

B 和 Y 复合添加对近 α 钛合金组织性能的影响

吴 介¹, 郭冲霄¹, 张长江¹, 张树志¹, 韩建超¹, 林 鹏¹, 陈玉勇², 王保成¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 研究了少量 B 和 Y 的添加对一种新型近 α 高温钛合金的显微组织和力学性能的影响。对含 B 和 Y 铸态合金的凝固路径和初生 β 晶粒和 α 板条的细化机理进行了分析和研究。结果表明: B 和 Y 的添加对铸态合金的显微组织有显著影响, 添加 B 和 Y 后, 基体合金的显微组织明显细化。基体合金的力学性能发生了显著变化, 极限压缩强度和屈服强度也随 B 和 Y 的添加而逐渐增大, 这主要是由于 B 和 Y 的添加造成的晶粒细化。合金的压缩塑性和断裂韧性随 B 和 Y 的添加逐渐降低, 主要是 TiB 在受到载荷时先断裂以及 Y_2O_3 从基体中拔出从而加速了裂纹的扩展造成的。

关键词: 近 α 钛合金; 组织演变; 凝固路径; 力学性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3487-06

钛合金因具有优良的比强度、比刚度、良好的耐磨及耐腐蚀性能和优异的抗蠕变性能, 使得其在航天航空领域得到广泛应用^[1]。近年来, 大量研究表明某些陶瓷颗粒的添加能够显著细化钛合金的显微组织。常见的陶瓷颗粒主要有: SiC ^[2]、 TiC ^[3]、 TiB ^[4,5]、 Y_2O_3 ^[6]等, 这些颗粒中发挥主要作用的是 C、B、Y 元素。其中, TiB 由于密度与钛相近, 有较高的弹性模量, 且结构稳定, 与钛基体互溶而吸引了大量研究者的关注^[7,8]。与其它元素不同的是, Y 作为一种稀土元素, 经证明能够显著增强合金的瞬时高温强度、疲劳强度以及热稳定性, 并能够显著细化晶粒^[9]。然而当前, B 和 Y 复合添加对钛合金组织性能的影响的相关研究却很少。

众所周知, 随着航天航空技术的飞速发展, 对钛合金的性能要求也逐渐提升, 而近 α 高温钛合金也得到了广泛关注^[10]。常用的近 α 高温钛合金包括 Ti-1100^[11]和 Timetal 834^[12]等。然而这 2 种合金均无法突破 600 °C 的使用瓶颈, 因此, 为了提高高温钛合金的使用温度, 本研究设计了一种新型近 α 高温钛合金, 即在传统的 Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Si 系近 α 钛合金基础上添加了一定量的 Nb 和 Ta, 其中 Nb 作为一种 β 钛稳定元素, 经证明可以提高合金的强度与抗氧化性能^[13]。而 Ta 的添加可以强化 β 钛并能够消除不稳定的亚稳相^[14]。目前鲜有研究 B 和 Y 对这种合金组织和性能影响的文献报道。因此, 很有必要研究 B 和 Y 复合添

加对钛合金的显微组织和力学性能的影响。

基于此, 本研究通过复合添加不同质量分数的 B 和 Y, 来研究 B 和 Y 的复合添加对这种新型近 α 高温钛合金的显微组织和力学性能的影响机制。

1 实 验

使用真空非自耗电弧熔炼炉对原材料进行熔炼, 合金的名义成分为 Ti-6Al-3.5Sn-4.5Zr-0.5Mo-0.7Nb-0.4Si-2.0Ta-x(B+Y) (B 和 Y 的质量分数比为 1:1), 其中 B 以 TiB_2 的形式加入, Y 直接以 Y_2O_3 的形式加入。铸锭经 650 °C 退火 6 h 以消除凝固过程中产生的应力。

