

钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层的研究进展

路世盛^{1,2}, 周健松¹, 王凌倩¹, 梁军¹, 曹四龙^{1,2}, 李珂尧^{1,2}

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;
2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 针对钛合金在实际应用过程中存在硬度低、耐磨性差、高温易氧化以及生物活性低等问题, 国内外学者利用陶瓷材料较高的硬度、优异的耐磨性和高温抗氧化性能的特点, 以及激光熔覆技术可以实现涂层与基材的冶金结合, 较高的冷却速率使涂层内部晶粒得到细化的优势, 开展了钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层的广泛研究。首先简要概括了钛合金表面激光熔覆陶瓷材料的特点, 介绍了在激光熔覆过程中常见的陶瓷材料以及所具备的特殊性能。从陶瓷涂层制备方式和陶瓷材料体现的功能两个方面, 综述了国内外的研究特点、现状和进展。对比分析了激光制备纯陶瓷涂层、激光制备陶瓷与金属合金复合涂层、激光原位合成陶瓷复合涂层、激光制备陶瓷梯度涂层的优缺点。介绍了在钛合金表面激光熔覆耐磨涂层、高温抗氧化涂层、耐蚀涂层和生物涂层的进展, 分析了陶瓷材料在提高相关性能时所发挥的作用。最后针对钛合金表面激光熔覆陶瓷材料存在的问题, 对钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层未来的发展趋势进行了讨论与展望。

关键词: 钛合金; 激光熔覆; 陶瓷涂层; 表面改性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0082-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.008

Development of Laser Cladding Ceramic Coatings on Titanium Alloy Surface

LU Shi-sheng^{1,2}, ZHOU Jian-song¹, WANG Ling-qian¹, LIANG Jun¹, CAO Si-long^{1,2}, LI Ke-yao^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: In view of the problems of low hardness, poor wear resistance, easy oxidation at high temperature and weak bioactivity in the practical application of titanium alloys, domestic and foreign scholars have carried out extensive research of laser cladding ceramic coatings on titanium alloys, based on the characteristics of high hardness, excellent wear resistance and high temperature oxidation resistance of ceramic materials, as well as the superiority of metallurgical bonding between coating and substrate and refinement of the internal grain of coating by higher cooling rate of laser cladding technology. Firstly, the characteristics of laser cladding ceramic materials on titanium alloys were summarized and common ceramic materials and their special properties in laser cladding process were introduced. The research characteristics, research situation and progress at

收稿日期: 2019-07-24; 修订日期: 2019-10-21

Received: 2019-07-24; Revised: 2019-10-21

基金项目: 装备预研领域基金项目 (61409230306)

Fund: Supported by the Project of Equipment Pre-research Foundation (61409230306)

作者简介: 路世盛 (1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为激光表面改性。

Biography: LU Shi-sheng (1992—), Male, Doctoral candidate, Research focus: laser surface modification.

通讯作者: 周健松 (1969—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料表面工程。邮箱: jszhou@licp.cas.cn.

Corresponding author: ZHOU Jian-song (1969—), Male, Ph. D., Researcher, Research focus: materials surface engineering. E-mail: jszhou@licp.cas.cn

home and abroad were summarized in terms of the preparation methods of ceramic coating and the functions of ceramic materials. The merits and demerits of pure ceramic coating prepared by laser, ceramic-metal alloy composite coating prepared by laser, ceramic composite coating prepared by laser in situ and ceramic gradient coating prepared by laser were compared and analyzed. The progress of laser cladding wear resistant coatings, high temperature oxidation resistant coatings, corrosion resistant coatings and biological coatings on the surface of titanium alloys was introduced, and the role of ceramic materials in improving related properties was analyzed. Finally, in view of the existing problems of laser cladding ceramic materials on titanium alloy surface, the future research directions of laser cladding ceramic coatings on titanium alloy surface were discussed and prospected.

KEY WORDS: titanium alloy; laser cladding; ceramic coating; surface modification

基于比强度高、低温性能好、生物相容性优异等突出特点,钛合金在航空、航天、海洋、化学工业、生物医疗器械等领域得到了广泛的应用。然而受硬度低、耐磨性差、高温易氧化以及生物活性低等缺点限制,钛合金越来越难以适应复杂服役条件。如何提高钛合金表面硬度、耐磨性、高温抗氧化性能以及生物活性,扩大钛合金的应用范围,是目前亟需解决的难题^[1-5]。

为了发挥钛合金优异的机械性能和耐高低温性能等方面的优势,解决钛合金硬度低、耐磨性差、高温易氧化以及生物活性低等问题,国内外许多学者纷纷开展了钛合金表面改性技术方面的研究工作,主要包括微弧氧化^[6]、热喷涂^[7]、磁控溅射^[8]、表面渗碳/氮^[9]等。其中,激光熔覆技术能使钛合金表面制备的涂层与基材成冶金结合,而且较高的冷却速率使涂层内部晶粒发生细化,进一步强化了涂层质量,得到结构致密的涂层,是钛合金表面改性的有效手段,近年来受到广泛关注^[10-11]。在钛合金表面激光熔覆陶瓷材料能显著提高钛合金的表面硬度、耐磨性、高温抗氧化性和生物活性。本文综述了现阶段钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层的研究现状,并对相关的研究方向进行了展望。

1 钛合金表面激光熔覆陶瓷材料的种类

影响激光熔覆质量的一个重要因素是熔覆材料的选择,对于钛合金表面激光熔覆陶瓷材料来说,如何改善钛合金与陶瓷材料之间的润湿性,减少残余应力以及有害相,是决定熔覆质量的关键。因此,对陶瓷材料种类的选择需要考虑三个因素:1)所选陶瓷材料应具有所需的使用性能,例如耐磨性、耐蚀性、高温抗氧化性或者生物活性等。2)陶瓷材料的热物性参数与钛合金的差距小。3)高温条件下,陶瓷相在钛合金基体中有一定的溶解度,但不能与钛合金基体发生剧烈的化学反应。

