

[文章编号] 1004- 0609(2001)05- 0871- 04

自生 TiC_p/Ti 复合材料中 TiC 的形貌及缺陷^①

金云学, 张二林, 曾松岩, 王宏伟

(哈尔滨工业大学 金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

[摘 要] 研究了 TiC_p/Ti 复合材料中增强相 TiC 的形貌和缺陷。XRD 和 SEM 分析表明, 材料中的 TiC 以初生枝晶状和共晶短棒状为主, 另外还存在细小块状 TiC。材料的深腐蚀 SEM 观察发现, TiC 枝晶表面存在生长条纹, 内部存在孔洞。生长条纹是 TiC 枝晶在自由生长过程中由于周围温度和溶质浓度梯度的波动而产生的。TiC 枝晶内部存在纯 Ti 析出物, 该析出物在制样过程中被腐蚀而留下了孔洞。

[关键词] 复合材料; 形貌; 缺陷

[中图分类号] TG 146. 2; V 257

[文献标识码] A

原位自生的颗粒增强钛合金基复合材料 (PTMCs) 具有较广阔的应用前景, 已引起人们广泛的关注, 成为研究的热点。在 PTMCs 制备工艺上, 日本的研究者多采用机械合金化和粉末冶金法^[1,2]; 而欧美的研究者多采用 XDTM 法、熔铸法或多种工艺的组合方法^[3,4]; 国内研究者多采用熔铸法, 主要是因为此法简单易行、成本低。目前国内对 TiC 颗粒增强钛基复合材料的研究重点多集中在制备方法、显微组织、颗粒与基体界面(反应层)、室温和高温力学性能等方面^[5,6], 但对铸态组织中 TiC 的形貌及存在的各种缺陷研究相对较少, 而 TiC 增强体的形貌、尺寸、缺陷等对复合材料的性能有着不可忽略的影响。因此, 本文作者对熔铸法制备的 TiC_p/Ti 复合材料的铸态组织中 TiC 增强体的形貌和存在的缺陷进行了研究。

1 实验方法

将 TiC 粉与 Al 粉混合均匀并冷压成相对致密度为 50%~60% 的预制块, 将其置于真空加热炉中加热使铝熔化并包覆 TiC 颗粒, 制成 TiC 和 Al 的混合料。将 TiC 和 Al 的混合料、海绵钛及纯铝(纯度为 99.99%) 按一定比例混合, 在电磁搅拌真空水冷铜坩埚非自耗电弧炉中熔化。为使化学成分均匀, 经 3 次熔炼制得铸锭, 每次的熔炼量为 1.2 kg。定向凝固实验在自制的磁悬浮定向凝固装置中进行, 试样尺寸为直径 $d 8 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。X 衍射分析

在 Rikagu D/Max 衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 电压为 20 kV。在 S-570 型扫描电子显微镜上观察微观组织, TEM 组织观察则在 H800 型透射电子显微镜上进行。

实验所用合金的设计成分与实测成分见表 1。

表 1 合金成分

Table 1 Composition of alloy (mass fraction, %)

	Al	C	Ti	TiC
Designed value	6.6	2.0	Balanced	10
Experimental value	6.2	1.89	Balanced	9.5

2 结果及分析

2.1 TiC/Ti 复合材料的组织

图 1 所示为 TiC/Ti 复合材料的 X 射线衍射图。可见合金由 TiC 和 α -Ti 组成, 其中 TiC 衍射峰均发生右移, 晶格常数变小, 为 0.430 22 nm。据文献[7]的研究结果, 复合材料中的 TiC 为 TiC_{0.52}。

TiC_p/Ti 复合材料铸态组织中增强相的常见形态为树枝状和短棒状, 如图 2 所示。枝晶一次轴长度为 60~100 μm ; 短棒状 TiC 的长度多为 4~10 μm , 直径约 2~3 μm 。其中枝晶状 TiC 为初生 TiC, 是在过冷熔体中自由生核长大生成的; 短棒状 TiC 则是共晶转变过程中 TiC 与 β -Ti 共生生长而成^[8]。

TEM 研究表明, 除上述 2 种形态的 TiC 颗粒外, 还存在较多尺寸为 0.8~4.0 μm 的细小颗粒,

① [基金项目] 金属精密热加工国防科技重点实验室开放基金资助项目(99JS61.5.1ZS6102)

