

扩散温度对 TC4 合金表面 Cu/Ni 复合镀层结构及耐蚀性能的影响

朱丽霞^{1,2}, 罗金恒^{1,2}, 武刚^{1,2}, 李丽锋^{1,2},
张庶鑫^{1,2}, 王楠³, 刘双双³, 陈永楠³

(1. 中国石油集团石油管工程技术研究院, 陕西 西安 710077)

(2. 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 陕西 西安 710077)

(3. 长安大学, 陕西 西安 710064)

摘要: 采用扩散热处理研究了 Cu/Ni/Ti 复合镀层不同温度下的扩散行为, 分析了扩散层结构, 并讨论了扩散温度对镀层结构及耐蚀性能的影响。结果表明: 由于 Cu/Ni/Ti 原子之间的互扩散, 形成稳定的扩散层, 可以有效提高镀层表面耐蚀性能; 随着热扩散温度上升到 700 °C, 膜层结构致密, 在扩散层中形成了 Ni_xTi_y 金属间化合物及少量的 Cu_xTi_y 金属间化合物, 镀层表面的耐蚀性最好; 温度升高到 800 °C 时, 在膜层界面处引发了 Kirkendall 效应, 所形成的 Kirkendall 空位相互聚集长大, 形成裂纹或孔洞, 使得镀层疏松多孔, 从而降低了耐蚀性。

关键词: 钛合金; 扩散行为; Kirkendall 效应; 耐蚀性

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1897-07

钛及钛合金因其密度小、比强度高、良好的热稳定性等特点而作为结构材料被普遍应用于航空航天和石油化工等领域^[1,2]。特别是在石油化工领域, 由于钛合金耐蚀性较好, 近年来在海油中开始广泛推广使用钛合金油管和钛合金接箍^[3-5]。但是, 由于钛合金较低的热导率, 易于在高应力状态下形成粘扣, 因此常用镀层来提高热导率。其中, 金属铜由于其熔点高, 化学稳定性强且具有较好的延展性、导热性, 电镀在钛合金表面可改善其热导率和耐蚀性, 防止粘扣事故^[3,6]。Aydm^[7]等人通过对 Cu/Ti 热扩散的研究认为, 采用热处理使得原子之间发生互扩散, 形成扩散层, 可以显著提高铜层与钛基体之间的结合力。Sabetghadam^[8]和 Kundu^[9]等人分别使用中间层 Ni, 通过扩散热处理改善了扩散层的综合性能。

近年来, Chen^[10]通过 Ni 作为中间过渡层, 采用在 TC4 合金表面电镀 Cu 制备了 Cu/Ni 复合镀层, 通过扩散热处理改善了其扩散层结构, 提高了力学性能。但对于石油化工行业, 钛合金作为油管和接箍材料, 其服役环境比较苛刻, 而镀层的结构和成分将影响其耐蚀性能, 从而影响膜层的服役安全性。Wei^[11]等人研究认为, 在扩散过程中会形成一些析出相, 使得扩

散层组织得到细化, 形成“Enveloping effect”, 从而改善扩散层表面耐蚀性能。Salgado^[12]通过向 Ni/Ti 合金中添加 Cu 并进行热处理的研究发现, 在扩散层表面结构将发生变化, 形成致密钝化膜, 提高扩散层耐蚀性。Qin^[13]等人研究认为, 热扩散不仅可以形成有效的保护膜, 同时由于 Cu 和 Ni 的梯度分布, 使得点蚀生长受到抑制, 从而提高其耐蚀性。

综上所述, 通过热扩散可以改变膜层结构, 改善扩散层性能, 但其膜层结构将对耐蚀性能产生显著的影响。基于此, 本实验对 TC4 表面 Cu/Ni 复合镀层体系进行热扩散处理, 研究了在不同的温度下(500、600、700 和 800 °C) 镀层的扩散行为, 讨论了扩散温度对镀层结构以及腐蚀性能的影响。

1 实验

实验选用的基体材料为铸造 $\alpha+\beta$ 型 TC4 (Ti-6Al-4V) 钛合金, 线切割后试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm。经除污打磨后的 TC4 基体, 在氢氟酸与甲酰胺配比为 1:10 的溶液中进行 5 min 的活化处理, 然后冲洗掉试样表面的活化液放置于镀镍液 (180 g/L NiSO₄·6H₂O, 70 g/L Na₂SO₄, 30 g/L MgSO₄, 10 g/L

收稿日期: 2018-12-03

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (“973” 计划) (2017YFC0805804); 国家自然科学基金 (51471136)

作者简介: 朱丽霞, 女, 1980 年生, 硕士, 高级工程师, 中国石油集团石油管工程技术研究院, 陕西 西安 710077, 电话: 029-81887868, E-mail: zhulx@cnpc.com.cn

