

# 微量硼元素添加对 Ti6Al4V-xB 组织及性能的影响

张飞奇, 陈文革, 闫超峰

(西安理工大学, 陕西 西安 710048)

**摘 要:** 采用高真空非自耗熔炼及吸铸方法制备不同硼含量的 Ti6Al4V-xB ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.5$ , 质量分数, %) 合金, 将合金在 900 °C 下进行 2 h 保温退火。研究了不同微量硼元素添加对 Ti6Al4V-xB 的铸造显微组织及力学性能的影响。结果表明, 微量硼元素的添加影响了钛合金高温形核过程, 在固-液前沿富集 B 元素阻碍初始  $\beta$ -Ti 长大, 有效细化钛合金晶粒, 当硼含量超过 0.1% 时, 则有 TiB 相的析出。Ti6Al4V-xB 合金的强度极限随硼含量的增加单调上升, 由 893 MPa 变为 966 MPa, 这是细晶强化和析出强化共同作用的结果; 合金的塑性则是先升高后降低, Ti6Al4V-0.05B 的塑性提高了 15%, 而 Ti6Al4V-0.1B 与 Ti6Al4V-0.5B 的塑性则降低了 50%, 是因为析出脆性的 TiB 相, 形成脆性断裂敏感带。

**关键词:** Ti6Al4V 合金; TiB; 显微组织; 力学性能

**中图分类号:** TG146.23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)03-0932-05

钛合金由于密度小、比强度高、耐腐蚀、高温性能稳定等特性而被广泛应用于航空航天、机械制造以及生物医学等领域, 是重要的工程结构材料之一<sup>[1-4]</sup>。其中, Ti-6Al-4V 合金是一种典型的  $\alpha+\beta$  型钛合金, 其使用量占钛合金总数的 75% 以上, 但铸态 Ti-6Al-4V 钛合金的显微组织为粗大原始  $\beta$  晶粒中存在大量互相平行片层  $\alpha$  相, 易形成脆性面, 导致其塑性低, 冲击韧性差<sup>[5]</sup>, 只能采用大变形锻造手段改善其组织结构, 使得钛合金零部件制造成本增加。为此人们尝试以添加微量合金元素细化传统钛合金晶粒, 从而提高其性能。近年来相继发现在传统铸造钛合金中添加如 Si<sup>[6]</sup>、B<sup>[7]</sup> 及 Y<sup>[8]</sup> 等微量元素, 能改善钛合金组织性能。其中 B 的添加引起了更多注意, 因为添加微量的 B 之后, 可以有效细化铸造组织, 提高室温强度, 然而微量硼对钛合金细化晶粒机制非常复杂。B. Inkson 等<sup>[9]</sup>认为, 硼添加到 Ti 合金中形成的硼化物首先从合金液相中析出, 成为异质形核的核心; A. B. Godfrey<sup>[10]</sup>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新核心; T. T. Cheng<sup>[11]</sup>提出了在合金凝固过程中硼原子被排斥到熔液中, 在凝固前沿产生了附加成分过冷, 在那里 TiB 相首先从液相中结晶出来, 并作为新核心使基体合金以非均匀形核的方式结晶长大。可见这些解释只是说增加了形核数量, 至于怎么长大的没有相关报道。再者, 很多学者研究添加较多的硼以改善其强度,

而忽略了塑性的急剧降低<sup>[12,13]</sup>。本研究从添加微量的硼着手, 探讨获得良好强韧性配合的钛合金, 同时研究硼的存在改善钛合金性能的微观机理。

## 1 实 验

实验材料为机加工后表面呈光亮的 Ti6Al4V 棒材, 其规格为  $\Phi 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ ; 硼源选择为平均粒度 30  $\mu\text{m}$  的 99.999% 高纯硼粉。硼与钛合金块按照 0.05%、0.1%、0.5% (质量分数, 下同) 不同比例进行配料, 采用高真空自耗吸铸炉熔炼与吸铸, 获得  $\Phi 3 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$  棒材及  $\Phi 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  铸锭。为消除铸造冷却过程组织不均匀的影响, 将合金放置在管式炉中, 氩气保护下, 900 °C 保温 2 h, 随炉冷却至室温。

