

碳钢表面激光熔覆铝青铜涂层的组织及铜渗透现象

黄湘湘¹, 冯凯¹, 何利杰², 龚剑², 陈江³, 李铸国^{1*}

¹上海交通大学上海市激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240;

²中国人民解放军 92730 部队, 海南 三亚 572000;

³上海大陆激光科技有限公司, 上海 201306

摘要 为了提高海洋用钢的表面性能, 采用激光熔覆技术在 Q235 钢板表面熔覆了 QA1-7 铝青铜合金, 并对其组织以及熔合线处的铜渗透现象进行了研究。研究结果表明, 铝青铜熔覆层在凝固过程中会发生液相分离以及过饱和和脱溶现象, 其组织主要由富铜相(Cu_3Al 、 Cu_9Al_4)以及富铁相(AlFe_3 、 AlFe)构成。熔池中的铜液沿着基体钢奥氏体晶界润湿扩展, 在热影响区形成铜渗透现象。铜渗透深度与熔合区的宽度有关, 熔合区越宽, 铜渗透越深。通过控制激光熔覆工艺参数减少熔合区的宽度进而控制渗透深度, 从而抑制铜渗透裂纹的产生。

关键词 激光技术; 铜渗透; 激光熔覆; 碳钢; 铝青铜

中图分类号 TG17

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.051401

Microstructure and Copper Contamination Phenomenon of Laser Cladded Aluminum Bronze Coatings on Carbon Steel Surface

Huang Xiangxiang¹, Feng Kai¹, He Lijie², Gong Jian², Chen Jiang³, Li Zhuguo^{1*}

¹Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

²No. 92730 Chinese People's Liberation Army, Sanya, Hainan 572000, China;

³Shanghai Da Lu Laser Technology Co., Ltd., Shanghai 201306, China

Abstract The QA1-7 aluminum bronze powder is cladded on the Q235 carbon steel surface by laser cladding technique in order to improve the surface performances of marine steels. Microstructure and copper contamination phenomenon near the fusion line are also studied. The research results show that the aluminum bronze coating undergoes liquid-phase separation and decomposition of oversaturated solid solution. The microstructure mainly consists of copper-rich phase (Cu_3Al , Cu_9Al_4) and iron-rich phase (AlFe_3 , AlFe). The liquid copper alloy in the molten pool wets and extends along the austenite grain boundary of the substrates. There occurs the copper contamination phenomenon in the heat-affected zone. The contamination depth of copper alloy is related to the width of fusion zone. The fusion zone is wider, the copper contamination is deeper. Thus, the depth of copper contamination can be controlled just via the reduction of the width of fusion zone by controlling laser parameters. The copper contamination cracks are further suppressed.

Key words laser technology; copper contamination; laser cladding; carbon steel; aluminum bronze

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 140.2020

1 引言

我国具有大面积海域以及宽广的海岸线, 海洋资源十分丰富^[1]。随着海洋开发的不断深入, 海洋

基础设施以及船舶建设量越来越大, 对钢的需求也越来越多, 如跨海大桥、海洋平台、海底管线、船舶潜艇等。目前, 我国拥有的海洋钢铁设施多数采用低碳钢和低合金钢, 因其价格便宜且力学、焊接性能较

收稿日期: 2018-08-07; 修回日期: 2018-09-07; 录用日期: 2018-09-12

基金项目: 工信部绿色制造项目

* E-mail: lizg@sjtu.edu.cn

好。然而其在海洋领域很容易受到严重腐蚀而失效^[2],因此,提高钢在海洋领域中的性能显得格外重要。铜及铜合金具有良好的力学性能、耐蚀性能以及耐海洋微生物附着能力,已广泛应用于海洋工程中,尤其是船舶的螺旋桨材料^[3-4]。文献[5]表明铝青铜的腐蚀性能优于纯铜,更优于碳钢,因此,可以用铝青铜对海洋用钢的表面进行改性并提高其表面腐蚀性能。

激光熔覆作为一种表面改性方法,能够在低成本基体上制备耐磨、耐蚀等特性的强化涂层^[6-8],可以有针对性地提高材料的表面性能。与传统的表面改性方法相比,激光熔覆具有效率高、灵活度高等特点,其快速加热、冷却也会使涂层组织晶粒细小、均匀致密^[9-10]。采用激光熔覆手段能够在碳钢表面制备铝青铜合金涂层的效率。

