

激光原位制备 TiB/Ti-6Al-4V 复合涂层中 TiB 管状结构的形成机制

李雪峤¹, 金头男¹, 杜社军², 常雷¹, 林英华¹, 雷永平¹

(1. 北京工业大学, 北京 100124)

(2. 西部超导材料科技股份有限公司, 陕西 西安 710018)

摘要: 利用透射电镜 (TEM)、电子背散射衍射 (EBSD) 技术, 系统观察、分析了激光原位制备 TiB/Ti-6Al-4V 复合涂层中 TiB 生长形态、分布以及晶体学取向, 以探讨管状结构 TiB 的形成机制。结果表明: 涂层中 TiB 的形态主要有棒状和针状 2 种, 受控于生长时间和元素浓度 2 个因素。棒状 TiB 形核于过共晶成分区域, 针状 TiB 形核于共晶成分和亚共晶成分区域。当 TiB 的直径和生长速度之积超过临界值时, (010)_{B27} 和 (001)_{Bf} 晶面的生长将不再稳定。界面边缘区域更易获得硼原子, 生长速度快于中心区域, 而边缘区域对硼元素的消耗进一步抑制了中心区域的生长, 从而产生了管状结构。随着 TiB 直径的增加, 管状结构出现的概率增加。

关键词: 激光熔覆; EBSD; 透射电镜; 形成机制

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0915-05

钛合金具有低密度、高强度和良好的耐蚀性等特点, 日益受到航空工业的青睐, 在航空发动机中的使用比例越来越高^[1-4]。但是由于钛合金的疲劳强度低、摩擦系数大、粘着磨损严重, 使其对微动疲劳与微动磨损特别敏感, 极大地影响了钛合金结构的安全性和可靠性^[5]。TiB 作为一种陶瓷材料具有高弹性模量、高硬度、高耐磨性等特点, 并且其密度和热膨胀系数与 Ti 基体非常接近, 具有良好的相容性, 在有效改善钛合金性能的同时, 能够降低复合材料中的残余应力, 已广泛应用于钛基复合材料中^[6,7]。

关于涂层的微观结构以及增强相 TiB 的生长机制, 前人已经做过许多研究^[8-12]。例如, B. J. Kooi^[11]等人提出 TiB 的 B27 与 Bf 结构可以通过 Ti 原子层的切变来互相转换, Bf 结构的(100)面上发生 1 个 $1/4[110]_{Bf}$ 的切变, 就可以得到 1 个单层的 B27 结构; B27 结构的(200)面上发生 1 个 $1/2[001]_{B27}$ 的切变, 就能得到 1 个单层的 Bf 结构。H. Feng^[13]等人认为 Bf 和 B27 结构在切变的同时, 还需要 1 个硼原子重排的过程, 才能够相互转变。张虎^[14]等人认为, 初生 TiB 晶体[010]方向的生长速度非常快, 当固-液界面生长至临界尺寸以后, 晶面中心处因热扩散和溶质扩散受阻, 存在非常大的扩散过冷使晶面中心的台阶停止生长, 棱边处优先长大, 最终形成管状结构。Y. S. Tian^[12]认为熔池中的硼元素浓度不一, 处于亚共晶成分的区域

硼元素浓度很低, β -Ti 率先形核长大, 与此同时 β -Ti 外围区域硼元素浓度上升, 随后 TiB 围绕着 β -Ti 形核, 并在平行于 B-B 锯齿链的方向和垂直于 B-B 锯齿链的方向上生长, 最终出现管状结构。

本研究在 Ti-6Al-4V 合金表面利用激光原位熔覆 TiB₂ 粉末, 制备出具有 TiB 短纤维和 TiB₂ 颗粒梯度分布的无裂纹无气孔的涂层, 具备优良的性能, 然而对于该工艺下涂层的显微组织结构尚缺乏系统性的了解^[15,16]。本研究主要利用透射电子显微镜、EBSD 技术对激光原位制备的 TiB/Ti-6Al-4V 复合涂层进行了详细观察分析, 研究了 TiB 的生长机制, 以期对涂层工艺的进一步优化提供有效的理论依据。