NaCl 和 30 g/L H₃BO₃) 中进行 20 min、电压为 3.5 V 的预镀镍处理, 形成 2~5 μm 厚且均匀的银白色镍镀层, 冲洗掉试样表面的镀液, 放置于镀铜液 (220 g/L CuSO₄·5H₂O, 20 mg/L NaCl 和 70 g/L H₂SO₄) 中进行 30 min、电压为 0.65 V 的镀铜处理, 最终形成约 20 μm 厚的 Cu/Ni 复合镀层, 如图 1 所示。热处理采用 OTF-1200X 开启式真空管式炉进行。以氮气作为保护气, 热处理温度分别为 500、600、700 和 800 °C, 保温 3 h 后, 随炉冷却至室温。

采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜, 观察热扩散温度对复合镀层形貌的影响; 利用能谱仪 (EDS) 对扩散层进行面扫描研究原子的扩散行为。采用 D/M2500 型 X 射线衍射仪分析热扩散后复合镀层物相组成, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 连续扫描模式, 扫描速率 8°/min, 衍射角范围 20°~80°。

采用 PARSTAT 2273 型电化学工作站在标准三电极体系下测量 TC4 钛合金复合镀层的极化曲线, 溶液为 3.5% 的 NaCl 溶液, 参比电极为 KCl 饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极, 工作电极为试样, 扫描速率 1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 不同热扩散温度下镀层原子扩散行为

由扩散理论可知, 温度越高, 原子热激活能量越大, 扩散速度越快, 越易发生迁移^[14]。图 2 为不同热

扩散温度下保温 3 h 的 Cu/Ni/Ti 的截面微观形貌。结合图 1 未经热处理时的 Cu/Ni 复合镀层, 可以发现, 未经热处理的 TC4 合金表面 Cu/Ni 镀层各界面清晰, 热处理后, 在 Cu/Ni 和 Ni/Ti 界面间均形成了明显的扩散层 (如图 2a、2b 所示), 并且热扩散温度越高, 扩散层越厚。同时, 由于 Cu/Ni/Ti 原子之间的互扩散, 引发了典型的 Kirkendall 效应^[15,16], 使得扩散层界面变得疏松多孔。研究认为, 扩散是原子朝着晶格点阵中空位处迁移, 由于扩散速度不对等, 将导致原子通量和空位通量向 2 个相反的方向移动^[15]。同时, 由于 Ni 原子具有较高的扩散速率, 将朝着扩散速率较低的

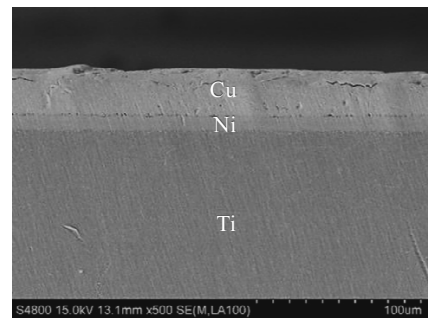


图 1 TC4 合金表面未经热处理的 Cu/Ni 复合镀层截面微观形貌

Fig.1 Cross-sectional morphology of Cu/Ni electroplated coating on TC4 alloy without heat treatment

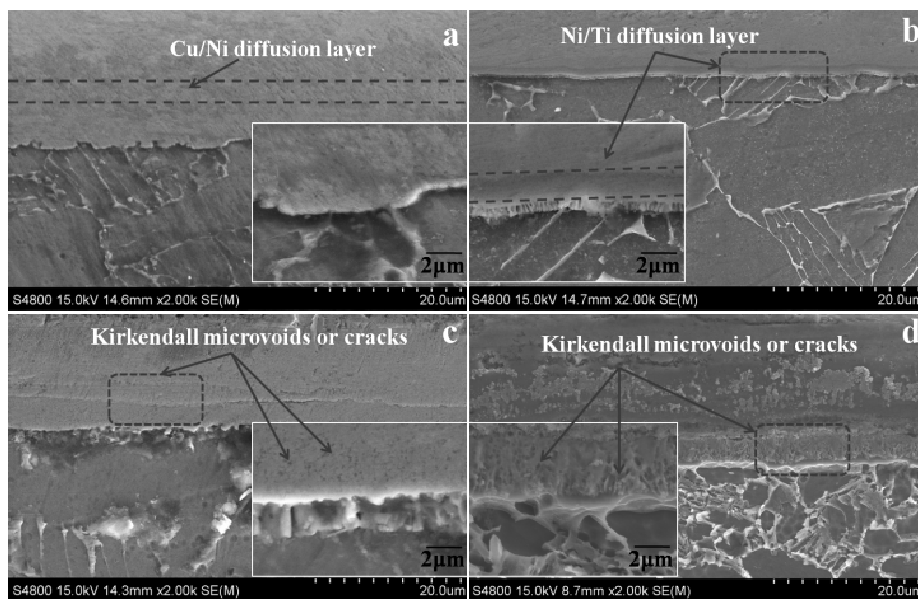


图 2 不同热扩散温度下保温 3 h 后 Cu/Ni/Ti 横截面微观形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of Cu/Ni electroplated coating on TC4 alloy at different heat treatment temperatures for 3 h: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, and (d) 800 °C

