

文章编号: 1000-324X(2004)06-1249-06

钛合金中 TiC 晶体的配位多面体生长基元与生长习性

金云学^{1,2}, 李庆芬²

(1. 江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003; 2. 哈尔滨工程大学机电学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 铸造钛合金中存在八面体、棱面枝晶及光滑树枝晶等不同形态的 TiC。本文结合定向凝固试样组织, 用配位多面体理论分析了钛合金中 TiC 的生长基元及生长习性。认为 TiC 的配位多面体生长基元为六配位的 TiC_6 , TiC_6 生长基元堆积时, $\{100\}$ 面族和 $\{111\}$ 面族上的生长速率不同, 容易形成以 $\{111\}$ 面为显露面的八面体状 TiC 晶胚。TiC 晶胚在熔体中生长时, 在生长速率最快的 $\langle 100 \rangle$ 方向上生长出二次枝晶臂, 并在生长过程中始终保持小面界面生长特征, 最终形成棱面枝晶状 TiC。如 TiC 晶体生长时生长速率慢的面族上形成大量的螺旋位错等缺陷, 则棱面消失, 形成树枝晶 TiC。

关键词: 钛合金; TiC 生长基元; 生长习性

中图分类号: O 731 **文献标识码:** A

1 引言

自生颗粒增强钛基复合材料, 具有高的比强度、比刚度及耐高温性能, 材料性能无各向异性等优点, 在航空航天领域有着广阔的应用前景, 因此近年来已成为钛基复合材料的研究热点^[1,2]。自生 TiC 颗粒增强钛基复合材料中的 TiC 晶体的形态和尺寸会直接影响复合材料的性能, 但目前对复合材料性能的研究较多, 对合金组织, 尤其是 TiC 形态的研究很少。因此有必要研究 TiC 晶体的生长习性、形态、尺寸及其影响因素, 以便对材料中的 TiC 形态进行控制, 得到高性能的复合材料。

合金的凝固及组织形成过程的研究中, 常用来解释晶体生长的理论有: 考塞尔 (W.Kossel) 提出的完整光滑面理论模型、非完整光滑面理论模型 (也称 BCF 理论模型)、杰克逊 (Jackson) 提出的粗糙界面理论模型、Temkin 等推出的扩散界面模型, 周期性键链理论 (PBC 理论) 等, 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加以圆满解释。为解释晶体的宏观形貌和生长过程及同一种晶体在不同的生长物理化学条件下其结构形态千变万化的现象, 仲维卓教授 90 年代提出了负离子配位多面体生长基元理论模型^[3,4]。该理论不仅从晶体学、晶体化学角度考虑了键合情况, 同时考虑了晶体生长环境的物理化学条件 (动力学条件), 能够解释多数晶体的生长形态及各面族的显露情况。但该理论目前主要用于解释具有小面界面特征晶体的生长上, 对铸造合金凝固过程中形成的晶体组织的研究上应用很少。本文尝试采用配位多面体生长基元理论模型, 对铸

收稿日期: 2003-11-05, 收到修改稿日期: 2003-12-11

基金项目: 2003 黑龙江省高等院校骨干教师创新能力资助计划项目

作者简介: 金云学 (1964-), 男, 博士, 教授。E-mail: jinyunxue1964@sohu.com

造合金中 TiC 晶体的形态及生长习性进行了分析.

2 实验方法

实验所用合金成分为 Ti-6Al-2C. 实验时选用海绵钛、纯铝 (99.99%) 和用 SHS 方法制备的 TiC/Al 预制块为原材料. 在感应凝壳炉溶炼 3kg 的合金锭, 用电火花线切割机, 加工 $\phi 8\text{mm} \times 100\text{mm}$ 试样, 在中科院生产的定向凝固试验仪上进行定向凝固实验, 凝固速度为 15mm/h , 界面上温度梯度约为 $100 \sim 150^\circ\text{C}/\text{mm}$, 凝固过程中试样整体淬入到镓铟合金中, 分别观察生长区和淬火区的组织. 试样沿轴向切割, 经磨、抛光后, 用氢氟酸: 硝酸: 水 = 1:3:21 溶液, 长时间腐蚀, 使 TiC 完全显露出. X 射线衍射分析是在 RIK AGUD/MAX-RB 衍射仪上进行, 采用铜靶, 电压为 40kV, 组织观察及能谱分析是在 JEOL, JSM-5600LV 型扫描电子显微镜上进行. 合金成分选择 Ti-3Al-2.0C 和 Ti-6Al-2.0C.

