

少量 B/TiB₂ 对近 β 钛合金 Ti-B20 铸态组织的影响

黄立国^{1,2}, 孔凡涛¹, 杜赵新¹, 肖树龙¹, 徐丽娟¹, 陈玉勇¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001;

2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘要: 研究少量 B/TiB₂ 对近 β 钛合金 Ti-B20 铸态组织的影响。结果表明: 少量的 B/TiB₂ 对近 β 钛合金的铸态组织具有显著的细化作用。添加 0.1%B/0.32%TiB₂(质量分数)时, 细化效果出现拐点, 过量的 B/TiB₂ 对晶粒细化没有作用。当添加 0.3%B/0.96%TiB₂(质量分数)时, 组织中出现明显的树枝晶形态, 这是凝固过程中元素 B 在枝晶凸起前沿和枝晶臂之间富集的结果。

关键词: 近 β 钛合金; Ti-B20; 晶粒细化; 枝晶组织; TiB₂

中图分类号: TG145.2+3

文献标志码: A

Effect of trace B/TiB₂ on microstructure of near β titanium alloy Ti-B20

HUANG Li-guo^{1,2}, KONG Fan-tao¹, DU Zhao-xin¹, XIAO Shu-long¹, XU Li-juan¹, CHEN Yu-yong¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: The effect of trace B/TiB₂ on solidification microstructure of near β titanium alloy Ti-B20 was studied. The results show that trace B/TiB₂ can refine solidification microstructure of near β titanium alloy remarkably. Inflection point appears when the addition is about 0.1%B/0.32%TiB₂ (mass fraction), and more addition of B/TiB₂ has no influence on the grain refinement. When the addition is 0.3%B/0.96%TiB₂, the obvious dendrite morphology will appear. This is attributed to that the B enriches in the front of the dendrite hump and among the dendritic arms.

Key words: near β titanium alloy; Ti-B20; grain refining; dendrite; TiB₂

近 β 钛合金是一种重要的工程结构材料^[1-2], 由于其固有的塑性及热处理能力, 近些年成为替代 $\alpha+\beta$ 合金的选择, 在航空工业和汽车工业等领域逐渐得到一定的应用^[3-5]。但近 β 钛合金同其它类型钛合金(α 和 $\alpha+\beta$ 型)类似, 也存在铸态组织粗大的问题。往往需要通过在 β 相区的开坯锻造过程破碎粗大的铸态组织, 这增加了钛合金的成本。在传统熔炼过程中, 少量的 Ti 对 Al 合金晶粒和少量 Zr 对 Mg 合金晶粒具有显著的细化作用。因此, 近年一些材料工作者研究少量合金元素加入钛合金中是否能够细化晶粒。ZHU 等^[6]证实少量的 B 加入 Ti-6Al-4V 合金中能够显著细化合金铸态晶粒尺寸, 而利用 ISM 熔炼的 Ti-6Al-4V-0.1B 合

金铸态晶粒尺寸相对基体合金 Ti-6Al-4V 细化了一个数量级^[7]。元素 B 加入钛合金中能够通过反应 $\text{Ti}+\text{B} \rightarrow \text{TiB}$ 生成 TiB, 而 TiB₂ 加入钛合金中也可通过反应 $\text{Ti}+\text{TiB}_2 \rightarrow \text{TiB}$ 生成 TiB。因此, 少量的 B 和 TiB₂ 加入钛合金可以得到具有相同相的铸态组织。本文作者的目的是研究少量的 TiB₂ 加入近 β 钛合金 Ti-B20 中能否细化铸态晶粒组织。

1 实验

实验合金的基体为近 β 钛合金 Ti-B20, 由西北有

色金属研究院基于“临界钼当量条件下的多元强化”原则开发^[8-9],其钼当量为 10.3,合金的相变点为 810℃左右,该合金具有良好的强度塑性匹配和时效响应快等优点。实验过程中分别添加 B 和 TiB₂ 熔炼两组合金,其名义成分如表 1 所示。两组合金中添加质量分数为 0.16% TiB₂ 相当于添加质量分数为 0.05%B。基体合金和含 B 合金利用真空非自耗水冷铜坩埚电弧炉熔炼,合金元素 Al、Mo 和 V 以中间合金形式添加,而合金元素 Cr、Fe、Zr 和 Sn 以纯金属的形式添加。为保证成分的均匀性,每个成分合金熔炼 4 次且每次熔炼过程中通过电磁搅拌 15 s。采用线切割技术切取试样,所有试样的取样位置相同,均为钮扣锭的中心部位。经过粗磨、精磨、抛光和腐蚀处理后利用蔡司金相显

