复合材料学报 第18卷 第4期 11月 2001年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 18 No. 4 November 2001

文章编号: 1000-3851(2001)04-0050-04

Ti-Al-B 合金空心管状初生 TiB 的生长机制

张 虎[1], 高文理[2], 张二林[2], 金云学[2], 曾松岩[2]
(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;
2. 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: 采用原位自生法制备了 Ti-17Al-1.5B 复合材料, 并用 XRD、SEM 对复合材料的相组成和微观组织进行了研究。结果表明: 该合金由 Ti_3Al 和 TiB 两相组成。初生 TiB 多呈较粗长的空心管状, 共晶 TiB 呈短纤维状。根据晶体生长的固-液界面稳定性理论分析认为: TiB 的 B27 晶体结构和晶体生长过程中的棱边效应导致初生 TiB 容易生长成空心管状。这是因为, 在初生 TiB 晶体的[010]方向的固-液界面生长至一临界尺寸以后, 晶面中心处因扩散受阻(热扩散和溶质扩散)而存在非常大的扩散过冷使晶面中心的台阶停止生长, 这时 TiB 优先在棱边处长大; 另外, TiB [010]方向生长速度非常快。二者的共同作用使初生 TiB 易于长成与[010]方向一致的空心管状。而共晶 TiB 则由于径向尺寸很小(呈纤维状), 不易于长成空心管状。

关键词: Ti基复合材料; Ti-Al-B 合金; TiB; 晶体生长; 生长机制
中图分类号: TB331; TG115 **文献标识码:** A

GROWTH MECHANISM OF PRIMARY HOLLOW TiB IN Ti-Al-B ALLOY

ZHANG Hu[1], GAO Wen-li[2], ZHANG Er-lin[2], JIN Yun-xue[2], ZENG Son2-yan[2]
(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083;
2. National Key Lab. for Precision Hot Processing of Metal, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006)

Abstract: Ti-17Al-1.5B alloy was produced by an in-situ method. The microstructure and the phase constitution of this alloy were investigated by XRD and SEM. The results show that this alloy is composed of Ti_3Al and TiB. The coarser and longer primary TiB is highly faceted and exhibits a hollow needle morphology, and the eutectic TiB is fine needle shape. Based on the stability theory of crystal growth, the propagation of the steps on the center of the solid-liquid interface of TiB crystal is stopped due to very large diffusional under-cooling when the solid-liquid interface grows to a critical dimension at [010] direction; therefore, the TiB crystal grows preferentially from the edge of the crystal. Additionally, the growth rate at [010] direction of TiB crystal is very fast because of its B27 crystal structure. So it is considered that the inhomogeneity in supersaturation of crystal-liquid interface and B27 crystal structure of TiB resulted its growing with hollow shape when the (010) facet reaches a critical dimension. The eutectic needle TiB is difficult to grow with hollow morphology because of its much smaller cross section.

Key words: titanium matrix composites; Ti-Al-B alloy; TiB; crystal growth; growth mechanism

由于原位自生 Ti/B 复合材料增强体与基体之间结合良好, 化学性稳定, 近年来在军事上的应用受到很大的重视[1, 2]。在研究 Ti-Al-B 合金中, 人们发现初生 TiB 多呈空心管状, 而共晶 TiB 多呈纤维状[3]。Lendva 等人研究了空心 ZnS 晶体的生长, 并总结了 Mash、Paorici、Dreeben 等人对空心管状 CdS 单晶生长的研究结果[4]: 这些晶体通常具有六方结构和形貌, 其空心管与 c 轴平行; 有人认为这种独特形貌是由氧和碱金属杂质引起的, 但 Dreeben 发现, 即使在非常纯净条件下也能观察到呈空心管状的 CdS 晶体。关于晶体生长成空心管状的机理目前还未见报道。本文中根据晶体生长固-液界面稳定性理

收稿日期: 2000-12-02; 收修改稿日期: 2001-01-15
基金项目: 该项目获得金属精密热加工国防科技重点实验室开放基金资助(99JS61.5.1.ZS6102)
作者介绍: 张 虎(1964), 男, 博士, 副研究员, 主要研究金属凝固与组织控制、金属基复合材料。