国内外很少研究钢板上的熔覆铜合金,多数研究纯铜/钢的堆焊或异种焊的组织及性能^[5,11-13],同时针对铜合金涂层的研究主要是铜基自生复合材料体系^[14],其目的在于在铜合金涂层中原位生成硬质相以提高其耐磨性能等。然而文献[15]表明,液态铜对奥氏体晶界的润湿最为有效,大多数的结构钢在铜或铜合金熔点以上都是奥氏体状态,因此,碳钢对铜渗透较为敏感,因而针对铜渗透现象的研究显得尤为重要。当熔覆层剥落至界面,铜和钢会形成电偶腐蚀,导致碳钢腐蚀加剧^[16],本文对于渗透现象的研究也为扩大铝

青铜覆层在海洋工程领域的应用提供了理论指导。

2 试验材料及方法

试验基板采用经机械打磨以及超声清洗过的100 mm×100 mm×10 mm的Q235钢板,表1是基板的化学成分,熔覆粉末为200目的QAl-7铝青铜粉末,化学成分如表2所示。熔覆采用半导体激光器(LDF 8000-60, Laserline, 德国),最大功率为8700 W,波长为980~1060 nm,输出19 mm×6 mm的方形光斑,并采用DPSF-2H送粉器同步送粉。其工艺参数有:激光功率为4 kW,激光扫描速率为2 mm/s,送粉速率为12.5 g/min。保护气体(5 L/min)、送粉气体(5 L/min)、尾吹气体(10 L/min)均采用纯度为99.9%的Ar。铜合金对激光的吸收率较低^[17],仅熔覆一层铝青铜合金所得的成型及厚度都很差,因此,为了获得易于观察的显微组织,采用的熔覆层数为4层。采用光学显微镜(OM, Axioimager A2m, Zeiss, 德国)、扫描电镜(SEM, JSM 7600F, 日本电子株式会社, 日本)对铝青铜熔覆层以及铜渗透现象的显微组织进行观察,并配有能谱分析系统(EDS, INCA, Oxford, 英国)。观察前采用腐蚀液(5 g FeCl₃ + 10 mL HCl + 100 mL H₂O)擦拭并清洗烘干。物相分析采用X射线衍射分析仪(XRD, Ultima IV, 日本理学, 日本),扫描角度为20°~100°。

表1 Q235基板的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of Q235 base metal (mass fraction, %)

Material	Element					
	Fe	C	Mn	Si	S	P
Q235 base metal	Bal.	0.14-0.22	0.30-0.65	≤0.30	≤0.050	0.045

表2 铝青铜粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 2 Chemical compositions of aluminum bronze powder (mass fraction, %)

Material	Element				
	Cu	Al	Fe	Ni	O
Aluminium bronze powder	Bal.	7.48	0.81	0.06	<0.03

3 试验结果与分析

3.1 熔覆层形貌与微观结构

激光熔覆铝青铜合金的整体SEM形貌如图1所示,可以分为3个区域:铝青铜熔覆层、熔合区和母材。其中,熔合区由于激光加热温度高,同步送入的粉末和部分的母材熔化,所形成的微观组织和性能不同于铝青铜熔覆层和母材的区域。熔覆层上部由细小的等轴晶组成,中部由大量树枝晶和少量等

轴晶组成,而在底部出现外延生长的粗大的胞状树枝晶。

为了分析铝青铜熔覆层中的微观结构,选取熔覆层上部在5000倍SEM下进行了EDS面扫分析,如图2所示。熔覆层主要由深灰色的基体相——富铜相(标为#1)和不规则形状的析出相——富铁相(标为#2)组成。铝青铜熔覆粉末中主要元素为Cu、Al、Fe,可以发现,Al元素均匀分布在整个熔覆层组织中;而Fe元素主要富集在不规则形状的富

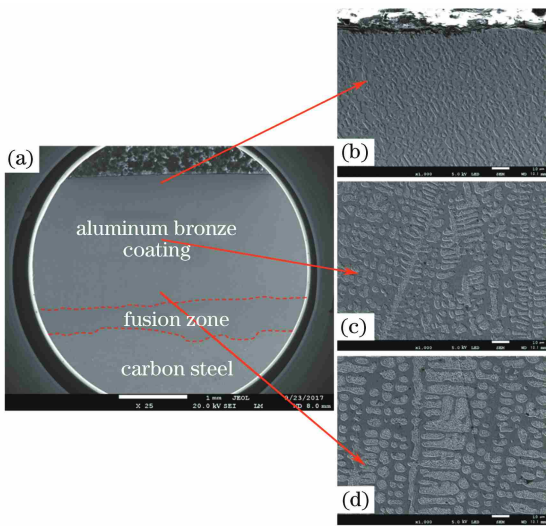


图1 铝青铜熔覆层形貌。(a)整体;(b)上部;(c)中部;(d)下部
Fig. 1 Morphology of aluminum bronze coating. (a) Overall; (b) upper region; (c) middle region; (d) bottom region

