

# 添加 Nb 对 Ti-48Al-0.7B 合金组织和力学性能的影响 \*

江治国 马颖澈 陈波 赵秀娟 刘奎 李依依

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要** 研究了离心铸造汽车排气阀用 Ti-48Al-0.7B-xNb ( $x=0, 3, 5, 8$ ; 原子分数, %) 合金的组织和力学性能. 结果表明, 不同 Nb 含量合金均由  $\alpha_2 + \gamma$  两相组成, 不存在  $\beta$  相. 添加 Nb 后, 合金的晶粒尺寸受凝固前沿 B 产生附加的成分过冷和硼化物钉扎晶界两方面的作用. 合金的片层间距  $\lambda$  与晶粒尺寸  $d^{-1/2}$  符合线性关系. O 含量和 Nb 含量影响合金的断裂强度, 晶粒尺寸是影响合金塑性的主要因素. Ti-48Al-0.7B-5Nb 合金的晶粒尺寸最小, 综合性能最佳 ( $\sigma_b=399.6$  MPa,  $\delta=0.26\%$ ).

**关键词** Ti-Al-B-Nb 合金, 汽车排气阀, 组织, 力学性能

中图分类号 TG146.2, TG113.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)05-0482-05

## EFFECTS OF Nb ADDITION ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY OF Ti-48Al-0.7B ALLOY

JIANG Zhiguo, MA Yingche, CHEN Bo, 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** Ti-48Al-0.7B-xNb ( $x=0, 3, 5, 8$ ; atomic fraction, %) alloys were centrifugal cast into car exhaust valves and their microstructures and mechanical properties were studied. The results indicate that all the cast alloys possessed the fully lamellar  $\alpha_2 + \gamma$  structure, and has no  $\beta$  phase. The grain sizes of the alloys with different Nb contents are related to the additive composition supercooling induced by boron at the solidification front area and the grain boundary pinned by the precipitated borides during the solidification process. The interlamellar spacing ( $\lambda$ ) has a linear relationship with grain size  $d^{-1/2}$ . The  $\sigma_b$  of the alloy is affected by oxygen and niobium contents and the  $\delta$  is directly dominated by the grain size. The Ti-48Al-0.7B-5Nb alloy has the most refined grain size and the optimum combined mechanical property ( $\sigma_b=399.6$  MPa,  $\delta=0.26\%$ ).

**KEY WORDS** Ti-Al-B-Nb alloy, car exhaust valve, microstructure, mechanical property

低密度、高比强、并具有良好抗蠕变和抗氧化性能的轻质 Ti-Al 合金材料, 其潜在应用的一个热点领域是汽车排气阀<sup>[1]</sup>. 与目前常用的 21-2N、In 751 和 IMI 834 排气阀用合金相比, 它的应用可降低排气阀与阀座之间的摩擦, 减少噪音. 更为重要的是 Ti-Al 合金排气阀由于轻质和高硬度, 发动机运行过程中, 阀头密封面不断形成连续的 TiO<sub>2</sub> 保护层, 使得寿命更长, 且汽油的燃烧效率可提高约 15%<sup>[2]</sup>. 这不但可省油, 还可大大降低汽油的不充分燃烧造成的环境污染<sup>[3]</sup>. 近年来, 开发 Ti-Al 合金排气阀的制备技术成为当前研究的热点, 国内外一些科研机构 and 汽车制造公司投入大量经费, 探索高性能 Ti-Al 合

金排气阀的制造技术, 分别研究了铸造、热挤压、粉末冶金等工艺制造 Ti-Al 合金排气阀<sup>[4-6]</sup>. 由于汽车排气阀属于民用产品, 不仅要求具有优异的性能, 而且还要求在保证性能的前提下, 尽量降低生产成本. 粉末冶金工艺虽然可以生产出符合性能要求的排气阀, 但是优质 Ti-Al 粉末的制备困难, 且价格昂贵<sup>[7]</sup>. 热挤压工艺生产的 Ti-Al 合金的高成本排气阀仅仅使用在 F1 赛车. 从制造成本考虑, 唯有铸造 Ti-Al 排气阀技术产生重大突破, 该阀门才可能大量地应用于民用汽车上. Liu 等<sup>[8]</sup>应用熔模铸造的方法研究开发出低成本并具有良好铸造性能和使用性能的 Ti-Al 合金排气阀, 已通过德国 TRW 公司苛刻条件的试车.

