



激光熔覆 Ti-Al 金属间化合物复合涂层的 显微组织和性能

刘洪喜, 李庆铃, 张晓伟, 李正学, 冷 凝

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 以 Ti 和 Al 在高温下的化学反应热力学条件为依据, 利用激光熔覆技术在 ZL117 铝活塞零件表面制备金属间化合物 TiAl₃ 增强的 Al 基复合涂层。借助 XRD、EDS 和 XPS 分析涂层的物相组成和结构特征, 通过 OM 和 SEM 观察涂层的表面宏观形貌及其内部显微组织, 运用马弗炉测试了熔覆涂层在静态空气中的高温抗氧化性能。结果表明, 复合涂层主要由浅灰色网状组织 TiAl₃、暗灰色网状间隙相 α (Al) 和少量晶须状 Si 组成。复合涂层中 Ti 以 TiAl₃ 形式存在, 在 TiAl₃ 中结合能分别为 460.53 eV (Ti2p₁ 峰) 和 454.96 eV (Ti2p₃ 峰); Al 则以 TiAl₃、Al₂O₃ 和 Al 的形式存在, 3 种物相中 Al 的结合能分别为 73.60、75.82 和 72.90 eV。600℃ 恒温 80 h 下的氧化动力学曲线显示, 相同氧化条件下, 涂层氧化增质较为平缓, 氧化速率小, 具有较好的相对高温抗氧化性能, 相对高温氧化值最大为 2.64。熔覆涂层表面氧化产物为 Al₂O₃ 和 TiO₂, 铝合金基体表面氧化产物为 Al₂O₃ 和少量 SiO₂。

关键词: 激光熔覆; 金属间化合物; 复合涂层; 显微组织; 抗氧化

文章编号: 1004-0609(2017)-06-1140-08

中图分类号: TN 249; TB 331

文献标志码: A

由于铝合金密度小、比强度高、热胀系数低、易于加工, 具有较好的塑性、导电、导热、抗蚀、可焊和力学性能等特点而作为轻质有色金属结构材料普遍应用于航空、航天、汽车、船舶等工业领域。但其固有的摩擦磨损和高温抗氧化性能差又限制了铝合金在复杂环境或恶劣工况下的进一步广泛使用^[1-3]。实践表明, 通常铝合金零件的磨损、腐蚀、氧化等均发生在其表面或表面层。因此, 开发综合性能优、资源消耗少、环境负荷低、竞争优势强、零件铝化率高的新型铝合金结构材料及其表面保护涂层工艺技术, 几乎成为世界上所有大型汽车和飞机公司近些年来探讨的热点^[4-7]。

研究证实, 靠现有冶炼技术和设计水平开发出新型铝合金结构材料已受到越来越多的限制, 加之全球降低能源消耗和减少环境污染战略思想的不断深入, 各国科技工作者试图逐渐把精力投向铝合金的表面改性方面。目前, 已采用渗碳、渗氮、喷涂、微弧氧化、电镀、离子镀、物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、离子注入、等离子体浸没离子注入与沉积(PIIID)等不同表面改性方法在铝合金工程零部件表面制备了多种类型功能薄膜或涂层^[8-13]。然而, 这些方

法普遍存在着膜(涂)层薄或膜(涂)层与基材结合强度弱等缺点, 难以实现大规模工程实际应用。为弥补其不足, 人们开始采用涂层厚度可控且能与基材表面形成良好冶金结合的功能复合涂层的激光熔覆技术, 使得铝合金零部件表面的硬度、耐磨、耐蚀和抗氧化等综合性能得到了显著提高^[14-17]。有关国、内外铝合金表面激光熔覆涂层的研究, 蔡丽芳^[18]等以 Si 作为表面合金化元素, 利用 CO₂ 激光器在 A357 铝合金表面制备出了高硅 Al-Si 合金涂层, 涂层维氏硬度是基体的 2 倍, 耐磨性提高 3 倍。RAJAMURE 等^[19]以 Mo 作为表面合金化元素, 借助 Yb-YAG 激光器在 1100 铝合金表面制备出以 Al₈Mo₃ 和 Al₅Mo 金属间化合物为增强相的铝基复合涂层, 使基材的耐磨性提高 5 倍。张松等^[20]在 6061 铝合金表面预置摩尔比为 1:1 的 NiTi 合金粉末, 借助 Nd-YAG 激光器制备出 Ni-Al 和 Ti-Al 金属间化合物合金涂层, 涂层硬度提高 4 倍, 耐磨性提高 2 倍以上。

但激光熔覆粉末与基材的热物理性能不匹配容易导致涂层出现气孔和裂纹等缺陷。为得到表面光滑平整、内部无气孔、裂纹且与基材结合牢固的熔覆层, 人们分别从选择热处理方法、优化激光工艺参数、施

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61368003); 云南省应用基础研究计划重点项目(2016FA020); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才资助项目(2014HB007)

收稿日期: 2015-10-12; 修订日期: 2017-04-10

通信作者: 刘洪喜, 教授, 博士; 电话: 13987634786; E-mail: piiliuhx@sina.com

加辅助能量场等多个角度进行了探索, 最终发现影响熔覆层质量的关键因素还主要在于根据基材选用合适的激光熔覆粉末材料^[21-23]。TiAl 金属间化合物具有密度低、比强度和比刚度高、阻燃和抗氧化性好、抗蠕变和抗疲劳性能优良等特点, 可作为一些机械零件表面耐蚀、耐高温、抗氧化的增强体防护层^[24-25]。

