

971251

TG146
3144

• 高等学校教学用书 •

有色金属材料学



GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

有色金属材料学

中南工业大学 谭树松 主编

冶金工业出版社

(京) 新登字036号



高等学校教学用书

有色金属材料学

中南工业大学 谭树松 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街高碑店北巷30号)

新华书店总店科技发行所发行

天津新华印刷二厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 10.75 字数 248千字

1993年10月第一版 1993年10月第一次印刷

印数 1~1000册

ISBN 7-5024-1233-6

TG·170(课) 定价5.20元

前 言

本书是根据1991~1995年冶金高等院校教材编写出版规划编写的，包含有色金属结构材料及功能材料两部分。首先扼要讨论金属材料的一般强化原理，合金的铸造性能、加工性能和抗蚀性能与成分、组织的一般关系。由于篇幅所限，有色金属结构材料主要讨论用量大，使用普遍的铜、铝、钛及钨钼合金，并对轴承合金作简要介绍。功能材料主要介绍形状记忆合金、储氢材料、减震材料等。

本书第一、二、七章由中南工业大学谭树松编写，第三章由南方冶金学院张海南编写，第四、五、六章由昆明工学院樊爱民编写，全书由谭树松主编。西北有色金属研究院邓炬高级工程师，中南工业大学邓至谦、黄健超、李松瑞、周善初等老师参加本教材的审稿工作，并提出不少宝贵意见，在此表示感谢。

由于编者水平有限，加之时间仓促，书中不妥之处，敬请广大师生和读者批评指正。

编 者

一九九二年十月

目 录

绪 论	1
第一章 金属材料概论	
第一节 引言	3
第二节 金属材料的主要强化途径	3
一、冷变形强化	4
二、固溶强化	4
三、沉淀强化	6
三、弥散强化	7
五、细化晶粒强化	7
六、马氏体强化	8
七、其它强化途径	10
第三节 金属材料的铸造性能	11
一、流动性	11
二、偏析	12
三、缩孔与疏松	13
四、热裂倾向	14
第四节 金属材料的变形性能	15
一、晶体结构的影响	15
二、相组成的影响	16
三、晶粒大小的影响	16
四、温度的影响	17
第五节 金属材料的腐蚀与防护	17
一、化学腐蚀	17
二、电化学腐蚀	18
三、气体腐蚀	20
参考文献	21
第二章 铜及铜合金	
第一节 工业纯铜	22
一、纯铜的性能	22
二、杂质及微量元素对铜压力加工性能的影响	24
三、工业纯铜的牌号及应用	28
第二节 铜合金分类及强化方法	28
第三节 黄铜	30
一、普通黄铜	30
二、复杂黄铜	37
第四节 青铜	39

一、锡青铜	39
二、铝青铜	43
三、铍青铜	46
四、电工用特殊青铜	48
第五节 白铜	50
一、结构白铜	51
二、电工白铜	52
参考文献	52

第三章 铝及铝合金

第一节 纯铝及其合金化	53
一、纯铝的特性	53
二、铝中杂质	54
三、纯铝的牌号及用途	55
四、铝的合金化	56
第二节 热处理不强化变形铝合金	57
一、Al-Mn系合金	57
二、Al-Mg系合金	59
第三节 热处理强化的变形铝合金	60
一、Al-Cu-Mg系合金	61
二、Al-Zn-Mg系合金	64
三、Al-Mg-Si系和Al-Mg-Si-Cu系合金	67
四、Al-Li系合金	70
第四节 铸造铝合金	71
一、Al-Si系铸造铝合金	71
二、Al-Cu系铸造铝合金	74
三、其它铸造铝合金	75
参考文献	75

第四章 钛及钛合金

第一节 工业纯钛	76
一、钛的基本性质	76
二、杂质元素对钛性能的影响	78
三、钛的组织	80
四、工业纯钛的牌号、性能及用途	80
第二节 钛的合金化原理	81
一、钛与其他元素之间的作用	81
二、钛二元相图类型及合金元素分类	82
三、合金元素对钛机械性能的影响	86
四、常用合金元素的作用	89
第三节 钛合金相变及热处理	90
一、同素异晶转变	90
二、 β 相在冷却时的转变	92
三、 β 相共析转变及等温转变	97

四、时效过程中亚稳定相的分解	98
五、钛合金的热处理	100
六、钛合金的几种基本组织及其对性能的影响	104
第四节 钛合金	107
一、钛合金的分类及牌号	107
二、结构钛合金	108
三、高温钛合金	114
四、钛铝化合物基高温钛合金	116
五、耐蚀钛合金	119
第五节 钛合金的发展	120
一、新型钛合金	120
二、发展新工艺	121
参考文献	121
第五章 钨、钼及其合金	
第一节 钨及其合金	122
一、钨的性质与应用	122
二、钨的合金化原理与钨合金	124
三、钨的粉末冶金	127
第二节 钼及其合金	129
一、钼的性质和应用	129
二、钼的合金化原理及钼合金	130
三、钼的氧化和防氧化保护	134
参考文献	135
第六章 滑动轴承合金	
第一节 滑动轴承的工作条件及性能要求	137
一、对轴承合金性能的要求	137
二、减摩理论简介	138
第二节 锡基轴承合金	139
一、锡基轴承合金的组织	139
二、杂质元素对锡基轴承合金性能的影响	140
三、常用锡基轴承合金的成分、性能和用途	140
第三节 铅基轴承合金	141
一、铅基轴承合金的组织	141
二、合金元素的作用	142
三、常用铅基轴承合金的成分、性能和用途	143
第四节 铜基轴承合金	143
一、铅青铜	143
二、锡青铜	145
第五节 铝基轴承合金	146
一、铝硅镁轴承合金	146
二、高锡铝基轴承合金	147
三、铝-石墨系轴承合金	148

参考文献.....	148
-----------	-----

第七章 功能材料

第一节 形状记忆合金	149
一、热弹性马氏体相变	150
二、形状记忆效应的机制	152
三、单向形状记忆效应	153
四、超弹性(伪弹性)	153
五、双向形状记忆效应	154
六、全方位(360度)记忆效应	155
七、形状记忆合金的种类和性能	155
八、形状记忆合金的应用	157
第二节 减震合金.....	159
一、减震合金的分类及减震机理	159
二、减震合金的发展方向	160
第三节 储氢合金.....	160
一、引言	160
二、储氢原理	162
三、储氢合金的应用	162
参考文献.....	167

绪 论

人们称铁及其合金为黑色金属，除钢铁以外的其它金属，一般统称为有色金属。与钢铁相比，有色金属及其合金具有很多特性，如铝、镁、钛及其合金密度小，比强度高；银、铜及其合金导电性能好；钨、钼、钽、铌、镍、钴及其合金耐高温；钛、铜及其合金具有优良的抗蚀性能等等。

随着航空、航海、汽车、石油化工、电子、原子能和宇航等近代工业的发展，有色金属及其合金的使用量正日益增加。例如在航空工业，为了减轻结构重量，提高运载能力和速度，要求材料强度高，比重小；所以在飞机制造中，除了受力很大的梁和起落架等用合金钢制造外，其余如机身和机翼的蒙皮、壁板、翼肋、翼梁等则多用比重小的铝合金或钛合金，发动机则采用镍基等高温合金制造。表0-1及表0-2表示飞机及发动机上所用材料的变化情况。从表中可见，在飞机、发动机上有色金属的用量已超过黑色金属。

表 0-1 美国两种军用飞机的选材情况

型 号	出厂年代	最大马数	选 用 材 料 (%)			重量比
			铝合金	钛合金	钢	
F4E	1960	2	54	6	17	0.8
F-15A	1973	2.3	35.8	26.9	4.4	1.2

表 0-2 美国通用电气公司燃气涡轮发动机材料应用发展情况

发动机型号	设计年份	飞 机	使 用 材 料 (%)				
			复合材料	铝、镁	钛	钢	高温合金
J47	1945	F-86, B-47	0	22	0	70	8
J79	1955	F-104, B-58, F-4	0	3	2	85	10
J98	1960	XB-70	0	1	7	24	68
GE4	1965	超音速运输机	0	1	12	15	72
TF89	1965	C5A	2	1	32	18	47
CF6	1968	DC-10	4	2	27	21	46
F101	1970	B1	3	4	20	15	58
XXX	1975	—	10	3	17	16	55
XXX	1980	—	15	0	15	15	55

近年，钛合金的发展比较引人注目，它不但是飞机、卫星、火箭等航空、航天工业以及舰艇、潜艇等航海工业的重要用材，由于钛及其合金具有优良的抗腐蚀性，它还广泛用于化工、石油、冶金、电力、轻纺、食品及医药卫生等各个部门（见表0-3）。钛制设备的主要类型是换热器、各种容器、泵类、风机和电解槽等。由于钛设备的使用，收到了很大的经济效益。今天，钛已在军事和民用工业中获得广泛的应用，有“空中”、“陆地”、“海洋”金属之称。

表 0-3 化学工业各部门用钛比例

化 学 工 业 部 门	钛 设 备 比 例 (%)
氯碱 (包括氯酸钾)	25
化学纤维、化肥	18
无机合成、塑料	20
基本有机合成	15
染料中间体	4
精细化工	3
其 它	15

此外, 有色金属在功能材料领域的使用, 获得了迅速的发展, 如Ti-Ni形状记忆合金, 铜基形状记忆合金, 减震合金, 储氢金属, 超塑合金等等。Ti-Ni形状记忆合金的 特异功能, 已在卫星、飞机、自动温控仪表、家用电器、医疗器械等方面获得应用。随着科学技术的发展, 以有色金属为基的功能材料, 将获得进一步发展。

本书主要介绍工业中常用的铜、铝、钛及其合金和轴承合金, 以及目前正在大力发展的功能材料。重点讨论它们的合金化、热处理原理以及常用的有色金属及其合金的成分、组织和性能。

第一章 金属材料概论

第一节 引言

金属材料从用途讲,大体上可分为两种类型,那就是结构材料与功能材料。前者以利用物质的力学性质为主,如强度、刚度、塑性与韧性等,这类材料发展最早,一直到本世纪中叶,都占主导地位。另一类则是功能材料,它利用物质的电、光、热、声、磁等物理性能(也包括力学性质)及化学性质的特性,而成为具有各种各样功能的材料。今后开发新技术将主要依靠具有特殊性能的材料,也就是在大多数情况下充分利用这些材料的特殊性能来制造出新的设备,为开发新技术创造条件。

按传统习惯,金属材料又分为钢铁材料和有色金属材料两大类。钢铁以外的金属材料,统称为有色金属(有时将铬、锰也归入黑色金属)。有色金属种类繁多,归纳起来可大致分为三大类:

1. 轻金属及其合金。包括铝、镁、钛等金属及其合金。
2. 重金属及其合金。包括铜、镍、铅、锌、锡等金属及其合金。
3. 稀有金属及其合金。包括高熔点金属(钨、钼、钽、铌、锆、铪、铼等),稀轻金属(铍、锂等),稀贵金属(钨、钽、钼、钨、钽、钼等),稀土金属,稀散金属及放射性金属及其合金。

由于有色金属品种繁多,性能各异,在很多重要领域是不可缺少的。例如:铜线是电机制造和电力输送部门不可缺少的金属材料;航空工业的发展在颇大程度上与轻金属合金材料的生产水平密切相关;喷气发动机涡轮叶片的工作温度高达900~1100°C,必需采用镍、钴等合金及其它耐热性更好的有色合金;白钢、镍合金及钛合金等由于具有优异的抗蚀性能而为热工、化工、造船工业所采用。此外,随着近代新技术的发展,在能源技术、空间技术、计算机技术、生物工程、自动控制等尖端技术部门,需要各种具有特殊性能的有色金属材料,从而使有色金属在作为传统的结构材料使用的同时,飞快的向功能材料领域发展,这已成为今天有色金属材料发展的特色。

有色金属材料按其生产特征,主要有三大类型:

1. 铸造制品:将熔融金属通过各种方法铸造成一定形状的铸件。
2. 粉末制品:将金属粉末经压型,烧结而成各种形状的制件。
3. 压力加工制品:将金属铸锭或粉末烧结所得的坯料经锻造、轧制、挤压、拉伸等压力加工方法得到各种形状的制品。

根据专业业务范围的要求,本课程主要叙述用于压力加工的有色金属合金及其生产过程。

第二节 金属材料的主要强化途径

近代工业发展过程中,工业部门如机器制造业、航空工业、汽车工业、造船业……等

各个领域，对金属材料的强韧性提出越来越高的要求，人们为了满足工业的需要，一直在想方设法提高金属的强度，经过长期的摸索，逐渐总结出一些行之有效的方法；尤其在位错理论出现以后，对金属材料产生强化的本质有了进一步的认识，从而使冶金工作者能更有效的去提高金属材料的强韧性。归纳起来，目前强化金属材料的主要途径有以下几个方面：

一、冷变形强化（或称应变硬化—strain hardening）

金属材料在再结晶温度以下变形称冷变形，冷变形是使金属同时变形并强化的方法。金属材料冷加工过程发生强化的原因是：冷变形使金属内部位错大量增殖，密度增大；位错在运动过程中将彼此交截，形成割阶，使位错的可动性减小，许多位错经交互作用后，缠结在一起，形成位错缠结（即纠结），使位错运动变得十分困难，以至需要更大的力才能使位错克服障碍而运动。变形量越大，上述情况越严重，即材料的变形阻力越大，强度越高。

金属材料的冷变形强化程度随变形量的增加而增加，而塑性（ δ 、 ψ ）则随变形量的增加而减少，如图1-1、1-2所示。

金属材料的晶体结构不同，其加工硬化率（或称应变硬化系数）也不同。密排六方金属的应变硬化系数较小；而体心立方，特别是面心立方金属的应变硬化系数较大，如图1-3及表1-1所示。

冷变形强化是金属材料常用的强化方法之一，特别适用于纯金属及热处理不强化的合金，尤其是导电材料，其原因是：虽然冷变形使延性、导电性和耐蚀性降低，然而，与其

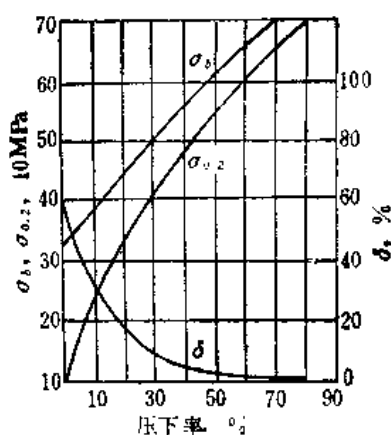


图 1-1 黄铜 (Cu+32% Zn) 的机械性能与压下率的关系

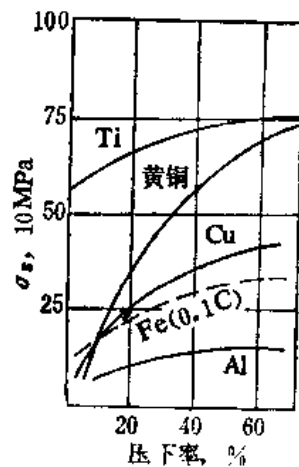


图 1-2 几种有色金属的屈服强度与压下率的关系

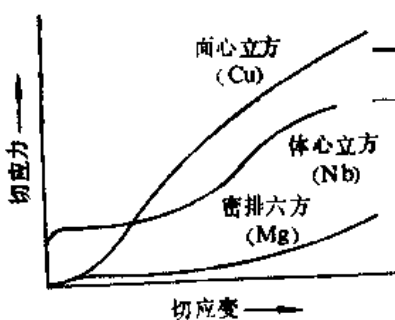


图 1-3 几种典型的金属单晶体的应力-应变曲线

表 1-1 典型金属及合金的应变硬化系数

金 属	晶体结构	n
钛	密排六方	0.05
退火合金钢	体心立方	0.15
淬火回火中碳钢	体心立方	0.10
钨	体心立方	0.13
铜	面心立方	0.54
Cu-30% Zn	面心立方	0.50
奥氏体不锈钢	面心立方	0.52

摘自G.狄埃特(G. Dieter)《机械冶金学》，McGraw-Hill出版社，1961，以及其他文献。

它强化方法（如固溶强化）相比，其冷变形后导电性的降低要小得多，对比图1-4(a)与(b)便清楚可见。

所以，用冷加工方法来加工输电用的铜导线，是一种比较满意的强化方法。

二、固溶强化 (Solid solution strengthening)

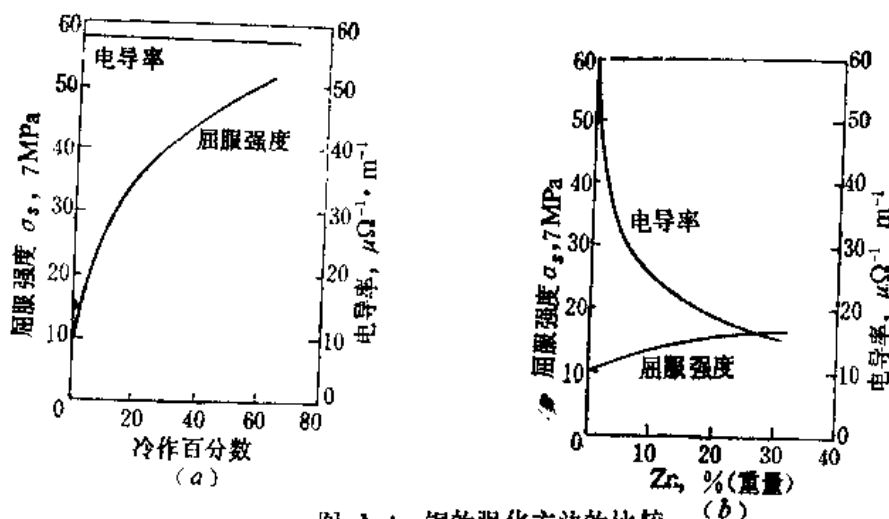


图 1-4 铜的强化方法的比较

(a) 冷加工；(b) 用锌进行固溶强化。注意冷加工产生较大的强化效应，但对导电性影响不大

当合金元素（溶质）固溶到基体金属（溶剂）中形成固溶体时，合金的强度和硬度便会升高，称为固溶强化。如将小于40%的Zn加到铜中，锌就起置换铜原子的作用，生成铜-锌合金（黄铜），其强度高于纯铜。

合金元素固溶于基体金属后，使基体金属产生强化的原因在于：固溶体中既存在有位错又有溶质原子，两者的周围均存在一应力场，为了使系统的应变能降低，上述两种应力场会发生交互作用。我们研究一下正刃型位错，如果点阵的上半区的固有点阵参数可以局部地减小，而下半区的固有点阵参数却可以局部地增大，那么就可以降低点阵畸变产生的应变能。这一条件可以通过溶质原子对于位错的偏聚而实现。大的溶质原子占据膨胀区中的点阵位置，小的溶质原子取代压缩区中的点阵位置，从而使系统的应变能降低。通常，把围绕位错而形成的溶质原子聚集物，称为“溶质原子气团”，也称“科垂耳气团”（Cottrell Atmosphere），这种气团可以阻碍位错运动，因为位错移动时必需挣脱气团，或者拖着气团一道走，这两者都是困难的，从而产生固溶强化效应。此外，由于合金元素与基体金属原子价不同，也可能产生固溶强化，这说明溶质原子与位错之间，除弹性交互作用之外，还有另一种交互作用，即电学交互作用。

固溶强化程度，一方面取决于基体金属与合金元素原子半径差别的大小，原子半径差别越大，强化效果越大，这是由于原子尺寸差别越大，引起基体金属的晶格畸变越大，从而导致位错滑移更困难（见图1-5）。另一方面，在不超过固溶极限的情况下，加入合金元素的量越大，强化效应就越大。铜及其常用

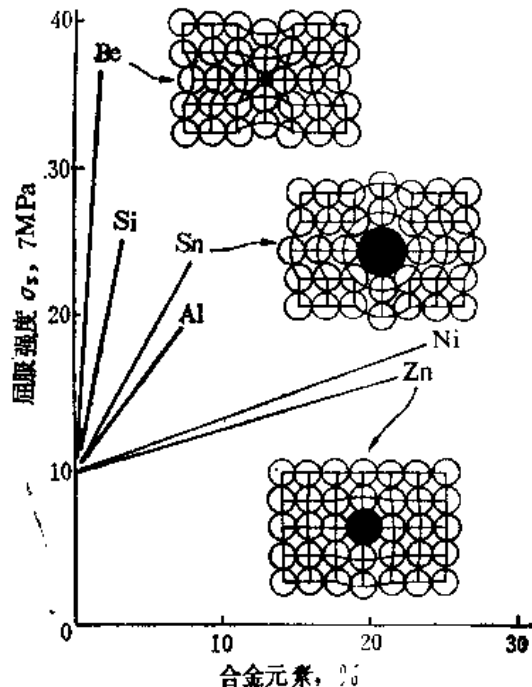


图 1-5 几种合金元素对铜的屈服强度的影响。镍、锌与铜的原子尺寸大致相同，而铍、锡与铜的原子尺寸有很大的差别。增加原子尺寸差和合金元素的总量都能提高固溶强化程度

合金化元素的原子半径，原子半径差百分数见表1-2。

表 1-2 铜及常用合金元素的原子半径及其尺寸差的百分数

金属名称	半径(Å)	$\frac{r_{Cu}-r_{Cu}}{r_{Cu}} \times 100$
Cu	1.278	
Zn	1.332	+4.2%
Al	1.432	+12.0%
Sn	1.509	+18.1%
Ni	1.243	-2.7%
Si	1.178	-8.0%
Be	1.14	-10.8%

此外，在工业上往往采用多元少量的复杂合金化的方法，以使固溶强化的效果更高，同时改善合金的抗蚀性能和工艺性能等。

固溶强化在提高合金的屈服强度、抗拉强度和硬度的同时，对其它性能会产生下列的影响：

(1) 几乎在所有的情况下，使合金的塑性低于纯金属，只有少数例外，例如Cu-Zn合金，固溶强化既提高强度又提高塑性。

(2) 使合金的导电性远低于纯金属，因此，输电的铜导线或铝导线不宜用固溶强化方法来提高强度。

(3) 固溶强化可提高合金抗蠕变能力，减少高温下强度的损失。

三、沉淀强化 (Precipitation hardening) 或称时效强化

时效强化具有很大的实用意义，工业上广泛应用的时效型合金，有硬铝(Al-Cu-Mg系合金)，沉淀硬化型不锈钢及铍青铜等。

这种合金的形成基本条件：一是能形成有限固溶体，二是其固溶度随着温度的降低而减小。如图1-6所示：有A、B两种组元，B在A中的固溶度是有限的，并且随着温度的降低而变小，图中的MN线是固溶度曲线，在固溶度曲线以上，合金形成单相固溶体 α ，即B在A中的固溶体。如果把这种合金加热到固溶度曲线以上的某一温度并保持足够长的时间，使溶质元素(元素B)充分溶入固溶体(α 相)中，然后快速冷却，以抑制富含B元素的 β 固溶体的析出，致使室温下获得过饱和固溶体，这种热处理称为固溶处理或固溶淬火。

过饱和固溶体在热力学上是不稳定的，它有自发地析出溶质元素的趋势，使合金体系由不平衡状态趋向平衡状态。在 β 相析出过程中，使合金的

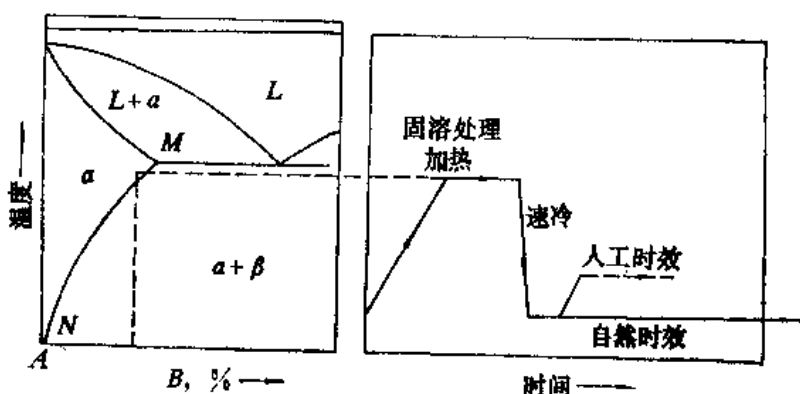


图 1-6 固溶处理与时效处理的工艺过程 (示意图)

强度和硬度逐渐提高，这种现象称为时效硬化或时效强化，亦称为沉淀强化。

沉淀强化的效果取决于合金的成分，淬火后固溶体的过饱和度，析出相的特性及弥散度。

沉淀强化的机理将在Al合金中详细讨论。

四、弥散强化 (Dispersion strengthening) 或过剩相强化。

当金属中添加某一合金元素，并使其量超过极限溶解度时，超过极限溶解度的部分不能溶入，而形成过剩的第二相，并形成两相合金。在两相交界的界面上，原子排列就不再是完整的，其结果，相界就会阻止位错的滑移；弥散分布的第二相质点，对位错起钉扎作用，也阻止位错的滑移，从而使金属强化。这种由过剩相产生的强化，通常被称为弥散强化。

在任何一种弥散强化的合金中，一定有一种以上的相。我们通常把大量存在的连续相称为基体 (matrix)，把少量的第二相称为过剩相 (precipitate)。为了获得好的强化效果，弥散强化合金的组织，应该具有下列特点：

(1) 基体应当是有延性的，而过剩相则应既硬又脆。

(2) 硬而脆的过剩相应当是不连续的，而有延性的基体则应是连续的。如果过剩相是连续的，则裂纹会穿过整个组织而扩展；反之，在不连续过剩相中裂纹的扩展，会在过剩相与基体的界面上受阻。

(3) 过剩相应该是大量的均匀分布在基体中的细小质点。质点越细小，数量越多，其强化效果越大。

(4) 过剩相最好是圆形的，不应呈针状或带有棱角，因为圆球形的质点不易引起裂纹。

其组织示意图如图1-7所示。

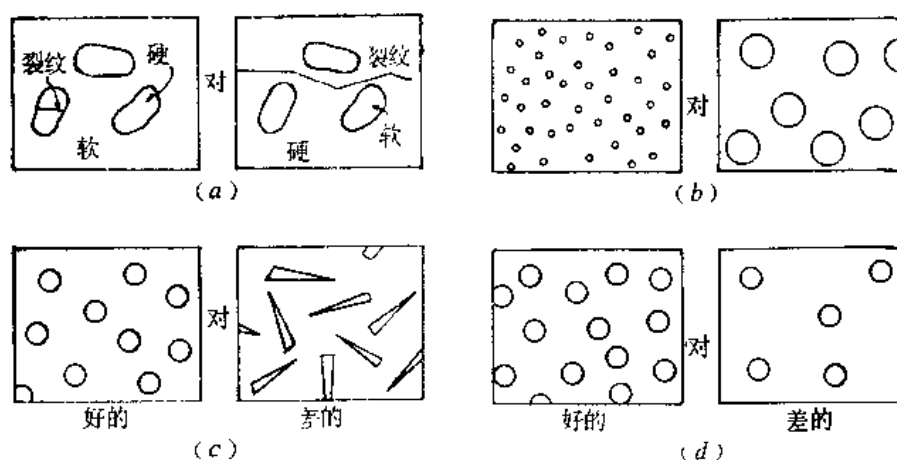


图 1-7 对有效的沉淀强化的几点考虑

(a) 沉淀物应是硬而不连续的；(b) 沉淀颗粒应当是细小且数量极多；(c) 沉淀颗粒应当是圆形的而不是针状的；(d) 沉淀物数量越多，合金强度的提高也越大

第二相弥散强化质点，也可以通过人为加入硬而细小，性能稳定，不与基体金属发生反应的氧化物来形成，如用 Al_2O_3 来弥散强化无氧铜，用氧化钽 (Ta_2O_5) 来弥散强化T.D. 镍等，均属此例。

五、细化晶粒强化 (Grain size strengthening)

通过细化晶粒来提高材料的室温强度、塑性和韧性，是金属材料常用的强韧化方法之一。常用的多晶金属材料，是由许多晶粒和晶界组成的，其微观结构如图1-8所示。晶粒是材料内部原子排列方向相同的一部分，原子排列的方向，即为晶粒的取向；但是，相邻晶粒之间的取向是互不相同的。把各个晶粒分开的界面称为晶界。对大角度晶界来说，晶

界上原子排列紊乱，杂质富集，并有大量位错、孔洞等缺陷（晶界的宽度与金属纯度有关，杂质越少，晶界越窄）。在多晶金属中，任一晶粒内其所有滑移面都必定与晶界相接触。

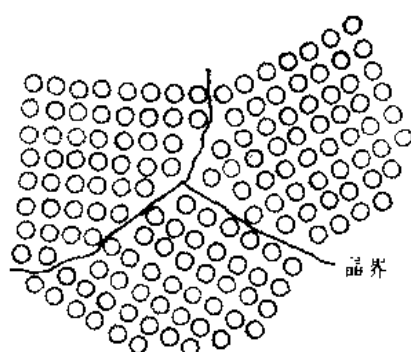


图 1-8 靠近三个晶粒的边界的原子没有均匀的间距或排列

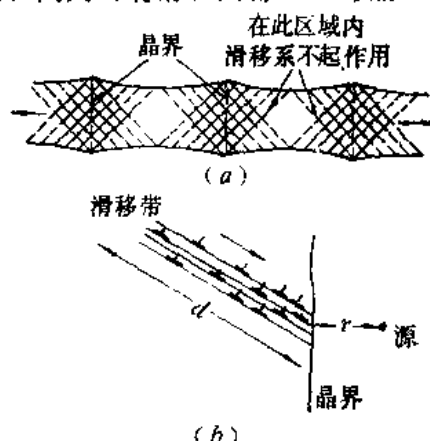


图 1-9 (a) 滑移为晶界所阻；
(b) 晶界对滑移带的阻挡

实验证明：多晶金属在受力变形过程中，很难使位错从一个晶粒滑移到另一晶粒。如图1-9所示，位错被晶界阻挡而塞积在晶界前面，从而迫使晶粒内的滑移面，由易到难，最终都被开动，这是多晶材料产生强化的原因之一。此外，停在晶界处的滑移带在位错塞积群的顶部会产生应力集中，位错塞积群可以与外加应力发生作用，当这个应力大到足以开动邻近晶粒内部的位错源时，滑移才能从一个晶粒传递到下一个晶粒。由于相邻晶粒的取向不一致，所以这个应力还得乘上一个取向因数。由此可见，这个应力要相当大才行。这就是晶界以及相邻晶粒取向不同所造成的强化效应。所以晶粒尺寸越小，屈服强度越高，佩奇(Petch)-霍尔(Hall) 方程描述了晶粒度与金属屈服强度之间的关系：

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$$

式中 σ_y 是屈服强度， d 是晶粒平均直径， σ_0 和 K 均是常数。等式后第一项表示晶内对变形的阻力，约相当于单晶的屈服强度；它与成分、温度有关；第二项表征晶界对变形的影响，它随晶界结构而定。图1-10表示室温时晶粒度对钢的屈服强度的影响。

六、马氏体强化 (Martensite hardening)

马氏体可分为热弹性马氏体与非热弹性马氏体，钢铁中产生强化效应的是非热弹性马氏体，而有色金属中的热弹性马氏体相变，则会产生形状记忆效应，这将在功能材料中详述。

将钢铁淬火成马氏体是使钢获得强化的一种最常用的方法，对有色金属材料工作者来说，也应该有所了解，为此，这里也加以介绍。

近年，对马氏体强化本质的大量研究表明：钢中马氏体强化不是单一机制，而是几个强化机构共同作用的结果，其中主要依靠固溶强化，马氏体时效（自回火）强化，孪晶亚结构强化以及细化晶粒强化等，现分述如下：

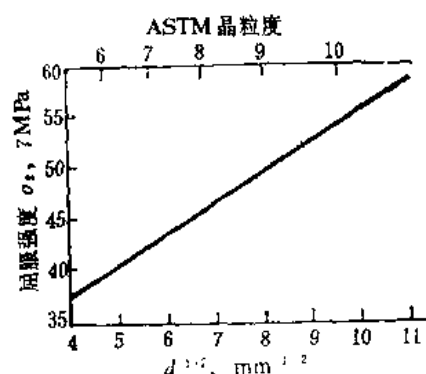


图 1-10 室温时晶粒度对钢的屈服强度的影响

(1) 固溶强化, 图1-11中曲线1为Fe-Ni-C合金淬火后在0°C测得的结果, 由此曲线可见: 马氏体的屈服极限随含碳量的增加而升高, 但当碳含量超过0.4%时, 强度增加甚小。根据这个实验结果, 可将马氏体的屈服强度 (σ_s) 与碳浓度 (%) 之间的关系列式表达为

$$\sigma_s = 284 + 1784 \times (\%C)^{1.3} \text{ MPa}$$

为什么间隙碳原子在马氏体中有如此强烈的固溶强化效应, 而在奥氏体中的固溶强化效应则不大? 目前认为, 奥氏体和马氏体中的碳原子均处于铁原子组成的八面体中心, 但奥氏体为面心立方结构, 其八面体为正八面体, 间隙碳原子溶入, 只能使奥氏体点阵对称膨胀, 产生对称的点阵畸变; 而马氏体为体心立方结构, 其八面体为扁八面体, 即有一个方向上的Fe原子间距较小, 间隙原子溶入后, 力图使其变成正八面体, 结果, 使扁八面体短轴方向上的Fe原子间距增大了36%, 而在另外两个方向上则收缩了4%, 从而使体心立方变成体心正方, 间隙碳原子造成很大的不对称畸变, 因而每个碳原子可视为一个强烈的应力场中心, 这个应力场与位错产生强烈的交互作用, 从而使马氏体的强度剧烈提高。

碳含量超过0.4%以后, 马氏体进一步强化的效果减小, 可能是因为碳原子靠得太近, 以至畸变应力场之间因相互抵消而降低了应变。

(2) 时效(自回火)强化。时效强化也是马氏体强化的一个重要因素, 马氏体相变是无扩散相变, 但在马氏体形成后, 马氏体中碳原子的偏聚(马氏体自回火)就能发生, 从图1-11可见: 在0°C停留3h后马氏体的强度比直接淬火后的强度高, 这是由于在0°C停留时, 碳原子发生偏聚(时效)的结果。碳含量愈高, 时效强化效果愈显著。

(3) 孪晶强化。含碳量低于0.3%的Fe-C合金, 其马氏体组织基本上为位错型马氏体, 主要靠碳的固溶强化; 随着碳含量的增加, 马氏体亚结构中孪晶量增多, 此时, 马氏体的强化附加上孪晶对强度所作的贡献。如图1-12所示, 虚线表示碳钉扎位错的作用, 横线区域表示孪晶对硬度的影响。当含碳量大于0.8%时, 硬度不再增高是由于残留奥氏体量增高所致。孪晶强化, 据认为是由于碳原子在孪晶界面上的偏聚所造成。

(4) 细化晶粒强化。原始奥氏体的晶粒大小和马氏体的晶粒大小对马氏体的强

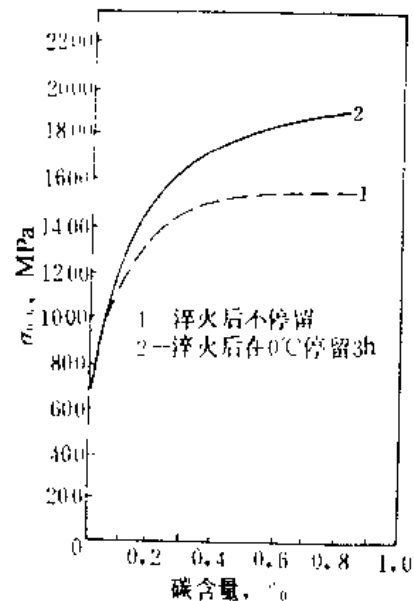


图1-11 Fe-Ni-C合金马氏体在0°C时的屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 与碳含量的关系

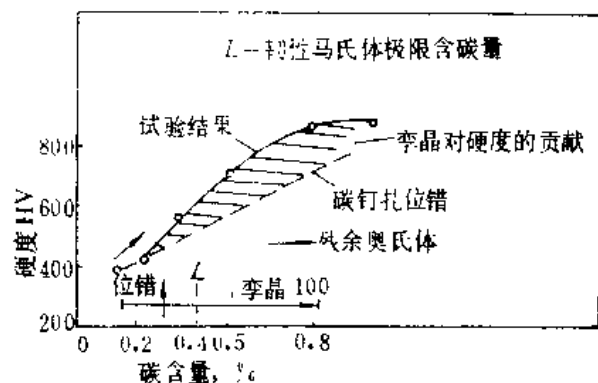


图1-12 C对Fe-C合金马氏体硬度的影响 (-196°C, 7天)

度也有影响。图1-13显示原始奥氏体晶粒大小(d_o)和马氏体群大小(d_m)对Fe-0.2C马氏体屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 的影响,可将它们之间的关系列式如下:

$$\sigma_{0.2} = 62.0 + 7.0d_o^{-1/2}$$

$$\sigma_{0.2} = 45.8 + 6.1d_m^{-1/2}$$

由此可见:原始奥氏体晶粒愈细,马氏体群愈细,则马氏体的强度愈高。

七、其它强化途径

提高金属室温强度的方法,除上述所讨论的六种常用方法外,还可以通过形变热处理、纤维增强复合强化、固溶体有序化等方法来提高金属强度。总的来说,金属材料的强化,基本上通过两种途径:一种是尽量增加金属中的晶体缺陷,如通过加入异类原子(合金化),冷加工,细化晶粒等,大量增加位错,分界面等晶体缺陷,以阻止位错运动,从而提高其强度。另一种途径则是尽可能减少晶体中的位错及其它缺陷,如制造无位错的金属和合金晶须,这样,材料变形不能依靠位错的运动,而必须使滑移面上所有原子同时移动,这种滑移需要很大的切应力,因而,无晶体缺陷的材料(如晶须),具有很高的强度。

因此,晶体强度与晶体缺陷数量之间的关系,正如图1-14所示那样,为了获得高强度,要么消除晶体缺陷,要么尽量增加晶体缺陷。

由于晶须的尺寸很小,生产极为困难,成本很高,而且随着其直径增大,位错也增多,所以,正如钱临照教授所说:50年代末有若干科学家主张制造完全没有位错的晶体,以达到晶体的理论强度,结果事与愿违,徒劳无功而罢。对结构材料来说,要走制造无缺陷晶体这途径是很困难的。

应当指出,我们目前还不能定量地通过控制晶体中缺陷的数量和分布来控制材料的性能,金属材料的潜力还远未发挥出来(见表1-3),有待我们去努力开发。

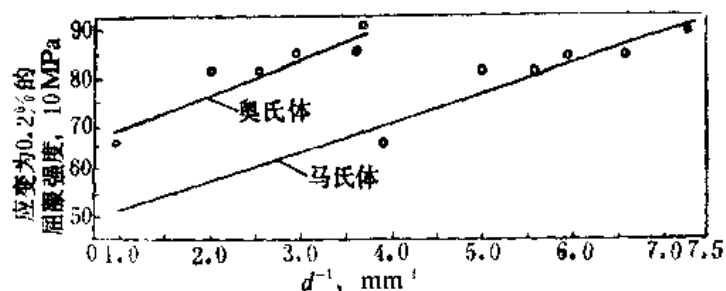


图 1-13 奥氏体晶粒大小及马氏体领域大小(直径 d)对Fe-0.2C马氏体屈服强度的影响

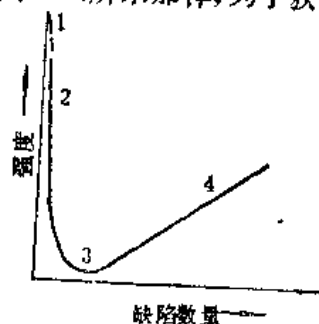


图 1-14 晶体强度与晶体缺陷数量的关系
1—理论强度; 2—晶须强度; 3—未强化的纯金属强度; 4—合金化、加工硬化或热处理的合金强度

表 1-3 几种金属材料的实际强度与理论强度的比较

金属材料	理论屈服强度 (10MPa)	观察到的最高抗拉强度 (10MPa)	观察值 理论值
铝及其合金	422	70.3	0.17
铜及其合金	527.5	150.5	0.35
镍及其合金	1688	56.3	0.03
钼及其合金	1688	56.3	0.03
钨及其合金	2813	211	0.075
铁及其合金	1268	351.6 ^①	0.3
		492.3 ^②	0.4
		703.2 ^③	0.56

①形变热处理钢; ②冷拉钢丝; ③晶须。

第三节 金属材料的铸造性能

合金的铸造性能主要决定于固相线与液相线之间的水平距离和垂直距离。合金铸造性能的好坏，常用下面几个指标来评定：

- (1) 流动性的好坏。
- (2) 偏析的大小。
- (3) 缩孔的性质。
- (4) 热裂的倾向。

下面就分别论述这些指标与合金成分和组织之间的关系。

一、流动性

合金的流动性与成分之间的关系如图1-15、1-16所示。由图可见：随着液相线和固

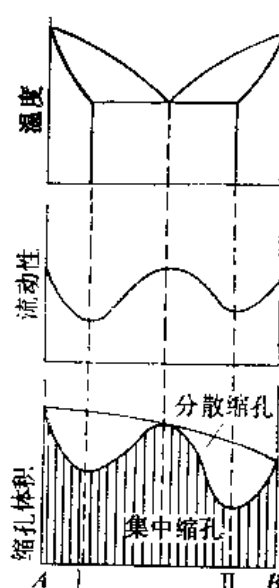
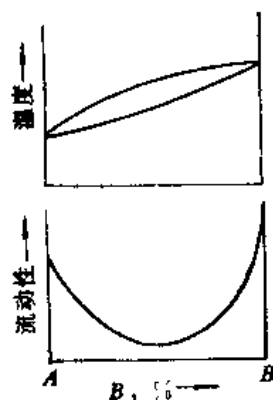


图 1-15 流动性与固溶体成分的关系 图 1-16 合金的流动性和缩孔体积与成分的关系
相线之间垂直距离的增大，亦即随着结晶温度间隔的增大，合金的流动性变坏。结晶温度间隔小的合金，其流动性好。共晶成分的合金流动性最好。结晶温度间隔大小对合金流动性的影响，可能与树枝状初晶的大小、形状及数量有关。根据大野笃美的实验证实：合金在凝固初期，在型壁上生成根部形成缩颈的晶体，由于浇注而引起的液面波动和熔体中的温度波动，会促使晶体在型壁面上从根部游离。若从型壁游离下来的晶体比熔体轻得多，则它将迎着对流向上浮起，并促进上部晶体自型壁上发生游离，最后产生了反方向的对流，如图1-17所示。另一方面，自型壁上游离的晶体比熔体重时，则沿着型壁面沉淀而促进下部晶体的游离，如图1-18所示，晶体的生成和游离就象连锁反应地进行。这种自由晶在沿

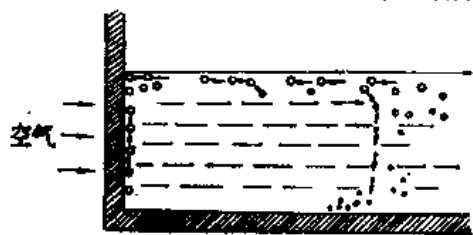


图 1-17 晶体较熔体轻的合金在凝固初期的游离现象



图 1-18 晶体比熔体重合金在凝固初期的结晶行为

着型壁沉淀的过程中,如图1-19(a)所示,其中的一部分受到型壁的冷却,集结在型壁附近而形成了等轴激冷层。其它没有集结在型壁上的自由晶,由于对流而被送到铸型中心,并在熔体中浮游。随着温度下降,铸型中的对流减弱,从而晶体的游离沉淀也减少,于是如图1-19(b)所示,从等轴激冷层或型壁上成长起柱状晶。柱状晶的成长一直继续到中心的自由晶阻止了它的成长,最后获得具有1-19(c)所示组织的铸锭。由此可见,金属液流动过程所受到的阻力,与树枝状初晶的大小、形状和数量密切相关。合金的结晶温度间隔越大,树枝晶就长得越长,越发达。分枝很多的树枝状晶体,对未凝固的金属溶液流动的阻力也就越大,因而流动性越低。反之,结晶温度间隔越小,树枝状初晶较短,对金属液的流动阻力较小,流动性好。

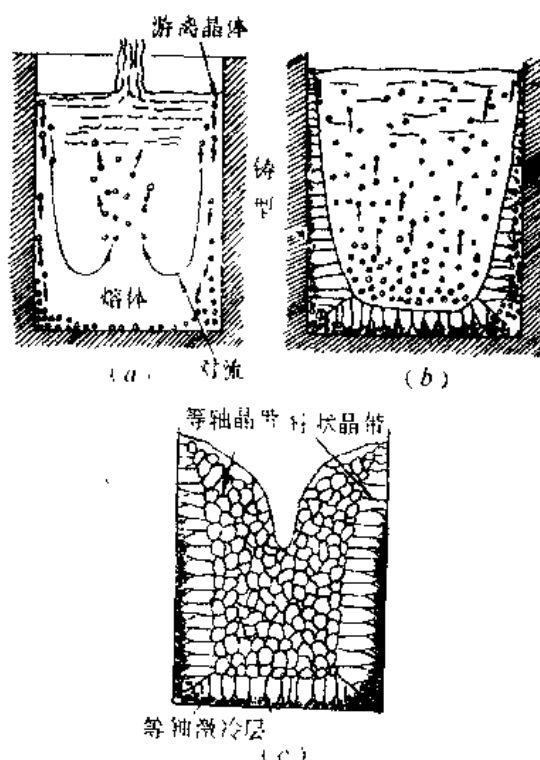


图 1-19 晶体的沉淀堆积与等轴激冷层的形成

合金的流动性除受结晶温度间隔的影响外,合金的比热和结晶潜热也有影响。合金的比热及结晶潜热越大,结晶时放出的热量就越多,因而流动性越好。粘度的变化,对流动性也有影响,例如铝中加入微量钛后,粘度增加很多,流动性明显下降。

二、偏析

有色合金的成分偏析,主要有晶内偏析、比重偏析及反偏析。

晶内偏析也称枝晶偏析。晶内偏析的大小,主要取决于该合金相图液相线与固相线之间的水平距离。水平距离越大,则晶内偏析程度也越大。因为当水平距离增加时,在每一温度下,相互平衡的液、固两相的浓度差别也增大,于是后结晶的树枝晶外层与先结晶的枝晶内层之间的浓度差很明显,典型的例子如Al-Mn合金。由于固相内扩散进行得很缓慢,且结晶速度恒大于扩散速度,故晶内偏析不能完全避免。一切有利于细化晶粒的因素,皆有降低晶内偏析的作用。铸锭的晶内偏析,通常采用均匀化退火来消除。

比重偏析是因固、液两相间的比重差别较大,或者相互不能溶合的液相之间,存在明显的比重差别时,在冷却速度较小的情况下,比重不同的两相之间,产生上浮或下沉,从而产生比重偏析。比重偏析与合金元素的溶解度、初晶形状、比重、浇铸工艺及冷却速度等有关。降低浇铸温度和加大冷却速度,使整个铸件迅速凝固,得不到足够时间进行上浮或下沉,可改善比重偏析。浇铸前搅拌熔体,能使成分均匀,消除液析分层。

在制造Cu-10%Sn合金铸件时,铸件表面上会析出含Sn达20~25%的锡汗。这种在合金铸件最外层形成高溶质浓度的现象,称为反偏析。

很早以来对这种反偏析产生的原因解释为:随着凝固的进行,残液中的溶质被浓化,这种浓化了的残液,在凝固壳收缩及残液中析出气体造成的压力作用下,通过已形成凝固壳的树枝状晶的干和枝的间隙被向外挤压而造成。

大野笃美对产生反偏析的原因作了具体的阐述,认为表层的溶质浓化带是由于在型壁

上的晶体成长过程中，浓化溶质被捕集在晶体的根部所造成。在型壁上生成的晶体是以根部有缩颈的形状成长的，如图 1-20 所示。在这些晶体发展到与相邻晶体接触后，便将溶质浓化液封闭于根部，在晶体继续成长的同时，低熔点、高浓度的溶质浓化液，便被挤至表层，最后在表层结晶。

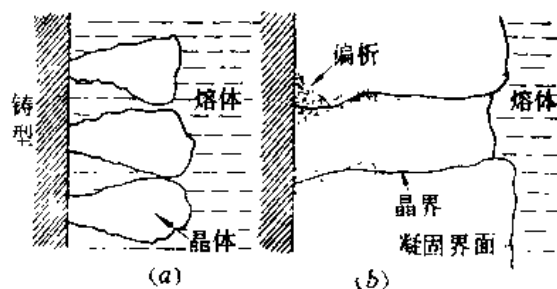


图 1-20 铸锭表面层的偏析

也认为，Cu-Sn合金中的锡汗是由于在凝固后期铸件收缩应力及内部气体析出等作用，将这些聚集在表层附近，缩颈晶体根部的Sn浓化液推出表面而造成。并认为可以用造成细微等轴晶的方法来防止这种偏析，例如：采用冷却能力很大的水冷模时，不易产生这种表层反偏析，因为在这种情况下，大量核心在型壁上紧靠着成核，因而使型壁面上形成的浓化液集结区域变得很小的缘故。

三、缩孔与疏松

缩孔可分为集中缩孔及分散缩孔两种。集中缩孔多产生在最后凝固的铸锭头部；而分布在晶界和枝晶界的分散性的小缩孔，一般称为分散缩孔或疏松。

集中缩孔的形成，是金属液在顺序凝固的情况下，由液体变为固体时，其体积发生收缩，在最后凝固的地方所产生的收缩，没能得到补缩，从而形成集中缩孔。分散缩孔的成因则是由于结晶温度范围大的合金凝固时，其树枝状晶很发达，枝杈很多，而且枝杈之间的搭桥现象也比较严重。被枝杈围困和孤立起来的液体在凝固收缩时，外部液体无法进行补充，于是在枝晶间就产生许多分散的空洞，即为疏松。

缩孔性质与合金成分之间的关系，如图 1-16 及图 1-21 所示。从图可见：流动性好的合金，容易形成集中缩孔；流动性差，则有利于形成分散缩孔。合金的结晶温度间隔越大，流动性越低，则疏松倾向也越大，例如锡磷青铜。

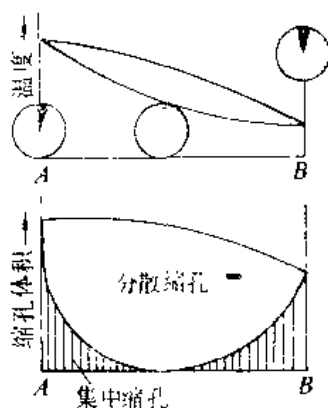


图 1-21 缩孔性质与固溶体成分的关系

熔铸工艺及铸锭尺寸对缩孔的形成也有影响。凡提高锭坯断面温度梯度，缩小凝固过渡区（如采用水冷模铸锭），减小锭坯直径，均有利于集中缩孔的形成；反之，一切能减小温度梯度和扩大凝固过渡区的因素，如大直径的锭坯，则有利于分散缩孔的形成。

防止铸锭产生缩孔和疏松的基本原则，是在自下而上进行顺序凝固的条件下，适当提高浇铸温度并及时补缩。此外，如图 1-22 所示，采用在铸锭底部安放冷铁，在铸锭顶部冒口上安装保温帽的方法，可延缓冒口部分的凝固。再有，是采取快速冷却等途径使晶粒细化，减少晶粒间的空隙，或采用压力铸造，可有效减少疏松，提高铸件致

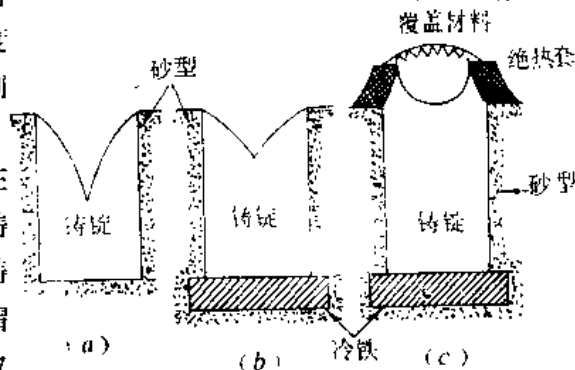


图 1-22 铸锭的明缩孔

(a) 不放冷铁，(b) 放冷铁，(c) 放置冷铁与保温套

密度, 提高机械性能。

四、热裂倾向

铸件在凝固过程中产生的裂纹称为热裂, 在凝固后的冷却过程中和室温下产生的裂纹称为冷裂。前者多沿晶界开裂, 裂纹曲折不规则, 裂纹表面常带氧化色或有低熔点填充物。冷裂常为穿晶断裂, 断口较规则, 且多呈直线状, 有时略带微氧化色。有些裂纹既是热裂又是冷裂, 即先是热裂, 铸锭凝固后应力集中到裂口处, 又发展为冷裂。

热裂的形成据认为是: 当合金熔液冷至液相线以下, 晶体数量增多到互相搭成骨架时, 铸件即开始收缩, 铸件开始收缩的温度曲线, 称为线收缩开始温度线, 热裂是在线收缩开始温度至固相线的有效结晶温度内产生的。即在铸锭尚未完全凝固, 晶界和枝晶间尚有少量低熔点液相时, 合金的强度极低, 此时如果收缩受到阻碍, 铸件内部产生的应力超过金属在该温度下的强度, 即产生热裂。也有人认为: 热裂是由于晶间液膜被内应力拉裂, 形成晶间裂缝所致。

铸锭的热裂倾向与合金化学成分及其在相图上的位置密切相关, 如图 1-23、1-24 所示, 从线收缩开始线至不平衡固相线间的有效结晶区间愈大, 其凝固过程的收缩量也愈

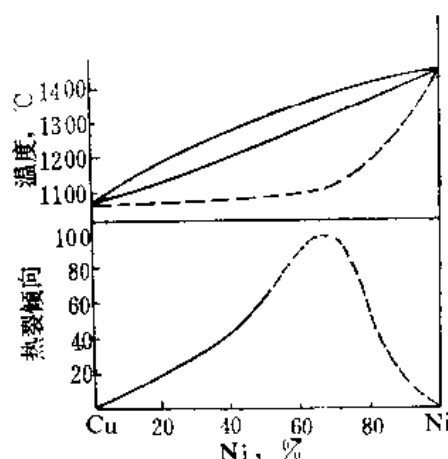


图 1-23 Cu-Ni系合金的热裂倾向与成分之间的关系

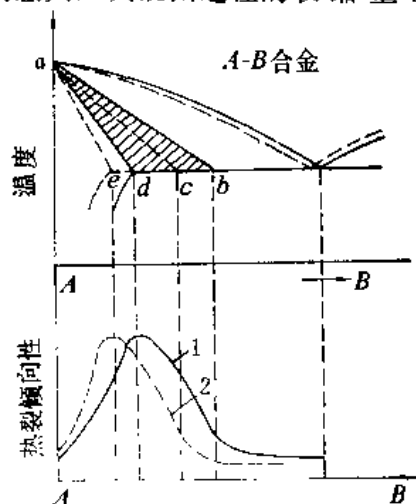


图 1-24 有效结晶温度区间与热裂倾向关系示意图
a-b在平衡条件下线收缩开始温度; a-c在铸造条件下线收缩开始温度; a-d平衡条件下固相线; a-e铸造条件下固相线; 1、2—平衡条件下和铸造条件下热裂倾向性曲线

大, 铸件内产生的应力也最大, 故最容易出现热裂, 如图 1-24 中极限溶解度 e 点附近的合金。在 b 点右边的合金基本上不发生热裂。

从铸锭化学成分与热裂之间的关系来看:

(1) 凡是扩大有效结晶温度区间的元素, 都促使热裂形成; 反之, 凡减小合金在有效结晶温度区间绝对收缩量的元素, 都降低形成热裂的倾向。为此, 在不影响铸件使用性能的前提下, 适当调整合金的化学成分, 缩小凝固温度范围, 减少凝固期间的收缩量, 均可减少热裂。

(2) 提高合金在凝固温度范围内的强度, 可以减少热裂倾向。进行微合金化和变质处理, 细化晶粒, 可使热裂倾向降低。

(3) 此外, 认为微量的低熔点共晶会增大合金的热裂倾向, 因为低熔点共晶很少时, 它们在晶体周围形成很薄的液膜, 使晶体骨架在冷缩应力作用下开裂; 而当合金中的共晶

较多时，热裂倾向反而减小，这是因为裂纹形成后，低熔点共晶液可流入裂纹填充，使骨架重新“愈合”。

第四节 金属材料的变形性能

一、晶体结构的影响

前面已讨论过，金属晶体的塑性变形是通过位错的运动来实现的。这种由大量位错移动而导致晶体的一部分相对于另一部分沿着某一特定晶面和晶向作相对移动，就是晶体塑性变形的机制。晶体经滑移以后，在单晶体表面上会留下变形的痕迹，用显微镜甚至肉眼都能观察到。

如果把一个单晶圆柱体试样的表面抛光，再加以拉伸，那么在它的表面将出现一系列平行的椭圆形的变形痕迹——台阶，如图 1-25 所示。

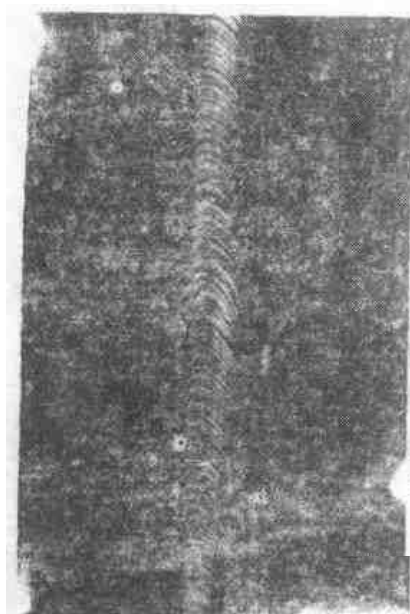


图 1-25 滑移台阶

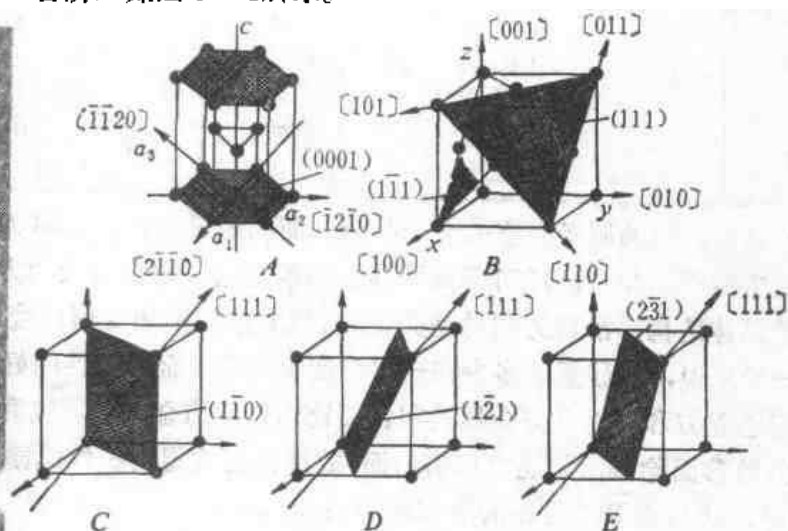


图 1-26 密排六方晶格结构的标准滑移系 (A)，面心立方晶格结构的标准滑移系 (B) 和体心立方晶格结构的标准滑移系 (C~E)

从观察中发现，滑移变形总是不均匀的，它常集中在一部分晶面上，而处于各滑移带之间的晶体就没有产生滑移。这说明位错只沿着某一定的晶面和晶向移动，这些晶面和晶向分别称为“滑移面”和“滑移方向”。一个滑移面和在这个滑移面上的一个滑移方向，组成一个滑移系（即滑移时可能采取的一种空间位向）。在密排六方结构中（图 1-26A），底面（0001）是原子密排面，是锌、镉、镁这样的密排六方金属最常见的滑移面。底面上三个密排滑移方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。面心立方晶格的金属主要在原子密排面的八面体 {111} 晶面上的 $\langle 110 \rangle$ 密排方向滑移，每个 {111} 平面有三个 $\langle 110 \rangle$ 方向（图 1-26B）。而每个晶胞有四种不同取向的 {111} 平面，所以总共有十二个滑移系可能参与变形。

体心立方晶格金属，一般说来它们都在原子密排的 $\langle 111 \rangle$ 方向滑移，然而，对滑移面的选择变化较大。对铁的研究表明，当 {110} 面是公共滑移面时，{112} 和 {123} 面也可以滑移，这三种类型的晶面在它们的轴线 $\langle 111 \rangle$ 方向相交。图 1-26C~E 表明具有共同的 $\langle 111 \rangle$ 滑移方向的三个滑移系的滑移面。

金属的晶体结构不同，其滑移面和滑移方向也不同。表 1-4 列出了几种常见金属的滑移面和滑移方向。由表可见，滑移面一般都是原子密度最大的晶面，或者至少是原子密度

表 1-4 几种常见金属的滑移面和滑移方向

点阵类型	金 属	温度(°C)	滑 移 面	滑 移 方 向
面心立方	Al, Cu, Ag, Au, Ni, Pb, γ -Fe	20	{111}	$\langle 110 \rangle$
	Al	>450	{100}	$\langle 110 \rangle$
体心立方	α -Fe	20	{110}, {112}, {123}	$\langle 111 \rangle$
	W		{112}	$\langle 111 \rangle$
	Mo		{110}, {112}	$\langle 111 \rangle$
	Nb, Ta		{110}	$\langle 111 \rangle$
	α -Fe + 4S		{110}	$\langle 111 \rangle$
	β 黄铜		{110}	$\langle 111 \rangle$
密排六方	Zn, Cd, Mg, Co	20	{0001}	$\langle 1120 \rangle$
	Mg	>225	{1011}	$\langle 1120 \rangle$
	Mg + 少量Li	20	{0001}, {1010}	$\langle 1120 \rangle$
	α -Ti	20	{0001}, {1010}	$\langle 1120 \rangle$
	α -Ti	高温	{1011}	$\langle 1120 \rangle$
	Be	20	{0001}, {1010}	$\langle 1120 \rangle$

次大的晶面。因为原子密度最大的晶面其面间距最大，点阵阻力最小，因而，容易沿着这些面发生滑移。此外，还可看到滑移方向都是原子密度最大的方向。表1-4还表明，对于一定的晶体结构，滑移方向总是固定的，但滑移面则随变形温度和成分的不同而有所改变。

一般来说，滑移系的多少在一定程度上决定了金属塑性的好坏(即变形能力的大小)，例如面心立方和体心立方金属的塑性要比密排六方金属好。镁和钛虽同属密排六方，但由于钛的滑移面除底面外还有{1010}面，故纯钛在室温的塑性比镁好得多。镁的高温塑性比室温好，这与高温出现新的滑移面有关。

此外，还需指出：滑移系少的金属，其各向异性更明显。

二、相组成的影响

纯金属及单相固溶体合金塑性好，其变形性能优良；两相合金的变形能力要比单相固溶体差，因为共存的两相其塑性、硬度、变形硬化率不同。此外，两相合金的塑性与少量第二相的大小、形状、分布均匀情况密切相关，第二相颗粒细小，呈圆形，均匀分布于基体上，则可获得较好的塑性。通常两相合金变形，往往要加热到单相区进行，但温度不能太高，以避免高温相晶粒迅速长大。

三、晶粒大小的影响

一般情况下，金属材料的晶粒越细，其室温强度(包括屈服强度、抗张强度、疲劳强度等)较大，冲击韧性和延性也较好。

细晶粒金属延性较好的原因，是由于在相同外力作用下，晶粒内部和晶界附近的应变相差较小，变形较均匀，相对来说因应力集中而引起开裂的机会也较少，这就有可能在断裂之前承受较大的变形量，所以能得到较大的伸长率或面积缩减率。所以，在室温使用的结构材料，通常希望获得细小而均匀的晶粒，因为它具有较好的综合机械性能。但是，应当指出：并不是在所有情况下都是晶粒越细越好。例如供深冲用的黄铜带材，晶粒太粗(直径大于0.075mm)，不但强度低，而且深冲后的工件表面很粗糙(因晶界与晶内变形很不均匀)，常呈桔皮状而报废；但晶粒过细(直径小于0.015mm)，加工硬化率太大，也容

易引起破裂。所以供深冲用的黄铜带材的晶粒直径通常为0.025~0.055mm。

表1-5为晶粒大小与强度及塑性的关系。

表 1-5 晶粒大小对铜的机械性能的影响

晶 粒 大 小 (mm)	$\sigma_{0.2}$ (MN/m ²)	σ_b (MN/m ²)	ψ (%)
0.03	104	284	77
0.15	93	234	62

四、温度的影响

金属在塑性变形时可以出现两个作用相反的过程：一方面塑性变形使位错密度增加，而且运动中的位错经过交互作用之后会产生各种障碍，阻止位错继续移动，这是一个强化过程；另一方面依靠原子的热运动（即热激活过程）可帮助位错越过某些短程障碍，温度较高时甚至还会发生回复和再结晶，这是一个软化过程。在高于再结晶温度下对金属进行塑性变形，即在热加工过程中，金属会连续发生再结晶，故不发生强化作用，因此塑性变形量几乎是不受限制的，可以连续进行热加工，将巨大的金属锭变形至很小的尺寸。

在高温下，金属还具有更多的滑移系统，例如密排六方的金属镁，室温时只沿(0001)底面发生滑移，但在225°C以上还可以看到在{10 $\bar{1}$ 1}面上的滑移。面心立方的金属铝，室温时的滑移面为{111}，在高温变形时，还能增加新的{100}滑移面。

热加工可消除铸锭中某些缺陷，使其有害作用减小，例如：气孔可以闭合并焊接，宏观偏析也可减少。此外，高温下金属的屈服强度很低，延性很高，对塑性变形有利，所以，金属压延厂为使金属进行大的变形，均采用热加工，而当为了获得高的表面质量及精确的尺寸时，才采用冷变形。

此外，杂质、铸造质量（如粗大的柱状晶、疏松、夹渣等）均对金属及合金的变形性能产生影响。当合金中杂质元素形成低熔点共晶时，热变形过程中分布于晶间的低熔点共晶会熔化，使合金锭沿晶界开裂，造成“热脆”，而当杂质元素形成高熔点硬脆相，特别是当硬脆相沿晶界分布时，使合金锭冷变形过程容易开裂，造成“冷脆”。所以，严格控制有害杂质含量与铸锭质量，对改善有色金属及其合金的变形性能很有帮助。

第五节 金属材料的腐蚀与防护

金属材料在具有腐蚀性的环境中所受到的腐蚀是一个严重问题。金属腐蚀主要存在三种型式：（1）化学腐蚀；（2）电化学腐蚀；（3）气体腐蚀。每年都要花费数十亿元来挽救腐蚀造成的损失，因此，了解材料的腐蚀规律，研究提高它们的耐蚀性是很重要的。

一、化学腐蚀 (chemical corrosion)

化学腐蚀是指材料溶解于腐蚀性液体介质中，材料在液体中继续溶解直到材料耗尽或是液体饱和。通常材料首先被侵蚀的是高能区，例如晶界。如果这些区域持续地被优先侵蚀，最终就会产生裂纹。此外，合金中某些特殊元素可能有选择地被从固体中溶解或浸析出来，如黄铜在高温水溶液中，锌离子被溶解，而铜离子则附着于黄铜上，使黄铜表面成为多孔的材料。

当灰口铸铁中的铁有选择地溶于水或土壤中时，会使埋在地下的灰口铸铁天然气管道产生渗漏或破裂，进而导致爆炸。

二、电化学腐蚀 (electrochemical corrosion)

两块金属互相接触并置于一种导电液体介质中时, 就会形成电化学原电池, 使电化学腐蚀得以进行。

电化学原电池有四个组成部分 (见图1-27)。

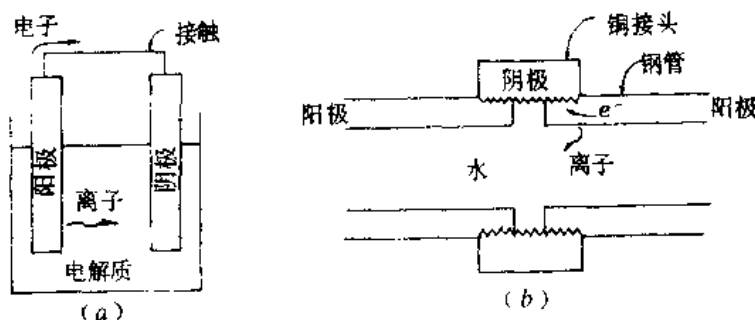
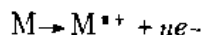


图 1-27 电化学原电池的组成部分

(a) 一种可能的电镀装置; (b) 在钢制水管和铜接头之间形成的腐蚀原电池

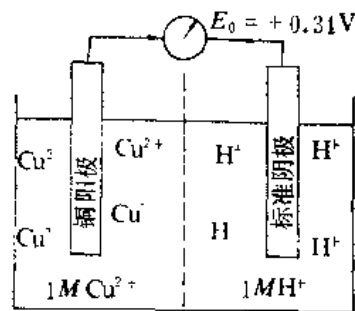
1. 阳极: 向电路给出电子并受到腐蚀。
2. 阴极: 通过化学反应或阴极反应从电路中接收电子。与电子相结合的离子在阴极生成一种副产品。
3. 物理接触: 阳极和阴极必须在电路上互相接通, 一般是通过物理接触, 以便使电子从阳极流向阴极。
4. 电解质: 液体电解质必须与阳极和阴极都能接触。电解质是导电的, 因此可以完成电路的联通。电解质提供一种手段, 通过它金属离子离开阳极表面, 并使离子向阴极运动以便接受电子。

在一块金属的阳极上, 发生氧化反应, 通过这种反应使金属的原子离子化。金属离子进入电解质溶液中, 而电子则通过联接电路离开阳极。



金属离子离开阳极而使阳极受到腐蚀。

为了测定一种金属给出电子的倾向性, 可使用半原电池 (图1-28) 测量金属与标准电极之间的电位差。把需要测试的金属电极置于同类离子浓度为 $1M$ 的溶液中, 把参考标准电极也置于同类浓度为 $1M$ 的溶液中。这两种电解质处于电接触状态, 但又不允许它们互相混合。电极各自建立自己的电极电位。通过测量开路时两电极之间的电压, 即可以获得电位差。把氢电极作为标准参考电极, 并将其电位选为零。如果金属给出电子的倾向性大于氢, 则此金属的电位为负——与氢电极相比较, 金属呈阳性。



