等. 等离子喷涂微米和纳米 Al_2O_3 -13wt%TiO $_2$ 涂层的防护性能[J]. 材料研究与应用, 2012, 6(4): 236-239.
DENG Chun-ming, ZHANG Xiao-shui, MAO Jie, et al. Protective Performance of Coatings Prepared by Plasma Spraying Using the Powder of both Micro and Nano Al_2O_3 -13wt%TiO $_2$ [J]. Materials Research and Application, 2012, 6(4): 236-239.
- [8] 张文毓. 冷喷涂技术应用现状与展望[J]. 全面腐蚀控制, 2015, 29(2): 17-21.
ZHANG Wen-yu. Cold Spray Coating Technology Application Present Situation and Forecast[J]. Total Corrosion Control, 2015, 29(2): 17-21.
- [9] 张天佑, 吴超, 熊征, 等. 热障涂层材料及其制备技术的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(3): 31-36.
ZHANG Tian-you, WU Chao, XIONG Zheng, et al.

- Research Progress in Materials and Preparation Techniques of Thermal Barrier Coatings[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(3): 31-36.
- [10] HIRAGA H, INOUE T, MATSUNAWA A, et al. Effect of Laser Irradiation Condition on Bonding Strength in Laser Plasma Hybrid Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 138(2/3): 284-290.
- [11] ZHOU Z, SHIRASAWA H, EGUCHI N, et al. Microstructures and Characterization of Zirconia-Yttria Coatings Formed in Laser and Hybrid Spray Process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8(3): 405-413.
- [12] 张红松, 徐强, 王富耻, 等. ZrO_2 基热障涂层陶瓷材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2007, 37(3): 1-5.
ZHANG Hong-song, XU Qiang, WANG Fu-chi, et al. Progress in ZrO_2 -Based Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings[J]. Aerospace Materials & Technology, 2007, 37(3): 1-5.
- [13] TROCZYNSKI T, YANG Q, JOHN G. Post-Deposition Treatment of Zirconia Thermal Barrier Coatings Using Sol-Gel Alumina[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8(2): 229-234.
- [14] SONG Xue-mei, ZHANG Ji-mei, LIN Chu-cheng, et al. Microstructures and Residual Strain/Stresses of YSZ Coatings Prepared by Plasma Spraying[J]. Materials Letters, 2019, 240: 217-220.
- [15] HUA yin qun, SHUAI wen wen, LIU Wei, et al. The Study of High Temperature Oxidation Performance of Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spraying and Laser Remelting[J]. Advanced Materials Research, 2017, 1142: 161-167.
- [16] WANG dong sheng. Effects of Feedstocks and Laser Remelting on Microstructural Characteristics of ZrO_2 -7wt.% Y_2O_3 Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spraying[J]. Materials Science Forum, 2020, 984: 23-30.
- [17] 虞礼嘉, 梁文萍, 林浩, 等. 激光重熔 YSZ 热障涂层 950 °C 的热腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(1): 77-82.
YU Li-jia, LIANG Wen-ping, LIN Hao, et al. Evaluation of Hot Corrosion Behavior of Laser As-Remelted YSZ Thermal Barrier Coatings at 950 °C[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(1): 77-82.
- [18] PENG Yi, MOSTAGHIMI J, PERSHIN L, et al. Effects of Laser Surface Remelting on the Molten Salt Corrosion Resistance of Yttria-Stabilized Zirconia Coatings[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 22645-22655.
- [19] 王冉. 8YSZ 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /8YSZ 热障涂层的高温性能和失效机理研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2020: 53-75.
WANG Ran. Study on high temperature performance and failure mechanism of 8YSZ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ /8YSZ thermal barrier coatings[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2020: 53-75.
- [20] XU S Q, ZHU C, ZHANG Y. Effects of Laser Remelting and Oxidation on $\text{NiCrAlY}/8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2018, 27(3): 412-422.
- [21] 刘伟. GH586 等离子喷涂与激光重熔制备热障涂层的组织及性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016: 26-41.
LIU Wei. Study on Microstructure and Properties of Thermal Barrier Coatings Prepared by GH586 Plasma Spraying and Laser Remelting[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016: 26-41.
- [22] FAN Zheng-jie, WANG Ke-dian, DONG Xia, et al. Influence of Columnar Grain Microstructure on Thermal Shock Resistance of Laser Re-Melted ZrO_2 -7wt.% Y_2O_3 Coatings and Their Failure Mechanism[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 277: 188-196.