使用电火花线切割机切下用于组织观察的试样, 经精磨和抛光后, 使用 Kroll 试剂腐蚀, 在光学显微镜和 Quanta 200FEG 型扫描电子显微镜(SEM)观察合金的显微组织。采用 Hitachi S-570 型电子显微镜观察断裂韧性表面。用 Instron-5500R(1186)电子万能试验机进行室温压缩和断裂韧性性能测试, 其中用于断裂韧性测试的压头的移动速率为 $1.3 \times 10^{-3} s^{-1}$, 标准试样的尺寸为 22 mm×4 mm×2 mm。用于室温压缩试样的压缩速度为 0.5 mm/min, 标准试样尺寸为 Φ 6 mm×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

收稿日期: 2017-11-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51504163, 51604191); 北京科技大学新金属材料国家重点实验室基金 (2014-ZD06)

作者简介: 吴 介, 男, 1988 年生, 博士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010022, E-mail: zcj0408@163.com

图 1 为添加不同 B 和 Y 含量的钛合金经退火处理后的微观组织。从图 1a 中可以看出, 基体合金为网篮组织, 初生 α 相晶界基本遭到破坏, 原始 β 晶粒内分布着交错排列的片层状 α 相, 呈编织网篮状。图 1b~1e 中 TiB 呈短棒状或细针状, 形成这种形状的主要原因是 TiB 在凝固过程中成分过冷程度较小。同时, 从表 1 中可以看出: TiB 的长径比随 B 含量的增加而逐渐变大, 这主要是由于随着 B 含量的增大, 更多的 TiB 沿平行于[010]方向生长造成的。白色等轴或近等轴状为加入的 Y_2O_3 颗粒。随着 B 含量的逐渐增多, TiB 中间相趋向于分布在原始 β 晶粒的晶界处, 团簇成近似的项链状。之所以在图中无法看到大量的 Y_2O_3 , 是因为一部分的 Y_2O_3 被 TiB 所遮挡, 从 Geng^[15]等所做的 XRD 测试中得到的 Y_2O_3 相的峰与 TiB 形成的峰大部分处于同一位置也可以说明这一情况。从图 1b~1d 中还可以明显看出, 随着 B 和 Y 添加量的增加, 原始 β 晶粒和片层状 α 相的尺寸逐渐减小, 具体的细化效果如表 1 所示, 当 B 和 Y 的添加量达到 0.1%(质量分数)时, 细化效果最为显著, 初生 β 晶粒细化了 1 个数量级。而 B 和 Y 进一步添加时, 细化效果变得较之前不明显, 这说明, 当 B 和 Y 的添加量达到一定量时, 细化效果将会减弱。

B 和 Y 的复合添加对凝固组织的影响机制可由图 2

所示的凝固路径加以说明。随着熔体的冷却, Y_2O_3 将会首先析出, 因为 Y_2O_3 的熔点(2430 °C)较 TiB(2180 °C)高。同时, 在相同的温度下, 形成 Y_2O_3 的 Gibbs 自由能为-348.404 kJ/mol, 远低于 TiB 的-32.117 kJ/mol^[16]。 Y_2O_3 从熔体析出后, 在长大过程中, 由于 Y_2O_3 的晶体类型与 Mn_2O_3 相同, 其晶体结构中的 Y 和 O 原子具有很高的几何对称性, 即 Y_2O_3 在各个方向以相同的速度长大。因此, 当 Y_2O_3 含量较低 (小于 3.7%) 时, Y_2O_3 倾向于形成等轴或近等轴状^[17], 如图 1f 所示。随着温度的降低, 由 Ti-B 相图可知, 初生 β 相开始形核并长大。随后, 当温度降至共晶点时, 液相发生共晶反应同时析出初生 β 晶粒和 TiB 中间相。由于 B 在钛中的溶解度低于 0.02%, 随着凝固过程的进一步进行, 多余的 B 将会从初生 β 晶粒中排出, 并在熔体中形核, 造成了熔体的成分过冷^[18]。