Nb 是 Ti-Al 合金中的重要添加元素, 已有的研究结果表明, Nb 为稳定的  $\beta$  相元素, 它能够极大地改善合金的抗氧化性, 提高合金的高温强度和抗蠕变性能<sup>[9]</sup>. 添

\* 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

加 Nb 的 Ti-Al 合金是目前世界上有希望在 900—1100 °C 使用的合金之一。从原材料的成本考虑, 与 Ti、Al、B 相比, Nb 价格昂贵, 促使人们研究符合不同应用背景要求的最合适的 Nb 含量。

本工作采用熔模铸造法一次熔炼并铸造 Ti-Al 合金排气阀, 系统地研究了不同 Nb 含量汽车排气阀的组织性能, 分析和讨论了不同 Nb 含量排气阀中的氧含量和 Nb 含量对晶粒尺寸和室温性能的影响。

## 1 实验方法

采用真空离心感应熔铸炉进行一次熔炼, 铸造了 4 种不同 Nb 含量 (原子分数, %) 的 Ti-48Al-0.7B-xNb ( $x=0, 3, 5, 8$ ) 汽车排气阀, 分别简记为 0Nb, 3Nb, 5Nb 和 8Nb 合金。

每炉排气阀重约 3.1 kg, 排气阀的化学分析结果见表 1。用线切割法从铸造排气阀上截取试样, 进行组织观察。排气阀示意图及组织观察的取样位置如图 1 所示。

金相腐蚀剂采用 Kroll 试剂。采用截线法测量片层的晶粒尺寸。全片层中  $\alpha_2$  相含量在 Philips ESEM XL30 FEG 扫描电镜上用 BSE 模式测量,  $\alpha_2$  相含量在放大 2000 倍时统计得出, 统计视场数为 10 个。X 射线衍射分析在日本理学 (Rigaku) D/Max-2500 pc 型 X 射线衍射仪上进行。实验条件如下:  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 管电压为 50

kV, 管电流为 200 mA, 石墨单色器衍射束单色化。先将透射电镜观察用样品机械研磨到 40  $\mu\text{m}$ , 之后经离子减薄制备而成, 然后在 Tecnai-F30 高分辨电镜上进行显微组织观察, 操作电压为 300 kV, 取 15 个视场测定片层间距。室温和高温拉伸试样取样是从图 1 的右端取 55 mm 长, 采用 5 倍比例试样, 标距和直径分别为 20 和 4 mm, 实验在 Zwick/Roell 电子实验机上进行, 初始应变速率为  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 各温度下测试 3 个试样的断裂强度和延伸率, 然后取其平均值。

## 2 实验结果

### 2.1 氧含量

从表 1 可以看出, 随 Nb 含量的增加, 氧含量减少。这可能有如下原因:

(1) 原料中高纯 Nb 的氧含量 (质量分数) 为 0.01%, 而海绵钛的氧含量为 0.05%—0.06%。所以, 随 Nb 含量的增加, 配料中总体氧含量减少, 导致排气阀中的氧含量减少。

(2) Ti 的化学活性远强于 Nb, 所以随 Nb 含量的增加, 排气阀中的氧含量减少。

### 2.2 晶粒尺寸和硼化物形貌

图 2 示出不同 Nb 含量铸造排气阀的显微组织和晶粒尺寸。可以看出, 3Nb 和 8Nb 的排气阀晶粒尺寸比 0Nb 和 5Nb 排气阀的晶粒尺寸大。5Nb 排气阀的晶粒尺寸最小, 为 63.5  $\mu\text{m}$ ; 8Nb 排气阀的晶粒尺寸最大, 为 642.1  $\mu\text{m}$ , 晶粒尺寸大小的顺序为: 8Nb > 3Nb > 0Nb > 5Nb。

