

原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 混杂铝基复合材料组织及耐腐蚀性能研究

胡勇, 刘员员, 符声启, 赵龙志, 焦海涛, 刘德佳, 唐延川

(华东交通大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 采用激光沉积制备了原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 混杂铝基复合材料, 通过 XRD、OM、SEM、TEM 和电化学测试分析了复合材料的微观组织和耐蚀性能。结果表明, 原位 TiC 为细小弥散分布的多边形状、TiB₂ 为短棒状, 两者均可作为 Al 的异质形核核心而细化晶粒。在 3.5%NaCl 溶液中, 随着原位 TiC-TiB₂ 增强相含量的增加, 复合材料的自腐蚀电位正移, 自腐蚀电流密度降低, 阻抗模量值及相位角值增大, 表明复合材料的耐蚀性增强。

关键词: 原位; TiC-TiB₂; 混杂铝基复合材料; 显微组织; 耐腐蚀性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3937-06

原位铝基复合材料的增强相在基体内反应生成, 具有界面洁净无污染、热稳定性好、与基体相容性好等优点, 在航空航天、轨道交通等要求轻量化的领域被广泛应用^[1-3]。目前, 原位铝基复合材料的增强相主要有 TiC、TiB₂、AlN、Al₂O₃、B₄C 等^[4-8]。

研究发现, 含有 2 种或 2 种以上增强颗粒的混杂复合材料可进一步提升复合材料的性能。Muthusamy 等^[9]发现, B₄C 与 TiC 增强的 AA2024 铝基复合材料的强度、硬度和耐蚀性显著提升。Kumar 等^[10]指出, 原位 Si₃N₄、AlN 和 ZrB₂ 增强 Al2618 铝基复合材料的硬度和抗拉强度分别提高了 48.3% 和 12.0%, 耐蚀性随原位增强相含量的增加而提升。Duraipandian^[11]发现, Fe₂O₃ 和 B₄C 增强的 Al6061 铝基复合材料的抗拉强度比 Al6061 铝合金提高了 35.8%, 比 Fe₂O₃/Al6061 铝基复合材料提高了 29.9%, 其耐蚀性也优于 Al6061 铝合金及 Fe₂O₃/Al6061 铝基复合材料。TiC 与 TiB₂ 具有良好的相容性, 可极大提高材料的性能, 是铝基复合材料的理想增强相。

激光沉积技术可高效生产形状复杂及高精度的零件, 且冷却速度快, 可获得组织非常细小、性能优异的材料^[12-14]。目前采用激光沉积制备原位 TiC-TiB₂ 混杂增强铝基复合材料耐腐蚀性能的研究鲜有报道。鉴于此, 本工作采用激光沉积制备原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 混杂铝基复合材料, 研究组织及耐电化学腐蚀性能, 并探讨腐蚀机理。

1 实验

实验材料为纯度 99.9% 的球形 Ti 和 Al-12Si 粉末, 以及纯度 99% 的不规则 B₄C 粉末, 粒度为 48~109 μm。Ti、B₄C 加入的原子比为 3:1, Ti+B₄C 加入量为 2%~10% (质量分数)。利用 QXQM-1 行星球磨机将沉积粉末混合均匀; 通过 YLS-5000-S4-Y15 光纤激光器进行激光沉积实验, 沉积基板为 100 mm×100 mm×10 mm 的 6061 铝合金板, 激光沉积工艺为: 激光功率 1600 W, 光斑直径 1.2 mm, 扫描速度 200 mm/min, 搭接率 50%; 通过 DPSF-2 同轴送粉器送粉, 送粉速度为 10 g/min; 激光沉积过程中采用氩气保护, 氩气流量为 10 L/min。激光以 Z 形扫描, 激光沉积试样大小为 50 mm×10 mm×8 mm。为使原位生成的增强相分布均匀, 在激光沉积过程中加入超声振动, 超声振动功率为 1000 W, 超声振动频率为 20.4 kHz。

