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)04-0046-04

Ti-40Al-2B 合金微观组织和初生 TiB_2 生长特征

张 虎[1], 张二林[2], 高文理[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: 用原位自生法制备了 Ti-40Al-2B(wt%)复合材料, 并用 XRD、SEM 对复合材料的相组成和微观组织, 特别是 TiB_2 的形貌进行了研究。结果表明: 该合金由 TiAl 和 TiB_2 两相组成。其中 TiB_2 颗粒以初生的块状和共晶的片状或细棒状形式共存。初生 TiB_2 呈六面棱柱体, 端面有清晰的生长台阶, 其显露晶面分别为(0001)和$\{10\bar{1}0\}$。结合晶体生长理论分析认为: TiB_2 的生长单元为一个硼原子和六个钛原子组成的三棱柱, 硼原子位于三棱柱的中心, 生长方式以台阶式生长为主。其中$\{11\bar{2}1\}$面生长速率最快, $\{10\bar{1}0\}$面生长速率最慢, 导致 TiB_2 形成以$\{10\bar{1}0\}$面为棱柱面的六面棱柱结构。

关键词: TiAl; TiB_2; 钛基复合材料; 晶体生长
中图分类号: TB331 **文献标识码:** A

MICROSTRUCTURE OF Ti-40Al-2B AND GROWTH CHARACTERISTIC OF PRIMARY TiB_2

ZHANG Hu[1], ZHANG Er-lin[2], GAO Wen-li[2], ZENG Song-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 150001)

Abstract: Ti-40Al-2B(wt%) alloy was produced successfully by an in-situ method. The microstructure and the phase constitution, especially the morphology of the primary TiB_2 of this alloy were investigated by XRD and SEM. The results show that this alloy is composed of TiAl and TiB_2. TiB_2 mainly exists in the matrix with block primary TiB_2 and plate or fine bar shape eutectic TiB_2. The primary TiB_2 is hexagonal prism morphology. Clear growth steps were observed at the top of the primary TiB_2, and the crystal faces were determined to be (0001) and $\{10\bar{1}0\}$. Based on the crystal growth theory, it was considered that the growth element of the primary TiB_2 is the trigonal prism of six Ti atoms with one B atom at the center, and the primary TiB_2 grows mainly in a step growth method. The growth rate of $\{11\bar{2}1\}$ faces is the fastest and that of $\{10\bar{1}0\}$ is the slowest, which results in a hexagonal prism TiB_2 with $\{10\bar{1}0\}$ as prismatic faces.

Key words: Ti_3Al; TiB_2; titanium matrix composites; crystal growth

TiAl 合金具有高比强度、高比模量和抗燃烧等特性, 有可能在航空发动机上替代现役的高温合金而大幅度提高其推重比[1, 2]。在 TiAl 合金基体中添加陶瓷第二相, 可以进一步提高其高温强度和高温蠕变性能, 同时又保持其在高温下的塑性。陶瓷第二相可用复合技术加入, 如粉末冶金法; 也可以通过适当地设计合金成分的方法, 使陶瓷第二相在熔体中自生, 如在 Al 熔体中合成 TiC 或 TiB_2, 然后将这种"合金"与适量的 Ti、Al 等元素熔配, 形成所需的合金[3]。已有的研究结果表明, 两种方法都能提高合金的高温蠕变性能, 但是合金的强度却受陶瓷相尺寸和形态以及基体的晶粒尺寸的影响。本文作者采用自生的方法制备了 TiB_2 颗粒增强的 TiAl 基合金, 并对增强相的形貌和生长特征进行了分析。

收稿日期: 2000-10-25; 收修改稿日期: 2000-12-21
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。

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)按照一定的原子百分比干混 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, 并用电磁场搅拌, 每次熔炼量为 50 g。为保证化学成分均匀, 每个试样均经过三次翻转熔炼。相分析在 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-40Al-2B(wt%)合金铸态 X 光衍射(XRD)分析图谱。该合金主要由两相组成, 一种相为 TiAl 基体, 另一种为 TiB_2 陶瓷相。