可以允许电荷传递而
不允许电解质混合的隔板

图 1-28 在标准条件下用于测量铜电极电位的半原电池。铜的电极电位是在开路状态下铜与标准氢电极之间的电位差。因为 E_0 大于零, 所以与氢电极相比呈阳性

某些金属的电动势示于表1-6, 表示在标准条件下, 即电解质为 $25^\circ C$ 、 $1-M$ 离子浓度的溶液时, 每种金属的电极电位 E_0 与氢电极的比较。当两种金属组成原电池时, 电极电位低的金属为阳极, 受到腐蚀; 电极电位高的金属为阴极, 不受腐蚀。

表 1-6 某些元素的电动势(emf)序列

金	属	电极电位 (V)
阳极性	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$	-3.05
	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2.37
	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1.66
	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2e^-$	-1.63
	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	-1.03
	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0.76
	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e^-$	-0.74
	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0.44
	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0.25
	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0.14
	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0.13
	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$	0.00
	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+0.34
	$4(\text{OH})^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	+0.40
	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$	+0.80
	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{4+} + 4e^-$	+1.20
	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	+1.23
阴极性	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3e^-$	+1.5

金属电化学腐蚀问题是严重的,但不是没有希望解决。同腐蚀作斗争的技术有很多,其中包括结构设计、涂层、缓蚀剂、阴极保护、钝化和选材等。

1. 设计 正确地设计金属结构,可以减缓甚至避免腐蚀。某些必须考虑的因素如下:

(1) 防止形成电化学原电池。例如,钢管经常与黄铜紧固件连接而产生电化学原电池,并使钢被腐蚀。若中间介入一塑料配件使钢与黄铜电绝缘,就可以把这种腐蚀减至最小程度。

(2) 使阳极的面积远大于阴极的面积。例如,可以使用铜铆钉来紧固钢板。由于铜铆钉的面积很小,只能产生有限的阴极反应。铜只能接受为数不多的电子,因而钢的阳极反应进行得非常缓慢。反之,如果使用钢铆钉来连接铜板,小面积的钢阳极给出大量电子,这些电子被大面积的铜阴极所接受,此时钢铆钉将以很快的速度被腐蚀。

2. 涂层 涂层用来隔绝阳极区域与阴极区域。有临时性涂层,例如涂油或涂脂,可以提供某些防护,但易被破坏。有机涂层如涂漆、陶瓷涂层如珐琅或玻璃,可以提供较好的防护。然而,如果涂层被破坏,一个小的阳极区域暴露出来,就会遭到快速的局部腐蚀。金属涂层包括钢板镀锡和镀锌等。

3. 缓蚀剂 某些化学物质加入到电解质溶液中以后,会优先移向阳极或阴极表面,并产生浓度极化或阻抗性极化(图1-29),起到缓蚀作用。铬酸盐在汽车散热器中就能起这种作用。

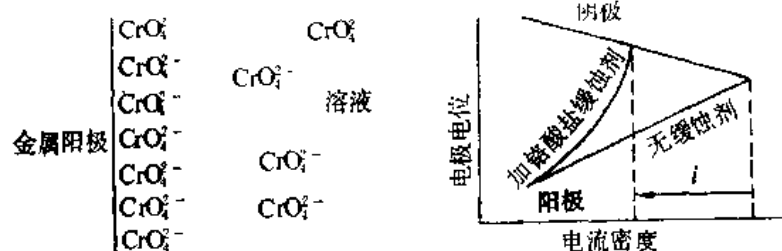


图 1-29 缓蚀剂可能集中在阳极,引起强烈的浓度极化,从而大幅度地降低阳极的腐蚀速率

4. 阴极保护 通过供给金属电子以强迫金属成为阴极的方法防止腐蚀 (图1-30)。

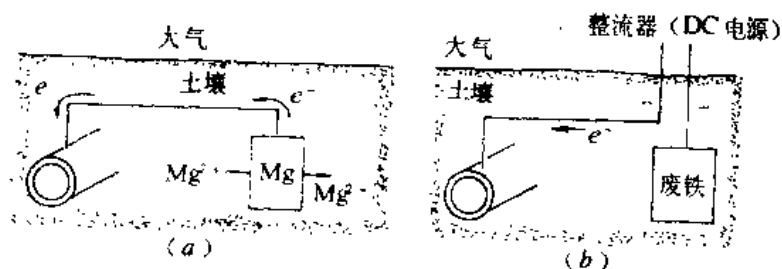


图 1-30 钢管埋入地下后的阴极保护

(a) 损耗镁阳极可以确保管路为阴极；(b) 在废铁制成的附加阳极与管路之间施加外加电压，可以确保管路为阴极

使用一个专供损耗的阳极或是施加一个外部电压，可以产生阴极保护。

把损耗阳极与应该保护的材 料联在一起，组成一个电 化学电路。损耗阳极被腐 蚀，向金属输送电子，从而防止在金属上产生阳极反应。典型的损耗阳极是锌或镁，耗尽之后可再重新换置。应用的实例包括对埋入地下的管道、船舰、近海钻井平台及水暖器等的防腐措施。

将直流电源联接于一个附加阳极和要保护的金属之间，就可以获取外加电压。实际上，是使用一个电池，其联接方法是使电子流向金属，使金属成为阴极，附加阳极（例如一块废铁），就会被腐蚀。

5. 钝化 接近电化序列阳极性一端的许多金属都是活泼的，在大多数电解质原电池中起着阳极的作用。然而，如果使阳极性的金属表面形成钝化膜，则电位升高，阳极过程受到阻滞，金属的耐蚀性提高。有些金属如钛、铬、铝等在空气或氧化性气氛中能自发地形成钝化膜；有些金属如铁、镁等，则要在一定的条件下才能形成钝化膜。

6. 材料的热处理 通过适当的热处理，可以防止腐蚀或把腐蚀减至最低的程度。例如铸件中的偏析会导致形成细小的局部电化微电池，从而加速腐蚀。通过均匀化处理可改善它的耐蚀性能。当通过弯曲使金属变形时，金属中残余应力的差别会导致产生局部应力原电池。通过消除应力退火，可把这种现象减至最低程度。

三、气体腐蚀

所有金属材料都可能与氧和其他气体产生反应，这些反应象腐蚀一样，会改变材料的成分、性能和完整性。

金属可与氧反应，在表面生成氧化物。发生氧化的难易程度是由氧化物生成自由能决定。镁和铝的氧化有巨大的驱动力，但镍或铜几乎没有氧化的倾向。温度升高时，氧化物较易形成。

氧化膜的类型决定氧化过程发生的速率以及氧化物是否会使金属钝化。由于氧化物与金属的相对体积不同，氧化物的行为共分三类。

如果氧化物的体积比金属的体积小，则氧化膜为多孔状，典型的金属如镁，氧化膜没有保护作用。

如果氧化物的体积与金属的体积接近相等，于是形成一种附着力强的、无孔的、具有保护性能的氧化膜，典型者为铝和铬。

如果氧化物的体积比金属的体积大，最初，氧化物形成一层具有保护作用的膜，然而，随着膜的厚度的增长，在氧化物中产生很高的应力，氧化物有可能从表面上呈片状剥落，

裸露出来的新鲜金属则继续氧化。铁是具有这种无附着力氧化层的典型。

由于不同的金属具有不同的氧化倾向性，当存在一种以上金属时，氧化物生成自由能负值最大的金属首先氧化。利用这个原理，可以设计出抗氧化合金。例如在钢中加入铬时，铬首先被氧化，产生铬氧化膜，使膜下的金属受到保护。

总的来说，在常用的有色金属材料中，钛合金抗腐蚀性能最好，铜合金次之，镁合金最差。铝合金晶间腐蚀问题最突出。某些铝合金（如超硬铝）及铜合金（如黄铜）应力腐蚀倾向较大。

参考文献

- (1) 中南矿冶学院合金教研室编，有色金属合金材料（上册），1976。
- (2) 唐纳德·R·阿斯科兰著，刘海宽等译，材料科学与工程，宇航出版社，1989。
- (3) R.E.斯莫尔曼著，张人信译，现代物理冶金学，冶金工业出版社，1980。
- (4) 刘云旭主编，金属热处理原理，机械工业出版社，1981。
- (5) 曹明盛主编，物理冶金基础，冶金工业出版社，1985。
- (6) 有色金属及其热处理编写组编著，有色金属及其热处理，国防工业出版社，1981。
- (7) 徐祖耀编著，马氏体相变与马氏体，科学出版社，1980。
- (8) 大野笃美著，朱宪华译，金属凝固学，广西人民出版社，1982。
- (9) 李庆春编著，铸件形成理论基础，机械工业出版社，1982。
- (10) R.W.K.赫奈康著，张猛等译，金属塑性变形，重庆大学出版社，1989。

电性的降低要小得多,所以,冷加工是强化导电材料比较满意的方法。有些铜导线(如架空导线)常通过冷加工来提高其强度和硬度。近年亦有采用 Al_2O_3 弥散强化的方法来提高其强度,又不使其导电率明显下降。纯铜的机械性能及导电率随变形程度的变化如图2-4所示。

2. 纯铜的耐蚀性 铜的标准电极电位为 $+0.345V$,比氢高,在水溶液中不能置换氢,因此,铜在许多介质中化学稳定性都很好。

铜在大气中耐蚀性良好,暴露在大气中的铜,能在表面生成难溶于水,并与基底金属紧密结合的碱性硫酸铜(即铜绿,其分子式为 $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$)或碱性碳酸铜($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$)薄膜,对铜有保护作用,可防止铜继续腐蚀。铜在淡水及蒸汽中抗蚀性能也很好。所以野外架设的大量导线、水管、冷凝管等,均可不另加保护。

铜在海水中的腐蚀速度不大,在自然条件下海水的流速不大时,约为 $0.05mm/a$;加入 $0.15 \sim 0.3\%$ As能显著提高铜对海水的抗蚀性。

铜在非氧化性的酸(如盐酸)、碱、多种有机酸(如醋酸、柠檬酸、脂肪酸、乳酸、草酸)中有良好的耐蚀性。但是,铜在氧化剂和氧化性的酸(如硝酸)中不耐蚀。氨、氯化铵、氟化物,汞盐的水溶液和湿润的卤素族元素等,均引起铜强烈的腐蚀。

铜在常温干燥空气中几乎不氧化,但当温度超过 $100^\circ C$ 时开始氧化,并在其表面生成黑色的 CuO 薄膜。在高温下,铜的氧化速度大为增加,并在表面上生成红色的 Cu_2O 薄膜。

3. 铜的磁性 纯铜是逆磁性物质,室温的磁化率 χ 为 -0.085×10^{-6} ,温度对磁化率的影响不大,所以,铜及铜合金常用来制造不允许受磁场干扰的磁学仪器,如罗盘、航空仪表等。铁磁性杂质(Fe、Co、Ni)在铜中呈不溶状态时,即显铁磁性。通常采用T1或T2铜来作磁性仪表的结构材料。Fe是危害最大的杂质,应严格限制在 0.01% 以下。

4. 铜的机械性能 纯铜的 σ_b 很低,软态铜的 $\sigma_b = 200 \sim 240 MPa$, $HB = 35 \sim 45 kg/mm^2$,延伸率 $\delta \approx 50\%$,断面收缩率 ψ 达 75% 。纯铜可通过冷作硬化来提高其强度和硬度。硬态铜的 $\sigma_b \geq 350 \sim 400 MPa$, $HB = 110 \sim 130 kg/mm^2$,延伸率 $\delta = 6\%$ 。纯铜的机械性能与变形量的关系如图2-5所示。

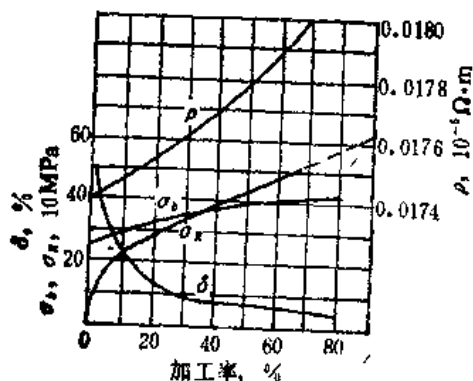


图 2-5 T2铜的机械性能和电阻系数与加工率的关系

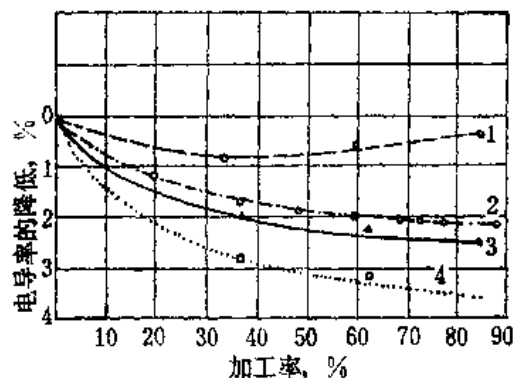


图 2-4 加工率对铜的导电率影响

1—高纯铜; 2—导电用铜;
3—无氧铜; 4—磷脱氧铜

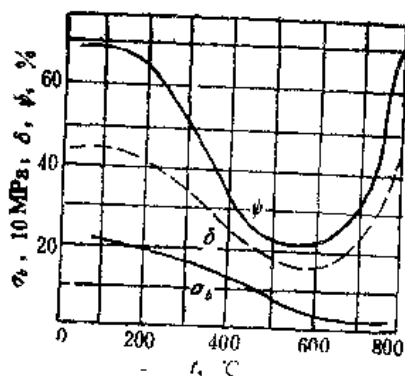


图 2-6 导电铜线的高温性能

铜为面心立方晶格，具有较多的形变滑移系，室温、高温变形能力都很好，退火状态的铜，不经中间退火可压缩85~95%而不产生裂纹。但纯铜在500~600°C呈现“中温脆性”，如图2-6所示，热压力加工常需在高于此脆性区的温度下进行。低塑性区与杂质的性质、含量、分布、固溶度变化有关。目前认为是由于低熔点金属Pb、Bi与Cu生成低熔点共晶，分布在铜的晶界造成。因在中温区它以液体状态存在于晶界，造成热脆；而在较高温度时，由于Pb、Bi在Cu中的固溶度增大，微量Pb、Bi又固溶于铜的晶粒内，不造成危害，从而使塑性又升高。

二、杂质及微量元素对铜压力加工性能的影响

纯铜中的杂质大致可以分为三类：(1) 固溶于铜的杂质及微量元素；(2) 很少固溶于铜，并与铜形成易熔共晶的杂质及微量元素；(3) 几乎不固溶于铜，并与铜形成熔点较高的脆性化合物的杂质及微量元素。杂质元素对铜塑性变形性能的影响，主要决定于铜与杂质元素的相互作用。当杂质元素固溶于铜时，一般影响不大；若杂质元素与铜形成低熔点共晶时，则会产生“热脆”。若杂质元素与铜形成脆性化合物分布于晶界时，则产生“冷脆”。

1. 固溶于铜的杂质 磷(P) 熔点44°C，700°C时磷在铜中的溶解度为1.75%，而200°C时则只溶解0.4%，温度下降磷在铜中的溶解度也下降，如图2-7所示。磷显著降低铜的导电、导热性，但对铜的机械性能特别是对焊接性能有良好的影响。磷常作为铜的脱氧剂使用，并提高铜液的流动性。过量的磷会生成Cu₃P脆性化合物，造成“冷脆”，所以过量的磷有害。

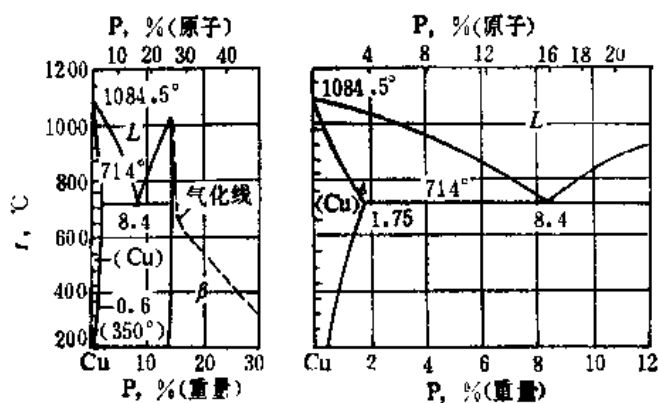


图 2-7 Cu-P相图

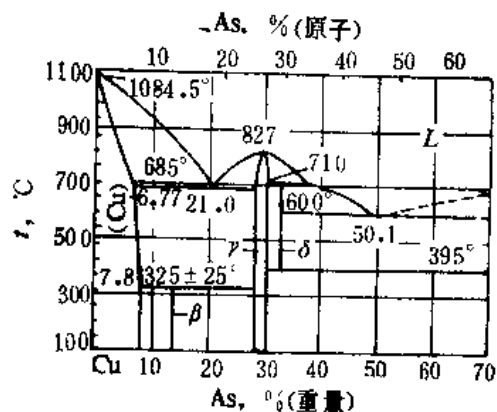


图 2-8 Cu-As相图

砷(As) 熔点613°C，砷在铜中的固溶度较大，固态铜中可溶解7.5%As。少量As对机械性能无明显影响，但显著降低铜的导电、导热性。砷可提高铜的再结晶温度，提高铜的耐热性；此外，砷显著提高铜的耐蚀性，所以，目前作冷凝管用的铜管中均加入少量的砷。砷还可改善含氧铜的加工性能。Cu-As相图如图2-8所示。

锑(Sb) 熔点630°C，共晶温度(645°C)下锑在铜中的固溶度达11%。随着温度的降

低，锑在铜中的溶解度急剧降低，并形成脆性 Cu_3Sb （如图2-9所示），分布在晶界上而

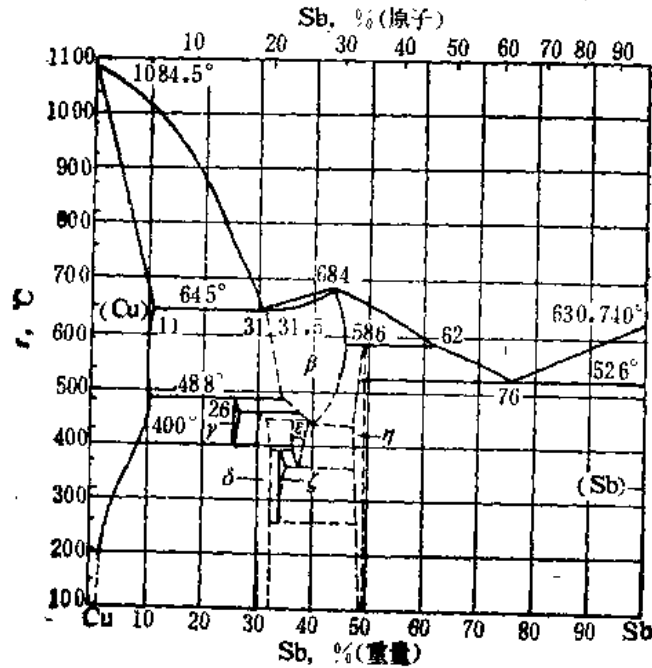


图 2-9 Cu-Sb相图

造成“冷脆”。锑同时造成铜的导电性和导热性的严重降低，导电用铜的含锑量不允许超过0.002%。

2. 很少固溶于铜，并与铜形成低熔点共晶的杂质 铅 (Pb) 熔点 327°C ，铅基本上不溶解于铜（见图2-10），微量的铅与铜形成低熔点共晶组织（ $\text{Cu} + \text{Pb}$ ），共晶温度为 326°C ，这些共晶体最后结晶，集中在晶界上（见图2-11），铅呈黑色颗粒状分布在晶界上，热加工时铅先熔化，使金属晶粒之间的结合力受到破坏，造成“热脆”。所以铅限制在0.005~0.05%。

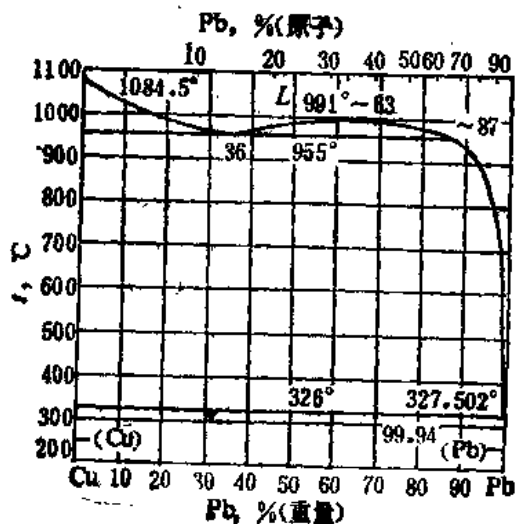


图 2-10. Cu-Pb相图

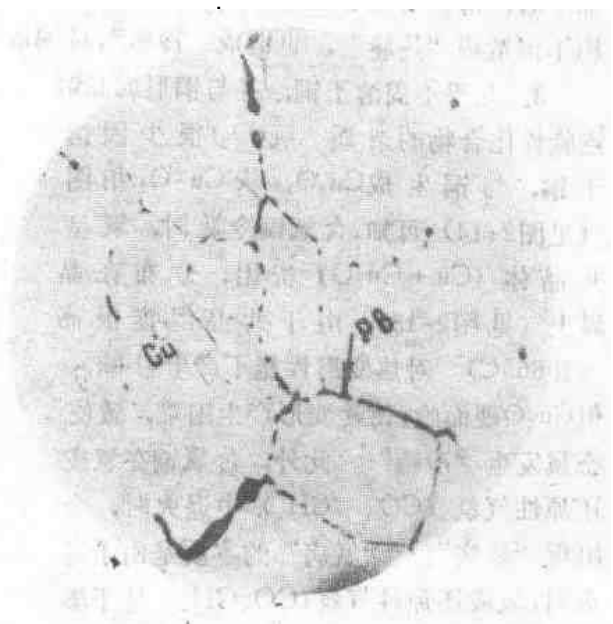


图 2-11 铅呈黑色颗粒分布在铜的晶界上， $\times 200$

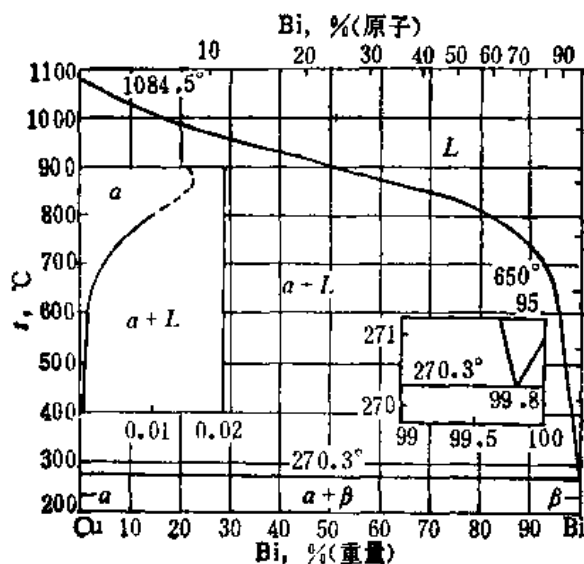


图 2-12 Cu-Bi相图

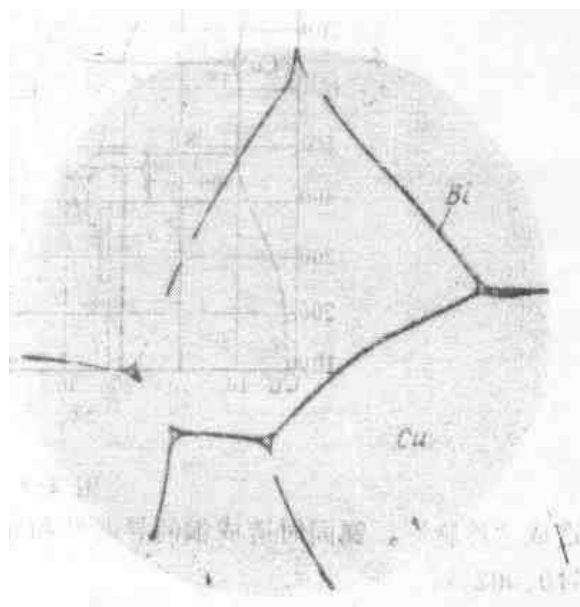


图 2-13 铋呈薄膜状分布在铜的晶界上, $\times 200$

铋 (Bi) 熔点为 271°C , Bi 与 Pb 一样, 实际上不溶于 Cu 中, 在 270°C 与 Cu 生成低熔点共晶 (Cu + Bi), 见图 2-12。Bi 在低熔点共晶中呈薄膜状分布在铜的晶界上 (图 2-13), 热加工时, 薄膜熔化而造成“热脆”。Bi 本身也是脆性相, 使铜在冷态下也会变脆, 所以 Bi 不但造成“热脆”, 也造成“冷脆”, 对铜危害严重。铜中铋的极限含量不大于 0.002% 。

3. 几乎不固溶于铜, 并与铜形成高熔点脆性化合物的杂质 氧 (O_2) 很少固溶于铜, 与铜生成 Cu_2O , 从 Cu- O_2 相图 (见图 2-14) 可知, 含氧铜冷凝时, 氧呈共晶体 (Cu + Cu_2O) 析出, 分布在晶界上 (见图 2-15)。由于共晶温度很高 (1066°C) 对热变形性能不产生影响, 但 Cu_2O 硬而脆, 使冷变形产生困难, 致使金属发生“冷脆”。此外, 含氧铜在氢或还原性气氛 (CO 、 CH_4) 中退火时, 会出现“氢病”。“氢病”的本质是由于退火时, 氢或还原性气氛 (CO 、 CH_4) 易于渗入铜中, 与一氧化铜的氧化合而形成水蒸气或 CO_2 。

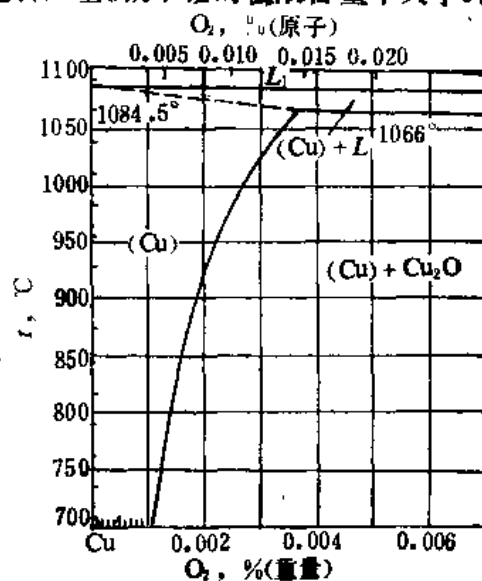


图 2-14 Cu- O_2 相图

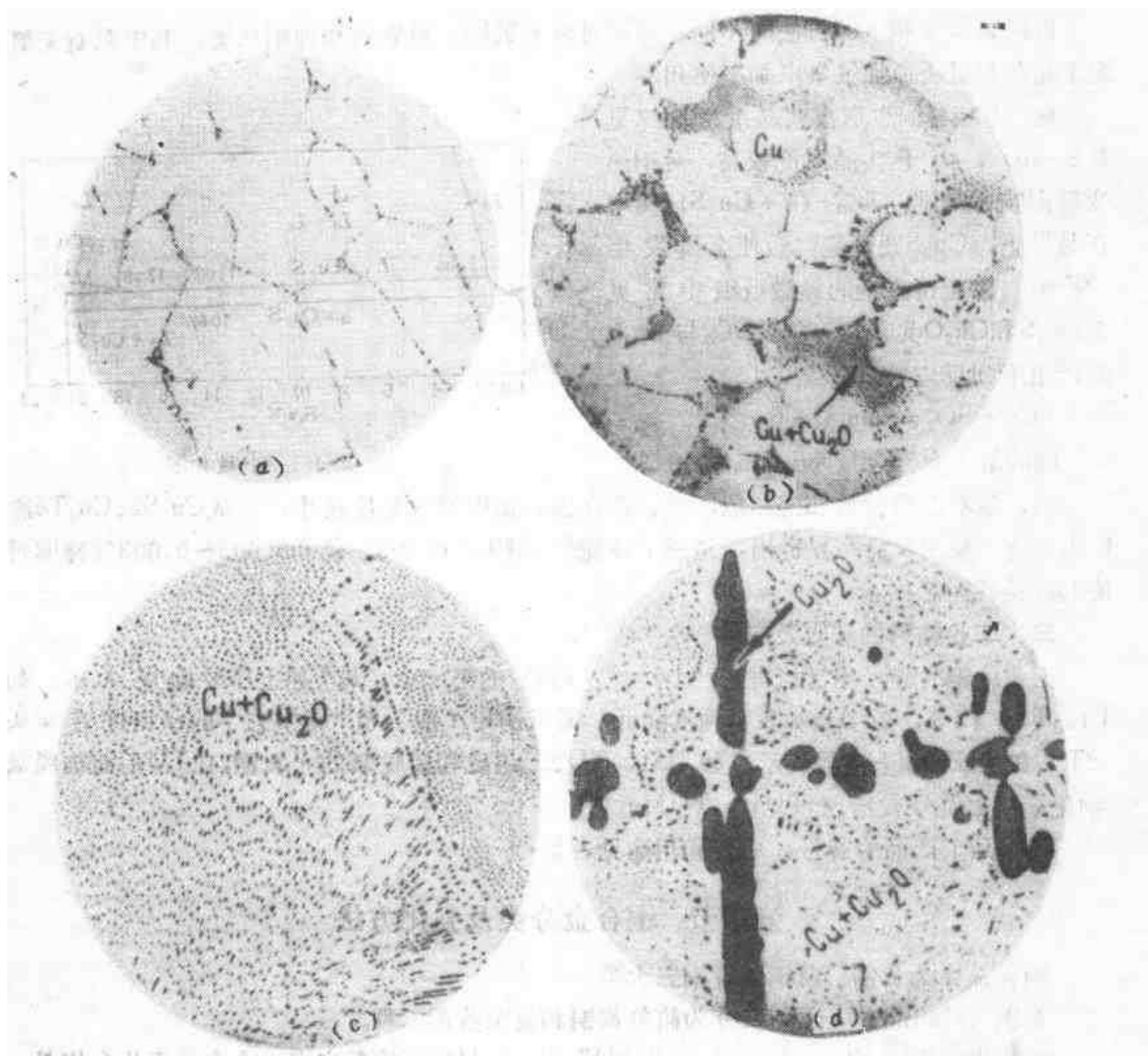
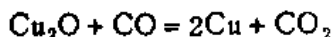
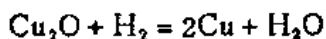


图 2-15 含氧铜的铸造组织

- (a) 含氧<0.05%, 共晶Cu+Cu₂O沿晶界分布, ×150;
 (b) 含氧0.15%, 晶粒间呈现共晶Cu+Cu₂O, ×150;
 (c) 含氧0.39%, Cu+Cu₂O共晶为黑色Cu₂O小颗粒分布在亮的Cu基底上, ×150;
 (d) 含氧0.5%, 初晶Cu₂O加共晶Cu+Cu₂O, ×150



计算表明, 100g含氧0.01%的铜在氢气中退火, 会形成14cm³的蒸汽。生成的水蒸气无法扩散, 在铜中形成很高的压力, 使铜遭到破坏。含氧量达0.005%的铜, 即出现“氢病”, 所以纯铜的含氧量受到严格的限制。

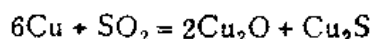
铜中氧含量不超过共晶成分 (0.39%O₂) 时, 铜的氧含量可用显微分析法求得。先在显微镜下计算出视野内共晶体 (α+Cu₂O) 所占面积的百分比 (F_{共晶}), 代入下式即可求出合金中的含氧量:

$$\text{含氧量} = \frac{0.39 \times F_{\text{共晶}}}{100} \% \text{O}_2$$

式中系数0.39为共晶体中的氧含量。

根据氧含量和生产方法的不同,纯铜可分无氧铜、脱氧铜和纯铜三类,其中只有无氧铜才能在高温还原性气氛中加工使用。

硫(S)与铜也形成共晶系相图(见图2-16),由于共晶温度较高,对铜热变形影响不明显,共晶($\alpha + \text{Cu}_2\text{S}$)集中在晶界上, Cu_2S 硬而脆,致使金属发生“冷脆”。含硫铸态铜的显微组织中常见到 Cu_2S 和 Cu_2O 共存,可能是 SO_2 与铜之间产生下列反应所致:



硫的最大允许含量为0.005~0.01%。

硒、碲对铜的影响和硫相似,硒、碲在固态铜中的溶解度极小,生成 Cu_2Se 、 Cu_2Te 脆性化合物,凝固时沿晶界析出,造成“冷脆”。铜中含0.003%硒和0.005~0.003%碲即可使其焊接性能恶化。

三、工业纯铜的牌号及应用

工业纯铜的牌号用汉语拼音“Tong”(铜)的第一个字母T加上序号数字表示,如T1、T2、T3等,数字增加表示纯度降低。无氧铜用“铜”和“无”二字的汉语拼音字头“T”和“U”加上序号表示,如TU1、TU2。用磷和锰脱氧的无氧铜,在TU后面加脱氧剂化学元素符号表示,如TUP、TUMn。

紫铜加工产品的牌号、成分和用途见表2-1。

第二节 铜合金分类及强化方法

铜合金分为黄铜、白铜、青铜三大类。

黄铜(Huang Tong)又分为简单黄铜和复杂黄铜二种。

简单黄铜为Cu-Zn二元合金,以“H”表示,H后面的数字表示合金的平均含铜量,如H70表示含铜量为70%,其余为锌。

复杂黄铜是在Cu-Zn合金中加入少量铅、锡、铝、锰等,组成三元、四元,甚至五元的合金。第三组元为铅的称铅黄铜,为铝的称铝黄铜,如HSn70-1表示含70%Cu,1%Sn,余为锌的锡黄铜(三元复杂黄铜);四元、五元合金则以第三种含量最多的元素称呼,例如:HMn57-3-1表示含57%Cu,3%Mn,1%Al,余为锌的锰黄铜(四元复杂黄铜);HA166-6-3-2表示含66%Cu,6%Al,3%Fe,2%Mn,余为锌的铝黄铜(五元复杂黄铜)。

白铜(Bai Tong)是指铜为基,镍为主要合金元素的铜合金。以B表示,例如B10表示含Ni量为10%,其余为铜;B30为30%Ni,余为铜的铜镍合金。

青铜(Qing Tong)是指除黄铜(以Zn为主要合金元素)和白铜(以Ni为主要合金元素)之外的铜合金。青铜按主添元素(如Sn、Al、Be等)分别命名为锡青铜、铝青铜、铍青铜,并以Q加上主添元素化学符号及百分含量表示,如QSn6.5-0.1表示含6.5%Sn,0.1%P,余为铜的锡磷青铜。QA15表示含5%Al,余为铜的铝青铜。QBe2为含2%

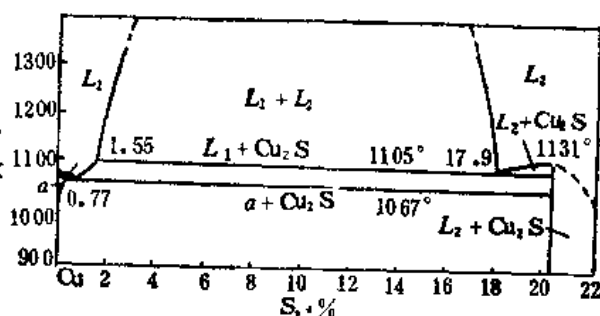


图 2-16 铜-硫相图

表 2-1 铜加工产品的牌号、成分和用途 (按 YB145—71)

组别	合金牌号	代号	主要成分, %		杂质, % (不大于)												用途举例		
			Cu 不小于	P	Mn	Bi	Sb	As	Fe	Ni	Pb	S ₀	S	P	Zn	O		C	总和
纯铜	一号铜	T1	99.95	—	—	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.001	0.005	0.02	—	0.05	导电和高纯度合金用
	二号铜	T2	99.90	—	—	0.002	0.002	0.002	0.005	0.008	0.005	0.002	0.005	—	0.005	0.06	—	0.1	导电和高纯度合金用
	三号铜	T3	99.70	—	—	0.002	0.001	0.01	0.05	0.2	0.01	0.05	0.01	—	—	0.1	—	0.3	压力加工用优质铜合金
	四号铜	T4	99.5	—	—	0.003	0.05	0.05	0.05	0.2	0.05	0.05	0.01	—	—	0.1	—	0.5	压力加工和铸造用一般铜合金
无氧铜	一号无氧铜	TU1	99.97	—	—	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.003	0.003	0.003	—	0.03	电真空器件用
	二号无氧铜	TU2	99.95	—	—	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.003	0.003	0.003	—	0.05	电真空器件用
	磷脱氧铜	TUP	99.5 0.01~0.04	—	—	0.003	0.05	0.05	0.05	0.2	0.01	0.05	0.01	—	—	0.01	—	0.49	焊接等用铜材
	锰脱氧铜	TUMn	99.6 0.1~0.3	—	—	0.002	0.002	0.002	0.05	0.005	0.007	0.002	0.005	0.003	0.007	—	0.002	0.30	电真空器件用

注: 1. 表中未列入的杂质包括在杂质总和内, 银含量包括在铜中;

2. 导电用T2, 杂质磷含量不大于0.001%, 但必须根据需方要求在合同中注明;

3. 经需方同意, T8在杂质总和中的银含量可不超过0.025%;

4. 杂质中的磷、硫、锰可不作分析, 但供方必须保证不大于界限数值;

5. 有效数后的数字按四舍五入考虑处理。

Be, 余为铜的铍青铜。

铜基合金可以利用讨论过的所有强化机制来强化。对纯铜, 通常采用细化晶粒或应变硬化方法来提高其强度, 但要进一步提高强度, 并保持较高的塑性, 只有利用其它途径。表 2-2 列出了某些铜合金的强化机制及其典型性能。与铝和镁合金相比, 铜合金具有更好的抗疲劳、抗蠕变和耐磨性能。许多铜合金也具有极好的延性、耐蚀性、导电和导热性。

表 2-2 利用不同强化机制得到的典型铜合金的性能

材 料	合 金 和 状态标号	拉伸强度 σ_b ($10^{-3} \times 7\text{MPa}$)	屈服强度 σ_r ($10^{-3} \times 7\text{MPa}$)	延伸率 (%)	强化机制
纯铜, 退火的		30300	4800	60	
工业纯铜, 退火至粗晶粒度	10100-(1)5050	32000	10000	55	
工业纯铜, 退火至细晶粒度	10100-(1)5025	34000	11000	55	晶粒度控制
工业纯铜, 冷加工的	10100-H10	57000	53000	4	应变硬化
Cu-85%Zn, 退火的	27000-OS050	47000	15000	62	
Cu-30%Ni, 加工的	71500-M20	55000	20000	45	
Cu-10%Sn, 退火的	52400-OS035	66000	28000	68	固溶
镍银, 退火的	77000-OS035	60000	27000	40	
Cu-35%Zn, 退火的	27000-H10	98000	63000	3	固 溶
Cu-30%Ni, 冷加工的	71500-H80	84000	79000	3	应变硬化
Cu-2%Be, 时效硬化的	17200-TF00	190000	175000	4	时效硬化
Cu-Al, 淬火并回火的	95500-TQ50	110000	60000	5	马氏体反应
铸造锰青铜	86500-F	71000	28000	30	共析反应

数据取自《金属手册》, 第2卷, 第9版, 美国金属学会, 1979。

第三节 黄 铜

黄铜具有良好的工艺性能、机械性能、耐蚀性能、导电和导热性, 黄铜还具有价格便宜, 色泽美丽的优点, 是有色金属中应用最广的合金材料之一。

一、普通黄铜

1. 普通黄铜的相组成及各相的特性 Cu-Zn二元系相图如图 2-17所示, 该图由五个包晶反应, 一个共析反应组成, 固态下有 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 、 η 六个相。

α 相是以铜为基的固溶体, 其晶格常数随锌含量的增加而增大(见图 2-18), 锌在铜中的溶解度与一般合金相反, 随温度降低而增加, 在456°C时固溶度达最大值(39%Zn), 之后, 锌在铜中的溶解度随温度的降低而减少。

含锌量为25%左右的 α 相区, 存在Cu₅Zn化合物的两种有序化转变, 采用X射线、电阻、差热分析等方法测定发现: 在450°C左右 α 无序固溶体转变为 α_1 有序固溶体; 在217°C左右, α_1 有序固溶体转变为 α_2 有序固溶体。

α 固溶体具有良好的塑性, 可进行冷热加工, 并有良好的焊接性能。

β 相是以电子化合物CuZn为基的固溶体(电子浓度为3/2, 体心立方晶格)。冷却过程, 在468~456°C温度范围, β 无序相转变成 β' 有序相。 β' 相塑性低, 硬而脆, 冷加工困难, 所以含有 β' 相的合金不适宜冷加工。但加热到有序化温度以上, β' (有序) \rightarrow β (无序)后, 又具有良好塑性。 β 相高温塑性好, 可进行热加工。

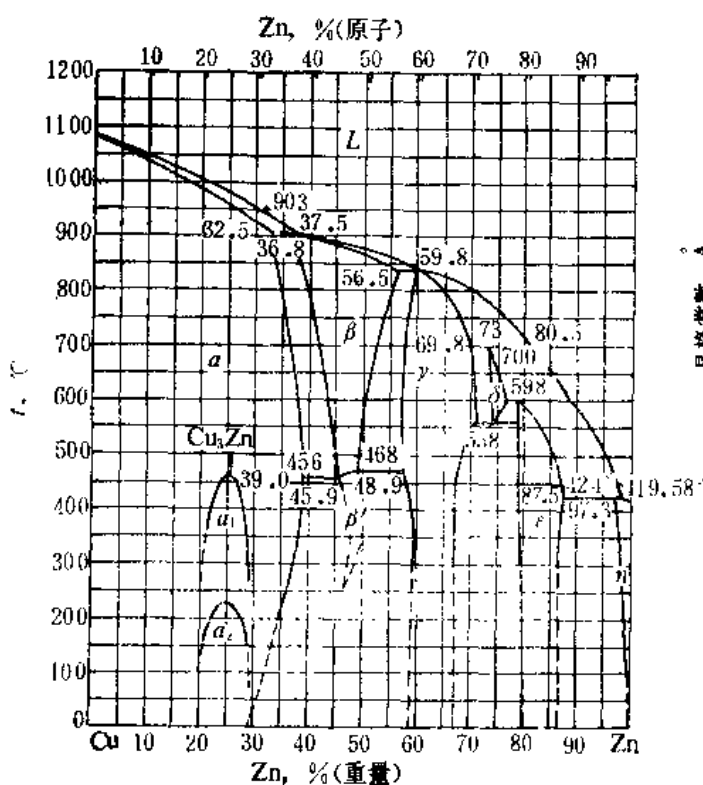


图2-17 铜-锌相图

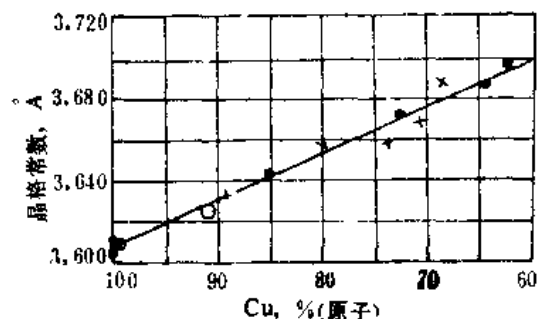


图2-18 α 黄铜的晶格常数与含锌量的关系

γ 相是以电子化合物 Cu_5Zn_8 为基的固溶体（电子浓度为 $21/13$ ，具有复杂立方晶格），硬而脆，难以压力加工，工业上不采用。所以，一般工业用黄铜的锌含量均小于46%，不含 γ 相。

Cu-Zn系中各相的结构特征如表2-3所示。

工业上应用的黄铜，按其退火组织可分为 α 黄铜和 $\alpha + \beta$ 两相黄铜。 β 黄铜只用作焊料。

含锌量少于36%的 α 黄铜，从H96至H65均属单相 α 黄铜，图2-19为单相 α 黄铜的显微组织，铸态组织（a）显示存在树枝状偏析，枝轴部分含铜较高，不易腐蚀，呈亮色，枝间部

表 2-3 铜-锌系中各个相的结构特征

锌含量 % (原子)	相的名称	电子化合物		晶格类型	晶格常数 (埃)
		分子式	价电子数 比原子数		
0~38	α	—	—	面心立方	3.608~3.693
45~49	β	CuZn	3/2	无序体心立方	2.942~2.949
56~66	γ	Cu_5Zn_8	21/13	有序体心立方	8.83~8.86
74.5~75.4	δ	Cu_2Zn	7/4	有序体心立方	3.006~3.018 (650°C时) (640°C时)
77~86	ϵ	Cu_7Zn	7/4	密集六方	2.74~2.76
98~100	η	—	—	密集六方	2.173~2.659

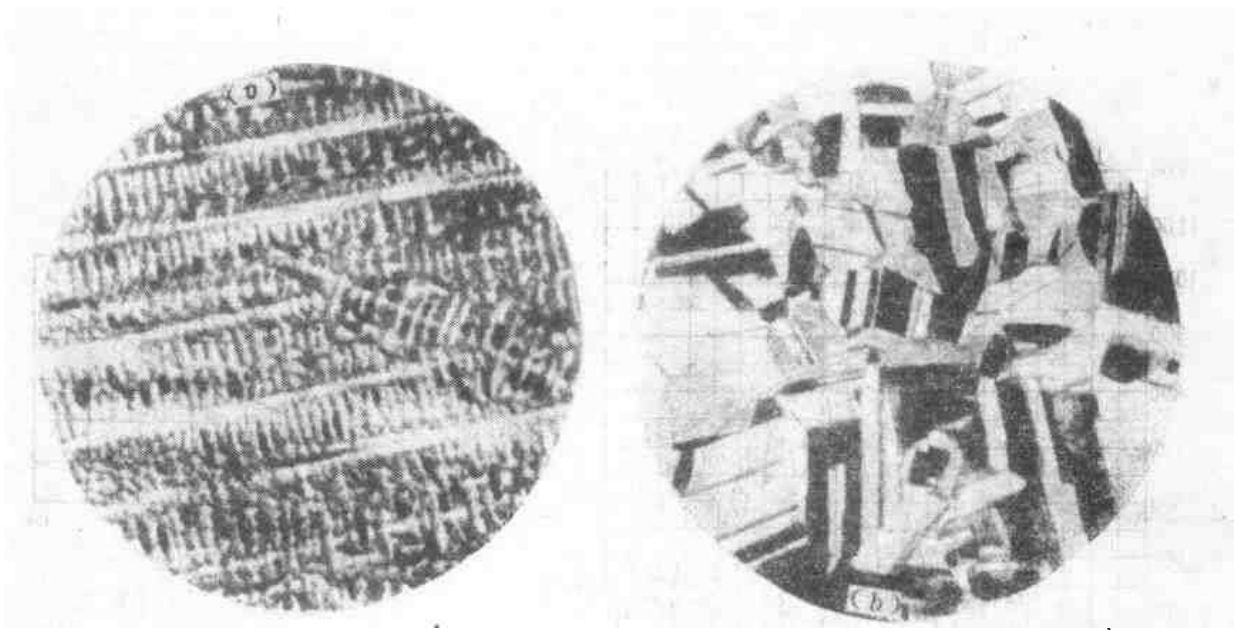


图 2-19 H70黄铜的铸态组织 (a) 及变形后退火组织 (b)

分含锌较多，易腐蚀，故呈暗色。变形及再结晶退火后，得到等轴的 α 晶粒，而且出现很多退火孪晶 (b)，这是铜合金形变后退火组织的特点。

$\alpha + \beta$ 两相黄铜含36~46% Zn，H62至H59均属于此。从图2-17可见，凝固时发生包晶反应形成 β 相，凝固完毕，合金为单相 β 组织，当冷至 $\alpha + \beta$ 两相区时， α 相自 β 相析出，残留的 β 相冷至有序转变温度时 (456°C)， β 无序相转变为 β' 有序相，室温下合金为 $\alpha + \beta'$ 两相组织。铸态 $\alpha + \beta'$ 黄铜 (图2-20 (a))， α 相呈亮色 (因含锌少，腐蚀浅)， β' 相呈黑色 (因含锌多，腐蚀深)。经变形和再结晶退火后 (图2-20 (b))， α 相具有孪晶特征， β' 相则没有。

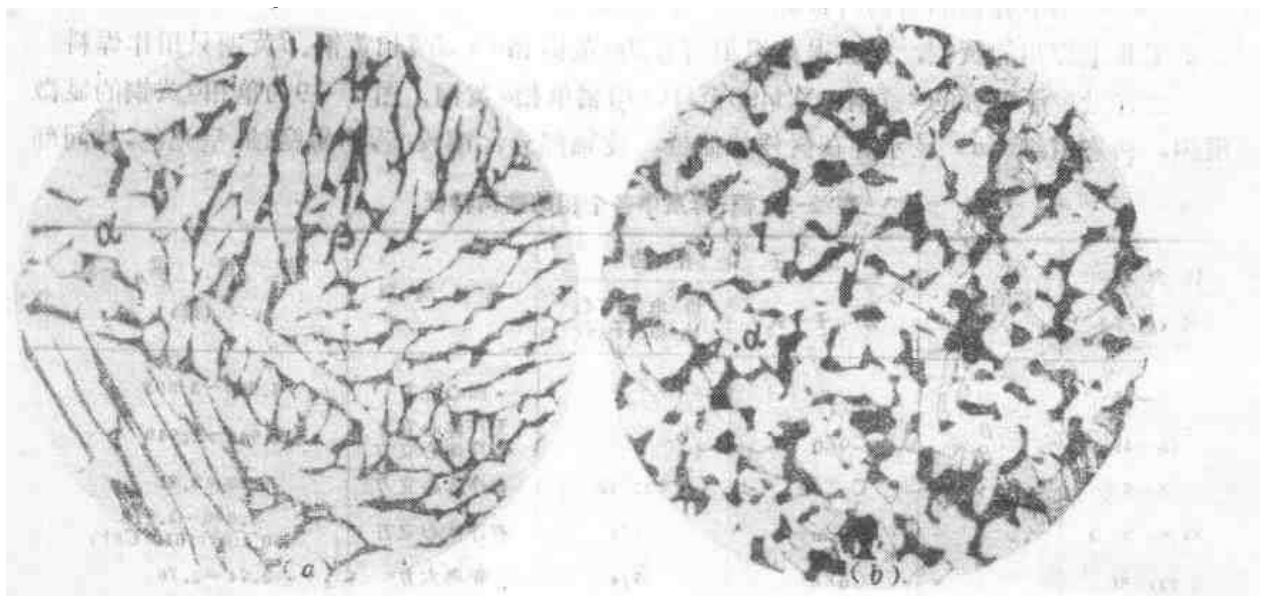


图 2-20 $\alpha + \beta$ 黄铜的组织
(a) 铸态；(b) 变形及退火后

2. 普通黄铜性能变化与锌含量的关系 锌含量对二元黄铜物理性能的影响,如图2-21所示:二元黄铜的密度随锌含量的增加而下降,而线膨胀系数则随锌含量的增加而上升。电导率、热导率在 α 区随锌含量的增加而下降,但锌含量在39%以上,合金出现 β 相时,电导率又上升,锌含量达50%时达峰值。

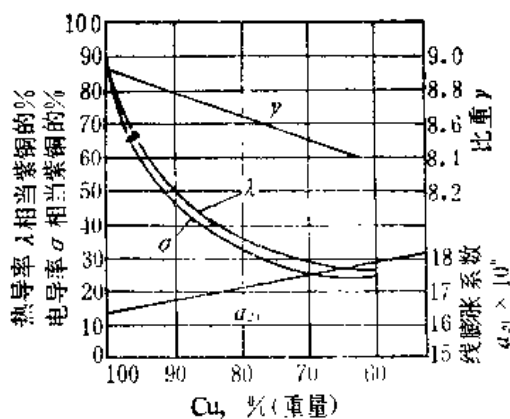


图 2-21 铜锌合金物理性质的变化

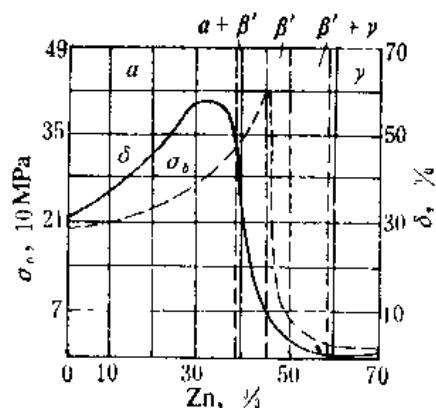


图 2-22 铸态黄铜的机械性能与含锌量及组织的关系

铸态黄铜机械性能与锌含量的关系如图2-22所示,在锌含量 $<30\%$ 时,随锌含量的增加, σ_b 和 δ 同时增大,对固溶强化的合金来说,这种情况是极少有的,锌含量在30~32%范围时, δ 达最大值。之后,随 β' 相的出现和增多,塑性急剧下降。而 σ_b 则一直增长到锌含量45%附近,当锌含量为45%时, σ_b 值最大。锌含量超过45%,由于 α 相全部消失,而为硬脆的 β' 相所取代,导致 σ_b 急剧下降。

黄铜经变形和退火后其性能随锌含量变化的规律与铸态相似(图2-23),但其强度和塑性均比铸态稍高。

由此可见: α 相随锌含量的增加其强度、塑性均增加。当锌含量为30%时,塑性最好,适于深冲压和冷拉,大量用于制造炮弹壳,所以H70黄铜有“炮弹黄铜”之称。 β 相强度更高,但室温下呈有序状态,塑性很低。 γ 相在室温下则更硬而脆。

α 黄铜具有良好的塑性,适于冷、热加工。

所有黄铜在200~600°C温度范围内均存在中温

低塑性区,这主要是微量杂质(铅、锑、铋等)的影响,它们与铜生成低熔点共晶而最后凝聚在晶界上,形成低熔点共晶薄膜,从而造成热加工过程的“热脆”。然而黄铜的塑性会随温度升高而重新显著增长,表明这些杂质在高温时的溶解度明显增加。脆性区温度范围与锌含量有关,具体温度要看含锌量而言,如H90、H80、HPb59-1等的低塑性区如图

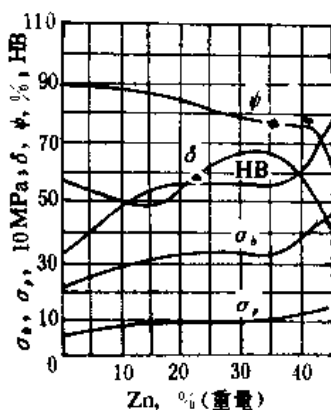


图 2-23 变形退火状态Cu-Zn合金的机械性能与含锌量的关系(变形40%, 550°C退火2h)

2-24所示。

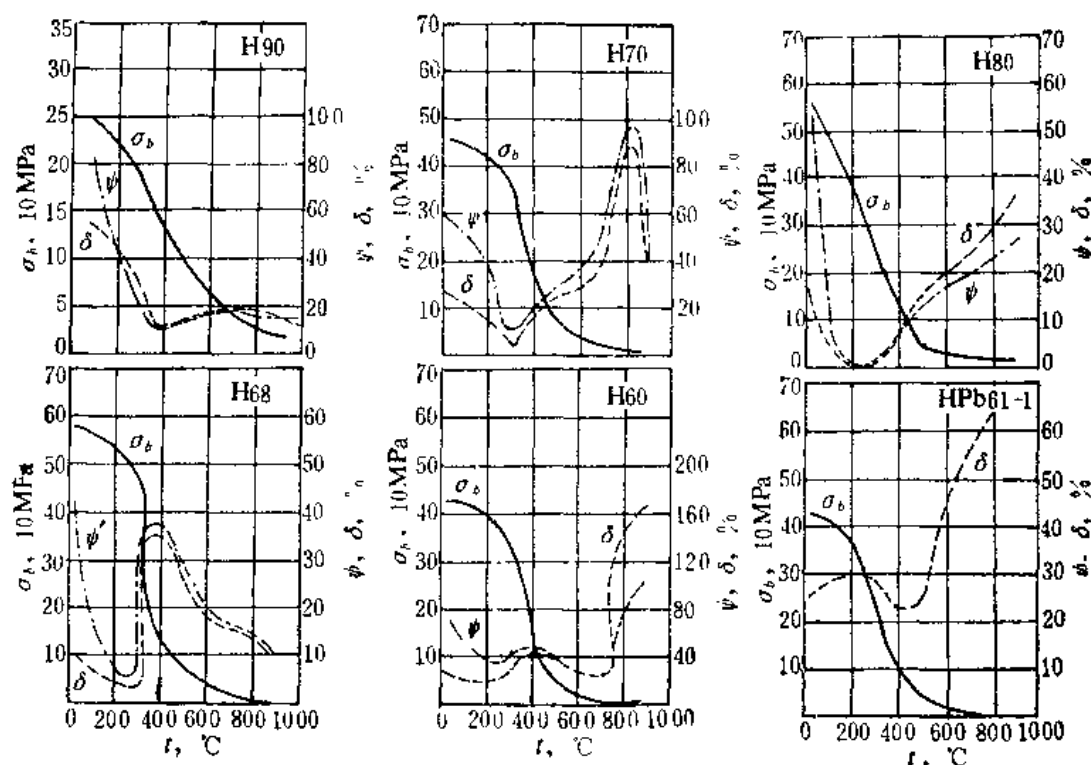


图 2-24 各种黄铜的高温机械性能

①加入微量混合稀土或锂、钙、锆、铈等能与杂质形成高熔点化合物的元素，均能有效减轻或消除杂质的有害影响，从而消除热脆性。如加铈能与铅和铋形成 Pb_2Ce 及 Bi_2Ce 等高熔点化合物。

黄铜的热加工一般应在高于脆性区的温度进行， $\alpha + \beta$ 黄铜室温塑性较低，只能热变形，要加热到 β 相区热轧，但温度不能太高，因 β 相长得快，以保留少量 α 相为宜，利用残留 α 相限制 β 晶粒长大。所以，热变形温度通常选择在 $(\alpha + \beta) / \beta$ 相变温度附近。

黄铜在大气、淡水或蒸汽中有很好的耐蚀性，腐蚀速度约为 $0.0025 \sim 0.025 \text{ mm/a}$ ，在海水中的腐蚀速度略有增加，约为 $0.0075 \sim 0.1 \text{ mm/a}$ 。脱锌和应力腐蚀破坏（季裂）是黄铜最常见的两种腐蚀形式。

脱锌常在含锌较高的 α 黄铜，特别是 $\alpha + \beta$ 黄铜中出现，由于锌的电极电位远低于铜的电极电位，所以黄铜在中性盐水溶液中产生电化学反应时，电极电位低的锌首先被溶解，铜则呈多孔薄膜残留在表面，并与表面下的黄铜组成微电池，使黄铜成为阳极而被加速腐蚀。通常采用加As ($0.02 \sim 0.06\% \text{ As}$) 来防止脱锌。

黄铜的应力腐蚀，通常称“季裂”或“自裂”，是指黄铜产品存放期间产生自动破裂的现象。这种现象是产品内的残余应力与腐蚀介质氨、 SO_2 及潮湿空气的联合作用产生的。黄铜含Zn量越高，越容易自裂。

为避免黄铜自裂，所有黄铜冷加工制品或半制品，均需进行低温 ($260 \sim 300^\circ\text{C}$) 退火来消除制品在冷加工时产生的残留内应力。此外，在黄铜中加入 $0.02 \sim 0.06\% \text{ As}$ 或 $1.0 \sim$

1.5%Si也能明显降低其自裂倾向。图2-25说明腐蚀速度与Zn含量的关系。

3. 普通黄铜中杂质的影响 微量的杂质, 往往使黄铜的加工性能受到严重的影响, 黄铜中常见的杂质有铅、铋、锑、磷砷和铁等。

◦ 铅 铅在 α 单相黄铜中是有害杂质, 由于它熔点低, 几乎不溶于黄铜中, 所以它主要分布在晶界上。铅含量大于0.03%时, 黄铜在热加工时便出现热脆; 但对冷加工性能无明显影响。在

($\alpha + \beta$) 两相黄铜中, 铅的容许含量可比 α 黄铜高一些, 因为两相黄铜在加热和冷却过程中, 会发生固态相变 ($\alpha + \beta \rightleftharpoons \beta$), 可使铅大部转入晶内, 减轻其危害性。少量铅可提高两相黄铜的切屑性能, 使加工件表面获得高的光洁度。

◦ 铋 铋常呈连续的脆性薄膜分布在黄铜晶界上, 既产生热脆性, 又产生冷脆性, 对黄铜的危害性远比铅为大, 在 α 及 $\alpha + \beta$ 黄铜中要求 $< 0.002\% \text{Bi}$ 。

减轻Pb和Bi有害影响的有效途径是加入能与这些杂质形成弥散的高熔点金属化合物的元素, 如Zr可分别与Pb、Bi形成高熔点稳定化合物 Zr_3Pb_2 (2000°C) 和 Zr_3Bi_2 (熔点2200°C)。

◦ 锑 随着温度下降, 锑在 α 黄铜中的溶解度急剧减小, 甚至锑含量小于0.1%时, 就会析出脆性化合物 Cu_2Sb , 它呈网状分布在晶界上, 严重损害黄铜的冷加工性能。锑还促使黄铜产生热脆性, 因锑在固态铜中的共晶温度为645°C, 所以, 锑是黄铜中的有害杂质。

加入微量锂可与锑形成高熔点的 Li_3Sb (熔点1145°C), 从而减轻锑对黄铜塑性的有害影响。

◦ 砷 室温时砷在黄铜中的溶解度 $< 0.1\%$, 过量的砷则产生脆性化合物 Cu_3As , 分布在晶界上, 降低黄铜塑性。黄铜中加入0.02~0.05%As, 可防止黄铜脱锌。砷使黄铜制品表面形成坚固的保护膜, 提高黄铜对海水的耐蚀性。

4. 普通黄铜的成分、性能和用途 工业上常用黄铜的成分、性能和用途如表2-4所示。

二元黄铜性能变化规律为: 其导电、导热性随Zn含量的增加而下降, 而机械性能 (抗拉强度、硬度) 则随Zn含量的增加而上升; 因此, 二元黄铜在工业上的应用, 主要根据其性能来选择。

低锌黄铜H96、H90和H85具有良好的电导率、热导率和耐蚀性, 并有足够的强度和良好的冷、热加工性能, 被大量采用来制作冷凝管、散热管、散热片、冷却设备及导电零件等。

三七黄铜H70、H68具有高的塑性和较高的强度, 冷成型性能特别好, 适于用冷冲压或深拉法制造各种形状复杂的零件。

H62是 $\alpha + \beta$ 二相黄铜, 有很高的强度, 在热态下塑性良好, 冷态下塑性也比较好, 切削加工性好, 耐蚀, 易焊接, 以板材、棒材、管材、线材等供工业大量使用, 应用广, 有

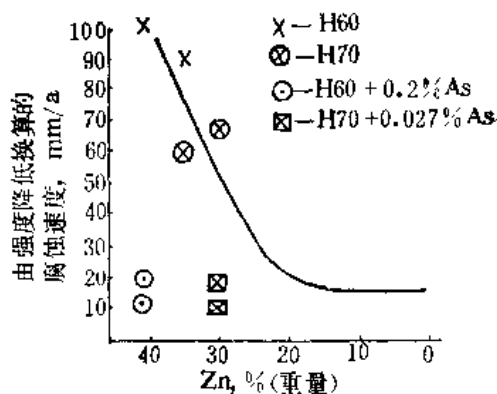


图 2-25 Cu-Zn合金脱锌腐蚀速度与锌含量的关系及砷对脱锌腐蚀速度的影响 (在1%CuCl₂溶液中, 室温, 经78天)

表 2-4 简单黄铜的机械性能及用途举例

合金代号	弹性模量 (10MPa)	抗拉强度 σ_b (10MPa)	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ (10MPa)	弹性极限 σ_e (10MPa)	伸长率 δ (%)	软态时的 断面收缩率 (%)	布氏硬度 (HB)	用 途	例
9611	11400	24/45	—/39	3.5/36	50/2	—	—	用制导波管、冷凝管、散热器、散热片、导电零件等	
H90	11000	26/48	12/40	4/38	45/4	60	53/130	水箱带、供水和排水管、电阻帽、奖章、供制及金属等	
H85	10600	28/55	10/45	4/45	45/4	85	54/126	波纹管、蛇形管、冷却设备制件 冷凝器管等	
H80	10600	32/64	12/52	6/42	52/5	70	53/145	用制造纸网等, 波纹管、波纹管、房屋建筑用品等	
H75	10500	34~42/ 59~68	10~12/ 51~57	5~10/ 43~47	58~68/ 5~7	—	—	以板条低供制负荷耐蚀弹簧零件	
H70	10600	32/66	9.0/52	7/50	63/3	70	—/150	用制弹簧、热交换器、造纸用管、机械和电气用零件	
H68	10600	32/66	9.0/52	7/50	55/3	70	—/150	用制各种复杂的冷冲件和强冲件、散热器外壳、导管、波纹管等	
H65	10500	32/70	—	7/45	48/4	—	—	各种小五金件、小弹簧、铜网、造纸用管、机器部件等	
H63	10000	30/63.8	9.1/45	7/42	49/3~4	55	56/140	各种浅冲件、制罐用和船用零件等, 主要以棒材应用	
H62	10000	38/80	11/50	9/42	49/3	66	58/164	用制各种销钉、铆钉、螺帽、垫圈、导管、夹线板及散热器零件	
H59	9800	59/50	15/20	8/—	44/10	62	—/163	焊接条及热冲压件等	

注: 斜线右方为硬态 (大都加工50%) 黄铜的性能, 左方为软态 (大都为600°C退火) 黄铜的性能。

“商业黄铜”之称。

高锌H59黄铜强度高，由于含锌量高，所以价格便宜，能极好地承受热态压力加工，有一般的耐蚀性，多以棒材和型材应用于机械制造业。

二、复杂黄铜

为了提高黄铜的耐蚀性、强度、硬度和切削性等，在铜-锌合金中加入少量（一般为1~2%，少数达3~4%，极个别的到5~6%）锡、铝、锰、铁、硅、镍、铅等元素，构成三元、四元、甚至五元合金，即为复杂黄铜。

1. 锌当量系数 复杂黄铜的组织，可根据黄铜中加入元素的“锌当量系数”来推算。在铜-锌合金中加入少量其它合金元素，会使铜-锌系中的 $\alpha/(\alpha+\beta)$ 相界向左移动（缩小 α 区）或向右移动（扩大 α 区）。所以，复杂黄铜的组织通常即相当于简单黄铜中增加或减少锌含量的合金组织。实验指出：在铜-锌合金中加入1%硅之后的组织，即相当于铜-锌合金中增加10%锌的合金组织，所以称硅的“锌当量系数”为10。硅的锌当量系数为正值，急剧缩小 α 区。若在铜-锌合金中加入1%镍，则合金的组织相当于在铜-锌合金中减少1.5%锌的合金组织，故镍的“锌当量系数”为-1.5，镍的锌当量系数是负值，使 α 区扩大。各元素的“锌当量系数”见表2-5。

表 2-5 元素的“锌当量系数”

元 素	硅	铝	铁	锰	铅	铜	铁	锡	钴	镍
锌当量系数	10	8	2	2	1	1	0.9	0.5	-0.1~-1.5	-1.3~-1.5

铜-锌合金中加入其它元素后产生的相区移动，可大致用下式来推算。

$$x = \frac{A + \sum CK}{A + B + \sum CK} \times 100\%$$

式中 x ——Cu-Zn合金中加入其它组元后，相当于Cu-Zn二元合金中的锌含量%，又称“虚拟锌含量”，由此可找出该合金的组织在Cu-Zn二元相图中相应的位置；

A 、 B ——分别表示合金中锌和铜的实际含量，%；

$\sum CK$ ——表示除锌外的合金元素实际含量（ C ）与该元素锌当量系数（ K ）的乘积总和，%。

例如：HA166-6-3-2（66%Cu-6%Al-3%Fe-2%Mn，余为锌）的“虚拟锌含量”为

$$x = \frac{23 + (6 \times 6 + 3 \times 0.9 + 2 \times 0.5)}{23 + 66 + (6 \times 6 + 3 \times 0.9 + 2 \times 0.5)} \times 100\% \approx 48.6\%$$

从Cu-Zn二元相图可知：含48.6%Zn的合金具有单相 β 组织，实际HA166-6-3-2在显微镜下也是单相 β 组织。

2. 复杂黄铜的性能 复杂黄铜中的 α 相及 β 相是多元复杂固溶体，其强化效果较大而普通黄铜中的 α 及 β 相是简单的Cu-Zn固溶体，其强化效果较低，这些可从表2-6所列数据看出。虽然锌当量相同，多元固溶体与简单二元固溶体的性质是不一样的。所以，少量多元强化是提高合金性能的一种途径。

3. 工业上广泛应用的几种复杂黄铜

(1) 铅的作用及铅黄铜：铅的作用是提高黄铜的切削性能，使零件获得高的光洁度，同时提高合金的耐磨性。 $(\alpha + \beta)$ 两相铅黄铜可热轧、热挤，而单相 α 铅黄铜通常只能冷轧或热挤。

表 2-6 普通黄铜与复杂黄铜的性能比较

合 金	实 际 成 分 (%)			虚 拟 成 分 (%)		组 织	σ_b (10MPa)	δ (%)
	Cu	Zn	加入元素	Cu	Zn			
锰黄铜	85	40	5.0	56.4	43.6	$\alpha + \beta$	49.6	25
普通黄铜	58.5	43.5	—	—	—	$\alpha + \beta$	44.7	18
镍黄铜	55.2	42.3	2.5	58.4	41.6	$\alpha + \beta$	45.2	33
普通黄铜	58.2	42	—	—	—	$\alpha + \beta$	38.7	25

轧或热挤。

为了改善热脆性，在HPb59-1中加入0.005%稀土，可细化晶粒，使Pb分布均匀；或加入0.1%Al，均可显著改善热脆性，提高热轧温度上限，使铅黄铜可在720~750℃进行热轧。

由于铅黄铜有极好的切削性能，耐磨、高强、耐蚀、导电性好，它以棒材、扁材、带材等广泛供应汽车、拖拉机、钟表、电器等工业，用以制作各种螺丝、螺母、电器插座、钟表零件等。它是应用最广，价格最为便宜的黄铜。

(2) 锡的作用及锡黄铜：锡的作用在于抑制黄铜脱锌，提高黄铜的耐蚀性。锡黄铜在淡水及海水中均耐蚀，故称“海军黄铜”。加入0.02~0.05%As可进一步提高耐蚀性。锡还能提高合金的强度和硬度，常用锡黄铜含1%Sn，含锡量过多会降低合金的塑性。