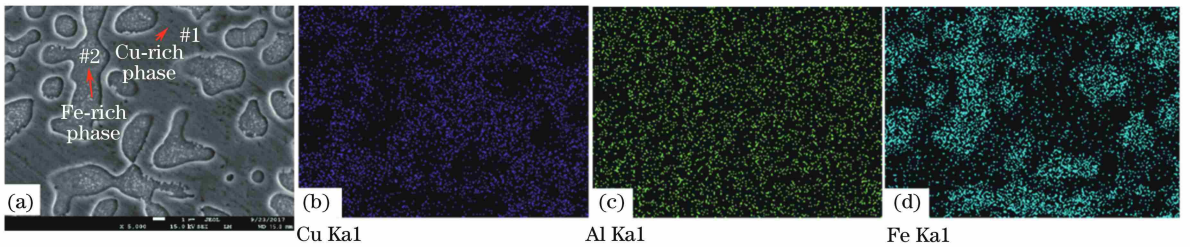


图2 铝青铜涂层上部的微组织形貌和元素分布。(a)微组织形貌;(b) Cu;(c) Al;(d) Fe
Fig. 2 Microstructure and element distribution in upper region of aluminum bronze coating.

(a) Microstructure; (b) Cu; (c) Al; (d) Fe

表3 富铜相及富铁相的EDS分析结果(质量分数,%)

Table 3 EDS analysis results of Cu-rich phase and Fe-rich phase (mass fraction, %)

Spot	Element			
	Cu	Al	Fe	Mn
# 1	85.9	8.3	5.4	0.4
# 2	12.1	7.5	79.8	0.6

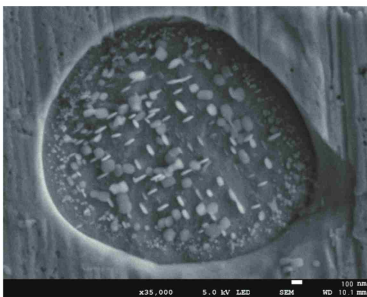


图3 放大的富铁相形貌

Fig. 3 Magnified Fe-rich morphology

激光熔覆是一个快速冷却的过程,其冷却速度可以达到 $10^5 \sim 10^6$ K/s^[18],因此,其凝固过程是非

铁相中,Cu元素主要存在于基体富铜相中,即富铁相和富铜相在凝固过程中产生了“液相分离”现象。这主要是由于富铜相和富铁相的凝固温度不同且Cu-Fe相图中存在一个固液不混溶区。表3是图2(a)中富铜相、富铁相的EDS点扫描结果。可见,富铜相含有质量分数为85.9%的Cu元素,Fe元素的质量分数仅有5.4%;而富铁相中Fe元素质量分数为79.8%,Cu元素质量分数为12.1%。

值得关注的是,在熔覆层的富铁相中又析出了很多细密的白色的相,如图1、2所示。图3是铝青铜熔覆层的一个富铁相在35000倍SEM下的形貌,发现在较大的富铁颗粒中又存在很多的灰白色小颗粒;由于EDS能谱分析的精度 $<1 \mu\text{m}$,因此无法采用能谱分析准确分析其元素。但已经证实是由于铜元素在富铁相中过饱和而在冷却中析出的富铜颗粒^[5]。

平衡态凝固。Cu-Fe相图在高温下存在一个固液不混溶区,故在凝固过程中会发生液-液分离的现象。由于富铁液相比富铜液相具有更大的过冷度,冷却时形核驱动力也更大^[19],因此,先生成富铁相,再与周围的液体发生包晶反应,生成富铜相。根据Cu-Fe相图,在整个凝固过程中,Cu在Fe中的最大固溶度约为10%,而观察铝青铜熔覆层上部组织的EDS点扫描可以发现,富铁相中Fe的质量分数为79.8%,而Cu的质量分数为12.1%,远超过了Cu能达到的最大固溶度,此时Cu处于过饱和和固溶状态。由于扩散不充分,在最后的冷却过程中会发生固溶体的脱溶,即在富铁相中最终会析出细小的富铜相颗粒。此过程可以分为3个阶段,第一个阶段是在不混溶区域内,富铁不规则相先析出;第二个阶段是发生包晶反应,生成富铜相,作为基体相包裹着富铁相;第三个阶段是由于不充分扩散,富铁相在最终冷却过程中还会脱溶析出细小的富铜相颗粒。

