

## 激光重熔/电化学沉积交互处理铜涂层的微观组织及机理研究

熊庭超<sup>1,2,3</sup>, 殷延益<sup>1,2,3</sup>, 陆丹华<sup>1,2,3</sup>, 吴国龙<sup>1,2,3\*</sup>, 王晔<sup>1,2,3</sup>, 姚建华<sup>1,2,3</sup><sup>1</sup>浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023;<sup>2</sup>浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023;<sup>3</sup>高端激光制造装备省部共建协同创新中心, 浙江 杭州 310023

**摘要** 为解决钛合金上直接电沉积铜沉积质量和结合力差的问题,本团队采用激光重熔/电化学沉积交互进行的方法在 TC4 合金上制备铜涂层,并采用光学显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、自动划痕仪等分析了铜涂层的表面形貌、截面元素组成、截面厚度、物相、结合力、导电性和抗高温氧化性能。通过激光重熔获得了含有 CuTi、Cu<sub>2</sub>Ti、Cu<sub>4</sub>Ti 等金属间化合物的复合涂层,这使得沉积表面获得更多的活性位点,进而提高了沉积速率与沉积质量。实验结果显示:相比于传统的电沉积,激光重熔/电化学沉积交互处理可使重熔层表面的电极响应速率提高约 44%,沉积层表面的孔隙明显减少,晶粒间结合更紧密;激光重熔/电化学沉积交互处理能显著提高钛合金表面铜沉积层的沉积质量、抗高温氧化性能以及涂层与基体间的结合力。

**关键词** 激光技术; 激光重熔; 电化学沉积; 钛合金; 结合力; 沉积机制

中图分类号 TG178 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220615

## 1 引言

直接电镀陶瓷基板<sup>[1]</sup>(DPC)是一种使用较为广泛的 LED 陶瓷基板生产工艺,该工艺可以准确控制所需铜层的厚度,具有较高的线路精度<sup>[2-3]</sup>。采用该工艺生产的陶瓷基板相比于传统工艺生产的陶瓷基板具有更优异的散热性能<sup>[4]</sup>。DPC 的完整生产路线为:先在真空条件下于陶瓷基板表面磁控溅射一层种子层,再通过光刻显影制备所需的线路,之后通过电沉积工艺增厚线路<sup>[5]</sup>。陶瓷基板表面的种子层常用具有一定黏附性的钛金属制备。在钛上直接电沉积铜需要复杂的前处理,而且沉积质量较差,因此,在钛表面直接电沉积铜可以减少 DPC 生产过程中部分高成本设备的应用并简化制造工艺。

目前所采用的钛上直接电沉积铜工艺依赖于复杂的前处理。Li 等<sup>[6]</sup>、Bouzakis 等<sup>[7]</sup>采用喷砂前处理方法提高了涂层与基板间的结合力,但这会在一定程度上导致工件中的应力增大,而且经喷砂处理的基材表面粗糙,不适合用于生产对精度要求比较高的工件。刘玉敏等<sup>[8]</sup>、袁永超等<sup>[9]</sup>采用化学前处理方法——硝酸-氢氟酸腐蚀法,去除了基体表面的氧化膜并提高了基体的表面粗糙度,但所制备的铜层表面有较多孔洞和

裂纹,沉积层晶粒大小不一,沉积层不平整,与基体间的结合也不紧密,沉积效果较差,而且强腐蚀性酸会对操作人员身体健康及环境造成危害<sup>[10-11]</sup>。梁银<sup>[12]</sup>、付银辉等<sup>[13]</sup>通过预镀镍-电镀铜-热处理方法在钛合金表面制备了铜沉积层,但该方法对热处理温度与时间都有较高要求,否则会导致涂层与基体结合不佳,甚至产生界面开裂。

激光技术作为一种简单且易操作的绿色制造技术,在涂覆领域常被用作前处理工艺<sup>[14]</sup>或对涂层进行再处理,以简化沉积工艺,减少环境污染,降低对操作人员身体的危害,改善沉积质量和提高涂层性能。其中的激光重熔技术<sup>[15-17]</sup>是常见的再处理工艺,该技术是将激光技术与热处理工艺相结合的激光表面强化技术,即:利用高能量激光束辐照镀层,通过镀层的迅速熔化、扩展和凝固,在基体表面形成与基体呈冶金结合的无气孔、裂纹等缺陷的高性能合金层。纯铜具有优良的导电、导热性,但同时存在着强度和硬度低、抗高温氧化性能差等问题,这使得其寿命在服役过程中大大缩短。钛铜合金相对于纯铜来说,强度和抗氧化性能均得到了一定提高,这对于纯铜材料的开发应用具有重要意义<sup>[18-20]</sup>。激光重熔技术能显著改善材料的表面性能,增多材料表面的活性位点,为后续的电沉积提供条件;同

收稿日期: 2022-03-01; 修回日期: 2022-04-28; 录用日期: 2022-05-26; 网络首发日期: 2022-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(51975533, U2130122)、浙江省基础公益研究计划项目(LGJ22E050002)

通信作者: \*glwu@zjut.edu.cn

时,激光重熔可以提高材料的耐磨性和耐蚀性,并且可以保证沉积层与基体实现冶金结合。王东生等<sup>[21]</sup>、安国升等<sup>[22]</sup>研究了激光重熔对涂层组织与性能的影响,结果显示:经过激光重熔后,涂层的晶粒尺寸明显减小,涂层的致密度提高,涂层与基体的结合由机械结合变为冶金结合,因此其性能明显优于未经激光重熔的涂层。所查资料显示,目前鲜见采用激光重熔/电化学沉积交互处理方法对涂层进行处理的公开报道。

本团队采用激光重熔/电化学沉积交互进行的方法实现了钛铜合金层的制备以及铜层的增厚,对交互处理所得涂层的微观形貌、截面元素及截面厚度、复合重熔层的物相等进行研究,并将其与传统电沉积(采用化学前处理工艺)试样进行对比分析,探讨了激光重熔/电化学沉积交互作用对复合涂层导电性能、抗高温氧化性能及其与基体结合力的影响。激光重熔/电化学沉积交互方法解决了传统电沉积存在的沉积极限问题,并为进一

步实现精密增材制造提供了一种可行方案。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 实验材料

实验采用的阳极材料为纯铜块,其尺寸为 20 mm×15 mm×5 mm。用金相砂纸将其表面打磨至平整光滑,然后进行除油、清洗,最后烘干备用。

实验采用的阴极材料为 Ti-6Al-4V (TC4) 钛合金。将厚度为 5 mm 的 TC4 切成直径为 14 mm 的圆块,然后相继用 240#、400#、800#、1200# 金相砂纸将其表面打磨光亮,之后用 99% 乙醇溶液超声清洗 15 min,再用去离子水冲洗,最后烘干备用。

### 2.2 激光重熔/电化学交互沉积方法

如图 1 所示,激光重熔/电化学沉积交互处理工艺主要包括沉积前对 TC4 基体的激光熔凝处理以及沉积后对铜沉积层的激光重熔处理。具体实验步骤如下:

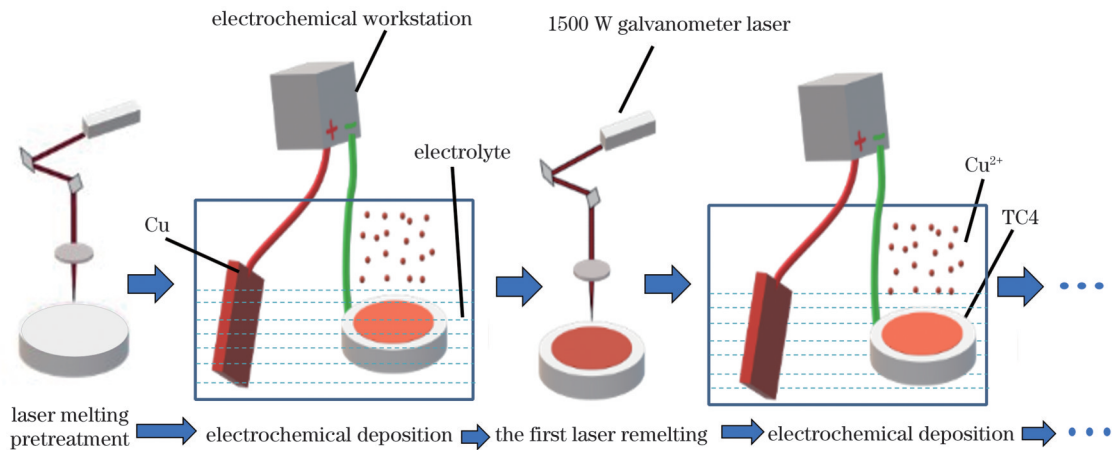


图 1 激光重熔/电化学沉积交互实验流程图

Fig. 1 Flowchart of laser remelting/electrochemical deposition interaction experiment

1) 激光熔凝处理。对打磨清洗好的钛合金基体表面进行激光熔凝处理,使基材表面发生相变,细化基体组织。激光熔凝在惰性气氛保护下进行,工艺参数如表 1 所示,扫描策略为往复扫描。

