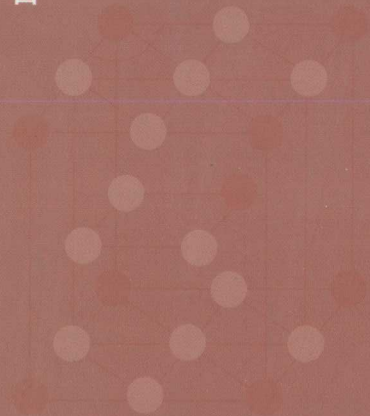


高温钛合金中的 α_2 相

*α_2 Ordered Phase in High Temperature
Titanium Alloys*

张 钧 李 东 著



NEUPRESS
东北大学出版社

高温钛合金中的 α_2 相

α_2 Ordered Phase in High Temperature Titanium Alloys

张钧 李东 著

东北大学出版社

© 张钧 李东 2002

图书在版编目 (CIP) 数据

高温钛合金中的 α_2 相 / 张钧, 李东著. — 沈阳: 东北大学出版社, 2002.8

ISBN 7-81054-819-0

I. 高… II. ①张… ②李… III. 耐热合金—钛合金—金相组织—分析 IV. TG146.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 082202 号

出 版 者: 东北大学出版社

地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号

邮编: 110004

电话: 024—83687331 (市场部) 83680267 (社务室)

传真: 024—83680180 (市场部) 83680265 (社务室)

E-mail: neuph @ neupress.com

http: // www. neupress. com

印 刷 者: 沈阳市第二市政建设工程公司印刷厂

发 行 者: 东北大学出版社

幅面尺寸: 140mm × 203mm

印 张: 6

字 数: 156 千字

出版时间: 2002 年 8 月第 1 版

印刷时间: 2002 年 8 月第 1 次印刷

印 数: 1~1000

责任编辑: 向 荣

责任校对: 陈 高

封面设计: 唐敏智

责任出版: 杨华宁

定 价: 19.80 元

前 言

作为钛合金应用领域的一支奇葩, 高温钛合金在飞机发动机制造行业获得了巨大的成功, 并显示出日新月异的发展速度。制造飞机发动机要求高温钛合金既要有优越的高温机械性能, 又要有良好的热稳定性。多年来, 人们关于合金元素和显微组织对性能的影响已进行了广泛的研究, 积累了丰富的经验, 在合金组织和合金元素调整方面取得了大量的成果, 系列化的新型高温钛合金不断出现。英国的 IMI834 合金、中国的 Ti-60 合金等的使用温度已经达到 600℃。目前, 正在研究开发更高性能、更高温度适应性的高温钛合金。

早在 20 世纪 70 年代, α_2 相 (Ti_3Al) 就在 Ti-Al 二元合金中被确定, 并发现其具有强烈的脆化作用, 可显著降低合金的塑性, 从而降低热稳定性。早期的高温钛合金一直严格限制合金中的 Al 当量, 以避免 α_2 相在使用过程中的析出而引起合金的脆化。Rosenberg 的 Al 当量经验公式成为一个被广泛接受的衡量标准。

然而, α_2 相具有比 α 相高得多的高温强度, 并且 α_2 相的脆化作用与 α_2 相析出长大形态、分布、尺寸等有关。研究发现, 通过对合金的成分、显微组织、热处理工艺的调整能够实现对 α_2 相析出状态的控制。因而, 人们一直在努力利用 α_2 相的强化作用, 以提高高温钛合金的高温力学性能。

在 IMI829, IMI834, Ti-1100, Ti-60 等近 α 型高温钛合金中, Al 当量明显提高, 甚至已经突破 Rosenberg 公式所规定的 Al 当量范围, 允许 α_2 相在时效或热暴露过程中析出, 并获得较好的高温力学性能而合金的塑性也能满足要求。

迄今为止, 关于 α_2 相在高温钛合金中的析出长大、分布及对合金性能影响的研究散见于钛合金方面的有关文献和书籍, 尚无以

此为专题的专门著述。本书结合作者的研究成果，以 α_2 相的相关研究为主线，力求较为全面系统地对近 α 型高温钛合金中的 α_2 相的析出规律、对合金性能的影响以及析出预测和控制等方面进行总结和阐述。