论及 TiB 的晶体结构分析了空心管状 TiB 的生长机制。

1　实验方法

将高纯钛粉(99.2 %，45 μm)、铝粉(99.6 %，29 μm)和硼粉(98 %，45 μm)按照一定的化学计量比干混 24 h，冷压成致密度为 50 %～60 %的预制块并置于真空反应炉中合成 Al/TiB_2 合金。然后将这种合金与海绵钛及纯铝配料，在真空水冷铜坩埚非自耗电弧炉中熔化，采用电磁场搅拌，每次熔炼量为 50 g。为保证化学成分均匀，每个试样经过三次翻转熔炼。相分析是在 Rikagu D/max-RB 衍射仪上进行，采用铜靶。组织观察在 Philips S-570 型扫描电子显微镜上进行。

2　实验结果及分析

2.1　微观组织

图 1 是 Ti-17Al-1.5B(wt%) 合金铸态 X 光衍射(XRD)分析图谱。该合金主要由两相组成，一相为 Ti_3Al 基体，另一相为 TiB 陶瓷。

图 2 是 Ti-17Al-1.5B(wt%) 合金增强 TiB 的微观形貌。从图 2(a)中可以看出 TiB 主要以两种形态存在于基体中。初生 TiB 呈较粗的长条状，共晶

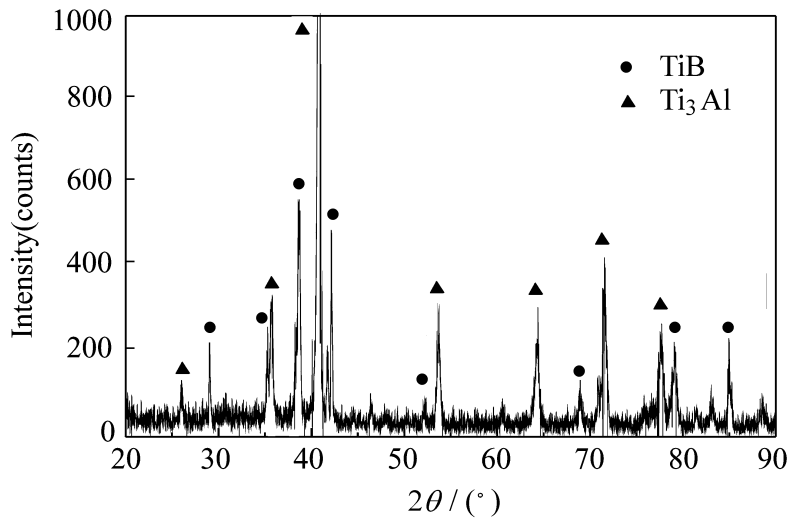

图 1　Ti-17Al-1.5B(wt%)合金铸态 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of as-cast Ti-17Al-1.5B(wt%) alloy

TiB 呈细纤维状。进一步观察表明初生 TiB 具有清晰的小面特征，大多为空心管状，其空心与〈010〉方向平行，截面尺寸约为 15～50 μm，管的壁厚约为 2～10 μm，并且有许多初生空心管状 TiB 呈六面棱柱外形，有的内腔呈六面棱柱形，有的内腔呈不规则形态，如图 2(b)和 2(c)。共晶 TiB 也具有小面特征，纤维轴向与[010]方向平行，截面尺寸约为 2 μm，长为 10～60 μm，如图 2(d)所示。图 3 为初生 TiB 横截面的 Al、B 能谱面分布图，微区成分分析表明 TiB 空心管内成分与基体成分基本相同。因此，可以证明初生 TiB 的空心管中所包围的是基体。