鉴于此, 本文作者以 Ti 为粉末材料, 利用 Ti 与 Al 在高温下的化学反应, 通过激光熔覆技术在 ZL117 铝活塞表面原位自生 TiAl₃/Al 基复合涂层, 分析 TiAl₃ 金属间化合物增强铝基复合涂层形成的热力学条件和微观结构特征, 观察涂层的表面质量和显微组织, 测试涂层在 600 °C 和 300 °C 高温下的高温抗氧化性能, 并通过氧化增质曲线初步探讨了激光熔覆 TiAl₃/Al 复合涂层高温抗氧化性能得以改善的机理。

1 实验

1.1 试样制备

基体材料为铝活塞用 ZL117 铝合金, 其主要化学成分(质量分数, %)为: 21.3 Si, 1.8 Cu, 0.7 Mg, 0.5 Mn, 1.2 RE, 余量 Al。铝合金基材经线切割后(70 mm×15 mm×10 mm)进行喷丸处理, 并用丙酮和酒精反复清洗, 以去除试样表面残存的氧化物、杂质和油污等。

熔覆材料选择纯度为 99.5%, 粒度 75 μm 的 Ti 粉。将 Ti 粉置于真空干燥箱中干燥 48 h 后, 用有机粘结剂将粉末预置在处理好的 ZL117 合金表面, 预置粉末厚度 1.0 mm, 宽度 5.0 mm, 在真空干燥箱 120 °C 下烘干 4 h 待用。

熔覆涂层制备在 GS-TFL-6000 型 6kW 横流多模 CO₂ 激光器及其配套的五轴四联动西门子数控系统上进行。具体工艺参数: 扫描速度 400 mm/min, 离焦量 45 mm, 圆形光斑尺寸 5 mm, 激光功率分别为 3.7、4.0 和 4.3 kW。由于相同条件下 N₂ 的电离程度和密度均比 Ar 的小, 能更快驱除从金属熔池内产生的金属蒸气, 可以获得质量良好的熔覆涂层, 同时 N 还可与 Ti 在激光束作用下形成强度、硬度和耐磨性较优的 TiN 增强相, 故选用流量为 15 L/min(纯度 99.99%)的 N₂ 为保护气。为方便起见, 激光功率为 3.7、4.0 和 4.3 kW 的试样分别用 A1、A2 和 A3 表示。

1.2 涂层结构和性能表征

通过线切割将激光熔覆涂层试样沿垂直于激光扫描方向切取后制成金相试样(15 mm×10 mm×10

mm), 使用体积比 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O})=2:1:7$ 的腐蚀剂腐蚀金相试样截面 10~15 s, 依据 XL30 ESEM-TMP 型扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层组织形貌, 然后结合 XL30 ESEM-TMP 型扫描电镜(SEM)及其所附的 Phoenix+OIM 能谱仪(EDS)分析熔覆层中不同区域的元素分布。

借助 D/max-3BXJ 型 X 射线衍射仪(Cu K_α 线波长 0.15406 nm)分析激光熔覆复合涂层试样(24 mm×4 mm×0.8 mm)的物相组成, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 连续扫描模式, 扫描速率 10 (°)/min, 衍射角范围 20°~90°。运用 PHI5000 Versaprobe-II 型 X 射线光子能谱仪分析熔覆涂层表面化学状态变化, 功率 50 W, 电压 15 kV, 阳极 Al 靶, 校正 C1s(284.80 eV), 过能 49.65 eV。

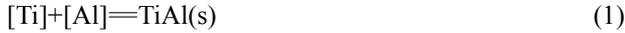
利用 SX2-5-12 型马弗炉测试激光熔覆复合涂层在 300 和 600 °C 条件下的抗氧化性能, 恒温氧化时间 80 h。在 600 °C 高温氧化实验中, 由于前 10 h 试样的氧化增质比较严重, 故选取保温 50 min, 出炉后空冷 10 min 为一个周期; 后 70 h 试样的氧化增质不明显, 选取保温 10 h, 出炉空冷 10 min 为一个周期。以氧化增质来定量分析激光熔覆前后试样的氧化反应速率, 相对抗氧化性作为评价激光熔覆前后材料抗氧化性优劣的性能指标。氧化增质用精度为 10⁻⁵ g 的电子天平称量。激光熔覆涂层高温氧化后的形貌通过扫描电子显微镜(SEM)观察。

2 结果与讨论

2.1 Ti-Al 系金属间化合物形成的理论基础和热力学条件

Ti-Al 系金属间化合物具有高熔点、高比强度、好的高温蠕变性能及高温抗氧化性能等优点, 成为目前最具潜力的高温结构替代材料之一。从理论上讲, Ti 与 Al 在激光高能束作用下可能发生化学反应而形成 Ti₃Al、TiAl、TiAl₃ 3 种金属间化合物。生成化合物的具体类型主要取决于生成该化合物时的化学反应 Gibbs 自由能, 即 ΔG 的变化。若恒温、恒压下系统的 $\Delta G < 0$, 则反应能自发进行; 若 $\Delta G = 0$, 反应处于平衡状态; 若 $\Delta G > 0$, 则反应不能自发进行。 ΔG 的负值越小, 反应向指定方向进行的可能性越大。根据图 1 所示的 Ti-Al 二元合金相图, 考虑到激光熔覆在快速加热和冷却的非平衡状态下进行, 同时从激光表面处理复合材料增强体的选择原则出发, Ti₃Al 和 TiAl 两种金属间化合物中 Ti 含量较高, 反应需要在 Ti 含

量较多的条件下才能生成, 故而不适合将其作为增强体材料, 而 TiAl_3 中 Ti 含量相对较低, 容易通过合金化反应制备, 是较为理想的增强体材料。由此分析, 熔池中可能会发生如下两种化学反应:



据文献[26]和文献[27], 查出化学反应中各物相的热物理参数和标准摩尔自由能, 可得到上面两种反应的标准 Gibbs 自由能随温度的变化关系如图 2 所示。从图 2 中可看出, 在 1600 K 时, $\Delta G_{\text{TiAl}_3}(-80.97 \text{ kJ})$ 小于 $\Delta G_{\text{TiAl}}(-73.47 \text{ kJ})$, 说明 TiAl_3 相要比 TiAl 相稳定, 生成 TiAl_3 相的可能性更大, 熔池中的化学反应按照反应式(2)进行。

另外, 由图 1 所示的 Ti-Al 二元相图可知, 当 Ti 粉颗粒周围 Al 原子的摩尔分数达到 76% 时, Ti 和 Al 在温度达到 665°C 时发生包晶反应生成 TiAl_3 相, 而生成的 TiAl_3 相又被排斥到周围铝液中, 形成 Al-Ti- TiAl_3 平衡过度区。但这时的 TiAl_3 相含量很少, 形成的 TiAl_3 相也不稳定, 在激光束的快速加热和冷却过程中还将溶解于铝液。温度继续升高, 熔池中 Al 原子和 Ti 原子活性增强, Ti 原子和 Al 原子在两者界面位置反应生成 TiAl_3 薄层。随着熔池中反应的进行, TiAl_3 含量增多, 薄层不断增厚, TiAl_3 层中 Ti 原子和 Al 原子之间的相互扩散传质过程控制了二者之间的反应速度, 而 Al 原子从 TiAl_3 层中扩散出来与固态的 Ti 颗粒粉末接触并发生化学反应。与此同时, 部分 Ti 原子也会通过热扩散行为透过 TiAl_3 层与铝液中的 Al 发生反应生成 TiAl_3 。根据文献[28], 当 Ti 与 Al 发生反应且转化率达到 0.2 时, 熔池中二者之间反应会自发进行; 当转化率达到 0.5 时, 会出现 TiAl 中间过渡产物, 熔池

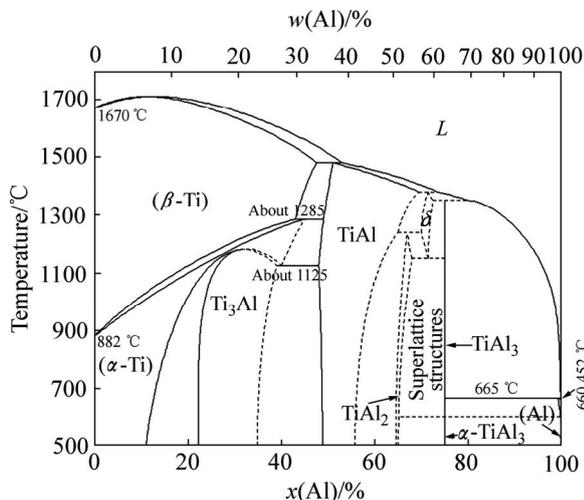


图 1 Ti-Al 系二元合金相图

Fig. 1 Binary phase diagram of Ti-Al alloy

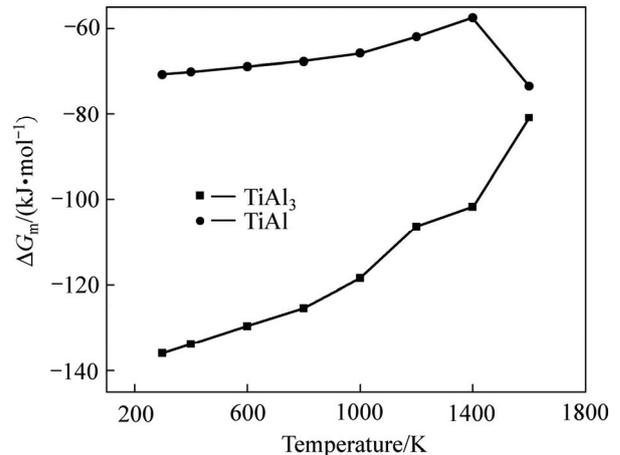


图 2 化学反应(1)和(2)的 Gibbs 自由能变化

Fig. 2 Gibbs energy of chemical reactions (1) and (2)

中金属间化合物 TiAl 含量逐渐增多, 从 TiAl_3 层中热扩散来的 Al 原子将与 TiAl 进一步反应生成 TiAl_3 。在熔池冷却过程中, 由于 Al 和 Ti 完全反应, 全部转化为 TiAl_3 , 此时熔池中的化学反应结束, 所形成的 TiAl_3 在冷却过程中不会再发生熔化, 并能均匀地分散在 ZL117 基体上, 最终将得到 TiAl_3 和 $\alpha(\text{Al})$ 的两相产物。

2.2 XRD 物相和 EDS 能谱分析

图 3 所示为激光熔覆涂层试样 A1、A2 和 A3 的 XRD 谱。从图 3 谱线可知, 3 种激光功率下的物相衍射峰位无明显差别, 只是在衍射峰强上有所不同, 激光熔覆涂层均由 TiAl_3 、 $\alpha(\text{Al})$ 和少量 Si 相组成, 没有 Ti 的峰出现, 表明 Ti 和基材中的 Al 已完全反应生成了 TiAl_3 。观察熔覆层中上部的放大形貌(见图 4)可知, 激光熔覆涂层内生长有网状组织。图 5 所示为图 4 中对应点 1 和 2 位置处的 EDS 谱及其元素化学组成。分