图 2 为 Ti-40Al-2B 合金铸态微观组织。由图 2(a)可见, TiB_2 陶瓷相主要以两种形态存在。一种呈细小的片状或细棒状, 其尺寸< 10 μm, 呈现出沿晶界分布的特点(如图 2(b)); 另一种呈块状, 尺寸较大, 约为 10～30 μm, 分布无规律性, 有的独立存在(如图 2(c)), 有的已经连接在一起(如图 2(d)), 但都具有非常突出的棱柱面特征。结合 Hymam 对 Ti-(48～50) Al-B 合金的研究结果[4], 可以认为呈片状或细棒状的 TiB_2 为共晶 TiB_2, 而呈棱柱面块状的 TiB_2 为初生 TiB_2。

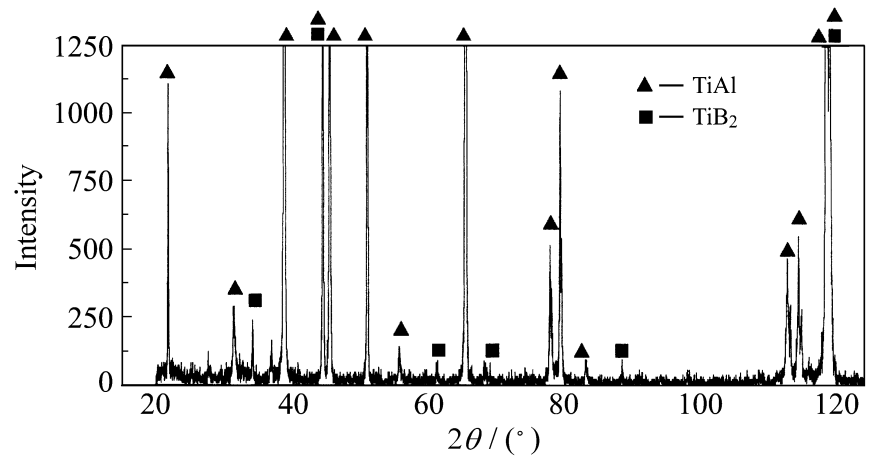
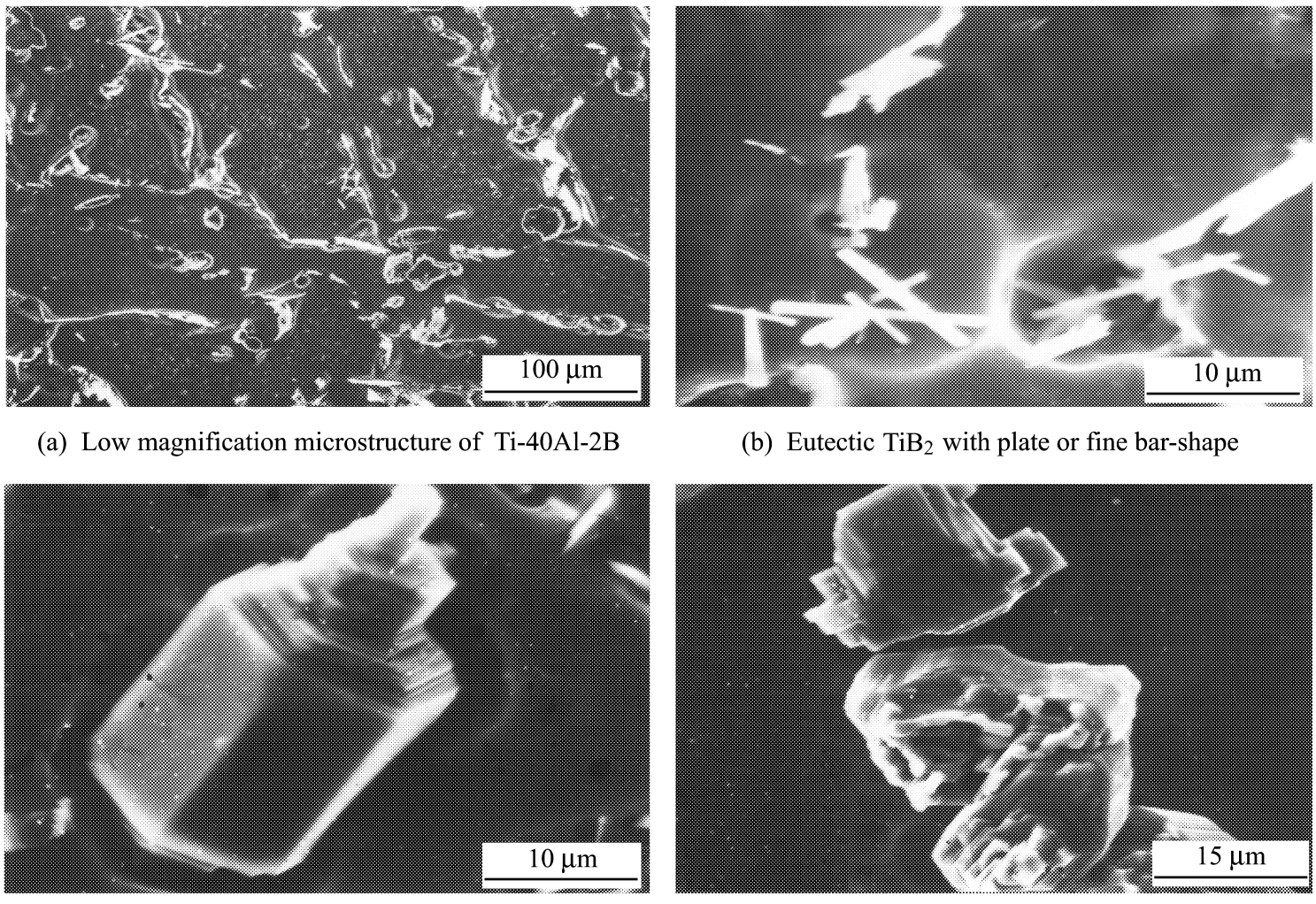


