

文章编号: 0258-7025(2009)05-1287-05

激光熔覆反应合成 TiC 和 TiB₂ 的生长机制

雷贻文^{1,2} 孙荣禄¹ 唐 英¹

(¹ 天津工业大学机械电子学院, 天津 300160; ² 天津市现代机电装备技术重点实验室, 天津 300160)

摘要 利用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)对 TC4 合金表面 NiCrBSiC 合金激光熔覆层中反应合成的 TiC 和 TiB₂ 形貌进行了观察, 分析了 TiC 和 TiB₂ 相的生长机制。结果表明, 激光熔覆反应合成的 TiC 相呈等轴树枝晶状, 并具有非小平面的生长界面(当树枝晶尺寸较小时, 具有非小平面生长界面, 当树枝晶尺寸较大时, 具有小平面生长界面), TiB₂ 相呈六棱柱状, 通常在 TiC 树枝晶表面异质形核, 并以小平面形式生长, 最终形成心部为 TiC 相外部为 TiB₂ 相的特殊复相结构。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 反应合成; 碳化钛; 二硼化钛; 生长机制

中图分类号 TG156.99; TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20093605.1287

Growth Mechanism of in-situ Synthesized TiC and TiB₂ by Laser Cladding

Lei Yiwen^{1,2} Sun Ronglu¹ Tang Ying¹

(¹ School of Mechanical and Electronic Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)
(² Key Laboratory of Advanced Mechatronics Equipment Technology of Tianjin, Tianjin 300160, China)

Abstract The morphology of in-situ synthesized TiC and TiB₂ in laser cladding NiCrBSiC coatings on TC4 alloy was observed by atom force microscope (AFM), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and the growth mechanism of TiC and TiB₂ phase was discussed. The results show that, TiC phase in the coatings is equiaxial dendrites with facet and non-facet growth interfaces (the growth interface presents non-facet for small dendrite and facet for large dendrite). TiB₂ phase shows flat hexagonal prism which heterogeneously nucleates on TiC dendrite and grows with faceted mode. The special structure with TiC in the core and TiB₂ in the exterior was obtained.

Key words laser technique; laser cladding; in-situ synthesis; TiC; TiB₂; growth mechanism

1 引 言

传统的激光熔覆金属-陶瓷复合涂层中的陶瓷增强相通常是外加的, 由于外加陶瓷相表面存在污染及其与金属基体的热物理性能差异较大, 往往造成界面结合不良, 削弱了强化效果^[1]。反应合成技术是解决陶瓷增强相与金属基体界面结合不良问题的有效途径。所谓反应合成技术是利用激光熔覆过程中材料组成元素之间的化学反应原位合成陶瓷增强相, 由于陶瓷增强相是激光熔覆过程中形成的热力学稳定相, 表面无污染, 与金属基体具有良好的浸

润性和界面结合性能, 从而使陶瓷增强相与金属基体形成有机的整体, 充分发挥陶瓷相耐磨金属相强韧的作用, 进而大幅度提高材料的表面性能^[2~6]。对钛合金表面 NiCrBSiC 合金激光熔覆层的组织和磨损性能进行了研究, 发现熔覆层中原位合成了 TiC 和 TiB₂ 相^[7~10]。本文采用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电镜(TEM)对涂层中 TiC 和 TiB₂ 的形貌进行了系统观察, 讨论了激光快速凝固条件下反应合成 TiC 和 TiB₂ 的生长机制。

收稿日期: 2008-03-17; 收到修改稿日期: 2008-05-07

基金项目: 天津市高等学校科技发展基金(20060912)资助项目。

作者简介: 雷贻文(1976—), 男, 讲师, 博士, 从事新材料工程等领域的科研教学工作。E-mail: leiyiwen@163.com

2 实验方法

基材采用 TC4 合金,加工成 $\phi 20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 的圆柱试样。熔覆材料采用 NiCrBSiC 自熔性合金粉末,其化学成分(质量分数,%)为:17.0Cr,3.5B,4.0Si,1.0C,<12Fe,其余为 Ni。用粘结剂将 NiCrBSiC 合金粉末预涂在基材试样表面,厚度为 1 mm。利用 ML-108 型横流 CO₂ 激光器进行熔覆实验,优化工艺参数为:激光功率 $P=4\text{ kW}$,扫描速度 $V=10.8\text{ mm/s}$,激光束斑直径 $D=6\text{ mm}$ 。利用 AFM,SEM 和 TEM 观察激光熔覆层 TiC 和 TiB₂ 的微观形貌,其中 TEM 试样沿平行熔覆层的方向截取,用金相砂纸磨至 50 μm ,然后用离子减薄仪减薄制得。

