

TAI HE JIN

TAI HE JIN

钛合金

铸造概论

周彦邦
编著

航空工业出版社

内 容 提 要

本书综述了 40 多年来国内外在钛合金铸造上的研究、生产与发展。作为一本综合性的书籍,首先概述了用于铸造的钛及其合金的基本特性,重点对钛合金熔铸工艺及设备、造型材料及造型工艺和铸造钛合金及其热处理进行了论述,并对铸件生产必须的铸后工序及检验进行了介绍。钛合金铸件在航空与民用工业中的应用,也作了一定的说明。

本书主要供从事钛合金铸造研究、生产与应用的工程技术人员使用,也可供高等院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钛合金铸造概论 / 周俊邦编著. — 北京:航空工业出版社,2000.2
ISBN 7-80134-135-5

I. 钛… II. 周… III. 钛合金-铸造-概论 IV. C913.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 16657 号

航空工业出版社出版发行

(北京市安定门外小关东里 14 号 100029)

河北香河印刷厂印刷

全国各地新华书店经售

2000 年 3 月第 1 版

2000 年 3 月第 1 次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:10.125

字数:265 千字

印数:1—800

定价:28.00 元

前 言

钛合金铸造是一门年轻的专业,随着钛合金在现代航空、航天及民用工业中地位的提高,钛合金铸造在克服了一系列的技术难点之后,以其自身的特点,获得了超出常规的快速发展。根据工作需要,综合国内外资料,编著了这本基础性专业书,以供从事铸钛研究与生产的人员参考。

本书的编写出版得到了北京航空材料研究院很多同志的支持与帮助,特此表示感谢。

编著者

1999年12月于北京

目 录

第一章 钛及其合金的物理化学性能	(1)
一、物理性能	(1)
二、化学性能	(7)
第二章 铸造钛合金及其力学性能	(14)
一、合金元素对钛的相互作用	(14)
二、铸造钛合金	(26)
三、合金力学性能	(38)
第三章 铸造钛合金的结晶、相变和热处理	(76)
一、钛合金的结晶学	(76)
二、相变与金相	(81)
三、热处理和热等静压处理	(89)
第四章 钛及其合金铸造用造型材料和造型工艺	(103)
一、造型材料	(103)
二、硬模铸造	(125)
三、石墨捣实型工艺	(131)
四、熔模铸造工艺	(138)
第五章 钛合金的铸造性能及其铸件设计	(169)
一、铸造性能	(169)
二、铸件结构设计	(190)
三、铸件工艺设计	(195)
四、浇注系统设计	(201)
五、浇注方式	(206)
第六章 钛及钛合金的熔炼与浇注	(216)
一、真空自耗电弧凝壳炉	(216)
二、钛合金真空自耗电弧凝壳熔炼浇注工艺	(234)
三、钛合金其他熔炼浇注方法	(245)

第七章 钛合金铸件的清理、精整、修补、校正	(258)
一、铸造后工序流程	(258)
二、清砂脱壳、浇冒口切除	(258)
三、精整	(263)
四、补焊	(268)
五、校正	(273)
六、热等静压	(274)
第八章 钛合金铸件缺陷与检验	(281)
一、验收技术条件	(281)
二、钛合金铸件缺陷	(282)
三、钛合金铸件检验	(290)
第九章 钛合金铸件的应用	(292)
一、航空、航天	(293)
二、民用工业	(307)
三、航海、精密机械	(315)

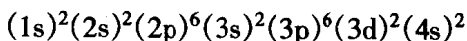
第一章 钛及其合金的物理 化学性能

钛在地壳中的储藏量,在金属中居第四位。在国民经济中,钛已成为钢、铝之后的第三大金属。

一、物理性能

1. 原子结构

钛位于元素周期表中第一长周期第Ⅳ族,属过渡元素。原子序数为 22。原子核由 22 个质子和 23 个中子组成,原子核半径为 5×10^{-13} 厘米,钛原子核外层 22 个电子结构为:



未填满的电子亚层,对钛的物理、化学性能产生了重要影响。

钛原子 4s 电子和 3d 电子的电离势,都小于 50 电子伏特,因此很容易失去这四个电子,而 3p 电子的电离势都在 100 电子伏特以上,是很难失去的。所以,钛原子的价电子包括两个 4s 电子及两个 3d 电子,其最高化合价通常为正四价。