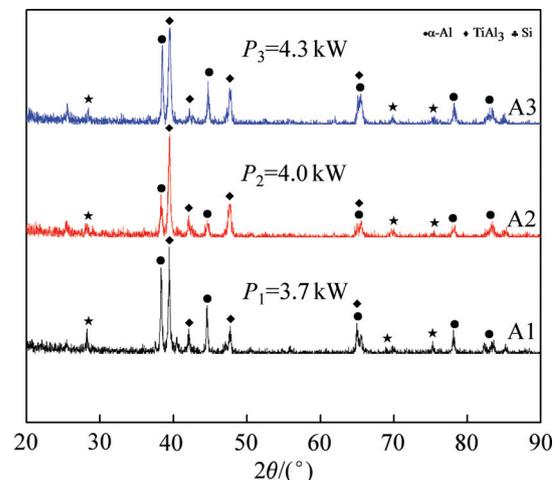


图 3 激光熔覆层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of laser cladding coating

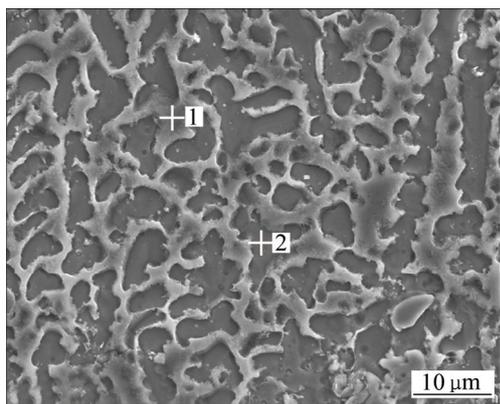


图 4 激光熔覆涂层的 SEM 像
Fig. 4 SEM image of laser cladding coating

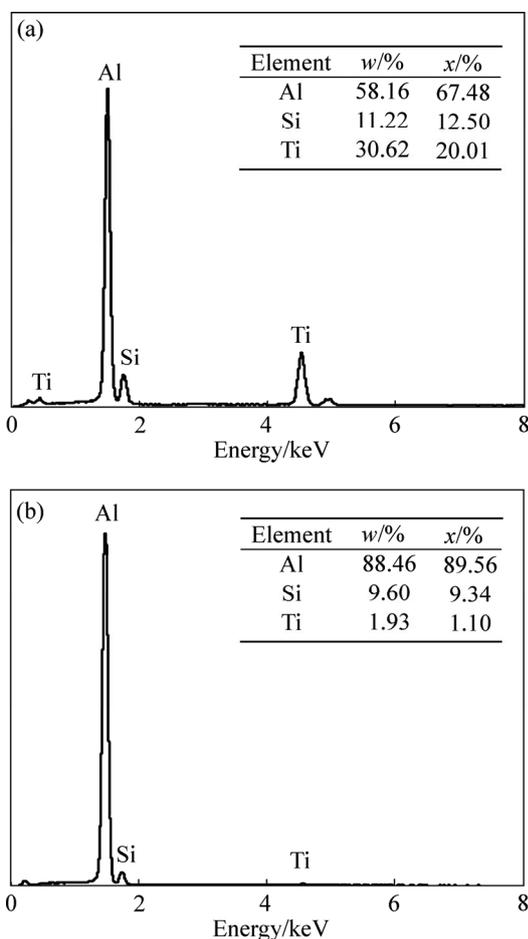


图 5 图 4 中对应点 1 和 2 位置处的 EDS 谱及其元素化学组成

Fig. 5 EDS spectra and element chemical composition corresponding to positions of point 1(a) and point 2(b) in Fig. 4

析图 5 所示的 EDS 元素化学组成结果, 发现图 4 中对应点 1 处的 Ti 和 Al 原子摩尔比接近 1:3, 点 2 处的 Al 原子摩尔分数接近 90%。因而可以推断, 浅灰色的

网状组织为 $TiAl_3$ 相(对应图 4 中点 1), 暗灰色的网状间隙组织为 $\alpha(Al)$ 相(对应图 4 中点 2), Si 则以晶须状生长在 $TiAl_3$ 和 $\alpha(Al)$ 相上, 这与上面的 XRD 物相分析结果完全一致。证明了采用激光熔覆原位自生技术在 ZL117 高硅过共晶铝合金表面制备 $TiAl_3$ 金属间化合物增强 Al 基复合涂层是一种切实可行且有效的方法。

2.3 激光熔覆涂层的显微组织

在 高能 密度 激光 束 作用 下, 熔 池 中 液 态 金 属 发 生 强 烈 对 流, 由于铝的熔点低, 密度小, 铝液向 Ti 熔体中流动, 进而与预置粉末 Ti 发生反应生成金属间化合物 $TiAl_3$, 使预置层与基材形成稀释率低且具有良好冶金结合的 $TiAl_3$ 金属间化合物增强 Al 基复合合金层。图 6 所示为 A3 试样激光熔覆涂层截面的显微组织。图 6(a)、(b)和(c)所示为熔覆层组织形貌的 OM 照片。其中, 图 6(a)所示为熔覆层的结合区, 白色枝晶为 $\alpha(Al)$, 灰黑色为铝硅共晶组织, 基材和熔覆层形成了良好冶金结合; 图 6(b)所示为熔覆层底部, 基体中的大块初生 Si 消失, 以黑色针状形式存在于铝硅共晶组织中, 且有少许灰白色块状组织 $TiAl_3$ 出现; 图 6(c)所示为熔覆层顶部, 其中灰白色网状组织为 $TiAl_3$ 相, 白色网状间隙组织为 $\alpha(Al)$ 相, 而 Si 则以晶须状附生在 $TiAl_3$ 相和 $\alpha(Al)$ 相上。图 6(d)、(e)和(f)所示分别为图 6(a)、(b)和(c)对应位置的 SEM 像。