3 实验结果

图 1 为 Ti-6Al-2C 合金定向凝固试样观察到的三种不同形态的 TiC, 其中图 1(a) 为固液两相区的快淬组织中观察到的八面体状 TiC 晶体; 图 1(b), (c) 为具有小面特征的棱面枝晶状 TiC; 图 1(d) 为光滑枝晶状 TiC.

在镍基高温合金中也存在八面体状 TiC^[5], 从晶体化学的角度分析, 当不考虑传热传质的影响时, FCC 结构的 TiC 晶体易形成八面体状. 结合高温合金中 TiC 平衡形态的研究结果^[5], 认为图 1(a) 所示为钛合金中 TiC 的平衡形态.

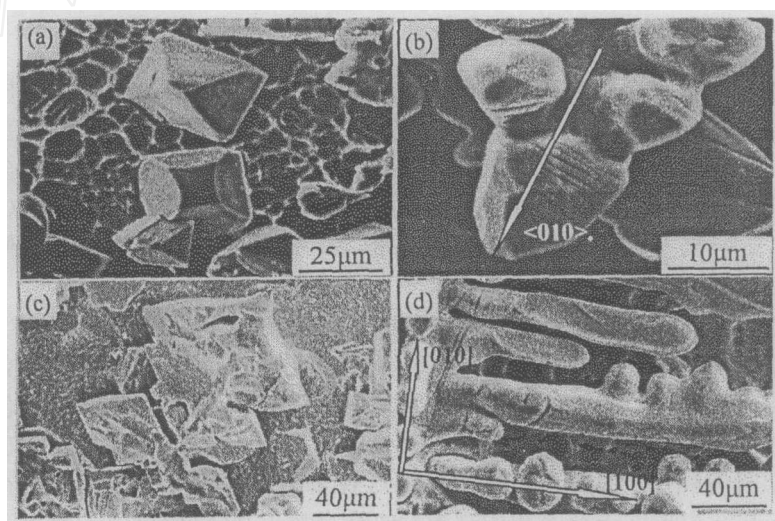


图 1 Ti-6Al-2C 合金定向凝固试样中 TiC 形态

Fig. 1 Morphologies of TiC in directionally solidified samples of Ti-6Al-2C alloy

(a) Octahedral TiC; (b) and (c) Facet dendritic TiC; (d) Normal dendritic TiC

棱面枝晶状 TiC 则易出现在 Ti-C 合金或含铝量较少的 Ti-Al-C 合金中, 认为凝固过程中的传热和传质特征, 促使八面体状 TiC 晶胚分枝, 但分枝后仍保留小面界面生长特征而形成的, 光滑枝晶状 TiC 则正常非平衡结晶时的传热、传质引起的. 其形成机制比较容易理解, 因此下面主要分析, 八面体状和棱面枝晶状 TiC 的生长习性.

4 结果讨论

4.1 钛合金中 TiC 的生长基元

4.1.1 TiC 晶体结构

TiC 晶体为立方晶系, 空间点阵为 NaCl 构型. Ti 原子处于面心立方晶胞顶点和面心位置, C 原子填充于全部的八面体间隙位置中, 也就处于晶胞的各个棱的中心点和体心位置, 如图 2 所示.

4.1.2 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, 易产生 d 轨道能级分裂, d 轨道分裂成 2 个能级^[6]. 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^[6], 这 6 个 sp^3d^2 杂化轨道的方向在空间上是对称分布的, 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^[6]. 这样过渡元素 Ti 与 C 原子形成 6 配位的 TiC_6 八面体, Ti 位于中心, C 位于八面体顶点. 由于杂化轨道易形成共价键, TiC 中 Ti-C 间主要靠共价键连接. TiC 的成键特性也可通过电负性大小来分析, Ti 与 C 电负性差为 1.03^[7], 由混合物中离子键成分与电负性差的关系^[3]可知 TiC 中离子键成分只占 25% 左右, 主要靠共价键结合.