钛的原子量是 47.90,它的主要同位素的原子量有:46,47,48,49,50。

2. 晶体结构

钛具有两种同素异晶体,分别以 α 和 β 来表示。钛的同素异晶转变温度为 882.5℃,其低温晶体 α 为密排六方晶格,在 882.5℃ 以上稳定的 β 晶体为体心立方晶格。

α -Ti 的晶格常数在 25℃ 为:

$$a = 2.9503 \pm 0.0004 \text{ \AA}$$

$$c = 4.6832 \pm 0.0004 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1.5873 \pm 0.0004 \text{ \AA}$$

β -Ti 的晶格常数在 900℃ 为:

$$a = 3.3065 \pm 0.0001 \text{ \AA}$$

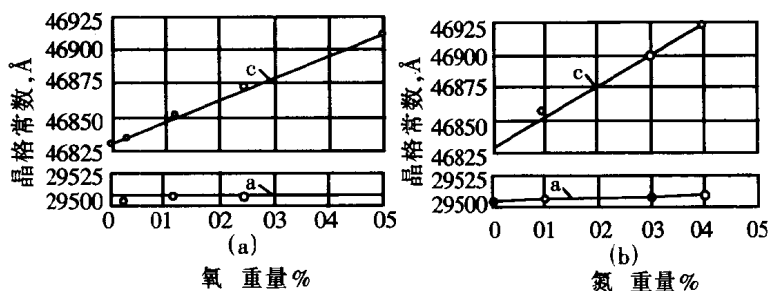


图 1-1 氧(a)与氮(b)含量对钛晶格常数的影响^[1]

钛中存在的杂质对其晶格常数影响很大(图 1-1)。微量的氧、氮的存在,会使 α -Ti 晶格沿 c 轴方向增长,引起 c 值增加,而 a 值实际上几乎不发生变化。若室温 c/a 比值大于 1.5873 时,表明钛内含有杂质。

3. 密度

α -Ti 的密度在 20℃ 时为 4.506~4.516 克/厘米³。与氧形成间隙固溶体时,晶格发生畸变,其密度也随之增加。 β -Ti 在 900℃ 时的密度约为 4.32 克/厘米³,1000℃ 时约为 4.3 克/厘米³,熔化温度时为 4.11 ± 0.08 克/厘米³。

合金元素的种类与数量影响钛合金的密度。表 1-1 列出了常用工业铸造钛合金在室温下的密度值。

4. 熔点与沸点

钛的熔点为 $1668 \pm 4^\circ\text{C}$ 。由于熔融钛几乎与一切耐火材料发生反应,因此,测量熔化潜热较为困难,现已测得的熔化潜热范围是 3.7~5.0 千卡/克原子。钛的沸点为 $3260 \pm 20^\circ\text{C}$,气化潜热为

102.5 ~ 112.5 千卡/克原子。

表 1-1 工业铸造钛合金的密度与熔化温度^[2]

合金牌号	国别	密度, g/cm ³	熔化温度, °C
ZTA2	中	4.51	1640 ~ 1671
BT5JI	前苏联	4.41	1600 ~ 1640
ZTA7	中	4.42	1540 ~ 1650
ZT4	中	4.40	1560 ~ 1620
ZT3	中	4.60	≈ 1700
BT3-1JI	前苏联	4.43	1560 ~ 1600
BT9JI	前苏联	4.49	1560 ~ 1620
BT14JI	前苏联	4.50	1590 ~ 1650
BT20JI	前苏联	4.45	
BT21JI	前苏联	4.47	1550 ~ 1630
Ti-6242	美	4.54	1588 ~ 1698
ZT5	中	4.62	