随着熔体中 B 合金的增加, 在固-液界面前沿逐渐出现溶质富集, 从而改变了熔体的成分, 成分过冷进一步加强。成分过冷对固-液界面的稳定性造成不利影响, 导致更多 TiB 形核的出现。由于硼化物富集层的形成, 初生 β 晶粒的生长将会受到限制。同时, 如图 1c~1d 所示, 析出的 TiB 中间相在凝固中分布在初生 β 晶粒边界, 产生钉扎效应, 从而阻碍了初生 β 晶粒进一步长大, 细化了初生 β 晶粒。

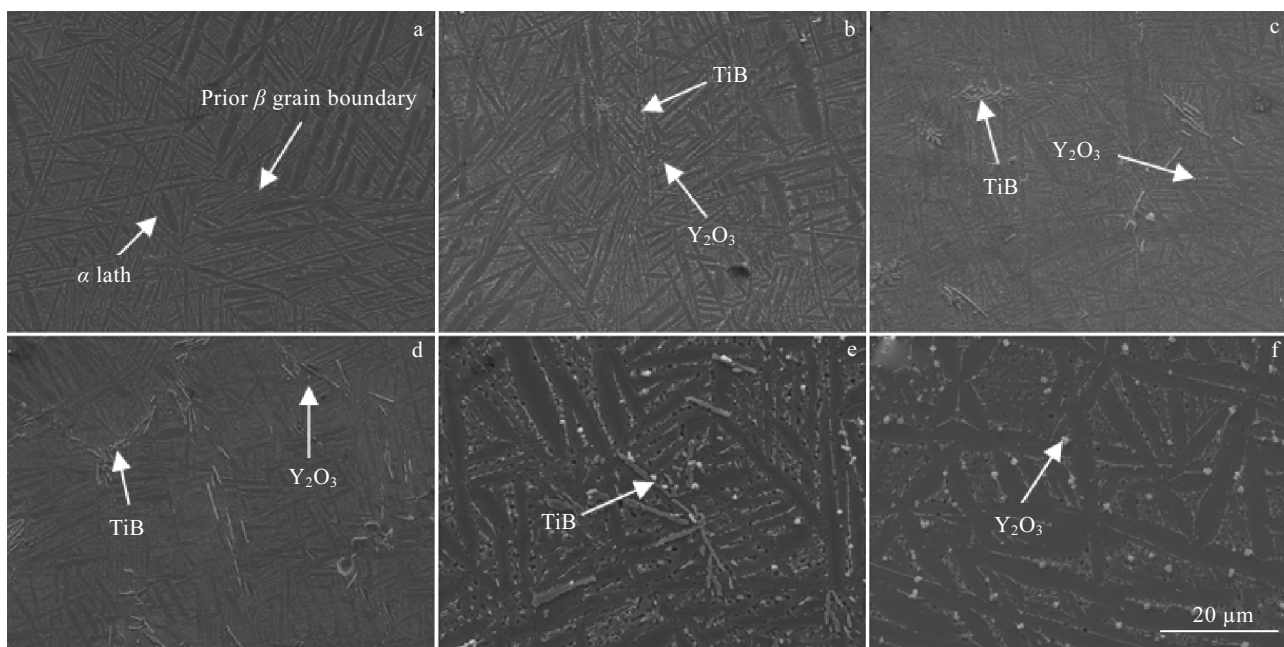


图 1 不同 B 和 Y 含量的钛合金的显微组织

Fig.1 Microstructures of the Ti alloys with different B and Y additions: (a) 0%; (b) 0.1%; (c) 0.2%; (d) 0.5%; (e) high magnification micrograph showing details of TiB; (f) high magnification micrograph showing details of Y_2O_3

表 1 不同 B 和 Y 含量的钛合金的显微组织参数

Table 1 Microstructural parameters of Ti alloys with different B and Y additions

Alloy	$d/\mu\text{m}$	$\lambda/\mu\text{m}$	Aspect ratio (TiB)
Matrix alloy	1105.2	2.5	-
Ti-0.1(B+Y)	325.4	1.9	6.3
Ti-0.2(B+Y)	79.7	1.3	9.2
Ti-0.5(B+Y)	65.3	0.8	12.1