- [23] NOZAHIC F, MONCEAU D, ESTOURNÈS C. Thermal Cycling and Reactivity of a $\text{MoSi}_2/\text{ZrO}_2$ Composite Designed for Self-Healing Thermal Barrier Coatings[J]. Materials & Design, 2016, 94: 444-448.
- [24] ZHANG Pan-pan, LI Fu-hai, ZHANG Xiao-feng, et al. Thermal Shock Resistance of Thermal Barrier Coatings with Different Surface Shapes Modified by Laser Remelting[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2019, 28(3): 417-432.
- [25] 孟庆瑞. 激光重熔对等离子喷涂氧化锆热障涂层组织与性能的影响[D]. 济南: 山东大学, 2016.
MENG Qing-rui. Influence of Laser Remelting on Structure and Performance of Plasma Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings[D]. Jinan: Shandong University, 2016.
- [26] WANG Dong-sheng, TIAN Zong-jun, SHEN Li-da, et al. Effects of Laser Remelting on Microstructure and Solid Particle Erosion Characteristics of ZrO_2 -7wt.% Y_2O_3 Thermal Barrier Coating Prepared by Plasma Spraying[J]. Ceramics International, 2014, 40(6): 8791-8799.
- [27] YANG Z G, LIANG W P, MIAO Q, et al. Hot Corrosion Behaviors of As-Sprayed and Laser-Remelted YSZ Thermal Barrier Coatings at 950 °C[J]. Matéria (Rio De Janeiro), 2022, 27(3): e20220052.
- [28] 黄彪子. GH4169 合金表面激光重熔等离子喷涂 ZrO_2 -8% Y_2O_3 热障涂层的高温性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2017: 29-60.
HUANG Biao-zi. Research on High Temperature Properties of Laser Remelting Plasma Sprayed ZrO_2 -8% Y_2O_3 Thermal Barrier Coatings on GH4169 Alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2017: 29-60.
- [29] VARGHESE P, VETRIVENDAN E, VAISHNAVI KRUPA B R, et al. Molten Sodium Corrosion of Laser Surface Remelted Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings[J]. Corrosion Science, 2021, 191: 109740.
- [30] LI Yan-jun, XIE You-tao, HUANG Li-ping, et al. Effect of Physical Vapor Deposited Al_2O_3 Film on TGO Growth in YSZ/CoNiCrAlY Coatings[J]. Ceramics International,

- 2012, 38(6): 5113-5121.
- [31] LIU Xiao-ju, WANG Teng, LI Cai-cai, et al. Microstructural Evolution and Growth Kinetics of Thermally Grown Oxides in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2016, 26(1): 103-111.
- [32] FENG Yang, DONG Tian-shun, LI Guo-lu, et al. High Temperature Oxidation Resistance and TGO Growth Mechanism of Laser Remelted Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154266.
- [33] SHILLINGTON E A G, CLARKE D R. Spalling Failure of a Thermal Barrier Coating Associated with Aluminum Depletion in the Bond-Coat[J]. Acta Materialia, 1999, 47(4): 1297-1305.
- [34] BUSO E P, EVANS H E, QIAN Z Q, et al. Effects of Breakaway Oxidation on Local Stresses in Thermal Barrier Coatings[J]. Acta Materialia, 2010, 58(4): 1242-1251.
- [35] ZHU C, JAVED A, LI P, et al. A Study of the Microstructure and Oxidation Behavior of Alumina/Yttria-Stabilized Zirconia ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$) Thermal Barrier Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 212: 214-222.
- [36] FENG Yang, DONG Tian-shun, LI Guo-lu, et al. The Roles of Stress in the Thermal Shock Failure of YSZ TBCs before and after Laser Remelting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154417.
- [37] 蒲梦园. 氧化铝涂层的制备及研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2019.
- PU Meng-yuan. Preparation and Study of Alumina Coating[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2019.
- [38] 张彬. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层工艺与摩擦学性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2013: 42-65.
- ZHANG Bin. Study on the Process and Tribological Properties of Plasma Spraying $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Coating[D]. Beijing: General Research Institute of Mechanical Sciences, 2013: 42-65.
- [39] 吴艳鹏, 李文戈, 赵远涛, 等. 大气等离子喷涂 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$ 复合结构涂层的显微组织与力学性能[J]. 机械工程材料, 2019, 43(12): 34-40.
- WU Yan-peng, LI Wen-ge, ZHAO Yuan-tao, et al. Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3\%TiO}_2$ Composite Structural Coating by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2019, 43(12): 34-40.
- [40] 李荣泽, 赵晓琴, 段文山, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 涂层与高硬配副的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 184-195.
