

热处理对 Ti-6Al-2C 合金中 TiC 枝晶形貌的影响

Effect of Heat Treatment on Morphology of TiC in Ti-6Al-2C Alloy

金云学, 张二林, 曾松岩, 朱兆军

(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)

JIN Yun-xue, ZHANG Er-lin, ZENG Song-yan, ZHU Zhao-jun

(National Key Lab for Precision Hot Processing of Metal, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 用熔铸法制备 Ti-6Al-2C 合金, 采用 XRD, SEM 和 EPM 研究了合金的铸态组织及热处理对 TiC 枝晶形貌的影响。合金的铸态组织中枝晶状 TiC, 在 1200 °C 保温并淬火时, 随保温时间的延长, TiC 枝晶逐步溶断为秃枝, 最终成为 8~20 μm 大小的粒状。从微区碳浓度平衡关系研究 TiC 枝晶的溶断过程, 建立了首先从枝晶根部溶解的粒化模型, TiC 的二次或三次枝晶根部表面的曲率大, 对应基体中平衡碳浓度高, 高温下碳的扩散破坏这种局部碳浓度的平衡, 使大曲率处的 TiC 溶解, 最终导致根部的溶断, 成为粒状 TiC。溶断过程的 SEM 研究证明了模型的正确性。

关键词: 钛合金; 复合材料; TiC; 组织; 热处理

中图分类号: TG146.2; V257 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 08-0018-04

Abstract: Ti-6Al-2C alloy was produced using casting process. The as cast microstructure of alloy and the effect of heat treatment on TiC morphology had been investigated by XRD, SEM, and EPM. TiC in as cast alloy had dendritic shape and gradually transformed into bare branches after heat treated at 1200 °C and water quenched. With increasing holding time, TiC dendrite finally transformed into particles with size of 8~20 μm. The dissolving process of dendrite TiC was studied according to C concentration balance in micro-zone and in terms of the studies the granulation model was built. This model indicated that the dissolving and breaking up of dendrite TiC always occur at the root sites of secondary and third dendrite arm where had larger surface curvature corresponding to higher C concentration in Ti matrix. The diffusion of C at high temperature disturbed the C concentration balance, which led to the dendrite TiC to dissolve and break up into particles.

Key words: titanium alloy; composite; TiC; morphology; heat treatment

TiC 颗粒增强钛合金基复合材料具有化学稳定性好, 界面结合好等特点^[1]。XDTM法制备的复合材料, 工艺简单、成本低, 但反应自生的 TiC 颗粒呈枝晶状, 尺寸较大^[2,3], 因此控制 TiC 的形态和尺寸, 已成为制备 TiC 增强钛基复合材料的关键环节之一。Tsang^[2]等人采用热锻工艺将合金中的枝晶状 TiC 破碎成块状, 虽明显地提高了合金性能, 但在锻造过程中 TiC 颗粒内部产生的微裂纹成为材料失效的裂纹源^[2,4], 表明通过热锻破碎枝晶并不是解决 TiC 形态问题的最佳途径。Flower 等^[5]的研究表明, 热处理可使钛合金中 TiC 发生溶解与析出, 但它们多选用低含碳量的合金, 研究不同温度下的相组成, 尚未见到使枝晶状 TiC 粒化的报道。本研究采用高温热处理的方法使钛

合金中的 TiC 溶断成小颗粒状, 并研究了枝晶的粒化过程。

1 实验方法

经 SHS 法制备的 40wt% Al/60wt% TiC 合金与海绵钛, 99.99% Al, 在真空水冷铜坩埚非自耗电弧炉中熔化, 为使化学成分均匀, 经 3 次熔炼制得铸锭, 熔炼量为 50g。铸锭线切割成 10mm × 10mm × 3mm 试样。热处理试样用石英玻璃管真空封装, 每个试管中同时封装 20g 海绵钛, 以吸收残余氧, 真空度为 1×10^{-3} Pa。热处理时在规定温度下保温一段时间后, 迅速破碎石英玻璃管把试样淬入 20 ± 3 °C 的水中冷却, 出炉至入水时间不超过 5s。X 光衍射分析是在 RIK-