大部分合金元素都降低钛的熔点。因此,几乎所有钛合金比纯钛熔化温度低。表 1-1 列出了常用工业铸造钛合金的熔化温度。

5. 导热性

钛的导热性较差,其导热系数比不锈钢略低。钛的纯度对其导热性的影响较大。当钛中存在杂质时,其导热系数则有所下降。图 1-2 示出了纯钛的热导率与温度的关系。

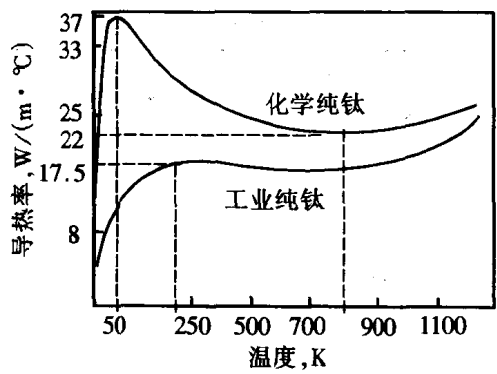


图 1-2 纯钛的导热率与温度的关系

表 1-2 列出了各种铸造钛合金在不同温度下的导热性能。

表 1-2 工业铸造钛合金的热导率 λ

温度, $^{\circ}\text{C}$ 合金牌号	在下列温度($^{\circ}\text{C}$)时的热导率 λ , ($\text{W}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$)							
	室温	100	200	300	400	500	600	700
ZTA2	16.3	16.3	16.3	16.7	17.1	18		
ZTA7	8.8	9.6	10.9	12.2	13.4	14.7	15.9	17.2
ZT4		8.8	10.5	11.3	12.1	13.4	14.7	15.5
ZT3		8.4	9.6	10.9	12.6	14.2	15.9	
ZT5	8.37	9.46	11.14	12.73	14.19	15.53	17.38	

6. 比热容

纯钛在 25°C 的比热容为 $527.5\text{J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$, 随温度提高, 钛的比热容也逐步增加。

表 1-3 示出了工业铸造钛合金在不同温度下的比热容。

表 1-3 工业铸造钛合金的比热容 c

温度, $^{\circ}\text{C}$ 合金牌号	在下列温度($^{\circ}\text{C}$)时的比热容 c , ($\text{J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$)						
	20	100	200	300	400	500	600
ZTA2	527	544	621	669	711	753	837
ZTA7	503	545	566	587	628	670	
ZT4			557	574	590	607	628
ZT3		507		540		586	
ZT5	699	733	766	795	816	841	862

7. 膨胀系数

α -Ti 单晶的线膨胀系数 α 是各向异性的。在零度($^{\circ}\text{C}$)时, a 轴方向为 $7.34 \times 10^{-6}/\text{度}$, c 轴方向为 $8.9 \times 10^{-6}/\text{度}$ 。在 $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 时, α -Ti 的平均膨胀系数为 $8.2 \times 10^{-6}/\text{度}$ 。

表 1-4 示出了工业铸造合金在不同温度区间的线膨胀系数 α 。

表 1-4 工业铸造钛合金的线膨胀系数

温度, $^{\circ}\text{C}$ 合金号	在下列温度($^{\circ}\text{C}$)时的线膨胀系数 $\alpha, 10^{-6} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$							
	20 ~ 100	20 ~ 200	20 ~ 300	20 ~ 400	20 ~ 500	20 ~ 600	20 ~ 700	20 ~ 800
ZTA2	8.00	8.6	9.1	9.3	9.4	9.8	10.2	
ZTA7	8.5	8.8	9.1	9.3	9.5	9.6		
ZT4	8.9	9.3	9.5	9.5				
ZT3	9.1	9.4	9.4	9.5	9.6	9.7	9.9	10.1
ZT5	7.38	8.5	8.7	9.2				

8. 导电性

钛的导电性较差, 只有铜的导电率的 3.1%。钛含杂质时, 其导电率降低, 这是由于钛中的传导电子, 受到了任意分布的杂质外来电子的额外散射的影响。图 1-3 示出了纯钛的电阻率 ρ 随温度的变化。从中可以看出, α 钛的

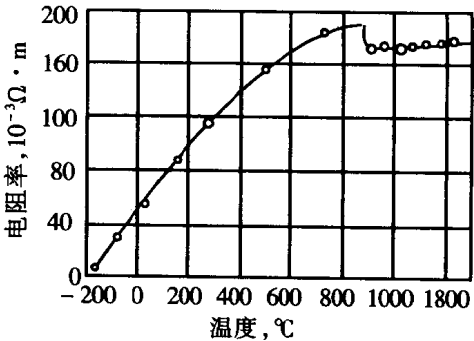


图 1-3 碘化法纯钛的电阻率与温度的关系

电阻率随温度增高而增加, 当达到 α/β 相变温度时, 电阻率突然下降, 而后 β 钛的电阻率又随温度略有增高。20 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纯钛的电阻率

