

文章编号:1000-582X(2010)07-063-05

# Al<sub>3</sub>Ti 和 TiC/Al<sub>3</sub>Ti 激光熔覆涂层的高温氧化和浸泡腐蚀性能

符跃春, 杨智成, 王国华, 何欢

(广西大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室;材料科学与工程学院,广西 南宁 530004)

**摘要:**采用激光熔覆技术在铝合金表面制备了 Al<sub>3</sub>Ti 金属间化合物和 TiC 颗粒增强 Al<sub>3</sub>Ti 基复合材料涂层,对比分析了两种涂层的高温氧化和浸泡腐蚀性能。结果表明:在稍低于铝合金熔点(600 °C)循环氧化 70 h 后,两种涂层均没有明显的氧化增重,显示出较强的抗氧化性。氧化温度为 900 °C 时,涂层的氧化增重呈抛物线规律增长,且复合材料涂层的抗氧化性低于 Al<sub>3</sub>Ti 涂层。在 NaCl 质量分数为 3.5% 的溶液中浸泡 15 天后,复合材料涂层的腐蚀程度最轻,涂层中的硬质相 Al<sub>3</sub>Ti 和 TiC 抑制了点蚀的扩展,但两种涂层均提高了铝合金的抗腐蚀性能。

**关键词:**激光熔覆;金属间化合物;抗氧化性;浸泡腐蚀

**中图分类号:**TG146.2

**文献标志码:**A

## High-temperature oxidation and immersion corrosion properties of Al<sub>3</sub>Ti and TiC/Al<sub>3</sub>Ti laser cladding coatings

FU Yue-chun, YANG Zhi-cheng, WANG Guo-hua, HE Huan

(Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metal Materials, Ministry of Education; College of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, P. R. China)

**Abstract:** Intermetallic compound Al<sub>3</sub>Ti coating and TiC particle-reinforced Al<sub>3</sub>Ti matrix composite coating are prepared on the surface of aluminum alloys by laser cladding. The high-temperature oxidation and immersion corrosion behaviors of those two coatings are compared. The results show that the coatings exhibit minimal oxidation mass gains during the cyclic oxidation close to the melting point of the substrate (600°C) for 70 h, providing excellent protection to the aluminum alloys. When oxidized at 900°C, the coatings show significant mass gains in accordance with the parabolic law, and the oxidation resistance of the composite coating is lower than that of the Al<sub>3</sub>Ti coating. After immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 15 days, the composite coating presents the less corrosion attack for hard Al<sub>3</sub>Ti and TiC particles impede the growth of pitting, and both coatings improve the corrosion resistance of the aluminum alloys.

**Key words:** laser cladding; intermetallic compound; oxidation resistance; immersion corrosion

作为航空航天、汽车运输和动力机械等行业零部件轻量化的理想材料,铝合金低的耐磨性和使用温度以及易发生点蚀等不足极大地推动着其表面改

性技术的研究。近年来,激光熔覆涂层改善铝合金表面性能受到较多关注,其中金属基复合材料(TiC/NiAl + Ni<sub>3</sub>Al<sup>[1]</sup>, WC/Mo<sup>[2]</sup>, TiB<sub>2</sub>/Al<sup>[3]</sup>,

收稿日期:2010-02-15

基金项目:广西科学研究与技术开发应用基础专项项目(桂科基 0731005)

作者简介:符跃春(1977-),女,博士,广西大学副教授,硕士生导师,主要从事铝合金表面改性研究,(Tel)0771-3273166;  
(E-mail)ycfu@gxu.edu.cn.

SiC/Al<sup>[4]</sup>等)成为热点研究涂层。为了获得高性能的复合材料涂层,需要选择性能优异的基体和增强相,且相互之间具有良好的相容性。

拥有优异高温和抗腐蚀性能的 Al<sub>3</sub>Ti 金属间化合物是理想的涂层材料<sup>[5]</sup>,同时 Uenishi 等<sup>[6]</sup>的研究表明,TiC 颗粒增强 Al<sub>3</sub>Ti 基复合材料涂层与铝合金相容性好,并极大地提高了其耐磨性。但是,增强相颗粒的加入必将增加涂层中的界面数量,为氧化和点蚀提供通道<sup>[7-8]</sup>,进而影响涂层的高温氧化和腐蚀性能,而这方面的报道还很少。

