

激光熔化沉积 NiTi 基金属间化合物涂层的 微结构与性能

戴晓琴, 石全举, 赵宇, 许永波, 雷剑波, 周圣丰

天津工业大学激光技术研究所, 天津 300387

摘要 通过激光熔化沉积技术,在 Ti-6Al-4V(TC4)基材表面原位合成了 NiTi 基金属间化合物涂层,并研究了其微结构特征、显微硬度和电化学腐蚀性能。研究表明,涂层主要由 NiTi、Ni₃Ti、NiTi₂ 和 Ni₄Ti₃ 等金属间化合物组成;涂层的显微硬度达到 800 HV,比 TC4 基材的提高了约 1.3 倍;涂层表面生成了不均匀钝化膜,出现大量点蚀,故该涂层的耐蚀性能与 TC4 基材的相比略有下降。

关键词 激光技术; 激光熔化沉积; 金属间化合物; 耐蚀性能; 点蚀; 钛合金

中图分类号 TG154.5; TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0702008

Microstructure and Performance of NiTi-Based Intermetallic Compound Coatings by Laser Melting Deposition

Dai Xiaoqin, Shi Quanju, Zhao Yu, Xu Yongbo, Lei Jianbo, Zhou Shengfeng

Institute of Laser Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

Abstract The NiTi-based intermetallic compound coating is *in-situ* synthesized on the surface of Ti-6Al-4V (TC4) substrate by the laser melting deposition (LMP) technique. The microstructure characteristics, microhardness and electrochemical corrosion resistance of this coating are investigated. The research results show that, this coating is mainly composed of the intermetallic compounds as NiTi, Ni₃Ti, NiTi₂, Ni₄Ti₃ and so on. The microhardness of this coating is up to 800 HV, which is about 1.3 times higher than that of the TC4 substrate. Inhomogeneous passive films are formed on the surface of the coating and there also exist many pittings, and thus there is a slight decrease in corrosion resistance of this coating compared with that of the TC4 substrate.

Key words laser technique; laser melting deposition; intermetallic compound; corrosion resistance; pitting; titanium alloys

OCIS codes 140.3390; 310.860; 220.4000; 160.3900

1 引 言

NiTi 合金具有优良的形状记忆效应、伪弹性、韧性和生物相容性,被广泛应用于医疗、航空航天和生物工程等领域^[1-4]。在腐蚀条件下,该合金表面能形成致密稳定的钝化膜,保护其内部不被腐蚀。该合金的良好耐蚀性能受到了研究者的广泛关注。

然而,实际腐蚀环境更复杂,NiTi 合金表面形

成的钝化膜不足以保护其内部不被腐蚀。因此,各类提高 NiTi 合金耐腐蚀性能的改性技术应运而生。例如,Verdian 等^[5]通过真空烧结技术,成功制备了一种 NiTi-NiTi₂-Ni₃Ti 多相金属间化合物,采用电化学方法测试了其在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液和浓度为 0.1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的耐蚀性能,结果表明,该多相金属间化合物的耐蚀性能低于商业 NiTi 合金的。相比于真空烧结技术,激光熔化

收稿日期: 2018-01-04; **收到修改稿日期:** 2018-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(51471084)、江西省杰出青年基金(20162BCB23039)、山东省重大科技专项(2015ZDJS02002)、天津市自然科学基金京津冀专项(17JCZDJC40500)

作者简介: 戴晓琴(1977—),女,硕士,讲师,主要从事激光增材制造新材料方面的研究。E-mail: daixq0827@163.com

* **通信联系人。** E-mail: zhousf1228@163.com

沉积技术具有快速加热与快速冷却的优点,能够制备显微组织均匀且细小、能与基材形成良好冶金结合的 NiTi 合金^[6]。为了提高 Ti-6Al-4V (TC4, 数字 6%、4% 为原子数分数,下同)合金的耐蚀性能, Mokgalaka 等^[7]利用激光熔化沉积技术在其表面制备了一种 NiTi 金属间化合物涂层,结果表明,该金属间化合物涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学腐蚀性能略高于 TC4 合金的,这主要是因为该金属间化合物涂层表面形成了 TiO₂ 和 NiO 钝化膜。Hu 等^[8]在 NiTi/Ti₂Ni 基涂层内加入第二相 TaC 颗粒,大幅提高了涂层的耐蚀性能,这主要是因为 TaC 颗粒的加入,能够使涂层在腐蚀过程中形成 SiO₂ 和 Ta₂O₅,阻碍了涂层的进一步腐蚀。此外,大量研究结果表明,相比于 TC4 合金, NiTi 合金具有优异的耐磨性能^[9-10],这主要是因为 NiTi