3 结果及讨论

3.1 激光熔覆层的微观组织

图 1 为激光熔覆层抛光表面形貌 AFM 照片。激光熔覆层的组织为 Ni 基合金基体上分布着块状和近球状两种形态的颗粒相。块状颗粒相具有规则的几何形状,通常为四边形和六边形,近球状颗粒相的尺寸在 1~2 μm 之间,弥散地分布在激光熔覆层中。图 2(a)和(b)分别为块状颗粒相和近球状颗粒相的 SEM,能量色散 X 射线探测器(EDX)图谱。块状颗粒相的成分主要为 Ti 和 B,并含有微量的 Cr,近球状颗粒相富含 Ti 和 C 元素,并含有少量的 Ni,Si,Cr 和 Fe 元素。这表明块状颗粒相为 Ti 与 B 元素形成的化合物,近球状颗粒相为 Ti 与 C 元素形成的化合物。X 射线衍射(XRD)分析结果显示激光熔覆层由 $\gamma\text{-Ni}$,Ni₃B,TiC,TiB₂ 和 M₂₃(CB)₆ 等相组成^[7]。结合 SEM,EDX 和 XRD 分析结果可以判定激光熔覆层中块状颗粒为 TiB₂ 相,近球状颗粒为 TiC 相。

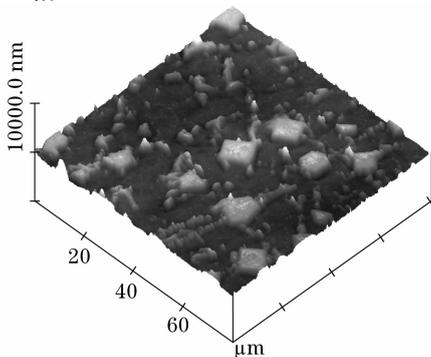


图 1 激光熔覆层抛光表面 AFM 照片

Fig. 1 AFM micrograph from the polished surface of the laser cladding coating

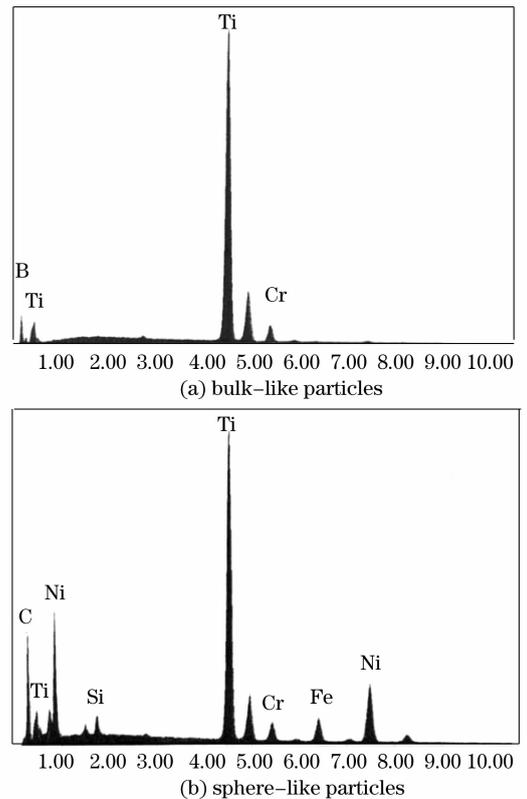
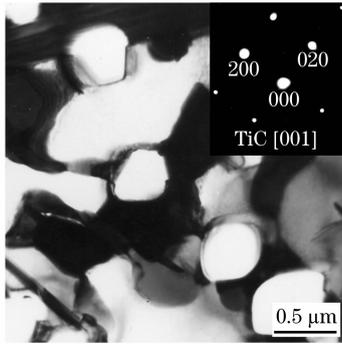


图 2 块状颗粒和近球状颗粒的 SEM,EDX 图谱
Fig. 2 SEM, EDX spectra of bulk-like and sphere-like particles