2) 电沉积。将激光熔凝处理后的基体试样与电化学工作站的工作电极相连,辅助电极与参比电极连接铜块,将试样和铜块放入电沉积液中进行电沉积,在试样表面获得铜沉积层。电沉积的沉积电流为 0.07 A,

时间为 10 min。电沉积完成后,用去离子水冲洗沉积层,之后烘干备用。

3) 激光重熔处理。对电沉积得到的铜沉积层进行激光重熔处理。激光重熔在惰性气氛保护下进行,工艺参数如表 1 所示,扫描策略为往复扫描。

4) 重复步骤 2)、3) 两次。激光熔凝处理及激光重熔采用的激光器均是额定功率为 1500 W、波长为 1070 nm、焦点处光斑直径为 200 μm 的振镜式激光器。

表 1 激光熔凝处理及重熔工艺参数

Table 1 Process parameters of laser melting treatment and laser remelting

Process	Light spot diameter / μm	Power/W	Scan speed/(mm·s <sup>-1</sup> )	Line spacing/mm
Laser melting treatment	200	500	300	0.05
Laser remelting	200	500	300	0.04

电化学沉积实验装置如图 2 所示。电化学工作站为电沉积实验提供电源,通过计算机控制电化学工作站及设置电沉积参数。将打磨清洗好的纯铜块(阳极)与电化学工作站的辅助电极和参比电极相连,将经过

预处理的 TC4 试样放入夹具中并与工作电极相连。实验时,TC4 试样固定于电解池中。实验过程中,用恒温磁力搅拌器带动磁石转子转动,使沉积液保持均匀,并将溶液温度控制在 40 °C。电沉积结束后,将试

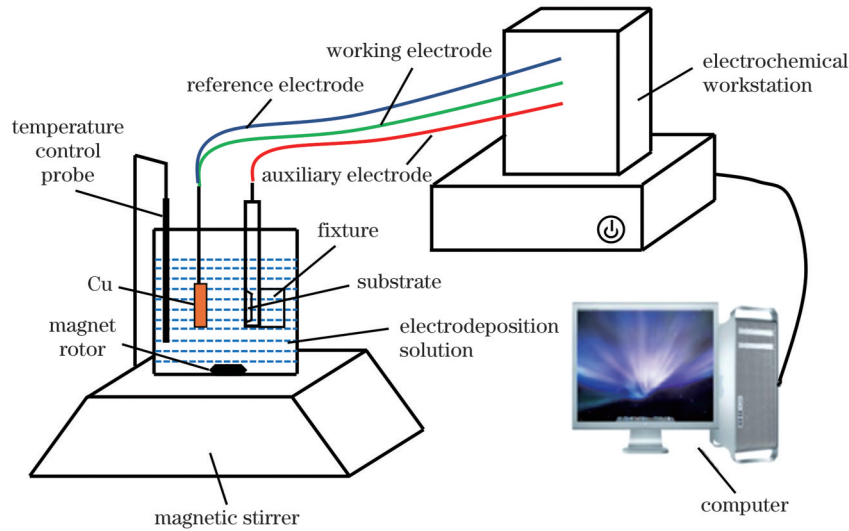


图 2 电化学沉积装置示意图

Fig. 2 Schematic of electrochemical deposition device

样取出,用去离子水冲洗后烘干。本实验采用的电沉积溶液的成分及其含量如表 2 所示。

表 2 电沉积溶液的成分及含量

Table 2 Composition and content of electrodeposition solution

Ingredient	Content
Volume of deionized water / mL	200
Mass of $\text{CuSO}_4$ / g	45
Volume of $\text{H}_2\text{SO}_4$ / mL	13

### 2.3 组织分析及性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM, Sigma HV-01-043)对交互处理所得复合重熔层及铜层表面、截面的微观形貌进行表征分析,并用与扫描电镜相连的 X 射线能谱仪(EDS)对复合重熔层截面的元素分布进行分析;用光学显微镜(OM, Axio Imager A2m)观察并测量复合重熔层及铜层截面的宏观形貌及厚度。

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 Xpert Pro X 射线衍射仪(XRD)对交互处理所得复合重熔层进行物相分析, XRD 测试时选用铜靶,电流为 40 mA,电压为 40 kV,步长为  $0.02^\circ$ ,测试角度范围为  $5^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ 。采用 Jade 6 软件对测试结果进行分析。

采用涂层附着力自动划痕仪(WS-2005)对交互处理所得复合重熔层及铜层进行结合力测试,划痕仪所施加的载荷为渐进载荷,并采用线性加载方式。该实验采用的载荷低于 70 N,根据划痕仪参数选取规格,测试时加载速度的大小应与加载载荷的大小相同;当载荷为 10~40 N 时,划痕长度选取 3 mm;当载荷为 50~70 N,划痕长度选取 4 mm。划痕之间间隔 2~3 mm。

## 3 分析与讨论

### 3.1 表面形貌分析

图 3 为激光熔凝前处理后基体表面及激光重熔处

理后沉积层表面的 SEM 形貌图。从图中可以看出,激光熔凝后基体表面生成了组织均匀的熔凝层。熔凝层削弱了沉积初期铜原子的择优生长,增加了原子随机取向的结晶过程,表面的微结构使基体与铜层之间产生机械互锁。激光重熔后的沉积层表面受激光作用,形态发生改变,铜层受热熔化凝固后表面粗糙度增加。从局部放大图中可以看出,激光重熔后的沉积层表面形成了细小的纳米铜颗粒,纳米颗粒的生成增大了后续电化学沉积过程中沉积材料与重熔层表面的接触面积,为后续增强沉积层的层间结合提供了可能性。基体的形貌会影响后续沉积层的生长,从而进一步解释了在重熔层表面通过电化学沉积获得的沉积层晶粒呈现出近似重熔层结构生长趋势的原因。微纳米结构的组织使沉积层表面晶粒细化,晶界处的缝隙减小,沉积层与基体结合紧密,提高了沉积质量。

图 4~6 分别为激光重熔/电化学沉积交互处理与传统电沉积工艺下沉积层表面的 SEM 形貌、粒径分布区间及表面粗糙度。从表面形貌及粗糙度可以看出,沉积 30 min 后,传统电沉积得到的沉积层的表面粗糙度  $R_a$  为  $2.352 \mu\text{m}$ ,沉积层表面有明显的孔洞、团聚等缺陷,沉积层较为疏松,且部分结晶体表面产生了微裂纹,如图 4(d) 所示。交互处理所得沉积层晶粒间结合得较为紧密,表面无明显的孔洞、团聚等缺陷,表面粗糙度有较明显的降低,  $R_a$  为  $1.806 \mu\text{m}$ 。从粒径的分布区间可以看出,传统电沉积得到的沉积层晶粒尺寸主要分布在  $2.8 \sim 6.4 \mu\text{m}$  之间,而交互处理所得沉积层晶粒尺寸主要分布在  $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$  之间,晶粒得以细化。从粒径的拟合曲线可以看到,交互处理较传统电沉积所得沉积层晶粒的变化趋势更为平缓。由此可知,激光重熔/电化学沉积交互处理可使沉积层表面的孔洞等缺陷明显减少,晶粒间结合得更加紧密,沉积层更为致密且更为平整。



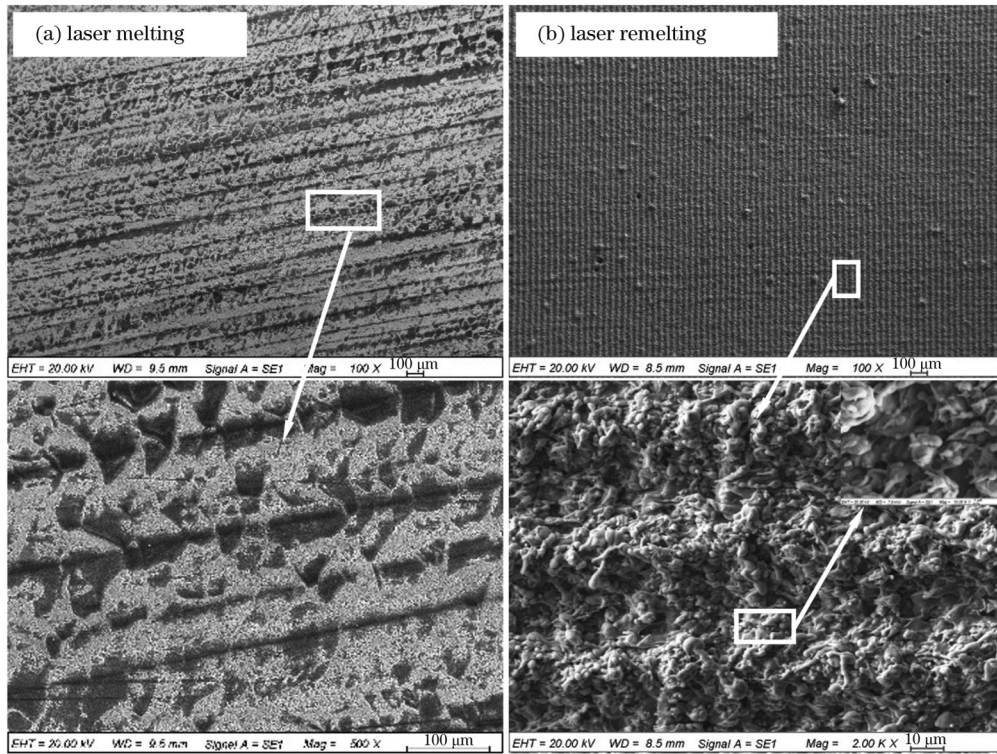


图3 激光处理后表面的SEM形貌。(a)激光熔凝前处理后;(b)激光重熔后

Fig. 3 SEM morphologies of surface after laser treatment. (a) After laser melting pretreatment; (b) after laser remelting