AGU D/MAX 衍射仪上进行, 采用 Cu 靶, 电压为 20kV。在 JEOL, JSM-5600LV 型扫描电子显微镜上观察微观组织, 进行能谱分析。

2 实验结果与分析

2.1 合金铸态组织

图 1 是 Ti-6Al-2C 合金的 X 射线衍射图。可见合金由 γ -Ti 相和 TiC 相组成。铸态组织中, 存在着发达的树枝状晶 (一次轴长约 40~100 μm) (如图 2a) 和短棒状晶 (如图 2b)。由合金的背散射电子像 (如图 3a) 及铝、碳的面扫描 (如图 3b, c) 可见颗粒中含有碳, 而铝均匀分布在基体中, 结合上述 XRD 分析可确定合金中的树枝状和短棒状增强体为 TiC。

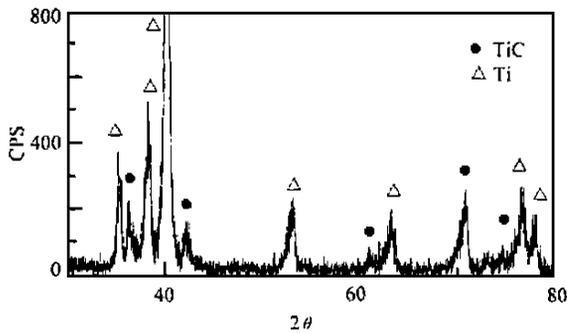


图 1 Ti-6Al-2C 的 XRD 结果
Fig. 1 XRD result of Ti-6Al-2C alloy

2.2 热处理后合金的组织

图 3 是合金经 1200 $^{\circ}\text{C}$, 保温 $x\text{h}$, WQ 处理后的微观组织。XRD 分析结果表明合金中颗粒仍为 TiC。由

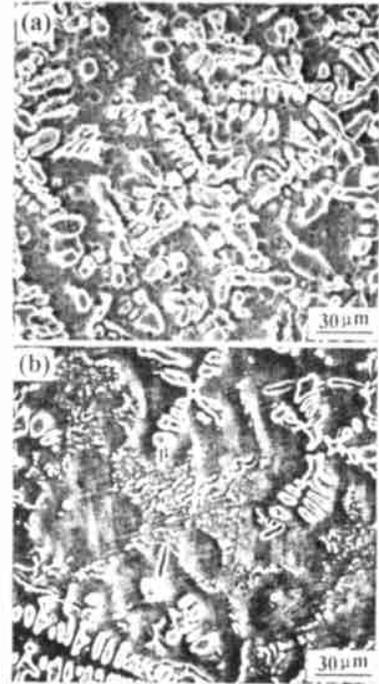


图 2 Ti-6Al-2C 合金的铸态显微组织
(a) 树枝状 TiC; (b) 点状或棒状 TiC
Fig. 2 Microstructures of as-cast Ti-6Al-2C alloy
(a) dendrite TiC; (b) dot-like or short bar-shape TiC