合金具有一定的超弹性能。

为了进一步提高 TC4 合金的性能,本文利用激光熔化沉积技术,以 Ni-20Cr 粉和 TC4 粉作为熔覆材料,在 TC4 合金表面制备了 NiTi 基金属间化合物涂层,并研究了其微结构特征、显微硬度及耐腐蚀性能。

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

以尺寸为 100 mm×60 mm×10 mm 的商用 TC4 合金为基材;利用行星磨将 Ni-Cr20 与 TC4 粉末按 9:1 的质量比进行均匀混合,不锈钢球与混合粉末的质量比为 3:1,转速为 300 r/min,加入酒精球磨 1 h,然后在 100 °C 温度下干燥 2 h,待作熔覆材料。TC4 粉末的化学成分见表 1。

表 1 TC4 粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of TC4 powder (mass fraction,%)

Element	C	H	O	N	Fe	Al	V	Ti
Content	0.08	0.015	0.2	0.05	0.4	6.05	4.02	Bal.

2.2 激光熔化沉积

在进行激光熔化沉积之前,用砂纸打磨 TC4 合金表面,然后用酒精清洗待用。使用波长为 1070 nm 的光纤激光器,在氩气保护条件下进行激光熔化沉积,送粉率为 0.8 g/min,制备的涂层厚度约为 1 mm,宽度约为 7 mm。

2.3 显微结构

利用日本理学公司的 D/MAX-2500 型 X-射线衍射仪(XRD, Cu 靶,电压 40 kV,电流 40 mA)检测涂层的物相结构。利用体积比为 1:2:7 的 HF、HNO₃、H₂O 混合溶液进行腐蚀,腐蚀时间为 3~5 s,然后采用德国 ZEISS 公司的 Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)及其附带的能谱仪(EDS)观测涂层的显微结构。

2.4 耐蚀性能与显微硬度

在室温条件下,采用美国 CH Instruments 公司的 CHI604E 电化学工作站检测涂层的电化学腐蚀性能。以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,以金属铂片为铂电极,以涂层为工作电极,以质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液为腐蚀溶液,试样与溶液的接触面积为 1 cm²。试样浸没 1 h 后测量其开路电压(OCP),测量时间为 400 s。在 OCP 的基础上,测量腐蚀电压,测量范围为 -1.5~4.0 V,扫描速度为 5 mV/s,获得交流阻抗谱(EIS),扫描频率为 10⁻²~10⁵ Hz。为保持测试结果的可重复性,每个样品重

复测试 3 次。采用维氏硬度计测量涂层的显微硬度,载荷为 1.96 N,驻留时间为 10 s。

3 结果与讨论

3.1 显微组织分析

图 1 所示为激光熔化沉积 NiTi 基金属间化合物涂层的 SEM 图。从图 1(a)可以看出,激光熔化沉积之后,涂层与基材界面处形成一条光亮带,涂层内存在两条细小的显微裂纹。涂层底部呈现出明显的鱼骨状显微结构,如图 1(b)所示,其排列致密且与水平方向的倾斜角约为 70°,如图 1(c)所示。在激光熔化沉积过程中,熔池底部的温度梯度很大,但生长速度却很小(几乎接近于零),显微组织在界面结合处以平面晶的方式生长^[11-12],这条光亮带也说明涂层和基材形成了良好的冶金结合。随着离结合处距离的增大,温度梯度 G 减小,生长速度 R 增大,显微结构生长因子 G/R 减小^[13-14],微结构由平面晶向粗大组织转变,如图 1(b)中 1 所示。随着离结合处距离的进一步增大,成分过冷度增大,显微组织逐渐变得细小,形成了较为明显的柱状晶组织和鱼骨状组织,分别如图 1(b)中的 2 和 3 所示。此外,柱状晶和鱼骨状组织的枝晶臂较为粗大,鱼骨状组织的排列分布较柱状晶组织的更为致密。这是因为在快速凝固过程中,较小的枝晶臂具有更大的比表面积,大的枝晶臂通过消耗