锡黄铜能较好地承受热、冷压力加工。但HSn70-1在热压力加工时易裂，需要严格控制杂质含量（如Pb>0.03%），铜取上限（71%），锡取下限（1.0~1.2%），这样，在700~720℃热轧或670~720℃热挤，可获得良好效果。

锡黄铜主要用于海轮，热电厂作高强、耐蚀冷凝管、热交换器、船舶零件等。

(3) 铝的作用及铝黄铜：黄铜中加入少量铝能在合金表面形成坚固的氧化膜，提高合金对气体、溶液，特别是对高速海水的耐蚀性；铝的锌当量系数高，形成 β 相的趋势大，强化效果高，能显著提高合金的强度和硬度。铝含量增高时，将出现 γ 相，剧烈降低塑性，同时使合金的晶粒粗化。为了使合金能进行冷变形，铝含量应低于4%。含2%Al，20%Zn的铝黄铜，其热塑性最高。为了进一步提高铝黄铜的抗脱锌腐蚀能力，常加入0.05%As及0.01%Be或0.4%Sb及0.01%Be。铝黄铜以HA177-2用量最大，主要是制成高强、耐蚀的管材，广泛用做海船和发电站的冷凝器等。

铝黄铜的颜色随成分而变化，通过调整成分，可获得金黄色的铝黄铜，作为金粉涂料的代用品。

(4) 锰的作用及锰黄铜：锰起固溶强化作用，少量的锰可提高黄铜的强度、硬度。锰黄铜能较好地承受热、冷压力加工。锰能显著升高黄铜在海水、氯化物和过热蒸汽中的耐蚀性。锰黄铜、特别是同时加有铝、锡或铁的锰黄铜广泛用于造船及军工等部门。

Cu-Zn-Mn系合金的颜色与含锰量有关，随Mn含量的增加，其颜色逐渐由红变黄，

由黄变白（见图2-26），含 63.5%Cu，24.5%Zn，12%Mn的黄铜，具有良好的机械性能、工艺性能和耐蚀性，已部分地代替含镍白铜应用于工业上，看来，用Cu-Zn-Mn部分代替镍白铜是一可取途径。

研究指出：V、B、Ti可细化黄铜晶粒，其加入量： $V=0.05\%$ ； $(V+B)=0.02\%$ ， $(Ti+B)=0.05\%$ 。

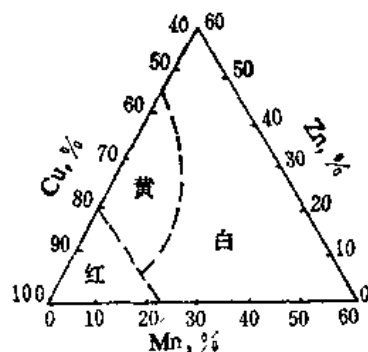


图 2-26 Cu-Zn-Mn系合金颜色随锰含量不同而变化的情况

第四节 青 铜

除黄铜、白铜之外的铜合金统称青铜，它是Sn、Al、Be、Si、Mn、Cr、Cd、Zr、Ti……等元素与铜组成的铜合金。

青铜按成分可分为锡青铜——其主要合金成分是锡，和无锡青铜（特殊青铜）。——其主要合金成分没有锡，而是铝、铍等其它元素。锡是少而贵的金属，因而目前国内外广泛采用价格便宜，性能更好的特殊青铜或特殊黄铜来代替它。

青铜按主添元素（如Sn、Al、Be等）分别命名为锡青铜、铝青铜、铍青铜等。并以“Q+主添元素符号+除铜外的成分数字组”表示。如QSn6.5-0.1表示含 6.5% Sn，0.1%P，余为铜的锡青铜（又称磷青铜）；QAl10-3-1.5表示含 10% Al，3% Fe，1.5% Mn，余为铜的铝青铜。青铜广泛用作铸件和加工产品。下面叙述一些重要青铜的成分、组织和用途。

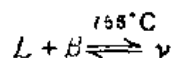
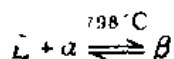
一、锡青铜

锡青铜的应用在我国已有两千年的历史，是最古老的铜合金。我国古代的锡青铜铸件例如鼎、钟、武器、铜镜等是很有名的。

锡青铜最主要的特点是耐蚀、耐磨、弹性好和铸件体积收缩率小等，根据其特点，锡青铜目前主要有三大用途：

- (1) 用作高强、弹性材料，如作弹簧、弹片、弹性元件。
- (2) 用作耐磨材料。如作滑动轴承的轴套、齿轮等耐磨零件。
- (3) 由于其铸件体积收缩小，耐蚀，所以广泛用来制作艺术铸件，如铜像、各种艺术品等。

1. 二元锡青铜的组织 铜-锡二元相图如图2-27所示。相图中有两个包晶反应：



和三个共析反应：

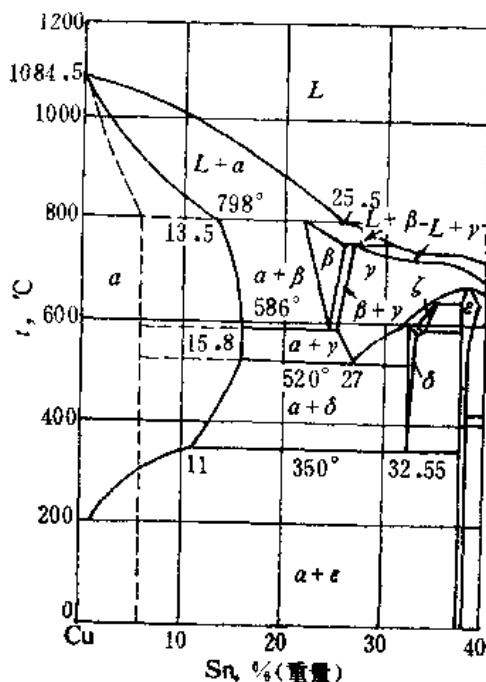
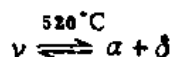
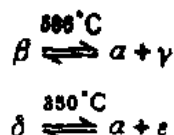


图 2-27 铜-锡相图



图中 α 相是以铜为基的固溶体。

δ 相是 γ 相在 520°C 时的共析分解产物，这个相在 350°C 时分解成 $\alpha + \epsilon$ 相。 β 相和 γ 相只在高温时才稳定。温度一降低，它们就立即分解，因此，在一般条件下它们实际上不可能出现。

δ 相的分解进行得极慢，以致在含锡20%以下的合金中， ϵ 相实际上不存在。

因此，在显微镜下观看锡青铜时，实际上只能看到以下的组织：

- (1) 铸造合金中的枝晶组织，这是因为这种合金的凝固间隔很宽（图2-28）。
- (2) 含锡低的合金（例如QSn4-0.3和QSn4-3），在变形和退火后，其组织由 α 固溶体晶粒组成，见图2-29。

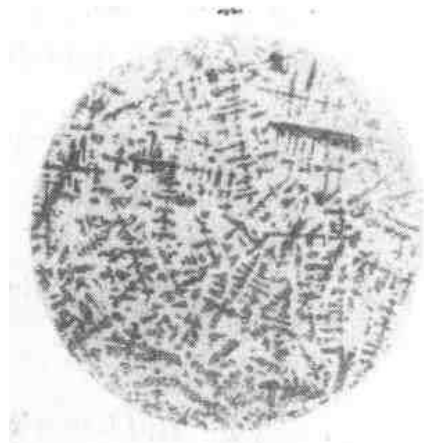


图 2-28 含5%Sn的锡青铜的铸造组织（黑色树枝晶富Cu，基底富Sn）， $\times 300$



图 2-29 含Sn5%的锡青铜变形和再结晶后的组织（ α 带有孪晶）， $\times 200$

- (3) 含锡高的合金，由 α 固溶体和共析体 $\alpha + \delta$ 组成，见图2-30。

由于铜-锡合金中原子扩散过程进行缓慢，所以在生产条件下，结晶是在不平衡状态下进行 α 相区大大缩小，其相区界线如图2-27的虚线所示。因此，合金的铸造组织应按虚线所示相区进行分析。

2. 二元锡青铜的性能

(1) 铸造性能，铜-锡合金的结晶温度间隔大（有的可达 $150 \sim 160^{\circ}\text{C}$ ），流动性差，同时锡在铜中扩散慢，熔点相差大，因而枝晶偏析严重，枝晶轴富铜，呈黑色；基底富锡，呈亮色，在金相图片上很易区分（见图2-28）。所以，铸锭在进行压力加工之前要进行均匀化退火，即使如此，偏析仍不易消除，只有经过多次压力加工和退火之后，才基本上消除枝晶偏析。

锡青铜凝固时不形成集中缩孔，只形成沿铸件断面均匀分布在枝晶间的分散缩孔，所

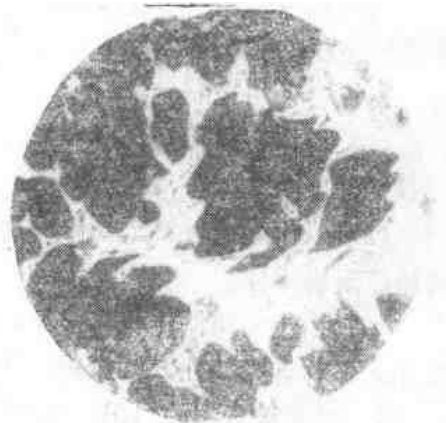


图 2-30 含10%Sn的锡青铜的铸造组织 $\alpha + (\alpha + \delta(\text{Cu}_{11}\text{Sn}_8))$ ， $\times 1000$

以, 铸件致密性差, 在高压下容易渗漏, 不适于铸造密度和气密性要求高的零件。

体积收缩小是锡青铜的突出优点, 其线收缩率为1.45~1.5%, 热裂倾向小, 这样有利于获得断面厚薄不等, 尺寸要求精确的复杂铸件和花纹清晰的工艺美术品。所以工艺美术铸件均采用锡青铜。

锡青铜有“反偏析”倾向, 铸件凝固时富锡的易熔组分在体积收缩和析出气体的影响下, 由中心往四周移动。因此, 在铸件中出现细小孔隙和化学成分不均匀。当“反偏析”明显时, 在铸件表面上会出现灰白色斑点或析出物形状的所谓“锡汗”。这些析出物是脆性的, 含锡15~18%, 主要由 δ 相晶体组成, 对铸件质量不利。

(2) 机械性能: 锡青铜的性能与含锡量及组织有关, 图2-31及图2-32分别表明铸造及加工后性能与锡含量的关系。在 α 相区, Sn含量增加 σ_b 及塑性均增大, 在大约10% Sn附近, 塑性最好, 在21~23% Sn附近 σ_b 最大。 δ 相 ($\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$) 硬而脆, 随着 δ 相的增多, σ_b 起初升高, 其后也急剧下降。工业用合金中, 锡的含量从3到14%, 变形合金的含锡量则在8%以下, 并且往往含有磷、锌或铅等合金元素。

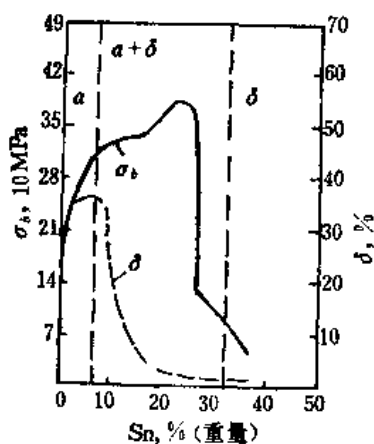


图 2-31 锡青铜的机械性能与含锡量及组织的关系

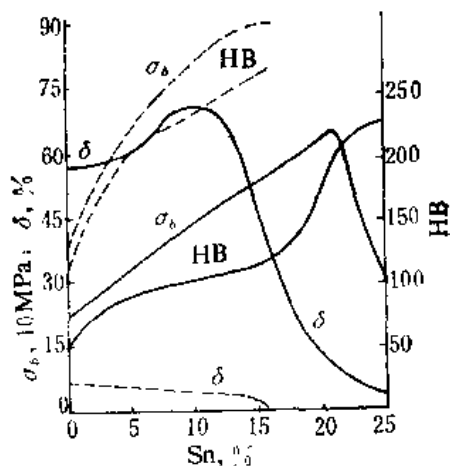


图 2-32 锡青铜的机械性能与含锡量的关系
——625°C淬火后的机械性能; ----经50%冷加工的机械性能

(3) 抗蚀性能, 锡青铜在大气、水蒸气和海水中具有很高的化学稳定性, 其在海水中的耐蚀性比紫铜、黄铜优良。所以, 对那些暴露在海水、海风和大气中的船舶和矿山机械, 广泛应用锡青铜铸件。但锡青铜怕酸, 无机酸, 特别是盐酸和硝酸, 强烈腐蚀锡青铜。锡青铜在钠碱溶液中的腐蚀很利害, 在氨溶液及甲醇溶液中腐蚀也比较强烈。

3、多元锡青铜 二元锡青铜易偏析, 不致密, 机械性能得不到保证, 故很少应用。为了改善二元锡青铜的工艺和使用性能, 几乎全部工业用锡青铜都分别加有锌、磷、铅、镍等元素, 组成多元锡青铜。工业锡青铜的牌号、成分和性质如表2-7所示。下面分述合金元素的作用及各种锡青铜的性能。

(1) 磷的作用及锡磷青铜: 锡青铜熔炼过程一般用磷脱氧, 同时微量的磷(0.3%左右)能有效地提高合金的机械性能。在压力加工合金中, 含磷量不超过0.4%, 这样的锡青铜具有最好的机械性质和工艺性能, 有高的弹性极限、弹性模量和疲劳极限(100×10^6 次循环时达250~280 MN/m²), 广泛用于制作弹簧、弹片及弹性元件, 是工业中应用最广的锡青铜。

表 2-7 常用锡青铜牌号、成分、机械性能及主要用途

类别	代 号	主 要 成 分 (%)					σ_t (MN/m ²)	δ_{10} (%)	材 料 状 态	用 途 举 例
		Sn	P	Zn	Pb	Cu				
压 力 加 工 用	QSn4-3	3.5~4.5	—	2.7~3.3	—	余	300 (500~630)	38 (3)	板、软 (硬)	弹簧、弹片等弹性零件以及耐磨零件和抗磁零件
	QSn4-4-2.5	3.0~5.0	—	3.0~5.0	1.5~3.5	余	≥300(520)	35(5)	带、软 (硬)	摩擦零件如衬套、圆盘、轴承等
	QSn4-4-4	3.0~5.0	—	3.0~5.0	3.5~4.5	余	≥300(520)	35(5)	带、软 (硬)	摩擦零件如衬套、圆盘、轴承等
	QSn6.5-0.1	6.0~7.0	0.1~0.25	—	—	余	300 (500~630)	38(3)	板、软 (硬)	导电性好的弹簧、接触片、精密仪中耐磨零件和抗磁元件
	QSn6.5-0.4	6.0~7.0	0.28~0.40	—	—	余	300(500~630)	38(3)	板、软 (硬)	金属网和弹簧带及其它耐磨零件和弹性元件
	QSn7-0.2	6.0~8.0	0.10~0.25	—	—	余	—	—	—	—
	QSn4-0.3	3.5~4.5	0.20~0.40	—	—	余	—	—	—	—
铸 造 用	ZQSn10	9.0~11.0	—	—	—	余	200~250	3~10	金属模	阀门、复杂成型金属件
	ZQSn10-2	9.0~11.0	—	2.0~4.0	—	余	200~250	2~10	金属模	在中等负荷和小的滑动速度下工作的衬套、齿轮、泵体和泵盖
	ZQSn8-4	7.0~9.0	—	4.0~6.0	—	余	200~250	4~10	金属模	阀门
	ZQSn6-6-3	5.0~7.0	—	5.0~7.0	2.0~4.0	余	180~250	4~8	金属模	蒸汽及水的阀门、衬套
轴 承 用	ZQSn10-1	9.0~11.0	0.6~1.2	—	—	余	230~350	7~10	金属模	轴承、齿轮、重要衬套
	ZQSn8-12	7.0~9.0	—	—	11.0~13.0	余	150~200	3~8	金属模	轴承
	ZQSn5-2.5	4.0~5.0	—	—	23.0~26.0	余	140~180	6~8	金属模	强压器和传动装置的衬套、齿轮、汽油泵衬套

磷在锡青铜中溶解得很少,并且随锡含量的增加和温度降低,溶解度显著减少。室温时磷在锡青铜中的极限溶解度为0.2%左右。含磷过多将形成熔点为628°C的三元共晶 $\alpha + \delta + \text{Cu}_3\text{P}$,在热轧时磷化物共晶处于液态,造成热脆,只能冷加工。磷能增加青铜的流动性,但加大反偏析程度。

磷化物有高的硬度,耐磨。磷化物+ δ 相作硬相,为轴承合金创造了所必需的条件,所以在铸造耐磨锡青铜中,磷含量可达1.2%。

② 锌的作用及锡锌青铜: 锌能缩小锡青铜的结晶温度间隔,减少偏析,提高流动性,促进脱氧除气,提高铸件密度。锌能大量溶入 α 固溶体中,改善合金的机械性能。含锌的加工锡青铜均具有单相 α 固溶体组织。典型的锡锌青铜如QSn4-3。锡锌青铜的含锌量在2~4%时,具有良好的机械性能和抗蚀性能,用于制造弹簧、弹片等弹性元件、化工器械、耐磨零件和抗磁零件等。

③ 铅的作用及锡铅青铜: 铅实际上不固溶于青铜,以纯组元状态存在,呈黑色夹杂物分布在枝晶之间,可以改善切削和耐磨性(降低摩擦系数)。含铅低时(如1~2%)主要为了改善切削性,含铅高时(4~5%)用作轴承材料,降低摩擦系数。所以锡铅青铜用以制造耐蚀、耐磨、易切削零件或轴套、轴承内衬等零件。

微量的Zr、B、Ti可细化晶粒,改善锡青铜的机械性能和冷热加工性能。而As、Sb

Bi则降低锡青铜的塑性，对冷热加工性能有害。

二、铝青铜

由于锡的价格昂贵，很早以前人们就寻找锡青铜的代用品，目前，很多青铜的性能均已超过锡青铜，铝青铜就是其中之一。铝青铜常分为简单铝青铜和复杂铝青铜两类，简单铝青铜是只含铝的铜-铝二元合金；复杂铝青铜是除铝外还含有铁、镍、锰等其它元素的多元合金。

1. 二元铝青铜的相组成 Cu-Al系状态图的富铜部分如图2-33所示。含Al小于7%的合金在所有温度下均具有单相 α 固溶体组织。与Cu-Zn二元系相似，温度下降，Al的固溶度增加。 α 相塑性好，易加工。

根据状态图，只有Al含量大于9%的合金才会存在 β 相及其转变产物，但在实际生产条件下，含7~8%Al的合金组织中便有 $\alpha + \gamma_2$ 共析体出现。 γ_2 是一硬脆相（HV = 520），它的出现会使硬度、强度升高，塑性下降。

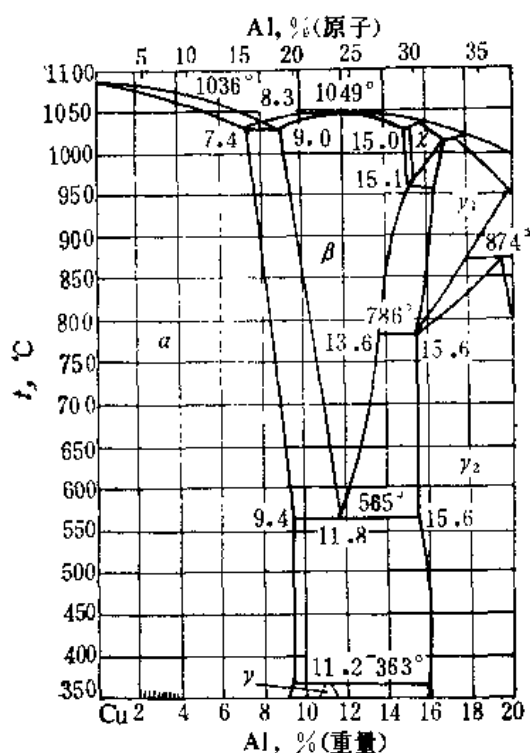


图 2-33 Cu-Al状态图

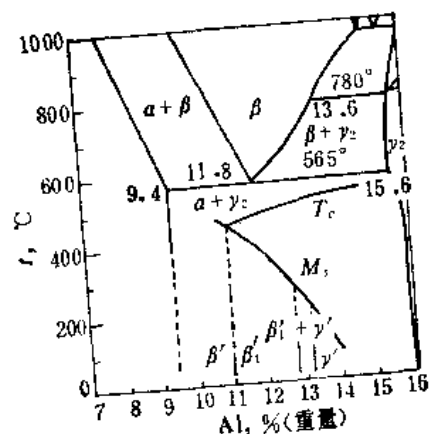
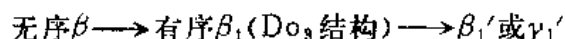


图 2-34 Cu-Al合金快冷时 β 相的转变（亚稳相区界线）

含9.4~15.6%Al的合金缓慢冷却到565°C时，发生 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 转变，形成共析体组织。 $(\alpha + \gamma_2)$ 共析体组织与退火钢中的珠光体相似，具有明显的片层状特征。

从 β 单相区快速淬火时，共析转变受阻，此时的相变过程为：



此时形成的马氏体 β_1' （或 γ_1' ）因Al的浓度而异（见图2-34）。曲线 M_s 为马氏体相变开始温度， T_c 为无序 \rightarrow 有序转变温度。值得指出的是：Cu-Al系的马氏体是热弹性马氏体，具有形状记忆效应。但在Al浓度高的Cu-Al二元系合金中，即使快速淬火也不能阻止 γ_2 相的析出，不出现热弹性马氏体相变，所以添加Ni来抑制Cu或Al的扩散，使 β 相稳定，以便通过淬火获得热弹性马氏体。此外，加Ni也是为了调整马氏体的相变温度（ M_s ， A_s 等），从而发展出今天的Cu-Al-Ni系形状记忆合金。有关形状记忆合金将在后面章节详谈。

2. 二元铝青铜的性能

(1) 机械性能: 铝青铜的机械性能与铝含量的关系如图2-35和图2-36所示。其强度和塑性随铝含量的增加而升高, 塑性在铝含量4%左右达最大值, 其后下降, 而强度在10% Al左右达最大值。工业上实际应用的铝青铜, 含铝量在5~11%范围内。铝青铜具有机械性能高、耐蚀、耐磨、冲击时不发生火花等优点。 α 单相合金塑性好, 能进行冷热压力加工。 $(\alpha + \beta)$ 两相合金能承受热压力加工, 但主要用挤压法获得制品, 不能进行冷变形。

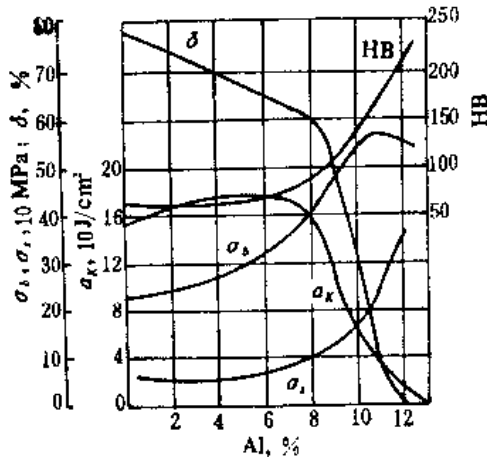


图 2-35 铸造铝青铜的机械性能与含铝量的关系
(金属模中铸造)

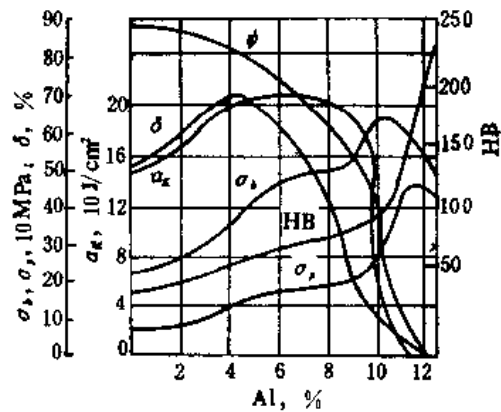


图 2-36 铝青铜的机械性能与含铝量的关系
原材料, 加工率 40%、650°C 退火 30 min, 条材

(2) 铸造性能: 铝青铜液相线与固相线间的垂直距离 (即结晶温度间隔) 很小, 仅 10~30°C, 流动性很好, 几乎不生成分散缩孔, 容易获得致密铸件, 成分偏析也不严重, 但易生成集中缩孔, 容易形成粗大柱状晶, 形成“弱面”, 使压力加工变得困难。铝青铜冷变形性能差与晶粒粗大有关; 为防止铝青铜晶粒粗大, 除严格控制铝含量外, 同时采用复合变质剂 (如 Ti + V + B 等) 使晶粒细化。加 Ti 和 Mn 能有效改善其冷、热变形性能。

(3) 耐蚀性: 铝青铜的耐蚀性比黄铜、锡青铜好, 在大气、海水和大多数有机酸 (柠檬酸、醋酸、乳酸等) 溶液中均有很高的耐蚀性; 在某些硫酸盐, 苛性碱、酒石酸等溶液中的耐蚀性也较好。

铝青铜耐蚀性高是由于表面生成牢固的氧化膜 (铝和铜的氧化物混合物) 的缘故。并且当此保护膜受损坏后, 又能自愈, 重新生成新的保护膜。但当表面存在氧化夹杂等缺陷时, 则“自愈”作用受阻, 易使材料产生局部腐蚀。

铝青铜也有应力腐蚀破裂倾向, 是由应力及腐蚀介质 (如氨蒸汽等) 引起的, 采用低温退火消除应力, 或加入 $<0.35\% \text{ Sn}$ 可减少或防止腐蚀破裂。

3. 合金元素的影响 工业上使用的二元铝青铜有 QA15、QA17, 但使用更多的是在二元铝青铜基础上加入 Mn、Fe、Ni 等元素的多元铝青铜。

(1) 锰的作用: 锰显著降低铝青铜 β 相的共析转变温度和速度, 使 C 曲线右移, 稳定 β 相, 推迟 $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_2)$, 避免“自发回火”脆性。溶解于铝青铜中的锰, 可提高合金的机械性能和耐蚀性。铝青铜中加入 0.3~0.5% Mn, 能减少热轧开裂, 提高成品率, 改善合金的冷、热变形能力。

(2) 铁的作用: 少量铁能溶于 Cu-Al 合金的 α 固溶体中, 显著提高机械性能, 含量高时它以 Fe_3Al 化合物析出, 使合金机械性能变坏, 抗蚀性恶化, 因此, 在铝青铜中 Fe 加入

量不超过5%。

Fe能使铝青铜晶粒细化,阻碍再结晶进行,通常加入0.5~1%的Fe就能使单相或两相铝青铜的晶粒变细。Fe能使铝青铜中的原子扩散速度减慢,增加 β 相的稳定性,抑制引起合金变脆的 $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma_2)$ 自行回火现象,显著减少合金的脆性。少量Fe对Cu-Al合金 β 相恒温转变动力学的影响,示于图2-37。

因此,含Fe的铝青铜广泛用于制造重要用途的各种零件。

(3) 镍的作用: 镍显著提高铝青铜的强度、硬度、热稳定性、耐蚀性和再结晶温度。加Ni的铝青铜可热处理强化,Cu-14Al-4Ni(重量%)为具有形状记忆效应的合金。

铝青铜中同时添加镍和铁,能获得更佳的性能。含8~12%Al, 4~6%Ni, 4~6%Fe的Cu-Al-Ni-Fe四元合金,其组织中会出现K相,当Ni含量大于Fe含量时,K相呈层状析出;而当Fe含量>Ni含量时,K相呈块状,仅当Ni含量 \approx Fe含量时,K相呈均匀分散的细粒状,有利于得到很好的机械性能。所以工业铝青铜中Fe、Ni含量相等。QA110-4-4在500°C的抗拉强度比锡青铜在室温的强度还高。改变时效温度可以调整其强度和塑性之间的配合。

含镍和铁的铝青铜作为高强度合金在航空工业中广泛用来制造阀座和导向套筒,也在其它机器制造部门中用来制造齿轮和其它重要用途的零件。

常用铝青铜的牌号、成分及机械性能列于表2-8。

表 2-8 常用铝青铜牌号、成分和机械性能

类别	合金代号	主要成分 (%)					机械性能			
		Al	Fe	Mn	Ni	Cu	材料状态	σ_b (MN/m ²)	δ (%)	HB
压力加工用	QA15	4.0~6.0	—	—	—	余量	硬	750	5	200
	QA17	6.0~8.0	—	—	—	余量	硬	980	3	154
	QA19-2	8.0~10.0	—	1.5~2.5	—	余量	硬	1000	4~5	160~180
	QA19-4	8.0~10.0	2.0~4.0	—	—	余量	硬	900	5	160~200
	QA110-3-1.5	8.5~10.5	2.0~4.0	1.0~2.0	—	余量	硬	800	9~12	160~200
	QA110-4-4	9.5~11.0	3.5~5.5	—	3.5~5.5	余量	硬	1000	9~15	180~200
	QA111-6-6	10.0~11.5	5.0~6.5	—	5.0~6.5	余量	—	—	—	—
	QA19-5-1-1	8.0~10.0	0.5~1.5	0.5~1.5	4.0~6.0	余量	—	—	—	—
铸造用	QA110-5-5	8.0~11.0	4.0~6.0	0.5~2.5	4.0~6.0	余量	—	—	—	—
	ZQA19-2	8.0~11.0	—	1.5~2.5	—	余量	砂型 金属型	400 450	20 20	85 95
	ZQA19-4	8.0~10.0	2.0~4.0	—	—	余量	砂型 金属型	400 500	10 12	100 110
	ZQA110-3-1.5	9.0~11.0	2.0~4.0	1.0~2.0	—	余量	砂型 金属型	450 600	10 20	110 120

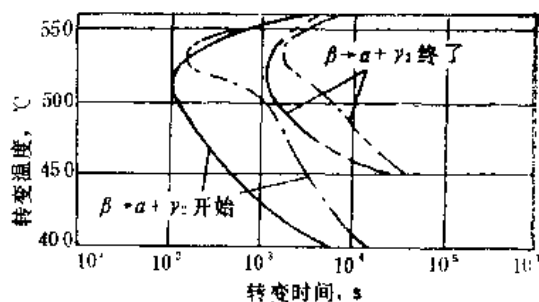


图 2-37 铁对铜-12%铝合金恒温转变的影响
— Cu-12%Al合金;
--- Cu-12%Al-2%Fe合金

三、铍青铜

铍青铜即含1.5~2.5%Be的铜合金,它是时效硬化效果非常显著的铜合金。经淬火时效后具有很高的强度, σ_b 达1250~1500MPa,硬度(HB)达350~400,其强度和硬度远远超过目前常用的其它铜合金。铍青铜具有高的弹性极限(700~780MPa),同时其弹性稳定性好,弹性滞后小,而且耐蚀、耐磨、耐寒、耐疲劳,无磁性,冲击不发生火花,更可贵的是铍青铜的导电、导热性能好,所以,铍青铜的综合性能优良。

铍青铜被用作高级弹性元件(如重要用途的弹簧、膜片、手表中的游丝……等),特殊要求的耐磨元件,高速、高压下工作的轴承、衬套、齿轮等。

1. 相组成及其特性 铍青铜富铜部分状态图如图2-38所示,有 α 、 γ_1 、 γ_2 三个单相区。

α 相是以铜为基的置换式固溶体,具有面心立方晶格,有良好的塑性,可进行冷热变形。由于铍的原子半径(111.3pm)比铜(127.8pm)小得多,造成的晶格歪扭特别严重(见图1-5)。此外, α 相有明显的溶解度变化,866°CBe的溶解度为2.7%,605°C为1.55%,室温为0.16%,因而有强烈的时效强化效应。

γ_1 相是以电子化合物 Cu_2Be 为基的无序固溶体,体心立方结构,高温塑性好,可通过淬火过冷到室温,性极柔软,可以冷变形。

γ_2 相是以电子化合物 $CuBe$ 为基的有序固溶体,低温稳定相,室温硬而脆。

γ_1 相在缓冷时发生共析分解: $\gamma_1 \xrightarrow{605^\circ C} \alpha + \gamma_2$

2. 铍青铜的淬火和时效 由于铍青铜有很高的时效强化效果,故其制品都进行淬火时效处理。

决定淬火质量的主要因素是加热温度,保温时间和冷却速度。加热温度和保温时间的选择原则是使强化相充分固溶,同时晶粒大小控制在0.015~0.045mm之间,加热温度过高或保温时间过长,都会使晶粒粗化,导致性能降低。生产上常选用760~790°C进行固溶处理,保温时间为8~15min。当零件较厚或装炉量较大时,保温时间适当延长。冷却时,固溶体分解速度很快,为防止固溶体分解,需采用极快的速度冷却,为此,通常采用水淬。

通常铍青铜淬火后冷变形30~40%再进行时效,铍青铜淬火状态具有极好的塑性,可冷加工成管材、棒材和带材等,时效通常在还原性气氛中进行。影响性能的因素是时效温度和时效时间,图2-39为时效温度和时间对QBe2抗拉强度的影响。最佳时效温度与铍青铜的含Be量有关。

对要求以弹性为主、含Be高于1.7%的合金,其最佳时效温度为300~330°C,时效1~3h。对以导电为主,含Be低于0.5%的高导电电极合金(0.4%Be,1.6%Ni,0.05%Ti),

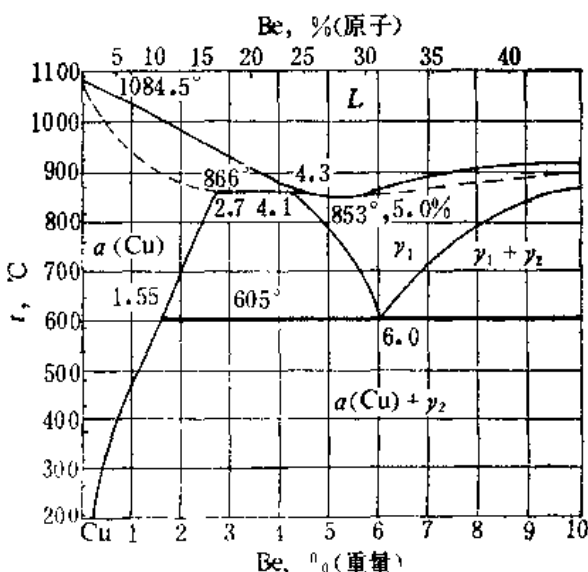
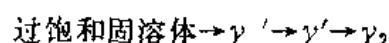


图 2-38 Cu-Be相图

最佳时效温度为450~480°C,时效1~3h

铍青铜过饱和固溶体的分解过程比较复杂,至今尚无一致的结论。大多数意见认为:铍青铜过饱和固溶体的分解以连续脱溶及不连续脱溶两种方式同时进行。连续脱溶是 α 过饱和固溶体的主要分解方式,其脱溶过程为,



γ'' 为原子有序排列的过渡相,与母相{100}面共格。以前曾将其称为GP区,其实它与铝合金中的GP区不同,它不是溶质原子的偏聚区,而是具有过渡晶体结构的片状沉淀物。 γ'' 的密度极高,大于 $10^3/\text{cm}^3$,加之 γ'' 与母相比容差别大,致使其周围造成很大的应力场,对位错滑移造成阻力。随着时效时间的增加, γ'' 尺寸增大,与母相之间的共格应力场增大,最后转变为与母相半共格的中间过渡相 γ' 。铍青铜的最高机械性能是在 γ'' 将开始向中间相 γ' 转变的阶段获得。

不连续脱溶一般从晶界开始,然后长入相邻的晶体中,形成片层状结构(珠光体型分解),此种现象又称“晶界反应”,不连续脱溶的产物为中间过渡相 γ' ,当不连续脱溶胞自晶界向晶内长大时,晶内才开始按正常(连续脱溶)方式普遍脱溶。因此,当晶内由于脱溶而强化时,晶界部分早已过时效,造成组织和性能的不均匀,使合金的抗蚀性能和机械性能降低。实验证明,当时效温度低于380°C时,铍青铜以连续脱溶为主,不连续脱溶只在晶界周围相当小的区域内发生。在380°C以上时效时,则不连续脱溶占优势。因此,铍青铜的时效温度一般为310~330°C。表2-9为主要铍青铜的淬火、时效温度。

表2-9 铍青铜的淬火温度和时效温度

合金牌号	淬火加热温度 (°C)	时效温度 (°C)
QBe2	765~785	310~320
QBe1.9	760~780	310~320
QBe1.7	755~775	320~330

此外,铍青铜时效时,伴随第二相的析出,其体积收缩约0.2%左右,因此,铍青铜制品应留足够的加工余量。

3.合金元素的影响 为了减缓时效过程,抑制晶界反应,铍青铜要加入其它合金元素。微量元素Co、Ni、Fe和Ti能缓和过饱和固溶体的分解,抑制铍青铜的晶界反应和过时效软化现象(图2-40)。从图可见,Co和Ni的作用最明显,并且淬火温度越高效果越大,但Co的价格比Ni贵,所以国产铍青铜均加Ni不加Co。

镍有稳定 α 固溶体和抑制 α 相在淬火过程中发生分解的作用。镍还能抑制铍青铜的再结晶过程,阻止加热时晶粒长大。镍能抑制时效中的晶界反应,因为镍吸附于晶界,减少铍在晶界的过饱和度,但镍急剧降低铍在铜中的溶解度,缩小 α 区,常使铍青铜出现一定数量

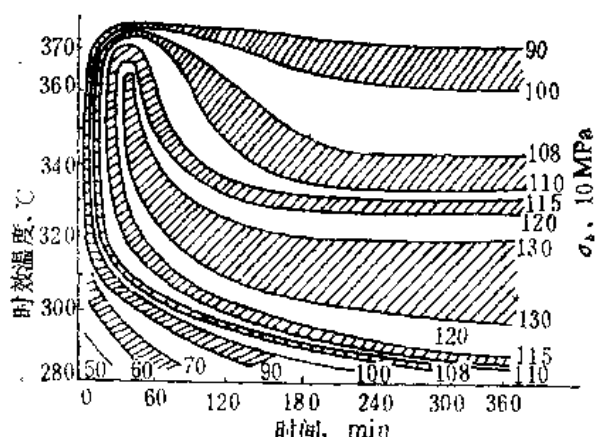


图 2-39 时效温度和时间对QBe2抗拉强度的影响

的硬脆 γ_2 相,对合金的疲劳强度弹性滞后和弹性稳定性都产生不良影响。为此,要严格控制Ni含量,使合金不出现或少出现 γ_2 相。Ni的合适加入量为0.2~0.4%。

微量Fe的作用与Co、Ni相似(图2-40),并有细化晶粒的作用,但加入量不能超过0.15%,否则会出现新的含Fe相,降低耐蚀性和时效硬化效果。

微量Ti(0.1~0.25%)对过饱和固溶体分解的抑制作用比Fe、Ni、Co还强,能细化晶粒和降低晶界上铍的浓度,减弱晶界反应,同时使合金中的硬脆 γ_2 相减至极少,从而使疲劳强度提高,时效后有好的弹性稳定性和小的弹性滞后。

磷促进铍青铜的晶界反应,加速固溶体分解,使铍青铜加热时晶粒长大,因此,在生产铍青铜时,用磷脱氧被认为是无益的。

铅能使铍青铜的晶界反应迅速发展,加速合金软化,损害热加工性能,但少量铅可改善铍青铜的切削性。

铍青铜的牌号、成分及用途如表2-10所示。

表 2-10 铍青铜的化学成分及用途

合金牌号	主要元素(%)				杂质元素(%) (不大于)								用 途
	Be	Ni	Ti	Cu	Si	Al	Pb	P	Fe	Bi	Mg		
QBe2	1.9 ~2.2	0.2 ~0.5	—	余量	0.15	0.15	0.005	—	0.15	—	—	用于制造重要弹簧、弹性元件,各种耐磨零件,以及在高速、高压和高温下工作的轴承、衬套,还可用于制造仪表零件、膜片、膜盒、波纹管、扭杆等	
QBe2.15	2.0 ~2.5	0.2 ~0.5	—	余量	0.15	0.1	0.005	0.02	0.4	0.002	0.05		
QBe1.7	1.6 ~1.85	0.2 ~0.4	0.1 ~0.25	余量	0.15	0.15	—	—	0.15	—	—	用于制造各种重要弹簧、精密仪表的弹性元件、敏感元件及承受高变向载荷的弹性元件等,可代替 QBe2.5 等牌号	
QBe1.5	1.85 ~2.1	0.2 ~0.4	0.10 ~0.25	余量	0.15	0.15	0.005	—	0.15	—	—		

四、电工用特殊青铜

近代电力工业及电气设备的发展,需要各种高强度、高硬度、高导电、耐热、耐磨、导热的铜合金。例如:大容量、小型、高速电动机和发电机的发展,需要高强、耐热、耐磨、高导电、导热的整流子片;大型、高速涡轮发电机的发展需要高强、耐热的转子导线;大型电力机车的发展,需要高硬度、耐磨、耐热、耐疲劳的架空导线;各种点焊、滚焊机需要高硬度、耐热、导热的长寿命电极触头等。紫铜虽然导电性很好,但强度和耐热性很低,满足不了工业要求,为此,要发展高强、耐热,导电铜合金,以适应工业发展的需要。

研究这类材料遇到的主要问题是强度与电导率之间的矛盾。按照合金化理论,合金化程度高,合金的强度就高,但电导率低;反之,电导率升高,强度则降低。为了在尽量少降低电导率的前提下,大力提高强度和耐热性,合金化的基本原则是:

(1) 低合金化和冷作硬化。加入合金元素总量要少,并且采用很少降低铜的电导率的

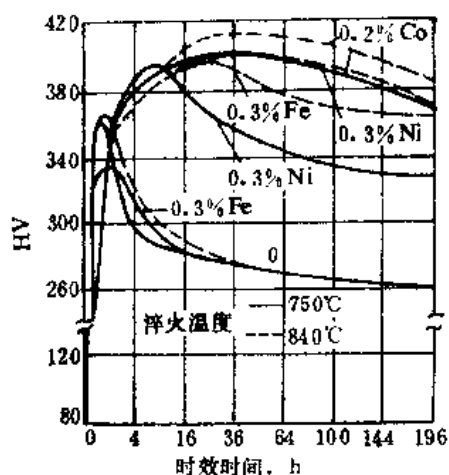


图 2-40 添加元素和淬火温度对CuBe2合金在300°C时效后硬度的影响

元素, 如Ag、Cd、Cr、Zr、Ni等, 这样, 在固溶强化的同时, 很少降低电导率。

(2) 靠时效硬化来提高强度。加入起沉淀强化的元素时, 应多元少量, 最好使合金元素之间形成不含基底元素的复杂强化相, 而且这种强化相在基体中的溶解度随温度而急剧变化。因而, 这种合金既具有较好的电导率, 又具有高的强度和耐热性。

(3) 利用粉末冶金方法。例如: 在纯铜中人工地引入强化质点 Al_2O_3 , 形成弥散强化无氧铜(含0.2~1.1% Al_2O_3)。

电工用各种特殊铜合金的强度与电导率之间的关系, 如图2-41所示。为了叙述方便, 现将这类材料按其强度和电导率分为三类。

1. 中强高导电铜合金 $\sigma_s = 350 \sim 650 MPa$, 电导率 = 70~8% IACS, 如Cu-Ag、Cu-Cd、Cu-Cr、Cu-Zr及近年发展的Cu-Hf、Cu-Hf-Zr、Cu-Zr-As等。

含少量Ag、Cd、Mg等元素的合金, 很少降低铜的电导率, 主要是借固溶强化和冷作硬化来提高其强度, 其软化温度比铜高100~200°C。

镉青铜的性能与成分的关系见图2-42。图2-43是Cd和Mg青铜的强度与冷变形之间的关系, Cd或Mg含量愈高, 冷作硬化效果愈大。除Cu-Ag、Cu-Cd、Cu-Mg合金外, 其它导电合金几乎全部是时效强化型的。

Cu-Zr合金中, Zr能强烈提高铜的软化温度, 例如: 0.05~0.08%Zr能使铜的开始软化温度提高到550~560°C, 而电导率只降低10~15%。

Cu-Zr的时效效果比Cu-Cr小, 需要在淬火后进行较大的冷变形, 再在适当温度下时效, 以改善其强度和导电性。室温下的强度次于铬青铜, 但电导率比铬青铜高。这合金主要特点是蠕变抗力及耐热性高, 导电、导热性很好。

Cu-Cr二元系相图铜角部分如图2-44所示, 可进行强化热处理, 工业用QCr0.5铬青铜于950~980°C淬火, 400°C时效6h能强烈提高机械性能。图2-45表示铬青铜及其它几种铜合金的硬度随温度的变化, 从图可见: 铬青铜比镉青铜的耐热性高。

Cu-Cr-Zr是目前引人注目的导电性高、高强耐热的铜合金。Zr和Cr的同时加入能进一步提高Cu的耐热性和导电性。添加0.15~0.35%Cr和0.08~0.25%Zr的Cu-Zr-Cr合金, 是电导率可达90%的高强度耐热青铜。该合金恰好位于Cu-Cr₂Zr伪二元截面上。合金经950°C淬火, 冷变形60~70%, 465°C时效3~4h后, 其 $\sigma_s = 460 \sim 520 MPa$, $\delta = 10 \sim 20\%$,

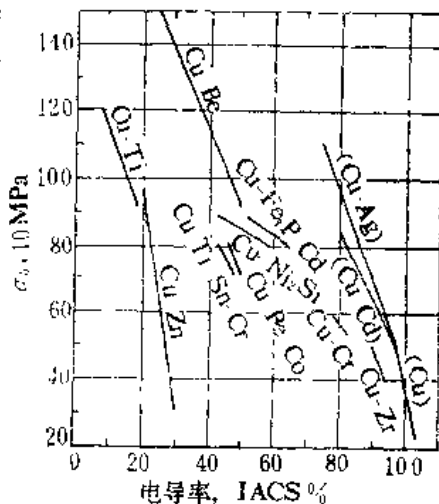


图 2-41 各种铜合金的强度与电导率间的关系

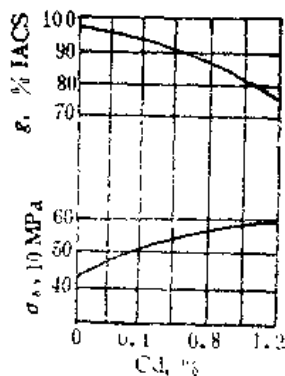


图 2-42 铜-镉合金性能与镉含量的关系

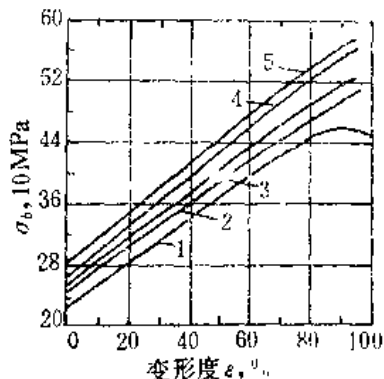


图 2-43 镉、镁青铜强度(σ_s)与冷变形度间的关系

1—Cu; 2—Cu+0.1%Mg; 3—Cu+0.6%
Cd; 4—Cu+0.3%Mg; 5—Cu+1.2%
Cd

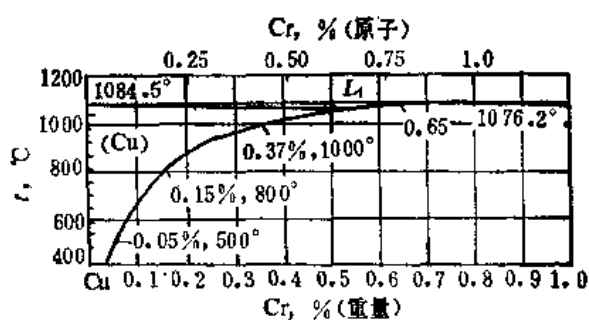


图 2-44 Cu-Cr相图

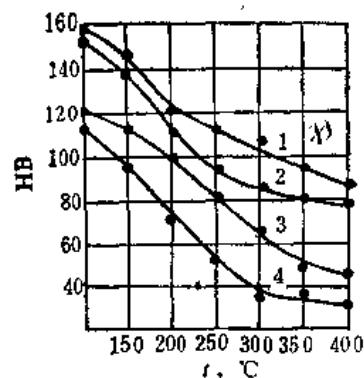


图2-45 铬青铜及其它几种铜合金在高温下的硬度变化

1—铬青铜 (0.60%Cr, 0.2%Ag), 2—铬青铜 (0.58%Cr),
3—镉青铜 (1.0%Cd), 4—纯铜 (T3)

电导率达85~90%。其强度、耐热性和热稳定性均比Cr或Zr青铜高,可作铝合金和低碳钢点焊或滚焊机的电极及电机整流子材料。

2. 高强中导电铜合金 $\sigma_s = 550 \sim 900 \text{ MPa}$, 电导率 = 45~50% IACS, 属于这类合金的有: Cu-Be, Cu-Be-Co, Cu-Ni-Be, Cu-Ni-Si, Cu-Ni-Co, Cu-Co-Si等系合金。

3. 特高强低导电铜合金 $\sigma_s > 900 \text{ MPa}$, 电导率 = 10~30 IACS, 如Cu Ti, 含Be较高的Cu-Be、Cu-Be-Co系合金。

低合金化导电铜合金熔化时, 由于合金成分波动范围很小 ($\pm 0.02\%$)。元素(如Cr、Zr、Be等)与氧的亲合力大, 熔点高, 所以要采用高纯原料, 最好是配制成中间合金, 并在真空或保护气氛中熔化。此外, 铸造时要防止合金元素二次氧化。由于低合金化导电材料的结晶温度范围很窄, 要注意补缩。

几种高强、耐热、高导电性能青铜的性能见表2-11。

表 2-11 几种高强、耐热、高导电性青铜的性能

合金成分	状 态	电导率 (%铜)	室温机械性能			高温 σ_s (10MPa)			100小时持久强度 (10MPa)		再结晶 温 度 (°C)
			HB	σ_s (10MPa)	δ (%)	300°C	500°C	700°C	σ_{100h}^{300}	σ_{100h}^{500}	
Cu+0.6%Cr	1000±20°C淬火, 450°C时效	87	130	43	18				21	4	370
Cu+0.4%Zr	920°C淬火, 冷变 形75%, 450°C时效	90	129	42	16				31.5	12.5	
Cu+0.28% Cr+0.24%Zr	950°C淬火 (保温 1.5h), 冷变形50~ 60%, 460~470°C时 效3~4h	90	130	≥46	15~20	43	80	15	38~40	18~20	500
Cu+0.36% Cr+0.28%Zr	950°C淬火, 60~ 70%冷变形, 480°C 时效4h	85		52	≥10	44	84	15	38~42	20~25	500
Cu+1.5%Ni +0.3%Be +0.1%Ti	960~980°C淬火 (保温1~1.5h), 冷变形40~60%, 480 ~500°C时效4h	50	220	80	14				45	14	510

第五节 白 铜

白铜具有好的耐蚀性, 并具有耐热和耐寒的性能, 中等强度, 高塑性, 能冷、热压力

加工, 还有很好的电学性能, 除用作结构材料外, 还是重要的高电阻和热电偶合金。所以, 白铜按用途分为结构白铜和电工白铜

一、结构白铜

结构白铜具有很好的耐蚀性, 优良的机械性能和压力加工性能, 焊接性也好, 广泛用于造船、电力、化工及石油等部门中, 主要用来制造冷凝管、蒸发器、热交换器和各种高强耐蚀件等。结构白铜的成分和机械性能见表2-12。

1. 普通白铜 普通白铜即Cu-Ni二元合金。由Cu-Ni状态图(图2-46)可见, 铜与镍形成无限固溶体, 故普通白铜的组织为单相固溶体。

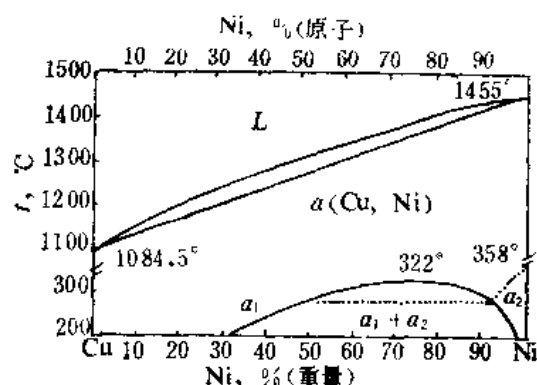


图 2-46 Cu-Ni相图

表 2-12 工业用白铜的牌号、主要成分、性质和用途

合金名称	牌 号	主要成分 (%)	机 械 性 能				用 途
			σ_t (10MPa)		δ (%)		
			软 态	硬 态	软 态	硬 态	
普通白铜	B0.6	Cu+0.5'~0.63N _i	25~27	37	32	3	铂-铂铑热电偶补偿线
	B5	Cu+4.4~5N _i	22~27	60	45	3~4	耐蚀件
	B10	Cu+9~11N _i +1.0~1.5Fe+0.5~1.0Mn	>32	—	≥25	—	船舶冷凝器
	B15	Cu+15.3~16.3N _i	31	55	26	—	铂-金、铂-铂铑热电偶补偿线
	B20	Cu+19~23N _i +0.5~1.0Fe	35	—	45	—	用作船舶用冷凝器等
	B30	Cu+29~33N _i	38	55	28	3	海船用冷凝器
铁白铜	BFe30-1-1	Cu+29~33N _i +0.5~1.0Fe+0.5~1.0Mn	38~40	60	23~25	4	同B30
	BFe5-1	Cu+5~6.5N _i +1.0~1.4Fe+0.3~0.8Mn	24~28	45~50	45~55	4~6	耐蚀件
铝白铜	BA110-2	Cu+9~11N _i +1.8~2.2Al+1.0~1.5Fe+0.5~1.0Mn	37 ^①	1 ^②	54 ^①	16 ^②	代替B30用
	BA113-3	Cu+12~15N _i +2.3~3.0Al	0 ^③	90~100 ^①	7 ^③	4 ^④	高强耐蚀件
	BA16-1.5	Cu+5.5~6.5N _i +1.2~1.8Al	36 ^⑤	65 ^⑥	35~40 ^⑤	4 ^⑥	高强耐蚀件及弹簧
锌白铜	BZn15-20	Cu+13.5~16.5N _i +18.0~22.0Zn	35~45	67	35~45	2.5	作高强耐蚀件用于机械、医疗、仪表、食具等
	BZn17-18-1.6	61~64Cu+16.5~18N _i +1.5~2.0Pb余量为Zn	40	65	40	2	高强耐蚀、耐磨件(如钟表零件)
锰白铜	BMn3-12	Cu+2.0~3.5N _i +11.0~13.0Mn	45	85	28	2	电气工业及测量仪表用电阻
	BMn40-1.5	Cu+39~41N _i +1.0~2.0Mn	48	88	25	2.5	电器工业和补偿导线
	BMn43-0.5	Cu+42.5~44N _i +0.1~1.0Mn	46	85	38	3~4	热电偶及补偿导线

① 950°C保温90min水淬; ② 950°C保温90min水淬+580°C时效90min; ③ 挤压; ④ 900°C淬火, 500°C时效; ⑤ 900°C淬火; ⑥ 冷轧。

普通白铜的突出优点是在各种腐蚀介质中有极高的化学稳定性, 所以在海船、医疗器械、化工等部门得到广泛应用。此外, 普通白铜的冷热加工性能很好, 可生产各种尺寸的板、带、管、棒等半成品。

冷凝管及热交换器最早是用黄铜及锡黄铜制造,但容易出现脱锌腐蚀,采用铝黄铜腐蚀现象大为减少;但高效机械及电站的发展,要求能在高温高压下工作的冷凝管及热交换器,这就需要采用具有更高强度及更高耐蚀性的Cu-Ni系合金。舰艇用冷凝管含Ni多为10~30%。

2. 铁白铜 在普通白铜中加入少量铁,称为铁白铜。铁能显著细化晶粒,提高强度和耐蚀性,特别是显著提高白铜在海水作用下发生冲击腐蚀时的耐蚀性。含10%Ni的铜合金中加入1~2%Fe,对提高耐流动海水的冲刷腐蚀有显著效果。在含30%Ni的合金中加入0.5%Fe,亦有相同作用。通常白铜中Fe的加入量不超过2%,否则,反而引起腐蚀开裂。

3. 锌白铜 锌白铜亦称“镍银”或“德国银”。锌能大量溶于Cu-Ni合金中,形成单相 α 固溶体。锌起固溶强化作用,提高强度及抗大气腐蚀能力。BZn15-20应用最广,有高的耐蚀性,美丽的银白色光泽和相当好的机械性能,能良好地在热态和冷态下承受压力加工。用于精密仪器、电工器材、医疗器材、卫生工程用零件及艺术制品。

4. 铝白铜 铝能显著提高白铜的强度和耐蚀性,但使合金的冷加工性能变差。这类合金有高的机械性能和耐蚀性,抗寒,有很好的弹性并能承受冷热加工。铝白铜的机械性能和导热性比B30还好,耐蚀性接近B30,焊接性好,是B30的良好代用品。

二、电工白铜

应用最广泛的电工白铜是康铜、锰铜和考铜,现分述如下:

1. 锰铜 BMn3-12锰白铜又称锰铜,具有高的电阻和低的电阻温度系数,电阻值很稳定,与铜接触时的热电势不大,由于有这些良好的电气性能,使它广泛用来制作工作温度在100°C以下的标准电阻、电桥、电位差计以及其它精密电气测量仪器仪表中的电阻元件。

2. 康铜 BMn40-1.5锰白铜又称康铜,康铜有高的热电动势,低的电阻温度系数和稳定的电阻。康铜相当耐腐蚀,耐热,有高的机械性质并能很好地承受压力加工。康铜与Cu、Fe、Ag配对时有高的热电势,康铜与铜线接触的热电势为 $39 \times 10^{-6} \text{V}/^\circ\text{C}$,而锰铜只有 $1.6 \times 10^{-6} \text{V}/^\circ\text{C}$,相差数十倍,因此,铜与康铜配对是在 $-100^\circ\text{C} \sim +300^\circ\text{C}$ 温区工作的最优秀热电偶。此外,也用来制作滑动变阻器,工作温度在500°C以下的加热器。

3. 考铜 BMn43-0.5锰白铜又称考铜 考铜有高的电阻系数,在与铜、镍铬、铁的配对中,能产生大的热电势,同时温度系数很小(实际上等于零)。这种合金在测温计中广泛用来做补偿导线和热电偶的负极。考铜和镍铬合金配对组成的热电偶,测温范围可由 -253°C (液氢)到室温,灵敏度极高。

参考文献

1. 《重有色金属材料加工手册》编写组编,重有色金属材料加工手册 第一分册,冶金工业出版社,1979。
2. 中南矿冶学院合金教研室编,有色金属合金材料(上册),1976。
3. A.П.斯米良金著,古木译,工业用有色金属与合金手册,冶金工业出版社,1956。
4. M.В.Малышев, Т.А.Барсуков, Ф.А.Борняк, Металлография Цветных Металлов и Сплавов, Металлургиздат, Москва 1960。
5. 有色金属及其热处理编写组编著,有色金属及其热处理,国防工业出版社,1981。
6. 舟久保康彦编,赖耿阳译,形状记忆合金,复汉出版社,1984。
7. 林肇瑞编著,有色金属材料科学,东北工学院出版社,1986。
8. 邓至谦,周善初等编,金属材料及热处理,中南工业大学出版社,1989。

第三章 铝及铝合金

在金属材料中，铝及铝合金的应用仅次于钢铁而在有色金属中占首位。其应用范围已渗透到各个工业领域及人民生活的各个方面。铝及其合金能得到广泛应用的原因，除了资源丰富，容易制取从而成本较低廉外，尤为重要的是它具有一系列可贵的特性。

铝的最大特点是密度低，为 $2.702 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ，相当于铁的三分之一左右，其比强度可与合金钢相比。因此，航空工业的发展是与铝合金密切相关的。可以说，没有现代的铝合金加工工业，也就没有今天的航空工业。至于，在民用工业部门，如机械、造船、运输、电器、建筑等部门，铝合金的使用更为人们所皆知。

铝的导电、导热性好。纯铝的导电性仅次于银、铜而居第三位。所以，纯铝常被用来代替昂贵的铜制作输电线及其它电器元件。

铝及其合金的特性之三是耐蚀性好。这是由于铝极易氧化，在其表面生成一层致密的氧化膜，阻止氧向金属内部扩散而起保护作用。只有在卤素离子及碱离子的强烈作用下氧化膜才会遭到破坏。因此铝及某些铝合金在大气、淡水、海水、浓硝酸、各种硝酸盐中具有足够的耐蚀性。基于这一特性，铝及其合金广泛用于制造日常生活用品。

随着超音速和远程飞机的出现，以及空间技术的发展，对铝合金提出了更高的要求，例如更轻、更强、更耐热、更好的比刚度和耐蚀性等。为此，自70年代以来除研制新合金外，还开发了许多新工艺和新技术，例如粉末冶金工艺、快速凝固技术、形变热处理工艺以及铝基复合材料等，从而使铝合金材料本身更加完善。

第一节 纯铝及其合金化

一、纯铝的特性

纯铝的原子序数为13，原子量为26.9815，属面心立方结构，晶格常数为 4.049596 \AA ，铝的原子直径为 2.86 \AA ，纯铝的主要物理性能见表3-1。

铝的化学活泼性极高，标准电极电位很低（ -1.67 V ）在大气中极易和氧作用生成一层牢固致密的氧化膜，厚度约为 $50 \sim 100 \text{ \AA}$ ，可防止铝继续氧化，就是在熔融状态，仍然能维持氧化膜的保护作用。因此，铝在大气环境中是抗蚀的。

Al_2O_3 膜是具有酸、碱两重性的氧化物，因此，纯铝除了在氧化性的浓硝酸（80~98%）中有极高的稳定性外（优于Ni-Cr系不锈钢），在大多数的硫酸、盐酸、碱、盐和海水中均不稳定。

纯铝具有良好的低温性能，并且无低温脆性。在摄氏零度以下随着温度的降低，其强度和塑性不仅不会降低，反而提高，见表3-2所示。

表 3-1 高纯铝的主要物理性能

名 称	量 值
原子序数	13
熔点, $^{\circ}\text{C}$	660.24
沸点, $^{\circ}\text{C}$	2467
导热系数 ($0 \sim 100^{\circ}\text{C}$), $\text{W/m}\cdot\text{K}$	228
电阻系数 (20°C), $\mu\Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$	2.67
膨胀系数 ($20 \sim 100^{\circ}\text{C}$), K^{-1}	23.8×10^{-6}

表 3-2 工业纯铝的低温性能

材 料	状 态	试 验 温 度 (°C)	抗 拉 强 度 σ_b (MN/m ²)	伸 长 率 δ_{10} (%)
板材 (厚15mm)	退 火	+20	80	80
		-70	105	43
		-196	175	51

无磁性, 冲击不生火花也是纯铝的可贵特性。所以, 常用于制作如仪表材料, 电气设备的屏蔽材料, 易燃、易爆物的生产器材等。

二、铝中杂质

纯铝的强度不高, 随着铝中杂质含量的增加其强度增加, 见表 3-3, 而其导电性、耐腐蚀性和可塑性则降低。

表 3-3 工业纯铝的机械性能(退火状态)

牌 号	含 铝 量 (不小于) (%)	σ_b	δ	HB
		MN/mm ²	%	
L04	99.996	50	45	13~15
L3	99.5	5	29	20
L5	99.0	85	20	25
L7	98.0	96	12.5	26

纯铝中主要杂质是Fe和Si, 其次尚有Cu、Zn、Mn、Ni、Ti等。生产实践证明, Fe、Si的含量及相对比例(通常称铁硅比)对纯铝的工艺性能和使用性能影响很大。根据Al-Fe和Al-Si二元平衡图(图3-1和图3-2)可知, 铁、硅在共晶温度下的极限溶解度分别为0.052%和1.65%, 并随温度下降而急剧减小。因此, 铝中含铁或硅很少时就会出现FeAl₃或 β (Si), 它们性质硬脆, 使纯铝塑性变差, 尤其针状的FeAl₃影响更甚。当Fe、Si同时存在时, 根据Al-Fe-Si三元系相图铝角液相面投影图(图3-3)可知, 除出现FeAl₃和 β (Si)相外, 还可能出现 α (Fe₃SiAl₁₂)及 β (Fe₂Si₂Al₆)等三元化合物。当Fe>Si时, 形成富Fe化合物 α (Fe₃SiAl₁₂)。当Si>Fe时, 形成富Si化合物 β (Fe₂Si₂Al₆)。共晶中的 α (Fe₃SiAl₁₂)相呈骨骼状, 初生的 α (Fe₃SiAl₁₂)呈枝条状, 而 β (Fe₂Si₂Al₆)呈粗大的针状。这些相又硬又脆, 使铝的塑性急剧下降, 后者尤为严重。所以, 对硅的含量控制更严, 在工厂中Fe:Si \geq 2~3。

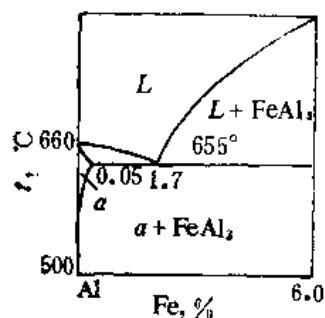


图 3-1 Al-Fe系二元平衡图(部分)

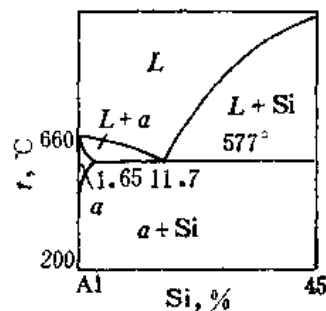


图 3-2 Al-Si系二元平衡图(部分)

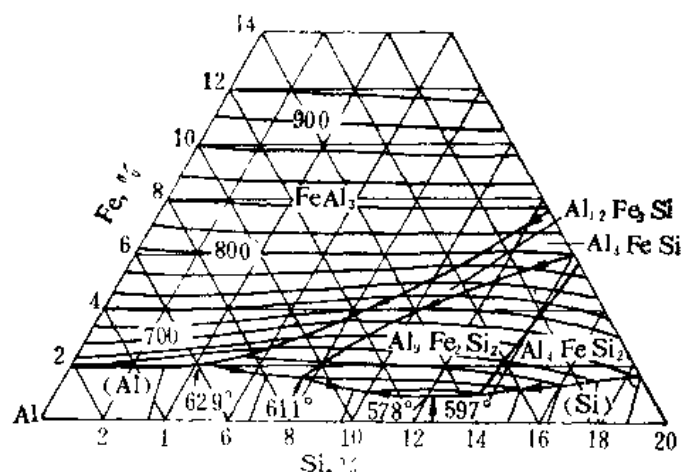


图 3-3 Al-Fe-Si三元平衡图铝角的液相面投影图

铝中铁硅比不当时，会引起纯铝铸锭产生裂纹。实际经验表明，当 $(Fe+Si)$ 总量小于0.65%时，为了减少铸锭开裂倾向，应使 $Fe\% > Si\%$ 。若 $(Fe+Si)$ 总量大于0.65%时，因共晶数量增加，热裂纹易被共晶液体充填而愈合。所以铁硅比的影响减小。另外，由于 $FeAl_3$ 、 α 、 β 等相的电位比铝高，而且它们也破坏了纯铝表面氧化膜的连续性，因而降低纯铝的耐蚀性，同时也降低了纯铝的导电性。

三、纯铝的牌号及用途

纯铝牌号以汉语拼音字母L为字头，其后数字为顺序号。LG5~LG1为工业高纯铝，L1~L6为工业纯铝，具体见表3-4。

表 3-4 纯铝的牌号及杂质含量

名 称	代 号	主要成分 (%)				杂质含量 (不大于) (%)											其它杂质	
		Fe	Si	Cu	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ni	Ti	Fe+Si			单个	合计
五号工业高纯铝	LG5	—	—	—	99.95	0.005	—	—	0.008	0.0025	—	—	—	—	0.002	—	—	—
四号工业高纯铝	LG4	—	—	—	99.97	0.005	—	—	0.015	0.015	—	—	—	—	0.005	—	—	—
三号工业高纯铝	LG3	—	—	—	99.93	0.01	—	—	0.04	0.04	—	—	—	—	0.007	—	—	—
二号工业高纯铝	LG2	—	—	—	99.9	0.01	—	—	0.06	0.06	—	—	—	—	0.01	—	—	—
一号工业高纯铝	LG1	—	—	—	99.85	0.01	—	—	0.15	0.08	—	—	—	—	0.01	—	—	—
一号工业纯铝	L1	—	—	—	99.7	0.01	—	—	0.16	0.16	—	—	—	0.26	0.03	—	—	—
二号工业纯铝	L2	—	—	—	99.6	0.01	—	—	0.25	0.20	—	—	—	0.36	0.03	—	—	—
三号工业纯铝	L3	—	—	—	99.5	0.015	—	—	0.30	0.30	—	—	—	0.45	0.03	—	—	—
四号工业纯铝	L4	—	—	—	99.3	0.05	—	—	0.35	0.40	—	—	—	0.60	0.03	—	—	—
四减一号工业纯铝	L4-1	0.15~0.30	0.10~0.20	—	99.3	0.05	0.01	0.01	—	—	0.05	0.01	0.02	—	0.03	—	—	—
五号工业纯铝	L5	—	—	—	99.0	0.05	—	—	0.50	0.50	—	—	—	0.90	0.05	0.15	—	—
五减一号工业纯铝	L5-1	—	—	0.05~0.20	99.0	—	—	0.05	—	—	0.10	—	—	1.0	0.05	0.15	—	—
六号工业纯铝	L6	—	—	—	98.8	0.10	0.10	0.10	0.50	0.65	0.20	—	—	1.0	0.05	0.15	—	—

由于不同牌号的纯铝其性能有差异，因此其用途也不相同。高纯铝通常只用于科学研究，化学工业以及其他一些特殊用途。对电器工业所用的纯铝，除了要求有良好的导电性外，还需具有一定的强度，因此一般采用L1及L2。日常生活用品用L3制造。大部分纯铝是用来熔制铝合金，有些纯度不高的铝有时也用来加工成各种形式的半成品。