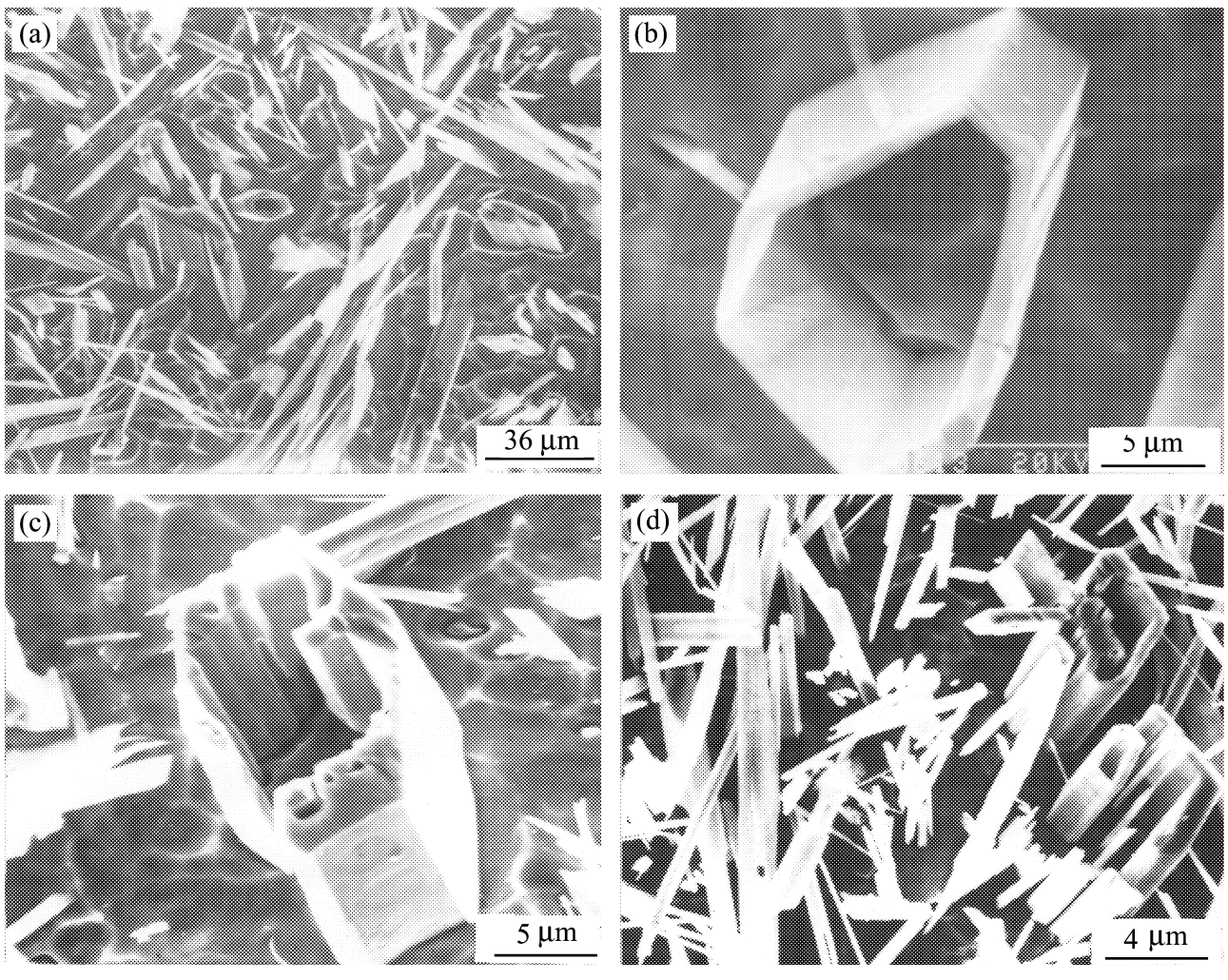

图 2　Ti-17Al-1.5B(wt%)合金中 TiB 晶体的微观形貌

Fig. 2　The morphology of TiB crystal in Ti-17Al-1.5B(wt%) alloy

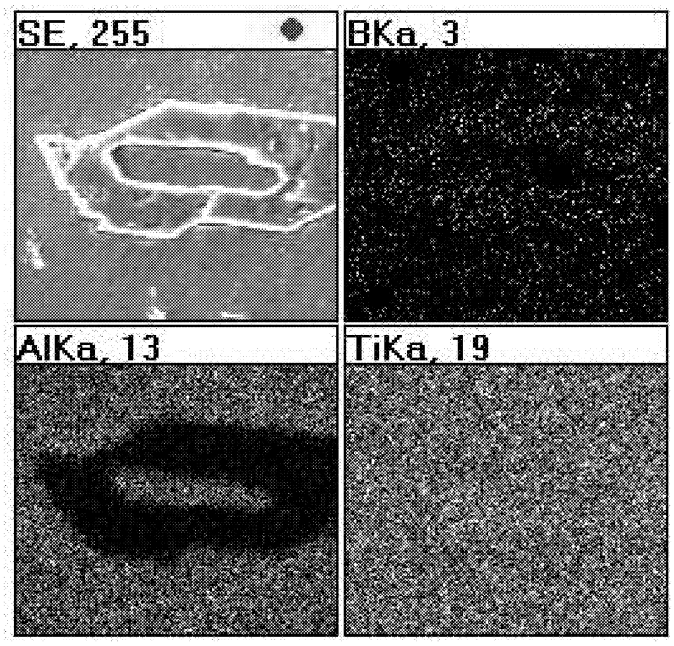

图 3　Ti-17Al-1.5B(wt%)合金的元素面分布图

Fig. 3　Elemental maps of Ti-17Al-1.5B alloy

2.2　TiB 的晶体结构及晶体生长方式

2.2.1　TiB 的晶体结构及生长特征

TiB 晶体为 B27 结构[5],其堆垛基元为六个 Ti 原子和一个 B 原子组成的三棱柱,B 原子位于三棱柱的中心。