(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(解密公告)

(45) 授权公告日:2009-06-03

- (21)申请号 200510001301.7
- (22)申请日 2005-08-04
- (54) 发明或实用新型名称 中高强高韧耐热钛合金
- (73) 专利权人 西北工业大学

地址 陕西省西安市友谊西路 127 号

(72) 发明人 周廉 曲恒磊 周义刚 赵永庆 曾卫东 朱知寿 俞汉清

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心

代理人 王鲜凯

(51) Int. CI. C22C14/00

法律状态 终止

专业领域 先进材料与制造

所属军工集团 大专院校

- 一级技术分类 材料
- 二级技术分类 金属材料
- 三级技术分类 合金

四级技术分类

[0001] 本发明公开了一种钛合金,含有 $6.0\%\sim6.8\%$ (重量)的A1, $1.5\%\sim2.0\%$ (重量)的Sn, $1.1\%\sim1.6\%$ (重量)的Zr, $1.2\%\sim1.7\%$ (重量)的Mo, $0.5\%\sim1.0\%$ (重量)的Cr, $1.1\%\sim1.6\%$ (重量)的Nb,余量为Ti和以常量存在的杂质。本发明不含V元素,而且抗氧化、耐腐蚀,可用在国防领域、手术器械,人体植入材料等方面。

1.一种钛合金,含有 $6.0\%\sim6.8\%$ (重量)的A1, $1.5\%\sim2.0\%$ (重量)的Sn, $1.1\%\sim1.6\%$ (重量)的Zr, $1.2\%\sim1.7\%$ (重量)的Mo, $0.5\%\sim1.0\%$ (重量)的Cr, $1.1\%\sim1.6\%$ (重量)的Nb,余量为Ti和以常量存在的杂质。

中高强高韧耐热钛合金

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钛合金,特别是中高强高韧耐热钛合金。

背景技术

[0002] 钛合金的通用定义:室温抗拉强度 R_m 在700~850MPa之间的钛合金被称为中强钛合金,室温 R_m 在850~1000MPa之间的钛合金被称为中高强钛合金,室温 R_m 在1000MPa以上的钛合金被称为高强钛合金。室温断裂韧性 K_{IC} 在30~60MPa \sqrt{m} 之间的钛合金被称为中韧钛合金,室温 K_{IC} 在60MPa \sqrt{m} 以上的钛合金被称为高韧钛合金。使用温度在300°C以上的钛合金被称为耐热钛合金。

[0003] 目前较为通用的两种中高强钛合金是美国于1954年发明的Ti-6A1-4V合金和前苏联于1964年发明的Ti-6.5A1-2Zr-1Mo-1V合金。Ti-6A1-4V合金的使用温度可达300~350 \mathbb{C} ,Ti-6.5A1-2Zr-1Mo-1V合金的使用温度可达400~500 \mathbb{C} 。

[0004] Ti-6A1-4V合金有两个亚种:一种是普通的Ti-6A1-4V合金,美国牌号Gr.5;另一种是损伤容限的Ti-6A1-4V超低间隙合金,美国牌号Gr.23。这两个亚种合金是目前世界上用量最大的钛合金。

[0005] 普通的Gr.5合金的重量百分比的名义成分为:A1=5.50%~6.75%,V=3.50%~4.50%,余量为Ti基体及不可避免的杂质。该合金杂质含量较高,Fe最大允许的重量百分比含量为0.30%,0为0.20%,H为0.015%;塑性低,延伸率4~8%;韧性低,断裂韧性K_{IC}=40~60MPa√m。因而它在尖端武器及以安全为首要考虑因素的民用飞行器上的应用已受到限制。

[0006] 损伤容限的Gr.23合金的重量百分比的名义成分为:A1=5.50%~6.50%,V=3.50%~4.50%,余量为Ti基体及不可避免的杂质。该合金通过对合金元素含量、尤其是杂质含量进行的较为严格的控制,Fe最大允许的重量百分比含量为0.25%,0为0.13%,H为0.0125%,从而基本解决了普通Gr.5合金的低塑性和较低韧性的问题,因而它在当今尖端武器以及先进民用飞行器上获得广泛应用。但是,Gr.23合金在拥有高损伤容限性能的同时,却使得该合金强度比Gr.5合金下降50MPa左右,因此,它已经不能满足尖端武器制造对强度和韧性兼备的设计要求。