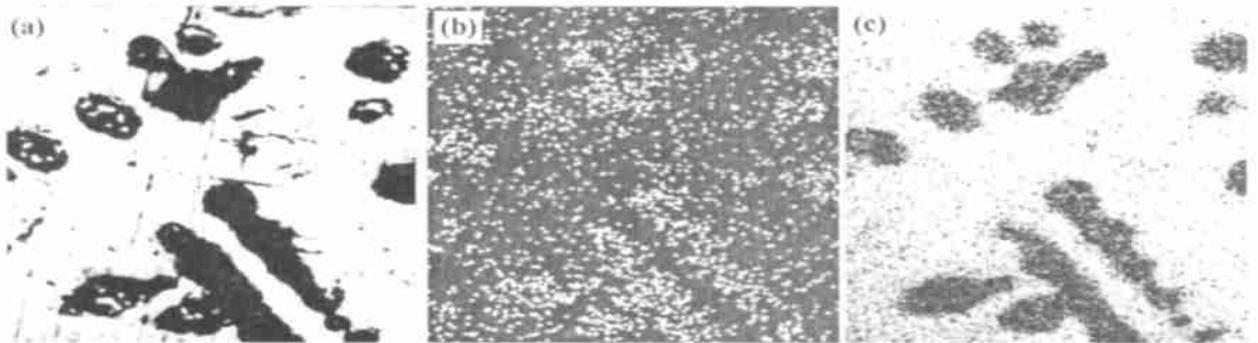


图 3 Ti-6Al-2C 合金的 EPM (a) 合金的背散射电子像; (b) C 元素的面扫描; (c) Al 元素的面扫描
Fig. 3 Microstructure of Ti-6Al-2C alloy
(a) back-scattering image of Ti-6Al-2C alloy; (b) C element image; (c) Al element image

图可以看出合金经热处理后由针状马氏体 (β 相) 和 TiC 组成, 但 TiC 的形态发生了明显的变化。随时间的延长枝晶状 TiC 的形貌逐步发生变化, 保温 4.0h 时多数枝晶熔断成为秃枝 (图 4a); 保温 6.0h 时, 多数 TiC 枝晶变为秃枝的同时出现孤立的颗粒 (图 4b); 保温 10.0h 时, 只残余少量秃枝, 多数成为不规则颗

粒 (图 4c); 保温 30.0h 时, TiC 成为粒状和少量的短棒 (图 4d)。

在热处理过程中保证合金组织及性能不产生大的变化, 应保证足够高的真空度以限制氮、氧、氢等元素的含量。合金材料在 γ -Ti 相区长时间保温并水淬后 β 相的晶粒尺寸仍保持在 100 μm 以下, 且可通过二

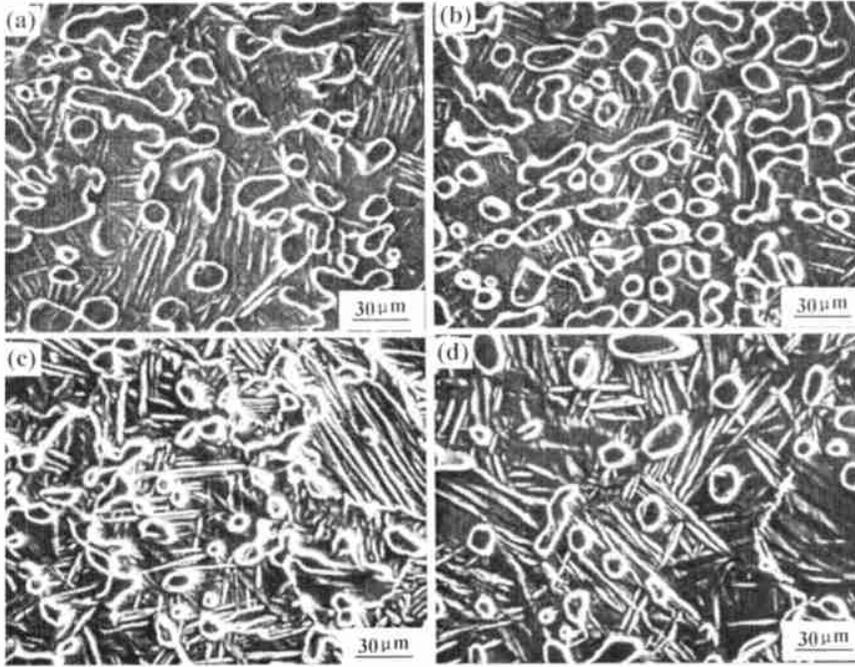


图4 不同热处理条件下Ti-6Al-2C合金的微观组织

Fig. 4 Microstructure of Ti-6Al-2C alloy at different heat treatment conditions
(a) 1200 °C, 4.0h; (b) 1200 °C, 6.0h; (c) 1200 °C, 10.0h; (d) 1200 °C, 30.0h