小的枝晶臂进行生长,可以降低总的表面能,晶粒粗化的时间越充分,枝晶臂间距就越大。另外,随着与界面结合处的距离越来越大,在固液相转变

过程中,由于液态金属表面张力的作用,熔池内产生对流与搅拌现象^[15],晶粒出现倾斜生长而形成不同角度的枝晶组织。

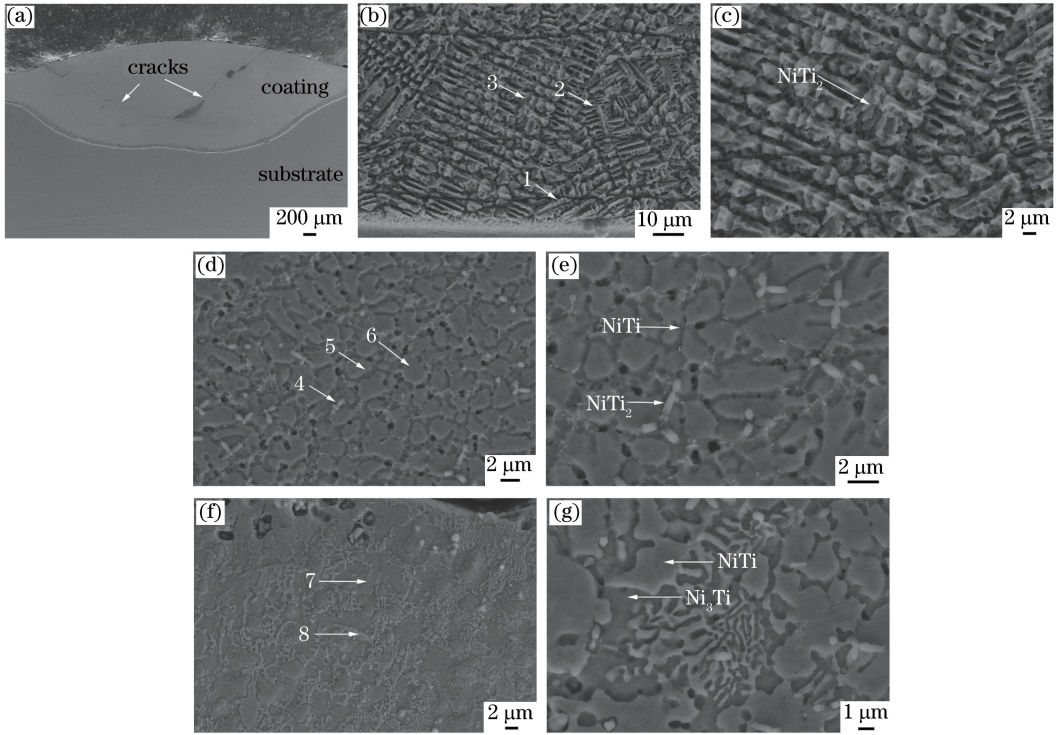


图1 NiTi基金属间化合物涂层的显微组织。(a)涂层截面;(b)涂层底部;(c)图1(b)的放大图;(d)涂层中部;(e)图1(d)的放大图;(f)涂层顶部;(g)图1(f)的放大图

Fig. 1 Microstructure of NiTi-based intermetallic compound coating. (a) Cross-section of coating;

(b) bottom of coating; (c) magnified image of Fig. 1(b); (d) middle of coating; (e) magnified image of Fig. 1(d); (f) top of coating; (g) magnified image of Fig. 1(f)

表2 NiTi基金属间化合物涂层显微结构的EDS分析
Table 2 EDS analysis of microstructure of NiTi-based intermetallic compound coating

Location	Mass fraction / %			
	Al	Ti	Cr	Ni
1	2.98	58.60	4.20	34.22
2	3.93	57.11	5.79	33.17
3	2.73	57.62	4.75	34.90
4	2.08	62.30	5.75	29.87
5	1.61	39.60	15.37	43.41
6	3.45	38.14	7.34	51.08
7	6.84	26.30	3.58	63.28
8	1.13	31.62	17.45	49.80

涂层内不同位置处的EDS结果见表2,可以看出,在涂层内标记为1~8的区域的主要元素为Ni、Ti、Cr、Al。由于Cr与Al的原子半径和电负性与Ti的相似,故Ti可由Cr与Al代替^[8]。结合EDS结果和图2所示的XRD结果可知,在涂层下部区域主要存在的物相为NiTi₂。如图1(d)所示,涂层中

部区域存在两种不同的显微组织结构。其一为网格状组织和棒状组织,其中突出的网格状组织主要为NiTi,网格内部的平面区为Ni₄Ti₃与碳化物的混合物;网格状组织上还镶嵌有白色棒状组织,综合分析得出其为NiTi₂。此外,涂层上部区域分为两个部分:一是均匀致密分布的深灰色块状组织,如图1(f)中的7所示;二是在深灰色组织之间的浅色组织,如图1(f)中的8所示。相比涂层的下部和中部,涂层上部区域的显微组织更加细密,深灰色的Ni₃Ti块状组织周围同样弥散分布着白色棒状的NiTi₂相,浅色区域为NiTi,如图1(g)所示。