进一步地,对铝青铜熔覆层的表面进行了XRD

物相分析,如图 4 所示。Cu 元素的主要存在形式是 Cu_3Al 和 Cu_9Al_4 , 对应微观组织中的基体中的富铜

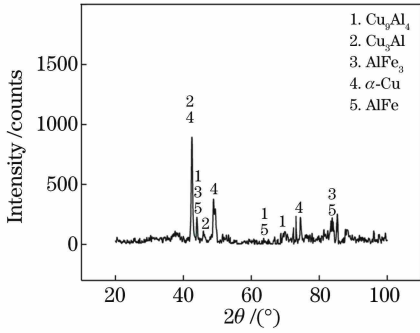


图 4 铝青铜熔覆层表面的 XRD 物相

Fig. 4 XRD pattern of aluminum bronze coating surface

相。 Cu_3Al 中 Cu 质量分数约为 86%, Cu_9Al_4 中 Cu 的质量分数约为 82%, 与 EDS 点扫的成分接近。XRD 中 Fe 元素的存在形式有 AlFe_3 、 AlFe , 与微观组织中的富铁相成分也相吻合。

3.2 铜渗透现象

在铝青铜熔覆层与基板的熔合线一侧发现了铜渗透现象,这是一种液态金属脆化(LME)现象,熔覆层中富铜液相在高温下沿着钢晶界渗透,若基板厚度较薄,甚至能够贯穿基板。图 5 所示为铝青铜熔覆层与基板界面处的铜渗透现象及沿着渗透路径的 3 个点扫描元素分布,各元素含量与熔覆层组织富铜相的成分一致。在渗透路径中 Cu 元素富集,其质量分数 >82%, 并且 Cu 含量随着渗透深度的增加而减小。

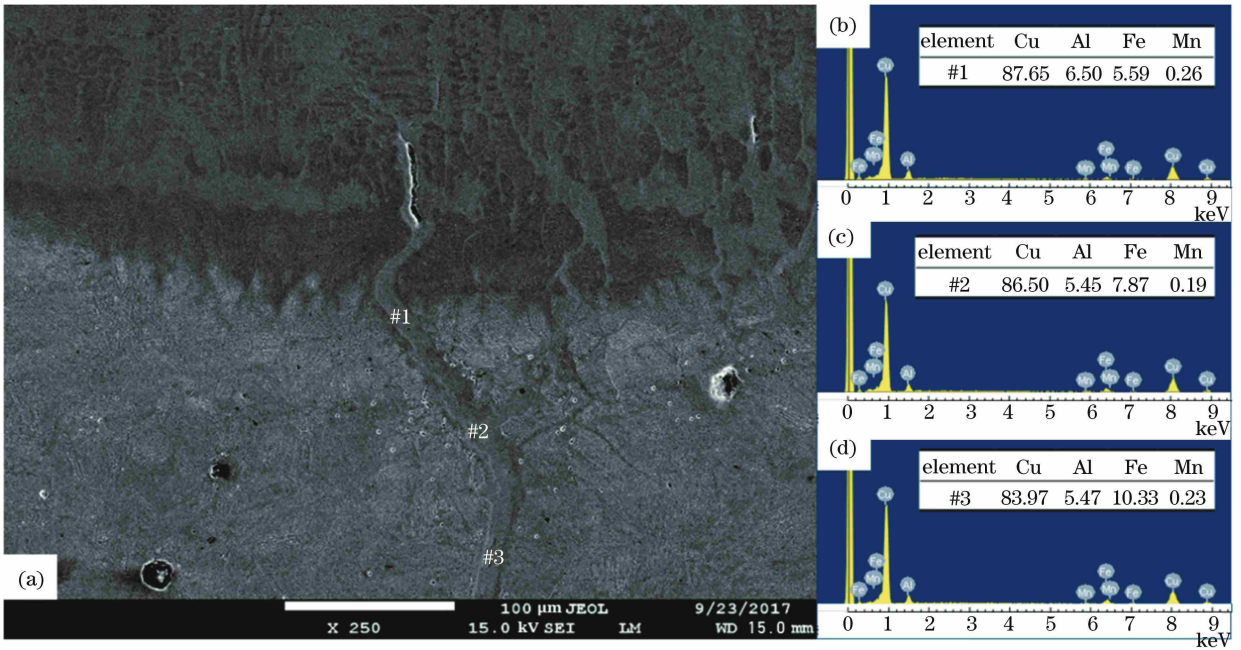


图 5 铜渗透的 SEM 形貌及元素分布的 EDS 分析结果。(a)铜渗透形貌;(b) #1 点;(c) #2 点;(d) #3 点

Fig. 5 SEM morphology of copper contamination and EDS analysis results of element distribution.