虽然金属间化合物 $TiAl_3$ 强度较高, 但其塑性差, 在激光熔覆形成涂层时易出现裂纹等缺陷, 然而本实验条件下的涂层中并未发现裂纹, 这是因为涂层中 $TiAl_3$ 形成网状组织, 具有很高塑性的 Al 分布在网状组织间隙中, 使涂层的整体塑性得以提高, 在快速冷却过程中, 避免了组织在收缩应力下裂纹的萌生。

2.4 激光熔覆层的 XPS 分析

为进一步了解熔覆层中 Ti 和 Al 的存在形式, 对试样 A3 表面进行了 XPS 分析。图 7 给出了 Ti 和 Al 的 XPS 谱峰。从图 7(a)可以看出, $Ti2p$ 的 XPS 上有 2 个可见峰, 分别对应 $Ti2p_1$ 峰(峰值为 460.83 eV)和 $Ti2p_3$ 峰(454.96 eV), 这与文献[29]中所述 $TiAl_3$ 的 $Ti2p_1$ (461.50 eV)和 $Ti2p_3$ (454.80 eV)结合能误差在 ± 1.00 eV 范围以内。由此可见, 激光熔覆复合涂层中 Ti 是以 $TiAl_3$ 的形式存在。将图 7(b)中 $Al2p$ 的 XPS 谱经过分峰处理后得到 3 个拟合峰, 分别对应 $Al2p$ 的峰值为 73.60 eV, 75.82 eV 和 72.90 eV, 这与文献[26]中所述 $TiAl_3$ 、 Al_2O_3 和 Al 的 $Al2p$ (73.40 eV, 75.30 eV 和 72.90 eV)结合能误差同样在 ± 1.00 eV 以内。可

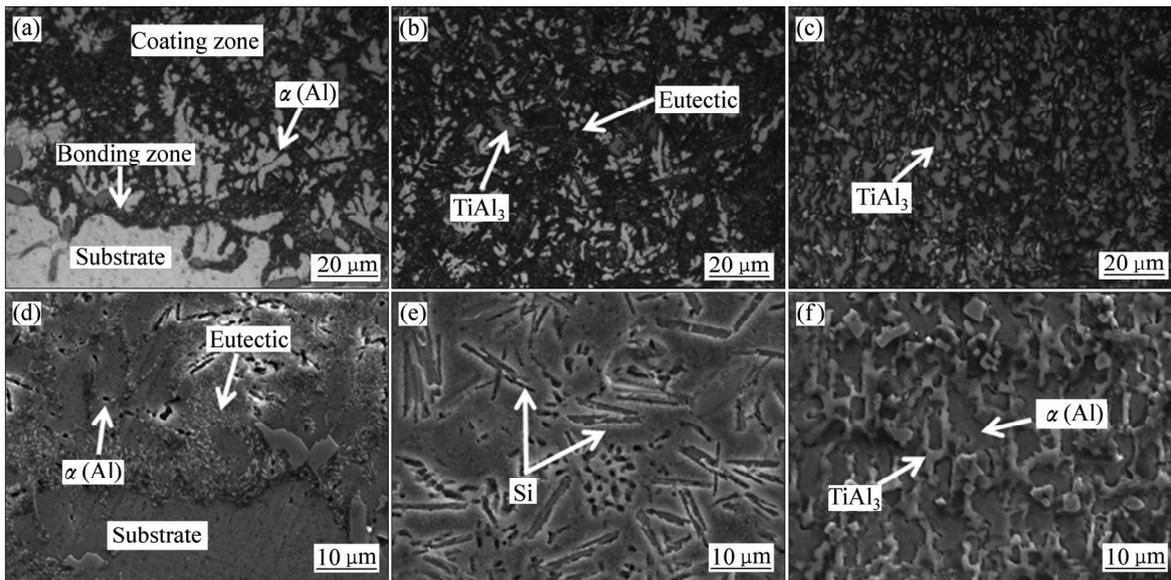


图6 激光熔覆涂层横截面的OM和SEM像

Fig. 6 OM((a), (b), (c)) and SEM((d), (e), (f)) cross sectional images of laser cladding coating

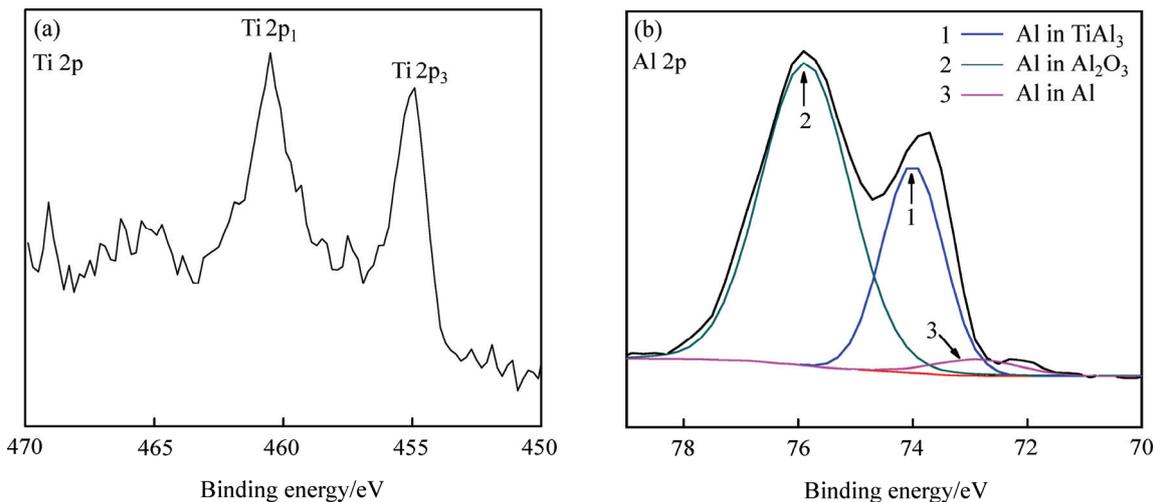


图7 激光熔覆复合涂层表面Ti和Al的XPS谱

Fig. 7 XPS analyses of Ti and Al binding energy in laser cladding composite coating