图3所示为Ni-Ti二元合金的相图^[16]。可以看出,由于Ni₃Ti的熔点为1380℃,在涂层内首先形成Ni₃Ti,随着冷却时间的增加,紧接着形成熔点为1310℃的NiTi,最后形成熔点为984℃的NiTi₂。此外,当温度降至1118℃时,液相会发生共晶反应而生成Ni₃Ti和NiTi。在温度为1310℃时再一次形成NiTi,NiTi在随后的降温过程中继续参

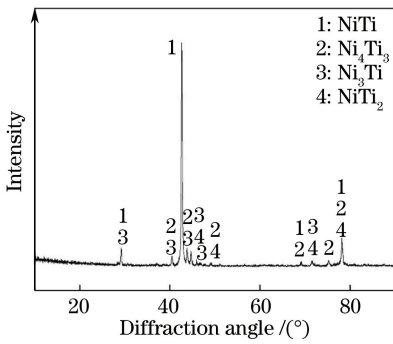


图2 NiTi基金属间化合物涂层的XRD结果

Fig. 2 XRD result of NiTi-based intermetallic compound coating

加反应。当温度降低到 984 °C 时,发生包晶反应而生成 NiTi₂^[5,17]。因此,激光熔化沉积 NiTi 基金属间化合物涂层的原位合成过程如下。当激光熔化 Ni-20Cr 与 TC4 粉末后,在熔池上部区域的材料因温度快速降低而形成 Ni₃Ti 和 NiTi;随着温度进一步降低,熔池内残存的液相再一次与生成的 NiTi 发生反应,随后在涂层下部区域形成 NiTi₂,同时在涂层中部和上部区域形成棒状的 NiTi₂ 组织。发生上述原位反应后,由于成分过冷,在最初快速冷却阶段,金属间化合物快速生长成树枝状晶,随后逐渐长大,形成粗大的枝晶臂;同时,Ti 原子不断扩散进入富 Ni 相内,形成双相形核,并为相邻相提供原子而协调生长;共晶的富 Ni 与富 Ti 相以非平面方式生长,形成不同的晶体结构。因此,共晶 NiTi₂ 金属间化合物在激光熔化沉积过程中以层片状交互生长方式形成鱼骨状组织^[11]。

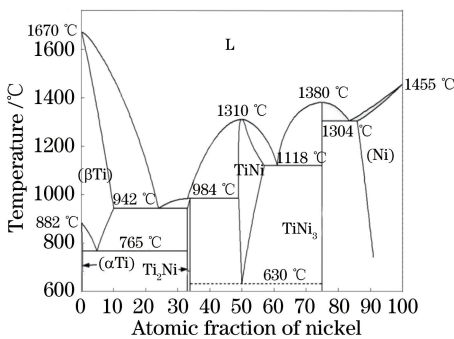


图3 Ni-Ti 合金在不同温度下的相图^[16]

Fig. 3 Phase diagrams of Ni-Ti alloy under different temperatures^[16]

3.2 显微硬度分析

图4所示为 NiTi 基金属间化合物涂层的显微硬度分布图,其中 CZ 表示熔覆区, SUB 表示基材, HAZ 表示热影响区。可以看出,涂层的平均显微硬度约为 800 HV,约为基材 TC4 合金的 2.3 倍;热影

响区的显微硬度约 350 HV。涂层硬度较高的原因如下:涂层内大量弥散分布的 NiTi₂ 和 NiTi 等金属间化合物具有弥散强化效应;涂层中部区域有大量组织均匀细小的 Ni₄Ti₃ 与碳化物的混合物,其能起到细晶强化的作用;大量的 Al、Cr 等合金元素过饱和固溶于富镍的基体内,起到了固溶强化的作用。因此,涂层显微硬度的提高是细晶强化、固溶强化和第二相弥散强化综合作用的结果。

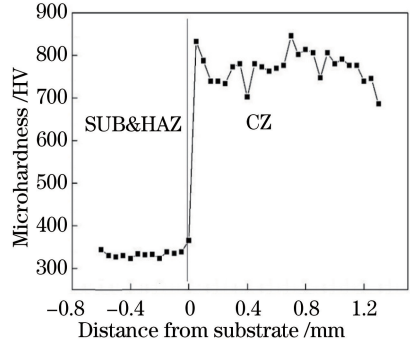


图4 NiTi基金属间化合物涂层的显微硬度分布

Fig. 4 Microhardness distribution of NiTi-based intermetallic compound coating

3.3 界面结合强度分析

图5所示为在 1.96 N 的载荷下,涂层与基材界面处的压痕形貌图。可以看出,呈菱形的显微硬度压痕点均匀分布在涂层和基材之间,在显微硬度压痕点的周围没有出现裂纹和孔洞。在涂层与基材界面处的压痕点也没有出现裂纹和孔洞,该处的显微硬度值约为 552 HV,明显高于基材(300 HV)与热影响区(350 HV)的。通过界面处硬度值和压痕形貌的分析,可知涂层和基材的结合强度较高。