1 实验

基体材料为 $\Phi 30$ mm \times 15 mm 的 Ti-6Al-4V 合金, 使用 200#、400#和 600#水砂纸对基材表面逐级打磨, 并利用超声清洗仪, 无水乙醇和丙酮去除基材表面可能存在的氧化层、油污等污染物。选用纯 TiB₂ 陶瓷粉末 (纯度 99.5%, 颗粒尺寸 5 μ m) 作为预置层材料, 加入适量的 2123 酚醛树脂为粘结剂, 两者混合后预置于基材的柱面上, 厚度为 0.4 mm, 随后在 120 $^{\circ}$ C 的真干干燥箱中烘干 5 h。在流速为 15 L/h 的氩气保护熔池的条件下使用 YLS-6000 IPG 光纤激光器进行激光熔覆, 激光功率(P)为 2.88 kW, 激光束扫描速度(V)为 6 mm/s,

收稿日期: 2017-03-10

作者简介: 李雪峤, 男, 1989 年生, 硕士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67396812, E-mail: lixueqiao@emails.bjut.edu.cn

光斑尺寸 (D) 为 5 mm×5 mm (方形光斑)。

利用电火花线切割将样品切割成所需的形状, 预磨、抛光, 使用成分比例为 HF:HNO₃:H₂O=1:3:7 腐蚀剂腐蚀后, 利用 SU-8020 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层横截面的微观组织, 利用 D8 Advance X 射线衍射仪对所得激光涂层进行物相分析 (测试方向垂直于激光扫描方向)。随后将样品磨至 100 μm 以下, 冲孔、凹坑、离子减薄, 利用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 在 200 kV 的工作电压下观察样品的微观组织与结构, 并利用选区电子衍射 (SAED) 确定物相的晶带轴和取向关系。将线切割得到的 10 mm×10 mm×1 mm 的涂层研磨、抛光, 使用离子抛光仪除去抛光产生的应力层, 利用电子背散射衍射 (EBSD) 技术, 在较大的范围内观察、分析涂层中各物相的分布和其取向关系。

2 实验结果

图 1 为 TiB/Ti-6Al-4V 复合涂层增强相 TiB 的低倍 SEM 照片。从放大后的插图可以看出, 涂层内 TiB 密度很高, 主要为直径 2~5 μm、长 10~20 μm 的针状和直径 10~20 μm、长 50 μm 左右的棒状 2 种形态。2 种形态的 TiB 均都具有很高的长径比, 图 1 中 TiB 径向截面出现概率远大于轴向截面, 所以主要从 TiB 的径向截面进行讨论。涂层顶部 30~50 μm 的范围为晶粒细化区, 充斥着大量的针状 TiB。该区域的下方, 棒状 TiB 开始出现并分散于针状 TiB 之中, 一般棒状 TiB 周边由 α-Ti 相包围 (Ti 环), 很少观察到针状 TiB, 形成一个无针状 TiB 分布的环形空白区域。大部分的棒状 TiB 为管状结构, 如图 1a 中的局部放大图所示, 管中是 α-Ti 相。随着深度的增加, 棒状 TiB 的数量逐渐减少最终消失, 针状 TiB 再次充满整个涂层, 如图 1b 所示。

EBSD 的结果也表明涂层中主要存在 TiB 和 α-Ti 2 种物相, 与 XRD 物相分析结果相符。图 2a 为通过 EBSD 分析得到的涂层中棒状 TiB 及其周边