该书在简要介绍高温钛合金的发展过程的基础上，总结了 Ti-Al 二元系中的 α_2 相的研究进展，阐述了 α_2 相形成的电子浓度理论；结合几种典型的近 α 型高温钛合金，讨论了 α_2 相对合金性能的影响；以 Al, Sn 元素对 $\alpha + \beta$ 两相区的影响为基础，讨论了 Al, Sn 元素对 α_2 相析出的影响规律；从热处理工艺、合金组织角度对 α_2 相析出特征进行了详细的阐述；最后，讨论了 α_2 相的析出规律与机制，并对 α_2 相的析出控制与选择提出了作者的看法。

本书的出版得到东北大学博士生导师郝士明教授的支持和鼓励，并在百忙之中审阅了书稿，提出了宝贵的意见和建议。在此表示衷心的感谢。

本书的完成，得益于中科院金属研究所钛合金研究室研究人员和研究生们的热心讨论，得益于沈阳大学材料工程系符莉教授的热情鼓励和多方面支持，以及材料中心实验室实验员的热心帮助。国内外很多文献的引用，丰富了本书的内容，在此向文献的作者致以深切的谢意。

同时，还要感谢沈阳大学出版基金对本书的资助。

由于作者水平所限，本书定有疏漏、不足甚至错误之处，诚恳希望读者批评指正。

作 者

于 2002 年 8 月

目 录

第 1 章 高温钛合金的发展历史与现状	1
1.1 钛合金的分类	1
1.2 高温钛合金的发展过程	5
1.3 高温钛合金的一般特性	7
1.4 高温钛合金的发展方向	8
参考文献	11
第 2 章 Ti-Al 二元系中的 α_2 有序相	13
2.1 无序-有序转变	13
2.2 α_2 有序相	15
2.3 Ti-Al 二元合金中的 α_2 相研究综述	16
2.4 Ti-Al 二元合金中的 α_2 相形貌观察	19
2.5 小结	22
参考文献	23
第 3 章 α_2 相形成的电子浓度理论	24
3.1 合金电子浓度概念	24
3.2 α_2 相 (Ti_3X) 形成的特征电子浓度	25
3.3 钛合金热稳定性的电子浓度判据	28
3.4 小结	31
参考文献	32
第 4 章 高温钛合金的组织特征	33
4.1 高温钛合金的典型组织	33

4.2 高温钛合金的组织及热处理工艺	37
4.3 高温钛合金的时效处理与组织控制	39
4.4 几种高温钛合金的组织/热处理工艺/性能	46
4.5 小结	54
参考文献	55
第 5 章 α_2 相的脆化及强化作用	58
5.1 作为脆化相的 α_2 有序相	58
5.2 作为强化相的 α_2 有序相	63
5.3 硅化物的析出与强化	67
5.4 小结	75
参考文献	75
第 6 章 Al 和 Sn 元素对 $\alpha + \beta$ 两相区的影响	78
6.1 Al 元素的添加对 $\alpha + \beta$ 两相区的影响	78
6.2 Sn 元素的添加对 $\alpha + \beta$ 两相区的影响	85
6.3 小结	92
参考文献	93
第 7 章 Al 和 Sn 元素对 α_2 相析出的影响	94
7.1 Al 元素的添加对 α_2 相析出的影响 (β 相区固溶处理)	95
7.2 Sn 元素的添加对 α_2 相析出的影响 (β 相区固溶处理)	102
7.3 小结	109
参考文献	109

第 8 章 热处理条件对 α_2 相析出的影响	111
8.1 固溶处理温度对 α_2 相析出的影响	111
8.2 时效处理温度对 α_2 相析出的影响	117
8.3 时效时间与 α_2 相析出的关系	119
8.4 非时效条件下 α_2 相的析出	124
8.5 小结	132
参考文献	132
第 9 章 双态组织中 α_2 相的析出规律	134
9.1 双态组织	135
9.2 时效温度及时间的影响	137
9.3 双态组织中 α_2 相析出的对比	141
9.4 小结	145
参考文献	146
第 10 章 α_2 相的选择性析出	148
10.1 α_2 相沿晶界的选择性析出	148
10.2 α_2 相沿位错的选择性析出	152
10.3 α_2 相的无选择性析出	154
10.4 小结	156
参考文献	156
第 11 章 α_2 相的析出规律与机制探讨	158
11.1 α_2 相的析出特征	158
11.2 α_2 相的析出规律与机制	159
11.3 α_2 相析出的体积分数计算	167
11.4 小结	172