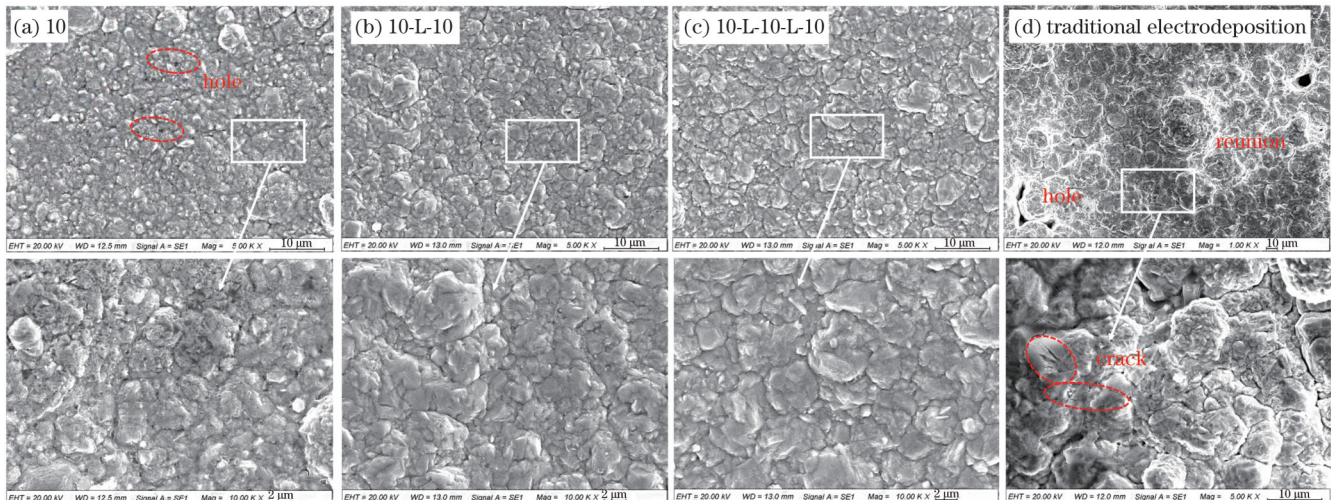


图4 激光重熔/电化学沉积交互处理与传统电沉积工艺下沉积层表面的SEM形貌图,图中的“10”表示电沉积10 min,“L”表示激光重熔。(a)激光熔凝前处理后,电沉积10 min;(b)第一次激光重熔处理后,再电沉积10 min;(c)第二次激光重熔处理后,再电沉积10 min;(d)传统电沉积30 min

Fig. 4 SEM morphologies of deposited layer surface under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment and conventional electrodeposition process, where the “10” in the figure represents electrodeposition for 10 min and the letter “L” represents laser remelting. (a) Electrodeposition 10 min after laser melting pretreatment; (b) electrodeposition 10 min after the first laser remelting treatment; (c) electrodeposition 10 min after the second laser remelting treatment; (d) conventional electrodeposition for 30 min

### 3.2 截面元素及厚度分析

图7为激光重熔/电化学沉积交互处理下截面的元素分布。激光重熔使得沉积层与基体之间产生了一个新的界面,由线扫描结果可知该界面是一层由钛、铜元素共存的复合重熔层。这表明激光重熔使得表层沉

积的铜与基体钛原子之间发生了一定程度的相互扩散。从第一次重熔得到的复合重熔层(b区域线扫描结果)可以看出此时钛元素是复合重熔层中的主导元素,铜元素所占比例较少;随着沉积次数增加,后续重熔所得复合重熔层中的铜元素含量上升。



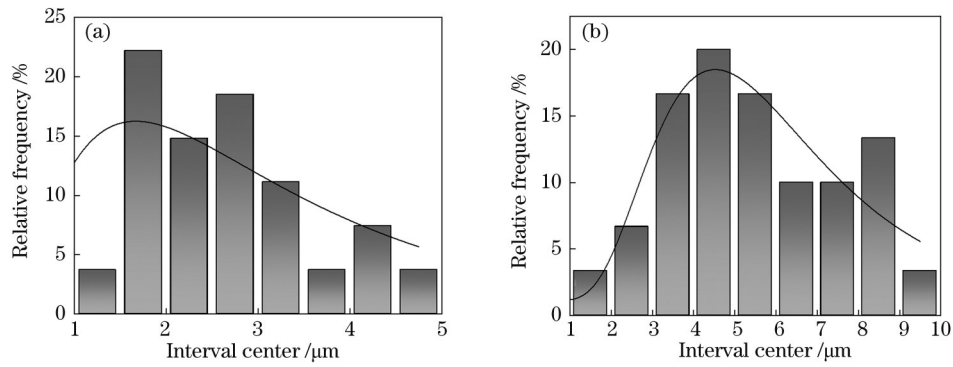


图 5 激光重熔/电化学沉积交互处理与传统电沉积工艺下沉积层粒径尺度的分布区间。(a)交互处理;(b)传统电沉积  
Fig. 5 Distribution interval of particle size scale of deposited layer under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment and conventional electrodeposition process. (a) Interactive treatment; (b) conventional electrodeposition

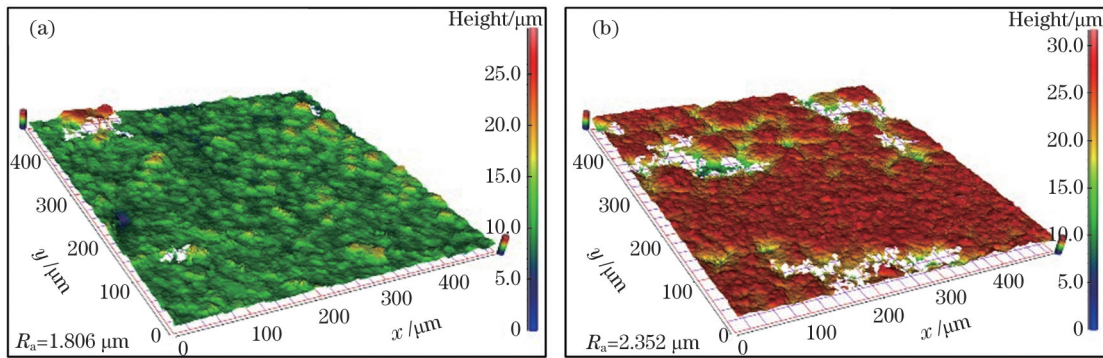


图 6 激光重熔/电化学沉积交互处理与传统电沉积工艺下沉积层的表面粗糙度。(a)交互处理;(b)传统电沉积  
Fig. 6 Surface roughness of deposited layer under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment and conventional electrodeposition process. (a) Interactive treatment; (b) conventional electrodeposition

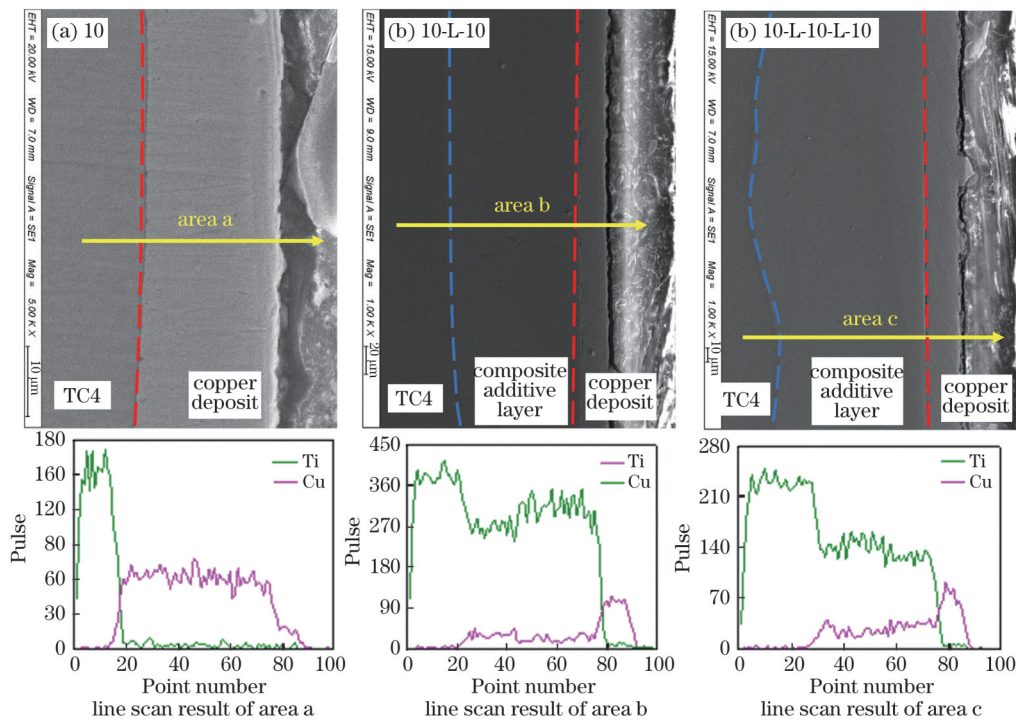


图 7 激光重熔/电化学沉积交互处理下载面的元素分布。(a)激光熔凝前处理后,电沉积 10 min;(b)第一次激光重熔处理后,再电沉积 10 min;(c)第二次激光重熔处理后,再电沉积 10 min

