

# 熔融 6061 和 4043 铝合金在纯钛表面的反应润湿

Reactive Wetting of Pure Titanium by  
Molten 6061 and 4043 Aluminum Alloys

钟伟强, 靳鹏, 李富祥, 林巧力, 陈剑虹

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用

国家重点实验室, 兰州 730050)

ZHONG Wei-qiang, JIN Peng, LI Fu-xiang,

LIN Qiao-li, CHEN Jian-hong

(State Key Laboratory of Advanced Processing and  
Recycling of Non-ferrous Metal, Lanzhou University  
of Technology, Lanzhou 730050, China)

**摘要:** 利用改良座滴法研究了高真空条件下熔融 6061 和 4043 铝合金在 600, 650, 700℃ 分别与纯钛(TA2)的反应润湿行为。结果表明:Al/Ti 体系属于典型的反应润湿, 铝合金中微量的 Si 元素在界面上产生了明显富集且满足热力学条件;界面上形成了富 Si 的致密的层片状  $Ti_7Al_5Si_{12}$  相, 致密层产生后阻碍熔体润湿母材;  $Ti_7Al_5Si_{12}$  相的分解及三相线附近疏松的粒状  $Al_3Ti$  相产生后能够破除钛表面的氧化膜, 进而促进润湿; 6061/TA2 和 4043/TA2 两润湿体系铺展动力学均可由反应产物控制(Reaction Product Model)模型描述, 整个润湿铺展过程分为两个阶段, 即先呈指数铺展、后呈线性铺展; 6061 铝合金对应两个阶段的铺展活化能分别为 56 kJ/mol 和 112 kJ/mol, 4043 铝合金以指数铺展为主, 铺展活化能为 47 kJ/mol,  $Ti_7Al_5Si_{12}$  相的分解对应于指数铺展阶段。

**关键词:** 反应润湿; 热浸镀; 前驱膜; TA2

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000684

中图分类号: TG174.443 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2017)12-0017-08

**Abstract:** The wetting of TA2 pure Ti by two industrial grade Al alloys (*i.e.*, 6061 Al and 4043 Al alloys) was studied by using the modified sessile drop method at 600, 650, 700°C under high vacuum. The results show Al/Ti system is a typical reactive wetting, the small amount of alloying element Si in the Al alloys can cause significant enrichment at liquid/solid interface and satisfy thermodynamic condition; the formation of the Si-rich phase ( $Ti_7Al_5Si_{12}$ ) strangling material exchange at triple line zone;  $Ti_7Al_5Si_{12}$  decomposition and  $Al_3Ti$  formation can remove the oxide film and promote wetting; the spreading dynamics can be described by reaction product control model, further the whole wetting behavior can be divided into two stages: the first stage for the nonlinear spreading and the second stage for the linear spreading; the activation energies which are 56 kJ/mol, 47 kJ/mol for nonlinear stages of 6061 Al and 4043 Al alloys, and 112 kJ/mol for linear stage of 6061 Al alloys, respectively,  $Ti_7Al_5Si_{12}$  decomposition is corresponding to the nonlinear spreading.

**Key words:** reactive wetting; hot dip; precursor film; TA2

纯钛及其合金作为潜在的高温材料被广泛应用于航空航天领域, 其中钛合金高温抗氧化性及耐腐蚀性能备受瞩目<sup>[1]</sup>。然而, 当纯钛及其合金的使用温度超过 973 K 时抗氧化性能急剧下降, 从而限制了钛合金在高温下的应用<sup>[2]</sup>。目前, 利用渗 Si 及渗 Al 工艺在钛合金表面产生金属间化合物层, 是改善钛合金抗氧

化性能及提高材料表面硬度的有效途径<sup>[3,4]</sup>。究其原因在于, 材料表面产生的  $Al_3Ti$  金属间化合物硬度较高, 并且  $Al_3Ti$  是唯一能够在表面产生  $Al_2O_3$  保护膜的 Al-Ti 金属间化合物<sup>[5]</sup>。热浸铝工艺作为廉价可靠的材料防护方法, 在铝合金中添加 Si 元素同样可以在钛表面产生一层致密的金属间化合物镀层, 同时能够

有效地替代渗 Si 及渗 Al 工艺。

然而,优质镀层的获得与铝合金在材料表面的润湿性、铺展特性、界面反应等密切相关<sup>[6]</sup>。理论上,熔融铝合金在钛基板表面好的润湿性是获得优质镀层的关键因素。铝合金中添加微量的 Mg 能有效地去除基板表面的氧化膜,从而促进铝合金与基板反应促进润湿,而在铝合金中添加少量的 Si 后,铝合金往往体现出较好的流动性,从而促进铝合金在基板表面铺展<sup>[7]</sup>。近年来,熔融金属在钛化物(例如,Ti-N/Ti-C<sup>[8]</sup> 和 Ti-Ni<sup>[9]</sup>)表面的润湿性被广泛研究,但对纯钛及其合金表面的润湿性则研究较少,相关文献报道也较少。Kondoh 等<sup>[10]</sup>报道了 Mg 熔体在纯钛表面的润湿性,发现 Mg 能够还原基板表面 Ti-O 氧化膜,从而有效改善润湿性;Liu 等<sup>[11]</sup>报道了玻璃合金熔体( $Ti_{32.8}Zr_{30.2}Ni_{5.3}Cu_9Be_{22.7}$ )在 TC4 钛合金表面的润湿行为及界面特征,发现随温度的升高,润湿性的改善与熔融金属的黏度、表面张力的减小及界面反应的增强相关;Liu 等<sup>[12]</sup>发现 3 种钎料金属(Braze 580, BAg-8 和 Ticusil 合金)只在 840℃以上才能有效润湿 TC4 钛合金。综上,润湿性总与温度及界面反应相关,且导致润湿机制仍不明朗。