微镜观察铸态组织。

2 结果与分析

图 1 所示为少量 B 添加到 Ti-B20 合金中对铸态组织的影响,从图中可以看出,少量 B 的添加显著细化近 β 钛合金的组织。对于基体合金(图 1(a)),其特征为晶粒组织粗大,晶粒尺寸达到(891±248) μm。处于晶界的 α 相连续且平直,此 α 相显著降低了近 β 钛合金的力学性能。当添加质量分数为 0.05%B 时(图 1(b)),β 晶粒尺有所减小,少量的 TiB 出现在组织中,分布在晶界处或晶粒内部。当添加质量分数为 0.1%B 时

表 1 合金的名义化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of alloys (mass fraction, %)

Sample	Al	Mo	V	Cr	Fe	Zr	Sn	B	TiB ₂	Ti
Ti-B20	3.5	5	4	2	1	2	2	—	—	Bal.
Ti-B20-0.05B	3.5	5	4	2	1	2	2	0.05	—	Bal.
Ti-B20-0.1B	3.5	5	4	2	1	2	2	0.1	—	Bal.
Ti-B20-0.3B	3.5	5	4	2	1	2	2	0.3	—	Bal.
Ti-B20-0.16 TiB ₂	3.5	5	4	2	1	2	2	—	0.16	Bal.
Ti-B20-0.32 TiB ₂	3.5	5	4	2	1	2	2	—	0.32	Bal.
Ti-B20-0.96 TiB ₂	3.5	5	4	2	1	2	2	—	0.96	Bal.

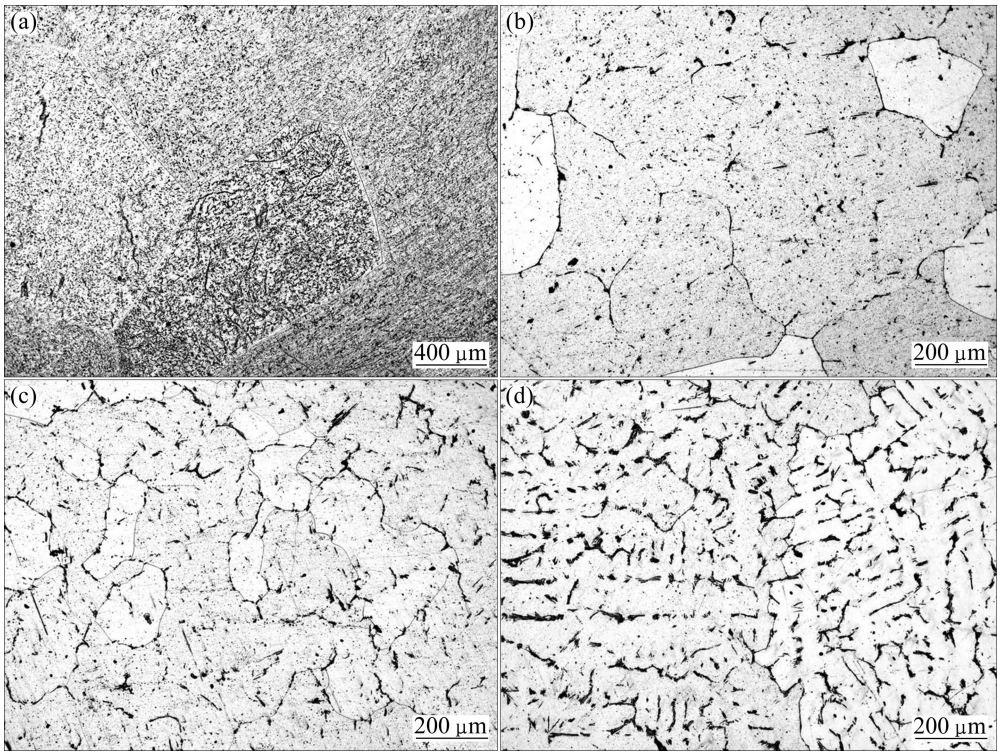


图 1 添加 B 时 Ti-B20 合金的光学形貌

Fig.1 Optical micrographs of Ti-B20 alloy added B: (a) As cast alloys Ti-B20; (b) Ti-B20-0.05B; (c) Ti-B20-0.1B; (d) Ti-B20-0.3B