(a) Copper contamination morphology; (b) #1 spot; (c) #2 spot; (d) #3 spot

发生铜渗透现象是因为碳钢对铜渗透具有一定的敏感性。这可以用晶界润湿理论解释^[20],如图 7 所示,平衡时 O 点受力为

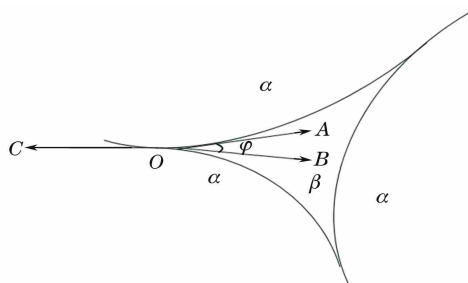
$$\gamma_{\alpha-\alpha} = 2\gamma_{\alpha-\beta} \times \cos \frac{\psi}{2}, \quad (1)$$

式中: $\gamma_{\alpha-\alpha}$ 为 α 晶界的界面能; $\gamma_{\alpha-\beta}$ 为 α 晶界与液态 β 相之间的界面能; ψ 为二面角。 ψ 越小,液态 β 越容易渗透进入 α 晶界中。液态铜与固态铁作用时,二面角 ψ 约为 18° ^[21]。如果 $\psi < 60^\circ$, 则润湿是有效的,且 ψ 值越小越有效,随后会发生渗透^[15], 因此,碳钢对铜渗透是敏感的。渗透现象的发生限定在一定温度范围内,液态的铜合金与 Q235 钢中的 Fe 元

素几乎不互溶,也不会形成金属间化合物,只有当温度达到 1356.5 K(大约是铜的熔点)时,熔化的铜合金与钢板奥氏体晶界才会产生润湿。如果钢中奥氏体晶界受到的拉应力大于其屈服应力,就会在边界处形成裂纹。熔化的铜将填满渗透尖端并进一步引起应力集中,从而导致渗透再次沿着晶界扩展。铜渗透现象的扩展停止温度低于铜的熔点^[22], 因此,只要熔覆过程中的温度高于铜合金熔点,铜与钢的润湿就会进行,后续渗透就会发生并扩展。

3.3 工艺参数对铜渗透深度的影响

在试验过程中,不同的工艺参数得到的铜渗透形貌类似,但是铜向基板渗透的深度不同。进一步

图6 α 相晶界与液态 β 相的润湿示意图Fig. 6 Schematic of wetting between α -phase grain boundary and molten β -phase

发现,熔合区存在的宽度与激光熔覆过程中熔化的铝青铜与基板润湿的时间息息相关,因此,也决定着

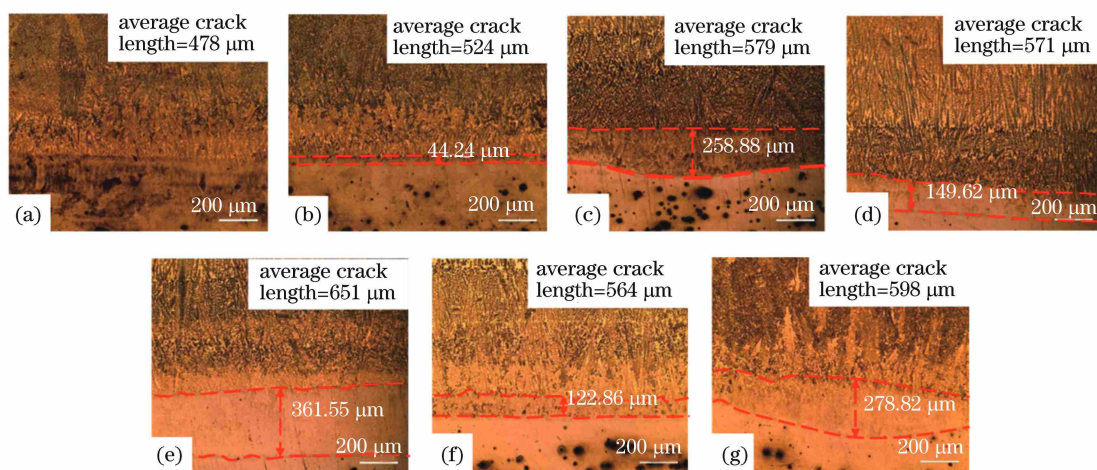


图7 不同工艺参数下熔合区形貌及铜渗透深度。(a) $P=4\text{ kW}$, $s=4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) $P=4\text{ kW}$, $s=3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) $P=4\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (d) $P=3.5\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (e) $P=4.5\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (f) $P=4\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=15\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (g) $P=4\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=10\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$

Fig. 7 Morphology of fusion zone and average depth of copper contamination under different laser parameters. (a) $P=4\text{ kW}$, $s=4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) $P=4\text{ kW}$, $s=3\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) $P=4\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (d) $P=3.5\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (e) $P=4.5\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (f) $P=4\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=15\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$; (g) $P=4\text{ kW}$, $s=2\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=10\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$

