

# 激光熔化沉积 TC4-Cu 双相涂层的结构与性能

廖帮全<sup>1</sup>, 徐 亮<sup>1</sup>, 周圣丰<sup>1</sup>, 杨 光<sup>2</sup>, 尚 纯<sup>2</sup>, 雷剑波<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>天津工业大学激光技术研究所, 天津 300387;

<sup>2</sup>沈阳航空航天大学航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136

**摘要** 基于激光熔化沉积技术, 采用 A3 钢作为基材, 铜合金作为过渡层, TC4 合金作为涂层, 制备了 TC4-Cu 双相涂层, 并对涂层界面的组织、化学成分和组成相进行了分析, 同时, 对涂层的硬度和耐蚀性能进行了测试。结果表明, TC4-Cu-Fe 界面发生了原子相互扩散, 界面处形成了  $\alpha$ -Fe、 $\alpha$ -Ti 等固溶体, 结合区组织细小, 过渡层成功阻碍了 Ti 原子向 Cu-Fe 界面的扩散; TC4-Cu 双相涂层的平均显微硬度约为 500 HV, 约为基材的 3 倍; TC4-Cu 双相涂层的耐蚀性能略高于商用 TC4 合金的, 远高于 A3 钢的。

**关键词** 激光技术; 激光熔化沉积; TC4 合金; 显微组织; 硬度; 电化学腐蚀

**中图分类号** TG179; TB37

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.1102007

## Microstructure and Properties of TC4-Cu Duplex Coating Prepared by Laser Melting Deposition

Liao Bangquan<sup>1</sup>, Xu Liang<sup>1</sup>, Zhou Shengfeng<sup>1</sup>, Yang Guang<sup>2</sup>, Shang Chun<sup>2</sup>, Lei Jianbo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Laser Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Fundamental Science for National Defence of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang, Liaoning 110136, China

**Abstract** Based on the laser melting deposition technique, the TC4-Cu duplex coating is prepared with A3 steel as the matrix, copper alloy as the transition layer and TC4 alloy as the coating. The interface structure, chemical compositions and phase compositions are analyzed. Meanwhile, the microhardness and the corrosion resistance of this coating are tested. The results show that the atom diffusion occurs at the TC4-Cu-Fe interfaces. Solid solutions, like  $\alpha$ -Fe and  $\alpha$ -Ti, are formed at the interfaces. The grains in the binding area have small sizes. The Ti diffusion to the Cu-Fe interface is blocked by the transition layer successfully. The average microhardness of the coating is about 500 HV, which is about 3 times of that of the matrix. The corrosion resistance of the TC4-Cu duplex coating is slightly higher than that of the commercial TC4 alloy, and far higher than that of A3 steel.

**Key words** laser technique; laser melting deposition; TC4 alloy; microstructure; hardness; electrochemical corrosion

**OCIS codes** 140.3390; 140.3460; 160.3900

## 1 引 言

使用单一涂层改善基材的表面性能是非常成熟的技术<sup>[1-2]</sup>, 它可以提高基材的硬度、耐磨性和耐蚀性, 然而, 采用单一涂层的基材在许多方面的应用都受到极大的限制。1979 年, 双相涂层表面改性方法被提出, 之后研究者采用化学镀层<sup>[3-5]</sup>、离子注入<sup>[6]</sup>、无电沉积<sup>[7]</sup>及焊接等方法制备双相涂层。檀财旺等<sup>[8]</sup>通过激光焊

**收稿日期:** 2017-05-22; **收到修改稿日期:** 2017-07-06

**基金项目:** 国家自然科学基金(61475117, 51471084)、江西省杰出青年人才基金(20162BCB23039)、天津市应用基础及前沿技术研究计划(12JCQNJC02800)、天津市科技支撑重大专项(13ZCZDGX01109)

**作者简介:** 廖邦全(1971—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事激光与材料相互作用理论及应用方面的研究。

E-mail: liaobangquan@163.com

\* 通信联系人。E-mail: ljbtj@163.com

接制备双相涂层来解决镁/钛异种金属连接的问题,取得了优异的成果。

碳素钢是应用最广泛的金属材料,具有强度高、加工容易和价格低廉等优点<sup>[9]</sup>,但其耐蚀性能较差。钛合金具有高的强度重量比和优异的耐蚀性能<sup>[10-14]</sup>,被广泛应用于航海、石油等领域,但价格昂贵。在钢铁零件表面制备钛合金涂层,或将两种材料焊接在一起,可以在达到防腐蚀效果的前提下降低零部件成本<sup>[15]</sup>,焊接方法通常包括熔化焊<sup>[16-18]</sup>、固相焊接<sup>[19-23]</sup>等。然而,钛合金与钢铁材料的相容性差,焊接时存在两个问题:1)界面处会出现 FeTi 和 Fe<sub>2</sub>Ti 等脆性金属间化合物,易导致两种材料脱离;2)界面处会存在很大的残余应力,诱使裂纹形核与扩展。因此,在钛合金与钢铁材料之间需要添加一个过渡层,通过元素扩散连接来阻止脆性金属间化合物的生成,并减小残余应力。张燕等<sup>[24]</sup>采用熔化焊方法,在 TC4 和不锈钢之间添加铌作为过渡层,成功降低了 Ti-Fe 间金属化合物的生成量;王红阳等<sup>[25]</sup>采用激光-电弧复合热源焊接方法,通过添加 Cu-Zn 中间层实现了 TC4 与 304 不锈钢的良好焊接。然而,关于采用激光熔化沉积技术在钢铁材料表面制备 TC4-Cu 双相涂层的研究鲜有报道。

