

# 铜合金表面激光熔覆 Ni-Ti-Si 涂层微观组织及耐磨性能

庄乔乔<sup>1,2</sup>, 张培磊<sup>1,2</sup>, 李明川<sup>1,2</sup>, 闫 华<sup>1,2</sup>, 于治水<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620;

<sup>2</sup>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** 利用激光熔覆技术,在铜合金表面制备了两种 Ni-Ti-Si 复合涂层,测试并分析了涂层的组成、微观组织和摩擦磨损性能。结果表明,在 Ni-15Ti-15Si 涂层(涂层 1)中主要形成了枝晶状的 TiSi、TiSi/TiNi<sub>3</sub> 共晶和  $\gamma$ -Ni 相,而在 Ni-35Ti-15Si 涂层(涂层 2)中主要形成了黑色树枝状的 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si 强化相和白色带状的 Ti<sub>2</sub>Ni 相;涂层 2 的平均显微硬度值为涂层 1 的 1.3 倍,约为铜基体的 9.5 倍;室温环境下涂层 2 的平均摩擦系数约为 0.54,较铜基体的摩擦系数降低了 35%,因此具有优异的耐磨性。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 铜合金; Ni-Ti-Si 涂层; 耐磨性

中图分类号 TG115

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1102002

## Microstructures and Wear Resistance Properties of Ni-Ti-Si Coatings on Copper Alloy Surface by Laser Cladding

Zhuang Qiaoqiao<sup>1,2</sup>, Zhang Peilei<sup>1,2</sup>, Li Mingchuan<sup>1,2</sup>, Yan Hua<sup>1,2</sup>, Yu Zhishui<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

<sup>2</sup>Shanghai Research & Development Center for Key Technologies of Intelligent Ultra-Intense Laser Processing Equipments, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

**Abstract** Two kinds of Ni-Ti-Si composite coatings are prepared on copper alloy surfaces by the laser cladding technique. The compositions, microstructures, friction and wear properties of these coatings are measured and analyzed. The results show that the Ni-15Ti-15Si coating (coating 1) microstructure is mainly composed of the dendritic TiSi, TiSi/TiNi<sub>3</sub> eutectic structure and the  $\gamma$ -Ni phase, however the Ni-35Ti-15Si coating (coating 2) is mainly composed of the black dendritic Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si strengthening phase and the white band shaped Ti<sub>2</sub>Ni phase. The average microhardness of coating 2 is 1.3 times of that of coating 1 and is about 9.5 times of that of copper alloy. The coating 2 at a room temperature possesses the outstanding wear resistance with an average friction coefficient of 0.54, 35% smaller than that of the copper substrate.

**Key words** laser technique; laser cladding; copper alloy; Ni-Ti-Si coatings; wear resistance

**OCIS codes** 140.3390; 160.3380; 160.3900

## 1 引 言

铜及其合金具有优异的导热性能和导电性能,在电力、航空航天和冶金等领域得到广泛应用,但其较低的强度和硬度、较差的耐磨性和抗高温氧化性能限制了其应用范围<sup>[1-4]</sup>。针对于该问题,一般的解决方法是采用表面改性技术,在合金表面制备具有优异耐磨性或抗高温氧化性能的涂层,传统的表面改性技术包括热

收稿日期: 2017-04-11; 收到修改稿日期: 2017-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(51375294, 51605276, 51405288)、上海汽车工业科技发展基金(1604)、上海市“创新行动计划”基础研究领域项目(17JC1400600, 17JC1400601)

作者简介: 庄乔乔(1992—),女,硕士研究生,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: zh80836971@163.com

导师简介: 张培磊(1981—),男,博士,副教授,主要从事高能束表面改性方面的研究。

E-mail: peilei@sues.edu.cn(通信联系人)

喷涂、电镀、浸润等<sup>[4]</sup>。

过渡金属硅化物因具有熔点高、密度低、刚度高及耐磨性和抗高温氧化性优异等特点,已成为高温结构材料的研究热点之一<sup>[5]</sup>。较强的原子结合力和有序的晶体结构也使得过渡金属硅化物具有较高的强度、弹性模量和异常的硬度-温度关系<sup>[6]</sup>。