将铸锭抛光, 在 Tukon 2100B 型显微维氏硬度计上进行维氏硬度测量。利用 OLYMPUS-GX71 型倒置金相显微镜对所制合金进行显微组织观察, 腐蚀溶液 HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=2:4:94, 用 OLYMPUS M3 图像分析软件进行平均晶粒尺寸评级分析。为了进一步观察金相组织中的第二相形貌, 用同样的腐蚀液深度腐蚀时间约 30 min, 采用 JSM-6700E 扫描电子显微镜进行观察、并用自带的能谱仪进行元素分析和拉伸断口形貌观察。采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对不同 B 含量合金进行组织结构测定, 采用铜靶 K $\alpha$  线 ( $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ), 扫描速度 8°/min, 扫描范围  $2\theta$  取 30~80°。在 HT-2402 型拉伸试验机上进行室温拉伸试验, 其拉伸试样尺寸如图 1 所示。

收稿日期: 2017-03-15

基金项目: 西安市科技支撑项目 (CX1342(2))

作者简介: 张飞奇, 男, 1986 年生, 硕士生, 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048, 电话: 029-82312383, E-mail: hutom@126.com

## 2 结果与分析

### 2.1 Ti6Al4V-xB 合金的相组成及显微组织

图2为Ti6Al4V-xB合金铸锭经过退火处理后的XRD图谱。由图可以看到,Ti6Al4V-0.05B的XRD图谱与Ti6Al4V的图谱相比,没有明显的新衍射峰出现,表明合金在添加0.05% (质量分数)的B未有新相出现,但衍射峰出现较为明显的宽化现象,说明B的添加对该合金有细化作用。当B含量超过0.1%,其XRD图谱上可观察到 $(401)_{\text{TiB}}$ 峰,同时 $(100)_{\alpha}$ 、 $(002)_{\alpha}$ 、 $(103)_{\alpha}$ 峰明显增强,而这3个衍射峰也分别对应着 $(201)_{\text{TiB}}$ 、 $(111)_{\text{TiB}}$ 、 $(113)_{\text{TiB}}$ 的衍射峰,这表明在本实验中,当B含量超过0.1%,Ti6Al4V-xB合金含有TiB相的析出,且添加量越多,析出的TiB越多。

图3是不同B添加量的Ti6Al4V-xB合金显微组织。图3a为未添加B元素合金中常见的大量 $\alpha+\beta$ 型钛合金片层组织,在原始 $\beta$ 晶粒内形成尺寸较大集束,集束中 $\alpha$ 相互叠加的片层相彼此平行,这是由于两相之间存在着严格的Burgers取向关系<sup>[5]</sup>。而在图3b图中Ti6Al4V-0.05B合金组织近似于细小等轴晶粒,其平均晶粒大小为 $8.23\text{ }\mu\text{m}$ ;从图3c中Ti6Al4V-0.1B合金可以观察到沿晶界有少量TiB析出,钛合金基体晶粒分布形貌与Ti6Al4V-0.05B晶粒形貌相似,其平均

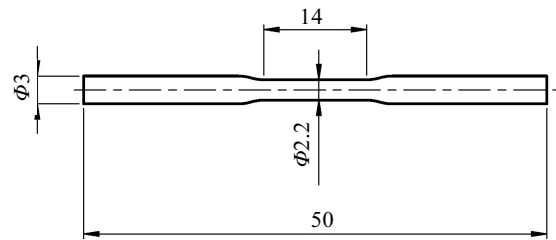


图1 Ti6Al4V-xB的室温拉伸试样图

Fig.1 Schematic geometry of the tensile test specimen

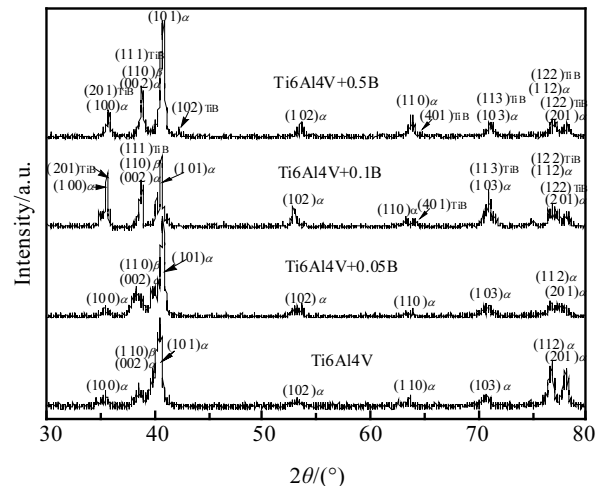


图2 Ti6Al4V-xB合金的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of the Ti6Al4V-xB alloys