参考文献	172
第 12 章 α_2 相的析出控制	174
12.1 高温钛合金的性能及影响因素	174
12.2 固溶组织及时效制度的选择	176
12.3 α_2 相与硅化物的相互影响	177
12.4 α_2 相的析出选择与控制	178
参考文献	180

第1章 高温钛合金的发展历史与现状

1.1 钛合金的分类

钛是20世纪50年代兴起的一种重要结构金属，同其他结构金属相比，它具有两个显著的优点：比强度高和耐腐蚀性能好。铝合金密度虽低，但比强度不如钛合金，而且温度越高，钛合金比铝合金的优越性越显著。例如，在 $300^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，钛合金的强度比铝、镁合金的强度大约高一个等级；而在 $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ ，铝、镁合金由于强度和硬度急剧下降而完全丧失工作能力，钛合金却能继续保持足够的使用强度。

由于钛合金具有上述优点，故适合于飞机和发动机设计制造的需要。航空工业是研制和应用钛及钛合金最早的部门。近些年来，由于航空工业对高强度低密度材料的需要日益扩大，极大地促进了钛合金的研究开发及钛合金制造业的迅猛发展。

钛合金的分类可以有多种形式，经典的钛合金分类方法是按照退火状态相组成分类，即将钛合金划分为 α 型， $\alpha+\beta$ 型和 β 型。

然而，随着钛合金的研究和应用的迅速发展，这种分类方法的局限性越来越明显。首先，这种分类方法将成分、组织、性能差别很大的合金划入同一类型；其次，这种分类方法不能完全反映实际生产和应用中遇到的、特别是在热处理强化状态下使用的钛合金的相组成和性能特征。

比较起来，按照亚稳定状态相组成进行钛合金分类的方法显得

更为科学合理。这种分类方法将钛合金分为如下六种类型^[1]：

- ① α 型钛合金；
- ② 近 α 型钛合金；
- ③ 马氏体 $\alpha + \beta$ 型钛合金；
- ④ 近亚稳定 β 型钛合金；
- ⑤ 亚稳定 β 型钛合金；
- ⑥ 稳定 β 型钛合金。

其各自的性能特点如下。

(1) α 型钛合金

一般以铝、锡、锆作为合金元素。这类合金的优点是良好的焊接性、高的铸造性、无冷脆性、高的蠕变抗力和高的热稳定性。缺点是较低的工艺塑性(特别是铝含量高时)及对氢脆敏感。

(2) 近 α 型钛合金

这类是以 α 钛为基的合金，在稳定状态下含 2%~6% 的 β 相，从临界温度淬火后，含 8%~15% 的 β 相。这类合金具有单相 α 合金的全部主要性能和优点，但不能进行强化热处理。从高于临界温度冷却形成的 α' 马氏体相，其物理力学性能接近于 α 相。该型合金中的 β 相量很少，即使产生共析分解也不致于使物理力学性能显著恶化。因此，近 α 型钛合金具有 α 合金固有的良好焊接性和高的热稳定性。加入少量超过在 α 钛中的溶解度的 β 稳定元素时，由于组织产生不均匀化，会使强度和中温下的热强性显著提高而不显著降低塑性。

(3) 马氏体 $\alpha + \beta$ 型钛合金

这类是在稳定状态下含 5%~25% 的 β 相以及从 β 相区急剧冷却时形成 α' 型马氏体相的 $\alpha + \beta$ 钛合金。由于组织中含有若干量的 β 相，从而决定了它在宽广的温度范围内有好的综合性能，尤其具有好的工艺塑性和采用强化热处理的能力。在退火状态下，它比前两种合金的塑性高，而在强化热处理后，在强度方面也高得多。

