

科技情报专题资料(77-1)

内部资料

# 结构钛合金

国营洪都机械厂

1977.2

## 书中采用的符号

性 能 名 称	符 号	单 位
抗拉正弹性静力模数	$E$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗压正弹性静力模数	$E_{сж}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
正弹性动力模数	$E_{д}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗挤弹性模数	$E_{см}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗剪模数	$G$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
泊松系数	$\mu$	—
抗拉比例极限	$\sigma_{ли}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗拉屈服点 (假定的)	$\sigma_{0.2}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗拉强度极限	$\sigma_{в}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
缺口抗拉强度极限	$\sigma_{в}^H$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
弹性极限	$\sigma_e$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
t 温度下的抗拉强度极限*	$\sigma_{в}^t$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗压比例极限 (h/d = 3)	$\sigma_{пдсж}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗压屈服点 (假定的)	$\sigma_{0.2сж}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗压强度极限 (h/d = 15)	$\sigma_{в,сж}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗扭比例极限	$\tau_{пд}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗扭屈服点 (假定的)	$\tau_{0.3}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗扭强度极限	$\tau_{в}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗剪强度	$\tau_{ср}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗拉破坏强度	$S_K$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗压破坏强度	$S_{K,сж}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>

\* 如未注明保温时间, 则为30分钟

性 能 名 称	符 号	单 位
不同计算长度拉断后的相对延伸率	$\delta_5, \delta_{10}$ $\delta_{5 \cdot 85} \sqrt{F}$ , $\delta_{11 \cdot 3} \sqrt{F}$ ,	%
相对缩短率	$\Delta$	%
拉断后相对收缩率	$\psi$	%
洛氏硬度, 《C》度标	HRC	—
洛氏硬度, 《B》度标	HRB	—
布氏硬度(小球直径10毫米, 载荷3000公斤)	HB	公斤/毫米 <sup>2</sup>
维氏硬度	HV	公斤/毫米 <sup>2</sup>
沙氏冲击韧性	$a_H$	公斤·米/厘米 <sup>2</sup>
至静力破坏的循环次数		次
抗弯持久强度极限	$\sigma_{-1}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
受力n小时0.2%蠕变极限	$\sigma_{0.2/n}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
抗扭持久强度极限	$\tau_{-1}$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
n小时持久强度极限	$\sigma_n$	公斤/毫米 <sup>2</sup>
应力集中理论系数	$\alpha_K$	—
线膨胀系数	$\alpha$	度 <sup>-1</sup>
密 度	d	克/厘米 <sup>3</sup>
导热系数	$\lambda$	卡/厘米·秒·度
比 热	c	卡/度
电阻系数	$\rho$	欧姆·厘米
导电率(相当于铜的导电率的%)	K	%

换算成公制时, 须使用以下换算系数:

1 公斤/毫米<sup>2</sup> =  $9.8 \times 10^6$  牛顿/米<sup>2</sup>。

1 卡/度 =  $4.18 \times 10^3$  焦耳/度。

1 欧姆·毫米<sup>2</sup>/米 =  $10^{-6}$  欧姆·米<sup>2</sup>/米。

# 目 录

## 书中采用的符号

引 言 .....	( 1 )
第一章 钛合金的结构 .....	( 5 )
1. 钛的基本性能和杂质的影响 .....	( 5 )
2. 钛合金状态图 .....	( 9 )
3. 钛合金的相变 .....	( 18 )
4. 提高钛合金强度的途径 .....	( 44 )
第二章 钛合金的物理机械性能 .....	( 67 )
1. 高塑性低强度钛合金 .....	( 71 )
2. 中强度钛合金 .....	( 80 )
3. 高强度钛合金 .....	( 96 )
4. 低温下使用的钛合金 .....	( 115 )
5. 铸造钛合金 .....	( 122 )
第三章 钛合金的热处理 .....	( 128 )
1. 退火 .....	( 128 )
2. 强化热处理 .....	( 137 )
3. 在空气中加热时钛和气体的相互作用 .....	( 161 )
第四章 钛合金的工艺性能 .....	( 169 )
1. 可焊性 .....	( 169 )
2. 压力加工 .....	( 181 )
3. 切削加工 .....	( 188 )
4. 化学处理 .....	( 189 )
第五章 钛的应用范围 .....	( 192 )
1. 钛在飞机制造中的应用 .....	( 192 )
2. 钛在其他工业部门的应用 .....	( 194 )
参考文献 .....	( 197 )

# 引 言

钛属于新的金属之列,而且可能是比较小的一组大吨位结构金属的最新补充。除了铁、铝、镁和镍以外,钛已成为现代机器制造最重要的材料之一,因其在地壳内的储藏量非常丰富。

钛作为结构金属的优越性是众所周知的。航空、造船和发动机制造采用钛的主要刺激作用是钛在很宽的工作温度范围内具有高的单位强度。在化学机械制造和民用工业的某些其他部门,利用钛的高耐蚀性可达到重大的技术经济效果。

钛的合金化能提高强度一到二倍。因此,在现代机器制造中起决定作用的是钛合金,而不是纯钛。

钛同其他结构金属的比较(见表1)表明,钛是最难熔化的,并具有最小的导热系数、导电率和热膨胀系数。就密度而言,钛属于轻金属,并介于铝和铁之间。

最有效地应用钛的温度范围自深冷(纯钛和某些钛合金甚至在液态氮中无冷脆现象)到500~600°C。在这一整个的温度范围内,钛合金的单位强度比所有其他结构金属都高。

在研究钛合金的品种时,应注意到钛是大规模结构金属中最“年青的”金属。因此,钛合金的产量和牌号多样化目前还远远落后于铁合金、铝合金和镍合金,在很大程度上还处于形成和发展阶段。但是,各种钛合金仍有25~30个牌号,并可按应用范围进行一定的分类:

1. 可焊结构合金;
2. 高强度合金;
3. 热强合金;
4. 异型铸造合金;
5. 特殊性能合金(低温合金、用于腐蚀条件特别严酷的合金)。

由于热强合金具有独立的意义和某些特定的工作条件,在这本专题资料中未加研究。

下面根据苏联和国外资料对上述各种钛合金依次加以说明。

## 可焊结构合金

对结构钛合金的基本要求为:可焊性、为实现各种形变工序所必需的工艺塑性以及较高的强度和耐热强度。不承受机械载荷的零件,通常用钛合金板制造,特别是用非合金钛制造。典型的例子是用钛板作为储藏侵蚀性液体的钢制容器的内衬、飞机防火隔板等。

制造板材的基本材料为BT1—0工业钛、以Ti—Al—Mn三元合金为基的OT4(OT4—0、OT4—1、OT4)合金组。这些合金不要求进行强化热处理,并保证达到以下三种强度水平:50、60和70公斤/毫米<sup>2</sup>。这类合金还有强度更高的,但由于工艺塑性降低和可焊性恶化而未大量应用。