表 1 实验材料的名义化学成分(质量分数/%)  
Table 1 Nominal chemical compositions of experimental materials (mass fraction/%)

Material	C	V	Fe	Si	Mg	Zn	Ti	Al
4043 Al alloy			0.80	5.00	0.05		0.20	Bal
6061 Al alloy			0.70	0.60	0.90	0.25	0.15	Bal
TA2	0.1		0.3	0.15			Bal	

润湿实验采用改良座滴法,在  $10^{-4}$ Pa 高真空环境下进行,实验装置如图 1 所示。分别在 600, 650, 700℃温度下进行实验,当实验温度、真空度稳定后,由外部磁力推进杆将待熔铝合金推至氧化铝( $Al_2O_3$ )滴落管开口处,并使其落至基板表面。待铝合金完全熔化(即  $t=0s$ ,  $t$  为等温润湿的时间),用尼康高分辨相机记录整个润湿铺展过程,所获得图像利用数据分析终端计算接触角和接触半径。

6061 和 4043 铝合金既是常用的热浸铝材料也是焊接中常用的铝焊丝,6061 铝合金中微量的 Mg 能够促进熔体润湿基板,同时表现为表面活性;4043 铝合金中的 Si 表现为界面活性,能够促进熔体流动,也能够促进界面反应发生。本工作选取商用 6061 和 4043 铝合金来研究其在纯钛(TA2)表面的润湿行为与界面结构,探讨界面反应产物与润湿性及铺展动力学间的相互联系。研究内容有望进一步丰富 TA2 热浸铝工艺的相关基础理论。

## 1 实验材料与方法

实验所用的铝合金由 6061 和 4043 铝合金真空熔炼而成,TA2 基板尺寸为  $20mm \times 20mm \times 1mm$ ,相应的化学成分如表 1 所示。润湿实验之前,将铝合金切块经机械打磨去除表面氧化膜;TA2 基板抛光至表面平均粗糙度  $R_a$  约  $30nm$ (测量范围  $2mm$  以上),由 DEKTAK 6M 台阶仪以  $100\mu m/s$  速率扫描测量而得。待熔 6061 和 4043 铝合金及 TA2 基板放入丙酮中超声清洗 3 次,每次 3min,然后再将样品置于真空腔体内。

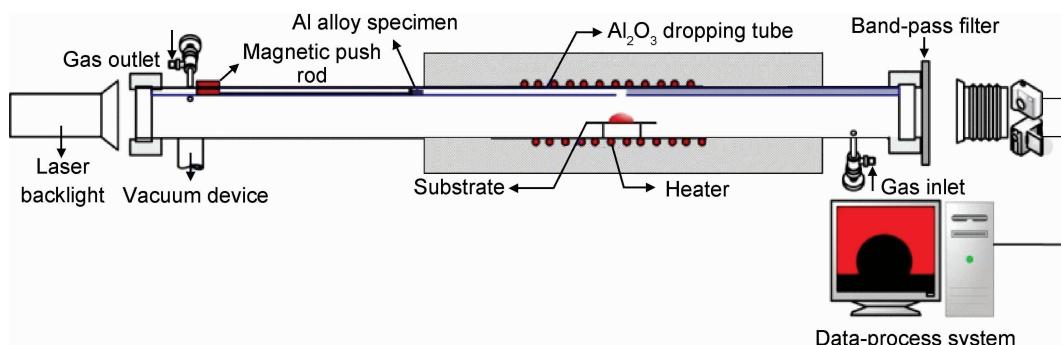


图 1 润湿实验装置示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of the wetting experimental apparatus

润湿实验后,选取典型的实验样品取横截面抛光,并将润湿后试样用  $1mol/L NaOH$  水溶液腐蚀去除固

体 Al,用带有牛津能谱仪(EDS)的 FEG 450 扫描电子显微镜(SEM)对界面、三相线微观结构及化学组分进

行分析,用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对前驱膜、腐蚀后试样反应层中的物相进行了分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 实验结果

熔融 6061 和 4043 铝合金在 600~700℃ 分别与 TA2 润湿过程中接触角及归一化接触半径随时间的变化,如图 2 所示,其中箭头指向为曲线 Y 轴。由图可见,600℃ 时 4043 铝合金不润湿 TA2,其余各温度下 6061/4043 铝合金与 TA2 均体现出良好的最终润湿性,随着温度升高润湿性逐渐改善,可见润湿性与温度相关,6061 铝合金润湿性明显好于 4043 铝合金,

700℃ 时 6061 铝合金在 TA2 表面达到完全润湿,接触角接近 0°,如图 2(a)所示。归一化接触半径随时间呈单调变化,6061 铝合金铺展存在两个阶段,即接触半径随时间先呈指数增加之后呈线性增加,而 4043 铝合金以指数增加为主,如图 2(b)所示。其中指数铺展阶段可由下式拟合而得<sup>[13]</sup>:

$$R_d/R_0 = R_f/R_0 - a \exp[-(t/\tau)^m] \quad (1)$$

式中, $R_d$ , $R_f$  和  $R_0$  分别代表接触半径的瞬时值、最终值和初始值; $a$ , $\tau$  和  $m$  为拟合参数; $t$  为熔体在基板表面等温润湿的时间;线性铺展阶段满足  $R^n = Kt$ ,其中  $n=1$ , $K$  为拟合参数,700℃ 时 6061 铝合金熔体在 TA2 表面出现两次线性铺展,如图 2(b)所示。铺展后期均出现了前驱膜。