图 1　Ti-40Al-2B 合金铸态 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of as-cast Ti-40Al-2B alloy

2.2　初生 TiB_2 的生长特征

初生 TiB_2 是在 Ti-40Al-2B 合金温度降低的过程中直接从熔体中析出的。与共晶 TiB_2 相比较, 其形貌受周围环境影响较小, 非常接近理想条件下 TiB_2 的生长形貌, 因此观察初生 TiB_2 的形貌对研究 TiB_2 的生长特征是可行的。TiB_2 属于 C32 晶体结



(a) Low magnification microstructure of Ti-40Al-2B　(b) Eutectic TiB_2 with plate or fine bar-shape

(c) Primary TiB_2 with prismatic shape　(d) Cluster of primary TiB_2

图 2　Ti-40Al-2B 合金铸态微观组织

Fig. 2　Microstructure of Ti-40Al-2B alloy

构,可以简单方便地描述为六方对称的钛层和硼层相互交替序列。钛原子是密堆积成A-A-A系列产生底心单胞。硼原子是六配位以及位于金属原子的三角棱柱的中心(H位),因此产生一平面状原始六方的二维的类石墨的网络,整个堆叠系列是AHA-HAH...,属于P6/mmm空间群,如图3。其结构最小单元为六个钛原子和一个硼原子构成的三角棱柱,硼原子在三棱柱的中心位置(H位)。因此,TiB_2晶体可以沿着[0001]和〈$\bar{1}$100〉晶向堆垛,如图4。从图2(c)初生TiB_2的形貌中可以看出TiB_2呈六面棱柱。结合已有的实验结果[4]可知:其柱面指数为{$\bar{1}$010},与之垂直的为基面(0001),其生长方向主要是($\bar{1}$010)面的侧向生长,这与以上的结构分析结果相一致。

