

添加硼对铸造 Ti-46.5Al-8Nb 合金组织和性能的影响 *

江治国 陈波 马颖澈 赵秀娟 刘奎 李依依

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 全片层 Ti-46.5Al-8Nb 合金中添加硼 ($\leq 0.7\%$, 原子分数) 的显微组织观察表明, 细化组织的临界硼含量约为 0.5% (原子分数). 细化机制与凝固前沿硼产生了附加的成分过冷和硼化物钉扎晶界双重机制有关. 由于硼减小了片层形成所需要的过冷度, 片层间距随硼含量的增加而增加, 片层间距 λ 与晶粒尺寸 $d^{-1/2}$ 符合线性关系. 添加硼的 Ti-46.5Al-8Nb 合金的 α_2 相体积分数越高, 硬度也越高. 合金的断裂强度和延伸率随硼含量增加而增加. 室温断裂强度与晶粒尺寸符合 Hall-Petch 关系.

关键词 Ti-Al 合金, 硼化物, 组织, 性能

中图分类号 TG146.2, TG113.1 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2007)05-0487-06

EFFECTS OF BORON ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY OF AS-CAST Ti-46.5Al-8Nb ALLOY

JIANG Zhiguo, CHEN Bo, MA Yingche, ZHAO Xiujuan, LIU Kui, LI Yiyi

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LIU Kui, professor, Tel: (024)23971986, E-mail: kliu@imr.ac.cn

Manuscript received 2006-09-20, in revised form 2007-01-08

ABSTRACT Boron addition ($\leq 0.7\%$, atomic fraction) in fully lamellar Ti-46.5Al-8Nb alloys could refine the grain size and the critical content is about 0.5%. The refining mechanism is controlled both by additive composition supercooling induced by boron at the solidification front and the precipitated boride pinning grain boundaries. Interlamellar spacing (λ) increases with more boron added because boron could reduce the undercooling of the lamellar formation, and λ value has linear relationship with the grain size $d^{-1/2}$. The higher the α_2 volume fraction in the as-cast alloy, the higher the hardness. The ultimate strength (σ_b) and elongation (δ) are improved when boron content increases. σ_b and grain size follows the Hall-Petch relationship.

KEY WORDS Ti-Al alloy, boron, microstructure, mechanical property

Ti-Al 基合金由于密度低, 比强度高, 熔点高和高温氧化性能良好等优点, 被认为是一种航空航天和汽车工业理想的轻质高温结构材料, 有望部分替代现有的镍基高温合金^[1]. 为了 Ti-Al 合金的工业化, 受成本的驱动, 铸造 Ti-Al 合金近 10 年来受到广泛关注和研究^[2,3]. 大多数铸造 Ti-Al 合金具有粗大的柱状晶和不均匀组织, 使得室温塑性差, 且表现出各向异性. Ti-Al 基合金中添加硼是一种经济方便, 且有效的细化铸造组织的方法, 它不但改善热加工性, 而且能提高室温强度和塑性. 然而硼细化晶粒的机制非常复杂, 人们为此进行了大量研究, 并提出了几种细化机理^[4-7]. Larson^[4] 认为, 铸造时加入的硼化物在熔炼过程中没有溶解, 成为不均匀形核的核

心; Inkson 等^[5] 认为, 硼化物首先从液相中析出, 成为形核的核心; Godfrey^[6] 认为, 在结晶的过程中由于硼的加入, 破碎的枝晶成为合金凝固的核心. 以上几种理论均无法解释广泛报道的硼细化晶粒的“开关效应”. 为了解释这种现象, Cheng^[7] 提出了硼细化晶粒的附加成分过冷的机制, 但此机理尚不能解释全部实验现象^[8]. 因此, 有必要对硼细化 Ti-Al 基合金晶粒的机理继续进行一些研究. 本工作系统研究了硼对铸造 Ti-Al 合金组织和性能的影响, 并对硼的细化机制、硼对片层间距和性能的影响因素进行了分析和讨论.

