

文章编号: 0258-7025(2007)09-1292-05

# 激光重熔层稀释区与熔覆区界面区域的组织结构

刘荣祥, 吉泽升

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150080)

**摘要** 利用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对 Ti6Al4V(TC4)合金表面激光重熔的 NiCrBSi/TiN 涂层稀释区与熔覆区界面组织进行了分析。结果表明,稀释区与熔覆区界面区域的快速凝固组织为 Ti-Ni, Ti-Cr 金属间化合物和 Ti-N 化合物。Ti-Ni, Ti-Cr 金属间化合物中部分的 Ti, Ni 原子被熔池中的 Cr, Al 等原子所取代,形成了以  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  和  $Cr_2Ti$  为基的化合物。Ti-N 两相之间的  $Ti_{2.6}Ni_{1.33}$  组织有许多的“蜂窝”,最大尺寸约为 40 nm,较小的为 10 nm 以下。这是由于熔体中的“气团”来不及逸出,在快速凝固中滞留的结果。

**关键词** 激光技术;复合涂层;界面组织;激光重熔;组织结构

**中图分类号** TG 665;TG 668 **文献标识码** A

## Microscopic Morphology and Microstructure of Phases between Dilution Zone and Clad Zone in Laser Remelting NiCrBSi/TiN Layer

LIU Rong-xiang, JI Ze-sheng

(College of Materials Science and Engineering,

Harbin University of Science and Technology, Harbin, Heilongjiang 150080, China)

**Abstract** The microscopic morphology and microstructure of the phase between the dilution zone and the clad zone in laser remelting NiCrBSi/TiN layer on Ti-6Al-4V alloy surface were characterized by use of scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The experimental results show that the microstructures between the dilution zone and the clad zone are Ti-Ni, Ti-Cr intermetallic and Ti-N compounds. The Ti and Ni atoms of Ti-Ni and Ti-Cr intermetallic compounds are replaced partly by Cr, Al etc., forming  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  and  $Cr_2Ti$  type intermetallic compound during laser remelting. Honeycomb structure exists in the  $Ti_{2.6}Ni_{1.33}$  between Ti-N with maximum size around 40 nm and minimum size around 10 nm. The origin is that “gas mass” can not escape and keeps in the microstructure under rapid solidification.

**Key words** laser technique; composite coatings; interface microstructure; laser remelting; phase microstructure

### 1 引言

激光熔覆与合金化是材料表面改性技术中很有前途的技术,它可以在众多材料基体上制备性能各异的涂层<sup>[1~5]</sup>而受到国内外学者的高度重视。如采用激光熔化钛合金表面注入 WC 手段极大地提高了涂层的耐磨性能<sup>[5]</sup>,WC 在熔覆层均匀分布,没有 WC 沉底的现象,而且边缘熔化形成了  $W_2C$  和 TiC 的连续过渡,保持了 WC,  $W_2C$  和 TiC 良好的共格

关系,使强化相发挥了巨大的作用。目前激光熔覆的研究在组织和性能方面已有大量的工作,在界面组织研究方面却较少<sup>[6]</sup>。激光熔覆层稀释区的两个界面是激光熔覆层性能的保证,也是关系到涂层优异性能否得到发挥的关键。稀释区及其两个界面是涂层与基体的桥梁,稀释区的形成是液态金属流动边界层所致<sup>[7]</sup>,稀释区与熔覆区界面元素的浓度变化很大,其组织也十分复杂<sup>[7~9]</sup>,不同种类的强化颗

收稿日期:2007-01-09;收到修改稿日期:2007-04-16

基金项目:黑龙江省博士后基金(龙博办 2005-10)资助项目。

作者简介:刘荣祥(1962—),男,教授,硕士生导师,目前主要从事涂层制备及其组织方面的研究。

E-mail:lrX7006@X263.net

粒对该界面的影响也十分显著。NiCrBSi 激光熔覆层中添加的 TiC 与 TiN 对稀释区与熔覆区界面有显著的影响, TiN 明显改变了该界面形貌, 使其清晰的界面消失, 有利于熔覆层与稀释区结合<sup>[7,9]</sup>。为了弄清该区域的组织, 本文对 Ti6Al4V(TC4) 合金表面进行了激光重熔 NiCrBSi/TiN 涂层实验, 借助扫描、薄膜透射分析手段, 对其进行了较为详细的分析。