本文采用激光熔化沉积技术,选择铜合金粉作为过渡层的熔覆材料,在 A3 钢表面制备了 TC4-Cu 双相涂层,重点研究了 TC4-Cu 双相涂层的宏观形貌、显微结构、硬度特征和抗电化学腐蚀性能。

## 2 实 验

### 2.1 实验材料

实验采用的基材为 A3 钢,其尺寸为 80 mm×60 mm×10 mm,化学成分见表 1。熔覆层的材料为 TC4 合金粉末,其化学成分见表 2。过渡层的材料为黄铜粉末,其主要成分为铜镍合金。

表 1 A3 钢的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of A3 steel (mass fraction, %)

Composition	C	Mn	Si	S	P	Fe
Value	≤0.22	≤1.4	≤0.35	≤0.05	≤0.045	Bal.

表 2 TC4 合金粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 2 Chemical compositions of TC4 alloy powder (mass fraction, %)

Composition	Fe	C	N	H	O	Al	V	Ti
Value	≤0.30	≤0.10	≤0.05	≤0.015	≤0.20	5.5-6.8	3.5-4.5	Bal.

### 2.2 涂层的制备与样品性能表征

激光熔化沉积实验采用美国 IPG Photonics 公司生产的 1.07 μm 光纤激光器,其最大输出功率为 6 kW,圆形光斑直径为 4 mm,镜头焦距为 15 mm。实验之前采用砂纸打磨基材,清洗后,在基材表面预置厚度为 0.5 mm 的铜合金粉,采用的优化工艺参数如下:激光功率为 1.4 kW,激光功率密度为 1.16×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup>,扫描速率为 10 mm/s,多道搭接率为 50%。在制备好的铜合金过渡层表面,采用同步送粉法制备厚度为 1 mm 的 TC4 合金涂层,采用的优化工艺参数如下:激光功率为 1.8 kW,扫描速率为 10 mm/s,功率密度为 1.43×10<sup>4</sup> W/cm<sup>2</sup>,送粉速度为 7 g/min。激光熔化沉积时采用 Ar 气保护。激光熔化沉积原理与 TC4-Cu 双相涂层结构如图 1 所示。

采用 HF、HNO<sub>3</sub> 与 H<sub>2</sub>O 的混合溶液腐蚀样品。采用日本 OLYMPUS 公司生产的 GX51 型光学显微镜和场发射扫描电镜分析涂层的微观组织,采用能谱仪测定微区成分,采用上海比目仪器有限公司生产的 HXD-1000T 型数字显微硬度计测量熔覆层硬度,采用 X 射线衍射(XRD)仪分析涂层的物相结构。

采用上海辰华仪器公司生产的 CHI604E 型电化学工作站测试双相涂层的抗电化学腐蚀性能。使用三电极测量系统,辅助电极为铂电极,参考电极为饱和甘汞电极,工作电极为试样,工作电极表面积为 1 cm<sup>2</sup>,非工作表面用环氧树脂涂封。电化学阻抗测试频率范围为 0.02~10<sup>5</sup> Hz。电解液为 NaCl 溶液,测试前令试样在电解质溶液中稳定 40 min,所有测试均在开路电位下完成。动电位极化曲线测试在电化学阻抗测试完毕后进行,腐蚀电位以 10 mV/s 的扫描速率从 -1.5 V 扫描至 0.2 V,采用相应的软件计算涂层在腐蚀过程中的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。

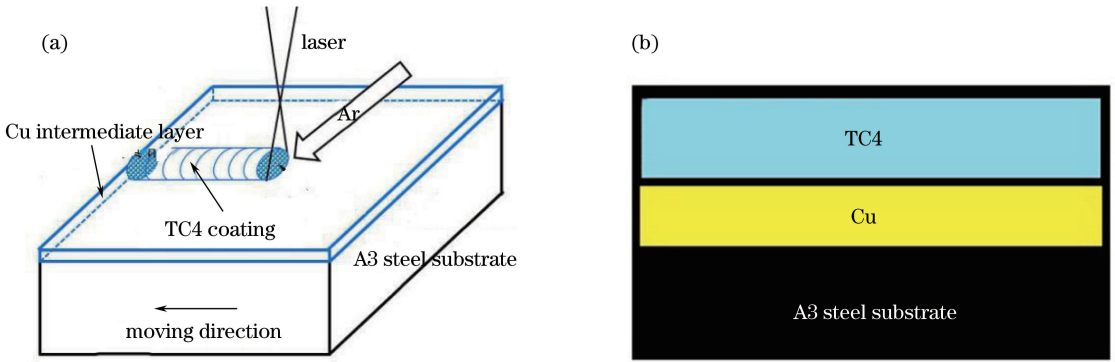


图 1 (a)激光熔化沉积原理;(b) TC4-Cu 双相涂层结构

Fig. 1 (a) Principle of laser melting deposition; (b) structure of TC4-Cu duplex coatings