Ti-Al 合金中的硼化物具有条状、粒状等几种形态, 而其形态由合金的成分和硼含量共同决定<sup>[10,11]</sup>。图 3 示出不同 Nb 含量的硼化物形态的 SEM 形貌。从图中可以见, 硼化物主要是以条状的形式存在。0Nb 和 5Nb 条状硼化物的长度要小于 3Nb 和 8Nb。其中, 5Nb 排气阀的硼化物长度最短, 为 4.6  $\mu\text{m}$ ; 8Nb 排气阀的硼化物长度最长, 为 35.3  $\mu\text{m}$ 。与图 2 所示的晶粒尺寸相对照可知, 小的晶粒尺寸其条状硼化物的长度也要短些。

### 2.3 片层间距

图 4 示出不同 Nb 含量的 Ti-48Al-0.7B-xNb 合金的 X 射线衍射谱及其标定。从图中可以看出, 随 Nb 含量增加, 排气阀均由  $\alpha_2$  和  $\gamma$  相组成, 不存在  $\beta$  相。

图 5 示出不同 Nb 含量排气阀的片层间距的数值。随 Nb 含量的增加, 片层间距呈现复杂的变化。

图 6 示出不同 Nb 含量排气阀的晶粒尺寸与片层间距的关系。

从图可以得出片层间距  $\lambda$  与晶粒尺寸  $d^{-1/2}$  的相关系数  $R=0.994$ , 大于文献 [12] 报道的相关系数的临界值  $R_c(=0.961)$ 。  $\lambda$  与  $d^{-1/2}$  之间符合线性关系, 相应的关系式为

$$\lambda = 65.1 + 526.2d^{-1/2}$$

表 1 Ti-48Al-0.7B-xNb 合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the Ti-48Al-0.7B-xNb alloy (the values in parentheses are mass fraction, %)

$x_{\text{Nb}}$	(atomic fraction, %)					
	Al	B	Nb	O	N	Ti
0	47.41 (33.9)	0.63 (0.18)	0 (0)	— (0.20)	— (0.0080)	Bal.
3	47.70 (33.0)	0.61 (0.17)	2.94 (7.0)	— (0.16)	— (0.0088)	Bal.
5	47.49 (32.1)	0.63 (0.17)	4.90 (11.4)	— (0.14)	— (0.0079)	Bal.
8	47.07 (30.7)	0.57 (0.15)	7.89 (17.7)	— (0.12)	— (0.0075)	Bal.

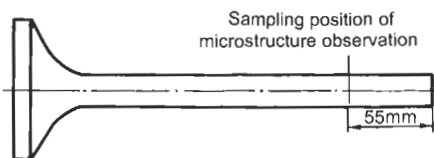


图 1 汽车排气阀示意图及取样位置

Fig.1 Schematic of car exhaust valve and sampling position for microstructure observation and a sample with 55 mm in length used in mechanical properties test