纯铝不能热处理强化，因此冷加工是提高纯铝强度的唯一手段。故工业纯铝通常是按冷作硬化和半冷作硬化状态提供使用的。

四、铝的合金化

铝合金主要依靠固溶强化、沉淀强化、过剩相强化、细化组织强化、冷变形强化等来提高其机械性能。可用于铝的合金化的某些元素的极限溶解度，室温时的溶解度列于表3-5。

表 3-5 可用于铝合金化的某些元素的溶解度

元 素 名 称	锌	银	镉	铜	锂	锰	硅	铬
极限溶解度, wt%	82.2	55.6	17.4	5.6	4.2	1.8	1.65	0.72
在室温下的溶解度, wt%	<4	<0.7	<1.9	<0.1	<0.85	<0.3	<0.17	<0.015
元 素 名 称	钙	镍	钒	钛	钴	钨	锆	
极限溶解度, wt%	0.6	0.4	>0.37	0.28	0.28	0.25	0.2	
在室温下的溶解度, wt%	<0.3	0.0002						

1. 固溶强化 一般讲，固溶度高可获得较高的固溶强化效果，但实际上并非都如此，对无限互溶或广泛互溶的合金系，由于组元间常常具有相似的物理化学性质，原子尺寸差别不大，因此固溶体晶格畸变程度较低，因而固溶强化增益不大。例如锌、银就属这种情况，固溶强化作用差，因此，Al-Zn、Al-Ag简单二元合金没有实用价值。固溶强化程度主要取决于基体金属与合金元素原子半径差别的大小，原子半径差别越大，强化效果越明显，采用溶解度超过1%的其他几个元素，如Al-Mg、Al-Cu、Al-Mn、Al-Si二元合金在工业上都有实际应用。工业上常采用多元少量的合金化方法，来形成新的强化相或改变沉淀硬化特性，使固溶强化效果更大，如Al-Cu-Mg系，可形成 CuAl_2 (θ 相)、 Al_2CuMg (S相)等一系列的强化相，从而使合金获得显著强化。

2. 沉淀强化(时效强化) 单纯的固溶强化效果总是比较有限的，对铝合金来说，要想获得高强度，必须配合时效强化处理。为此，合金元素在铝中要有较大的极限溶解度，而且其溶解度随温度的降低而急剧减小，在沉淀过程中能形成均匀、弥散分布的共格或半共格过渡相，这种相在基体中能造成较强烈的应变场，提高对位错运动的阻力，从而提高合金的强度。淬火时效处理是铝合金强化的一种很重要手段。当前可热处理强化的铝合金大多分属Al-Cu-Mg、Al-Mg-Si和Al-Zn-Mg系。

3. 过剩相强化 当铝中加入的合金元素含量超过其极限溶解度时，固溶加热时便有一部分不能溶入固溶体的第二相出现，称之为过剩相。在铝合金中过剩相多数为硬而脆的金属间化合物。它们在合金中起阻碍位错滑移的作用，使强度、硬度提高，而塑性、韧性降低。

Al-Si系合金共晶点浓度较低，容易得到高质量的铸件，多年来一直是发展铸造铝合金的基础。在二元铝硅铸造合金中，其主要强化手段是通过过剩相强化。在铝硅合金中随

着硅含量的增加,过剩相(硅晶体)的数量增多,合金的强度、硬度相应提高。但硅含量不能超过共晶成分太多,以免出现多角形的板块状初晶硅,导致强度和塑性的急剧降低。

4. 细化组织强化 在铝合金中添加微量合金元素细化组织是提高铝合金机械性能的另一重要手段。细化组织包括细化铝合金固溶体基体和过剩相组织。

铸造铝合金中常加入微量元素(变质剂)进行变质处理来细化合金组织,提高强度和塑性。变质处理对不能热处理强化或强化效果不大的铝合金,具有特别重要的意义。例如在铝硅铸造铝合金中加入微量钠或钠盐或者锶做变质剂进行变质处理,细化组织,可以显著地提高塑性和强度。在铸造铝合金中加入少量锰、铬或钴等元素能使杂质铁形成的板块状或针状化合物 $AlFeSi$ 细化,从而提高塑性。

变形铝合金中添加微量钛、锆、铍以及稀土元素,能形成难熔化合物,在合金结晶过程作为非自发晶核,起到细化晶粒作用,提高合金的强度和塑性。例如铝锰合金的组织细化,就是添加 $0.02\sim 0.3\%$ Ti进行细化的。

铝的主要合金系示于图3-4。

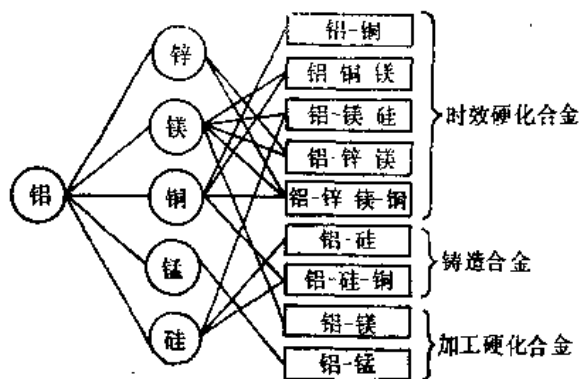


图 3-4 铝的主要合金系

第二节 热处理不强化的变形铝合金

这类合金包括Al-Mn系和Al-Mg系合金,其成分及组织都比较简单,塑性好,焊接性能也好,并且具有良好的低温性能。它们最大的特性是具有优良的耐蚀性,所以称之为防锈铝合金。它们常用于制作要求抗腐蚀及受力不大的零部件,如油管、油箱等。在民用工业中可加工成生活器皿及装饰品。

这类合金的牌号以汉语拼音铝防LF为字头,其后为合金顺序号如:LF2、LF5、LF21……等。

一、Al-Mn系合金

Al-Mn系防锈铝合金,目前用于工业上有LF21合金,国外已开始应用Al-Mn-Mg系合金,如美国的3004合金。工业用Al-Mn合金的牌号和化学成分见表3-6。

表 3-6 工业用Al-Mn合金的牌号和化学成分(%)

牌 号	Mn	Mg	Fe	Si	Cu	Zn	Ti
LF21	1.0~1.6	0.05	0.7	0.60	0.20	0.10	0.15
3004	1.0~1.5	0.8~1.3	0.7	0.3	0.25	0.25	—

Al-Mn系合金的组织可参见Al-Mn二元状态图(图3-5)。Mn是该系合金的主要合金元素在亚共晶部分,Mn含量增加,合金的强度也随之增加,当Mn含量在 $1.0\sim 1.6\%$ 范围内时,合金不但有较高的强度而且有良好的塑性和工艺性能。若继续增加Mn含量,由于形成大量的 β ($MnAl_6$),使合金在变形时容易开裂。所以一般工业合金含锰量不超过 1.6% 。常用的LF21合金的组织是由Mn含量较低的 α 固溶体和第二相 $MnAl_6$ 质点所组成,即 $\alpha + MnAl_6$ 。

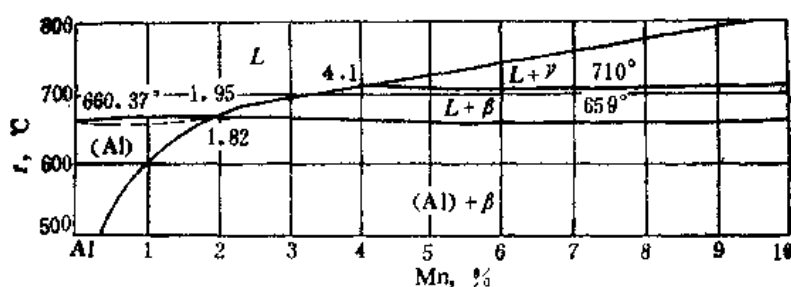


图 8-5 Al-Mn 状态图

从相图可知，在亚共晶部分结晶温度范围很窄，仅 $0.5 \sim 1^\circ\text{C}$ ，几乎与纯铝的熔点相同。液相线与固相线近似水平线。这说明平衡结晶时已结晶的固溶体与残留液体之间的成分差别很大。加上 Mn 在铝中的扩散速度很缓慢。因此，在工业生产条件下极易形成 锰的偏析——晶内偏析。低倍组织呈花边状或水波状组织。

Al-Mn 系合金的主要杂质是 Fe、Si，此外还有 Cu、Zn……等。若要获得高质量符合加工生产要求的铸锭就要控制杂质的含量，否则会给生产带来困难。现以 Fe、Si 为例进行分析。Fe 对 Al-Mn 系合金的组织 and 性能的影响概括起来有两个：(1) 显著降低 Mn 在铝中的溶解度（见表 3-7），减小 Mn 的偏析。金相观察证实，Fe 的加入生成了比 MnAl_6 更硬，呈粗大片状的 MnFeAl_6 化合物；(2) 由于 MnFeAl_6 化合物的出现，从而使合金的强度和塑性下降，同时使铸造性能如流动性变坏。综上所述，必须对 Fe 的含量加以控制。对于半连铸法生产的 LF21 合金，当 $\text{Mn} = 1.05 \sim 1.25\%$ ， $\text{Fe} = 0.45 \sim 0.55\%$ 时，可防止 MnFeAl_6 的出现。

硅也降低 Mn 在铝中的溶解度（见表 3-7），形成呈方块状的化合物 $T(\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Si})$

表 3-7 铁和硅含量对锰在铝中溶解度的影响

元素含量 (%)	铁	0.002	0.02	0.10	0.25	0.60	0.65	0.10
	硅	0.002	0.020	0.10	0.25	0.70	0.10	0.65
锰在铝中溶解度 (%)	500°C	0.40	0.40	0.40	0.35	0.05	0.30	0.06
	650°C	1.40	1.20	0.90	0.75	0.40	0.70	0.60

相，导致合金的塑性下降。从相图可知，当 $\text{Si} > 0.1\%$ 时可出现共晶温度为 575°C 的三元共晶，即 $L \xrightarrow{575^\circ\text{C}} (\alpha + T + \text{Si})_{\text{共晶}}$ ，使合金在铸造时热裂倾向增加，故应严加限制。

通常 Fe、Si 是同时存在的。当 Fe、Si 含量控制恰当时，即 $\text{Fe} > \text{Si}$ ，在 Al-Mn 系合金中就不会出现 $(\alpha + T + \text{Si})$ 三元共晶，从而可大大减少合金的铸造热裂倾向。所以，在技术标准中，对 Al-Mn 系合金规定， $\text{Fe} < 0.7\%$ ， $\text{Si} < 0.6\%$ 。

在工业生产中，一般采用半连续铸造法或金属模铸造法生产 Al-Mn 合金铸锭，因此易产生晶内偏析。这使压力加工制品在退火时易产生不均匀的粗大晶粒，从而导致板材深冲件表面粗糙，甚至产生裂纹。为此，在生产中常采取下列措施：

(1) 在熔炼过程中，控制 Mn、Fe 含量，即 Mn 控制在 $1.05 \sim 1.25\%$ ，Fe 控制在 $0.45 \sim 0.55\%$ ，且 Fe% 略大于 Si%，同时加入 $0.1\% \text{Ti}$ 来细化晶粒。生产实践证明，若加入 $0.1\% \text{Al-Ti-B-RE}$ ，其细化晶粒效果更好。

(2) 铸锭进行高温均匀化退火，即在 $600 \sim 620^\circ\text{C}$ 保温 $4 \sim 7 \text{h}$ ，这样可使 MnAl_6 均

匀析出，从而减少晶内偏析。

(3) 将热轧温度由390~440°C提高到480~520°C，因高温热轧可加速过饱和固溶体的分解，促使成分均匀。

(4) 采用高温快速退火。LF21合金退火时，晶粒组织对加热速度是敏感的。快速加热可缩小再结晶区间，使高Mn部分和低Mn部分同时形核。再则由于加热速度快，金属内存在的晶格畸变来不及恢复，自扩散系数急剧增加，从而使合金再结晶晶核增多，易获得细晶组织。生产实践证明，Al-Mg合金若不在退火工序上采取高温快速退火法，极易出现不均匀的粗大晶粒。

二、Al-Mg系合金

常见的Al-Mg系防锈铝合金有LF2、LF3、LF5、LF6……等，合金的牌号及成分示于表3-8。

表 3-8 常用Al-Mg合金的成分

合金 牌号	主 要 成 分 (%)					杂质含量 (不大于) (%)								
	Mg	Al	Cu	Fe	Al	Cu	Fe	Si	Ti	Zn	Fe + Si	其它杂质		
												单个	合计	
LF 2	2.0~2.8	或Cu 0.15~0.4	—	—	—	余量	0.10	0.40	0.40	0.15	—	0.60	0.05	0.15
LF 3	3.2~3.8	0.3~0.6	Si 0.50~ 0.8	—	—	余量	0.10	0.50	—	0.15	0.20	—	0.05	0.10
LF 4	4.0~4.5	0.40~1.0	0.05~ 0.25	—	—	余量	0.10	0.40	0.40	0.15	0.25	—	0.05	0.15
LF 5	4.8~5.5	0.30~0.6	—	—	—	余量	0.10	0.50	0.50	—	0.20	—	0.05	0.10
LF 6	5.8~6.8	0.50~0.8	—	0.02~ 0.1	0.0001 0.005	余量	0.10	0.40	0.40	—	0.20	—	0.05	0.10
LF10	4.7~5.7	0.20~0.6	—	—	—	余量	0.20	0.40	0.40	0.15	—	0.60	0.05	0.10
LF11	4.8~5.5	0.30~0.6	—	或V 0.02~ 0.15	—	余量	0.10	0.50	0.50	—	0.20	—	0.05	0.10

Al-Mg系合金的含Mg量一般在2~10%范围内，以保持合金具有良好的加工塑性和可焊性。当含Mg量超过10%，则压力加工将很难进行。根据Al-Mg相图（图3-6）可知，Mg在铝中的最大溶解度为17.4%，温度降低其溶解度迅速减少，室温时Mg溶解度<1%，同时从固溶体中析出 β (Mg_2Al_3) 相。按理Al-Mg系合金应该是可热处理强化的，但实际上该系合金时效强化效果不大，而且时效时 β 相有沿晶界呈网状析出的倾向。因此，Al-Mg系合金一般是在退火状态及冷变形状态下使用。

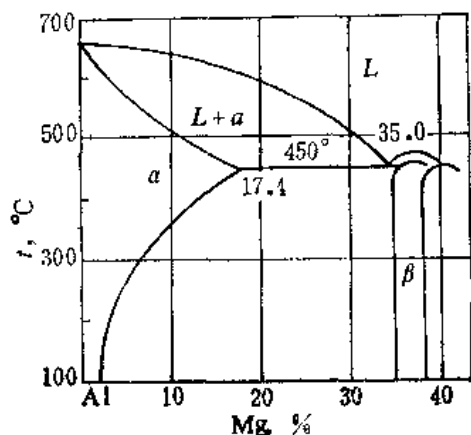


图 3-6 Al-Mg系状态图 (部分)

室温下, Mg在铝中的溶解度是随冷却速度不同而变化。缓慢冷却时, 其溶解度小于1%。而在半连续铸造的冷却条件下, 其溶解度为3~6%。所以, 当Mg≤3%, 其退火组织为 α ; 当Mg>3%, 其退火组织为 $\alpha+\beta$ 。

所有Al-Mg系合金均加有Mn, 其含量在0.15~0.8%之间。Mn的主要作用是阻止晶粒长大, 并提高合金的强度。LF2合金用Cr代Mn, 是为了提高合金的抗蚀性及可焊性。有些合金加入V和Ti起细化晶粒的作用。对高Mg合金, 往往加入微量的Be(约0.0002%)以减少合金在熔炼、铸造、焊接及其他热加工过程中的氧化倾向。同时加入微量的Sb或Bi, 主要为了防止高Mg合金的“钠脆”现象。所谓“钠脆”是指在熔炼高Mg合金, 只要Na≥0.001%就会出现热脆性, 破坏热加工性能。若加入0.004%Sb或0.02%Bi, 由于能形成NaSb或Na₂Bi化合物, 消除了沿晶界分布的金属Na, 从而热轧时就不会产生“钠脆”现象。

Cu、Zn、Fe、Si是杂质, 应严加限制。这是因为Cu、Zn均降低合金耐蚀性; Fe、Si对合金的强度、延伸率及抗蚀性均有不良影响。但是Si能改善合金的焊接性能, 即降低焊接时形成裂纹的倾向, 所以LF₃合金中含有0.5~0.8%Si。

Al-Mg系合金的强度比Al-Mn系合金高。其退火状态的机械性能列于表3-9。从表中可知, Al-Mg系合金室温强度随Mg含量的增加而增加, 而 δ %下降不大。

表 3-9 Al-Mg合金退火状态的性能

合 金 牌 号	LF2	LF3	LF5	LF11	LF6
σ_b (MN/m ²)	100	240	280	320	325
σ_s (MN/m ²)	80	120	140	160	170
δ (%)	25	21	21	18	23

Al-Mg系合金具有高的耐蚀性。例如LF2合金在中性介质中的耐蚀性与纯铝相当而优于LF21, 但在酸性和碱性介质中稍次于LF21。从各种Al-Mg系合金的耐蚀性来看, 单相 α 固溶体的Al-Mg合金的抗蚀性比多相的Al-Mg合金好。但是应指出, 高Mg的Al-Mg合金的抗蚀性对组织状态十分敏感。如果 β 相优先在晶界形核并很快形成连续的网状薄膜, 边缘存在沉淀带, 则合金的抗蚀性最差。如果 β 相在晶内均匀析出, 同时晶界沉淀相也经球化而变为不连续的颗粒状, 则合金的耐蚀性可大为提高。因此, 凡能促使合金组织均匀的工艺因素皆有助于改善耐蚀性。例如退火后与时效前进行一定量的冷变形(增加 β 相的形核率), 然后在200°C左右进行沉淀处理, 可促使 α 相彻底分解和 β 相均匀分布。

高Mg的Al-Mg合金一般是在退火空冷状态下(有的在淬火状态下)进行冷加工。由于合金过饱和固溶体的稳定性差, 经冷加工后, 在室温下存放或在使用过程中, β 相从基体析出, 使强度下降, 这现象称之为“时效软化现象”。所以, 在生产中, 应对冷变形后的高Mg的Al-Mg合金制品进行组织稳定化处理, 即在120~150°C保温1~3h, 以使其组织稳定。

第三节 热处理强化的变形铝合金

热处理可强化的变形铝合金尽管抗蚀性和焊接性能要差些, 但其强度可通过淬火及时效而显著提高。因此, 这类合金在铝合金中占有很重要的地位, 并且品种多, 用途广。按合金元素来分有Al-Cu-Mg系合金; Al-Zn-Mg系合金; Al-Mg-Si系和Al-Mg-Si-Cu系

合金及Al-Li系合金。

一、Al-Cu-Mg系合金

此系合金又称硬铝，或杜拉铝，其强度高，用途广。硬铝编号用LY+序号表示。例如LY1、LY2、LY4、LY6、LY11、LY12等。

硬铝的化学成分见表3-10。其组织可依据Al-Cu-Mg三元状态图的铝角部分来分析。图3-7为该系状态图500°C和20°C的等温截面。从图可知，除 α 固溶体之外，还有四个相：两个二元相 θ (CuAl₂)和 β (Mg₂Al₃)；两个三元相S(CuMgAl₂)和T(Al₆Mg₄Cu)。其中 θ 相和S相强化效果最大，T相强化效果微弱， β 相不起强化作用。合金的相组成与Cu、Mg的相对含量有关。Cu含量愈高，S相愈少， θ 相愈多；反之，Mg量增加， θ 相减少，S相增多。当Cu/Mg=2.61(4~5%Cu，1.5~2.0%Mg)时，合金的强化相几乎全是S相。Mg含量再增高时，由于出现T相和 β 相，强化效果反而降低。因此，硬铝的Mg含量一般不超过2.5%。

一般认为，硬铝的Cu/Mg \geq 8时，其强化相主要是 θ ；8>Cu/Mg>2.61主要是 θ +S；Cu/Mg \leq 2.61主要是S相。

硬铝中除合金元素Cu、Mg外，尚添加少量Mn。其作用是改善合金的耐蚀性，中和铁的危害影响。Mn能固溶强化，还能抑制挤压和固溶处理时的再结晶过程，产生挤压效应。

表 3-10 我国常用硬铝牌号及化学成分

合金 代号	主 要 成 分 (%)					杂质含量 (不大于) (%)										其它杂质	
	Cu	Mg	Mn	Pi	Bi	Al	Fe	S	Mn	Zn	Ni	Ti	Fe+Ni			单个	合计
LY1	2.2~ 8.0	0.20~ 0.5	—	—	—	余量	0.50	0.50	0.20	0.10	—	0.15	—	0.05	0.10		
LY2	2.6~ 8.2	2.0~ 2.4	0.45~ 0.7	—	—	余量	0.30	0.80	—	0.10	—	0.15	—	0.05	0.10		
LY4	3.2~ 8.7	2.1~ 2.6	0.80~ 0.8	0.05~ 0.1	0.001~ 0.01	余量	0.30	0.30	—	0.10	—	—	—	0.05	0.10		
LY6	3.8~ 4.3	1.7~ 2.3	0.50~ 1.0	0.03~ 0.15	0.001~ 0.005	余量	0.50	0.50	—	0.10	—	—	—	0.05	0.10		
LY8	3.8~ 4.5	0.40~ 0.8	0.40~ 0.8	—	—	余量	0.50	0.50	—	0.10	—	0.15	—	0.05	0.10		
LY9	3.8~ 4.5	1.2~ 1.6	0.30~ 0.7	—	—	余量	0.50	0.50	—	0.10	—	0.15	—	0.05	0.10		
LY10	3.9~ 4.5	0.15~ 0.3	0.30~ 0.6	—	—	余量	0.20	0.25	—	0.10	—	0.15	—	0.05	0.10		
LY11	3.8~ 4.8	0.40~ 0.8	0.40~ 0.8	—	—	余量	—	0.1	—	0.80	0.10	0.15	0.7	0.05	0.10		
LY12	3.8~ 4.9	1.2~ 1.8	0.30~ 0.9	—	—	余量	0.50	0.50	—	0.30	0.10	0.15	1.50	0.05	0.10		

$\alpha + \theta + S$ 三相区内，例如LY12合金。

合金的高温强度示于图3-9中。图中 σ_t 是合金淬火及人工时效后在250°C的瞬时强度，阴影曲线是300°C时的长时强度，以试样受力40MN/m²时的破断时间表示。从图中可知，高温下使用的硬铝，其成分应在 $\alpha + S$ 相区。

硬铝的耐蚀性较差，易产生晶界腐蚀，尤其是合金在人工时效状态下的晶界腐蚀比自然时效状态下的晶界腐蚀更为严重。这是因为，对基体 α 而言，含Cu较高的 θ 相和S相都是阴极相。当合金经淬火和人工时效后其脱溶是不均匀的， θ 和S相优先沿晶界析出形成“沉淀带”，而晶界就出现含铜较低的贫化区，加之其面积小，从而在腐蚀介质中极易沿晶界腐蚀。为了改善合金的耐蚀性，一方面在熔炼过程中加入微量的Ti(如0.03~0.15%)和B(如0.005~0.01%)，以细化晶粒。还有加入0.001~0.005%Be以改善合金表面氧化膜的致密性。此外，在加工过程，对板材用包纯Al轧制。因纯铝对硬铝合金基体及强化相来说是阳极相，故用纯Al包覆可使合金得到保护。对管、棒、型材而言通常是以自然时效状态供货，而对模锻件制品，常采用阳极化处理或涂喷上防护涂层、涂料和防锈漆等。

硬铝合金有大的过烧敏感性。由于在LY12合金中有熔点为507°C的($\alpha + \theta + S$)三相共晶，这样淬火温度与三元共晶点十分接近，所以LY12是生产中最易产生过烧的合金。加热温度必须严格控制。

最典型的硬铝合金是LY11和LY12。尤其是LY12综合性能好，应用最为广泛，如飞机的蒙皮材料，及飞机的主要受力件(如骨架、隔框、翼肋、长桁等)几乎都用LY12。该合金一般在自然时效状态使用。当合金需在较高温度下工作时，需采用人工时效状态。

LY11合金强度较低，这是由于其Mg含量低，只有0.4~0.8%，其强化相主要是 θ 相。另外由于硅含量较高而存在相当多的Mg₂Si相，所以它的强化效果没有LY12合金强化相 $\theta + S$ 的强化效果好。LY11和LY12合金的性能比较见表3-11。

表 3-11 LY11和LY12经淬火及自然时效后的机械性能

合 金	σ_t (MN/m ²)	$\sigma_{0.2}$ (MN/m ²)	δ (%)	ψ (%)
LY11	420	240	18	35
LY12	440	320	17	30

LY11和LY12合金的显微组织分别示于图3-10和图3-11。

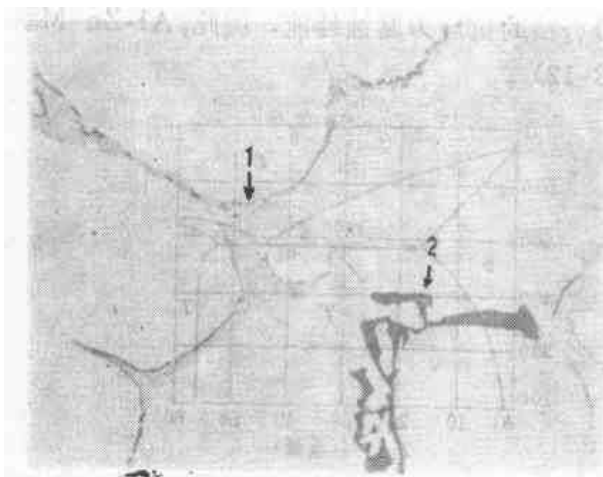


图 3-10 LY11合金的组织

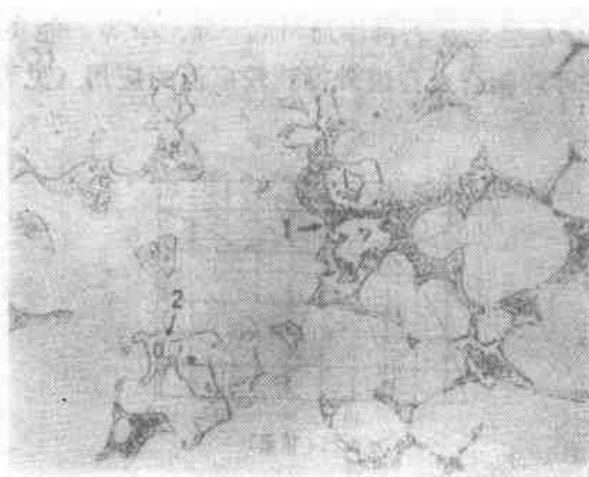


图 3-11 LY12合金的组织

二、Al-Zn-Mg系合金

Al-Zn-Mg系合金有两大类,即Al-Zn-Mg系中强可焊铝合金和Al-Zn-Mg-Cu系超硬铝合金。

1. Al-Zn-Mg系中强可焊铝合金 锌和镁在铝中有很高的固溶度,Al-Mg系中镁在铝中的极限溶解度为17.4% (450°C),室温时<1.9%; Al-Zn系中,在共析温度(275°C)锌的溶解度为31.6%,在共晶温度(382°C)则高达82.8%,室温时溶解度<4%。但锌和镁单独加入时,由于时效强化作用少,不能达到高强度水平。但是,锌、镁同时加入时,则形成一系列新相,从Al-Zn-Mg三元状态图(图3-12)可知,Zn和Mg在铝中会形成 $\eta(\text{MgZn}_2)$ 和

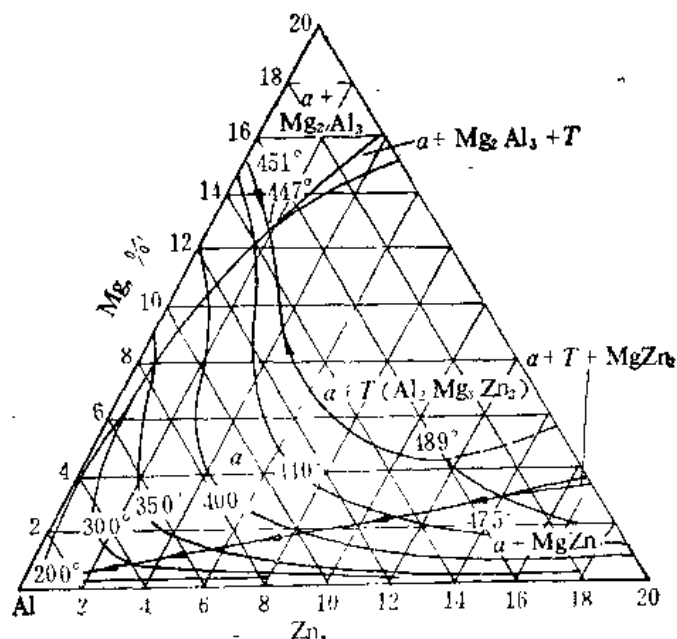


图 3-12 Al-Zn-Mg系状态图

$T(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3)$ 等一系列的相。其中 η 相和 T 相在铝中不但有很大的溶解度,而且其溶解度随温度的升降而剧烈变化(见图3-13和图3-14),因而Al-Zn-Mg合金有很高的时效强化效果。随着Zn、Mg含量的提高,合金强度和硬度大大提高,但是显著降低抗应力腐蚀性能、塑性和焊接性。近年发现,当 $\text{Zn} + \text{Mg} \leq 7\%$ 时,其强度虽然只有400MPa左右,但有优良的焊接性能。若再添加Mn、Cr、Zr等,能获得合格的抗应力腐蚀性能,因此,Al-Zn-Mg系可焊铝合金在国外得到较广泛的应用(见表3-12)。

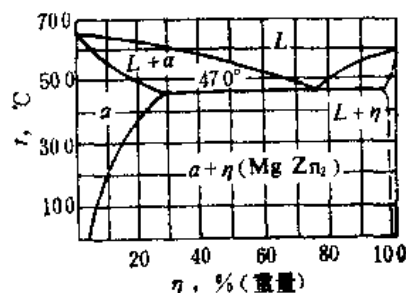


图 3-13 Al- $\eta(\text{MgZn}_2)$ 伪二元相图

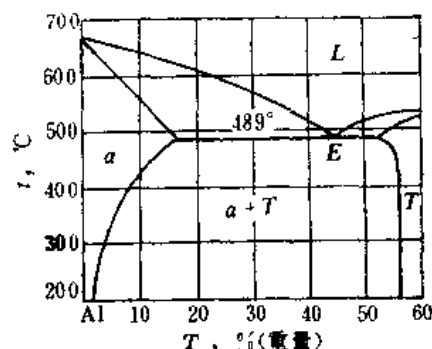


图 3-14 Al-T($\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$)伪二元相图

表 3-12 国外常用Al-Zn-Mg合金的牌号、化学成分和机械性能

牌 号	国 别	主要成分, % (平均值)								σ_b	$\sigma_{0.2}$	δ	状态 ^①
		Zn	Mg	Mn	Cr	Zr	Cu	Ti	Zn/Mg				
AlZnMg1	德	4.7	1.4	0.3	0.1	—	0.1	—	3.36	360	280	12.0	AA
Unidur	瑞士	4.7	1.4	0.4	0.1	—	0.05	—	3.36	360	280	12.0	AA
7039	美	4.0	2.8	0.3	0.2	—	≤0.1	—	1.43	420	350	14.0	AA
7003		4.5	1.4	0.4	0.1	0.15	—	—	3.21	400	325	14.0	AA
7004	加	4.2	1.5	0.45	—	0.15	—	—	2.8	395	330	14.0	AA
7003	日	5.75	0.75	0.4	—	0.15	—	—	1.7	390	330	16.5	AA
JIS7No.1		4.4	1.6	0.55	<0.3	<0.3	<0.25	<0.2	2.73	340	280	10.6	T6
AZ4G	法	3.0	1.5	0.3	0.2	—	0.2	—	2.0	350	220	17.0	NA
AZ5G		4.6	1.2	<0.2	0.25	0.15	<0.1	<0.1	3.83	400	350	14.3	T6
74S	加	4.3	1.7	0.3	—	—	0.1	—	2.53	390	320	15.0	AA
1911	苏	4.1	1.85	0.35	0.16	0.16	0.15	—	2.22	425	360	13.0	AA
1915		3.7	1.55	0.4	0.14	0.18	0.10	—	2.38	350	210	14.0	AA
B9211		3.3	1.3	0.7	—	0.15	0.05	—	0.77	400	300	10.0	AA

①AA——人工时效；NA——自然时效；T6——人工时效到最高强度。

这类合金Zn、Mg总含量位于4.5~7.6%之间，Zn/Mg除个别外，均在2~3.8之间，属 $\alpha+T$ 型合金。室温强度虽比硬铝低，但比Al-Mg-Si或Al-Mg系合金高，并有优良的可焊性。为提高合金的抗应力腐蚀性能，常加入少量的Mn（0.2~0.45%）、Cr（≤0.3%）、Zr（0.15~0.3%）、Ti（<0.2%）和Cu（<0.25%）等。其中以Cr的作用最明显，比同量的Mn约高出几十倍甚至上百倍。铜能显著提高强度和抗应力腐蚀性能，但对合金的焊接性能不利，因此，焊接用的Al-Zn-Mg合金的铜含量应低于0.25%。Zr能显著提高Al-Zn-Mg合金的可焊性，所以，这类合金一般均加入0.1~0.25%Zr。实验结果表明，Al-Zn-Mg合金加入0.2%Zr焊接裂纹显著降低，加入0.3~0.4%Zr，焊裂敏感性几乎消失，但Zr量低于0.1%，对可焊性的改善作用不大。Ti也有类似作用但效果比Zr小。若Ti和Zr同时加入则效果明显。

这类合金还有优良的热加工性能，适于轧制、挤压和锻造。如7003合金的挤压速度比Al-Mg-Si和Al-Mg合金还高；又如AlZnMg1对淬火冷却速度不敏感，适于进行挤压后直接淬火（如空冷）。因此，这些合金板材、管材及挤压件等广泛应用于航空、汽车和建筑等焊接结构方面。7039合金不但焊接性能好，而且在低温下仍有优良的机械性能，所以，板材和型材适于焊接在超低温下工作的压力容器（≤-195℃的液氧、液N₂或液H₂的容器）装甲板等。

2. Al-Zn-Mg-Cu系超硬铝 超硬铝是在Al-Zn-Mg系中添加铜、铬、锰、锆等元素，以进一步提高合金的机械性能，特别是解决锌镁含量高时存在的严重应力腐蚀问题而发展起来的。它的强度在变形铝合金中最高，可达600~700MPa，超过硬铝，故有超硬铝之称。此外，在相同强度水平下，其断裂韧性也优于硬铝，同时具有很好的热加工性能，适合生产各种类型和规格的半成品，在航空工业中广泛用来制作飞机的大梁、桁条、隔框、

翼肋、起落架、螺旋桨等。

其主要缺点是抗疲劳性能较差，对应力集中敏感，有应力腐蚀倾向，耐热性也低于硬铝。

如前所述，要提高Al-Zn-Mg系合金的强度，必须增加Zn、Mg的含量，但Zn、Mg总量 $\geq 8 \sim 9\%$ 以后，会导致以下的致命弱点：一是塑性差，给压力加工带来困难；二是有严重的应力腐蚀倾向，从而失去使用价值。后来证明，铜的加入能显著改善Al-Zn-Mg合金的塑性和抗应力腐蚀性能，从而Al-Zn-Mg-Cu系超硬铝才在工业上得到广泛的应用。

铜的主要作用是改善抗应力腐蚀性能，同时也提高强度和塑性。铜对合金强度和塑性的有利影响是由于铜本身的固溶强化作用以及生成强化相，出现Al-Cu-Mg系的沉淀过程，GP区 $\rightarrow S' \rightarrow S$ 。而改善应力腐蚀性能则是铜提高沉淀相的弥散度、改善晶界结构和降低晶内与晶界间的电位差，改变沿晶腐蚀断裂来达到的。铜的添加缺点是使超硬铝的焊接性能下降，易在焊缝附近引起热裂，所以，超硬铝大多采用铆接和粘接，避免焊接。

除添加适量的铜之外，合金中往往添加少量的微量元素如0.1~0.25% Cr, 0.05~0.2% Ti, 0.2~0.6% Mn等。这些元素的加入可细化晶粒并提高合金的再结晶温度，有效的阻止晶粒长大，使合金在热加工及热处理后仍保持未再结晶或只部分再结晶组织，从而保持较高强度。微量元素的加入可改善合金的抗应力腐蚀性能，在这方面铬的效果最好，但其缺点是提高了合金对淬火冷却速度的敏感性，必须快速冷却才能保证时效后的强度，所以常以锆或钛代铬。

常用超硬铝的牌号和成分列于表3-13。

表 3-13 超硬铝合金的牌号和成分

合金 牌号	主 要 成 分 (%)							杂质含量 (不大于) (%)							
	Cu	Mg	Zn	Mn	Cr	Ti	Al	Fe	Si	Cu	Mn	Cr	Ti	其它杂质	
														单个	合计
LC3	1.8~	1.2~	6.0~	—	—	0.02~0.08	余量	0.20	0.20	—	0.1	0.05	—	0.05	0.10
	2.4	1.6	6.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LC4	1.4~	1.8~	5.0~	0.20~	0.10~	—	余量	0.60	0.50	—	—	—	—	0.05	0.10
	2.0	2.8	7.0	0.6	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LC9	1.2~	2.0~	5.1~	—	0.16~	—	余量	0.50	0.50	—	0.15	—	—	0.05	0.10
	2.0	3.0	6.1	—	0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LC10	0.50~	3.0~	3.2~	0.20~	0.10~	—	余量	0.30	0.30	—	—	—	0.05	0.05	0.10
	1.0	4.0	4.2	0.35	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
LC12	—	0.50~	5.0~	—	—	Zr	余量	0.35	0.30	0.20	0.80	0.20	0.20	0.05	0.15
	—	1.0	6.5	—	—	0.05~0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	—

LC4是应用最早和最广泛的超硬铝，它以板、型材和模锻件等形式应用于飞机结构中。从相图可知，LC4的主要相组织是 α ， η (MgZn₂)， T (Al₂Mg₃Zn₃)和 S (Al₂CuMg)相。同该系的其它合金一样，其主要缺点是组织稳定性低，对工作温度非常敏感，因此，LC4的工作温度不能超过120°C。由此可见，超硬铝的高温机械性能是差的。

超硬铝的常温机械性能见表3-14，其常温机械性能决定于Zn、Mg含量，随着Zn、Mg含量的增加，其强度增加而塑性下降。

表 3-14 超硬铝的机械性能

牌 号	材 料 状 态	E'	σ_s	$\sigma_{0.2}$	δ	ψ	密 度 $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$	HB
		MPa			%			
LC3	线 材, CS	71000	520	44	15	45	2.83	60
LC4	型 材, CS	71000	560~600	530~550	8	12	—	150
	型 材, M	—	220	100	15	—	2.87	—
	包铝板, CS	67000	520	440	14	—	—	—
LC5	锻 件, CS	71000	550	500	10	—	2.86	140
LC6	型 材, CS	60000	580	540	7	—	2.89	190

超硬铝仍然存在较大的应力腐蚀现象, 为此, 在生产中常采用以下措施来提高超硬铝的耐蚀性。

(1) 在熔炼过程中, 常加入微量的钛 ($\sim 0.1\% \text{ Ti}$) 或锆 ($0.1 \sim 0.25\% \text{ Zr}$), 细化晶粒, 改善抗应力腐蚀性能。

(2) 试验证明, 自然时效状态的应力腐蚀现象, 比人工时效状态严重。自然时效时, 其脱溶是不均匀的, 优先在晶界脱溶, 形成“沉淀带”, 这时脱溶相呈阳极, 在腐蚀介质中被溶解而形成孔洞, 在应力作用下, 易形成裂纹, 因此, 超硬铝制品一般采用人工时效。这是管、棒、型材制品防止应力腐蚀常采用的较为有效的方法。超硬铝的人工时效制度可分单级人工时效, 例如 LC4 合金的单级人工时效规程为 $138 \sim 143^\circ \text{C}$ 时效 16h。其次是分级人工时效, 其规程是 120°C 时效 3h, 之后, 在 160°C 时效 3h, 此时的强化相以 η' 为主, 分布均匀, 使合金保持较高的抗疲劳性能和抗应力腐蚀能力。形变时效法可促进晶内普遍脱溶, 从而大大减轻应力腐蚀。

(3) 对超硬铝板材可采用包铝轧制以防应力腐蚀。必须指出: 包铝板应是含 $1\% \text{ Zn}$ 的铝板, 如 LB1 合金, 也有采用 AlMg3.5Zn2 或 AlZn1Mn1 板进行包铝, 但决不能用 L1、L2 等进行包铝, 这是因为纯铝对超硬铝基体是阴极, 这样一旦表面划破, 则包铝层不但不起保护作用, 反而大大加剧应力腐蚀。

值得注意的是: 从相图可知, 超硬铝的结晶温度范围在铝合金中是很宽的, 达 160°C 之多, 无疑在铸造时易产生偏析、疏松和裂纹, 尤其是 Si 的存在, 出现一次粗晶化合物, 使铸锭变得疏松、硬脆, 易形成铸造裂纹。为此, 在生产中要严格控制硅含量, 如美国控制 $\text{Si} < 0.2\%$, 苏联控制 $\text{Si} < 0.15\%$, 同时 Mg 含量控制在上限。

三、Al-Mg-Si 系和 Al-Mg-Si-Cu 系合金

这类合金由于具有良好的热塑性, 适于生产锻件, 故有“锻铝”之称。编号为 LD + 序号, 其中“D”表示锻造。

1. Al-Mg-Si 系合金 Al-Mg-Si 系合金是目前唯一对应力腐蚀不敏感的合金, 它们具有优良的耐蚀性、可焊性及良好的加工性能, 从而在工业上得到广泛应用, 尤其在建筑型材和装璜材料方面得到了极广泛的应用。

常用Al-Mg-Si系合金的化学成分示于表3-15。

Al-Mg-Si系合金的成分与组织的关系可参见Al-Mg-Si三元相图(图3-15)，合金的强化相是 Mg_2Si 相。由Al- Mg_2Si 系伪二元状态图(图3-16)可看出， Mg_2Si 在铝中

表 3-15 几种典型Al-Mg-Si合金的化学成分(%)

牌号	Mg	Si	Cu	Cr	Mn	Ti	Zn	Fe
6063	0.45~0.9	0.2~0.6	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.35
6463	0.45~0.9	0.2~0.6	0.20	—	0.05	—	0.05	0.15
6061	0.8~1.2	0.4~0.8	0.15~0.4	0.04~0.35	0.15	0.15	0.25	0.7
6151	0.45~0.8	0.6~1.2	0.35	0.15~0.25	0.20	0.15	0.25	1.0
6351	0.40~0.80	0.7~1.3	0.10	—	0.4~0.8	0.2	0.20	0.50

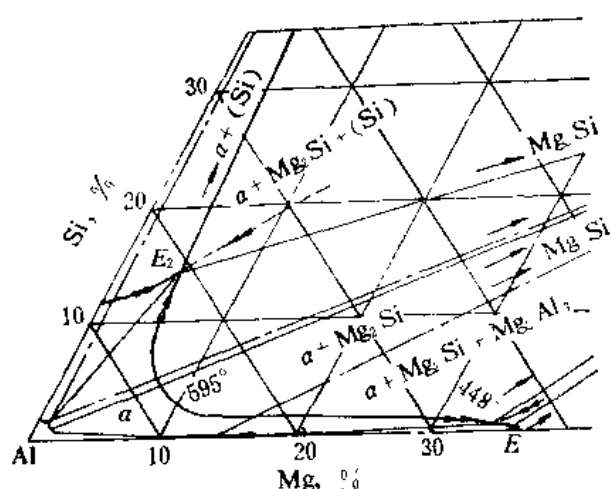


图 3-15 Al-Mg-Si系相图

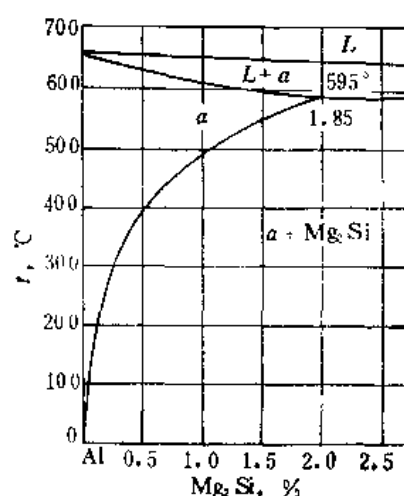


图 3-16 Al- Mg_2Si 系伪二元状态图

的溶解度随温度而明显变化。在共晶温度 595°C 时， Mg_2Si 的极限溶解度为1.85%， 200°C 时只仅为0.25%。因此该系合金有明显的时效强化效应。

Mg_2Si 在铝中的溶解度不但与温度有关，而且与镁的含量有关。 Mg_2Si 中镁和硅之比为1.73。当 $Mg/Si > 1.73$ 时，则除形成 Mg_2Si 外，还有过剩的Mg存在，将显著降低 Mg_2Si 在固态铝中的溶解度，这样就使合金的时效强化效果下降。当 $Mg/Si < 1.73$ 时，则除形成 Mg_2Si 外，还有过剩的Si存在，而过剩的Si不影响 Mg_2Si 的溶解度。因此，工业用Al-Mg-Si系合金中的硅含量一般稍高于形成 Mg_2Si 所需的量。

Al-Mg-Si系合金可自然时效，但过程比较缓慢，一般需要延续10天，而且强化效果不显著。人工时效则可使合金获得较明显的时效强化效果，因此，该系合金一般是在人工时效状态下使用。

Al-Mg-Si系合金应用最广泛的是LD31 (6063)。这是因为该合金具有优良的挤压性能和低的淬火敏感性，极易氧化着色，因此在建筑型材和装潢用材方面得到了广泛的应用。LD30 (6061)也是广泛应用的合金，由于该合金中加入少量的铜和铬，使合金人工时效后强度更高，但其淬火敏感性高，挤压后必须重新固溶处理和水淬，才能得到高的强度。

目前，在该系合金中常加入微量的RE-Al-Ti-B中间合金，以改善合金的工艺性能，例如能大大细化晶粒而且重熔数次也不失效，故有“长效变质剂”之称。合金经人工时效

后能提高强度，经氧化处理能提高着色的均匀性。

2. Al-Mg-Si-Cu系合金 Al-Mg-Si系合金的突出问题是存在“停放效应”。所谓“停放效应”就是合金淬火后在室温停留，会降低随后人工时效的强化效果，导致合金强度下降的现象。为了抑制“停放效应”，在合金中加入一定量铜，于是发展成Al-Mg-Si-Cu系合金。属于该系合金有LD2、LD5、LD8、LD10。

合金中加入一定量铜，可形成四元的 W 相 ($Al_4CuMg_5Si_4$)，还可能出现 S 相和 θ 相，从而保证了合金的强度。但也要看到，由于铜的加入会降低合金的耐蚀性和工艺性能，所以在加入铜的同时还加入少量的锰和铬，其目的是提高耐蚀性、细化晶粒和提高强度。

这类合金的化学成分见表3-16。从表中可知，该系合金的Si比Mg略高，铜含量按LD2、LD5、LD10顺序递增。该系合金除形成 Mg_2Si 相外，可形成四元的 W 相，Cu含量的增加还可形成 θ 相和 S 相。

表 3-16 锻铝合金的牌号和化学成分 (%)

牌号	Mg	Si	Cu	Mn	Cr	Ti	Fe	Zn
LD2	0.45~0.9	0.5~1.2	0.2~0.6	0.15~0.35 ^①		—	0.5	0.2
LD5	0.4~0.8	0.7~1.2	1.8~2.6	0.4~0.8	—	—	0.7	0.3
LD6	0.4~0.8	0.7~1.2	1.8~2.6	0.4~0.8	0.01~0.2	0.02~0.1	0.	0.3
LD10	0.4~0.8	0.8~1.2	3.9~4.8	0.4~1.0	—	—	0.7	0.3

① 单独加入同量的Mn或Cr。

Al-Mg-Si-Cu系合金的机械性能见表3-17。从表可以看出，随Cu含量的增加，强度增加而塑性有所下降。

表 3-17 Al-Mg-Si-Cu系合金机械性能

合 金	σ_s (MN/m ²)	σ_b (MN/m ²)	δ (%)
LD2	330	280	16
LD5	420	300	13
LD10	490	360	12

LD2合金的塑性最好，变形抗力也小，所以易进行各种形式的压力加工。常用作要求高塑性和较高耐蚀性的飞机构件，如直升机上的悬翼大梁以及室温下工作的形状复杂的锻件和模锻件，也可以加工成管、棒、型材。应指出该合金的挤压制品，淬火后易出现深的粗晶环。故合金的淬火温度不宜过高。

LD5、LD6化学成分相同，其差别在于LD6中加入少量的Cr和Ti，目的是细化晶粒改善其铸造性能。该二合金一般用来制造形状复杂的锻件和模锻件，如喷气发动机压气机的导风叶轮和风扇叶轮等。

LD10合金是最重要的—种锻铝合金，除Mn含量稍高和加Si外，其余元素含量与LY1₂合金相同，所以该合金主要强化相是 Mg_2Si 和 θ 相，也有少量 S 相。由于该合金组织有 $\alpha + \theta + S$ 三相共晶，故淬火时过烧倾向大，应特别注意防止过烧。和LD2、LD5、LD6一样，主要用来制造承受高负荷的锻件和模锻件，如支架、接头等重要受力件，也可加工成管、

棒型板材。

四、Al-Li系合金

1957年美国铝业公司研制了Al-Cu-Li系的2020合金 (Al-4.5Cu-1.2Li-0.5Mn-0.2Cd), 并用于制造侦察机主翼的上下蒙皮。在60年代苏联也研制出类似2020合金的BAД23合金 (Al-5.3Cu-1.2Li-0.6Mn-0.17Cd) 和1420合金。但是, 由于该系合金韧性低, 尤其是缺口敏感性高, 再则在生产上也存在一些问题, 如Li易氧化和挥发; 包铝轧制不易粘舍等, 因此曾停止生产。到70年代中期由于该系合金具有高强度、低密度和高弹性模量等优良的综合性能而又引起人们的重视。

Al-Li系合金大致可分两类, 即Al-Cu-Li系合金 (如2090合金) 和Al-Cu-Mg-Li系合金 (如8090, 8091等合金)。部分Al-Li系合金的化学成分和机械性能分别列于表3-18和表3-19。

从表3-19可知, 这类合金的主要特点是室温强度与超硬铝如LC4相近。由于Li是超轻元素, 密度只有 $0.53 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 所以合金的密度比LC4合金轻6%; 对周期性静载荷的敏感性也小于LC4, 但 E 值却高出5%, 所以是生产超声速飞机蒙皮的良好材料。但是要作为航空结构材料广泛应用, 还必须研究解决如下问题: 首先要解决生产工艺上的困难及合金断裂韧性较低的问题。目前, 大都是采用传统的铸锭冶金法。由于Li在大气中极易氧化, 熔体容易吸氢并易与炉衬材料反应, 从而使铸锭易形成气孔和夹杂, 这样造成Li的成分不易控制, 同时降低合金的塑性和韧性。为此, 近年来, 不少研究者采用快速冷凝技术和粉末冶金方法来生产制品, 并已应用在飞机部件中, 看来, 快速冷凝粉末冶金法是改善Al-Li系合金性能的有效途径。这是因为快速冷凝可细化晶粒, 减少或消除偏析, 化学成分均匀, 溶质的固溶范围扩大几倍, 同时可细化脱溶产物质点并改善其分布, 这无疑可改善Al-Li系合金

表 3-18 部分Al-Li系合金的化学成分

研制公司	合金	化学成分, wt%						
		Cu	Li	Al	Zn	Fe	Si	Al
美国铝业公司	Althalit- (2090)	4.0~4.5	1.0~1.5	0.2	0.08~0.15	0.01	<0.08	余量
美国雷诺金 属公司	2090	2.5	2.0	—	0.15	0.05	—	余量
	8090	2.6	1.4	1.0	0.14	0.05	—	余量
	8091	2.5	2.1	0.7	0.14	0.06	—	余量
	8090系	2.1	1.5	2.0	0.15	0.01	—	余量
美国加拿大 铝业公司	Lital-A-1 (8090)	2.3~2.6	1.6~1.8	0.5~1.0	0.08~0.16	—	—	余量
	Lital-1 (8091)	2.4~2.6	~2.2	~1.0	~0.16	—	—	余量
法国彼施 涅公司	8090-CP271	2.2~2.7	1.0~1.6	0.6~1.3	0.04~0.16	—	—	余量
	8090-CP274	1.7~2.3	1.8~2.6	1.1~1.8	0.04~0.16	—	—	余量
	8090-CP276	1.9~2.6	2.5~3.3	0.2~0.8	0.04~0.16	—	—	余量
美国空军	A	2.3	1.4	1.0	0.2	—	—	余量
	B	1.6	3.0	0.8	0.2	—	—	余量
苏 联	1420	2.1	Mn 0.6	5.5	0.18	Cr 0.18	—	余量

表 3-19 部分Al-Li系合金的机械性能

合 金	加工 方法	状 态	产品 类别	拉 伸 性 能			断裂韧性 ($\text{MN}/\text{m}^{3/2}$)	密 度 ($\times 10^3 \text{kg}/\text{m}^3$)	弹性模量 E (MN/m^2)
				σ (MN/m^2)	σ_b (MN/m^2)	δ (%)			
美国空军A	P/M	T6	E	500	420	7.4	—	2.54	—
美国空军B	P/M	T6	E	635	566	10.6	—	2.64	78500
美国铝业公司A	I/M	—	P	477	401	9	—	2.55	80100
美国铝业公司B	I/M	—	P	465	360	9	31.8	2.59	80100
美国铝业公司C	I/M	—	P	430	321	5	—	2.52	83700
英国加拿大公司A	I/M	T6	P	510	429	6	36.0	2.53	81100
英国加拿大公司B	I/M	T6	P	551	490	5	31.2	2.55	81500
法国彼施涅公司 8090—CP276	I/M	挤压	—	600	575	—	—	—	—
		T651	—	455	625	5	—	—	80500
苏联1420	—	—	—	475	325	9	—	2.47	75300

注：E——挤压件；P——板材；P/M——粉末冶金；I/M——铸造合金；T6——淬火后人工时效；T6——淬火并冷却后人工时效；T651——淬火后进行1~3%拉伸预直再人工时效。

的塑性和韧性。

其次，在加工工艺上要解决包铝轧制不易粘合的问题，尽管目前在加热时采用在还原性气氛中加热，但还未获得满意的效果。

第四节 铸 造 铝 合 金

铸造铝合金是铝合金的一个重要组成部分，它也广泛应用于各个工业部门，例如交通运输、汽车制造等。

铸造铝合金一般可分四大类，即Al-Si系、Al-Cu系、Al-Mg系和Al-Zn系。其牌号和化学成分列于表3-20中。

铸造铝合金和变形铝合金一样，也可进行退火、淬火和时效等形式的热处理。各种热处理的代号，目的及适用范围见表3-21。

一、Al-Si系铸造铝合金

Al-Si系合金又称“硅铝明”。它是品种最多，应用最广的铸造铝合金。到目前为止，该类合金计有11种（见表3-20）。

ZL102是典型的二元Al-Si合金，含硅量为10~13%，这正好处于共晶点附近（共晶成分为11.7%Si）。所以该合金的组织几乎全部由共晶组成。该合金流动性好，铸件热裂倾向小，同时焊接性和耐蚀性都相当好。但是，应指出，该合金的缺点是铸件致密度差，吸气严重；再则是共晶硅呈粗大针状（见图3-17(a)），从而导致机械性能低，而且这种组织一旦形成即使在高温下长期退火也很难得到改善。因此，合金在铸造前必须进行变质处理。传统的方法是在合金浇注前向熔体中加入微量Na（0.05~0.1%）或者1~3%的钠盐混合物（ $2/3\text{NaF} + 1/3\text{NaCl}$ ），使组织中针状硅和块状初晶硅消失，获得微细的条状或点状硅及 α 组成的亚共晶组织，见图3-17(b)，机械性能也随之得到改善，例如含11%Si的

表 3-20 铸造铝合金的牌号和化学成分

化 学 成 分 (%)														
合 金 系	牌 号	Si	Cu	Mg	Mn	Zn	Ni	Fe	Pb	Al	Fe		杂质总和	
											砂型	金属型	砂型	金属型
铝 硅 系	ZL101	6.0~8.0	<0.2	0.2~0.4	<0.5	<0.3	—	—	<0.01	余量	0.6	1.0	1.2	1.6
	ZL102	10.0~13.0	<0.6	<0.06	<0.5	<0.3	—	—	—	余量	0.6	1.0	2.2	2.3
	ZL103	4.5~8.0	1.5~3.0	0.3~0.7	0.3~0.7	<0.3	—	—	<0.01	余量	0.6	1.2	1.2	1.6
	ZL104	8.0~10.5	<0.3	0.17~0.30	0.2~0.5	<0.3	—	—	<0.01	余量	0.6	0.6	1.2	1.5
	ZL105	4.5~5.5	1.0~1.5	0.35~0.6	<0.5	<0.3	—	—	<0.01	余量	0.6	1.0	1.1	1.4
	ZL106	7.0~8.5	1.0~2.0	0.2~0.6	0.2~0.6	<0.2	—	—	<0.01	余量	0.6	—	1.0	—
	ZL107	6.5~7.5	3.5~4.5	<0.1	<0.5	<0.3	—	—	<0.01	余量	0.5	0.6	1.0	1.2
	ZL108	11.0~13.0	1.0~2.0	0.4~1.0	0.3~0.9	<1.0	<0.05	—	<0.01	余量	—	0.7	—	2.0
	ZL109	11.0~13.0	0.5~1.5	0.6~1.5	<0.5	<0.2	0.5~1.5	—	<0.01	余量	—	0.7	—	1.2
	ZL110	4.0~6.0	5.0~8.0	0.2~0.5	<0.5	<0.6	—	—	<0.01	余量	—	0.8	—	2.7
	ZL111	8.0~10.0	1.3~1.8	0.4~0.6	0.1~0.35	<0.1	—	0.1~0.35	<0.01	余量	—	0.6	—	1.0
铝 铜 系	ZL201	<0.3	4.5~5.3	<0.03	0.6~1.0	<0.2	<0.1	0.15~0.35	<0.2	余量	0.3	—	1.0	—
	ZL202	<1.2	9.0~11.0	<0.3	<0.5	<0.8	<0.5	—	—	余量	1.0	1.2	2.8	3.0
	ZL203	<1.5	4.5~5.0	<0.03	<0.35	<0.35	—	—	<0.01	余量	0.6	1.0	2.2	2.5
铝 镁 系	ZL301	<0.3	<0.1	9.5~11.5	<0.1	<0.1	—	<0.07	—	余量	0.3	—	1.3	—
	ZL302	0.8~1.3	<0.1	4.5~5.5	0.1~0.4	<0.2	—	<0.2	—	余量	0.6	—	0.7	—
铝 锌 系	ZL401	6.0~8.0	<0.6	0.1~0.3	<0.5	9.0~13.0	—	—	—	余量	0.6	1.2	1.9	2.0
	ZL402	<0.3	<0.3	0.3~0.8	<0.3	5.0~7.0	Cr 0.4~0.8	0.1~0.4	—	余量	0.5	—	1.5	1.6

表 3-21 铸造铝合金热处理种类和用途

热处理类别	表示符号	用 途	说 明
未经淬火的 人工时效	T1	用于改善零件的切削加工性, 提高表面光洁度。能提高象ZL103、ZL105这类合金的机械性能(约30%)	在湿砂型或金属型铸造时就已经有些淬火效果的铸件, 采用此类热处理有良好效果
退火	T2	用以显著消除铸造或残余热应力, 消除机械加工产生的加工硬化以及提高合金的塑性	保温时间和温度选择决定于零件的用途
淬火	T3	用以提高合金强度	此规范实际上和T4一样
淬火及自然 时效	T4	为了提高合金强度, 用于在100°C以下工作的抗蚀性又较高的零件	
淬火及不完 全人工时效	T5	可得到足够高的强度, 并保持高的塑性	人工时效的温度较低或保温时间较短
淬火及完全 人工时效	T6	在塑性有些降低的情况下得到最大的强度	和T5相比人工时效温度较高或保温时间较长
淬火及稳定 化 回 火	T7	为得到足够高的强度和比较高的组织和尺寸稳定性, 用于高温工作零件	在比T6更高温度下和接近零件工作温度下时效
淬火及软化 回 火	T8	靠降低强度得到高的塑性和尺寸稳定性	时效温度比T7更高
冷处理或冷 热循环处理	T9	为使零件几何尺寸更加稳定	机械加工后零件冷处理(在-50、-70或-100°C保持3~6h)或循环处理(冷至-70°C, 有时到-100°C, 再加热到350°C)。根据零件用途可进行多次, 选用的温度决定于零件工作条件及合金本性

Al-Si合金, 经变质处理后, 强度(σ_b)由变质前的120~160MPa提高到170~230MPa, 延伸率(δ)由小于1%提高到3~20%。

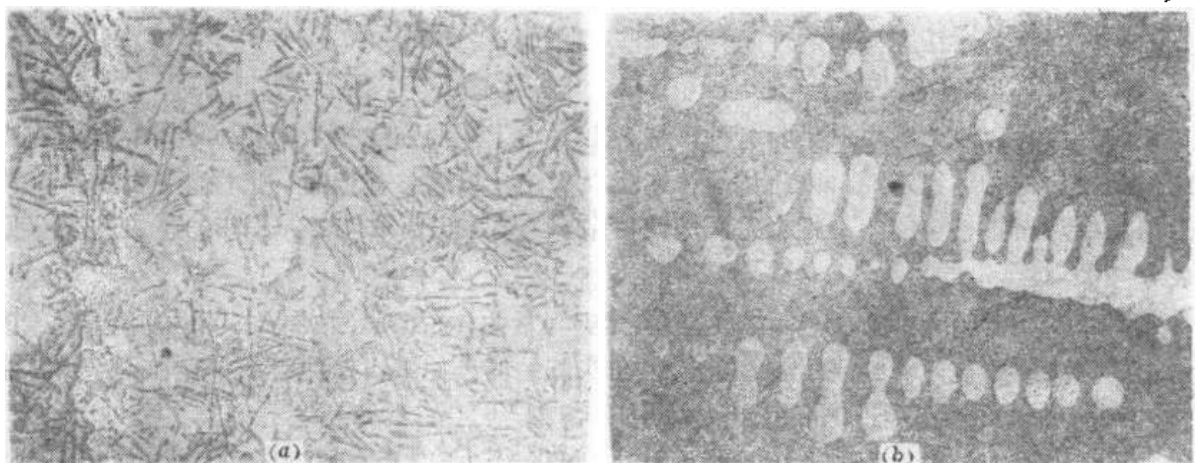


图 3-1 Al-Si 合金(10~13%Si)的显微组织
(a) 未变质; (b) 变质处理

关于变质的机理目前没有统一的解释。一般认为是钠原子吸附于硅表面,降低其生长速率,从而使共晶细化。也有人认为是由于钠的加入提高了合金的过冷能力,使合金的共晶点明显右移和共晶温度下降,这样使共晶合金变成亚共晶,同时在过冷条件下形核率急剧升高,共晶组织随之变细。

传统的变质处理方法有良好的变质效果,但还存在一系列缺点。钠熔点低(97°C),在熔炼浇注过程中极易挥发和烧损;加钠处理后,砂型在30min左右,金属型在45min左右必须浇注完毕,否则失效;Na的加入量也难控制,少则变质不足,组织中仍残留粗大的Si晶体,多则变质过度,出现 $(\text{AlNa})\text{Si}_2$ 化合物。还有钠的加入也增加合金中的吸气和金属的烧损,而且Na对坩埚壁浸蚀严重。所以人们在不断的探求新的变质剂。研究表明,锶、锆、硫、磷、砷和铋等都有一定的变质效果,其中以锶(加入0.03~0.05%)的效果较好,在熔炼过程中烧损较少,重熔后也能保持变质组织。近几年来,人们研究发现稀土元素(RE)有“长效变质剂”之称。例如在共晶硅铝明加入0.03~0.12%La或0.1%RE-Al-Ti-B合金能得到极细的变质组织,显著改善机械性能,熔炼损失也少,重熔10次也不失效。关于RE的变质机理,国内外均在广泛的进行研究。

ZL102合金经变质处理后其机械性能是较低的($\sigma_t = 160 \sim 170\text{MPa}$, $\sigma_{0.2} = 80 \sim 90\text{MPa}$, $\delta = 4 \sim 8\%$),满足不了负荷较大的零件的要求。为了提高硅铝明的强度,在降低硅含量的同时向合金加入能形成 θ 相(CuAl_2)、 Mg_2Si 相和S相等强化相的合金元素,这样的合金经淬火时效处理后强度可进一步提高。例如ZL101和ZL104是含Mg的特殊硅铝明,由于形成 Mg_2Si 相,经变质处理并淬火时效后其强度 $\sigma_t = 196 \sim 226\text{MPa}$ 。若减少硅含量并加入少量的铜就得到ZL107合金。此合金强化相为 CuAl_2 (θ 相),经淬火及人工时效后其强度可达到245~280MPa,可用于强度和硬度要求较高的和尺寸稳定的零件,但耐蚀性较低。如果在Al-Si合金中同时加入铜和镁可得到Al-Si-Mg-Cu系铸铝合金,如ZL110、ZL105、ZL108、ZL109等,这些合金的强化相有 θ 相、 Mg_2Si 及S相,使合金在淬火时效后能获得很高的强度和硬度。此类合金常用来制造形状复杂,性能要求较高和在较高温度下工作的零件及承受重载荷的大铸件。例如ZL105合金适于用金属模铸造空冷式气缸头、机匣和油泵体等;ZL108、ZL109合金是铸造活塞的合适材料;ZL111是铸造形状复杂的柴油机汽缸体和增压器外壳的理想材料。

二、Al-Cu系铸造铝合金

Al-Cu系合金是应用最早的一种铸造合金。由于主要强化相是 θ 相(CuAl_2)具有高的热处理效果和热稳定性,因此适于铸造高温铸件。但这类合金的铸造性能差,易产生铸造热裂纹,而且合金的耐蚀性也差,因此目前只有ZL201、ZL202、ZL203还在应用(见表3-20)。

ZL203合金属简单的Al-Cu二元合金,含Cu量为4~5%。按照Al-Cu二元相图,该合金的铸态组织应是 $\alpha + \theta$ 亚共晶组织,但在实际结晶条件下,铸件组织中存在不平衡共晶体 $\alpha + \theta$ 。经淬火后获得过饱和的单相 α 固溶体组织。

ZL203合金的铸造性能差,线收缩和热裂倾向大,所以用金属型铸造时,需加入3%Si,以形成三元共晶体($\alpha + \text{Si} + \theta$),改善合金的铸造性能,特别是提高流动性,减少热裂倾向。而用砂模铸造时可加入1%Si。

ZL201合金是加入少量Ti(0.15~0.35%)的Al-Cu-Mn系合金。该合金的铸态组织

是 $\alpha + \theta + T$ ($Al_{12}CuMn_2$)， θ 相是主要强化相， T 相有很高的热稳定性，因此该合金既有高的室温强度又有良好的耐热性，故有“高强度耐热合金”之称。

高强耐热合金的杂质应严加控制。例如硅能加速铜、锰原子的扩散，降低固溶体的溶解度，促进 θ 和 T 相沿晶界沉淀，降低合金的强度和塑性，对耐热性不利，因此，对硅应限制在0.3%以下。杂质铁能使固溶体中的铜和锰贫化，同锰和硅形成 Al_7Cu_2Fe 、 $Al_{10}Mn_2Si$ 和 $AlMnFeSi$ 夹杂相，降低合金的强度和塑性，因此铁的含量应限制在0.3%以下。杂质镁更应严加控制 ($\leq 0.05\%$)，过高能形成 $\alpha + \theta + S$ 三元共晶，熔点低到只有507°C，这除增加铸件的热裂倾向外，淬火时易引起过烧。

ZL201合金适于用砂模铸造形状简单，负荷较大的铸件，或在300°C以下工作的零件。

三、其它铸造铝合金

Al-Mg系铸造铝合金，又称耐蚀铸造铝合金。其优点是比重小，强度高，耐蚀性好，具有良好的切削性能和表面光洁度。缺点是铸造性能差，熔炼和铸造时易氧化，铸件的耐热性差，因此多用于制造在腐蚀介质条件下工作的零件，如氨用泵体、泵盖及海轮配件等。该类典型合金有ZL301、ZL302（见表3-20）。为了获得优质铸件，在生产中向型砂加入少量(1.5%)硼酸，形成熔融的玻璃质防水膜。对高镁的Al-Mg合金加入微量铍，使铸件表面形成BeO保护膜，减少熔铸过程中镁的烧损。此外，还应注意砂型的浇、冒口和冷铁设计。

Al-Zn系铸造铝合金的主要特点是具有良好的铸造性能，切削性能，焊接性能和尺寸稳定性，铸态有明显的时效强化能力。其缺点是耐蚀性差，金属型铸造时热裂倾向大，从而在应用范围受限制，多用于制造压力铸造零件。属于该类的合金有ZL401、ZL402（见表3-20）。

参考文献

- (1) 有色金属及其热处理编写组编著，有色金属及其热处理，国防工业出版社，1981。
- (2) 林肇琦编著，有色金属材料学，东北工学院出版社，1986。
- (3) 邓至谦、周善初等编，金属材料及热处理，中南工业大学出版社，1989。
- (4) 轻金属材料加工手册，上册，冶金工业出版社，1980。
- (5) 王祝堂、田荣璋主编，铝合金及其加工手册，中南工业大学出版社，1989。
- (6) John E. Hatch，刘静安、戴玲宝、邓冬桥译，铝的性能及物理冶金，科学技术文献出版社重庆分社，1990。
- (7) 国防工业出版社，航空材料手册，上册，1992。
- (8) Кисов, Ф. И., Фондляр, И. П. Промышленные деформируемые, спеченные и легкие алюминиевые сплавы, Москва, Металлургия, 1972。