常见的用于改善钛合金表面性能的陶瓷材料包括氧化物陶瓷材料、硅化物陶瓷材料、氮化物陶瓷材料、硼化物陶瓷材料、碳化物陶瓷材料以及生物陶瓷

材料^[12-13]。氧化物陶瓷材料硬度高,具有优异的耐热性和高温抗氧化性能。但是由于氧化物表面排斥自由电子,并且涂层中的氧化物容易从表面脱落,导致氧化物与钛合金基体之间的润湿性差。因此,钛合金表面激光熔覆氧化物陶瓷涂层的研究相对较少,常用的氧化物陶瓷材料主要有 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 ^[14]等。其中, ZrO_2 具有相变增韧的效果,对减小裂纹出现的概率,提高涂层的质量有明显的作用。 Al_2O_3 能显著提高钛合金的高温抗氧化性能。硅化物陶瓷材料中的 Si 元素在高温下会形成 SiO_2 ,这层致密的氧化膜对涂层内部组织起到了很好的保护作用,因此具有优异的抗高温氧化性,常见的硅化物陶瓷粉末主要包括 TiSi_2 、 TiSi 和 Ti_5Si_3 ^[13,15]。氮化物陶瓷材料熔覆后,其组织稳定,涂层具有优异的耐磨性和耐高温性能,主要包括 AlN 、 BN 、 TiN 和 Si_3N_4 ,其中 AlN 涂层具有硬度高、性能稳定、与钛合金基材的润湿性好等优点^[13,15]。硼化物陶瓷材料具有良好的抗高温蠕变性能,对涂层的高温耐久性有显著的影响。其中 TiB 和 TiB_2 可显著提高涂层的耐磨性和硬度,并且 TiB 的热物性参数与钛合金接近,而 TiB 本身具有较高的抗拉强度,被认为是在钛合金表面制备耐高温涂层的最佳材料^[14]。碳化物陶瓷材料具有较高的硬度和熔点,其通过弥散强化作用来提高涂层的硬度,常见的碳化物陶瓷颗粒主要有 SiC 、 TiC 、 WC 和 CrC ^[14-15]。生物陶瓷材料主要包括具有良好生物活性的羟基磷灰石、硅灰石、 β -磷酸三钙以及氟磷灰石等^[16-17]。

2 钛合金表面激光制备陶瓷涂层的方式

根据陶瓷涂层制备方式的不同,钛合金表面激光制备陶瓷涂层主要有四种方式:1)激光制备纯陶瓷涂层;2)激光制备陶瓷与金属合金复合涂层;3)激光原位合成陶瓷复合涂层;4)激光制备陶瓷梯度涂层。

2.1 激光制备纯陶瓷涂层

在钛合金表面激光熔覆纯陶瓷材料过程中,熔覆材料的选择应当科学合理,工艺参数应充分优化,否

则会造成的涂层分层、开裂。陈赤因等^[18]采用激光熔覆技术在 TC9 表面制备了 TiN 涂层,在恰当的工艺参数下可以获得成形良好的涂层,涂层与基材呈冶金结合。涂层的显微组织为细密的 α -Ti 基体上弥散分布着大量 TiN 枝晶和未熔 TiN 硬质相。

激光熔覆纯陶瓷材料过程中,陶瓷材料可以与钛合金基材发生反应生成新的陶瓷相来改善钛合金的表面性能。王培等^[19]在 TC4 合金表面制备 h-BN 涂层,结果表明:当激光功率较低时,表面陶瓷熔化不充分,发生溅射流失现象严重,涂层表面状态较差,出现了裂纹;当激光功率较高时,熔池深,先熔化的基体金属液具有较好的流动性,可对高熔点的润滑相颗粒进行包裹,阻碍其因受激光辐照而发生分解等不良反应,同时还能降低后续凝固过程中热应力的释放,缓解裂纹等缺陷的产生。涂层中的 N 元素和 B 元素与钛合金基材发生反应生成了硬质相 TiN、TiB、TiB₂,使得涂层的硬度显著提高。

虽然陶瓷材料具有诸多优点,但纯陶瓷材料在实际熔覆过程中存在涂层与钛合金基材结合力不高^[20]、涂层开裂、产生孔洞甚至剥落^[21]等问题。这些问题主要由两方面原因造成的:1)材料本身的性质,一方面由于钛合金与陶瓷材料的热膨胀系数、热导性、弹性模量等热物性参数相差较大,导致在涂层的制备过程中产生热应力。另一方面从材料微观角度分析,钛合金属于金属材料,其内部原子之间靠金属键结合在一起,而陶瓷材料内部原子靠共价键或离子键结合,并且两者之间的晶格类型也不同。这两方面的原因导致钛合金与陶瓷材料之间的相容性差^[22]。2)激光熔覆属于快速加热和快速冷却的过程,这导致熔融材料在凝固过程中内应力得不到有效释放,在涂层内部产生拉应力,当拉应力超过材料的抗拉强度时,导致涂层开裂^[20-21]。这些问题至今没有得到有效的解决,因此,激光直接熔覆纯陶瓷涂层应用并不广泛。

2.2 激光制备陶瓷与金属合金复合涂层

为了改善陶瓷材料与钛合金基体间的润湿性,增加涂层与钛合金基材的结合强度,科研人员开展了钛合金表面激光熔覆陶瓷与金属合金复合材料方面的工作。陶瓷与金属合金复合材料是以金属基自熔性合金粉末为基体,其中加入陶瓷粉末为增强相^[23],在激光作用下形成复合涂层。这种复合涂层既具有硬质陶瓷材料的高硬度与耐磨性,又保留了金属基体的高韧性以及与钛合金之间良好的润湿性,增加了涂层与钛合金界面的结合强度^[24]。通常金属基自熔性合金粉选择镍基合金^[25]、钴基合金^[26]和铁基合金^[27],这是由于镍、钴、铁和钛的润湿性较好,且均具有良好的耐高温、耐磨和耐蚀性能。

在金属基自熔性合金粉末中添加陶瓷强化相,激光熔覆过程中陶瓷强化相发生溶解,冷却过程中析出

细小的晶体相,并且晶体相弥散分布在涂层中,达到提高涂层硬度的目的。孙荣禄等^[28]利用 CO₂ 激光器,在 TC4 表面熔覆了 NiCrBSi-TiC 混合粉末,在最佳工艺参数下可获得连续、均匀、无裂纹和气孔的涂层,涂层由 TiC、 γ -Ni、M₂₃(CB)₆、CrB、Ni₃B 相组成。在激光熔覆过程中,TiC 颗粒边缘发生了溶解,冷却过程中析出了细小的枝晶,致使涂层平均显微硬度达到 980HV。Wang 等^[29]在钛合金表面制备了 TiC 颗粒增强铁基复合涂层。结果表明,TiC 在熔覆过程中全部溶解,发生重结晶形成立方晶和枝晶状的 TiC,并且均匀分布于涂层中。研究发现,TiC 与基体界面无裂纹和脆性相生成。