次热处理进一步组织或晶粒尺寸。

2.3 粒化过程模型

由Ti-Al-C三元相图的等温截面^[5]及6Alwt%截面图^[6]可知Ti-6Al-2C合金在1200 °C处于 α -Ti区域, 体心立方的 α -Ti的八面体间隙较小, 碳的固溶度与密排6方结构的 β -Ti中室温下的固溶度基本相近, 按相图分析此温度下TiC不能溶解于基体中, 也就不能用碳浓度差造成的各相的化学势差来解释上述的试验现象。深入研究发现可用由吉布斯-汤姆逊定理造成的微观化学成分不均匀性及胶态平衡理论解释TiC枝晶的溶断过程。枝晶在生长过程中由于温度场和溶质浓度场的波动, 表面会存在曲率的波动, 大曲率处对应的基体中碳浓度相对其它部位较高。据吉布斯-汤姆逊定理^[7], 大曲率处对应的基体中碳浓度可表示为:

$$c(r) = c(\infty) \exp\left(\frac{\gamma}{k_c T r}\right) \quad (1)$$

式中 $c(r)$ 为曲率半径 r 处的碳浓度; $c(\infty)$ 为平界面处的碳浓度; γ 为表面张力; v_c 为碳原子体积; T 为温度; k_c 为与形状有关的系数。由式(1)可知曲率半径越小相应碳浓度也越大, 这样TiC枝晶的大曲率处与小曲率处间形成碳浓度梯度。合金加热到1200 °C时因碳的活性增加, 碳从高浓度的 r 曲率处向低浓度的平界面处扩散, 结果破坏了该处局部碳浓度平衡,

为保持碳浓度平衡, TiC溶解补充碳浓度的不足^[8], 而在平界面处的钛基体中因碳的过饱和可能析出TiC, 如此不断进行, 大曲率处被溶断, 并最终形成各处曲

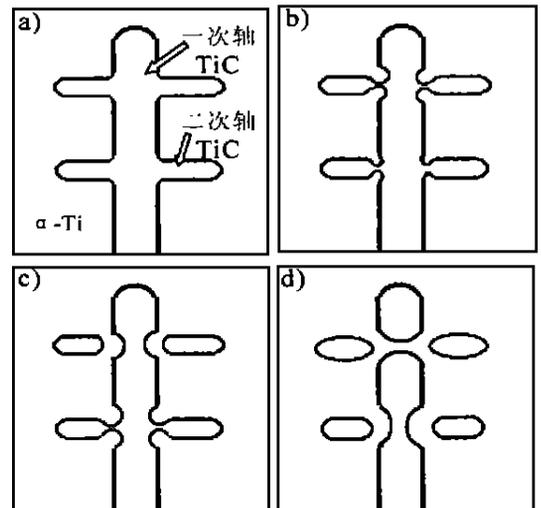


图5 枝晶在大曲率处溶断过程示意图

(a) TiC枝晶; (b) 二次枝晶根部曲率变大, 开始溶解;

(c) TiC枝晶开始溶断; (d) 溶断的TiC粒化

Fig. 5 Dissolving and breaking process of dendrite in larger curvature site

(a) dendrite TiC; (b) the larging of curvity of root site and the dissolving of SDAS;

(c) dissolving of dendrite TiC;

(d) granulation of dissolved dendrite TiC

率相近的颗粒状 TiC。对钛合金中 TiC 的溶断过程建立如图 5 所示的模型, TiC 枝晶, 一般在二次或三次枝晶臂的根部曲率相对较大(图 5a), 首先在此处发生 TiC 的溶解(图 5b), 随着碳原子的不断扩散, 二次或三次枝晶溶断(图 5c), 保温时间进一步增大时形成各部位曲率相近的颗粒状 TiC(图 5d)。图 6 为试样中观察到的 TiC 枝晶的溶断过程, 可见 TiC 枝晶是首先从二次或三次枝晶根部溶断的, 证明上述溶断模型是正确的。