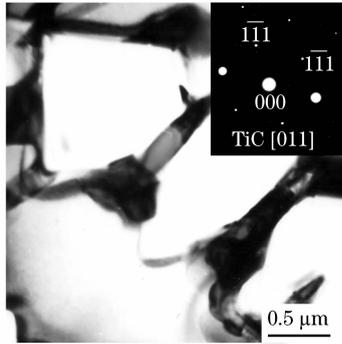
3.2 TiC 和 TiB₂ 相的晶体形貌

TEM 分析发现激光熔覆层中 TiC 相呈颗粒和树枝晶两种形貌,图 3 和图 4 分别示出了 TiC 颗粒和树枝晶的典型形貌及其选区电子衍射斑点。对衍射斑点标定表明,两种形貌颗粒均为具有面心立方晶体结构的 TiC 相。从图 3 可见,TiC 颗粒呈椭球形和多边形。大量观察表明,TiC 颗粒的形貌与其尺寸密切相关,尺寸较小时,呈椭球形,尺寸较大时,呈多边形。从图 4 可见,TiC 树枝晶尺寸十分细小,一次臂和二次臂长度大致相等,呈等轴树枝晶状。比较图 4(a)和(b)可以看出,不同尺寸的 TiC 树枝晶生长前沿的界面形态存在明显差别,当树枝晶尺寸较小时,呈非小平面界面特征(如图 4(a)中箭头所示),当树枝晶尺寸较大时,呈小平面界面特征(如图 4(b)中箭头所示)。这表明 TiC 树枝晶在不同生长时期具有不同的生长机制。

由上述分析可见,激光熔覆层中 TiC 相的形貌是复杂多样的,有的以颗粒存在,有的以树枝晶存在。我们认为激光熔覆层中的 TiC 相是以树枝晶存在的,因为 TiC-Ni 状态图液相线斜率非常大,加之熔池的冷却速度非常快,在结晶过程中容易形成

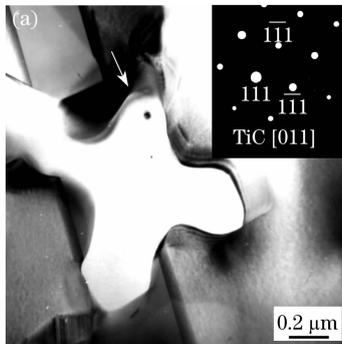


(a) Ellipsoidal TiC particles

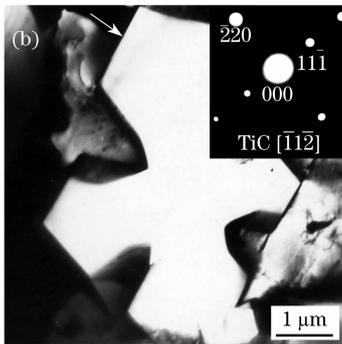


(b) Quadrilateral TiC particles

图 3 TiC 颗粒 TEM 明场像及其选区电子衍射斑
Fig. 3 TEM bright field micrograph and selected area diffraction pattern(SADP) of TiC particles



(a) Non-facet TiC dendrites



(b) Facet TiC dendrites

图 4 TiC 树枝晶 TEM 明场像及其选区电子衍射斑
Fig. 4 TEM bright field micrograph and SADP of TiC dendrites

成分过冷,使 TiC 长成树枝形状。而激光熔覆层中

的 TiC 颗粒则为 TEM 薄膜试样与不同尺寸 TiC 树枝晶相截的结果,即椭圆形颗粒是 TEM 薄膜与具有非小平面界面的树枝晶相截的结果,而多边形颗粒是 TEM 薄膜与具有小平面界面的树枝晶相截的结果。

图 5 为激光熔覆层深腐蚀后表面形貌 SEM 照片。激光熔覆层中的 TiB₂ 相呈六棱柱状,六棱柱的底边长度约为 10 μm,高度约为 5 μm。此外,从图中还可以看到呈树枝晶形貌的 TiC 相(如箭头所示),说明关于 TiC 晶体形态的推断是正确的。

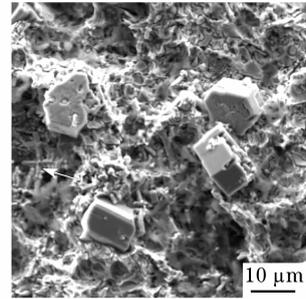


图 5 激光熔覆层组织 SEM 照片
(腐蚀剂:HNO₃: HF:H₂O=1:3:5)

Fig. 5 SEM micrograph of the laser cladding coating
(Corrodent: HNO₃: HF:H₂O=1:3:5)

3.3 TiC 和 TiB₂ 的生长机制

上述分析表明,TC4 合金表面 NiCrBSiC 合金激光熔覆层中原位合成了 TiC 和 TiB₂ 相,这是由于在激光辐照加热过程中,当 NiCrBSiC 合金熔化时,TC4 合金基材表层亦发生了熔化,并在熔池对流的作用下相互混合,Ti 元素与 C 和 B 元素发生化学反应形成了 TiC 和 TiB₂ 相。