这是因为当激光功率增加时,熔池得到更多的激光能量,因而温度更高,受热熔化的Q235钢越多,Fe、C向上扩散距离越长,熔合区的宽度也就越长。同理,当激光扫描速率增加时,熔池的移动速率变快,散热越明显,因而熔池温度越低,Fe、C向上扩散距离越短,熔合区的宽度也就越短;当激光扫描速率增加到一定程度时,铝青铜合金粉末刚好熔化并与钢板形成冶金结合,熔合区的宽度几乎为零。而对于不同的送粉速率,单位面积粉末得到的激光辐照能量也不一样。随着送粉速率增加,单位时间内位于熔池的铝青铜粉末增加,激光能量一定,则单位体积的粉末得到的激光能量将减小,粉末不易于过

铜渗透能够扩展的时间。图7是不同功率 P 、扫描速率 s 、送粉速率 Q 下熔合区的形貌,并统计了熔覆层横截面的所有铜渗透深度,计算得到渗透的平均深度。除了编号为1的试验组未观察到熔合区,其余试验组均存在一定宽度的熔合区。

为了直观比较,图8展示了熔合区宽度与铜渗透深度随不同工艺参数的变化。当 $P=4\text{ kW}$, $s=4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $Q=12.5\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,铜渗透深度最小;当激光功率增加时,熔合区宽度也随之增加,铜渗透的深度也增加;随着激光扫描速率增加,熔合区宽度减小,铜的渗透深度也减小;随着送粉速率的增加,熔合区的宽度减小,铜的渗透深度也减小。

热,同时熔化的基板量减小,故熔合区的宽度减小。熔合区越宽,液态铜合金和钢润湿时间就越长,使得铜渗透的扩展越容易,渗透深度也就越大。

3.4 熔覆热循环组织演变及铜渗透机制

铝青铜熔覆层的组织转变与渗透现象的扩展都是受熔覆热循环的影响,根据Cu-Fe相图^[23],整个熔覆热循环过程中液相分离以及渗透现象发生并转变的示意图如图9所示,在加热过程中,当激光温度达到约1356.5 K时,铜合金开始与母材晶界发生润湿,随着温度的增加以及润湿时间的增加,铜渗透现象发生并沿着晶界扩展。当激光加热功率移除后,在冷却过程中,由于富铁相与富铜相不互溶,会发生

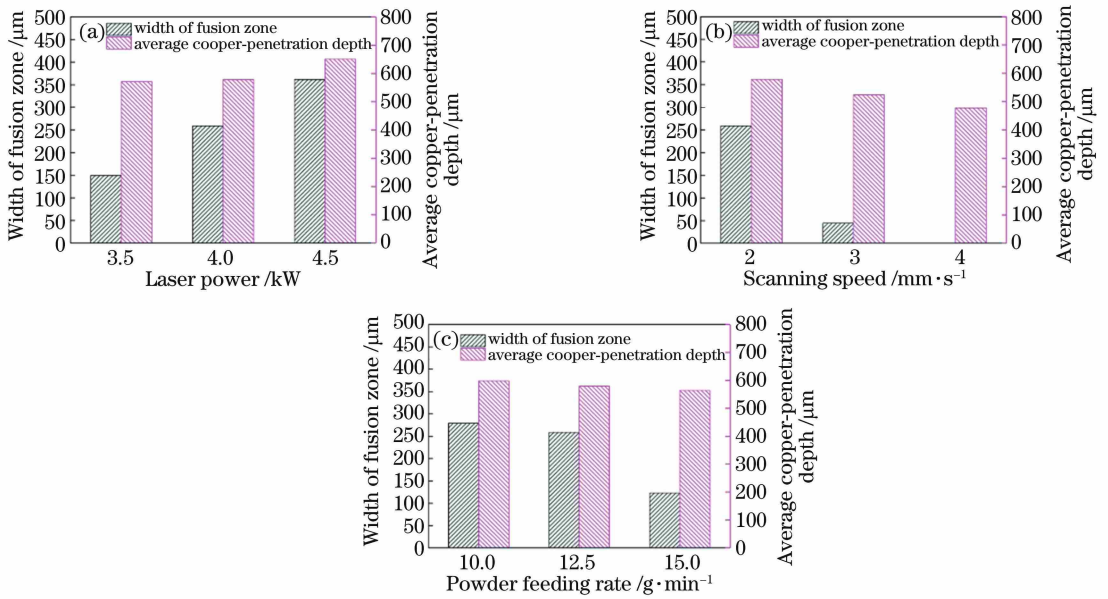


图 8 熔合区宽度与铜渗透深度随不同工艺参数的变化。(a)激光功率;(b)扫描速率;(c)送粉速率

Fig. 8 Width of fusion zone and average depth of copper contamination versus different process parameters.