第四章 钛及钛合金

钛及钛合金是本世纪40年末开始发展起来的一类新型结构材料,作为尖端科学技术材料,它具有强大的生命力。其主要特点是比强度高、耐腐蚀,良好的低温性能,具有并某些特殊的物理、化学、生物特性和特殊的技术功能(超导、记忆、储氢),因此在航空、航天、化工、石油、冶金、电力、舰船、轻纺及医疗等工业上获得日益广泛的应用。如在超音速战斗机上用钛量约占飞机重量的25%,苏联用全钛制做核潜艇,用钛量达2000~3500t,化学工业为钛的应用开辟了广阔市场。由于钛在工业上广泛应用,推动了钛工业的迅速发展,几乎以每十年翻一番的速度增长。现在全世界海绵钛的年产量已达11万t,预计到21世纪,钛的生产能力将陆续超过铝、锌、铜,成为名副其实的第三金属。同时钛的质量和性能亦在不断提高,钛合金最高工作温度已突破600°C,钛合金最高抗拉强度可达1800~2000MPa。

我国钛资源十分丰富,储量居世界首位,这是我国发展钛工业的优势。我国从1954年开始钛的研究,迄今,已有30多年历史。在钛的研究和生产方面取得了很大的进展,已建成一批大型的专业化海绵钛厂和钛材生产厂。年生产海绵钛达3500t,钛材1000t,已生产和试制出30多种钛合金,基本上满足国内工业上的需要。但与钛工业发达国家相比,还有一定的差距,需要努力赶上。

第一节 工业纯钛

一、钛的基本性质

1. 钛的物理性能 钛在周期表中属IVB族元素,原子序数为22,原子量为47.9。钛有两种同素异晶体,其转变温度为882.5°C。在转变温度以下为密排六方的 α -Ti,在转变温度以上直到熔点之间为体心立方的 β -Ti。 α -Ti的点阵常数(20°C)为: $a=0.295111\text{nm}$, $c=0.468433\text{nm}$, $c/a=1.5873$, β -Ti的点阵常数在25°C时, $a=0.3282\text{nm}$,在900°C时, $a=0.33065\text{nm}$ 。钛的主要物理性能列于表4-1。与常用金属相比,钛的密度介于铁、铝之间,相当于铁的密度的57%。钛的弹性模量低,只及铁的一半,影响构件刚度,但对做弹性元件有利。钛的熔点较高,导电性较差,导热系数和线胀系数均较低。钛无磁性,在很强的磁场下也不会磁化,用钛制人造骨和关节植入人体内不会受雷雨天气的影响。钛阻尼性低,适宜做共振材料。当温度低于0.49K时,钛呈现超导特性,经过适当合金化,超导

表 4-1 纯钛与几种工业用金属物理性质的比较

性 质	Ti	Al	Fe	Cr	Co	Cu
密度, 10^3kg/m^3	4.54	2.70	7.8	7.2	8.9	8.9
熔点, °C	1668±15	933	1535	1900	1495	1083
沸点, °C	3260	2542	2750	2835	3330	2562
膨胀系数, $\times 10^{-6}/\text{K}$	8.6	23	11.7	11.7	13.1	16.6
热导率, $10^3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	0.1465	1.4054	2.1771	9.8374	0.5245	3.8512
弹性模量, MPa	112500	43600	20400	200000	21000	130000

温度可提高到9~10K。

2. 钛的化学性质 钛在室温下比较稳定，但在高温下却很活泼，在熔化状态能与绝大多数坩埚或造型材料发生作用。在高温下也会与卤素、氧、硫、碳、氮等元素进行强烈的反应，而使钛受到污染。因此，钛要在真空或惰性气氛下熔炼，如在真空自耗电弧炉，电子束炉、等离子熔炉等设备中进行熔炼。钛在氮气中加热即能发生燃烧，钛尘在空气中有爆炸危险，所以钛材加热和焊接宜用氩气作保护气体。钛在室温就能吸收氢气，在500°C以上吸气能力尤为强烈，故可作为高真空电子仪器的脱气剂。另外，利用钛吸氢和放氢的特性，可以作储氢材料。

3. 钛的耐蚀性能 钛的标准电极电位很低($Ti \rightarrow Ti^{+2} + 2e$; $E = -1.63V$)，但钛的致钝电位亦低，故钛容易钝化。在常温下金属表面极易形成由氧化物和氯化物组成的钝化膜，它在大气及许多浸蚀性介质中非常稳定，从而具有很好的抗蚀性。试验表明，钛在大气、海水、氯化物水溶液及氧化性酸(硝酸、铬酸等)和大多数有机酸中，其抗蚀性相当于或超过不锈钢，尤其是在海水中耐蚀性极强，可与白金相比，是海洋开发工程理想的材料(见表-2)。此外，钛对人体生物组织液是稳定的，与生物体有很好相容性，而且无毒，适做生

表 4-2 钛及其他金属材料在海水中腐蚀结果

材 料	在海水中最大腐蚀速率(mm/a)	
	在静水中	在动水中(0.9m/s)
钛	0.001	0.00005
铝合金	2.24	5.08
不锈钢	1.43	3.57

物工程材料。但是钛在某些介质中是不稳定的，如在还原性酸(浓硫酸、盐酸、正磷酸)、氢氟酸、干氯气、热强碱、某些热浓有机酸及氧化铝溶液等，特别是氢氟酸对钛有强烈的腐蚀作用。另外，钛合金有热盐应力腐蚀倾向。

钛在550°C以下能与氧形成致密的氧化膜，具有良好的保护作用。在538°C以下，钛的氧化符合抛物线规律。但在800°C以上，氧化膜会分解，氧原子会以氧化膜为转换层进入金属晶格，此时氧化膜已失去保护作用，使钛很快氧化。

4. 钛的机械性能和工艺性能 钛的机械性能与其纯度有密切关系，随着杂质含量增加，其强度升高，塑性陡降。高纯钛(杂质含量<0.05%)及工业纯钛的机械性能列于表4-3。纯钛机械性能和纯铁相似，塑性好，强度不太高。钛在常温下虽属密排六方结构，但和其他六方结构的金属(镉、锌、镁)相比，钛的塑性要高得多。早期认为：钛的晶轴比 $c/a = 1.587$ 小于理论值1.633，因而提高了 $\{10\bar{1}0\}$ 和 $\{10\bar{1}1\}$ 的原子密排度，有利于原子在这两个晶面上滑移。钛的主滑移面是棱柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 及棱锥面 $\{10\bar{1}1\}$ ，而不是基面 $\{0001\}$ ，滑移方向仍为 $\langle 10\bar{1}2 \rangle$ 见图4-1。此外，钛还容易进行孪生变形，孪晶面有 $\{10\bar{1}2\}$ 、 $\{11\bar{2}1\}$ 、 $\{11\bar{2}2\}$ 及 $\{11\bar{2}4\}$ 等。由于滑移系较多，故钛的塑性较好。但这种观点不能解释为什么六方金属铍的 $c/a = 1.568$ 也小于1.633，而主滑移面仍为基面。近期的看法认为：滑移模型和晶体中各晶面的层错能有关，如层错能低，则有利于全位错分解为不全位错，以促进滑移的继续进行。钛 $\{10\bar{1}0\}$ 的层错能比基面 $\{0001\}$ 小，原来在基面上进行滑移的位错容易通过交滑移而转移到棱柱面上，并可发生分解，这样基面上的滑移很快终

表 4-3 纯钛的典型机械性能数据

性 能	高 纯 钛	工 业 纯 钛
抗拉强度(σ_b), MN/m ²	250	300~600
屈服强度($\sigma_{0.2}$), MN/m ²	100	250~500
伸长率(δ), %	72	20~30
断面收缩率(ψ), %	86	40~60
体弹性模量(K), MN/m ²	126×10^3	104×10^3
正弹性模量(E), MN/m ²	108×10^3	112×10^3
切变模量(G), MN/m ²	40×10^3	41×10^3
泊桑比(μ)	0.34	0.32
冲击韧性(α_K), MJ/m ²	≥ 2.5	0.5~1.5
硬度(HB)	< 100	100~190

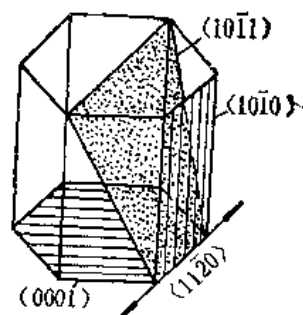


图 4-1 六方晶格的滑移面和滑移方向

止,而棱柱面上的滑移则发挥着主导作用。反之,对于基面层错能比较低的金属,如铜、锌、镁,则 $\{0001\}$ 是主要滑移面。

纯钛的强度随温度的升高而降低,加热到250°C时抗拉强度减小一半。钛的塑性与温度的关系比较复杂,见图4-2。在500°C以下,加热时断面收缩率变化很小,而伸长率却连续下降;500°C以上, ψ 和 δ 随温度提高而增加,接近 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 转变温度时,出现超塑性

($\delta > 100\%$)。从图4-2还可看出,纯钛有很好的低温塑性,特别是间隙元素含量很低的 α 型合金,适宜在低温下使用,可用在火箭发动机或载人飞船上作超低温容器。

钛的疲劳性能特点与钢类似,具有比较明显的物理疲劳极限,纯钛的反复弯曲疲劳极限为 $0.6 \sim 0.8\sigma_b$,钛的疲劳性能对金属表面状态及应力集中系数比较敏感。

钛的熔点虽然比铁和镍都高,但耐热性却比铁和镍低。这与钛原子自扩散系数大和存在同素异晶转变有关。钛的耐磨性较差,通过渗氮、碳、硼可提高其耐磨性。

钛可以承受锻造、轧制、挤压、冲压等各种压力加工,原则上加热钢材所采用的设备都可以用于钛材加热,要求炉内气氛保持中性或弱氧化性气氛,绝不允许使用氢气加热。

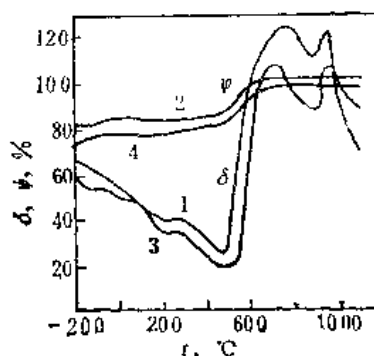
钛的屈强比($\sigma_{0.2}/\sigma_b$)较高,一般在0.70~0.95之间,变形抗力大,而钛的弹性模量相对较低,因此钛材在加工成型时比较困难。

纯钛具有良好的焊接性能,焊缝强度、延性和抗蚀性与母体金属相差不多。为防止焊接时的污染,须采用钨极氩气保护焊。

钛的切削加工比较困难,主要原因是钛的摩擦系数大,导热性差,热量主要集中在刀尖上,使刀尖很快软化。同时钛的化学活性高,温度升高容易粘附刀具,造成粘结磨损。在切削加工时,应正确选用刀具材料,保持刀具锋锐,并采用良好的冷却。

二、杂质元素对钛性能的影响

钛中的主要杂质元素有氧、氮、碳、氢、铁和硅,其中前四种属间隙型元素,后二种属置换型元素,它们可以固溶在 α 相或 β 相中,也可以化合物形式存在。

图 4-2 纯钛塑性与温度的关系
1、2—高纯钛; 3、4—工业纯钛

钛的硬度对间隙型杂质元素很敏感，杂质含量愈多，钛的硬度就愈高，见表4-4。据此，生产上常根据钛的硬度来估计其纯度。为了综合考虑间隙元素对硬度的影响，引入氧当量： $O_{\text{当}} = O\% + 2N\% + 0.67C\%$ 。氧当量和硬度的关系为： $HV = 65 + 310\sqrt{O_{\text{当}}}$ 。

表 4-4 钛的纯度与硬度的关系

纯度, %Ti	99.95	99.8	99.6	99.4	99.2
硬度, HV	90	145	165	195	225

氢降低 $\alpha + \beta/\beta$ 相变温度，是 β 稳定元素。氢对钛的性能影响主要表现为氢脆。钛-氢相图如图4-3所示，氢在 β -Ti中的溶解度比 α -Ti中大得多，且在 α -Ti中的溶解度随温度降低而急剧减少，当冷却到室温时，会析出脆性的氢化物 TiH_2 ，使合金变脆，称为氢化物氢脆。含氢的 α -Ti在应力作用下，促进氢化物析出，由此导致的脆性叫做应力感生氢化物氢脆。此外，溶解在晶格中的氢原子，在应力作用下，经过一段时间会扩散到晶体缺陷处，在那里与位错发生交互作用，使位错被钉扎，引起塑性降低。当应力去除并静止一段时间，再进行高速变形时，塑性又可以恢复，这种脆性称为可逆氢脆。当钛及钛合金中氢含量小于0.015%时，可防止发生氢化物型氢脆，但应力感生氢化物氢脆和可逆氢脆是很难避免的。减少氢脆的主要措施是减少氢含量。实践表明，严格控制原材料的纯度，采用真空熔炼，加热时采用中性或弱氧化性气氛，在惰性气氛保护下进行焊接，在酸洗时尽量避免增氢等措施都是有效的。当钛中氢含量过多时，可采用真空退火去氢。

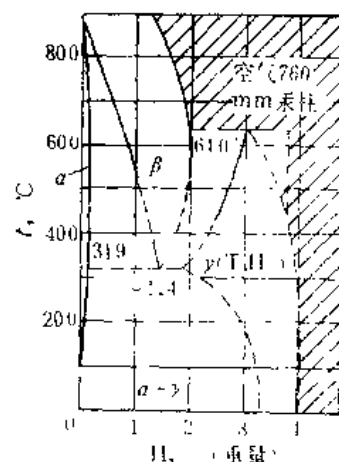


图 4-3 钛-氢相图

一方面，在室温时氢引起各种氢脆；另一方面，在高温变形时氢有增塑作用，即提高热塑性或超塑性。生产上利用氢作为暂时合金元素渗到合金中去，发挥其有利作用，然后通过真空退火去氢。增塑的原因是氢降低形变激活能，即降低原子扩散迁移所必须克服的能垒，提高了变形过程中扩散协调变形能力。同时氢原子在高温下分布比较均匀，减小了局部弹性畸变，并且氢有促进晶粒细化作用，从而改善高温热塑性。

氮、氧、碳都提高 $\alpha + \beta/\beta$ 相变温度，扩大 α 相区，属 α 稳定元素。它们提高钛的强度，急剧降低塑性，如图4-4所示，其影响程度，按氮、氧、碳的顺序递减。为了保证合金

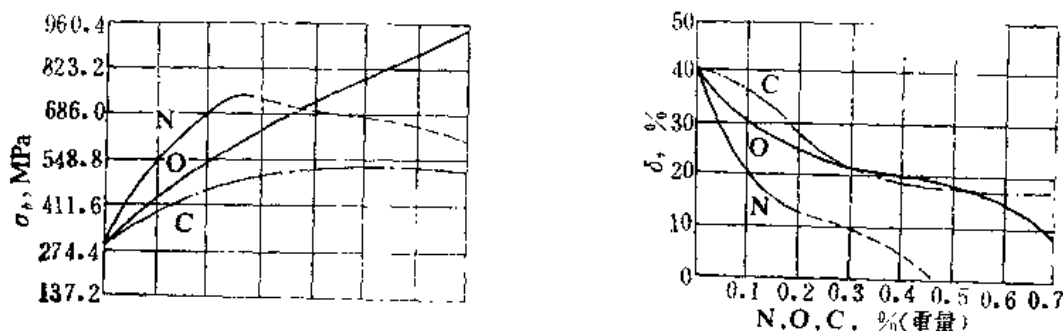


图 4-4 氧、氮、碳对高纯度钛的强度和塑性的影响

的塑性和韧性,目前在工业钛合金中氢、氧、氮、碳含量分别控制在0.015%、0.15%、0.05%、0.1%以下。随着科学技术的发展及产品质量的提高,对纯度要求也更趋严格。对于低温应用的钛及钛合金,由于氧、氮和碳提高塑-脆转折温度,应尽量降低它们的含量,特别是氧含量。

微量铁和硅在固溶范围内与钛形成置换固溶体,它们对钛的性能影响不像间隙杂质元素那样强烈。作为杂质时,铁和硅的含量分别要求小于0.3%和0.15%,但有时它们也作为合金元素酌情加入。

三、钛的组织

纯钛组织基本形态有下列几种:在形变再结晶退火后, α 相呈等轴状,称等轴 α ;从 β 相区缓慢冷却, α 相以集束片状形式沿 β 晶界和晶内有规则的析出,此类形态称魏氏 α 。如从 β 相区快冷,则发生马氏体转变,马氏体形态和纯度有关,高纯钛中呈锯齿状,工业纯钛中呈片状,这两者均属板条状马氏体,如图4-5所示。

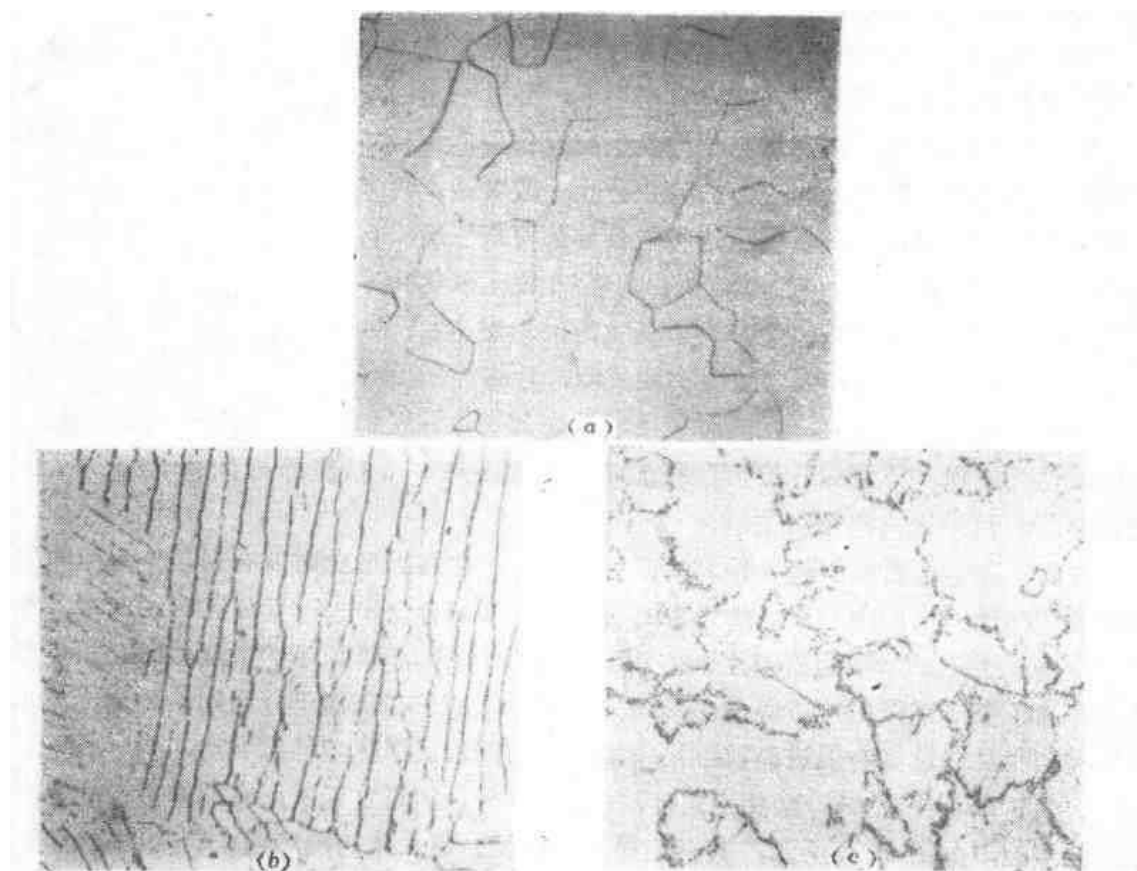


图 4-5 纯钛的组织

(a)正常退火组织,等轴 α ;(b) β 区退火组织,魏氏 α ;

(c)高纯钛从 β 区淬火组织,锯齿形晶界

四、工业纯钛的牌号、性能及用途

工业纯钛中的杂质含量比高纯钛要多,因纯度不同,其力学、电学、磁学、电化学性能也就不同。高纯钛在高科学技术领域有重要用途。

工业纯钛退火得到单相 α 组织,从组织上讲,它属 α 型钛合金。工业纯钛根据杂质含量不同分为TA1、TA2、TA3三个牌号,其中TA为 α 型钛合金的代号,数字则表示合金的序号。随着序号增大,钛的纯度降低,抗拉强度提高,塑性下降,见表4-5。

表 4-5 纯钛的牌号、成分与退火板材的室温机械性能

牌 号	相 变 点 (°C)	杂质元素含量, 不大于(%)						机 械 性 能			
		O	N	C	H	Fe	Si	板材厚度 (mm)	σ_s (MPa)	δ (%)	γ (弯曲角)
TA1	882	0.05	0.01	0.03	0.015	0.03	0.03				
TA1	890~920	0.15	0.03	0.05	0.015	0.15	0.10	0.3~2.0 2.1~10.0	350~500	40 30	140° 130°
TA2	890~920	0.20	0.05	0.10	0.015	0.30	0.15	0.3~2.0 2.1~10.0	450~600	30 25	100° 90°
TA3		0.30	0.05	0.10	0.015	0.40	0.15	0.3~2.0 2.1~10.0	550~700	25 20	90° 80°

纯钛不能用热处理强化, 只能用冷变形强化, 变形度对钛的机械性能的影响如图 4-6 所示。当变形度大于30%以后, 强度增加缓慢, 塑性不再明显降低。纯钛的热处理只采用再结晶退火和去应力退火, 退火温度分别为540~700°C和450~600°C, 退火后均采用空冷。

工业纯钛可以生产各种规格的板、管、棒、线、带材等半成品。工业纯钛具有优异的耐蚀性、良好的机械性能和焊接性能, 可以作为重要的耐蚀结构材料, 广泛用于化工设备、滨海发电装置、海水淡化装置和舰艇零部件。

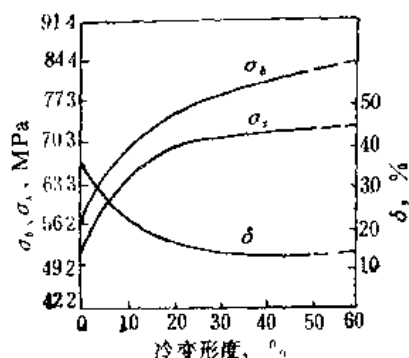


图 4-6 冷加工变形度对钛机械性能的影响

第二节 钛的合金化原理

像其他金属一样, 纯钛延性和韧性虽好, 但强度低, 加入适当合金元素, 可明显改善组织和性能, 以满足工程上不同性能的要求。

一、钛与其他元素之间的作用

钛与其他元素之间的相互作用, 取决于它们的原子结构, 晶体类型及原子尺寸等因素。钛是IVB族过渡元素, 最外层的电子结构为 $3d^2 \cdot 4s^2$, 存在未填满的d电子层。一些常用相关元素的外层电子结构、晶格类型和原子半径列于表4-6。周期表中各元素按与钛作用性质可归纳为四类(见图4-7)。

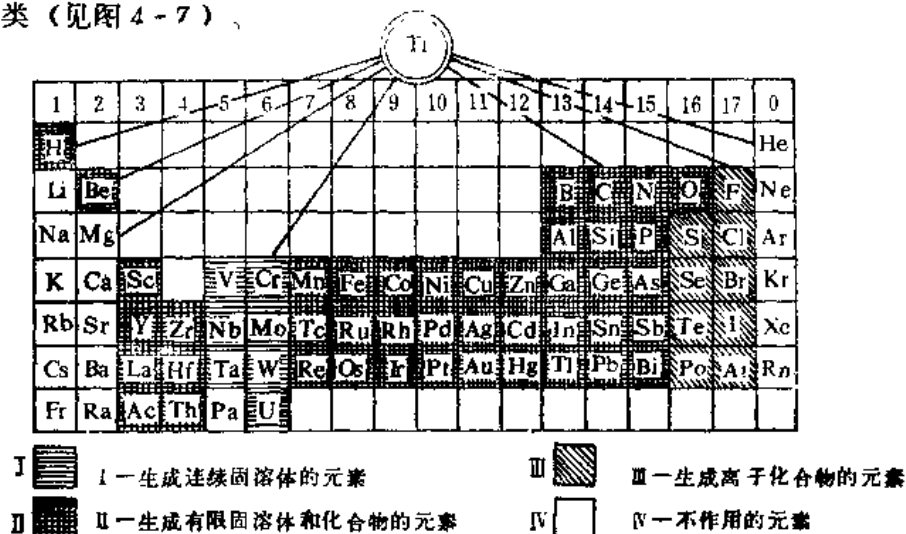


图 4-7 按与钛作用性质, 周期表中元素的分类图 (10)

表 4-6 一些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 , Å	原子半径差 ^① ($R_1 - R_2$), Å	晶 格 类 型
Ti	$4d^2 4s^2 (d^2 s^2)$	1.47		六方, 体心立方
Zr	$4d^2 5s^2 (d^2 s^2)$	1.60	-0.13	六方, 体心立方
Hf	$5d^2 6s^2 (d^2 s^2)$	1.55	-0.12	六方, 体心立方
V	$3d^3 4s^2 (d^3 s^2)$	1.35	0.11	体心立方
Nb	$4d^3 5s^2 (d^3 s^2)$	1.47	"	体心立方
Ta	$5d^3 6s^2 (d^3 s^2)$	1.44	0.01	体心立方
Mo	$4d^5 5s^2 (d^4 s^2)$	1.44	0.07	体心立方
W	$5d^4 6s^2 (d^4 s^2)$	1.41	0.06	体心立方, 复杂立方
Cr	$3d^5 4s^1$	1.28	0.15	体心立方
Mn	$3d^5 4s^2$	1.31	0.16	复杂立方, 正方, 面心立方
Fe	$3d^6 4s^2$	1.27	0.20	体心立方, 面心立方
Co	$3d^7 4s^2$	1.25	0.21	六方, 面心立方
Ni	$3d^8 4s^2$	1.24	0.23	面心立方
Cu	$3d^{10} 4s^1$	1.28	0.19	面心立方
Al	$3s^2 p^1$	1.43	0.04	面心立方
Ga	$4s^2 p^1$	1.80	0.08	正交
In	$5s^2 p^2$	1.58	0.11	正方

① R_1 —纯原子半径; R_2 —合金元素原子半径。

1. 与钛形成连续固溶体元素 这类元素共有10个, 它们与钛或属同族, 或属近邻, 性质相似, 原子尺寸相差小于8%, 如锆、铪、铌、钽、钼、钨、铬、钽、钨、铀。其中锆、铪与钛属同族, 具有相同的晶体结构和同素异晶转变, 因此可与 α -Ti及 β -Ti形成连续固溶体。钼、铌、钽、钨具有体心立方结构, 即与 β -Ti同晶, 故只能与 β -Ti形成连续固溶体, 而与 α -Ti形成有限固溶体。

2. 与钛形成有限固溶体元素 这类元素在周期表中约占60多个, 其中比较重要的有: 锰、铁、钴、镍、铜、铝、镓、锡、硅、硼、碳、氧、氮、氢。后五种元素与钛形成间隙固溶体。由于这些元素原子外层电子结构, 晶体类型和原子尺寸与钛都有较大差异, 故只能与钛形成有限固溶体, 超过溶解度极限则形成化合物。

3. 在钛中完全不溶解而只形成共价键或离子键化合物 共计有9个。它们在周期表中位于最右端, 其中卤素元素(氟、氯、溴、碘)与钛形成离子型化合物, 如 TiCl_4 、 TiI_4 等。

4. 与钛不发生作用的元素 这包括碱金属及碱土金属(铍除外), 它们处于周期表最左侧, 若再加上惰性气体共计17个元素。

钛与周期表中各元素的作用可用相图反映出来, 见图4-8。上述四类元素在钛的生产和应用中均可发挥各自的作用, 其中第一、二类用于合金化; 第三、四类则用于钛的冶金生产过程。在自然界中, 钛矿大多以氧化物(TiO_2)形式存在, 相当稳定, 目前是利用卤素元素还原 TiO_2 成为 TiCl_4 或 TiI_4 , 然后再用与钛不发生作用的第四类元素, 如镁、钙、钠与氯结合成 MgCl_2 、 NaCl 、 CaCl_2 , 使钛游离出来, 即得到海绵钛。

二、钛二元相图类型及合金元素分类

钛的二元相图按特征可归为四类, 见图4-9, 这里需要注意相图固态部分的差别, 因固态相变的形式对合金性能有决定性的影响。

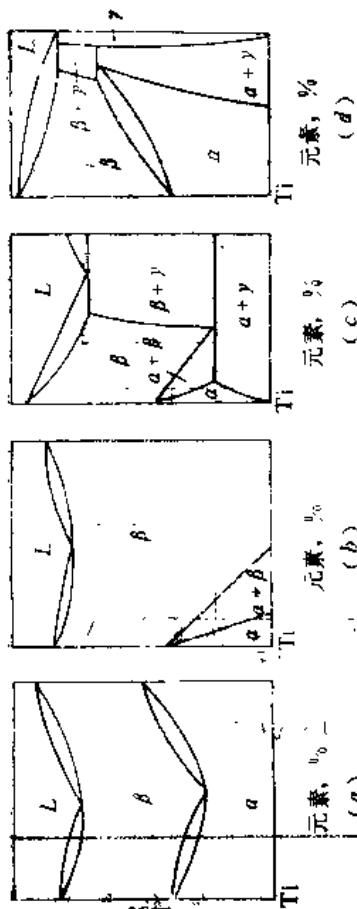


图 4-8 钛与周期表上各元素的二元相图

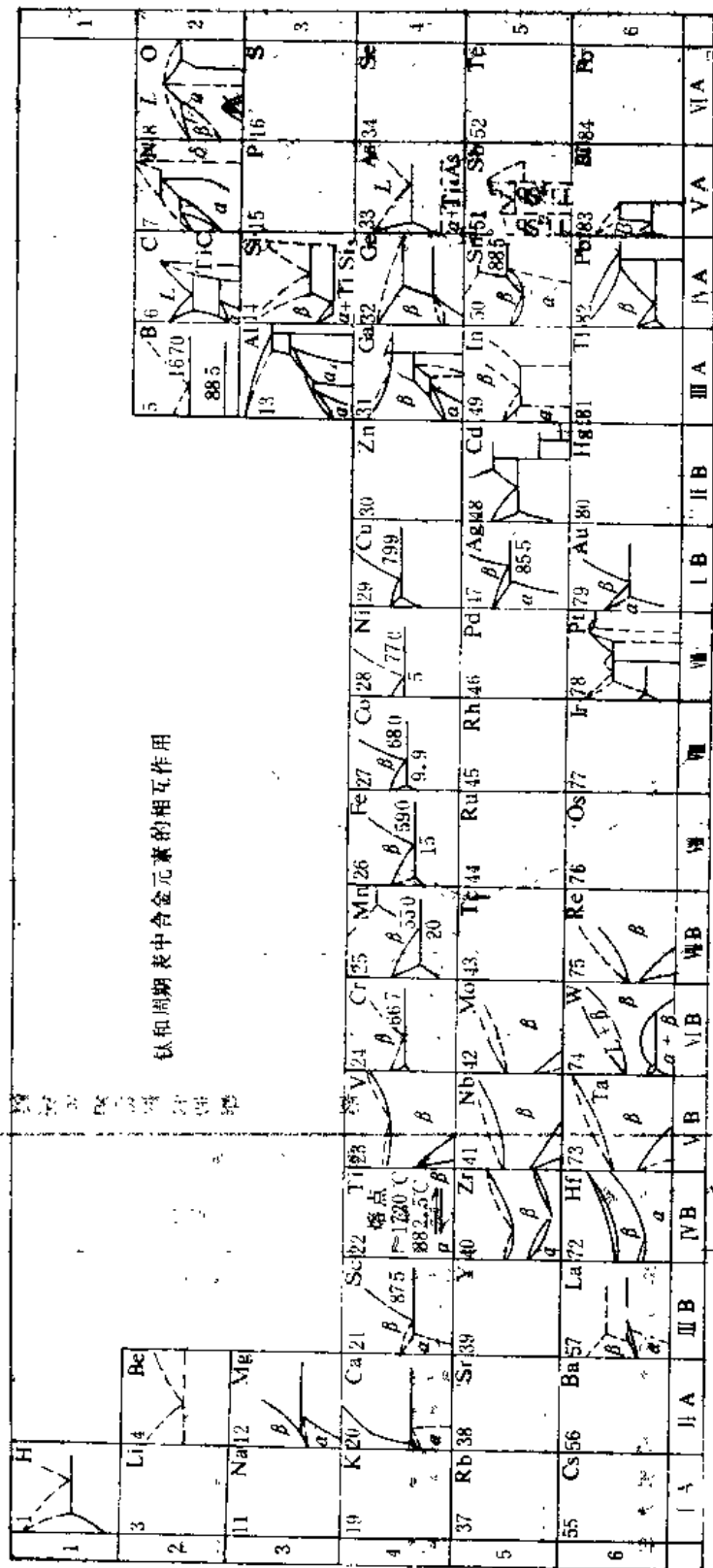


图 4-9 二元钛合金相图的主要类型

1. 与 α -Ti及 β -Ti均无限互溶的相图 见图4-9(a)。上面提到的与钛同族元素锆、铪在 α -Ti及 β -Ti中均能无限溶解,随着组元浓度增加, $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 转变温度虽有所下降,但在实用浓度范围内,可认为变化不大,故称中性元素。图4-10为钛-锆二元相图。锆和铪对 α 相和 β 相都有固溶强化作用,但不十分明显。

2. 与 β -Ti无限互溶,与 α -Ti有限溶解的相图 见图4-9(b)。与 β -Ti同晶型元素钒、铌、钽、钼等能形成这类相图,图4-11为钛-钒相图。这类元素降低相变点,起稳定 β 相的作用,称为 β 同晶元素。当组元的浓度达到一定值后,可使高温 β 相稳定到室温,对应这一浓度值称为临界浓度 C_k 。 C_k 反映合金元素稳定 β 相能力大小,其值越小稳定 β 相能力就越大。常用合金元素的 C_k 列于表4-7,元素稳定 β 相能力按钼、钒、钽、铌次序

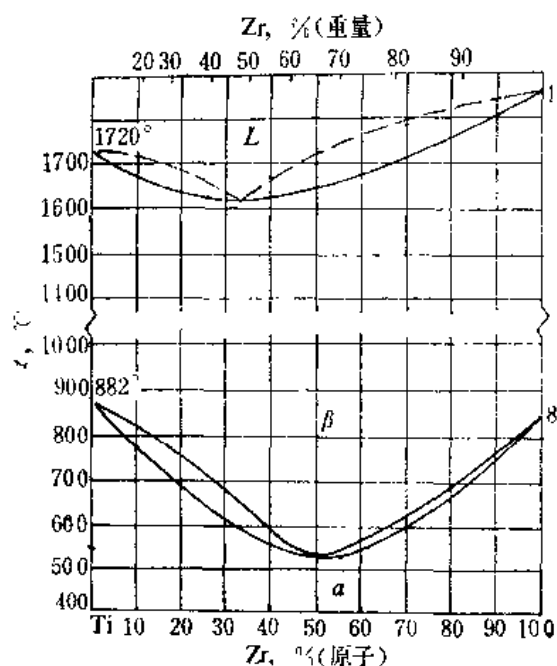


图 4-10 钛-锆相图

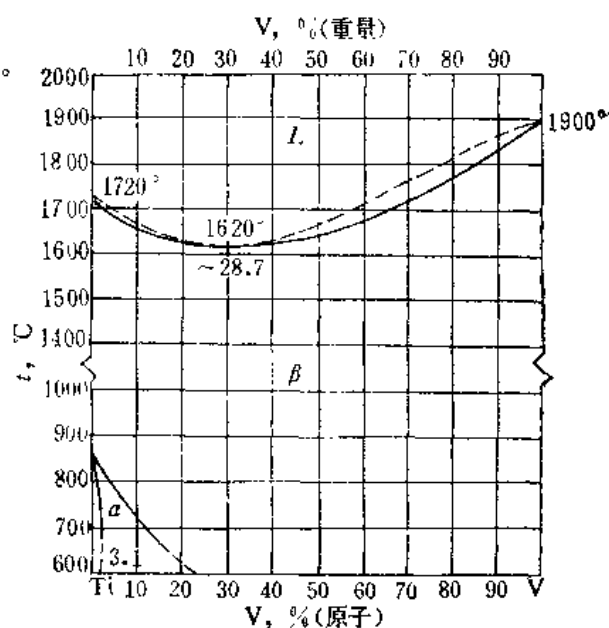


图 4-11 钛-钒相图

表 4-7 β 稳定元素的临界浓度

合金元素	临界浓度		电子浓度	元素类别
	% (原子)	% (重量)		
铁	4.5~4.9	5.2~5.7	4.2	β 共析型
锰	5.0	5.7	4.2	β 共析型
钴	4.9	6.0	4.2	β 共析型
镍	5.8~6.3	6.0~7.6	4.2~4.3	β 共析型
铜	8.4	9.0	4.2	β 共析型
铝	5.8	11.0	4.1	β 同晶型
钒	18.4	19.3	4.2	β 同晶型
铌	6.0	20.0	4.2	β 同晶型
钽	8.7	26.6	4.2	β 共析型
铌	23	26.8	4.2	β 同晶型
钼	21	50.0	4.2	β 同晶型

递减。钛中加入这类元素所得组织稳定性好，不会发生共析转变或包析反应，同时能强化 β 相，并保持良好的塑性。由于这类元素外层 d 电子数小于5，只能与钛共有电子，形成固溶体，为金属键，因而塑性比较好。

铬、钨、铀能与 β -Ti完全互溶，但因原子尺寸或电化学性质与钛相差较大，因此，在固态还有共析转变，可归入 β 共析元素。Ti-Cr系共析转变产物为 $\alpha + \text{TiCr}_2$ （见图4-12）；Ti-W系为 $\alpha + \beta_2$ （ β_2 为富钨固溶体），Ti-W系不存在金属化合物；Ti-U系为 $\alpha + \text{TiU}_2$ 。铀是放射性元素，不能作为合金元素。

3. 与 α 、 β 钛均有限溶解，并具有共析分解的相图 见图4-9（c），能与钛形成这类相图的元素有锰、铁、钴、镍、铜、硅、银等。这类元素在 β -Ti中溶解度比 α -Ti大，降低 $(\alpha + \beta)/\beta$ 相变温度，其稳定 β 相的能力比 β 同晶元素还要大（见表4-7）。这类元素外层 d 电子数大于5，有从钛原子外层取得电子形成 d^{10} 稳定壳层的倾向，故易形成化合物，如Ti-Mn系中形成 $\text{TiMn}(\theta)$ 、 $\text{TiMn}_2(\eta)$ 等化合物，见图4-13。

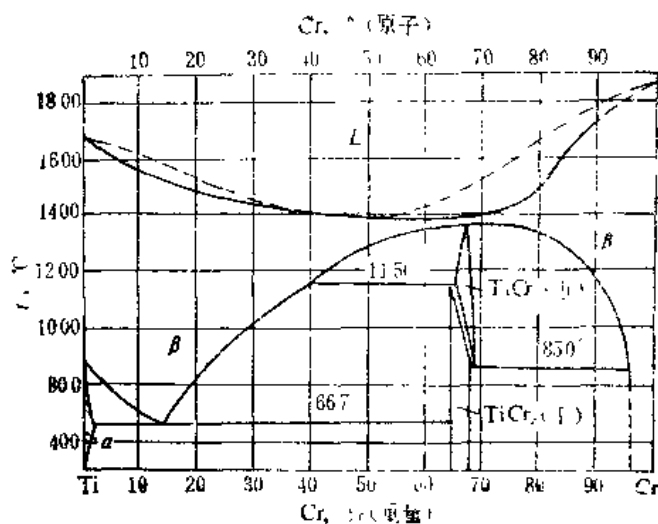


图 4-12 钛-铬相图

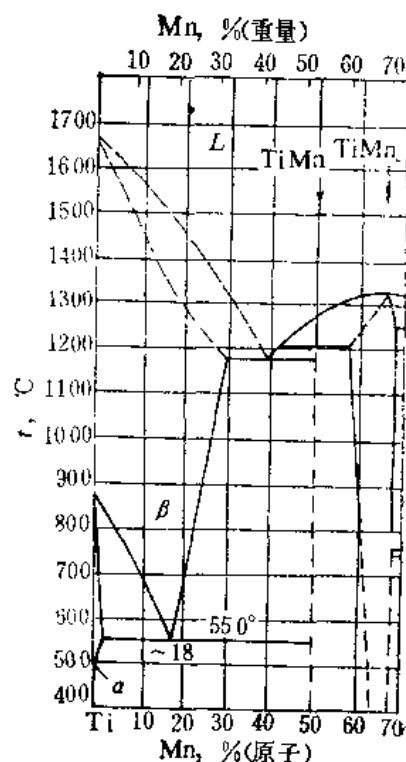


图 4-13 钛-锰相图

含有这类元素的合金从 β 区冷到共析温度时， β 相会发生共析分解，故称这类元素为 β 共析元素。共析分解速度相差很大，其中一部分元素，如锰、铁、铬共析转变速度极慢，在一般热处理条件下转变难以进行，故也称非活性共析元素（或叫慢共析元素）；另外，硅、铜、镍、银、氢等元素，共析转变速度极快，淬火也不能抑制其分解，故称为活性共析元素（或叫快共析元素）。

4. 与 α 和 β 钛均有限溶解，并有包析反应的相图 见图4-9（d）。铝、镓、锆、锡、

硼、碳、氮、氧等与钛形成这一类相图，图4-14为钛-铝相图。除锡对相变点影响不大，可归为中性元素外，其它元素都提高相变温度，扩大 α 相区，故称 α 稳定元素。它们是强化 α 相的主要元素。在生产上得到广泛应用的是铝和锡。

三元或多元合金形成固溶体的情况，也可根据钛与其它元素的作用，大致加以估计。例如，Ti-Zr-Hf系合金，应当具有 α 及 β 连续固溶体；Ti-V-Mo系合金应当具有 β 连续固溶体及 α 有限固溶体；Ti-Al-Cr系合金只能形成 α 和 β 有限固溶体加其它合金相。

综上所述，可将钛中的合金元素分类列入表4-8。

上述情况可用热力学描述，设 C_α 和 C_β 分别代表 α 相及 β 相中的合金浓度分量，则：

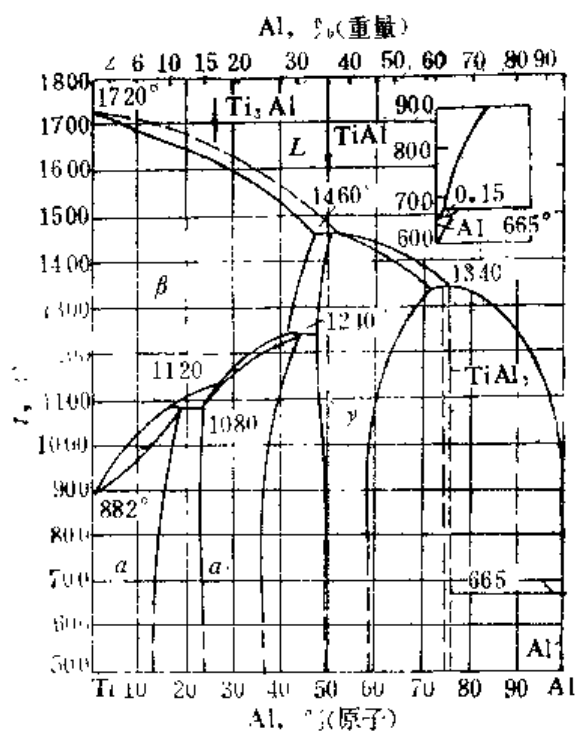


图 4-14 钛-铝相图

表 4-8 钛中常用合金元素的分类

类 别	作 用		特 点	元 素
	对 β 相变点的影响			
中性元素	小		与 α 和 β 钛无限互溶 ^①	Zr, Hf, (Sn)
α 稳定元素	同晶型	降 低	与 β 钛无限互溶, 无共析、包析反应	V, Mo, Nb, Ta, Re
		降 低	与 β 钛无限互溶, 有共析或单析反应	Cr, W
	慢共析	降 低	与 β 钛有限溶解, 共析反应慢	Mn, Fe, Co, Ni
	快共析	升 高	与 β 钛有限溶解, 共析反应快	Cu, Si, II
β 稳定元素	升 高		与 β 钛有限溶解, 有包析反应	Al, Ga, Ge, Ca, O, N, C

① n除外

$$\frac{C_\alpha}{C_\beta} = K \exp \left(\frac{V}{RT} \right), \quad \ln \left(\frac{C_\alpha}{C_\beta} \right) = \frac{\Delta H}{RT} + A$$

式中 ΔH 是焓的变化，即单位溶质原子溶于 β 相所吸收的热减去单位溶质原子溶于 α 相中所吸收的热。 K 、 A 、 R 是常数 (>0)， T 是绝对温度。

对于 α 稳定元素， $H_\alpha < H_\beta$ ， ΔH 为正值，代入上式得 $C_\alpha > C_\beta$ ，表示合金元素溶于 α 相的浓度大于 β 相的浓度；对于 β 稳定元素， $H_\alpha > H_\beta$ ， ΔH 为负值，代入上式得 $C_\alpha < C_\beta$ ，表示合金元素溶于 β 相的浓度大于 α 相的浓度。

三、合金元素对钛机械性能的影响

目前，钛合金中最常使用的合金元素约有多种，其主要强化途径是固溶强化和弥散强化。通过这两种强化可使抗拉强度从纯钛的450MPa提高到1200~1500MPa，个别钛合金可达1800~2000MPa。

1. 合金元素对室温机械性能的影响 图4-15表示各类主要合金元素对钛退火状态机械性能的影响, 此图可反映各合金元素的固溶强化效果。

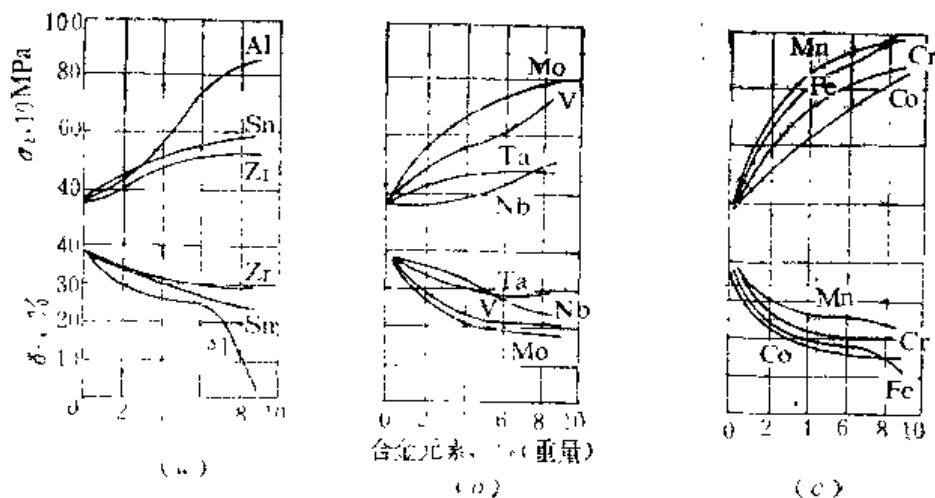


图 4-15 常用合金元素对钛性能影响(退火状态)

(a) 中性元素及 α 稳定化元素; (b) 同晶型 β 稳定化元素;

(c) 共析型 β 稳定化元素

图4-15 (a) 表示 α 稳定元素铝及中性元素锆和锡的影响, 在图示试验成分范围内, 退火组织为单相 α 固溶体。相比之下, 铝的固溶强化效果最大, 锆、锡强化作用较弱, 锆、锡一般不单独添加, 而是作为多元合金的补充强化剂。

图4-15 (b) 表示 β 同晶元素与合金性能之间的关系, 合金组织与成分有关, 合金浓度超过 α 相极限溶解度后, 进入 $\alpha + \beta$ 相区。由于 β 稳定元素优先溶于 β 相, 因此 β 相具有更高的强度和硬度, 这样合金平均强度将随组织中 β 相所占比例增加而提高, 大约至 α 相和 β 相各占50%时强度达到峰值。再增加 β 相数量, 强度反而有所下降 (见图4-16)。元素的强化作用按钒、铌、钽、铪次序递减。

图4-15 (c) 表示共析型 β 稳定元素对合金性能的影响, 其规律和 β 同晶型元素相似, 特别是非活性共析元素锰、铬、铁在一般生产和热处理条件下, 共析转变并不发生, 因此大体上可以钼、钨等组元同等对待, 退火组织仍为 $\alpha + \beta$ 相。但对于需要在高温长期使用的耐热合金, 非活性共析元素的存在, 将降低材料的热稳定性。

以上是退火状态下合金性能与成分之间的一般关系, 若再考虑到热处理强化效果, 则这种规律又会发生某些改变。图4-17表示各常见二元钛合金热处理强化效果与成分的关系。从

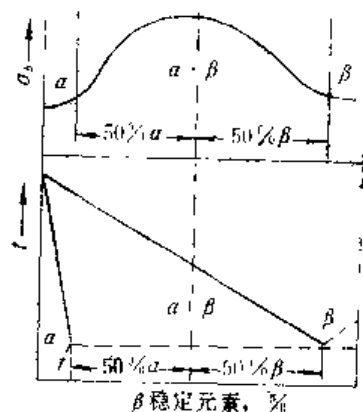


图4-16 二元钛合金退火组织与性能的关系

中可以看出, 非活性共析 β 稳定元素锰、铬、铁无论在退火或淬火时效状态都有较显著的强化效果, 而 β 同晶元素则较弱, 尤以钽、铪强化效果小。与退火状态性能曲线相比, 时效性能曲线的强度峰值向低浓度方向偏移。

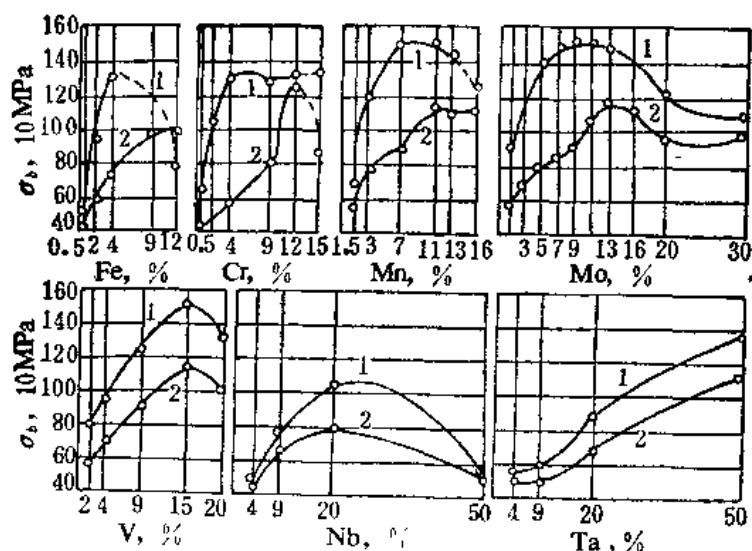


图 4-17 常用 β 稳定化元素对合金性能的影响

1—淬火时效状态, 2—退火状态

2. 合金元素对高温机械性能的影响 合金在高温下的行为与常温有所不同, 原来那些在常温下起重要强化作用的点阵静态畸变, 随着温度的提高, 其效果将迅速减弱。反之, 那些能提高金属基体键合能力, 减缓原子扩散过程及促进组织稳定性的因素, 则发挥愈来愈重要作用。

И. Корнилов曾总结了钛合金耐热性与相图类型及成分的关系, 如图4-18所示, 从中可以看出以下几点规律:

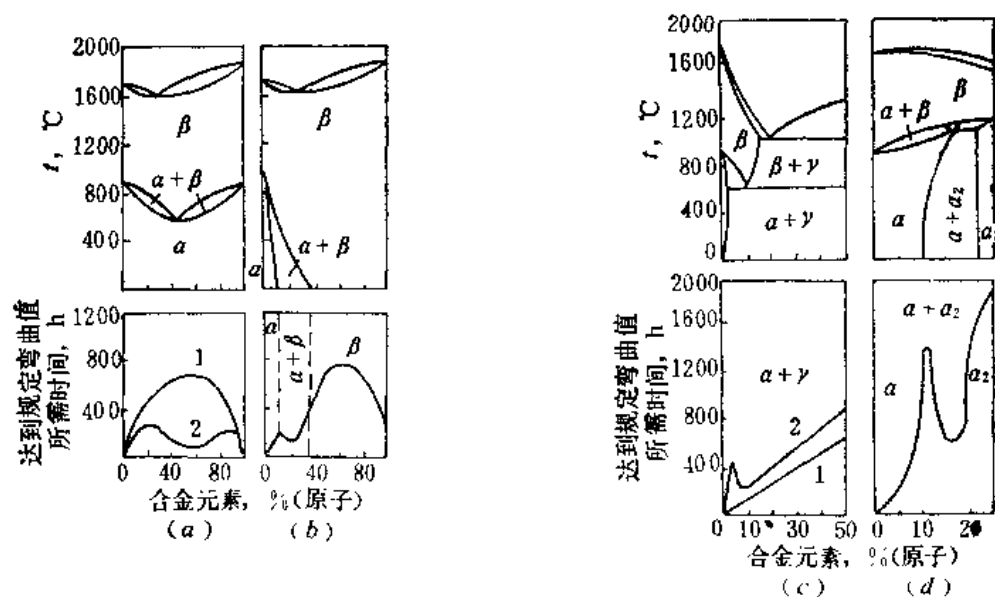


图 4-18 钛合金成分与耐热性关系

- (a) 形成 α 及 β 连续固溶体 (1—试验温度为300~400°C, 2—试验温度为500°C, 接近 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相变温度);
 (b) 形成 β 连续固溶体和 α 有限固溶体; (c) 形成有限的 α 和 β 固溶体, 并存在共析转变 (1—淬火, 2—长期退火状态); (d) 形成 α 和 β 有限固溶体, 并存在包析转变

(1) 在单相固溶体浓度范围内, 耐热性随浓度的增加而提高, 当组织中出现第二相时则有所下降, 因为复相 ($\alpha + \beta$) 组织在加热过程中将发生 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变, 促使相界附近的原子扩散, 同时原子在具有体心立方结构的 β 相扩散比 α 相 (密排六方) 更快, 因而耐热性下

降。按照这一特点，耐热合金应以单相组织为宜，一般均选用 α 型或近 α 型合金作为高温工作的材料

(2) 凡能提高钛合金固态相变温度的合金元素，改善耐热性的作用比较明显。这是由于在接近相变温度时，组织稳定性下降原子活性增加，故促使金属软化。因此，耐热合金在成分上应以 α 稳定元素（如铝）和中性元素（锡、锆）为主；至于 β 稳定化元素一般效果较差，只有那些能强烈提高钛原子键合能力的钼、钨及共析转变温度较高的硅、铜等元素，在适当浓度范围内可有效地增加合金的热强性。

(3) 从图4-18(d)可以看出，某些金属间化合物，尤其是Ti-Al系中的 Ti_3Al (α_2 相)， $TiAl$ (γ 相)具有很高的耐热性，是很有发展前途的新型耐热合金。

(4) 共析转变温度低的合金，如Ti-Mn、Ti-Fe合金，预计在高温下很快地软化，故耐热性差。

四、常用合金元素的作用

工业钛合金中常用的合金元素有铝、锡、锆、钒、钼、铬、铁、硅、铜、稀土，其中工业上应用最广泛的元素是铝。除工业纯钛外，各类钛合金中几乎都添加铝，铝在钛合金中的作用，犹如钢中的碳一样重要。铝主要起固溶强化作用，每添加1%Al，室温抗拉强度约增加50MPa。根据钛-铝相图，铝在钛中的极限溶解度为7.5%，超过此值，出现有序相 Ti_3Al (α_2 相)，对合金的塑性、韧性及应力腐蚀都带来不利影响，故一般加铝量不超过7%。铝改善合金的抗氧化性；铝比钛还轻，能减小合金密度，并显著提高再结晶温度，如添加5%Al可使再结晶温度从纯钛600°C提高到800°C。铝增加固溶体中原子间结合力，从而提高合金的热强性。在可热处理 β 合金中，加入3%左右铝，可防止由亚稳定 β 相分解产生的 ω 相而引起的脆性。铝还提高氢在 α -Ti中的溶解度，减少由氢化物引起氢脆的敏感性。

锡和锆是常用的中性元素，它们在 α -Ti及 β -Ti均有较大的溶解度，常和其他元素同时加入，起补充强化作用。尤其是在耐热合金中，为保证合金组织以 α 相为基，除铝以外，还须加锆和锡来进一步提高耐热性，同时对塑性不利影响比铝小，使合金具有良好的压力加工性和焊接性能。和铝一样，锡和锆能抑制 ω 相的形成，并且锡能减少对氢脆的敏感性。在钛锡系合金中，当锡超过一定浓度也会形成有序相 Ti_3Sn ，降低塑性和热稳定性。为了防止有序相 Ti_3X (α_2 相)的出现，考虑到铝和其它元素对 α_2 相析出的影响，Rosenberg提出铝当量公式：

$$Al^* = Al\% + 1/3Sn\% + 1/6Zr\% + 1/2Ga\% + 10(O)\% \leq 8 \sim 9\%$$

只要铝当量低于8~9%，就不会出现 α_2 相。但应当指出，这一当量公式是建立在经验基础上，有其实用价值，但是公式物理意义不明确。近来有人根据合金相形成的电子浓度理论，提出了控制 α_2 相析出的临界电子浓度值 \bar{N}_i ，只要合金电子浓度小于临界值 \bar{N}_i （这里 $\bar{N}_i = 2.12$ ），就不会出现有序相 α_2 ，其表达式为：

$$N = \sum N_i f_i < \bar{N}_i$$

式中 N_i 代表第*i*个元素的价电子数； f_i 代表第*i*个元素在 α 相中的原子百分数。由于过渡族元素的价电子数不确定，因而对合金电子浓度有不同计算方法，上述看法尚未获公认。

钒和钼是 β 稳定元素中应用最广的两个元素，对 β 相起固溶强化作用，并显著降低相变点，增加合金的淬透性，从而增强热处理强化效果。由于它们是 β 同晶元素，不会发生共析反应，保证合金在高温下的组织稳定性。但单独加钒，合金耐热性不高，其蠕变抗力

只能维持到380~400°C, 为了提高蠕变抗力, 加钼的效果比钒高, 但密度大。钼还可改善合金的耐蚀性, 尤其是提高合金在氯化物溶液中抗缝隙腐蚀能力。

锰、铁、铬等元素强化效果大(见表4-9), 稳定 β 相能力强, 密度比钼、钨等小, 故应用较多, 它们是高强亚稳定 β 型钛合金的主要添加剂。但它们与钛形成慢共析反应, 在高温长期工作的条件下, 组织不稳定, 蠕变抗力低。当同时添加 β 同晶型元素, 特别是铝时, 有抑制共析反应的作用。

表 4-9 钛中加入1%(重量)合金元素增加的强度值

元 素	α 稳定元素	β 性 元 素		β 稳定元素						
	Al	Sn	Zr	Mn	Fe	Cr	Mo	V	Nb	Si
$\Delta\sigma_t$ (MPa)	50	25	20	25	5	65	50	35	15	12

硅的共析转变温度较高(860°C), 加硅可改善合金的耐热性能, 因此在耐热合金中常添加适量硅, 加入硅量以不超过 α 相最大固溶度为宜, 一般为0.25%左右。由于硅与钛的原子尺寸差别较大, 在固溶体中容易在位错处偏聚, 阻止位错运动, 从而提高耐热性。

近年来稀土在钛合金中的应用日益增多, 在我国新研制的四种耐热合金中都含有稀土(Nd、Gd、Ce、Y等)。研究表明, 稀土提高合金耐热性和热稳定性。这是因为稀土有内氧化作用, 形成细小稳定的 RE_2O_3 颗粒, 产生弥散强化。由于内氧化降低了基体中的氧浓度, 并促使合金中的锡转移到稀土氧化物中, 这样对抑制脆性 α_2 相析出十分有利。此外, 稀土还有强烈抑制 β 晶粒长大和细化晶粒的作用, 因而改善合金的综合性能。

以上讨论了合金元素在钛合金中的作用, 归纳起来有如下几点:

- (1) 起固溶强化作用。提高室温强度最显著的元素为铁、锰、铬、硅; 其次为铝、钼、钒, 而铌、锡、钽、铈强化效果差。
- (2) 升高或降低相变点, 起稳定 α 相或 β 相作用。
- (3) 添加 β 稳定元素, 增加合金的淬透性, 从而增强热处理强化效果。
- (4) 铝、锡、铈有防止 ω 相形成作用; 稀土可抑制 α_2 相析出; β 同晶元素有抑制 β 相共析分解的作用。
- (5) 加铝、硅、铈、稀土等可改善合金的耐热性能。
- (6) 加钼、钒、钨、钽等提高合金的耐蚀性和扩大钝化范围。

实际上工业合金均采用多组元复合强化, 因任何一个单独的元素, 其作用都是有限的, 难以得到很高的综合性能。目前绝大多数钛合金, 除铝外, 还添加 β 稳定化组元钒、钼等及中性元素锡、铈, 它们不仅增强了复相组织中 α 、 β 相强度, 而且改变了 β 相分解动力学, 提高时效组织的弥散度, 因而显著增强热处理强化效果。

第三节 钛合金相变及热处理

钛合金固态相变的特点是其具有多样性和复杂性, 金属中所发生的各类相变, 在钛合金中都有可能出现。了解了合金的组织转变规律, 就可通过加工和热处理控制合金的组织, 从而改善材料的性能。相变规律对于指导新型钛合金设计也是十分重要的。

一、同素异晶转变

纯钛在固态有两种同素异晶体, 从体心立方晶格改组为密排六方晶格的过程可用图

4-19说明。图中左边是一个体心立方晶胞，(110)呈水平位置，(111)呈垂直位置。图中右边是一个六方晶胞，(110)呈水平位置，(111)呈垂直位置。

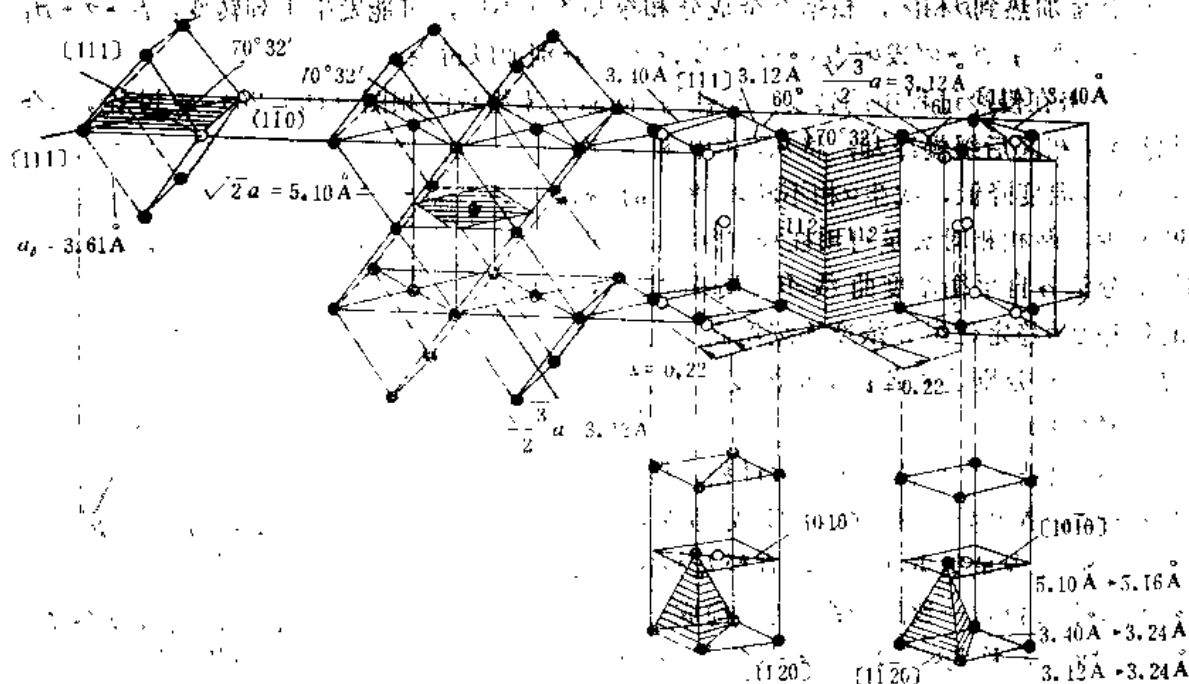


图 4-19 体心立方的 β 晶格改组为密排六方的 α 晶格示意图

(图中数字是 $2r$ 的晶胞尺寸)

胞，从中可以分离出一个体心正方晶胞，它的上下两面为 $\{110\}$ ，侧面是 $\{112\}$ 。为了获得六方晶胞， $\{112\}$ 面必须沿图示方向移动，移动距离 $s = 0.22 \text{ \AA}$ ，这样就使得 $\langle 111 \rangle$ 之间的夹角由 $70^\circ 32'$ 变为 60° 。同时为了和 α 相的点阵常数一致，沿 c 轴和 $\langle 1120 \rangle$ 方向还要作适当的调整。

纯钛的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变是以扩散方式完成的，当快冷时，则以无扩散方式发生马氏体转变。

加入合金元素后，钛合金转变温度 T_s 发生变化，或升高、或降低、或保持基本不变。钛合金都存在 $\alpha + \beta$ 两相区，即 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变在一个温度范围内完成。

与铁的同素异晶转变比较，钛和钛合金的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变具有下列特点：

(1) 新相和母相存在严格的取向关系，如在冷却过程中， α 相总是以片状或针状有规则析出，形成魏氏组织。每个晶粒内可形成几个不同位向的片状 α 相，惯习面为 $\{334\}_\beta$ 。从图4-19可见， α 相和 β 相满足Burgers取向关系：

$$\{0001\}_\alpha // \{110\}_\beta, \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha // \langle 111 \rangle_\beta$$

(2) 钛的 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 转变热滞较小，即转变所需的过冷度或过热度很小。当加热温度超过 β 相变点后， β 相长大倾向特别大，极易形成粗大晶粒。造成这一现象的主要原因是 β 相中钛的自扩散能力极强。由于高温加热而造成的脆性称 β 脆性。

(3) 钛及钛合金在 β 相区加热造成的粗大晶粒，不能像钢铁那样利用同素异晶转变，而使晶粒细化。实践表明，只有经过适当的形变再结晶才能消除粗晶魏氏组织。这是因为钛的两个同素异晶体比容差小，仅为 0.17% ，而铁相应为 4.7% ，同时钛的弹性模量小，在相变过程中不能产生足够的形变硬化，以引起基体再结晶，使晶粒细化，这一特点在制定钛合金热加工工艺时应注意。

二、 β 相在冷却时的转变

钛合金加热到 β 相区, 根据合金成分和冷却条件不同, 可能发生下列转变: $\beta \rightarrow \alpha + \beta$, $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{M}_y$, $\beta \rightarrow \alpha'$ 或 α'' 及 $\beta \rightarrow \omega$ 转变, 下面分别加以讨论。

1. β 相在慢冷过程中的转变 用钛与 β 同晶元素组成的相图(图4-20)来讨论, x 合金加热到 β 相区后缓慢冷却, 将从 β 相中析出次生 α 。随着温度降低, 次生 α 相不断增多, 而 β 相不断减少, 两相相对数量可用杠杆定律确定。两相的成分沿各自平衡浓度曲线 AC_0 及 AB 变化, 总的趋势是 β 稳定化组元浓度连续增高。当达到室温时, 两相分别达到各自平衡浓度, 室温得到 $\alpha + \beta$ 平衡组织。

α 相析出是一个形核和核长大过程。缓冷时, 首先在原 β 晶界开始形核长大, 形成晶界 α , 然后从晶界向晶内呈集束状扩展, 直至互相接触为止。相互平行位向一致的一组片状 α 构成一个群体(Colony), 称为 α 集束, β 相处于片状 α 相之间, 呈连续的或间断的层片状, 冷却后形成魏氏($\alpha + \beta$)。加热温度愈高、冷却愈缓慢, 则 α 片愈厚, α 集束尺寸也愈大, 形成位向比较单一的 α 集束, 这种组织称并列式魏氏结构。若冷却速度较快时, α 相不仅可在晶界上生核, 同时在 β 晶粒内部亦可独立生核, 这样 α 群体数目增多, 组织细化, 这种由多种取向的片状 α 相构成的组织称作网篮状魏氏结构。图4-21为工业纯钛和钛合金炉冷或空冷后的组织。

钛合金加热到 $\alpha + \beta$ 两相区慢冷, 与上述转变主要差别是: ①原来存在的 α 相在冷却过程中不发生转变, 为了与析出的次生 α 相区别, 称为初生 α 。②随着冷却速度减慢, 次生 α 相由晶内成核逐步变为在初生 α 相和 β 相界面处成核长大, 并与初生 α 连成一体, 而 β 相呈网络状(晶间 β), 网络状 β 也可能进一步集聚成块状。③由于加热温度较低, β 相浓度较高, 过冷度较大, 故转变组织更为细密。

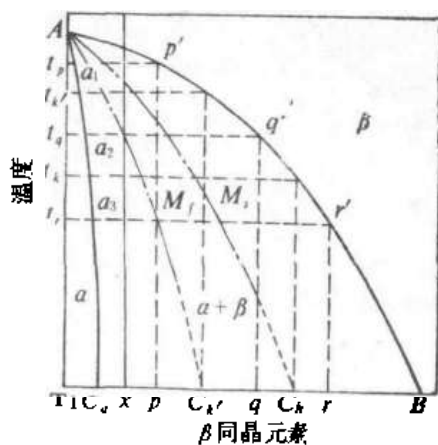
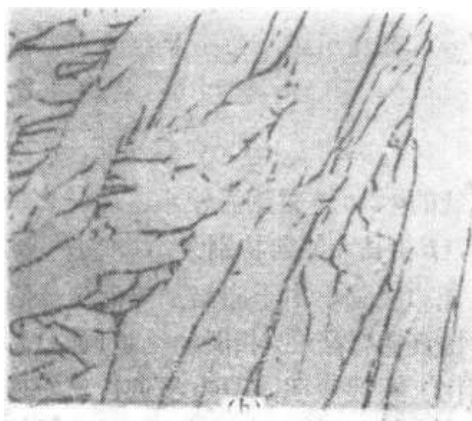
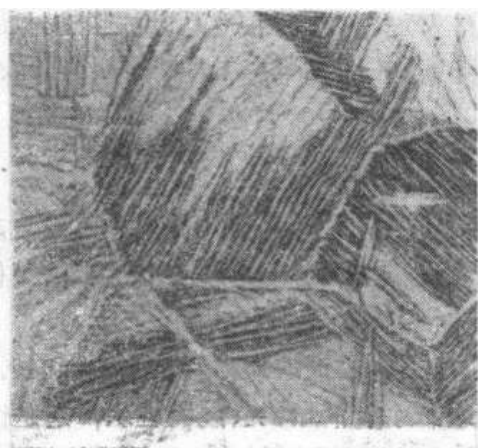