激光熔覆是一种通过高能量密度的激光束熔化熔覆材料,并在基体表面形成与基体冶金结合的涂层的表面改性技术。在铜及其合金表面制备熔覆涂层时,基体具有的较高热导率和反射率,从而导致涂层成形质量差,出现裂纹等。通过预置涂层、预热基体或提供能量输入等方法可以有效地解决这一问题<sup>[7]</sup>。

Sheng 等<sup>[6]</sup>在低碳钢基体上,通过激光熔覆制备了 Cr<sub>3</sub>Si 涂层,熔覆涂层的硬度较高且沿涂层深度方向均匀分布,表现出优异的耐磨性。Dehm 等<sup>[8]</sup>先在纯铜表面等离子喷涂预置 Ni-B-Si 涂层,再采用激光熔覆制备了镍基合金涂层;结果表明,当摩擦力垂直于涂层熔覆方向时,摩擦系数最小;当摩擦力平行于涂层熔覆方向时,粘着磨损率最小。Ng 等<sup>[9]</sup>制备出了以 Ni 基作为过渡层的 Mo-Ni-Cu 熔覆涂层,Mo 基涂层显微硬度为 Cu 基体的 7 倍,磨损率是 Cu 基体的 12.5%,涂层的耐磨性得到了提高。Liu 等<sup>[10]</sup>通过等离子喷涂制备出了 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相复合涂层,涂层硬度随着 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>相体积分数的增加而提高。Ti-Si 金属间化合物具有高硬度、低密度、高熔点及良好的抗氧化性和耐磨性<sup>[11]</sup>。

本文通过激光熔覆工艺,在 T 2 纯铜表面制备了 Ni-15Ti-15Si(涂层 1,15%为对应组分所占的原子数分数,下同)和 Ni-35Ti-15Si(涂层 2)两种复合涂层,采用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)等设备对涂层微观组织进行分析,并在室温环境下测试其摩擦磨损性能。

## 2 实验材料及过程

实验基体选用 T 2 纯铜板,用电火花线切割机将铜板切割成尺寸为 50 mm×50 mm×5 mm 的试样,用砂轮机打磨基体表面后,将其放入乙醇中进行超声波清洗 15 min。涂层原始材料采用纯度(质量分数)大于等于 99.5%、平均粒度为 50~75 μm 的 Ni、Ti、Si 粉末,在 150 °C 条件下烘烤 1 h,各涂层粉末成分见表 1,在球磨机中混合搅拌 30 min。将混合好的 Ni-Ti-Si 粉末掺入粘结剂并调成糊状,预置到铜基体表面,厚度约为 1 mm。

表 1 涂层粉末成分(原子分数,%)  
Table 1 Compositions of coating powder (atom fraction, %)

Coating number	Ni	Ti	Si
1	70	15	15
2	50	35	15

采用由美国 IPG Photonics 公司生产的型号为 YLS-5000 的 5 kW 光纤激光加工系统进行激光熔覆实验,氩气作为保护气体,激光功率为 3500 W,扫描速度为 800 mm·min<sup>-1</sup>,气体流量为 20 L·min<sup>-1</sup>。涂层试样需在体积比为 1:2:50 的 HF+HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O 腐蚀液中腐蚀 5 min,通过日本基恩士公司生产的 VHX-5000 超景深显微镜和日本日立公司生产的 S-3400N 型扫描电子显微镜观察分析涂层组织。采用上海泰明光学仪器有限公司生产的 HXD-1000 维式硬度计测量沿深度方向的涂层显微硬度分布,压痕间隔为 100 μm,实验载荷为 200 g,保荷时间为 15 s。

在搭接涂层中切取 10 mm×10 mm×5 mm 试样,采用荷兰帕纳科公司生产的 X'PERT PRO 型多晶 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的相组成,利用波长为 0.154060 nm 的 Cu 靶 K $\alpha$  射线,扫描速度为 4 (°)·min<sup>-1</sup>。室温条件下,在德国布鲁克公司生产的 UMT-3M-220 型多功能摩擦磨损实验仪上进行干滑动摩擦磨损实验,实验装置如图 1 所示,载荷为 10 kg,转速为 100 r·min<sup>-1</sup>,摩擦时间为 60 min。在磨损前后将试样进行超声波清洗,用灵敏度为 0.0001 g 的电子秤称量磨损试样的质量,得出试样磨损量的变化。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 相及微观组织分析

