

自生 TiC_p/Ti 复合材料中 TiC 的生长习性 *

金云学¹⁾ 张虎²⁾ 曾松岩³⁾ 张二林³⁾ 李庆芬¹⁾

1) 哈尔滨工程大学机电学院, 哈尔滨 150001

2) 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083

3) 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 利用配位多面体生长基元理论研究了自生 TiC_p/Ti 复合材料中 TiC 的生长习性. TiC 晶体的配位多面体生长基元为 TiC_6 . 生长基元进入 $\{100\}$ 面时为 4 个棱边同时联结, 生长速率最快, 不易显露; 进入 $\{111\}$ 面时为共面联结, 生长速率最慢, 容易显露. 因此, TiC 晶体的理想形态为以 $\{111\}$ 面为显露面的八面体. TiC 晶胚在熔体中生长时, 受传热传质过程的影响, 6 个顶角所处的 $\{100\}$ 方向生长速率加快, 形态失稳, 从 $\{100\}$ 方向顶角部位生长出二次枝晶臂, 最终形成棱面枝晶状 TiC . 如枝晶形成时低生长速度的晶面上形成大量的晶体缺陷, 则它们的生长速度加快, 棱面消失, 成为光滑枝晶.

关键词 钛合金, 复合材料, TiC , 晶体生长

中图法分类号 TB331

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)11-1223-05

STUDY OF GROWTH HABIT OF TiC IN TiC_p/Ti COMPOSITES

JIN Yunxue¹⁾, ZHANG Hu²⁾, ZENG Songyan³⁾, ZHANG Erlin³⁾, LI Qingfen¹⁾

1) Mechanics and Electronics Engineering Department, Harbin Engineering University, Harbin 150001

2) School of Material Science and Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083

3) National Key Lab. for Precision Hot Processing of Metal, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

Correspondent: JIN Yunxue, associate professor, Tel: (0451)6418131, Fax: (0451)6418131,

E-mail: Jin-yunxue@sohu.com

Supported by National Key Laboratory Foundation of Precision Hot Processing of Metal (Project 99JS61.5.1.ZS.6102)

Manuscript received 2002-01-23, in revised form 2002-04-25

ABSTRACT Growth habit of TiC in TiC_p/Ti composites fabricated using melting cast process was investigated by means of coordination polyhedron growth unit theory. The growth unit of coordination polyhedron for fcc structure TiC crystal is TiC_6 . Growth units stack on the $\{100\}$ planes with the linking mode of edges, which leads to the $\{100\}$ planes have fastest growth rate and be non-present face. On the $\{111\}$ planes, the growth units linked with the mode of faces contributing to the $\{111\}$ planes have slowest growth rate and become present face. Thus, TiC crystal is octahedral geometry and the $\{111\}$ planes are its present face. During non-equilibrium solidification of TiC_p/Ti composites, secondary dendrite arms are formed along $\langle 100 \rangle$ directions of TiC crystal having fastest growth rate and on the planes having slower growth rate, crystal defects such as screw dislocation are formed owing to higher cooling rate that makes TiC crystal lose facet characteristic. On the condition of directional solidification, the cooling rate is slow and crystal face of TiC remains facet characteristic resulting in prism dendrites.

KEY WORDS titanium alloy, composite, TiC , crystal growth

自生颗粒增强钛基复合材料具有高的比强度、比刚度以及耐高温性能, 在航空航天领域上有着广阔的应用前

景^[1-3]. 颗粒增强复合材料中增强相颗粒形态和尺寸对性能有决定性的影响. 采用熔铸法制备自生颗粒增强钛基复合材料时, TiC 增强相在高温熔体中自由生核和长大, 其形态和尺寸取决于 TiC 本身的生长习性和生长环境. 但目前多数研究限于对复合材料的制备和性能及凝固现象的直观描述, 很少涉及对材料中 TiC 晶体形态的形成机制、特别是 TiC 晶体的生长习性的研究.

* 金属精密热加工国防科技重点实验室开放基金资助项目

99JS61.5.1.ZS6102.