与锰合金一样,保证强度水平为75公斤/毫米<sup>2</sup>的BT5—1合金(5%Al、2.5%Sn)也获得相当多的应用。为了制造承受内压的容器的零件,采用退火状态的强度为85公斤/毫米<sup>2</sup>的BT6C合金。

如果要求不经过强化热处理而具有95公斤/毫米<sup>2</sup>以上的保证强度,苏联采用的是BT20合

金(6%Al、2%Zr、1%V和1%Mo)。退火状态的BT6和BT14合金也能保证90公斤/毫米<sup>2</sup>以上的强度极限,并具有满意的可焊性,同BT20合金相比较,其塑性稍高。

国外制造焊接结构采用五种牌号的工业钛,其中两种含0.2%钡,以提高对酸的耐蚀性。

对于要求较高强度的焊接产品,采用含5%铝和2.5%锡的合金(苏联牌号为BT5—1)。高压瓶采用含6%铝和4%钒(BT6)合金,而且退火状态及强化热处理后均可。BT6合金作为用于各种半成品的中等强度合金,还用于飞机制造和发动机制造。在国外这种合金是一种基本的结构钛合金。

近来,国外开始采用热稳定性因铝含量较高而不如BT20合金的合金(8%Al、1%Mo和1%V)。

工业钛和强度极限低于70公斤/毫米<sup>2</sup>的钛合金板,可以冷态成形或加热成形。强度更高的合金的板冲压,材料和模具均须加热。

## 高强度合金

高强度钛合金一般指室温强度极限超过100公斤/毫米<sup>2</sup>的合金。这种强度经常是通过强化热处理、淬火和时效来达到的,很少是依靠合金化一项来达到的。这些合金主要用来制造梁、支架,特别是起落架的大梁和零件等承受重载荷的零件。设计员在这种情况下基本要求是高强度和必要的最小塑性相结合,以保证可靠地工作。

热处理强化钛合金的优点是机械性能和工艺性能的范围宽广。退火状态或淬火状态足够软的这些合金,能够满意地进行形变工序,随后还可进行强化热处理。因此,热处理强化钛合金板材具有很大好处。但是,在进行强化热处理时,必须克服两个基本困难:

- 1.作为化学活性元素的钛需要在加热时保护表面或采用中性气氛。为此,要求有高质量的保护涂层或采用具有中性气氛的加热炉。为了形变前加热时保护钛合金,已开始广泛地采用瓷漆一类的保护涂层。此外,这些瓷漆又是工艺润滑剂,可改进冲模的装填性能和降低需用功率。

- 2.能强化热处理的每一种合金,对焊接热循环较敏感,使合金在焊缝处或热影响区的性能特别是它的塑性可能严重恶化。因此,在很多情况下,要求焊接后对成品进行热处理,这又引起附加困难(氧化和变形)。在这里,局部退火将是一项良好的工艺措施。对于热处理强化合金来说,良好的可淬透性极为重要,因为制成的零件有时外形尺寸很大。

高强模锻件也和材料一样,可选用两种合金,即热处理强化合金和提高合金度的强化合金。但模锻件与板材不同,不进行形变加工,而只进行机械加工。如果还考虑到可焊透性方面的困难,看来在这种情况下,对于模锻件来说,通过合金化来达到高强度,特别具有发展前途。

现在,苏联以工业规模采用的高强度钛合金有六个牌号:BT6、BT14、BT3—1、BT15、BT16和BT22,而BT23合金还处于试验阶段。

BT22合金的合金度较高,可不进行强化热处理而直接采用。退火状态或热锻状态的BT22合金,能保证110公斤/毫米<sup>2</sup>以上的强度极限,同时具有满意的相对延伸率、收缩率和冲击韧性。如果对这种合金进行强化热处理,则其保险强度极限可达140公斤/毫米<sup>2</sup>。

BT14(4%Al、3%Mo和1%V)合金是苏联最常用的高强度热处理强化钛合金板材。这种合金用来制造强度极限为115~125公斤/毫米<sup>2</sup>的壳型零件。上述BT6和BT6C合金,也可用作热处理强化合金,其强度极限约为110~115公斤/毫米<sup>2</sup>。

最近几年,工业上可望采用强化热处理到125~140公斤/毫米<sup>2</sup>的钛合金板材。对于焊接性

能良好的 $\alpha$ 钛基合金,要想不通过热处理而得到100~110公斤/毫米<sup>2</sup>以上的强度是很困难的。

BT16合金是专门为紧固零件而研制的。其特点是对应力集中的敏感性较小,能很好地承受偏斜载荷,并且有足够高的冷态工艺塑性。

BT15合金强化热处理后虽然也具有高的强度和在退火状态具有很高的塑性,但由于存在焊缝脆性问题暂时未获广泛应用(虽然不经强化热处理,这种合金的焊缝塑性也是很高的)。现正在进行将这种合金用于制造高强度模锻件和紧固零件(特别是冷锻螺栓)的试验研究工作。

BT6和BT14合金是相当通用的合金,可用来制造板材、模锻件,有时甚至用于异型铸件。BT23合金主要用作高强度合金板。

在国外,特别是美国,受力模锻件最常用的钛合金仍为含6%铝和4%钒的合金,其他应用部门的情况也是一样。英国一家公司在强化热处理之后使这种合金达到102公斤/毫米<sup>2</sup>的强度极限、10%相对延伸率和20%断面收缩率。

必须达到更高的强度时,将钒含量增加到6%,并加入2%锡,于是保险强度便达到110公斤/毫米<sup>2</sup>。

BT22合金较6—6—2合金优越的地方,在于BT22合金不需要淬火和时效来达到110公斤/毫米<sup>2</sup>的同一强度。虽然一家西德公司采用别的热处理规范,使6—6—2合金的保险强度达到125公斤/毫米<sup>2</sup>,但应注意这种合金的可淬透性差,因而对于截面厚大的工件,将难以达到这个强度。同时有理由假定,对于模锻件来说,可以不经强化热处理而达到超过110公斤/毫米<sup>2</sup>的强度。

必须指出,在苏联,一般用作热强合金的BT3—1合金经常被作为高强度合金。BT3—1合金的室温强度极限超过100公斤/毫米<sup>2</sup>,而强化热处理或高温热形变处理后约为120~130公斤/毫米<sup>2</sup>。

国外老的合金中,强度最高(130公斤/毫米<sup>2</sup>)的合金为以组 $\beta$ 织为基的B—120合金,其组织与苏联的BT15合金相似,但含有13%钒以代替8%钼。但是,也和苏联的合金一样,B—120合金用得有限。