熔覆涂层的 XRD 测试结果如图 2 所示,可以看到,涂层 1 的主要物相有铜基固溶体(Cu<sub>ss</sub>)、TiSi、TiNi<sub>3</sub>

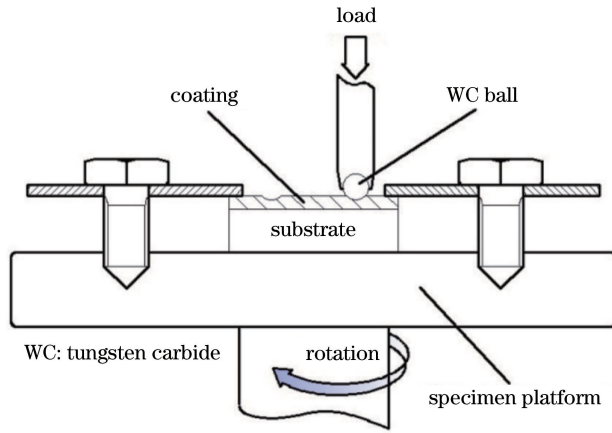


图 1 摩擦磨损测试示意图

Fig. 1 Schematic of friction and wear test

和  $\gamma$ -Ni, 涂层 2 的主要物相有  $\text{Cu}_{ss}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ni}$  和  $\gamma$ -Ni。涂层 1 和涂层 2 的测试曲线中均含有  $\text{Cu}_{ss}$  衍射峰, 这是因为在激光熔覆过程中, 铜基体对涂层具有一定的稀释作用。同时, 涂层 1 中含有大量的 Ni, 且激光熔覆属于非平衡快速凝固过程, 因此, 涂层 1 中易出现 Ni 元素富集区, 从而形成  $\text{TiNi}_3$  相。形成  $\text{TiNi}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{Ni}$ 、 $\text{TiNi}$  相所需的吉布斯自由能  $G$  与温度  $T$  的关系<sup>[12]</sup> 为

$$G_{\text{TiNi}_3} = -55585 + 15.962T, \quad (1)$$

$$G_{\text{Ti}_2\text{Ni}} = -49120 + 17.208T, \quad (2)$$

$$G_{\text{TiNi}} = -54600 + 18.133T. \quad (3)$$

根据(1)式和(2)式可知, 在相同温度条件下, 形成  $\text{TiNi}_3$  相所需的吉布斯自由能较低。发生反应的热力学驱动力越大, 则物相形核越容易。

根据 Ti-Si 二元相图<sup>[13]</sup>, Ti 和 Si 理论上可发生反应, 生成  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_4$ 、 $\text{TiSi}$  和  $\text{TiSi}_2$ 。然而, 涂层 1 中只检测到  $\text{TiSi}$  相, 这可能是因为: 1) 涂层 1 中没有足够的 Ti 或 Ni 元素来完成  $\text{TiSi}_2 \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_4 \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$  的转变过程<sup>[14]</sup>; 2) 不稳定的  $\text{TiSi}_2$  相容易转变成  $\text{TiSi}$  相; 3)  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  相和液相在 1843 K 左右易发生包晶反应生成  $\text{TiSi}$ 。在涂层 2 中形成了  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$  三元  $\text{MgZn}_2$  型 Laves 相, 这可能是因为: 1) 熔池中有效的电子浓度减小<sup>[15]</sup>; 2)  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$  的形成焓小于  $\text{TiSi}$  的形成焓<sup>[16]</sup>。