## 2 实验方法

基体材料采用 TC4 合金  $\phi 30$  mm 棒料, 进行了固溶和时效处理, 工艺为: 950 °C 下 30 min 水冷和 520 °C 下 4 h 空冷, 用线切割加工试样, 尺寸为  $\phi 30$  mm  $\times$  10 mm。熔覆材料采用 NiCrBSi + 20% TiN(体积分数, NiCrBSi/TiN) 粉末, NiCrBSi 的粒度  $\leq 60$   $\mu$ m, 化学成分为(质量分数): 17Cr, 14Fe, 4B, 4Si, 1C, 60Ni, TiN 的粒度  $\leq 3$   $\mu$ m。用热喷涂方法预涂在基体材料的表面, 涂层的厚度约为 0.6 mm。喷涂设备采用俄罗斯产 UP-1 型高速氧乙炔喷涂枪。激光重熔实验设备为 GJ-II 型 CO<sub>2</sub> 连续激光器。实验的工艺参数为: 输出功率  $P = 700$  W, 扫描速度  $V = 4$  mm/s, 光斑直径约为 4 mm。将激光重熔的试样沿垂直熔道的方向切开, 用 S-530 型扫描电镜(SEM)观察组织形貌。利用 PhilipsCM12 透射电镜(TEM)观察熔覆区及结合区的组织并进行电子衍射分析。用 EDAX9100/75 型能谱仪分析相成分。透射电镜分析中透射试样制备是十分关键的。为此进行如下处理: 将激光重熔试样沿横截面截取厚度为 0.3 mm 薄片后, 用线切割截取  $\phi 3$  mm 的圆, 尽可能让稀释区在圆片的中心, 如图 1 所示。使用 502 胶将该薄片粘附在预先准备好的  $\phi 30$  mm  $\times$  10 mm 圆柱的光滑平面上, 用 800~1000 目的水砂纸进行手工研磨。当获得光滑表面后, 再以丙酮浸泡脱胶, 然后将试样的另一面采用同样的方法进行研磨, 同时用游标卡尺测量预磨过程中试样的厚

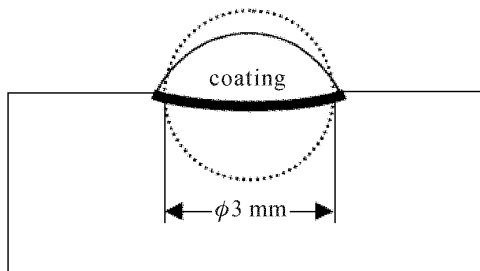


图 1 透射电镜试样取样示意图  
Fig.1 Sketch map of TEM sample

度。当预磨试样的厚度达到 40~50  $\mu$ m 时, 再用离子减薄的方法进行减薄。由于稀释区在预磨中有明显的肉眼可见的痕迹, 试样进行安装离子减薄时, 将欲减薄的位置尽可能调整到靠近试样夹圆孔的中心, 减薄好的试样供透射分析使用。

## 3 结果与讨论

图 2(a), (b) 分别为 NiCrBSi/TiN 激光重熔层稀释区与熔覆区界面区域组织不同放大倍数的扫描电镜形貌。该界面区域中存在许多颗粒组织和树枝组织, 这些颗粒组织具有不规则的几何形状, 黑色颗粒的内部还镶嵌许多白色的小颗粒, 如图 2(b) 所示。激光重熔过程中, 随着基体的不断熔化, 稀释区的成分转变为接近共晶成分的同时<sup>[7]</sup>, 由于强制对流和扩散作用, 边界层边缘的稳定性被破坏, 具有稀释区成分的熔体也就不断地熔入熔池中, 导致基体中的 Ti 元素向熔池的主流区转移, 稀释区与熔覆区之间各元素浓度也伴随着激光重熔的进行而变化。X 射线衍射(XRD)分析结果表明该界面组织主要由 Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi, TiN<sub>0.3</sub>, TiN 等相组成<sup>[7]</sup>。