国外新的高强度合金中,两种英国的IMI—680和IMI—700合金最有意义。两种合金都可热处理强化。IMI—680合金的保险强度极限为129公斤/毫米<sup>2</sup>,延伸率为8%,收缩率为20%,这是各种性能的最好结合。但是,这种合金中最有趣的一点,是通过适当的合金化即加入大量的锡(11%Sn、4%Mo、2.25%Al、0.25%Si)解决了深的淬透性问题。这种合金用于制造“协和式”飞机的截面尺寸变化很大的受力零件。IMI—700合金是国外钛合金中保险强度极限最高的一种,即达到139公斤/毫米<sup>2</sup>,而延伸率为8%,收缩率为15%。此外,根据帝国金属工业(IMI)公司的资料,这种合金在低于400°C温度以下具有良好的抗蠕变强度。IMI—700合金的化学成份为:6%Al、4%Mo、5%Zr、1.25%Cu、0.25%Si。

最近几年,可望出现新的钛合金,用于截面尺寸小的零件,保险强度极限为160~175公斤/毫米<sup>2</sup>,用于大型零件,则为125~140公斤/毫米<sup>2</sup>。

## 异型铸造合金

由于种种技术困难,钛的异型铸造只是在最近几年才开始发展。因此,异型铸造钛合金

的品种基本上还是供压力加工的那些合金。

在国外，只有美国组织了钛铸件的生产，并为此目的采用了6—4（BT6）通用合金。

在欧洲，就钛的异型铸造而言，苏联目前处于领先地位。苏联采用含5%铝的简单二元合金（BT5Л）作为基本的铸造合金，它具有相当高的强度（70公斤/毫米<sup>2</sup>以上）、优秀的铸造性能和良好的可焊性。当必须达到100公斤/毫米<sup>2</sup>强度时，可采用不要求强化热处理的BT21Л合金。

发动机制造业开始用BT3—1Л和BT9Л热强钛合金进行异型铸造。在初次采用的某结构中，BT14合金的模锻件可成功地用同样牌号的铸造合金代替。在这种情况下，合金牌号必须保持不变，因为所研究的零件应当焊接于BT14合金蒙皮上。通用机械制造业采用工业钛硬模铸造来制造耐蚀设备的零件，并广泛利用废料及二次金属。

因此，苏联异型铸造用的钛合金品种，包括工业钛和保险强度为70~100公斤/毫米<sup>2</sup>的几种合金。

钛合金状态图的研究表明，将来的异型铸造合金，在化学成份方面，将与变形合金很少区别。这种情况是很有利的，因为设有异型铸造工段的机器制造工厂，可以广泛地利用钛模锻件生产中的优质料头（毛边、尺寸不足的棒料、报废的模锻件和切屑）来进行铸造。难以期待将研制出在成份和组织方面与形变合金截然不同的铸造钛合金，如同共晶硅铝合金不同于硬铝合金一样。作出这个判断的依据是，为了研制出实际可用的铸造合金，钛合金中与共晶点相适应的浓度太大了。而且，如果大多数钛合金具有良好的铸造性能，那末这不是由于共晶体的原因，而是由于结晶范围过于狭窄。

可以认为，在不久的将来，将出现强度极限超过100公斤/毫米<sup>2</sup>的铸造钛合金，其中包括可热处理强化的铸造钛合金。从理论上考虑，可假定铸造钛合金的耐热强度将超过形变钛合金，并与镍基热强合金的情况相似。

## 特种性能合金

把钛叫做耐蚀金属是合理的。但在某些介质中，例如在无氧酸中，钛的耐蚀性不够，可加入大量钼（约30%）以及千分之几的钽或铂来提高耐蚀性。在苏联或国外，这种合金已开始用于化学工业的特殊部门。还应提到在日本登记专利的Ti—5%Ta二元合金，在很多情况下，钽可取代钼。苏联出产的Ti—Mo合金和Ti—Pa合金的牌号分别为4201和4200。

另外一组特殊合金为低温钛合金。大家都知道，所有结构金属，其中包括普通钛合金，在很低的温度作用下，可能转化为脆性状态。但杂质（首先是氧）含量较少时，钛和以 $\alpha$ 组织为基的钛合金也可用于液态氢的温度下，而不怕变脆。国外用于同一目的有5—2,5（BT5—1）合金，用于液态氮的有纯度高的6—4（BT6）合金，在合金普通牌号之前加上ELI符号。

苏联还研制出这些低温合金的变种。这些变种不同于普通合金的地方是有一个附加符号«к»（表示低温），例如BT5—1к。此外，还为这种工作条件研制了一个专门的低合金度的AT—2合金。

低温合金的特点是室温强度较低。在低温下，这些合金的强度大大提高，但在某些情况下，例如对于宇宙技术而言，要求在高温下也保持强度。因此，研制室温强度极限约为90~100公斤/毫米<sup>2</sup>的耐寒合金是一项迫切的任务。



# 第一章 钛合金的结构

## 1 钛的基本性能和杂质的影响

我们不准备详尽地讨论钛的物理化学性能，因为有许多关于钛的专门著作〔1—4〕已经作了讨论。下面仅列出关于钛性能的一些最基本的数据，以便于以后的叙述。

钛有两种同素异形体：高温 $\beta$ 钛（体心立方晶格）和低温 $\alpha$ 钛（六方晶格）。 $\alpha$ 钛存在的温度低于 $882^{\circ}\text{C}$ ， $\beta$ 钛存在的温度可高达熔点。 $\alpha$ 钛的晶格常数： $a = 2.9504 \text{ \AA}$ ； $c = 4.683 \text{ \AA}$ ； $\frac{c}{a} = 1.587$ 。 $\beta$ 钛在 $900^{\circ}\text{C}$ 时的晶格常数： $a = 3.3065 \text{ \AA}$ ；在 $25^{\circ}\text{C}$ 时的晶格常数（用外推法获得） $a = 3.282 \text{ \AA}$ 。钛的其他性能和某些基本结构金属的性能均列于表1内。

表1 钛和其他金属的物理性能

性 能	Ti	Mg	Al	Fe	Cu
熔点( $^{\circ}\text{C}$ )	1665	650	660	1535	1083
比重(克/厘米 <sup>3</sup> )	4.51	1.74	2.70	7.86	8.94
在 $20^{\circ}\text{C}$ 时的导热系数(卡/厘米·秒· $^{\circ}\text{C}$ )	0.0407	0.35	0.57	0.17	0.92
在 $20^{\circ}\text{C}$ 时的电阻系数(微欧姆·厘米)	55.4	4.4	2.68	10	1.72
比热(0~ $100^{\circ}\text{C}$ )(卡/克· $^{\circ}\text{C}$ )	0.126	0.245	0.211	0.109	0.093
线膨胀系数(0~ $100^{\circ}\text{C}$ ) $\times 10^6$ (度 <sup>-1</sup> )	8.9	25.7	24	11.9	16.4
正弹性模数E(公斤/毫米 <sup>2</sup> )	11200	4550	7250	20000	12250

钛属于新型金属之列，这些金属作为结构材料，而不是仅仅作为以其他金属为基的合金的添加剂。在工程技术上只是在不久之前才获得或即将获得独立的意义。除钛之外，属于新型金属的还有锆、铌、钽、铪、钨和钼等。