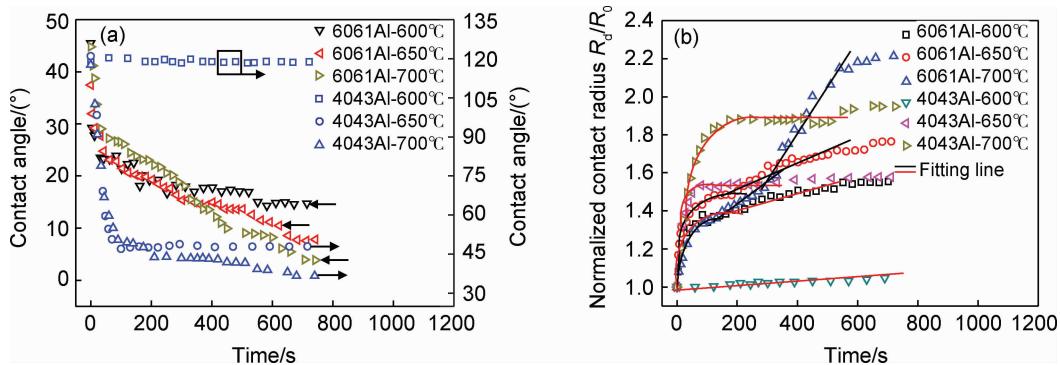


图 2 熔融 6061 和 4043 铝合金分别在 TA2 基板上

(a)接触角随时间变化;(b)归一化接触半径随时间的变化

Fig. 2 Molten 6061 and 4043 Al alloys on the surface of TA2 substrate

(a)variation of contact angles with time;(b)variation of normalized contact radius with time

600℃ 时,6061 铝合金与 TA2 润湿后典型的微观结构,如图 3 所示。宏观上形成的前驱膜,实际上为延

伸到三相线外的界面反应层,前驱膜呈现两种形貌,底层为  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物(在纵截面呈现松散的块

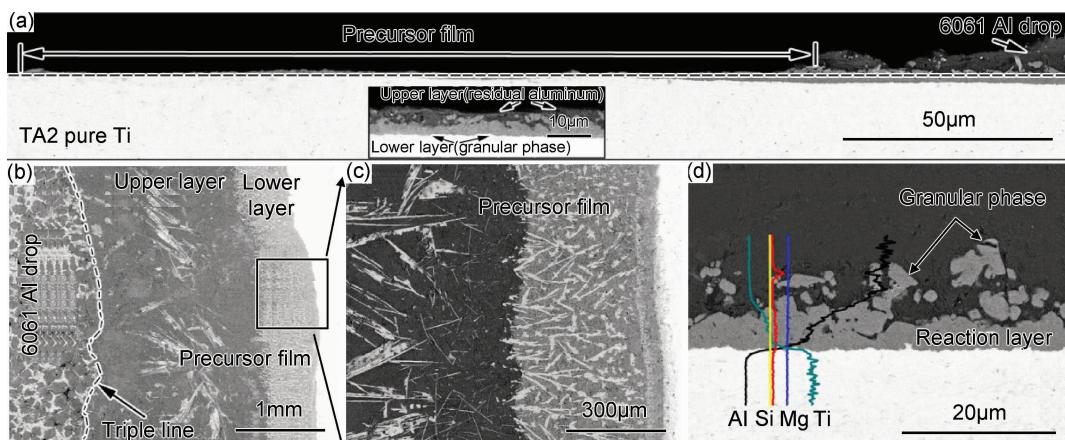


图 3 6061 铝合金与 TA2 在 600℃ 润湿后的 SEM 像

(a)三相线附近界面;(b)三相线附近俯视图;(c)对应于图 3(b)中的局部放大;(d)界面微观结构

Fig. 3 SEM images for 6061 Al alloy/TA2 system after isothermal wetting at 600°C

(a)cross-sectional view close to triple line zone;(b)top-view at the close of triple line;(c)high magnification image of rectangular zone in fig. 3(b);(d)the interfacial microstructure

状);上层为残余液相 Al,如图 3(a)所示。究其原因在于,反应产生疏松的 Al-Ti 金属间化合物,能够有效地破除 Ti 板表面的氧化膜,上层液相 Al 沿开裂的氧化膜渗入到新鲜的 Ti 板表面继续参与反应,进而促进前驱膜产生,前驱膜产生后进一步阻碍液-固界面物质交流,使得铝合金熔体沿反应层铺展。因此,前驱膜呈现上述两种形貌,且前驱膜底层优先向四周延伸,如图 3(b),(c)所示。形成的界面微观结构如图 3(d)所示,界面反应层较为疏松,反应层上方存在结构分散的粒状金属间化合物,元素线分布曲线分析结果表明反应层中存在 Si 的富集,同时在反应层及铝合金熔体内均未检测到