Fig. 7 Element distribution of cross-section under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment. (a) Electrodeposition 10 min after laser melting pretreatment; (b) electrodeposition 10 min after the first laser remelting treatment; (c) electrodeposition 10 min after the second laser remelting treatment

图 8 为激光重熔/电化学沉积交互处理与传统电沉积工艺下沉积层的截面厚度。电沉积 10 min 时, 所得铜层厚度为  $19.95 \mu\text{m}$ ; 之后对铜层进行激光重熔处理, 得到了厚度为  $98.84 \mu\text{m}$  的钛/铜复合重熔层; 第二次电沉积 (10 min) 在第一次激光重熔所得复合重熔层上新增了厚度为  $21.75 \mu\text{m}$  的铜层, 所得复合涂层 (第一次复合重熔层 + 第二次电沉积铜层) 的总厚度为  $120.59 \mu\text{m}$ 。重复上述步骤, 第二次激光重熔处理使第二次电沉积所得铜层与第一次重熔所得复合重熔层重熔, 钛、铜元素相互扩散, 组织发生重构, 形成新的钛/铜复合重熔层, 厚度为  $119.52 \mu\text{m}$ ; 第三次沉积在这基础上新增厚度为  $25.84 \mu\text{m}$  的铜层 (沉积时间 10 min), 所得复合涂层总厚度为  $145.36 \mu\text{m}$ 。在经激

光重熔后得到的钛/铜复合重熔层表面继续电沉积铜, 对铜沉积层的生长具有一定的增益效果, 每次所得的铜层厚度都有所增加, 说明复合重熔层较基体增大了铜在其表面的沉积效率。累计沉积相同的时间, 激光重熔/电化学沉积交互处理得到的复合涂层厚度 (钛/铜复合重熔层 + 铜沉积层) 整体上要比传统电沉积所得沉积层厚度有明显的提升, 几乎达到了传统电沉积试样沉积层厚度的两倍。传统电沉积所得沉积层与基体的结合处留有较大空隙, 如图 8(d) 所示, 说明所得沉积层疏松多孔, 铜层与基体的结合性能较差, 沉积质量不佳。交互处理工艺下所得铜沉积层质量得到了很大程度的提升, 沉积层更为致密, 且沉积层与基体的结合也更为牢固。

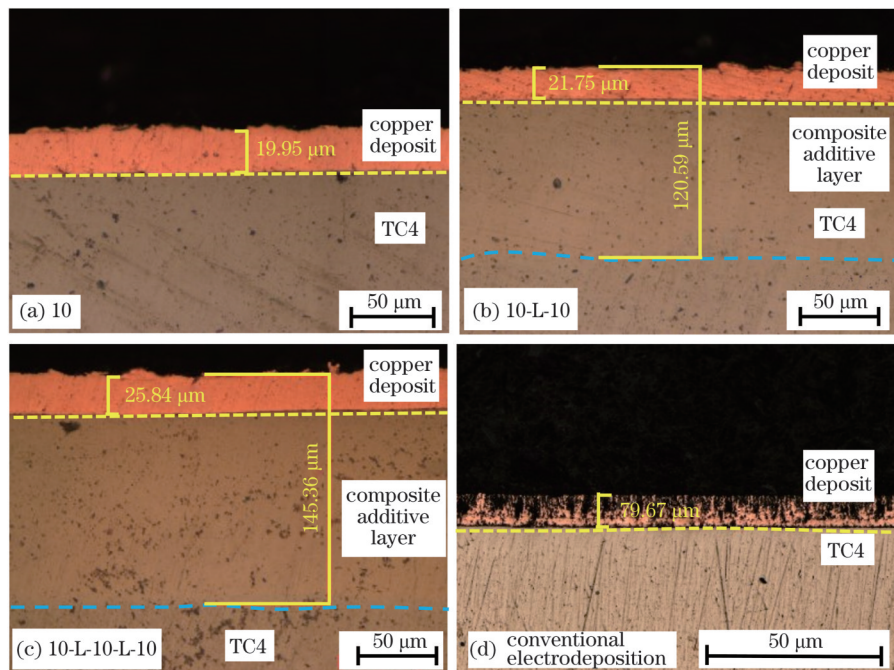


图 8 激光重熔/电化学沉积交互处理与传统电沉积工艺下沉积层的截面厚度。(a) 激光熔凝前处理后, 电沉积 10 min; (b) 第一次激光重熔处理后, 再电沉积 10 min; (c) 第二次激光重熔处理后, 再电沉积 10 min; (d) 传统电沉积 30 min

Fig. 8 Section thickness of deposited layer under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment and traditional electrodeposition process. (a) Electrodeposition 10 min after laser melting pretreatment; (b) electrodeposition 10 min after the first laser remelting treatment; (c) electrodeposition 10 min after the second laser remelting treatment; (d) conventional electrodeposition for 30 min

### 3.3 XRD 物相分析

为了探究钛/铜复合重熔层的物相组成, 对激光重熔后所得的钛/铜复合重熔层进行 XRD 物相分析, 分析结果如图 9 所示。

钛铜金属间化合物  $\text{Cu}_x\text{Ti}_y$ <sup>[23]</sup> 有多种形式。由 XRD 测试结果可以看出激光重熔后的钛/铜复合重熔层的物相主要以金属间化合物  $\text{CuTi}$ 、 $\text{CuTi}_2$  和  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  等相的形式存在。从第二次重熔后钛/铜复合重熔层的 XRD 衍射峰可以看出  $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$  和铜的含量有所增多,  $\text{CuTi}$  的含量有所减少, 这说明钛/铜复合重熔层中铜元素的含量随着交互次数的增加而

增多。在激光第二次重熔铜沉积层过程中, 温度达到了  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  以上, 超过了钛/铜金属间化合物的熔点, 因此, 第一次激光重熔所得的钛/铜金属间化合物会再次发生一定程度的重熔, 导致部分区域的组织发生重构<sup>[24]</sup>, 同时使  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  和铜含量增多。  $\text{CuTi}$  ( $553 \text{ } h\nu$ ) 相具有高脆性, 重复激光重熔工艺降低了  $\text{CuTi}$  在复合重熔层中的含量, 使得  $\text{CuTi}_2$  ( $442 \text{ } h\nu$ ) 和  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  ( $504 \text{ } h\nu$ )<sup>[25]</sup> 含量有所增加, 这些变化对复合重熔层的性能具有一定的优化作用。

### 3.4 结合力分析

为了探究激光重熔/电化学沉积交互处理过程中



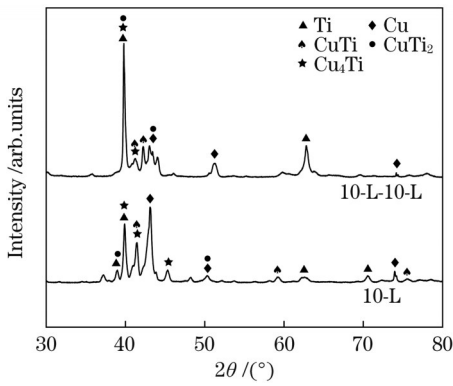


图9 激光重熔/电化学沉积交互处理下复合重熔层(激光重熔后得到的钛/铜复合涂层)的XRD物相分析

Fig. 9 XRD phase analysis of composite remelting layer (Ti/Cu composite coating by laser remelting) under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment

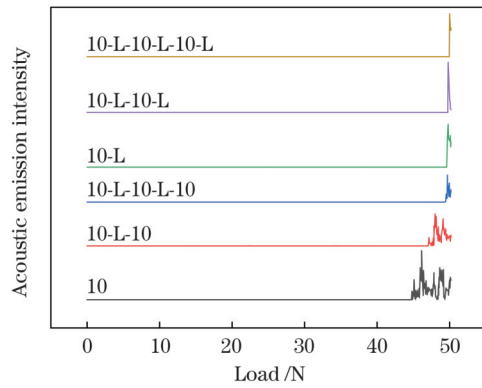


图10 不同激光重熔/电化学沉积交互处理次数下沉积层及复合重熔层的声发射图谱

Fig. 10 Acoustic emission spectra of deposited layer and composite remelting layer under different laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment times