的相分布图, 灰度区域为 TiB 相, 是 TiB 的带衬度图; 彩色区域为 α-Ti 相, 颜色代表着各 α-Ti 晶粒的取向。菊池图分析表明, 图中棒状 TiB 存在 B27 (深灰区) 和 Bf (浅灰区) 2 种结构, 2 种结构保持 [001]_{Bf}//[010]_{B27}、(110)_{Bf}//(200)_{B27} 的平行关系, 见图 2b 中极图分析所示。多个棒状 TiB 的 EBSD 分析结果表明, TiB 棒 (或是管) 的轴向始终为 B27 结构的 [010] 方向或 Bf 结构的 [001] 方向, 图 2a 中 (010)_{B27} 的投影位置偏离投影圆中心, 说明此时的 TiB 管的轴向是稍偏离试样表面法向的。

涂层中 α-Ti 晶粒细化明显, 晶粒尺寸在 1~5 μm 之间, 在棒状 TiB 的外围形成 Ti 环, 这些 α-Ti 晶粒与 TiB 管无固定晶体学取向关系。图 2a 中 TiB 管内存在 4 个 α-Ti 晶粒, 编号分别为 1~4, 这 4 个晶粒的 (11 $\bar{2}$ 0) 和 ($\bar{1}$ 103) 面的极图如图 2b 所示, 显然取向各异。将图 2b 中 TiB 与 α-Ti 的极图对比, 可发现只有 3 号 α-Ti 与 TiB 之间存在晶体学取向关系:

$$[11\bar{2}0]_{\alpha\text{-Ti}} // [001]_{\text{TiB-Bf}} // [010]_{\text{TiB-B27}}$$

$$(\bar{1}103)_{\alpha\text{-Ti}} // (110)_{\text{TiB-Bf}} // (200)_{\text{TiB-B27}}$$

图 3a 为 TiB/Ti-6Al-4V 复合涂层的低倍 TEM 照片, 是针状 TiB 分布较密集区域。可以看出针状 TiB 主要分布于 α-Ti 晶界, 其截面尺度与 α-Ti 晶粒接近, 电子衍射结果表明针状 TiB 也形成 B27 和 Bf 2 种结构。α-Ti 晶粒内也可观察到针状 TiB, 如图 3b 所示, 并且形成了管状结构, 截面尺度约为 200 nm 左右。管内为 α-Ti 相, 该种 TiB 的层错密度很高, 方向一致, 贯穿整个晶粒, 并未受到管内 α-Ti 的影响。图 3c 为透射电镜下的选区电子衍射斑点, 是对应于图 3b 黑色圆圈区域的复合衍射斑, 并且存在衍射斑拉长的现象 (层错)。标定结果为 [001]_{TiB-Bf}//[11 $\bar{2}$ 0]_{α-Ti}; (110)_{TiB-Bf}//($\bar{1}$ 103)_{α-Ti}; 层错面// (110)_{TiB-Bf}。多个针状 TiB 的选区电子衍射分析结果表明, TiB 针 (或是管) 的轴向也始终为 B27 结构的 [010] 方向或 Bf 结构的 [001] 方向。

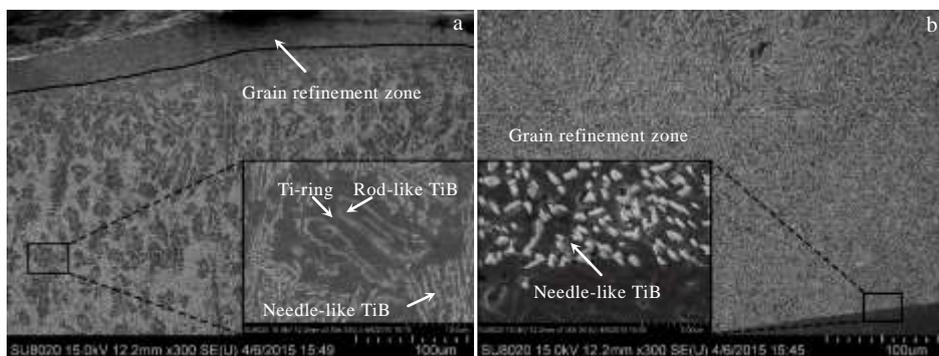


图 1 涂层横截面增强相 TiB 的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of TiB on the cross section of composite coatings: (a) the upper region and (b) the bottom region