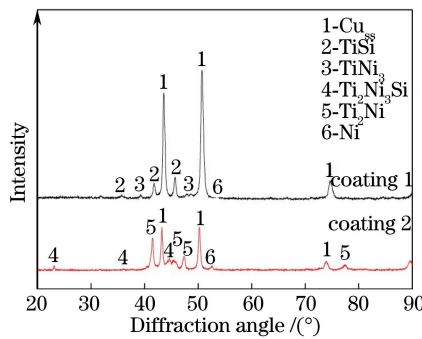


图 2 涂层的 XRD 测试结果

Fig. 2 XRD test results of coatings

涂层 1 的微组织 OM 图如图 3(a) 所示, 可以看出, 涂层 1 的组织均匀, 无明显气孔和裂纹, 与基体形成了良好的冶金结合。由图 3(b)、(c) 可以看出, 涂层 1 的组织主要包括 B 区域的树枝晶和 A 区域的枝晶间相。涂层 1 和涂层 2 中各点区域的能谱仪(EDS)测试结果见表 2。结合表 1、图 2、表 2 可知, 涂层 1 中 A 区域主要组成相是熔点为 1843 K 的  $\text{TiSi}$  相, B 区域主要组成相是  $\text{TiSi}/\text{TiNi}_3$  共晶和面心立方的无序固溶态  $\gamma$ -Ni 相。涂层 1 的凝固过程为: 在激光熔覆快速冷却过程中,  $\text{TiSi}$  二元金属硅化物作为初生枝晶先从熔池中凝固析出; 在枝晶间残余液相中的 Ni 元素随着温度的降低而逐渐富集, 少量的  $\text{TiSi}/\text{TiNi}_3$  共晶和  $\gamma$ -Ni 相

从熔池中析出。图 3(c)、(d)分别是涂层 1 的中部和底部图像,图 3(e)所示为涂层 1 底部的局部放大图,可以看出,涂层 1 的中部枝晶较底部粗大,这是由于在凝固过程中,涂层 1 的中部温度梯度较大,而枝晶的尖端半径大且生长缓慢,因此形成了粗大的枝晶臂且间距较大;涂层 1 的底部温度梯度较小,晶体生长速度较快,相邻晶体生长所需时间较少,最终形成了间距较小、组织细小且均匀的一次枝晶。

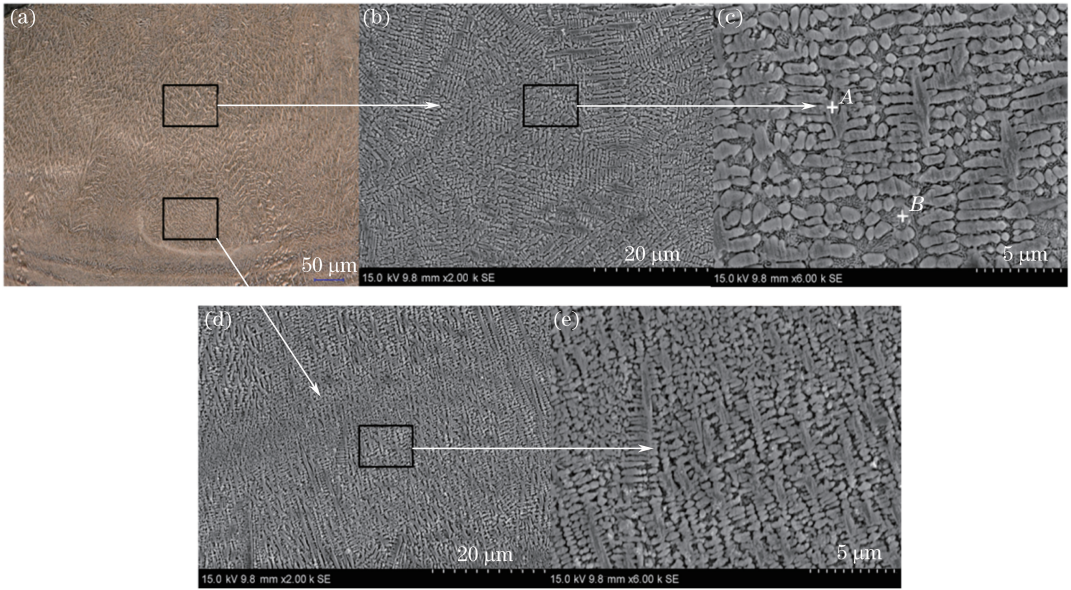


图 3 涂层 1 的微组织形貌。(a) OM 图;(b)涂层中部 SEM 图;(c)图 3(b)的局部放大;  
(d)涂层底部 SEM 图;(e)图 3(d)的局部放大