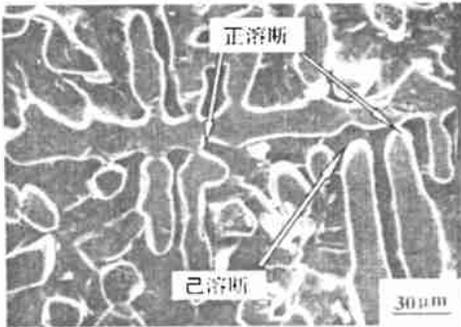


图 6 枝晶溶断过程

Fig. 6 Dissolving and breaking process of dendrite TiC

3 结 论

(1) Ti-6Al-2C 合金的组织由基体 Ti 和枝晶状、短棒状 TiC 所组成。

(2) 1200 °C 保温并淬火时, 随着时间的延长 TiC 枝晶逐步溶断, 并可粒状化。

(3) 热处理时 TiC 枝晶的粒化过程包括: 枝晶根部的溶解、溶断及表面曲率均匀化三个过程最终成为颗粒状。

参 考 文 献

- [1] 张二林, 朱兆军, 曾松岩. 自生颗粒增强钛基复合材料的研究进展 [J]. 稀有金属, 1999, 23 (6): 436-442.
- [2] H T Tsang, C G Chao, C Y Ma. Scripta Materialia, 1996, 35 (8): 1007-1012.
- [3] Zhang Erlin, Jin Yunxue, Zeng Songyan. Microstructure of in-situ TiC particle reinforced titanium alloy matrix composites [J]. Trans Nonferrous Met Soc, 2000, 10 (6): 764-768.
- [4] Hwang JungHwan, Ikai Yoshihito, Tagawa Tetsuya. Journal of the Society of Materials Science, 1998, 47 (9): 946-952.
- [5] G Cam, H M Flower, D R F West. Constitution of Ti-Al-C alloys in temperature range 1250-750 °C [J]. Materials Science and Technology, 1991, 7: 505-511.
- [6] R J Van Thyne, H D Kessler. Influence of Oxygen, Nitrogen, and Carbon on The phase Relationships of the Ti-Al System [J]. Journal of Metals, 1954, 2: 193-199.
- [7] 冯端等著. 金属物理学——第二卷相变 [M]. 北京: 科学出版社.

1998, 156-158.

- [8] 刘云旭. 金属热处理原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1981, 41-47.

基金项目: 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)

收稿日期: 2000-11-10

作者简介: 金云学 (1964-), 男, 朝鲜族, 副教授, 博士生, 主要从事金属材料及金属基复合材料的研究. 联系地址: 哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重点实验室 (150001), E-mail: jinyunxue@0451.com.

* * * * *

全 国 化 学 分 析 、 高 速 分 析 学 术 交 流 会 概 况

中国机械工程学会理化检验分会化学分析专业委员会、高速分析专业委员会于 2001 年 5 月 27~30 日在大连市召开了学术交流会, 共有来自全国 20 多个省 (市、区) 65 个单位共 92 名代表参加。

会上著名学者吴诚教授做了题为《金属材料分析中的若干问题》和著名学者王海舟教授做了题为《材料分析前沿发展方向》的学术报告, 与会代表对这两个学术报告进行了热烈的座谈。

会上组织交流论文达 40 篇, 大部分论文来自工厂企业科研院校第一线, 论文反映出作者充分运用自己的专业知识来解决工作过程中出现的若干疑难问题。论文作者中, 青年作者占了较大比例, 这说明理化检验从业人员队伍虽然处于新老交替时期, 但后续有人。

与会代表普遍认为这次会议既有专家学者做专题报告, 专题座谈, 又有论文作者宣讲论文, 内容丰富详实, 与会者受益颇丰。与会代表还表示有信心通过这种交流不断提高自身专业技能, 更好地为经济建设发展服务。

(谢绍金)

* * * * *

碳 / 碳 复 合 材 料 的 化 学 气 相 渗 透

碳渗透进入碳纤维预型件的工艺改进是研究的热点领域之一。美国科罗拉多州立大学复合材料制造与结构实验室对脉冲化学气相渗透而不是普通的稳定流方法增密纤维预型件进行了研究。这项研究工作通过改变脉冲参数产生不同的预型件厚度以获得不同的致密度。研究结果显示致密化的时间大大减少, 更重要的是在获得相同致密度的情况下采用脉冲方法较其它方法大大降低了原始气体量。

(张胜玉)