(图 1(c)), 晶粒尺寸进一步减小, 其尺寸为 $(156\pm24)\mu\text{m}$, 明显小于基体合金的晶粒尺寸。组织中出现更多 TiB, 主要分布在晶界处, 显示出 β 晶界的形貌。当添加 0.3%B(质量分数)时(图 1(d)), 晶粒尺寸没有进一步细化, 说明添加 0.1%B 为细化效果的拐点, 添加更多的 B 不能进一步减小 β 晶粒尺寸。与图 1(b)和图 1(c)组织不同, 此时 β 晶粒由等轴形貌演变成树枝晶形态。由于添加 B 的量较多, 组织中出现更多的 TiB, TiB 不仅分布在 β 晶界处, 还有一部分处于枝晶臂之间, 呈现出树枝晶的形态。

图 2 所示为少量 TiB_2 添加到 Ti-B20 合金中对铸态组织的影响。与添加 B 相似, 少量 TiB_2 的添加同样显著细化 Ti-B20 合金的组织。对比图 1 和图 2 可以看出, 两组合金随着添加 B 和 TiB_2 的增加, 铸态组织的

变化趋势是一致的: 添加 0.16% TiB_2 对合金组织细化效果有限; 添加 0.32% TiB_2 对合金细化效果明显, 此时晶粒尺寸为 $(167\pm15)\mu\text{m}$, 同添加 0.1%B 的细化效果相当, 此时 TiB 主要处于晶界处; 当添加 0.96% TiB_2 时, 晶粒没有进一步细化, 组织中同样出现明显的树枝晶形态, 此时 TiB 主要分布于晶界和枝晶臂处。

Ti-B20 合金铸态晶粒尺寸随 B 和 TiB_2 量的变化关系如图 3 所示。从图中看出, Ti-B20 合金中 β 晶粒尺寸随着 B 和 TiB_2 量的增加而减小, 添加 0.1%B/0.32% TiB_2 是细化效果的拐点, 进一步增加 B 和 TiB_2 的量不能减小晶粒尺寸。从图 1~3 的分析可以看出, 添加 B 和 TiB_2 对 Ti-B20 合金具有相同的细化效果。