Fig. 3 Micro-morphologies of coating 1. (a) OM image; (b) SEM image of central region of coating;

(c) partially enlarged view of Fig.3 (b); (d) SEM image of bottom region of coating; (e) partially enlarged view of Fig. 3(d)

表 2 涂层的 EDS 测试结果

Table 2 EDS test results of coatings

Region	Atomic fraction /%			
	Ni	Ti	Si	Cu
A	44.20	06.38	06.11	43.31
B	48.74	07.11	07.15	37.00
C	41.72	23.42	17.56	17.30
D	09.33	18.46	04.10	68.11

涂层 2 中部的微组织 OM 图如图 4(a)所示。涂层 2 中部的 SEM 图及其放大图如图 4(b)、(c),可以看出,涂层 2 的组织均匀致密,无气孔和裂纹,主要由 C 区域的黑色树枝晶和 D 区域的白色带状组成。结合图 2 和表 2 可以得出,黑色树枝晶是  $Ti_2Ni_3Si$  三元金属硅化物,白色带状主要是  $Ti_2Ni$  二元相。在激光熔覆

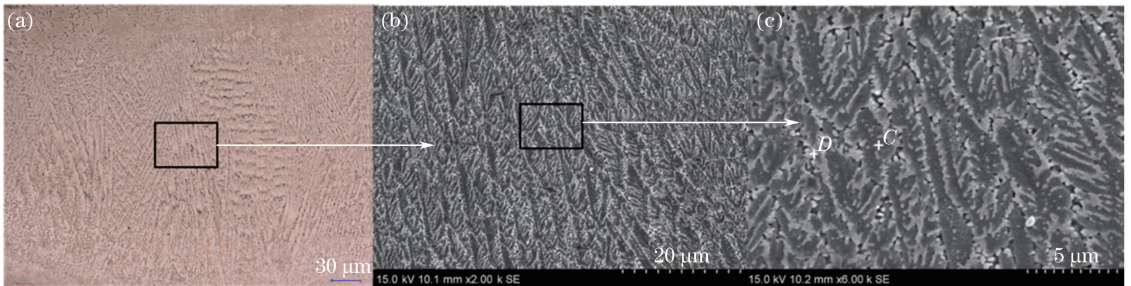


图 4 涂层 2 组织形貌。(a) OM 图;(b)涂层中部 SEM 图;(c)图 4(b)的局部放大

Fig. 4 Micro-morphologies of coating 2. (a) OM image; (b) SEM image of central region of coating;

(c) partially enlarged view of Fig. 4(b)

快速凝固过程中,  $Ti_2Ni_3Si$  三元金属硅化物具有较高的熔点, 首先从熔池中作为初生枝晶凝固析出, 消耗了大量的 Ni 元素, 剩余液相中 Ni 元素的含量不足以形成富 Ni 的  $TiNi_3$  相; 在 2000 K 以下, 由(2)式和(3)式可知, 相同温度下形成  $Ti_2Ni$  相所需的吉布斯自由能比形成  $TiNi$  相所需的吉布斯自由能小, 则剩余 Ni 元素以面心立方的  $Ti_2Ni$  相析出, 呈带状分布在  $Ti_2Ni_3Si$  枝晶间, 形成致密的组织结构。

### 3.2 显微硬度

熔覆涂层沿横截面深度方向的显微硬度曲线如图 5 所示, 可以看出, 涂层 1 和涂层 2 的平均显微硬度分别为 460 HV 和 617 HV, 均远高于铜基体的显微硬度。这主要是因为涂层 1 和涂层 2 分别形成了以  $TiSi$  和  $Ti_2Ni_3Si$  作为强化相的 Ti-Si 金属硅化物, 且均匀分布在涂层中。涂层 1 中  $TiSi$  枝晶组织粗大, 生长方向不同; 涂层 2 中显微硬度约为 700 HV 的  $Ti_2Ni$  相与具有密排六方结构的  $Ti_2Ni_3Si$  枝晶相结合紧密, 组织致密<sup>[17-18]</sup>, 因此涂层 2 的显微硬度高于涂层 1 的显微硬度。