两相钛合金通过热处理能有效地进行强化。这在有些情况下是个缺点。例如，在焊接结构中，在靠近焊缝的热影响区内，实际上总是存在温度与冷却速度的不协调而使基体脆化，所以在焊后必须进行全面的或局部的退火。此外，两相钛合金能进行时效，在一定程度上限制了它作为热强钛合金，在 450℃ 左右及以上温度，该合金的热稳定性随时间推移而丧失，引起塑性下降。

(4) 近亚稳定 β 型钛合金

这类合金的 β 稳定元素含量稍大于临界浓度，它综合了马氏体 $\alpha + \beta$ 型钛合金和亚稳定 β 型钛合金的优点。其典型代表是 β -III 合金和 Ti-10V-2Fe-3Al 合金。 β -III 合金的主要特点是在退火或固溶处理状态下具有非常好的工艺塑性和成型性，但由于含有大量的钼，给冶炼工艺带来了困难，并且使合金密度增加。Ti-10V-2Fe-3Al 合金是作为深淬透、高韧性钛合金发展起来的，它将亚稳定 β 型钛合金的深淬透、高强度、良好断裂韧性与 $\alpha + \beta$ 型钛合金的良好拉伸塑性、高弹性模量结合在一起，是很有发展前途的热处理强化钛合金。

(5) 亚稳定 β 型钛合金

这类合金主要包括早期发展的高强度钛合金。它们在淬火状态下具有非常好的工艺塑性，经过时效可以获得高的室温拉伸强度。然而，由于合金中含有大量的 β 稳定元素，在长时间加热过程中会析出使合金变脆的金属化合物相，因此长时间工作的温度不能超过 150℃ ~ 250℃。由于亚稳定 β 型钛合金时效后的拉伸塑性，特别是横向拉伸塑性非常低；又由于含有大量的钼、铬等元素，导致密度增加而弹性模量降低，因此，限制了它的应用。

(6) 稳定 β 型钛合金

以前苏联的 4201 耐蚀合金为典型。该合金含有 30% 的钼，有非常好的工艺塑性，在冷态下可进行薄板轧制，合金可用各种方式进行焊接。但是，合金密度很高，在 500℃ 以上的空气中加热时，

合金氧化非常严重，故不能进行热处理强化。

其实，钛合金还可以根据应用划分为结构钛合金和高温钛合金（也称为热强钛合金）。

(1) 结构钛合金

其使用温度一般都在 400℃ 以下，按照主要使用状态下的强度水平可以将其划分为如下三组。

① 高塑性低强度钛合金。这一组包括不同强度的工业纯钛合金和合金元素含量低的近 α 型钛合金。这组合金在退火情况下的室温拉伸强度 800MPa 以下。这组合金的主要特点是工艺塑性特别好，能够进行各种复杂零件的板材成型，并能进行各种方式的焊接。

② 中等强度钛合金。这一组钛合金的室温拉伸强度极限为 800~1100MPa。大部分是 β 稳定元素含量不多的马氏体 $\alpha + \beta$ 型钛合金，其主要代表是多用途的 Ti-6Al-4V 合金。典型的 α 型钛合金 Ti-5Al-2.5Sn 也属于这一组。这组合金的主要特点是具有良好的综合性能，既有较高的强度；又有足够的塑性。这些合金主要在退火状态下使用，某些合金也能进行热处理强化。这一组合金在飞机和发动机制造中获得了最广泛的应用。

③ 高强度钛合金。这组合金主要在热处理强化状态下使用，它们的室温拉伸强度极限都在 1100MPa 以上。这组合金包括亚稳定 β 型钛合金，可热处理强化的马氏体 $\alpha + \beta$ 型和近亚稳定 β 型钛合金。它们在淬火状态下具有良好的塑性，通过强化热处理可获得较高的强度。

(2) 高温钛合金

通常也称为热强钛合金，这类合金主要包括马氏体 $\alpha + \beta$ 型热强钛合金(500℃ 以下工作)和近 α 型热强钛合金(500℃ 以上工作)。近 α 型热强钛合金与马氏体 $\alpha + \beta$ 型热强钛合金比较，主要特点是在 500℃ 以上具有更高的抗蠕变能力，同时还具有更好的抗疲劳裂