3.4 电化学腐蚀行为

3.4.1 极化曲线

图6所示为室温条件下 NiTi 基金属间化合物涂层和 TC4 合金在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线,其中 i 为电流密度。可以看出,涂层与 TC4 合金在电化学腐蚀过程均存在活跃区和钝化区。虽然 TC4 合金和涂层均表现出钝化行为,但是 TC4 合金的钝化区面积明显大于涂层的。二者的腐蚀电压(E_{corr})、腐蚀电流密度(i_{corr})和钝化电压(E_{pp})见表3,可从不同角度说明腐蚀的具体情况^[18]。从表3可以看出,TC4 合金和涂层的腐蚀电压分别为 -0.943 V 和 -0.799 V,显然 TC4 合金的腐蚀电压略低。腐蚀电流密度往往表征钝化膜的腐蚀速率,腐蚀电流密度越大,说明钝化膜的腐蚀速率越快。TC4 合金的腐蚀电流密度为 $2.068 \times$

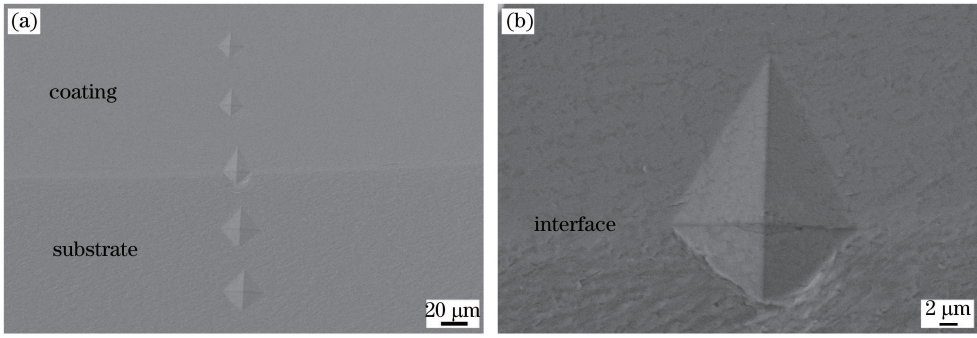


图 5 1.96 N 载荷下的压痕形貌。(a)基材与涂层界面;(b)放大图

Fig. 5 Morphology of indentation under a load of 1.96 N. (a) Interface between substrate and coating; (b) magnified image

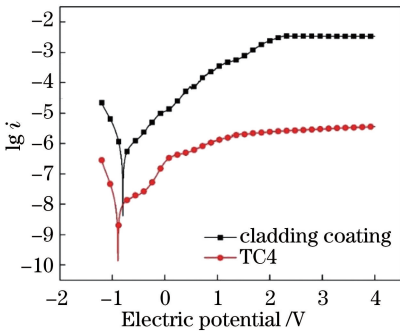


图 6 极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic curves

$10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 涂层的腐蚀电流密度为 $5.541 \times 10^{-5} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 显然涂层的腐蚀电流密度大于 TC4 合金的, 表明涂层的腐蚀速率明显大于 TC4 合金的, 钝化电压的大小往往能够反映与溶液接触的涂层表面形成钝化膜的难易程度, 一般而言, 钝化电压越小, 越容易形成钝化膜。显然, 涂层的钝化电压 (2.240 V) 约为 TC4 合金 (1.116 V) 的 2 倍, 表明 TC4 合金更易形成稳定的钝化膜, 保护 TC4 合金不被进一步腐蚀。

表 3 NiTi 基金属间化合物涂层与 TC4 合金的极化参数

Table 3 Polarization parameters of NiTi-based intermetallic compound coating

Sample	$i_{\text{corr}} / (10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	E_{pp} / V
TC4 alloy	2.068	-0.943	1.116
Composite coating	55.41	-0.799	2.240

3.4.2 交流阻抗谱

为了进一步研究 NiTi 基金属间化合物涂层和基材 TC4 合金的腐蚀特性, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中测量二者的电化学交流阻抗谱。图 7(a) 所示为 EIS 的 Nyquist 图, 其中 Z' 为电阻实部, Z'' 为电阻虚部, $|Z|$ 为复阻抗。可以看出, 涂层与 TC4 合金均存在容抗弧, 但是相比于 TC4 合金,