收到初稿日期: 2002-01-23, 收到修改稿日期: 2002-04-25

作者简介: 金云学, 男, 1964 年生, 副教授

在研究晶体生长问题时,人们常采用 Kossel 等^[4,5]提出的完整光滑界面理论模型、非完整光滑界面理论模型(也称 BCF 理论模型)^[4,6]、Jackson 等^[4,7]提出的粗糙界面理论模型、Temkin 等^[4,8]提出的扩散界面模型、周期性键链理论模型(PBC 理论)^[4,9]等理论,再结合传热和传质过程的分析,解释晶体生长过程.但它们对晶体的宏观形态及易显露面等很难圆满解释.

仲维卓等^[4,10]90 年代提出了负离子配位多面体生长基元理论模型.该理论认为,晶体生长的基本单元为负离子配位多面体,且根据不同类型晶体中的负离子配位多面体的结构形式和相互连接的稳定性、取向以及晶体各面族上连接的稳定性等因素,决定各族晶面的生长速率和显露程度.该理论从晶体学、晶体化学角度考虑了键合情况,同时适当考虑了晶体生长环境的动力学条件,能够解释多数晶体的宏观形态及各面族的显露情况.该理论目前主要用于解释 Jackson 因子较大的、具有棱面生长特征的晶体生长问题,很少用于对铸造合金凝固过程中形成的晶体结构的研究.根据文献[11]给出的 TiC 的结晶潜热值计算, TiC 的 Jackson 因子 $\alpha_{\max}=2.4$,比多数金属的 Jackson 因子大很多,在一定的生长条件下显示出较强的棱面生长特征^[3].

本文采用熔铸法和定向凝固法制备了 TiC_p/Ti-6Al 复合材料,利用配位多面体生长理论并结合传热和传质过程的影响,分析了材料中 TiC 晶体的形态及生长习性.

1 实验方法

选用一级海绵钛(其组分的质量分数分别为: Ti≥99.8%, O≤0.08%, 杂质总量 ≤0.2%)、纯铝(99.99%)和纯 TiC 粉(纯度 99.8%, 5—15 μm)为原材料,用感应凝壳炉熔炼 3 kg 的合金锭,并加工出直径 8 mm×100 mm 试样.在高温梯度真空磁悬浮晶体生长炉上进行定向凝固实验,凝固速度为 10 mm/h,固液界面前沿液相中温度梯度为(700—800) °C/cm.试样用氢氟酸:硝酸:水=1:3:21 溶液深腐蚀,使 TiC 完全显露. X 射线衍射分析在 Rikaku/MAX-RB 衍射仪上进行,采用 Cu 靶.组织观察及能谱分析在 JEOL, JSM-5600LV 型扫描电子显微镜上进行.合金成分选择 Ti-17Al-2.0C.

2 钛合金中 TiC 的生长习性

2.1 TiC 生长基元分析

2.1.1 TiC 晶体结构 TiC 晶体为立方晶系,晶体空间群为 $Fm\bar{3}m(225)$,为 NaCl 型晶体结构, Ti 和 C 都处于面心立方晶格的节点,由 $a(1/2, 1/2, 1/2)$ 相互取代,如图 1a 所示. C 原子占据 Ti 原子的所有八面体间隙,反之亦然.所以两种原子都有规则的八面体配位,并且每个八面体和相邻的 12 个八面体共边(见图 1b).可能存在的配位八面体有 Ti-C₆ 正八面体和 C-Ti₆ 负八面体,

八面体的面与晶体中 {111} 面相平行,八面体的棱与晶体的 {110} 面垂直.