纹扩展和断裂韧性；然而，马氏体 $\alpha + \beta$ 型热强钛合金却有更好的低周疲劳强度和拉伸塑性。实际上，高温钛合金目前的使用温度不超过 $550^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ ，更高温度下使用的钛合金还处于研究阶段。

1.2 高温钛合金的发展过程

多年来，高温钛合金的研究发展方向一直是致力于提高使用温度，而尽量保持稳定的物理化学性能。在 1973 年以前， $\alpha + \beta$ 高温合金的设计遵循这样的规则：通过添加 Mo 实现 β 相强化，添加 Al 实现 α 相强化。Sn 和 Ga 的作用与 Al 相当。到了 1973 年，出现了所谓的 super- α 合金，Ti-8Al-1Mo-1V 和 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo，这类合金的使用温度已经达到 430°C 以上。

实际上，基于冶金学稳定性的钛合金的使用温度是由其同素异晶转变温度决定的。 α 稳定元素的添加不仅起固溶强化的作用，而且由于其提高同素异晶转变温度而增加热阻力。这些方面促进了 α 钛合金的早期发展。人们倾向于 α 稳定元素在一定范围内越多越好，这个范围由 Rosenberg 总结并提出一个著名的 Al 当量 ($[\text{Al}]_{\text{eq}}$) 经验公式^[2]所限定，且经历了不断完善的过程：

$$[\text{Al}]_{\text{eq}} = [\text{Al}] + \frac{[\text{Zr}]}{6} + \frac{[\text{Sn}]}{3} + 10[\text{O}] \leq 9 \quad (1.1)$$

$$[\text{Al}]_{\text{eq}} = [\text{Al}] + \frac{[\text{Zr}]}{6} + \frac{[\text{Sn}]}{3} + 10[\text{O}] + \frac{[\text{Ga}]}{2} + 4[\text{Si}] \leq 9 \quad (1.2)$$

并且

$$[\text{O}] = [\text{O}] + 2[\text{N}] + \frac{2}{3}[\text{C}] \quad (1.3)$$

其中， $[\text{X}]$ 表示元素 X 在合金中的质量百分比。

满足该公式的为 α -Ti 合金。当 Al 当量大于 9 时，称之为 super- α 合金。

高温钛合金的另一方面进展是基于 Ti-Mo 合金系的 β 钛合金。

这种合金的 β 转变温度随着溶质浓度的增加而迅速降低。与 α 钛合金相比，其特点是随着温度的增加，其强度下降要缓慢得多。

为了兼顾 α 钛合金的冶金学稳定性和 β 钛合金的较好的热处理强化效果， $\alpha + \beta$ 两相钛合金应运而生。这些年来，精确的成分调整导致了一系列新型合金的诞生。IMI834 合金的使用温度已近 600°C 。Si 的添加是这类合金的重要改进。表 1.1 给出了这些合金的成分。

表 1.1 多元 $\alpha + \beta$ 钛合金的成分设计 (wt%)^[3]

合 金	α 稳定元素			Al 当量	β 稳定元素			
	Al	Sn	Zr		Nb	V	Mo	Si
IMI834	5.5	4	4	5	1	—	0.3	0.5
Ti-1100	6	2.75	4	8.2	—	—	0.4	0.45
IMI829	5.5	3.5	3	7.2	1	—	0.3	0.3
IMI685	6	—	5	6.8	—	—	0.5	0.25
Ti11	6	2	1.5	7.2	—	—	1	0.1
6242-Si	6	2	4	7.4	—	—	2	0.2
6242	6	2	4	7.4	—	—	2	—
IMI679	2[1/4]	11	5	6.8	—	—	1	0.2
811	8	—	—	8	—	1	1	—
IMI550	4	2	—	4.7	—	—	4	0.5

