

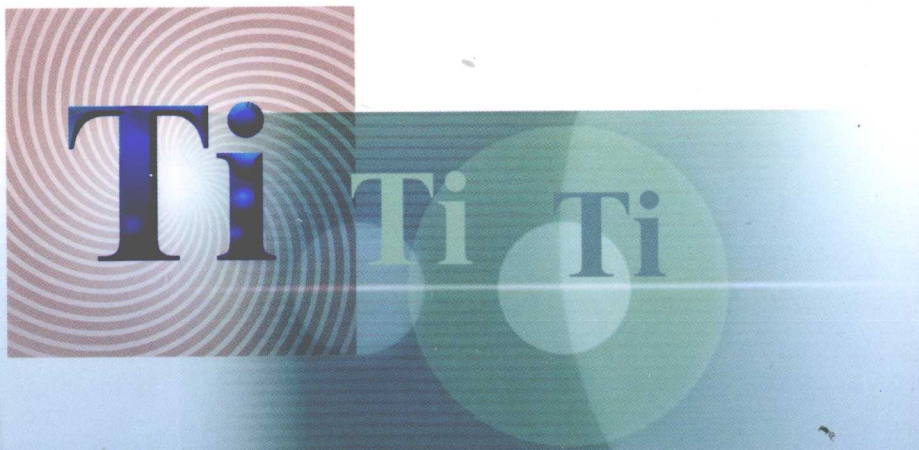
TAI XILIE CONGSHU


• 钛系列丛书 •

主编 莫畏

钛的金属学和热处理

张翥 王群骄 莫畏 编著



 冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

钛系列丛书

主编 莫畏

内容简介

钛的金属学和热处理

张翥 王群骄 莫畏 编著

北京——著者莫畏、王群骄、张翥；译者张翥、王群骄、莫畏

(钛系丛)

ISBN 97

—册 I

—册 I (钛系丛)

ISBN 97

—册 I (钛系丛)

ISBN 97

—册 I (钛系丛)

ISBN 97

—册 I (钛系丛)

ISBN 97

—册 I (钛系丛)

ISBN 97

—册 I (钛系丛)

ISBN 97

北京

冶金工业出版社

2009

冶金工业出版社 北京 100070 电话: (010) 64070281 邮编: 100070 网址: www.metal-press.com.cn

内 容 简 介

本书是《钛系列丛书》中的一个分册,详细介绍了钛的金属学和热处理工艺等,它是钛加工工艺中的基础理论和技术。全书共分4章:钛的金属学部分主要介绍钛合金的分类及特点、钛与合金元素的相互作用、钛合金的相变,钛合金部分主要介绍工业钛合金、金属间化合物为基的钛合金,钛的热处理部分主要介绍热处理基本原理、钛合金的组织及其性能、钛合金的热处理工艺,常见钛合金的热处理制度主要介绍钛合金半成品、形变热处理、化学热处理、结构钛合金、高温钛合金、钛镍基合金等的热处理。

本书可作为钛业职工的培训用书,也可供从事钛业的科技人员和管理人员使用,还可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钛的金属学和热处理/张翥,王群骄,莫畏编著. —北京:
冶金工业出版社,2009.9

(钛系列丛书)

ISBN 978-7-5024-4971-1

I. 钛… II. ①张… ②王… ③莫… III. ①钛—
金属学 ②钛—热处理 IV. TG146.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第143397号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 尚海霞 美术编辑 李新 版式设计 张青 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4971-1

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009年9月第1版,2009年9月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32; 10.25印张; 272千字; 313页; 1-2000册