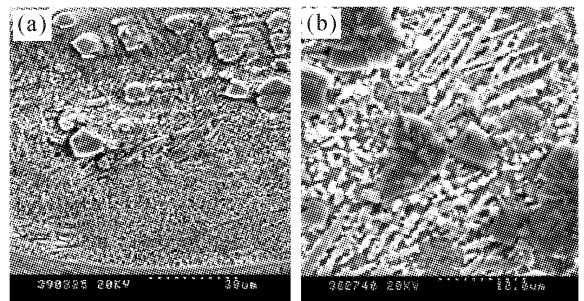


图 2 NiCrBSi/TiN 重熔层稀释区与熔覆区界面区域组织形貌的扫描电镜照片  
(a) 低倍形貌; (b) 高倍形貌

Fig.2 SEM micrographs showing microstructure in the interface between dilution and clad zones of the NiCrBSi/TiN coatings  
(a) low magnification; (b) high magnification

图 3(a) 为稀释区与熔覆区界面区域内黑色和白色衬度的杆状组织, 利用电子散射能谱(EDS)测定其成分(原子数分数)为: 6.1Al, 4.2Si, 45.1Ti, 4.3V, 9.8Cr, 3.0Fe, 27.3Ni(N, C, B 除外), Ti, Ni 元素为主要成分, 两者的总原子数分数达到 72%。图 3(b) 示出了具有黑色衬度相透射电镜明场像的选区电子衍射斑点, 表明该组织是 Ti<sub>2</sub>Ni 型的金属间化合物, 内部有明显的层错亚结构, 层错的方向与杆的长度方向相同, 其内部含有较多的 Al, Cr 等元

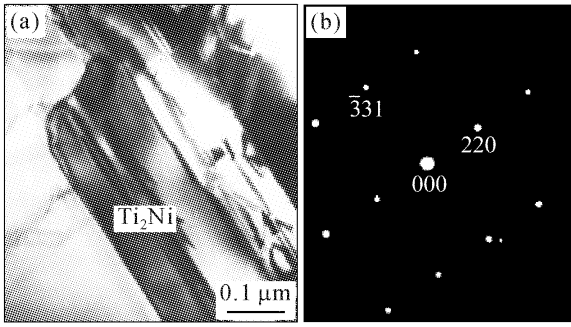


图 3 NiCrBSi/TiN 重熔层的稀释区与熔覆区界面区域 Ti<sub>2</sub>Ni 相的透射电镜照片

(a) 明场像; (b) 选区电子衍射斑点

Fig. 3 TEM micrographs showing Ti<sub>2</sub>Ni phase in the interface between dilution and clad zones of the NiCrBSi/TiN coatings

(a) bright-field; (b) selected area diffraction pattern (SADP)

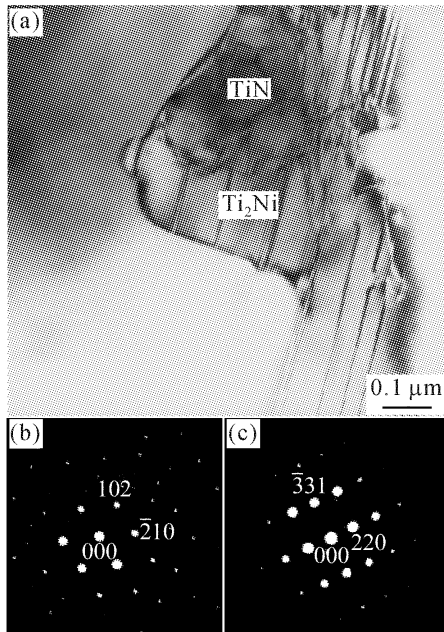


图 4 NiCrBSi/TiN 重熔层的稀释区与熔覆区界面区域的 Ti<sub>2</sub>Ni 与 TiN 相的透射电镜照片

(a) 明场像; (b) TiN 选区电子衍射斑点;