[收稿日期] 2000-09-18; [修订日期] 2001-02-27

[作者简介] 金云学(1964-), 男, 副教授, 博士研究生。

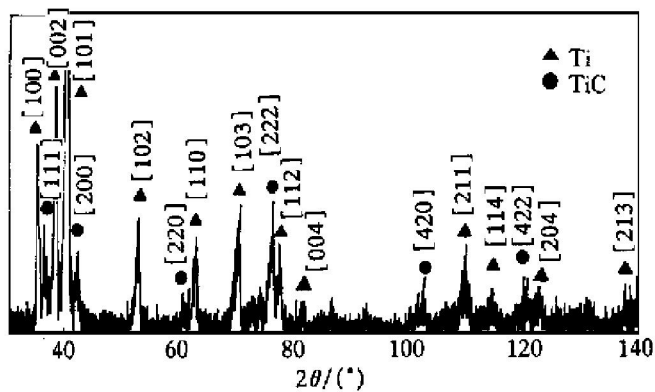


图 1 TiC/Ti 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of TiC/Ti composite

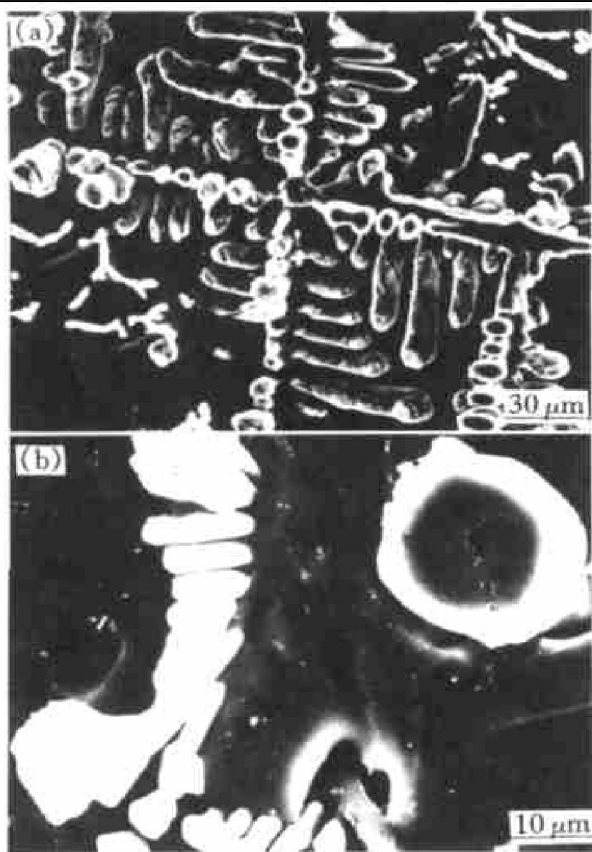


图 2 复合材料中 TiC 的形态

Fig. 2 Morphologies of TiC in TiC/Ti composite

(a) —Dendrital primary TiC; (b) —Bar-shape eutectic TiC

形状多为规则块状, 分布在晶界或三角晶界上, 图 3(a) 和 (b) 为这种小颗粒的 TEM 形貌和微区衍射斑点, 对衍射斑的分析表明此斑点为面心立方的 $[1\bar{1}2]$ 晶轴的衍射斑, 结合材料成分及 XRD 结果, 可知此颗粒为 TiC。TEM 观察还发现多数小尺寸 TiC 颗粒 (0.2~0.6 μm) 与基体的界面基本上很干净, 见不到反应层; 但个别 TiC 颗粒的边缘则存在 10~15 nm 厚的边界层 (如图 3(c) 所示)。