涂层与基体结合力的变化,采用自动划痕仪对沉积层和激光重熔后的复合重熔层进行结合力测试。图10所示为50 N载荷下不同激光重熔/电沉积交互处理次数下复合重熔层的声发射图谱。当施加的载荷为44.8 N时,交互沉积10 min所得沉积层划痕的反射波出现大幅度波动,说明在此载荷下沉积层表面出现剥落。随着交互沉积时间增加,临界载荷增大,当交互沉积30 min时,临界载荷可达49.35 N。此外,激光重熔得到的复合重熔层的临界载荷均保持在50 N左右,说明涂层与基体具有较高的结合强度。表3列出了各试样涂层的临界载荷。

次数下电沉积所得铜沉积层在50 N载荷作用下所得划痕的SEM形貌图。由交互处理所得的第一层铜沉积层的划痕形貌[如图11(a)所示]以及表3可以发现,当施加的载荷为44.80 N时,达到了沉积层与基体结合的极限值,铜层在划痕中后部与基体脱落,露出部分钛基体。对交互处理所得第二层铜沉积层施以相同的载荷,结果显示,当施加的载荷为47.15 N时,划痕沟道内出现了裂纹,如图11(b)所示。在相同的载荷下,交互处理所得第三层铜层划痕沟道内无裂纹,且铜层保持得较为完整,未出现破损,涂层与基体结合良好。当载荷达到49.35 N时,划痕沟道出现了小面积脱落,划痕形貌整体上保持得较为完整。

图11分别为不同激光重熔/电化学沉积交互处理

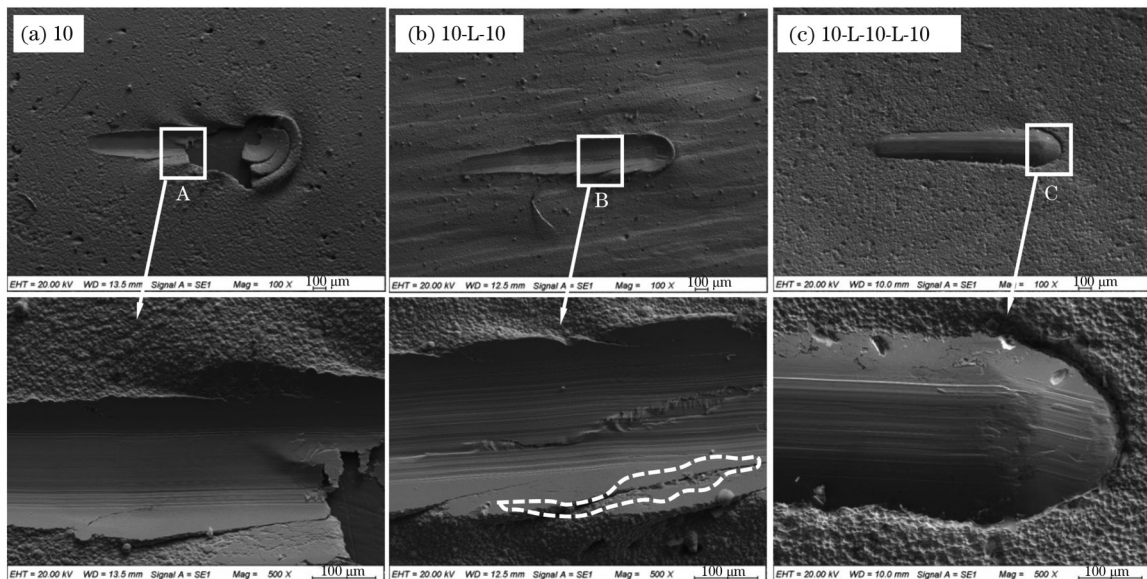


图11 激光重熔/电化学沉积交互处理下沉积层划痕的SEM形貌。(a)激光熔凝前处理后,电沉积10 min;(b)第一次激光重熔处理后,再电沉积10 min;(c)第二次激光重熔处理后,再电沉积10 min

Fig. 11 SEM morphologies of scratches of deposited layer under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment. (a) Electrodeposition 10 min after laser melting pretreatment; (b) electrodeposition 10 min after the first laser remelting treatment; (c) electrodeposition 10 min after the second laser remelting treatment

表 3 不同激光重熔/电化学沉积交互处理次数下沉积层及复合重熔层的临界载荷

Table 3 Critical load of deposited layer and composite remelting layer under different laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment times

Sample	Critical load /N
10	44.80
10-L-10	47.15
10-L-10-L-10	49.35
10-L	49.60
10-L-10-L	49.80
10-L-10-L-10-L	49.95

图 12 分别为不同激光重熔/电化学沉积交互处理次数下激光重熔后所得复合重熔层在 50 N 载荷作用下所得划痕的 SEM 形貌图。可以看出,复合重熔层与基体整体上表现出了良好的结合性能,在 50 N 载荷作用下,划痕深度整体较沉积层浅,划痕沟道光滑无裂纹,而且较为平整,即使在载荷最大处也未出现开裂或

脱落现象。

### 3.5 抗高温氧化性能分析

在激光重熔钛合金表面电沉积制备铜沉积层时,钛、铜经重熔扩散会在基材表面形成一层铜钛合金层。该合金层中除了原有的钛、铜元素外,还形成了 CuTi、CuTi<sub>2</sub>、Cu<sub>4</sub>Ti 等钛/铜金属间化合物。为了探究所形成的金属间化合物对所得复合重熔层高温抗氧化能力的影响,分别对交互处理所得电沉积试样以及在传统电沉积方式下沉积相同时间所得的沉积层试样进行抗高温氧化性能对比测试。采用高温箱式炉在大气环境下加热,测试温度为 600 °C,氧化时间共计为 25 h。氧化动力学曲线通过一定时间间隔(5 h)周期性测定各沉积试样的增重来标定,采用 Sartorius 电子天平称重。

在一定时间间隔下各试样的氧化增重如图 13 所示。由于随着交互处理次数增加,沉积的铜含量也逐渐增加,因此其氧化增重也有随之增大的趋势。通过对比两组试样(试样 10 和试样 10-L 以及试样 10-L-10 和试样 10-L-10-L)可以看出,在交互处理过程中累计电沉积相同时间,重熔后的复合重熔层表现出了较未重熔铜沉积层更好的抗高温氧化性能。此外,对比试

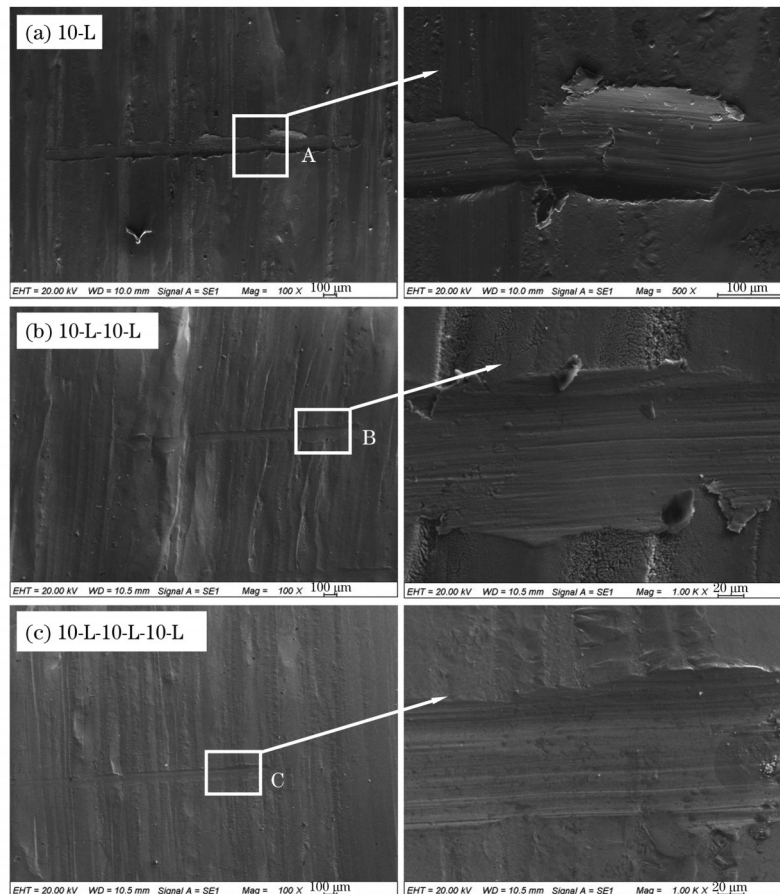


图 12 激光重熔/电化学沉积交互处理下复合重熔层划痕的 SEM 形貌。(a) 沉积 10 min 后,第一次激光重熔处理;(b) 沉积 20 min 后,第二次激光重熔处理;(c) 沉积 30 min 后,第三次激光重熔处理