为 $0.42\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。在 $890\sim 900^{\circ}\text{C}$ 时, β 状态下已达 $1.6\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。

表 1-5 列出了工业铸造钛合金在不同温度下的电阻率 ρ 。从中可以看出, 钛合金的电阻率 ρ 大大高于纯钛, 并且随温度而变化。

表 1-5 工业铸造钛合金的电阻率

温度, $^{\circ}\text{C}$ 合 金 牌 号	在下列温度 ($^{\circ}\text{C}$) 时的电阻率 $\rho, \mu\Omega\cdot\text{m}$						
	室温 20	100	200	300	400	500	600
ZTA2	0.47						
ZTA7	1.38	1.69	1.75	1.80	1.84	1.87	1.88
ZT4	1.62						
ZT3		1.64	1.67	1.69	1.71	1.72	1.73
ZT5	1.71	1.74	1.77	1.8	1.81	1.81	1.82

9. 导磁性

金属钛是顺磁性物质。它的磁化率随温度升高而增加。 20°C 时的磁化率为 $3.2 \pm 0.4 \times 10^{-6}$ 电磁系单位/克。 900°C 时, β 钛的磁化率为 4.5×10^{-6} 电磁系单位/克。钛的导磁率为 1.00004。钛的磁化率与温度的关系曲线见图 1-4。

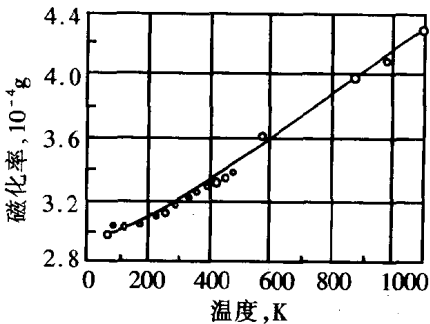


图 1-4 钛的磁化率与温度的关系

10. 与其他金属的比较

表 1-6 列出了工业纯钛与其他金属材料主要物理性能的比较。

表 1-6 钛与其他金属材料的物理性能

材 料 性 能	钛	铝	镁	铁	镍	铜	钼	锆	不锈钢
比重, g/cm ³	4.5	2.7	1.7	7.8	8.8	8.9	10.2	6.5	7.9
熔点, °C	1668	660	650	1535	1455	1083	2625	1830	1400
线膨胀系数, 10 ⁻⁶ ·°C ⁻¹	8.5	22.4	26.0	11.7	12.8	16.6	5.35	2.5	16.66
导热率, W/(m·°C)	17.04	217.71	159.1	75.36	92.11	393.56	146.54	20.93	16.36
比热容, J/(kg·°C)	523.35	9295	1046.7	460.55	628	385.19	255.39	276.33	502.32
弹性模量, MPa	110250	69580	42140	196000	195020	127400		77518	198940
电阻率, μΩ·m	0.195	0.026	0.039	0.097	0.068	0.017	0.057	0.446	0.072

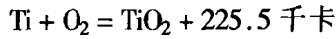
二、化学性能

钛的原子尺寸和未充满的亚层、外层电子及其晶体结构,决定了钛作为活性金属与难熔金属的化学特性。

1. 与氧的作用

致密的金属钛在常温空气下是很稳定的。受热时,便开始与氧发生反应。在低于 100°C 的空气中,钛的氧化反应是很缓慢的。氧化反应初期,氧进入钛表面晶格中,形成一层致密的氧化薄膜,这层薄膜可防止氧向内部扩散,具有保护作用,阻止钛进一步氧化。因此,钛在 500°C 下的空气中是稳定的。随着温度的升高,生成的表面氧化膜开始在钛中溶解,氧开始向钛的内部晶格扩散。钛的氧化速度将决定于氧向金属内部扩散的速度。超过 700°C 时,氧向内部的扩散加速。在高温下,表面氧化膜完全失去保护作