1 实验方法

选用零级海绵钛、高纯铝、高纯铌和 Al-B 中间合金为原料, 用半连续真空感应炉熔炼了 4 种硼含量的 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金 ($x=0, 0.2, 0.5, 0.7$; 原子分数, %), 分别简记为 0B, 0.2B, 0.5B 和 0.7B 合金. 熔炼后用

* 收到初稿日期: 2006-09-20, 收到修改稿日期: 2007-01-08

作者简介: 江治国, 男, 1978 年生, 博士生

底注方法浇注直径为 20 mm、长 200 mm 的合金棒。用线切割方法从铸态合金棒截取试样。金相观察用腐蚀剂采用 Kroll 试剂。采用截线法测量片层的晶粒尺寸。全片层中 α_2 相体积分数在 Philips ESEM XL30 FEG 扫描电镜上用 BSE 模式测量, α_2 相的体积分数在放大 1000 倍时统计得出, 统计视场数为 10 个。合金硬度采用 Buehler 公司的硬度测量仪进行测量。透射电镜观察用样品, 经机械研磨至 40 μm 后进行离子减薄, 在 JEM 2010 高分辨电镜上进行显微组织观察, 操作电压为 200 kV, 取 15 个视场测定片层间距。室温和高温拉伸实验在 Zwick/Roell 实验机上进行, 采用 5 倍比例试样, 标距和直径分别为 20 和 4 mm, 初始应变速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 每个温度下测试 3 个试样的断裂强度和延伸率后取平均值。

2 实验结果

图 1 示出 4 种不同硼含量合金的显微组织。从图中可以看出, 不加硼的合金晶粒最大, 添加 0.2% 的硼后, 部分晶粒得到细化, 如图 1b 中的方框内的晶粒; 但大部分的晶粒尺寸仍很大。继续添加硼含量, 晶粒尺寸得到进一步细化。因此, 硼对 Ti-Al 合金的显微组织细化存在一个临界值 (本工作为 0.5%B), 当硼的添加超过这个临界值时, 晶粒尺寸的细化作用才明显。图 2 示出 4 种含硼合金的片层晶粒尺寸。从图可见, 当硼添加到 0.7% 时,

晶粒尺寸从 2846 μm 细化到 377.8 μm 。

图 3 示出不同硼含量合金的扫描电镜照片。从图中可以看出, 硼化物有条状和粒状两种形态。0.2B 合金的硼化物都是条状的, 没有出现粒状硼化物; 而 0.5B 和 0.7B 合金的硼化物出现了粒状硼化物。有研究^[9]认为, 粒状硼化物是先于基体在熔体中形成; 条状硼化物是在固相区析出, 其形状是由于与基体共同生长的过程中, 基体对其施加的约束而形成; 卷曲的条状硼化物 (如图 3b 所示), 也是在固相区析出, 与基体耦合生长而形成具有典型的反常共晶的弯曲形貌。随硼含量增加, 粒状硼化物的体积分数增加, 这说明随硼含量的增加, 先于基体在熔体中形成的硼化物增加了。在本工作添加硼的 3 种合金中, 0.2B 合金的硼化物尺寸最大, 而 0.5B 和 0.7B 合金的硼化物则短小些; 且随着硼含量的增加, 硼化物的尺寸减小。

图 4 示出不同硼含量合金的 X 射线衍射谱及其标定。从图中可以看出, 合金均由 α_2 和 γ 两相组成, β 相未析出。

图 5 示出 4 种合金的硬度和 α_2 相体积分数随硼含量的变化。从图中可以看出, 硬度和 α_2 相体积分数均随着硼含量的增加先减小再增加, 然后又减小。 α_2 相体积分数越高, 硬度也越高。这是由于 4 种铸造合金基体均由 α_2 相和 γ 相组成, 而 α_2 相的硬度比 γ 相高。