Fig. 12 SEM morphologies of scratch of composite remelting layer obtained by laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment. (a) The first laser remelting treatment after electrodeposition 10 min; (b) the second laser remelting treatment after electrodeposition 20 min; (c) the third laser remelting treatment after electrodeposition 30 min



样 10-L-10 和试样 20 的氧化增重可知,在相同的电沉积时间下,传统电沉积所得样品要比交互处理所得样品的氧化程度大得多。换言之,交互处理所得样品的氧化增重相对较低,说明其具有较好的抗高温氧化性能。上述现象的产生主要是由于激光重熔增大了重熔层中金属间化合物的含量,使其抗氧化性能有所提升。

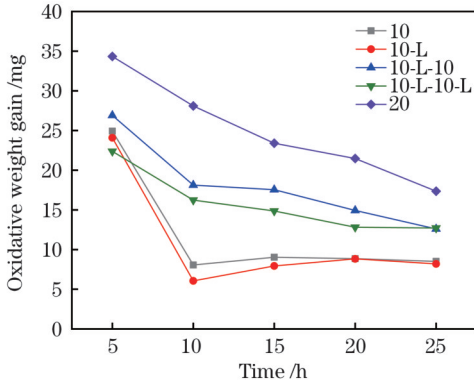


图 13 交互沉积试样与传统电沉积试样在 600 °C 下的氧化增重  
Fig. 13 Oxidative weight gain of interaction-deposited samples and conventional electrodeposition samples at 600 °C

### 3.6 导电性能分析

为了探究传统电沉积与交互处理所得涂层导电性能的变化,采用四探针法对传统电沉积所得铜层试样(试样 30)、交互处理所得复合涂层试样(试样 10-L-10-L-10)、复合重熔层试样(试样 10-L-10-L-10-L)的电阻率进行测试,测试结果如图 14 所示。由图 14 可知,传统电沉积所得铜层试样的电阻率为  $4.697 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ,复合涂层试样和复合重熔层试样的电阻率分别为  $7.047 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  和  $7.209 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 。复合涂层及复合重熔层试样的导电性较传统电沉积所得铜层试样略有降低,其原因可能是交互处理所得复合重熔层由于激光重熔作用而发生了钛铜元素的相互扩散,生成了

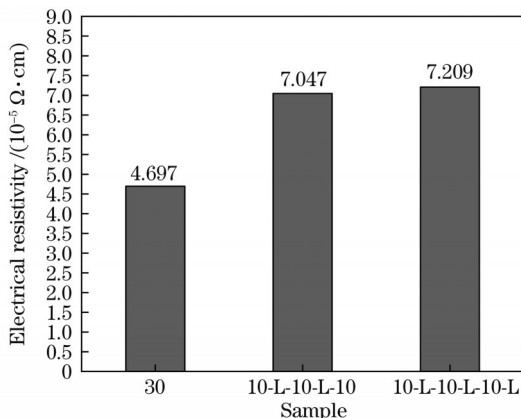


图 14 激光重熔/电化学沉积交互处理与传统电沉积工艺下涂层试样的电阻率

Fig. 14 Electrical resistivity of coating samples under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment and conventional electrodeposition process

CuTi、CuTi<sub>2</sub>和 Cu<sub>4</sub>Ti 等钛铜金属间化合物,从而导致复合重熔层的导电性略有降低。复合涂层是复合重熔层与铜层的组合层,且铜层由于沉积时间短而厚度较薄,所以复合涂层的导电性也略有降低。但由截面元素及 XRD 分析可知,随着沉积次数增加,后续交互处理所得复合涂层和复合重熔层中的钛元素会逐渐降低,铜元素含量逐渐增加,因此复合涂层和复合重熔层的导电性会随之提高。

### 3.7 沉积过程电位及机制分析

为了探究激光重熔/电沉积交互处理过程中重熔表面对后续铜沉积电化学行为的影响,通过恒流极化测试观察每次激光重熔后电沉积铜过程中电极的稳定情况,所得的计时电位曲线如图 15 所示。从图 15 中可以看出,重熔表面在电沉积铜过程中电极电位变化(图中 O-A'-B'-C' 和 O-A''-B''-C'' 曲线)的整体趋势与激光熔凝前处理基材表面电沉积铜的电位变化情况(图中 O-A-B-C 曲线)大致相同,都由沉积开始时的一个快速充放电过程<sup>[26-27]</sup>(对应于图中的 O-A、O-A'、O-A'' 段)、双电层影响引起的电极电位变化(图中 A-B、A'-B'、A''-B'' 段)及电极电位最终趋于稳定(图中 B-C、B'-C'、B''-C'' 段)三个阶段构成。恒电流电位曲线在第二阶段存在波动,这主要是由阴极表面各点的平衡电势发生改变引起的。在极化电流作用下,阴极表面在达到析出电位后不断发生金属离子还原与晶核生成,但随着电沉积时间的延长,其电位整体趋于稳定的平衡状态。电极响应速度主要与电荷转移速率以及最初在阴极表面上获得的活性位点有关。激光熔凝处理后的钛合金表面的电极响应在 45 s 左右趋于平稳。相比之下,重熔基材表面的电极响应更为迅速,在 20 s 左右便趋于平稳,电极响应速率相较于传统电沉积基材表面提高了约 44%。而且,随着重熔次数增加,电极响应及电位变化基本趋于一致。这也说明通过激光重

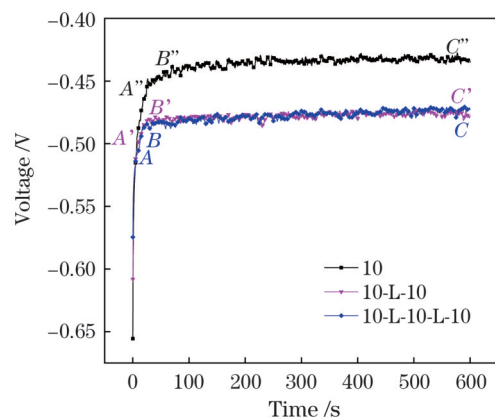


图 15 激光重熔/电沉积交互处理下电沉积铜过程的计时电位曲线

Fig. 15 Timing potential curves of copper electrodeposition process under laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment

熔得到的复合重熔层在一定程度上改善了材料表面的电化学活性,从而提高了表面发生电化学反应的速率,并且交互次数的增加不会对重熔层的电化学性能产生影响。

从图 15 中还可以看出,交互处理工艺下三次电沉积过程所达到的稳定恒电流电位分别为  $-0.4463\text{ V}$  (激光熔凝前处理)、 $-0.4846\text{ V}$  (经一次激光重熔)和  $-0.4863\text{ V}$  (经两次激光重熔)。相比于电沉积在激光熔凝前处理试样表面所达到的恒电流电位,交互处理所得的沉积复合重熔层的电位在电沉积过程中负移了约  $40\text{ mV}$ ,恒电流电位越负,阴极极化作用越强,越有利于电沉积获得致密的金属沉积层,且沉积表面也更为平整。该结果与扫描电镜下观察到的沉积表面形貌一致。

图 16 所示为激光重熔/电化学沉积交互处理过程

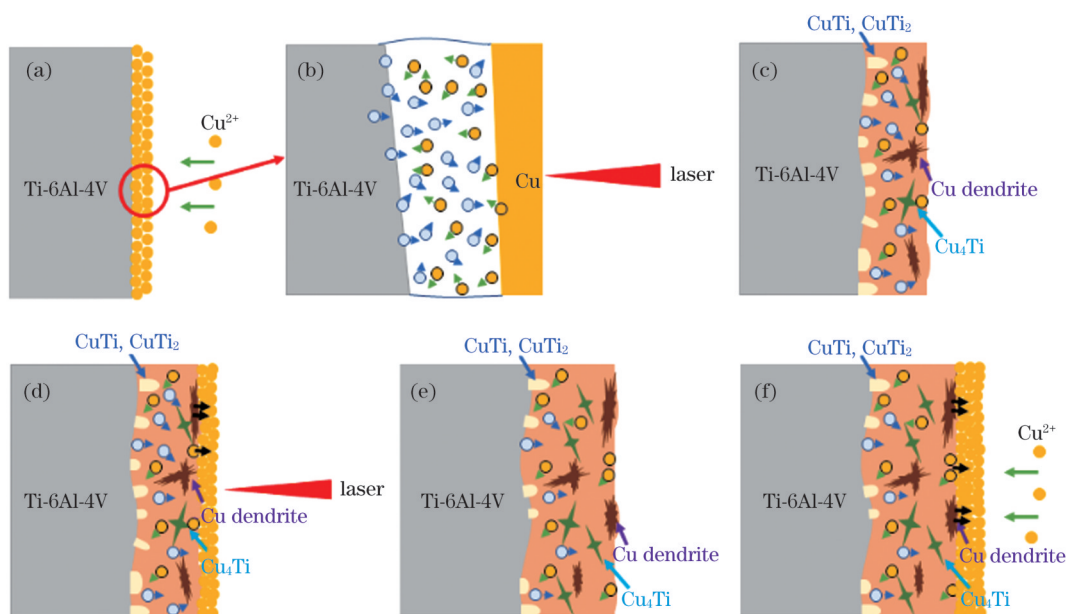


图 16 激光重熔/电化学沉积交互处理过程机理示意图

Fig. 16 Schematic of laser remelting/electrochemical deposition interaction treatment