通过线切割切取金相试样, 采用 Keller 试剂对金相试样腐蚀; 利用 Axio Vert.A 光学显微镜、Hitachi SU-8020 扫描电镜和 TalosF200X 场发射透射电镜分析组织, 并用所带能谱分析元素分布; 通过 XRD-6100 衍射仪器分析物相, Cu 靶, Kα 线, 扫描角度为 20°~80°, 扫描速度为 4°/min; 通过 CS350 电化学工作站测试耐腐蚀性能, 腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液。

2 结果与分析

2.1 微观组织

收稿日期: 2022-02-07

基金项目: 国家自然科学基金(51865011); 江西省自然科学基金(20212BAB204008)

作者简介: 胡勇, 男, 1982 年生, 博士, 教授, 华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013, 电话: 0791-87046718, E-mail: huyong@ecjtu.edu.cn

由于 Ti、B₄C 加入的原子比为 3:1，根据反应式： $xAl+3Ti+B_4C \rightarrow xAl+TiC+2TiB_2$ ，因此可认为 Ti、B₄C 完全原位生成了 TiC 与 TiB₂。图 1 为 Al-12Si 合金和原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料的 XRD 图谱。未加入 Ti+B₄C 的 Al-12Si 合金物相由 Al 相和 Si 相组成。当加入 8% (质量分数, 下同) 的 Ti+B₄C 时，出现了 TiB₂ 和 TiC 相。可见，向 Al-12Si 合金中加入 Ti+B₄C，原位生成了 TiB₂ 和 TiC 增强颗粒。

图 2 为 Al-12Si 合金组织。由图 2 可见，Al-12Si 合金组织由基体组织和网状分布的小块状组织组成，通过 EDS 面扫描分析可知，基体组织为 α-Al 相，网状小块状组织为 Si 相。图 3 为 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量对原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料组织的影响。当加

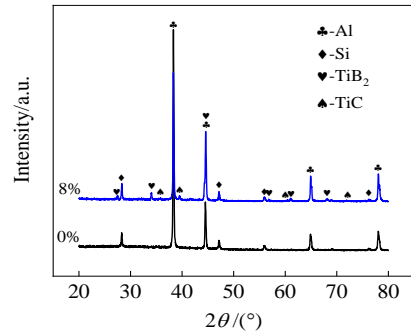


图 1 Al-12Si 合金和原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Al-12Si alloy and in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si composite