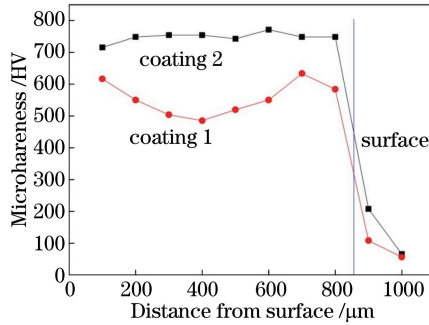


图 5 涂层的显微硬度

Fig. 5 Microhardness of coatings

### 3.3 摩擦磨损

涂层和铜基体的摩擦系数和磨损量测试结果如图 6 所示。结果表明, 试样在室温干滑动摩擦磨损条件下, 摩擦过程主要分为初始摩擦阶段和稳定摩擦阶段。在初始摩擦阶段, 随着时间的延长, 摩擦系数随摩擦力的增大而变大; 在稳定摩擦阶段, 摩擦力逐渐稳定, 摩擦系数在很小的范围内波动。在稳定摩擦阶段, 涂层 1 和涂层 2 的平均摩擦系数分别为 0.64 和 0.54, 远低于铜基体的摩擦系数; 两种涂层的磨损量均小于基体的磨损量, 且涂层 1 的磨损量大于涂层 2 的磨损量。涂层 1 的摩擦系数在 2000 s 之后明显减小, 因为涂层 1 的组织枝晶形态不同。在摩擦初期, 摩擦副与涂层 1 接触, 此时涂层 1 的枝晶较粗大且组织较疏松, 摩擦系数较大; 随着时间的延长, 涂层中的枝晶变得细小且组织较致密, 摩擦系数减小。由图 7 中磨损表面轮廓示意图可以看出, 在摩擦磨损过程中, 铜基体凹痕更深, 基体的质量损失严重; 涂层 2 具有较高的显微硬度和较低的摩擦磨损系数, 涂层 2 的质量损失较少, 凹痕最浅。

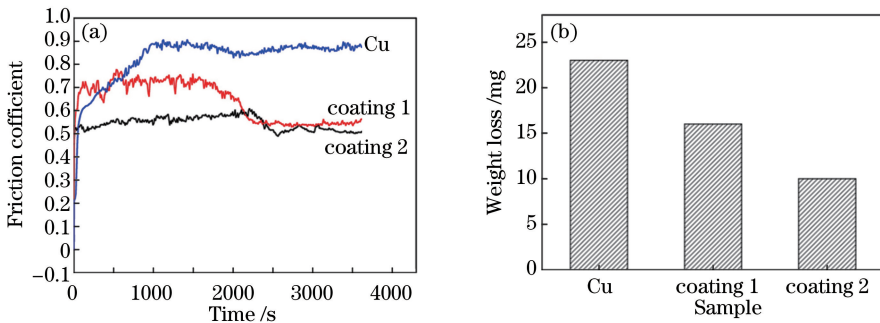


图 6 摩擦磨损测试结果。(a)摩擦系数;(b)磨损量

Fig. 6 Friction and wear test results. (a) Friction coefficient; (b) weight loss

室温下激光熔覆涂层干滑动摩擦磨损表面形貌如图 8 所示。从图 8(a)可以看出, 摩擦磨损后涂层 1 表面有明显的塑性变形, 少量的磨屑及轻微的犁沟。在摩擦磨损过程中, 具有强原子结合力和高硬度的  $TiSi$

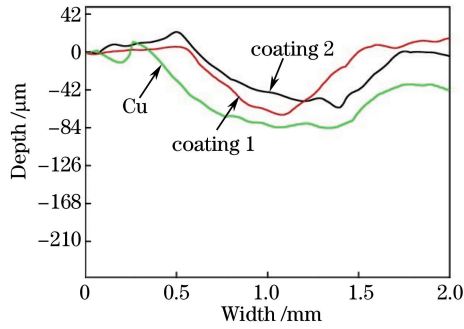


图 7 磨损表面轮廓

Fig. 7 Worn surface profiles

相有利于提高涂层承受外力的能力,但其自身严重的室温脆性容易导致涂层脱落形成凹坑<sup>[19]</sup>。在 TiSi/TiNi<sub>3</sub>共晶组织和韧性  $\gamma$ -Ni 相的连接和支撑作用下,涂层 1 具有良好的耐磨料磨损性能。