Mg 的存在,表明在该温度下,Mg 以蒸汽的形式挥发。

600℃时,4043 铝合金与 TA2 润湿后的界面微观结构,如图 4 所示。在这一温度下,4043 铝合金未能润湿 TA2。在三相线附近的微观结构如图 4(a)所示,三相线附近界面微观结构明显不同于中心界面:在三相线附近底部为致密层,上层为棒状相;在中心界面上底部为夹杂棒状相的致密层,上层为疏松的块状(颗粒状)相,表明中心界面处产生的棒状相发生分解,同时形成连续的致密层。元素线分布曲线同样表明界面上存在明显的 Si 富集,且致密层及棒状相中的 Si 含量远高于颗粒状相。

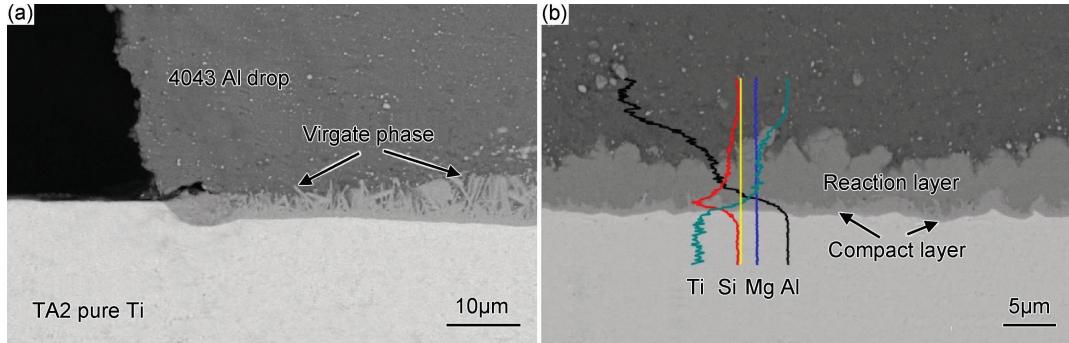


图 4 4043 铝合金与 TA2 在 600℃润湿后的 SEM 像

(a)三相线附近;(b)界面中心位置

Fig. 4 SEM images for 4043 Al alloy/TA2 system after wetting at 600°C

(a)at the close of triple line;(b)central position of interface

650℃时,4043 铝合金与 TA2 表现出较好的润湿性,并出现了明显的前驱膜,三相线附近 Ti 侧残留未分解的致密层,如图 5 所示。形成的前驱膜同样为界面反应层在三相线外部的延伸,前驱膜结构较为疏松,如图 5(a)所示。前驱膜同样呈现两种形貌,但与 6061 铝合金产生的前驱膜形貌有所差异,底层为疏松的

$\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物;上层为夹杂粒状相及少量棒状相的残余液相 Al,如图 5(b)和(c)所示。界面上形成的反应层结构较为致密,未出现图 4 所述夹杂棒状相的致密层,而在三相线附近底层仍存在夹杂棒状相的致密层,表明随着温度升高界面中心处底层致密层发生分解,同时,三相线附近反应层结构较为疏松,少量

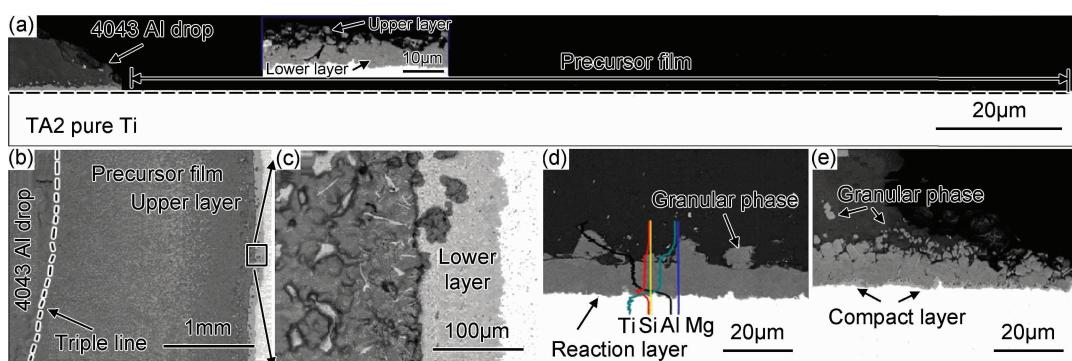


图 5 4043 铝合金与 TA2 在 650℃润湿后的 SEM 像

(a)三相线附近界面;(b)三相线附近俯视图;(c)对应于图 5(b)中的局部放大;(d)界面微观结构;(e)三相线微观结构

Fig. 5 SEM images for 4043 Al alloy/TA2 system after isothermal wetting at 650°C

(a)cross-sectional view close to triple line;(b) top-view at the close of triple line;(c)high magnification image of rectangle zone in fig. 5(b);(d)the interfacial microstructure;(e)the microstructure of triple line

的棒状相及粒状相分布在反应层的上方,元素线分布曲线同样表明反应层中存在 Si 的富集,如图 5(d),(e)所示。

为了分析润湿机理,将上述试样经 1 mol/L NaOH 水溶液腐蚀将 Al 去除后的宏观形貌如图 6(a),(d)所示。6061 铝合金试样界面中心处为致密的颗粒状相,三相线附近为疏松的颗粒状相;4043 铝合金试样界面中心处为疏松的颗粒状相,在三相线附近存在金属间化合物分层现象,前驱膜上颗粒度明显小于液滴内部,且有少量的棒状相。相应位置的微观结构如图 6(b),(c),(e),(f)所示。4043 铝合金试样颗粒状相对应于液/固界面上连续的界面反应层,在三相线附近的液滴内部为分散的颗粒状相,其底部则为致