TiC 晶核的形成是通过[Ti]+[C]= TiC 反应实现的,文献[11]计算了该反应的生成焓 ΔH 和巨正则系综(Gibbs)自由能 ΔG。结果表明,该反应 Gibbs 自由能 ΔG 为负值,而反应生成焓 ΔH 较大,这说明该反应在热力学上是可行的,并在反应进行过程中释放出大量的热量。TiC 晶核形成之后将不断吸收周围液体中 Ti 和 C 原子而长大,同时向周围液体中排出 B 原子。由于激光熔池的冷却速度极快,固-液界面前的熔体中易于形成成分过冷,使 TiC 以树枝晶的形式生长。从图 4 中 TiC 树枝晶的形貌可以看出,不同尺寸的 TiC 树枝晶具有不同的生长界面。据此推测 TiC 树枝晶在不同的生长阶段具有不同的生长机制,在生长初期(枝晶尺寸较小时),TiC 相的固-液界面为微观粗糙界面,以非小平面界面长大(见图 4(a))。在生长后期(枝晶尺寸较大时),由于结晶条件的变化,TiC 相的固-液界面变

为微观光滑界面,以小平面界面形式向前推进(见图4(b))。

随 TiC 晶体的不断长大,周围液体中将贫 C 富 B,为 TiB₂ 相的形成创造了条件,并通过 [Ti] + 2 [B] = TiB₂ 反应形成 TiB₂ 晶核。由于熔池中有 TiC 相存在,为 TiB₂ 相的形核提供了现成的基底, TiB₂ 相将在 TiC 相表面异质形核。TEM 及选区电子衍射分析发现 TiB₂ 相往往在 TiC 树枝晶表面形核,如图 6 所示。TiB₂ 相在 TiC 枝晶臂的小平面上形核并以小平面形式生长,在 TiB₂ 相的内部可观察到表征层错的条纹状衬度。随结晶过程的进行, TiB₂ 相不断长大,最终将包围 TiC 相。图 7 为经 HF : HNO₃ = 1 : 15 的腐蚀剂蚀刻的激光熔覆层

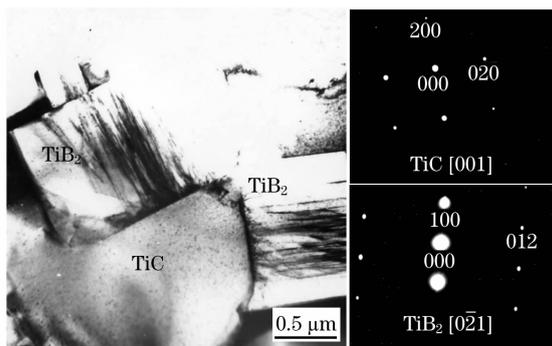


图 6 在 TiC 树枝晶表面形核生长的 TiB₂ 相的 TEM 明场像
Fig. 6 TEM bright field micrograph and SADP of TiB₂ grown on TiC dendrite

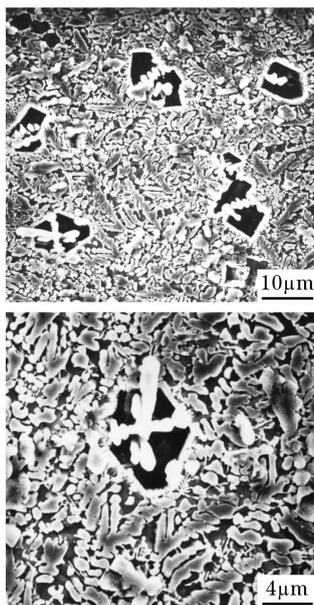


图 7 激光熔覆层组织 SEM 照片
(腐蚀剂: HF : HNO₃ = 1 : 15)

Fig. 7 SEM micrograph of the laser cladding coating
(Corrodent: HF : HNO₃ = 1 : 15)

SEM 组织照片。可见,在黑色块状 TiB₂ 相内部存在细小亮白的 TiC 树枝晶,说明在熔池结晶过程中 TiC 是领先相,即 TiC 晶核是自发形成的,并以树枝晶形式生长,而 TiB₂ 是次生相,在 TiC 树枝晶表面异质形核并生长,最终形成心部为 TiC 树枝晶,外部为 TiB₂ 的特殊复相结构。

4 结 论

在 TC4 合金表面激光熔覆 NiCrBSiC 合金,通过 Ti 与 C, B 元素的化学反应,原位合成了 TiC 和 TiB₂ 陶瓷增强相;