Ti 侧移动^[17], 在扩散层中形成了大量的 Kirkendall 空位。随着温度的升高, 原子的扩散速率加快, 这些 Kirkendall 空位相互聚集并长大, 形成了裂纹或孔洞^[18] (图 2c、2d)。Puente^[19]等人通过对 Ni/Ti 互扩散的研究发现, 高温下的这种扩散行为, 不仅形成 Kirkendall 孔洞, 同时在一定的取向上, 形成了 Kirkendall 扩散通道, 这些均使得扩散层结构变得疏松多孔, 对扩散层的性能造成不利的影响。

通过对 Cu、Ni、Ti 元素的 EDS 面扫描发现, 未经热处理时, Cu/Ni/Ti 各界面几乎没有发生原子的互

扩散 (图 3a), 而经过真空热处理后, Cu/Ni 和 Ni/Ti 界面均出现互扩散现象 (图 3b, 3e); 随着热扩散温度的升高, Cu、Ni 和 Ti 元素扩散能力增强, 中间 Ni 层的存在并不能完全阻碍 Cu 和 Ti 原子互扩散的发生。结合成分分析 (图 3 和图 4) 可以发现, 在 500 °C 到 800 °C 范围内, 随着温度增加, 扩散反应越充分, 扩散层也越厚, 在 Cu/Ni 镀层和 Ni/Ti 镀层界面处均发生了反应扩散, 形成 Ni_3Ti , NiTi_2 , Ni_4Ti_3 , CuTi , CuTi_2 等金属间化合物。