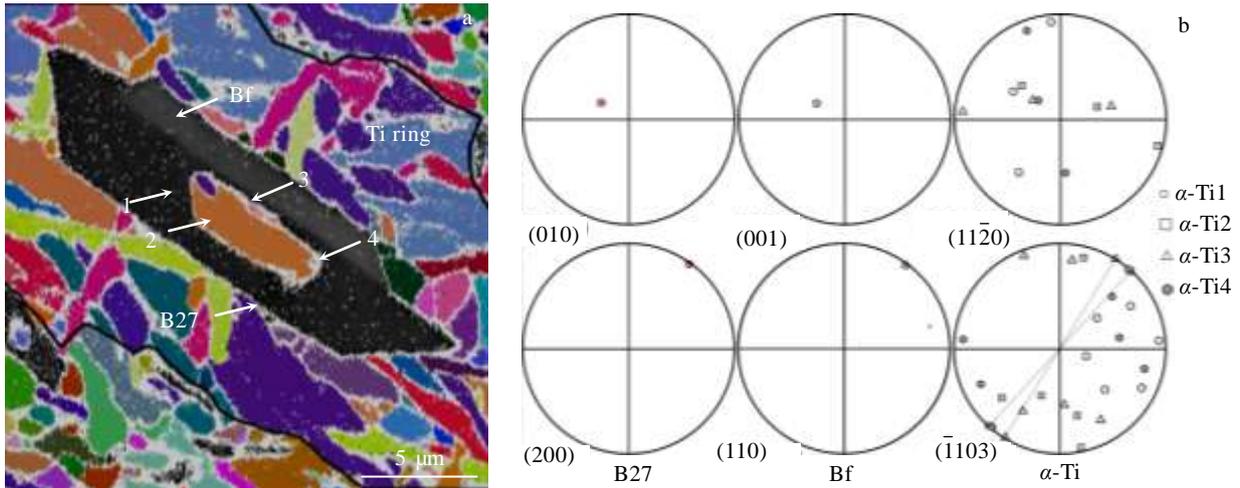


图 2 涂层的 EBSD 分析

Fig.2 EBSD analysis of composite coatings: (a) phase map of TiB (the coloured regions) and α -Ti (the grayscale regions) in composite coatings; (b) pole figures of B27, Bf and α -Ti(1~4)

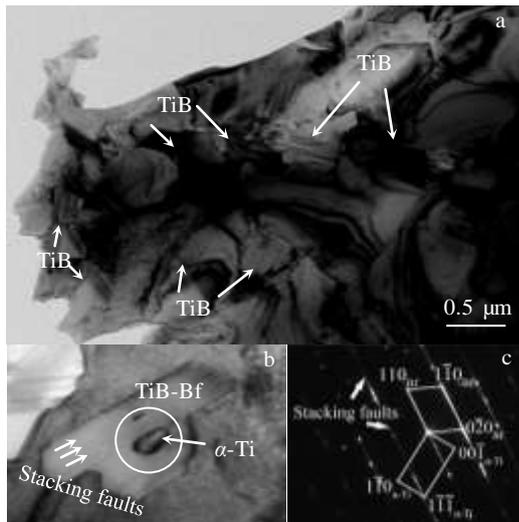


图 3 TiB/Ti-6Al-4V 复合涂层的 TEM 照片

Fig.3 TEM images of TiB/Ti-6Al-4V of the composite coatings: (a) the distribution of TiB; (b) the bright field image of TiB-Bf with a lot of stacking; (c) the SAED pattern of the TiB-Bf

