

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 0934 - 05

激光重熔改性等离子喷涂陶瓷涂层的组织 及其耐腐蚀性能^①

花国然¹, 罗新华¹, 黄因慧², 赵剑峰², 田宗军², 王 蕾², 张永康³

(1. 南通工学院 机械工程系, 南通 226007; 2. 南京航空航天大学 机电工程学院, 南京 210016;

3. 江苏大学 机械工程学院, 镇江 210013)

摘 要: 以纳米 Al_2O_3 粉末为填料, 采用激光重熔等离子喷涂陶瓷涂层技术, 在 45 号钢表面制备了纳米改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%$ (质量分数) $\text{TiO}_2 / \text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层。用 X 射线衍射仪、扫描电镜研究了纳米 Al_2O_3 改性后的陶瓷涂层的组织及涂层的耐腐蚀性能。结果表明, 在激光的作用下, 原等离子喷涂层 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 的片层状组织得以消除; 激光重熔区亚稳相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为稳定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 重熔层由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 组成。与等离子喷涂 Al_2O_3 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 陶瓷涂层相比, 纳米 Al_2O_3 改性后的 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2 / \text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层致密化程度明显提高, 耐腐蚀性能也得到了明显的改善。

关键词: 纳米 Al_2O_3 颗粒; TiO_2 ; 等离子喷涂; 激光重熔; 微观组织; 腐蚀

中图分类号: TQ 174.75

文献标识码: A

Microstructure and corrosion characteristics of plasma-sprayed ceramic coating by laser remelting of nano- Al_2O_3 modifying

HUA Guo-ran¹, LUO Xin-hua¹, HUANG Yin-hui², ZHAO Jian-feng²,

TIAN Zong-jun², WAN Lei², ZHANG Yong-kang³

(1. Department of Mechanical Engineering,

Nantong Institute of Technology, Nantong 226007, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

3. College of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Using nano- Al_2O_3 powder material as the coating stuff, laser was employed to remelt the plasma spraying coating. Composite ceramic coating of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2 / \text{nano-Al}_2\text{O}_3$ was formed on 45[#] steel surface. The microstructure of laser-remelting nano- Al_2O_3 composite ceramic coating was investigated by using X-ray diffraction and scanning electronmicroscopy, and the corrosion behavior of the coatings was studied. The results show that lamella structure characteristic of plasma-sprayed coatings is eliminated after the laser-remelting. The metastable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the remelting area transfers into stable phase of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and composite ceramic coating consists of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and TiO_2 on $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2 / \text{nano-Al}_2\text{O}_3$ coatings. So laser-remelting nano- Al_2O_3 ceramic coating has higher densification and better corrosion resistance than plasma sprayed Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ coatings does.

Key words: nano- Al_2O_3 particle; titania; plasma-spraying; laser remelting; microstructure; corrosion behavior

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(55975046, 50305010); 江苏省教育厅基金资助项目(03KJD460165); 航空基础科学基金资助项目(99H52060); 南通市科技局资助项目(Z2003)

收稿日期: 2003-10-13; 修订日期: 2004-01-30

作者简介: 花国然(1964-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 花国然, 博士; 电话: 0513-5239380; E-mail: huagr@ntit.edu.cn

工程陶瓷具有化学稳定性好,耐蚀、耐磨、耐高温的特性,作为涂层材料解决了在一定温度下,腐蚀、磨损共存条件下的防腐问题,可达到金属材料、有机材料难以达到的效果^[1]。在各种陶瓷涂层的制备方法中,等离子喷涂陶瓷涂层技术在金属防腐涂层中得到广泛应用^[2]。然而,等离子喷涂获得的陶瓷涂层由微米级粒子堆积而成,其组织不均匀,存在不少的孔洞,降低了陶瓷涂层的使用性能,特别是耐腐蚀性能^[5,6]。作为等离子喷涂陶瓷涂层封孔技术之一的激光熔覆,可提高其耐蚀性^[7~10]。纳米陶瓷材料具有塑性好、硬度高、耐高温、耐腐蚀、耐磨损等独特的结构和性能,在许多领域具有广泛的应用前景^[11,12]。利用纳米陶瓷材料的这些优异性能,在金属基体表面制备出一定厚度的纳米(或含纳米)结构表层,赋予金属材料表面新特性,满足特定服役条件下各种特定性能的要求,已引起国内外普遍关注,并被认为是今后几年内纳米材料研究最有可能取得实际应用的领域^[13,14]。采用激光熔覆等离子喷涂陶瓷涂层技术,以纳米 Al_2O_3 材料为填料,在 45 号钢表面,制备纳米改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 复合陶瓷涂层是一种新方法。本文作者考察采用上述方法获得的不同材料体系涂层在酸性溶液中的耐蚀性及其失效机制。