在所得的重熔层表面继续电沉积制备铜沉积层,进而对铜沉积层继续进行激光重熔处理,如图 16(d)所示。钛铜金属间化合物的熔点较低(约为  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),因此会发生重熔,从而导致重熔层内部分区域的组织发生重构。随着交互处理电沉积次数的增多,铜元素含量逐渐增加,重熔层内  $\text{Cu}_4\text{Ti}$  及铜枝晶的生长得到增强,如图 16(e)所示。这与实验所得的物相结果相吻合。

对于电沉积过程而言,经激光重熔后沉积层质量得到了显著提升,沉积层表面的孔洞、团聚等缺陷明显减少,晶粒细化,对后续电沉积铜层的生长具有一定的增益效果,同时提高了铜层的沉积效率。所得的复合重熔层表面形成了  $\text{CuTi}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$  等金属间化合物,这些金属间化合物一方面为电化学沉积提供了更多活性位点,加快电沉积反应速率,另一方面使得电沉积的极化作用得到增强,沉积层更为致密,沉积层与基

体之间的机械结合变为冶金结合。此外,随着交互处理次数增加,复合重熔层中的铜含量逐渐增多,促使电沉积得到的铜原子在原有重熔层表面的铜元素上外延生长[如图 16(d)、(f)所示],提高了电沉积层与基体表面的结合力。

机理示意图。采用高能量密度激光重熔钛合金表面电沉积得到的铜沉积层,钛、铜经激光重熔后发生元素扩散[如图 16(b)所示],由于铜沉积层较薄,所以重熔层的主要成分为钛。在重熔层冷却过程中, $\text{CuTi}$ 、 $\text{CuTi}_2$  具有良好的成核条件和较小的生成焓,它们在  $960\text{ }^{\circ}\text{C}$  发生共晶反应,在  $982\text{ }^{\circ}\text{C}$  发生沉淀。铜具有较高的热导率,因此,铜侧枝晶在  $1084\text{ }^{\circ}\text{C}$  开始迅速长大。在重熔层形成过程中,与钛铜的含量相对应,由基体向外陆续形成  $\text{CuTi}_2$ 、 $\text{Cu}_4\text{Ti}$ ,最后由于缺乏钛原子开始形成并生长铜枝晶,但由于钛侧的热扩散速度较小,各相的生长速度较慢。在冷却过程的最后阶段,两侧枝晶相遇,但由于它们的微观组织和取向均不同,凝固过程中液相中的金属间化合物彼此交错,完全冷却后形成最终的凝固区<sup>[23]</sup>(重熔层),如图 16(c)所示。

体之间的机械结合变为冶金结合。此外,随着交互处理次数增加,复合重熔层中的铜含量逐渐增多,促使电沉积得到的铜原子在原有重熔层表面的铜元素上外延生长[如图 16(d)、(f)所示],提高了电沉积层与基体表面的结合力。

## 4 结 论

本文就激光重熔/电化学交互处理对钛合金表面电沉积铜的影响展开研究,分析了激光重熔/电化学交互处理后重熔层和沉积层的显微组织以及交互处理的作用机理。与传统的电沉积铜工艺(采用化学前处理工艺)相比,激光重熔/电化学交互处理具有以下优势:

1) 沉积层更细密。传统电沉积得到的沉积层晶粒较为粗大,晶粒间有较大缝隙,沉积层表面疏松多孔,且沉积团聚现象较为严重;激光重熔/电化学交互处理后,沉积层表面的孔隙明显减少,晶粒间结合紧密,致



密性有所提高,而且随交互处理次数增多,电极响应速率和极化作用都未有下降。

2) 沉积效率更高。激光的重熔作用使得复合重熔层表面形成了 CuTi、Cu<sub>2</sub>Ti、Cu<sub>4</sub>Ti 等金属间化合物,这些金属间化合物的生成增多了沉积表面的活性位点,增强了电沉积的极化作用,进而加快了电沉积反应速率。在相同的电沉积时间(30 min)下,传统电化学沉积所得沉积层厚度为 79.67 μm,激光/电化学交互处理所得复合涂层厚度为 145.36 μm。

3) 涂层与基体的结合力更强。与传统的电沉积相比,激光重熔/电化学交互处理所得铜沉积层与基体的结合力更大。在 50 N 载荷作用下,交互处理所得第三层沉积层划痕形貌整体上较为完整,涂层与基体实现了良好结合。

4) 涂层的抗高温氧化性能更优异。重熔后的复合重熔层展现出了较未重熔铜层更好的抗高温氧化性能。此外,传统电沉积所得铜层要比交互处理所得铜层的氧化程度大得多。

### 参 考 文 献

- [1] Wei C C, Fan C T, Chiang T H, et al. Direct plated copper metallization substrate and its application on microwave circuits[J]. *Microwave Journal*, 2013, 53(10): 84-94.
- [2] Schulz-Harder J. Advanced DBC (direct bonded copper) substrates for high power and high voltage electronics[C]//Twenty-Second Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium, March 14-16, 2006, Dallas, TX, USA. New York: IEEE Press, 2006: 230-231.
- [3] Schulz-Harder J. Advantages and new development of direct bonded copper substrates[J]. *Microelectronics Reliability*, 2003, 43(3): 359-365.
- [4] Tsai M Y, Huang P S, Lin C H, et al. Mechanical design and analysis of direct-plated-copper aluminum nitride substrates for enhancing thermal reliability[J]. *Microelectronics Reliability*, 2015, 55(12): 2589-2595.
- [5] 郝自亮. 应用化学镀的 DPC 陶瓷基板制备技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.  
Hao Z L. Research on DPC ceramic substrate fabrication technology using electroless plating[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [6] Li D H, Liu B L, Zou J C, et al. Improvement of osseointegration of titanium dental implants by a modified sandblasting surface treatment: an *in vivo* interfacial biomechanics study[J]. *Implant Dentistry*, 1999, 8(3): 289-294.
- [7] Bouzakis K D, Skordaris G, Mirisidis I, et al. Cutting performance improvement through micro-blasting on well-adherent PVD films on cemented carbide inserts[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(5/6): 1879-1884.
- [8] 刘玉敏, 李鹏, 李任和. 钛合金镀铜、镀银工艺[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(1): 30-33.  
Liu Y M, Li P, Li R H. Process for electroplating copper and silver on titanium alloy[J]. *Electroplating & Finishing*, 2015, 34(1): 30-33.
- [9] 袁永超, 赵旭升. 预处理工艺对钛合金电镀镍-磷合金的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2020, 39(9): 536-539.  
Yuan Y C, Zhao X S. Effects of different pretreatment processes on electroplating of nickel - phosphorus alloy on titanium alloy[J]. *Electroplating & Finishing*, 2020, 39(9): 536-539.
- [10] 姜海涛, 邵忠财, 魏守强. 钛合金表面处理技术的研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2010, 32(10): 15-20.  
Jiang H T, Shao Z C, Wei S Q. Research progress of surface treatment techniques for titanium alloys[J]. *Plating & Finishing*, 2010, 32(10): 15-20.
- [11] 孙志华, 刘佑厚, 张晓云, 等. 钛及钛合金的电镀工艺述评[J]. *腐蚀与防护*, 2005, 26(11): 493-496.  
Sun Z H, Liu Y H, Zhang X Y, et al. A review of electroplating technology on titanium and titanium alloys[J]. *Corrosion & Protection*, 2005, 26(11): 493-496.
- [12] 梁银. 热处理温度/时间对 TC4 钛合金铜镀层结构的影响[D]. 西安: 长安大学, 2015.  
Liang Y. The influence of heat treatment temperature/time on the structure of TC4 titanium alloy copper coating[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.
- [13] 付银辉, 李元朴, 杨显涛. 镀前酸洗及镀后热处理对 TC4 钛合金无氰电镀金的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2018, 37(9): 375-380.  
Fu Y H, Li Y P, Yang X T. Effects of pickling as pretreatment and heat treatment as post-treatment on cyanide-free gold electroplating of TC4 titanium alloy[J]. *Electroplating & Finishing*, 2018, 37(9): 375-380.
- [14] 陆丹华, 徐叶蕾, 吴国龙, 等. 激光熔凝前处理对钛合金表面电沉积铜过程及耐腐蚀性的影响[J]. *表面技术*, 2021, 50(11): 83-92, 110.  
Lu D H, Xu Y L, Wu G L, et al. Effect of laser melting pretreatment on process and corrosion resistance of electrodeposited copper on titanium alloy surface[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(11): 83-92, 110.
- [15] 卞玉超, 彭英博, 宋凌峰, 等. 基于激光重熔优化工艺的激光选区熔化 316L/IN718 异质异构研究[J]. *中国激光*, 2021, 48(18): 1802009.  
Bian Y C, Peng Y B, Song L F, et al. Heterogeneity of 316L/IN718 formed via selective laser melting based on laser remelting optimization process[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(18): 1802009.
- [16] 王彦芳, 赵晓宇, 陆文俊, 等. 抽油杆接箍表面高速激光熔覆不锈钢涂层的组织与性能[J]. *中国激光*, 2021, 48(6): 0602114.  
Wang Y F, Zhao X Y, Lu W J, et al. Microstructure and properties of high speed laser cladding stainless steel coating on sucker rod coupling surfaces[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(6): 0602114.
- [17] 王建刚, 高士友, 陈旭升, 等. 激光重熔 A356 铝合金表面的力学性能[J]. *中国激光*, 2020, 47(4): 0402002.  
Wang J G, Gao S Y, Chen X S, et al. Mechanical properties of A356 aluminum alloy after laser surface remelting[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(4): 0402002.
- [18] 张平则, 徐重, 张高会, 等. Ti-Cu 表面阻燃钛合金研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1): 162-165.  
Zhang P Z, Xu Z, Zhang G H, et al. Study of surface burn-resistant Ti-Cu titanium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(1): 162-165.
- [19] 袁庆龙. 纯铜双辉等离子渗钛、镍表面合金化研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004.  
Yuan Q L. Surface titanizing and nickelizing of copper using double glow plasma surface alloying technique[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004.
- [20] Uzunov T D, Stojanov S P, Lambov S I. Thin films of intermetallic Cu/Ti compounds and their possible uses[J]. *Vacuum*, 1999, 52(3): 321-325.
- [21] 王东生, 黄因慧, 田宗军, 等. 激光重熔对喷射电沉积纳米镍涂层组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2008, 35(1): 142-146.  
Wang D S, Huang Y H, Tian Z J, et al. Effect of laser remelting on microstructure and properties of nanocrystalline nickel coating prepared by jet electrodepositing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2008, 35(1): 142-146.
- [22] 安国升, 李文生, 冯力, 等. 激光重熔热障涂层 TGO 生长与抗高温氧化机制[J/OL]. *中国有色金属学报*: 1-19[2021-12-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20211110.1152.002.html>.  
An G S, Li W S, Feng L, et al. TGO growth behaviors and high-