在金属基自熔性合金粉中添加陶瓷相制备陶瓷复合涂层,其优点是基本无化学反应,可以通过控制陶瓷相的量来调节涂层的性能,并且陶瓷相均匀分布在涂层中。但是,如果添加的陶瓷颗粒形状不规则,在颗粒尖端处容易形成应力集中而产生裂纹。另一方面,如果外加的陶瓷颗粒表面发生污染,会造成陶瓷颗粒与涂层基体结合强度低。

2.3 激光原位合成陶瓷复合涂层

激光原位合成陶瓷增强复合涂层是指,利用不同元素或化合物在高温下发生一系列化学反应,生成一种或者几种陶瓷增强相的过程。与外加陶瓷相的方法相比,由于增强相是在基体内自发形核和长大,增强相与基体结合界面无污染、热力学稳定、涂层与基材形成良好的冶金结合^[30-32]。研究最多的是利用原位反应在钛合金表面制备 TiC^[33]、TiB^[34]、Ti₅Si₃^[35]和 TiB₂^[36]为增强相的涂层,以改善钛合金基材的表面性能。

在激光原位合成陶瓷增强涂层过程中,增强相可以由钛合金基材和熔覆粉末之间在高温下发生化学反应而生成,也可以由混合粉末间发生化学反应而得到。林英华等^[37]为提高钛合金表面力学性能,利用钛合金基体与 TiB₂ 粉末之间的原位反应,在 TC4 表面激光原位合成了 TiB 陶瓷涂层。结果表明:在合适的工艺参数下,可制备出无气孔、无裂纹、与基材呈冶金结合的涂层。涂层的显微组织为:涂层表面到涂层内部,由块状颗粒转变为细针状组织,TiB₂ 陶瓷相逐渐减少,而 TiB 陶瓷相逐渐增多。涂层显微硬度从涂层表面向内部逐渐降低,与 TiB₂ 相含量的变化趋势一致。蒋松林等^[38]采用激光熔覆技术,以 C 和 BN 混合粉末为原料,利用 C、BN 以及钛合金基体之间的原位反应,在 TC4 表面制备了以 TiC、TiN 和 AlN 为增强相的陶瓷复合涂层。涂层与基体之间实现了良好的冶金结合,涂层内部由于细晶强化机制,显微硬度显著高于 TC4 基材。

Alhammad 等^[39]在 TC4 表面激光熔覆了 80%Ti-20%Si 混合粉,利用 Ti 和 Si 元素在高温下发生反应,生成 Ti₅Si₃ 增强相,来原位合成陶瓷复合涂层。当预

制粉的厚度为 0.6 mm 时, 得到了与基体呈冶金结合的无裂纹、无气孔的涂层。涂层的显微组织主要为 Ti_5Si_3 的枝晶和胞状晶, 以及含有 $\alpha\text{-Ti}$ 和 Ti_3Al 相枝晶/胞晶的混合物。采用较高的扫描速度可以使 Ti_5Si_3 晶粒细化, 涂层硬度更高, 而较低的激光扫描速度可以更好地控制该反应过程。Li 等^[40]采用激光熔覆技术在 Ti-6Al-4V 表面熔覆了 Ti(90%)- B_4C (6%)-Al(4%) 混合粉, 利用混合粉末之间发生化学反应, 原位合成了以 TiB 相和 TiC 颗粒为增强相的陶瓷复合涂层。涂层主要由 $\alpha\text{-Ti}$ 胞状晶和共晶组成, 共晶中均匀嵌入大量针状 TiB 相和少量 TiC 的等轴晶颗粒。

利用激光原位合成陶瓷增强相的方法制备陶瓷复合涂层, 克服了因增强相与基体结合界面污染而引起的界面结合不牢固、容易脱落的问题。但是由于增强相是通过化学反应生成的, 反应过程无法控制, 并且会有有害杂质相的生成^[41]。如何实现反应过程的精确调控, 在涂层中生成有益相是今后研究的重点。

2.4 激光制备陶瓷梯度涂层

针对钛合金与陶瓷涂层界面结合强度低、容易产生热应力和残余应力的问题, 科研人员通过涂层成分、结构梯度设计, 来消除涂层与基材之间的宏观界面, 减少由热物性参数不匹配带来的热应力和残余应力, 达到提高界面结合强度的目的。Li 等^[42]采用激光熔覆技术在钛合金表面制备了三种 Ti/SiC 梯度涂层, 分别是: 从纯钛以梯度间隔为 10% 的变化过渡到 80%SiC, 厚度为 6.6 mm 的试样 1; 从纯钛以梯度间隔为 10% 的变化过渡到 100%SiC, 厚度为 3 mm 的试样 2; 从纯钛以梯度间隔为 10% 的变化过渡到 100%SiC, 厚度为 1.5 mm 的试样 3。在制备试样 1 时, 由于 30% 的 SiC 层出现了分层裂纹, 因此在制备试样 2 和试样 3 时, 跳跃了 30% 的 SiC 层。结果表明, Ti 与 SiC 在复合层中发生化学反应, 反应产物为 TiC、 Ti_5Si_3 、 Ti_5Si_4 、 TiSi_2 和 Ti_3SiC_2 。在 SiC 体积比大于 50% 的梯度层中可以观察到一些残余 SiC 颗粒。形成梯度涂层的过程中, 韧性相 Ti_3SiC_2 起到了关键作用, 避免了涂层的开裂。试样最外层的显微硬度达到 1607.9HV, 显著高于钛合金基材。

为了证明采用梯度过渡的方式能缓解涂层中的热应力和残余应力, 提高界面结合强度, 石磊^[43]等通过同轴送粉方式在钛合金表面分别制备了三种生物陶瓷涂层, 分别是羟基磷灰石与 TiO_2 梯度过渡涂层、羟基磷灰石/ TiO_2 涂层及纯羟基磷灰石涂层。结果表明, 羟基磷灰石与 TiO_2 梯度过渡涂层各区域界面结合更为紧密, 没有形成明显裂纹或孔洞, 其他两种涂层均不同程度出现了裂纹和气孔, 并且梯度涂层结合强度的平均值高于其他两种涂层。说明采用梯度过渡的方式可有效改善热膨胀系数失配, 缓解热应力和残余应力, 进而提高界面结合强度, 克服涂层易脱落的缺陷。