(a) Laser power; (b) scanning speed; (c) powder feeding rate

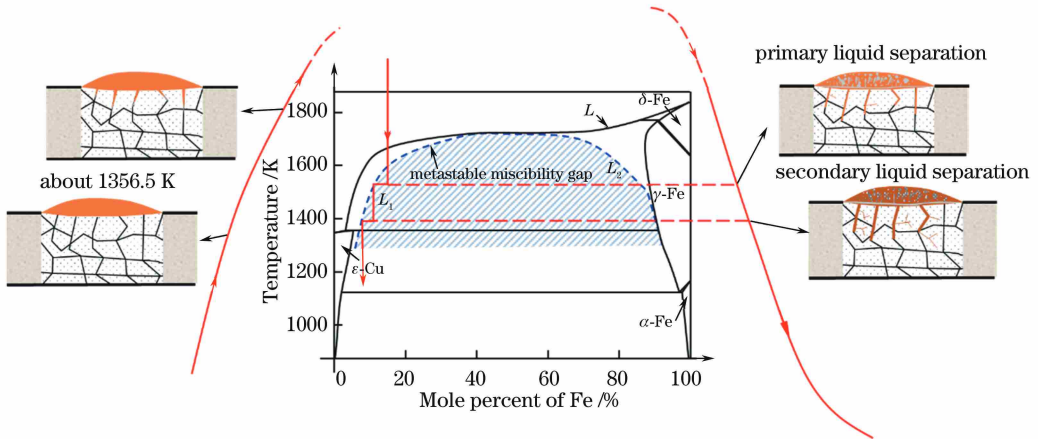


图 9 激光熔覆热循环下的组织演变及铜渗透示意图

Fig. 9 Schematic of microstructure evolution and copper contamination under thermal cycle of laser cladding

液相分离现象;随着冷却继续进行,由于富铁相中铜的过饱和和不完全扩散,在富铁相内部还会观察到大量细小的富铜相析出。同时,在整个热循环过程中,只要铝青铜合金保持液态,Cu-Fe 相的润湿就会继续,铜渗透的扩展就不会停止。

4 结 论

在 Q235 碳钢表面采用同步送粉激光熔覆手段熔覆了 4 层铝青铜合金,由于 Cu-Fe 相图中存在不混溶区,在熔覆冷却过程中,铝青铜涂层中会发生液相分离现象,主要由富铜相(Cu₃Al、Cu₉Al₄)和富铁相(AlFe₃、AlFe)构成,同时由于过饱和脱溶,富铁相中还会析出很多细小的富铜颗粒。在 Q235 钢板

一侧的熔合线处发现铜渗透现象,这是由于 Cu-Fe 相在高温下会发生润湿并延晶扩展,并且只要温度高于铜合金熔点,铜渗透就会继续扩展。铜渗透深度与熔合区的宽度有关,熔合区越宽,铜渗透越深。因此,可以通过控制激光熔覆工艺参数减少熔合区的宽度。当工艺参数为 $P = 4 \text{ kW}$, $s = 4 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $Q = 12.5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,铜渗透的深度最小。

参 考 文 献

[1] Sheng N, Gao J, Liu Y Y. Incidence research between marine industry and resource factors in China [J]. Marine Economy, 2016, 6(5): 19-25.
生楠, 高健, 刘依阳. 中国海洋产业发展与海洋资源

