

文章编号: 1001-3806(2005)02-0113-03

## 钛表面激光碳合金化与 TiC 生长分析

田永生<sup>1</sup>, 陈传忠<sup>1\*</sup>, 王德云<sup>1</sup>, 徐 英<sup>1</sup>, 雷廷权<sup>2</sup>

(1. 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061; 2 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 利用激光对预涂石墨粉的纯钛 (TA2) 进行表面熔凝处理。并用扫描电镜、电子探针、X 射线衍射和高分辨电子显微镜等分析手段知其合金化层内生成了大量的枝状 TiC, 发现枝状 TiC 是由类似块状晶线性排列组成。理论分析了枝状 TiC 晶体的生长机制是经过连续生长和侧面生长两阶段的生长过程形成的。性能测试表明, 其表面硬度较基体大为提高, 且摩擦系数较基体明显降低。激光工艺参数影响合金化层的组织性能, 选择适宜的工艺参数方能获得理想的表面合金化层。

**关键词:** 激光合金化; 生长机制; TiC 枝晶; 摩擦系数

**中图分类号:** TG665 **文献标识码:** A

### Analysis of the growth mechanism of TiC crystal and the mechanical properties of the laser alloyed layer on the surface of pure titanium

TAN Yong-sheng<sup>1</sup>, CHEN Chuan-zhong<sup>1</sup>, WANG De-yun<sup>1</sup>, XU Ying<sup>1</sup>, LEI Ting-quan<sup>2</sup>

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061, China; 2 School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The laser-alloyed layer is fabricated on the surface of pure titanium with graphite powder. The microstructures and phase constituents of the alloyed layers are investigated by means of SEM, EPMA, XRD and HRTEM. The results show that a great deal of dendritic TiC crystals are formed in the alloyed layer. The growth mechanism of dendritic TiC crystals is theoretically analyzed, at first they continuously grow into dendritic TiC embryo crystals and then each of them acts as many nucleuses on which the lateral growths begin. So the final morphologies of dendritic TiC crystals look as if they were composed of crystalline grains in a linear arrangement. The test results show that the hardness of the alloyed layers is much higher than that of the matrix and the wear coefficient of alloyed layers is significantly lower than that of the substrate. Changing laser processing parameters can greatly affect the microstructures and mechanical properties of the alloyed layers, ideal alloyed surface can be achieved only if optimum parameters selected.

**Key words:** laser alloying; growth mechanism; dendritic TiC crystal; wear coefficient

## 引 言

钛合金具有较高的比强度和良好的耐蚀、耐热等性能, 从而在航天、航空、海洋和化工机械等领域中得到了越来越广泛的应用。但钛合金的硬度相对较低且易产生粘着磨损等缺点, 使它的潜在性能得不到充分发挥, 因而如何提高其硬度及耐磨性引起了相关科研人员的广泛兴趣。常规化学热处理 (如渗碳等) 的加热温度较高 (800 °C ~ 1000 °C), 易使工件产生变形和晶粒粗大等缺陷。然而, 采用激光表面合金化便可避免上述不足, 并能获得较为理想的表面性能。

激光表面合金化是指采用高能量激光束快速熔化处理处理的表层金属及添加的合金元素, 从而使添加的合金元素与表层金属充分混合, 形成合金化层以获得所需的性能。前人的实验研究表明<sup>[1,2]</sup>, 表面合金化可使基材的表面性能大为改善。刘秀波等<sup>[3]</sup>采用 NiCr-C<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 混合粉末对 α-TiAl 合金进行激光表面合金化, 制得了以 α-NiCrAl 镍基固溶体为基体, 以 TiC 及 C<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 为增强相的高硬度、高耐磨性及抗高温氧化性优良的表面改性层。蒋平等<sup>[4]</sup>在 Ti-6Al-4V 合金上预涂 Si 粉并进行激光表面合金化处理, 使得合金表面生成了大量的 Ti<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 金属间化合物, 硬度及耐磨性大幅度提高。