采用梯度过渡的方式是实现钛合金表面激光熔覆陶瓷材料的有效方法之一。通过梯度过渡可以减少界面热应力和残余应力, 从而消除了界面问题, 降低裂纹产生的可能性, 并使应力分布平缓, 提高了界面结合强度, 使钛合金表面硬度和耐磨性大幅度提高。但是也存在一定的问题, 例如随着过渡层数的增加, 热应力积累到一定程度会导致界面开裂、分层, 造成成分几乎不能完全过渡。界面容易出现成分偏析, 成为涂层的“薄弱点”。制备层数较多, 工艺复杂, 成分梯度发生变化, 相应的加工工艺参数也要随之而发生变化, 而大多数研究几乎忽略了成分与加工工艺参数之间的匹配性。这些问题直接决定熔覆界面的质量。

3 钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层的功能

根据陶瓷材料体现的功能不同, 钛合金表面改性的涂层大体可以分为四种: 1) 耐磨涂层; 2) 高温抗氧化涂层; 3) 耐蚀涂层; 4) 生物涂层。

3.1 耐磨涂层

耐磨涂层是钛合金表面激光熔覆陶瓷材料研究最多、应用最广的一种功能涂层。涂层的耐磨性取决于陶瓷相的种类、数量以及在涂层中的分布状况。常见的用于改善钛合金耐磨性的陶瓷相有 SiC、TiC、TiB、BN 等高熔点超硬陶瓷颗粒。陶瓷相的数量对涂层的耐磨性有显著的影响。孙琳^[44]在 TC21 表面熔覆了 SiC 颗粒增强 TiNi 基复合涂层, 并研究了 SiC 含量对涂层耐磨性能的影响。研究表明, 涂层耐磨性随 SiC 含量的增加呈现递增趋势, SiC 含量为 10% 时, 涂层耐磨性最好, 为钛合金基体的 2.1 倍。陶瓷增强相在涂层内部的分布状态对耐磨性也有显著影响, 陶瓷相晶粒弥散分布于涂层内部, 并且晶粒越细, 其耐磨性越好。

由于 TiC、TiB 密度低, 具有较高的弹性模量和硬度, 热膨胀系数和泊松比与钛合金基体接近, 并且与钛合金基体的界面结合强度高, 常常被用来改善钛合金的耐磨性。国内外学者对以 TiC、TiB 为增强相的陶瓷涂层作了大量的研究工作^[45-46]。研究表明, 涂层的硬度和耐磨性与钛合金基材相比得到很大程度的提高。Wu 等^[47]采用激光熔覆技术, 研究了直接加入 TiC 和原位生成 TiC 对熔覆层组织的影响。实验结果表明, 通过原位生成制备的 TiC 增强涂层界面结合强度高, 陶瓷相颗粒分布均匀, 通过固溶强化和弥散强化机制, 熔覆层的维氏硬度和耐磨性得到极大改善。

目前, 大多数的研究是通过提高涂层表面硬度和强度来改善钛合金基体的耐磨性。还可以设计一种具有自润滑性能的陶瓷复合涂层来改善耐磨性, 即在熔

覆材料中加入润滑相来制备润滑涂层,从而在摩擦过程中起到耐磨和减摩的作用。h-BN 拥有类似于石墨的层状结构,具有较低的剪切强度,在摩擦力的作用下容易在对磨面生成转移膜,从而降低摩擦系数,具有良好的润滑性、绝缘性、导热性以及高温稳定性,被用来改善涂层的高温润滑性。相占凤^[48]采用激光熔覆技术在 TC4 表面制备了 Ni60 涂层、Ni60-5%h-BN 涂层及 Ni60-10%h-BN 涂层。结果表明,随着 h-BN 含量的增加,涂层的显微硬度逐渐增加,当 h-BN 的添加量为 10%时,涂层的显微硬度是钛合金基材的 3 倍。此外,添加 h-BN 的涂层在室温、300 ℃、600 ℃ 表现出了优异的耐磨性,磨损率比钛合金基材降低了近 20 倍。

3.2 高温抗氧化涂层

当使用温度高于 600 ℃时,O 元素和 N 元素容易向钛合金基体扩散,形成间隙原子,大大降低了钛合金的强度和韧性。因此如何提高钛合金的高温抗氧化能力引起了人们的关注。一方面,Al₂O₃ 在高温条件下具有优异的抗氧化性能和耐磨性,能改善钛合金基材的高温抗氧化性能。另一方面,可以在熔覆材料中添加单质 Al,单质 Al 的引入在涂层表面形成一层致密的氧化膜,阻碍涂层的进一步氧化。此外,添加 Al 元素可在激光熔覆过程中形成具有密排六方结构的 α -Ti,阻碍熔池中元素的自扩散,使得钛合金的高温抗氧化性能显著提高^[49]。余鹏程等^[50]为了改善 Ti6Al4V 高温抗氧化性能,预置了 NiCr/Cr₃C₂-Al-Si 复合粉末,采用激光熔覆技术在钛合金表面原位合成陶瓷复合涂层。结果表明,恒温(800 ℃)氧化 32 h 后,钛合金表面发生严重氧化腐蚀,而涂层表面生成致密的 Al₂O₃、NiO 和 Cr₂O₃ 混合氧化物,有效阻止了氧原子的扩散,其高温抗氧化性能约为钛合金基体的 8.4 倍。Liu^[51]等以 Ti/AlN₃ 混合粉末为原料,采用激光熔覆技术在 Ti-6Al-4V 基体上原位合成 TiN/Ti₃Al 陶瓷复合涂层,以提高基体材料的高温抗氧化能力。结果表明,增强相 TiN 呈块状、片状均匀分布在 Ti₃Al 基体中。在 600 ℃和 800 ℃下对陶瓷复合涂层进行等温氧化测试,其抗氧化性能显著高于钛合金基体。这是由于涂层表面形成了 Al₂O₃ 和 TiO₂ 等致密的氧化膜,阻碍了对涂层内部进一步氧化。虽然 Al 元素的引入能显著提高钛合金的高温抗氧化能力,但是随着 Al 含量的增加,钛合金中的 α_2 相的片层间距增大,导致涂层强度降低,脆性增大,随着 Al 含量的进一步增加,将不能在钛合金表面形成连续致密的 Al₂O₃ 膜,并且涂层容易开裂和脱落^[49,52]。因此,要提高钛合金的高温抗氧化能力,必须从其他方面入手。

Ti₅Si₃ 具有高熔点、良好的高温抗氧化能力以及高温稳定性,常被用来提高钛合金的高温抗氧化能

力。刘元富等^[53]以 Ti14Si6Ni80 合金粉末为原料,利用激光熔敷技术在 BT9 钛合金表面原位合成了以 Ti₅Si₃ 为增强相的陶瓷复合涂层。在 1000 ℃下氧化 50 h 后,测试了涂层的抗氧化性及氧化动力学曲线,结果表明,涂层表现出了优异的高温抗氧化性能,比 BT9 基体提高了 1.79 倍。