三棱柱基元仅在一个方向紧密排列形成柱状阵列,相邻的三棱柱共用它们三个矩形面中的两个,B 原子沿〈010〉方向形成一"Z"字形链,如图 4 所示。为适应化学计量比,由基元三棱柱排列的柱状阵列仅在棱边处相连,从而形成截面为平行四边形,内部没有 B 原子排列而由 Ti 原子包围的"空管",如图 4 在(010)面上的投影图所示。由于与[010]方向垂直的晶面上 B 原子与 Ti 原子以等数量比排列,因此,TiB 在(010)方向上应具有更快的生长速度。而(101)和(100)晶面上的 B 原子与 Ti 原子以交替序列方式排列,垂直于这两晶面方向的生长速度较慢。因此 TiB 生长外观形貌为条状(初生 TiB)或纤维状(共晶 TiB),如图 2。

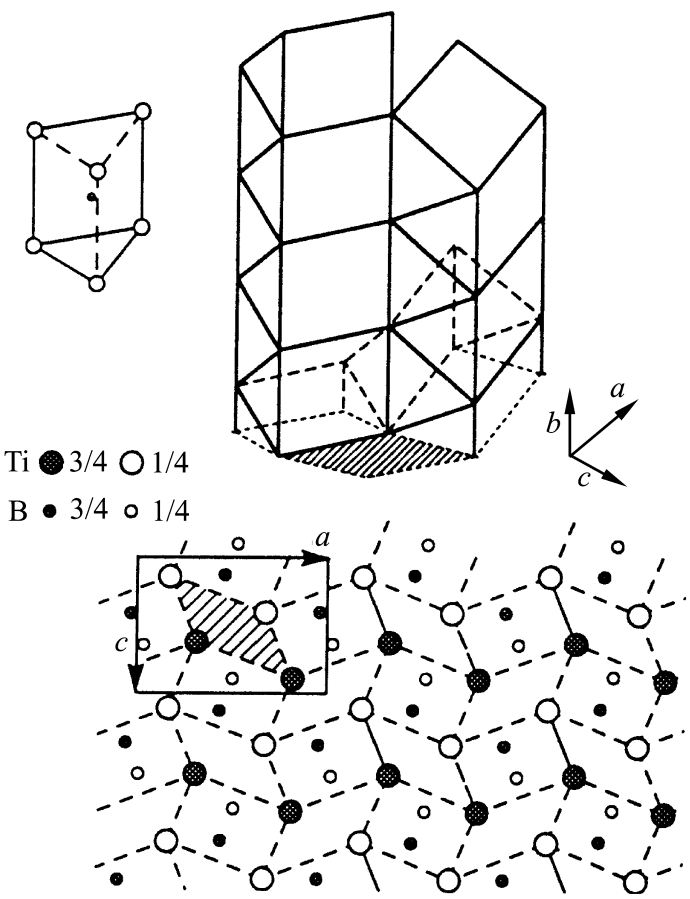

图 4　TiB_2 原子堆垛示意图(投影图位于(010)面上,图中阴影部分代表未排列 B 原子的"空管"截面)