2.2 增强相 TiC 中的缺陷

TiC 的表面和内部常存在一些缺陷, 其中最常

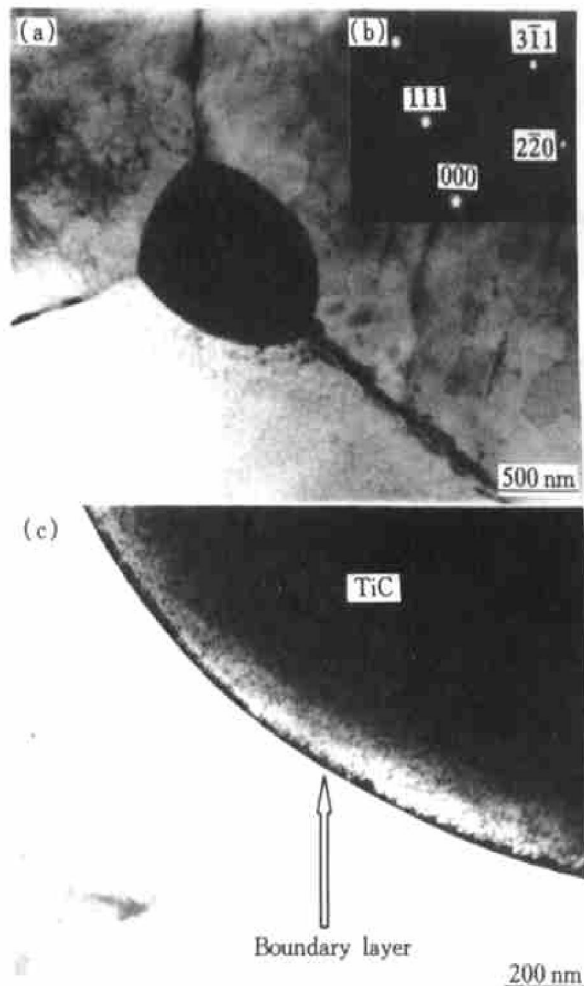


图 3 复合材料中细小 TiC 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of fine TiC in TiC/Ti composite

(a) —Morphology of TiC at triangle boundary;

(b) —SAD pattern of TiC;

(c) —Boundary morphology of TiC

见的缺陷是 TiC 表面的生长条纹 (如图 4(a) 所示), 这种条纹有的沿着枝晶生长方向发展, 有的则与枝晶生长时的固液界面平行, 这些条纹经高温热处理, 枝晶发生熔断后仍然存在 (如图 4(b) 所示), 即使枝晶完全熔断成细小颗粒, 其表面仍然可观察到这种条纹 (如图 4(c) 所示)。这种条纹只在初生 TiC 枝晶的表面存在, 而在共晶 TiC 中未发现, 故可以认为是在 TiC 枝晶的自由生长过程中周围的温度梯度或溶质浓度梯度的波动影响枝晶的生长而产生的, 而且与枝晶的生长方式有关。例如图 5(a) 中螺旋状生长条纹的产生原因可推测为 TiC 枝晶在适当的条件下按螺旋状生长时留下的痕迹。图 5(b) 为按螺旋方式生长的 TiC。另外, 在 SEM 照片中往往见到 TiC 颗粒剖面上存在孔洞状缺陷 (如图 4(b) 和图 6(a) 所示), 但进一步的研究结果证明, 复合材料中 TiC 颗粒是致密的, 内部并不存在孔洞。SEM 照片中见到的孔洞可能是在制样过程中

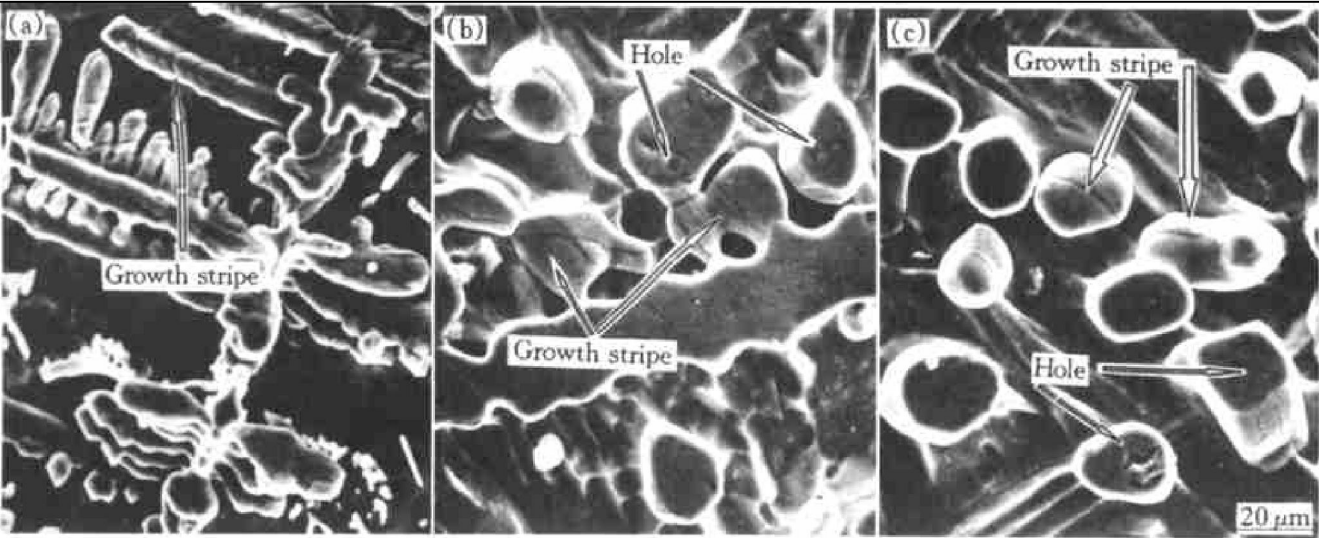


图 4 铸态和热处理态 TiC 颗粒表面生长条纹

Fig. 4 Growth stripe at surface of as-cast TiC (a), dissolving TiC (b) and granulated TiC (c)