此外,由于稀土元素 Y 一般存在于界面氧化膜的扩散前沿,被优先氧化,并且可以阻碍界面扩展,细化涂层的显微组织、稳定界面,因此在熔覆材料中添加稀土元素 Y,能提高钛合金基材的高温抗氧化能力^[54]。

3.3 耐腐蚀涂层

钛合金表面通常具有一层致密的氧化膜,因此具有较好的耐腐蚀性能。但是在高温条件下,氧化膜会增多变厚,导致相邻氧化膜之间发生挤压造成破裂,使得耐腐蚀性能下降^[55]。为了改善钛合金基材的耐腐蚀性能,Diao 等^[56]采用激光熔覆技术,在 TC2 钛合金表面制备了 TiC/TiB₂ 复合涂层,在 3.5%NaCl 水溶液中测定了基体材料和熔覆后试样的腐蚀性能。结果表明,涂层的腐蚀性能明显优于钛合金基材。这是由于在熔覆过程中,TiC 和 TiB₂ 溶解,冷却后形成超细的 TiC 和 TiB₂ 相,致使耐蚀性显著提高。当扫描速度较慢时,涂层可以吸收更多的能量,使熔覆材料熔融得更彻底,涂层的化学成分和相成分更均匀,腐蚀性能更好。崔爱永等^[57]以 Ti 基 Cr₃C₂ 合金粉末为原料,采用激光熔覆技术在 Ti600 基体上原位合成了以 TiC 为增强相,具有良好冶金结合的耐蚀涂层,涂层的耐蚀性能较 Ti600 得到提高,腐蚀电流密度和电阻值分别为 Ti600 合金的 0.72 倍和 1.31 倍。

此外,激光熔覆时所形成涂层的显微组织对提高耐蚀性极为有利,激光快速加热以及冷却过程中形成定向凝固组织,晶粒取向接近,这可以减少因晶粒取向不同而形成原电池反应,加速涂层腐蚀的倾向。在制备陶瓷与金属合金复合涂层时,形成过饱和固溶体,既可以提高涂层基体的电极电位,又可以抑制脆性相的形成,从而达到提高耐蚀性的目的^[58-59]。以镍基自熔性合金为基体,含有 WC、SiC、B₄C 等陶瓷相的复合涂层具有良好的耐腐蚀性^[59]。

3.4 生物涂层

钛合金因其优异的生物相容性、良好的机械性能以及较低的弹性模量而成为理想的生物体植入材料。但是钛合金本身不具备生物活性,植入生物体只是简单的机械嵌合,而非化学骨性结合,而且钛合金中的有害金属元素在长期植入过程中会释放到生物体的组织中,对生物体的组织和器官产生不利影响^[60-61]。

近年来,科研人员采用激光熔覆技术对钛合金表面进行改性,从而得到适合长期植入生物体的材料。羟基磷灰石是人体和动物骨骼、牙齿的主要成分,具

有很好的生物活性, 成为研究最多的材料。为了将钛合金优异的生物兼容性和羟基磷灰石良好的生物活性结合起来, 科研人员在钛合金表面激光熔覆了羟基磷灰石涂层。张阳等^[62]采用预置法在钛合金表面激光熔覆 $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3 混合粉末, 原位合成羟基磷灰石涂层, 由涂层到基材的组织依次为羟基磷灰石+ $\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{TiP} \rightarrow \text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{TC4} + \text{TiP} \rightarrow \text{TC4}$, 有效地缓解了应力集中现象。基材中 Ti 原子进入涂层, 形成少量 CaTiO_3 ; 同时涂层中的 P 元素也会进入基材形成 TiP。这种互相扩散使得涂层与基体形成了良好的冶金结合。在模拟体液中的浸泡结果显示, 羟基磷灰石涂层能诱导成骨细胞在其表面生长, 形成致密的骨基质组织, 其中的成骨细胞呈旺盛的生命状态。

Yang 等^[63]采用激光熔覆技术在 Ti-6Al-4V 基体上制备了不同含量的 SiO_2 (质量分数分别为 0%、17%、25%) 和羟基磷灰石的混合粉末, 获得了含硅生物陶瓷涂层。实验表明, 涂层的表面能随着 SiO_2 含量的增加而提高, 含 25% SiO_2 的样品表面羟基磷灰石沉积速率明显高于未添加 SiO_2 的试样, 表明 SiO_2 的添加提高了细胞之间的相互作用, 使涂层具有更好的生物活性和更高的细胞增殖率。此外, 大量的研究表明^[63-64], 在激光熔覆过程中添加 SiO_2 不仅可以减少气孔和裂纹的出现, 还可以细化晶粒, 使钛合金基体与羟基磷灰石涂层之间的力学性能更匹配, 进一步提高基材与涂层的结合强度。

硅灰石具有优异的生物相容性和生物活性, 在钛合金表面激光熔覆硅灰石涂层可以大幅度提高钛合金的生物活性。但是, 在钛合金表面激光熔覆硅灰石涂层植入生物体内, 发现涂层溶解速度快。于是科研人员在硅灰石中添加一定量的 ZrO_2 来降低涂层的溶解, 以改善涂层的力学性能和耐磨性。马龙^[65]在钛合金表面制备了不同 ZrO_2 含量的硅灰石涂层, 发现涂层结构致密, 没有明显缺陷。通过 Tris-HCl 溶液浸泡测试涂层降解性能发现, 在涂层中添加氧化锆相可以提高涂层的致密度, 明显降低涂层的降解率, 七天后, 可以使涂层的降解速率下降 30% 以上。采用 SBF 溶液对涂层浸泡后发现, 涂层表面沉积了钙磷层, 表明涂层具有生物活性。

4 结语

与其他表面强化技术相比, 钛合金表面激光熔覆技术具有诸多优势, 这为钛合金的表面强化开辟了新的路径, 拓展了钛合金的应用范围。随着激光熔覆技术的进步, 在钛合金表面激光熔覆陶瓷材料将有很大的发展潜力。但就目前的研究情况而言, 该技术还处于实验室阶段, 尚未大规模工业化生产。因此, 今后可以从以下几个方面开展研究:

1) 现阶段钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层的材料

体系过于单一, 并且存在耐高温性差和室温脆性等问题, 例如 WC、TiC、TiN 等涂层组织仅适用于 450 °C 以下工作环境中。TiB、 Ti_5Si_3 有较好的高温性能, 但存在室温脆性。因此, 开发宽温域内的新型陶瓷熔覆材料体系, 满足苛刻工况下对熔覆材料的使用要求, 是今后的研究趋势。

2) 目前, 钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层多限于涂层的制备及性能研究, 而对于涂层的形成机理, 激光与熔覆材料的交互作用, 熔覆过程中的扩散、相变以及凝固过程的研究相对较少。今后可以通过调控涂层的制备工艺来研究涂层的形成过程、形成机制、熔覆材料在激光作用下的运动规律以及熔覆过程的冶金现象, 从根本上解决材料选择的问题, 进而得到满足不同需求的涂层。

3) 针对钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层开裂问题, 需进一步开展适用于专属钛合金表面激光熔覆陶瓷材料的热处理制度研究, 降低涂层内部的热应力, 均衡温度场, 从而达到降低裂纹产生的目的。

参考文献:

- [1] LI W, XU P Q, WANG Y Y, et al. Laser synthesis and microstructure of micro-and nano-structured WC reinforced Co-based cladding layers on titanium alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 749(2): 10-22.
- [2] ZHAO Z, CHEN J, GUO S, et al. Influence of α/β interface phase on the tensile properties of laser cladding deposited Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. Journal of materials science & technology, 2017, 33(7): 675-681.
- [3] LIU S N, LIU Z D, WANG Y, et al. Ti-based composite coatings with gradient TiC_x reinforcements on TC4 titanium alloy prepared by laser cladding[J]. Science China technological sciences, 2014, 57(7): 1454-1461.
- [4] WU W L, ZHANG Y C, LI X W, et al. Laser cladding of Ti-6Al-4V titanium alloy with Ti+TiC powders[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2005, 15(s3): 430-433.
- [5] YANG S, LI W H, MAN H C. Laser cladding of HA/Ti composite coating on NiTi alloy[J]. Surface engineering, 2013, 29(6): 409-431.
- [6] 薛文斌, 邓志威, 李永良, 等. Ti-6Al-4V 在 NaAlO_2 溶液中微弧氧化陶瓷膜的组织结构研究[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8(3): 41-45.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LI Yong-liang, et al. Microstructure of ceramic coatings formed on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in NaAlO_2 solution[J]. Material science & technology, 2000, 8(3): 41-45.
- [7] 谢旭霞, 张乐, 张鑫, 等. 钛合金表面热喷涂 NiCrAl 涂层和热障涂层的氧化性能[J]. 热喷涂技术, 2009, 1(2):

- 64-69.
XIE Xu-xia, ZHANG Le, ZHANG Xin, et al. Oxidation behavior of thermal sprayed NiCrAl coating and thermal barrier coating on titanium alloy surface[J]. Thermal spray technology, 2009, 1(2): 64-69.
- [8] 余志明, 张益豪, 刘丹瑛, 等. 梯度基体温度法和反应溅射 TiC 过渡层对钛合金基体沉积金刚石薄膜的影响[J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 20-27.
YU Zhi-ming, ZHANG Yi-hao, LIU Dan-ying, et al. Effect of gradient substrate temperature and reactive sputtered TiC interlayer on diamond films on Ti-6Al-4V alloy by HFCVD[J]. China surface technology, 2012, 25(3): 20-27.
- [9] 李海斌, 崔振铎, 李朝阳, 等. 化学热处理改善 Ti-6Al-4V 钛合金耐空蚀性能的研究[J]. 功能材料, 2014, 45(7): 7148-7152.
LI Hai-bin, CUI Zhen-duo, LI Zhao-yang, et al. Improving cavitation erosion resistance of Ti-6Al-4V alloy by thermochemical treatments[J]. Journal of functional materials, 2014, 45(7): 7148-7152.
- [10] GUO Y X, LIU Q B, SHANG X J. In situ TiN-reinforced CoCr₂FeNiTi_{0.5} high-entropy alloy composite coating fabricated by laser cladding[J]. Rare metals, 2019, 37(5): 1-6.
- [11] ZHANG K M, ZOU J X, LI J, et al. Synthesis of Y₂O₃ particle enhanced Ni/TiC composite on TC4 Ti alloy by laser cladding[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2012, 22(8): 1817-1823.
- [12] JIANG F, CHENG L F, ZHANG J X, et al. Fabrication of barium-strontium aluminosilicate coatings on C/SiC composites via laser cladding[J]. Journal of materials science & technology, 2016, 33(2): 166-171.
- [13] 孟庆武, 耿林, 郑镇洙, 等. 钛合金表面激光熔覆技术的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(9): 57-59.
MENG Qing-wu, GENG Lin, ZHENG Zhen-zhu, et al. The development of laser cladding on titanium alloy surface[J]. Materials review, 2004, 18(9): 57-59.
- [14] 刘家奇, 宋明磊, 陈传忠, 等. 钛合金表面激光熔覆技术的研究进展[J]. 金属热处理, 2019, 44(5): 87-96.
LIU Jia-qi, SONG Ming-lei, CHEN Chuan-zhong, et al. Research progress of laser cladding technology on surface of titanium alloy[J]. Heat treatment of metals, 2019, 44(5): 87-96.
- [15] 于童. Ti-6Al-4V 激光熔覆制备耐磨复合涂层[D]. 济南: 山东大学, 2018.
YU Tong. Wear resistant composite coatings prepared by laser cladding on Ti-6Al-4V[D]. Jinan: Shandong University, 2018.
- [16] XU X, HAN J, WANG C, et al. Laser cladding of composite bioceramic coatings on titanium alloy[J]. Journal of materials engineering & performance, 2016, 25(2): 656-667.
- [17] WEI D Z, LIU Q B, MIN Z, et al. Biocompatibility of a functionally graded bioceramic coating made by wide-band laser cladding[J]. Journal of biomedical materials research part A, 2010, 87(2): 429-433.
- [18] 陈赤因, 苏梅. TC9 激光熔覆 TiN 涂层的组织与耐磨性的研究[J]. 北京航空航天大学学报, 1998, 24(3): 253-255.
CHEN Chi-nan, SU Mei. Study on microstructure and abrasive resistance of laser cladding TiN surface alloyed TC9[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 1998, 24(3): 253-255.
- [19] 王培, 叶源盛. 钛合金表面激光熔覆 h-BN 固体润滑涂层[J]. 表面技术, 2015, 44(8): 44-48.
WANG Pei, YE Yuan-sheng. Solid self-lubricating coatings on TC4 titanium alloy by laser cladding with h-BN[J]. Surface technology, 2015, 44(8): 44-48.
- [20] YANG C, CHENG X, TANG H B, et al. Influence of microstructures and wear behaviors of the microalloyed coatings on TC11 alloy surface using laser cladding technique[J]. Surface & coatings technology, 2017, 337(4): 97-103.
- [21] ZHAO G L, ZOU Y, ZOU Z D, et al. Research on in situ synthesised (Ti,V)C/Fe composite coating by laser cladding[J]. Materials science & technology, 2014, 31(11): 1329-1334.
- [22] 陈卓. 钛合金表面激光熔覆 Ti-Al 基涂层工艺参数优化及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
CHEN Zhuo. Research of the process parameters optimization and properties for laser cladding Ti-Al based coatings on titanium alloy[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [23] LU X L, LIU X B, YU P C, et al. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ni60/h-BN self-lubricating anti-wear composite coatings on 304 stainless steel by laser cladding[J]. Tribology, 2015, 355(13): 350-358.
- [24] 余娟娟. 钛合金表面激光熔覆金属陶瓷复合涂层改性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
YU Juan-juan. Research on modification of laser cladding metal-ceramic composite coating on the surface of titanium alloy[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [25] 孙荣禄, 牛伟, 雷贻文, 等. 钛合金 TC4 激光熔覆 NiCrBSi+Ni/MoS₂ 涂层组织和摩擦磨损性能[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(6): 157-162.
SUN Rong-lu, NIU Wei, LEI Yi-wen, et al. Microstructure and tribological properties of laser clad NiCrBSi+Ni/MoS₂ coating on TC4 titanium alloy[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(6): 157-162.
- [26] 李春燕, 寇生中, 赵燕春, 等. 钛合金表面激光熔覆 Co-WC 复合涂层的组织及力学性能[J]. 功能材料,