用。而在 1200~1300℃时,钛开始与空气中的氧发生激烈的放热反应:



钛表面氧化,生成的氧化物为 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 TiO ,也有可能生成 Ti_3O_2 与 Ti_3O_5 ^[3]。较低温度下形成的氧化膜致密,并牢固地附着在金属上。当温度较高时,则生成较厚的灰色氧化膜。灰色氧化膜不致密,呈多孔状,并容易碎裂。这时,氧可通过氧化膜小孔与裂缝,畅行无阻地进入金属表层,从而加快了氧化速度。当温度继续升高,加热时间也足够长时,则生成容易剥落的淡黄色多孔鳞片状氧化物层(图 1-5)。

表 1-7 示出了工业纯钛在不同温度的空气介质中加热半小时后的氧化膜厚度。表 1-8 示出了钛在不同温度下加热所生成的氧化膜颜色。

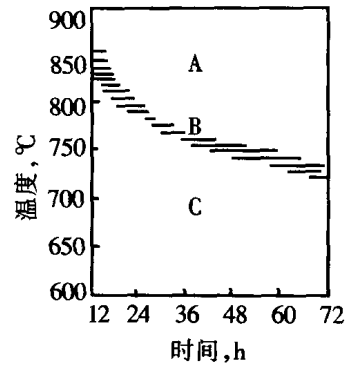


图 1-5 钛的各种氧化膜的生成温度范围
A—淡黄色多孔鳞片状氧化膜;
B—灰色多孔氧化膜;
C—氧化薄膜

表 1-7 钛在不同温度下的氧化膜厚度

温度,℃	320~540	650	700	760
厚度,mm	极薄	0.005	0.008	0.025

表 1-8 钛在不同温度下的氧化膜颜色

温度,℃	200	300	400	500	600	700~800	900
颜色	银白色	淡黄色	金黄色	蓝色	紫色	红灰色	灰色

合金元素对钛的氧化性能具有一定影响,如钼、钨和锡能降低钛的氧化速度,而锆则提高氧化速度。

钛合金的热处理状态对表面氧化亦有影响。强化热处理的钛合金,比退火状态的氧化更加严重。

在纯氧中,钛与氧发生激烈反应的起始温度比在空气中低,大约在 500°C ,钛便可以在氧中燃烧。钛及钛合金应避免在低温下与液态或气态氧接触,若钛的新生表面与其接触,尤其在受到冲击时,很容易发生强烈反应。

2. 与氮的作用

钛在常温下,与氮不发生反应;但在高温下($\geq 800^{\circ}\text{C}$ 时),钛是能在氮气中燃烧的少数金属之一。熔融钛与氮的反应十分激烈。

钛与氮的反应,除了可生成 Ti_3N 和 TiN 外,还形成 Ti-N 固溶体。当钛温度升至 500°C 时,开始与氮反应;达 600°C 时,钛吸氮的速度明显加快。钛吸氮的速度还是比吸氧慢,因此,钛在空气中主要是吸氧。氮与钛反应,早期所生成的薄膜,可紧密地与金属表面结合,随着厚度增加,膜开始发生破裂。

尽管氮化钛(TiN)是金属氮化物中最稳定的一种化合物,但当它以薄膜形态存在于钛表面时,却不能保护金属不受氧化,这是因为固体氮化钛在 1200°C 下与氧迅速反应,并将氮释放出来。

3. 与氢的作用

钛与氢的反应,与氧、氮的不同,它是一个可逆过程。钛在 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 开始明显地吸氢,但过程比较缓慢;高于 300°C ,不带氧化膜的钛吸氢速度明显加快; $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 时达到最大值,在数秒之内即可达到平衡;其后,随着温度升高,吸氢量反而减少。

钛与氢反应可生成 TiH , TiH_2 等化合物,氢也可溶于钛中而生成固溶体。1克原子钛几乎可溶2克原子氢。因此钛是良好的贮氢材料。和氧、氮不同,钛与氢的反应不形成薄膜,因为氢原子尺寸小,很快扩散到钛晶格内部。氢在 α 钛中极限溶解度约为 0.2% (重量);在 β 钛中约为 2% (重量)。随着氢气压力的增大,氢