如图 8(b)所示,涂层 2 的磨损表面较光滑,局部发生轻微塑性变形,无明显的微裂纹。这是由于在摩擦过程中,Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si 相均匀分布在涂层中,Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si 相具有共价键主导的原子结合力和异常的温度-硬度关系,表现出较高的硬度,因此摩擦副难以有效压入涂层 2 中,涂层 2 表现出良好的耐粘着磨损性能。同时,Ti<sub>2</sub>Ni 相具有面心立方晶体结构<sup>[20]</sup>,良好的延展性和高硬度增加了涂层 2 的强化效果,涂层 2 不易产生裂纹和断裂<sup>[21]</sup>。在摩擦磨损过程中,Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si 相与 Ti<sub>2</sub>Ni 相基本处于同一平面,对 Ti<sub>2</sub>Ni 相起到了良好的支撑作用,使得 Ti<sub>2</sub>Ni 相在磨损过程中没有被优先磨损<sup>[22]</sup>,因此涂层 2 表现出了良好的耐磨性。

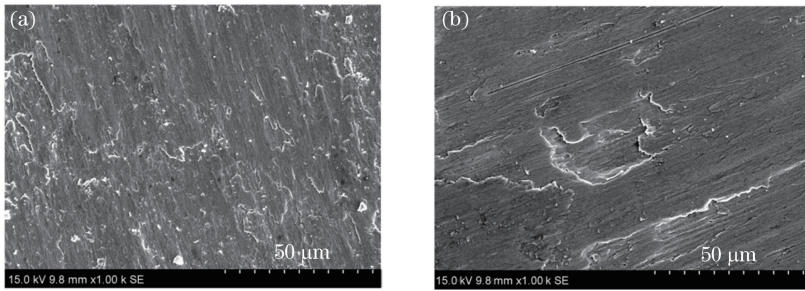


图 8 干滑动摩擦磨损后涂层 SEM 形貌。(a)涂层 1;(b)涂层 2

Fig. 8 SEM morphologies of coatings after dry sliding friction and wear. (a) Coating 1; (b) coating 2

## 4 结 论

以 Ni、Ti、Si 粉末为原料,采用激光熔覆方法在纯铜表面制备出两种 Ni-Ti-Si 复合涂层,得到以下结论。

1) 涂层 1 主要由枝晶状的 TiSi 二元金属硅化物、TiSi/TiNi<sub>3</sub>共晶组织和  $\gamma$ -Ni 相组成,涂层 2 主要由黑色树枝状的 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si 三元金属硅化物和白色带状 Ti<sub>2</sub>Ni 二元相组成。

2) 强化相 TiSi、共晶组织 TiSi/TiNi<sub>3</sub>和韧性的  $\gamma$ -Ni 相使得涂层 1 的平均硬度提高到 460 HV,摩擦系数和磨损量减小,涂层 1 的耐磨性得到提高。

3) Ti<sub>2</sub>Ni 自身较高的硬度及 Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si 强化相的支撑使得涂层 2 的硬度约为基体的 9.5 倍,摩擦系数减小,磨损量约为纯铜基体的 50%,有效地提高了涂层 2 的耐磨性。

## 参 考 文 献

- [1] Zhang P L, Liu X P, Lu Y L, *et al.* Microstructure and wear behavior of Cu-Mo-Si coatings by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 709-714.
  - [2] Liu Xiaopeng, Zhang Peilei, Lu Yunlong, *et al.* Study on tribological properties of Ni-based silicide coating on copper by laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(9): 0906005.
- 刘晓鹏, 张培磊, 卢云龙, 等. 纯铜表面激光熔覆 Ni 基硅化物涂层摩擦学性能研究[J]. 中国激光, 2015, 42(9):

0906005.