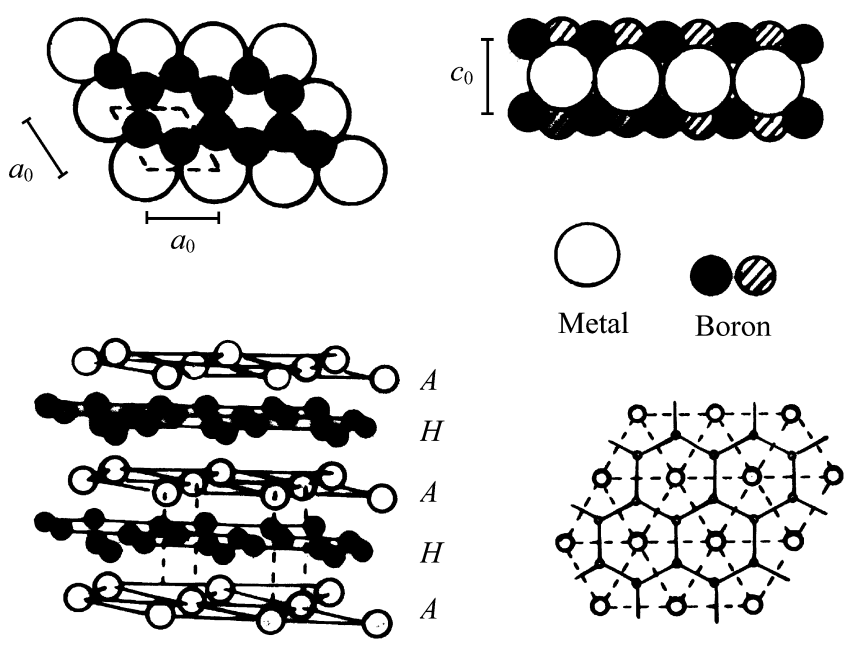


图3　TiB_2晶体结构示意图

Fig. 3　Schematic of TiB_2 crystal structure

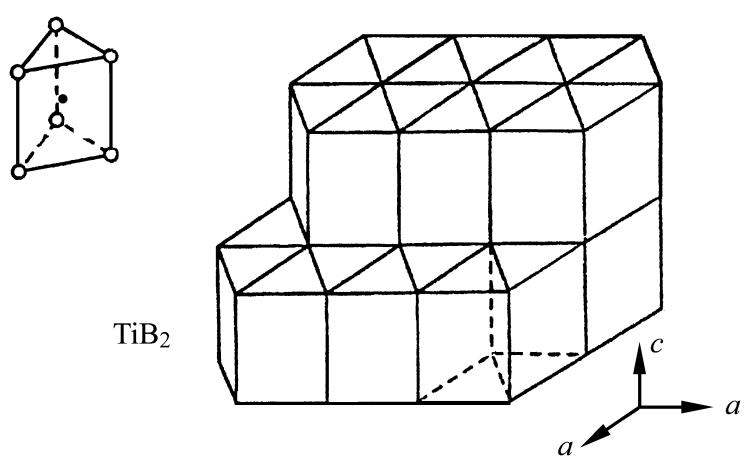


图4　TiB_2晶体生长原子堆积示意图

Fig. 4　Schematic of TiB_2 crystal growth showing a growth element stacking up along the [0001] or 〈$\bar{1}$010〉 direction

根据晶体生长理论可知,晶体生长形态取决晶体各晶面的相对生长速率,晶体的结构特征更多地受相对生长速率较慢的晶面所决定,而生长的相对速率与生长界面的微观结构、生长界面的生长方式等有关。图5是Ti-40-Al-2B合金中TiB_2生长界面的微观形貌。这是一个生长不完整的TiB_2晶体。从中可以看出,在TiB_2的(0001)面法线方向或者[0001]晶向存在许多台阶,而且(0001)面的生长层清晰可见,所以(0001)面是一个充满台阶的台阶面。其次,可以清晰地看到{$\bar{1}$010}晶面的生长层面,并且最外层的{$\bar{1}$010}面是光滑的,没有发现生长台阶,因此可以认为是光滑面。再次,与{$\bar{1}$010}相交的晶面以及与{0001}和{$\bar{1}$010}同时相交的所有晶面都存在台阶,它们都可以认为是台阶面或邻位面,而台阶面所包围的是一个扭折面。