### 3 结果与讨论

#### 3.1 宏观形貌

图 2 所示为激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的单道和多道宏观形貌。可以看出,涂层表面没有出现不连续现象和粘附物;试样表面光滑,没有脱落、剥离现象发生。这表明在 A3 钢表面,激光熔化沉积制备的 TC4-Cu 双相涂层宏观形貌良好。

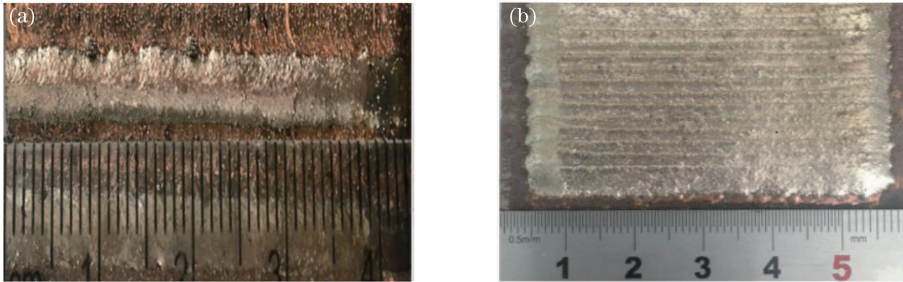


图 2 激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的(a)单道和(b)多道宏观形貌

Fig. 2 (a) Single-channel and (b) multi-channel macro-morphologies of TC4-Cu duplex coating prepared by laser melting deposition

#### 3.2 界面分析

图 3 所示为激光熔化沉积制备的 TC4-Cu 双相涂层的横截面形貌。图 3(a)所示为 TC4 与 Cu 的界面、Cu 与基体的界面的形貌,可以看出,涂层内没有气孔和裂纹等冶金缺陷。

图 3(b)所示为 Cu 与基体的界面形貌,可以看出,界面呈不规则的波形结构特征,有较大的扭曲变形,这有利于铜和铁的结合。Cu 和 Fe 界面的微区元素分布见表 3,可以看出,A 点处的成分基本和 A3 钢基材的相同,为典型的包含铁素体和少量珠光体的低碳钢正火组织;B 点处的成分基本也和基材的相同,但有少量的 Ti 和 Cu 原子,由于液相扩散的缘故,Ti 原子发生扩散,到达了 Cu 和 Fe 的界面,形成了以  $\alpha$ -Fe 为溶剂的饱和固溶体,并以平面晶的形式成长;C 点处的 Cu 原子占主要部分,少量的 Ti、Fe 溶解在  $\epsilon$ -Cu 中形成饱和固溶体;D 点处的 Fe 原子占主要部分,这是因为 Ti 原子和 Fe 原子具有很强的亲和力,在过渡层中上部形成聚集的形貌,过渡层中部出现了 Ti-Cu-Fe 三元凝固组织 Ti(Fe,Cu)。B 点处的 Ti 原子和 Fe 原子没有发生聚集,这是因为 Fe 的原子半径比 Ti 的小,更容易穿过过渡层,并且 Ti 比 Fe 在 Cu 中的溶解度要小,说明过渡层的存在能有效阻止 Ti 原子通过扩散而大量聚集在 Cu 和 Fe 的界面处,从而防止形成 Ti-Fe 金属间化合物。

图 3(c)所示为 TC4 和 Cu 的界面形貌,可以看出,钛合金涂层出现羽毛状组织和无晶界区域。在激光熔化沉积过程中,TC4 和 Cu 的界面处首先形成 Ti-Cu 固溶体,当固溶体过饱和时,固溶体组织不稳定,将会形核、长大,成为新相<sup>[26]</sup>。当温度为 900~950 °C 时,Ti 原子数分数为 80% 以上的钛铜合金发生共晶反应。