- 2015, 46(7): 7025-7029.
- LI Chun-yan, KOU Sheng-zhong, ZHAO Yan-chun, et al. Microstructure and mechanical property of laser cladding Co-WC composite coatings on titanium alloy surface[J]. Journal of functional materials, 2015, 46(7): 7025-7029.
- [27] WANG X R, WANG X H, DU B S, et al. Microstructure and property of laser cladding Fe-Ti-V-Cr-C alloy coatings[J]. Journal of materials engineering, 2011, 1(3): 50-54.
- [28] 孙荣禄, 郭立新, 董尚利, 等. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织研究[J]. 中国激光, 2001, 28(3): 275-278.
- SUN Rong-lu, GUO Li-xin, DONG Shang-li, et al. Study on microstructure of laser-clad NiCrBSi-TiC coating on the surface of titanium alloy[J]. Chinese journal of lasers, 2001, 28(3): 275-278.
- [29] WANG X H, ZHANG M, LIU X M, et al. Microstructure and wear properties of TiC/FeCrBSi surface composite coating prepared by laser cladding[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(15): 3600-3606.
- [30] 张松, 张春华, 康煜平, 等. 钛合金表面激光熔覆原位生成 TiC 增强复合涂层[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1026-1030.
- ZHANG Song, ZHANG Chun-hua, KANG Yu-ping, et al. Mechanism of in-situ formation of TiC particle reinforced Ti-based composite coating induced by laser melting[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2001, 11(6): 1026-1030.
- [31] ADESINA O S, POPOOLA A P I, PITYANA S L, et al. Microstructural and tribological behavior of in situ synthesized Ti/Co coatings on Ti-6Al-4V alloy using laser surface cladding technique[J]. International journal of advanced manufacturing technology, 2017, 95(4): 1265-1280.
- [32] ZHAO X, ZHANG P, WANG X, et al. In-situ formation of textured TiN coatings on biomedical titanium alloy by laser irradiation[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2018, 78(2): 143-147.
- [33] LIU Y, DING J Q, QU W C, et al. Microstructure evolution of TiC particles in situ synthesized by laser cladding[J]. Materials, 2017, 10(3): 281-290.
- [34] LIN Y, LEI Y P, LI X Q, et al. A study of TiB₂/TiB gradient coating by laser cladding on titanium alloy[J]. Optics and lasers in engineering, 2016, 82: 48-55.
- [35] WANG H M, LIU Y F. Microstructure and wear resistance of laser clad Ti₅Si₃/NiTi₂ intermetallic composite coating on titanium alloy[J]. Materials science & engineering A, 2002, 338(1): 126-132.
- [36] WANG X H, ZOU Z D, QU S Y. Laser cladding of in-situ TiB₂-TiC particles reinforced Fe-based coatings[J]. Transactions of the China welding institution, 2012, 33(8): 25-28.
- [37] 林英华, 陈志勇, 李月华, 等. TC4 钛合金表面激光熔覆原位制备 TiB 陶瓷涂层的微观组织特征与硬度特性[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(10): 2694-2698.
- LIN Ying-hua, CHEN Zhi-yong, LI Yue-hua, et al. Microstructure and hardness characteristic of in-situ synthesized TiB coating by laser cladding on TC4 titanium alloy[J]. Infrared and laser engineering, 2012, 41(10): 2694-2698.
- [38] 蒋松林, 陈志勇, 朱卫华, 等. TC4 钛合金表面激光熔覆 C 与 BN 粉末原位生成复合涂层[J]. 激光与红外, 2010, 40(5): 459-462.
- JIANG Song-lin, CHEN Zhi-yong, ZHU Wei-hua, et al. In-situ formatting composite coating by laser cladding C+BN power on TC4 alloy[J]. Laser & infrared, 2010, 40(5): 459-462.
- [39] ALHAMMAD M, ESMAEILI S, TOYSERKAIN E. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy using laser-assisted deposition of a Ti-Si compound[J]. Surface & coatings technology, 2008, 203(1): 1-8.
- [40] LI J, YU Z, WANG H. Wear behaviors of an (TiB+TiC)/Ti composite coating fabricated on Ti-6Al-4V by laser cladding[J]. Thin solid films, 2011, 519(15): 4804-4808.
- [41] 刘丹. TC4 钛合金表面激光熔覆复合涂层及耐磨性能研究[D]. 衡阳: 南华大学, 2015.
- LIU Dan. The research of laser cladding composite coating and wear-resistance on TC4 alloy[D]. Hengyang: University of South China, 2015.
- [42] LI S N, XIONG H P, LI N, et al. Mechanical properties and formation mechanism of Ti/SiC system gradient materials fabricated by in-situ reaction laser cladding[J]. Ceramics international, 2016, 43(1): 961-967.
- [43] 石磊, 李兰兰, 张立君, 等. 钛合金表面激光熔覆生物陶瓷梯度涂层的组织性能分析[J]. 兵器材料科学与工程, 2016, 39(1): 64-69.
- SHI Lei, LI Lan-lan, ZHANG Li-jun, et al. Microstructures and properties of bioceramic gradient coatings on surface of titanium alloy by laser cladding[J]. Ordnance material science and engineering, 2016, 39(1): 64-69.
- [44] 孙琳. 钛合金表面激光熔覆 SiC 增强 TiNi 基复合涂层组织与性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- SUN Lin. Microstructure and properties of SiC reinforced TiNi based composite coatings on titanium alloy surface by laser cladding[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [45] CHEN Y, WANG H M. Laser melted TiC reinforced nickel aluminide matrix in situ composites[J]. Journal of alloys and compounds, 2005, 391(1-2): 49-54.
- [46] LI J, YU Z S, WANG H P, et al. Microstructural evolution of titanium matrix composite coatings reinforced by in situ synthesized TiB and TiC by laser cladding[J]. Inter-