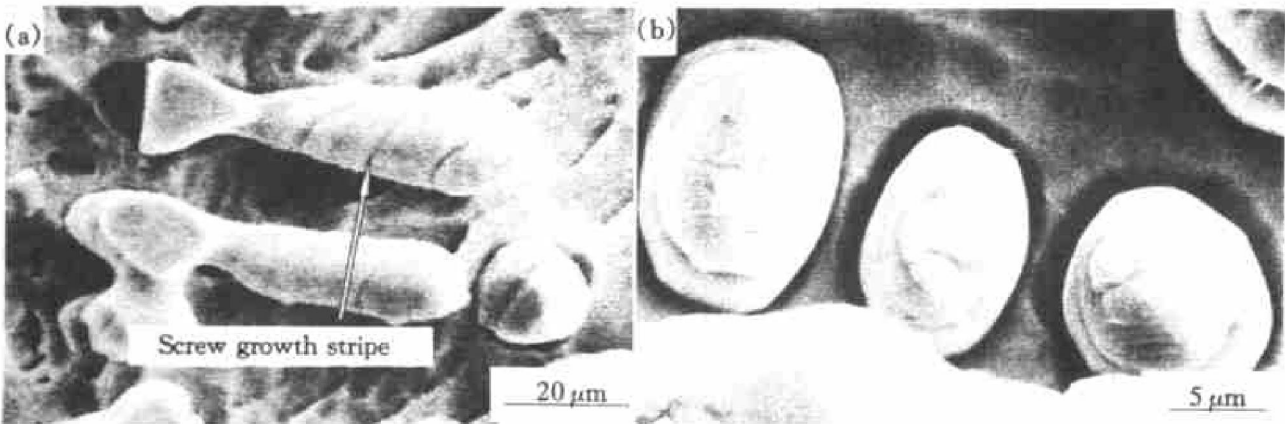


图 5 TiC 表面的螺旋条纹和 TiC 的螺旋状生长

Fig. 5 Screw growth stripe at surface of TiC (a) and TiC growing in screw growth way (b)