作者旨在钛金属表面进行碳合金化, 以期获得高硬度的表面合金化层, 提高其抗磨性能, 并对合金化层的物相及组织形貌进行深入分析。

基金项目: 山东省科技攻关计划资助项目 (032090107)

作者简介: 田永生 (1958-), 男, 副教授, 主要从事材料表面激光强化与改性研究。

\* 通讯联系人。E-mail: cczchen@sdu.edu.cn

收稿日期: 2004-04-29; 收到修改稿日期: 2004-06-15

### 1 实验方法

实验用基体材料为 TA2,其原始组织为  $\alpha$  等轴晶,涂层材料是 200目的石墨粉,采用聚乙烯醇将石墨粉调成糊状均匀涂覆于 TA2表面,控制其厚度为 0.5mm 左右,晾干。

采用功率为 1500W 的 HJ-4型横流式 CO<sub>2</sub> 连续激光器对试样进行单道扫描,并同时吹入氩气保护,实验的工艺参数和结果见表 1。

Table 1 The experimental parameters and some results

specimen	power /W	scanning velocity / (mm · s <sup>-1</sup> )	diameter of laser beam /mm	melting depth /mm	melting width/mm
1	1000	6.4	∅4	0.80	3.80
2	1000	3.5	∅4	0.88	3.90

采用 Shimadzu型显微硬度计(载荷 100g)测试硬度,利用 D/max- $\alpha$  c型 X射线衍射仪、JXA-840型扫描电镜、JXA-8800R 电子探针和 Tecnai20 Twin型高分辨透射电子显微镜等分析仪器对试样进行物相、成分、形貌和晶体结构分析。

### 2 结果与分析

#### 2.1 组织与性能分析

图 1a是对试样断面所做的金相分析,表明试样表层为合金化区,合金化区内形成的是树枝状晶;合金化区与热影响区之间是过渡区,该区中的化合物相对较为细小且数量较少(见图 1b)。

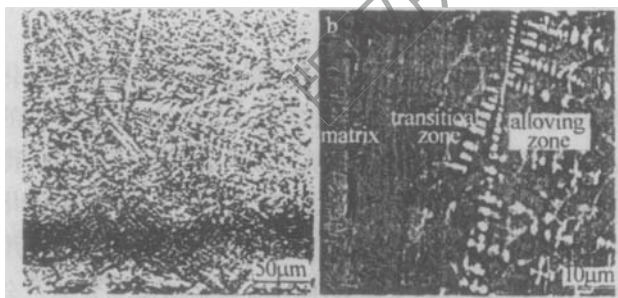


Fig 1 a—the microstructure of the specimen b—EPMA morphology of transitional zone of the specimen

图 2是对试样的合金化表层做的 X射线衍射分析,可知试样表层的枝状化合物是 TiC。对试样 1 的合金化区所做的扫描电镜(见图 3a)分析发现,枝晶臂是以垂直于主干方向平行生长,且枝晶内是以小块状晶粒直线排列而成。图 3b是利用电子探针对试样 1 的枝晶所做的二次电子形貌像,可见线性排列的块状晶彼此相连且其表面与枝晶方向倾斜成一定角度。故可初步认为,在该条件下枝状晶是由若干块状晶沿枝晶的生长方向线性排列并长大形成的。