1 实验

1.1 材料

采用 45 号钢为基体材料,试样尺寸为 $30 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,粗颗粒 Al_2O_3 及 TiO_2 粉末粒度均为 $40 \sim 100 \mu\text{m}$,NiCrAl 粉末粒度为 $35 \sim 105 \mu\text{m}$;纳米 Al_2O_3 颗粒尺寸约为 50 nm 。

1.2 涂层制备工艺和设备

采用等离子喷涂预置 NiCrAl / $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 及 Al_2O_3 涂层。等离子喷涂工艺及参数见文献[15,16],NiCrAl 层厚控制在 $100 \mu\text{m}$ 以内; Al_2O_3 及 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 涂层厚度控制在 $800 \mu\text{m}$ 以内,一次喷涂厚度不超过 $200 \mu\text{m}$,涂层厚时须分多次喷涂。借助专门设计的铺粉装置,将纳米 Al_2O_3 粉末铺设在已形成的 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 陶瓷层上,利用 NEL2.5kW 快速轴流 CO_2 激光器进行烧结,烧结功率为 $100 \sim 200 \text{ W}$,扫描速度 $1 \sim 1.8 \text{ m/min}$,光斑直径 1 mm ,氩气保护。

1.3 分析及测试手段

采用 JSM5610LV, JSM6300, LEO1530VP 型扫描电镜及 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪进行涂层结构及相分析;采用 10% 的 HCl 溶液进行强腐蚀,腐蚀量及速率检测采用质量损失法。采用同一试件连续多小时或多天腐蚀,腐蚀质量损失用 0.1 mg 分析天平称量,每次称量前经过超声波清洗。实验时除陶瓷涂层面暴露在腐蚀液中外,其余表面均用耐酸胶封住,以隔断非涂层面与腐蚀液的接触。

2 陶瓷涂层组织及分析

利用等离子喷涂技术,将粗颗粒 Al_2O_3 陶瓷粉末直接喷涂在钢基体上,所制备的涂层截面形貌如图 1 所示。可见涂层内存在大量的微孔隙、微裂纹,涂层呈明显的层状结构。在喷涂过程中,有些粒子仅表层熔化未能完全展平,因而在涂层内部形成孔隙;同时,由于陶瓷不易发生塑性变形,冷却时热收缩应力难以松弛,易形成裂纹。陶瓷与金属之间的热膨胀系数相差大,金属与陶瓷的不浸润会导致陶瓷与金属基体间存在明显的分界,其界面结合能力差。陶瓷涂层表面 XRD 谱表明(图 2),最强的 2 个衍射峰对应 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,次强峰对应于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。可见,喷涂前粉末为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,喷涂后存在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相,且以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主相。这和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 临界成核自由能低,优先成核有关。但涂层中也有较多的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稳当相。图 3 所示为等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ 陶瓷涂层的截面组织形貌,从上至下依次为 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 陶瓷层、NiCrAl 中间粘结层及金属基体。由图 1 和图 3 比较可知, TiO_2 的加入将有助于涂层中各片层间结合强度和涂层致密度的提高。同时可以看出,

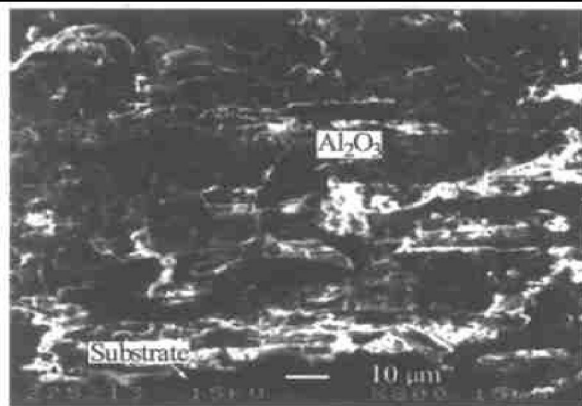


图 1 等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层剖面的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of cross section of plasma-sprayed Al_2O_3 ceramic coating