3 分析与讨论

激光原位制备 TiB/Ti-6Al-4V 复合涂层中增强相 TiB 的形态主要受生长时间和硼元素浓度 2 个因素的影响。加工过程中涂层的顶部受到起保护作用的氩气

流的冷却作用；涂层底部受到基体及工作台的散热作用，所以这 2 个区域具有极大的冷却速度，形成了晶粒细化区。而固-固之间导热效率高于固-气之间，涂层底部的冷却速度更快，影响更广泛，所以涂层底部的晶粒细化区的厚度要大于涂层顶部，且晶粒细化更加明显。

涂层的中部则形成了一个比较“稳定”的熔池。图 4 给出了涂层中部凝固过程的简要示意图。图中黑色圆球代表未熔 TiB₂ 颗粒，图像灰度代表硼元素的浓度，颜色从深至浅，表示硼原子浓度从高到低。黑色六角形代表棒状 TiB，其内部的六边形空洞代表棒状 TiB 具有的管状结构，黑点和黑线分别代表露出径向截面和轴向截面的针状 TiB。TiB₂ 的熔点高达 3225 °C，而 Ti 的熔点只有 1500 °C；部分 TiB₂ 的熔化时间略晚于 Ti 基体，造成硼元素在熔池中的分布并不均匀，某些 TiB₂ 的位置硼元素呈梯度分布，如图 4b 所示。冷却过程中，TiB 首先在过共晶成分区或依附于未熔的 TiB₂ 形核并生长，生长过程中消耗了大量硼原子，在其周围形成了一个贫硼区域，如图 4c 所示。随着加工的进行，激光束的移开使该区域熔池进入了快速冷却的阶段，贫硼区及其外围的熔池形成了晶粒细化的组织，如图 4d 所示。由于硼元素的缺乏，贫硼区只能形成细化的 Ti 组织，如图 2a 所示。图 2a 中 TiB 管状结构内部存在 4 个取向不同并依附于 TiB 管内壁的 α -Ti 晶粒说明管状结构形成时，管内的 Ti 仍然为液态，在随后的冷却过程中，才得以形核长大。

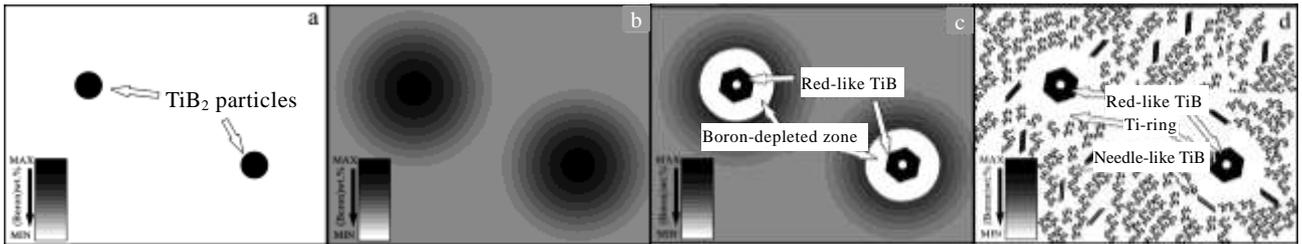


图 4 涂层中部 TiB 的生长机制

Fig.4 Growth mechanism of TiB in the middle region of composite coatings: (a) solid TiB₂ distributed in the pool of Ti; (b) concentration gradient of B element after solid TiB₂ melted; (c) TiB nucleated and grew firstly in the hypereutectic region, and made a boron-depleted zone around it; (d) a large number of TiB grains nucleated and grew at the end of solidification process

