

# 碳含量对 Ti-11Al 合金的铸态 微观组织的影响

Effect of Carbon Content on Microstructure of  
As-Cast Ti-11Al Alloy

魏尊杰, 王宏伟, 张二林, 曾松岩

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

WEI Zun-jie, WANG Hong-wei, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan

(School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**摘要:** 采用反应自生法制备颗粒增强不同含 C 量的 Ti-11Al 合金基复合材料。利用 X 射线衍射、OM 和 SEM 研究复合材料的微观组织, 结果表明: 当合金中的 C 含量增加到一定程度后, 合金的基体由  $\alpha + \alpha_2$  两相变为单相  $\alpha_2$  基体; 颗粒相由单一的 TiC 变为  $\text{Ti}_3\text{AlC}$  和 TiC 两相; 颗粒形貌由短板条状向不发达树枝晶和等轴晶状发展。结合相图分析了组织变化的原因。

**关键词:** 反应自生;  $\alpha + \alpha_2$  合金基复合材料;  $\text{Ti}_3\text{AlC}$ ; TiC; 微观组织

中图分类号: TG146.2; TG113.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 07-0011-04

**Abstract:** Particulate reinforced Ti-11Al matrix composites with different C content were fabricated by using a reaction synthesis method. Microstructures of the composite were investigated by XRD, OM and SEM. The results indicate that the matrix of alloy is transformed to single  $\alpha_2$  phase from  $\alpha + \alpha_2$  two phases, and reinforcements become  $\text{Ti}_3\text{AlC}$  and TiC two phases from single TiC phase as C content increasing to a critical value. Also with the increasing of C content, the morphology of reinforcements are changed from short lath-shape to undeveloped dendrite and equiaxed dendrite. In the meantime, the main reasons of microstructure transformation were analyzed in the light of phase diagrams.

**Key words:** reaction synthesis;  $\alpha + \alpha_2$  alloy matrix composites;  $\text{Ti}_3\text{AlC}$ ; TiC; microstructure

钛合金由于比强度高和良好的高温性能等特点而在许多领域, 特别是航空航天工业中得到应用。通过在近  $\alpha$ -Ti 中形成有限的  $\alpha_2$  相可以进一步增加合金的强度<sup>[1]</sup>, 而增强体的加入又可以进一步提高合金的弹性模量和比强度。钛合金中反应自生的增强体具有尺寸细小、与界面结合好和化学稳定性好等特点<sup>[2-6]</sup>。对于颗粒增强钛合金复合材料, 最近的研究常使用 TiC 颗粒增强体, 因为 TiC 与钛和钛合金热力学匹配<sup>[7-9]</sup>。本工作采用反应自生法制备  $\alpha + \alpha_2$  钛合金基颗粒增强复合材料, 研究合金的基体组织、增强体的相组成和形貌变化。

## 1 实验方法

实验用钛粉、铝粉和碳黑的颗粒平均尺寸分别为  $45\mu\text{m}$ ,  $30\mu\text{m}$ ,  $0.05\mu\text{m}$ ; 纯度分别为 99.2%, 99.6%

和 99.8%。将其按一定的化学计量比干混 24h, 冷压成致密度为 50% ~ 60% 的预制块, 然后利用自蔓延合成法 (SHS) 制备成 Al/TiC 合金。将 Al/TiC 合金与海绵钛在真空水冷铜坩埚内用非自耗钨极熔化, 采用电磁场搅拌。为保证化学成分均匀, 每个试样经过三次翻转重熔, 每个锭重 50g。相组成分析在 RIGAKU D/MAX-RB X 射线衍射仪上进行, 利用 Cu 靶, 电压 20kV。组织观察在 BHM2-UMA 型金相显微镜和 S-570 型扫描电子显微镜上进行。表 1 是试样的化学分析成分。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 合金的微观组织