图 4-20 马氏体转变开始温度 M_s 及终止温度 M_f 与成分的关系



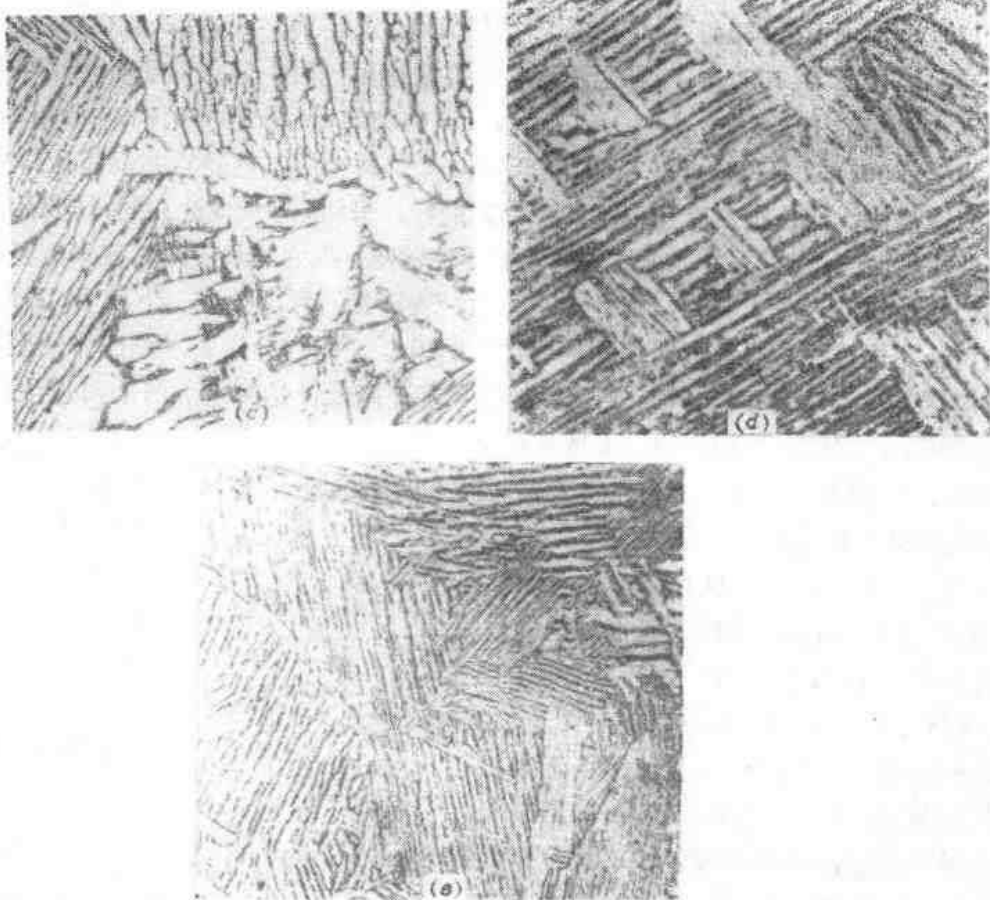


图 4-21 钛合金从 β 相区炉冷或空冷后的组织

- (a) Ti-5Al-2.5Sn合金加热到1175°C空冷，次生晶界 α + 晶内 α 集束， $\times 100$ ；
 (b) Ti-5Al-2.5Sn合金加热到1175°C炉冷，粗片状 α ， $\times 100$ ；
 (c) Ti-6Al-4V合金加热到1065°C炉冷，层状 α （白） + 晶间 β （黑）， $\times 250$ ；
 (d) Ti-6Al-4V合金从高温 β 相区空冷，魏氏组织， $\times 600$ ；
 (e) 工业纯钛从高温 β 相区空冷，网篮状组织， $\times 30$

值得指出的是某些两相钛合金从 β 相区或 $(\alpha + \beta)$ 相区上部温度连续冷却时，在 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变过程中， β/α 相界上存在一种独立的结构，称界面相或界面层。界面相由两层组成，靠近 β 相一边的层比较完整，且外观较光滑，称单片层，具有面心立方结构；靠近 α 相一侧的层有许多条痕，称条纹层，具有六方结构，但和相邻的 α 相晶体取向关系不同。界面层厚度与冷却速度有关，在适当的冷却速度下，厚度达到最大值。Rhodes等人认为界面相是在连续冷却过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变的一个过渡阶段，面心立方的单片层是 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变的一个中间结构，而条纹层已接近完成 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转变。

β/α 界面相的存在对两相钛合金性能产生影响，疲劳裂纹容易在界面层萌生。因此，研究界面相的性质和结构对控制材料性能有实际意义。

2. β 相在快冷过程中的转变

(1) 不同成分的钛合金，自 β 相区淬火时组织变化规律：钛合金自 β 相区淬火，像钢一样，会发生无扩散的马氏体转变，当 β 稳定元素含量少时， β 转变为 α' 马氏体， α' 具有密排六方晶格，称六方马氏体。如果 β 稳定元素含量高，则 β 转变为 α'' 马氏体， α'' 具有斜方

晶格，称斜方马氏体。 α' 与 β 之间遵循Burgers位向关系，即 $(0001)_{\alpha'} // (110)_{\beta}$ ； $(1120)_{\alpha'} // (111)_{\beta}$ ，惯习面为 $\{334\}_{\beta}$ 或 $\{344\}_{\beta}$ 。 α'' 与 β 取向关系为： $(001)_{\alpha''} // (110)_{\beta}$ ； $(110)_{\alpha''} // (111)_{\beta}$ ，惯习面为 $\{133\}_{\beta}$ 。当合金浓度在临界浓度附近时，淬火时还会形成一种新的亚稳定 ω 相，它具有六方晶格， $a = 0.4607\text{nm}$ ， $c = 0.2821\text{nm}$ ， $c/a = 0.613$ 。 ω 相与母相位向关系为： $(0001)_{\omega} // (111)_{\beta}$ ， $(2\bar{1}10)_{\omega} // (\bar{1}10)_{\beta}$ 。 ω 转变的某些特点与马氏体转变相似，例如相变速度快，即使很高冷速也不能抑制其进行；母相与 ω 相成分相同；转变具有可逆性；保持共格界面等，故 $\beta \rightarrow \omega$ 转变是一种无扩散性转变。但它与马氏体转变又有差异，如形核率高、形核容易，长大困难，尺寸细小弥散，表面没有浮凸效应。下面用图4-20和图4-22来讨论不同成分合金淬火时组织的变化。图中 M_s 和 M_f 分别表示马氏体转变开始温度和终了温度，这两个温度随 β 稳定元素浓度的增加而降低，达到室温时的对应浓度称临界浓度 C_1 和 C_k 。同理，对应的淬火温度称临界淬火温度 t_k 和 t_k' 。低于 t_k 温度淬火， β 相浓度大于 C_k ，故淬火时不发生马氏体转变。而淬火温度超过 t_k 后， β 相浓度低于 C_k ，故马氏体转变得以全部完成。

成分为 x 合金自 β 相区淬火，由于它与 M_s 和 M_f 线均相交，故淬火可得到全部六方马氏体 α' 。同理，成分在 $C_1 \sim C_k$ 之间合金，从 β 相区淬火，可得到斜方马氏体 α'' 。成分位在 $C_k \sim C_2$ 之间的合金，自高温淬火，它们仅与 M_s 线相交，而未达到 M_f 线，故淬火时只发生部分马氏体转变，尚有部分未转变 β 相存在，称为亚稳定（或介稳定） β 相（以 β_m 表示），室温得到 $\alpha'' + \beta_m$ 组织。成分在 $C_2 \sim C_k$ 之间的合金，由于合金浓度比较高（接近 C_k ），淬火时除发生 $\beta \rightarrow \alpha''$ 转变外，还会发生 $\beta \rightarrow \omega$ 转变，且 ω 与 β 共生，故淬火得到的组织为 $\alpha'' + \beta(\omega)$ 。成分在 $C_k \sim C_3$ 之间合金，

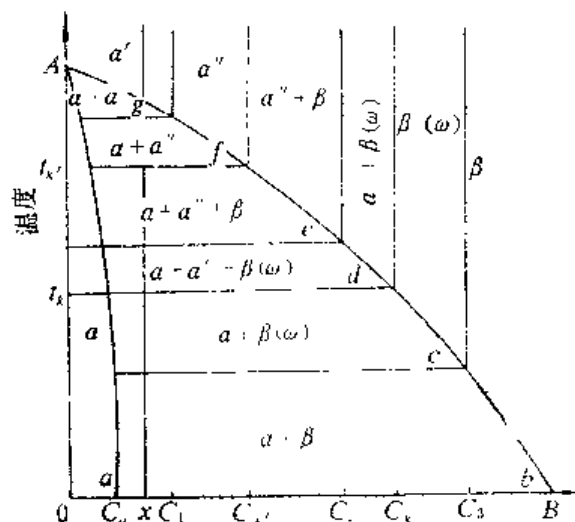


图 4-22 二元钛合金的介稳定相图

因 β 相浓度大于 C_k ，故淬火时不发生马氏体转变，仅发生 $\beta \rightarrow \omega$ 转变，室温组织为 $\beta(\omega)$ 。成分大于 C_3 合金、淬火时不发生转变，而被保留下来。若施加外应力，亚稳定 β 相容易转变成 α'' ，称应力诱发马氏体。这种马氏体具有低的屈服强度，高的应变硬化率和高塑性适用于拉伸成型操作。

归纳起来，不同成分合金自 β 相区淬火，可以得到六种组织，即 α' ， α'' ， $\alpha'' + \beta_m$ ， $\alpha'' + \beta(\omega)$ ， $\beta(\omega)$ 及 β_m 。

(2) 同一成分合金，从不同温度淬火时组织变化规律：钛合金在 $(\alpha + \beta)$ 两相区不同温度淬火，所发生组织转变决定于在加热温度下 β 相的成分，其对应关系与 β 相区淬火相同，只是组织中还包含部分不发生转变的初生 α 相。

成分为 x 合金，在 t_k 温度以下（如 t_k 温度）淬火，因 β 相浓度大于临界浓度 C_k ，故淬火不发生转变，相应组织为 $\alpha_m + \beta_m$ 。在 $t_k \sim t_k'$ 之间（如 t_k' 温度）淬火，对应的 β 相浓度在 $C_k \sim C_2$ 之间，淬火时发生部分马氏体转变，相应组织为 $\alpha_{初} + \alpha'' + \beta_m$ 。在 t_k' 以上 t_k 温度淬火，发生 $\beta \rightarrow \alpha'$ 转变，最终组织为 $\alpha_x + \alpha'$ 。由上述可知， x 合金自不同温度淬火，可以得到下列

组织: α' ; $\alpha_{\beta} + \alpha'$; $\alpha_{\beta} + \alpha''$; $\alpha_{\beta} + \alpha'' + \beta_m$; $\alpha_{\beta} + \alpha'' + \beta(\omega)$ 及 $\alpha_{\beta} + \beta_m$ 。

图4-22为二元钛合金亚稳定相图, 它总结了上面所讨论的情况, 即综合表达了淬火组织与合金成分和淬火温度之间的关系, 它可以帮助我们正确制定二元钛合金热处理工艺。

(3) 合金元素对 M_s 点的影响: 图4-23(a)表示 M_s 点与合金元素的关系。从合金元素对 M_s 点影响程度看, 与元素对 β 相稳定作用相一致, 即稳定 β 相能力愈强的元素, 降低 M_s 点的作用也愈大。同时也显示出和元素周期律有密切联系。如果把图4-23(a)合金元素与 M_s 点的关系按照周期表的次序重新排列, 可以得出如图4-23(b)所示规律。图4-23(b)在纵向上和图4-23(a)一致, 表示合金元素对 M_s 影响强弱程度。在横方向上是按元素在周期表中族的次序排列, 从Zr到Nb、V、Mo、Cr、Mn、Fe, 它们对 β 相的稳定作用不断增强, 对 M_s 点降低作用也不断增强。这些元素都具有体心立方结构, 降低 M_s 点的原

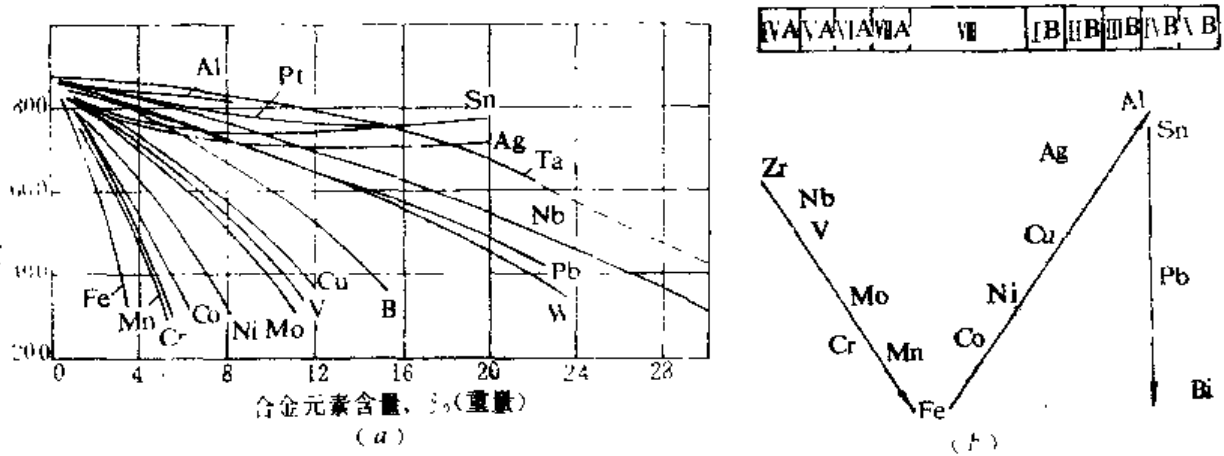


图 4-23 合金元素对 M_s 点的影响

因, 晶体结构是一个重要因素。从Fe开始, 顺着周期表的次序, Co、Ni、Cu、Ag都具有面心立方结构, 它们稳定 β 相的作用不断减弱, 对 M_s 点影响也不断减小。

(4) 马氏体形态和性能: 钢中马氏体形态按含碳量分为两类, 低碳钢 ($<0.2\%C$) 为板条马氏体, 高碳钢 ($>1.0\%C$) 为片状马氏体。同样, 钛及钛合金马氏体形态根据合金浓度亦分为两种基本类型, 即板条马氏体和针状马氏体。纯钛和低浓度合金属于前者; 浓度较高的合金属于后者。纯钛淬火组织可以看到锯齿形的丛区或锯齿形的晶界, 每一丛区内包含大量相互平行、位向一致的板条状 α' , 在电子显微镜下可观察到板条内部有高密度的位错。随着合金浓度增加, 板条马氏体逐渐转变成针状马氏体, 各个针状 α' 取向不同, 内部含有大量 $\{10\bar{1}0\}$ 型孪晶。合金浓度再增加, 淬火形成斜方马氏体 α'' , 其形态与针状 α' 类似, 因 M_s 温度低, 形成马氏体针更为细小, α'' 内部有大量密集的细孪晶。图4-24为钛合金淬火组织形态。

钢中的马氏体硬度高、塑性低, 是钢的主要强化手段。而钛合金的马氏体不像钢那样能强烈提高硬度。钛合金 α' 硬度只略高于 α 固溶体, 对合金强化作用不大。这是因为前者是碳的间隙固溶体, 碳在晶格中造成的畸变很大; 后者是置换型的过饱和固溶体, 所引起的晶格畸变较小, 所以强化作用小。图4-25表示钛合金自 β 相区淬火硬度与成分的关系。当 α' 过饱和度达到最大值时, 硬度达到第一个峰值。随后由于形成 α'' , 使硬度下降, 当出现 ω 相时, 硬度又出现第二个峰值。

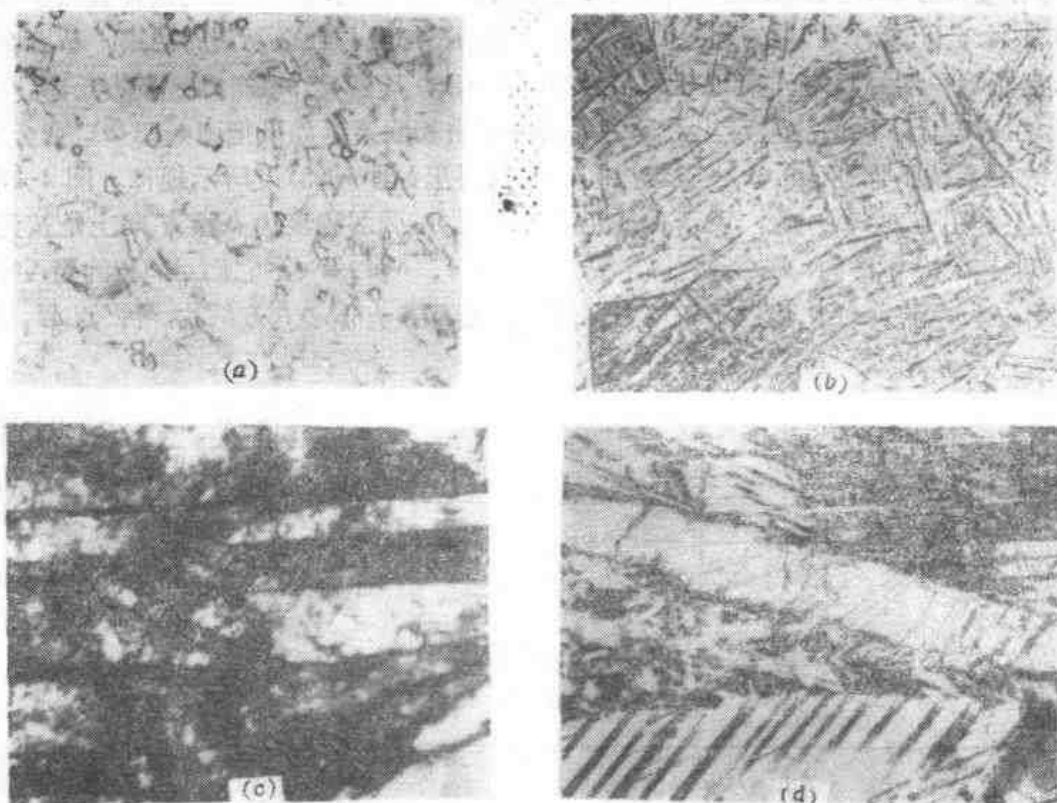


图 4-24 钛合金淬火马氏体形态

(a) Ti-8Al-4V 合金 955°C 水淬, $\alpha' + \omega$ 250 \times ; (b) Ti-8Mo 合金淬火, 细针 α' , 200 \times ; (c) 钛合金淬火板条 α' , TEM, 24000 \times ; (d) Ti-8.5Mo-0.5Si 合金 1000°C 水淬, 孪晶 α' , TEM, 5000 \times

(5) ω 相的形态和性能: 钛合金淬火形成的 ω 相尺寸非常细小, 其直径约 5~10nm。在光学显微镜下无法辨认, 只有在电镜下才能观察到。 ω 相形态、尺寸和稳定性决定于 ω/β 界面的错配度。当错配度大于 0.5% 时, ω 相常呈立方体形, 尺寸较小, 稳定性较低; 当错配度小于 0.5% 时, ω 相则呈椭球形, 尺寸较大, 稳定性较高。淬火 ω 相近似呈等轴状, 时效形成的 ω 相呈椭球形或立方体形,

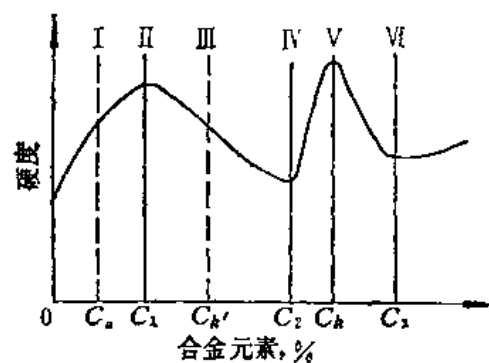


图 4-25 钛合金淬火硬度与成分关系

见图 4-26。椭球形 ω 的主轴方向平行于 $\langle 0001 \rangle_\omega$, 立方体 ω 相的立方面平行于 $\langle 2021 \rangle_\omega$ 。

ω 相是一种硬而脆的相 ($HB \approx 500$, $\delta \approx 0$), ω 相的出现, 强烈提高合金的硬度和弹性模量, 降低塑性, 增加超导临界电流 J_c 。由 ω 相引起塑性急剧降低现象, 称 ω 脆性。产生脆化的原因与位错不能在其中移动有关。为了防止 ω 相形成, 应控制淬火时效工艺, 避免在低温时效。加铝、锆、锡等能抑制 ω 相的形成。这是由于铝促进回火时 α 相的形成, 而 α 相长大要消耗 β 相和 ω 相, 因而降低 ω 相的稳定性。锆和锡与 β 稳定元素一起提高 β 相稳定性, 而抑制 ω 相形成。

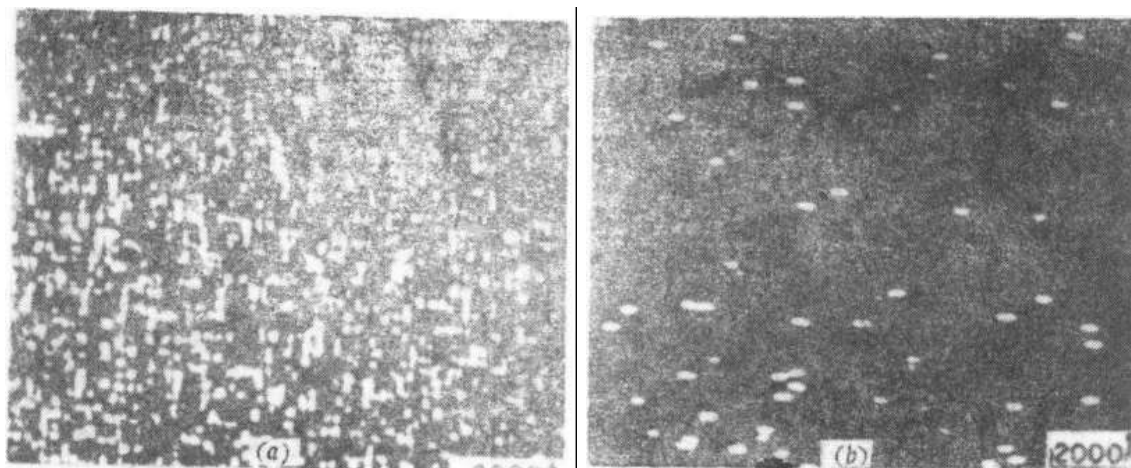


图4-26 ω 相形态

(a) Ti-8Fe, 900°C固溶+400°C×4h时效, 立方体形 ω 相, TEM (暗场); (b) Ti-11.5Mo-4.5Sn-6Zr合金, 900°C固溶+480°C时效5min, 椭球形 ω 相, TEM (暗场)

三、 β 相共析转变及等温转变

1. 共析转变 钛与 β 共析元素组成的合金系, 在一定的成分范围和温度条件下, 发生共析转变: $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_x\text{M}_y$ 。在多数情况下, 共析转变产物的形态类似于钢中的珠光体 (片层状组织)。共析转变速度与共析温度有关, 转变温度较高的合金系, 如Ti-Si (Cu, Au, Ag), 共析转变容易进行。而共析转变温度较低的合金系, 如Ti-Mn (Fe, Cr), 共析转变极慢, 在共析温度 (550°C) 保温长达三个星期, 还没有开始转变。由于共析转变产物对合金的塑性及韧性十分不利, 并降低合金热稳定性, 因此应用上受到限制。但锰、铬、铁因稳定 β 相能力强和热处理强化效果显著, 故多用于高强钛合金, 但在耐热钛合金中则不宜添加。活性共析元素只有铜和硅用于生产。

2. 等温转变 高温 β 相和亚稳定 β 相都可进行等温分解, 其分解动力学可用C曲线表达, 如图4-27所示。等温转变分高温和低温两部分, 在高温区域 (如 T_1 温度) 保温时, β 相直接析出 α 相。随着等温分解温度降低, 分解产物愈细, α 相弥散度愈大, 合金强度和硬度就愈高。在低温区域 ($<450^\circ\text{C}$) 保温时, 由于原子扩散比较困难, β 相不能直接析出 α 相, 而先形成 ω 过渡相, 然后随等温时间延长再转变为 α 相。

影响 β 相等温转变动力学C曲线的主要因素是合金的成分、纯度、固溶温度及应力状态等。随着加入的 β 稳定化元素含量的增加, C曲线向右下方移动。若加入 α 稳定元素 (铝、氧、氮) 则促使 α 相生核加速 β 相分解, C曲线左移。合金元素不仅影响C曲线的位置, 而且改变C曲线的形状。提高固溶温度将增加过冷 β 相

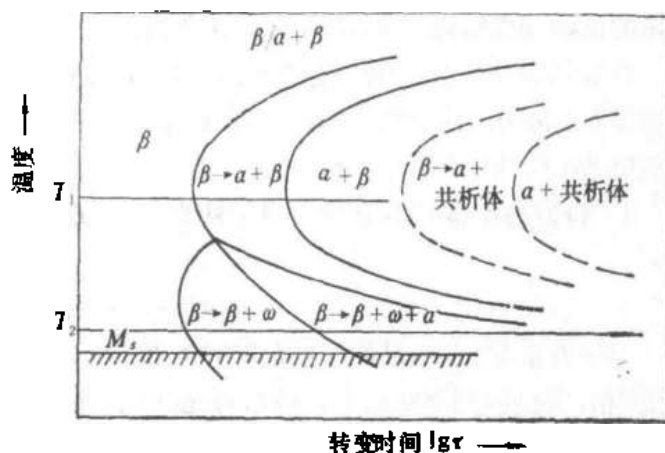


图 4-27 钛合金过冷 β 相等温转变示意图

中的空位浓度，塑性变形则有利于 α 相在滑移带上析出，故均加速 β 相分解。

同钢相似，钛合金的C曲线亦可近似地用于判断连续冷却时合金的组织转变过程和最终得到的组织，如图4-28所示。由图中可以看出，不同冷却速度将得到不同的室温组织。例如水淬（冷却曲线1）可以得到 $\alpha' + \beta$ ；油淬（冷却曲线2）得到 $\alpha' + \omega + \beta$ ；冷却曲线3得到 $\omega + \beta$ ；而冷却曲线4则得到 $\alpha + \beta$ 两相组织。

四、时效过程中亚稳定相的分解

钛合金淬火形成的 α' 、 α'' 、 ω 和 β 亚稳定相，在热力学上是不稳定的，加热时将要发生分解，其分解过程是比较复杂的，不同的亚稳相分解过程不同，同一种亚稳相因合金成分和时效规范不同分解过程亦

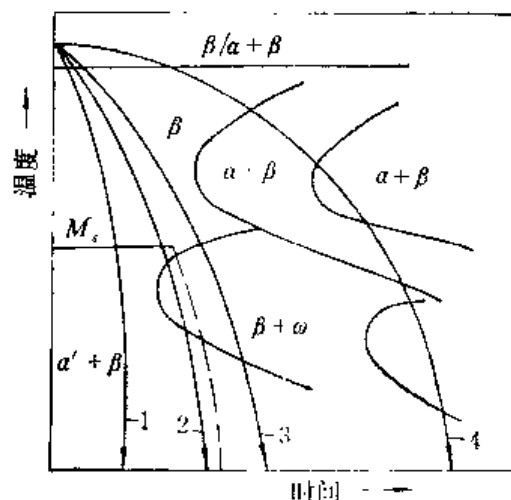
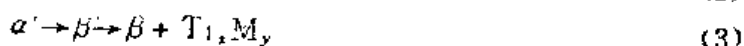


图 4-28 钛合金连续冷却时的组织转变示意图

不同，但最终分解产物为平衡组织 $\alpha + \beta$ 或 $\alpha + \text{Ti}_3\text{M}_2$ 。在时效分解过程的一定阶段，可以获得弥散的 $\alpha + \beta$ 相，使合金产生弥散强化，这就是钛合金淬火时效强化的基本原理。下面对各亚稳定相分解分别予以讨论。

1. 六方马氏体 α' 的分解 根据合金性质， α' 相有三种分解方式：



含 β 同晶元素的钛合金 α' 相按(1)方式分解，从 α' 相中直接析出 β ，在 α' 相界及 α' 内部孪晶界面上不均匀形核。当合金浓度低时（平衡 β 相少），基体 α 可发生再结晶，消除针状 α' 痕迹。而合金浓度较高时， β 沿 α' 相边界析出，形成连续片层状，阻止 α 相再结晶，保留针状 α 的外形。

含活性共析元素的钛合金 α' 按(2)方式分解，其分解过程比较复杂，例如Ti-Cu系合金， α' 的分解和铝合金时效分解相似，先形成与母相共格的富铜GP区，然后再过渡到半共格的中间相（可能是 Ti_3Cu ），最后形成非共格的 Ti_2Cu 。在整个分解过程中将伴随着明显的沉淀硬化效应。Ti-2Cu合金就是利用这一特点而研制的。

含非活性共析元素的钛合金 α' 按(3)方式进行分解，时效初期从 α' 相直接析出 β 相，然后从 β 相再析出化合物 Ti_3M_2 。由于这个过程进行的十分缓慢，故在一般时效处理后，组织仍为 $\alpha + \beta$ 相。

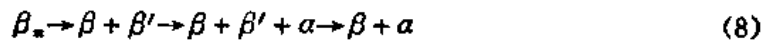
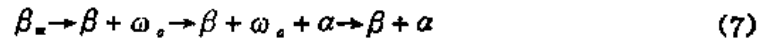
2. 斜方马氏体 α'' 的分解 根据钛合金 M_s 点高低， α'' 相可出现两种不同分解方式：



当钛合金 M_s 点明显高于室温时， α'' 按(4)方式分解。首先在 α'' 相中以均匀成核方式形成 α 相，随后 α 相不断长大，最后可能在原 β 晶界处进行胞状反应，形成粗片状的 $\alpha + \beta$ 。

当合金的 M_s 点接近室温时， α'' 按(5)方式分解，时效初期形成 β 相，然后 β 相再进行分解。

3. 亚稳定 β_m 相的分解 依据合金成分及时效规范, β_m 可按以下三种方式分解:



对于含共析型 β 稳定元素的合金, 最终平衡组织应为 $\alpha + \text{Ti}_3\text{M}_y$ 。

合金浓度较低的合金在高温 ($>500^\circ\text{C}$) 时效时, β_m 按(6)方式分解, 从 β_m 中直接析出 α , 见图4-29。而合金浓度较高的合金在较低温度 ($300\sim 400^\circ\text{C}$) 时效, 则按(7)方式分解, 经过中间过渡 ω_s 相, 逐步转变为平衡组织 $\alpha + \beta$ 。对合金浓度高或添加抑制 ω 形成元素的合金, 当 ω_s 不能出现时, 则按(8)方式分解, 先形成过渡 β' 相 (见图4-30), 它是一种尺寸极小粒子, 具有与 β_m 相同的晶体结构, 然后再转变为平衡组织 $\alpha + \beta$ 。

时效过程中形成的 ω 相 (以 ω_s 表示), 其结构和性能与淬火形成的 ω 相似, 但时效中 $\beta \rightarrow \omega_s$ 转变伴随有成分变化, 因此, 它属于扩散型转变。

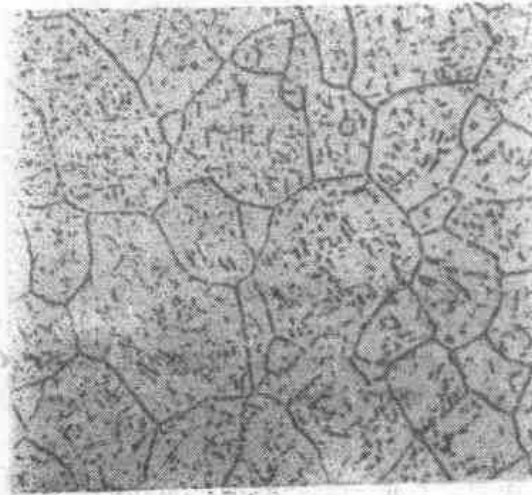


图 4-29 Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo合金, 615°C固溶+675°C6h时效, 从 β 相析出 α (黑点), $\times 250$

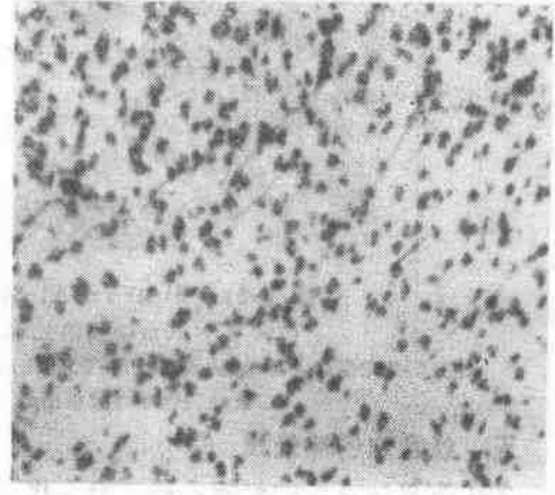


图 4-30 Ti-40(at)%Nb合金, 900°C固溶+400°C时效24h, 在富集 β 基体上析出贫乏 β' , TEM, $\times 31000$

4. ω 相的分解 ω 相实际上是 β 稳定元素在 α -Ti中的一种过饱和固溶体, 其分解过程与上述 α'' 相的分解基本相同。实验发现, 从 ω 中析出 α , 可能有以下几种形式:

① α 相在原来 β 晶界和 ω/β 相界上不均匀形核, 长大并吞食 ω 。例如Ti-11.6Mo合金, 在450°C时效, 在原 β 晶界上观察到粗片的 $(\alpha + \beta)$ 相。Ti-V系合金在 ω/β 相界上发现 α 相的形核和长大。

② ω 相首先溶解, 然后从 β 相中析出 α 相。

③延长时效时间或提高时效温度, ω 相逐渐失去稳定性而直接转变为 α 相或 α' 相。

图4-31表示Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn合金在540°C时效过程的发展。

钛及钛合金加热和冷却时的转变可以归纳为: ①同素异晶转变, $\beta \rightleftharpoons \alpha$; ②固溶体分解, $\beta \rightarrow \alpha + \beta$; ③共析转变, $\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_3\text{M}_y$; ④马氏体转变, $\beta \rightarrow \alpha'$ (或 α''); ⑤ ω 转变, $\beta \rightarrow \omega$; ⑥亚稳定相的分解, $\alpha', \alpha'', \beta_m, \omega \rightarrow$ 过渡相 $\rightarrow \alpha + \beta$ (或 $\alpha + \text{Ti}_3\text{M}_y$)。这些转变是指导钛合金热处理的理论依据。

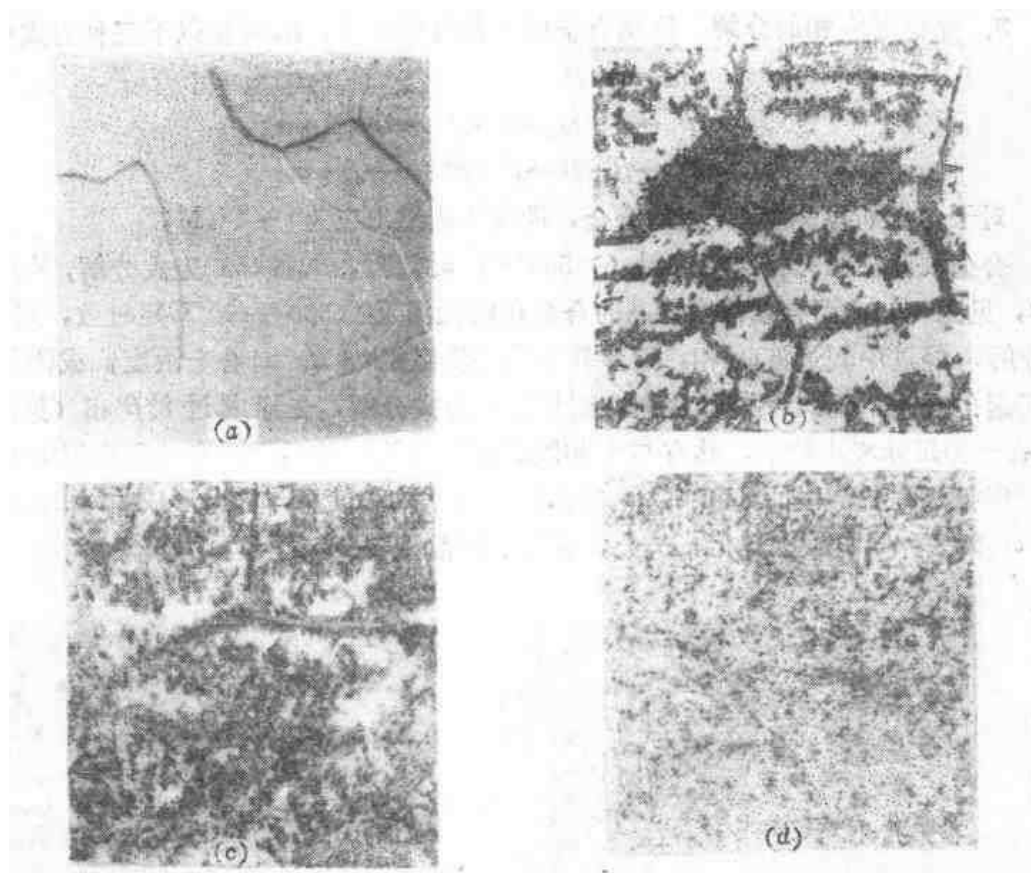


图 4-31 Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn合金时效过程组织变化

(790°C×10min固溶处理, 40°C时效), ×250

(a) 时效前组织, 等轴 β 晶粒; (b) 时效2h从 β 中析出 α , 晶粒中心时效完全, 但没有发生再结晶; (c) 时效4h, 从 β 中继续析出 α ; (d) 时效8h, 时效完全的组织

五、钛合金的热处理

为了改善钛合金的性能, 除了合金化外, 还要进行适当的热处理。常用的热处理方式有退火、淬火时效处理。

退火应用于各种钛合金, 而且是工业纯钛和 α 型钛合金的唯一热处理方式, 因为这类合金不能进行热处理强化。淬火时效可用于 $\alpha + \beta$ 、 $\alpha +$ 化合物和亚稳定 β 型钛合金, 因为它们淬火可获得马氏体或 β_m 相, 具备了热处理强化的必要条件。

1. 退火 退火目的是为了消除应力、提高塑性及稳定组织, 具体形式有去应力退火、再结晶退火、双重退火、等温退火和真空去氢退火等。各种退火方式应根据材料或零件的不同要求合理选用。为了消除冷变形、铸造及焊接等工艺过程中产生的内应力, 可采用去应力退火, 退火过程主要是发生回复。退火温度低于再结晶温度, 一般为450~650°C, 消除应力退火所需时间取决于工件厚度和残余应力大小。为了消除加工硬化、稳定组织和提高塑性, 可选用完全退火, 这一过程主要发生再结晶, 也称再结晶退火; 同时也有 α 相、 β 相在组成、形态和数量上的变化, 大部分 α 和 $\alpha + \beta$ 钛合金都是在完全退火状态下使用。退火温度介于再结晶温度和相变温度之间, 如果超过 T_c 点, 因形成粗大魏氏组织而使合金性能恶化。对于 α 型和低浓度的 $\alpha + \beta$ 型合金, 退火温度为650~800°C, 冷却方式采用空冷。对于合金化程度较高的 $\alpha + \beta$ 型合金, 则应注意控制退火后的冷却速度, 因冷却速度不同会影响 β 相的转变方式, 空冷后的强度明显高于炉冷。对于亚稳定 β 型合金, 退火温度选择

在 T_s 以上80~100°C, 冷却采用快冷, 因慢冷会导致 α 相析出, 降低塑性。耐热钛合金为了保证在高温及长期应力作用下组织及性能稳定, 通常采用双重退火: 第一次高温退火是使再结晶充分进行, 并控制初生 α 相的数量; 第二次低温退火是使组织更接近于平衡状态。表4-10列出了工业钛合金退火工艺参数。对于 β 稳定元素含量较高的 $\alpha+\beta$ 型合金, 最好采用等温退火, 这是因为 β 相稳定性高, 空冷不能使 β 相充分分解, 而采用等温冷却可使 β 相完全转变。真空退火是消除氢脆的主要措施之一, 氢在钛中的溶解析出过程是可逆的, 故可采用真空退火方法降低钛中的氢浓度。退火温度为650~680°C, 保温1~6 h, 真空度应不低于 1.33×10^{-1} Pa。

近年来出现了 β 退火工艺, 空冷后在粗大 β 晶粒上析出针状 α , 这种组织对应着较高断裂韧性和蠕变抗力, 但使室温塑性降低, 对此可酌情使用。

表 4-10 工业钛合金的临界点 (T_s) 及退火规范

合金牌号	临界点 T_s (°C)	再结晶温度 (°C)	低温退火温度 (°C)	再结晶退火温度 (°C)		注
				板 材	棒材及铸件	
TA1~TA3	885~920	580~700	445~485	520~540	670~690	空 冷
TA6	1000~1020	50~850	550~650	—	800~850	空 冷
TA7	1000~1025	50~900	550~650	700~750	800~850	空 冷
TA8	950~980	—	550~650	—	750~800	—
TC1	910~950	720~840	320~560	640~680	740~780	空 冷
TC2	920~960	60~860	545~585	680~680	740~780	空 冷
TC3	950~990	700~850	600~650	750~800	750~800	空 冷
TC4	980~1030	750~850	600~650	750~800	750~800	空 冷
TC5	960~1000	780~900	550~620	—	870~920 + 550~650	等温或双重退火
TC6	1000~1020	—	550~650	—	950~980 + 530~580	空 冷
TC10	~935	—	550~650	—	760	空 冷
TB2	750	500~770	480~650	700~810	800	空 冷

2. 淬火时效 淬火时效是钛合金热处理强化的主要方式, 故又称强化热处理。

(1) 钛合金与钢铁强化机制区别主要表现在: ①钢淬火所得马氏体硬度高, 强化效果大, 回火使钢软化。而钛合金淬火所得马氏体硬度不高, 强化效果不大, 回火使钛合金产生弥散强化。②钢只有一种马氏体强化机理, 而同一成分的 $\alpha+\beta$ 型钛合金有两种强化机理: 高温淬火 β 相中所含 β 稳定元素小于临界浓度, 得到马氏体, 时效时马氏体分解产生弥散强化; 低温淬火 β 相中所含 β 稳定元素大于临界浓度, 得到亚稳定 $\beta+\alpha$, 再经时效 β 相分解为弥散相使合金强化。

(2) 时效强化效果主要决定于合金元素的性质、浓度及热处理规范, 因为这些因素将影响所形成的亚稳定相结构、数量、分解程度及弥散性。对同一合金系, 在相同的淬火时效条件下, 强化效果随合金浓度的增加而提高。一般在临界浓度 C_s 附近, 达到强化峰值, 对应 C_s 浓度合金淬火可获得100%的亚稳 β 相, 而且 β 相在时效过程中, 分解也最充分。超过 C_s 值, 过冷 β 相稳定性增加, 时效分解程度下降, 强化效果反而减弱, 图4-32示意地表达了时效状态性能与合金成分的关系。不同成分的合金时效强化效果亦不同, 一般是稳定 β 相能力越强 (C_s 值越低) 的元素, 时效强化效果越大。从表4-11可见, 铁、锰、铬、铜

表 4-11 具有临界浓度的各二元钛合金时效强化效果

合金系	Ti-Fe	Ti-Mn	Ti-Cr	Ti-Mo	Ti-V	Ti-Nb	Ti-Ta
浓度, %	4	7	7	10	14	35	50
强化效果 (%)	85	66	63	80	38	28	33

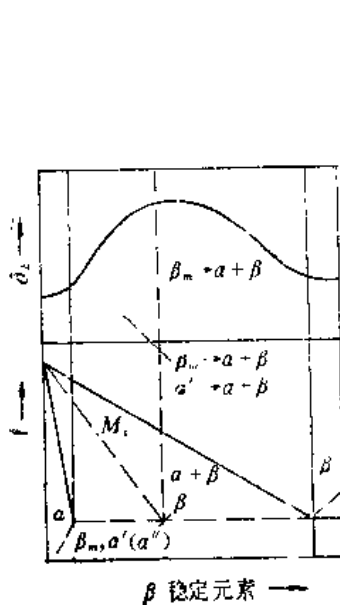
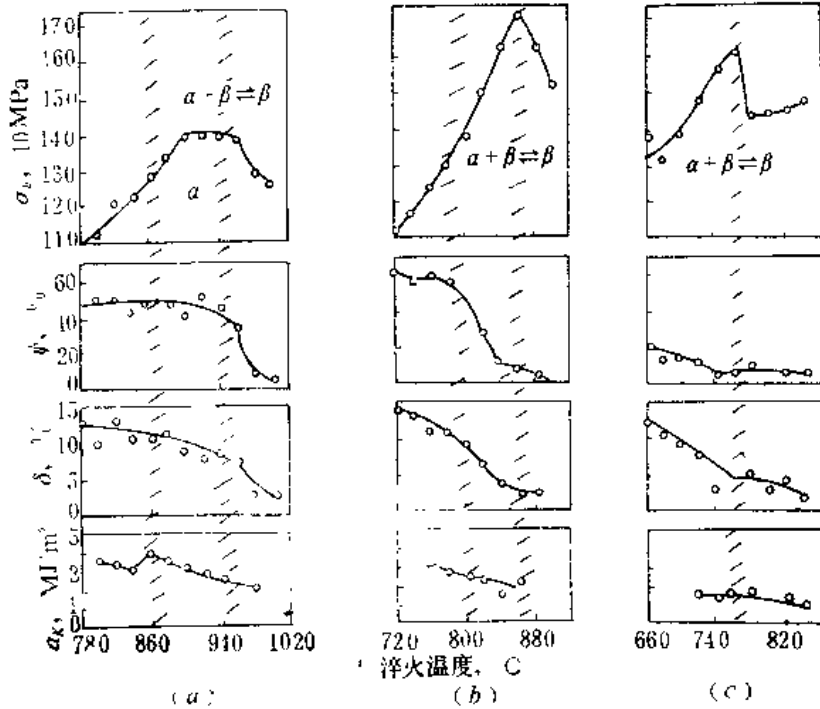


图 4-32 钛合金在淬火时效状态合金性能与成分的关系

图 4-33 淬火温度对几种工业钛合金时效后性能的影响
(a) BT14 (Ti-4.5Al-3Mo-1V), (b) BT15 (Ti-4Al-8Mo-1V), (c) BT16 (Ti-2.6Al-5V-5Mo)

时效强化能力最显著。多种元素同时加入比单一元素强化效果大, 除时效弥散强化外, 还有固溶强化。对成分一定的合金, 时效强化效果取决于所选的热处理工艺, 淬火温度愈高, 时效强化效果愈显著 (见图4-33), 但高于临界点 T_s 淬火, 由于晶粒过分粗大而导致脆性, 因此工业钛合金除 β 型合金外, 均采用两相区加热后淬火, 淬火温度处于 $T_s \sim T_c$ 之间。对浓度较低两相钛合金可采用较高温度淬火, 以获得更多的马氏体, 而浓度较高的两相钛合金则选用较低温度淬火, 以得到较多的亚稳定 β 相, 这样可以获得最大的时效强化效果。冷却方式一般选用水冷或油冷淬火。淬火过程一定要迅速, 以防止 β 相在转移过程中发生分解, 降低时效强化效果。对亚稳定 β 型合金淬火温度选择在 T_s 以上 $40 \sim 80^\circ\text{C}$, 冷却方式采用空冷或水冷。对一些 $\alpha + \beta$ 化合物钛合金, 淬火是为了保留过饱和 α 固溶体, 淬火温度选择刚刚低于共析温度, 如Ti-2Cu合金共析温度为 798°C , 淬火温度选择在 790°C 。

时效温度和时间的选择应以获得最好的综合性能为准则, 一般 $\alpha + \beta$ 钛合金时效温度为 $500 \sim 600^\circ\text{C}$, 时间 $4 \sim 12\text{h}$; 可热处理 β 型合金时效温度为 $450 \sim 550^\circ\text{C}$, 时间 $8 \sim 24\text{h}$ 。低于 450°C 时效塑性较低, 高温时效则强化作用不足, 冷却方式均采用空冷。为了控制析出相的大小、形态和数量, 某些钛合金可采用分级时效, 即先在 450°C 时效较长时间, 再加热到 550°C 以上时效几分钟, 使已析出的弥散相集聚, 改善塑性。为了使合金具有较

好的热稳定性,可采用在使用温度以上进行时效,使组织稳定,这种时效又称稳定化处理。在时效前进行冷加工和低温预时效都显著加速 β 的分解速度,并使析出的 α 相更为弥散,提高时效强度。表4-12列出了常用工业钛合金的淬火时效规范。

表 4-12 工业钛合金的淬火时效规范

合 金	淬火温度 (°C)	时效温度 (°C)	时效时间(h)
TC3	880~930	450~500	2~4
TC4	800~950	450~550	2~4
TC6	860~900	500~620	1~6
TC8	920~940	500~600	1~6
TC9	920~940	500~600	1~6
TC10	850~900	560~600	6
TB2	800	650	8

3. 形变热处理和化学热处理

(1) 形变热处理:它是将变形和热处理结合起来的一种热处理工艺。按变形温度分为:①高温形变热处理是加热到再结晶温度以上,变形40~85%后迅速淬火,再进行常规的时效处理。②低温形变热处理是在固溶处理后进行冷变形50%左右,随后再进行时效处理。

③复合形变热处理是将高温形变热处理和低温形变热处理结合起来的一种工艺,如图4-34所示。第一种主要用于 $(\alpha+\beta)$ 型钛合金以提高综合性能;第二种则应用于亚稳定 β 型合金以提高强度。据报导,采用这种形变后的时效工艺,新型的 β 型钛合金Ti-15-3强度可达1960MPa,并保持约10%延伸率。这是已知钛合金的最高强度,达到超高强度钢的水平。形变热处理能提高合金的强度和塑性,是因为变形时晶粒内部位错密度增加,内应力增大;快冷将这些变形组织全部或部分地固定到室温,并使所得亚稳定相精细组织细化。所有这些都能促使时效过程中亚稳定相的分解,并使 α 相均匀弥散析出,因而强度和塑性都得到提高。

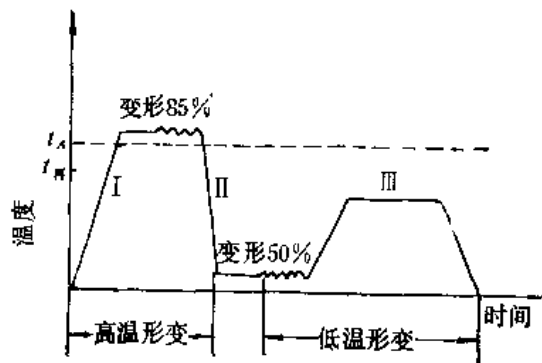


图 4-34 高温形变热处理+低温形变热处理示意图
I—加热; II—水冷; III—时效

(2) 化学热处理:钛合金的摩擦系数较大,耐磨性差,一般比钢约低40%;在还原性介质中的抗腐蚀性也差。为了改善这些性能,可采用化学热处理(渗氮、渗氧等)、电镀及喷涂等方法。渗氮是在密封炉中加热到750~950°C,通入纯氮气,保温30~40h,或在氮氩混合气中进行离子氮化。氮化后表面形成由氮化物和含氮的固溶体组成的氮化层,渗层厚度可达0.06~0.08mm,氮化物有 $\delta(\text{TiN})$ 和 $\epsilon(\text{Ti}_2\text{N})$ 两种,前者比后者脆性大,故氮化时要求获得以 ϵ 相为主的氮化物。氮化层的硬度比未氮化时表层高约2~4倍,因而明显提高合金的耐磨性,同时还改善在还原性介质中的抗蚀性。渗氧可在空气或硝酸盐浴中加热,温度为700~850°C,保温2~10h,表面形成富氧固溶体和一薄层氧化物,渗氧层厚度0.02~0.08mm,渗氧后需将氧化物薄层清除掉,以减少脆性。渗氧可将合金耐蚀性提

高7~9倍,但使塑性和疲劳强度下降。

最后须指出钛合金的污染问题。钛合金在空气中加热,在1000°C以下主要是氧渗入,由于氮在钛中扩散系数小,氮含量基本不增加。因此,污染层中主要是富氧的 α 固溶体和氧化钛。氧化钛容易清除,主要影响性能的是富氧的 α 层。加热温度越高,保温时间越长,污染层越厚,表面硬度也越高。污染层大大降低合金的塑性、韧性及疲劳性能。因此,钛合金加热最理想是在真空中或干燥纯氩气中加热,但这样将增加产品的成本。除薄板和重要产品外,半成品和一般产品均在空气炉中加热。为减轻污染,应尽量降低加热温度和缩短加热时间,或采用保护涂料加热,炉膛气氛保持中性或弱氧化性,不允许在还原气氛中加热,以免增氢,处理之后将材料表面的氧化层清除掉。

六、钛合金的几种基本组织及其对性能的影响

了解钛合金的基本组织形成规律及组织和性能的关系,对于控制热加工工艺,改善性能是非常必要的。

1. 钛合金中 α 相及 β 相性能特征 钛合金的基本相组成物是以 α 钛为基的 α 固溶体和以 β 钛为基的 β 固溶体所组成。它们可以分别作为合金的基体或第二相。 α 相及 β 相本身的性能,以及它们在合金中的形态、大小分布和所占比例,决定着钛合金的性能。

α 、 β 两个相由于晶格类型不同,承受压力加工的性能各异。 β 相的滑移系较多,容易承受变形加工。 α 、 β 两种固溶体本身的硬度、强度与其成分有关。在两相共存的组织中, α 稳定元素总是优先分布在 α 相中,而 β 稳定元素则主要溶入 β 相内,两相的性能决定于溶入元素的种类和数量。由于 β 相的晶格致密度比 α 相小,原子在 β 相中的扩散系数比 α 相大,故其耐热性、热稳定性和抗蠕变性能均没有 α 相好。因此,耐热合金均为 α 或近 α 合金。但是以 β 为基体的合金,由于其合金化程度可以很高,还可进行固溶时效强化,能获得比以 α 为基的合金更高的强度,是高强钛合金的基础。

2. 钛合金的基本组织形成规律

钛合金非淬火态组织按形态特征分为:魏氏组织、网篮组织、等轴组织和双态组织。双态组织是指 α 相有两种形态,一种呈等轴状,另一种呈条状。上述组织形成主要决定于热变形和热处理工艺。前面已分析热处理工艺和组织的关系,下面讨论热加工对组织的影响。

钛合金按变形温度区间分为 β 加工,近 β 加工, $\alpha+\beta$ 加工及混合加工,后者是从 β 相区开始变形,但终止于 $\alpha+\beta$ 相区。热加工后的组织主要取决于加工温度和变形量,而加热速度和冷却方式也有一定的影响。

(1) 魏氏组织:由 β 退火或 β 加工都可获得魏氏组织。钛合金加热到 β 相区,当变形量很小时,相当于从 β 相区空冷情况,冷却后形成典型的魏氏组织。变形量增大时, β 晶沿变形方向伸长,但未发生再结晶,冷却后仍为魏氏组织。继续增大变形量,并在形变中发生再结晶,则形成新的等轴 β 晶;倘若能避免发生聚集再结晶,可获得细晶魏氏组织。快速加热和快速冷却有助于细化组织,而加工后的热处理,除非加热温度接近 β 相变点,否则对组织影响很小。

(2) 网篮组织:它是由 $\alpha+\beta$ 加工或混合加工,且在两相区有较大的变形量(>50~60%)时获得的。当变形量增大时,原始 β 晶粒开始破碎并被拉长,魏氏 α 片发生歪曲、碎化,并沿变形方向排列,通常把这种基体经受了明显变形,但尚未再结晶或再结晶不充分的魏氏

组织称为网篮状组织。

(3) 等轴组织：等轴 α 是不可能从 β 直接转变获得，只能从片状变化而来。从片状 α 变成等轴 α 需要两个基本条件，一是变形，二是加热。片状 α 经变形后发生晶格畸变，为其再结晶创造了必要条件，有了形成新品粒的可能。如果在 $\alpha+\beta$ 区进行热加工，变形温度较高，在变形过程中将发生再结晶，一般是 α 相优先发生再结晶，形成等轴 α ，待 β 相也发生再结晶，也就获得了完全等轴的 $\alpha+\beta$ 。当变形温度低，再结晶不能进行，或只能部分发生再结晶，随后再进行再结晶退火，亦可得到等轴组织。等轴化程度的大小，受变形程度、加热温度和保温时间的影响。总的趋势是随变形程度增大，加热温度升高，保温时间延长，而使等轴化程度加大。

(4) 双态组织：采用近 β 加工或混合加工，当变形主要集中在 β 相区，并延续到 $(\alpha+\beta)$ 两相区， α 相发生再结晶形成等轴 α ，在冷却时又从 β 相中析出片状 α ，这样就形成了双态组织，即等轴 α +片状 $\alpha+\beta$ 组织。另外，经过变形加工之后，再重新加热到 $(\alpha+\beta)$ 区上部温度退火，亦可获得双态组织。这里需要指出的是，加热温度和冷却速度对片状 α 的数量及形态有重要影响，随着加热温度升高，片状 α 数量增多，冷却速度减慢可使 α 片加厚。

3. 钛合金的显微组织与性能关系

(1) 常规拉伸性能：表4-13列出了TC4合金热加工工艺对组织及性能影响，不同类

表 4-13 TC4合金轧棒加工工艺对组织及性能影响

加工工艺①		组织类型	σ_b (MN/m ²)	δ (%)	ψ (%)	α_b (MN/m ²)	$\sigma_{t400^\circ\text{C}}$ (MN/m ²)	400°C, $\alpha=240$ N·N/m ² 160h 后的蠕变量, %
β 加工	1020°C未变形	粗晶魏氏组织	1000	~	14	0.27	648	0.31
	1020°C变形32%	粗网篮状组织	965	14	35	0.40	646	-
	1020°C变形76%	细网篮状组织	980	17	52	0.53	655	0.18
$\alpha+\beta$ 加工	940°C变形76%	等轴 $\alpha+\beta$	986	16	47	0.44	675	0.30
	920°C变形76%	等轴 $\alpha+\beta$	966	17	46	0.60	662	0.28

① 轧棒加工后在800°C退火1h，空冷。

型组织对抗拉强度影响都不大，主要差异表现在塑性和韧性上，以细等轴晶组织塑性和韧性最好，粗晶魏氏组织最差，网篮组织介于两者之间。

(2) 疲劳性能：C.A. Stubbington曾研究各种热加工工艺和热处理对Ti-6Al-4V疲劳性能的影响，见图4-35。低温变形并在700°C退火得到细等轴 $\alpha+\beta$ 组织， α 晶粒尺寸约3 μm ， β 相呈分散状态，相应疲劳强度最高达670MPa。随着变形温度的提高，组织中 β 转变产物增多，因此 α/β 界面增多（裂纹易在相界面上形核），疲劳性能下降； β 区退火得到粗晶的魏氏组织，相应疲劳强度最低。钛合金

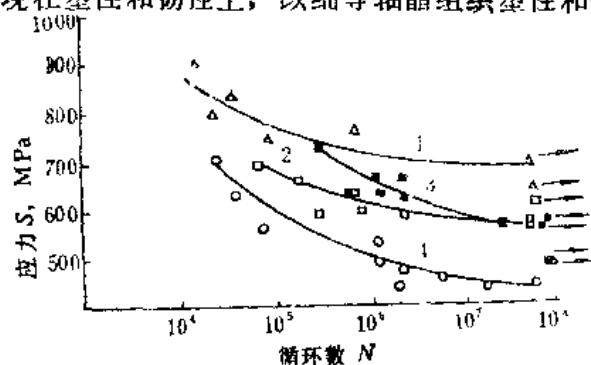


图 4-35 加工工艺及热处理对Ti-6Al-4V棒材疲劳性能的影响

1—700~650°C变形，变形量为8:1，700°C退火；
2—910~650°C变形，变形量为8:1，700°C退火；
3—910~650°C变形，变形量为90:1，700°C退火；
4— β 区退火（1030°C）后冷至600°C空冷

的疲劳寿命和其它材料一样，取决于裂纹生核率和裂纹扩张率 da/dN 。细晶粒等轴组织的滑移比较均匀、滑移自由路程短，可减轻位错塞积而造成的应力集中，裂纹不易生成，而粗晶粒魏氏组织，由于裂纹形核容易，故疲劳寿命较低。但是，在高应力状态下，组织形态对疲劳寿命影响与低应力状态不同，许多试验已证实，片状或针状组织的 da/dN 值较低。因此有的认为应根据应力状态选择最佳组织，低应力以细等轴($\alpha + \beta$)为好，而高应力状态，以细 $\alpha + \beta$ 时效或过时效的 β 组织为宜。

(3) 断裂韧性：断裂韧性 K_{Ic} 与裂纹扩张的变化相似，而与常规疲劳性能相反。魏氏组织的 K_{Ic} 高于等轴组织，双态组织的 K_{Ic} 居于两者之间（见表4-14）。在等轴组织中初生 α 相的数量及大小对 K_{Ic} 有影响，随着初生 α 相数量减少， K_{Ic} 值增高。各类组织的断裂韧性好坏可用裂纹扩展的特性来说明，魏氏组织中滑移不能连续进行，不仅 α 晶界阻碍滑移进行，而且 α 集束领域的边界亦是滑移的主要障碍，所以魏氏组织中的裂纹扩展路径曲折，裂纹分枝多， K_{Ic} 值高。而在等轴组织中 α 为裂纹以低能量的断裂方式提供了条件，裂纹扩展不需要很大改变方向就能沿着 α/β 界面或穿过 α 晶粒，因而扩展路径平直分枝少， K_{Ic} 值低。双态组织的 K_{Ic} 高于等轴组织而接近魏氏组织水平，这正是减少组织中等轴晶粒的含量和改变了 α 形态及分布规律，而导致裂纹扩展路径曲折和分枝增多的结果。

表 4-14 锻造工艺对显微组织和断裂韧性的影响

锻造方法	显微组织	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	σ_s (MPa)	Δ (%)	ψ (%)	K_{Ic} (MPa $\cdot\sqrt{m}$)
常规锻造	等 轴	891	1061	14.8	46.2	73.1
近 β 锻造	双 态	1039.5	1079.5	15.4	43.6	66.6
β 锻 造	魏 氏	998	1063	11.9	49.6	91.9

(4) 蠕变性能：显微组织对高温性能影响与室温性能不同，从表4-15可见，魏氏组织抗蠕变性能好，而等轴组织抗蠕变性能差，网篮组织抗蠕变性能接近魏氏组织水平。由

表 4-15 BT-6合金组织类型对室温及高温性能的影响

组织类型	σ_s	ψ		$\sigma_{0.2}$	$\sigma_{1.2}$	$\epsilon_{1.2}^{1000}$ ①	$\sigma_{1.2}^{1000}$	$\sigma_{1.2}^{1000}$
	MN/m ²	%		MN/m ²		%	MN/m ² ②	
细等轴组织	1100~1200	12~16	45~55	560	520	0.35	440(470)	600(320)
网篮状组织	1100~1200	12~16	40~50	710	620	0.19	530(430)	480(280)
魏氏组织	1080~1150	9~14	20~25	620	580	0.16	480(380)	400(230)

①500°C，在 $\sigma = 300 \text{ MN/m}^2$ 时，50h后的残余变形。

② $N = 1 \times 10^7$ ，括号内为缺口疲劳强度，缺口半径 $r = 0.75 \text{ mm}$ 。

图4-36所示三种组织最大循环应力 σ_{max} 与疲劳-蠕变交互作用寿命 N_f 的关系曲线可以看出，在高应力时，双态组织的疲劳-蠕变寿命高于等轴组织，低于网篮组织，在低应力下，双态组织的 N_f 略低于网篮组织，远高于等轴组织， σ_{max} 在560~660MPa范围内，双态组织的疲劳-蠕变寿命不仅高于等轴组织，而且高于网篮组织。由于网篮组织抗蠕变性能好，裂纹扩展过程中产生大量的疲劳条纹及明显的解理平面和解理台阶，因之疲劳-蠕变寿命最高，等轴组织的蠕变抗力最差，而且等轴初生 α 晶粒为裂纹以低能量断裂提供了条件，因此寿命最低。

综上所述,就等轴与魏氏组织两类主要形态而言,在性能上各有优缺点,等轴组织在屈服强度、拉伸塑性及常规疲劳性能方面较好;而魏氏组织的蠕变性能和断裂韧性则较高。目前生产中常把后者作为过热组织对待,但研究工作者仍探索新途径,吸取两者的长处,合成具有最佳综合性能的高效合金,或根据不同使用条件,以确定不同的组织状态。例如,双态组织综合了片状 α 和等轴 α 的优点,显示出良好的综合性能。

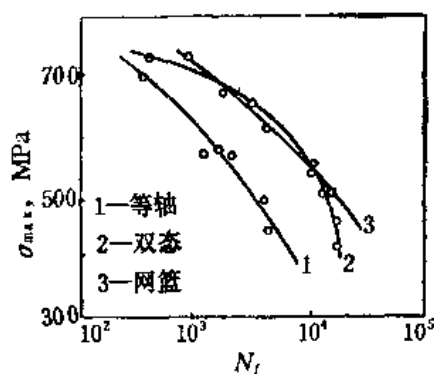


图 4-36 等轴、双态和网篮组织的 $\sigma_{max}-N_f$ 曲线

第四节 钛合金

一、钛合金的分类及牌号

钛合金按退火组织分为 α 、 β 和($\alpha+\beta$)型合金。国产钛合金牌号分别用TA、TB、TC表示,在字头后加上合金顺序号,如TC4表示第四号 $\alpha+\beta$ 型钛合金。目前国内外可大量生产供工业选用的合金牌号约有30~40种,但各国通用的只有10多种,我国列入国标(GB3620-83)有17种牌号,见表4-16。

1. α 型钛合金 这类合金包括全 α 、近 α 和 α 化合物合金。 α 型钛合金以铝、锡、锆为主要合金元素,在近 α 型钛合金中还添加少量 β 稳定化元素,如钼、钒、铌、铪、钨、铜、硅等。由于 α 合金为单相组织,故性能比较稳定。另外, α 型合金相变温度高,加热时软化较慢,在相同温度下比 β 相有更好的耐热性,因此,它是发展耐热钛合金的基础。间隙元素含量低的 α 型钛合金还具有良好的低温性能,可作为低温合金使用。在工艺方面,有良好的可焊性,焊缝区性能与基体接近。

α 型钛合金的不足是缺乏热处理强化能力,只具有中等强度。此外, α 型合金在相同强度水平下,变形抗力高于其他类型的钛合金。

2. $\alpha+\beta$ 型钛合金 这类合金一般是以Ti-Al为基础再加适量的 β 稳定元素。主要特点是它的性能变动范围大,适应性好,易于满足不同的设计与使用要求。通过改变成分很容易调配 α 和 β 相之间的比例,达到从近 α 型直到近 β 型合金;再结合不同的热处理,就可以获得一系列性能各异的合金牌号,如高塑性低强钛合金、综合性能好的中强钛合金、高强度钛合金及耐热钛合金等。因此工业钛合金中, $\alpha+\beta$ 型钛合金占主导地位,应用最为广泛。

$\alpha+\beta$ 型钛合金的室温抗伸强度和塑性都比 α 型合金高,且变形抗力小,热加工性较好,但耐热性和焊接性不如 α 型合金。

3. β 型钛合金 β 型钛合金包括热力学稳定型 β 合金、亚稳定 β 型合金和近 β 型合金,前者又称不可热处理强化 β 型合金,后两种称为可热处理强化 β 型合金。目前热力学稳定型 β 合金只作为耐蚀材料使用,如Ti-32Mo合金,而结构材料应用的是可热处理强化 β 型合金。

亚稳定 β 合金的主要优点表现为固溶状态下塑性很好,易于加工成型;同时因 β 相为体心立方结构,板材的方向性较小。这类合金的淬透性好,适合制造大尺寸的锻件。在时效状态下合金可达到较高的强度,断裂韧性也优于 $\alpha+\beta$ 型合金。亚稳 β 合金的缺点是密度较大,弹性模量较低,高温蠕变性能不足,低温塑性不如 α 型合金,因此适合在中、常温下应用。此外,由于合金化程度高,给冶炼带来一定困难,难于保证成分和性能均匀性、

表 4-16 钛合金的牌号及化学成分

合金 类型	合金 牌号	名义成分	主要化学成分(%)	杂质含量(%), 不大于					
				Fe	Si	C	N	H	O
α 型	TA4	Ti-3Al	Ti基, 2.0~3.3Al	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
	TA5	Ti-4Al-0.005B	Ti基, 3.3~4.7Al, 0.005B	0.30	0.15	0.10	0.04	0.015	0.15
	TA6	Ti-5Al	Ti基, 4.0~6.0Al	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
	TA7	Ti-5Al-2.5Sn	Ti基, 4.0~6.0Al, 2.0~3.0Sn	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.20
	TA8	Ti-6Al-2.5Sn-3Cu- -1.5Zr	Ti基, 4.5~5.5Al, 2.0 ~3.0Sn, 2.5~3.2Cu, 1.0~1.5Zr	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
β 型	TB2	Ti-5Mo-5V-8Cr-3Al	Ti基, 2.5~3.5Al, 4.7 ~5.7Mo, 4.7~5.7V, 7.5~8.5Cr	0.30	0.05	0.05	0.04	0.015	0.15
α + β 型	TC1	Ti-2Al-1.5Mn	Ti基, 1.0~2.5Al, 0.70~2.0Mn	0.30	0.15	0.10	0.05	0.012	0.15
	TC2	Ti-3Al-1.5Mn	Ti基, 2.0~3.5Al, 0.80~2.0Mn	0.30	0.15	0.10	0.05	0.012	0.15
	TC3	Ti-5Al-4V	Ti基, 4.5~6.0Al, 3.5~4.5V	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.15
	TC4	Ti-6Al-4V	Ti基, 5.5~6.8Al, 3.5~4.5V	0.30	0.15	0.10	0.05	0.015	0.20
	TC6	Ti-6Al-1.5Cr-2.5 Mo-0.5Fe-0.3Si	Ti基, 5.5~7.0Al, 0.60~2.5Cr, 2.5~3.0 Mo, 0.2~0.7Fe, 0.15 ~0.40Si			0.10	0.05	0.025	0.30
	TC7	Ti-6Al-0.6Cr-0.4 Fe-0.4Si-0.01B	Ti基, 5.0~6.5Al, 0.4~0.9Cr, 0.25~ 0.60Fe, 0.25~0.60Si, 0.01B			0.10	0.05	0.025	0.30
	TC9	Ti-6.5Al-3.5Mo- 2.5Sn-0.3Si	Ti基, 5.5~6.8Al, 2.8~3.8Mo, 1.6~2.8 Sn, 0.20~0.40Si	0.40		0.10	0.05	0.015	0.15
	TC10	Ti-6Al-6V-2Sn- 0.5Cu-0.5Fe	Ti基, 5.5~6.5Al, 1.5~2.5Sn, 5.5~ 6.5V, 0.35~1.0Fe, 0.35~1.0Cu		0.15	0.10	0.04	0.015	0.20