归纳合金的成分发展变化可以看出：

① 这些合金均具有较高的 Al 当量，考虑到氧的存在，都是工作在 Al 当量的使用极限；

② β 稳定元素的含量是非常低的。从 Ti-6242 到 IMI834 和 Ti-1100 的发展来看，Mo 的含量是越来越低的。通常，将这类 β 稳定元素含量很少的合金称为近 α 钛合金。

从图 1.1 中可以直观看出这些合金的发展年代。近 10 年来，高温钛合金的发展主要在于合金成分、组织与性能关系、热处理工

艺、第二相粒子作用等方面研究的精确化。

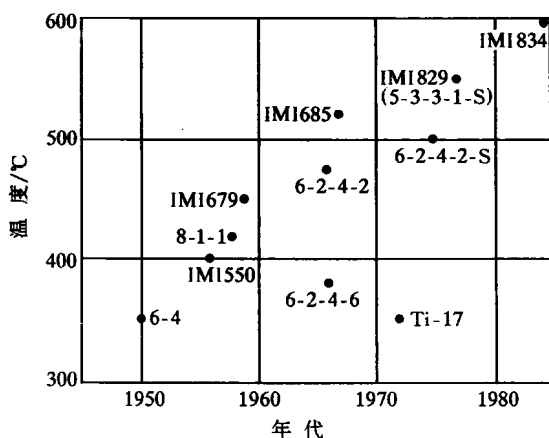


图 1.1 高温钛合金的发展年代

我国在“八五”期间自行研制的 Ti55 合金的使用温度已经达到 550℃。该合金制成的高压压气机盘、鼓筒和叶片成功地经受了长期实际试车考验，已经开始实际使用。“九五”期间适用于 600℃ 温度的 Ti60 合金已问世，现正在进行实际工业化应用研究。

1.3 高温钛合金的一般特性

与铝镁合金比较，钛合金的主要优点之一是具有更高的热强性，这在 300℃ 以上表现得尤其突出。钛合金的比强度在 400℃ ~ 500℃ 以下明显优于不锈钢和热强钢。

针对航空发动机零件的工作条件，高温钛合金应达到如下综合性能要求。

① 在工作温度范围内，合金要有较高的瞬时和持久强度：室温拉伸强度应大于 1000MPa；400℃，100h 持久强度应达到 750MPa；500℃，100h 持久强度应达到 650MPa。

② 室温下有较好的塑性：延伸率不小于 10%，断面收缩率不小于 30%，冲击韧性不小于 $30\text{J}/\text{cm}^2$ 。

③ 良好的热稳定性。合金在高温和应力的长时间作用下能保持自己的塑性，至少在 $20^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 的任何温度下保持 100h 后不发生脆化，最好在整个工作寿命期内不发生脆化。

④ 在室温和高温下均有好的疲劳性能。光滑试样的室温疲劳极限应不低于拉伸强度的 45%；在 400°C 应不低于该温度下拉伸强度的 50%。疲劳性能对于受振动载荷的零件，如压气机转子叶片，是特别重要的。

⑤ 高的抗蠕变性能。至少在 400°C 和 500MPa 应力下，100h 后的残余变形不超过 0.2%。对于在工作过程中承受大的拉应力的零件，如压气机转子盘件，蠕变性能显得更为重要。

随着航空工业的迅速发展，对高温钛合金的高温强度和热稳定性要求越来越高，开发适合于更高使用温度的钛合金已成为各国航空业竞争的焦点之一。

1.4 高温钛合金的发展方向

目前，IMI834 合金已经达到使用温度 590°C 。我国的 Ti-60 合金达到的使用温度为 600°C 。这似乎是传统高温钛合金的使用温度极限。

一般认为，高温钛合金中均包含不同比例的 α 和 β 稳定元素，具体的元素种类和比例取决于应用条件（温度、环境）和力学性能的要求。此外，在很大程度上，钛合金的力学性能依赖于显微组织的控制，包括 α 相和 β 相的尺寸、形状、分布等因素，而钛合金的显微组织是千差万别的，对应于不同组织，将会有显著的性能差别。

从 Ti-6Al-4V 开始，人们一直致力于改进 $\alpha + \beta$ 钛合金的成分以提高温度适应性和力学性能。为提高短期强度需要增加 β 稳定元