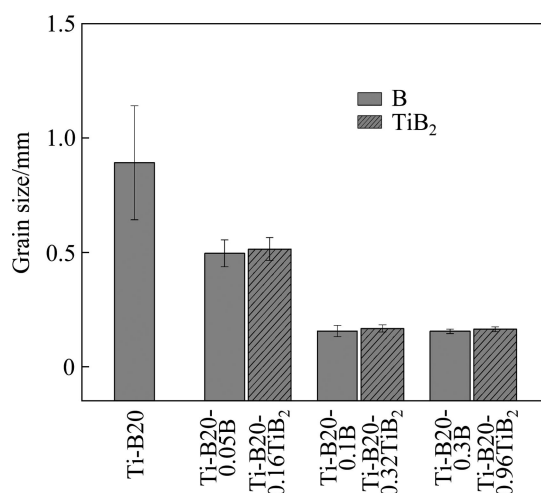


图 3 Ti-B20 合金铸态晶粒尺寸随着 B 和 TiB_2 量的变化

Fig.3 Variation of as cast grain size of Ti-B20 with boron/ TiB_2 concentration

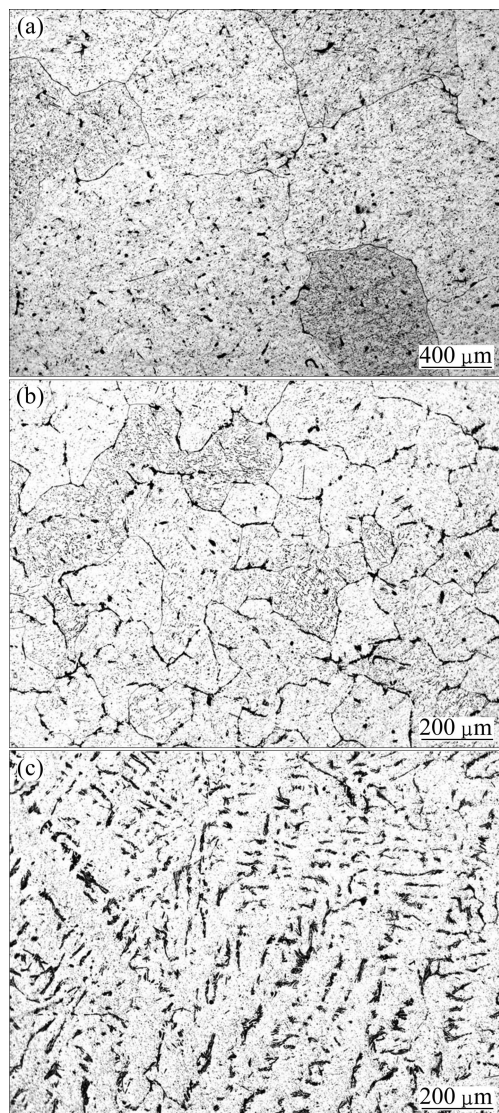


图 2 添加 TiB_2 时 Ti-B20 合金的光学形貌

Fig.2 Optical micrographs of Ti-B20 alloy added B: (a) Ti-B20-0.16% TiB_2 ; (b) Ti-B20-0.32% TiB_2 ; (c) Ti-B20-0.96% TiB_2

B 和 Ti 可以发生反应生成 TiB, 在最初发现 B 能够细化钛合金时将细化效果归因于 TiB 作为形核质点^[6], 从而细化钛合金的晶粒, 随后 TAMIRISAKANDALA 等^[7]的研究结果表明: TiB 不能作为形核质点, 晶粒的细化是由于凝固过程中元素 B 在固-液界面前沿富集引起的成分过冷增加造成的。先前的研究都是围绕 B 对晶粒细化展开, 还没有其他研究者研究 TiB_2 对晶粒是否有细化作用。从本研究结果可以看出, 添加 TiB_2 对钛合金晶粒同样具有细化作用。 TiB_2 可以和熔融的钛发生反应生成 TiB, 这个反应发生在炉料加热的过程中, 一些研究者利用此反应制备粉末冶金工件^[10]。由于没有 Ti- TiB_2 相图可以借鉴, 在分析 TiB_2 机理时可以借鉴 Ti-B 二元相图, 如图 4 所示^[11], 其中阴影部分为本实验中添加的元素 B 所覆盖的范围。由于实验中合金进行多次熔炼, Ti+ TiB_2 的熔炼等同于 Ti+TiB 的熔炼。TiB 在钛合金

熔体中不能稳定存在, TiB 发生断键形成 Ti 和 B 的原子团簇。在凝固过程中, 当合金熔体的温度到达 1 540 °C 时, 发生共晶反应生成 TiB。由于 β 相已经先于 TiB 生成, 因此 TiB 不可能作为 β 相的形核质点^[7]。从 TiB 在合金熔体中不能稳定存在而生成 B 原子团簇的角度来看, TiB₂ 对晶粒细化的机理等同于 B 的作用机理。图 4 中阴影处合金成分在凝固过程中排出的溶质 B 富集在固-液界面前沿, 一方面限制了 β 晶粒的长大, 另一方面在固-液界面前沿形成成分过冷从而促进熔体中新晶粒的生成, 从而细化晶粒。