因此,笔者采用激光熔覆方法在铝合金表面制备了 Al<sub>3</sub>Ti 和 TiC/Al<sub>3</sub>Ti 基复合材料涂层,对比研究了两种涂层的高温循环氧化和浸泡腐蚀行为。

## 1 实验材料与方法

实验中所用基材为 AA6063 铝合金(化学成分见表 1),加工成 30mm×15mm×10mm 的块体。激光熔覆用 Al、Ti 和 TiC 粉末按照 Al-25at% Ti 和 (Al-25at% Ti)-30wt% TiC 两种比例配置,加入 1% 的聚乙烯醇均匀混合后预涂在基材表面(厚度约为 1 mm),然后在退火炉中 90 °C 烘烤 30 min。采用 DL-HL-T5000B 型 5 kW 横流 CO<sub>2</sub> 激光加工系统进行激光熔覆处理,工艺参数为:激光功率 2.5~4 kW,扫描速度 2~4 mm/s,激光束直径 3 mm,并采用氩气对熔池进行保护。

表 1 AA6063 铝合金的名义化学成分

| 化学元素   | Mg       | Si      | Fe   | Cu  | Mn  |
|--------|----------|---------|------|-----|-----|
| 质量分数/% | 0.45~0.9 | 0.2~0.6 | 0.35 | 0.1 | 0.1 |
| 化学元素   | Zn       | Cr      | Ti   | Al  |     |
| 质量分数/% | 0.1      | 0.1     | 0.1  | 余量  |     |

高温氧化实验在管式马弗炉中进行。氧化温度为 600 °C 和 900 °C,每隔 10 h 取样,空冷到室温,称重,放回炉中,总的氧化时间为 70 h。称重采用精度为 ±0.001 mg 的热重分析天平。浸泡实验在 NaCl 质量分数为 3.5% 的溶液中进行,将涂层的非工作面用环氧树脂封闭浸泡 15 天。采用 Rigaku D/MAX-RB X 射线衍射仪(XRD),Hitachi S-3400N 扫描电镜(SEM/EDS)对涂层氧化和浸泡前后的结构和形貌进行分析。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 涂层显微组织

图 1 是两种激光熔覆涂层的横截面形貌,涂层

呈现典型的快速加热和凝固组织特征。由 EDS 和 XRD(见图 2)分析可知,Al 和 Ti 粉末成功地原位合成了 Al<sub>3</sub>Ti 树枝晶,且随着凝固速率的降低,涂层内部的胞状晶逐渐转变为涂层表面的树枝晶。TiC 颗粒均匀地分布在复合材料涂层中,没有发现其它碳化物,说明 TiC 在激光辐照过程中没有与周围相发生化学反应。同时还可看到,涂层中出现了枝晶间 α-Al 相,原因可能是在高能量激光辐照下铝合金基材表面被部分熔化,由于密度较小 α-Al 相主要分布在涂层表面。塑性较好的 α-Al 分布在脆性的 Al<sub>3</sub>Ti 枝晶间,可缓解熔池中 Al<sub>3</sub>Ti 树枝晶快速生长产生的冲撞应力,因而避免涂层中产生裂纹<sup>[9-10]</sup>。在界面处,树枝晶从基材表面外延生长,呈联生结晶特征,说明涂层和基材形成良好的冶金结合。