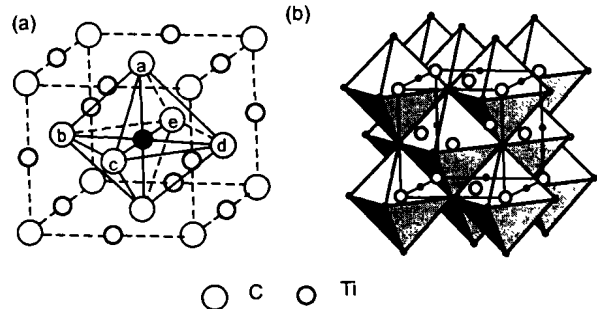


图 1 TiC 的晶体结构

Fig.1 Structure of TiC crystal

(a) unit cell of TiC crystal

(b) coordination polyhedron in TiC crystal

2.1.2 八面体生长基元 Ti 元素为过渡金属元素,过渡金属原子的结构特点为价电子层有未充满的 d 轨道.按晶体场理论,过渡元素离子价电子层有 5 个 d 轨道,它们在空间的方向各不相同,受配位体静电场影响也不同,产生 d 轨道能级分裂, d 轨道分裂成 2 个能级^[12].从价键理论可知,过渡元素离子由于其本身结构特点, 2 个 d 轨道(d 轨道能级分裂形成的两个高能轨道)、1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道“杂化”形成 6 个 sp^3d^2 杂化轨道^[4],这 6 个 sp^3d^2 杂化轨道在空间的方向是对称分布的,正好指向八面体的 6 个顶点,金属元素位于中心位置, 6 个配位体位于顶点^[13].这样,过渡元素 Ti 与 C 原子形成 6 配位的 TiC₆ 八面体, Ti 位于八面体中心, C 位于八面体顶点.

液态金属结构的研究表明,合金熔体中存在着与晶体结构相近的近程有序结构.虽然在短程范围内,熔体结构与晶体结构十分接近,但是否存在 TiC₆ 八面体生长基元,很难用实验手段直接检测出其存在. Andonor 用小角度衍射方法(SAXS)测定了 1513—1673 K 温度范围内 LiNbO₃ 的熔体结构,结果表明,熔体中存在着 Nb-O₆ 八面体,且随着熔体温度降低、粘度增大, Nb-O₆ 八面体相互联结成(2×2×1)—(3×2×1) 维度的结构基元^[4].结合以上分析,认为 Ti-17Al-2.0C 合金熔体中存在由 Ti-C 强键构成的 TiC₆ 八面体生长基元及由它们相互联结而成的更高维度和尺寸的生长基元是合理的.

2.2 八面体状 TiC 晶体的形成机制

图 2 为在 Ti-17Al-2C 合金定向凝固组织中的 TiC 形态,可清晰看出 TiC 既有八面体状又有棱面枝晶.图 2a 中的 A 和 B 颗粒为八面体状 TiC,其中 A 颗粒实际上应为八面体,只是试样的制备过程中,八面体的顶角被磨掉,形成了如今的多边形;图 2b 中 C 颗粒为八面体 TiC,而 D 颗粒则表现出棱面枝晶.利用配位多面体生长理论可以解释钛合金中 TiC 的八面体形态的形成机制.

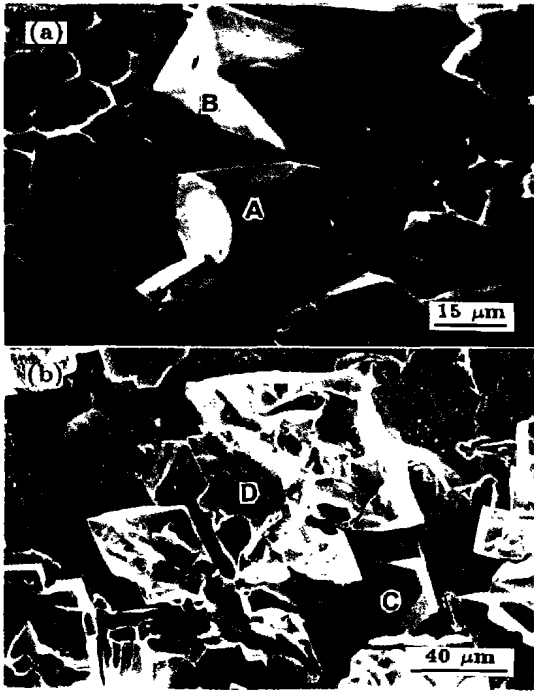


图 2 Ti-6Al-2C 合金定向凝固时的八面体状 TiC

Fig.2 Octahedral TiC in directionally solidified Ti-6Al-2C alloy
(a) octahedral TiC
(b) prism dendrite and octahedral TiC