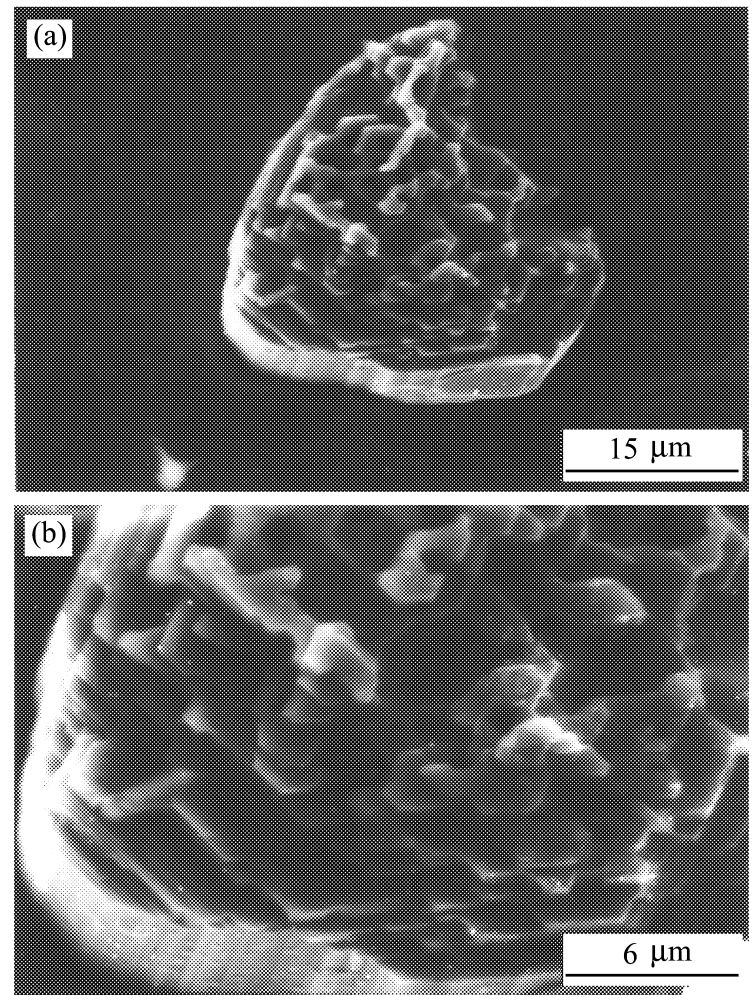


图5　TiB_2颗粒生长界面的微观形貌

Fig. 5　Morphology of growth interface of the primary TiB_2

图6(a)为根据图5绘出的TiB_2生长模型。其中S面为(0001)面与{$\bar{1}$010}面形成的台阶面,S′面为{$\bar{1}$010}面之间形成的台阶面,而K面为台阶面形成的扭折面,假定在(0001)晶面与{$\bar{1}$010}晶面均按单原子排列,可知$d_{(0001)}$= 3.228 ,$d_{(\bar{1}010)}$= 2.622 ,那么形成的台阶面S为{$\bar{1}$011}面,如图6(b)。同样地,{$\bar{1}$010}棱面相交形成的台阶面S′为{$\bar{1}$120}晶面,而台阶面S、S′与台阶面S′面形成扭折面K则为