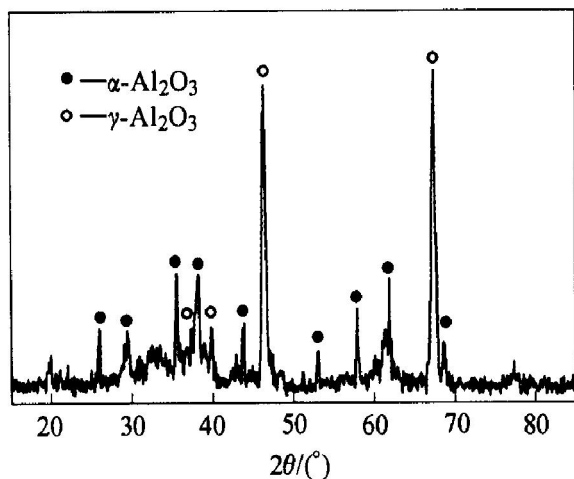


图 2 等离子喷涂 Al_2O_3 陶瓷涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of plasma-sprayed Al_2O_3 ceramic coating

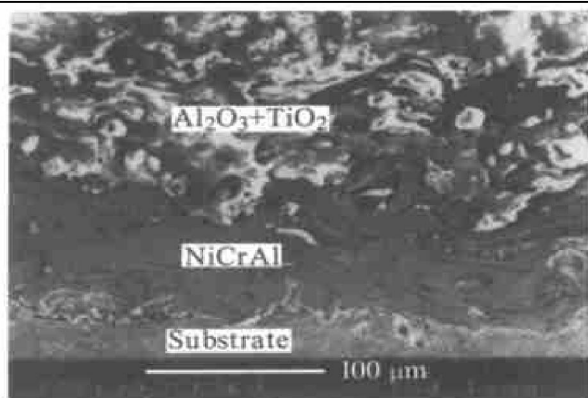


图 3 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层剖面的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of cross section of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ceramic coating

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 陶瓷层与 NiCrAl 粘结底层, 以及 NiCrAl 粘结底层与基体界面形成了结合良好的机械结合界面。该陶瓷涂层表面 X 射线衍射分析结果表明, 陶瓷层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 及少量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成。铺设纳米 Al_2O_3 粉末, 经激光重熔处理后的陶瓷层 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 的截面 SEM 组织形貌如图 4 所示。从上至下依次为陶瓷层、NiCrAl 层和金属基体。伴随着激光的作用及纳米 Al_2O_3 的渗入, 激光作用区的组织与上述 2 种等离子喷涂层相比, 涂层组织更加致密, 疏松孔洞明显减少且得到封闭, 层状堆结特征得以消除。这是激光重熔和纳米陶瓷材料双重作用的效果。涂层表面 XRD 分析结果表明, 激光熔覆层由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 组成。在激光作用下处于亚稳定状态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已经全部转化为稳定状态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。详细分析见文献[17]。

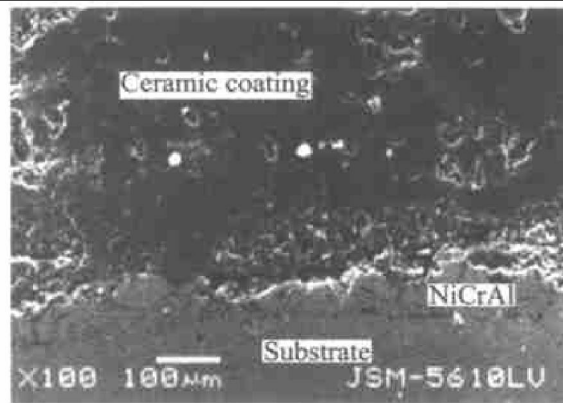


图 4 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 涂层截面 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of cross section of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ coating

3 复合陶瓷涂层的耐腐蚀性能比较

图 5 所示为 24 h 内不同成分复合陶瓷涂层试样在 10% HCl 溶液中腐蚀的质量损失曲线。由图可知, 腐蚀质量损失随时间变化呈近似线性增加。腐蚀初期 5 h 内的腐蚀数据表明, 以 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ 的腐蚀质量损失量为最大, $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的腐蚀质量损失为最小, 但质量损失相差不大。在腐蚀 5 h 后, 单纯 Al_2O_3 涂层腐蚀的质量损失比 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ 大得多, 且随着腐蚀时间的增加腐蚀质量损失增加明显, 而 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的腐蚀质量损失仍为最小, 且曲线变化最为平坦。这是由于等离子喷涂温度比较高, TiO_2 熔点较低 (1845 °C), 熔化后能有效展平, 填充到 Al_2O_3 颗粒间的空隙中,