- LI Rong-ze, ZHAO Xiao-qin, DUAN Wen-shan, et al. Study on Tribological Properties of Plasma Thermal Spraying Al_2O_3 Coating Sliding Against Counterparts with High Hardness[J]. Surface Technology, 2021, 50(9): 184-195.
- [41] 杨红亮, 李新梅, 张景. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$ 涂层组织和冲蚀性能的研究[J]. 铸造技术, 2017, 38(7): 1602-1604.
- YANG Hong-liang, LI Xin-mei, ZHANG Jing. Research on Microstructure and Erosion Performance of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13\%TiO}_2$ Coatings[J]. Foundry Technology, 2017, 38(7): 1602-1604.
- [42] LI C G, YU Z S, ZHANG Y F, et al. Microstructure Evolution of Laser Remelted $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13 wt.\%TiO}_2$ Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 576: 187-194.
- [43] XU Li-feng, WANG Dong-sheng. Grain Growth Characteristics of Plasma-Sprayed Nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt.\%TiO}_2$ Coatings during Laser Remelting[J]. Ceramics International, 2021, 47(11): 15052-15058.
- [44] 李崇桂, 田伟, 杨勇, 等. TC4 钛合金表面等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt\%TiO}_2$ 涂层及激光重熔研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(S1): 228-232.
- LI Chong-gui, TIAN Wei, YANG Yong, et al. Microstructure and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt\%TiO}_2$ Coatings Fabricated by Plasma Spraying and Laser Remelting on Titanium Alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 28(S1): 228-232.
- [45] 杨飞. Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 表面激光重熔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{wt.\%TiO}_2$ 涂层的显微组织及耐磨性能[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2015: 44-58.
- YANG Fei. Microstructure and Tribological Properties of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt\%TiO}_2$ Coatings after Laser Post-Treatment Processing[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2015: 44-58.
- [46] WANG Dong-sheng, XIAO Rui, QU Guang, et al. Influences of Laser Remelting on Hot Corrosion Resistance of Plasma-Sprayed Nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt.\%TiO}_2$ Coating[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1965(1): 012084.
- [47] 贾胜凯. 等离子喷涂及激光重熔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层的性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2015: 45-57.
- JIA Sheng-kai. Research on Performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Coatings by Plasma Spraying and Laser Remelting[D]. Jinan: Shandong University, 2015: 45-57.
- [48] DAS B, NATH A, BANDYOPADHYAY P P. Scratch Resistance and Damage Mechanism of Laser Remelted Thermally Sprayed Ceramic Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 364: 157-169.
- [49] YAN Zhou, XU Li-feng, ZHENG Hai-rong H, et al. Surface Modification of Plasma Spraying $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13wt.\%TiO}_2$ Coating by Laser Remelting Technique[J]. Materials Research Express, 2022, 9(5): 056401.
- [50] YU Jian-bing, WANG You, ZHOU Fei-fei, et al. Laser Remelting of Plasma-Sprayed Nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20wt.\%ZrO}_2$ Coatings Onto 316L Stainless Steel[J]. Applied Surface Science, 2018, 431: 112-121.
- [51] YANG Ke, LI Jia-qi, WANG Qiu-yu, et al. Effect of Laser Remelting on Microstructure and Wear Resistance of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40\%TiO}_2$ Coating[J]. Wear, 2019, 426/427: 314-318.
- [52] CUBERO Á, MARTÍNEZ E, DE LA FUENTE G F, et al.

- Large Enhancement of Thermal Conductance at Ambient and Cryogenic Temperatures by Laser Remelting of Plasma-Sprayed Al_2O_3 Coatings on Cu[J]. Materials Research Bulletin, 2021, 143: 111450.
- [53] WANG Yan-wei, SUN Xiao-wen, WANG Lei, et al. Microstructure and Properties of $\text{CrB}_2\text{-Cr}_3\text{C}_2$ Composite Coatings Prepared by Plasma Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 425: 127693.
- [54] LI Zhen, LI Yan-le, LI Jian-feng, et al. Effect of NiCr Content on the Solid Particle Erosion Behavior of $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 381: 125144.
- [55] LU Hai-yang, SHANG Jian-tong, JIA Xiu-jie, et al. Erosion and Corrosion Behavior of Shrouded Plasma Sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 388: 125534.
- [56] 何文, 赵运才, 张佳茹. 激光重熔对Ni/WC涂层组织结构的改善机制研究[J]. 激光与红外, 2017, 47(12): 1486-1491.
- HE Wen, ZHAO Yun-cai, ZHANG Jia-ru. Study on Improvement Mechanism of Laser Remelting on the Ni/WC Coating Microstructure[J]. Laser & Infrared, 2017, 47(12): 1486-1491.