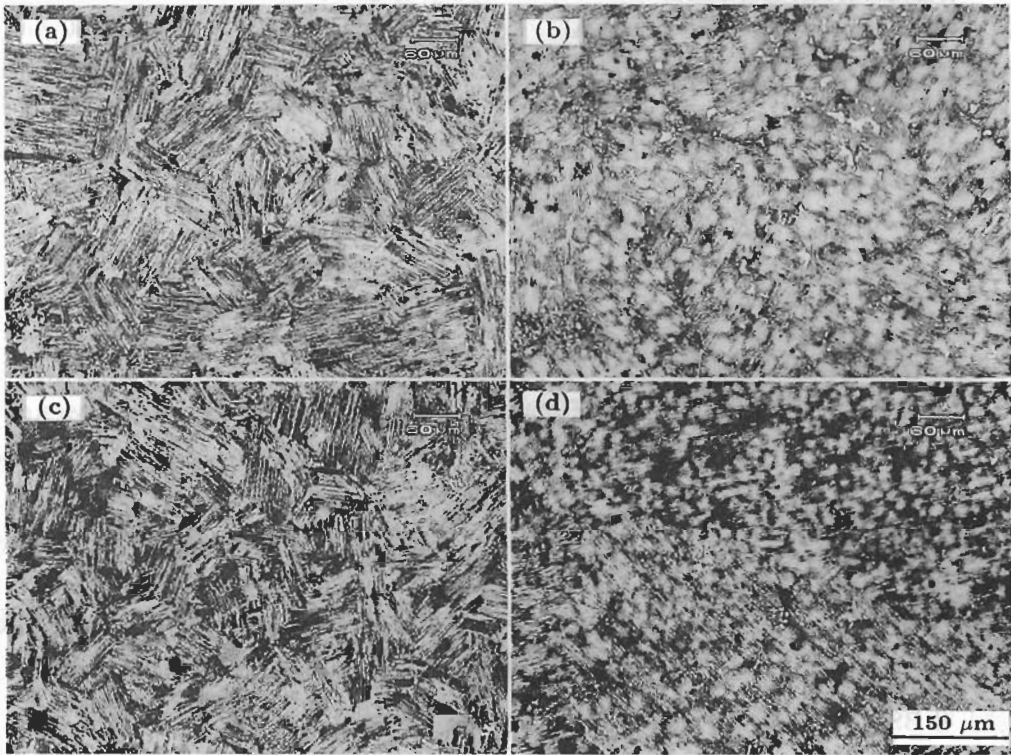


图 2 铸造 Ti-48Al-0.7B-xNb 汽车排气阀的显微组织

Fig.2 Metallographs of the cast Ti-48Al-0.7B-xNb car exhaust valves with  $x=0$ , average grain size  $d=108.4 \mu\text{m}$  (a),  $x=3$ ,  $d=262.1 \mu\text{m}$  (b),  $x=5$ ,  $d=63.5 \mu\text{m}$  (c) and  $x=8$ ,  $d=642.1 \mu\text{m}$  (d)

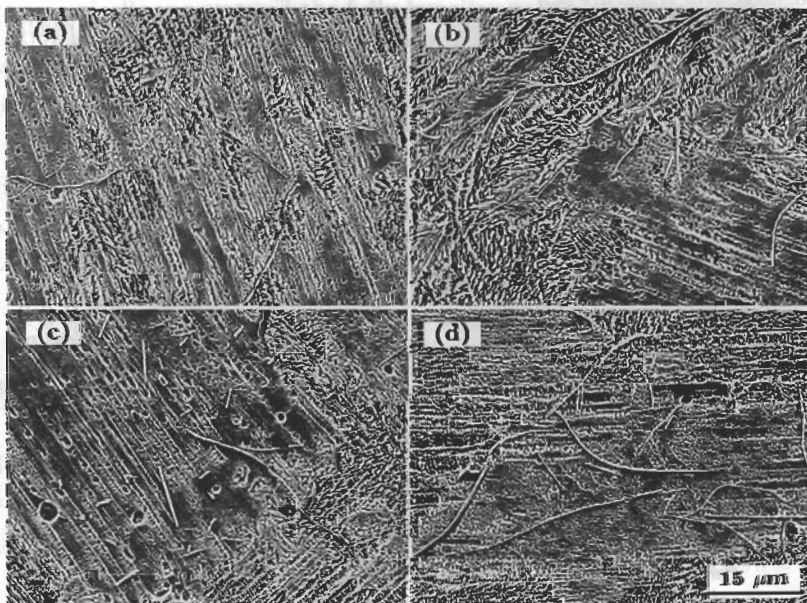


图 3 Ti-48Al-0.7B-xNb 汽车排气阀硼化物的形貌

Fig.3 SEM images of borides in Ti-48Al-0.7B-xNb car exhaust valves with  $x=0$ , average length of borides  $l=19.3 \mu\text{m}$  (a),  $x=3$ ,  $l=23.4 \mu\text{m}$  (b),  $x=5$ ,  $l=4.6 \mu\text{m}$  (c) and  $x=8$ ,  $l=35.3 \mu\text{m}$  (d)

#### 2.4 硬度和 $\alpha_2$ 相的体积分数

图 7 示出不同 Nb 含量的 Ti-48Al-0.7B 排气阀中  $\alpha_2$  相体积分数和硬度. 从图中可以看出, 随 Nb 含量的增加,  $\alpha_2$  相的体积分数减小, 从 14.9% 减至 9.3%. 这可

能是由于 Nb 原子大致平均分配于  $\alpha_2$  和  $\gamma$  相, Nb 的合金化降低了合金中 Ti/Al 的比例, 促进了  $\gamma$  相的形成所致. 从图中可知, 随 Nb 含量的增加, 硬度 HV 从 287 增至 377.7, 这与 Nb 在 Ti-Al 合金中的固溶强化有关.