图 3(d)所示为 TC4 涂层中部组织,可以看出,激光熔化沉积制备 TC4 合金涂层包含典型的  $\beta$ -Ti、 $\alpha$ -Ti 和少量  $\text{CuTi}_2$  组织。在激光熔化沉积过程中,过渡层内的 Cu 原子大量扩散到 Ti 中,形成过饱和固溶体。在快速冷却过程中,多余的 Ti 原子首先被析出,形成  $\beta$ -Ti 相<sup>[27]</sup>。纯钛  $\alpha/\beta$  的相变温度为 882 °C,但是 Cu 是  $\beta$  相的稳定元素,Cu 原子扩散到钛晶格中,降低了  $\beta$  相共析转变的温度,导致当温度低于 798 °C,质量分数低于 7.1%时,Cu 处发生共析反应。铜在  $\alpha$  相固溶体中的溶解度约为 2.1%(质量分数),随着温度的降低,铜在  $\alpha$  固溶体中的溶解度很快降低。铜的溶解会对钛合金涂层的耐腐蚀性产生一定影响。

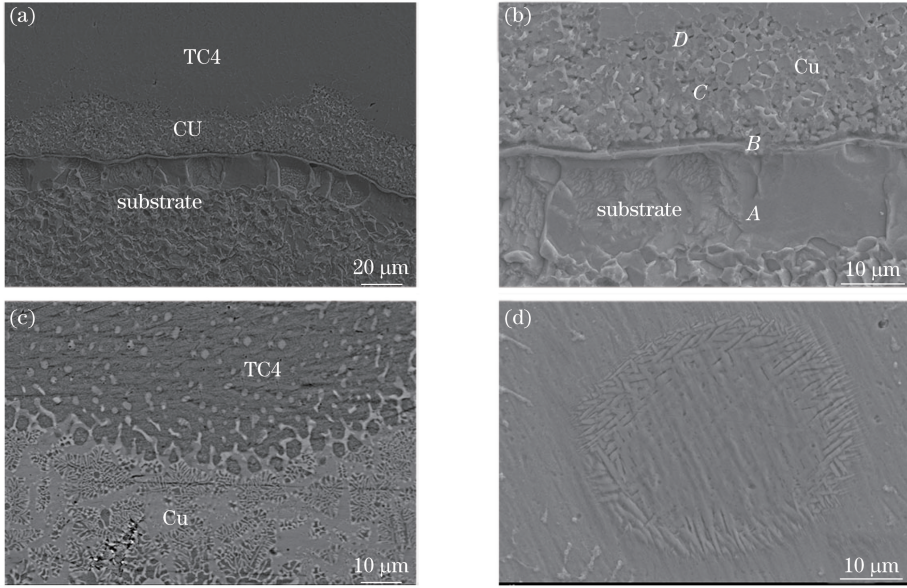


图 3 激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层形貌。(a) TC4 与 Cu、Cu 与基体的界面;(b) Cu 与基体的界面;  
(c) TC4 和 Cu 的界面;(d) TC4 涂层中部

Fig. 3 Morphologies of TC4-Cu duplex coating prepared by laser melting deposition. (a) TC4-Cu and Cu-matrix interfaces; (b) Cu-matrix interface; (c) TC4-Cu interface; (d) middle part of TC4 coating

表 3 Cu 和 Fe 界面微区元素分布(质量分数,%)

Table 3 Micro-area element distribution at Cu-Fe interface (mass fraction, %)

Point	C	O	Al	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn
A	10.02		0.01	0.22	0.04	0.85	88.75	0.11	
B	7.31			13.18		0.76	66.96	11.80	
C	21.67	3.81	0.18	8.90		0.65	13.03	53.53	0.22
D	6.67		0.06	31.01		0.86	54.40	6.84	0.07

图 4 所示为激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的 XRD 图谱。可以看出,双相涂层主要由  $\alpha$ -Ti、 $\beta$ -Ti 与  $\text{CuTi}_2$  相组成,由标准的吉布斯自由能最小原理<sup>[28]</sup>可知,其反应过程为  $\text{Cu} + 2\text{Ti} \rightarrow \text{CuTi}_2$ 。在激光熔化沉

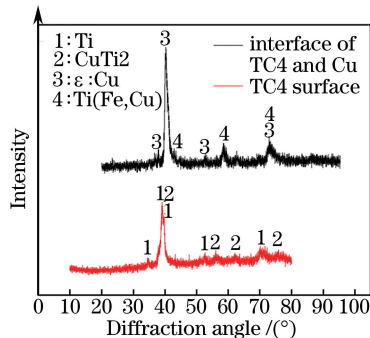


图 4 激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of TC4-Cu duplex coating prepared by laser melting deposition

积过程中(温度为 25~3000 °C),根据热化学反应数据,可知吉布斯函数增量  $\Delta G$ ,反应最可能生成的物质为  $\text{CuTi}_2$ 。结果表明,自由能增量  $\Delta G$  是负值,说明反应是自发进行的。