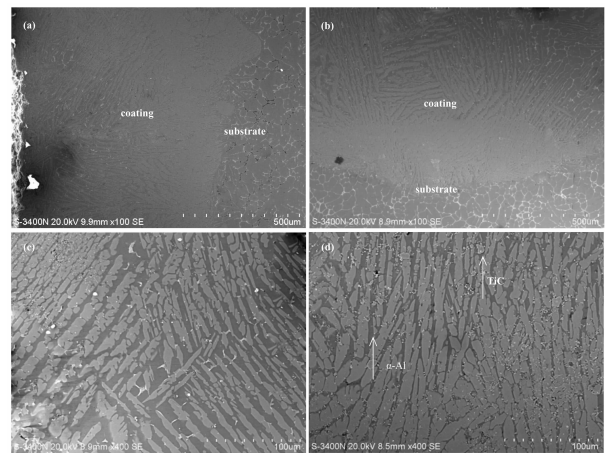


图 1 激光熔覆涂层的横截面形貌

(a)、(b) Al<sub>3</sub>Ti 和 TiC/Al<sub>3</sub>Ti 涂层的整体形貌;  
(c)、(d) 对应涂层中部的放大形貌

### 2.2 涂层的氧化动力学特性

图 3 是两种涂层在 600 °C 和 900 °C 的氧化动力学曲线,所有样品均没有出现氧化脱落现象,表现出较强的抗循环氧化能力。氧化温度为 600 °C 时,作为对比研究的基材在前 20 h 内氧化增重迅速,随后增重速率显著降低,说明基材表面生成了有效的抗氧化保护层。但两种涂层在整个氧化过程中均没有明显增重,即在接近基材熔点温度显示出极强的抗氧化能力。氧化温度为 900 °C 时,涂层出现明显的氧化增重,由氧化增重(ΔM<sup>2</sup>)对氧化时间(t)的线性回归拟合可知,氧化增重按抛物线规律增长,表明在循环氧化过程中涂层表面也生成了抗氧化保护层。由图还可看到,在同一氧化时间,含 30% TiC 涂层的氧化增重明显多于不含 TiC 的涂层,说明 TiC 颗粒的加入降低了涂层的抗氧化性能。

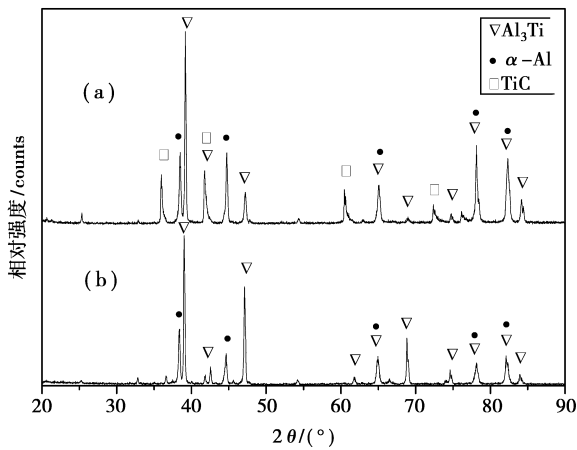


图 2 激光熔覆涂层的 X 射线衍射谱  
(a)TiC/Al<sub>3</sub>Ti 涂层;(b)Al<sub>3</sub>Ti 涂层

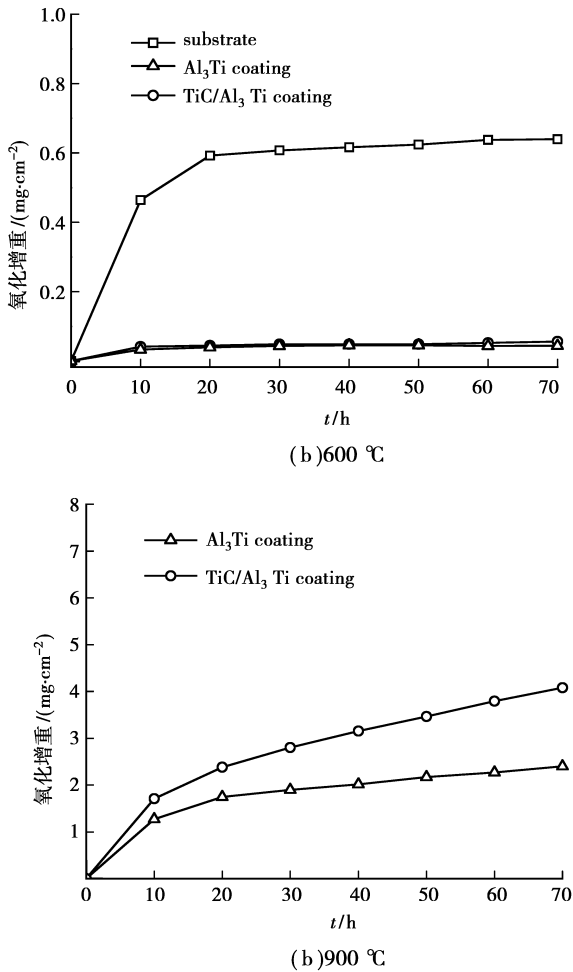


图 3 激光熔覆涂层的氧化动力学曲线

2.3 氧化后的涂层形貌

涂层和基材在 600 °C 循环氧化 70 h 后的表面形貌见图 4。基材表面生成了一层连续而致密的球状氧化物,经能谱分析主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和少量的