密的层片状相及少量的棒状相,如图 5(e)和图 6(f)所示。可见,润湿过程中三相线的移动与致密的层片状相的分解密切相关。图 7 中(a),(b)为 6061 铝合金润湿 TA2 后形成的前驱膜及 650°C 润湿后将凝固 Al 腐蚀去除后界面的 XRD 谱。表明前驱膜主要成分为  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,界面产物为  $\text{Al}_3\text{Ti}$ (对应图 3(d)中的粒状相及连续反应层)。图 7(c),(d)分别为 4043 铝合金润湿 TA2 后形成的前驱膜及 650°C 润湿后将凝固 Al 腐蚀去除后界面的 XRD 谱。表明前驱膜主要成分为  $\text{Al}_3\text{Ti}$ (对应于前驱膜中的颗粒状相),界面产物除  $\text{Al}_3\text{Ti}$  外还存在部分  $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ 。在微观上  $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$  对应于图 4(a)中界面上的棒状相、连续致密层和图 6(f)中少量的棒状相。

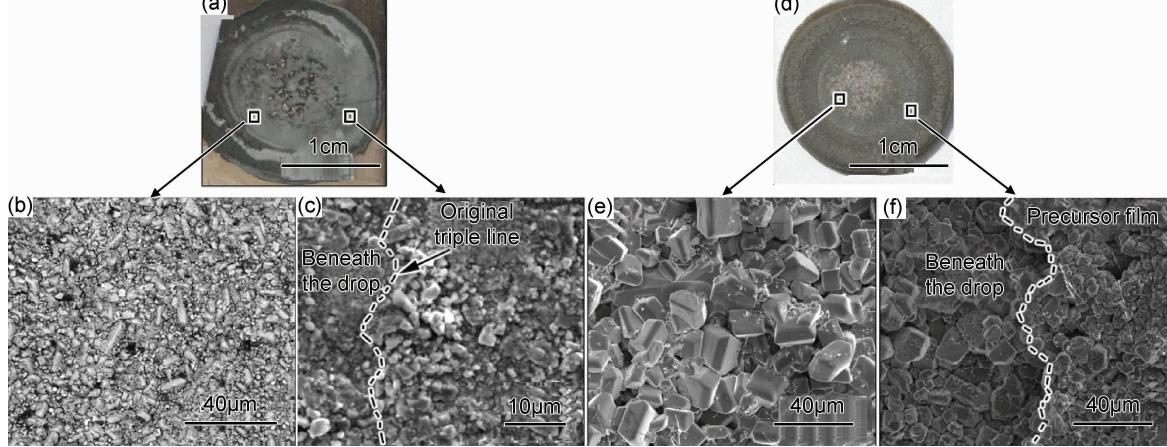


图 6 铝合金与 TA2 润湿后样品由 NaOH 溶液去除凝固的 Al 后的宏观形貌及 SEM 像

(a)6061 铝合金/TA2 试样宏观形貌;(b),(c)对应于图 6(a)中相应位置的微观结构;(d)4043 铝合金/TA2 试样宏观形貌;(e),(f)对应于图 6(d)中相应位置的微观结构

Fig. 6 Macro-morphologies and SEM images for Al alloy/TA2 samples after Al was removed by NaOH aqueous solution  
(a)macro-morphology for 6061 Al alloy/TA2 sample;(b) and (c),the corresponding details in fig. 6(a);  
(d)macro-morphology for 4043 Al alloy/TA2 sample;(e) and (f),the corresponding details in fig. 6(d)

## 2.2 分析讨论

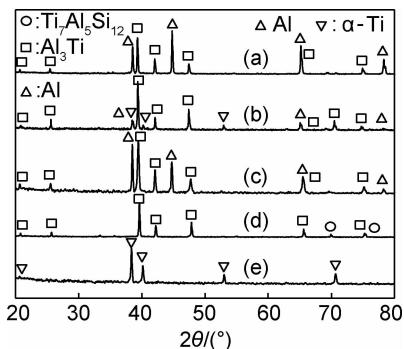
前驱膜的宽度与温度存在典型的相互依赖关系,且前驱膜产生的同时伴随着较好的润湿性<sup>[7]</sup>,6061 和 4043 铝合金润湿 TA2 过程中产生了明显的前驱膜,且随着温度升高前驱膜宽度越宽,最终润湿性越好。Lin 等<sup>[7]</sup>曾报道,4043 和 6061 铝合金润湿低碳钢时出现了前驱膜,同时铝合金中 Mg 的挥发作用能够促进前驱膜产生,前驱膜形成机制与本体系类似;庄等<sup>[14]</sup>曾报道,Au-18Ni 和 Ag-38Cu-15Mn 钯料润湿不锈钢时出现了前驱膜,形成机制同样与本研究体系类似。结合图 3 和图 5 分析可知,前驱膜的产生与铝合金中的特定组元有关,6061 铝合金为 Al-Mg 合金,但图 3(d)界面及铝合金熔体中均未检测到 Mg 的存在,表明 6061 铝合金中微量的 Mg 以蒸汽的形式挥发后,包

裹在三相线附近充当还原剂(气相钎剂,促进还原反应发生),来还原钛表面的氧化膜,使得氧化膜开裂,铝液沿开裂的氧化膜渗入新鲜的 Ti 板表面参与反应,并产生疏松的  $\text{Al}_3\text{Ti}$  金属间化合物,同时疏松相能够继续破除 Ti 板表面的氧化膜,促进三相线区域界面反应发生,进而促进前驱膜的产生。随着实验温度升高,Al 熔体周围包裹的 Al 蒸汽同样可以成为还原剂来诱发前驱膜产生,前驱膜实质上是超出三相线的反应产物层,其形成机制为“皮下渗透”机制。