从表 1 可以看出, α 片层的尺寸随 B 的添加也逐渐减小。这主要是由于细化的初生 β 晶粒为 α -Ti 提供了更多的晶界作为其形核位置。TiB 中间相的析出也可以作为 α -Ti 的形核位置, 从而使得 α -Ti 的形核率增加, α 片层得到细化。此时熔体中存在的相为 β -Ti、 Y_2O_3 、TiB 和 α -Ti, 直至凝固结束, 如图 2 所示。Hill^[19] 通过研究 TiB 和 α -Ti 的位相关系得出 TiB 和 α -Ti 存在以下位相关系: $(001)\text{TiB} // (0001)\alpha$ 和 $[010]\text{TiB} // \langle 11\bar{2}0 \rangle \alpha$, 证明了 TiB 可以作为 α -Ti 的形核位置供其形核。

Y 作为一种稀有金属元素, 其细化机理与 B 不同, 对钛合金的细化主要是由于稀土元素本身的性质。Y 元素是表面活性元素, 可以降低固-液界面能, 从而显著降低形核功 ΔG_k , 如公式(1) 所示:

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\sigma^3 T_m}{3(L_m^* \Delta T)^2} \quad (1)$$

式中, σ 为固-液界面能, T_m 为合金的理论凝固温度, ΔT 为过冷度, L_m^* 为熔化热。而 ΔG_k 与熔体中新结晶时的均匀形核率 N^* 密切相关, 如公式(2)所示:

$$N^* = K_V \exp(-\Delta G_k / kT) \exp(-\Delta G_A / kT) \quad (2)$$

式中, K_V 为比例常数, ΔG_k 为形核功, ΔG_A 为原子从液相转移至固体晶核上所需要的激活能。当形核功降低时, 形核率增大。因此, Y 的添加可以降低临界形核功, 从而促进形核, 细化初生 β 晶粒尺寸。

另外, 由于 Y 元素的原子半径比较大(0.227 nm), 当 Y 在固熔体中析出时, 会造成固溶体中的晶格畸变与失配, 进而增加了系统的能量。为了使系统能量达到最小化, Y 原子将会在晶粒边界呈不规则排列^[20]。如图 1c, 1d 所示, 大多数 Y 分布在初生 β 晶粒边界。随着晶粒的长大, 分布在晶粒边界的 Y 原子对晶界的移动产生阻滞效应, 从而阻碍晶界的迁移, 进而阻碍了晶粒的长大, 细化初生 β 晶粒尺寸。

2.2 力学性能

表 2 为不同 B 和 Y 添加的钛合金压缩性能。从表 2 中可以看出, B 和 Y 的添加可以明显提高合金的屈服强度和抗压强度, 然而合金的压缩塑性逐渐降低。合金力学性能的具体数据为: 基体合金的屈服强度为 1208.9 MPa, Ti-0.5(B+Y) 合金的屈服强度最大为 1625.1 MPa, 增长了大约 34.4%。极限压缩强度最大为 2030.8 MPa, 相对于基体合金 (1610.9 MPa) 增大了大约 26.1%。而合金的压缩塑性随着 B 和 Y 含量的增加逐渐降低, 当 B 和 Y 含量达到 0.5%(质量分数) 时, 合金的压缩塑性出现了比较明显的降低, 其值为 9.5%, 与基体合金相比大约降低了 37.1%。

显然, 屈服强度和抗压强度的增加来源于 B 和 Y 的添加。其机理主要为 B 和 Y 的添加造成的显微细化机制。根据经典的 Hall-Petch 公式:

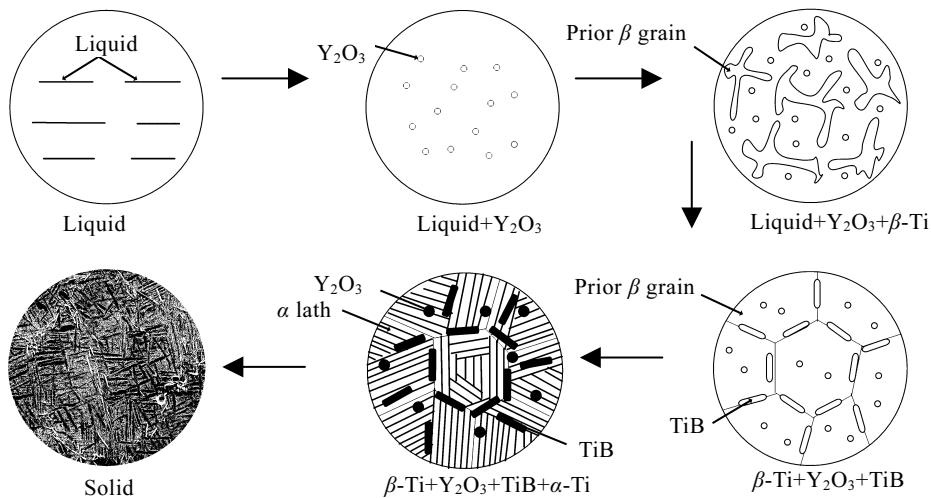


图 2 含 B 和 Y 的钛合金的凝固路径

Fig.2 Schematic illustration of solidification paths of the titanium alloys containing B and Y

$$\sigma_m = \sigma_0 + K_m d^{-1/2} \quad (3)$$

式中, σ_m 为含 B 和 Y 合金的屈服强度, K_m 为常数, d 为晶粒尺寸。细化的初生 β 晶粒和 α 片层一方面降低 d 值, 从而使得 σ_m 升高; 另一方面, 从本质上讲, 细化的显微组织可以提供更多晶界, 这些晶界往往作为一种障碍物而存在, 因此能够提高 K_m , 从而进一步提高屈服强度。此外, 晶界处的 TiB 所产生的钉扎效应能够有效地阻碍晶粒移动, 阻碍合金的塑性变形, 从而提高材料的屈服强度。

压缩塑性的降低主要是由于 TiB 的负载分配效应。由于 TiB 的弹性模量远大于基体合金, 当外力加载到合金表面时, TiB 会承受较大的载荷, TiB 为脆性相, 在承受较大载荷时会率先断裂, 裂纹随应力的增大而开始逐渐扩展, 从而对合金的韧性产生不利影响^[21]。另外, O 原子可以在 α -Ti 固溶存在, 当 O 原子在 α -Ti 中固溶形成间隙固溶体时, 金属晶体晶格发生扭曲, 位错运动的阻力增加, 从而在宏观上提高了合金的室温屈服强度和断裂强度, 降低了合金的压缩塑性^[22]。氧含量越高, 金属晶格产生的畸变越严重, 合金韧性愈低。

图 3 为不同 B 和 Y 含量的钛合金的室温断口形貌。从图 3a 可以看出, 基体合金的断裂方式为韧性断裂, 断口组织由准解理面和韧窝组成, 且相对于图 3b~3d, 基体合金的韧窝较多。而对于图 3b~3d 而言, 含 B 和 Y 合金的断口表面可以清楚地看到解理台阶, 合金的断裂方式为脆性断裂。

随着 B 和 Y 含量的增加, 韧窝数量不断减少, 已经断裂的 TiB 随机分布在断口表面。图 3 显示了随着 B

和 Y 添加量的增加, 合金的断裂模式发生了改变, 从最初的韧性断裂, 逐渐变为韧性断裂和脆性断裂共存, 最后脆性断裂占主要地位。值得一提的是, 这种趋势与合金压缩塑性的变化情况相似。

从表 2 可以看出, 随着 B 和 Y 含量的增加, 合金的断裂韧性出现了比较明显的降低, 当 B 和 Y 含量达到 0.5% 时, 断裂韧性减小到 60.1 MPa·m^{1/2}, 相对于基体合金到最大, 减少量达 46.9%。