MgO,由基材中活泼的 Al 和 Mg 元素氧化而得。球状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有生长速率低,稳定性高和结构紧密等优点<sup>[11]</sup>,因此一旦表面生成连续的球状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,氧和金属离子的相互扩散受到抑制,氧化速率大大降低,如图 3(a)所示。在两种涂层表面只发现层片状的氧化物,能谱显示为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,但 XRD 没有发现氧化产物的谱线,这应该由于氧化层很薄,X 射线穿透到涂层内部所致,涂层的横截面形貌证实了这一观点,如图 5 所示。在 3 种钛铝金属间化合物中,只有 Al<sub>3</sub>Ti 在 600 °C 以上仅生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而不会生成 TiO<sub>2</sub><sup>[12]</sup>,并且增强相 TiC 具有优异的高温稳定性。因此涂层表面仅存在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化层,而且薄的氧化层与涂层形成良好的结合,这均显著提高了涂层的抗氧化性能。当然,涂层中的 α-Al 相也将发生氧化,但由于数量较少对氧化速率的影响也较弱。

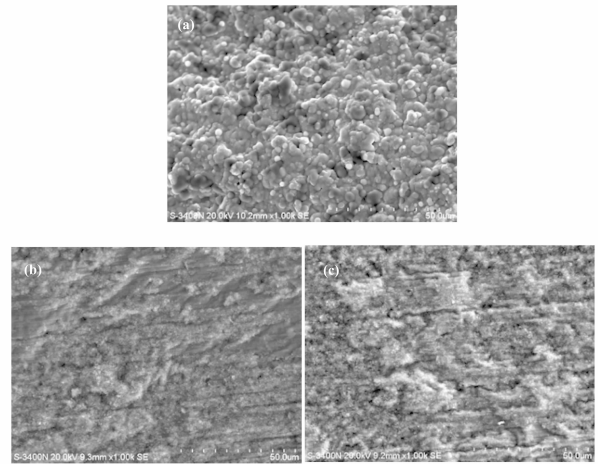


图 4 600 °C 循环氧化 70 h 后的表面形貌  
(a)基材;(b) Al<sub>3</sub>Ti 涂层;(c)TiC/ Al<sub>3</sub>Ti 涂层

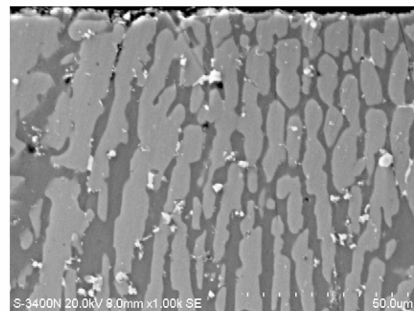


图 5 涂层 600 °C 循环氧化 70 h 后的典型横截面形貌

经 900 °C 循环氧化后,2 种涂层表面都形成了连续的氧化层,如图 6 所示。Al<sub>3</sub>Ti 涂层表面的氧化物呈层片状,而复合材料涂层表面的氧化物呈球状,仔细观察还发现球状颗粒中存在晶须状氧化物,如图 6(c)所示。经能谱分析表明,两种涂层表面的

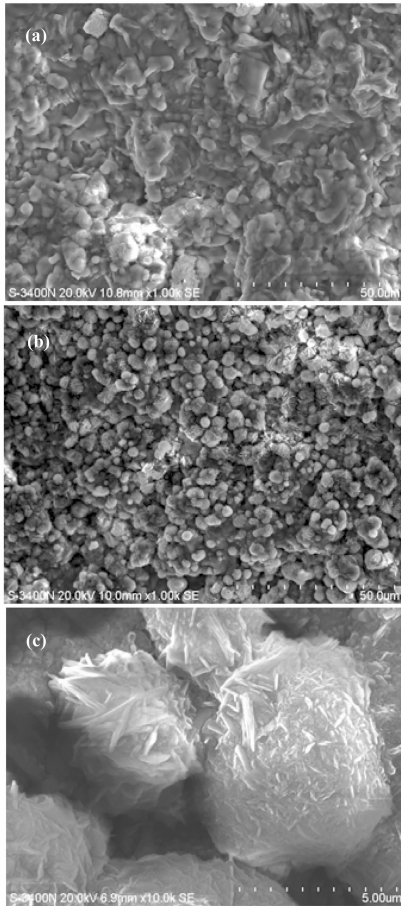


图 6 涂层 900℃ 循环氧化 70h 后的表面形貌

(a)  $\text{Al}_3\text{Ti}$  涂层; (b)  $\text{TiC}/\text{Al}_3\text{Ti}$  涂层;  
(c)  $\text{TiC}/\text{Al}_3\text{Ti}$  涂层表面氧化物颗粒形貌