35.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《钛系列丛书》编委会名单

主 编 莫 畏

编 委 莫 畏 张 翥 谢成木 马济民

谢水生 董天颂 杨绍利 盛继孚

罗远辉 贺金宇 刘长河 赵云豪

叶镇焜 邓青元 朱祖芳 王群骄

林乐耘 蔡建明 王武育 唐志今

徐斌海 庞克昌 李四清 闫晓东

董鸿超 张树立 吴享南

本分册主编 张 翥

《钛系列丛书》前言

钛是一种新金属,钛及钛合金也是一种性能优异的新材料,它被誉为现代金属。

钛及钛合金具有密度小、比强度高、耐腐蚀性能好、耐热性能优良、无磁等一系列特性,获得了广泛的应用。钛的工业化仅有六十余年历史,但已获得了迅速发展。2008年,全世界钛材年产量已达近13万t。

随着国民经济持续、高速发展,我国对钛的需求量迅速增长。2006年我国海绵钛和钛材的年产量均超过万吨,已进入世界产钛大国的行列,且已形成持续发展的态势。2008年我国海绵钛和钛材年产量分别达到4.96万t和2.77万t,名列世界前茅,成为产钛大国。这是件喜忧参半的事,喜的是我国钛工业已经崛起;忧的是钛业的产能已过剩,会影响产品经济效益。它表明钛业市场风险很大,投资应该谨慎。

与美、日、俄等世界产钛强国相比,我国钛业的技术水平仍有差距。我国要成为世界产钛强国还有相当长的路要走。其中,一件重要的基础性的工作是必须提高我国钛业的科研和生产技术水平。

为此,根据钛业技术的发展要求,我们编撰了《钛系列丛书》。这套丛书共9册,是许多专家智慧的结晶,也是为了总结钛业技术发展情况和提高我国钛业国际竞争力,我们做出的力所能及的贡献。

在编写过程中力求理论与实践相结合,做到既有理论论述,也有工艺实践;以工艺实践为重点,保持适当的理论深度和广度,同时在论述中力求做到避虚务实。

该丛书在编写过程中得到了许多同行专家的大力支持,特别是北京有色金属研究总院及其领导给予了大力支持和赞助,在此一并表示谢意。

该丛书涉及的技术领域很宽,而我们的写作水平有限,从书中难免有不足之处,恳请读者批评指正。

编者 莫畏

2009年7月

前 言

中国的钛工业是1954年起步的,1955年用镁热还原法(或称克劳尔法)制取海绵钛,1956年就开始了钛及其合金研究,1958年8月熔铸出国内第一支1 kg($\phi 65$ mm \times Lmm)钛锭,同年10月在工厂挤压出国内第一支钛管。1958年10月熔铸的 $\phi 80$ mm \times 250 mm 钛合金铸锭,经开坯锻造后,在工厂首次轧制成1 mm \times (200 ~ 400) mm \times Lmm 的钛合金板材。55年来,中国钛工业大体经历了创业期(1954年~1978年)、成长期(1979年~2000年)、崛起期(2001年~至今)三个发展阶段,发展迅速,满足了国内军用和民用的需求。

在钛及其合金的研究和生产中,钛的金属学及热处理占有重要地位。由于钛及其合金具有密度小、比强度高、耐热、耐蚀等优异性能,在航空、航天、石油化工等领域得到了广泛应用,并在其相关理论和技术方面也得到了迅速发展,其中钛的金属学及热处理是不可缺少的重要组成部分。

本书是《钛系列丛书》之一。其主要特点是内容比较系统、全面和新颖,并具有较强的实用性。在合金材料方面,根据各类工业钛合金、Ti-Al 金属间化合物基(含 Ti₃Al、Ti₂AlNb、TiAl、高 NbTiAl)合金、Ti-Ni 金属间化合物基合金和 Ti-Fe 金属间化合物基合金各自的特点和应用的不同,分别对其内容进行了适当介绍,实现以基本理论

和基础知识为主,同时也注意到新发展的介绍,既突出重点,又顾及一般。在编写过程中,特别注重合金的金属学理论、合金化原理、合金相变及通过热处理获得合金成分、组织结构与性能之间的相互关系和变化规律,揭示材料结构演变行为和机理,并力图反映合金材料的基础理论研究、热处理方面的最新成果和进展。对于有关数据及其变化规律,尽量采用图表方式表达。合金材料牌号采用国际和国内标准。