- national journal of minerals metallurgy & materials, 2010, 17(4): 481-488.
- [47] WU W, LIU Y, YANG D, et al. Microstructure of TiC dendrites reinforced titanium matrix composite layer by laser cladding[J]. Journal of materials science letters, 2003, 22(16): 1169-1171.
- [48] 相占凤. 添加固体润滑剂 h-BN 的钛合金激光熔覆高温耐磨复合涂层研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2015.
- XIANG Zhan-feng. Study of high temperature anti-wear composite coatings on titanium alloy with the addition of h-BN[D]. Suzhou: Soochow University, 2015.
- [49] LI J, CHEN C, LIN Z, et al. Phase constituents and microstructure of laser cladding $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}$ reinforced ceramic layer on titanium alloy[J]. Journal of alloys & compounds, 2011, 509(14): 4882-4886.
- [50] 余鹏程, 刘秀波, 陆小龙, 等. Ti6Al4V 合金激光熔覆复合涂层的摩擦学和高温抗氧化性能研究[J]. 中国激光, 2015, 42(10): 89-96.
- YU Peng-cheng, LIU Xiu-bo, LU Xiao-long, et al. Study on tribology and high-temperature oxidation resistance of laser cladding composite coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Chinese journal of lasers, 2015, 42(10): 89-96.
- [51] WU D, CHEN Y, LU W, et al. Dilution characters of Al_2O_3 -13wt% TiO_2 coating by direct laser cladding on titanium alloy[J]. Rare metal materials & engineering, 2012, 41(12): 2105-2108.
- [52] LIU H X, ZHANG X W, JIANG Y H. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti₃Al intermetallic composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding process[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 670: 268-274.
- [53] 刘元富, 赵海云, 张凌云, 等. 激光熔敷 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}$ 金属间化合物复合材料涂层组织与高温抗氧化性能研究[J]. 应用激光, 2002, 22(3): 269-271.
- LIU Yuan-fu, ZHAO Hai-yun, ZHANG Ling-yun, et al. Microstructure and oxidation resistance of a laser clad $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}$ intermetallic composite coating[J]. Applied laser, 2002, 22(3): 269-271.
- [54] LI J N, CHEN C Z, ZHANG C F, et al. Improvement in surface performance of $\text{Al}_3\text{Ti}+\text{TiB}_2$ /(Ni coated WC) laser clad coating with $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{nano-Y}_2\text{O}_3$ [J]. Materials research innovations, 2013, 15(5): 344-348.
- [55] OBADELE B A, ANDREWS A, OLUBAMBI P A, et al. Tribocorrosion behaviour of laser clad biomedical grade titanium alloy[J]. Materials & corrosion, 2015, 66(10): 1133-1139.
- [56] DIAO Y, ZHANG K. Microstructure and corrosion resistance of TC2 Ti alloy by laser cladding with Ti/TiC/TiB₂ powders[J]. Applied surface science, 2015, 352: 163-168.
- [57] 崔爱永, 胡芳友, 回丽, 等. 钛基梯度功能涂层组织和腐蚀行为研究[J]. 中国表面工程, 2011, 24(5): 18-21.
- CUI Ai-yong, HU Fang-you, HUI Li, et al. Microstructure and corrosion behavior of Ti-matrix functional gradient layer[J]. China surface engineering, 2011, 24(5): 18-21.
- [58] LIU S N, LIU Z D, YANG W, et al. Ti-based composite coatings with gradient TiC_x reinforcements on TC4 titanium alloy prepared by laser cladding[J]. Science China, 2014, 57(7): 1454-1461.
- [59] FEI W, CHEN C, YU H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review[J]. Materials & design, 2014, 58(6): 412-425.
- [60] 刘其斌, 郑敏, 朱维东, 等. 钛合金表面宽带激光熔覆梯度生物陶瓷复合涂层[J]. 功能材料, 2005, 36(1): 50-53.
- LIU Qi-bin, ZHENG Min, ZHU Wei-dong, et al. Gradient bioceramics composite coating produced by wide-band laser cladding on surface of Ti alloy[J]. Journal of functional materials, 2005, 36(1): 50-53.
- [61] 陈岁元, 吕一格, 刘腊梅, 等. 钛合金表面激光制备生物陶瓷梯度涂层研究[J]. 应用激光, 2014, 34(6): 487-493.
- CHEN Sui-yuan, LV Yi-ge, LIU La-mei, et al. Laser cladding biological ceramic gradient coating on surface of titanium alloy[J]. Applied laser, 2014, 34(6): 487-493.
- [62] 张阳. 钛合金表面激光熔覆原位制备 HA 生物涂层研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- ZHANG Yang. In-situ synthesized bio-material layer on surface of titanium fabricated by laser cladding[D]. Harbin: Harbin institute of technology, 2016.
- [63] YANG Y, SERPERSU K, HE W, et al. Osteoblast interaction with laser clad HA and SiO_2 -HA coatings on Ti-6Al-4V[J]. Materials science & engineering C, 2011, 31(8): 1643-1652.
- [64] YANG Y Z, BAI X J, XIE Z W, et al. Influence of additive silica on the laser melting of the ceramic coatings[J]. Journal of materials science & technology, 2003, 19(1): 33-36.
- [65] 马龙. 激光熔覆硅灰石陶瓷涂层摩擦磨损性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- MA Long. Tribological properties of laser clad wollastonite bioceramic coatings[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.