随着 B 和 Y 含量的增加, 合金的断裂韧性逐渐降低的现象主要是合金在负载过程中 TiB 的断裂和 Y₂O₃ 被拔出基体所致。当合金受到载荷作用时, TiB 由于具有较高的弹性模量, 因而相对于基体而言, TiB 承受的载荷较大, 因而在 TiB 中出现裂纹源, 随着载荷的增大, 在 TiB 与基体界面的交界处的前端产生应力集中, 加速了裂纹扩展^[23]。裂纹在扩展过程中将 Y₂O₃ 拔出基体, Y₂O₃ 从基体中拔出后, 在集体表面留下光滑的空洞。沿陶瓷颗粒扩展的裂纹、被拔出的 Y₂O₃ 以及光滑的空洞都会对合金的断裂韧性产生不利影响^[24]。随着载荷的进一步增大, 合金表面出现裂纹, 在载荷的作用下裂纹逐渐扩张, 最终导致合金的断裂。在这一过程中, 在初始加载阶段, TiB 的负载分配机制占主要作用, TiB 提供了裂纹源, 随着负载的增大, 裂纹逐渐扩展, Y₂O₃ 从基体中拔出。基体表面形成空洞, 以上所述均对合金的断裂韧性不利, 随后在载荷的作用下裂纹逐渐扩展, 直至材料断裂。因此, 合金的断裂过程充分说明了 B 和 Y 的添加是造成合金断裂韧性下降的主要原因。

表 2 不同 B 和 Y 含量的钛合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of the titanium alloys with different B and Y additions

Alloy	Yield strength/MPa	Ultimate compressive strength/MPa	Compressive ductility/%	Fracture toughness, K_{IC} /MPa·m ^{1/2}
Matrix alloy	1208.9	1610.9	15.1	113.2
Ti-0.1(B+Y)	1298.4	1689.3	14.2	92.1
Ti-0.2(B+Y)	1410.5	1852.4	13.1	81.5
Ti-0.5(B+Y)	1625.1	2030.8	9.5	60.1

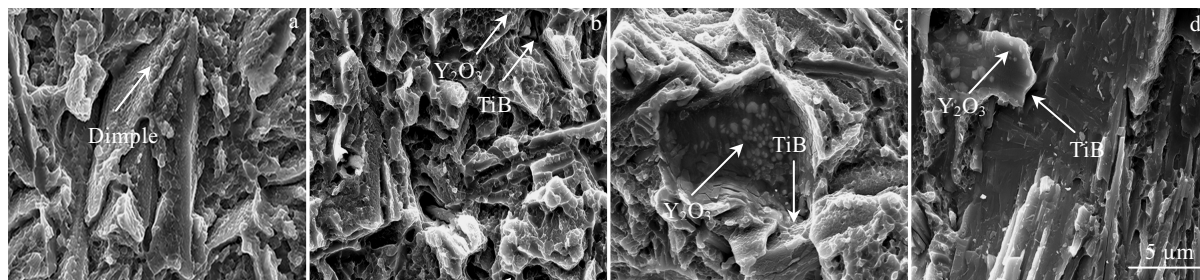


图 3 不同 B 和 Y 含量的钛合金室温断口形貌

Fig.3 SEM images of the fracture surfaces of (B+Y)/Ti alloys with different B and Y additions tested at room temperature: (a) 0%, (b) 0.1%, (c) 0.2%, and (d) 0.5%

3 结 论

1) 初生 β 晶粒尺寸和 α 片层宽度随 B 和 Y 的添加得到明显的细化, 当 B 和 Y 含量为 0.1% 时, 初生 β 晶粒尺寸细化了 1 个数量级。其细化机制主要为 B 和 Y 的添加会增加初生 β 晶粒的形核以及对初生 β 晶粒生长的限制作用。 α 片层宽度的减小主要是由于 B 和 Y 的添加能够为 α -Ti 提供更多的形核位置造成的。

2) 抗压强度和屈服强度随着 B 和 Y 的添加得到明显提高, 而合金的压缩塑性却随 B 和 Y 含量的增大而降低, 其中当 B 和 Y 总量达到 0.5% 时, 屈服强度最大为 1625.1 MPa, 同时合金的压缩塑性达到最低为 9.5%。