本书可作为从事钛合金研究及应用研究工作者的参考书,也可以作为大中专院校金属学和热处理专业教学的参考书。

本书由北京有色金属研究总院和东北大学两个单位的教授、研究员和专家编写。全书共分4章,第1章、第2章由张翥(北京有色金属研究总院)编写;第3章由莫畏(北京有色金属研究总院)、王群骄(东北大学)编写;第4章由王群骄、张翥编写。

本书在撰写过程中参阅了大量文献资料,在此对提供参考资料的各位专家、学者表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中不足之处敬请广大读者批评指正。

编者 张翥

2009年7月于北京

目 录

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | 钛的金属学 | 1 |
| 1.1 | 钛合金的分类及特点 | 1 |
| 1.1.1 | 钛合金的分类 | 1 |
| 1.1.2 | 钛合金的特点 | 2 |
| 1.2 | 钛与合金元素的相互作用 | 4 |
| 1.2.1 | 影响钛与合金元素间相互作用的基本因素 | 4 |
| 1.2.2 | 钛合金的相图类型及合金元素的作用 | 7 |
| 1.3 | 钛合金的相变 | 46 |
| 1.3.1 | 钛及钛合金的同素异构转变 | 46 |
| 1.3.2 | β 相在快冷(淬火)过程中的相变 | 48 |
| 1.3.3 | β 相在慢冷(炉冷或空冷)过程中的相变 | 56 |
| 1.3.4 | 亚稳相在加热时的分解 | 60 |
| 1.3.5 | 共析反应及 β 相的等温转变 | 63 |
| 2 | 钛合金 | 67 |
| 2.1 | 工业钛合金 | 67 |
| 2.1.1 | 钛合金的结构铝当量和钼当量 | 67 |
| 2.1.2 | 工业钛合金的分类 | 68 |
| 2.1.3 | 中国工业钛合金 | 72 |
| 2.1.4 | 各国主要工业钛合金 | 105 |
| 2.1.5 | 各国主要工业钛合金性能比较 | 110 |
| 2.2 | TiAl金属间化合物为基的合金 | 122 |
| 2.2.1 | Ti ₃ Al基和Ti ₂ AlNb基合金 | 124 |