Fig. 4　Schematic of the atomic packing in TiB crystal (The projection is on (010) plane, and the shaded are arepresents the cross-section of a boron-free 'pipe')

2.2.2　TiB 的析出过程

图 5 是富 Ti 侧 TI-Al-B 三元相图液相面投影图。Ti-17Al-1.5B 合金位于相图中 A 点。因此,在合金凝固过程中,首先从液相析出初生 TiB,随着合金成分如图中所示变化达到 TiB 与 U-Ti 的共晶转变温度线时,发生共晶转变,纤维状 TiB 与 U-Ti 同时析出,在继续冷却过程中,U-Ti 转变为 Ti_3Al。

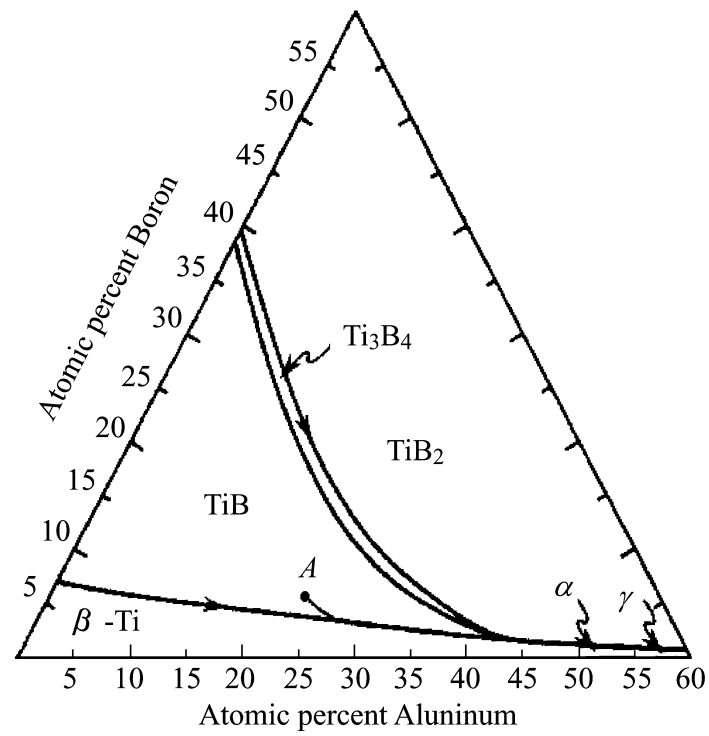

图 5　Ti-Al-B 三元合金富 Ti 侧液相面投影图

Fig. 5　Preliminary liquidus projection on the Ti-rich side of the Ti-Al-B ternary diagram

2.2.3　初生 TiB 晶体生长方式

根据晶体生长的基本理论[6],晶体生长的最终形态取决于其结晶热力学、动力学条件和本身的晶体结构。晶体在生长过程中,边角部分由于角部效应使热与溶质扩散得更快,因而这部分的动力学过冷度要比平面中心处大,根据有关文献[7],界面过饱和度不均匀性与 b(p)L/D 成正比,L 为晶体尺寸,b(p)为在一定过饱和度下由最强台阶源决定的动力学系数。如果整个晶面的动力学过冷度相当于最大值,晶面生长速度应适应最大过冷度,靠近边角部先形成台阶,然后以 $R_{\perp}$ 速度向整个晶面扩展。如果

$$\frac{R_{\perp}}{l} = \text{常数} \qquad (2a)$$

则晶体生长界面上各点以相同速度 R 移动(式中，l 为台阶间距)。这时，当 α(α= a/ l= R/ R⊥)角一直保持很小时，晶体生长界面保持宏观上平的棱面。下式为棱面晶体生长稳定性的关系式[6]：