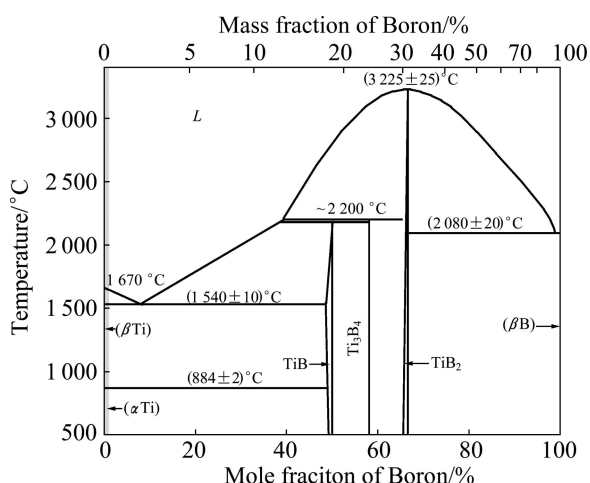


图4 Ti-B 二元相图^[11]

Fig.4 Binary phase diagram of Ti-B^[11]

图 1(d)和图 2(c)中出现的树枝晶形态与凝固时从固相中排出的溶质 B 的富集有关。当合金中 B 含量较少时(如质量分数在 0.1% 以下), 从固相中排出的 B 主要富集在枝晶凸起的前沿, 在共晶反应温度与 Ti 反应后生成 TiB, TiB 主要分布在晶界处。当合金中含 B 含量较多时(如质量分数超过 0.1%), 此时从固相中排出的 B 一部分富集在枝晶凸起的前沿, 另一部分富集在二次枝晶臂之间, 这两部分 B 在共晶反应时生成 TiB 并保留到室温, 从而显示出凝固组织中树枝晶的形态。

3 结论

1) 添加 TiB₂ 和 B 对 Ti-B20 的组织具有相同的影响, 少量 TiB₂ 也细化近 β 钛合金 Ti-B20 的铸态组织。

2) 添加 B 和 TiB₂ 细化组织的机理都归因于凝固期间排出的元素 B 在固-液界面前沿的富集。添加较多 B/TiB₂ 时组织中出现树枝晶形态, 这是由在枝晶凸

起前沿和二次枝晶臂间生成 TiB 造成的。

REFERENCES

- [1] 尤振平, 王 博, 惠松晓. Ti5Mo5V2Cr3Al 合金热变形行为[J]. 中国有色金属学报, 2010(20): 822-825.
YOU Zhen-ping, WANG Bo, HUI Song-xiao. Hot deformation behavior of Ti5Mo5V2Cr3Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010(20): 822-825.
- [2] 李 萍, 段园培, 薛克敏. TB8 钛合金的热变形组织与结构[J]. 中国有色金属学报, 2010(5): 872-877.
LI Ping, DUAN Yuan-pei, XUE Ke-min. Microstructures and textures of TB8 titanium alloy after hot deformation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010(5): 872-877.
- [3] BANIA P. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry[J]. JOM, 1994, 46(7): 16-9.
- [4] WEISS I, SEMIATIN S L. Thermomechanical processing of beta titanium alloys — An overview[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 243(1/2): 46-65.
- [5] BOYER R R. Attributes, characteristics, and applications of titanium and its alloys[J]. JOM, 2010, 62(5): 21-4.
- [6] ZHU J, KAMIYA A, YAMADA T, et al. Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 339(1/2): 53-62.
- [7] TAMIRISAKANDALA S, BHAT R B, TILEY J S, et al. Grain refinement of cast titanium alloys via trace boron addition[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(12): 1421-6.
- [8] 葛 鹏, 赵永庆, 周 廉. 固溶条件对一种新型亚稳 β 钛合金时效响应的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006(5): 707-710.
GE Peng, ZHAO Yong-qing, ZHOU Lian. Influence of solution conditions on aging response of a new metastable beta titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006(5): 707-710.
- [9] 葛 鹏, 赵永庆, 周 廉. Ti-B20 钛合金的时效特征[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 44-48.
GE Peng, ZHAO Yong-qing, ZHOU Lian. Aging characteristics of Ti-B20 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 44-48.
- [10] GORSSE S, MIRACLE D B. Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements[J]. Acta Materialia, 2003, 51(9): 2427-42.
- [11] MARRAY JL L P, SPEAR KE. IN: BAKER H, EDITOR. Binary alloy phase diagrams, materials park [M]. OH: ASM International, 1992: 285.

(编辑 王 超)