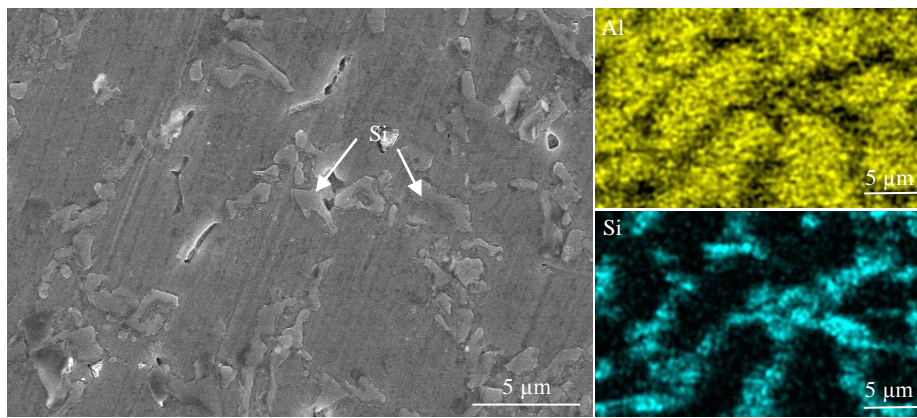


图 2 Al-12Si 合金组织及 EDS 面扫描

Fig.2 Microstructure and EDS mappings of Al-12Si alloy

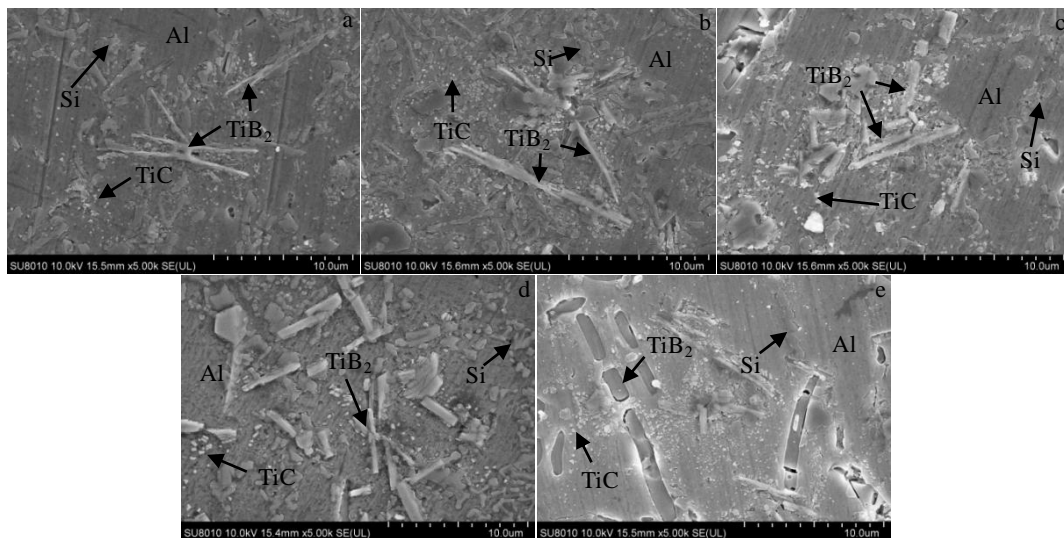


图 3 不同 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量的原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料的微观组织

Fig.3 Microstructures of in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si composites with different TiC-TiB₂ reinforced particle contents: (a) 2%, (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%, and (e) 10%

入 2% 的 TiC-TiB₂ 增强颗粒, 原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料中出现了条棒状组织及非常细小的白色颗粒组织, 其中白色小颗粒主要分布在基体中及条棒状组织四周, 如图 3a。随 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量的增加, 原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料中条棒状组织增多且变得粗大, 如图 3b~3e。图 4 为对应图 3d 的 EDS 面扫描分析, 发现 Ti 和 B 分布在棒状组织中, 结合图 1 的 XRD 分析可推断其为 TiB₂。

图 5 为图 3d 中白色颗粒的 TEM 像和对应 EDS 面扫描及选区电子衍射花样。从图 5a 可看出, 白色颗粒为长方形, 通过 EDS 元素分析可知, 白色颗粒分布在 Al 基体中, 主要由 Ti 和 C 组成, 结合图 1 的 XRD 分析可推断其为 TiC。图 5b 的衍射斑进一步证实, 加入 Ti+B₄C 后, 该原位生成的增强颗粒为 TiC, 其晶体结构为六方结构, 且界面干净无反应产物, TiC 增强颗粒与基体结合良好。

图 6 为原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料的组织。

由图可见, 不含原位 TiC-TiB₂ 增强颗粒的 Al-12Si 合金组织为细小枝晶, 如图 6a。当原位生成的 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量为 8% 时, 组织明显细化, 变为花瓣状, 如图 6b。这是因为: 一方面, 一部分颗粒分布在晶界起到钉扎晶界的作用, 阻碍晶粒的长大; 另一方面, TiB₂ 的(0001)晶面和 Al 的(111)晶面的错配度 $\delta=5.51\%$; TiC 的(02 $\bar{2}$)晶面和 Al 的($\bar{2}$ 20)晶面的错配度 $\delta=6.23\%$ ^[4]。根据 Brannitt 二维点阵错配模型, 当结晶相与基底之间的点阵错配度 $\delta < 6\%$ 时, 异质形核非常有效; $6\% < \delta < 12\%$ 时, 异质形核中度; $\delta > 12\%$ 时, 异质形核无效^[15]。因此, TiC-TiB₂ 增强颗粒均可作为 Al 的异质形核核心而细化晶粒。