非晶态结构的研究表明, 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 TiC_6 八面体状生长基元, 很难用实验手段直接检测出其存在. 对一些无机类化合物的测定结果表明熔体中存在八面体生长基元. Andonov 用小角度衍射方法 (SAXS) 研究了 $LiNbO_3$ 的熔体结构, 测定了 1513~1673K 温度范围内, 熔体结构的变化, 结果表明, 熔体中存在着 $Nb-O_6$ 八面体, Li 存在于 $Nb-O_6$ 八面体之间, 它直接联着两个八面体, 随温度的降低, 熔体的粘度增大, $Nb-O_6$ 八面体相互联结成 $2 \times 2 \times 1 \sim 3 \times 2 \times 1$ 维度的结构基元. 结合以上分析, 可以推测钛合金熔体中也会存在由 Ti-C 强键构成的 TiC_6 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.

4.2 八面体状 TiC 晶体的形成机制

如上所述 TiC 晶体的配位多面体生长基元为 TiC_6 八面体, 从几何角度看, 八面体基元间联结方式有三种, 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; 其次应满足结构的稳定性, 结晶单元相互连接时成键数多, 结构稳定^[3].

TiC_6 八面体生长基元间共面连接时两个八面体相对位置改变, 使顶角的碳原子之间的距离不一致, 不能满足结构对称性要求. TiC 晶体中以共价键为主, 因此六配位的八面体生长基元间联结的稳定性与 sp^3d^2 杂化轨道有关, 以棱联结时稳定性最好^[3].

六配位的八面体生长基元以棱边联结方式堆积过程中, 有四个棱边同时联结的堆积方式应是最稳定的, 从结构上也容易保证平衡. 当生长基元以棱边联接变方式联结时, 在 [001] 面上存在自然的四面锥形台阶 (凹坑), 如图 3(a) 所示, 四面锥形台阶正好可容纳 TiC_6 基元

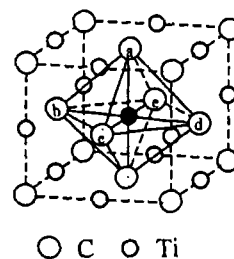


图 2 TiC 晶体结构

Fig. 2 Structure of TiC crystal

的一半, TiC_6 基元的四个棱边同时联结, 且联结一个 TiC_6 基元后形成新的台阶, 有利于后续生长基元的叠合, 能够连续生长, 表现出较快的生长速度, 使得 $[001]$ 易于消失, 不易显露. 这时 $\{111\}$ 面上 TiC_6 基元共面联结, 且不存在台阶, 八面体生长基元进入 $\{111\}$ 面的生长机制如图 3(b) 所示, 其生长过程类似二维形核, 当一个 (或几个) TiC_6 基元连接在 $\{111\}$ 面时, 相当于产生一个台阶, 其余八面体靠此台阶进入 $\{111\}$ 面, 因此, $\{111\}$ 面的生长速度慢, 容易显露. 由上可知, TiC 的理想形态应为以 $\{111\}$ 面为显露面的八面体结构, 如图 3 所示. 与图 1 所示实验结果一致. 刘林^[5] 等对 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.

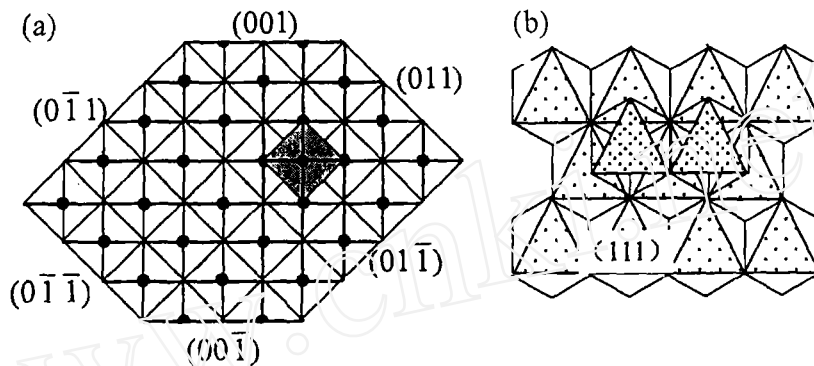


图 3 TiC_6 生长基元堆积方式示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the stacking process of TiC_6 elements