(c) Ti<sub>2</sub>Ni 选区电子衍射斑点

Fig. 4 TEM micrographs showing Ti<sub>2</sub>Ni phase in the interface between dilution and clad zones of NiCrBSi/TiN coatings

(a) bright-field; (b) TiN SADP; (c) Ti<sub>2</sub>Ni SADP

素。这表明在快速凝固中, Al, Cr 等元素取代了部分 Ti, Ni 原子, 形成了含有 Al, Cr 成分, 面心立方结构的 Ti<sub>2</sub>Ni(M) 金属间化合物 (M 代表 Cr, Al 等金属原子, 以下相同)。根据电子散射能谱的分析结果, 该金属间化合物的化学式为 Ti<sub>1.65</sub>NiCr<sub>0.36</sub>Al<sub>0.22</sub>V<sub>0.16</sub>Si<sub>0.15</sub>Fe<sub>0.11</sub>。此外, 金属间化合物与 Ti-N 伴生形成, 如图 4(a) 所示。在层错组织内部有一暗灰色

衬度的颗粒组织, 颗粒与金属间化合物的界面是清晰的折线。仔细观察可见该颗粒内部由几个小颗粒组成, 颗粒与颗粒之间有较为明显的分界线。由分界线的形状看出, 这些小颗粒几何形状有一定的规律性。颗粒组织和金属间化合物组织的选区电子衍射斑点如图 4(b), (c) 所示, 标定结果为 TiN 和 Ti<sub>2</sub>Ni 化合物, 可见该 Ti<sub>2</sub>Ni 相的内部也具有明显的层错。

激光重熔过程中, Ti 元素在冶金反应中表现出极强的活泼性, Ti 与 Ni 结合形成金属间化合物。不仅如此, 在组织中还有 TiNi, Ti<sub>2</sub>Cr 等金属间化合物出现。图 5(a), (b) 分别为稀释区与熔覆区界面区域 TiNi 金属间化合物的透射电镜明场像及其选区电子衍射斑点, TiNi 的内部有高密度的层错, 具有明显的羽毛形态。电子散射能谱分析其化学成分 (原子数分数) 为 7.1Al, 4.0Si, 49Ti, 3.6V, 5.2Cr, 1.6Fe, 29.5Ni (除 N, C, B 外)。衍射斑点为典型有序相的超点阵斑点, 经标定认为是 TiNi 型的金属间化合物。根据其化学成分可知, Ti 与 Ni 原子比不符合标准的 TiNi 相, 这表明其中的部分 Ni 原子被 Al, V, Cr 等原子所取代, 形成了具有 TiNi 超点阵结构的 Ti(Ni, M) 金属间化合物。TiNi 金属间化合物的形成表明其局部区域的 Ti, Ni 浓度较大, 为 TiNi 的形成提供了有利的浓度条件。在稀释区的形成中, 由扩散层的熔化而来的稀释区 Ni 的原子数分数约为 25<sup>[6]</sup>, 而熔池中心区域是高 Ni 区, 成分均匀化又是动态的过程, 从而导致了快速凝固后, Ti 与 Ni 结合形成 TiNi 金属间化合物。可以推知, 随着溶池存在时间的增长, 溶池中 Ti 含量的提高, TiNi 金属间化合物在重熔层组织中的含量也将增

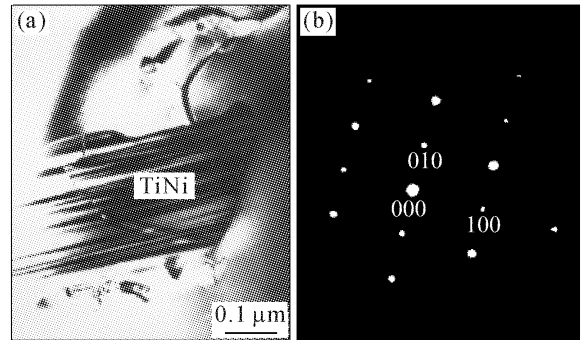


图 5 NiCrBSi/TiN 重熔层的稀释区与熔覆区界面区域 TiNi 相的透射电镜照片

(a) 明场像; (b) 选区电子衍射斑点

Fig. 5 TEM micrographs showing TiNi phase in the interface between dilution and clad zones of NiCrBSi/TiN coatings