#### 2.1.1 Ti-11Al-0.5, 1.0C 合金的微观组织

对 Ti-11Al-0.5C 合金和 Ti-11Al-1.0C 合金经

XRD 衍射分析可知, 合金的基体由  $\alpha$ -Ti 和  $\text{Ti}_{13}\text{Al}$  两相组成, 增强相为 TiC。图 1 为 Ti-11Al-0.5C 合金的 X 射线衍射图谱。

图 2 是 Ti-11Al-0.5C 合金的微观组织。可见其

表 1 试样的化学分析成分/wt% (at%)  
Table 1 Chemical composition of the samples by  
chemical analysis /wt% (at%)

试样	名义成分	Al	C	O	Ti
1	Ti-11Al-0.5C	10.64 (17.2)	0.48 (1.7)	0.32	其余
2	Ti-11Al-1.0C	10.52 (16.8)	0.95 (3.4)	0.31	其余
3	Ti-11Al-1.5C	10.76 (17.0)	1.46 (5.2)	0.33	其余

基体由片层相间的  $\alpha$  和  $\alpha_2$  两相组成 (图 2a)。图 2b 的光学照片和图 2c 的扫描照片则显示 TiC 颗粒的形貌为短板条状, 平均长度  $10\mu\text{m}$ , 厚度  $3\mu\text{m}$ , 且沿晶界分布。

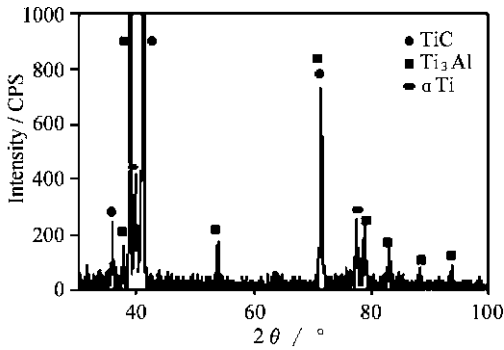


图 1 Ti-11Al-0.5C 合金的 XRD 衍射图  
Fig. 1 XRD pattern of Ti-11Al-0.5C alloy

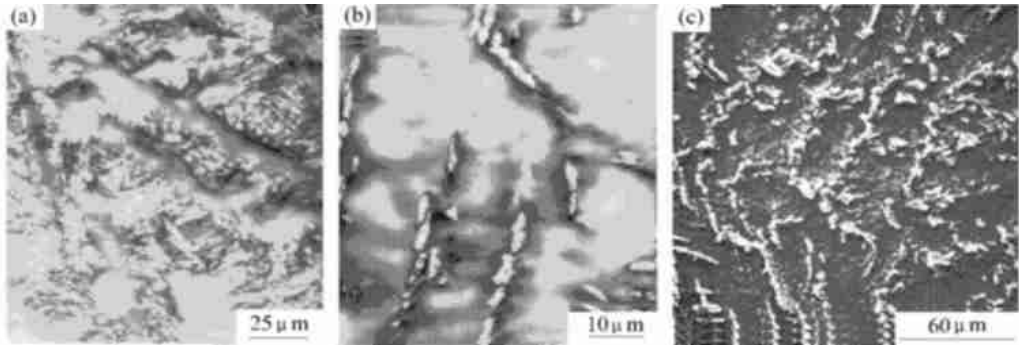


图 2 Ti-11Al-0.5C 合金的微观组织 (a) 片层相间的  $\alpha$  和  $\alpha_2$  基体; (b) 短板条状 TiC; (c) 沿晶界分布的 TiC  
Fig. 2 Microstructure of Ti-11Al-0.5C alloy  
(a) lamellar  $\alpha + \alpha_2$  matrix; (b) short lath-shape TiC; (c) TiC at grain boundary

Ti-11Al-1.0C 合金的微观组织如图 3 所示。从图 3a 可以看出先共析相  $\alpha_2$  与共析组织相间分布, 增强体 TiC 颗粒的出现并未使共析组织取向各异。由图 3b 可见, 在先共析  $\alpha$  相中有 TiC 颗粒, 同时共析组织中也有 TiC 颗粒, 且 TiC 颗粒一组组地分布在共析组织