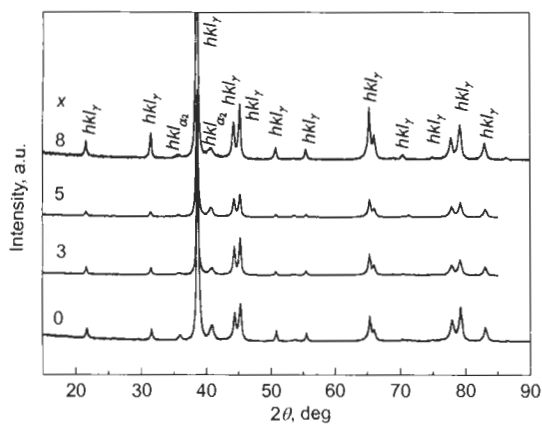


图 4 铸态 Ti-48Al-0.7B-xNb 汽车排气阀的 X 射线谱及其标定

Fig.4 XRD patterns of the cast Ti-48Al-0.7B-xNb car exhaust valves

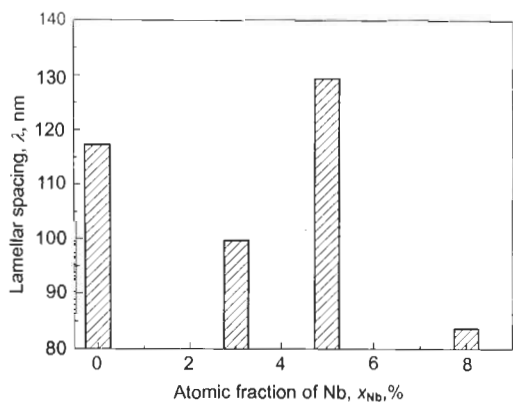


图 5 铸态 Ti-48Al-0.7B-xNb 排气阀的片层间距与 Nb 含量的关系

Fig.5 Lamellar spacings ( $\lambda$ ) of as-cast Ti-48Al-0.7B-xNb exhaust valves vs Nb contents ( $x_{Nb}$ )

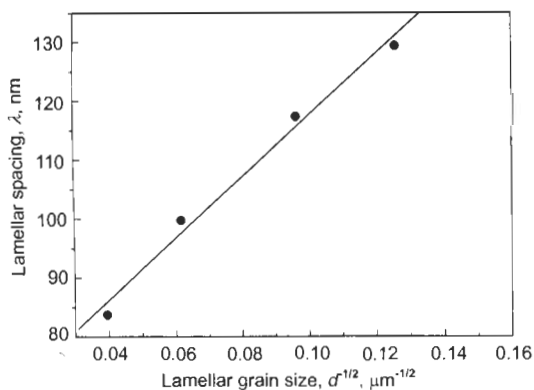


图 6 片层间距与晶粒尺寸的关系

Fig.6 Relationship between lamellar spacing ( $\lambda$ ) and grain size ( $d$ )

### 2.5 室温拉伸性能和延伸率

图 8 示出 4 种排气阀的室温拉伸性能。从图可知，当 Nb 含量增加，排气阀的断裂强度亦增加，从 357.2 MPa 增至 424.3 MPa。5Nb 排气阀的室温延伸率最大，可达

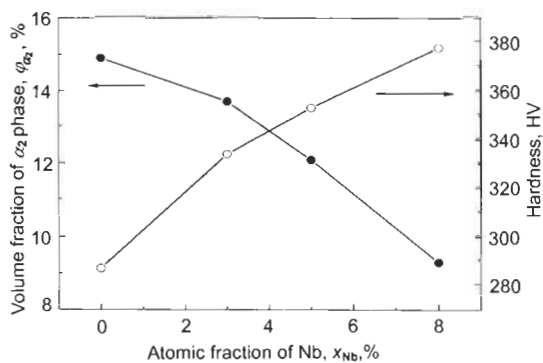


图 7  $\alpha_2$  相体积分数和硬度随 Nb 含量的变化

Fig.7 Variations of the  $\alpha_2$  volume fraction ( $\varphi_{\alpha_2}$ ) and hardness (HV) with Nb content ( $x_{Nb}$ )