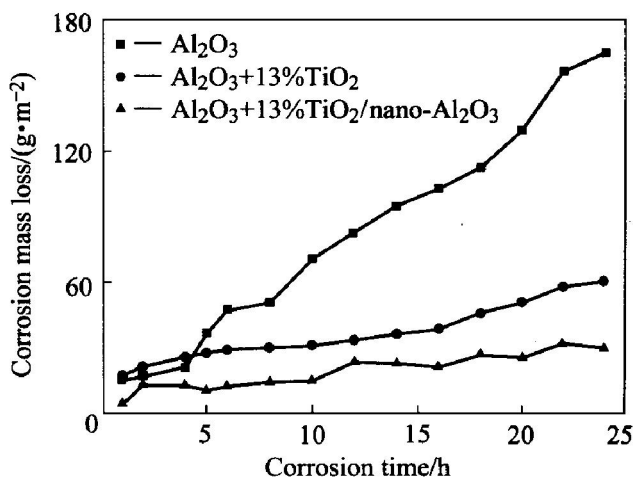


图 5 陶瓷涂层腐蚀质量损失曲线

Fig. 5 Variation of corrosion mass loss with corrosion time of ceramic coating

提高了涂层的致密度和结合强度, 也提高了涂层的耐蚀性能。激光重熔本身已作为一种新的技术用于多孔性等离子喷涂层的封孔处理。激光重熔后的涂层组织表明, 颗粒得以细化的同时, 涂层组织也得以致密化, 疏松孔洞大为减少, 原等离子喷涂陶瓷层中的孔洞明显减少且得到封闭, 其通孔率和开口率下降。激光重熔渗入纳米 Al_2O_3 后的涂层组织表明, 纳米 Al_2O_3 颗粒主要分布在粗颗粒表面, 填充在粗颗粒间。很明显, 这些处于粗颗粒表面和粗颗粒之间的纳米颗粒将进一步降低孔隙率, 增强粗颗粒之间的结合, 涂层致密度又有很大提高。这正是等离子喷涂陶瓷涂层, 经激光重熔纳米渗入后, 抗蚀性能得以提高的根本原因所在。同时, 激光重熔使等离子喷涂态的亚稳相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为稳定相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 使喷涂层的电极电位趋于一致, 减少了微观腐蚀电池, 提高了涂层耐蚀性。

图 6 所示为陶瓷涂层腐蚀 30 d 内的腐蚀速率比较。由图可见, 腐蚀速率在腐蚀开始阶段增加迅速, 随涂层材料的不同, 曲线达到最高点的时间不同, 但各个曲线达到最高点后腐蚀速率都较快地下降。大概在 10 d 以后, 腐蚀速率又呈缓慢下降趋势, 曲线变得平缓。这说明在涂层内存在一些不耐蚀相, 不耐蚀相初期腐蚀很快, 随着不耐蚀相的减少, 使涂层的腐蚀速率变小。由腐蚀前各种涂层的 XRD 分析可知, 等离子喷涂陶瓷 Al_2O_3 涂层存在大量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 等离子喷涂陶瓷 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ 涂层也存在少量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。有研究表明, 处于亚稳定状态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 其耐腐蚀性能要比处于稳定状态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 差。分析认为, 首先涂层的多孔性为腐蚀液进入陶瓷层提供了条件, 其次陶瓷涂层中