| | |
|--------------------------------|------------|
| 2.2.2 γ -TiAl 基合金 | 155 |
| 2.3 其他类金属间化合物为基的合金 | 187 |
| 2.3.1 Ti-Ni 形状记忆合金 | 187 |
| 2.3.2 钛铁系储氢合金 | 203 |
| 3 钛的热处理 | 206 |
| 3.1 热处理基本原理 | 206 |
| 3.1.1 退火 | 206 |
| 3.1.2 固溶和时效处理 | 212 |
| 3.2 钛合金的组织及其性能 | 220 |
| 3.2.1 钛合金相组成 | 221 |
| 3.2.2 钛合金组织类型 | 221 |
| 3.2.3 钛合金的热处理与组织、性能的关系 | 224 |
| 3.2.4 强化热处理后的组织和性能举例 | 229 |
| 3.3 钛合金的热处理工艺 | 232 |
| 3.3.1 钛合金热处理的特点 | 232 |
| 3.3.2 热处理工艺条件的选择 | 233 |
| 3.3.3 热处理设备 | 242 |
| 3.3.4 热处理加热环境 | 243 |
| 3.3.5 热处理加热气氛 | 244 |
| 3.3.6 热处理缺陷和防治 | 245 |
| 4 常见钛合金的热处理制度 | 247 |
| 4.1 钛合金半成品 | 247 |
| 4.1.1 板材的热处理 | 247 |
| 4.1.2 锻件和模锻件的热处理 | 248 |
| 4.1.3 型材、管材、棒材及线材的热处理 | 249 |
| 4.2 形变热处理(热机械处理) | 251 |
| 4.2.1 高温形变热处理 | 251 |
| 4.2.2 低温形变热处理 | 255 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.3 预形变热处理和复合形变热处理 | 256 |
| 4.3 化学热处理 | 257 |
| 4.4 结构钛合金 | 259 |
| 4.4.1 TA7 合金 | 259 |
| 4.4.2 TC4 合金 | 260 |
| 4.4.3 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr(简称 Ti-451)合金 | 265 |
| 4.4.4 TB2 | 265 |
| 4.5 高温钛合金 | 266 |
| 4.5.1 TC6 和 TC9 合金 | 267 |
| 4.5.2 IMI679 和 IMI685 合金 | 268 |
| 4.5.3 Ti-633G 合金 | 268 |
| 4.6 钛铝化合物基合金 | 271 |
| 4.6.1 热处理对 Ti_3Al 基合金组织和性能的影响 | 274 |
| 4.6.2 热处理工艺对 Ti_2AlNb 基合金组织和性能 的影响 | 280 |
| 4.6.3 热处理对 $TiAl$ 基合金组织和性能的影响 | 283 |
| 4.7 钛镍基合金 | 292 |
| 4.7.1 形状记忆效应的微观机理 | 293 |
| 4.7.2 热处理与钛镍基合金的相变 | 298 |
| 4.7.3 热处理对 $NiTi$ 基合金相变和性能的影响 | 302 |
| 参考文献 | 312 |

1-1 表钛

| | | | | |
|------|------|--------|------|----|
| 合金种类 | 材料牌号 | 主要应用范围 | 主要优点 | 备注 |
|------|------|--------|------|----|

1 钛的金属学

1.1 钛合金的分类及特点

1.1.1 钛合金的分类

钛合金按不同方法可分为不同类型。按亚稳定状态相组成可分为 α 型、近 α 型、 $\alpha + \beta$ 型、近 β 型、亚稳定 β 型和 β 型钛合金(参见本书第2.1.2节);按退火后的组织特点可分为 α 型、 $\alpha + \beta$ 型和 β 型钛合金三大类(见表1-1)。

表1-1 钛及钛合金的分类及特点

| 分 类 | 成分特点 | 显微组织特点 | 性能特点 | 典型合金 | |
|-----------------------|--------------------------------|------------------------------------|--|----------------------------------|----------------|
| α 型钛合金 | 全 α 型合金 | 含有6%以下的铝和少量的中性元素 | 退火后,除杂质元素造成的少量 β 相外,几乎全是 α 相 | 密度小,热强性好,焊接性能好,低间隙元素含量有好的超低温韧性 | TA1~TA7、TA7ELI |
| | 近 α 型合金 | 除铝和中性元素外,还有少量(不超过4%)的 β 稳定元素 | 退火后,除有大量的 α 相外,还有少量的(10%体积左右) β 相 | 可热处理强化,有很好的热强性和热稳定性,焊接性能良好 | Ti-75、TA12 |
| | $\alpha + \beta$ 化合物型合金 | 在全 α 合金基础上添加少量的活性共析元素 | 退火后,除有大量的 α 相外,还有少量的 β 相及金属间化合物 | 有沉淀硬化效应,提高了室温及高温抗拉强度和蠕变强度,焊接性能良好 | TA8 |
| $\alpha + \beta$ 型钛合金 | 含一定量的铝和不同含量的 β 稳定元素及中性元素 | 退火后,有不同比例的 α 相及 β 相 | 可热处理强化,强度及淬透性随 β 稳定元素的增加而提高,可焊性较好,一般冷成形及冷加工能力差,TC4ELI合金有良好的超低温韧性, β 加工的TC4ELI合金有良好损伤容限性能 | TC3~TC12、TC4ELI | |