(a) bright-field; (b) SADP

大。稀释区与熔覆区界面组织的观察中偶尔可见 Ti-Cr 相,其透射电镜形貌及其衍射斑点如图 6(a), (b)所示。在条状组织内部有层错和局部区域的高密度位错,层错方向平行于长条方向,并有 90° 扭转,如图中箭头所示,而后又趋近于条形方向。箭头的左侧黑色区域为高密度的位错,位错线的方向垂直条形方向,选区衍射斑点的标定结果表明(图 6(b)),该相为 Cr<sub>2</sub>Ti 型的金属间化合物。

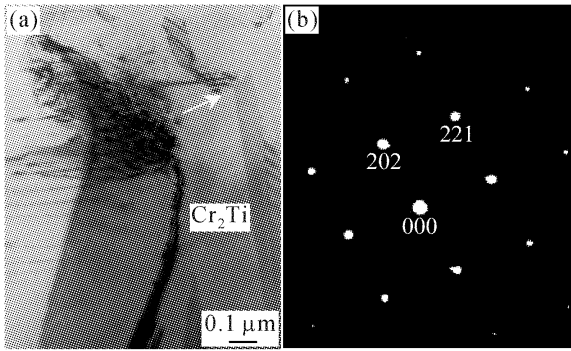


图 6 NiCrBSi/TiN 重熔层的稀释区与熔覆区界面区域 Cr<sub>2</sub>Ti 相的透射电镜照片

(a) 明场像;(b) 选区电子衍射斑点

Fig.6 TEM micrographs showing Cr<sub>2</sub>Ti phase in the interface between dilution and clad zones of NiCrBSi/TiN coatings (a) bright-field; (b) SADP

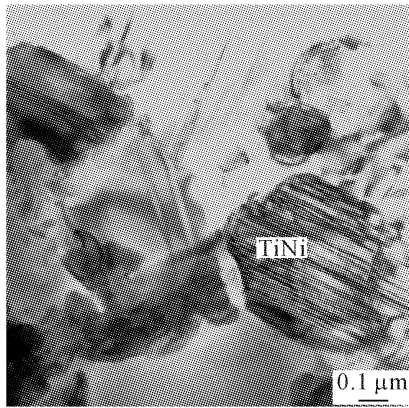


图 7 NiCrBSi/TiN 重熔层的稀释区与熔覆区界面区域的 TiNi 相的透射电镜形貌

Fig.7 TEM micrograph showing TiC phase in the interface between dilution and clad zones of NiCrBSi/TiN coatings

激光重熔时,稀释区与熔覆区界面的元素浓度变化很大,形成 Ti-Ni, Ti-Cr 等金属间化合物。这些金属间化合物中部分的 Ti, Ni 原子被 Cr, Al 等原子所取代,形成了以 Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi 和 Cr<sub>2</sub>Ti 为基的非平衡金属间化合物。在稀释区与熔覆区界面的混合区中,随着凝固的进行, Ti-Ni 金属间化合物也开

始形成。由 Ti-Ni 相图可知, TiNi 相的形成温度约为 1310 °C, 此时, 共晶成分合金与熔覆区的 Ni 混合局部区域内, Ti, Ni 浓度的变化导致了 TiNi 金属间化合物的形成, 其形态除羽毛状外(见图 5(a))还有岛状, 而且内部有明显的层错(如图 7 所示)。这表明在稀释区与熔覆区界面组织中 TiNi 相的形成受到热应力或相变应力的作用而产生层错。TiNi 组织的内部还含有大量的 Al, Cr 元素, 电子散射能谱分析表明, 其主要的化学成分(原子数分数)为: 5.6Al, 3.3Si, 46Ti, 3.2V, 5.8Cr, 1.8Fe, 34Ni (B, C, N 除外)。继 TiNi 之后, 随熔池温度的降低, 金属间化合物 Ti<sub>2</sub>Ni 相开始析出, 这时的温度还很高, Ti, Ni 原子具有较好的扩散能力, Ti<sub>2</sub>Ni 具有明显的长大趋势, 长大的颗粒便会形成碰撞, 形成颗粒之间的相冠特征, 如图 8 所示。同时该温度下的熔池液