涂层的容抗弧半径明显偏小。一般容抗弧半径越大, 材料的耐蚀性越好。显然, TC4 合金的耐蚀性能优于涂层的。另外, 从图 7(a) 的局部放大图可以看出, 涂层明显存在两个容抗弧: 第一个容抗弧可能与涂层的组织结构有关; 第二个容抗弧是由于在腐蚀过程中, 金属溶解产生电荷传递电阻, 表明电极腐蚀反应过程主要由电荷传递控制。

图 7(b)、(c) 所示为电化学阻抗谱 (EIS) 的 Bode 图, 其中 f 表示频率。可以看出, TC4 合金的 $|Z|$ 在低频和中频区呈现线性变化 (频率接近于 0.1 Hz), 相角从 0° 缓慢增大到接近于 90° , 这是一种典型的电容行为。但是, 涂层出现了两个时间常数, 其最大相角值小于 TC4 合金的。通常情况下, 相角值越大, 材料的耐蚀性越好。显然, 涂层的耐蚀性逊于 TC4 合金的, 这与极化曲线得到的结果一致。

为了更好地说明电化学腐蚀过程中的电极反应, 通过 ZsimpWin 软件对得到的阻抗谱数据进行了拟合, 建立了图 7(d) 所示的等效电路图模型, 拟合结果见表 4。其中, R_s 为溶液电阻, R_t 为钝化膜电阻, R_{ct} 为电荷传递电阻。一般而言, R_t 数值越大, 涂层表面形成的钝化膜越难被破坏, 其耐腐蚀性越好^[19]。从表 4 可以看出, TC4 合金的 R_t 数值远大于涂层的, 说明 TC4 合金的耐腐蚀性能优于涂层的。此外, R_{ct} 的值越大, 电极反应的阻值越大, 意味着材料的耐腐蚀能力越好。从表 4 可以看出, TC4 合金的 R_{ct} 值要远大于涂层的, 同样表明 TC4 合金的耐腐蚀性能优于涂层的。涂层表面的不均匀等效电路主要由双层电容 C_{dl} 和常相位角 (CPE) 组成。CPE 定义为 $Z_{\text{CPE}} = [Z_0 (\omega)^n]^{-1}$, 其中 Z_0 为 CPE 的常数, ω 为角频率, n 为 CPE 的指数 ($-1 \leq n \leq 1$)^[20]。另外, n 值可以用来表征钝化膜的形貌特点, n 值越大, 形成的钝化膜越均匀致密。TC4 合金的 n 值为 0.864, 涂层的 n 值为

0.658,表明在 TC4 合金表面形成的钝化膜的均匀性和致密性要优于涂层表面的,进一步说明 TC4 合金的耐腐蚀性能优于涂层的。从以上交流阻抗

谱的分析结果,可以看出 TC4 合金的耐腐蚀性能优于涂层的,这同样也验证了极化曲线的分析结果。

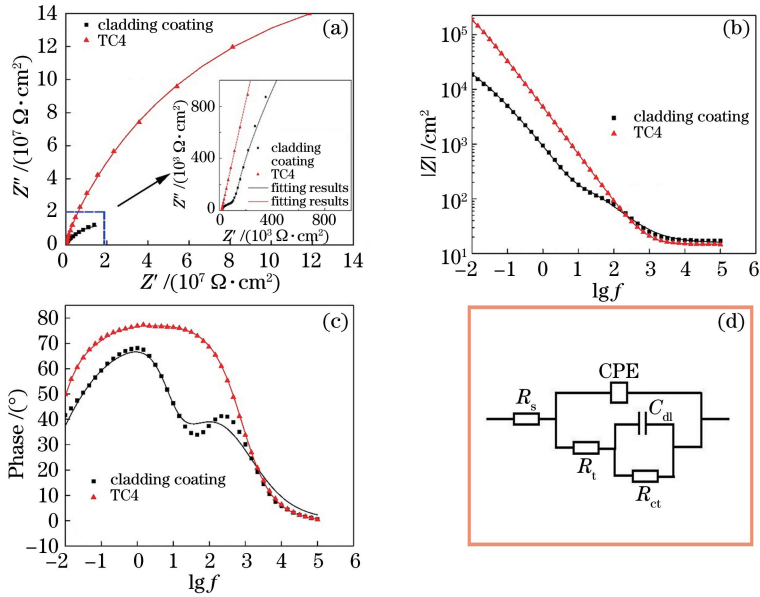


图 7 NiTi 基金属间化合物涂层和 TC4 合金的 EIS 结果。(a) Nyquist 图;(b)(c) Bode 图;(d)等效电路图

Fig. 7 EIS results of NiTi-based intermetallic compound coating and TC4 alloy.