见, 熔覆层中的Al分别以 $TiAl_3$, Al_2O_3 和Al的形式存在。与表层XRD谱相比, 之所以会出现 Al_2O_3 , 是由于在进行涂层剥落线切割过程中, 涂层表面温度不断升高, 致使涂层中Al发生了氧化。

2.5 激光熔覆层的高温抗氧化性能

ZL117铝合金用作活塞材料的工作环境通常在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 当温度超过 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时容易烧损, 导致其使用性能下降。本研究对ZL117铝合金表面激光熔覆Ti-Al金属间化合物增强铝基复合涂层进行了高温抗氧化性能测试, 氧化实验选择 $300\text{ }^\circ\text{C}$ (活塞材料顶部烧蚀时的工作温度)和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ (低于活塞材料的熔点

$660\text{ }^\circ\text{C}$)下恒温氧化80h。结果表明, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温氧化80h后, 只有基体试样发生了氧化, 即基体有明显氧化增质现象, 激光熔覆涂层试样均无氧化行为发生。说明在活塞材料顶部烧蚀工作温度下, 所制备的激光熔覆涂层不会发生氧化, 具有良好的抗氧化性能。

图8所示为基体和激光熔覆涂层试样在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温氧化80h后的氧化动力学曲线。由图8可知, 在高温氧化的前10h, 试样氧化增质最显著, 以后70h试样表面被氧化膜所覆盖, 氧化增质趋于平稳。其中, ZL117基体氧化增质最多, 且氧化速率较大, 高温抗氧化性能较差。相对来讲, 激光熔覆涂层试样的氧化增质则较为平缓, 氧化速率也相对较小, 表现出了

较好的高温抗氧化性能。尤其是试样 A3 的高温氧化增质最为平缓, 氧化速率最小。基于 Wagner 理论^[30], 合金强化层试样经过 10 h、600℃ 高温氧化后, 在其表面会形成连续致密的氧化膜(本研究中的氧化膜主要表现为 Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2), 在后续高温氧化过程中, 这些氧化膜起到了阻挡氧原子向基材中扩散的作用, 体现了强化层的高温防护效果。这也与实际观察到的试样在前期氧化增质严重, 后期氧化增质不明显的现象相吻合。

图 9 所示为 ZL117 铝合金和 3 种激光熔覆试样在 600℃ 高温下的相对抗氧化值计算结果。通常相对抗氧化值越大, 试样的高温抗氧化性能越好。从图 9 可以看出, 相对于基体而言, 激光熔覆层试样 A3 的相对抗氧化值最大, 达到 2.64, 而激光熔覆试样 A2 和 A1 的相对抗氧化值分别为 1.61 和 1.59。表明激光熔覆层

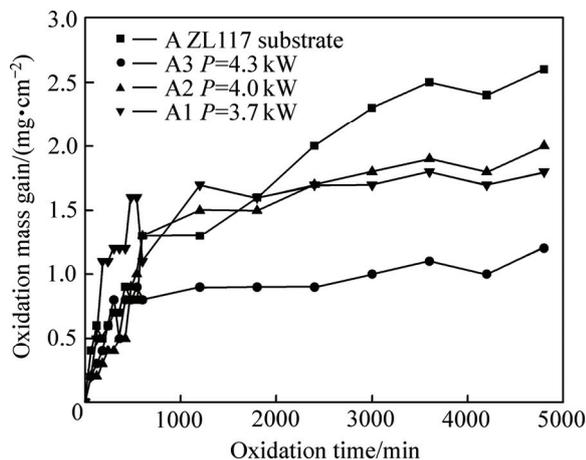


图 8 激光熔覆涂层和 ZL117 基体的氧化动力学曲线

Fig. 8 Oxidation kinetics curves of ZL117 substrate and laser cladding coating

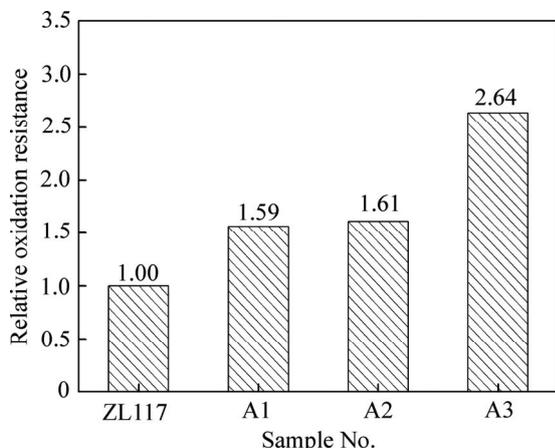


图 9 激光熔覆涂层和 ZL117 基体的相对抗氧化性

Fig. 9 Relative oxidation resistance of ZL117 substrate and laser cladding coating

试样具有较好的相对高温抗氧化性能, 其中试样 A3 的相对高温抗氧化性能最好。由此可见, ZL117 铝合金表面激光熔覆 Ti-Al 金属间化合物增强铝基复合涂层可大大降低了基体试样的氧化速率。

3 结论

1) 在 ZL117 铝活塞零件表面制备了无气孔和裂纹, 且与基体呈良好冶金结合的 TiAl_3/Al 激光熔覆复合涂层。XRD 和 EDS 分析结果及 SEM 形貌观察显示, 复合涂层主要由浅灰色网状组织 TiAl_3 、暗灰色网状间隙相 $\alpha(\text{Al})$ 和少量晶须状 Si 组成。