如上所述，TiC 晶体的配位多面体生长基元为 TiC₆ 八面体。从几何角度看，八面体间可能的联结方式有 3 种，顶角联结 (vertex-linked)、棱边联结 (edge-shared) 和共面联结 (face-shared)。但从晶体结晶过程考虑还应遵守一些原则：首先，应满足晶体结构的对称性；其次，应满足结晶单元相互连接时成键数量多、结构稳定。以共价键为主的 TiC 晶体中，六配位的八面体生长基元间联结的稳定性与 sp³d² 杂化轨道有关，使得棱边联结方式稳定性最好。

按配位多面体生长基元理论模型，六配位的 TiC₆ 八面体生长基元以棱边联结方式堆积过程中，有 4 个棱边同时联结的堆积方式是最稳定的，从结构上也容易保证平衡。当生长基元以棱边联接方式联结时，在 {001} 面上存在四面锥形台阶 (凹坑)，如图 3a 所示，四面锥形台阶正好可容纳 TiC₆ 基元的一半，TiC₆ 基元的 4 个棱边同时联结，且联结一个 TiC₆ 基元后形成新的台阶，因此 {100} 面的生长类似于 Jackson 的粗糙界面模型中粗糙界面的连续生长，其生长速度快，不易显露。这时 {111} 面上 TiC₆ 基元共面联结 (见图 3b)，且不存在台阶，其生长过程类似二维形核，因此，{111} 的生长速度慢，容易显露。刘林等 [9] 对 Ni 基高温合金中八面体状 TiC 晶体进行离子溅射发现了 {111} 面的台阶结构，说明 TiC 的

{111} 面是层状生长机制长大的。由以上分析可见，钛合金中 TiC 的理想形态应为以 {111} 面为显露面的八面体结构，八面体状 TiC 的形成过程如图 4 所示。图 4a 为单个 TiC₆ 基元，基元间通过棱边连接方式连接形成不同聚合度的生长基元集团 (见图 4b, c, d)，最终形成八面体状 TiC (见图 4e)。

可见，钛合金中 TiC 的初始形态应为以 {111} 面为显露面的八面体；在不考虑传热传质过程的影响时，TiC 的理想形态同样应为以 {111} 面为显露面的八面体结构。

2.3 棱面枝晶状 TiC 晶体的形成机制

实际铸造合金的凝固过程均为非平衡凝固过程，晶体

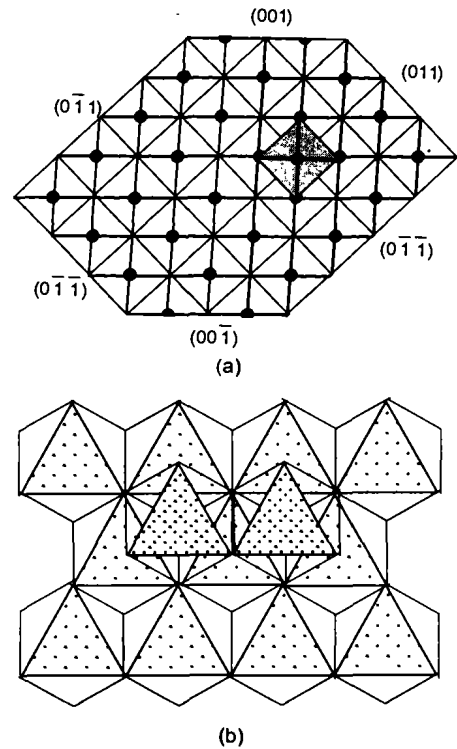


图 3 TiC₆ 生长基元进入晶体各面族结构示意图

Fig.3 Schematic for TiC₆ growth unit entering various planes
(a) TiC₆ entering {100} planes and linking with edges (b) TiC₆ entering {111} planes and linking with faces

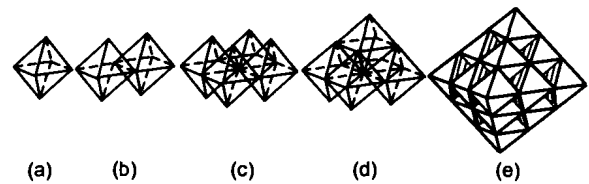


图 4 TiC₆ 生长基元棱边联结形成八面体状 TiC 过程示意图
Fig.4 Forming course of octahedral TiC with mode of edges linking of TiC₆ growth units
(a) TiC₆ growth unit (b, c, d) growth unit group with different aggregation intensity (e) octahedral TiC