续表 1-1

| 分 类 | 成分特点 | 显微组织特点 | 性能特点 | 典型合金 | |
|--------|-----------|--------------------------------------|---|--|---------------------|
| β 型钛合金 | 热稳定 β 型合金 | 含大量的 β 稳定元素,有时还有少量其他元素 | 退火后,全部为 β 相 | 室温强度较低,冷成形和冷加工能力强,在还原性介质中耐腐蚀性较好,热稳定性、可焊性好 | TB7 |
| | 亚稳定 β 型合金 | 含有临界浓度以上的 β 稳定元素,少量的铝(一般不大于 3%)和中性元素 | 从 β 相相区固溶处理(水淬或空冷)后,几乎全部为亚稳定 β 相。时效时,β 相中析出 α 相,时效后为 β 相和 α 相 | 固溶处理后,室温强度低,冷成形和冷加工能力强,可焊性好;经时效后,室温强度高,在高屈服强度下具有高的断裂韧性,在 350℃ 以上热稳定性差,此类合金淬透性好 | TB1 ~ TB5、TB8 ~ TB9 |
| | 近 β 型合金 | 含有临界浓度左右的 β 稳定元素和一定量的中性元素及铝 | 从 β 相相区固溶处理后有大量的亚稳定 β 相,还有少量的其他亚稳定相(α' 或 ω 相),时效后为 β 相和 α 相 | 除具有亚稳定 β 型合金的特点外,β 相区固溶处理后,屈服强度低,均匀伸长率高。α + β 相区固溶处理、WQ 或 AC,时效后在高强度状态下断裂韧性及塑性较高,而 α + β 相区固溶处理、FC 后在中强度状态下,可获得高的断裂韧性及塑性 | TB6、TB10 |

1.1.2 钛合金的特点

钛合金的成分、显微组织和性能等特点及典型合金均列在表 1-1 中。

α 型钛合金的性能特点是:密度小,可退火热处理,有很好的热强性和热稳定性,焊接性能好,有好的室温、超低温和高温性能等。

α + β 型钛合金的性能特点是:可热处理强化,强度及淬透性随 β 稳定元素的增加而提高,可焊性较好,TC4ELI 合金有良好的超低温韧性,β 加工的 TC4ELI 合金有良好损伤容限性能。

β 型钛合金的性能特点是:热稳定 β 型合金具有室温强度较

低,冷成形和冷加工能力强,在还原性介质中耐蚀性较好,热稳定性、可焊性好等特点。此类合金淬透性好。亚稳定 β 型合金,固溶处理后,室温强度低,冷成形和冷加工能力强,可焊性好。经时效后,室温强度高,在高屈服强度下具有高的断裂韧性,在 350°C 以上热稳定性差。此类合金淬透性好。近 β 型合金,除具有亚稳定 β 型合金的特点外, β 相区固溶处理后,屈服强度低,均匀伸长率高; $\alpha + \beta$ 相区固溶处理、WQ或AC,时效后在高强度状态下断裂韧性及塑性较高;而 $\alpha + \beta$ 相区固溶处理、FC后在中强度状态下,可获得高的断裂韧性及塑性,此类合金淬透性好。

总之,钛及钛合金密度小,抗拉强度高(可达 1400 MPa)。在 $-253 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,它的比强度(抗拉强度/密度)在金属材料中几乎最高,如图1-1及图1-2所示。图1-1中比强度与温度的关系曲线表明,TA7、TC4和TC10合金的比强度在 $100 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内远高于铝合金和18/8不锈钢。且耐热性能好,钛合金在 500°C 左右仍有良好的力学性能,而高温钛合金可用于在 600°C 航空发动机压气机的涡轮盘和叶片等。图1-2的低温比强度也高于LY12和1Cr18Ni9Ti,表明钛合金低温性能好,TA7ELI和TC4ELI合金是可在超低温下使用的合金。