这些新型金属的特性是对大气中的杂质（氧和氮）具有极高的敏感性。氧和氮与这些金属会形成间隙固溶体类的合金或金属互化物相，同时，即使存在极微量的氧与氮（千分之几，甚至万分之几）也对性能是有害的，使塑性金属转变为脆性材料。

钛在这方面也不例外。钛对氧和氮的高敏感性就是当前也还是造成生产钛及其合金制品的极大工艺困难。只有在真空冶炼的最新成就基础上，才能发展大规模的钛工业并确保金属的必要质量。目前，根据ГОСТ 5303—69，规定海绵状原材料钛有两个牌号ТГ—100和ТГ—105（ТГ—表示海绵状钛，数字表示布氏硬度）。这两种海绵状钛允许含有以下杂质（%）：

杂质含量(%)	Fe	Ni	Si	C	Cl	N	O
ТГ—100	0.06	0.05	0.02	0.03	0.08	0.02	0.04
ТГ—105	0.07	0.05	0.02	0.03	0.08	0.02	0.05

关于氧、氮和碳的有害影响的某些数据将在下面谈到。但在这里必须指出，除了有害影响之外，正是这些杂质，主要是氧，却给钛以有利的性能即高强度。

实际上，非常纯的、没有杂质的钛对于作为结构材料是没有什么特殊意义的。例如，用碘化法精炼的钛具有如下的机械性能〔5〕：

强度极限（公斤/毫米 <sup>2</sup> ）	25
屈服点（公斤/毫米 <sup>2</sup> ）	10.6
相对延伸率（%）	72
横截面收缩率（%）	86.2
维氏硬度（公斤/毫米 <sup>2</sup> ）	83.4

在这种纯钛内，氧的含量少于0.01%，氮的含量少于0.008%，其他杂质是极微量的。很明显，如果要获得更加纯的钛，则其强度将更低。为了比较，必须指出，BT1—00工业用钛（板材）的强度极限为30~45公斤/毫米<sup>2</sup>。BT1—0钛的强度极限为40~55公斤/毫米<sup>2</sup>。工业用钛的强度主要依靠氧，其次依靠氮、碳、硅和铁来提高。

因此，工业用钛实际上是一种复杂的合金，它所包含的元素程度不同地影响着钛的多晶转变温度。这些杂质的最终影响表现在工业用钛没有确定的转变点，而有某一个转变温度范围〔6〕。大家都知道，在882.5℃下，纯钛内的 $\alpha$ 变体转变为 $\beta$ 变体。工业用钛与纯钛相比，在较低的温度下开始转变，并在较高的温度下结束。工业用钛的转变范围界限可以确定为865~920℃（当氧和氮的总含量不超过0.15%时）。

纯钛和工业用钛之间的显微组织差别主要是由含氧量的不等造成的。

甚至在快速冷却下淬火，也不可能非合金钛内形成高温 $\beta$ 变体。在淬火时，利用马氏体瞬时转变的方法， $\beta$ 变体可转变为 $\alpha$ 变体。在这种情况下形成的组织用符号 $\alpha'$ 表示，以便与初生等轴 $\alpha$ 组织相区别。初生等轴 $\alpha$ 组织是纯金属的普通多面体结晶组织，而且大致上与纯钛和工业用钛的组织相同。自 $\beta$ 区温度淬火时，纯钛显微组织的变化是不大的，只是表现在出现锯齿形晶界。对工业用钛来说，淬火后的组织会有显著的变化，由多面体结晶组织转变为针状组织。如果在转变区温度范围内，即自双相区温度进行淬火，则可以获得平衡（初生）的与马氏体（次生）的 $\alpha$ 组织之间的各种不同的关系。

杂质氧、氮和碳对钛的机械性能的影响在文献〔7〕中已经有了详细的研究。从文献〔7〕中摘取的曲线示于图1—3。用图解内插法可以确定工业用钛内杂质含量所引起的以下近似强化效果：含氧0.05%可提高钛的强度6公斤/毫米<sup>2</sup>，含氮0.05%可提高钛的强度12.5公斤/毫米<sup>2</sup>，含碳0.05%可提高钛的强度3.5公斤/毫米<sup>2</sup>。

在文献〔8〕中已经证明，在小浓度下，这三种元素对钛的强度极限的影响可以认为是相加的。因此，如果已经知道合金中三种杂质元素的含量，就可以计算出钛—氧—氮—碳四元合金的强度极限。如果已经知道合金的强度极限，则可根据两种元素的含量，来计算出第三种元素的含量。在文献〔8〕中，还研究了添加少量铁对钛的强化作用，并已确定，铁对钛的强化作用要比碳小得多。例如，为了把钛的强度极限提高10.5公斤/毫米<sup>2</sup>，就需要（以原子百分率来计算）0.115氮，或者0.140氧，或者0.57铁，或者0.81碳。但是，在换算成重量百分率时，则0.6%的铁可以达到与0.2%碳同样的强化作用，这就意味着在我们所讨论的浓度范围内，碳的强化作用比铁高二倍。这种关系正是在分析铁含量（在0~0.5%范围内）对钛机械性能的变化时所获得的。在32~42公斤/毫米<sup>2</sup>范围内，铁对钛的强度极限的影响差不多是按直线变化的，也就是要提高钛的强度极限10公斤/毫米<sup>2</sup>，则需要0.5%的铁。这样，我们可以补加一个强化系数，即0.05%的铁可提高钛的强度极限1公斤/毫米<sup>2</sup>。