2) 相图分析和 Gibbs 自由能计算结果表明, TiAl_3 相比 TiAl 相稳定, 在激光熔池的快速加热和冷却条件下, 生成 TiAl_3 相的可能性更大。XPS 分析结果也证实, 激光熔覆涂层中的 Ti 主要以 TiAl_3 形式存在, Al 则以 TiAl_3 、 Al_2O_3 和 Al 的形式存在。

3) 300℃ 恒温 80 h 下, 铝合金基体发生了明显氧化, 而熔覆层试样基本完好。600℃ 恒温 80 h 下, 激光熔覆层试样和基体均有氧化发生, 涂层表面氧化产物为 Al_2O_3 和 TiO_2 , 铝合金基体表面氧化产物为 Al_2O_3 和少量 SiO_2 。相同高温氧化条件下, 激光熔覆涂层氧化增质较为平缓, 氧化速率小, 具有更好的相对高温抗氧化性能, 相对基体的最大高温抗氧化值为 2.64。

REFERENCES

- [1] 刘 兵, 彭超群, 王日初, 王小峰, 李婷婷. 大飞机用铝合金的研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1705-1715.
LIU Bing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, LI Ting-ting. Recent development and prospects for giant plane aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1705-1715.
- [2] DURSUN T, SOUTIS C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys[J]. Materials & Design, 2014, 56(4): 862-871.
- [3] 张新明, 邓运来, 张 勇. 高强铝合金的发展及其材料的制备加工技术[J]. 金属学报, 2015, 51(3): 257-271.
ZHANG Xin-ming, DENG Yun-lai, ZHANG Yong. Development of high strength aluminum alloys and processing techniques for the materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(3): 257-271.
- [4] 陆冠雄, 郝利军, 刘 彻, 叶福兴. 铝合金基体上含化学镀过渡层的二氧化锆热障涂层失效机制[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1311-1318.

- LU Guan-xiong, HAO Li-jun, LIU Che, YE Fu-xing. Failure mechanism of ZrO₂ thermal barrier coatings on aluminum alloy with electroless plating interlayer[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1311-1318.
- [5] HASHIMOTO T, ZHOU X, SKELDON P, THOMPSON G E. Structure of the copper-enriched layer introduced by anodic oxidation of copper-containing aluminium alloy[J]. Electrochimica Acta, 2015, 179(10): 394-401.
- [6] SHCHEDRINA I, RAKOCH A G, HENRION G, MARTIN J. Non-destructive methods to control the properties of MAO coatings on the surface of 2024 aluminium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 238(1): 27-44.
- [7] JIANG Ye-hua, Liu Hong-xi, ZHOU Rong, TANG Bao-yin. Tribological behaviors and corrosion resistance of aluminum alloys by nitrogen plasma immersion ion implantation[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2013, 33(3): 281-286.
- [8] LIU Y Z, ZHAN L H, MA Q Q, MA Z Y, HUANG M H. Effects of alternating magnetic field aged on microstructure and mechanical properties of AA2219 aluminum alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647(10): 644-647.
- [9] 陈永城, 张述泉, 王华明. 激光熔渣沉积 4045 铝合金显微组织及显微硬度[J]. 中国激光, 2015, 42(3): 100-106.
- CHEN Yong-cheng, ZHANG Shu-quan, TIAN Xiang-jun, WANG Hua-ming. Microstructure and microhardness of 4045 aluminum alloy fabricated by laser melting deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(3): 100-106.
- [10] WANG J T, ZHANG Y K, CHEN J F, GE M Z, LU Y L, LI X L. Effects of laser shock peening on stress corrosion behavior of 7075 aluminum alloy laser welded joints[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 647(10): 7-14.
- [11] GOU G, ZHANG M, CHEN H, CHEN J, LI P, YANG Y P. Effect of humidity on porosity, microstructure, and fatigue strength of A7N01S-T5 aluminum alloy welded joints in high-speed trains[J]. Materials & Design, 2015, 85(11): 309-317.
- [12] DAWOOD H I, MOHAMMED K S, RAHMAT A, UDAY M B. Effect of small tool pin profiles on microstructures and mechanical properties of 6061 aluminum alloy by friction stir welding[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 2856-2865.
- [13] BRICE C, SHENOY R, KRAL M, BUCHANNAN K. Precipitation behavior of aluminum alloy 2139 fabricated using additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 648(11): 9-14.
- [14] WANG Bo, CHEN Xian-hua, PAN Fu-sheng, MAO Jian-jun, FANG Yong. Effects of cold rolling and heat treatment on microstructure and mechanical properties of AA 5052 aluminum alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(8): 2481-2489.
- [15] LI Xue-wu, ZHANG Qiao-xin, GUO Zheng, SHI Tian, YU Jin-gui, TANG Ming-kai, HUANG Xing-jiu. Fabrication of superhydrophobic surface with improved corrosion inhibition on 6061 aluminum alloy substrate[J]. Applied Surface Science, 2015, 342(7): 76-83.
- [16] 李琦, 刘洪喜, 张晓伟, 姚爽, 张旭. 铝合金表面激光熔覆 NiCrAl/TiC 复合涂层的磨损行为和耐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2805-2812.
- LI Qi, LIU Hong-xi, ZHANG Xiao-wei, YAO Shuang, ZHANG Xu. Wear behavior and corrosion resistance of NiCrAl/TiC composite coating on aluminum alloy by laser cladding[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2805-2812.
- [17] SONG B, DONG S J, CODDET P, LIAO H L, CODDET C. Fabrication of NiCr alloy parts by selective laser melting: Columnar microstructure and anisotropic mechanical behavior[J]. Materials & Design, 2014, 53(1): 1-7.
- [18] 蔡丽芳, 张永忠, 石力开. 铸造铝合金预置 Si 粉激光表面合金化研究[J]. 金属热处理, 2008, 33(9): 12-15.
- CAI Li-fen, ZHANG Yong-zhong, SHI Li-kai. Laser surface alloying on cast aluminum alloy with pre-painted Si power[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(9): 12-15.
- [19] RAJAMURE R S, VORA H D, GUPTA N, KAREWAR S, SRINIVASAN S G, DAHOTRE N B. Laser surface alloying of molybdenum on aluminum for enhanced wear resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258(6): 337-342.
- [20] 张松, 张春华, 文效忠. 原位反应合成金属间化合物激光合金层的组织及抗磨性能[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 97-101.
- ZHANG Song, ZHANG Chun-hua, WEN Xiao-zhong. Microstructure and wear-resistance of in-situ synthetic intermetallic compound modification coating formed on Al alloy substrate by laser alloying[J]. Tribology, 2005, 25(2): 97-101.
- [21] LIANG G Y, SU J Y. The microstructure and tribological characteristics of laser-clad Ni-Cr-Al coatings on aluminium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 290(1/2): 207-212.
- [22] WANG Bin-bin, WANG Zhen-yao, HAN Wei, WANG Chuan, KE Wei. Effects of magnesium chloride-based multicomponent salts on atmospheric corrosion of aluminum alloy 2024[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4): 1199-1208.
- [23] WANG A H, NIE J H, XIE C S. Fractural behavior in the transitional region of laser-clad Al-Fe bronze on Al-Si alloy under tensile loading[J]. Materials Letters, 2002, 56(5): 822-826.
- [24] FENG Guang-jie, LI Zhuo-ran, FENG Shi-cheng, SHEN Zhong-ke. Effect of Ti-Al content on microstructure and mechanical properties of C_r/Al and TiAl joint by laser ignited self-propagating high-temperature synthesis[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(5): 1468-1477.
- [25] CIZEK J, MAN O, ROUPCOVA P, LOKE K, DLOUHY I.