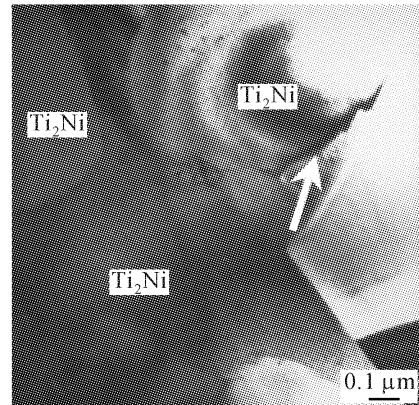


图 8 NiCrBSi/TiN 重熔层的稀释区与熔覆区界面区域 Ti<sub>2</sub>Ni 颗粒相撞和显微裂纹的透射电镜形貌

Fig.8 TEM micrograph showing Ti<sub>2</sub>Ni particle barging and crack in the interface between dilution and clad zones of NiCrBSi/TiN coatings

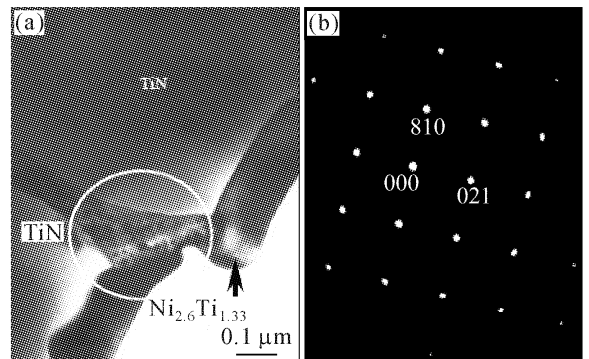


图 9 NiCrBSi/TiN 重熔层的稀释区与熔覆区界面区域 Ni<sub>2.6</sub>Ti<sub>1.33</sub> 相的透射电镜照片

(a) 明场像;(b) 选区电子衍射斑点

Fig.9 TEM micrographs showing Ni<sub>2.6</sub>Ti<sub>1.33</sub> phase in the interface between dilution and clad zones of NiCrBSi/TiN coatings (a) bright-field; (b) SADP

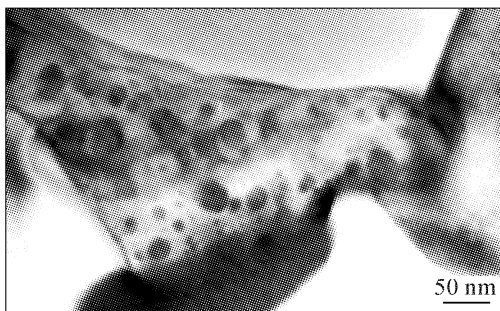


图 10 图 9 中  $\text{Ni}_{2.6}\text{Ti}_{1.33}$  相内部气孔的放大形貌  
Fig. 10 Magnified image showing pores in  $\text{Ni}_{2.6}\text{Ti}_{1.33}$  phase of Fig. 9

体不足,就会在某些凝固颗粒接触面之间形成微裂纹(图 8 的箭头所示)。此外,由于快速凝固导致成分的变化很大,Ti,Ni 原子可形成不同 Ti,Ni 原子比的金属间化合物。图 9(a),(b)是在 Ti-N 颗粒之间形成的 Ti-Ni 相的形貌和衍射斑点,标定表明,Ti-Ni 相是  $\text{Ti}_{2.6}\text{Ni}_{1.33}$ ,电子散射能谱分析该相的化学成分(原子数分数)为 5.5Al, 1.8Si, 52.6Ti, 2.3V, 1.9Cr, 2.3Fe, 33.7Ni。对图 9(a)的白色圆区域放大,可见内部有许多蜂窝,如图 10 所示。根据标尺估算,较大的蜂窝尺寸约为 40 nm,较小的为 10 nm 以下,黑白衬度的 Ti-Ni 组织没有分界线,只是形貌上的差别。分析认为<sup>[9]</sup>,产生蜂窝的原因可能是激光重熔过程中 TiN 的分解而来的 N 原子所产生的“气团”滞留熔体内部,在快速凝固时来不及逸出而形成。