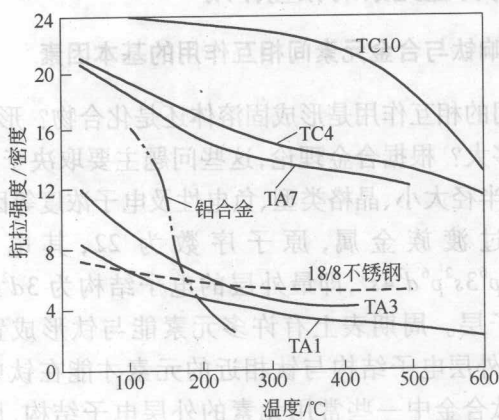


图1-1 几种工业用合金的高温比强度

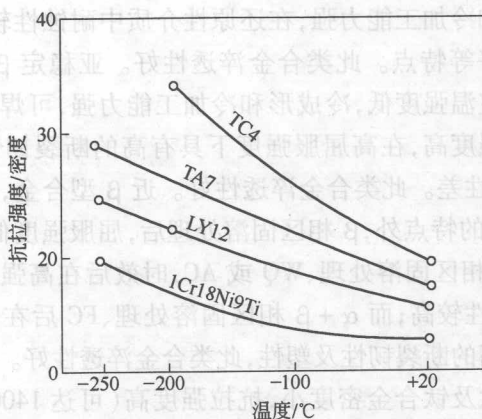


图 1-2 几种工业用合金的低温比强度

钛合金在适当的氧化性环境中可形成一种薄而致密的氧化膜,具有优异的耐蚀性能。此外,它还具有非磁性、线膨胀系数小等特点。这些特点使钛及钛合金首先成为重要的宇航结构材料,随后又推广应用到舰船制造、化学工业等领域,并得到迅速发展,其品种繁多,用途广泛。

1.2 钛与合金元素的相互作用

1.2.1 影响钛与合金元素间相互作用的基本因素

元素间的相互作用是形成固溶体还是化合物? 形成固溶体时溶解度有多大? 根据合金理论, 这些问题主要取决于原子的电子结构、原子半径大小、晶格类型、负电性及电子浓度等因素。

钛是过渡族金属, 原子序数为 22, 其电子结构为 $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 3d^2 4s^2$, 即最外层的电子结构为 $3d^2 4s^2$, 有未填满的 d 电子层。周期表上有许多元素能与钛形成置换式固溶体, 但只有外层电子结构与钛相近的元素才能在钛中有较大的溶解度。钛合金中一些常用元素的外层电子结构、原子半径及晶格类型见表 1-2。

表 1-2 一些常用元素的外层电子结构、原子半径及晶格类型

| 元素 | 外层电子结构 | 原子半径 R/nm | 原子半径 差/nm | 晶格类型 |
|----|---------------------|--------------|--------------|--------------|
| Ti | $3d^24s^2 (d^2s^2)$ | 0.147 | | 密排六方或体心立方 |
| Zr | $4d^25s^2 (d^2s^2)$ | 0.160 | -0.013 | 密排六方或体心立方 |
| Hf | $5d^26s^2 (d^2s^2)$ | 0.159 | -0.012 | 密排六方或体心立方 |
| V | $3d^34s^2 (d^3s^2)$ | 0.136 | 0.011 | 体心立方 |
| Nb | $4d^45s^1 (d^4s^1)$ | 0.147 | 0.000 | 体心立方 |
| Ta | $5d^36s^2 (d^3s^2)$ | 0.146 | 0.001 | 体心立方 |
| Mo | $4d^55s^1 (d^5s^1)$ | 0.140 | 0.007 | 体心立方 |
| W | $5d^46s^2 (d^4s^2)$ | 0.141 | 0.006 | 体心立方或复杂立方 |
| Cr | $3d^54s^1$ | 0.128 | 0.019 | 体心立方 |
| Mn | $3d^54s^2$ | 0.131 | 0.016 | 复杂立方或正方或面心立方 |
| Fe | $3d^64s^2$ | 0.127 | 0.020 | 体心立方或面心立方 |
| Co | $3d^74s^2$ | 0.126 | 0.021 | 密排六方或面心立方 |
| Ni | $3d^84s^2$ | 0.124 | 0.023 | 面心立方 |
| Cu | $3d^{10}4s^1$ | 0.128 | 0.019 | 面心立方 |
| Al | $3s^2p^1$ | 0.143 | 0.004 | 面心立方 |
| Ga | $4s^2p^1$ | 0.139 | 0.008 | 正交 |
| Sn | $5s^2p^2$ | 0.158 | -0.011 | 面心立方 |