中。由图 3c 可以看出, 与 Ti-11Al-0.5C 合金的微观组织相比, Ti-11Al-1.0C 合金的颗粒整体分布较为均匀, 尺寸大小也比较一致, TiC 颗粒为短板条状和近球状, 其平均尺寸约为  $9\mu\text{m}$ 。

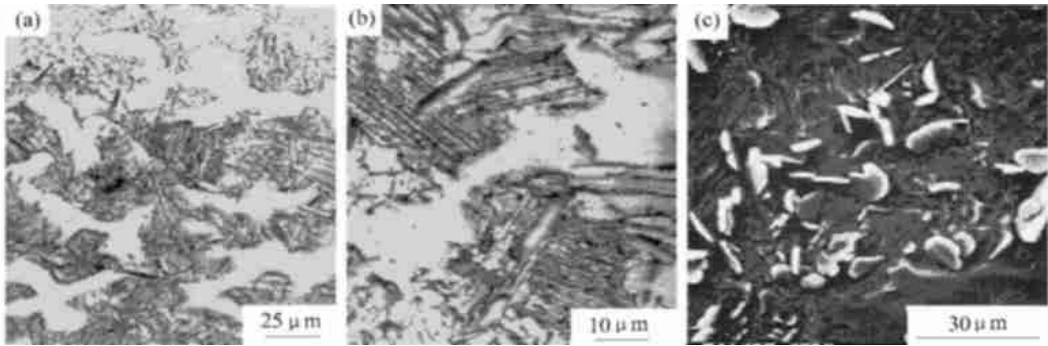


图 3 Ti-11Al-1.0C 合金的微观组织 (a) 片层相间的  $\alpha$  和  $\alpha_2$  基体  
(b) 先共析  $\alpha_2$  相和共析组织中的 TiC; (c) 短板条状和近球状的 TiC  
Fig. 3 Microstructure of Ti-11Al-1.0C alloy (a) lamellar  $\alpha + \alpha_2$  matrix;  
(b) TiC in primary eutectoid and eutectoid structure; (c) short lath-shape and near spherical TiC

根据 Ti-Al-C 三元合金相图富 Ti 侧液相面投影图<sup>[10]</sup>和富 Ti 侧等温截面图<sup>[10]</sup>, 在 1523K 时, 这两种合金处于  $\beta$ -Ti 和 TiC 组成的相区内; 1323K 的等温截面图表明在此温度下, Ti-11Al-0.5C 合金和 Ti-11Al-1.0C 合金位于  $\alpha$ -Ti 单相区; 而在 1023K 时, 合金位于  $\alpha$ -Ti +  $\alpha_2$  + TiC 三相区。由此可以推测 Ti-11Al-0.5C 合金在凝固过程中发生如下反应。

首先从液相中生长出 TiC 初生晶, 随着 TiC 不断析出, 其液相成分点逐渐向二元共晶线移动。当与二元共晶线相交时发生二元共晶反应  $L \rightarrow \beta + \text{TiC}$  (二元共晶),  $\beta$  依附在初生晶 TiC 上形核与 TiC 共晶长大, 领先相 TiC 再通过搭桥依附在  $\beta$  相上生成共晶组织。温度继续下降, TiC 中的 C 原子向  $\beta$  相中扩散,  $\beta$  相中 Al 原子向外扩散, 即发生包析反应  $\beta + \text{TiC} \rightarrow \alpha$ , 若是时间足够长, 则可以得到固溶非常充分的等轴状  $\alpha$  固溶体。随着温度的继续下降, 发生共析反应  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \text{TiC}$ 。由于 TiC 在晶界处析出的自由能最低, 因此从过饱和固溶体  $\alpha$ -Ti 中析出的 TiC 易在晶界处形核与长大, 使 TiC 在晶界上析出, 并且析出的 TiC 颗粒细小; 同时在晶粒内  $\alpha_2$  与  $\alpha$  交替生长形成层片状共析组织基体。在合金的凝固过程中, 初生 TiC 的凝固界面前沿会产生 Al 原子的富集, 当富集到一定程度时, 将阻碍 TiC 枝晶的生长, Al 含量越高, Al 在界面前沿的富集就越严重, 对 TiC 枝晶生长的阻碍作用也更为强烈。因此大部分液相形成共晶组织, 随后包析反应大约在 1323K 发生, 此时 Ti 的扩散系数已经小于 Al 和 C 的扩散系数。因此, 此后的相变及颗粒的生长速度取决于 C 的扩散速度, 由于该成分下的初生晶 TiC 非常少, 大多数的 TiC 形成共晶 TiC, 当发生  $\beta + \text{TiC} \rightarrow \alpha$  包析反应时可以充分转换, 最后得到的 TiC 都是由  $\alpha + \text{TiC} \rightarrow \alpha$  形成的, 且分布于晶界。