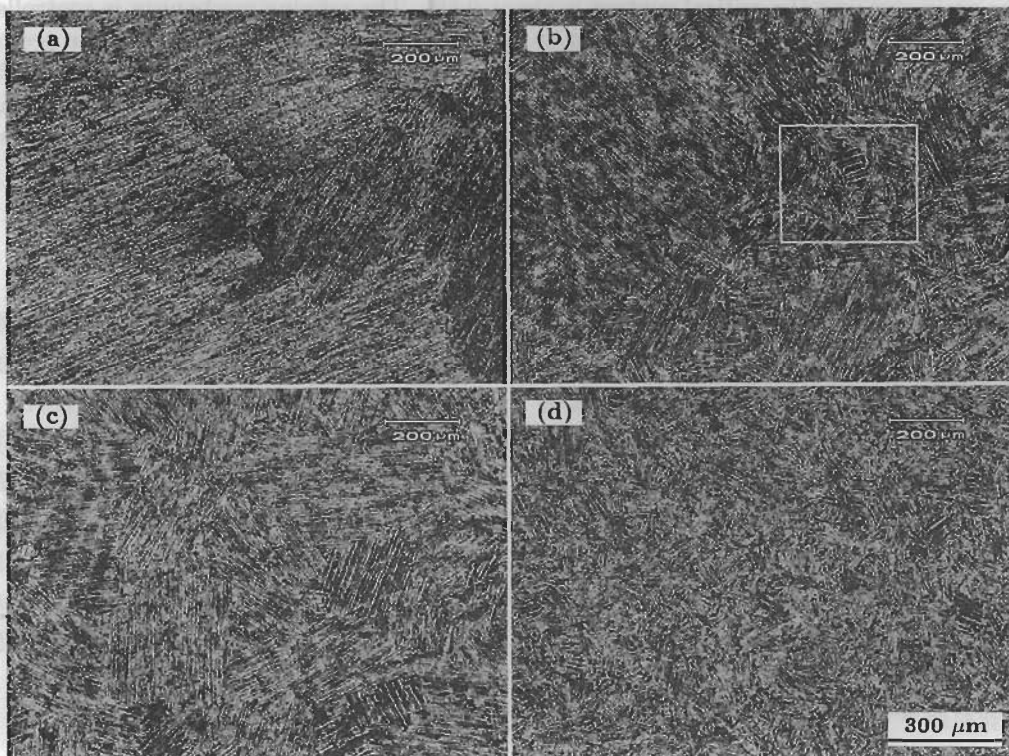


图 1 铸态 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金的金相照片

Fig.1 Optical microstructures of the as-cast Ti-46.5Al-8Nb-xB alloys with 0 B (a), 0.2 B (b), 0.5 B (c) and 0.7 B (d), grain size obviously decreased when boron content reached above 0.5%, square area in Fig.1b indicating local refinement of grains

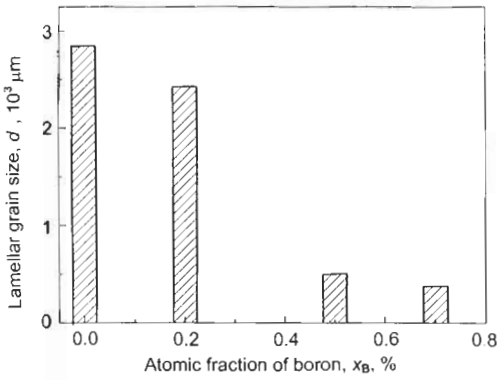


图 2 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金片层的晶粒尺寸随硼含量的变化

Fig.2 Lamellar grain size (d) vs boron content (x_B) for the as-cast Ti-46.5Al-8Nb-xB alloys