在钛中的溶解度增加;若减小氢压,则可使钛脱氢。如在 700 ~ 800℃进行真空退火,可使钛中氢含量减少到 0.002%。钛表面氧化膜的存在,明显地阻碍氢的去除。

钛极易从酸洗腐蚀液和加热时的高温气氛中吸氢,从而产生氢脆。

4. 与卤素的作用

钛能与所有卤素元素氟、氯、溴、碘发生反应,生成离子化合物卤化钛。

常温下钛就能与氟发生反应,在 150℃时反应较剧烈,反应后生成 TiF_4 :



常温下钛也可与氯发生反应,在 300 ~ 350℃以上,钛与氯反应剧烈,生成 $TiCl_4$:



在 250℃ ~ 360℃时,钛可与溴发生反应:



在 170℃时,钛可与碘发生反应,400℃时反应较快,生成气体 TiI_4 :

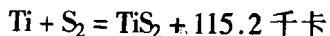


含水的卤素对钛的作用要比干卤素小,如饱和水的湿氯气在 < 80℃时,不与钛发生反应。钛在含有一定水分的氯气中保持钝态的特点,使钛制零件在制氯工业中能够获得广泛应用。

5. 与磷和硫的作用

当高于 450℃时,钛与气态磷开始发生反应。低于 800℃,主要生成 Ti_2P ;高于 850℃时,生成 TiP 。

在常温下,硫不与钛反应。高温时,钛与熔化硫和气体硫发生反应,生成硫化钛;熔融钛与气体硫之间的反应特别剧烈:



钛与硫的反应可生成各种硫化钛,如 Ti_3S , Ti_2S , TiS , Ti_2S_3 和 TiS_2 等。

6. 耐腐蚀介质的性能

钛在腐蚀介质中具有优异的耐腐蚀性能,例如在硝酸、硫酸、盐酸及它们的混合溶液中,钛具有良好的耐腐蚀性能。钛仅在浓度较高的加热还原性酸中,发生剧烈腐蚀。钛在工业大气和海洋大气条件下具有优异的耐蚀性,如在海洋大气中进行 10 年的腐蚀试验,结果腐蚀率仅为 0.0002mm/年。

钛在各种介质中的耐蚀性,取决于它的表面膜的稳定性。钛是具有强烈钝化倾向的金属,在空气中能迅速生成一层稳定的氧化物保护膜。在氧化性或中性水溶液中,钛表面的氧化膜能稳定存在,即使由于某些原因遭到破坏,也能迅速自行恢复。但在强还原性酸中,钛的氧化膜很快溶解,失去保护的钛表面迅速发生腐蚀。

表 1-9 列出了工业纯钛在有机酸、无机酸、有机化合物、碱溶液和盐溶液中的耐蚀性能。

表 1-9 工业纯钛在不同溶液中的耐蚀性^[4]

介质	浓度, %	温度, °C	腐蚀速度, mm/年	耐蚀性评估
盐酸	1	20	0.000	优
		沸腾	0.345	良
	5	20	0.000	优
		沸腾	6.530	差
	10	20	0.750	良
		沸腾	40.870	差
硫酸	20	20	1.340	差
	5	20	0.000	优
		沸腾	13.010	差

续表 1-9

介质	浓度, %	温度, °C	腐蚀速度, mm/年	耐蚀性评估
硝酸	10	20	0.231	良
	60	20	0.277	良
	80	20	23.660	差
	64	20	0.000	优
		沸腾	0.437	良
硝酸 + 盐酸	95	20	0.0025	优
	1:3	20	0.004	优
	1:3	沸腾	<0.127	优
氢氧化钠	50	20	<0.004	优
	50	沸腾	0.0508	优
	>5	沸腾	0.127	良
氢氧化钾	50	30	0.000	优
	50	沸腾	2.743	差
醋酸	100	沸腾	0.000	优
草酸	5	20	0.127	良
		沸腾	29.390	差
甲酸	10	沸腾	1.270	良
	25	100	2.440	差
海水*		20	0.009	优
氢氟酸	4	25	3000	差

* 高速海水喷射试验

表中的耐蚀性分为 3 个等级,按腐蚀速率:

优——0.127mm/年以下