### 3.3 硬度性能

图 5 所示为激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的显微硬度分布。可以看出,TC4-Cu 双相涂层平均硬度约为 500 HV,高于商用 TC4 合金的硬度(300 HV),约为基体 A3 钢硬度的 3 倍。同时可以看出,双相涂层中的最高硬度位于距表面区一定距离的亚表层。因为该区域具有最高的冷却速度,熔覆层的组织形态受熔体中成分过冷度的影响,该区域组织的温度梯度  $G_T$  较小,凝固速率  $R$  大, $G_T$  与  $R$  的比值小,过冷度大,晶粒尺寸相对较细,如图 3(d)所示,故具有最高的显微硬度;随着深度的增加, $G_T$  增大, $R$  降低, $G_T$  与  $R$  的比值增大,过冷度降低,晶粒尺寸逐渐变大,如图 3(c)所示,故显微硬度减小。

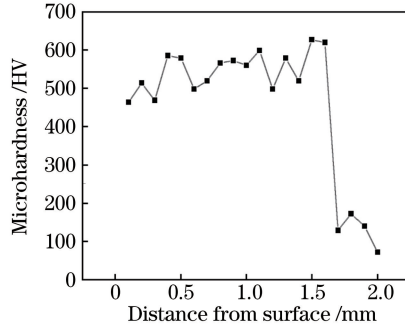


图 5 激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层显微硬度分布

Fig. 5 Microhardness distribution of TC4-Cu duplex coating prepared by laser melting deposition

### 3.4 腐蚀性能

图 6 所示为 A3 钢、商用 TC4 合金、激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的电化学腐蚀行为。图 6(a)所示为三种材料的自腐蚀电位,可以看出,A3 钢腐蚀电位最低,表明基体在自然状态下极易发生腐蚀;商用 TC4 合金的自腐蚀电压( $E_{\text{corr}}$ )比激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的略高,但后者呈上升趋势,这说明 Cu 基过渡涂层的添加虽然降低了 TC4-Cu 双相涂层的自腐蚀电位,但从某种程度上却提高了涂层的耐蚀性能。

图 6(b)所示为三种材料的塔菲尔曲线,可以看出,A3 钢的阳极分为明显的三个区域,分别为 1 区、2 区和 3 区。在 1 区中,当电压从 -0.907 V 逐渐增加到 -0.87 V 时,电流( $I$ )急剧上升,表明金属处于快速溶解状态。这是因为钢铁是铁元素和渗碳体的混合物,铁元素的电位较低,渗碳体的电位较高,两种元素的电位不等,在电解质溶液的作用下,构成了以铁元素为阴极、渗碳体为阳极的微电池网络,产生电流。在阳极区,由于极性水分子的作用,铁素体被析出,呈自由状态的铁离子进入溶液。在 2 区中,当电压从 -0.87 V 增加到 -0.76 V 时,腐蚀电流基本不变,进入钝化区,但当电压超过 -0.76 V 时,电流急剧增加,说明发生了电流击穿。这是因为表面形成铁锈,其溶解度较小,呈疏松的薄膜状包裹于钢铁表面,有一定的保护作用,但抗渗透能力弱,性质不稳定。在 3 区中,电流随着电压变化而缓慢变化。

激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的阳极也分为明显的 3 个区域,分别为 4 区、5 区和 6 区。在 4 区中,当电压从 -0.678 V 增加到 -0.27 V 时,腐蚀电流有明显上升的趋势,金属处于活性溶解状态。在 5 区中,当电压从 -0.27 V 增加到 -0.11 V 时,腐蚀电流基本不变,说明涂层处于钝化状态,表面产生的氧化膜阻止了金属的进一步溶解。在 6 区中,电压从 -0.11 V 开始增加,腐蚀电流缓慢增加,氧化膜缓慢溶解,可能是溶液中  $\text{Cl}^-$  离子穿透氧化膜,涂层内部发生钛的阳极溶解, $\text{Ti}^{3+}$  增多并在缝内发生水解反应,即  $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}(\text{HO})_3 + 3\text{H}^+$ ,使得溶液的 pH 值下降,这为钛的进一步溶解提供了条件。

商用 TC4 合金的极化曲线基本分为两个部分:活性溶解阶段和过钝化阶段。对比 TC4-Cu 双相涂层与商用 TC4 合金的极化曲线特征可以发现,它们基本都在 -0.11 V 处进入过钝化区,虽然当电压从 -0.27 V 增加到 -0.11 V 时,TC4-Cu 双相涂层的电流变化率较大,但却有个钝化区域。在阴极区域,-1 V 左右时,TC4-Cu 双相涂层的电流出现急剧减小,这说明该反应主要是氧的还原反应<sup>[29]</sup>,即  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ 。