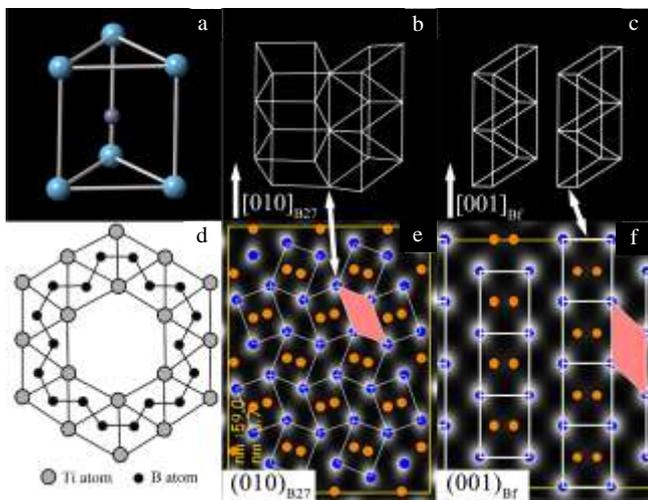


图 5 TiB 晶体结构的示意图

Fig.5 Schematic diagrams of crystal structure of TiB: (a) the triangular prism with 6 Ti atoms and 1 B atom is the basic unit of TiB; (b) the structure of B₂₇; (c) the structure of B_f; (d) the schematic diagram tubular structure of TiB by Y.S. Tian; (e) the atomic arrangement of (010)_{B₂₇}; (f) the atomic arrangement of (001)_{B_f}

TiB 晶体结构是由如图 5a 所示的 B、Ti 三棱柱基本单元堆砌而成的，三棱晶柱 6 个角上的蓝色圆球代表 Ti 原子，内部的紫色圆球为 B 原子。由 B、Ti 三棱柱单元通过共享棱柱的四边形侧面堆叠形成了大的四棱晶柱，四棱晶柱共享棱边相接就形成 B₂₇ 结构（见图 5b），四棱晶柱共享棱面相接就形成 B_f 结构（见图 5c）。B₂₇ 结构的 [010] 方向原子投影图和 B_f 结构的 [001] 方向原子投影图如图 5e 和图 5f 所示，蓝色圆球代表 Ti 原子，黄色圆球代表 B 原子，图 5 中的等效位置已经用双箭头关联起来。

上述实验结果表明，在激光熔覆的过程中，形核于过共晶成分区的棒状 TiB 更易出现管状结构；并且在管状结构形成之初，管内仍为液相，这与 Y. S. Tian^[14] 提出的机制有所不同。若按照 Y. S. Tian 提出的模型（图 5d），在 TiB 径向截面将不再是 (010)_{B₂₇} 或者 (001)_{B_f}，而是平行于 [010]_{B₂₇} 和 [001]_{B_f} 晶带轴的其他晶面。TiB 径向界面上将不能观察到 B₂₇ 与 B_f 结构各自占据 TiB 一部分的现象（图 2）；也不能观察到遍布整个 TiB 晶粒且方向一致的层错（图 3）。这说明 Y. S. Tian 提出的管状 TiB 的形成机制不适用于激光熔覆的加工过程中。

重新回到生长时间和元素浓度 2 个方面进行分析，借用棱面晶体生长稳定性的关系式^[17]为：

$$\frac{Rr}{D_1} \leq -\frac{\Delta T}{m_1 C_0 (1-k)} \quad (1)$$

式(1)中， R 为晶体的生长速度， r 为晶体的近似直径， D_1 为溶质在液相中的扩散系数， ΔT 为过冷度， m_1 为液相线斜率， C_0 为溶质浓度， k 为平衡系数。TiB 沿 [010]_{B₂₇} 和 [001]_{B_f} 方向的生长速度非常快，当 TiB 的直径与生长速度之积超过某一临界值，不再满足式(1)中的不等式时，TiB 固液界面的生长将不再稳定。固液界面的边缘区域更易获得硼原子，所以其生长速度大于中心区域，而优先生长的边缘区域消耗了更多的硼原子，进一步抑制了 TiB 中心区域的生长，最终 TiB 形成了管状结构。TiB 直径 (r) 的增加，使得 TiB 更易产生不稳定的生长，并且使得硼原子向 TiB 中心区域的扩散变得更加困难，更易产生管状结构。