(a) Stacking on family $\{001\}$; (b) Stacking on family $\{111\}$

4.3 TiC 棱面枝晶的形成机制

实际铸造合金的凝固过程均为非平衡凝固过程, 因此晶体的最终形态除晶体结构的影响外, 还会受到生长动力学过程及溶质传输过程的影响. TiC 晶胚在熔体中生长时存在两种传输过程, 即质量和热量的传输过程. TiC 晶胚生长时 C、Al 等原子从晶体往熔体扩散, 而熔体中存在的 TiC_6 基元则向界面迁移和堆积, 且这种生长基元的迁移和堆积是三维的. 依据实验条件做如下假设: a). 熔体中析出的 TiC 晶体为球体; b). 溶质的传输是 TiC 晶体生长的控制环节, 并不考虑热对流对传质的影响; c). 溶质或生长基元在空间三维方向上扩散或迁移能力相同; 则

对半径为 R_0 的球状晶胚, 在准稳态近似中, 溶质扩散场应满足拉普拉斯方程;

$$\nabla^2 C(r) = 0 \quad (1)$$

边界条件为;

$$C(r)_{r=\infty} = C_0 \quad C(r)_{r=R_0} = C_e$$

方程的解为;

$$C(r) = C_0 + (C_e - C_0) \frac{R_0}{r} \quad (2)$$

可见 TiC 多面体晶体周围溶质浓度 (TiC_6 生长基元) 呈球形梯度分布, 随着离开界面距离的增大, 溶质 (生长基元) 的浓度增加. 由于实际 TiC 晶胚为多面体, 顶角和棱边处 C (或 TiC_6) 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 4 所示的生长模型来表示. TiC 为 FCC 结构, 晶胚形成初期, 形成八面体状 TiC 晶体 (图 4(a)), 六个顶角的方向为 $\langle 100 \rangle$, 正好与 FCC 结构晶体的生长特征方向一致, 且在

$\langle 100 \rangle$ 方向上, 配位多面体生长基元堆积时, 配位多面体的四个棱同时联结, 稳定性最好, 因此晶体形态首先在 TiC 晶胚 $\langle 100 \rangle$ 方向的顶角上失稳 (图 4(b)); 顶角形态失稳的结果, 顶角部位进入过冷度和溶质浓度更大的熔体中, 生长驱动力增大, 生长速率进一步增大, 生长出二次枝晶臂 (图 4(c),(d)), 二次枝晶臂形成后的生长过程中始终能保持 $\{100\}$ 面在 $\langle 100 \rangle$ 方向上的快速生长, 结果形成 $\langle 100 \rangle$ 方向投影呈 4 次对称分布的等轴状枝晶 (图 4(e)). 实际上枝晶的形成过程中, 生长基元不再是单一的 TiC_6 , 同时存在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.

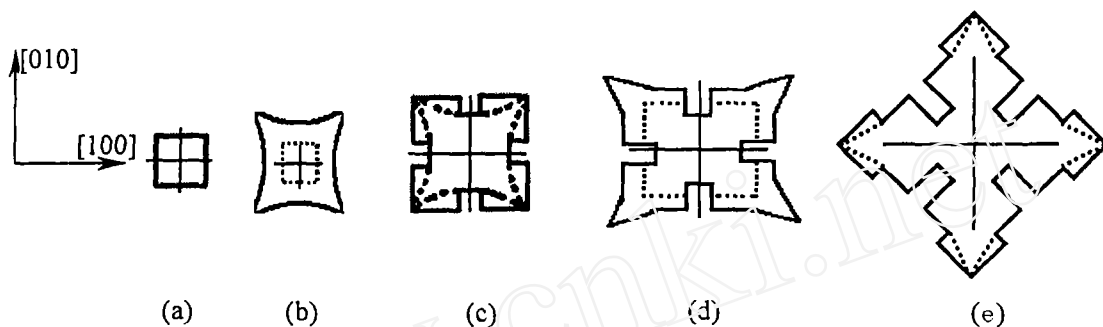


图 4 棱面枝晶状 TiC 的形成过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the formation of facet dendritic TiC

(a) Octahedron TiC; (b) and (c) Become unstable at the vertex angle parts first; (d) Quadratic dendrite appears; (e) Facet dendrite

4.4 枝晶状 TiC 的形成

从八面体状 TiC 晶胚, 生长出二次枝晶臂时, 如 $\{111\}$ 面上无晶体缺陷, 且界面前沿保持较小的过冷度, 始终保持二维生核的平面生长方式, 则形成棱面枝晶 (图 1(b),(c)).