的最终形态除受到晶体结构的影响外,还会受到生长动力学过程及溶质传输过程的影响. TiC 晶胚生长时 Ti, Al 等原子从晶体表面往熔体中扩散,而熔体中存在的 TiC₆ 基元则向界面扩散和堆积. TiC 多面体晶体周围溶质(或 TiC₆ 生长基元)浓度呈球形梯度分布,随着离开界面距离的增加,溶质(生长基元)的浓度增加^[14]. TiC 晶体顶角处溶质 C(或 TiC₆)的过饱和度将大于界面中心,造成晶体各部位溶质过饱和度和浓度梯度的不均匀,过饱和度和较大的顶角生长速度增大,晶体形态容易失稳,生长成棱面枝晶状 TiC. 其生长过程可用图 5 所示的生长模型来表示. TiC 为 fcc 结构,晶胚的初始形态为八面体状(见图 5a),6 个顶角的方向为 <100>,正好与 fcc 结构晶体的生长特征方向一致. 在 <100> 方向上配位多面体间棱边联结,稳定性好,因此晶体形态首先在 TiC 晶胚 <100> 方向的顶角上失稳(见图 5b);顶角部位进入过冷度和溶质浓度更大的熔体中,相变驱动力增大,生长速率进一步增大,生长出二次枝晶臂(见图 5c 和 d),冷却速度很慢时(过冷度小),表面自由能对晶体形态的影响较为显著,生长过程中晶体表面始终保持小面界面的生长特征,结果生长成棱面枝晶(见图 5e). 棱面枝晶的形成过程中,生长基元不再是单一的 TiC₆,而是由它们相互联结而成的更高维度和尺寸的生长基元. 这些大尺寸和高维度的生长基元,往 {100} 面族堆积,生长出二次枝晶臂的形式如图 6 所示.

图 7 及 4b 为定向凝固试样中的棱面枝晶状 TiC. 由于生长条件的不同,棱面枝晶状 TiC 的形态是多种多

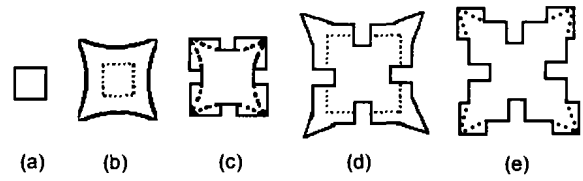


图 5 棱面枝晶状 TiC 的形成过程示意图

Fig.5 Illustration for forming course of prism dendrite TiC

(a) octahedral TiC (b, c) firstly instable at corners (d) occurrence of secondary dendrite arms (e) prism dendrite

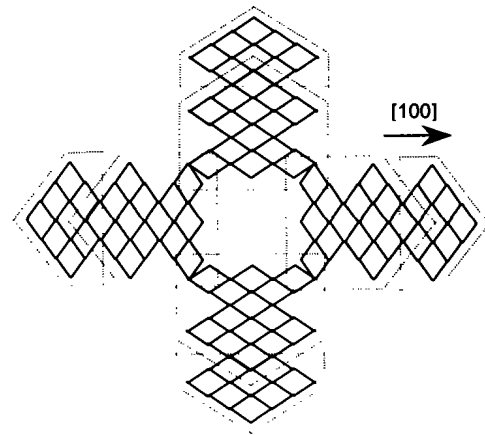


图 6 生长基元联结成棱面枝晶示意图

Fig.6 Symbolic representation of prism dendrite formed by linking of growth units in Ti alloy



图 7 Ti-17Al-2C 合金定向凝固试样中棱面枝晶状初生 TiC

Fig.7 Primary TiC with prism dendrite in directionally solidified Ti-6Al-2C alloy

(a) morphology of parallel prism dendrite in interface front (b, c, d) prism dendrite having different morphologies