图 6(c)与图 6(d)所示分别为三种材料的 Nyquist 曲线,三条曲线均由一个容抗弧组成。通常,容抗弧

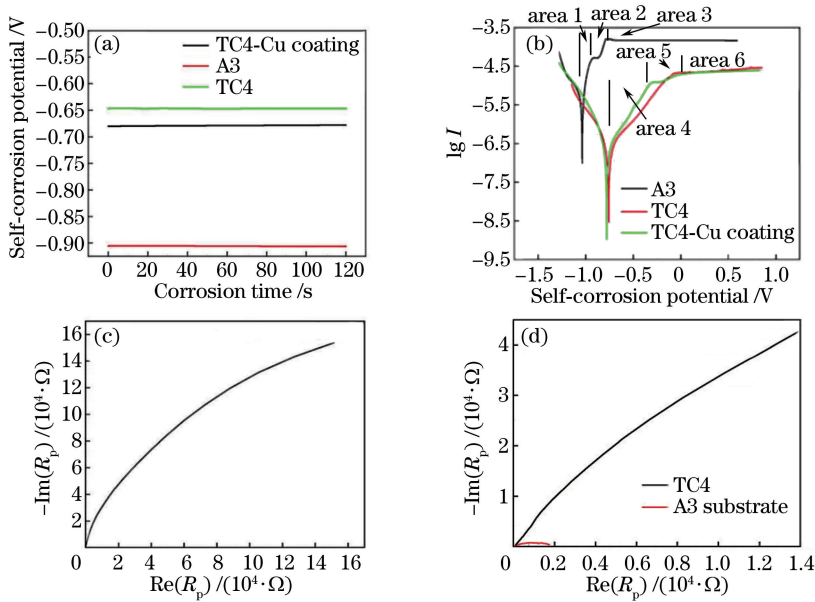


图 6 A3 钢、商用 TC4 合金、激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的电化学腐蚀行为。(a)自腐蚀电位随时间变化；(b)塔菲尔曲线；(c) TC4-Cu 双相涂层的 Nyquist 曲线；(d) A3 钢和商用 TC4 合金的 Nyquist 曲线  
 Fig. 6 Electrochemical corrosion behavior of A3 steel, commercial TC4 alloy and TC4-Cu duplex coating prepared by laser melting deposition. (a) Self-corrosion potential versus time; (b) Tafel curves; (c) Nyquist curve of TC4-Cu duplex coating; (d) Nyquist curves of A3 steel and commercial TC4 alloy

半径的大小在一定程度上能反应材料的耐腐蚀性，容抗弧半径越大，耐腐蚀性能越好。可以看出，激光熔化沉积 TC4-Cu 制备双相涂层的耐腐蚀性比商用 TC4 合金的好，但相差不大，二者的耐腐蚀性均远好于 A3 钢的。极化电阻也是反映电极腐蚀速率的另一个动力学参数，极化电阻越大、自腐蚀电流密度越小，金属的耐腐蚀性越好。自腐蚀电阻  $R_p$  可以表示为

$$R_p = \frac{B}{I_{corr}} \quad (1)$$

式中  $I_{corr}$  为自腐蚀电流。 $B$  为腐蚀电流密度，可以表示为

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (2)$$

式中  $b_a$  为塔菲尔阳极曲线斜率， $b_c$  为塔菲尔阴极曲线斜率。A3 钢、商用 TC4 合金、激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的腐蚀参数见表 4，可以看出，TC4-Cu 双相涂层和商用 TC4 合金的极化电阻均很大，这说明激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层、商用 TC4 合金表现出良好的耐腐蚀性，这与 Nyquist 曲线所体现的结果一致。

表 4 A3 钢、商用 TC4 合金、激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的腐蚀参数

Table 4 Corrosion parameters of A3 steel, commercial TC4 alloy and TC4-Cu duplex coating prepared by laser melting deposition

Material	$E_{corr}/V$	$I_{corr}/A$	$b_a$	$b_c$	$R_p/\Omega$
A3 steel	-0.9065	$1.189 \times 10^{-5}$	5.213	3.332	$7.43 \times 10^4$
Commercial TC4 alloy	-0.6468	$2.624 \times 10^{-7}$	4.026	5.861	$3.95 \times 10^6$
TC4-Cu duplex coating	-0.6778	$2.626 \times 10^{-7}$	4.469	6.845	$4.48 \times 10^6$

图 7 所示为电位极化腐蚀后的激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层、商用 TC4 合金、A3 钢的微观形貌。由图 7(a)可知，激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层表面基本没有被腐蚀的迹象，其表面有个半弧形的腐蚀圈，该区域主要成分为 C、Na 与 Cl，说明涂层的腐蚀只发生在表面，Ti 原子失去电子，变成离子进入溶液中；局部放大图中没有发现孔洞，这是因为 Cu 基过渡层的添加促进了涂层表面钝化膜的形成，并改变了钝化膜的组分，增强了 TC4-Cu 双相涂层的耐腐蚀和耐点蚀性能。

由图 7(b)可知，商用 TC4 合金表面粗糙不平，出现了局部腐蚀的迹象。商用 TC4 合金最先被腐蚀的部

位是  $\beta$  相和  $\alpha/\beta$  相间的部分,这间接表明 Cu 基过渡涂层可有效阻碍  $\text{Cl}^-$  进入内部而聚集。因为 Cu 的电极电位比氢高,溶液中的析氢反应被抑制,这避免了晶间腐蚀,更加有效地阻止了  $\text{Cl}^-$  进入涂层内部。由图 7(c)可知,A3 钢出现明显的腐蚀痕迹,当电压在  $-0.847\text{ V}$  时,发生了击穿现象,该腐蚀过程属于点蚀, $\text{Cl}^-$  离子大量聚集在点蚀坑附近<sup>[30]</sup>。