[0007] Ti-6.5A1-2Zr-1Mo-1V合金,俄罗斯牌号BT20。重量百分比的名义成分为: $A1=5.5\%\sim7.0\%$, $Zr=1.5\%\sim2.5\%$, $Mo=0.5\%\sim2.0\%$, $V=0.8\%\sim2.0\%$,余量为Ti基体及不可避免的杂质。该合金通过对杂质含量的适当控制, $V=0.8\%\sim2.0\%$, $V=0.8\%\sim2.0\%$,余量为 $V=0.8\%\sim2.0\%$, $V=0.8\%\sim2.0\%$ $V=0.8\%\sim2.0\%$ $V=0.8\%\sim2.0\%$ $V=0.8\%\sim2.0\%$ V=0.8% V=

[0008] Ti-6.5A1-2Zr-1Mo-1V合金因成分中均含有易氧化、不耐腐蚀、以及对人体有害的合金元素V,从而不能适应飞行器制造业或人体植入材料的发展需求。

发明内容

[0009] 为了克服现有技术Ti-6.5Al-2Zr-1Mo-1V合金因成分中均含有易氧化、不耐腐蚀、对人体有害的合金元素V的不足,本发明提供一种钛合金,不含V元素,而且抗氧化、耐腐蚀。 [0010] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:一种钛合金,含有 $6.0\%\sim6.8\%$ (重量)的 $Al,1.5\%\sim2.0\%$ (重量)的 $Sn,1.1\%\sim1.6\%$ (重量)的 $Zr,1.2\%\sim1.7\%$ (重量)的 $Mo,0.5\%\sim1.0\%$ (重量)的 $Zr,1.1\%\sim1.6\%$ (重量)的 $Zr,1.2\%\sim1.7\%$

[0011] 本发明的有益效果是:由于本发明不含V元素,不但在国防领域广泛应用,而且因其人体亲和性还可以应用于手术器械,人体植入材料等方面,属于典型的($\alpha+\beta$)两相钛合金,其典型显微组织为网兰组织,参照图1。经过计算,T4S合金的铝当量[A1]eq=7.75,钼当量[Mo]eq=3.09, β 稳定系数 $K_\beta=0.309$ 。

[0012] 参照图2,与现有的Gr.5合金相比,平面应变断裂韧性由45~65MPa√m提高到75~103MPa√m,比Gr.5高出30MPa√m以上,疲劳裂纹扩展速率低1~2倍,使用温度高出100~150℃。

[0013] 与现有的Gr.23合金相比,T4S合金韧性与之相当,但抗拉强度比Gr.23高出50MPa以上,使用温度高出100~150℃。

[0014] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

附图说明

[0015] 图1是本发明棒材放大500倍的金相显微组织照片

[0016] 图2是本发明棒材的疲劳裂纹扩展速率da/dN-应力场强度因子 Δ K曲线

具体实施方式

[0017] 钛合金设计要求:一种新型中高强高韧耐热结构钛合金,应满足以下技术指标:①室温拉伸性能:抗拉强度 $R_m \ge 900 MPa$,屈服强度 $R_{p0.2} \ge 800 MPa$,延伸率 $A_5 \ge 8\%$;②室温冲击韧性: $a_{ku} \ge 30 J/cm^2$;③室温平面应变断裂韧性: K_{IC} 或 $K_Q \ge 75 MPa \lor m$;④室温疲劳裂纹扩展速率:当 $\Delta K = 11 MPa \lor m$ 时, $da/dN \le 5.0 \times 10^{-5} mm/cycle$;⑤高温拉伸性能不低于 $Gr.5 \times Gr23$ 和BT20钛合金;⑥新合金中不含对人体有害的合金元素V。

[0018] 合金系的选择:根据合金设计要求,选择以下6种对人体无害的置换型合金元素: A1,Mo,Cr,Nb,Sn,Zr。其中元素A1为 α 型稳定元素,它对钛合金的强度、尤其是 α 相的强度提升有贡献;Mo,Cr,Nb为 β 型稳定元素,它们可以提升 β 相的强度、并显著改善钛合金的热加工成形性;Sn和Zr为中性稳定元素,对提高钛合金的耐热性和韧性有帮助,并且可以协调钛合金中的 α 相与 β 相之间的变形。