- [3] Fang Liuyang, Yao Yansong, Yan Hua, *et al.* TiB<sub>2</sub> reinforced Ni-based gradient coating on copper alloy surface by laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2017, 44(8): 0802001.  
房刘杨, 姚延松, 闫华, 等. 铜合金表面激光熔覆 TiB<sub>2</sub>增强镍基梯度涂层[J]. 中国激光, 2017, 44(8): 0802001.
- [4] YanH, Zhang P L, Yu Z S, *et al.* Development and characterization of laser surface cladding (Ti,W) C reinforced Ni-30Cu alloy composite coating on copper[J]. Optics and Laser Technology, 2012, 44(5): 1351-1358.
- [5] Petrovic J J, Vasudevan A K. Key developments in high temperature structural silicides[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261(1/2): 1-5.
- [6] Sheng W, Liu D, Wang H M. Microstructure and high-temperature wear behavior of laser clad Ni-Ti-Si ternary metal silicide coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(13): 2871-2877.
- [7] Zhang Y Z, Tu Y, Xi M Z, *et al.* Characterization on laser clad nickel based alloy coating on pure copper[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24): 5924-5928.
- [8] Dehm G, Medres B, Shepeleva L, *et al.* Microstructure and tribological properties of Ni-based claddings on Cu substrates[J]. Wear, 1999, 225: 18-26.
- [9] 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.
- [10] Liu Y F, Zhou Y L, Zhang Q, *et al.* Microstructure and dry sliding wear behavior of plasma transferred arc clad Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> reinforced intermetallic composite coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 251-258.
- [11] Wu Y, Wang A H, Zhang Z. Laser alloying of Ti-Si compound coating on Ti-6Al-4V alloy for the improvement of bioactivity[J]. Applied Surface Science, 2014, 305: 16-23.
- [12] He P, Liu D. Mechanism of forming interfacial intermetallic compounds at interface for solid state diffusion bonding of dissimilar materials[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 437(2): 430-435.
- [13] Guan Q L, Wang H Y, Li S L, *et al.* Microstructure characteristics of products in Ti-Si system via combustion synthesis reaction[J]. Journal of Materials and Science, 2009, 44(7): 1902-1908.
- [14] Du Y J, Rao K P, Chung J C Y, *et al.* Phase transitions in reactive formation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/TiAl in situ composites[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(3): 763-771.
- [15] Mittal R C, Si S K, Gupta K P, *et al.* Si-stabilized C-14 laves phases in transition-metal systems[J]. Journal of the Less Common Metals, 1978, 60(1): 75-82.
- [16] Yan X L, Chen X Q, Grytsiv A, *et al.* On the ternary laves phases {Sc, Ti}<sub>2</sub>M<sub>3</sub>Si (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni) with MgZn<sub>2</sub>-type[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 429: 10-18.
- [17] Dong L X, Wang H M. Microstructure and corrosion properties of laser-melted deposited Ti<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si/NiTi intermetallic alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465(1/2): 83-89.
- [18] Hiraga H, Inoue T, Shimura H, *et al.* Cavitation erosion mechanism of NiTi coatings made by laser plasma hybrid spraying[J]. Wear, 1999, 231(2): 272-278.
- [19] Liu X B, Wang H M. Microstructure, wear and high-temperature oxidation resistance of laser clad Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/γ/TiSi composite coatings on γ-TiAl intermetallic alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 4462-4470.
- [20] Fei G, Wang H M. Abrasive wear property of laser melting/deposited Ti<sub>2</sub>Ni/TiNi intermetallic alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(6): 1358-1362.
- [21] Dong Y J, Wang H M. Microstructure and dry sliding wear resistance of laser clad TiC reinforced Ti-Ni-Si intermetallic composite coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(5): 731-735.
- [22] Liu Yuanfu, Zhao Haiyun, Wang Huaming. Microstructure and wear resistance of laser clad Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/NiTi<sub>2</sub> intermetallic wear resistant composite coating[J]. Chinese Journal of Material Research, 2002, 16(3): 313-318.  
刘元富, 赵海云, 王华明. 激光熔敷 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/NiTi<sub>2</sub>复合材料涂层的组织与耐磨性[J]. 材料研究学报, 2002, 16(3): 313-318.