(a) Nyquist plot; (b)(c) Bode plots; (d) equivalent circuit

表 4 在等效电路中拟合得到的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters obtained from equivalent circuit fitting

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Z_{CPE}/(10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^n)$	$C_{dl}/(10^{-5} \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n
TC4	14.82	2.459×10^3	13.33	4.28	3.274	0.864
Coating	15.80	2.636	3.901	19.95	7.183	0.658

综上所述,虽然涂层的腐蚀电压略大于 TC4 合金的,但是从腐蚀电流密度和钝化电压来看,TC4 合金的耐蚀性明显优于涂层的,与文献[7]的研究结果不同。这主要是因为文献[7]采用激光熔覆 Ni 与 Ti 粉(质量比为 50:50,55:45,45:55),在 TC4 合金表面原位合成的涂层主要由 Ti、NiTi、Ni₃Ti 与 NiTi₂ 组成;但是,通过激光熔化沉积 NiCr 粉与 TC4 粉(质量比为 9:1)获得的涂层主要由 NiTi、Ni₃Ti、NiTi₂ 和 Ni₄Ti₃ 等组成,所以涂层的耐蚀性能不同。此外,制备的涂层内大量弥散分布着金属间化合物,在电化学腐蚀过程会直接阻碍在涂层表面形成均匀稳定的钝化膜。钝化膜的不均匀性会直接导致涂层对 Cl 离子的吸收程度不同,进而导致钝化膜表面形成双电层^[21]。另外,钝化膜中的氧离子也容易被溶液中的 Cl 离子所取代,从而在钝化膜表面发生点蚀^[7,22-23]。随着腐蚀的继续,点蚀坑不断扩大,导致在点蚀处形成微电流,使点蚀处 Cl 离子浓度进一步增加,因而钝化膜更加难以恢复^[24]。点蚀的形

成会直接破坏涂层钝化膜的钝化行为,使钝化膜从钝化状态转变为活跃状态。因此,均匀致密的钝化膜对直接与腐蚀溶液接触的涂层而言至关重要。正如经过电化学腐蚀之后,在涂层表面残留着许多密集的点蚀坑,如图 8(a)中的 A 所示;TC4 合金表面虽然也有轻微的点蚀坑,如图 8(b)中的 B 所示,但是数量很少。腐蚀后的显微形貌进一步说明涂层发生点蚀的程度大于 TC4 合金的,故在相同的腐蚀环境下,涂层的耐蚀性逊于 TC4 合金的。

4 结 论

通过激光熔化沉积 Ni-20Cr 和 TC4 混合粉末,成功原位合成了 NiTi 基涂层。研究表明,该涂层主要由 NiTi、NiTi₂、Ni₄Ti₃ 和 Ni₃Ti 等金属间化合物组成。NiTi 基金属间化合物涂层的显微硬度高达 800 HV,约为 TC4 合金的 2.3 倍。这主要是涂层内高硬度的金属间化合物形成的第二相强化,激光熔化沉积快速加热与快速冷却产生的细晶强

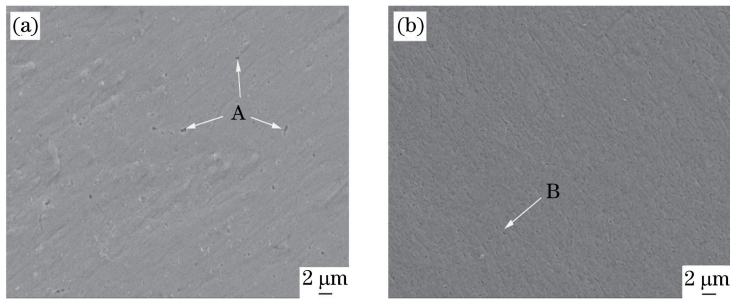


图 8 电化学腐蚀后的形貌图。(a) NiTi 基金属间化合物涂层;(b) TC4 合金

Fig. 8 Morphologies after electrochemical corrosion. (a) NiTi-based intermetallic compound coating; (b) TC4 alloy

化,以及 Al 与 Cr 过饱和固溶于 NiTi 基形成的固溶强化共同作用的结果。此外,在界面结合处,涂层与基材的结合强度较高。涂层的电化学耐腐蚀性能略逊于 TC4 合金的,这主要是因为涂层内大量弥散分布的金属间化合物,在电化学腐蚀过程中会生成不均匀的钝化膜,聚集不同浓度的 Cl 离子,导致涂层表面发生了大量的点蚀。

参 考 文 献

[1] He G, Eckert J, Dai Q L, *et al.* Nanostructured Ti-based multi-component alloys with potential for biomedical applications [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(28): 5115-5120.

[2] Long M, Rack H J. Titanium alloys in total joint replacement-A materials science perspective[J]. *Biomaterials*, 1998, 19(18): 1621-1639.