根据 Cu-Ni 二元相图, 在 500 °C 至 800 °C 的热处

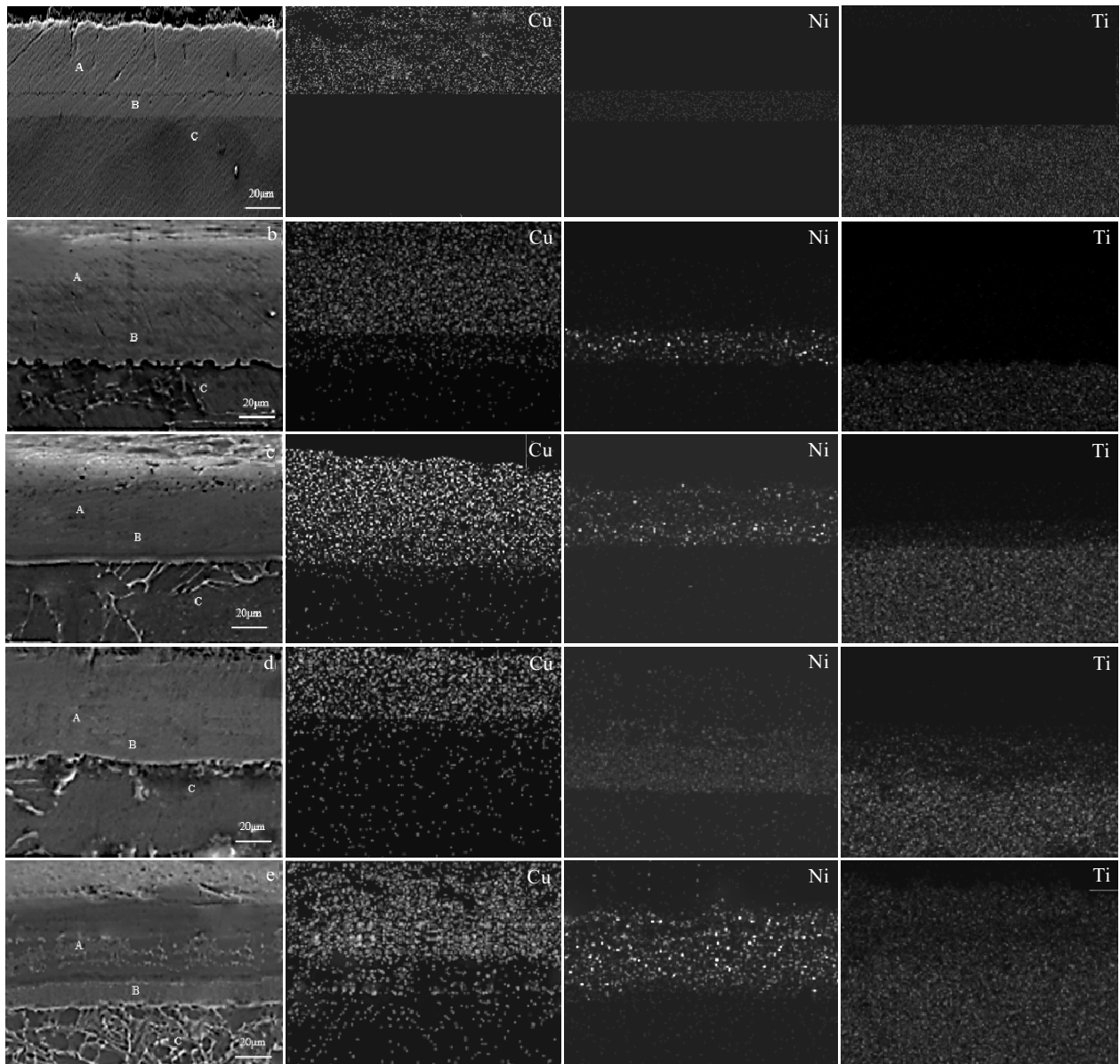


图 3 不同温度热扩散后 Cu/Ni/Ti 截面形貌及元素面分布

Fig.3 Cross-sectional microstructures and elements distribution of Cu/Ni composite coating electroplated on TC4 alloy at different heat treatment temperatures: (a) unheated, (b) 500 °C, (c) 600 °C, (d) 700 °C, and (e) 800 °C (A, B and C represent Cu-rich layer, Ni-rich layer and Ti-rich layer, respectively)

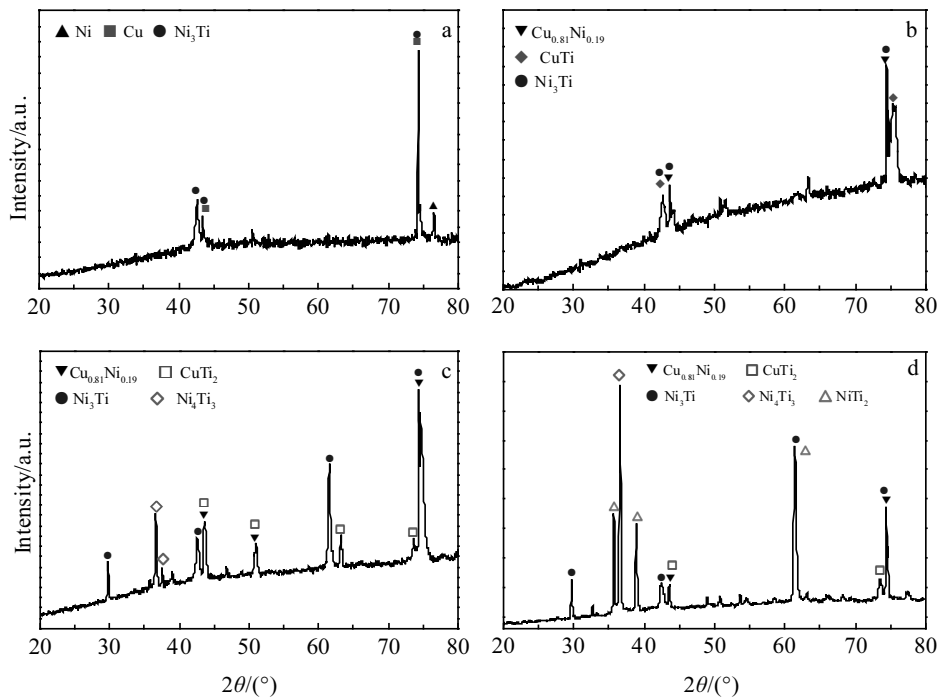


图 4 不同热扩散温度下保温 3 h 的 Cu/Ni/Ti 结构表面 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the Cu/Ni/Ti heat treated at different temperatures for 3 h: (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, and (d) 800 °C