- 利用的关联度研究[J]. 海洋经济, 2016, 6(5): 19-25.
- [2] Guo M X, Pan C, Wang Z Y, *et al.* A study on the initial corrosion behavior of carbon steel exposed to a simulated coastal-industrial atmosphere [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(1): 65-75.
郭明晓, 潘晨, 王振尧, 等. 碳钢在模拟海洋工业大气环境中初期腐蚀行为研究[J]. 金属学报, 2018, 54(1): 65-75.
- [3] Kang Q F, Hu S B, Zeng S Q, *et al.* Heat treatment strengthening of nickel-aluminum bronze alloy for marine propeller [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(1): 107-115.
康全飞, 胡树兵, 曾思琪, 等. 船用螺旋桨材料镍铝青铜的热处理强化[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(1): 107-115.
- [4] Song Q N, Zhang L, Wen J B, *et al.* Microstructure, corrosion and cavitation erosion behavior of laser surface melted nickel aluminum bronze[J]. *Electric Welding Machine*, 2018, 48(1): 80-85.
宋元宁, 张磊, 温家宝, 等. 激光重熔镍铝青铜组织、腐蚀及空蚀行为研究[J]. 电焊机, 2018, 48(1): 80-85.
- [5] 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(7): 131-136.
- [6] Gu S N, Wang G Y, Qin Y, *et al.* Correlation between process parameters and microstructure morphologies of W-Cu composites fabricated by laser cladding[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(4): 0402005.
顾赛男, 王广原, 秦渊, 等. 激光熔覆 W-Cu 复合材料的组织形貌与工艺参数的相关性[J]. 中国激光, 2018, 45(4): 0402005.
- [7] Li L Q, Yao C W, Huang J, *et al.* Characteristics of interdendritic residual austenite in laser cladding of high hardness iron-based coating[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 0302011.
李林起, 姚成武, 黄坚, 等. 激光熔覆高硬度铁基涂层枝晶间残余奥氏体相特征[J]. 中国激光, 2017, 44(3): 0302011.
- [8] Yang J X, Wen Q, Li Z Y, *et al.* Influence of Ni additions on the microstructures and properties of laser clad CuAl₁₀ coatings [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(3): 0306006.
杨胶溪, 文强, 李子阳, 等. 添加 Ni 对激光熔覆 CuAl₁₀ 铜合金组织与性能的影响 [J]. 中国激光, 2015, 42(3): 0306006.
- [9] Wang Y F, Li H, Sun X, *et al.* Microstructures and formation mechanism of Fe-based amorphous coatings by broad-band laser cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(3): 0302006.
王彦芳, 李豪, 孙旭, 等. 宽带激光熔覆铁基非晶涂层的微观组织及形成机制 [J]. 中国激光, 2018, 45(3): 0302006.
- [10] Yang J X, Yu X, Wang Y F, *et al.* Effect of TiC content on microstructures and properties of laser cladding TiC/Ti based composite coatings [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2018, 38(3): 65-71.
杨胶溪, 余兴, 王艳芳, 等. TiC 含量对激光熔覆制备 TiC/Ti 基复合涂层组织与性能的影响 [J]. 航空材料学报, 2018, 38(3): 65-71.
- [11] Chen S H, Huang J H, Xia J, *et al.* Microstructural characteristics of a stainless steel/copper dissimilar joint made by laser welding [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44(8): 3690-3696.
- [12] Li N, Luo J, Zhao P, *et al.* Microstructure and property of laser treated copper cladding on pure iron [J]. *Materials Research Innovations*, 2014, 18(s2): 310-315.
- [13] Wan L, Huang Y X, Lü S X, *et al.* Microstructure and properties of pure iron/copper composite cladding layers on carbon steel [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2016, 23(8): 920-927.
- [14] Zhang Y Z, Jin J T, Tu Y, *et al.* Microstructure and wear resistance of laser clad copper alloy coating on pure copper [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2009, 34(4): 28-32.
张永忠, 金具涛, 涂义, 等. 纯铜表面激光熔覆铜合金涂层的组织及耐磨性 [J]. 金属热处理, 2009, 34(4): 28-32.
- [15] Lippold J C. *Welding metallurgy and weldability* [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2015.
- [16] Pei F, Liu G M, Liu X, *et al.* Galvanic corrosion behavior of Q235 steel-red copper in acid red soil of different water content [J]. *Surface Technology*, 2017, 46(8): 240-245.
裴锋, 刘光明, 刘欣, 等. 不同湿度的酸性红壤中 Q235 钢-紫铜电偶腐蚀行为研究 [J]. 表面技术, 2017, 46(8): 240-245.
- [17] Prabu B, Edward R, Justin D. Laser cladding of nickel-based alloy coatings on copper substrates [J].

- Proceedings of SPIE, 2015, 9657: 965703.
- [18] Munitz A. Liquid separation effects in Fe-Cu alloys solidified under different cooling rates [J]. Metallurgical Transactions B, 1987, 18(3): 565-575.
- [19] He T Q, Wang L, Peng C X, *et al.* Liquid phase separation of Fe-Cu alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(2): 115-121.
何统求, 王丽, 彭传校, 等. Fe-Cu 合金相分离过程 [J]. 材料工程, 2016, 44(2): 115-121.
- [20] Straumal B B, Gust W, Molodov D A. Wetting transition on grain boundaries in Al contacting with a Sn-rich melt [J]. Interface Science, 1995, 3(2): 127-132.
- [21] van Vlack L H. Intergranular energy of iron and some iron alloys [J]. JOM, 1951, 3(3): 251-259.
- [22] Ji J. Study of Cu-Ni alloy powder in plasma overlay welding and mechanism of penetration crack [D]. Tianjin: Tianjin University, 1999.
季杰. Cu-Ni 合金粉末等离子堆焊材料及渗透裂纹机理的研究 [D]. 天津: 天津大学, 1999.
- [23] Wang C P, Liu X J, Ohnuma I, *et al.* Thermodynamic database of the phase diagrams in Cu-Fe base ternary systems [J]. Journal of Phase Equilibria & Diffusion, 2004, 25(4): 320-328.