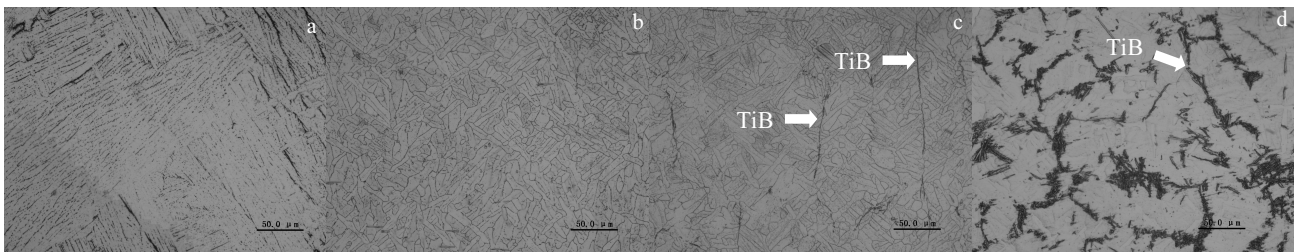


图3 不同B含量合金的金相组织

Fig.3 OM images of Ti6Al4V-xB alloy with different B contents: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.05$ , (c)  $x=0.1$ , and (d)  $x=0.5$

晶粒大小为 $8.07\text{ }\mu\text{m}$ 。当B含量达到0.5%,在晶界处分布有大量的TiB相,根据图3d,进行图像灰度分析测得TiB分布含量约为9.7%。

为了进一步解析出的TiB相,对所制合金进行深度腐蚀。图4为Ti6Al4V-0.5B合金的SEM照片及能谱分析。可以看出,在低倍下,与金相组织类似,有在黑色的基体上析出灰白色的TiB相(见图4a),将此放大后(见图4b)看到长短不一“棒状”的组织形貌,表面光滑平直。这与文献<sup>[13]</sup>中所表述的在钛合金基体中TiB相形貌及分布相一致。为进一步确认

该第二相的成分,进行能谱分析结果如图4c所示,其主要组成元素为Ti、B、Al、V。

以上实验结果表明,微量硼添加可有效细化晶粒,同时与Ti6Al4V-0.1B合金相比较Ti6Al4V-0.05B合金晶粒细化不明显。其原因为B与Ti的原子半径相差较大,其值为0.66,这对于形成间隙原子或核置换原子都是不利的,B在钛中的溶解度非常低,SEM照片及能谱表明B元素在凝固过程中不断被排挤到初生 $\beta$ 晶核前沿,形成B元素富集“包裹层”(见图5),为析出少量的硼化物提供了形核位置,并且阻碍初始 $\beta$

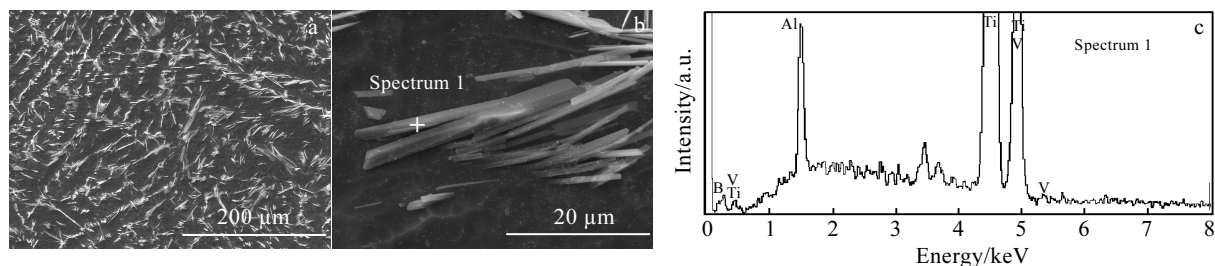


图 4 Ti6Al4V-0.5B 合金第二相的 SEM 照片及 EDS 能谱分析

Fig.4 SEM images (a, b) and EDS spectrum (c) of precipitated-phase in Ti6Al4V-0.5B alloy