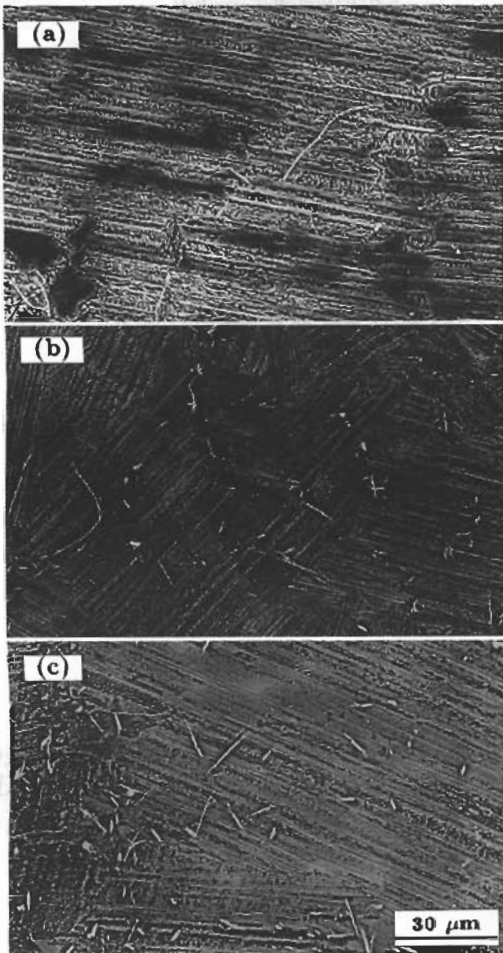


图 3 铸态 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of the as-cast Ti-46.5Al-8Nb-xB alloys with 0.2B (a), 0.5B (b) and 0.7B (c), borides have strip-like and particle-like morphologies

图 6 示出不同硼含量合金片层间距 λ 的分布及片层间距的平均值。由图可知，随硼含量的增加，片层间距增

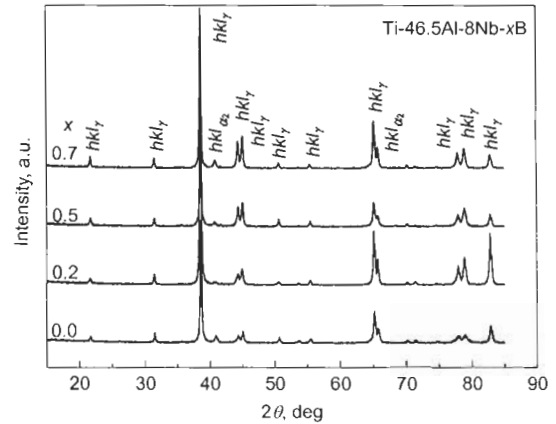


图 4 铸态 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of the as-cast Ti-46.5Al-8Nb-xB alloys

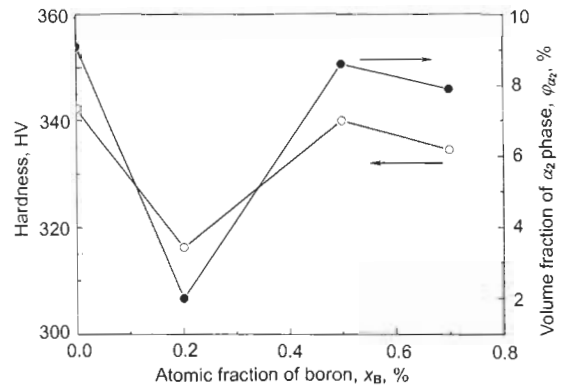


图 5 铸造 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金硬度和 α_2 相体积分数与 B 含量的关系

Fig.5 Hardness (HV) and α_2 volume fraction (φ_{α_2}) vs boron content (x_B) for the as-cast Ti-46.5Al-8Nb-xB based alloys

(即晶粒尺寸减小时，片层间距增加)，如图 7 所示。从图中可以得出片层间距 λ 与晶粒尺寸 $d^{-1/2}$ 的相关系数 $R=0.965$ 。由于相关系数 R 大于临界值 $R_c(=0.961^{[10]})$ ，因此，片层间距 λ 与晶粒尺寸 $d^{-1/2}$ 符合如下线性关系：

$$\lambda = 200.6 + 8352.1d^{-1/2} \quad (1)$$

图 8 示出不同硼含量的室温拉伸性能。随硼含量的增加，合金的断裂强度增加，延伸率也增加。

3 讨论

3.1 硼细化晶格尺寸的机制

根据 Ti-Al 合金中硼细化显微组织的机制^[4-7]和本工作的实验现象，可以判断硼细化组织的机制是凝固前沿硼产生了附加的成分过冷^[8]和硼化物对固相的钉扎抑制长大这两种机制共同作用的结果。成分过冷的产生是由于合金在凝固时溶质原子被排斥到熔液中，在凝固前沿建