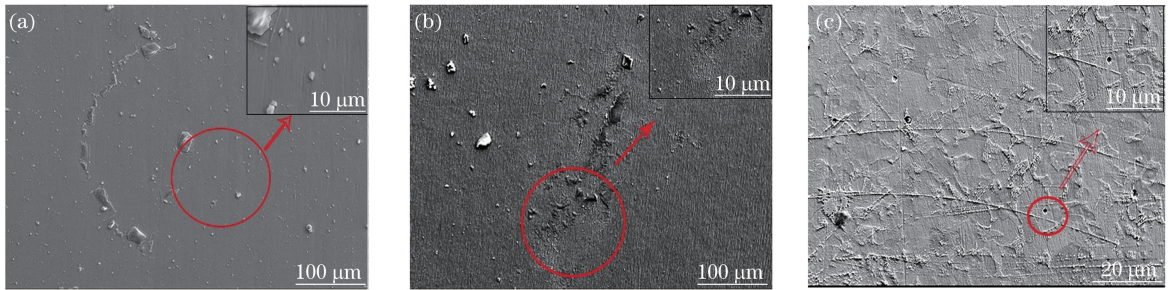


图 7 电位极化腐蚀后的(a)激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层、(b)商用 TC4 合金、(c) A3 钢的微观形貌

Fig. 7 Microstructures of (a) TC4-Cu duplex coating prepared by laser melting deposition, (b) commercial TC4 alloy, and (c) A3 steel after potential polarization corrosion

## 4 结 论

采用激光熔化沉积技术,在 A3 钢表面制备了 TC4-Cu 双相涂层,研究了 TC4-Cu 双相涂层的宏观形貌、显微结构、硬度特征和抗电化学腐蚀性能,得到如下结论。

1) 激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的各个界面间发生了原子相互扩散,界面处形成了  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Ti}$  等固溶体,实现了界面的冶金结合。过渡层成功阻碍了 Ti 原子向 Cu 和 Fe 界面的扩散,避免了脆性相的生成。在过渡层中部,有 Ti-Cu-Fe 三元凝固组织生成,TC4 涂层中有少量  $\text{CuTi}_2$  金属化合物出现。

2) 激光熔化沉积 TC4-Cu 双相涂层的显微硬度平均值约为 500 HV,约为基体的 3 倍。TC4-Cu 双相涂层最高硬度位于亚表层。过渡层主要为固溶体,显微硬度略低。

3) 激光熔化沉积制备 TC4-Cu 双相涂层的耐蚀性略高于商用 TC4 的。这是因为 Cu 的电极电位比氢高,可抑制溶液中的析氢反应,避免晶间腐蚀,更加有效地阻止  $\text{Cl}^-$  进入涂层内部。

## 参 考 文 献

- [1] Devivier C, Tagliaferri V, Trovalusci F, *et al.* Mechanical characterization of open cell aluminium foams reinforced by nickel electro-deposition[J]. *Materials & Design*, 2015, 86: 272-278.
- [2] Ganne T, Crépin J, Serror S, *et al.* Cracking behaviour of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(16): 4149-4163.
- [3] Liu H, Guo R X, Liu Z. Characteristics of microstructure and performance of laser-treated electroless Ni-P/Ni-W-P duplex coatings[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(12): 3012-3020.
- [4] Narayanan T S N S, Krishnaveni K, Seshadri S K. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2003, 82(3): 771-779.
- [5] Bonin L, Vitry V. Mechanical and wear characterization of electroless nickel mono and bilayers and high boron-mid phosphorous electroless nickel duplex coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 307: 957-962.
- [6] Xie Z W, Chen Q, Chen T, *et al.* Microstructure and properties of nitrogen ion implantation/ $\text{AlN/CrAlN/MoS}_2$ -phenolic resin duplex coatings on magnesium alloys[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 160: 212-220.
- [7] Vitry V, Sens A, Kanta A F, *et al.* Wear and corrosion resistance of heat treated and as-plated duplex NiP/NiB coatings on 2024 aluminum alloys[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(16): 3421-3427.
- [8] Tan Caiwang, Gong Xiangtao, Li Liqun, *et al.* Laser welding-brazing characteristics of dissimilar metals Mg/Ti with Al interlayers[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(1): 0103002.  
檀财旺, 巩向涛, 李俐群, 等. 镁/钛异种金属预置 Al 夹层光纤激光熔钎焊接特性[J]. *中国激光*, 2015, 42(1): 0103002.
- [9] Skulev H, Malinov S, Sha W, *et al.* Microstructural and mechanical properties of nickel-base plasma sprayed coatings