图 8 Ti-17Al-2C 合金中光滑枝晶状 TiC
Fig.8 Smooth dendrite TiC in Ti-6Al-2C alloy

样。图 7a 为定向凝固过程液界面形态，可见 TiC 枝晶平行排列并定向生长。由图 7c 和 4b 可看出棱面枝晶生长时，枝晶前端仍保持着四面锥形态。多数情况下棱面枝晶端部呈现多面体（见图 7b 和 d），图 7b 中可看出同一个枝晶中同时存在棱面界面特征和非棱面界面特征，这也表明 TiC 生长过程中界面性质属于棱面和非棱面之间的过渡界面，外界条件发生变化时界面性质也发生变化。从 TiC_6 生长基元堆积过程的分析中已知， TiC 晶体生长时不同晶面族的结构并不相同，最终是否呈现棱面特征，主要与生长速度慢的晶面（如 $\{111\}$ 面）的表面上是否存在晶体缺陷有关。如在生长过程中 $\{111\}$ 面上存在大量晶体缺陷，则 $\{111\}$ 面的生长方式转变成缺陷生长，生长速度加快，不再保持平面形态，晶体形态也从棱面枝晶转变成光滑枝晶，如图 8 所示。文献 [15] 的研究也表明钛合金中 TiC 生长确实存在螺旋位错生长方式。

3 结论

(1) Ti-17Al-2C 合金中 TiC 晶体的配位多面体生长基元为 Ti-C_6 。

(2) 生长基元进入 $\{100\}$ 面时为 4 个棱边同时联结，生长速率最快，不易显露；而进入 $\{111\}$ 面时为共面联

结，生长速率最慢，容易显露。因此， TiC 晶体的理想形态为以 $\{111\}$ 面为显露面的八面体。

(3) TiC 晶胚在熔体中生长时，受传热传质过程的影响，6 个顶角所处的 $\{100\}$ 方向生长速率加快，形态失稳，从 $\{100\}$ 方向顶角部位生长出二次枝晶臂，最终形成棱面枝晶状 TiC 。如枝晶形成时低生长速度的晶面上形成大量的晶体缺陷，则它们的生长速度加快，棱面消失，成为光滑枝晶。

参考文献

- [1] Luo G Z. *Rare Met Mater Eng*, 1997; 26(2): 1
(罗国珍. 稀有金属材料与工程, 1997; 26(2): 1)
- [2] Ranganath S. *J Mater Sci*, 1997; 32: 1
- [3] Zhang E L, Jin Y X, Zeng S Y, Zhu Z J. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000; 10(6): 764
- [4] Zhong W Z, Hua S K. *Geometry of Crystal Growth*. Beijing: Science Press, 1999: 205
(仲维卓, 华素坤. 晶体生长形学. 北京: 科学出版社, 1999: 205)
- [5] Sekerka F. *Growth an Introduction*. North Holland, Amsterdam, 1973: 403
- [6] Frank F C. *Growth and Perfection of Crystals*. John Wiley, New York, 1958: 393
- [7] Jackson K A. *J Crystal Growth*, 1969; (5): 13
- [8] Temkin D E. *Crystallization Process*. Consultants Bureau, 1966: 15
- [9] Hartman P, Erdoc W G. *Acta Cryst*, 1955; (8): 49
- [10] Zhong W Z, Liu G Z. *Sci China B*, 1994; 24: 394
- [11] Edit Committee of Rare Metals Handbooks. *Handbook of Rare Metals (Vol.1)*. 1992: 56
(稀有金属手册编辑委员会. 稀有金属手册 (上册). 1992: 56)
- [12] Xie Y C, Shao M C. *Structure Chemistry (Vol.1)*. Beijing: High Education Press, 1979: 80
(谢有畅, 邵美成. 结构化学 (上册). 北京: 高等教育出版社, 1979: 80)
- [13] Yin Y J. *Handbook of College Chemistry*. Ji'nan: Shandong Science and Technology Press, 1985: 995
(印永嘉. 大学化学手册. 济南: 山东科学技术出版社, 1985: 995)
- [14] Liu L. *PhD Dissertation*, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 1988
(刘林. 西北工业大学博士学位论文, 西安, 1988)
- [15] Jin Y X, Zhang E L, Zeng S Y, Zhu Z J. *Foundry*, 2001; 50(2): 15
(金云学, 张二林, 曾松岩, 朱兆军. 铸造, 2001; 50(2): 15)