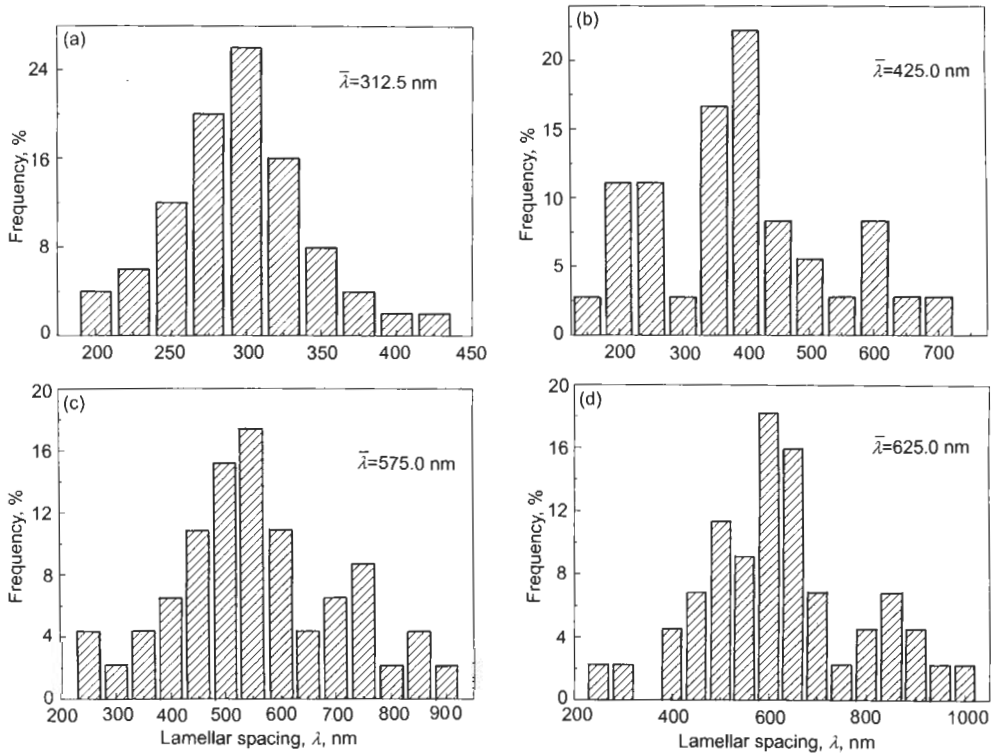


图 6 不同硼含量的 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金片层间距的分布

Fig.6 Lamellar spacing distributions of the as-cast Ti-46.5Al-8Nb-xB alloys with 0B (a), 0.2B (b), 0.5B (c) and 0.7B (d), showing the lamellar spacing increasing with the increase of boron content

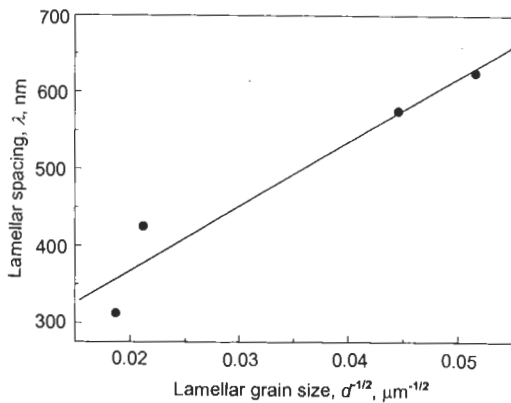


图 7 片层晶粒尺寸与片层间距的关系

Fig.7 Relationship between lamellar spacing (λ) and lamellar grain size ($d^{-1/2}$)