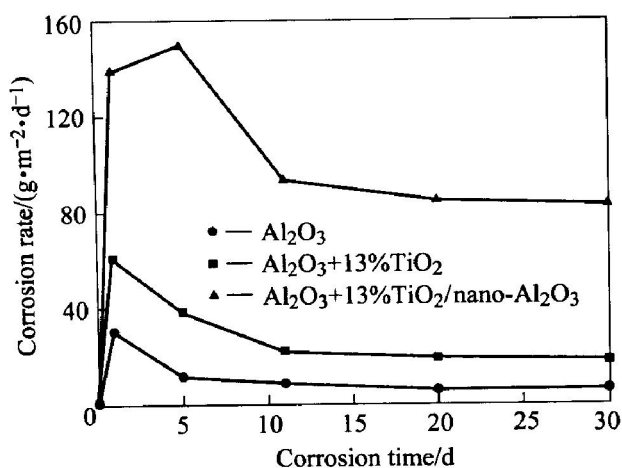
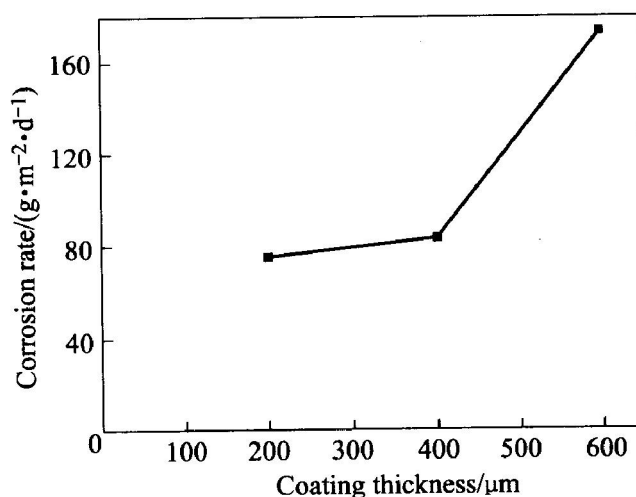


图 6 陶瓷涂层的腐蚀速率曲线

Fig. 6 Variation of corrosion rate with corrosion time of ceramic coating

所含的夹杂和非平衡相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 它们与腐蚀介质之间发生化学反应, 是造成陶瓷涂层腐蚀的原因之一。所以, 不耐蚀相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的大量存在加快了初期腐蚀速率, 初期腐蚀质量损失大, 而涂层内部快速腐蚀形成的孔洞, 将导致金属粘结层和基体产生不同程度的腐蚀。同时质量损失的多少又与涂层中不耐蚀相的含量有关, 也导致了各曲线到达顶点的时间不同。经激光重熔纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 渗入 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2$ 的陶瓷层, 由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 两相组成。在激光作用下处于亚稳定状态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已经全部转化为稳定状态的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。由图 6 可知, 在长期的腐蚀环境下, 3 种涂层所表现的耐蚀性仍以 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\%\text{TiO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 涂层为最好。其腐蚀速率最小, 曲线变化平缓, 腐蚀量最小。

为研究陶瓷涂层厚度对涂层耐蚀性的影响, 取厚度分别为 200, 400, 600 μm 的 Al_2O_3 等离子喷涂陶瓷涂层, 腐蚀 30 d 的情况作比较。图 7 显示了 Al_2O_3 陶瓷涂层厚度对腐蚀速率的影响。可见, 随着厚度的增加, 腐蚀速率增加。进一步分析原因可知, 在相同工艺参数下, 涂层越厚, 涂层中的不耐蚀相含量越多, 在相同腐蚀时间内的质量损失越大。而且, 随着厚度的增加, 须经多次喷涂, 易造成涂层分层, 涂层内部的残余应力也将增加, 会导致涂层中裂纹数的增加。在喷涂中和喷涂后形成的裂纹, 无疑为腐蚀介质直接进入金属层提供了通道, 腐蚀介质沿着这些通道使金属层产生了点腐蚀。而金属层产生的点腐蚀量与陶瓷层中包含的直通金属层的裂纹数量密切相关。

图 7 Al_2O_3 陶瓷层厚度对腐蚀速率的影响Fig. 7 Variation of corrosion rate with thickness of Al_2O_3 ceramic coating

4 结论

1) 陶瓷涂层在腐蚀性介质中,其内部发生了腐蚀。陶瓷涂层的腐蚀失效机制为陶瓷涂层本身腐蚀和粘结层金属腐蚀2种腐蚀并存。

2) 由于 Al_2O_3 等离子涂层本身多孔及存在大量不稳定相,其耐蚀性最差; $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ 涂层的致密程度高于 Al_2O_3 涂层,其耐蚀性也优于 Al_2O_3 涂层;而纳米 Al_2O_3 改性的 $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2/\text{nano-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的耐蚀性最佳。

3) 激光重熔可提高涂层致密度,减少或消除腐蚀介质渗入通道,可以使陶瓷涂层的耐蚀性提高;激光重熔纳米 Al_2O_3 改性的 $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ 涂层致密程度得以提高,进一步降低了通孔率,显著提高了陶瓷涂层的耐腐蚀性能。