$$\frac{Rr}{D_l} \leq - \frac{\Delta T}{m_l C_0 (1 - k)} \qquad (2b)$$

式中：r 为棱面晶体的近似半径，D_l 为溶质在液相中的扩散系数，ΔT 为过冷度，m_l 为液相线斜率，C_0 为溶质浓度，k 为平衡系数。如果生长速度 R 等于或大于式(2b)所要求的值，生长速度将受扩散程度的限制，平的棱面将变得不稳定。可见，生长速度 R 值和棱面半径 r 值越大，生长中的棱面晶体的固-液界面将变得越不稳定。在 TiB 晶体生长期间，b 轴即(010)方向生长速度 R 非常快，随着晶面半径的增大，晶面中心处热扩散尤其是溶质扩散能力的下降，使这里的扩散过冷(Diffusional under-cooling)增大，从而导致这里的动力学过冷逐渐减小。当晶面尺寸达到一临界值后，晶面中心处的动力学过冷度趋近于零。此时，这里的台阶停止增生，平的棱面将要破开。而与中心处相比，在晶体的棱边处热扩散及溶质扩散就容易得多，因此，TiB 晶体优先在棱边处长大，从而将会在[010]方向的生长晶面上形成漏斗。但因为 TiB 晶体结构特点决定其在[010]方向具有非常快的生长速度 R，而与(100)、$(\bar{1}01)$、$(\bar{1}01)$面垂直方向生长速度却很慢，使 TiB 晶体不可能生长为漏斗状，而只能生长为与[010]方向一致的长条空心管状晶体。图 6 为空心 TiB 晶体形成示意图。而共晶 TiB 是在发生共晶转变时与 U-Ti 同时析出的，两相共生生长的结果导致共晶 TiB 非常细小，呈细纤维状。由于其生长中的(010)晶面较小，在其晶体生长固-液界面上很难形成大的扩散过冷，因此不容易生成空管状。

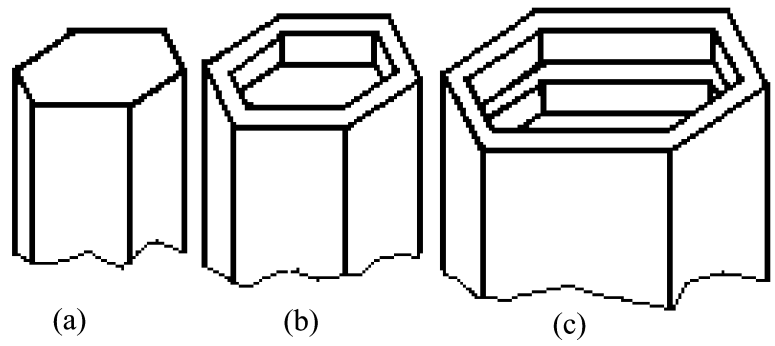

图 6　空心管状 TiB 晶体形成示意图

Fig. 6　Schematic of hollow TiB crystal growth

3　结　论

(1) 初生 TiB 晶体生长成空心管状，是由以下三方面因素共同作用的结果：固-液界面中心处扩散受阻引起的扩散过冷导致的动力学过冷度减小、由 TiB 晶体结构所决定的[010]方向非常快的生长速度及初生 TiB 较大的截面尺寸。

(2) 共晶 TiB 由于呈细纤维状，截面尺寸很小，不易生成空心管状。

参考文献：

[1] Gorsse S, Chaminade J P, Petitcorps L. In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique[J]. Composites Part A, 1998, 29A: 1229- 1234.

[2] 张　虎，张二林，高文理，曾松岩. Ti-40Al-2B 合金的微观组织和初生 TiB_2 的生长特征[J]. 复合材料学报, 2001, 18(4): 46- 49.

[3] Hyman M E, McCullough J J, Valencia C G, et al. Microstructure evolution in TiAl alloys with B additions: conventional solidification[J]. Metall Trans A, 1989, 20A: 1847- 1859.

[4] Lendvay E, Kovacs P. Hollow single crystals of ZnS[J]. Journal of Crystal Growth, 1970, 7: 61- 64.

[5] Valencia J J, Lofvander P A. In-situ grown reinforced titanium aluminides[J]. Materials Science and Engineering, 1991, A144: 25- 36.

[6] Flemings M C. Solidification Processing[M]. New York: McGRAW-HILL, 1974. 319- 324.

[7] Chernov A A. Stability of faceted shapes[J]. Journal of Crystal Growth, 1974, 24/25: 11- 31.