2.2 耐腐蚀性能

图 7 为原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料在 3.5% NaCl 水溶液中的动电位极化曲线。表 1 为 Tafel 外推法得到的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。由图 7 发现, 极化曲线形状相似, 且均表现出明显的钝化特征, 随

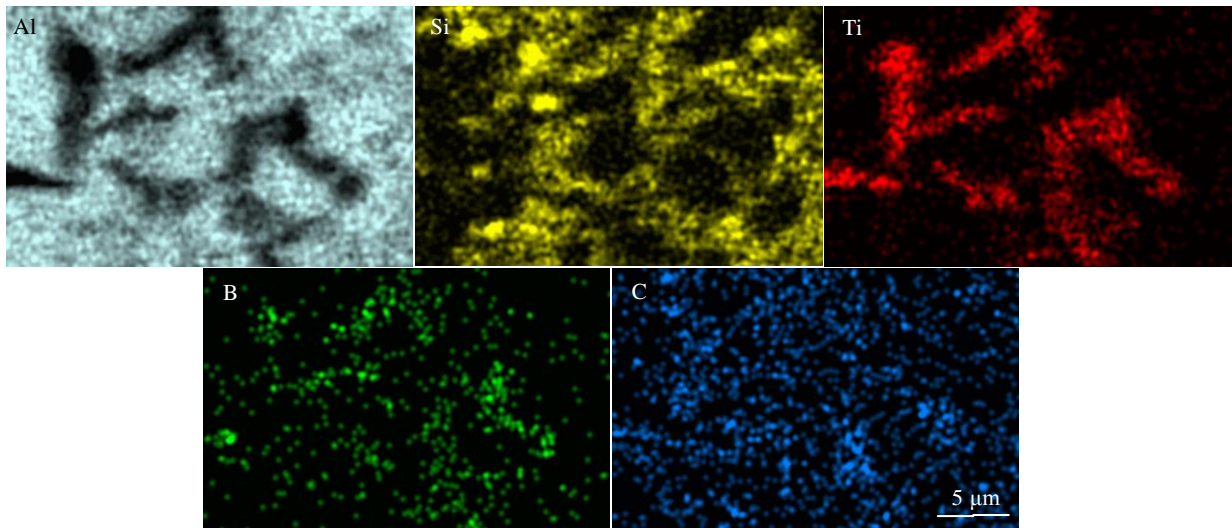


图 4 与图 3d 对应的 EDS 面扫描
Fig.4 ESD mappings corresponding to Fig.3d

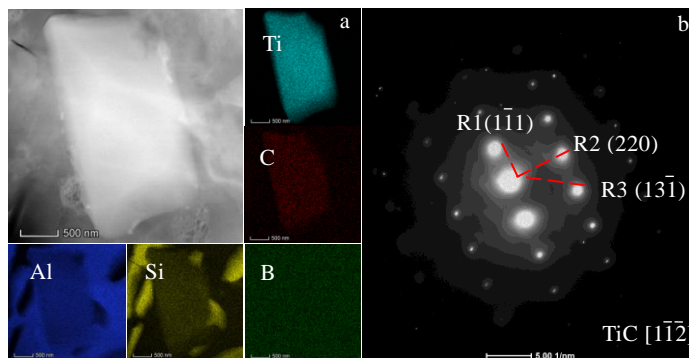


图 5 TiC 颗粒 TEM 像和对应 EDS 面扫描及选区电子衍射花样
Fig.5 TEM morphology and EDS element mappings (a); SAED pattern (b) of TiC particle

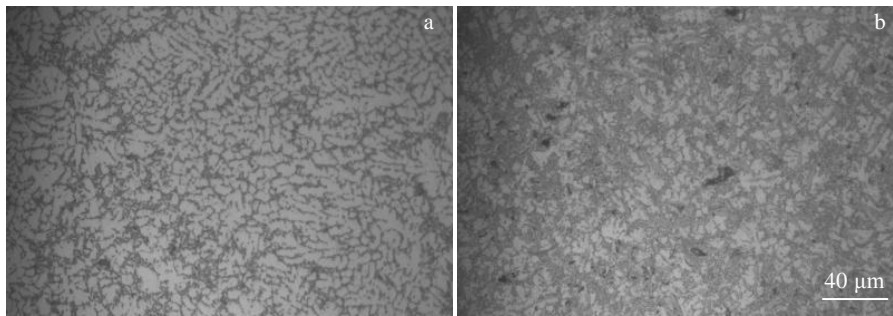


图 6 原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料组织

Fig.6 SEM microstructures of in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si composites with TiC-TiB₂ reinforced particle contents of 0% (a) and 8% (b)