- temperature oxidation resistance mechanism of thermal barrier coating after laser remelting[J/OL]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China: 1-19[2021-12-15]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20211110.1152.002.html>.
- [23] Guo S, Zhou Q, Peng Y, et al. Study on strengthening mechanism of Ti/Cu electron beam welding[J]. Materials & Design, 2017, 121: 51-60.
- [24] 郭顺, 罗添元, 彭勇, 等. Ti/Cu 异种金属电子束焊接界面行为[J]. 焊接学报, 2019, 40(8): 26-32, 162.  
Guo S, Luo T Y, Peng Y, et al. Interface behavior and mechanical properties of Ti/Cu dissimilar metals welding by electron beam[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(8): 26-32, 162.
- [25] 何虎. Ti(C, N)基金属陶瓷的制备及其与 45 钢的钎焊接头组织及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.  
He H. Preparation of Ti(C, N) based cermet and the study on microstructure and property of Ti(C, N) based cermet/45 steel brazed joints[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [26] Calle-Vallejo F, Koper M T M, Bandarenka A S. Tailoring the catalytic activity of electrodes with monolayer amounts of foreign metals[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(12): 5210-5230.
- [27] 陈绪杰, 蒋良兴, 彭彬, 等. 超级电池负极材料的电化学行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(6): 2023-2028.  
Chen X J, Jiang L X, Peng B, et al. Electrochemical behavior of ultrabattery negative electrode material[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2012, 43(6): 2023-2028.

## Microstructure and Mechanism of Copper Layer Processed with Laser Remelting and Electrochemical Deposition Interaction Process

Xiong Tingchao<sup>1,2,3</sup>, Yin Yanyi<sup>1,2,3</sup>, Lu Danhua<sup>1,2,3</sup>, Wu Guolong<sup>1,2,3\*</sup>, Wang Ye<sup>1,2,3</sup>, Yao Jianhua<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;

<sup>2</sup>Laser Advanced Manufacturing Research Institute, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;

<sup>3</sup>High-End Laser Manufacturing Equipment Province and Ministry Jointly Established Collaborative Innovation Center, Hangzhou 310023, Zhejiang, China

### Abstract

**Objective** To improve the poor deposition quality and binding force of copper electrodeposited directly on titanium, a new laser remelting/electrochemical deposition interaction process is proposed to prepare a titanium-copper alloy layer and thicken the copper layer. The micromorphology, cross-sectional elements, coating thickness, and phase of the composite remelting layer obtained from laser remelting/electrochemical deposition interaction process are investigated. The effect mechanism of the laser electrochemical interaction on the electrical conductivity, high-temperature oxidation resistance, and adhesion to the substrate of the composite coating is discussed.

**Methods** First, laser melting pretreatment is performed to replace the conventional chemical pretreatment, which simplifies the process, reduces environmental pollution, and reduces hazard to the human body. Thickening of the copper layer and its metallurgical binding to the matrix are achieved via laser remelting and electrochemical deposition. The first laser remelting is performed to obtain a titanium-copper seed layer, whereas the second laser remelting is performed to modify the surface of the deposited layer and reduce defects, such as porosity, crevices, and grain agglomeration. Consequently, the copper layer particles become refined and denser, which can facilitate the subsequent electrodeposition as well as thicken and improve the performance of the copper layer. The morphologies of the composite coating and composite remelting layer are characterized via scanning electron microscopy (Sigma HV-01-043, Carl Zeiss), and the elemental distribution on the cross-section of the composite remelting layer is analyzed using an X-ray energy-dispersive spectroscope connected to a scanning electron microscope. The cross-sectional morphology and thickness of the composite coating and composite remelting layer are observed using an optical microscope (Axio Imager A2M, ZEISS). The composite remelting layer obtained via interactive treatment is analyzed using an Xpert Pro X-ray diffractometer (PANalytical Company, Netherlands). The adhesion between the composite coating and composite remelting layer achieved via the interactive treatment is evaluated using an automatic adhesion scratch tester (WS-2005).

**Results and Discussions** The grains of the deposited layer obtained via the conventional electrodeposition are relatively coarse. Large gaps appear in the intergrain bonding sites. The surface of the deposited layer is loose and porous, and sediment agglomeration is severe. After laser remelting and electrochemical deposition are performed, the pores on the surface of the deposited layer are reduced significantly, the grain-to-grain binding is firm, and the compactness is improved. Although the number of laser remelting/electrochemical deposition interaction processes is increased, the



electrode response rate and polarization do not decrease (Figs. 3, 4, 5, and 6). Laser remelting causes mutual diffusion between titanium and copper, thus resulting in a composite remelting layer containing titanium-copper intermetallic compounds such as  $\text{CuTi}$ ,  $\text{CuTi}_2$ , and  $\text{Cu}_4\text{Ti}$ . The generation of these intermetallic compounds increases the deposition surface active sites, enhances the polarization of electrodeposition, and accelerates the electrodeposition reaction rate. Under the same electrodeposition time (30 min), the thickness of the deposited layer obtained via the conventional electrodeposition is  $79.67\ \mu\text{m}$ , and the thickness of the composite coating obtained via laser remelting and electrochemical deposition is  $145.36\ \mu\text{m}$  (Figs. 7, 8, and 9). The copper deposited layer achieved via laser remelting and electrochemical deposition shows a higher binding force with the matrix than that achieved by conventional electrodeposition. Under a 50 N load force, the scratch morphology of the deposited layer obtained via laser remelting and electrochemical deposition remains relatively complete. The composite coating indicates good adhesion to the matrix (Figs. 10, 11, and 12). The composite remelted layer achieved via laser remelting exhibits better resistance to high-temperature oxidation than the copper layer. In addition, the copper layer achieved via conventional electrodeposition is more oxidized than the copper layer achieved via laser remelting and electrochemical deposition (Fig. 13). Owing to the effect of laser remelting, interdiffusion occurs between titanium and copper, thus resulting in the formation of titanium-copper intermetallic compounds and a slight decrease in the conductivity of the composite coating. However, as the deposition time increases, the titanium content in the composite coating achieved via the subsequent laser remelting and electrochemical deposition decreases gradually, thus resulting in an increase in the electrical conductivity of the composite coating (Fig. 14).

**Conclusions** Compared with conventional electrodeposition, the combination of laser remelting and electrochemical deposition can increase the electrode response rate on the surface of the remelted layer by approximately 44%. The pores on the surface of the deposited layer are reduced significantly, and the grains are bonded firmly. The results show that the combination of laser remelting and electrochemical deposition can significantly improve the deposition quality of the copper deposited layer on the titanium alloy surface, the bonding force with the substrate, and the high-temperature oxidation resistance.

**Key words** laser technique; laser remelting; electrochemical deposition; titanium alloy; bonding force; deposition mechanism