必须指出，铁与钛会形成置换固溶体，而不象氧、氮和碳那样会形成间隙固溶体。

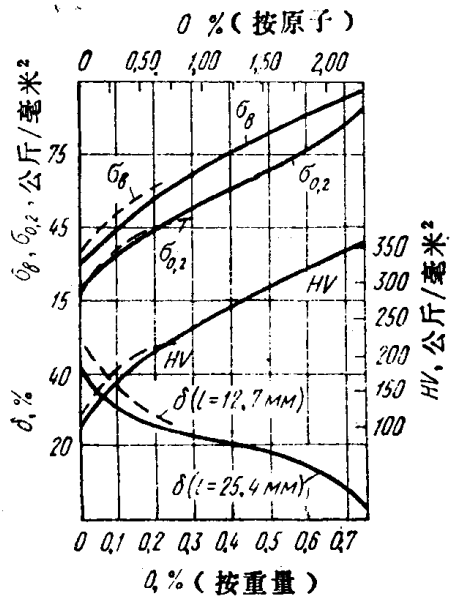


图1 杂质氧对钛的机械性能的影响〔7〕

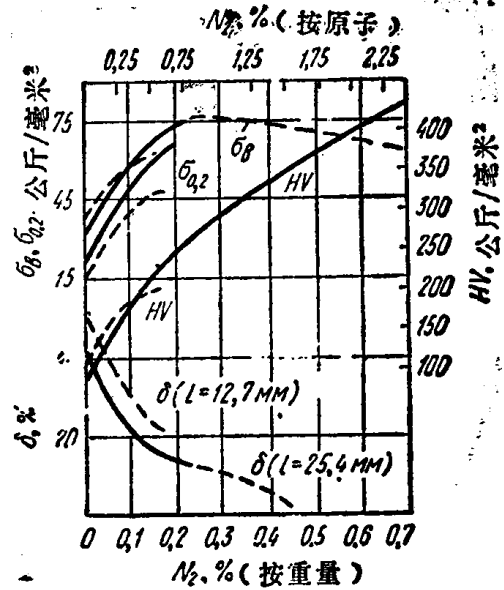


图2 杂质氮对钛的机械性能的影响〔7〕

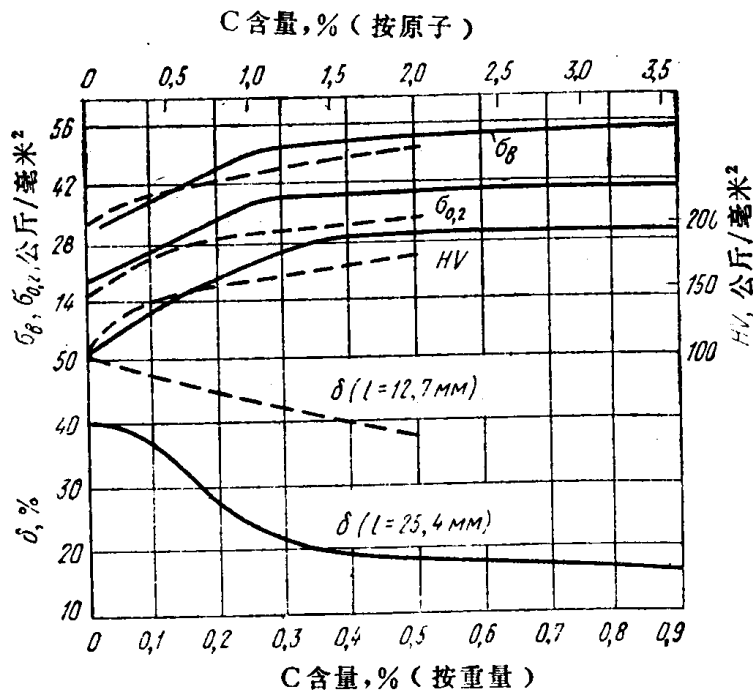


图3 杂质碳对钛的机械性能的影响〔7〕

然而可以相当精确地（对实际使用来说）计算出这四种杂质元素对钛性能的总的影。例如，为了计算硬度，Braun提出了如下的公式：

$H_v = 196\%N + 158\%O + 45\%C + 20\%Fe + 57$ ，式中57为最纯钛的硬度值；%N，%O等表示这些元素的百分含量。

很明显，在这里没有考虑杂质硅的影响。一般说来，在技术文献里很少谈到关于硅对纯钛性能的影响。根据Голблхофф等人的资料来看，当硅含量从0增加到16%时，Ti—Si合金的维氏硬度从150到645公斤/毫米<sup>2</sup>是按线性规律提高的。这就意味着，1%的硅会

提高钛硅合金的硬度31个单位。如果取工业用钛由维氏硬度换算为强度极限的系数为0.28〔8〕,则1%的硅应提高强度约10公斤/毫米<sup>2</sup>。而0.05%的硅应提高强度0.5公斤/毫米<sup>2</sup>。但是,根据文献〔9〕,已经确定,0.5%的硅提高钛的强度13公斤/毫米<sup>2</sup>,因此,0.05%的硅将使钛的强度增长1.2公斤/毫米<sup>2</sup>。

由此可见,即使每种杂质含量极少并且在技术条件所许可的范围内,这些杂质对钛的机械性能的总影响仍然是相当大的。

比较各种杂质对钛的强化作用表明,有很多根据可以认为,氧不仅是有害的杂质,而且是一种有益的合金添加剂。实际上,氮虽然是一种比氧更激烈的强化剂,但是氮使钛变脆到这种程度,以至于合金中氮的含量大于0.05%时就会变成没有实际意义了。碳是一种比较弱的强化剂,但合金中碳的含量不允许超过0.2%,因为过多的碳会出现脆而硬的碳化物相。用氧合金化达到0.5%时,强度可以极大地增长( $\sigma_B = 30 \sim 80$ 公斤/毫米<sup>2</sup>),而塑性仍能保持良好( $\delta_5 > 15\%$ )〔7〕。

尽管有这样一些良好的数据,但可以断定,氧仅对工业用钛是一种有益的合金添加剂,而且是有很大的限制的。例如,当含氧量大于0.15%时,工业用钛的可焊性显著变坏,焊缝具有易破裂的趋向。对钛合金来说,很明显,氧始终被认为是一种有害的杂质,其含量应该是非常少的。这个意见是根据国内和国外很多研究结果得出的〔10—13〕。

在文献〔10〕中,研究了杂质氧对钛的冷脆性的影响。含氧量为0.13~0.15%的工业用钛( $\sigma_B = 50$ 公斤/毫米<sup>2</sup>)甚至在液态氮温度(-196℃)下,实际上几乎没有冷脆性,因为此时工业用钛的冲击韧性与其在20℃时相比,仅下降15%,即从16.4公斤·米/厘米<sup>2</sup>下降到14公斤·米/厘米<sup>2</sup>。含氧量为0.3%的钛( $\sigma_B = 67$ 公斤/毫米<sup>2</sup>)在上述同样条件下,其冲击韧性下降55%,即从8.3公斤·米/厘米<sup>2</sup>下降到3.7公斤·米/厘米<sup>2</sup>。作冲击试验的样件经真空退火处理,样件中氢的含量不超过0.005%。

在评价各种杂质的强化作用时,没有注意到氢的作用,因为工业用钛中所含的氢,其强化作用是极其微小的。但是,在不提高强度的条件下,氢在很多情况下会使钛造成脆性破坏,所以,氢是钛内一种最有害的杂质之一。最经常的是氢能加强其他杂质,特别是氧的有害作用。在文献〔10〕中,研究了氧和氢对钛的冲击韧性的协同作用。例如,当氧含量为0.13、0.21和0.29%和氢的固定含量为0.02~0.025%时,其冲击韧性分别为4.6、1.1和1.7公斤·米/厘米<sup>2</sup>。在真空退火处理之后,氢的含量下降到平均为0.005%以下,则冲击韧性值就分别上升到16.4、8.7和8.3公斤·米/厘米<sup>2</sup>(根据最近几年的研究认为,氢的有害作用与其能转移到钛结构件的受力区有关,这就可能产生局部析出脆性氢化物相)。