如果熔体中的热过冷或溶质再分配引起的成分过冷较大, 则使熔体中存在大量多维的或大尺寸的配位多面体生长基元集团, 这些生长基元集团在界面上的堆积, 破坏原有的生长方式, 使得各晶面生长速度的各向异性逐步消失, $\{111\}$ 的生长速度加快, 生长界面不再保持平面形态, 晶体形态也从棱面枝晶转变成光滑枝晶 (图 1(d), 图 5). 实际上, TiC 晶体生长时表面存在很多缺陷^[7], 可能存在缺陷生长机制 (如位错生长机制) 也在起作用^[7]. TiC 晶体界面前沿的溶质浓度, 影响界面上晶体的生长方式, 从实验结果看, 并不是所有成分的合金均形成棱面枝晶, 对非定向凝固的合金而言, 合金中含 Al 量低于 3%Al 时易形成棱面枝晶, 含有 6% 或更多含铝量时不存在棱面枝晶, 几乎所有 TiC 枝晶, 均成为光滑枝晶. 从而可知 TiC 的生长方式及最终形态, 又依赖于熔体中的溶质浓度, 实际上溶质浓度的影响可归结在成分过冷的大小上. 对于 TiC 的生长界面从小界面生长转变成非小界面生长的机制有待于进一步的研究.

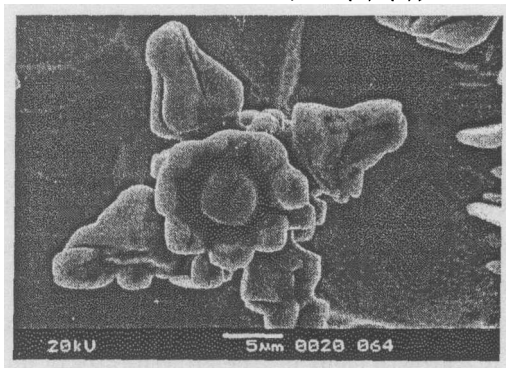


图 5 光滑枝晶状 TiC

Fig. 5 Smooth dendrite TiC

5 结论

1. 钛合金凝固过程中, TiC 晶体成核长大的配位多面体生长基元为 TiC_6 . 当不考虑传热和传质过程对晶体形态的影响时, 配位多面体生长基元以棱边联结的方式堆积. 生长基元的堆积过程中, 在 $\{100\}$ 面族上四个棱同时联结, 生长速率最快, 不易显露, 而 $\{111\}$ 面族以面联结, 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.

2. 八面体状 TiC 晶胚在熔体中, 受传热和传质的影响, 使六个顶角所处的 $\{100\}$ 方向生长速率最快, 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 .

3. 如熔体中 TiC 晶体的析出驱动力足够大时, 各方向上的生长速度趋于一致, 最终形成光滑枝晶.

参考文献

- [1] 张二林, 金云学, 曾松岩, 等. 材料研究学报, 2000, 14 (5): 524-529.
- [2] 罗国珍. 稀有金属材料与工程, 1997, 26 (2): 1-7.
- [3] 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学, 科学出版社, 1999. 197-260.
- [4] 李文军, 等 (LI Wen-Jun, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, 27 (2): 164-170.
- [5] 刘林. 西北工业大学博士学位论文. 西安. 1985.
- [6] 谢有畅, 邵美成便. 结构化学 (上册). 高等教育出版社, 1979. 80-138.
- [7] 金云学, 张二林, 曾松岩, 等. 有色金属学报, 2001, 11 (5): 871-874.

Growth Elements and Growth Habit of Coordination Polyhedrons of TiC Crystal in Titanium Alloy

JIN Yun-Xue^{1,2}, LI Qing-Fen²

(1. School of Material Science & Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China; 2. Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The shape of TiC can be octahedral, facet or/and non-facet dendrite in as-cast Titanium alloys. The growth element and growth habit of TiC_6 in titanium alloys were analyzed with the theory of coordination polyhedron through directionally solidified samples. The results indicate that the growth elements of TiC are TiC_6 with six coordinations. During the stacking of TiC_6 growth element, the growth rates of families $\{100\}$ and $\{111\}$ are different, which may easily result in potential nuclei of octahedral TiC surrounded by $\{111\}$. During the growing of TiC in the melt, the undercooling and composition at different part of the crystal's surface vary significantly. Some quadratic dendrites may appear in the direction of $\langle 100 \rangle$ and are characterized by facet growth resulting in facet dendritic TiC finally. If a large amount of defects such as screw dislocation are formed on the slowly growing surface of TiC during the growth, the facet will disappear and non-facet dendritic TiC will form.

Key words titanium alloy; TiC ; growth element; growth habit