[0019] 合金成分的定量设计:本发明运用晶体结构合金设计方法,对选定的钛合金系进行合金成分的定量设计,设计出新型的中高强高韧耐热钛合金,简称T4S合金。

[0020] 晶体结构合金设计方法:鉴于钛合金中存在密排六方 α 相结构hcp与体心立方 β 相结构bcc之间的同素异构转变,需要同时考虑置换合金元素在两相中的排布情况。为此,本合金设计方法定义了钛合金中的取值点分级:同时满足各相的置换法则且分别符合各自的最小结构单元强对称性的量值被称为一级取值点;同时满足各相的置换法则但仅能符合一个相的最小结构单元强对称性的量值被称为二级取值点;同时满足各相的置换法则但不符合任一个相的最小结构单元强对称性的量值被称为三级取值点。所谓强对称性是指原子

排布符合空间回转对称、镜面对称、中心对称以及回转-反演对称性等全部四种对称可能或者符合其中的三种对称可能,以及在所有的排布可能性中至少有两种情形可以满足空间对称排布条件。这里不包括360度回转对称。规定一级取值点的最小结构单元仅限于hcp结构的2个晶胞以及bcc结构的3个晶胞之内。

[0021] 钛合金中置换元素原子的一级取值点为

$$\frac{1}{2}$$
, $\frac{5}{12}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{12}$; $\frac{11}{24}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{7}{24}$, $\frac{5}{24}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{24}$; 二级取值点为 $\frac{17}{36}$, $\frac{4}{9}$, $\frac{7}{16}$, $\frac{13}{18}$, $\frac{13}{36}$, $\frac{5}{16}$, $\frac{11}{36}$, $\frac{5}{18}$, $\frac{2}{9}$, $\frac{7}{36}$, $\frac{3}{16}$, $\frac{5}{36}$, $\frac{1}{9}$, $\frac{1}{16}$, $\frac{1}{36}$; $\frac{2n-1}{32}$; $\frac{23}{48}$, $\frac{19}{48}$, $\frac{17}{48}$, $\frac{13}{48}$, $\frac{11}{48}$, $\frac{7}{48}$, $\frac{5}{48}$, $\frac{1}{48}$; $\frac{1}{64}$; $\frac{1}{72}$; $\frac{1}{80}$; $\frac{1}{96}$; $\frac{1}{108}$; $\frac{1}{112}$; $\frac{1}{128}$; $\frac{1}{160}$; $\frac{1}{176}$; $\frac{1}{180}$; $\frac{1}{192}$; $\frac{1}{208}$; $\frac{1}{208}$; $\frac{1}{328}$; $\frac{1}{432}$; $\frac{1}{576}$; $\frac{1}{576}$; $\frac{1}{180}$; $\frac{1}{192}$; $\frac{1}{208}$; $\frac{1}{80}$; $\frac{1}{144}$; $\frac{1}{288}$; $\frac{1}{432}$; $\frac{1}{576}$; $\frac{1}{576}$; $\frac{1}{180}$; $\frac{1}{192}$; $\frac{1}{208}$; $\frac{1}{80}$; $\frac{1}{144}$; $\frac{1}{148}$; $\frac{1}{1432}$; $\frac{1}{149}$; $\frac{1}{1$

[0022] 钛合金中密排六方的 α 相的单胞原子数为6,体心立方的 β 相的单胞原子数为2。对于一级取值点的举例说明:

[0029] 11/24,指置换原子占据2个hcp晶胞中端面上的3个中心位置以及全部24个棱角位置等;该取值点具有围绕<0001>轴的回转对称、中心对称以及回转-反演对称性;也指置换原子占据3个bcc晶胞内2个体心位置及6个棱角位置、或者占据24个棱角位置中的22个位置;该取值点具有围绕bcc晶胞<001>轴的回转对称、中心对称以及回转-反演对称性;

[0030] ¹/₈,指置换原子占据2个hcp晶胞中端面上的3个中心位置、或者占据端面上的2个中心位置以及端面上的3个棱角位置;该取值点同样具有围绕<0001>轴的回转对称、中心对称以及回转-反演对称性;也指置换原子占据1个bcc晶胞内2个棱角位置;该取值点具有围绕bcc晶胞<001>轴的回转对称、镜面对称、中心对称以及回转-反演对称性;