- [57] 赵运才, 上官绪超, 张继武, 等. 激光重熔改性 WC/Fe 等离子喷涂涂层组织及其耐磨性能[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 20-27.
- ZHAO Yun-cai, SHANGGUAN Xu-chao, ZHANG Ji-wu, et al. Microstructure and Wear Resistance of WC/Fe Plasma Sprayed Coatings Modified by Laser Remelting[J]. Surface Technology, 2018, 47(3): 20-27.
- [58] GUO H F, TIAN Z J, HUANG Y H. Laser Surface Remelting of $\text{WC-}^{12}\text{Co}$ Coating: Finite Element Simulations and Experimental Analyses[J]. Materials Science and Technology, 2016: 1-10.
- [59] DEEN K M, AFZAL M, LIU Y, et al. Improved Corrosion Resistance of Air Plasma Sprayed WC-12%Co Cermet Coating by Laser re-Melting Process[J]. Materials Letters, 2017, 191: 34-37.
- [60] 李燕辉. TC4钛合金表面WC基涂层的制备与组织性能的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2018: 27-40.
- LI Yan-hui. Preparation, Microstructure and Properties of WC-Based Coating on TC4 Titanium Alloy[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2018: 27-40.
- [61] XIE Guo-zhi, LU Yi-jun, HE Zi-yi, et al. Microstructure and Corrosion Properties of Plasma-Sprayed $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ Coatings Comparison with Different Post Treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(13): 2885-2890.
- [62] CHONG Kai, ZOU Yong, WU Dong-ting, et al. Pulsed Laser Remelting Supersonic Plasma Sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Coatings for Regulating Microstructure, Hardness and Corrosion Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 418: 127258.
- [63] ZHAO Yun-cai, HE Wen, DU Hui-hui, et al. The Effect of Laser Power on the Interface Microstructure of a Laser Remelting Nano-SiC Modified Fe-Based Ni/WC Composite Coating[J]. Coatings, 2018, 8(9): 297.
- [64] 徐家乐. AZ91D 镁合金表面等离子喷涂 Ni/WC 涂层的激光重熔研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2015: 29-37.
- XU Jia-le. Study on Laser Remelting of Plasma Sprayed Ni/WC Coating on AZ91D Magnesium Alloy Surface[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2015: 29-37.
- [65] SOUZA V A D, NEVILLE A. Linking Electrochemical Corrosion Behaviour and Corrosion Mechanisms of Thermal Spray Cermet Coatings (WC-CrNi and WC/CrC-CoCr)[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 352(1/2): 202-211.
- [66] 孟国哲, 李瑛, 王福会. 纳米 Fe-10Cr 涂层电化学腐蚀行为影响研究 I. 钝化性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(1): 35-42.
- MENG Guo-zhe, LI Ying, WANG Fu-hui. Corrosion Behavior of Fe-10Cr Nanocrystalline Coatings (I) the Passive Behavior of Fe-10Cr Nanocrystalline Coatings in Acidic Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2007, 27(1): 35-42.
- [67] 杨理京, 李争显, 黄春良, 等. 激光辅助冷喷涂制备高硬度材料涂层的研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(3): 412-417.
- YANG Li-jing, LI Zheng-xian, HUANG Chun-liang, et al. Producing Hard Material Coatings by Laser-Assisted Cold Spray: A Technological Review[J]. Materials Review, 2018, 32(3): 412-417.
- [68] 李祉宏, 杨理京, 李波, 等. 超音速激光沉积 WC/Stellite 6 复合涂层显微组织特征的研究[J]. 中国激光, 2015, 42(11): 158-165.
- LI Zhi-hong, YANG Li-jing, LI Bo, et al. Microstructural Characteristics of WC/Stellite 6 Composite Coating Prepared by Supersonic Laser Deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(11): 158-165.
- [69] 李鹏辉, 李波, 张群莉, 等. 超音速激光沉积与激光熔覆 WC/SS316L 复合沉积层显微组织与性能的对比研究[J]. 中国激光, 2016, 43(11): 76-83.
- LI Peng-hui, LI Bo, ZHANG Qun-li, et al. Comparative Study on Microstructure and Performance of WC/SS316L Composite Coatings Prepared by Supersonic Laser Deposition and Laser Cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(11): 76-83.
- [70] LI Bo, YAO Jian-hua, ZHANG Qun-li, et al. Microstructure and Tribological Performance of Tungsten Carbide Reinforced Stainless Steel Composite Coatings by Supersonic Laser Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 275: 58-68.