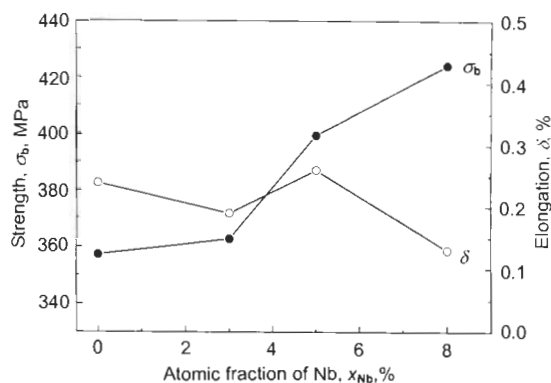


图 8 Nb 含量对排气阀室温断裂强度及延伸率的影响

Fig.8 Ultimate tensile strength ( $\sigma_b$ ) and elongation ( $\delta$ ) at room temperature vs Nb content ( $x_{Nb}$ )

0.26%；8Nb 排气阀的延伸率最差，仅为 0.13%。8Nb 排气阀虽然强度比 5Nb 的高，但其塑性比 5Nb 的差很多，所以 5Nb 排气阀的综合力学性能最佳。

## 3 讨论

### 3.1 影响晶粒尺寸的因素

氧能细化 Ti-Al 合金的晶粒尺寸，而且这种细化具有开-关效应；当氧含量（质量分数）大于临界含量（0.3%）时，晶粒尺寸才会细化；氧含量小于 0.3% 时，晶粒尺寸没有什么变化<sup>[13]</sup>。对于本研究的氧含量（0.12%—0.20%），可以排除氧含量的变化对晶粒尺寸的影响，因此晶粒尺寸的变化完全是由 Nb 含量的变化引起的。

随 Nb 含量的增加，晶粒尺寸呈现复杂变化。产生这种复杂的变化与两种机制作用有关：凝固前沿产生附加的成分过冷<sup>[14]</sup>和硼化物钉扎晶界抑制长大。由 Chen 等<sup>[15]</sup>给出的 Ti-Al-Nb 的准平衡垂直切面图及其规律可知，这 4 种排气阀的凝固初晶都是  $\beta$  相。加入 3Nb，由于 Nb 是强硼化物形成元素，在  $L \rightarrow \beta$  凝固转变时促进硼化物在凝固前沿形成，因此凝固前沿产生附加的成分过冷减小使得组织粗化，但在随后的固态相变过程中，形成的硼化物抑制  $\alpha$  相长大，细化了组织，两者共同作用的结果是凝固前沿硼产生附加的成分过冷减小使得组织粗化

占优势,所以 3Nb 的晶粒尺寸大于 0Nb 的晶粒尺寸;添加到 5Nb 时,由于 Nb 含量的增加,凝固前沿形成的硼化物增多,凝固前沿硼产生附加的成分过冷会进一步减小,与 3Nb 排气阀相比可能减小不大,因此与 3Nb 相比,成分过冷导致的显微组织粗化程度差异不大,而随后的固态相变过程中,与 3Nb 相比有更多硼化物抑制  $\alpha$  相长大,因此与 3Nb 相比,晶粒尺寸的细化程度增加,两者共同作用的结果是硼化物细化组织占优势,所以 5Nb 的晶粒尺寸小于 3Nb; 添加到 8Nb 时,凝固前沿硼产生附加的成分过冷进一步减小,而且减小可能非常之大,可能出现突变,虽然硼化物的增加能细化组织,但两者共同作用的结果是凝固前沿硼产生附加的成分过冷减小使得组织粗化占优势,所以 8Nb 的晶粒尺寸大于 5Nb. 对于 3Nb 和 8Nb 排气阀, Nb 加入时凝固前沿硼产生附加的成分过冷减小机制起主要作用;而对 5Nb 排气阀, Nb 加入时硼化物钉扎晶界抑制长大机制起主要作用.