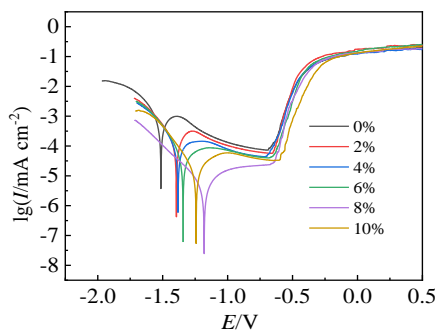


图 7 原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料的动电位极化曲线

Fig.7 Polarization curves of in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si composites with different TiC-TiB₂ particle contents

后电流密度迅速增大。这是由于试样表面局部钝化膜遭到破坏发生点蚀的结果。随着原位 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量的增加，极化曲线逐渐向右下方偏移，复合材料的自腐蚀电位有上升趋势，但上升幅度不大。一般而言，自腐蚀电位越大，自腐蚀电流密度越小，则材料的耐腐蚀性能越强。由表 1 发现，当加入 8% TiC-TiB₂ 增强颗粒时，自腐蚀电位达到最大，为 -1.179 V，而自腐蚀电流密度最小，为 0.0018 mA cm⁻²。这表明，随原位 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量的增加，复合材料的耐腐蚀性能提高^[9]。当增强颗粒的含量进一步增加时，自腐蚀电位变小，自腐蚀电流密度变大，表现为复合材料的耐蚀性下降。这主要是因为，增强相 TiC、TiB₂ 与铝基体膨胀系数不同，增强相含量过多时，增强相与基体之间应力太大导致复合材料中易产生裂纹，从而降低材料的耐蚀性。

图 8 为原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料在 3.5% NaCl 水溶液中的阻抗谱 (EIS)。由 Nyquist 图可明显看出几种材料均存在容抗弧，如图 8a。显然，不含增

强颗粒的 Al-12Si 合金的容抗弧半径最小，随原位 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量的增加，容抗弧的半径增大。一般地，容抗弧半径越大，表明其耐蚀性越好。当加入 8% TiC-TiB₂ 增强颗粒时，其容抗弧的半径最大。由此可知，其耐蚀性最好。由图 8b 的 Bode 图发现，图谱由曲线斜率接近 0 的高频区 (≥10² Hz)、曲线斜率为 -1 的中频区 (10⁰~10² Hz) 和具有最大阻抗模量|Z|值的低频区 (10⁻²~10⁰ Hz) 组成。阻抗模量值越大，则材料表面的电荷转移能力越弱，电极反应越慢，材料的耐蚀性越强。从阻抗模量值总体变化趋势来看，随原位 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量的增加，复合材料的阻抗模量值增大。从低频区到高频区，相位角值都呈先增大后减小的变化趋势，其中在低频区和高频区相位角值趋于 0°；在中频区相位角值达到最大。与此同时，随原位 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量的增加，相位角值增大，当加入 8% TiC-TiB₂ 增强颗粒时，其相位角值最大。对耐蚀性材料来说，相角值接近 90°时，属典型的电容行为。相位角值越大，则材料的耐蚀性越好。这也说明 TiC-TiB₂ 增强颗粒的加入提高了材料的耐蚀性。

通过软件 Zview 对阻抗谱数据进行拟合，建立如图 9 所示的等效电路模型。图中 R₁ 代表 NaCl 溶液中的电阻，R₂ 代表复合材料与溶液间的电荷传递电阻，