理范围内，只发生 Cu、Ni 元素间的互扩散，无明显相变发生。而在 Ni/Ti 扩散层中，根据 Ni-Ti 二元相图及扩散反应驱动力原理^[20]，在二元系反应扩散层中不会存在两相共存区，所以 Ni/Ti 扩散界面过渡区应有 3 种化合物层组成，即近 Ni 侧的过渡层 (Ni₃Ti)、中间扩散层 (NiTi) 和近 Ti 侧过渡层 (NiTi₂)，这些化合物层组织结构相对独立。由于不同热处理温度引起 Ni、Ti 原子扩散程度改变，进而导致 Ni_xTi_y 金属间化合物发生改变，基于 Ni-Ti 二元相图，其形成自由能与温度之间关系如下式所示：

$$G(\text{NiTi}_2) = -49120 + 17.208T \text{ (J/mol)} \quad (1)$$

$$G(\text{Ni}_3\text{Ti}) = -55585 + 15.962T \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

$$G(\text{NiTi}) = -54600 + 18.133T \text{ (J/mol)} \quad (3)$$

通过式 (1) 到 (3)，可以计算出 Ni_xTi_y 脆性金属间化合物在不同热扩散温度下的形成自由能，如表 1 所示。其中，在 500~800 °C 之间 Ni/Ti 界面 Ni₃Ti 形核几率最大；其次为 NiTi 相，最后形成 NiTi₂ 相。由图 4 可知，随着热扩散温度的上升，Ni/Ti 界面首先形成 Ni₃Ti 相，再形成 Ni₄Ti₃ 相，最后形成了 NiTi₂ 相。在 Ti/Ni 界面经过退火处理后发生扩散反应，界面会发生相转变，如：亚稳态的 Ni₄Ti₃ 相→亚稳态的 Ni₃Ti₂ 相→稳态 Ni₃Ti 相。高温下亚稳态的 Ni₄Ti₃ 相的出现是由于保温时间较短，亚稳态的 Ni₄Ti₃ 相未能转变为稳态

表 1 Ni/Ti 在不同热扩散温度下生成金属间化合物的自由能 (kJ/mol)

Table 1 Calculated free energy of formation of Ni_xTi_y IMCs at different diffusion temperatures (kJ/mol)

Ni _x Ti _y	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
NiTi ₂	-35.82	-34.09	-32.37	-30.65
NiTi	-40.58	-38.77	-36.95	-35.14
Ni ₃ Ti	-43.25	-41.65	-40.05	-38.46

Ni₃Ti。一般来说，在 Ni/Ti 界面发生扩散反应后，从 Ni 侧到 Ti 侧出现的扩散层依次为：Ni₃Ti→NiTi→NiTi₂ 相。XRD 图谱中并未出现 NiTi 金属间化合物，可能是由于 NiTi 相形成后又发生 5NiTi → 2NiTi₂ + Ni₃Ti 相转变反应。这些金属间化合物的形成，可以极大提高复合镀层综合性能。

2.2 扩散温度对镀层腐蚀行为的影响

Cu/Ni/Ti 结构在不同热扩散温度下保温 3 h 后，由于原子间的互扩散，形成了稳定的扩散层，改变了 Cu/Ni 复合镀层试样的组织结构。Salgado 等^[12]研究了 Cu 含量和热处理对 NiTi 合金腐蚀行为的影响，并显示了在 NiTi 合金中增加 5% 或 10% 的 Cu 含量或在 800 °C 进行热处理后会提高 NiTi 合金的表面耐蚀性能。图 5 为不同热扩散温度下保温 3 h 后 Cu/Ni/Ti 结构在

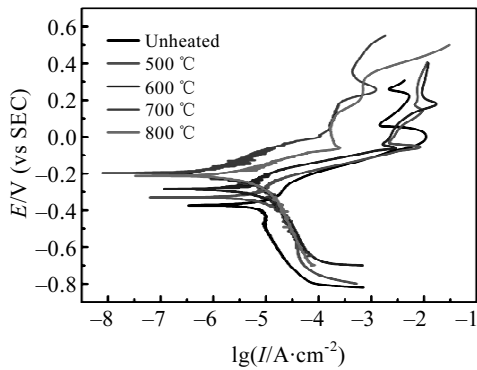


图 5 不同热扩散温度下保温 3 h 的 Cu/Ni/Ti 结构在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of Cu/Ni/Ti at different thermal diffusion temperatures for 3 h corroded in 3.5% NaCl solution

3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。可以发现，TC4 合金经过热处理的 Cu/Ni 复合镀层比未经热处理 Cu/Ni 复合镀层具有更高的腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度，意味着耐蚀性得到改善。经热处理后的镀层试样阳极极化曲线随着外加电压的升高，阳极电流密度逐渐上升且都显示出一个稳定钝化区，表明了 Cu/Ni/Ti 结构表面钝化膜层的形成。Cu/Ni/Ti 结构的极化曲线通过 Tafel 外推法获得的腐蚀参数如腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 I_{corr} 等，如表 2 所示。此外，随着热扩散温度从 500 °C 上升到 700 °C，腐蚀电位从 -330.87 mV 增大到 -201.14 mV；腐蚀电流密度从 4.02×10^{-3} mA/cm² 降低到 0.514×10^{-3} mA/cm²。这是由于随着热扩散温度的上升，Ni 原子和 Ti 原子扩散到表面 Cu 镀层中，并发生扩散反应提高了耐蚀性；此外，Cu/Ni/Ti 结构表面的耐蚀性在热扩散温度 700 °C 下表现最好。Ma 等人^[21]发现，Ni 以 Ni²⁺络合进入到腐蚀产物 Cu₂O 晶格中，且在腐蚀膜层中检测到 NiO，从而提高了耐蚀性。因