而对于 Ti-11Al-1.0C 合金, 随着温度的降低, 在 1323K 时该成分只有  $\alpha$  相存在, 即发生了包析反应:  $\beta + \text{TiC} \rightarrow \alpha$ , 此反应形成的过饱和  $\alpha$  固溶体随后析出  $\alpha_2$ ,  $\alpha_2$  在晶界处形核长大。当成分达到二元共析反应成分点后, 发生共析反应:  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \text{TiC}$ 。在发生包析反应  $\beta + \text{TiC} \rightarrow \alpha$  时, 造成  $\alpha$  固溶体晶体内部局部富 C, 且在该温度下 C 的扩散速度较快, 可以有部分 C 扩散至晶界缺陷处, 以致在随后的冷却过程中晶界处有 TiC 生成, 并与先共析  $\alpha_2$  相相间分布。在晶粒内部的富 C 区, 温度下降后, 开始形成 TiC, 使该区相对富 Al, 这样便有利于共析组织中  $\alpha_2$  相形核长大, 此过饱和  $\alpha$  固溶体中的  $\alpha_2$  相和  $\alpha$  相相邻形核、长大形成共析。

### 2.1.2 Ti-11Al-1.5C 合金的微观组织

Ti-11Al-1.5C 合金的 X 射线衍射图谱如图 4 所示。由图可知, 该合金的基体为单相  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , 颗粒相为

$\text{Ti}_3\text{AlC}$  和 TiC。

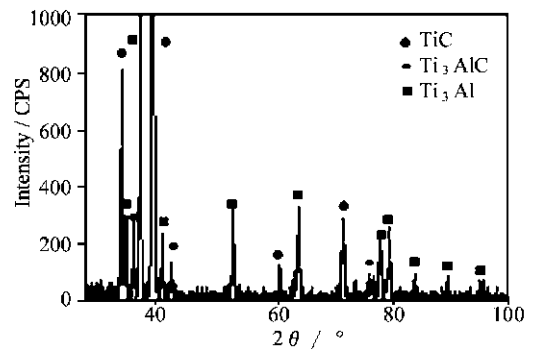


图 4 Ti-11Al-0.5C 合金的 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD pattern of Ti-11Al-0.5C alloy

图 5 是该合金的微观组织, 从图 5a 可以看出基体主要为  $\alpha_2$  相, 基体上有波纹状凸起,  $\alpha_2$  相中弥散均匀分布第二相, 图 5b, 5c 分别表明颗粒以多种形态存在, 其中包括球状、等轴状、短板条状和不发达树枝晶。等轴状颗粒的平均尺寸为  $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ , 块状颗粒的平均尺寸为  $10\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ , 短板条状颗粒平均尺寸为  $10\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 。

根据参考文献 [10] 的 Ti-Al-C 三元合金相图富 Ti 侧等温截面图可知, 在 1523K 时, Ti-11Al-1.5C 合金处于  $\beta$ -Ti 和 TiC 组成的两相区内。1323K 的等温截面图表明, 在此温度下, Ti-11Al-1.5C 合金位于  $\alpha$ -Ti + TiC 两相区。在 1023K 时, 合金位于  $\alpha$ -Ti +  $\alpha_2$  + TiC 三相区。由此可以推测 Ti-11Al-1.5C 合金在凝固过程中将发生如下反应。