$\{11\bar{2}1\}$面。

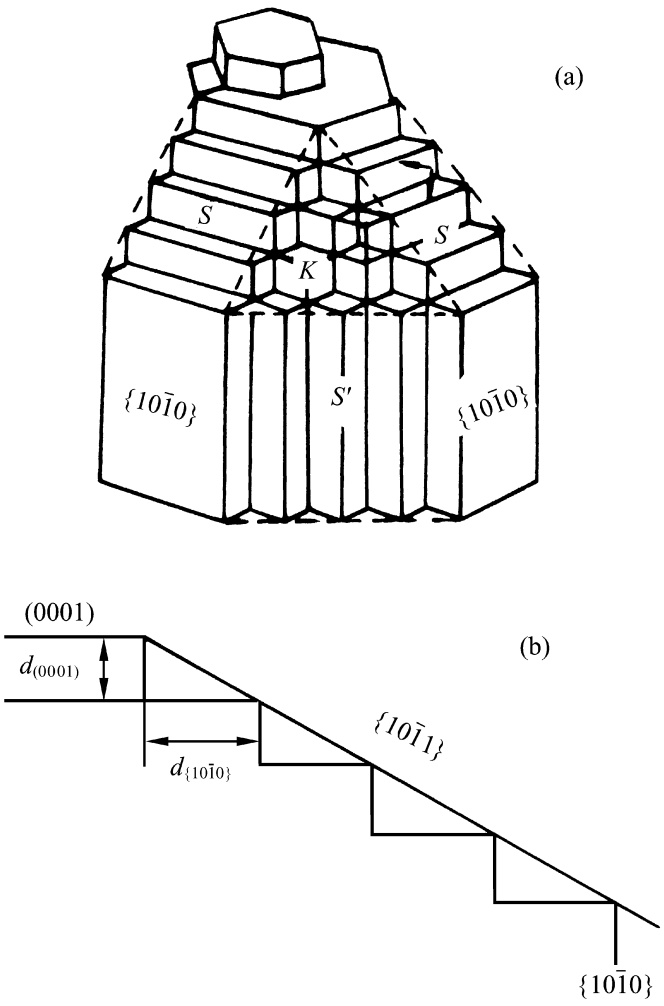


图 6　初生 TiB_2 各生长晶面示意图

Fig. 6　Schematic of growth faces of the primary TiB_2

从晶体生长理论知道, 生长单元落在扭折面$\{11\bar{2}1\}$面上形成的界面能与棱边能最多(3 个界面能和 3 个棱边能), 形成后的自由能最低, 生长单元最容易落在该处, 因此生长的速度最快; 落在(0001)面以及其他的台阶面 S、S′上形成的界面能与棱面能次之 (2 个界面能和 1 个棱边能), 生长的速度次之; 只有落在光滑无台阶的$\{10\bar{1}0\}$面上形成的界面能与棱面能最少(1 个界面能), 生长的速度也最慢。所以, TiB_2 最终形成的结构多以$\{10\bar{1}0\}$晶面为最外层棱面的晶体结构。

3　结　论

(1) 在 Ti-40Al-2B 合金中, TiB_2 颗粒以初生的块状和共晶的片或细棒状形式共存。

(2) 晶体生长理论和微观组织观察表明, TiB_2 的生长单元是一个硼原子为中心和六个钛原子组成的三棱柱, 其生长方式以台阶生长为主。TiB_2 的各生长晶面中, $\{11\bar{2}1\}$面的生长速率最快, $\{10\bar{1}0\}$面的生长速率最慢, 导致 TiB_2 形成以$\{10\bar{1}0\}$面为棱柱面的六面棱柱结构。

致　谢:　中科院沈阳金属研究所钛合金研究室李东研究员及其他工作人员在合金熔炼中给予了大力的支持, 在此表示感谢。

参考文献:

[1]　Valencia J J, Lofvander J P A, McCullough C, et al. In-situ-grown reinforcements for titanium aluminides [J]. Mater Sci Eng, 1991, A144: 25.

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

[3]　张二林, 金云学, 曾松岩, 等. 碳含量对自生 TiC_P 增强钛基复合材料组织的影响[J]. 材料工程, 2000(6): 7.

[4]　Hyman M E, McCullough C, Vaienc J J, et al. Evolution of boride morphologies in TiAl-B alloys [J]. Metall Trans A, 1991, 22A: 16.