表 1 原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si composites

Ti+B ₄ C content, ω/%	E _{corr} /V	I _{corr} /mA cm ⁻²
0	-1.521	0.2583
2	-1.397	0.0665
4	-1.380	0.0438
6	-1.348	0.0198
8	-1.179	0.0018
10	-1.246	0.0073

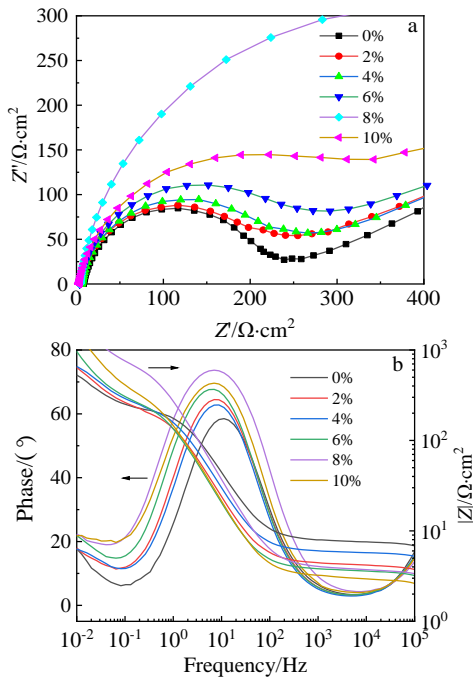


图 8 原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料的阻抗谱分析

Fig.8 EIS analysis of in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si composites with different TiC-TiB₂ particle contents: (a) Nyquist plots and (b) Bode diagrams

W 代表 Warburg 阻抗, CPE 为常相位角元件, 代表理想的双电层电容。表 2 为不同原位 TiC-TiB₂ 增强颗粒含量的等效电路电化学参数。从表 2 中可以看出电阻 R₁ 的值变化比较小, 稳定在 4 Ω·cm² 左右; 电荷传递电阻 R₂ 在加入 8% TiC-TiB₂ 增强颗粒时达到最大值 547.5 Ω·cm², 未加入 TiC-TiB₂ 增强颗粒 Al-12Si 合金的 R₂ 值最小。说明加入 8% TiC-TiB₂ 增强颗粒时, 其耐蚀性最好。

在超声耦合激光沉积快速凝固的过程中, 一方面, 超声振动可在熔体内产生强烈的机械冲击效应和声空化效应, 促进熔体对流, 同时激光沉积具有高的冷却速率, 有利于获得细小且均匀分布的组织; 另一方面, 原位生成的高熔点 TiC 和 TiB₂ 增强相, 也可细化晶粒 (图 6)。晶界数目的增加使空位等晶体缺陷数目也增多, 材料的阻抗增加, 耐蚀性也得到提高。而且, 均匀细小的组织对优先开始于晶粒边界的电化学腐蚀可以起到阻碍作用^[16]。晶粒细化还使得腐蚀过程中表面活性点减少, 电位趋于一致, 减少了腐蚀微电池数目。与此同时, TiC 和 TiB₂ 增强相本身的耐蚀性也较强^[17], 在 3.5%NaCl 溶液中的化学性质稳定, 弥散分布的原位 TiC 和 TiB₂ 增强相有效阻止了腐蚀现象的发生, 且阻碍了自由电子的移动, 这些因素都有利于复合材料耐腐蚀性能的提高。

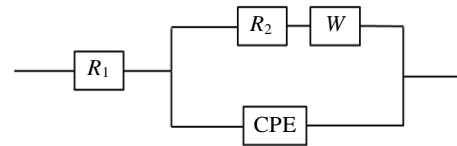


图 9 原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料的等效电路图

Fig.9 Equivalent circuit of in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si composites

表 2 原位 TiC-TiB₂/Al-12Si 复合材料的等效电路电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters obtained from equivalent circuit of in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si composites

Ti+B ₄ C content, ω/%	R ₁ /Ω·cm ²	R ₂ /Ω·cm ²	CPE/Ω ⁻¹ cm ⁻² s ⁻¹	W/Ω·cm ²
0	3.68	124.3	5.4×10 ⁻⁴	609
2	3.74	130.6	9.3×10 ⁻⁴	832
4	3.82	136.8	7.5×10 ⁻⁴	920
6	3.76	153.4	1.1×10 ⁻³	1026
8	4.20	547.5	5.8×10 ⁻⁴	10 335
10	4.06	180.0	1.1×10 ⁻³	786