3) 随着 B 和 Y 的添加, 合金的断裂韧性明显降低, 当 B 和 Y 复合添加量为 0.5% 时, 其最小值为 $60.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。断裂韧性的降低主要是由于当合金受到一定载荷时, TiB 的断裂以及 Y_2O_3 从基体中的拔出加速了裂纹的扩展。

参考文献 References

- [1] Tjong S C, Mai Y W. *Composites Science and Technology*[J], 2008, 68(3-4): 583
- [2] Feng Guanghai(冯广海), Yang Yanqing(杨延青), Li Jian(李健) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2049
- [3] Qi J Q, Wang H W, Zou C M et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 553: 59
- [4] Huang L J, Geng L, Peng H X. *Progress in Materials Science*[J], 2015, 71: 93
- [5] Zhang W C, Feng Y J, Chen W Z et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 693: 1116
- [6] Zhang C J, Zhang S Z, Liu Z G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 624(15): 108
- [7] Huang L J, Geng L, Peng H X. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(24): 6723
- [8] Zhang W C, Wang M M, Chen W Z et al. *Materials and Design*[J], 2015, 88: 471
- [9] Karak S K, Dutta Majumdar J, Witczak Z et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 580(10): 231
- [10] Zhang C J, Kong F T, Xiao S L et al. *Materials and Design*[J], 2012, 548: 152
- [11] Chandravanshi V K, Sarkar R, Kamat S V et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(18): 5506
- [12] Prasad K, Sarkar R, Kamat S V et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(22-23): 6733
- [13] Fu B G, Wang H W, Zou C M et al. *Materials and Design*[J], 2015, 66(32): 267
- [14] Zhang K R, Hu R, Wang X Y et al. *Materials Letters*[J], 2016, 185(125): 480
- [15] Geng K, Lu W J, Zhang D. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 360(1-2): 176
- [16] Fan Z, Miodownik A P, Chandasekaran L et al. *Journal of Materials Science*[J], 1995, 30(7): 1653
- [17] Xu D, Lu W J, Yang Z F et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 400(37): 216
- [18] Birmingham M J, Mcdonald S D, Nogita K. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(46): 538
- [19] Hill D, Banerjee R, Huber D et al. *Scripta Materialia*[J], 2005, 52(13): 387
- [20] Cui W F, Liu C M, Zhou L et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 323(1-2): 192
- [21] Tabrizi S G, Babakhania, Sajjadi S A et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(5): 1460
- [22] Zhang Lijun(张利军), Xue Xiangyi(薛祥义), Chang Hui(常辉). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(1): 139
- [23] Zhang Changjiang(张长江), Zhang Shuzhi(张树志), Hou Zhaoping(侯赵平) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3172
- [24] Ding H S, Zhang H L, Wang Q et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 703: 108

Effect of Co-addition of B and Y on Microstructure and Mechanical Properties of Near α Titanium Alloy

Wu Jie¹, Guo Chongxiao¹, Zhang Changjiang¹, Zhang Shuzhi¹, Han Jianchao¹, Lin Peng¹, Chen Yuyong²,
Wang Baocheng¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The effects of the co-addition of a small amount of B and Y on the microstructure and mechanical properties of a novel near α high temperature titanium alloy were studied. The solidification paths and the refinement mechanism of the titanium alloys with different B and Y additions were studied. The results show that the addition of B and Y has a significant effect on the refinement of grain size of the titanium alloys. The ultimate compressive strength and yield strength increase with the addition of B and Y, which is mainly due to the grain refinement caused by the addition of B and Y. The compressive plasticity and fracture toughness of the alloys decrease gradually with the addition of B and Y, which is attributed to the fractured TiB together with Y_2O_3 pulled out the matrix, accelerating the propagation of the crack.

Key words: near α titanium alloy; microstructural evolution; solidification path; mechanical properties

Corresponding author: Zhang Changjiang, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010022, E-mail: zcj0408@163.com