氧化物均为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和极少量的  $\text{MgO}$ 。可以想象, 900℃ 时涂层中的  $\alpha\text{-Al}$  相发生熔融, 通过相界溢到涂层表面并与氧发生反应, 因此氧化速率在初始阶段较快, 但随着氧化层的形成氧化反应得到抑制。

氧化层中的  $\text{MgO}$  应该来自  $\alpha\text{-Al}$  相中溶解的少量  $\text{Mg}$  元素。由于复合材料涂层中的  $\text{TiC}$  颗粒增加了相界数量, 为熔融  $\alpha\text{-Al}$  相的溢出提供了更多通道, 因此复合材料涂层具有较高的氧化速率。研究表明, 晶须和层片状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是过渡亚稳氧化物  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 生长速率快、缺陷多, 随着氧化过程的进行,  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  可以逐渐地转变成稳定的球状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\Theta\text{-}\alpha$  转变由氧化温度、氧化时间和涂层成分决定<sup>[13]</sup>, 并且快的  $\Theta\text{-}\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  转变将会导致高的氧化速率<sup>[11]</sup>。很明显,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  涂层表面的层片状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  说明其  $\Theta\text{-}\alpha$  转变较慢, 而复合材料涂层中出现球状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表明其已经完成部分  $\Theta\text{-}\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  转变, 提高了氧化速率, 这与氧化动力学结果是一致的。

## 2.4 浸泡后的涂层形貌

图 7 是基材和涂层在  $\text{NaCl}$  质量分数为 3.5% 的溶液中浸泡 15 天后的表面形貌。基材表面被严重腐蚀, 出现大的腐蚀坑和大量晶粒剥落。  $\text{Al}_3\text{Ti}$  涂层中枝晶间出现了腐蚀沟, 枝晶周围存在许多小的蚀点, 说明  $\alpha\text{-Al}$  相被优先腐蚀,  $\text{Al}_3\text{Ti}$  相在边界处发生点蚀, 但其结构仍保持完整。复合材料涂层中也出现了点蚀和  $\alpha\text{-Al}$  相优先腐蚀现象, 但腐蚀程度相对较轻。在由  $\alpha\text{-Al}$  和硬质相组成的合金中, 较软的  $\alpha\text{-Al}$  相总是优先发生腐蚀<sup>[14]</sup>, 因此本研究中  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物和  $\text{TiC}$  颗粒提高了涂层的抗腐蚀性能。一般说来, 界面易引起点蚀, 因此界面越多腐蚀速率越快<sup>[15]</sup>。在  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和复合材料涂层中也存在较多界面, 但蚀点的扩展受到  $\text{Al}_3\text{Ti}$  和  $\text{TiC}$  的限制, 因此涂层的腐蚀程度较轻。而且由于  $\text{TiC}$  颗粒占据了一部分优先腐蚀的  $\alpha\text{-Al}$  相的位置, 使得复合材料涂层的抗腐蚀能力最强。

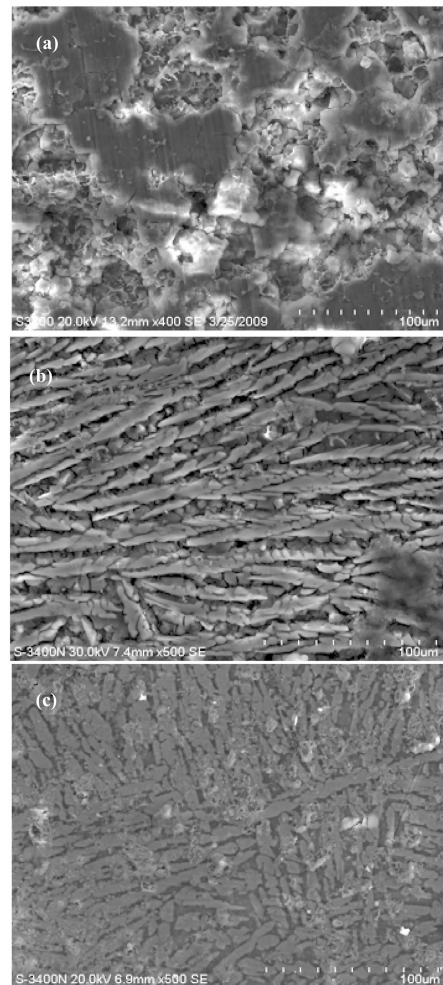


图 7 在  $\text{NaCl}$  质量分数为 3.5% 的溶液中浸泡 15 天后的表面形貌

(a) 基材; (b)  $\text{Al}_3\text{Ti}$  涂层; (c)  $\text{TiC}/\text{Al}_3\text{Ti}$  涂层