## 4 结 论

1) TiN 的加入对 NiCrBSi 激光熔覆层稀释区与熔覆区界面区域的组织具有很大影响,其界面区域的快速凝固组织为 Ti-Ni, Ti-Cr 的金属间化合物及 Ti-N 化合物。

2) Ti-Ni, Ti-Cr 金属间化合物中部分的 Ti, Ni 原子被熔池中的 Cr, Al 等原子所取代,形成了具有层错和位错的  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{TiNi}$  和  $\text{Cr}_2\text{Ti}$  为基的金属间化合物。

3) Ti-N 两相之间的  $\text{Ti}_{2.6}\text{Ni}_{1.33}$  组织有许多的“蜂窝”,最大尺寸约为 40 nm,较小的为 10 nm 以下。产生的原因可能是 TiN 分解而来的 N 原子所产生的“气团”滞留于熔体内部所致。

## 参 考 文 献

- 1 Sun Ronglu, Liu Yong, Yang Dezhuang. Microstructure and tribological properties of NiCrBSi-TiC laser clad layer on titanium alloy substrate [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(7):659~662  
孙荣禄,刘勇,杨德庄. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. *中国激光*, 2003, **30**(7):659~662
- 2 Wang Xinhong, Zhang Min, Zou Zengda *et al.*. Investigation on the microstructure and properties of laser clad TiCp/ NiCrBSi alloys composite coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(6):562~566  
王新洪,张敏,邹增大等. 激光熔覆 TiCp/NiCrBSi 复合涂层的组织与摩擦学性能[J]. *中国激光*, 2003, **30**(6):562~566
- 3 Si Songhua, Yuan Xiaomin, He Yizhu *et al.*. Microstructures and properties of laser clad Ni-based metal-ceramics layers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(8):759~762  
斯松华,袁晓敏,何宜柱等. 激光熔覆镍基金属陶瓷涂层的组织性能研究[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(8):759~762
- 4 Niu Xin, Chao Mingju, Zhou Xiaowei *et al.*. Research on in-situ synthesis of  $\text{B}_4\text{C}$  particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(11):1583~1588  
牛薪,晁明举,周笑薇等. 激光熔覆原位生成  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒增强镍基复合涂层的研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(11):1583~1588
- 5 J. A. Vreeling, V. Ocelik, J. T. M. De Hosson. Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of  $\text{WC}_p$  particles [J]. *Acta Materialia*, 2002, **50**:4913~4924
- 6 Li Wen, Guan Zhenzhong. Review of laser cladding technology and interface behaviour [J]. *Transactions of Metal Heat Treatment*, 1997, **18**(2):45~50  
李文,关振中. 激光熔覆技术及其界面问题发展评述[J]. *金属热处理学报*, 1997, **18**(2):45~50
- 7 Rongxiang Liu, Tingquan Lei, Lixin Guo. Stratification mechanism and interface characterization of (TiN), (TiC)/NiCrBSi composite coatings synthesized by laser remelting [J]. *Surface Reviews and Letters*, 2004, **11**(3):291~295
- 8 Liu Rongxiang, Guo Lixin, Lei Tingquan. Study on interface microstructure and laser re-melting NiCrBSi+TiN coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(2):292~295  
刘荣祥,郭立新,雷廷权. 激光重熔 NiCrBSi+TiN 复合涂层及界面组织[J]. *中国激光*, 2005, **32**(2):292~295
- 9 Liu Rongxiang. Laser clad NiCrBSi and NiCrBSi/TiN coatings on TC4 titanium alloy substrate [D]. *Harbin Institute of Technology Dissertation for the Doctoral Degree in Engineering*, 2005. 87~89  
刘荣祥. TC4 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi 及 NiCrBSi/TiN 涂层的研究[D]. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2005. 87~89