当温度下降至液相面时, 从液相中析出 TiC。随温度下降, 成分点向二元共晶线移动, 当成分达到共晶成分则发生共晶反应  $L \rightarrow \beta + \text{TiC}$ , 生成过饱和  $\beta$  固溶体和 TiC (二元共晶)。随后发生  $\beta + \text{TiC} \rightarrow \alpha$ , 由于该成分下的初生晶 TiC 较多, 而二元共晶 TiC 数量较少, 因此包析反应完成后合金位于  $\alpha$ -Ti + TiC 两相区。温度下降, 生成的过饱和  $\alpha$  固溶体向  $\alpha_2$  转变同时生成 TiC, 即发生共析反应  $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \text{TiC}$ 。由于 TiC 在晶界处的析出能最低, 故二次析出 TiC 分布于晶界且形态呈小块状或小片状, 而初晶 TiC 易被凝固过程中增强相与合金接触的界面捕获并比较均匀地分布在基体合金晶粒上。最后,  $\alpha_2$  中弥散析出 P 相 ( $\text{Ti}_3\text{AlC}$ ), 此时  $\alpha$  已经不存在。

### 2.2 C 含量对 Ti-11Al 合金基体和增强相的影响

结合 Ti-Al 二元相图<sup>[11]</sup>和 Ti-C 二元相图<sup>[12]</sup>以及 Ti-Al-C 三元合金相图富 Ti 侧等温截面图, 推测出 Ti-11Al-0.5C, 1.0C, 1.5C 合金的室温组织应为  $\alpha$ -Ti +  $\alpha_2$  + TiC。但 XRD 衍射图谱只显示 Ti-11Al-0.5C 合金和 Ti-11Al-1.0C 合金的室温组织为  $\alpha$ -Ti +  $\alpha_2$  +

TiC, 而 Ti-11Al-1.5C 合金的室温组织为  $\alpha + P$  ( $Ti_3AlC$ ) + TiC。这是由于非平衡凝固导致图 5c 中的  $\alpha + P$  ( $Ti_3AlC$ ) + TiC 三相区向富钛角移动, 随着 C 含量的增加, 当增加达到一定值时, 合金成分点进入  $\alpha + P$  ( $Ti_3AlC$ ) + TiC 三相区, 在 1023K 温度以下,

合金组织变化不大, 合金的室温组织为  $\alpha + P$  ( $Ti_3AlC$ ) + TiC。图 2a, 图 3a 分别表明 Ti-11Al-0.5C 合金和 Ti-11Al-1.0C 合金基体为片层的  $\alpha$ -Ti +  $\alpha$  两相组成; 图 5a 显示出 Ti-11Al-1.5C 合金由单相  $\alpha$  ( $Ti_3Al$ ) 组成。

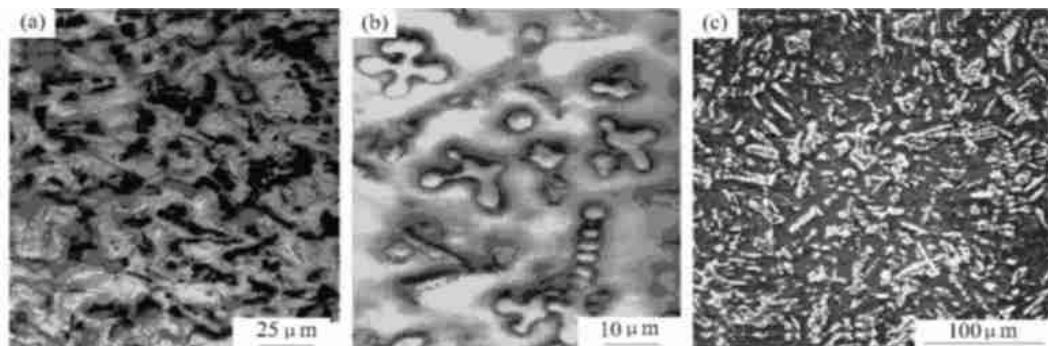


图5 Ti-11Al-0.5C 合金的微观组织 (a)  $\alpha$  中弥散析出的 P 相; (b) TiC 的多种形貌; (c) 增强相的 SEM

Fig. 5 Microstructure of Ti-11Al-1.5C alloy (a) scattered P in  $\alpha$ ; (b) various shapes of TiC; (c) SEM of reinforcements