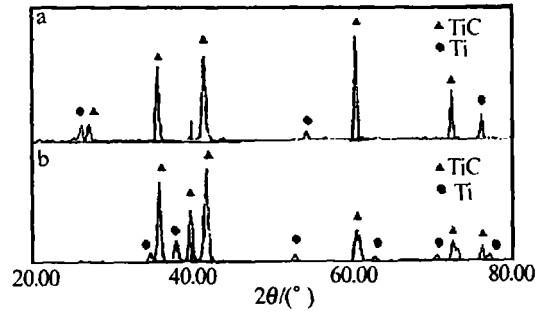


Fig 2 X-ray diffraction spectrum of the specimens a—No.1 b—No.2

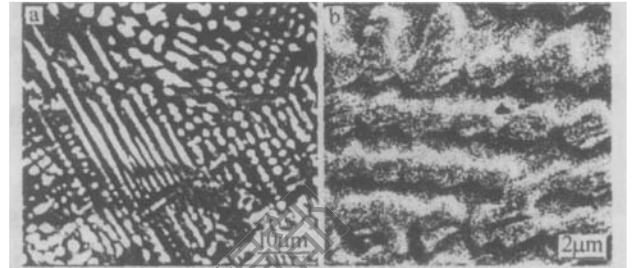


Fig 3 a—SEM morphology of dendritic TiC crystals b—EPMA morphology of dendritic TiC crystal arms

陈瑶等<sup>[5]</sup>在对 TiAl金属间化合物表面加碳激光合金化时曾发现,在激光表面改性层中,形成的 TiC在宏观上具有树枝状的生长形态,而枝晶臂是由作为枝晶生长基本单元的块状体组成,并且构成同一个枝晶臂的块状晶彼此间呈线性排列。当凝固速度增加时树枝状晶 TiC的分枝更加发达,在微观形貌上是由不同的块状 TiC生长基本单元表面三维分叉彼此相连,形成“三维网络”生长特征的发达树枝晶。鉴于上述分析可知,TiC的生长方式既受自身的晶体生长机制影响,又受外界条件的强烈制约。

图 4是垂直于试样的合金化层剖面所测的硬度值,可知合金化层的硬度较基体有大幅度的提高。从

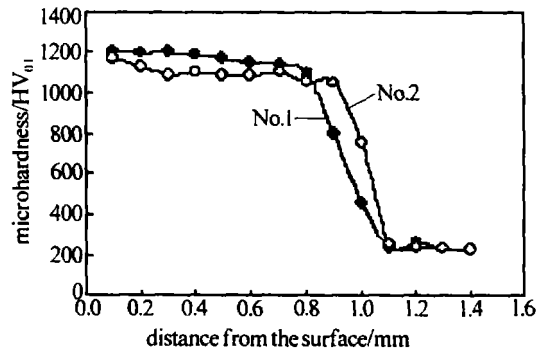


Fig 4 Microhardness profile of alloying layer of the specimen

图 5的摩擦系数测试可知,合金化层的摩擦系数较基体明显降低。从试验结果中可看出,激光工艺参数(本试验只变动了扫描速度)对激光合金化层的硬度和深度有着一定的影响。在激光功率不变时,扫描速度(见表 1)加快,则使合金化层的厚度减小但硬度升高。另一方面,何秀丽等<sup>[6]</sup>在 TiAl金属间化合物表面加碳激光合金化试验时发现,在一定的激光功率下若扫描速度较高时,试样表层只生成很薄的一层针状

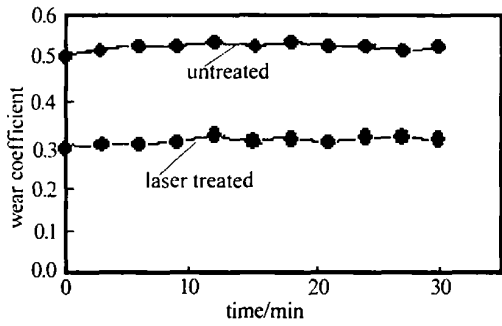


Fig 5 The friction coefficient varying with time

TiC 组织。当扫描速度高于 20mm/s 以后, TiAl 合金表面层中几乎没有 TiC 生成。在其它工艺参数保持不变的情况下, 扫描速度降低, 表面改性层中 TiC 所占的体积分数则升高, 但扫描速度过慢时, 由于熔池汽化严重, 也不能形成满意的合金层。可见, 试验优化激光工艺参数是获得理想的合金化层的关键。

### 2.2 块状 TiC 枝晶生长的理论分析

根据 Jackson<sup>[7]</sup>判据式: 
$$\alpha = \frac{\Delta H_0 \eta}{k T_m \nu} \quad (1)$$