关于有效使用杂质作为工业用钛和钛合金的强化剂问题,以及关于进一步提高原材料钛的纯度的迫切性的问题,在国内和国外很多文献中已有了较多的讨论。

在有关钛的文献〔11〕中已经详尽地研究了氧对钛的组织 and 性能的影响,并得出结论:合金内含氧1.5%(按原子量)或0.5%(按重量)是具有实际意义的。在美国,大约二十年以前就提出了一种以Ti-Cr-Fe系为基的含氧量在0.5%以下的钛合金,其牌号为Ti-150和Ti-175。但是,在最近的一些研究中,对氧作为合金添加剂持否定态度的已占优势。

本书作者认为,原材料钛的纯度必须不断地提高,因为,在必需提高工业用钛的强度时,有意添加一定数量的氧要比采用性能分散的低级钛好得多。例如,在英国就是这样做的,在四种工业用钛中,有三种是有意添加了氧,以确保达到预定的强度值。

发展现代钛合金的趋势之一是提高合金化的程度。在强度极限大约为100公斤/毫米<sup>2</sup>的

各种钛合金内,合金组分的总含量为7~10%(BT3—1, BT6, BT14合金等)。现在正在研制合金组分总含量达18~40%的钛合金。在提高强度的同时,合金化还会降低塑性。所以,在这种情况下,原材料钛应具有极大的塑性储备量。如要合金化程度愈高,塑性愈好,则对原材料钛的纯度要求也应愈高。看来,使用强度比较高的不太纯的原材料钛时,可以预先计算出合金的强度,然后相应地降低原来预定的合金化程度。但是,利用杂质来提高强度通常是不合算的,因为,这样做必然要引起塑性的极大损失,这是由于氧、氮和碳等主要杂质与钛形成间隙固溶体的缘故。此外,这些杂质对钛合金的其他一些重要性能是有不良的影响的,如对热稳定性、抗蠕变性能和缺口敏感性等是不利的。

缺口敏感性就是缺口试样的强度极限与光滑试样的强度极限的比值。对于脆性材料来说,此值小于1,而对于塑性材料来说,此值大于1,也就是说,在第二种情况下,缺口产生强化作用。

在文献〔14〕中,曾研究了杂质氧对BT6钛合金缺口敏感性的影响。试样为圆柱形,缺口底部的圆角半径为0.1毫米,缺口斜角为60°,试验结果如下:

氧含量(%)	0.10	0.22	0.40
$\sigma_H/\sigma_B$ 比值	1.71	1.63	1.47

缺口敏感性与含氧量的这种关系有使结构(特别是螺栓接头)提前破坏的危险。

提高原材料钛的纯度不仅能改善现有合金的质量,而且能形成除高强度之外还具有良好塑性的新型合金。

## 2 钛合金状态图

钛作为获得合金的基本金属是一种非常好的材料。多晶形现象、与很多其他金属有良好的熔合性、形成广泛的固溶体和可变溶解度的金属互化物相,所有这些使钛的金相学具有广泛的和有意义的研究项目,并确保钛合金组织和性能的多样化。可以毫不夸张地认为,在这方面钛是不亚于铁的。

目前,在钛的状态图方面已经积累了大量的试验材料,绘制了钛与周期表中很多元素形成的二元合金状态图和很多的三元合金状态图。曾几度尝试把这些材料进行系统的整理,以便于掌握和有可能在相似系统之间进行有益的比拟。

最常见的方法是按照门捷列也夫周期表中的元素次序来讨论钛与其他元素的相互作用。在很多国内和国外文献〔15, 16〕中正是这样来讨论的。这样的讨论方法是非常有利的和有效的,因为可以根据周期表中元素的位置作出各元素间相互作用特性的某些预测。这是大家都知道的和可以接受的。但是,取周期表作为状态图分类的基础是不合适的,因为这样来绘制状态图比较笨拙,而且在周期表内所研究的元素的位置和这些元素彼此所形成的状态图的类型之间没有什么简单的联系。只能说出一些最普通的和最明显的规律,例如,在周期表中与钛同一组的元素或位置最接近钛的元素(在原子直径很相近和最易于和钛形成固溶体晶格相同的条件下),而位置远离钛的元素,易与钛形成化合物。但是,就是这些普遍的规律中也含有许多例外和反常现象。例如,硼几乎不与钛形成固溶体,而最靠近硼的铝却能与钛形成广泛的固溶体。位于第四分组的硅和锡在钛中的溶解度有极大的区别等等。

这不是没有原因的。所以,有许多研究钛状态图的作者放弃按元素次序来叙述材料的某些科学原则,而干脆以字母次序来排列这些状态图〔1〕。文献〔16, 17〕是属于例外的情

况，在这两篇文献中，仍取周期表的元素位置次序作为讨论钛状态图的基础。但是，在这两篇文献的最后部分，作者试图概括大量的材料，并根据另一种原则——状态图的结构特性，把状态图分成四类，虽然，这种原则已被指责为是一种不考虑第二个组元的化学特性和它在周期表中的位置的现象学原则。

本文作者的意见是：取状态图结构特性为基础来叙述钛与其他元素的合金结构是比较合适的，而状态图应按逐渐复杂化的程度来排列。当然，在讨论状态图时，必须考虑周期表中组元的相互位置和它们的化学特性。正是根据这样的原则，作者和E.K. Молчанова 绘制了钛的状态图图册，从时间上讲，这是苏联的第一部这种类型的著作。我们在下面简要地讨论钛合金结构时，就是遵守这样的次序来叙述有关材料的。