据文献[15]报道,  $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$  ( $\tau_1$ ) 在 579°C 将会发生如下分解:



式中:L 为液相; $\tau_1$  为  $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$  相;  $[\text{Si}]_{\text{Al}}$  表示 Si 溶解到 Al 液中。同时,由于界面上存在 Si 的富集,导致分



(a) XRD patterns of the phases at the precursor films for 6061 Al/TA2 samples after isothermal wetting at 700°C; (b) XRD patterns of the phases for the exposed interface of 6061 Al/TA2 after isothermal wetting at 650°C through removing of the solidified Al; (c) XRD patterns of the phases at the precursor films for 4043 Al/TA2 samples after isothermal wetting at 700°C; (d) XRD patterns of the phases for the exposed interface of 4043 Al/TA2 after isothermal wetting at 650°C through removing of the solidified Al;

(e) the original surface of TA2

图 7 不同状态下的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns in different status

解反应(2)推迟进行。事实上,这种界面上 Si 元素的富集满足热力学形成条件。在 Al-Si/Ti 体系中,Si 在界面上的富集可以用吸附能来表征<sup>[16]</sup>,吸附能越负越倾向于在界面富集,表达式为:

$$E_{\text{MCB}}^{\infty, \text{SL}} = m_1 (\lambda_{\text{AM}} - \lambda_{\text{BM}} - \lambda_{\text{AB}}) \quad (3)$$

式中: $m_1$  为界面结构系数(恒正值); $\lambda_{ij}$  为两种元素的相互作用系数,其中下标 A,B 和 M 分别代表基板金属,溶剂金属和溶质金属。 $\lambda_{ij}$  可以由混合焓定性计算得到:

$$\lambda_{ij} = (\overline{\Delta H}_{i(j)}^{\infty} + \overline{\Delta H}_{j(i)}^{\infty}) / 2 \quad (4)$$

式中, $\overline{\Delta H}_{i(j)}^{\infty}$  代表溶质与溶剂的相互混合焓,其值可基于 Miedema 模型估算<sup>[17]</sup>。计算 Al-Si/Ti 体系所得的  $E_{\text{MCB}}^{\infty, \text{SL}}/m_1$  为  $-73.4 \text{ kJ/mol}$ ,相比 Al-Mg/Ti 体系计算所得的吸附能为  $221.4 \text{ kJ/mol}$ 。计算结果表明 Si 更容易在界面富集。

该反应润湿体系中,界面反应产生金属间化合物影响最终润湿性。Voytovych 等<sup>[18]</sup>认为在 AgCuTi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的反应润湿中,界面产生显金属性的化合物后,熔体在反应层表面铺展而非在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面铺展,进而促进熔体润湿母材,Lin 等<sup>[19]</sup>和 Xian<sup>[20]</sup>认为在金属/陶瓷润湿体系中,前驱膜产生后熔体在显金属性的前驱膜表面铺展,进而有效促进熔体润湿母材。上述表明,对于金属/陶瓷体系,界面产生显金属性化合物或显金属性前驱膜后,能够替代原来的氧化物基板,促进熔体润湿母材。而对于金属/金属体系而言,界面反应产生金属间化合物对润湿性的影响更为复

杂,Protsenko 等<sup>[21]</sup>认为在金属/金属的反应润湿体系中,金属间化合物的作用在于清除母材表面的氧化膜,进而裸露新鲜(金属性)表面而后促进润湿;Delannay 等<sup>[22]</sup>认为熔融金属在金属基板表面的润湿中,基板表面存在氧化膜会抑制熔体润湿母材,液态金属还原基板表面氧化膜同时在界面产生金属间化合物能够促进熔体润湿母材;Li 等<sup>[23]</sup>认为在 AgCuTi/TiAl 体系的反应润湿中,反应产生金属间化合物能够破除基板表面氧化膜,促进润湿;Yin 等<sup>[24]</sup>认为在金属/金属的反应润湿体系中,反应产生疏松的金属间化合物能够促进润湿,而产生致密的金属间化合物则抑制润湿。综上,对于金属/陶瓷体系而言,界面产生显金属性的化合物能够替代氧化物陶瓷基板,促进润湿;对于金属/金属体系而言,界面产生金属间化合物能够破除基板表面氧化膜,促进界面反应发生,促进润湿。