表 2 不同热扩散温度下保温 3 h 的 Cu/Ni/Ti 结构在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀的动电位极化结果

Table 2 Results of polarization measurements of Cu/Ni/Ti specimens at different thermal diffusion temperatures for 3 h after corrosion in 3.5% NaCl solution

Temperature/ °C	$E_{corr}/mV,$ SCE	$I_{corr}/$ $\times 10^{-3} mA \cdot cm^{-2}$	$b_a/$ $mV \cdot dec^{-1}$	$b_c/$ $mV \cdot dec^{-1}$
Unheated	-370.59	6.911	183.64	-142.35
500	-330.87	4.024	148.77	-105.80
600	-280.82	2.329	108.87	-91.75
700	-201.14	0.5136	96.98	-59.43
800	-207.21	1.622	76.07	-105.60

而，在热扩散温度 700 °C 下腐蚀电流密度较低，也可能是由于铜氧化物的形成以及 NiO、TiO 的弥散强化作用。然而，当热扩散温度达到 800 °C 时，腐蚀电位相比于 700 °C 反而降低到 -207.21 mV，腐蚀电流密度增加到 1.622×10^{-3} mA/cm²；这主要是由于高温下 Kirkendall 效应显著，使得镀层疏松多孔，进而影响其腐蚀性能。

为了进一步研究扩散温度对 TC4 合金表面 Cu/Ni 复合镀层腐蚀性能的影响，绘制 Nyquist 图 6a 和 Bode 图 6b、6c。可以看出，在测量的频率范围内，Cu/Ni/Ti 结构腐蚀表面的阻抗图谱出现 2 个重叠的相位角，表明了阻抗图谱由 2 个时间常数组成，即低频区扩散阻抗和高频区容抗弧。其中，热扩散温度 500 °C 处理的 Cu/Ni/Ti 结构在 3.5% NaCl 溶液腐蚀后 Nyquist 点的高频区显示出一个容抗弧，随之在低频区出现一条倾斜的直线。通常低频区的称为 Warburg 扩散阻抗，Warburg 扩散阻抗表明了热扩散温度 500 °C 处理的 Cu/Ni/Ti 结构在 3.5% NaCl 溶液腐蚀过程中是受扩散控制的，可能是由于在金属/溶液界面腐蚀离子和可溶的腐蚀产物转移或者是 Cu/Ni/Ti 表面溶解的氧扩散引起的^[22,23]。随着热扩散温度的进一步升高，Nyquist 点低频区的 Warburg 扩散阻抗消失，只有一个较大的容抗弧出现。消失的 Warburg 扩散阻抗表明了 Ni、Ti 原子扩散到试样表面形成密实氧化物阻止了腐蚀反应的扩散过程，使得较高热扩散温度处理的 Cu/Ni/Ti 结构在 3.5% NaCl 溶液腐蚀过程中是受电荷转移控制的。此外，高频区的容抗弧经历了先缓慢增大，在热扩散温度 700 °C 达到最大，而后在热扩散温度 800 °C 又减小的过程，表明了 Cu/Ni/Ti 结构表面耐蚀性先增大后降低。从图 6b、6c 可以看出 2 个相位角，出现 2 个时间常数。根据阻抗谱特征，绘制腐蚀体系的等效电路为 $R(Q(R(Q(RW))))$ 模型，表示拟合热扩散后 Cu/Ni/Ti 结构表面腐蚀反应。等效电路中（图 6d）， R_s 为电极系统的溶液电阻； R_f 为 Cu/Ni/Ti 结构表面形成的膜层电阻； R_{ct} 为电荷转移电阻； W 为 Warburg 阻抗，反映 Cu/Ni/Ti 结构腐蚀过程中浓差极化和扩散对电极反应影响的阻抗。不同热扩散温度 500、600、700 和 800 °C 实验值在拟合时卡方值分别为 4.03×10^{-3} 、 8.58×10^{-3} 、 2.69×10^{-3} 和 1.29×10^{-3} ，表明等效电路 $R(Q(R(Q(RW))))$ 适用于实验数据值，拟合后的腐蚀参数如表 3 所示。