3 结 论

- 1) 细小弥散分布的原位 TiC 增强相及短棒状原位 TiB₂ 增强相, 均可作为 Al 的异质形核核心而细化晶粒。
- 2) 随着原位 TiC-TiB₂ 增强相含量的增加, 复合材料的耐蚀性增强。当加入 8% TiC-TiB₂ 增强颗粒时, 自腐蚀电位达到最大, 为 -1.179 V, 而自腐蚀电流密度最小, 为 0.0018 mA cm⁻²。

参考文献 References

[1] Li Hui, Xu Pinyi, Lu Shengbo *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(6): 1873

[2] Hu Yong, Fu Shengqi, Zhao Longzhi *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(5): 1563

[3] Rai R S, Palanivel R, Selvam J D R. *Materials Today: Proceedings*[J], 2021, 43: 2255

[4] Ma M Z, Liu R P, Zhao H L *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2005, 21(5): 652

[5] Wang H, Zhang H M, Cui Z S *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2021, 31(5): 1235

[6] Balog M, Krizik P, Svec P *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 883: 160 858

[7] Rahimian M, Ehsani N, Parvin N *et al.* *Journal of Materials Processing and Technology*[J], 2009, 209(14): 5387

[8] Han Y M, Chen X G. *Materials*[J], 2015, 8(9): 6455

[9] Muthusamy S, Pandi G. *Surface Review and Letters*[J], 2018, 25(5): 1 850 109

- [10] Kumar N M, Kumaran S S, Kumaraswamidhas L A. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 652: 244
- [11] Duraipandian M. *Metals and Materials International*[J], 2020, 27(3): 1506
- [12] Zhao Longzhi(赵龙志), Wang Huai(王 怀), Zhao Mingjuan(赵明娟) *et al. Journal of East China Jiaotong University*(华东交通大学学报)[J], 2018, 35(5): 94
- [13] Shi Quanju(石全举), Gu Zhenjie(顾振杰), Zhou Shengfeng(周圣丰). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2020, 34(2): 2110
- [14] Hu Yong(胡 勇), Liu Fei(刘 飞), Wang Dahao(王达豪) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 2967
- [15] Bramfitt B L. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1: 1987
- [16] Li Qi(李 琦), Liu Hongxi(刘洪喜), Zhang Xiaowei(张晓伟) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(11): 2805
- [17] Zhang Ruiying(张瑞英), Li Jinxuan(李金轩), Yang Sen(杨森) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2021, 45(2): 194

Investigation on Microstructures and Corrosion Properties of In-Situ TiC-TiB₂/Al-12Si Hybrid Aluminum Matrix Composites

Hu Yong, Liu Yuanyuan, Fu Shengqi, Zhao Longzhi, Jiao Haitao, Liu Dejie, Tang Yanchuan

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: In-situ TiC-TiB₂/Al-12Si hybrid aluminum matrix composites were fabricated by laser deposition. The microstructures and corrosion properties of in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si hybrid aluminum matrix composites were analyzed by XRD, OM, SEM, TEM and electrochemical test. The results show that the in-situ TiC particles with fine and uniform polygons and the rod-like TiB₂ particles can act as the heterogeneous nucleation core of α -Al phase to refine grains. With the increasing of in-situ TiC-TiB₂ reinforced particles content, the corrosion potential shifts positively, the corrosion current density decreases significantly, and the impedance modulus and phase angle increase gradually, indicating that the in-situ TiC-TiB₂/Al-12Si hybrid aluminum matrix composites have better corrosion resistance.

Key words: in-situ; TiC-TiB₂; hybrid aluminum matrix composite; microstructure; corrosion property

Corresponding author: Hu Yong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, P. R. China, Tel: 0086-791-87046718, E-mail: huyong@ecjtu.edu.cn