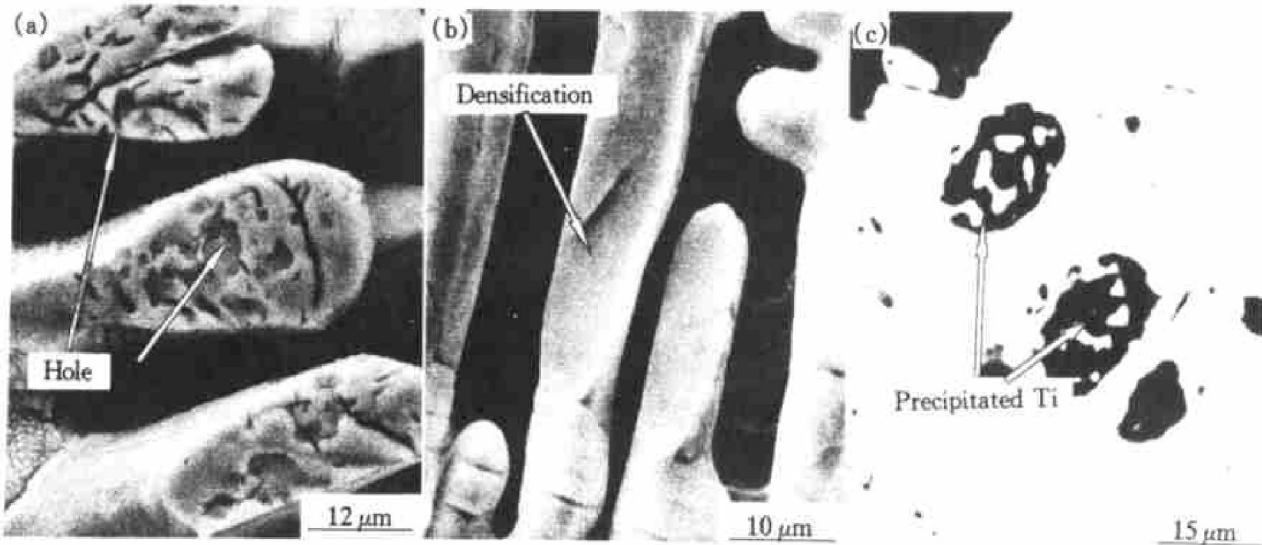


图 6 复合材料中 TiC 枝晶内部状态

Fig. 6 Interior morphologies of TiC dendrite

(a) —Porosities in TiC dendrite after slow cooling; (b) —TiC dendrite after corrosion and breaking;
(c) —Back scattered image of TiC dendrite and pure Ti precipitates

产生的, 图 6(b) 为枝晶经深腐蚀和折断后的形貌, 可见枝晶内部是致密的。图 6(c) 为 TiC 枝晶的背散射电子像, 能谱分析表明枝晶内部含有纯钛析出物。由 Ti-C 相图^[9] 可知 TiC 从共晶温度冷却到室温的过程中含碳量增加约 10% (摩尔分数)。由于枝晶尺寸大, 扩散距离长, 故在枝晶内部生核析出钛, 此结果与 Riaz 等^[10] 的研究结果一致。因此认为 SEM 中观察到的孔洞是 TiC 枝晶中的钛在制样过程中被腐蚀而产生的。缓慢冷却 ($15\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ 定向凝固) 试样中观察到的孔洞较多, 快速冷却 (水冷铜坩埚) 试样中观察到的孔洞较少, 这是由于冷速较慢时钛能充分扩散, 析出的钛较多的缘故。

[REFERENCES]

- [1] Ameyama K, Hashii M, Imai N, et al. Effect of HIP temperatures on the microstructure and mechanical properties of carbide dispersed Ti-48Al-1Mn mechanically alloyed compacts [J]. J Japan Inst Metals (in Japanese), 1996, 60(10): 944- 951.
- [2] Takahashi T. In-situ synthesis of TiB whisker-reinforced titanium by mechanical alloying [J]. J Japan Inst Metals (in Japanese), 1995, 59(3): 244- 250.
- [3] Ranganath S, Subrahmanyam J. On the in-situ formation of TiC and Ti₂C reinforcements in combustion-assisted synthesis of titanium matrix composites [J]. Metall Mater trans A, 1996, 1(27): 237- 240.
- [4] Park J I, Hong Y H, Hong J H. Fabrication and mechanical properties of Ti alloy composites by internal reaction method [J]. J Korean Inst Meter, 1995, 12(33): 1648- 1652.
- [5] Lü Weirjie, ZHANG Xiaonong, WU Renjie. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized (TiB + TiC) / Ti matrix composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 2(10): 163- 169.
- [6] ZHANG Er-lin, JIN Yunxue, ZENG Song-yan. Microstructure of in-situ TiC particle reinforced titanium alloy matrix composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(6): 764- 768.
- [7] Zueva L P, Gusev A Y. Influence of non-stoichiometry and order on lattice parameters of TiC [J]. Physics of the Solid State, 1999, 41(7): 1134- 1141.
- [8] ZHANG Er-lin (张二林), JIN Yunxue (金云学), ZENG Song-yan (曾松岩). Effect of Carbon Content on the Microstructure of in-situ TiC particulate titanium alloy matrix composites [J]. Journal of Materials engineering (材料工程), 2000, 6: 7- 12.
- [9] Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams Volume 1 [M]. American Society for Metals, 1986, 595.
- [10] Riaz S, Flower H F. Changes in γ -TiC stoichiometry during heat treatment of TiC reinforced Ti composites [J]. Materials Science and Technology, 1999, 115: 1341- 1348.

Morphology and defect of TiC in in-situ TiC_p/Ti composite

JIN Yun-xue, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, WANG Hong-wei

(National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metal, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China)

[Abstract] The morphologies and defects of TiC in TiC_p/Ti composites were studied. The analysis results of XRD and SEM indicate that TiC mainly exists in the matrix with primary dendrite and short-bar shape eutectic. In addition, fine TiC particles are found. The growth stripe and the pore are observed at the surface and in the center of TiC in the deeply etched microstructure, respectively. It is considered that the growth strip is due to the fluctuation of temperature and solute concentration gradient during the free growth process of TiC dendrite. However, Ti precipitates are found in the center of TiC and deep etching of Ti precipitates leads to the appearance of the pore in SEM microstructure.

[Key words] composite; morphology; defects

(编辑 杨 兵)