REFERENCES

- [1] 陶杰,周建初,朱正和,等.金属表面功能涂层基础[M].北京:航空工业出版社,1999.224-320.
TAO Jie, ZHOU Jian-chu, ZHU Zheng-he, et al. The Base of Functional Coating on Metal Surface[M]. Beijing: Aeronautics Industry Press, 1999. 224-320.
- [2] Ashary A A, Tucker R C. Corrosion characteristics of several thermal spray cermet-coating galloy systems[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 49: 78-82.
- [3] Celik E, Demirkiran A S, Avci E. Effect of grit blasting of substrate on the corrosion behavior of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119: 1061-1064.
- [4] YAN Dian-ran. The corrosion behavior of plasma spray Al_2O_3 ceramics coating in dilute HCl solution[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 89: 191-195.
- [5] Fukumoto M, Wada Y, Umemoto M, et al. Effect of pore on the corrosion behavior of plasma sprayed alumina coating[J]. Surface and Coatings Technology, 1989, 39-40: 711-720.
- [6] 王引真,孙永兴,宋玉强,等.等离子喷涂 Al_2O_3 涂层腐蚀失效机制[J].腐蚀科学与防护技术,2002,14(4):227-229.
WANG Yin-zheng, SUN Yong-xing, SONG Yu-qiang, et al. Wet corrosion behavior of plasma spray Al_2O_3 ceramics coating on steel 1Cr18Ni9Ti[J]. Corrosion of Science and Protection Technology, 2002, 14(4): 227-229.
- [7] 江志强,席守谋,李华伦,等.离子喷涂陶瓷涂层封孔处理的现状与展望[J].兵器材料科学与工程,1999,22(3):56-60.
JIANG Zhi-qiang, XI Shou-mou, LI Hua-lun, et al. Present situation and prospects of sealing treatment of plasma sprayed ceramic[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1999, 22(3): 56-60.
- [8] Grarais G. Ceramics coating and laser treatment[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 45: 245-253.
- [9] WANG An-hua. Laser modification of plasma spray $\text{Al}_2\text{O}_3-13\%\text{TiO}_2$ coating on low carbon steel[J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 52: 141-144.
- [10] 李淑华,邵德春.稀土与激光表面重熔对喷涂层耐蚀性的影响[J].材料科学与工艺,1994,2(2):91-96.
LI Shu-hua, SHAO De-chen. The effect of rare earths and laser remelting on the corrosion resistance of coatings[J]. Material Science & Technology, 1994, 2(2): 91-96.
- [11] 朱屯,王福明,王习东,等.国外纳米材料技术进展与应用[M].北京:化学工业出版社,2002.110-130.
ZHU Tun, WANG Fu-ming, WANG Xi-dong, et al. Progress and Application of Nanostructured Materials Technology in Foreign[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 110-130.
- [12] 徐国财,张立德.纳米复合材料[M].北京:化学工业出版社,2002.67-68.
XU Guo-cai, ZHANG Li-de. Nanocomposites Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 67-68.
- [13] de Hosson J T M, Teeuw D H J. Nanoceramic coatings produced by laser[J]. Surface Engineering, 1999, 15(3): 235-241.
- [14] 花国然,黄因慧,赵剑峰,等.纳米陶瓷粉末激光选择性烧结初探[J].中国机械工程,2003,14(20):1766-1769.
HUA Guo-ran, HUANG Yin-hui, ZHAO Jian-feng, et al. Investigation on selective laser sintering of nanocrystalline ceramic powders[J]. China Mechanical Engineering, 2003, 14(20): 1766-1769.
- [15] 花国然,黄因慧,赵剑峰,等.激光熔覆纳米 Al_2O_3 等离子喷涂陶瓷涂层[J].中国有色金属学报,2004,14(2):199-203.
HUA Guo-ran, HUANG Yin-hui, ZHAO Jian-feng, et al. Plasma-sprayed ceramic coating by laser cladding of nano- Al_2O_3 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 199-203.
- [16] 花国然.基于激光扫描的纳米陶瓷涂层及纳米结构块体制备技术的基础研究[D].南京:南京航空航天大学,2003.
HUA Guo-ran. Fundamental Research on Nano Ceramic Coating and Bulk Manufacturing Technology by Laser Scanning[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2003.

(编辑 陈爱华)