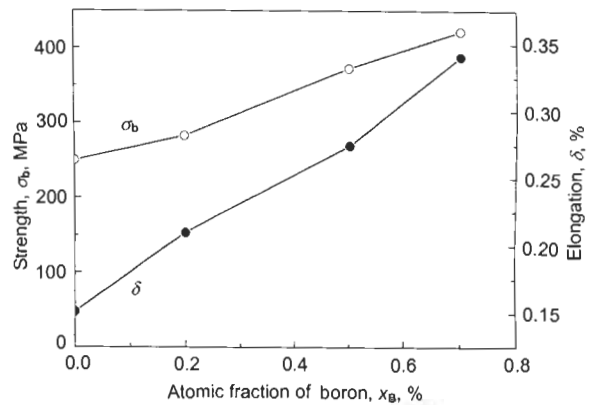


图 8 硼含量对 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金室温断裂强度及伸长率的影响

Fig.8 Ultimate tensile strength (σ_b) and elongation (δ) at room temperature as a function of boron content (x_B) for the as-cast Ti-46.5Al-8Nb-xB alloys

立起溶质原子富集层. 因此要形成成分过冷必须满足两个条件: 溶质原子在初生固相和液相中的固溶度不同和在凝固前沿附近建立起溶质原子富集区. 硼在 α_2 相中的固溶度为 0.003% [11], 而在 β 相中的固溶度数据尚无公开文献报道. 硼的原子半径很小, 它固溶入 α 或 β 相的四面体和八面体间隙处. β -Ti 的四面体间隙为 0.4166, 八面体间隙为 0.2205; 而 α -Ti 的四面体间隙为 0.4568, 八面体间隙为 0.8325. 所以一般认为, B 在 β -Ti 中的固溶度应小于在 α -Ti 的固溶度 [8,12]. 因此, 当合金凝固

时, 硼在初生 β 相中的溶解度很低, 与液相中的固溶度存在很大的差异, 满足成分过冷的条件, 这样在凝固前沿, 硼就可以形成附加的成分过冷. 当 Al 的含量为 46.5% 时, 其凝固过程 [13] 是: $L \rightarrow \beta + L \rightarrow \beta \rightarrow \beta + \alpha \rightarrow \alpha + \gamma \rightarrow \alpha_2 + \gamma$. 不添加硼的 0B 合金的晶粒形态是粗大的柱状晶 (如图 9a 所示). 当硼的添加较少时 (如 0.2B 合金), 在液相时没有粒状的硼化物析出; 且在 $L \rightarrow \beta$ 相变时, 由于硼的含量少, 硼产生的附加过冷度很小, 凝固时 β 相不