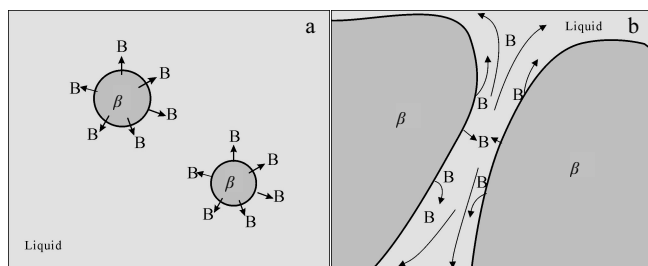


图 5 硼对钛合金细化机理示意图

Fig.5 Schematic diagrams of grain refinement mechanism in titanium alloys modified with B: (a) boron-marginalized from  $\beta$ -Ti and (b) boron-enriched layer

相增大, 从而使得钛合金微观形貌呈近似于细小等轴晶粒, 而继续添加更多硼含量, 合金初始  $\beta$  相形核方式未发生改变, 导致钛合金晶粒细化不明显。这与文献[7]中解释 B 对钛凝固及形核过程影响相一致。

## 2.2 Ti6Al4V-xB 合金的力学性能

不同微量 B 元素的 Ti6Al4V-xB 合金, 经过退火后在室温下进行拉伸实验, 各个试样拉伸曲线如图 6 所示。可以看出, 开始变形时, 载荷很小, 这是直径较小试样装卡的缘故。随着变形量的继续增加, 载荷呈线性增加, 随硼含量的不同, 几种钛合金表现出不同的强度和塑性, 添加 0.05%B 的 Ti6Al4V-0.05B 比 Ti6Al4V 合金具有高的塑性和强度, 而添加 0.1%B 的 Ti6Al4V-0.1B 比 Ti6Al4V 合金具有强度高, 但塑性差的特点。经拉伸试验测得, Ti6Al4V、Ti6Al4V-0.05B、Ti6Al4V-0.1B 合金的抗拉强度分别是 864、937 和 956 MPa。可见, 硼的添加对提高强度非常明显。

Ti6Al4V-0.05B 比 Ti6Al4V 合金具有高的强度且更好的塑性, 是因为微量 B 元素的添加能够细化钛合金晶粒, 在同样拉伸塑性变形下, 变形量分散在更多钛合金的晶粒内, 使得塑性变形均匀, 且每个晶粒中

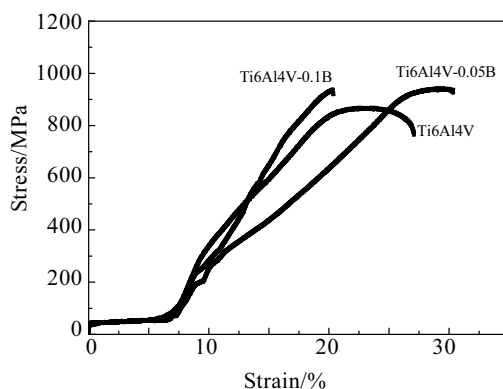


图 6 掺杂不同硼 Ti6Al4V-xB 合金室温下拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Room-temperature stress-strain curves of alloys with different B contents

塞积的位错较少, 降低应力集中引起的开裂机会, 在断裂前能够承受较大的变形量, 从而提高了强度与塑性。添加 B 大于 0.1% 时, 合金强度增加, 塑性降低。其原因在于合金中有 TiB 相的析出, 在拉伸过程中, 钛合金基体中大量的运动位错与 TiB 相遇, 将受到 TiB 的阻挡, 位错移动困难致使塑性降低, 并且需要增加应力才能使合金断裂, 从而使抗拉强度提升。

图 7 是 Ti6Al4V-xB 合金硬度和延伸率随 B 含量的变化曲线。由图可以看出, Ti6Al4V-xB 合金的硬度随硼含量的增加, 单调上升, 这与前面强度的分析结果一致。而 Ti6Al4V-xB 合金的延伸率则随 B 含量的增加先增大后下降, 当硼含量为 0.05% 时, 延伸率是 11.5%, 相比于 Ti6Al4V 合金, 塑性提高了约 15%, 当硼含量为 0.1% 时, 延伸率是 5%, 比 Ti6Al4V 合金下降了约 50%。正如前文分析的, 细化晶粒不仅能提高强度, 还能提高塑性。而析出强化只能提高强度, 牺牲塑性。这也与前面的显微组织分析一致, 微量硼添加细化晶粒明显, B 含量大时, 析出的第二相明显。