注: 硼按名义量加入, 并报实测数。

焊接性能也较差, 对杂质元素影响比较敏感。

近 β 型合金除有亚稳定 β 合金特性外, 在淬火后其屈服强度较低, 变形抗力小, 均匀伸长率高, 因此加工性能十分优异, 它是发展高强韧钛合金的基础。

工业用钛合金除按退火组织分类外, 还可按用途或性能分为: 结构钛合金、耐热钛合金、耐蚀钛合金和功能钛合金。也可根据工艺方法分为变形钛合金和铸造钛合金。

二、结构钛合金

结构钛合金一般是指强度较高, 长期使用温度在400°C以下的钛合金。这类合金应用范围广泛, 可在较宽的温度范围及多种环境条件下工作, 对材料性能要求也不相同, 一般要求有良好的综合机械性能, 便于冷热加工和焊接。下面介绍几种常用的钛合金。

1. TA7合金 TA7是典型的 α 型合金,属Ti-Al-Sn系(名义成分为Ti-5Al-2.5Sn),铝和锡起稳定 α 和固溶强化作用。该合金具有中等强度和较高的耐热性,可在400°C以下长期工作、应用比较广泛,表4-17为其规定性能。TA7合金还具有良好的低温性能和焊接性能,随温度降低,强度升高,塑性略有下降。间隙元素含量低的合金,在-250°C时仍保持良好的塑性(见表4-18),常用做超低温高压容器,多以管材供应。该合金缺点是冷热加工性较差,试验指出,轧制工艺对热成型影响较大,轧制温度为750°C左右,具有较好的热成型性,高温轧制塑性反而降低,原因是晶粒粗化,但通过交叉轧制改善组织,可提高热塑性。

表 4-17 TA7合金成分及性能(YB766—70等)

主要合金元素(%)		半成品类型	尺寸	σ_s	$\sigma_{0.2}$	ψ	γ (弯曲角) 度
Al	Sn		mm	MN/m ²	%		
4.5~5.5	2.0~3.0	棒 材	—	784	10	27	—
			1.0~1.5	735~931	20		50
		板 材	1.6~2.0		15		50
			2.1~10.0		12		40

表 4-18 TA7合金的低温性能

合 金	试验温度 (°C)	σ_s (MN/m ²)	$\sigma_{0.2}$ (MN/m ²)	δ_5 (%)
TA7	20	970	750	18.5
	-80	1020	920	14.0
	-196	1420	1340	13.0
	-253	1700	1580	4.0
TA7 (低间隙元素含量)	20	770	700	17.0
	-196	1290	1220	14.0
	-253	1570	1500	12.0

2. TC4合金 TC4(Ti-6Al-4V)是应用最广,产量最大的一种 $\alpha+\beta$ 型合金,其用量占钛合金总消耗量50%左右。在航空工业上多用于做压气机叶片、盘和紧固件等,当间隙元素含量低时,具有良好的低温性能,可制作在-196°C下使用的低温容器。TC4合金作为国际上一种通用型钛合金,掌握其工艺、组织和性能之间变化规律,不仅对控制TC4合金质量,发挥材料性能潜力至关重要,而且对认识其他钛合金也有裨益。

(1) 合金成分: TC4属Ti-Al-V系,铝是基本组元,用以保证合金在常温及高温下的性能。钒赋予合金热处理强化能力,并可改善塑性,见表4-19。钒是 β 同晶型元素,不存在共析反应,故组织稳定性较好,长期使用温度可达350°C。钒的另一作用是可减少Ti-Al系合金形成 α_2 相的危险以及减轻铝的偏析。

表 4-19 钒对Ti-Al合金性能的影响

合金成分	σ_s (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	ψ (%)	α_2 (Ml/m ³)
Ti-6Al	825	666	13.6	30.2	0.85
Ti-6Al-2V	795	703	18.0	37.5	1.27
Ti-6Al-4V	925	848	17.5	42.4	0.80

根据Ti-Al-V三元相图（见图4-37），TC4合金处于 $\alpha + \beta$ 相区， $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ 转变温度为 $996 \pm 14^\circ\text{C}$ 。在平衡条件下， β 相约占7~10%。图中 α_2 相为 Ti_3Al ， γ 相为 TiAl ， δ 相为 V_3Al_2 。

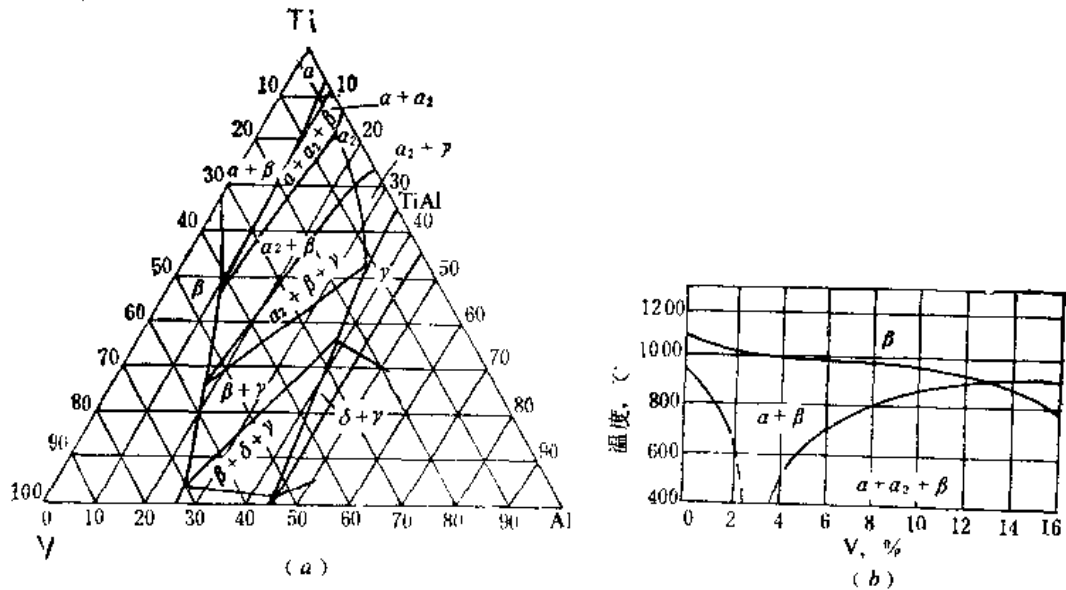


图 4-37 Ti-Al-V三元相图55J°等温截面(a)及6%Al的垂直截面(b)

(2) 组织与性能：TC4合金平衡组织由 α 相和 β 相组成，其形态已如前述，即魏氏 $\alpha + \beta$ 和等轴 $\alpha + \beta$ 。在实际生产和使用条件下，还可能出现某些亚稳定相。热加工后的组织决定于变形温度、变形量及随后热处理工艺。在两相区加工，变形量小于50%，不能将粗大组织破碎，只有增大变形量才能将原 β 晶界、 α 和 β 条破碎。热轧温度提高，组织由等轴状变为网篮状和粗大魏氏组织，同时屈服强度略下降，断裂韧性明显提高（见表4-20）。

表 4-20 热轧温度对TC4合金组织和性能的影响

热轧温度 ($^\circ\text{C}$)	显微组织	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	K_{IC} ($\text{MN}/\text{m}^{3/2}$)
920	等轴 $\alpha + \beta$ 组织	882	56.12
980	网篮状组织	826	94.0
1100	粗晶魏氏组织	813.6	100.5

加热及冷却方式对TC4合金组织和性能的影响见表4-21和表4-22。从中可以看出， 950°C 以下加热，冷却方式对性能的影响较小，合金具有较高的综合性能； 950°C 以上加热，合金强度随冷却速度增加而提高，但塑性、韧性下降，故TC4合金热处理温度不应超过 950°C 。值得注意的是， β 处理的组织，相应蠕变强度较高，即魏氏组织的耐热性好。

表 4-21 TC4合金不同温度加热及不同冷却方式后的组织

组 织 加 热 温 度 冷 却 方 式	冷却方式		
	炉 冷	空 冷	水 冷
860°C	等轴($\alpha + \beta$)	$\alpha_{\text{初}} + \beta + \text{少量}\beta_{\text{转}}$	$\alpha_{\text{初}} + \alpha' + \beta_m$ (基体为 α ， α' 很细小，在光学显微镜难以显示，但在电镜下则可清晰分辨)
950°C	等轴 $\alpha + \beta$	$\alpha_{\text{初}} + \beta_{\text{转}}$	$\alpha_{\text{初}} + \alpha'$ (α' 在光学显微镜仍难显示)
1050°C	粗大魏氏 $\alpha + \beta$ 组织 (粗片 $\alpha + \beta$ 片间 β)	魏氏 $\alpha + \beta$	针状 α

表 4-22 加热及冷却方式对TC4合金机械性能的影响

热 处 理			室 温 性 能					高 温 性 能					
温度(°C)	时间(h)	冷 却 方 式	σ_b	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	a_K	σ_b	$\sigma_{0.2}$	δ_5	持久强度 ^① (h)	蠕变量(μm)	
			MN/m ²		%		MJ/m ²	MN/m ²		(%)		$\sigma = 580$ MN/m ²	$\sigma = 800$ MN/m ²
800	1	炉冷	1034	1000	14.5	48.5	0.51	634	545	18	61	370	—
	1	空冷	1000	972	15	49.5	0.48	648	558	18.5	110	388	189
	1	水冷	1000	862	16.5	47.5	0.46	690	545	18	134	400	—
950	1	炉冷	964	910	16	44.5	0.61	607	49	28	—	—	103.2
	1	空冷	979	924	15	45	0.60	648	497	18.5	105	358	158.3
	1	水冷	1096	1000	14.5	47	0.48	779	606	18	272	386	161.4
1050	1	炉冷	930	875	11.5	22	0.39	503	455	19.0	0	—	117
	1	空冷	1020	910	10.0	21	0.42	628	517	12.5	236	—	—
	1	水冷	1117	979	5	8	0.29	772	593	12.5	445	—	125.0

① 在应力 $\sigma = 560\text{MN/m}^2$ 时, 持久断口 $\sigma_{0.2}$

(3) 热处理: TC4合金常用的热处理是退火和淬火时效。普通退火加热至750~800°C, 保温1~2h后空冷, 得到不完全再结晶组织, 故又称不完全退火。再结晶退火加热温度较高(930~950°C), 以保证 α 相发生充分再结晶, 随炉冷至540°C以下空冷。淬火时效工艺一般是加热到930~950°C, 水冷, 随后在540°C时效4~8h。表4-23和表4-24列出了TC4合金在不同热处理状态下的机械性能, 从表中可看出, 再结晶退火的断裂韧性比普通退火高, 这与组织形态有关, 前者 β 相以网状分布在 α 晶粒之间, 对裂纹扩展阻力较大; 后者组织中的 β 相独立分布在 α 基体, 且 α 基体保持高的位错密度, 这样的组织有利于裂纹的扩展。从表中还可看出, 淬火时效后得到的综合机械性能、疲劳寿命和蠕变性能都比退火高, 其原因是淬火加热温度比较高, 容易获得比较均匀组织, 有助于改善塑性和疲劳性能, 时效又产生了弥散强化, 提高了常温和400°C以下的热强度。

表 4-23 TC4合金不同热处理状态的机械性能

热 处 理	室 温 性 能						高温性能(400°C)		
	σ_b	$\sigma_{0.2}$	δ_5	ψ	a_K	疲劳寿命 N ($\sigma = 450$ MN/m ²)	σ_b	持久性能 ($\sigma = 600$ MN/m ²) (h)	蠕变量(μm) ($\sigma = 300$ MN/m ²)
	MN/m ²		%		MJ/m ²	MN/m ²	MN/m ²		
再结晶退火(930°C 4h, 炉冷到540°C, 空冷)	880	820	17.5	48	0.60	49000	570	53	224.5
淬火时效(950°C 水淬, 540°C 时效4h)	1050	960	13.5	54.5	0.55	90000	750	2332	61
淬火过时效(950°C 水淬, 730°C 时效4h)	1010	945	18.5	56	0.51	67600	680	723	146.5
β 淬火过时效(1100°C 水淬, 730°C 时效4h)	1040	925	9	14	0.35	58900	725	2057	118.5
普通退火(800°C, 1h 空冷)	1020	990	15	49.5	0.48	51400	685	111	173.7

表 4-24 Ti-6Al-4V在不同退火状态下的机械性能对比

热处理①	K_{Ic} ($\text{MN}/\text{m}^{3/2}$)	σ_s (MN/m^2)	σ_b (MN/m^2)	δ (MN/m^2)	ψ (%)	δ (%)
普通退火	41	1007	1034	130	20	14
再结晶退火	76	931	1007	130	28	15
β 退火	87	869	954	117	18	11

① 普通退火：788°C加热1h空冷。

再结晶退火：950°C 4小时后以180°/h的速度冷却到760°C，再以370°/h的速度冷至482°C，空冷。

β 退火：1038°C加热0.5h后，空冷，再在732°C退火2h。

TC4合金综合性能良好，使用温度范围较宽（400~ -196°C），经过长期生产考验证明，该合金组织和性能比较稳定，工作可靠，合金化简单，工艺易掌握，适合大规模生产，主要用来生产棒料、锻件和中厚板材。此外，当合金组织为细小等轴 $\alpha + \beta$ 组织，在800~925°C范围内，以一定变形速率进行拉伸，合金呈现超塑性，利用这个特性，可生产出精密的复杂锻件和钣金件，以减少工序，降低成本。但该合金也存在一些性能不足的问题，诸如冷变形性能差，难于轧制成薄板和薄壁管材；淬透性低（小于25mm），从而限制了时效强化的应用。对某些用途来说，它还存在强度、塑性和断裂韧性偏低的问题。为此，国内外开发了许多种新型高强、高韧性钛合金。

研制高强高韧钛合金的途径有二，一是改善现有亚稳 β 型合金，在保持 β 型合金高强高韧高淬透性的前提下，克服 δ 、 ψ 、 E 值较低的缺点，降低 β 稳定元素含量，发展贫 β 元素的可热处理 β 型合金；二是增加现有 $\alpha + \beta$ 型合金的 β 稳定元素含量，发展近 β 和富 β 的 $\alpha + \beta$ 型合金。近年来得到迅速发展是近 β 型合金和亚稳 β 型合金。

3. Ti-10V-2Fe-3Al合金 Ti-10V-2Fe-3Al（简称Ti-1023）合金是国际上受到重视的一种新型近 β 型高强高韧合金，具有高淬透性和优良成型性，适用于做航空锻件。按AMS498标准，在 $\sigma_b \geq 1105\text{MPa}$ 时， $K_{Ic} \geq 60\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ 。该合金已推广应用在波音757客机和F-18战斗机等机种上，取得了良好效益，用该合金代替TC4合金可以减重20%，用它代替30CrMnSiA时，可减重40%。因此它是很有发展前途的钛合金。

Ti-1023合金的 $T_g \approx 800 \sim 810^\circ\text{C}$ ，加热到 T_g 点以上淬火， β 相处于机械不稳定状态，它的 M_s 点虽然低于室温，但 M_s 点（形变诱发马氏体转变点）却高于室温，在淬火应力作用下，发生应力诱发马氏体转变，形成少量 α'' ，并且发生 $\beta \rightarrow \omega$ 转变，故淬火得到 $\alpha'' + \omega + \beta$ 组织。在两相区加热淬火，在组织中还存在初生 α 相。该合金淬火时效工艺一般是740°C，2h水淬，520°C时效8h，空冷。如果在 β 区锻造后直接进行时效（500°C 8h），可获得更高的综合性能： $\sigma_b = 1134\text{MPa}$ ， $\delta_5 = 14.6\%$ ， $\psi = 48.5\%$ ， $K_{Ic} = 101.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ，而普通固溶时效后的性能： $\sigma_b = 1125\text{MPa}$ ， $\delta_5 = 12.3\%$ ， $\psi = 39.1\%$ ， $K_{Ic} = 68.8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ，显然前者综合性能优于后者。

Ti-1023合金在 $\alpha + \beta$ 区轧制或 β 区轧制状态下，都能获得优良的超塑性，在最佳变形条件下（ $t = 750^\circ\text{C}$ ， $\dot{\epsilon} = 1.7 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ ），延伸率可达650%。

由于合金中 β 稳定化元素含量高，特别是含有 β 共析元素铁，很容易形成铁偏析。在富铁区因 β 转变温度下降而形成一种不含 α 相或 α 相稀少的区域，即所谓 β 斑点。严重的 β 斑点会降低合金的塑性和低周疲劳性能。常规锻造或近 β 锻造对改善 β 斑点无效，因为 α 和 β 两

相存在时,铁的扩散受到相界阻碍。 β 锻造和锻后水冷有利减轻 β 斑点,因为锻后水冷储存的畸变能有利于铁的扩散。减少铁偏析有效方法是使电极中铁分布均匀和控制二次熔炼电流大小,如用铁粉代替V-Fe中间合金加入,可使 $\phi 37\text{mm}$ 铸锭截面上铁偏差小于0.08%,纵向偏差仅为0.15%。

4. Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (简称Ti-15-3) 合金 Ti-15-3是一种高韧性合金,以优异的冷成型性能著称,特别适合生产大规格的薄板、带材和箔材。固溶时效处理后其强度可超过TC4合金约50%,而且性能均匀。在航空上已推广应用,如在B1轰炸机上用它制做的零件达250个,用它取代强度较低的TA7和必须热成型的TC4合金。有人预计该合金会像TC4合金一样获得广泛应用。

合金的冷成型性能可用下列参量来表征:应变硬化指数 n 、厚向指数 r 和极限拉伸比 L, D, R 。 n 是真实应力-应变表达式 $\sigma = Ke^n$ 中的幂指数。可以证明, n 在数值上等于均匀应变变量,因此 n 值越大,材料均匀应变变量就越大。 r 表征薄板表面上各方向的应变情况,通常是求出其平均值,即平行于辗压方向、垂直于辗压方向及与辗压方向呈 45° 角方向的 r 平均值($\bar{r} = (r_L + 2r_{45^\circ} + r_T)/4$)。 \bar{r} 值愈大,材料愈易于被深冲。 L, D, R 表示极限拉伸直径与冲头直径之比, L, D, R 值越大,拉伸性能就愈好。从表4-25看出,Ti-15-3合金的 r 值和 L, D, R 值都比较大, n 值虽

表 4-25 Ti-15-3合金和其他金属材料的冷成型参量

材 料	n	r	L, D, R
Ti-15-3	0.097~0.100	1.2	1.91~2.00
TC4	0.08		1.40~1.50
20碳钢	0.8	1.00~1.86	
铝合金 (LF21)	0.21	0.6~0.8	

然比钢和铝合金低,但比TC4高,这说明该合金冷成型性优良。另外,在冷变形和再结晶退火时,虽然会形成(112) $\langle 111 \rangle + (001) \langle 110 \rangle$ 型加工织构和较弱的(112) $\langle 111 \rangle$ 再结晶

织构,但对拉伸性能影响不大。因此材料的各向异性较小,适于钣金成型。

Ti-15-3合金具有很好的超塑性,在680~900°C下拉伸,当变形速率 $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 时,延伸率可达400~490%,应变速率敏感系数 $m = 0.35 \sim 0.40$,适于航空部门制造形状复杂的零件和蜂窝结构。

Ti-15-3合金的 T_s 为 $760 \pm 5^\circ\text{C}$,采用不同的固溶温度进行拉伸实验,测得结果列于表4-26,加热到800°C水冷或空冷,得到最低的屈强比和较高的塑性,固溶处理后的组织为单相 β ,这对于冷成型十分有利。固溶温度过低(如700°C)或过高(如900°C),因组

表 4-26 Ti-15-3合金的拉伸性能和相关力学参量

状 态	$\sigma_{0.2}/\sigma_t$	$\delta(\%)$	$\psi(\%)$	n	D_r	r
700°C20min AC	850/905 = 0.94	17		—	—	—
750°C20min AC	705/800 = 0.88	25.8	45.1	0.0916	899	1.170
800°C20min AC	692/775 = 0.89	26.4	44.3	0.0971	861	1.255
800°C20min WQ	765/799 = 0.96	28.8	43.8	0.0989	808	0.96
800°C20min FC	766/801 = 0.96	5.6	18.5	0.0806	850	—
850°C20min AC	732/788 = 0.93	22	38.8	0.1007	868	—
900°C20min AC	815/840 = 0.97	24	—	—	—	1.16

织中存在较多的 α 相或 β 晶粒粗大, 均会提高屈强比和降低塑性, 对冷成型不利。

5. Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr (简称Ti-451)合金 Ti-451相当于美国的Corona5合金, 突出的特点是具有高的韧性, 在等同的强度下, 它的断裂韧性 K_{Ic} 比TC4高50~80%; 而在相同的 K_{Ic} 下, 其强度比TC4高30%。适用于做高可靠性的承载零件或制做高应力下冲击构件。该合金的 $T_g \approx 910 \sim 920^\circ\text{C}$, 比TC4低约 70°C , 有利于超塑成形。在 $820 \sim 870^\circ\text{C}$ 下超塑拉伸, 最大延伸率可达500%。用超塑吹胀成型法制成的飞行事故记录仪(黑匣子)防弹壳体, 已在国产飞机上应用。

Ti-451合金因含有较多的 β 稳定化元素, 故可通过热处理较大幅度地调整性能。合金性能对加热温度非常敏感(见表4-27), α 相的形态和分布影响着合金的性能, Ti-451合金经过 845°C 4h空冷+ 710°C 6h空冷双重处理后, 断裂韧性可达 $139\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, 这是因为 α 相成扁豆状(α 片较粗短且方向多变), 当滑移带或裂纹遇到较厚的 α 片时, 会改变方向, 沿着 α 相的边界扩展, 或使裂纹产生分枝, 故其断裂韧性较高。

表 4-27 Ti-451合金热轧态及一次退火态的机械性能

状 态	σ_t (MPa)	ψ (%)	δ (%)
热轧态	1211	25.25	4.7
$850^\circ\text{C}/2\text{h}$ 退火	1020	31.6	15.7
$870^\circ\text{C}/2\text{h}$ 退火	1118	35.9	13.3

6. TB2和Ti-22合金 TB2(Ti-5Mo-5V-8Cr-3Al)是我国最早研制的亚稳定 β 型合金, 在固溶状态下有良好的冷成型性, 时效后抗拉强度可高达 $1323 \sim 1363\text{MPa}$, 延伸率保持在7~8%(见表4-28)。用它冷锻成铆钉和螺栓已在飞机上使用, 用箔材($0.15 \sim 0.25\text{mm}$)吹塑成型制成的高强度高刚度波纹壳体, 将在卫星上应用。

TB2合金相变点 $750 \sim 760^\circ\text{C}$, 表4-29列出了固溶温度和冷却方式对TB2合金性能的影响。时效强化效果随固溶温度升高而增加, 且水冷强化效果比空冷大, 在接近 T_g 点时强度达到最大值。故固溶温度通常选择在稍高于 T_g 点(800°C), 水淬之后在 500°C 时效8h。

表 4-28 TB2合金技术条件规定性能

合 金	半成品类型	尺寸(mm)	状 态	σ_b (MN/m^2)	ψ (%)	δ (%)	弯曲角 (度)	a_k (MJ/m^2)
TB2	板 材	$1.0 \sim 3.6$	固溶处理	≤ 980	20	—	120	—
			固溶时效	1323	8	—	—	—
	棒 材		固溶处理	≤ 980	15	40	—	0.30
			固溶时效	1362	7	10	—	0.15

Ti-22(Ti-10Mo-8V-1Fe-3.5Al)是一种新研制的亚稳定 β 型合金, 在固溶状态下有良好的塑性和冷成型性, 尤其是冷铆工艺性好, 能进行冷手铆和冷压铆, 可以获得 1400MPa 以上的强度。此外, 它还有很高的弹性极限 σ_e 和较低的弹性模量 E , 故有高的弹性(σ_e/E)和高的弹性比功($\sigma_e^2/2E$), 且在 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内弹性稳定, 弹性后效值只有铜基、铁基、铍青铜的50%, 这种优良的弹性是其它材料很难比拟的, 已用它代替Cr17Ni2不锈钢制作YCB-10D应变压力传感器膜片。

三、高温钛合金

耐热钛合金通常是指可在 400°C 以上长期工作的钛合金。主要用做航空发动机的压气机盘和叶片等, 用它代替部分钢, 可使发动机减重, 提高推重比。推重比愈高, 要求压气

表 4-29 固溶温度及冷却方式对TB2合金性能的影响

固溶温度(°C)	冷却方式	固 溶 状 态		时效状态 (500°C时效8h)	
		σ_b (MN/m ²)	δ_5 (%)	σ_b (MN/m ²)	δ_5 (%)
700	水 冷	1020	19.5	1350	7.5
	空 冷	1040	19.5	1350	9.5
	炉 冷	1100	17.6	1180	19.5
800	水 冷	935	27	1410	10.0
	空 冷	945	25.5	1350	11.0
	炉 冷	898	24.0	1010	19.3
900	水 冷	925	25	1290	8.0
	空 冷	915	21.5	1260	5.0
	炉 冷	900	10.6	1040	2.5

机的压缩比和钛合金使用温度亦愈高。

作为高温钛合金主要性能的指标是高温强度、蠕变强度和高温热稳定性。后者是指合金在一定温度下,对于应力或非应力状态暴露后保持塑性和韧性的能力。通常用暴露前后断面收缩率 ψ 或断裂韧性 K_{Ic} 的变化来衡量。高温暴露后的室温 ψ 大于未暴露时的50%,则认为是热稳定的,否则就是不稳定的。影响热稳定性的主要因素有两个:一个是高温长期暴露过程中内部组织的变化,如出现有序相Ti₃Al,剩余 β 相分解,硅化物的沉淀和聚集等;另一个是氧的渗入形成污染层,使合金变脆。研究表明,表面污染层比内部组织变化对热稳定的影响更大。

高温钛合金成分特点是组元数目多,常用的合金元素有铝、锡、锆、钼、硅、铌、稀土等。硅对耐热性有利作用是肯定的,硅和钼共存时作用更显著,见表4-30。铝、锡、锆固溶强化 α 相,可以改善室温和高温性能。稀土能阻止 β 晶粒长大,细化晶粒,并提高热稳定性和耐热性。因此绝大多数高温钛合金成分集中在Ti-Al-Sn-Zr-Si系合金,我国研制的高温钛合金还添加了稀土(Ce、Y、Nd、Gd)。

表 4-30 铝、硅对Ti-5Al-5Sn-5Zr性能的影响

成分(%)		室 温 性 能				高温性能(538°C)	蠕变后室温性能	
Si	Mo	σ_b	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ	蠕变量(%) ($\sigma=385\text{MN/m}^2$ 96h)	σ_b	(%)
		MN/m ²		%			(MN/m ²)	(%)
0	0.25	890	795	13.5	27.5	4.4	916	14.7
0	0.50	955	845	12.5	25	3.74	—	—
0	1.25	955	835	11.1	19.6	3.28	920	14.0
0.25	0	890	810	15	22.9	4.12	890	7.9
0.50	0	958	868	13	22.1	0.49	91	5.5
0.25	0.50	993	893	13	23.6	0.10	898	21.2
0.50	0.50	1050	916	11.2	20.3	0.09	955	9.4

高温钛合金组织特点多数是以 α 相为基体加上少量 β 相,即近 α 合金。它保留 α 合金耐热性和热稳定性高的优点,同时兼有 $\alpha+\beta$ 型合金强度高和塑性好的特点。为获得最佳的蠕变性能,近 α 合金使用状态最好是片状组织,但室温塑性和疲劳性能不如等轴组织好。如果加工工艺能保证得到细小 β 晶粒和细片尺寸的魏氏组织,就可以获得满意的综合性能,如

IMI685合金已采用了 β 加工和 β 热处理, 得到针状组织, 改善了耐热性能。

国外早期研制的高温钛合金使用温度在540°C以下, 近代国外推出的新型高温钛合金, 如英国研制的IMI829、IMI834、美国研制的Ti-1100合金已突破热障温度538°C, 达到600°C。

1. TC6和TC9合金 TC6和TC9合金名义成分分别为Ti-5Al-2Cr-2Mo-1Fe和Ti-6Al-2Sn-3Mo-0.3Si。它们在组织上属 $\alpha + \beta$ 型合金, 但以 α 相为基, 与近 α 型耐热合金在合金化、组织和性能上是颇为相似, 只是 β 稳定元素含量略高, 致使 β 相数量稍增多。

在TC6中含有 β 共析元素铬和铁, 在长期加热条件下, 因发生 β 共析分解会使合金脆化, 为此加入2%Mo, 以延缓共析分解, 改善热稳定性, 它适合在350~450°C下工作。

TC9合金加入硅, 同时合金化程度较高, 故热强性和热稳定性比TC6高, 使用温度可达500°C。

TC6合金热处理工艺一般采用双重退火(880°C1h, 空冷+550°C2~5h, 空冷)及淬火时效(850°C1h, 水冷+500°C时效5h)。TC9合金热处理工艺也是采用双重退火(950°C1~4h, 空冷+530°C6h, 空冷)及淬火时效(925°C水冷+500°C时效1~6h)。双重退火比普通退火更能保证组织的稳定性。淬火时效可提高室温强度10~20%, 但这种强化效果只能维持到450~500°C。

2. IMI679和IMI685合金 这是英国研制的近 α 型耐热合金, 名义成分分别为Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo-0.25Si和Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si。前一种合金特点是低铝、高锡、并加入锆、钼、硅, 以获得较好的综合性能, 在500°C以下强度超过TC4, 在450°C以下有良好的热稳定性, 高于450°C时, 热稳定性迅速下降, 这是因为硅化物的沉淀聚集结果, 同时锆加速了钛的氧化污染。该合金平衡组织为 $\alpha + \beta + (Ti, Zr)_6Si_3$ 。相变温度为950°C, 一般采用双重退火, 即加热到900°C保温1~2h空冷, 再加热到500°C保温24h后空冷。

IMI685合金平衡组织与IMI679合金相同, 耐热性能超过IMI679, 可在540°C以下使用。 $T_g \approx 1025^\circ\text{C}$, 为了改善耐热性能和断裂韧性, 通常采用 β 加工和 β 热处理。热处理工艺一般为1050°C油淬, 500°C时效24h。油淬目的是为了获得针状组织(或网篮状组织), 以保证高的低周疲劳性能。若采用空冷或炉冷只能得到魏氏组织, 相应的疲劳性能较差。水淬产生的应力较大, 锻件易变形。时效目的是稳定组织和消除应力, 超过600°C时, 硅化物大量析出, 降低耐热性能。

3. Ti-633G合金 Ti-633G合金名义成分为Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb-0.3Mo-0.3Si-0.2Cd, 它实际上是在IMI829合金(Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb-0.3Mo-0.3Si)基础上添加Cd发展起来的。两种合金性能的比较见表4-31和表4-32, Ti-633G室温强度比IMI829略低, 但室温塑性比后者高约60%。在540°C以下, Ti-633G蠕变抗力和热稳定性都优于IMI829, 其疲劳强度也高于IMI829。

Ti-633G合金的组织由片状 α 和片间 β 组成。加入Cd使晶粒明显细化, 由原来平均 β 晶粒尺寸500 μm 减小到100 μm , 并且对 β 晶粒长大有强烈的抑制作用。如在1050°C加热1.5h, β 晶粒度基本保持不变; 而IMI829合金在同一加热条件下 β 晶粒长大到700 μm , 这说明Ti-633G适于 β 加工。

研究发现, Ti-633G合金中存在两种不同的沉淀粒子, 一种是尺寸较小(约0.1 μm), 择优分布在片间 β 上的硅化物 $(Ti, Zr)_6Si_3$, 另一种是随机分布尺寸较大(约1 μm)的 Cd_2O_3 。

表 4-31 Ti-633G与IM1829合金性能的比较

合 金	室 温 性 能				550°C拉伸性能				在300MPa应力下达到0.2%残余变形的 时间① (h)
	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	ψ (%)	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	ψ (%)	
Ti-633G(板)	953	878	11.5	24.5	636	530	15.7	38.7	96
IM1829(板)	999	931	7.5	4.6	624	500	18.2	29.3	85.1

① 蠕变试样处理条件: 1050°C, 45min, 空冷 + 625°C, 120min空冷

表 4-32 Ti-633G和IM1829合金热暴露后的室温拉伸性能

合 金	σ_t (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	ψ (%)	蠕变前 ψ_0 (%)	ψ 损失率① (%)
Ti-633G	1024	963	13.3	23.0	24.5	6.0
IM1829	970	917	8.0	9.7	14.6	33.6

① ψ 损失率 = $(\psi_0 - \psi) / \psi_0 \times 100\%$

呈球状或椭球状。这些弥散粒子能阻碍晶界和相界滑移,对拉伸强度和蠕变抗力有贡献。

该合金 $T_g \approx 1000 + 10^\circ\text{C}$,为获得优良的高温性能,通常采用 β 处理,得到细魏氏组织。热处理工艺一般是加热到1050°C油冷或空冷,再于625°C时效2h,以消除应力和稳定组织。

常用高温钛合金牌号和性能见表4-33,国外新研制高温钛合金列于表4-34。

表 4-33 几种高温钛合金的机械性能

合金牌号和名义成分	状 态	室 温 性 能				高 温 性 能			工作温度 (°C)
		σ_t (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	ψ (%)	温度 (°C)	σ_t (MPa)	σ_{100} (MPa)	
(IM1879) Ti-2.25Al-11Sn-5Zr-1Mo-0.25Si	双重退火	1015	945	10	20				<450
	固溶时效	1125~1230	986~1080	10	30	450	840	720	
(IM1885) Ti-6Al-5Zr-0.6Mo-0.25Si	β 固溶时效 1050°C油淬 + 550°C时效 24h	892		13	26				<540
(Ti-6242) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.15	退 火	910~945	840~875	10		538	619~643		<500
	固溶时效	1050~1140	893~1020	12	25				
(BT-18) Ti-7.7Al-11Zr-0.6Mo-1Nb-0.3Si	退 火	700~900	550~650	10~26	24~45	500	680	490	<550~600
(TC6) Ti-5Al-2Cr-2Mo-1Fe	退 火	931		10	23	450	666	539	<450
(TC9) Ti-6Al-2Sn-3Mo-0.3Si	退 火	1058		8	20	500	833	608	<500
(Ti-633G) Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb-0.3Mo-0.3Si-0.2Cd	退 火	853	878	11.5	24.5	550	636		<540

表 4-34 世界最新型的高温钛合金

合金牌号	合 金 名 义 成 分	最高使用温度(°C)	研制国家	推出年代
IMI 829	Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-0.3Mo-1Nb-0.3Si	600	英 国	1976
IMI 834	Ti-5.5Al-4Sn-4Zr-0.3Mo-1Nb-0.5Si-0.06C	600	英 国	1984
Ti-400	Ti-6Al-2.75Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si	600	美 国	1984
BT 18	Ti-7.7Al-11Zr-0.6Mo-1Nb-0.3Si	600	苏 联	1974

四、钛铝化合物基高温钛合金

上述的高温钛合金是以固溶体为基的传统高温钛合金,由于受到内部冶金稳定性和表面氧化性的限制,其使用温度很难进一步提高,对600~650°C以上使用的钛合金,人们把希望寄托于Ti-Al金属间化合物为基的合金。

Ti₃Al和TiAl金属间化合物具有密度低、高温强度高、抗氧化性强和弹性模量高等优点,见表4-35。在650~950°C温度范围,它可以与镍基超合金竞争,其主要缺点是室温脆性和加工困难。近年来在改善Ti-Al化合物塑性方面已取得了一定的进展,用Ti₃Al基合金制成的航空发动机零件已成功地通过试车考验。

表 4-35 Ti-Al化合物基合金的特性

材 料	密 度 (10 ³ kg/m ³)	拉伸强度 (MPa)	室温延性 (%)	弹性模量 (GPa)	抗氧化温度 (°C)	最高使用温度 (°C)
Ti 合金	4.5~4.7	480~1200	10~20	96~115	600	600
Ti ₃ Al 基合金	4.1~4.7	800~1140	2~5	120~145	650	815
TiAl 基合金	3.7~3.8	450~700	1~2	160~170	1000	1040
镍基超合金	8.2		3~5	200	1090	

Ti₃Al化合物呈现室温脆性的主要原因是有序六方DO₁₉晶体结构不能提供足够的滑移系和其室温变形机制是平面滑移。TiAl化合物出现室温脆性的主要原因是其四方有序结构(L1₀型)中的 $\frac{a}{2}\langle 011 \rangle$ 位错通常分解为两个偏位错,其中一个 $\frac{a}{6}\langle \bar{1}12 \rangle$ 偏位错被钉扎住而导致室温和较低温度下的脆性。当温度提高至700°C以上时,钉扎消失,同时出现 $\langle 112 \rangle \langle 111 \rangle$ 孪晶,因而显著提高塑性。改善室温塑性的途径大致有四个方面:①细化晶粒和细化组织,使变形分布均匀减少应力集中。②引入适当比例的第二相,在Ti₃Al基合金从单相 α_2 改为 $\alpha_2 + \beta$ 两相,在TiAl基合金由单相 γ (TiAl)变为复相 $\gamma + \alpha_2$ 。试验表明,具有 $\gamma + \alpha_2$ 两相的Ti-48(at)%Al合金呈现高的塑性,但 α_2 相含量过多也会显著降低塑性。③添加能减少 γ 相中铝含量的第三元素,有利于改善 γ 相的塑性。④减少成分偏析,使成分均匀化。由于Ti₃Al和TiAl基合金塑性对成分波动十分敏感,故对成分均匀性要求很严格。

在实践上改善塑性比较有效的方法是添加Nb、Mo、V、Mn等 β 稳定元素,并通过合理的热加工和热处理以获得均匀细小的等轴组织。采用有利于成分均匀化的快速凝固或其他熔铸工艺,均能改善合金的室温塑性。例如,有人选择TD₁(Ti-14Al-2Nb)和TD₂(Ti-14Al-Nb-Mo-V)两种合金进行试验,采用了真空自耗电弧-真空凝壳铸造相结合的熔铸工艺,然后进行良好的锻轧和热处理,性能测试结果列于表4-36。从表中可知,呈网篮组织或双态组织的TD₁和TD₂合金的室温延伸率约3%,而呈细小等轴组织的合金的室温延伸率已达5%以上,甚至高达10%左右,这是Ti₃Al基合金塑性方面的新突破。

表 4-36 TD₁和TD₂合金的力学性能

合金 牌号	规 格	显微 组织	室 温 拉 伸				700°C 拉 伸				高 温 持 久		
			σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	ψ (%)	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	ψ (%)	温度 (°C)	应力 (MPa)	持续时间 (h)
TD ₁	棒 材	双态	812	647	3.0	4.7	652	419	18.4	27.0			
	φ16	等轴	754~ 811	512~ 549	11.2~ 13.8	11.0~ 15.6	430~ 439	259~ 284	35.8~ 54.9	30.2~ 47.5			
TD ₂	环锻件 外径656 内径606	网篮	898	784	3.2	5.4	709	546	10.2	22.5	706	276	104.2
	棒 材	双态	1013	817	3.4	6.2	703	533	15.3	21.6	700	276	84.5
	φ16	等轴	1068 ~1087	803~876	5.2~ 10.9	7.0~ 11.3	575~746	510~629	20.5~ 43.5	23.4~ 53.7	700 650	276 380	29.3 55

室温塑性显著改善的主要原因有二：一是采用了上述熔铸工艺，保证了化学成分的均匀性；二是采用了良好的热加工工艺，获得了超细晶粒的等轴组织。不同组织的对比还表明，网篮组织的高温持久性能优于等轴组织，而双态组织居中。因此，在实际应用中可根据零件的具体情况选用不同的组织。

加铈能改善Ti₃Al基合金的塑性，这是因为铈能细化组织，铈固溶在 α_2 中能激活非基面滑移，从而提高合金塑性。

加锰对改善TiAl基合金的塑性有益，未含锰的TiAl基合金室温延伸率不到1%，加锰的合金(Ti-34.5Al-1.5Mn)延伸率提高到3%。这可能与锰减少 γ 相中铝含量和降低晶轴比 c/a 有关。

采用粉末冶金技术制备合金，如用旋转盘雾化法快速凝固制备合金粉末，其后将粉末压制成高致密的坯料，再加工成产品，这样不仅可以保证产品的性能，而且克服了材料加工的困难。

研究表明，Ti-14Al-21Nb合金在细晶粒状态下($d < 5\mu\text{m}$)，呈现超塑性，适宜的超塑性变形温度为980°C，应变速率是 $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ，在此范围内 m 出现峰值($m = 0.43$)，延伸率高达282%。可利用这个特性进行超塑性加工，如F404发动机排气装置封口就是用Ti₃Al合金薄板超塑成形制作的。

五、耐蚀钛合金

如前所述，钛在大气、海水及氧化性介质中具有很强的耐蚀性，是日益广泛使用的耐蚀结构材料，在我国约80%钛材作为耐蚀材料用于民用工业。然而，纯钛在中性、还原性介质中抗蚀能力不强，在高温氯化物和还原性介质中还会产生缝隙腐蚀，因此应根据不同的介质来选用或发展新型耐蚀钛合金。

1. Ti-Mo系耐蚀合金 铈能提高不锈钢在硫酸、稀盐酸、磷酸及有机酸中的耐蚀性，同样在钛中加铈亦可起到类似的作用。1949年W. L. Finlay发现Ti-Mo合金在硫酸、盐酸中具有优异的耐蚀性能。如Ti-32Mo合金在沸腾的20% HCl和沸腾40% H₂SO₄中腐蚀率不大于0.254mm/a，与钽、铂、金处于同一数量级。加铈可能形成含铈的氧化膜，它的稳定性很高，在许多介质中都不溶解。但Ti-Mo系合金在氧化性介质中耐蚀性不如纯钛。

在高钼—钼钛合金中,钼的比重大,熔点高,熔制比较困难,且性脆不易加工。为了克服上述缺点,采取三个措施:一是适当降低钼含量;二是添加第三元素铌、锆、钒;三是采用粉末冶金工艺或合金粉末热挤压工艺。由此开发了Ti-15Mo, Ti-15Mo-5Zr、Ti-32Mo-2.5Nb等合金,既保证了在还原性介质中良好的耐蚀性,也改善了加工性能。在Ti-15Mo合金中添加0.2%Pd,可提高在氧化性介质中的抗蚀性。采用合金粉末热挤压生产的Ti-32Mo合金,可达到高度致密化,并获得良好的综合性能。应该指出的是Ti-Mo系合金是迄今所发现的在还原性介质中耐蚀性能最好的钛合金。

2. Ti-0.2Pd合金 在钛中加少量铂族元素(钯、钌、铂),可大大提高在还原介质(HCl、H₂SO₄)中的耐蚀性能。Ti-0.2Pd合金在沸腾的5%HCl中腐蚀率只有2.28mm/a,而纯钛在同样的条件下为28.5mm/a。它在氧化性介质(HNO₃)中耐蚀性也和纯钛一样好,特别在高温氯化物溶液中具有优异的抗缝隙腐蚀能力。这是因为钯作为活性阴极,加速了阴极去极化过程,促使了阳极极化。此外,该合金还具有良好的加工性、可焊性和成型性,室温机械性能为 $\sigma_t = 343\text{MPa}$, $\delta = 20\%$, $\psi = 25\%$, $\alpha_K = 94\text{J/cm}^2$ 。Ti-0.2Pd钛合金已经投入工业化生产,但由于成本高使用上受到一定的限制。

3. Ti-0.3Mo-0.8Ni合金 为了获得耐蚀性能与Ti-0.2Pd合金相近,而价格低廉的新型钛合金,1975年美国研制成功Ti-0.3Mo-0.8Ni合金(命名为Ti-38A,又称为Ticode-12合金)。与工业纯钛相比,它在高温氯化物溶液中具有优良的抗缝隙腐蚀性能。这主要是金属间化合物Ti₂Ni在微电池中作为有效的活性阴极,加速了阴极析氢反应,促进了阳极极化。加镍和钼不仅改善了耐蚀性,而且强化了合金,室温机械性能为: $\sigma_t = 490\text{MPa}$, $\delta = 20\%$, $\psi = 25\%$ 。该合金是在高温酸性氯化介质中使用的理想材料之一,已在真空制盐、氯碱、石油、化工等工业部门推广应用。

近年来国外将高强度钛合金 β_c (Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo)应用于石油和海洋开发,在还原性介质中耐蚀性比钛几乎高一个数量级,抗缝隙腐蚀优于Ti-0.3Mo-0.8Ni合金,适用做石油化工管道,油田深井装置等。

4. 舰船用耐蚀钛合金 钛及钛合金是舰船和海洋开发理想的耐蚀结构材料。舰船用钛合金有Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo和Ti-2.25Al-1Mo-11Sn-5Zr-0.25Si等,它们有良好的抵抗高速海水应力腐蚀能力,同时有高韧性和良好的焊接性,可做深水潜艇壳体、螺旋桨和水翼等。

第五节 钛合金的发展

钛合金的主要用户是航空和化工部门,因此钛合金的发展受它们支配,同时也受其他航空材料(铝、钢、超合金及复合材料)和耐蚀材料竞争的影响。在发展钛合金的同时,要注意新工艺的协调发展,这样才有利于新型钛合金的推广应用。

一、新型钛合金

钛合金的研究包括新型合金的创制和常用合金深化研究两个方面。对一些常用钛合金(如TC4等),应该继续进行深入研究,改进冶金质量,减少偏析、夹杂等冶金缺陷,提高材料性能稳定性和组织均匀性,采用合理的锻造、轧制和热处理工艺,充分发挥材料性能潜力。而对国外应用成熟的钛合金应做好引进、消化和推广应用工作。

结合目前和未来,钛合金主要发展方向是:①发展使用温度更高的耐热合金,向镍基

超合金温区推进,以钛代镍,用于制造推重比更大的先进航空发动机。②发展比强度更大,且工艺性能更好的高强高韧钛合金,以代替铝合金和结构钢,用于制造飞机机体结构。材料的特性要适应成型工艺的需要。③发展钛微孔材料,这种材料具有强度高,耐热、耐蚀、抗震、能焊接等优良的综合性能,在多方面应用上已获得了良好的效果。④发展更耐蚀而价廉的耐蚀合金,能在恶劣的环境下使用,用以代替不锈钢等传统耐蚀材料,制造化工及其它部门的耐蚀设备。⑤发展特殊用途的钛合金,如形状记忆合金,储氢合金,生物工程用钛合金等。

二、发展新工艺

由于钛材利用率低,加上材料本身价格高,从而影响钛材推广应用。为此,必须开展有成效的近成品成型工艺研究,以提高技术经济效益。

近成品成型(Near Net Shape)工艺包括精密锻造、粉末冶金成型、超塑成型和扩散连接等,此工艺在国内外愈来愈受到重视。超塑性是指在一定条件下,进行拉伸时,材料伸长率超过100%。利用这一特性,在超塑温度下将材料加工成型称为超塑成型。扩散连接是一种新的焊接方法,既不同于熔焊,也不同于压力焊。它是将一块焊片置于欲连接构件之间,加以足够的压力,使接合面紧密接触,但不引起金属变形,而后加热到足够高的温度,使焊片刚好能熔化,而基体金属尚不致于发生晶粒长大,保温和保压1~3h,在连接件之间短时间形成液相,原子扩散进入欲连接的金属基体中,从而实现连接。超塑性成型—扩散连接先进组合工艺(SPF/DB)是七十年代后发展起来的一种新技术。它利用某些钛合金具有良好的超塑性和在超塑温度下具有良好扩散连接特性,在一次加热循环过程中,完成了成型和连接的全过程,可制造整体组合件,并可制造出传统方法难以制造的复杂结构件,从而简化了工序,减轻了结构重量,降低了成本。等温锻造是将模具和变形坯料加热到相同的温度,其后进行恒温锻造的一种锻造方法。这一方法的优点是消除了冷模使工作表面快冷,从而引起变形阻力增大和表面开裂的问题。另外,它还可以采取慢速变形,使变形阻力减小,因而可锻出形状复杂,精度高的锻件。

在发展新型钛合金和新工艺的同时,应重视基础理论的研究。目前钛的合金化和相变理论研究还赶不上钛合金发展的需要,至今对钛合金相变中许多问题尚未弄清楚,由于对钛合金物理冶金问题研究不够,致使钛合金性能潜力远未得到发挥。因此应进一步开展成分-工艺-组织-性能之间关系的研究,深入探讨合金元素与钛和晶体缺陷的相互作用,及合金元素之间的交互作用;研究合金相,尤其是金属化合物的结构、性能及形成规律;探讨在不同腐蚀介质中的腐蚀机理,以推动钛合金的发展,并为合金成分设计、锻轧和热处理提供理论依据。

参考文献

- (1)《有色金属及热处理》编写组编著,有色金属及其热处理,国防工业出版社,1981。
- (2) 吴云书等,现代工程合金,国防工业出版社,1983。
- (3) 钛科学与工程,第七届全国钛及钛合金学术交流会文集,中南工业大学出版社,1990。
- (4) 钛科学与工程,第六届全国钛及钛合金学术交流会文集(2),原子能出版社,1987。
- (5) С.Г.Гиззиев, В.Н.Моисеев, Конструктивные Титановые Сплавы, 1974, 19。
- (6) И.И. Корнилов, Титан, 1973, 29。
- (7) Б.А.Колачев, Физическое Металловедение Титана, 1976, 10。
- (8) О.П.Соломина, Жаропрочные Титановые Сплавы, 1976。
- (9)《稀有金属材料与工程》编辑部编,第五届国际钛会议文选,1987。
- (10) 文集编辑组编,第一届钛及钛合金会议文集,上海科技情报研究所出版,1975。
- (11) C.A.Stubbington, J.of Materials Science, 9, 1974, 941。

第五章 钨、钼及其合金

钨和钼是稀有难熔金属,共同的特点是熔点高,高温性能好。例如在1900°C,钨合金的强度可达440MPa,而其它金属(包括耐热超合金)早已熔化,故钨、钼可用作高温结构材料,在航空、航天等尖端科技领域得到广泛的应用。如制造发动机喷管、喷嘴、进出口套管及宇宙飞船发动机的推进器等。钨和钼又是钢铁及有色金属重要的合金添加剂。碳化钨硬度极高,是硬质合金的重要组成相,在刀具、模具及矿山采掘设备上得到广泛的应用。

我国钨、钼资源极其丰富,故应充分发挥资源优势,完善生产工艺,扩大品种,提高质量,降低成本,使其得到广泛的应用。

第一节 钨及其合金

一、钨的性质与应用

钨属于周期表中第VIB族元素,原子序数74,原子量为183.85,天然钨有五种同位素,原子最外层电子排布是 $5d^46s^2$,氧化态价从+2到+6。钨具有优良的物理和化学性质(见表5-1,5-2)表5-3列出钨在几个主要领域中应用情况。

表 5-1 钨的主要物理、机械性能

密度(20°C), $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$	18.7~19.3	热中子捕获截面, 巴	19.2
晶体结构:		热导率(20°C), W/m·K	130
α -W(630°C以上稳定)	体心立方, $a = 0.3165 \text{ nm}$	膨胀系数(0~500°C), $1/^\circ\text{C}$	4.98×10^{-6}
β -W(630°C以下稳定)	立方晶格, $a = 0.504 \text{ nm}$	比电阻(20°C), $\Omega \cdot \text{cm}$	5.5×10^{-8}
熔点, $^\circ\text{C}$	3410 \pm 20	辐射能(2700°C), kW/m ²	1530
沸点, $^\circ\text{C}$	5500~5900	布氏硬度(烧结钨棒), kg/mm ²	200~250
熔化热, kJ/mol	35.2	抗拉强度, MPa	
蒸发热, kJ/mol	77.2(在沸点)	轻微变形>1.0mm板丝	980~1750
蒸气压, Pa		大变形<1.0mm板丝	1470~1960
2016°C	9.1×10^{-7}	弹性模量, GPa	89.6
2744°C	1.16×10^{-5}	蠕-脆转折温度(弯曲试验), $^\circ\text{C}$	200~500
3410°C	4.4		
原子半径, nm	0.146		
电子逸出功, eV	4.56		

表 5-2 钨的化学性能

介 质	试 验 条 件	反 应 情 况	介 质	试 验 条 件	反 应 情 况
空气或氧气	20°C 400°C	不反应 开始反应	铋	在1900°C以上	不腐蚀
氢 气	在所有温度下	不反应	钨铋氧化物	在2200°C以上	氧 化
氮 气	1500°C以上	形成氮化物	氧化铋	~600°C	氧 化
氨 气	在所有温度下	不作用	钠	~600°C	不作用
			钾、钠混合	~600°C	不作用

续表5-2

介 质	试验条件	反应情况	介 质	试验条件	反应情况
水 蒸 气	700°C以上	氧化	水	~600°C	不作用
二氧化碳	1200°C以上	氧化	氢氧化钠	10% 20°C	不作用
一氧化碳	800°C以上	形成碳化物	熔融苛性碱	在空气中	轻微腐蚀
二氧化硫	高温	氧化	氨溶液	在氧化剂 KNO_3 、 KClO_3 、 PbO_2 中迅速溶解。热，在氧化剂存在时如 H_2O_2 热	腐 蚀
氟	任何温度	强烈腐蚀	碳酸钠、碳酸钾	冷、热	不腐蚀
氯	250°C以上	腐 蚀	氢氟酸	冷、浓或稀	不腐蚀
溴、碘	赤 热	腐 蚀	硝 酸	热、浓或稀	不腐蚀
砷化氢	赤 热	表面起作用	硝酸或硫酸	冷或热	轻微腐蚀
硫	~880°C	形成硫化物	氢氟酸和硝酸	热	迅速溶解
硅	~1000°C	形成硅化物	王 水	800°C	迅速腐蚀
硼	高温	生成硼化物	磷		形成磷化物

表 5-3 美国钨产品应用分配比例%(1982年)

硬 质 合 金	工 具 钢	钨 制 品	超 级 合 金, 其 他
55	20	15	10

钨及钨合金在实际应用中，塑脆转折问题有重要意义，钨的脆性转折温度高于室温，使其加工遇到了困难，限制它的扩大应用。由图5-1可见，钨、钼、钽、铌塑脆转折温度均发生在一个狭窄的温度范围内。这几种金属均为体心立方晶格，所有体心立方金属都具有这种塑脆转折特征。研究表明，间隙元素对塑脆转折温度影响很大，氮、氧、碳都使塑脆转折温度大为提高。有人认为间隙溶质原子常偏聚在位错附近，阻碍位错移动。假如位错不易移动，即使是单晶材料也不能显示塑性。因此，所有降低间隙元素含量的方法，都是降低塑脆转折温度最有效的方法。

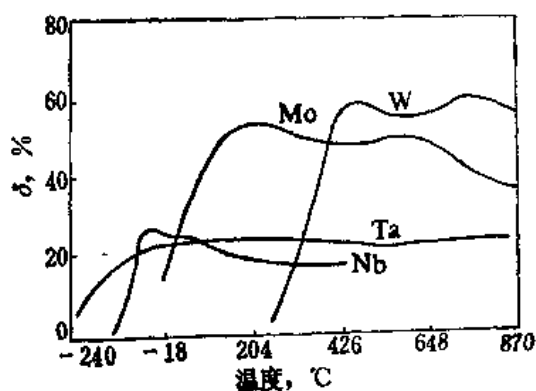


图 5-1 W、Mo、Ta、Nb延伸率与温度的关系

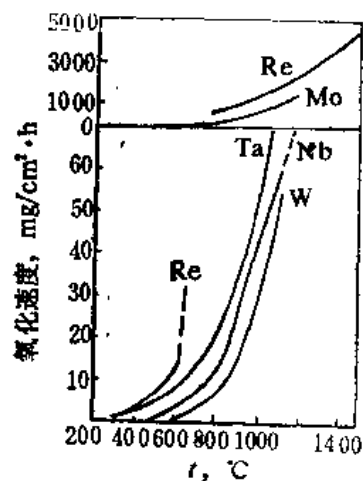


图 5-2 难熔金属氧化速度与温度关系

钨的另一缺点是在高温下容易氧化，这对高温结构材料来说危害很大。图5-2表示钨等难熔金属在空气中存放一小时的氧化速度与温度的关系，由图可见，在800°C以上氧化速度迅速增大，铼、钼的抗氧化性最差，其它则按钽、铌、钨的顺序递减。

二、钨的合金化原理与钨合金

1. 合金化原理 合金化目的是进一步提高高温强度，改善低温塑性、焊接性及抗氧

化性能。钨的合金化方式有：人工弥散粒子强化；微量合金化；基体软化；固溶强化及第二相强化。

(1) 人工弥散强化：它是用粉末冶金方法，人为地在合金中加入一些细的非共格弥散粒子。作为人工弥散粒子应具备如下性质：粒子细小，熔点和硬度高，具有高度的热力学、化学及尺寸稳定性，在基体中溶解度非常小。能满足上述条件的有碳化物（其熔点和硬度最高）、硼化物（熔点较低）和氮化物（稳定性较差）。常用来作为人工弥散粒子有 ThO_2 、 TaC 、 ZrC 、 HfC 、 B_4C 等。这些粒子有推迟合金再结晶和晶粒长大的作用，从而提高钨合金的高温强度和蠕变性能，并有细化晶粒，改善低温性能，降低塑脆转折温度等作用。加入人工弥散粒子对钨合金机械性能的影响见表5-4。

表 5-4 人工弥散钨合金的性能

性 能 材 料	难熔化合物的物理性能		弥散粒子加入量 (体积%)	合金在1482°C下的拉伸性能			再结晶温度 (°C)	再结晶晶粒尺寸 (个/mm)	塑脆转折温度 (°C)		备 注	
	熔 点 (°C)	莫氏硬度		抗拉强度 (MN/m^2)	σ (%)	ψ (%)			冷 脆	再结晶态		
纯 钨	3410	—	—	119.52	22	30	1400~1600	250	230	420		
难熔化合物	ZrO_2	2677	6.5	0.6	101.93	—	—	500	150~170	420	粒子尺寸 1.9 μm 0.01 μm	
					112.49	40	40	—	—	380		
	ThO_2	3300	6.5~7	1	309.36	14	38	1400~1600	450	160	350	
	B_4C	2350	9.3	0.2	169.63	60	20	—	—	—	—	
	NbC	3500	9	0.1	140.63	34	40	—	—	—	—	
	TaC	3880±150	9	0.38	309.36	11	63	—	—	170	—	

(2) 第二相强化：改善钨的机械性能另一途径是加入少量Ti、Zr、Hf、Th等，它们能与钨中的间隙元素作用形成稳定而弥散分布的难熔化合物，这样不但可以中和间隙杂质的有害作用，而且可以细化晶粒，改善晶界的组成状态。因此对提高钨的强度和改善延性都是有利的。但由于间隙杂质在钨中溶解度极小（约10ppm），所以适当地加入其它害处较小的间隙元素以增加弥散相的数量，将更能充分发挥弥散强化效果。最适合的间隙元素是碳和硼，因为碳化物和硼化物均比同类元素所形成的氧化物和氮化物具有更高的熔点和强度，并具有高的化学稳定性。如W-0.07Zr-0.004B，W-0.48Zr-0.048C等属于这类合金，这几种合金低温延性与纯钨差不多，但其高温强度比纯钨高得多，见表5-5。

表 5-5 锻造钨基合金的抗拉强度和再结晶性能

材 料	再结晶温度 (°C)	再结晶时硬度 (kg/mm^2)	在以下温度下的抗拉强度(MPa)				
			1650°C	1930°C	2200°C	2480°C	2760°C
纯 钨	1400~1600	383	10.5	6.5	3.4	—	—
W-0.07Zr-0.004B	1649~1920	376	54.8	—	—	—	—
W-0.48Zr-0.048C	1760~2590	394	54.8	43.8	23.9	14.7	4.6
W-1.18Zr-0.088C	1849~2538	413	49.2	26.1	23.2	14	—

(3) 微量合金化：微量合金化就是在冶炼时加入0.01~1%的活性合金元素来净化和细化晶粒，从而改善钨的可加工性和延性。微量合金化元素分为两类：第一类元素能同钨中的氧形成低熔点、且易挥发的氧化物，如碳、硼、硫、铝等。第二类元素即稀土元素，

如钨、铈、钇等，它们同钨中的氧形成高熔点、低密度的氧化物。目前由于通过电子束熔炼和挤压开坯已能把钨加工成材，所以此类强化的合金没得到多大的发展。

(4) 固溶强化：作为钨的固溶强化元素应具备如下性质：能同钨形成连续固溶体；同钨具有较大的原子尺寸差异；元素本身具有高的熔点。满足上述条件的合金元素有钼、铌、钽、铬、钒等。后两种元素与钨组成的合金在低温存在两相区，加工性能极差，实际应用是前三种元素。这些合金的高温拉伸性能列于表5-6。固溶元素的原子尺寸差异和弹性差

表 5-6 电弧熔炼挤压钨合金的高温拉伸性能

合 金		在1650°C下				在1930°C下				在2200°C下			
		σ_t	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ	σ_t	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ	σ_b	$\sigma_{0.2}$	ψ	δ
		$\times 9.8\text{MPa}$		%		$\times 9.8\text{MPa}$		%		$\times 9.8\text{MPa}$		%	
纯W		10.5	5.9	99	55	6.5	3.1	99	68	3.4	1.2	99	62
钨 钼 合 金	W-2.5Mo	12.7	7.8	7	9	6.3	2.0	34	40	3.5	1.4	75	41
	W-5Mo	21.1	20.7	83	28.7	7.3	3.9	97.9	89.8	3.8	2.5	95	118
	W-15Mo	25.3	21.3	78	27.8	9.5	5.7	95	85	4.9	2.9	97	125
	W-25Mo	22.2	14.5	25	10	5.6	4.4	72	48	3.5	—	—	—
	W-50Mo	14.3	—	12	15	4.6	—	66	11	3.0	—	21	10
		4.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
钨 铌 合 金	W-0.57Nb	26.9	25	80	32.6	9.4	5.4	64.7	55.6	5.1	5.2	90	81.7
	W-3.22Nb	34.4	—	—	—	10.5	—	—	—	—	—	—	—
	W-12Nb	35.1	—	<1	4	18.9	—	<1	<1	—	—	—	—
钨 钽 合 金	W-1.6Ta	14.2	13.9	62	28	9.7	3.4	68	47	7.7			
	W-3.6Ta	35.1	9.8	8	15	11.9	6.3	69	34				
	W-5.3Ta	39.4	—	—	—	14	—	—	—				
	W-25Ta	45	—	—	<1	—	—	—	—				
	W-30Ta	45	—	8	4	—	—	—	—	—			
	W-75Ta	28	—	1	3	—	—	—	—				
	Ta	2.8	—	99	118	—	—	—	—				

异愈大，固溶合金的强度也愈大，如W-Ta，W-Nb的强度比W-Mo大。固溶元素熔点愈高，固溶合金强度也愈大。在固溶强化合金中W-2.5Nb具有最好的强度和延性配合。W-Nb、W-Ta合金不但具有比纯钨高的强度，并且具有比纯钨高的抗氧化性能和低的脆性转折温度。在此二元合金基础上发展起来的三元合金具有更好的综合性能。

(5) 基体软化：对钨来说，改善延性比强化更为重要。钨的脆性与其原子结构有关，在晶体缺陷存在的区域，将会引起间隙原子游离化，并形成高度凝聚的杂质气团，阻碍位错运动，使塑性下降。加入ⅦB、ⅧB族元素，且加入量小于溶解度极限，则产生两种效应：一种是由尺寸差异引起的固溶强化，另一种是因消除杂质气团或降低间隙原子溶解度而引起的软化效应。当后一种效应大于前一种效应时，则合金基体软化，延性提高。钨与ⅦB和ⅧB族元素所组成的二元钨合金的硬度见表5-7。合金元素在钨中溶解度越大，原子尺寸差异越小，则软化效应也愈大。

2. 钨合金

(1) 电光源材料：作为电光源材料的基本要求是：具有高的抗蠕变性和抗下垂性；良好的绕线性；蒸发量低，光通量大和寿命长。对于飞机、汽车灯丝还要求高的耐震性。

表 5-7 钨二元合金硬度的变化

材 料	电弧熔炼和退火固溶合金硬度的变化 (维氏硬度)										合金元素 在钨中最大溶解度 (at%)	原子半径 ($\times 10^{-1} \text{nm}$)
	M(at%)											
	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	10.0		
W-Mn	343	354	349	352			359				—	1.31
W-Fe	336	340	349	343			358		375		2.6	1.28
W-Co	343	337	347	350			348		366		0.9	1.25
W-Ni	344	345	335	358			361		369		0.9	1.24
W-Ru	341	363	350	339		304	323		404		33	1.24
W-Rh	352	352	353	343		357	347		381		6	1.34
W-Pd	343	357	356	351			366				2.7	1.34
W-Re	351	351	345	345			330	314	293	330	37	1.37
W-Os	342	331	330	304	330	360	322				18	1.37
W-Ir	342	318	318	376			345				16	1.35
W-Pt	357	551	350	356		315	344		374		4.7	1.38
W						343 ~ 346						1.41

注: 1. W-Mn W-Fe W-Co W-Ni在1400°C退火8h, 其余合金则在2000°C退火8h。

2. —或—表示相应合金硬度最小成分。

纯钨丝基本能满足上述要求, 但其抗下垂性和耐震性较差。为克服这个缺点, 发展了掺杂钨丝(WAL), 即在氧化钨中添加少量 K_2O 、 SiO_2 、 Al_2O_3 以明显提高再结晶温度(由1000~1400°C提高到2100~2500°C)和抗下垂性。在此基础上加入铼或钴, 可进一步提高合金丝的性能。如加入3%Re, 合金丝经2750°C退火3 min, 延伸率可达到25.7%; 加入0.01~0.03%Co, 合金丝经2700°C退火5 min, 弯曲延性和抗震强度提高约三倍。用W-Co-1%ThO₂合金可以制作耐震性优异的合金丝, 适用做火箭、飞机、汽车灯丝。

研究指出, 掺杂钨丝高温蠕变性能与钾含量和钨粉一次还原温度有关。当钾含量为70~110ppm时, 抗蠕变性能最佳; 钾含量小于50ppm。随钾含量降低蠕变性能迅速恶化。第一次还原温度为620~670°C, 抗蠕变性能最好; 当温度低于620°C时, 抗蠕变性迅速下降。

(2) 高比重合金: 钨基高比重合金是通过烧结法制备的, 它是由立方晶格的W相和面心立方晶格的基体相(Ni-Fe-W或Ni-Cu-W固溶体)组成的两相合金, 当烧结温度超过基体相熔点时形成液相, 把W颗粒包围起来, 通过溶解再析出过程, 使合金致密化, 达到高的密度。高比重合金有两个系列: W-Ni-Fe和W-Ni-Cu。前一种合金系列比后一种强度高, 并有磁性。WNiFe (W-2.5Ni-2.5Fe) 合金密度 $(17.5 \sim 18.0) \times 10^3 \text{kg/m}^3$, 硬度HRC23~27, γ 射线吸收系数为 1.017cm^{-1} , 抗拉强度和热膨胀系数见表5-8。

表 5-8 高比重合金抗拉强度和热膨胀系数

性 能	试 验 温 度(°C)			
	室温	300	500	1000
抗拉强度(MPa)		505	200	160
热胀系数($\times 10^{-5}/^\circ\text{C}$)	5.16	5.10	5.30	

(3) 钨铼合金: W-Re合金是一种延性优良的合金, 并具有高的拉伸强度和抗蠕变性能, 它是钨合金中综合性能最好的一类合金(见表5-9)。钨铼合金丝可用来做高温热电偶, 测量温度高达3103°C, 温差只有6.6°C, 应答时间1/4s。

表 5-9 W-25Re合金的机械性能
(粉末冶金钨合金板, 厚0.9mm, 变形速度为 $3.3 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$)

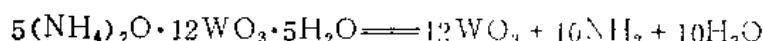
温 度 (°C)	σ_b (MPa)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	δ (%)	ψ (%)
25	1221	1125	1~2	
1500	199	273	77	74
1850	239	199	84	50
2400	8.6	68.6	80	83

钨及其合金牌号, 化学成分见表5-10。

三、钨的粉末冶金

目前难熔金属材料的生产中, 粉末冶金法仍占相当重要地位, 尤其是对于某些有特殊性能要求的材料, 如不下垂钨丝, 多孔钨材, 高比重合金等材料的坯料, 基本上都是采取粉末冶金法制取。此外, 粉末冶金材料在航天和火箭技术方面的应用, 也日益受重视。粉末冶金主要工艺流程是: 粉末制备—粉末成型—烧结—坯料加工。

1. 钨粉制取 工业制取钨粉的原料常采用仲钨酸铵在氧化气氛下焙烧制得三氧化钨, 其分解反应式如下:



然后采用二次氢还原制取钨粉:



也有采用蓝色氧化钨($\text{WO}_{2.9}$ 和 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$)作制钨粉原料。这种蓝色氧化钨粉表面活性和比表面积大, 可获得更多的 β -W含量, 且钨粉粒度易于控制。

为了制取某些特殊性能的钨及其合金制品, 在氧化钨中掺杂 ThO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 CeO_2 等, 或者在还原钨粉中添加一定量Fe、Co、Ni、Re粉等, 以制取合金粉末。