由表 1-2 可知,在元素周期表上与钛同族的元素锆和铪具有与钛相同的外层电子结构和晶格类型,原子半径也相近,故与 α 钛和 β 钛均能无限互溶,形成连续固溶体。在元素周期表上靠近钛的元素,如钒、钼、铌、钽等与 β 钛具有相同的晶格类型,能与 β 钛无限互溶,在 α 钛中则有限溶解。元素周期表上离钛越远的元素,其外层电子结构及原子半径与钛相差越大,在钛中的溶解度则越小,并且容易形成化合物。钛与元素周期表中元素反应分类如图 1-3 所示。这些元素按它们对钛的同素异构转变温度的影响可分为三大类(见表 1-3)。

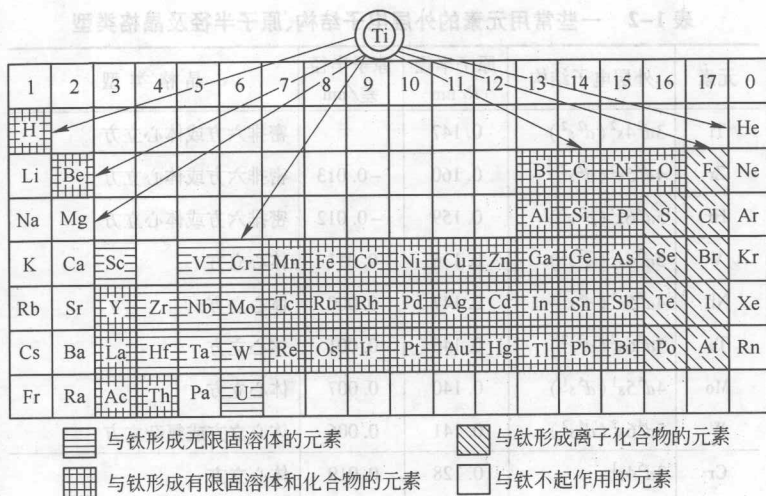


图 1-3 钛与元素周期表中元素反应的分类

表 1-3 钛及钛合金中常见合金元素的分类

| 分 类 | | 元素名称 | 该类元素与钛的反应特征 |
|--------|-----|---------|---|
| α 稳定元素 | 间隙式 | O、C、N、B | 在与钛的二元系相图中有包析反应,与钛形成间隙式固溶体,提高(α+β)/β相变点,能更多地固溶于α钛 |
| | 替代式 | Al、Ga | 在与钛的二元系相图中有包析反应,提高(α+β)/β相变点,能更多地固溶于α钛,与钛形成替代式固溶体 |
| 中性元素 | 替代式 | Zr、Sn | 对(α+β)/β相变点影响不大(一般略有降低),在α钛及β钛中均有较大的固溶度 |
| β 稳定元素 | 替代式 | 同晶型 | Mo、V、Ta、Nb 降低(α+β)/β相变点,由于它们与β钛晶格类型相同,无限固溶于β相,无化合物相 |
| | | 共析型 | Cu、Ag、Au、Ni、Si 与钛发生共析相变,生成化合物相,较强烈地降低(α+β)/β相变点,共析温度高,共析反应活性高,易生成珠光体型片层状组织 |