式中,  $\Delta H_0$  为熔化焓,  $k$  为波尔兹曼常数,  $T_m$  为金属熔点,  $\nu$  为原子的配位数,  $\eta$  为固液界面上表面层的原子配位数。

凡  $\alpha < 2$  的物质凝固时其固液界面的微观形貌是粗糙的, 而  $\alpha > 5$  的物质凝固时其固液界面的微观形貌是光滑的。由于 TiC 的熔化焓  $\Delta H_0$  很高, 致使  $\alpha$  值高达  $5 \sim 7$ <sup>[8]</sup>, 所以其生长方式应是以光滑界面的侧面长大方式生长。

侧面长大方式的生长机制通常有 3 种<sup>[9]</sup>: 螺旋生长、二维形核生长和孪晶生长。由于以二维形核生长方式长大的可能性很小<sup>[10]</sup>, 而根据微观分析并未发现 TiC 晶体中存在孪晶 (见图 6)。故可推断在该试验条件下 TiC 晶体的生长机制主要是以螺旋台阶的侧面生长方式进行。

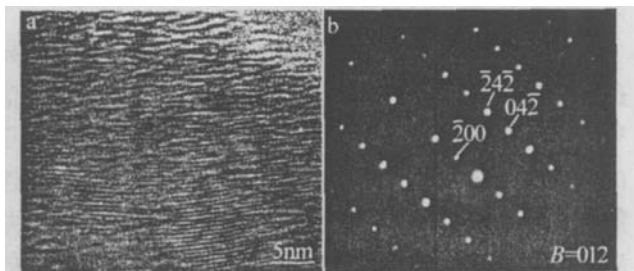


Fig 6 a—the structure TiC crystalline planes b—SAED patterns of TiC crystal

在激光合金化过程中, 熔池的冷却速度极快, 可达  $10^2 \text{ }^\circ\text{C/s} \sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 。根据金属凝固理论<sup>[11]</sup>的成分过冷判别公式:

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m_1 C_0}{D_1} \cdot \frac{1 - K_0}{K_0} \quad (2)$$

式中,  $G$  为液相中的温度梯度,  $R$  为凝固速度,  $D_1$  为溶质在液相中的扩散系数,  $m_1$  为液相线斜率,  $C_0$  为合金

的成分,  $K_0$  为溶质的平衡分配系数。

可知当凝固速度  $R$  很大时形成的成分过冷倾向也很大, 使得形成的晶核向成分过冷深处生长从而形成树枝状晶。与此同时, 快速的冷却使得液态金属产生了很大的实际过冷度。根据侧面生长公式和粗糙界面连续生长公式所绘制的晶核生长关系曲线 (见图 7)<sup>[9]</sup> 可看出, 过冷度很大时, 侧面形核长大速度曲线与粗糙界面连续长大速度曲线相遇, 并按粗糙界面连续长大方式进行。所以, 在最初的结晶阶段晶核呈枝状连续生长方式向过冷液体的纵深发展, 同时散发出大量的结晶潜热, 导致实际过冷度减小。另一方面, L U 等<sup>[12]</sup>发现, 随着溶质的浓度减小, 由侧面生长向连续生长结晶方式转变所需的临界过冷度则增加。也就是说, 溶质浓度的变化影响着由侧面生长向连续生长结晶方式转变的过冷度大小。因此, 随着溶质的减少和实际过冷度的减小, 结晶方式则由连续生长方式转变为侧面生长方式进行。所以, 其后的结晶便以最初形成的枝状晶胚的局部 (如晶胚表面适于侧面生长的晶粒或亚晶粒) 为核心, 以侧面生长方式长大, 形成了貌似以块状晶线性排列的枝状晶。