[0032] 对于二级取值点的举例说明:

[0033] 23 ,指置换原子占据4个hcp晶胞内部9个原子位置、5个端面中心位置或者占据8个端面中心位置及45个棱角位置等;该点在hcp晶胞中具备中心对称、回转对称或回转-反演对称性可能性;也指置换原子占据3个bcc晶胞内2个体心位置及7个棱角位置、或者占据1个体心位置及15个棱角位置、或者占据24个棱角位置中的23个位置;该点不具备bcc最小晶胞中的空间对称性;

[0034] 49,指置换原子占据1个hcp晶胞中两个端面上2个中心位置以及10个棱角位置、或者占据两端面1个中心位置以及7个棱角位置以及晶胞内部1个原子的位置等;该点在hcp晶胞中具备回转对称、镜面对称或中心对称可能性;该取值点也指置换原子占据9个bcc晶胞中8个体心位置或者占据4个体心位置及棱角的32个位置等;该点具有9个bcc晶胞中围绕中心<001>轴的回转对称、中心对称以及回转-反演对称性;

[0035] $\frac{9}{32}$,指置换原子占据8个hcp晶胞内部12个原子位置、1个端面中心位置及6个棱角

位置或者占据内部5个原子位置、端面16个中心位置及3个棱角位置;该点在hcp晶胞中具备中心对称、回转对称或回转-反演对称性可能性;该取值点也指置换原子占据2个bcc晶胞内1个体心位置及1个棱角位置、或者占据9个棱角位置;该点不具备bcc最小晶胞中的空间对称性:

[0037] 16,指置换原子占据4个hcp晶胞中1个端面中心位置及6个棱角位置或者占据2个端面中心位置及3个棱角位置;该点在hcp晶胞中具备中心对称、回转对称或回转-反演对称性;该取值点也指置换原子随机占据1个bcc晶胞内8个棱角位置中的1个位置;该点不具备bcc单胞中的空间对称性;

[0041] 对于三级取值点的举例说明:

[0042] ¹/₁₄₄,指置换原子占据4个hcp晶胞中48个棱角位置中的1个位置;该点不具备hcp最小晶胞中的空间对称性;也指置换原子占据9个bcc晶胞中的1个棱角位置;该点也不具备bcc最小晶胞中的空间对称性;

[0044] 运用以"最小结构单元均匀法则"为核心设计思想的晶体结构合金设计方法对结构钛合金进行成分设计。设计时,应优先考虑能够同时满足 α 相与 β 相的最小结构单元的原子占位及具有较高三维空间对称性的级别较高的取值点:具体地,还应考虑"择优占位"

合金设计思路,即:对 α 稳定元素优先考虑其在 α 相中的均匀占位、对 β 稳定元素优先考虑其在 β 相中的均匀占位。

[0045] 设计时,还应考虑合金添加元素在钛基体 α 相与 β 相中的最大固溶度以及在室温下避免金属间化合物脆性相生成的可能性,即A1在钛中不超过9%,Sn不超过26%,Zr、Mo、Nb不限制,Cr不超过3%,以上均指重量百分比含量。

[0046] 设计时,还应考虑合金添加元素对钛合金力学性能的影响趋势,即元素A1提高钛合金的强度、但同时降低钛合金的塑性和韧性,Sn、Zr增加热强性、但同时可能造成钛合金不匀度的增加,Mo、Cr、Nb增加合金β相的强度、但数量较大时将造成韧性的明显下降、并增加钛合金的热处理敏感性。

[0047] T4S合金的成分确定:运用晶体结构合金设计方法,对Ti-Al-Sn-Zr-Mo-Cr-Nb七元合金系进行成分定量。根据现有钛合金的合金元素强化水平与掺杂程度,对Al元素,优先考虑 a 相的二级取值点 $\frac{1}{9}$:不选择一级取值点 $\frac{1}{8}$ 的原因在于该含量易导致钛合金在室温下形成Ti3Al脆性化合物相,不选择更低的取值点的原因在于要保证钛合金的强度;对Sn、Zr、Mo、Cr、Nb等5种元素,优先考虑可同时满足 a 相与 β 相的置换法则的三级取值点 $\frac{1}{144}$:选择该量值的原因在于需兼顾这些元素对钛合金力学性能的综合影响,选择统一量值的原因在于要保证新合金的最小结构转变单元含有尽可能少的晶胞数及原子数;最后,得到该新型结构钛合金T4S合金的原子百分比的合金化学成分为:Ti-11.111Al-0.694Sn-0.694Zr-0.694Mo-0.694Cr-0.694Nb,余量Ti为85.419。利用以下公式将该合金的化学成分换算为重量百分比,得到T4S合金的名义化学成分为:Ti-6.38Al-1.75Sn-1.35Zr-1.42Mo-0.77Cr-1.37Nb,余量Ti约为86.96。