## 二元系合金

二元系钛合金状态图的基本类型如图4所示。

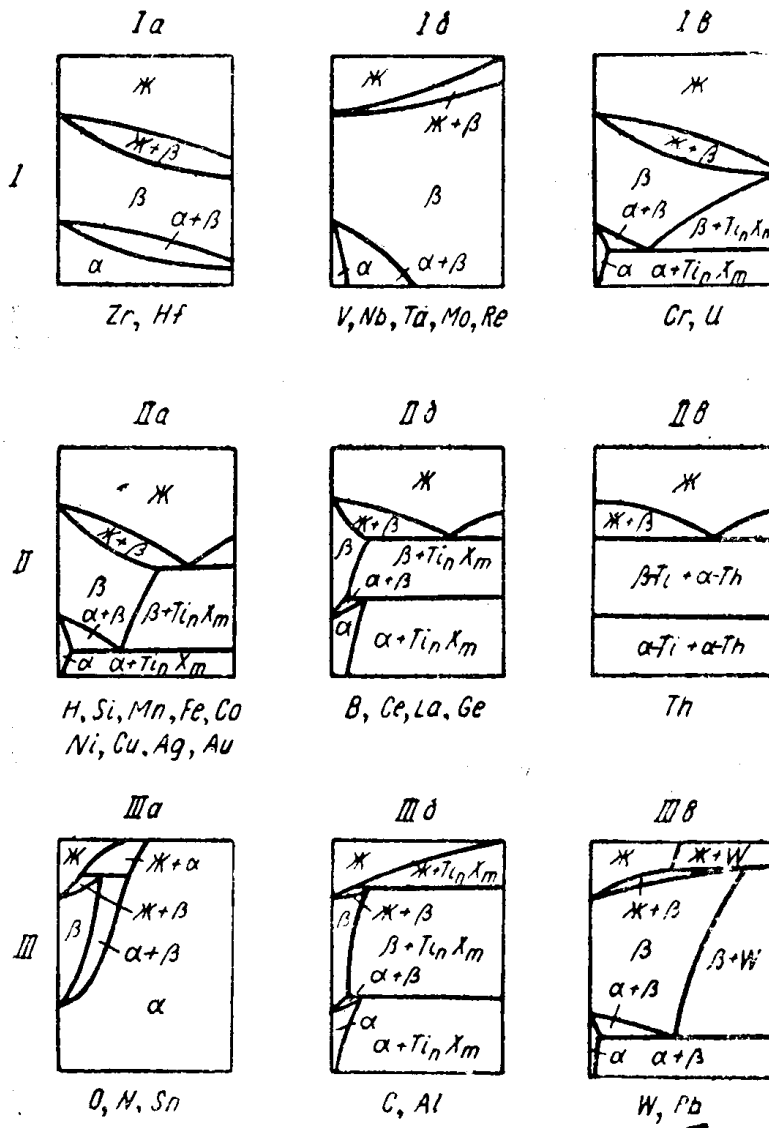


图4 二元系钛合金状态图

最简单的一类状态图是形成无限固溶体的情况。钛至少能和八种金属形成这一类状态图，这些金属的晶格与钛的高温 $\beta$ 变体相同。但是，这些金属在钛的低温 $\alpha$ 变体中的溶解度是不同的，这样就有理由把这第一类状态图分为三个小组。

最近似于钛的锆和铪与钛的两种同素异形体形成无限固溶体，如图4，1a组所示。这些金属与钛一样，有两种同素异形体，其晶格与钛的相应变体的晶格相同。

富钛合金自 $\beta$ 区温度淬火时，发生马氏体转变，即 $\beta$ 相转变为 $\alpha'$ 相，如同纯钛一样。只是在含锆量高的情况下（大于20%），在淬火时可以形成一定数量的 $\beta$ 相。

近来，锆作为一种合金元素开始用于耐热钛合金（参看图5），因为锆能提高蠕变极限。此外，锆能稍微提高Ti—Al合金的工艺塑性，与 $\beta$ 稳定元素相似，但没有 $\beta$ 稳定剂的缺点，即不会损害焊接性能，而且不形成不稳定相。

钒、铌、钽和钼与钛形成相似的状态图（参看图4，1b）。这些金属位于周期表内离钛不远的地方（钒、铌和钽属于第五组，钼属于第六组），它们的原子直径与钛原子直径之差不大于10~15%，而晶格组织与 $\beta$ 钛的组织相同。因此，它们与 $\beta$ 钛形成无限固溶体。但是，与锆和铪不一样，这些金属在 $\alpha$ 钛内的溶解度是有限制的，这是由于 $\alpha$ 钛的晶格结构（密排六方晶格）与这些金属的晶格（体心立方晶格）是不同的。

自 $\beta$ 区温度淬火时，在二元合金的（含钼不少于10%，含钒不少于15%，含铌不少于36%，含钽不少于60%），可以形成100%的 $\beta$ 组织。如果这些元素含量较少，则自 $\beta$ 区温度淬火时，不形成 $\beta$ 相，而产生马氏体转变，成为 $\alpha'$ 相。 $\alpha'$ 相是一种不稳定的过饱和 $\alpha$ 相。如果自 $\alpha + \beta$ 双相区的较低温度淬火，就是合金内元素含量少于上面规定的极限值时，也可以形成 $\beta$ 相。Ti—Mo系状态图列于图6。

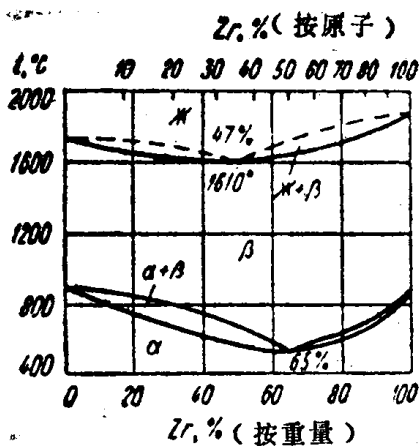


图5 Ti—Zr系状态图

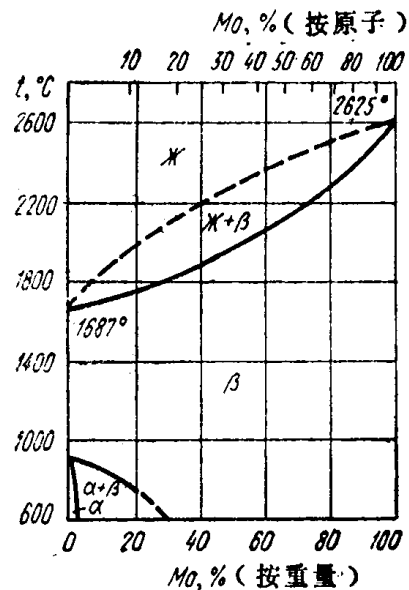


图6 Ti—Mo系状态图

钒和钼作为合金添加剂从发展钛合金生产的最初就开始起着重要的作用。目前，除钒和钼之外，主要使用铌和钽作为钼含量高的耐热合金的添加剂。

从比较极限浓度中可以看到，钼最能稳定钛的 $\beta$ 变体。为了在淬火后获得100%的 $\beta$ 组织，只要添加10%的钼就足够了。钽是这些金属中最弱的 $\beta$ 相稳定剂。为了获得100%的 $\beta$ 组织，就需要添加六倍于钼的钽。按在 $\alpha$ 钛内的溶解度来说，这些元素的次序正好相反，即钼

的溶解度最小，只有0.8%，然后是钒，为1—3.5%，铌为3—4%和钽为6—12.5%（指温度为550~650℃时确定的值，由于不同研究者的结果有分歧，所以列出二个数据）。

这四个元素作为钛的合金添加剂时，同其他金属相比，其最大优点在于没有金属互化物相，没有共析反应和包析反应，而这些反应正是合金在一定条件下成为危险脆变的原因。钒、铌和钽在α钛内极大的溶解度也可以认为是一个优点，因为这可以获得以α钛为基的高合金化单相合金。

但是，文献〔18〕认为，在Ti—Mo系内存在着三种化合物，可以写为Ti<sub>4</sub>Mo，Ti<sub>3</sub>Mo和TiMo<sub>4</sub>。