4 结 论

1) 涂层中 TiB 的形态主要依赖于生长的时间和元素浓度 2 个因素。过共晶成分区 TiB 形核时间早、硼元素浓度高，生长成为棒状 TiB。棒状 TiB 生长产

生的贫硼区以及贫硼区外围硼元素浓度正常的区域, 在随后快速冷却的过程中形成了晶粒细化的 Ti 环和针状 TiB。

2) TiB 晶体 $[001]_{\text{Bf}}$ 或 $[010]_{\text{B}_{27}}$ 方向的生长速度远大于其他方向, 当直径和生长速度之积超过临界值时, 固-液界面的生长将不再稳定。界面的边缘区域更易获得硼原子, 生长速度快于中心区域; 而边缘区域对硼原子的消耗进一步抑制了中心区域的生长, 最终使 TiB 形成管状结构, 并且随着 TiB 直径的增大, 形成管状结构的概率越大。

参考文献 References

- [1] Kaestner P, Olfe J, He J W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 142: 928
- [2] Atar E, Kayali E S, Cimenoglu H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(19): 4583
- [3] Zhao Yongqing(赵永庆). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010 (5): 1
- [4] Fridrici V, Fouvry S, Kapsa P. *Wear*[J], 2001, 250(1): 642
- [5] Bo Lin(柏林), Ding Yan(丁燕), Deng Kai(邓凯) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2013, 27 (10): 79
- [6] Sen I, Gopinath K, Datta R *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(20): 6799
- [7] Guo X, Wang L, Wang M *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(6): 2656
- [8] Nandwana P, Nag S, Hill D *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 66(8): 598
- [9] Lu W, Zhang D, Zhang X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2001, 327(1): 240
- [10] Sarkar R, Karamched P S, Ghosal P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 612: 435
- [11] Kooi B J, Pei Y T, Hosson J T M D. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(3): 831
- [12] Tian Y S. *Materials Letters*[J], 2010, 64(22): 2483
- [13] Feng H, Zhou Y, Jia D *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 55(8): 667
- [14] Zhang Huo(张虎), Gao Wenli(高文理), Zhang Erlin(张二林) *et al. Acta Materialia Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2001, 18(4): 50
- [15] Lin Yinghua(林英华), Lei Yongping(雷永平), Fu Hanguang(符寒光) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(12): 1520
- [16] Lin Yinghua(林英华), Chen Zhiyong(陈志勇), Li Yuehua(李月华) *et al. Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2012, 41(10): 2694
- [17] Flemings M C. *Solidification Processing*[M]. New York: McGraw-Hill, 1974: 319

Formation Mechanism of the Tubular TiB in Situ Formed in TiB/Ti-6Al-4V Composite Coatings by Laser Cladding

Li Xueqiao¹, Jin Tounan¹, Du Shejun², Chang Lei¹, Lin Yinghua¹, Lei Yongping¹

(1. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(2. Western Superconducting Technologies Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

Abstract: The morphology, the distribution and crystallographic orientation of TiB in situ formed in TiB/Ti-6Al-4V composite coatings by laser were observed by TEM and EBSD, in order to explore the formation mechanism of tubular TiB. The results show that TiB grains exhibit two morphologies: rod and needle, and which are controlled by growth time and element concentration. Rod-like TiB nucleate in the hypereutectic region, while needle-like TiB nucleate in the eutectic and hypoeutectic region. The growth of $(010)_{\text{B}_{27}}$ and $(001)_{\text{Bf}}$ planes would no longer be stable, when the diameter and the growth rate of TiB exceed their critical values. The growth rate in the edge region of TiB is faster than that in the center due to the concentration of boron. TiB grains eventually form a tubular structure because boron element is consumed by the growth of edges that further inhibits the growth of the central region. With the increase of diameter of TiB, the tubular structure appears more frequently.

Key words: laser cladding; EBSD; TEM; formation mechanism

Corresponding author: Jin Tounan, Ph. D., Professor, Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67396812, E-mail: tnjinkim@bjut.edu.cn