由 Ti-C 相图, 共晶点含 C 量为 0.5wt%。在平衡结晶条件下, 含 C 量小于共晶点的合金, 由于液相线和固相线间距、液相线斜率小, 合金不易出现组分过冷, TiC 初生晶很难长成树枝晶。含 C 量大于共晶点的合金, 由于液相线和固相线间距大、液相线斜率大, 合金容易出现组分过冷, TiC 初生晶易长成粗大树枝晶。由实验结果, Ti-11Al-0.5C 合金和 Ti-11Al-1.0C 合金的增强相中未出现树枝晶, 而 Ti-11Al-1.5C 合金中出现等轴树枝晶, 表明该合金的共晶点位于 1.0~1.5wt% C 之间。这说明由于 Ti 中固溶有 Al 原子以及非平衡凝固, 导致共晶点向右漂移。对于 Ti-11Al 合金, 当 C 含量小于共晶点成分时, 随着 C 含量的增加, 增强相由短板条状向近球状和球状发展 (图 2b、图 3c); 当 C 含量大于共晶点成分时, 随着 C 含量的增加, 使固液相界面距离增大, 液相线又非常陡, 因此容易形成组分过冷, 使 TiC 易长成树枝晶状, 但由于 Al 的存在使 Ti 与 C 之间的相互扩散速度变小, 液相面与固相面之间的距离变小, 这些又导致 TiC 形核与长大时不易形成组分过冷, 因此在微观结构上并未表现出粗大的树枝晶初晶, 而是以不发达树枝晶和等轴晶的形式析出 (图 5b)。

### 3 结论

(1) 对于 Ti-11Al 合金, C 的加入对合金的基体组织和增强相的组成有很大影响。随着 C 含量的增加, 基体组织由  $\alpha$ -Ti +  $\alpha$  两相组成变为单相  $\alpha$  ( $Ti_3Al$ ); 增强相由 TiC 变为 P ( $Ti_3AlC$ ) + TiC。

(2) C 含量的变化影响 Ti-11Al 合金增强相的形貌。随着 C 含量的增加, 增强相由短板条状转变为近球状, 进而为不发达的树枝晶和等轴晶。

### 参考文献

- [1] H Liew, G D W Smith, A Cerezo, D J Larson. Mater Sci Eng, 1999, A270: 9-13.
- [2] D G Konizer, M H Loretto. Acta Metall, 1989, 37 (2): 397-406.
- [3] D G Konizer, M H Loretto. Mater Sci Eng, 1989, A107: 217-223.
- [4] W R Wrzesinski. Mater Sci Tech, 1990, 6 (2): 187-191.
- [5] S Ranganath, T Roy, R S Nishra. Mater Sci Tech, 1996, 12 (3): 219-226.
- [6] J Q Jiang, T S Lim, Y J Kim, B K Kim, H S Chung. Mater Sci Tech, 1996, 12 (4): 362-365.
- [7] D Hu, M H Loretto. Journal of Alloys and Compounds, 1994, 209: 167-173.
- [8] G Liu, D Zhu, J K Shang. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26A (1): 159-166.
- [9] 吕维洁, 张小农, 张荻, 吴人洁. 材料工程, 1999, (8): 9-11.
- [10] G Cam, H M Flower, D R F West. Mater Sci Tech, 1991, 7 (5): 505-511.
- [11] M A Pietzka, J C Schuster. Journal of Phase Equilibria, 1994, 15 (4): 392-400.
- [12] Thaddeus B Massalski. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

收稿日期: 2000-08-28; 修订日期: 2001-03-28

作者简介: 魏尊杰 (1964-), 男, 博士, 副教授, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 434 信箱 (邮编 150001)