### 3.2 影响室温性能的因素

排气阀的室温性能与氧含量和 Nb 含量的变化有关. 已有的研究<sup>[16]</sup>表明:当氧含量增加时,断裂强度和塑性都会降低;当 Nb 含量增加时,排气阀的断裂强度也增加<sup>[17]</sup>. 故本工作断裂强度的变化是 Nb 含量和氧含量共同作用的结果. 当 Nb 含量增加时,氧含量减小了,所以 8Nb 排气阀的断裂强度最高. 虽然 0Nb 排气阀的氧含量比 8Nb 排气阀的氧含量多 0.08%,但由于 Nb 含量的变化, 0Nb 排气阀的晶粒尺寸小于 8Nb 排气阀的晶粒尺寸,使得 0Nb 的塑性比 8Nb 的好. 可见对于这 4 种排气阀,晶粒尺寸是影响塑性的主要因素.

## 4 结论

(1) 随 Nb 含量的增加,晶粒尺寸先增加后减小再增加. 5Nb 排气阀的晶粒尺寸最小,为  $63.5 \mu\text{m}$ ; 8Nb 排气阀的晶粒尺寸最大,为  $642.1 \mu\text{m}$ . 这是凝固前沿硼产生附加的成分过冷和硼化物钉扎两方面共同作用的结果.

(2) 4 种排气阀的硼化物都以条状的形式存在. 5Nb 排气阀硼化物的长度最短,为  $4.6 \mu\text{m}$ ; 8Nb 排气阀硼化

物的长度最长,为  $35.3 \mu\text{m}$ . 晶粒尺寸小的排气阀其条状硼化物的长度也要短小些.

(3) 随 Nb 含量的增加,  $\alpha_2$  相的体积分数从 14.9% 减至 9.3%, 硬度 HV 从 287 增至 377.7.

(4) 5Nb 排气阀的断裂强度为 399.6 MPa; 室温延伸率最大,可达 0.26%. 具有最佳的综合力学性能.

### 参考文献

- [1] Kim Y W. *JOM*, 1994; 46(7): 30
- [2] Meier G H, Pettit F S H. *Mater Sci Technol*, 1992; 8: 331
- [3] Sheng W B, Yang R, Liu Y Y, Xu D S, Li D. *Foundry*, 2001; 50: 650  
(盛文斌, 杨锐, 刘羽寅, 徐东生, 李东. 铸造, 2001; 50: 650)
- [4] Liu Y, Huang B Y. *Chin J Nonferrous Met*, 2000; 10: 59  
(刘咏, 黄伯云. 中国有色金属学报, 2000; 10: 59)
- [5] Isobe S, Noda T. In: Nathal M V, ed., *Structural Intermetallics*, Warrendale, PA: TMS, 1997: 427
- [6] Edowlig W, Donlon W T, Allison J E. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1995; 364: 757
- [7] Keller M M, Jones P E, Porter W J. *JOM*, 1997; 49: 42
- [8] Liu K, Ma Y C, Gao M, Rao G B, Li Y Y, Ke W, Wu X H, Loretto M H. *Intermetallics*, 2005; 13: 925
- [9] Dimiduk D M. *Mater Sci Eng*, 1999; A263: 281
- [10] Hyman M E, McCullough C, Levi C G, Mehrabian R. *Metall Trans*, 1991; 22A: 1647
- [11] Hu D. *Intermetallics*, 2002; 10: 851
- [12] 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)
- [13] Jiang Z G, Ma Y C, Chen B, Zhao X J, Gao M, Liu K, Li Y Y. *Intermetallics*, in press
- [14] Cheng T T. *Intermetallics*, 2000; 8: 29
- [15] Chen G L, Zhang W J, Liu Z C, Li S J. In: Kim Y W, ed., *Gamma Titanium Aluminides*, Warrendale, PA: TMS, 1999: 371
- [16] Chen B. *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2005  
(陈波. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2005)
- [17] Chen G L, Liu Z C, Lin J P, Zhang W J. In: Hemeker K J, ed., *Structural Intermetallics*, Warrendale, PA: TMS, 2001: 475