[3] Brewer W D, Keith B R, Wallace T A. Titanium alloys and processing for high speed aircraft[J]. *Materials Science & Engineering A*, 1998, 243(1/2): 299-304.

[4] Savalani M M, Ng C C, Li Q H, *et al.* *In situ* formation of titanium carbide using titanium and carbon-nanotube powders by laser cladding[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 3173-3177.

[5] Verdian M M, Raeissi K, Salehi M, *et al.* Characterization and corrosion behavior of NiTi-Ti₂Ni-Ni₃Ti multiphase intermetallics produced by vacuum sintering[J]. *Vacuum*, 2011, 86(1): 91-95.

[6] Li L Q, Wang J D, Wu C C, *et al.* Temperature field of molten pool and microstructure property in laser melting depositions of Ti-6Al-4V [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 0302009.
李俐群, 王建东, 吴潮潮, 等. Ti6Al4V 激光熔化沉积熔池温度场与微观组织特性[J]. *中国激光*, 2017, 44(3): 0302009.

[7] Mokgalaka M N, Popoola A P I, Pityana S L. *In situ* laser deposition of NiTi intermetallics for corrosion improvement of Ti-6Al-4V alloy[J].

Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3315-3322.

[8] Hu L F, Li J, Tao Y F, *et al.* Corrosion behaviors of TiNi/Ti₂Ni matrix coatings in the environment rich in Cl ions[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 311(2): 295-306.

[9] Gao F, Wang H M. Effect of TiNi in dry sliding wear of laser melt deposited Ti₂Ni/TiNi alloys [J]. *Materials Characterization*, 2008, 59(9): 1349-1354.

[10] Jin J, Wang H. Wear resistance of Ni-Ti alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1988, 24(1): 66-70.

[11] Zhou S F, Zeng X Y. Growth characteristics and mechanism of carbides precipitated in WC-Fe composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 505(2): 685-691.

[12] Zhou S F, Xiong Z, Dai X Q, *et al.* Microstructure and oxidation resistance of cryomilled NiCrAlY coating by laser induction hybrid rapid cladding [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258(12): 943-949.

[13] Zhou S F, Dai X Q, Xiong Z, *et al.* Functionally graded YSZ/NiCrAlY coating prepared by laser induction hybrid rapid cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(4): 0403004.
周圣丰, 戴晓琴, 熊征, 等. 激光感应复合快速熔覆功能梯度 YSZ/NiCrAlY 涂层的研究 [J]. *中国激光*, 2013, 40(4): 0403004.

[14] Zhou S F, Zeng X Y. Microstructure characteristics of Fe-based WC composite coatings prepared by laser induction hybrid rapid cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, 37(4): 1143-1146.
周圣丰, 曾晓雁. 激光感应复合快速熔覆 Fe 基 WC 涂层的显微组织特征 [J]. *中国激光*, 2010, 37(4): 1143-1146.

[15] Carvalho P A, Vilar R. Laser alloying of zinc with aluminum: Solidification structures [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1997, 91(3): 158-166.

[16] Okamoto H, Schlesinger M E, Mueller E M. *Metals handbook, alloy phase diagram* [M]. Geauga: ASM

- International, 1994.
- [17] Liu F, Mao Y, Lin X, *et al.* Microstructure and high temperature oxidation resistance of Ti-Ni gradient coating on TA2 titanium alloy fabricated by laser cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 83 (9): 140-147.
- [18] Bai Y, Gai X, Li S, *et al.* Improved corrosion behaviour of electron beam melted Ti-6Al-4V alloy in phosphate buffered saline[J]. *Corrosion Science*, 2017, 123 (7): 289-296.
- [19] Zaveri N, Mahapatra M, Deceuster A, *et al.* Corrosion resistance of pulsed laser-treated Ti-6Al-4V implant in simulated biofluids [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(15): 5022-5032.
- [20] Handzlik P, Fitzner K. Corrosion resistance of Ti and Ti-Pd alloy in phosphate buffered saline solutions with and without H₂O₂ addition[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23 (3): 866-875.
- [21] Qin F X, Zhang H F, Chen P, *et al.* Corrosion behavior of bulk amorphous Zr55Al10Cu30 Ni_{5-x} Pd_x alloys[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(7/8): 1246-1250.
- [22] Guilemany J M, Cinca N, Dosta S, *et al.* Corrosion behaviour of thermal sprayed nitinol coatings[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 171-180.
- [23] Rahna N B, Kalarivalappil V, Nageri M, *et al.* Stability studies of PbS sensitised TiO₂, nanotube arrays for visible light photocatalytic applications by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, 42(3): 303-310.
- [24] Verdian M M, Raeissi K, Salehi M. Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 1052-1059.