低频区的阻抗模量(|Z|)可以评估腐蚀产物形成的膜层保护作用。随着热扩散温度的上升，Bode 图中 $f=0.01$ Hz 的 |Z| 缓慢增加，表明了保护膜层逐渐形成。此外，通过 Chen 等人^[24]的研究，利用定量的 Z 值表征 Cu/Ni/Ti 结构在电化学过程中的所有电阻是非常合

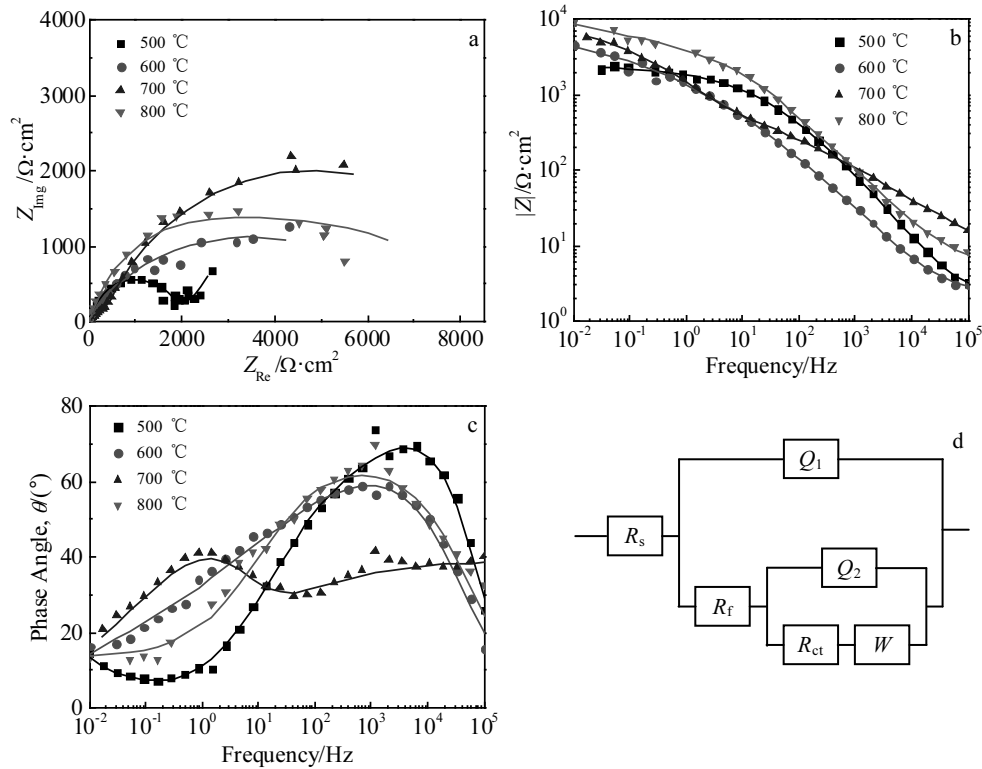


图 6 不同热扩散温度下保温 3 h 的 Cu/Ni/Ti 在 3.5% NaCl 溶液的 Nyquist 图和 Bode 图以及匹配拟合阻抗数据的等效电路图
Fig.6 Nyquist plots (a) of original and fitted data and Bode plots (b, c) of original and fitted data for Cu/Ni/Ti at different thermal diffusion temperatures for 3 h in 3.5% NaCl solution, and equivalent circuit model used to fit the experimental impedance data (d)

表 3 不同热扩散温度处理的 Cu/Ni/Ti 结构在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀后的 EIS 结果

Table 3 EIS results of Cu/Ni/Ti treated at different thermal diffusion temperatures after immersion in 3.5% NaCl solution

Temperature/ °C	$R_s/$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_f/$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{ct}/$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	W	$Z/$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$
500	2.694	15.53	2001	0.004903	2019.22
600	2.358	951	6356		7309.36
700	2.406	1066	9119		10187.41
800	2.576	1046	8252		9300.58

理的，阻抗 Z 可以用式 (4) 表示：

$$Z = R_s + R_f + R_{ct} \quad (4)$$

基于表 3 所示，随着热扩散温度的升高， R_{ct} 和 R_f 的值都先增加后稍微减低。在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后，Cu/Ni/Ti 结构中较高的 R_{ct} 值显示出较好的耐蚀性；在 Cu/Ni/Ti 表面形成膜层阻碍 Cl⁻ 诱发的腐蚀会提高 R_f 的值，进而提高腐蚀电位^[24]。拟合后不同热扩散处理试样的阻抗 Z 值也表明了与极化曲线类似的趋势。因此，对 Cu/Ni/Ti 结构进行热扩散会提高 Cu/Ni 复合镀层的耐蚀性，并且热扩散温度为 700 °C 时，