- Oxidation performance of cold spray Ti-Al barrier coated γ -TiAl intermetallic substrates[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 268(4): 85–89.
- [26] PFLUMM R, FRIEDLE S, SCHÜTZE M. Oxidation protection of γ -TiAl-based alloys—A review[J]. *Intermetallics*, 2015, 56(1): 1–14.
- [27] WANG Ji-qiang, KONG Ling-yan, WU Jie, LI Tie-fan, XIONG Tian-ying. Microstructure evolution and oxidation resistance of silicon-aluminizing coating on γ -TiAl alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356(11): 827–836.
- [28] WANG Hong-xing, ZHANG Yan, YANG Shao-feng, LIU Bing-yi. Effects of slurry pack cementation temperature on microstructure and wear resistance of Ti-Al co-deposited coating on copper plated nickel layer[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(2): 449–454.
- [29] MAURICE V, DESPERT G, ZANNA S, JOSSO P, BACOS M P, MARCUS P. XPS study of the initial stages of oxidation of α_2 -Ti₃Al and γ -TiAl intermetallic alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(10): 3315–3325.
- [30] WANGER C. Formation of composite scales consisting of oxidation of different metals[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1956, 11: 627–633.

Microstructures and property of Ti-Al intermetallic compound composite coating prepared by laser cladding

LIU Hong-xi, LI Qing-ling, ZHANG Xiao-wei, LI Zheng-xue, LENG Ning

(School of Materials Science and Engineering,

Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to improve high temperature oxidation resistance of aluminum alloy, according to the chemical reaction thermodynamic conditions of Ti and Al at high temperature, TiAl₃ intermetallic compound particles reinforced Al-based composite coatings were fabricated on ZL117 aluminum piston parts by laser cladding. The chemical composition, phase characteristics and microstructure of the composite coatings were analyzed using X-ray diffractometry (XRD), energy dispersive spectrum (EDS), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The high temperature oxidation resistance of the composite coatings was tested by Muffle furnace in static air. The results show that the composite coatings are mainly composed of light gray meshwork phase TiAl₃, dark gray mesh interstitial phase α (Al) and a small amount crystal whisker phase Si. Ti in the laser cladding composite coating is in the form of TiAl₃ intermetallic compound, the binding energy of Ti in TiAl₃ are 460.53 eV (Ti2p₁ peak) and 454.96 eV (Ti2p₃ peak), respectively. Al in the laser cladding composite coating is in the form of TiAl₃, Al₂O₃ and Al, the binding energy of Al in three kinds of phases are 73.60, 75.82 and 72.90 eV, respectively. Compared with the aluminum alloy substrate, the oxidation kinetics curves at 600 °C for 80 h exhibit that the oxidation mass gain of the laser cladding coatings is more slowly, and the oxidation rate is low. The laser cladding coating has a good oxidation resistance at relatively high temperature and the maximum value of relatively high-temperature oxidation is 2.64. The surface oxidation products of laser cladding coatings are Al₂O₃ and TiO₂, but the aluminum substrate surface oxidation products are Al₂O₃ and a small amount of SiO₂.

Key words: laser cladding; intermetallic compound; composite coating; microstructure; oxidation resistance

Foundation item: Project(61368003) supported by the National Nature Science Foundation of China; Project (2016FA020) supported by the Key Project of Applied Basic Research Program of Yunnan Province, China; Project (2014HB007) supported by the Project of Reserve Talent of Youthful and Middle-aged Academic Leaders in Yunnan Province, China

Received date: 2015-10-12; **Accepted date:** 2017-04-10

Corresponding author: LIU Hong-xi; Tel: +86-13987634786; E-mail: piiliuhx@sina.com

(编辑 何学锋)