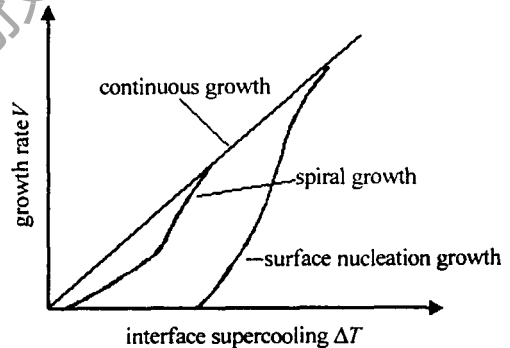


Fig 7 The influence of interface supercooling  $\Delta T$  on crystal growth mode

鉴于上述分析可知, 在该试验条件下, 貌似以块状晶线性排列的枝状晶是经过连续生长和侧面生长两阶段的生长过程形成的, 这种生长机制有别于其它晶体的无规则的块状、棒状或枝状等生长方式, 而外界条件的变化 (如激光工艺参数、冷却速度等) 则使其枝状的形貌和尺寸产生较大的差异。

### 3 结 论

(1) 钛金属表面激光碳合金化后其表面生成大量的枝晶状的 TiC 硬质相, 理论分析知貌似块状晶线性排列组成的枝晶臂是经过连续生长和侧面生长两阶段的生长过程形成的。(2) 激光碳合金化后的表面硬度较基体大为提高, 摩擦系数较基体有明显降低。(3) 激光工艺参数对合金化层的组织性能有一定的影响, 试验优化工艺参数方能获得理想的表面合金化层。

(下转第 137 页)

4所示,抽运光与增益介质的法线成  $35^\circ$ ,同样球面反射镜也与增益介质法线成  $35^\circ$ 。另一方面,其振荡光束与增益介质法线成  $45^\circ$ ,光路垂直于纸面,从结构上布局合理,减少了端抽运结构振荡光束与抽运光束同轴给结构和光学器件镀膜等带来的麻烦。这样也可以实现多级抽运结构串联,以实现高功率输出。二极管激光器面阵非均匀辐射光经非球面柱透镜、快轴柱透镜、慢轴柱透镜传输后在增益介质上获得高功率密度和较均匀的抽运光束。

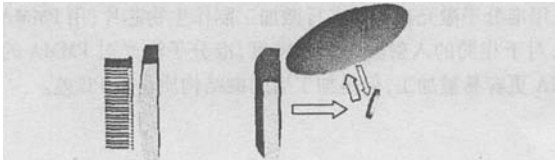


Fig 4 Schematic of the coupling system with the high power diode lasers stack

### 3 实验结果及讨论

按照耦合系统要求,将各光学元件和机械结构进行组装,通过微调两个柱透镜相对距离,在屏上(代替增益介质)能观察到光斑大小的变化,当光斑在两个方向同时满足设计要求光斑大小时,用 CCD 相机测得该位置处的光强二维分布(见图 5)。从图 5 可看出测

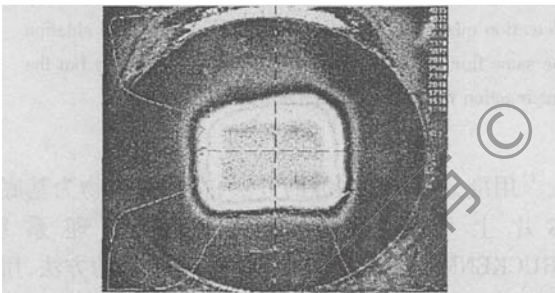


Fig 5 Intensity distribution in the thin disk

试的光强分布从总体上是较均匀的,另一方面,采用球面反射镜抽运结构可以补偿抽运光局部的不均匀性。实验中用功率计测得无耦合器件时二极管激光器面阵

在 25A 时的功率为 180W,装上耦合光学器件后在增益介质处放一屏,在屏上开  $10\text{mm} \times 7\text{mm}$  的孔,用功率计在孔后测得功率为 145W,即耦合效率为 80.5%。采用此抽运耦合结构,进行了薄片介质 DPL 实验,用平均功率 400W 抽运 1.1mm 厚的 Nd YAG 薄片,谐振腔输出 120W,  $M^2 = 10$ 。