Cu/Ni 复合镀层耐蚀性能最好。

3 结 论

1) 对 TC4 合金表面的 Cu/Ni 复合镀层进行热扩散后，形成 Ni₃Ti, NiTi₂, Ni₄Ti₃, CuTi, CuTi₂ 金属间化合物，改善了膜层的耐蚀性能。

2) 由于热扩散使得原子之间发生互扩散，形成稳定的扩散层，可以有效提高镀层表面耐蚀性能。随着热扩散温度上升到 700 °C，镀层表面的耐蚀性最好。温度进一步升高到 800 °C 时，发生显著的 Kirkendall 效应，使得镀层疏松多孔，从而又降低了耐蚀性。

参考文献 References

[1] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Han Yong(韩 勇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1463
 [2] Xia Yixiang(夏益祥), Li Di(李 荻). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(5): 388
 [3] Shen Z C, Xie F Q, Wu X Q et al. *China Surface Engineering* [J], 2012, 25(5): 45
 [4] Khosravi G, Sohi M H, Ghasemi H M et al. *International*

- Journal of Surface Science and Engineering*[J], 2015, 9(1): 43
- [5] Deillon L, Zollinger J, Daloz D *et al. Materials Characterization*[J], 2014, 97: 125
- [6] Ding Y, Hao J, Chen Y *et al. Hot Working Technology*[J], 2014, 67: 321
- [7] Aydin K, Kaya Y, Kahraman N. *Materials & Design*[J], 2012, 37: 356
- [8] Sabetghadam H., Hanzaki A Z, Araee A. *Materials Characterization*[J], 2010, 61(6): 626
- [9] Kundu S, Chatterjee S. *Materials Characterization*[J], 2008, 59(5): 631
- [10] Chen Y, Liu S, Zhao Y *et al. Vacuum*[J], 2017, 143: 150
- [11] Wei H, Wei Y H, Hou L F *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 111: 382
- [12] Salgado F. *International Journal of Electrochemical Science* [J], 2016, 11(11): 9282
- [13] Qin L, Qin Z, Wu Z *et al. Corrosion Science*[J], 2018, 138: 8
- [14] Askeland D R, Phule P. *Essentials of Materials Science and Engineering*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005: 22
- [15] Seitz F. *Acta Metallurgica*[J], 1953, 1(3): 355
- [16] Fan H J, Gösele U, Zacharias M. *Small*[J], 2007, 3(10): 1660
- [17] Bastin G F, Rieck G D. *Metallurgical Transactions*[J], 1974, 5(8): 1817
- [18] Tavoosi M. *Surfaces and Interfaces*[J], 2017, 9: 196
- [19] Puente A E P Y, Dunand D C. *Intermetallics*[J], 2018, 92: 42
- [20] Abdul-Lettif A M. *Physica B: Condensed Matter*[J], 2007, 388(1-2): 107
- [21] Ma A L, Jiang S L, Zheng Y G *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 21(91): 245
- [22] Zhou Y, Zhang S, Guo L *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2015, 13(10): 2072
- [23] Ormellese M, Lazzari L, Goidanich S *et al. Corrosion Science* [J], 2009, 51(12): 2959
- [24] Chen Y, Yang Y, Zhang T *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 307: 825

Effect of Diffusion Temperature on Structure and Corrosion Resistance of Cu/Ni Composite Coating on TC4 Alloy Surface

Zhu Lixia^{1,2}, Luo Jinheng^{1,2}, Wu Gang^{1,2}, Li Lifeng^{1,2}, Zhang Shuxin^{1,2},
Wang Nan³, Liu Shuangshuang³, Chen Yongnan³

(1. CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

(2. State Key Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and
Equipment Materials, Xi'an 710077, China)

(3. Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The diffusion behavior of Cu/Ni/Ti composite coating at different temperatures was studied by diffusion heat treatment. The influence of diffusion temperature on the structure and corrosion behavior of the coating was also discussed. The results show that the corrosion resistance of the coating surface can be effectively improved with the stable diffusion layer formed by the mutual diffusion of Cu/Ni/Ti atoms. As the thermal diffusion temperature is up to 700 °C, a compact structure of membrane layer, the Ni_xTi_y intermetallic compounds and a small amount of Cu_xTi_y intermetallic compounds form in the diffusion layer, and the corrosion resistance is the best. When the temperature is up to 800 °C, Kirkendall effect occurs and Kirkendall space aggregates and grows up, which form cracks and holes; thus the coating becomes porous, and the corrosion resistance is lowered.

Key words: titanium alloy; diffusion behavior; Kirkendall effect; corrosion resistance

Corresponding author: Chen Yongnan, Professor, School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, Tel: 0086-29-82337343, E-mail: frank_cyn@163.com