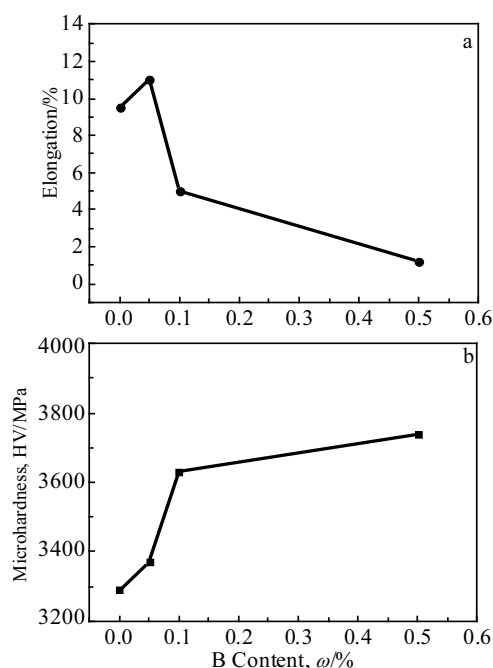


图7 Ti6Al4V-xB 合金硬度和延伸率随 B 含量的变化曲线

Fig.7 Mechanical properties of alloys with different B contents:

(a) elongation and (b) micro-hardness

图 8 是不同 B 含量 Ti6Al4V-xB 合金断口 SEM 照片。可以看出, 未添加 B 元素的 Ti6Al4V 合金与 Ti6Al4V-0.05B 合金均呈韧性断裂; 不同的是 Ti6Al4V 合金断口表面上的韧窝较深且粗大, Ti6Al4V-0.05B 合金拉伸断口形貌中的韧窝变得均匀细小且深度较浅, 因为韧窝的大小与深浅取决于第二相的数量与基体的塑韧性, 韧窝大而深说明加工硬化能力强, 添加微量硼后钛合金的韧窝变小, 说明有细小的第二相析出, 强韧性增加。当 B 含量超过 0.1% 以上, 断口上可观察到解理脆性断裂特征的河流状花样或撕裂棱, 其成因在于在凝固阶段 B 元素被排挤到初始  $\beta$  相晶界处, 析出大量脆性 TiB 相, 在拉伸试验过程中, 合金基体中在外力作用下位错不断增殖与滑移, 大量位错将被 TiB 相阻碍, 在 TiB 相附近形成位错塞积(见图 9a), 导致应力集中, 萌生裂纹, 并且相比于钛合金基体, TiB 对裂纹抗力很小<sup>[14]</sup>, 为裂纹提供了扩展路径, 致使裂纹扩展加速(见图 9b), 使合金塑性急剧降低, 所以此时断口为解理的脆性断裂。

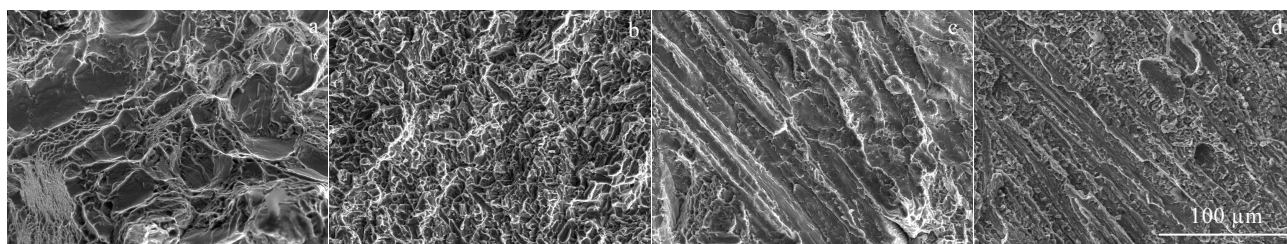


图8 掺杂不同硼 Ti-6Al-4V-xB 合金的断口形貌

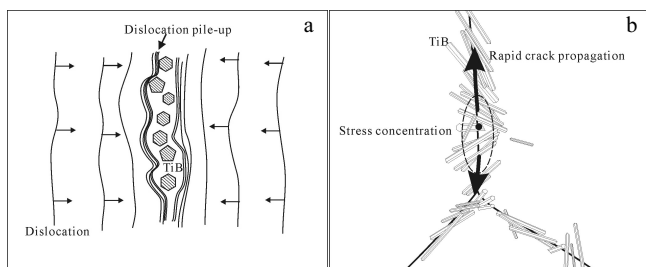
Fig.8 Fracture morphologies of Ti-6Al-4V-xB with different B contents: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.05$ , (c)  $x=0.1$ , and (d)  $x=0.5$ 