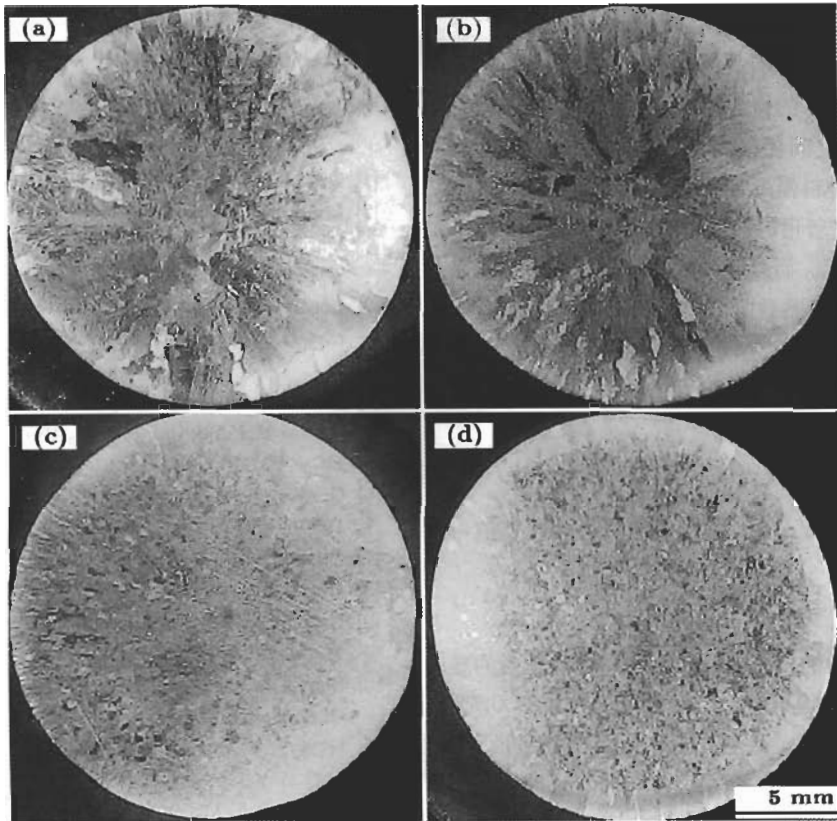


图 9 不同硼含量的 Ti-46.5Al-8Nb-xB 合金的宏观组织形貌

Fig.9 Macrostructures of as-cast Ti-46.5Al-8Nb-xB alloys with (a) 0B, (b) 0.2B, (c) 0.5B, and (d) 0.7B, showing column grain transformed to equiaxed grain with increasing boron content

能从液相前沿析出,这与 0B 的情况一样,但在最后凝固的柱状晶间析出条状硼化物,这些柱状晶间的条状硼化物抑制固相的长大,由于硼化物的体积分数不是很大,因此添加少量的硼细化组织的程度很小,显微组织依旧是大的柱状晶(如图 9b 所示).当硼含量增至一定程度时(如 0.5B 合金),在 $L \rightarrow \beta$ 相变时,硼产生的附加过冷度变大,使得 β 相在液相前沿析出,由于硼在 β 相的溶解度不大,因此在 β 相的周围硼原子浓度很大,这时初生 β 相周围有少量的粒状硼化物析出(如图 3c 中所示),这种粒状硼化物和随后析出的条状硼化物都能产生晶界钉扎抑制固相的长大,因此组织得到了细化,且为等轴晶组织(如图 9c 所示);对比 0.2B 和 0.5B 合金,0.5B 合金硼化物析出的体积分数与 0.2B 的差值不比 0.2B 合金硼化物析出的体积分数与 0B 的差值大很多,但晶粒尺寸从 $2427 \mu\text{m}$ 减至 $504.5 \mu\text{m}$,由此可见,起主要细化作用的是凝固前沿硼产生了附加的成分过冷机制;当硼含量继续增加(0.7B 合金),硼产生的附加过冷度进一步增加,这样有更多的 β 相在液相前沿析出(β 相的形核率增加).同时,在初生 β 相的周围粒状硼化物析出,在随后相变时会析出条状硼化物.这些条状和粒状硼化物(如图 3d 中所示)都有钉

扎作用抑制固相的长大,因此显微组织进一步细化为等轴晶(如图 9d 所示).添加硼后是柱状晶还是等轴晶,这主要取决于液相前沿硼产生的附加过冷度是否能促进 β 相在液相前沿析出.

3.2 硼对片层形成的影响

硼的添加增加片层间距,这可能与硼影响片层形成(γ 相析出温度)有关.为此,对 0.7B 和 0B 这两种合金的片层形成温度和形成所需的过冷度进行了研究.金相法测得合金 0.7B 和 0B 在相同的冷速下(50 K/min)片层形成的开始温度分别为 1593 和 1573 K,片层形成的终止温度分别为 1543 和 1523 K.片层形成所需要的过冷度 $\Delta T = T_{\alpha} - T_{\text{LS}}$ (其中 T_{α} 为 α 相的转变温度, T_{LS} 为片层开始形成温度).由此可知, $\Delta T(0.7B) = 25 \text{ K}$, $\Delta T(0B) = 40 \text{ K}$.0B 合金形成片层所需要的过冷度大于 0.7B 合金的,由于相对低的过冷度(高的 γ 形核温度)将导致合金粗的片层结构^[14],所以硼的添加使得片层间距增加.