### 3 结 论

1)在铝合金表面预置一定比例的Ti、Al和TiC粉末,采用激光熔覆技术获得了Al<sub>3</sub>Ti和TiC/Al<sub>3</sub>Ti基复合材料涂层,涂层与基体具有良好的界面结合。

2)经600℃循环氧化70h后,两种涂层均没有明显的氧化增重,氧化产物是一层很薄的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,显著提高了铝合金的抗氧化性能。氧化温度为900℃时,涂层的氧化增重明显且按抛物线规律增长,复合材料涂层的氧化增重多于Al<sub>3</sub>Ti涂层,氧化产物是一层连续的富Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MgO的混合物。

3)在NaCl质量分数为3.5%的溶液中浸泡15天后,涂层出现了点蚀和α-Al相优先腐蚀现象,复合材料涂层的腐蚀程度相比Al<sub>3</sub>Ti涂层较轻,但两种涂层均提高了铝合金的抗腐蚀性能。

#### 参考文献:

- [1] CHEN Y, WANG H M. Microstructure and wear resistance of a laser clad TiC reinforced nickel aluminides matrix composite coating [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 368(1/2): 80-87.
- [2] CHONG P H, MAN H C, YUE T M. Microstructure and properties of laser surface-cladded Mo-WC MMC on AA6061 aluminum alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 145(1):51-59.
- [3] XU J, LIU W J, Y. KAN Y D, et al. Microstructure and wear properties of laser cladding Ti-Al-Fe-B coatings on AA2024 aluminum alloy[J]. *Materials and Design*, 2006, 27(5): 405-410.
- [4] SUN R, LEI Y W. Microstructure and hardness of laser clad SiCp-Al composite coatings on Al alloys[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(17/18):3272-3275.
- [5] YAMAGUCHI M, INUI H, ITO K. High-temperature structural intermetallics [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(1): 307-322.
- [6] UENISHI K, KOBAYASHI K F. Formation of surface layer based on Al<sub>3</sub>Ti on aluminum by laser cladding and its compatibility with ceramics [J]. *Intermetallics*, 1999, 7(5):553-559.
- [7] HU J, WU P L, KONG L C, et al. The effect of YAG laser surface treatment on corrosion resistance of Al<sub>18</sub>B<sub>4</sub>O<sub>33</sub>W/2024Al composite [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(29):5181-5183.
- [8] SINGH I B, MANDAL D P, SINGH M, et al. Influence of SiC particles addition on the corrosion behavior of 2014 Al-Cu alloy in 3.5% NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(2):234-241.
- [9] 张春华, 张松, 张希川, 等. 铝合金表面激光合金化Al-Nb金属间化合物涂层[J]. *稀有金属*, 2004, 28(5): 852-855.
- ZHANG CHUN HUA, ZHANG SONG, ZHANG XI CHUAN, et al. Laser surface alloying of Al-Nb intermetallic compound coating on AA6061 aluminium alloy. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2004, 28(5): 852-855.
- [10] CHONG P H, MAN H, YUE T M. Laser fabrication of Mo-TiC MMC on AA6061 aluminum alloy surface [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 154(2/3):268-275.
- [11] ZHOU W, ZHAO Y G, LI W, et al. Oxidation behavior of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-modified aluminide coating on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 458(1/2): 34-38.
- [12] SIMALEK J L, HUMPHREY D L. Oxidation kinetics of cast TiAl<sub>3</sub> [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1992, 26(11): 1763-1768.
- [13] ZHOU W, ZHAO Y G, LI W, et al. Effect of Al-Si coating fusing time on the oxidation resistance of Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 460/461: 579-586.
- [14] ZHANG Z, AKIYAMA E, WATANABE Y, et al. Effect of α-Al/Al<sub>3</sub>Ni microstructure on the corrosion behaviour of Al-5.4wt% Ni alloy fabricated by equal-channel angular pressing[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(7):2962-2972.
- [15] Man H C, KWOK C T, YUE T M. Cavitation erosion and corrosion behaviour of laser surface alloyed MMC of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> on Al alloy AA6061[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 132(1):11-20.

(编辑 王维朗)