图9 钛合金的 TiB 析出相形成裂纹敏感带示意图

Fig.9 Schematic diagrams of crack-sensitive zone by TiB in titanium alloy: (a) dislocation pile-up and (b) crack propagation

### 3 结论

1) 微量的 B 含量添加, 将促使 Ti6Al4V-xB 合金在高温凝固过程中, 通过 B 分布于固液前沿界面, 对初始  $\beta$  相形成的富硼“包裹层”, 初始  $\beta$ -Ti 形核长大受阻, 从而细化晶粒; 继续添加 B 含量, 初始  $\beta$  相形核方式未发生改变, 继续增加硼含量钛合金晶粒细化将不明显。

2) 在 Ti6Al4V-xB 合金凝固过程中, 富集到固液前沿的 B 元素在凝固过程中与液体 Ti 发生反应, 析出“棒状”的 TiB 第二相, 其在原始  $\beta$ -Ti 晶界聚集, 形成裂纹敏感带, 致使合金晶界合金塑性急剧降低。

3) 铸态 Ti6Al4V-xB 中 B 含量在 0.05% 时, 有明显的细化晶粒作用, 未有 TiB 析出, 合金的强度、塑

性得到相应提高; 当 B 含量超过 0.1%时会有明显的 TiB 相析出, 合金的强度升高但塑性急剧下降。

#### 参考文献 References

- [1] Su Yanqing(苏彦庆), Liu Weiqiang(刘卫强), Luo Liangshun(骆良顺) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 115
- [2] Zhu Kangping(朱康平), Zhu Jianwen(祝建雯), Qu Henglei(曲恒磊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2058
- [3] Schutz R W, Watkins H B. *Journal of Materials Science*[J], 1998, 243(1-2): 305
- [4] Balasundar I, Raghu T, Kashyap B P. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2013, 23(6): 598
- [5] Yang Yi, Lu Yafeng, Ge Peng *et al. Material Sciences*[J], 2014, 12(4): 197
- [6] Ibrahim K M, Hussein A H, Abdelkawy M. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(7): 1863
- [7] Tamirisakandala S, Bhat R B, Tiley J S. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53(12): 1421
- [8] Saha R L, Nandy T K, Misra R D K *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1990, 21(3): 559
- [9] Inkson B, Boothroyd C, Humphreys C. *Le Journal de Physique IV*[J], 1993, 3(C7): 7
- [10] Godfrey A B. Thesis for Doctorate[D]. Birmingham: University of Birmingham, 1996
- [11] Cheng T T. *Intermetallics*[J], 2000, 8(1): 29
- [12] Lv Weijie(吕维洁), Zhang Di(张 荻), Zhang Xiaonong(张小农) *et al. Journal of Shanghai Jiaotong University*(上海交通大学学报)[J], 2000, 34(12): 1606
- [13] Banoth R, Sarkar R, Bhattacharjee A *et al. Materials and Design*[J], 2015, 67(1): 50
- [14] Boehlert C J, Cowen C J, Tamirisakandala S *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 55(5): 465

## Effects of Trace Boron Addition on Microstructure and Properties of As-cast Ti6Al4V-xB Alloys

Zhang Feiqi, Chen Wenge, Yan Chaofeng

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** The Ti6Al4V-xB ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.5$ , wt%) alloys were prepared by non-consumable melting and suction casting and then annealed at 900 °C for 2 h. The effect of different B contents on as-cast microstructures and mechanical properties of Ti6Al4V-xB alloys was analyzed. The results show that the addition of boron impacts the solidification process of titanium alloy. The enriched B in solid-liquid frontier retards the growth of initial  $\beta$ -Ti and it is effective to promote grain refining. When the boron content is more than 0.1%, TiB phases precipitate from liquid. The ultimate strength of Ti6Al4V-xB alloys increases from 893 MPa to 966 MPa with the content of B increasing, which is attributed to grain-refinement and precipitation strengthening. However, with the increase of B content, the plasticity of Ti6Al4V-xB first increases and then decreases. The plasticity of Ti6Al4V-0.05B alloy is increased by 15% while that of Ti6Al4V-0.1B and Ti6Al4V-0.5B is decreased by 50%, because the excessive B causes fragile precipitated-phase TiB precipitation which leads to the crack-sensitive zone.

**Key words:** Ti6Al4V alloys; TiB; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Zhang Feiqi, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, P. R. China, Tel: 0086-29-82312383, E-mail: hutom@126.com