- on steel and cast iron substrates[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 197(2-3): 177-184.
- [10] Cheng J, Yang J, Zhang X H, *et al.* High temperature tribological behavior of a Ti-46Al-2Cr-2Nb intermetallics[J]. *Intermetallics*, 2012, 31: 120-126.
- [11] Weng F, Chen C, Yu H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: a review[J]. *Materials & Design*, 2014, 58: 412-425.
- [12] Zhou S F, Zhang T Y, Xiong Z, *et al.* Investigation of Cu-Fe-based coating produced on copper alloy substrate by laser induction hybrid rapid cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2014, 59: 131-136.
- [13] Li J N, Chen C Z, He Q S. Influence of Cu on microstructure and wear resistance of TiC/TiB/TiN reinforced composite coating fabricated by laser cladding[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 133(2/3): 741-745.
- [14] Diao Y H, Zhang K M. Microstructure and corrosion resistance of TC<sub>2</sub> Ti alloy by laser cladding with Ti/TiC/TiB<sub>2</sub> powders[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 352: 163-168.
- [15] Huang Guo, Su Yu, Duan Zhiyu, *et al.* Microstructure of Fe powder on laser-cladded Ti6Al4V alloy[J]. *Shanghai Metals*, 2013, 35(2): 22-26.  
黄果, 苏钰, 段志宇, 等. 钛合金表面激光熔覆纯铁涂层显微组织的研究[J]. *上海金属*, 2013, 35(2): 22-26.
- [16] Chen S H, Zhang M X, Huang J H, *et al.* Microstructures and mechanical property of laser butt welding of titanium alloy to stainless steel[J]. *Materials & Design*, 2014, 53: 504-511.
- [17] Wang T, Zhang B G, Chen G Q, *et al.* High strength electron beam welded titanium-stainless steel joint with V/Cu based composite filler metals[J]. *Vacuum*, 2013, 94: 41-47.
- [18] Tomashchuk I, Grevey D, Sallamand P. Dissimilar laser welding of AISI 316L stainless steel to Ti6-Al4-6V alloy via pure vanadium interlayer[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 622: 37-45.
- [19] Kundu S, Sam S, Chatterjee S. Interface microstructure and strength properties of Ti-6Al-4V and microduplex stainless steel diffusion bonded joints[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(5): 2997-3003.
- [20] Ferrante M, Pigoretti E V. Diffusion bonding of Ti-6Al-4V to AISI 316L stainless steel: mechanical resistance and interface microstructure[J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(13): 2825-2833.
- [21] Yuan X J, Sheng G M, Qin B, *et al.* Impulse pressuring diffusion bonding of titanium alloy to stainless steel[J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(7): 930-936.
- [22] Orhan N, Khan T I, Eroglu M. Diffusion bonding of a microduplex stainless steel to Ti-6Al-4V[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(4): 441-446.
- [23] Kahraman N, Gülenç B, Findik F. Joining of titanium/stainless steel by explosive welding and effect on interface[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 169(2): 127-133.
- [24] Zhang Y, Sun D Q, Gu X Y, *et al.* A hybrid joint based on two kinds of bonding mechanisms for titanium alloy and stainless steel by pulsed laser welding[J]. *Materials Letters*, 2016, 185: 152-155.
- [25] Wang Hongyang, Li Quan, Song Gang, *et al.* Laser-arc hybrid welding of titanium alloy and stainless steel with copper interlayer[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(5): 0503002.  
王红阳, 李权, 宋刚, 等. 基于铜合金中间层的钛合金与不锈钢激光-电弧复合热源焊接研究[J]. *中国激光*, 2016, 43(5): 0503002.
- [26] Song Yuqiang, Li Shichun, Du Guanghui. Microstructure and forming rule of Ti/Cu diffusion solution zone[J]. *Materials Science and Technology*, 2010, 18(3): 420-424.  
宋玉强, 李世春, 杜光辉. Ti/Cu 扩散溶解层的组织结构和形成规律[J]. *材料科学与工艺*, 2010, 18(3): 420-424.
- [27] 苏小鹏. TC4 与无氧铜的扩散焊接研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.
- [28] Zhou S F, Lei J B, Xiong Z, *et al.* Synthesis of Fe<sub>p</sub>/Cu-Cu<sub>p</sub>/Fe duplex composite coatings by laser cladding[J]. *Materials & Design*, 2016, 97: 431-436.
- [29] Arenas M A, de Damborenea J, Medrano A, *et al.* Corrosion behaviour of rare earth ion-implanted hot-dip galvanised steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2002, 158/159: 615-619.
- [30] Xia C Q, Zhang Z G, Feng Z H, *et al.* Effect of zirconium content on the microstructure and corrosion behavior of Ti-6Al-4V-xZr alloys[J]. *Corrosion Science*, 2016, 112: 687-695.