在本体系中,润湿模型如图 8 所示。600°C 时,4043 铝合金不润湿 TA2,但界面明显发生反应并产生金属间化合物,表明不是界面发生反应就能够促进润湿。究其原因在于, Si 在界面大量富集后产生 Ti<sub>7</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>12</sub> 相,理论上当温度达到 579°C 时 Ti<sub>7</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>12</sub> 相开始分解,而本体系中 Si 在界面大量的富集作用导致分解反应推迟进行,600°C 界面底层产生致密的 Ti<sub>7</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>12</sub>,阻碍三相线处固-液界面物质交流,进而阻碍熔体润湿母材,润湿过程与图 8(a)相对应。随着温度升高,片层状及棒状 Ti<sub>7</sub>Al<sub>5</sub>Si<sub>12</sub> 相开始分解,同时三相线附近产生疏松的颗粒状 Al<sub>3</sub>Ti 相(如图 6 所示),疏松的颗粒状相产生后可以破除 Ti 表面的氧化膜,促进三相线处物质交流,进而促进润湿,润湿过程与图 8(b)相对应。6061 铝合金试样润湿性明显好于 4043 铝合金试样,其原因在于,6061 铝合金中 Si 含量很低,三相线处生成疏松的颗粒状 Al<sub>3</sub>Ti 可以破除 Ti 表面的氧化膜,在 6061 铝合金熔体中未检测到 Mg 的存在,表明 Mg 有可能以蒸汽的形式挥发,挥发的 Mg 蒸汽包裹在三相线附近能够还原 Ti 表面的氧化膜,进而促进铝合金熔体润湿 Ti 板,润湿过程与图 8(c),(d)相对应。因此,6061 铝合金试样润湿性明显好于 4043 铝合金试样。综上,界面产生致密相后会抑制固-液界面物质交流进而抑制润湿;界面产生疏松的金属间化合物能够破除基板表面氧化膜,促进三相线区域固-液界面物质交流,从而促进润湿。

Al/Ti 属于典型的反应润湿,图 2(b)中归一化接触半径与时间的关系可以得出其铺展分为两种典型的类型,即非线性铺展与线性铺展。两种铺展类型可以由 Dezellus 等<sup>[25]</sup>提出的反应润湿模型来描述。对于非线性铺展,可以由下式拟合图 2(a)中的数据得到动

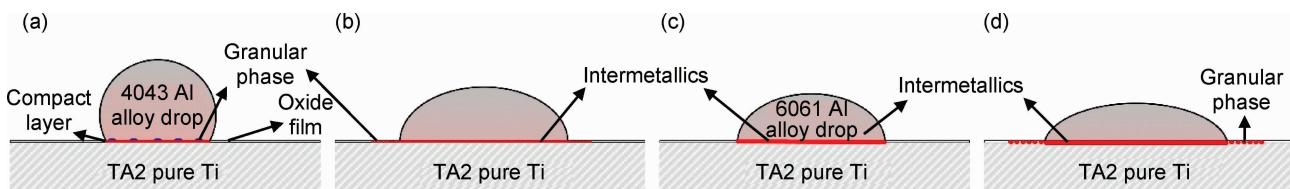


图8 4043铝合金/TA2 (a),(b)及6061铝合金/TA2 (c),(d)润湿模型

Fig. 8 Wetting models for 4043 Al alloy/TA2 (a),(b) and 6061 Al alloy/TA2 (c),(d)

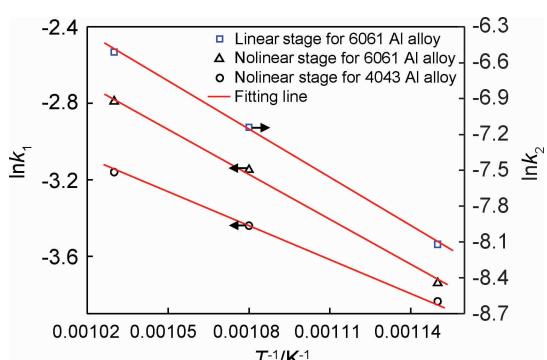
力学常数  $k_1$ :

$$\cos\theta_e - \cos\theta = (\cos\theta_e - \cos\theta_0) \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

式中,  $\theta_e$ 、 $\theta$  和  $\theta_0$  分别代表平衡接触角、瞬时接触角和初始接触角。对于线性铺展, 铺展动力学常数  $k_2$  即为线性铺展阶段的斜率, 表达式为<sup>[16]</sup>:

$$dR_d/dt = k_2 = C \exp(-\Delta E_a/RT) \quad (6)$$

式中:  $C$  为常数;  $R_d$  为瞬时接触半径;  $\Delta E_a$  为激活能;  $R$  为气体常数;  $T$  为温度。拟合得到的动力学常数  $k_1$  和  $k_2$  的 Arrhenius 曲线如图 9 所示, 根据斜率可计算得到反应润湿的激活能。对于 6061 铝合金/TA2, 非线性阶段和线性阶段的润湿激活能分别为 5kJ/mol 和 112kJ/mol。对于 4043 铝合金/TA2 非线性阶段的润湿激活能为 47kJ/mol。实际上, 润湿激活能对应于界面反应的不同阶段。在实验温度范围, 单位摩尔反应物生成  $Ti_7Al_5Si_{12}$  和  $Al_3Ti$  的 Gibbs 自由能分别为 4kJ/mol 和 30kJ/mol<sup>[26]</sup>, 而铝合金熔体对应非线性阶段的润湿激活能在 47~56kJ/mol 范围内。因此, 可以得出非线性铺展阶段与界面上  $Ti_7Al_5Si_{12}$  的分解引起的界面能变化相关, 图 5(e)中三相线区域未完全分解的  $Ti_7Al_5Si_{12}$  印证了上述非线性阶段由  $Ti_7Al_5Si_{12}$  的分解主导铺展过程。

图9 动力学常数  $k_1$ 、 $k_2$  的 Arrhenius 曲线Fig. 9 Arrhenius plot of the kinetic constant  $k_1$  and  $k_2$ 

### 3 结论

(1) Al/Ti 体系属于典型的反应润湿, 界面致密的片层状  $Ti_7Al_5Si_{12}$  相产生后阻碍三相线附近固-液界面

物质交流, 进而抑制润湿, 片层状相的分解及疏松的颗粒状  $Al_3Ti$  相产生后能够去除 Ti 板表面的氧化膜, 使得铝合金容易接触到金属性的 Ti 基板并参与反应, 进而促进润湿。