[0048]
$$W_{i} = \frac{A_{i}M_{i}}{\sum_{i=1}^{n} A_{i}M_{i}} \times 100\%$$

[0049] 式中, W_i 指重量百分比的合金成分, A_i 指原子百分比的合金成分, M_i 指元素i的原子量。

[0050] 由上述合金设计过程可知,T4S合金在全 α -Ti结构下,其最小晶体结构单元含有4个hcp晶胞,即含有24个晶格原子,在全 β -Ti结构下,其最小晶体结构单元含有9个bcc晶胞,即含有18个晶格原子;当 α -Ti $\leftrightarrow \beta$ -Ti 同素异构转变发生完全时,遵循转变前后原子总数不变的规律,T4S合金的最小转变结构单元含有72个晶格原子,即12个hcp晶胞与36个bcc晶胞之间完成该合金的最小单元相变过程。

[0051] T4S合金的制备一,采用0级海绵钛、纯合金元素及中间合金等原材料,按设计合金重量百分比进行配料,6.0%A1,1.5%Sn,1.1%Zr,1.2%Mo,0.5%Cr,1.1%Nb,Fe<0.15%,0<0.15%,C<0.10%,N<0.08%,H<0.012%,余量为Ti及不可避免的杂质,其他杂质总量不超过0.30%,在25kg真空自耗电弧炉上进行2次电弧熔炼,制得直径为 ϕ 150mm、重量为24kg的T4S合金铸锭。

[0052] T4S合金的制备二,采用0级海绵钛、纯合金元素及中间合金等原材料,按设计合金重量百分比进行配料,6.4%A1,1.7%Sn 1.4%Zr 1.4%Mo 0.8%Cr,1.4%Nb,Fe<

0.15%,0<0.15%,C<0.10%,N<0.08%,H<0.012%,余量为Ti及不可避免的杂质,其他杂质总量不超过0.30%,在25kg真空自耗电弧炉上进行2次电弧熔炼,制得直径为 Φ 150mm、重量为24kg的T4S合金铸锭。

[0053] T4S合金的制备三,采用0级海绵钛、纯合金元素及中间合金等原材料,按设计合金重量百分比进行配料,6.8%A1,2.0%Sn 1.6%Zr 1.7%Mo 1.0%Cr,1.6%Nb,Fe < 0.15%,0<0.15%,C<0.10%,N<0.08%,H<0.012%,余量为Ti及不可避免的杂质,其他杂质总量不超过0.30%,在25kg真空自耗电弧炉上进行2次电弧熔炼,制得直径为Φ150mm、重量为24kg的T4S合金铸锭。

[0054] 用淬火金相法测定T4S合金的相变点,T_β=995^{±5}℃。运用常规加工技术,制得不同规格的棒材和板材,并采用不同的热处理工艺对加工材进行热处理。

[0055] 表1~表3是T4S合金的力学性能实测结果以及与相关合金的对比实测数据。

[0056] 表1T4S钛合金的室温力学性能

[0057]

试样编号	抗拉强度	屈服强度	延伸率	面缩率	热处理制度	
	R _m (MPa)	R _{p0.2} (MPa)	A ₅ (%)	Z (%)		
A	1120	1065	18	51	R	
A	1030	995	18	54	1	
A	1055	1000	20	47	2	
A	1015	875	12	10	3	
В	945	825	15	36	R	
В	930	840	16	33	1	
В	990	890	15	26	2	
С	955	875	18	39	R	
С	905	845	15	42	1	
С	995	890	12	33	2	
D	1015	945	16	44	R	
D	975	920	18	48	1	
D	995	940	15	45	2	
D	960	860	11	15	4	
Е	990	915	10	19	1	
Е	970	865	8. 0	15	4	
A		冲击韧性α _{kU} = 46.4 J/cm ²				
A		冲击韧性α _{kU} = 49.4 J/cm ²				
В		断裂韧性 K₀ = 102.8 MPa √m				
С		断裂韧性 K。= 103.8 MPa √m				
D	$da/dN = 2.833 \times 10^{-5} \text{ mm/cycle } (\Delta K = 11 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}})$				1	
D	$da/dN = 1.677 \times 10^{-5} \text{ mm/cycle } (\Delta K = 11 \text{ MPa } \sqrt{\text{m}})$				2	