### 4 结论

通过对高功率二极管激光器面阵侧抽运四通耦合结构的设计和实验研究表明:非球面柱透镜将二极管激光器快轴方向的发散角变为  $6\text{mrad} \sim 10\text{mrad}$ ,有效地将抽运光进行了准直;两个十字交叉的柱透镜在提高抽运功率密度和传输效率方面有好的结果。并采用抽运光多次通过增益介质的抽运方式,可以适当地降低增益介质的厚度和断裂强度,以减少热透镜效应。同时为高功率二极管激光器面阵耦合提供了一种方法。

感谢武德勇副研究员提供高功率二极管面阵激光器,以及对面阵耦合系统设计提出的宝贵意见。

### 参考文献

- [1] BEACH R J, HONEA E C, SUTTON S B *et al* High-average-power diode-pumped Yb YAG lasers [J]. SPIE, 2000, 3889: 246~260.
- [2] ABAZADZE A J, KOLBATS KOV J M, PAVLOV PCH V L *et al* Investigations of pulsed Nd YAG laser with diode-laser bars side-pumped rod geometry [J]. SPIE, 2001, 4350: 25~31.
- [3] 秦兴武, 陈良明, 李明中 *et al* LD 端面泵浦 Nd YLF 激光放大器研究 [J]. 强激光与粒子束, 2002, 14(2): 181~184.
- [4] 高清松, 王卫民, 庞毓. 二极管激光器侧泵浦波导耦合系统设计 [J]. 强激光与粒子束, 2002, 14(2): 169~172.
- [5] FRIEDHELM D, VEIT B, MATTHIAS S *et al* Fiber coupled diode laser systems up to 2kW output power [J]. SPIE, 2000, 3945: 42~49.
- [6] PETER A, HANS J, ECKHARD L *et al* Focusing of diode lasers for high beam quality in high power applications [J]. SPIE, 1992, 1780: 533~538.
- [7] STEFAN H, LARS L. Fiber coupled diode lasers and beam-shaped high-power stacks [J]. SPIE, 1999, 3267: 116~124.
- [8] 何秀丽, 王华明, 郑启光 *et al* TiAl 金属间化合物碳元素激光表面合金化 [J]. 金属学报, 1998, 34(9): 983~986.
- [9] JACKSON K A. Materials science engineering [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1984. 65.
- [10] LIR J. Metallic-ceramic composite [M]. Beijing: Metallurgy Industrial Press, 1995. 58~60.
- [11] PORTER D A, EASTERLING K E. Phase transformations in metals and alloys [M]. New York: van Nostrand Reinhold, 1981. 199~203.
- [12] 胡汉启. 金属凝固 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1985. 111~113.
- [13] FLEMINGSM C. Solidification processing [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1972. 126~127.
- [14] LU R P, WANG W K, LID *et al* Transition from continuous to lateral growth for Ge crystal in undercooled  $\text{Ge}_{74}\text{Ni}_{26}$  alloy melts [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(8): 855~860.

(上接第 115 页)

### 参 考 文 献

- [1] FU Y, BATCHELOR A W. Laser nitriding of pure titanium with Ni, Cr for improved wear performance [J]. Wear, 1998, 214(1): 83~90.
- [2] JIANG P, HE X L, LIX X *et al* Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy [J]. Surf Coat Technol, 2000, 130(1): 24~28.
- [3] 刘秀波, 于利根, 王华明.  $\alpha$ -TiAl 金属间化合物合金激光表面合金化改性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(3): 224~227.
- [4] 蒋平, 张继娟. Ti-6Al-4V 合金激光表面合金化制备  $\text{Ti}_3\text{Si}_3/\text{Ti}$  耐磨复合材料涂层研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(4): 269~272.
- [5] 陈瑶, 王华明. TiAl 合金激光表面合金层中 Ti 凝固生长形态及机制 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 863~868.