(2) 整个润湿过程分为两个阶段: 指数铺展及线性铺展阶段,  $Ti_7Al_5Si_{12}$  的分解对应于指数铺展阶段, 6061 铝合金在两个阶段的活化能分别为 56kJ/mol 和 112kJ/mol, 4043 铝合金对应指数铺展阶段的活化能为 47kJ/mol。

(3) 整个润湿过程中出现了明显的前驱膜, 且前驱膜的宽度与温度存在典型的相互依赖关系, 同时前驱膜越宽最终润湿性越好, 其形成机制为“皮下渗透”机制。

### 参考文献

- BOYER R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry [J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 213(1): 103~114.
- LEYENS C, PETERS M, KAYSER W A. Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 94/95: 34~40.
- EGGELER G, AUER W, KAESCHE H. On the influence of silicon on the growth of the alloy layer during hot dip aluminizing [J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(9): 3348~3350.
- DEQING W, ZIYUAN S, YINGLI T. Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature [J]. Applied Surface Science, 2005, 250(1): 238~246.
- ZHANG Z G, PENG Y P, MAO Y L, et al. Effect of hot-dip aluminizing on the oxidation resistance of Ti-6Al-4V alloy at high temperatures [J]. Corrosion Science, 2012, 55: 187~193.
- SWAMINATHAN S, KOLL T, POHL M, et al. Hot Dip Galvanizing Simulation of Interstitial Free Steel by Liquid Zinc Spin Coater: Influence of Dew Point on Surface Chemistry and Wettability [J]. Steel Research International, 2008, 79(1): 66~72.
- LIN Q, JIN P, CAO R, et al. Reactive wetting of low carbon steel by Al 4043 and 6061 alloys at 600~750°C [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 302: 166~172.
- XIAO P, DERBY B. Wetting of titanium nitride and titanium carbide by liquid metals [J]. Acta Materialia, 1996, 44(1): 307~314.

- [9] KIM P, JANG J, LEE T, et al. Interfacial reaction and wetting behavior in eutectic SnPb solder on Ni/Ti thin films and Ni foils [J]. *Journal of Applied Physics*, 1999, 86(12): 6746–6751.
- [10] KONDOH K, KAWAKAMI M, IMAI H, et al. Wettability of pure Ti by molten pure Mg droplets [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(2): 606–614.
- [11] LIU D M, ZHU Z W, LI Z K, et al. Wetting behavior and interface characteristic of Ti32. 8Zr30. 2Ni5. 3Cu9Be22. 7/Ti6Al4V[C]/[C]//Proceedings of the Materials Science Forum, Churerstrasse, Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2016: 385–390.
- [12] LIU C C, OU C L, SHIUE R K. The microstructural observation and wettability study of brazing Ti-6Al-4V and 304 stainless steel using three braze alloys [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(11): 2225–2235.
- [13] GREMILLARD L, SAIZ E, RADMILOVIC V R, et al. Role of titanium on the reactive spreading of lead-free solders on alumina [J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(12): 3222–3233.
- [14] 庄鸿寿, 罗格夏特 E. 高温钎焊[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.
- [15] EFFENBERG G, ILYENKO S. Selected systems from Al-Si to Ni-Si-Ti[M]. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin, 2006.
- [16] EUSTATHOPOULOS N, COUDURIER L. Adsorption and wettability in metal/ceramic systems [J]. *Lecture Notes in Physics*, 1991, 386: 15–23.
- [17] ZHANG R F, SHENG S H, LIU B X. Predicting the formation enthalpies of binary intermetallic compounds [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 442(4/6): 511–514.
- [18] VOYTOVYCH R, ROBAUT F, EUSTATHOPOULOS N. The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(8): 2205–2214.
- [19] LIN Q, QIU F, SUI R. Characteristics of precursor film in the wetting of Zr-based alloys on ZrC substrate at 1253K [J]. *Thin Solid Films*, 2014, 558: 231–236.
- [20] XIAN A P. Precursor film of tin-based active solder wetting on ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28 (4): 1019–1030.
- [21] PROTSENKO P, TERLAIN A, TRASKINE V, et al. The role of intermetallics in wetting in metallic systems [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(12): 1439–1445.
- [22] DELANNAY F, FROYEN L, DERUYTTERE A. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites [J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(1): 1–16.
- [23] LI Y, LIU W, SEKULIC D P, et al. Reactive wetting of AgCu-Ti filler metal on the TiAl-based alloy substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 343–348.
- [24] YIN L, MESCHTER S J, SINGLER T J. Wetting in the Au-Sn system [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(10): 2873–2888.
- [25] DEZELLUS O, HODAJ F, EUSTATHOPOULOS N. Progress in modelling of chemical-reaction limited wetting [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(15): 2797–2803.
- [26] BARIN I, PLATZKI G. Thermochemical data of pure substances [M]. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1995.

基金项目:国家自然科学基金项目(51665031,51465032)

收稿日期:2017-06-06;修订日期:2017-09-14

通讯作者:林巧力(1983—),男,副教授,博士,主要从事表面改性、金属/金属及金属/陶瓷体系润湿性研究,联系地址:甘肃省兰州市兰州理工大学本部(730050),E-mail:lqlinliaoli@163.com

(本文责编:齐书涵)