[0058] 表2T4S钛合金与Gr.5、Gr.23以及BT20钛合金的室温损伤容限性能对比 [0059]

合金 牌号	冲击韧性 α _{KU} (J/ cm ²)	断裂韧性 K _{IC} & K _O (MPa√m)	da/dN 实验参数	da/dN (mm / cycle) ($\Delta K = 11 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$)
T4S	40 ~ 55	$\frac{R_{10} \times R_{0} \text{ (MI a VIII)}}{75 \sim 103}$	R=0.1, f=20 H _Z	$(1 \sim 3) \times 10^{-5}$
Gr.5	25 ~ 40	45~ 65	R=0.1, f=10 H _Z	$(3 \sim 9) \times 10^{-5}$
Gr.23	30 ~ 65	70 ~ 105	R=0.1, f=10 H _Z	$(0.8 \sim 3) \times 10^{-5}$
BT20	30 ~ 64	60 ~ 88	R=0.1, f=20 Hz	$(1 \sim 4) \times 10^{-5}$

[0060] 表3T4S钛合金与Gr.5、Gr.23以及BT20钛合金的室、高温性能对比 [0061]

合金牌号	抗拉强度 R _m (MPa)	屈服强度 R _{p0.2} (MPa)	延伸率 A (%)	面缩率 Z (%)	测试温度 T (°C)
T4S	990	935	17	49	RT
Gr.5	960	870	13	45	RT
Gr.23	895	875	14	52	RT
BT20	985	915	16	51	RT
T4S	765	650	17	69	400

[0062]

T4S	770	630	19	70	450
T4S	700	600	20	73	500
Gr.5	650	545	14	61	400
Gr.23	610	505	14	64	400
BT20	695	610	12	68	500

[0063] A棒为两相终锻的 Φ 20mm棒材,B棒为 B 终锻的 Φ 58mm棒材,C棒为两相终锻的 Φ 58mm棒材,D板为两相终轧的516mm板材,E板为两相终轧的 B 6mm板材;实施的热处理制度为:B 800±10 C /1~2h AC; B 935±10 C /1~2h AC+550±10 C /5~10h AC; B 1000±10 C /1~2h AC+550±10 C /5~10h AC; B 41010±10 C /0.5~1h AC+745±10 C /2~4hAC; R指 热加工状态;RT指室温25±5 C ,h指小时,AC指空冷。表2~3中提及的对比合金材料的截面尺寸均在15~30mm之间。可见,T4S钛合金无论采用何种锻造、轧制和热处理方法,其力学性能均可达到技术指标的要求。其中最优的热处理制度是②号双重退火制度。

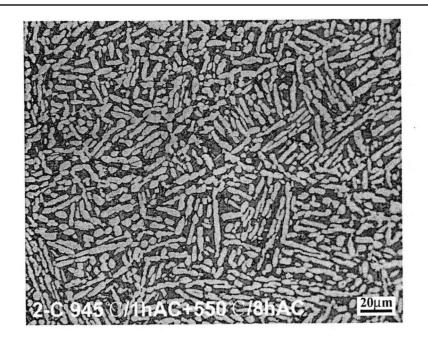


图1

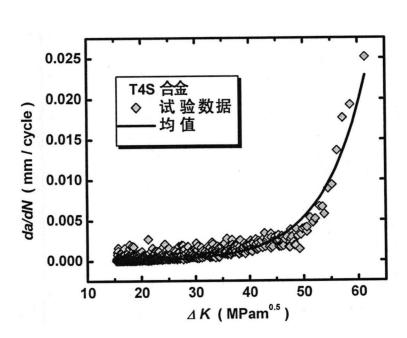


图2