铬和铀（比较精确地说，是铀的γ-变体）在晶格方面是与β钛相同的，而且与钛能形成无限固溶体。这些元素在α钛内的溶解度是不大的（铬为0.5%），而β固溶体共析分解为α固溶体和TiMo<sub>2</sub>型化合物（参见图4，I<sub>B</sub>）。Ti—Cr系内（参见图7）的共析反应进行得非常缓慢，所以在一定程度上有理由把Ti—Cr系与I6组相比拟。与钛形成间隙固溶体的杂质（其中包括氢）会加速Ti—Cr系的共析分解。反之，降低杂质含量，或者添加I6组的元素会抑制共析反应。

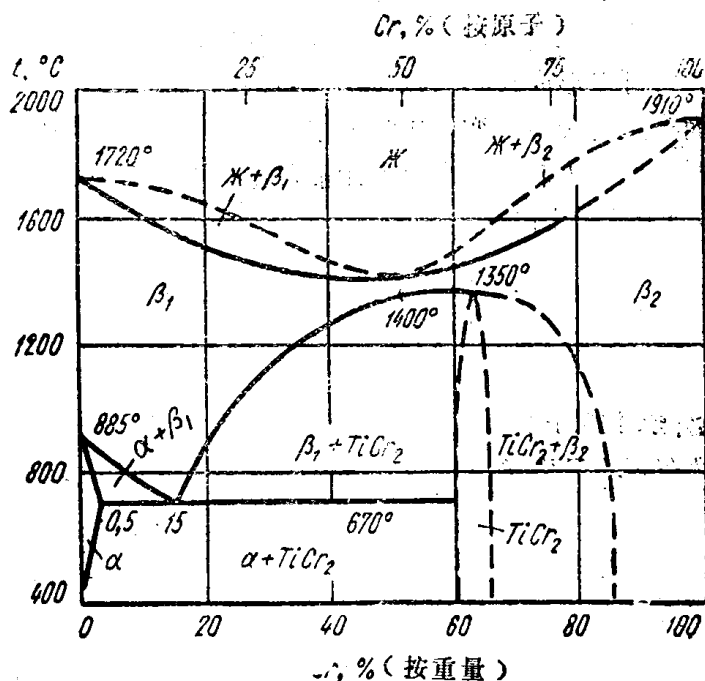


图7 Ti—Cr系状态图

含铬不少于7%的合金自β区温度淬火，可能形成100%的β组织。在低于共析温度，但高于350℃温度下对淬火合金长时间加热时，会产生β相共析分解。加热时外部应力的作用会加速共析分解。

特别在研究钛合金的初期，认为铬是除钼之外的最有发展前途的合金添加剂之一。含铬的钛合金的特点是强度与塑性能很好地结合起来。当发现这些合金因共析转变而变脆时，铬作为合金添加剂的意义就稍微减少了。但是，当铬含量不大，以及与钼和I6组的元素（见图4）相结合时，铬在目前仍然包括在很多新合金的成份内。在最近，出现了含铬10%的机械性能高的二元合金（牌号为EP—90/10）。这种合金是由非常纯的电解钛和少量间隙杂质元



素制成的。

我们在列出与 $\beta$ 钛形成无限固溶体的元素和从实用观点出发认为是钛的最有用的合金添加剂清单中，还没有包括铝和锰在内。关于铝和锰将在下面谈到。很可惜，以上所列元素，除产生共析分解的铬之外，都是比较昂贵的金属。

第二大组的金属与钛形成含有化合物的共晶系合金。在这个大组内又可分成两个分组，即 $\beta$ 固溶体的合金共析分解的合金和包析分解。

周期表第一组中的铜、银、金；第四组中的硅、锡和铅；第七组中的锰；第八组中的铁、钴和镍与钛形成共晶和共析反应的状态图，非常相似于Fe—C系状态图（参看图4，Ia）。这一组中最有重要意义的是锰。因为，锰是最容易获得和最便宜的金属。与铬相似，可以把锰看作为相似于 $\beta$ 相稳定剂组中的元素（I6），而且在很多合金中可以用锰来代替它们。Ti—Mn系中的共析分解要比铬进行得更缓慢。

按重要性来说，在锰之后的合金元素为铁，它与铬相似，用于复杂的合金中。这些合金中含有铜和I6组的其他元素，以防止产生共析分解。同时含有铁、铬和铝的合金只具有某种不大的用途。

含有铜的钛合金，以及含有位置在铜下面的一些元素的合金，在实际上不可能用淬火来形成 $\beta$ 相。这些合金在室温下是由 $\alpha$ 相和某些金属互化物相组成的（取决于化学成份和冷却条件）。含铜的钛合金最近受到许多研究者的注意，因其组织比较特殊和能够强化热处理。Ti—Cu状态图如图8所示。

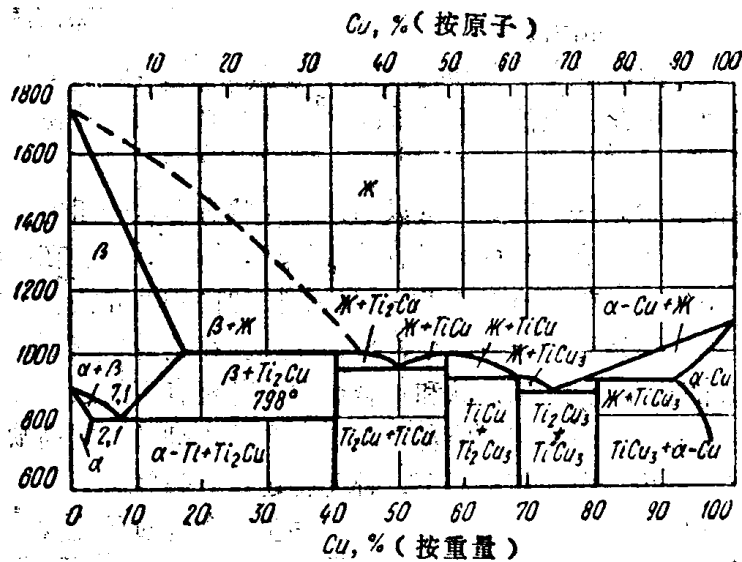


图8 Ti—Cu系状态图

特别要详细谈到的是含锡的钛合金。尽管锡对钛性能的影响已经有了很好的研究，而且锡还是某些工业用合金的成份，但到目前为止，关于Ti—Sn状态图的结构，其中包括关于锡对钛的同素异形转变温度的影响，仍然没有统一的意见。关于Ti—Sn系合金的最新著作提出了将锡归属于形成共析体的元素的依据，摘自该文献的Ti—Sn系合金状态图如图9所示。要注意在钛的共析反应温度和同素异形转变温度之间的差别是不大的（仅17°C），以及 $\alpha$ 饱和固溶体浓度和共析体浓度之间的差别也是不大的〔仅1%（按原子量）〕。

锡是具有 $\alpha$ 组织的钛合金的一种重要的合金添加剂。在高浓度下（~13%），锡和铜相