3.3 硼对合金室温性能的影响

全片层 Ti-Al 合金主要通过晶界、片层界面和有序畴界来实现强化作用,因此合金的强度与晶粒尺寸和片层

间距这两个因素有关。赵亦翔^[15]的研究也表明,合金强度与晶粒尺寸和片层间距的关系为: $\sigma_y = \sigma_0 + k_g d^{-1/2} + k_l \lambda^{-1/2}$ (其中, k 为与合金有关的参数)。他还引进了特定冷速下临界片层厚度 λ_0 的概念,当片层厚度 $\lambda > \lambda_0$ 时,材料强度与晶粒尺寸之间存在 Hall-Petch 关系;当片层厚度 $\lambda < \lambda_0$ 时,材料强度与片层厚度之间存在 Hall-Petch 关系。本研究所用的合金,其强度与片层间距不存在 Hall-Petch 关系,而合金强度与晶粒尺寸的相关系数 $R=0.991$, 大于相关系数的临界值 $R_c (= 0.961^{[10]})$ 。因此,合金强度与晶粒尺寸之间存在 Hall-Petch 关系,其 Hall-Petch 的斜率为 $4.77 \text{ MPa}/\text{m}^{-1/2}$ 。其关系式如下:

$$\sigma_b = 169.7 + 4.77d^{-1/2}$$

从文献 [15] 和本工作 4 种合金的片层间距数值可知,临界片层厚度 $\lambda_0 \leq 312.5 \mu\text{m}$ 。

4 结论

(1) 随硼含量的增加,铸态 Ti-46.5Al-8Nb 合金的显微组织由柱状晶向等轴晶转变。当硼含量从 0 增至 0.7% 时,晶粒尺寸从 $2846 \mu\text{m}$ 减至 $377.8 \mu\text{m}$,片层间距从 312.5 nm 增至 625 nm 。片层间距 λ 与晶粒尺寸 $d^{-1/2}$ 符合线性关系。

(2) 硼化物有条状和粒状两种形态。0.2B 合金的硼化物由条状硼化物组成,没有出现粒状硼化物;而 0.5B 和 0.7B 合金的硼化物由条状硼化物和粒状硼化物组成。随着硼含量的增加,粒状硼化物的体积分数亦增加。

(3) 随着硼含量的增加,合金的相组成不变,仍为 α_2 和 γ 两相。硬度和 α_2 相体积分数随硼含量的增加先减小

后增加,然后再减小。

(4) 随着硼含量的增加,室温断裂强度和延伸率增加。室温断裂强度与晶粒尺寸符合 Hall-Petch 关系。

参考文献

- [1] Dimiduk D M. *Mater Sci Eng*, 1999; A263: 281
- [2] London B, Larson D E, Wheeler D A, Aimone P R. In: Darolia R, ed., *Structural Intermetallics*, Warrendale, PA: TMS, 1993: 151
- [3] Loretto M H, Horspool D, Botten R, Hu D, Li Y G, Srivastava D, Sharman R, Wu X. *Mater Sci Eng*, 2002; A329-331: 1
- [4] Larson D E. *MRS Symp Process*, 1990; 194: 285
- [5] Inkson B J, Boothroyd C B, Humphreys C J. *J Physique IV*, 1993; (3): 397
- [6] Godfrey A B. *PhD Thesis*, The University of Birmingham, 1996
- [7] Cheng T T. *Intermetallics*, 2000; 8: 29
- [8] Hu D. *Intermetallics*, 2001; 9: 1037
- [9] Hyman M E, McCullough C, Levi C G, Mehrabian R. *Metal Mater Trans*, 1991; 22A: 1647
- [10] Zhong J G. *Error Theory and Datum Handling*. Beijing: Chemical Industry Press, 1992: 342 (钟继贵. 误差理论与数据处理. 北京: 化学工业出版社, 1992: 342)
- [11] Larson D J, Miller M K. *Mater Sci Eng*, 1998; A250: 65
- [12] Cui Y Y. *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2004 (崔玉友. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2004)
- [13] Hu D, Botten R R. *Intermetallics*, 2002; 10: 701
- [14] Zhang W J, Deevi S C. *Mater Sci Eng*, 2002; A337: 17
- [15] Zhao Y X. *MsD Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2003 (赵亦翔. 中国科学院金属研究所硕士学位论文, 沈阳, 2003)