激光熔覆反应合成的 TiC 相呈等轴树枝晶状, TiB₂ 相呈六棱柱状;

在激光熔池结晶过程中, TiC 晶核自发形成,并以非小平面和小平面两种形式生长, TiB₂ 通常在 TiC 树枝晶表面异质形核,并以小平面形式生长,最终形成心部为 TiC 相外部为 TiB₂ 相的特殊复相结构。

参 考 文 献

- 1 Yang Sen, Zhao Jinlan, Yang Xin. Research status of functionally graded coating produced by laser cladding[J]. *Laser Technology*, 2007, **31**(2):220~224
杨 森,赵金兰,杨 欣.激光熔覆制备梯度功能涂层的研究现状[J].激光技术,2007, **31**(2):220~224
- 2 S. Zhang, W. T. Wu, M. C. Wang *et al.*. In-situ synthesis and wear performance of TiC particle reinforced composite coating on alloy Ti6Al4 [J]. *Surface Coating & Technology*, 2001, **138**(1): 95~100
- 3 T. M. Yue, K. J. Huang, H. C. Man. Laser cladding of Al₂O₃ coating on aluminum alloy by thermite reactions [J]. *Surface & Coating Technology*, 2005, **194**(2~3):232~237
- 4 Zhang Song, Zhang Chunhua, Kang Yuping *et al.*. Mechanism of in-situ formation of TiC particle reinforced Ti-based composite coating induced by laser melting [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, **11**(6):1026~1030
张 松,张春华,康煜平等.钛合金表面激光熔覆原位生成 TiC 增强复合涂层[J].中国有色金属学报,2001, **11**(6):1026~1030
- 5 Yang Sen, Zhong Minlin, Liu Wenjin. Research on in-situ formation of TiC particles reinforced nickel base alloy coating produced by laser cladding [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2002, **22**(1):26~29
杨 森,钟敏霖,刘文今.激光熔覆制备原位自生 TiC 颗粒强化 Ni 基金复合涂层研究[J].航空材料学报,2002, **22**(1):26~30
- 6 Ma Naiheng, Liang Gongying, Su Junyi. Sliding friction and wear behavior of laser cladding in-situ synthesis TiCp/Al composite surface layer[J]. *Tribology*, 2002, **22**(4):308~310
马乃恒,梁工英,苏俊义.激光熔覆原位合成 TiCp/Al 复合材料表层的滑动摩擦磨损性能[J].摩擦学学报,2002, **22**(4):308~310
- 7 Sun Ronglu, Yang Xianjin. Microstructure, friction and wear properties of in situ synthesized TiC-TiB₂/Ni-based metallic ceramic coating by laser cladding [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, **1**(12):1221~1224
孙荣禄,杨贤金.激光熔覆原位合成 TiC-TiB₂/Ni 基金属陶瓷涂层的组织和摩擦磨损性能[J].硅酸盐学报,2003, **31**(12):1221~

1224

- 8 Sun Ronglu, Niu Wei, Liu Lulu. Effects of substrate materials on microstructure and tribological properties of NiCrBSi alloy laser clad layer[J]. *Material Engineering*, 2006, **9**:45~48
孙荣禄, 牛伟, 刘录录. 基底材料对 NiCrBSi 合金激光熔覆层组织和磨损性能的影响[J]. *材料工程*, 2006, **9**:45~48
- 9 Sun Ronglu, Yang Dezhuang, Guo Lixin *et al.*. Effect of laser parameter on microstructure and microhardness of NiCrBSi laser cladding layer[J]. *Optical Technique*, 2001, **27**(11):34~38
孙荣禄, 杨德庄, 郭立新等. 激光熔覆工艺参数对钛合金表面 NiCrBSi 合金熔覆层组织和硬度的影响[J]. *光学技术*, 2001, **27**(11):34~38
- 10 Sun Ronglu, Yang Dezhuang, Dong Shangli *et al.*. Microstructure and wear resistance of NiCrBSi laser clad layer on titanium alloy [J]. *Applied Laser*, 2000, **20**(6): 261~263
孙荣禄, 杨德庄, 董尚利等. 钛合金表面 NiCrBSi 激光熔覆层的组织与耐磨性研究[J]. *应用激光*, 2000, **20**(6): 261~263
- 11 Lü Weijie, Zhang Xiaonong, Zhang Di *et al.*. Growth mechanism of reinforcement in in-situ processed TiC/Ti composite[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, **35**(5): 536~540
吕维洁, 张小农, 张荻等. 原位合成 TiC/Ti 基复合材料增强体的生长机制[J]. *金属学报*, 1999, **35**(5): 536~540