钨粉粒度通过调节还原温度, 装舟量、推舟速度、氢气流量、压力及其露点等工艺参数来进行控制, 尤其是第一次还原温度对粉末粒度影响较大, 一般控制在620~670°C。

2. 粉末成型 将还原出来的钨粉用2%氟氢酸溶液洗涤, 加入甘油、酒精作粘结剂混合均匀, 然后压制成一定形状和尺寸的坯件。粉末成型方法有钢模压制、液等静压、增塑挤压和粉末轧制等。作为加工原料, 钨及其合金多以棒、方条等简单形状坯条提供, 所以一般采用模压和液等静压成型。在压制过程中, 粉末体密度将会发生变化, 其密度随压力增高而增大, 达到一定压力后, 密度将趋于同一水平。采用钢模压制时, 由于模壁对粉末的摩擦阻力, 使压制力受到一定损失, 引起压坯密度分布不均匀。液等静压是利用液体介质在各个方向施加均匀压力, 所以压坯密度分布基本上是均匀一致的。

3. 烧结 烧结是进一步提高坯料密度, 并使多孔粉末变成具有一定组织和性能的可加工的金属材料。在烧结过程中, 多孔粉末将会发生一系列变化。在烧结初期, 粉末颗粒吸收的气体和剩余的成型剂被去除, 氧化物还原或挥发, 并发生部分扩散, 这样就产生粉末颗粒之间的金属接合。由于原子热运动, 颗粒表面上凸凹处的孔隙首先消失, 随后颗粒

表 5-10 钨及其合金的成分

牌号	主 要 成 分 (%)						杂质含量, 不大于 (%)												
	W	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ThO ₂	CeO	Re	Nb	Ta	Ni	Ca	Mg	Mo	O ₂	N ₂	C	Fe	Al	Si	Ti
W1	余量	—	—	—	—	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	0.005	0.003	0.01	0.005	0.002	0.008	—
W2	余量	—	—	—	—	—	—	—	0.004	0.010	0.003	0.02	0.010	0.003	0.02	0.010	0.004	0.012	—
WAl2	余量	0.025~ 0.035	0.35~ 0.45	—	—	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.005	—	—	—
WAl	余量	0.045~ 0.055	0.35~ 0.45	—	—	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.005	—	—	—
WTh1	余量	—	—	0.70~ 0.99	—	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.001	0.002	0.008	—
WTh10	余量	—	—	1.00~ 1.49	—	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.005	0.002	0.008	—
WTh15	余量	—	—	1.50~ 2.00	—	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.005	0.002	0.008	—
WCe1	余量	—	—	—	0.70~ 0.99	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.005	0.002	0.008	—
WCe10	余量	—	—	—	1.00~ 1.49	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.005	0.002	0.008	—
WCe15	余量	—	—	—	1.50~ 2.00	—	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.005	0.002	0.008	—
W-25Re	余量	—	—	—	—	24~26	0.050	0.050	0.0050	—	0.05	—	—	—	0.008	0.005	0.002	0.008	0.0025
WNiFe	余量	—	Ni 2.5	Fe 2.5	—	—	—	—	—	0.005	0.003	0.01	0.005	0.003	0.01	—	0.002	0.008	—
WAlRe	余量	0.025~ 0.035	0.35~ 0.45	—	—	5	—	—	0.0025	0.005	0.003	0.01	—	0.003	0.01	0.005	—	—	—

间孔隙逐渐减少,同时颗粒间发生熔合。这一系列过程导致了粉末体的致密化和金属组织的形成,并使粉末体从高能状态转变为低能状态。

成型毛坯要经两次烧结方可供加工使用。第一次烧结温度为 $1050\sim 1200^{\circ}\text{C}$,通过预烧提高型坯的强度和导电性,以便于高温烧结。第二次烧结是在较高温度下进行的。根据加热方式不同,分为直接通电烧结(又称垂熔)和间接烧结两种。对于小规格棒,片坯料采用垂熔,在氢气保护或真空垂熔炉内进行,逐渐加大电流,直到 $2700\sim 3100^{\circ}\text{C}$,保温 $10\sim 20^{\text{min}}$,烧结后密度可达到 $88.5\sim 96\%$ 。而对于大规格坯料采用间接烧结,在氢气保护的钼丝炉或真空感应炉加热,烧结温度 $2100\sim 2500^{\circ}\text{C}$,保温 $6\sim 10\text{h}$ 。

粉末烧结坯料的纯度主要取决于粉末的纯度,当然烧结过程也有提纯的作用,坯料内的杂质含量随烧结温度提高而降低。烧结温度愈高,保温时间愈长,烧结体密度和晶粒愈大。

4. 钨材加工 烧结坯料通过加工获得所需要的形状和尺寸制件,同时使密度、强度和延性满足使用要求。加工过程分为初次变形和第二次加工。一般锻造和挤压用于初次变形加工,而轧制、拉伸、旋锻、旋压则用于第二次加工。不同型材和制品加工工艺不同,现举例如下:

棒丝材生产工艺流程:粉末烧结坯—热旋锻—热拉伸—退火—拉伸。

板、带、箔材生产工艺流程:粉末烧结坯—高温热锻—热轧—退火—温轧—冷轧—退火—冷轧。

管材生产工艺流程:烧结坯—加工成管坯—旋压(或拉伸、或轧制)制成管材。

粉末制品生产流程:烧结坯料—机加工。

第二节 钼及其合金

一、钼的性质和应用

按物理、机械性能和化学性质,钼和钨虽然有些区别,但总的来说两者性质非常接近。钼的原子序数为42,原子量为95.94,天然同位素有七种,钼的外层电子结构为 $4d^55s^1$,它的许多优越性能是由其电子结构决定的,钼的物理和力学性能见表5-11。钼的熔点高,

表 5-11 钼的物理性质及力学性能

密度, 10^3kg/m^3	10.2	辐射能, $10^4\cdot\text{W/m}^2$	
晶体结构	体心立方	1330°C	6.3
熔点, $^{\circ}\text{C}$	2620 ± 10	2330°C	70
沸点, $^{\circ}\text{C}$	4800	电子逸出功, eV	4.37
转为超导态温度, K	$0.9\sim 0.98$	热中子俘获截面, 巴	2.6
熔化热, kJ/kg	209	热胀系数, ($25\sim 300^{\circ}\text{C}$), $\times 10^6\ 1/^{\circ}\text{C}$	$5.8\sim 6.2$
升华热, kJ/mol	669.9	布氏硬度, kg/mm^2	
比热, $\text{kJ/kg}\cdot^{\circ}\text{C}$	272	烧结钼条	150~160
蒸气压, Pa		2毫米钼板	240~250
1600 $^{\circ}\text{C}$	3.33×10^{-4}	退火态钼丝	140~185
2500 $^{\circ}\text{C}$	1.33	弹性模量, GPa	322
导热系数(20°C), $\text{W/m}\cdot\text{K}$	146.5	抗拉强度, MPa	
电阻系数, $\Omega\cdot\text{cm}$		变形态($>1.0\text{mm}$ 板丝)	600~1100
20 $^{\circ}\text{C}$	$5.1'\times 10^{-6}$	变形态($<1.0\text{mm}$ 板丝)	720~2480
		再结晶态(细晶粒)	600~900

在高温下具有较高的强度在1000°C以上，钼的比强度是最高的，因此它是极有用的高温结构材料。钼的导电性比铁和镍都好，膨胀系数约为铜的30%，几乎与电子管用的特殊玻璃的膨胀系数相同。钼的塑脆转折温度在室温附近，在塑性温度关系曲线上还有第二个脆性温度范围(1650~1750°C)，称为蓝脆性。

钼的特点之一是抗蚀性好，在没有氧化剂的情况下，对于无机酸具有优良的耐蚀性，耐酸性仅次于钨。钼在氢氟酸和稀硫酸中都是稳定的，浓硝酸对它的侵蚀也较小。但在稀硝酸、沸腾的盐酸、200~500°C浓硫酸、热王水、氢氟酸和硝酸的混合液中钼将会迅速地溶解。钼对某些金属也有良好的耐蚀性，如对熔融锌有较强的耐蚀性。但熔融的铁、镍、铅、锡对钼的侵蚀比较严重。钼还可以耐很多种熔融玻璃的腐蚀；对碘(<800°C)、溴(<840°C)、氢(<200°C)均有良好的抗腐蚀性能，但在氧化性气氛中会被含硫物质腐蚀。

由于钼具有上述性能特点，决定了钼及其合金在各个工业部门都有广阔的应用前途，被称为“多用途的元素”。在冶金工业中，钼是一种重要的添加剂，加钼可提高合金的耐热性、耐蚀性、耐磨性、韧性及淬透性等，因此它是合金中非常有益的元素。因钼的熔点高、导电和导热性好，可作为高温炉的发热体和热反射材料(隔热屏)，用钼作发热体的电炉工作温度可达1700°C。在电子电气工业中可制作电子管阴极、栅极、高压整流器元件。在金属加工业中可做挤压模、压铸模和铸模型芯。用钼合金做的穿孔顶头，使用寿命长，可穿制不锈钢管350多支(原用3Cr2W8V钢制作的顶头只能穿孔1~2支)。钼合金具有较高的强度和比强度，在涂层保护下，可制作火箭发动机的喷管、火箭鼻锥、方向舵、防热屏等零件。由于钼及钼合金热中子吸收截面小，对核燃料的稳定性和抗液体金属腐蚀性能好，在原子能工业中可作气体冷却反应堆的包套材料和堆芯结构材料。在玻璃纤维工业上用钼代铂做电极，以及用作玻璃熔炼的发热元件(电极)及搅拌器。

二、钼的合金化原理及钼合金

1. 钼的合金化原理

(1) 钼的强化：钼的合金化目的和强化方式与钨相同，但强化措施又有所不同。

① 碳化物强化。钼的第二相强化主要采用碳化物强化。这是因为钼的金属间化合物熔点都低于钼，熔炼时难以加入难熔氧化物(不是分解就是凝聚)，氮化物强化效果比碳化物小。因此可在钼中加入碳及活性金属锆、钛、钽等，以形成难熔碳化物，起弥散强化作用，同时碳还起脱氧作用。碳化物的某些物理性能见表5-12。锆的原子直径最大，钛最小，固溶强化大小顺序为锆—钽—钛。沉淀强化效果与碳化物类型、尺寸和分布等有关。

表5-12 Mo、Ti、Zr和Hf的碳化物的某些物理性能

元素	在钼中溶解度 (%)	原子直径 (Å)	碳化物	熔点 (°C)	碳化物特性	
					晶格类型	晶格常数(A)
Mo	—	2.80	Mo ₂ C	2687	体心立方	3.3, 4.74
Ti	100	2.96	TiC	3140	体心立方	4.324
Zr	10(1900°C)	3.229	ZrC	3530	体心立方	4.688
Hf	35(1980°C)	3.17	HfC	3887	体心立方	4.835

值得指出的是，碳化钼不能作为强化相，因为它使合金性能变坏，故必须防止MoC出现，一般应使合金中(Zr + Ti)/C(原子) = 2~6。用碳化物强化的合金的耐热强度比微量合金化的固溶体合金要高得多。但在长时间高温的作用下，碳化物强化合金的软化过程比固溶

体合金进行得更快，这也是用碳化物强化的特点。当温度高于1600~1700°C时，碳化物相会凝聚和溶解，这就使金属软化

②微量合金化 钼的微量合金化主要是加入微量的钛、锆、硼、铈等元素进行固溶强化。而钨的微量合金化则是加入能同氧作用形成低熔点氧化物的元素以及稀土元素，显然两者的作用机制不同。一些合金元素对钼的硬度和再结晶温度的影响见图5-3、5-4。从图5-3看出，微量锆和钨明显提高钼的高温硬度。显著提高再结晶温度的元素是锆、钨、钛。锆和钛的最佳含量分别为0.2%和0.5%左右，钨的强化效果比钛大。微量合金化的钼合金在变形状态具有如下的热强性能：再结晶温度为1300°C， $\sigma_{1000^\circ\text{C}} \approx 120\text{MPa}$ 。而纯钼的再结晶温度为1000°C， $\sigma_{1000^\circ\text{C}} \approx 40\text{MPa}$ 。

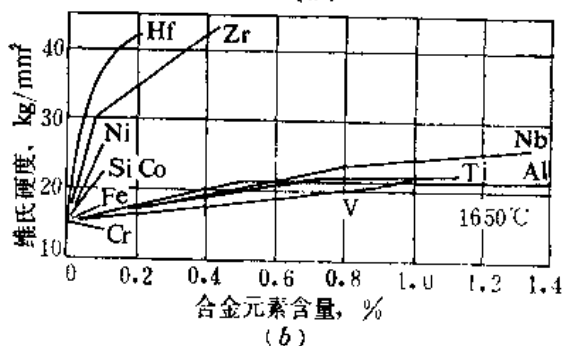
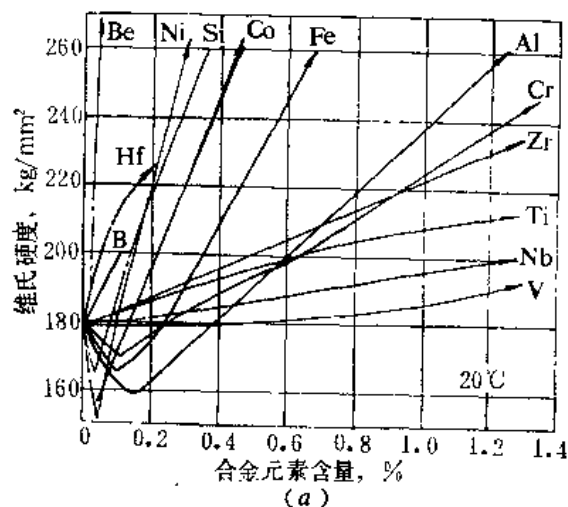


图5-3 合金元素对纯钼在20°C(a)及1650°C(b)时硬度的影响

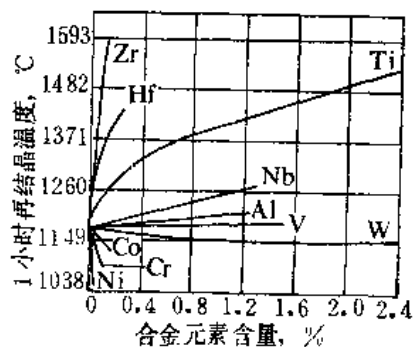


图5-4 合金元素对变形钼(φ12和φ15棒)再结晶温度的影响

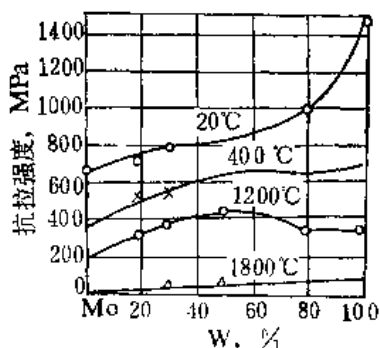


图5-5 Mo-W合金(添加0.1%Zr, 0.1%Ti)的抗拉强度

③固溶体大量合金化。这种强化方式和微量合金化都属于固溶强化方式，只不过是固溶浓度不同。能大量溶于钼的合金元素有钨、钽、铌等，铌为稀缺元素，钽使钼变形性能恶化，所以大量合金化的合金主要是Mo-W系合金。钨含量对Mo-W合金的抗拉强度的影响示于图5-5，合金的强度随钨含量增加而提高，合金成分接近50Mo-50W时强度最高。在1800°C时强度随钨含量提高而增大，因为在0.6~0.8T_液温度下，固溶体强化主要是组织因素在起作用，而在更高温度下则是原子间结合力起主要作用。Mo-W合金的热变形性能随W含量增加而变坏，50Mo-50W合金实际上不能自由锻造。

(2) 钼的软化合金化：钼是体心立方过渡族金属，d层电子不满10个，其分布不对称，派氏应力较大，造成了钼的低温脆化。当钼与(s+d)层电子数大于6的合金元素(铌、

铁、铌、铂)合金化时,将减少电子键的方向性,降低派氏应力,导致低温软化,这就是所谓固溶软化现象。但上述元素都是稀缺贵重元素,作为合金元素是不经济的。

如上所述,引起低温脆化的外因是间隙元素(氧、氮、碳),它们在钼中溶解度很小,除形成间隙固溶体外,过剩部分生成化合物,使塑性急剧降低(见图5-6)。加入能与间隙元素形成碳化物、氮化物的活性金属(钛、钒、铌)则可以减弱碳、氮、氧的有害作用。加入微量稀土对改善脆性也是有利的。

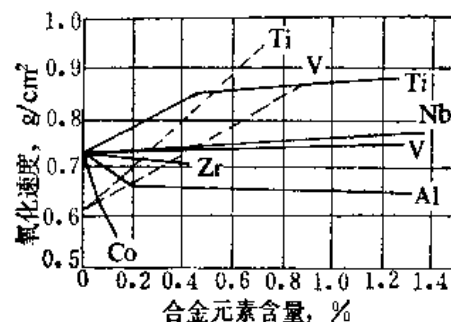
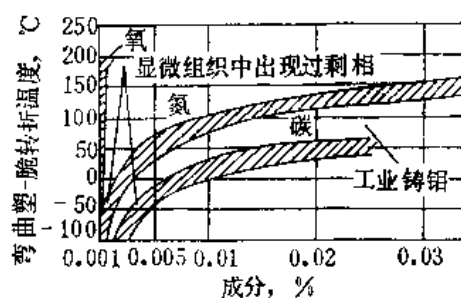


图 5-6 氧、氮、碳对铸钼弯曲试验转折温度的影响 图 5-7 合金元素对钼在964°C抗氧化性能的影响
——碳脱氧, ----稀土脱氧

(3) 合金化改善抗氧化性和焊接性: 合金元素对钼在954°C抗氧化性能的影响 见图5-7。含钼量低于0.17%时, 钼的抗氧化性有所提高; 钼则显著改善钼的抗氧化性能。高合金化可提高钼合金的抗氧化能力, 例如, 加入9%Cr、15%Ni, 或25%Cr在980°C流动空气中抗氧化能力比纯钼可提高100倍。

试验表明, 加入少量钛、钨(如Mo-0.5Ti, TZM合金)能改善焊接性。在少量合金化的Mo-Zr合金加入硼并配合二次熔炼也可改善焊接性。

2. 钼及钼合金

(1) 高温钼(GHM): 在电真空、制灯工业中, 钼以线、片、杆等形式广泛用于灯丝支架, 栅极撑杆, 与石英、陶瓷封接用的电极引出线, 触点, 挂钩等结构件。但长期以来在制灯工业中普遍存在一个电极引出线脆断问题, 由此而造成半成品报废。为此, 我国研制成新型高温钼丝, 定名为GHM。采用粉末冶金掺杂工艺, 在钼粉中掺杂Si、Al、K, 化学成分见表5-13。高温钼最可贵的特性是有高的再结晶温度及在再结晶状态具有优良的强度和弯曲性能。高温钼再结晶温度由纯钼1000°C提高到1600°C。这是由于掺杂引起的小泡的钉扎作用, 使晶界不能自由迁移, 从而使二次再结晶温度升高。通过在一个方向上大变形冷加工与特定热处理相配合, 再结晶后获得特殊的定向结晶的重叠的长晶组织, 使材料保持良好的强度、延性和弯曲性能。用高温钼丝制成的电极引出线和灯丝支架, 在高温下抗弯性能比纯钼丝提高5~6倍, 从而解决了引出线断脚问题。高温钼丝已在卤钨灯、气体放电灯等几十种产品中获得应用, 取得了良好效果。

表 5-13 掺杂MoO₃粉和还原后掺杂Mo粉成分

组 元(wt%)	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	C	余
掺杂MoO ₃ 粉	0.04	0.07	0.005	0.01	MoO ₃
掺杂Mo粉	0.02	0.08	0.006	0.01	Mo

(2) 碳化物强化的双相钼合金：这类合金有TZM、MTC和Mo-0.5Ti等，合金的热强度取决于碳化物相，通过合金成分、热变形和热处理相互配合，可获得最佳的碳化物数量和合理的分布。用钛和碳合金化的Mo-0.5Ti合金热强度较低，但塑性较好；而用锆合金化的TZM合金热强度明显增高，如图5-8所示。Mo-0.5Ti合金热强度比纯钼略高些。随着温度升高，合金的强度迅速下降，当温度达到1600°C时，钼合金和纯钼强度差别明显减小，这就是碳化物强化的特点。此外，碳化物强化的合金工艺性比较差，锻造和轧制比较困难，因为熔炼后铸锭强烈冷却得到含过量Mo₂C的不平衡组织，在加热到1700°C左右发生Mo₂C \rightleftharpoons TiC或Mo₂C \rightleftharpoons ZrC反应，使开坯困难。如果在碳化物溶解温度以上开坯（使粗大碳化物溶解），则开坯顺利，然后在较低温度下终加工，使碳化物强化相均匀析出，这样将能大大提高强度，这就是形变热处理。

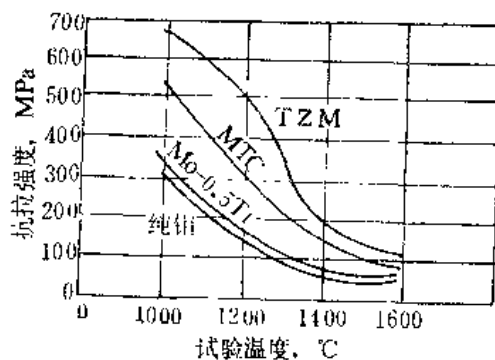


图 5-8 TZM合金与其它钼合金及纯钼性能的比较
 TZM (Mo-0.48Ti-0.075Zr-0.028C) ;
 MTC (Mo-0.52Ti-0.032C) ;
 MTC (Mo-0.5Ti)

常温下再结晶态的钼是脆的，这是由于再结晶时杂质沿晶界分布造成的。所以钼板在温轧和冷轧以前应避免完全再结晶退火，一般在成品或接近成品时采用消除应力退火。

钼合金在高温下加热容易被氧、氮、碳等污染，由于污染层呈脆性，给加工带来困难，并使成品性能降低，因此加热时必须防止污染。

Mo-0.5Ti合金熔点为2610°C，密度为10.2×10³kg/m³，无磁，焊接性比纯钼好，化学性能与纯钼相似，对盐酸及氢氟酸有很高的抗蚀能力，但在氧化性酸及沸腾浓硫酸中容易被腐蚀。Mo-0.5Ti合金在538°C以上迅速氧化，形成挥发性氧化物，经涂层保护后可在1316°C以下长期使用。该合金的机械性能见表5-14、5-15。

表5-14 Mo-0.5Ti和TZM合金室温机械性能

合 金	试 样 状 态	σ_t (MPa)		δ (%)	
		纵 向	横 向	纵 向	横 向
TZM		1100	1180	10.4	6.0
Mo-0.5Ti	轧态(1.5mm板材)	904~920	914~923	13.0~16.5	8.3~11.5
	消应力态900°C×1h	820~836	861~870	19.0~23.0	11.8~12.9
	再结晶态1300°C×1h	490~530	490~510	3.2	—

表5-15 Mo-0.5Ti和TZM合金高温持久性能

合 金	温 度 (°C)	应 力 (MPa)	时 间 (h)	伸 长 率 (%)
TZM	1000	280	80	7.2
	1200	130	98	2.5
	1300	65	97	
Mo-0.5Ti	1100	80	101	
	1200	35	120	

TZM合金熔点和密度与Mo-0.5Ti差不多，其室温和高温机械性能见表5-14、5-15。它是应用比较广泛的一种钼合金，如用做火箭发动机的高温部件、热挤压模、压铸模、大功率发热体。由于其弹性模量和屈服强度高，还适做高温（800~1000°C以下）弹性材料。

(3) 钼钨合金：钼钨合金应用较多的是MoW30合金，其特点是熔点高（2850°C），具有高的耐热性。用它代替其它钼合金，可提高工作温度约200°C。另一个特点是耐锌液腐蚀能力强，它是炼锌业耐蚀的理想结构材料，用该合金代替石墨制做的扬锌转子，使用寿命显著提高。MoW30合金可进行挤压、轧制和锻造，热锻温度为1260°C。室温机械性能（ $\phi 25.4\text{mm}$ 棒，经 $1260^\circ\text{C} \times 1\frac{1}{4}\text{h}$ 消除应力处理）为： $\sigma_{0.2} = 672\text{MPa}$ ， $\sigma_t = 749\text{MPa}$ ， $\delta = 5\%$ ，HB = 260，弹性模量 $E = 337\text{GPa}$ ，高温机械性能见表5-16。

工业钼及钼合金牌号和化学成分见表5-17。

表5-16 直径60mm的MoW30合金棒材机械性能

温 度 (°C)	σ (MPa)	δ (%)	ψ (%)	持久强度 σ_{100} (MPa)
400	420	20	60	80
1000	320	20	90	
1500	160	35	90	
1800	60	60	90	

表 5-17 工业钼及其合金的牌号和成分

牌 号	主 要 成 分 (%)				杂 质 含 量，不 大 于 (%)										备 注
	C	W	Ti	Zr	Fe	Al	Si	Ni	Ca+Mg	W	O ₂	N ₂	C		
Mo1	—	—	—	—	0.010	0.002	0.006	0.005	0.007	0.3	0.01	0.003	0.01	粉冶法	
Mo2	—	—	—	—	0.015	0.005	0.006	0.005	0.008	0.3	0.02	0.003	0.02	粉冶法	
Mo1-1	—	—	—	—	0.002	0.0015	0.002	0.002	0.002	—	0.005	0.003	0.01	电子束	
Mo2-1	—	—	—	—	0.010	0.002	0.005	0.005	0.004	—	0.010	—	0.02	电弧	
Mo-0.5Ti	0.01~0.04	—	0.4~0.55	—	0.02	—	0.01	0.01	—	—	0.003	0.001	—	电弧	
TZM	0.01~0.04	—	0.4~0.55	0.07~0.12	0.02	—	0.01	0.01	—	—	0.003	0.002	—		
TZC	0.12~0.40	—	1.0~1.5	0.1~0.3	0.025	—	0.02	0.02	—	—	0.30	—	—		
MoW20	—	20±1	—	—	0.010	0.002	0.006	0.005	0.007	—	0.01	0.002	0.01		
MoW30	—	30±1	—	—	0.010	—	0.006	0.002	—	—	0.0025	0.002	0.03		
MoW50	—	50±1	—	—	0.010	0.002	0.006	0.005	0.007	—	0.01	0.003	0.01		

三、钼的氧化和防氧化保护

1. 钼的氧化 在高温下钼的抗氧化能力特别低，在空气中加热约300°C就开始氧化，同时在表面形成一层很薄的氧化膜，在600~700°C氧化物蒸发，高于700°C迅速氧化，并形成白色烟雾状的MoO₃。在这种情况下，钼零件只有采用保护涂层才能应用。

从钼的氧化动力学曲线（图5-9）可知，在500~600°C钼按抛物线规律氧化，在700°C以上则按直线规律氧化。氧压愈高氧化速度就愈快。对氧化膜电子衍射分析表明，在氧化初期，钼的表面形成MoO₂膜，当MoO₂层达到一定厚度以后，MoO₂氧化变成MoO₃，MoO₃

形成速度等于其蒸发速度。随着温度和压力升高,氧化膜生成速度和挥发速度都加快。

2. 氧化保护 钼及其合金在 700°C 以上发生毁灭性的氧化,严重地限制它作为耐热结构材料应用的可能性。因此必须采取高温防氧化措施。应用合金化来提高抗氧化能力未取得明显效果,而采用表面防护涂层则是个有效途径。

作为涂层材料应满足下列要求:①涂层与基体材料的膨胀系数要基本相同,涂层与基体结合要牢固。②涂层与基体之间应有扩散稳定性、化学稳定性及热力学稳定性。③涂层对缺陷应有自愈能力。④对某些零件的涂层要求抗热震动、耐腐蚀、抗蠕变等。应用的涂层材料可分为氧化物、金属和金属间化合物三类。氧化物类包括简单氧化物、玻璃和金属陶瓷,这些材料在氧化环境中稳定,具有自愈性,但在低温呈现脆性,在涂覆形状复杂零件上受到限制。用Ni-Cr、Fe-Cr-Al等抗氧化金属做成包镀层是典型的金属涂层,这类材料有塑性,并能承受机械力作用,但在较高温度下其扩散速率和氧化速率较大,还会与基体发生扩散形成界面区,故目前应用较多的是金属化合物涂层,如硅化物、铝化物和铍化物,它们除具有良好的抗氧化性外,此类涂层优点是使用方便,可以用各种涂层方法涂覆于形状复杂零件。涂层在低温下是脆的,但在高温下性能良好,并有自愈能力。最重要的涂层是材料表面上扩散硅、铝、铬,生成上述元素和基体元素之间的表面“合金”,从而使材料得到保护。上述工艺过程分别称为硅化、铝化、铬化。对钼来说,硅化物涂层材料是最重要的,尤其是复杂的二硅化物应用最多,抗氧化硅化物的上限温度大约是 1983°C 。常用的涂覆方法有:金属及合金包覆法、电沉积法、蒸气沉积法、釉浆法、热喷涂法、熔盐浸渍法、扩散法、硅化及多层涂层法等。

建立高温(达 1700°C 或更高)短时涂层方面从60年代起进行了很多研究,这些涂层用于保护火箭发动机和重返大气层装置的零件,用二硅化钼为基含有Cr、B、Al、Nb等元素的涂层获得最好的效果,在 1200°C 保持2500h后没有破坏。Ti、Cr、Si涂层效果也很好,多次包渗后在 1300°C 有1000h的寿命。

尽管一些涂层的实验室试验是成功的,但没有一种涂层能保证不同结构的钼合金零件在足够长时间的高温工作条件下得到可靠的保护。如何保证可靠性仍是今后的研究课题。

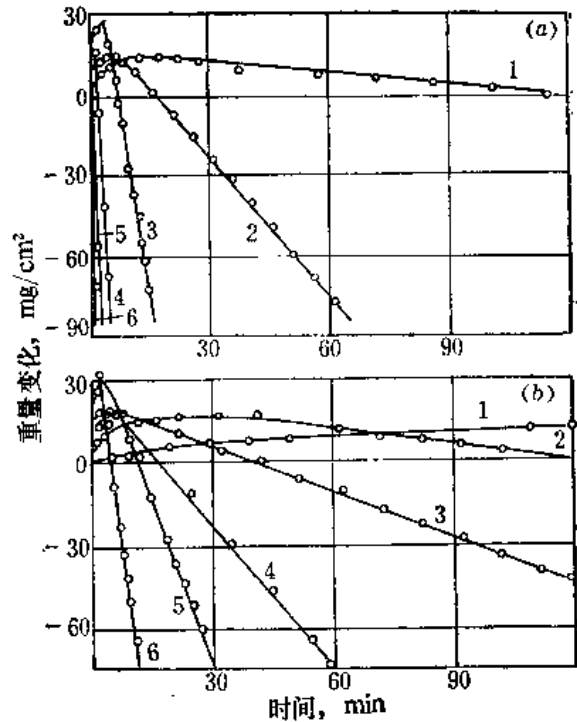


图5-9 在温度为 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 范围内,氧压为1mm汞柱(a)和0.01mm汞柱(b)时钼的氧化动力学曲线

1- 500°C , 2- 600°C , 3- 700°C , 4- 800°C , 5- 900°C , 6- 1000°C

参考文献

- (1)《有色金属及热处理》编写组编著,有色金属及其热处理,国防工业出版社,1981。

- (2) 吴云书等编著, 现代工程合金, 国防工业出版社, 1983.
- (3) 邓超、张大贤, 稀有金属材料与工程, 1991, No1.
- (4) 文集编辑组编, 难熔金属文集(第四届难熔金属学术交流会), 宝鸡有色金属研究所出版, 1983.
- (5) 《稀有金属材料加工手册》编写组编, 稀有金属材料加工手册, 冶金工业出版社, 1984.
- (6) Н.Н.Моргунова等编著, 徐克昂等译, 钼合金, 冶金工业出版社, 1964.
- (7) 钨钼冶炼及硬质合金科技协作组编, 有色金属进展, 第22分册, 钨钼冶炼及硬质合金, 中国有色金属工业总公司出版, 1984.

第六章 滑动轴承合金

滑动轴承与滚动轴承相比,具有承压面积大,工作平稳,无噪音,以及装拆方便等优点,所以它在机械设备中获得广泛应用。滑动轴承的结构一般由轴承体和轴瓦所构成,轴瓦直接支持转动的轴。为了提高轴瓦的强度和耐磨性、往往在钢质轴瓦的内侧浇铸或轧制一层薄而均匀的内衬,用来制造轴承内衬的耐磨合金,称为轴承合金。

第一节 滑动轴承的工作条件及性能要求

一、对轴承合金性能的要求

滑动轴承是直接和轴颈配合使用的,当轴高速转动时,轴瓦表面承受一定的周期性交变负荷,并与轴发生摩擦。在理想的工作条件下,轴与轴瓦间有一层润滑油相隔,进行理想的液体摩擦,如图6-1所示。但在实际工作中,特别是在启动、停车以及负荷变动时,润滑油膜往往遭到破坏,而进行半干摩擦甚至干摩擦。图6-2表示摩擦系数 f 与轴承工况特性 λ_1 的关系, λ_1 可用下式表示:

$$\lambda_1 = \frac{\mu \omega}{p},$$

式中 μ 为油的动力粘度; ω 为轴颈的角速度; p 为所承受的压强。由图可见,在低速和重载的情况下,润滑并不那么起作用,这时处于边界润滑状态。边界润滑意味着金属和金属直接接触的可能性存在,它会使磨损显著增加(图6-2曲线 $f-1$ 段)。当轴转动速度逐渐增加,润滑油膜建立起来之后,摩擦系数 f 迅速减小,此时处于半液体润滑状态(图6-2曲线 $1-2$ 段)。当油膜刚好盖过滑动表面的不平度时,摩擦系数 f 达到最小值。如果 λ_1 进一步增大,摩擦系数 f 又重新增大,这时进入了液体润滑状态(图6-2曲线 $2-3$ 段)。在这种情况下,滑动轴承在宽广的运转工作范围内稳定工作。

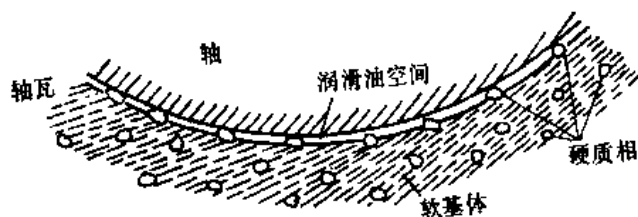


图 6-1 轴承与轴的理想配合示意图

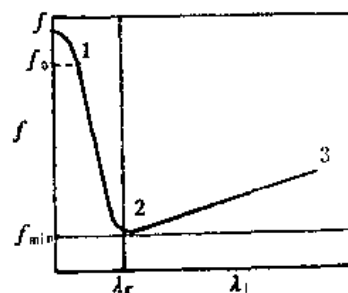


图 6-2 摩擦系数 f 与轴承工况特性 λ_1 的关系

根据轴承的工作条件,对轴承合金提出如下性能要求:

首先轴承合金应当耐磨,并具有较小的摩擦系数,以减小对轴颈的磨损。为了承受轴颈所施加的交变载荷,轴瓦材料应有足够的抗压强度和疲劳强度。还应有一定的塑性和韧性,以抵抗冲击和震动。为了保证轴承在良好的油膜下工作,轴瓦和轴颈之间应有一定的间隙,但间隙又不能太大,否则,不能保证轴平稳工作。所以要求轴承合金热膨胀系数要

小, 导热性要好, 以免与轴咬死。轴承合金还须具有良好的表面性能, 即磨合性 (指轴承经短时间跑合后, 就能很好地与轴颈配合)、顺应性 (对于安装不准确、轴孔不同心或轴孔变形的适应能力)、嵌藏性 (指嵌藏外来的硬质碎粒而不致划伤轴颈表面的能力) 和亲油性。此外, 还要求轴承材料有足够的抗蚀性, 并能与钢背牢固结合, 材料价廉、工艺性能要好。

显然, 要同时满足上述多方面性能要求是很困难的。这就需要在这些相互矛盾的性能要求之间寻求折衷方案; 或者发展具有很好表面性能的材料, 然后用钢背来补偿其性能的不足; 或者根据轴承具体工况条件, 以满足其主要性能要求为原则。

二、减摩理论简介

关于轴承材料的减摩理论, 至今还没有统一的结论, 下面介绍两种减摩理论。早在1888年沙尔滨(Шарпин)就已指出, 作为减摩轴承合金的显微组织, 应该是在软基体上分布着硬质点。硬质点对轴颈起支承和抗磨作用; 软相被磨损而形成沟槽, 以利于储存润滑油, 改善润滑条件, 并且软基体有良好的抗震性和适应性。这样的组织能使轴承与轴颈很快地磨合, 保证轴平稳地旋转。用此理论能很好解释锡基和铅基轴承合金的减磨机制。但实践发现, 铜基等轴承合金, 其组织是软相嵌在硬基体上, 与沙尔滨所提出的机理相反, 但仍具有良好的减摩性能。

鲍登(F. P. Bowden)和泰伯(D. Tabor)用锡基巴氏合金 (软基体上分布硬颗粒) 与无硬相的锡基软基体合金, 在同一试验条件下进行对比试验, 其结果是二者的摩擦系数和磨损都差不多。由此认为硬相在合金中的作用不大。他们又进一步在硬基体上涂一薄层塑性好的材料, 且与“粘性”小的材料配对, 同样得到较好的减摩效果, 再次证实了沙尔滨理论的局限性。他们提出减摩合金应由软的低熔点金属组成。当摩擦时, 表面上局部产生的高温, 使低熔点金属熔化而流向别处, 熔化的金属将起润滑作用, 防止摩擦表面之间产生金属“焊合”。但该理论也存在局限性, 用它不能解释铝-石墨系合金和灰口铸铁的减摩机理, 虽然它们不含有低熔点金属, 但仍具有较好的减摩性能, 显然, 这与石墨自润滑作用有密切关系。因此, 迄今还没有一种减摩理论能够圆满地解释所有耐磨合金的减摩机理。但是比较统一的看法是, 改善轴承合金的减摩性能, 关键在于当轴承处于边界润滑或干摩擦条件时, 如何减少摩擦面间的分子引力 (粘着力) 和相互交错的表面微观不平度所产生的机械阻力, 以及在不同摩擦状态下所产生的疲劳磨损。为此, 轴承合金的成分和组织应满足下列要求:

(1) 轴承材料的基体应采用对钢、铁互溶性小的元素, 即与铁的晶格类型、晶格常数、电子密度、电化学性能等差别大的元素, 如锡、铅、铝、铜、锌等。这些元素与铁配对时, 对铁的互溶性小或不溶, 或形成化合物, 这样对钢铁轴颈的粘着性与擦伤性较小。

(2) 轴承材料中应含有适量的低熔点元素。当轴承和轴颈直接接触点产生高温时, 低熔点元素熔化, 并在摩擦力作用下展平于摩擦面, 形成一层塑性好的薄润滑层。该层不仅具有润滑作用, 而且有利于减少接触点上的压力和减少摩擦接触面交错峰谷的机械阻力。

(3) 显微组织应具有多相结构。软的基体上分布硬颗粒, 或硬基体上分布软颗粒。软相和硬相互相配合, 既能减摩又能承受高的疲劳应力。另外, 多相结构粘着的倾向也较小。

常用的轴承合金按成分可分为锡基、铅基、铜基、铝基和铁基合金等。其中锡基和铅基为低熔点轴承合金, 又称巴氏合金。轴承合金按金相组织特征又可分为两类: 即软基体

+ 硬质点和硬基体 + 软质点。每种轴承合金都有其特点，只有在一定条件下使用才是合理的。

第二节 锡基轴承合金

锡基轴承合金是一种性能优良，使用历史悠久的巴氏合金，至今仍作为主要轴承材料大量用于各种动力机械设备。轴承合金的牌号是以“承”字汉语拼音字首开头，加上基本元素和主要添加元素的化学符号，再加主添元素和辅加元素的含量表示。例如ZChSnSb¹1-6表示含主加元素锑11%和辅加元素铜6%的锡基轴承合金。Z表示铸造合金。

一、锡基轴承合金的组织

锡基轴承合金是在锡锑基础上添加铜的合金，其成分范围是80~90%Sn，3~16%Sb，1.5~10%Cu。由于合金中锡含量很高，其组织由典型的软基体加硬质点组成。锡-锑合金状态图如图6-3所示，锑在锡中室温下的溶解度为4%左右，当锑含量超过7.5%时，组织中易出现立方晶格的SbSn (β' 相)脆性化合物。由于先结晶出来的 β' 相比重量较

液态合金轻，结晶时易产生比重偏析，故在合金中加入一定量的铜。根据Sn-Sb-Cu三元状态图(图6-4)可知，常用的ZChSnSb11-6合金的结晶过程如下：

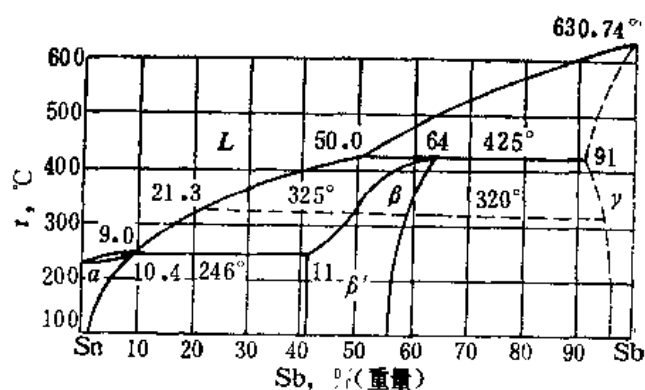


图 6-3 锡-锑相图

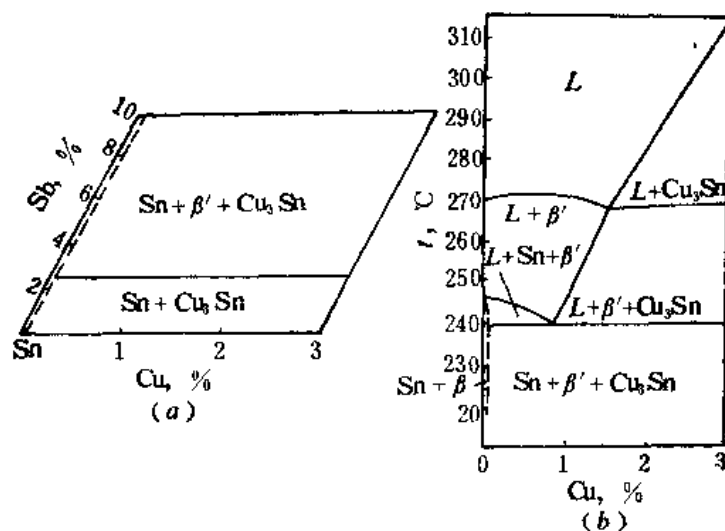


图 6-4 Sn-Sb-Cu三元相图

(a) 富Sn角在常温下的相分布，(b) 14% Sb垂直截面

首先从液相析出 Cu_3Sn 星状及针状晶体，继续冷却，发生 $L \rightarrow \text{Cu}_3\text{Sn} + \beta'$ 的共晶转变。由于 Cu_3Sn 比重和液相相近，它先结晶形成树枝状骨架，均匀分布在液相中，从而阻止比重较轻的 β' 相上浮。当温度进一步降低，发生 $L + \beta' \rightleftharpoons \alpha + \text{Cu}_3\text{Sn}$ 包共晶转变，凝固

完毕在室温得到组织是 α 基体上分布着硬质相 β' 和 Cu_3Sn ，见图6-5，其中白色方块或三角形状为 β' 相，亮色针状或星状物是 Cu_3Sn ，暗色基体为 α 固溶体。硬质相尺寸和均匀性对轴瓦的性能及使用寿命有很大的影响，粗大的 β' 相质点在工作过程中容易剥落，增加合金的磨损。 β' 相因偏析而聚集时，在 β' 相聚集处合金的塑性和韧性显著降低，导致轴瓦过早破坏，故这种偏析是不允许的。硬质相 Cu_3Sn 的尺寸和分布对合金性能的影响没有 β' 相那样突出，因其量少且比较细小，一般希望 Cu_3Sn 相在基体上呈细而短的针状均匀分布。为此，在铸造这类合金时，应严格控制浇注温度、增加冷却速度，以防止 β' 相的偏析和组织的粗化。增加合金中的锑和铜含量时， β' 和 Cu_3Sn 硬质点数量增多，使合金硬度和耐磨性提高，脆性增加，故在锡基合金中锑和铜量分别控制在20%和10%以下。

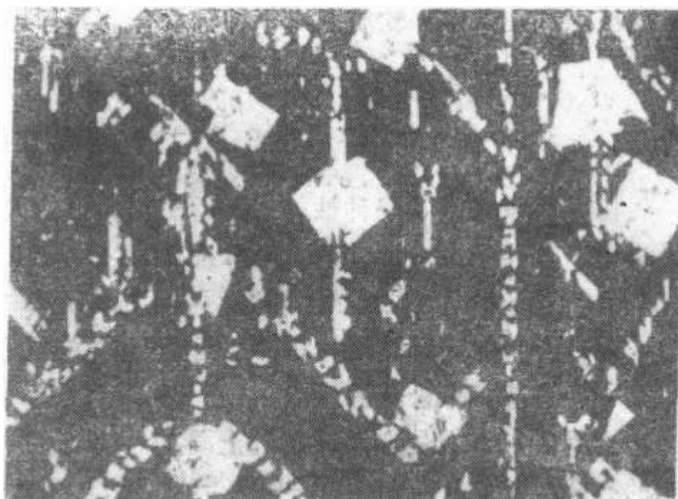


图6-5 ZChSnSb11-6合金显微组织， $\times 12$

硬度提高，脆性增加，故在锡基合金中锑和铜量分别控制在20%和10%以下。

二、杂质元素对锡基轴承合金性能的影响

锡基轴承合金的杂质主要有铅、镍、铝、锌、砷、铁等，它们的存在对轴承合金性能有很大的影响。铅和锡能生成低熔点的共晶体（ 183°C ），因此含铅较多的合金，只能在较低的温度下使用，否则容易被烧毁。所以当工作温度较高时，应严格控制锡基轴承合金铅含量，要求小于0.35%。铝的比重小，熔点高，在熔化时浮在溶液表面，浇注时在合金表面形成坚固的氧化膜，使合金的附着性恶化，因此铝含量要求控制在0.01%以下。锌和铝一样影响合金的附着性，还影响锡锑化合物的均匀分布，并促使其晶粒长大，因而使合金性能下降。铋和锡也可形成低熔点共晶体（ 138.5°C ），高于这个温度时，合金强度急剧下降，因此铋是有害元素之一。铁含量超过0.1%时，合金中会形成熔点较高的初晶 FeSn_2 ，它不但降低液态合金的流动性，还会使合金变脆甚至产生裂纹，所以合金中的含铁量也应严格控制。镍能细化合金的组织，但过多的镍会降低合金的流动性，给铸造带来困难。少量砷能使合金变形抗力增加，提高其硬度。上述各种杂质大部分是由配制合金时所用的原料带入的，因此对原料的纯度应提出严格的要求。

三、常用锡基轴承合金的成分、性能和用途

我国常用锡基轴承合金的化学成分、主要性能和用途见表6-1。锡基轴承合金按成分可分为两类：一类是含锑量小于8%的合金，这类合金的代表是ZChSnSb4-4；另一类是含锑量大于8%的合金，其典型代表是ZChSnSb11-6。

ZChSnSb11-6合金由于组织中含有较多的 β' 相，故其硬度和强度都较高，但塑性和韧性均低于ZChSnSb4-4合金，疲劳强度也不够高，只能用于浇铸较厚的轴瓦，例如大功率汽轮机、透平压缩机和高速内燃机的轴瓦。

ZChSnSb4-4合金的塑性及韧性较高，但强度较低，为了提高其承载能力，一般都用作双金属或三金属轴承的内衬，通过钢背来提高其承载能力。可用于工作条件比较繁重的航空发动机及汽车发动机等轴承。

表 6-1 锡基轴承合金的牌号、成分、机械性能及应用

合金牌号	合金代号	化学成分(%)				机械性能(不小于)			应用举例
		Sb	Cu	Pb	Sn	σ_b (MPa)	δ (%)	HB	
12-4-10 锡锑轴承合金	ZChSnSb12-4-10	11~13	2.5~5.0	9.0~11.0	其余			29	一般机器的主轴轴承, 不适用于高温场合
11-6 锡锑轴承合金	ZChSnSb11-6	10~12	5.5~6.5	—	其余	90	8.0	27	汽轮机、电动离心泵、高速机床主轴等高速轴承
8-4 锡锑轴承合金	ZChSnSb8-4	7~8	3.0~4.0	—	其余	80	10.6	24	内燃机的高速轴承
4-4 锡锑轴承合金	ZChSnSb4-4	4~5	4.0~5.0	—	其余	80	7.0	20	内燃机、特别是航空和汽车发动机高速轴承

总之, 锡基轴承合金具有小的摩擦系数和线膨胀系数, 优良的抗咬合性、嵌藏性、顺应性和耐蚀性, 因此广泛应用于工作条件比较严酷的轴承上。这类合金的主要缺点是疲劳强度较低, 同时熔点也低, 最高工作温度不超过 $120\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。由于锡的用途较广, 且价格昂贵, 因而限制了锡基轴承合金的广泛应用。为了节约锡和降低成本, 在某些工作条件下可用铅基轴承合金代替。

各类轴承合金与轴的配合有一定的硬度要求, 见表 6-2, 如锡基轴承合金与非硬状态的轴配合使用才合理。

表 6-2 各种轴承合金与轴配合时硬度的要求

材 料	锡基轴承合金	铅基轴承合金	铝基轴承合金	铅青铜	黄 铜	锡青铜	磷青铜
配合硬度							
轴承合金的硬度(HR)	20~30	15~30	45~50	40~80	80~150	50~100	100~200
轴的最低硬度(HB)	150	150	300	300	200	200	300

第三节 铅基轴承合金

铅基轴承合金是以铅锑为基的合金。该合金的特点是成本低, 嵌藏性、顺应性和亲油性都比较好, 且有自润滑性, 适用于润滑条件较差的场合, 可作为锡基轴承合金的部分代用品。但是其强度、韧性、耐磨性和耐蚀性都不如锡基轴承合金, 摩擦系数也较大(0.007), 只适于低速、低负荷或静载中负荷轴承。

铅基轴承合金按成分可分为两类: 一类是成分比较简单的铅-锑-铜合金和铅-钙-钠合金; 另一类是成分比较复杂的在铅-锑-锡的基础上添加铜、镍、镉、砷等元素组成的合金。

一、铅基轴承合金的组织

由铅-锑二元相图(图 6-6)可知, 当含锑量大于 11.2% 时, 合金室温组织将由初生 β (以锑为基的固溶体) 和共晶体 ($\alpha + \beta$) 组成。 β 相的硬度约为 HB30, 可起硬质点的

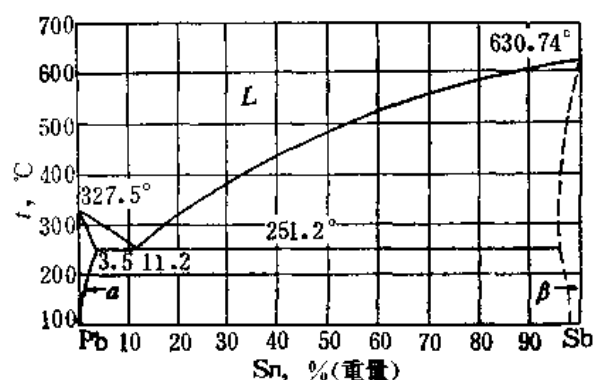


图 6-6 铅-锑相图

作用,而共晶体的硬度只有HB7~8,它可作为软基体。因铅的比重(11.34)比锡(6.68)大的多,故合金比重偏析比较严重。为此,加入1.5~2.0%Cu,可形成难熔的针状化合物 Cu_3Sb ,在浇注过程中首先结晶,起防止比重偏析的作用,同时 Cu_3Sb 亦起硬质点的作用。 ZChPbSb17-1 合金的组织由初生 $\beta + \text{Cu}_3\text{Sb} +$ 共晶体($\alpha + \beta$)组成。

在Pb-Sb-Sn系轴承合金中,由于合金成分变化较大,它们的组织特征也有很大的差别。当含锡量小于11%,含锡量小于6%,如 ZChPbSb10-5 合金,其成分相当于图6-7中的A点,合金凝固时首先发生 $L \rightleftharpoons \text{Pb} + L_1$ 反应,析出初生铅晶体,而后随温度降低进行 $L_1 \rightleftharpoons \text{Pb} + \beta'$ (SnSb)二相共晶反应(mE线),冷却到240°C发生 $L_1 \rightleftharpoons \text{Pb} + \beta' + \text{Sb}$ 三相共晶反应(E点),所以合金凝固后最后得到的组织为共晶体基体加树枝状铅晶体。

当含锡量增加到15~17%,含锡量为15~17%时,如 ZChPbSb16-16-2 合金,成分接近于图6-8中B点的位置,其结晶过程如下:首先发生 $L \rightleftharpoons L_1 + \beta'$ (SnSb)反应,从液体中析出初生SnSb晶体,而后随温度降低进行 $L_1 \rightleftharpoons \text{Pb} + \beta'$ (SnSb)二相共晶反应。

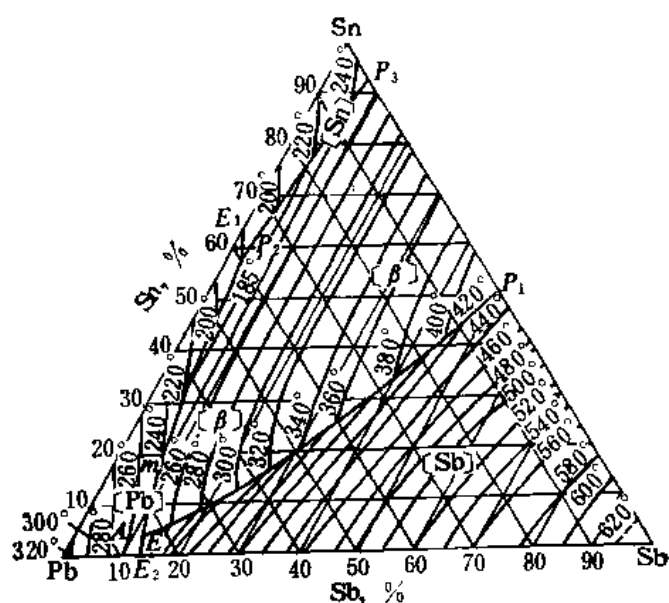


图 6-7 Pb-Sb-Sn三元相图的液相面投影图

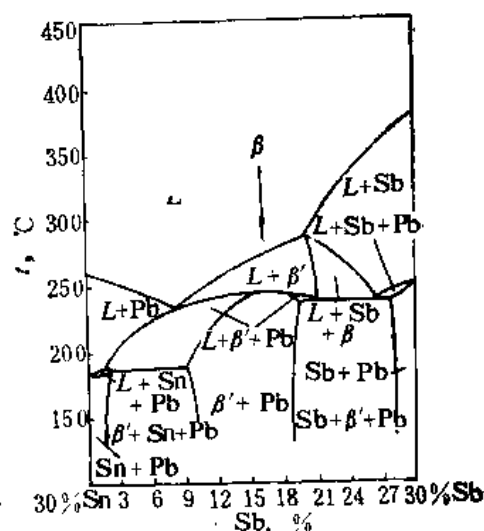


图 6-8 Pb-Sb-Sn三元相图的70%Pb的垂直截面

最后室温得到的组织为($\text{Pb} + \beta'$)共晶体基体,在上面分布着方形或三角形初生 β' 晶体,因合金中含有铜,所以组织中还有针状 Cu_3Sn 或 Cu_3Sb 存在,如图6-9所示。

二、合金元素的作用

简单的Pb-Sb轴承合金性能不太好,为了改善合金的性能,常添加Cu、Sn、Ni、Cd、As、Ca、Na等合金元素。

合金中添加5~7%Sn,可起固溶强化作用,又能形成化合物 SbSn ,作为硬质点,提高

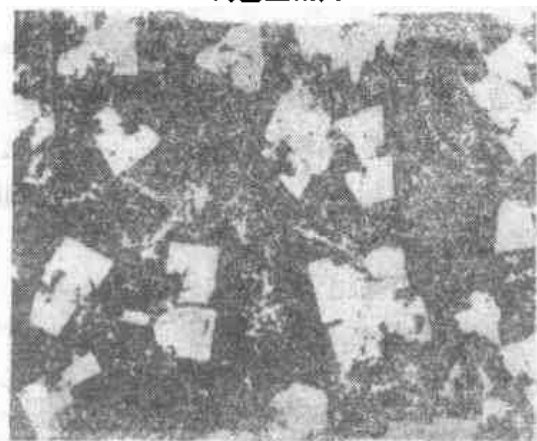


图 6-9 ZChPbSb16-16-2 铸造组织, $\times 100$

合金耐磨性。锡还能改善耐蚀性及与钢背的粘合力。有的合金中还加入Cd和As。加Cd的目的是提高合金的耐蚀性和强度,但使脆性增加,因此Cd的加入量应予控制。添加少量As能细化SnSb化合物,减少偏析,还能改善合金在100~150°C下的强度和硬度。但As对韧性及合金与钢背的粘合力不利,含As量大于1%会形成脆性化合物 As_2Sn_3 ,故加入量不宜过多。加Ni可提高合金的韧性和耐磨性。钙除少量溶入铅中外,主要形成化合物 Pb_5Ca 作硬质点。钠在铅中有较大的溶解度,起强化基体作用。由于钙和钠在铅中的溶解度随温度而变化,所以含钙和钠的铅基轴承合金具有沉淀硬化效应。加入0.1%以下镁,能减少钙和钠在熔炼时的烧损,提高合金抗大气腐蚀能力。

三、常用铅基轴承合金的成分、性能和用途

工业上常用的铅基轴承合金成分、性能和用途见表6-3。ZChPbSb16-16-2是最常用的铅基轴承合金,通常制成双层或三层金属结构,虽然其性能不如锡基轴承合金,但由于含锡量减少,成本较低,所以在内燃机、电动机、水泵及机床等方面应用较广。含钙和钠的铅基轴承合金,在低温或较高温度下均有足够的硬度,且有良好的减摩性能和抗冲击性能,广泛用于铁路车辆和拖拉机轴承中。

表 6-3 铅基轴承合金

牌 号	主 要 成 分 (%)							机 械 性 能			用 途 举 例
	Sn	Pb	Sb	u	As	Cd	Ca	σ_b (MPa)	δ (%)	HR	
ZChPbSb16-16-2	15 ~ 17	余 量	15 ~ 17	1.5 ~ 2				86	0.2	30	1200hp以内蒸汽透平, 250~750kW的机车, 500kW以内的内燃机, 500hp以内压缩机, 轧钢机用减速器轴承
ZChPbSb15-5-3	5 ~ 6	余 量	14 ~ 16	2.5 ~ 3	0.6 ~ 1.0	1.75 ~ 2.25		83	0.2	32	汽油发动机、压缩机的外伸 100~250kW的电动机, 球磨机 小型轧钢机齿轮箱轴承
ZChPb2-0.5-0.5	1.5 ~ 2.5	余 量			Mg 0.04 ~ 0.09	Na 0.25 ~ 0.50	0.35 ~ 0.55	93	8.1	19, 7	铁路车辆、拖拉机轴承
ZChPbCa1-0.7		余 量				Na 0.6 ~ 0.9	0.85 ~ 1.15	118	2.5	32	铁路车辆轴承

第四节 铜基轴承合金

许多铸造青铜和铸造黄铜均可用于制造轴承合金,它们适宜的工作条件及应用范围如表6-4所示。其中应用最多的为锡青铜和铅青铜。锡青铜等已在前面介绍,这里仅介绍铅青铜和铍青铜。

一、铅青铜

铅青铜是以铅为主添元素的铜合金。由于铅在固态不溶于铜中,而呈独立的铅颗粒均匀分布在铜基体上,在轴承工作时,这些软质点能很好地保持润滑油膜,降低摩擦系数,因此铅青铜具有优良的减摩性,同时具有高的疲劳强度,在冲击载荷下不易产生裂纹。该合金还有良好的导热性能,使用温度可达300°C。适用于高速、高负荷条件下工作的轴承,如航空发动机、柴油机、大马力汽轮机轴承。轴承用的铅青铜按成分可分为两类:一类是含铅25~45%的简单二元铅青铜;另一类是加镍、锡等的多元铅青铜。

表 6-4 铜基轴承合金的使用条件及应用范围

合金牌号	合金硬度 (HB)	使用条件			应用范围
		p (MPa)	v (m·s ⁻¹)	$p \cdot v$ (MPa·m·s ⁻¹)	
ZQSn5-5-5 ZQSn6-6-3	60~75 60~75	9 8	3 3	12 12	用于低速、中载条件下工作的轴承。如减速机、起重机、电动机、发电机、离心机、压缩机等
ZQSn10-1	80~120	15	10	15	用于高速、重载、高温及冲击载荷条件下工作的轴承，如汽轮机、电机、离心机、压缩机等
ZQPb30	25	25	12	30	用于高速、变动与冲击载荷的重载条件下工作的轴承，轴颈最好表面淬火
ZQA19-4	110~140	15	4	120	用于低速、重载及冲击条件下工作的轴承，使用温度可达300℃，轴颈需表面淬火
ZHSi80-3-3	90~100	12	2	10	适用于低速、平稳或冲击载荷条件下工作的轴承，如起重机、运输机、掘土机及破碎机中轴承
ZHA152-5-2-1	90~100	10	1	10	用途同上
ZHMn58-2-2 ZHMn58-2-2-2	90~100	10	1	10	用于低速、稳定载荷或冲击载荷的轴承，如起重机、机床、破碎机的轴承

根据铜-铅相图(图6-10)可知，铜与铅相互不能固溶，当铅超过36%时，由于比重差别其液体分为上下两层。我国常用Cu-Pb轴承合金ZQPb30的结晶过程如下：当温度降到1000℃以下，首先从液体中析出呈树枝状的铜初晶，再降到955℃时，剩余液相发生 $L_1(36\%Pb) \rightarrow Cu + L_2(87\%Pb)$ 偏晶反应，这时绝大部分铜将结晶完毕。随着温度的降低，继续不断从 L_2 中析出铜的初晶，直至326℃时，发生 $L_2(99.94\%Pb) \rightarrow Cu + Pb$ 二相共晶反应，合金凝固完毕。室温得到的组织为枝晶铜+共晶体(Pb+Cu)，由于共晶体中铜含量很少，亦可认为其组织是由枝晶铜+铅晶体所组成，见图6-11。

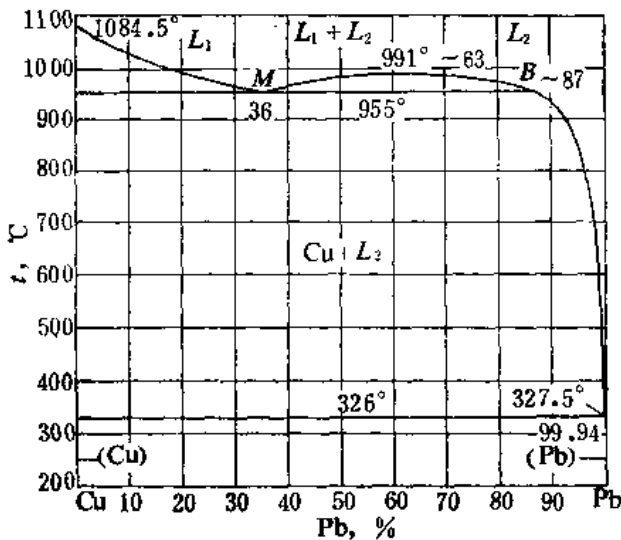


图 6-10 铜-铅相图



图 6-11 ZQPb30合金的铸造组织, ×100

简单铅青铜强度较低($\sigma_b \approx 60\text{MPa}$)，可将它浇注在铜管或薄铜板上制成双金属轴承使用。铅青铜和钢背结合很好，不易剥落和开裂。近年来还采用在铜-铅合金上再镀一层合金的方法构成钢背-铜铅-镀层三层结构。电镀软金属薄层能改善轴瓦的表面性能，减轻对轴的磨损。常用的镀层有Pb+10%Sn、Pb+10%Sn+7%Sb等，镀层厚度为0.02~

0.03mm。

铅青铜的缺点是容易产生偏析，因为铅和铜的熔点和比重都相差很大，先结晶的铜熔点高(1084.5°C)，比重小(8.93)易上浮，后结晶的铅熔点低(327.5°C)、比重大(11.34)易下沉，从而产生了比重偏析。为了防止比重偏析，浇注前应仔细搅拌，浇注后应进行快速冷却，此外亦可加入少量能阻止偏析的第三种元素Sn、Ni、S、Ag、Sb等，以提高铅在液态铜中的溶解度。加入的第三元素后在高温时形成一种稳定的化合物，在合金凝固过程中，这种化合物成为结晶中心，阻止铅的集聚，有利于得到均匀的组织。

铅青铜另一缺点是抗蚀性、顺应性和嵌藏性都比较差，对轴颈磨损亦较大，与其配合的轴颈硬度要求比较高。

铅青铜加入锡(<6.5%)能提高合金的机械强度，特别是疲劳强度。在含25%Pb的铜铅合金中加入1%的锡，疲劳强度提高1.5~2倍。但锡有使铅凝聚的作用，所以在加0.5~1%Sn的同时，还应加入0.1%左右的S(或Ni、Ag)，这样铅便以均匀的点块状分布在铜的基体上。含1%Sn和0.1%S的铜铅合金轴承应用于重负荷拖拉机上收到了良好的效果。镍与铜能形成连续固溶体，合金中加入1%以下的镍能减少偏析。当镍超过1%时，将明显降低合金的冲击韧性和耐磨性。硫能最大限度地提高铅在铜中的溶解度，因而能最有效地阻止偏析。硫与铜能形成硫化亚铜化合物，在快速冷却时，其化合物质点在合金凝固时成为若干结晶核心，且分布均匀。如冷却很慢时，Cu₂S就会沿晶界凝聚成块状，降低合金的韧性和强度。故硫的加入量在0.2~0.25%范围时防止偏析有良好的作用，超过0.3%时则机械性能显著降低。银的加入量在0.5~1%时，能细化晶粒，减少铅的偏析，含锡、镍等多元铅青铜由于强度比较高，制作轴瓦时可不用钢背支撑。常用铅青铜的牌号、成分及性能见表6-5。

表6-5 常用铅青铜和锡青铜的成分及性能

合金牌号	化 学 成 分 (%)						机 械 性 能		
	Pb	Sb	Sn	P	Cu	其 它	σ_b MPa	δ (%)	HB
ZQPb30	27~33	—	—	—	余量	Ni 2.25~2.75	60	4	20
ZQPb60-2.5	57~63	—	—	—	余量		30	5	14
ZQPb25-5	23~27	—	4~6	—	余量		140~160	6~8	55~65
ZQPb12-8	11~13	—	7~9	—	余量		150~200	3~8	80~120
ZQSb5	—	4.7~6.2	—	0.4~0.9	余量	Ni2~3 Zn0.4~1.0	220	5	40
ZQSb5-12	10~14	4.5~6.0	—	0.1~0.3	余量		150	5	60
ZQSb5.5-2.5	—	5.2~6.3	—	0.2	余量		260	5	82

二、锡青铜

锡青铜是以锡为主添元素的铜合金。从铜-锡相图(图6-12)可知，含锡量在6%左右时，其组织由铜基固溶体和铜锡化合物(Cu₄.5Sb)所组成。若为了提高耐磨性而加铅时，组织中还有铅的晶粒。这类合金具有高的减磨性、良好的切削加工性和铸造性能，对大气及各种燃油具有很好的抗蚀性。加入镍、锌、磷等均可进一步提高其耐蚀性。因此，在航空工业上常用锡青铜作发动机附件中要求抗燃油腐蚀，并在高速滑动下工作的各种摩

擦零件，如轴承、轴垫、燃油装置附件的转子和分油盘等。常用锡青铜化学成分，性能见表6-5。

第五节 铝基轴承合金

铝基轴承合金是为了适应近代汽车、拖拉机、船舶、航空发动机向高速、高压、重载方向发展而出现的一种新型减磨材料。这类轴承合金的比重小，导热性好，疲劳强度高，并具有高的高温硬度，优良的减磨性和耐蚀性，其耐磨性不亚于锡基轴承合金，适用于在高速高负荷条件下工作的轴承。几种轴承材料的基本性能比较如表6-6所示。铝基轴承合金主要缺点是线膨胀系数大，运转过程中易与轴咬死，尤其是在启动时咬死的危险性更大。可采取增大轴承间隙、提高表面光洁度，表面镀锡等措施防止咬合。又因合金硬度较高，容易擦伤轴颈，要求适当提高轴颈硬度，一般应不低于HB230。

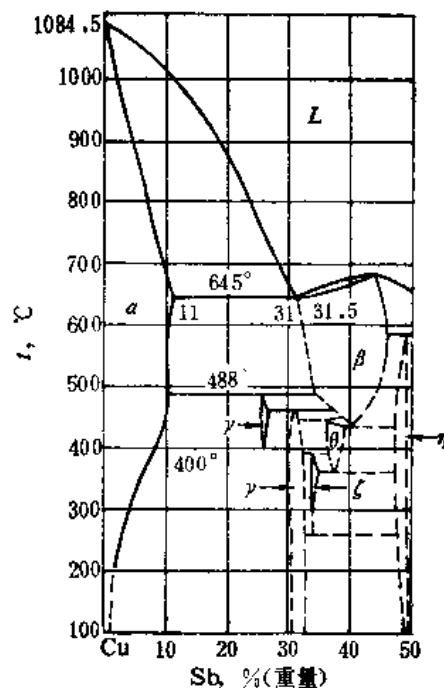


图 6-12 铜-锡相图

表 6-6 几种轴承材料的基本性能比较

轴 承 材 料	σ_b (MPa)	σ_{-1} (MPa)	a_K (J/cm ²)	δ (%)	H3	
					20 °C	150 °C
锡基合金 ChSnSb9-1	90	30	10	8	20	8
铜基合金 ZQPb30	65	45	5	6	31	21
铝基合金 90%Al, 7.5%Sn, 2.5%Cu	180	80	40	10	45	40

铝基轴承合金有铝锡、铝锡镁、铝石墨、铝铅、铝硅铜系等。这里仅介绍三种常用的铝基轴承合金。

一、铝锡镁轴承合金

这是我国早期研制的一种铝基轴承合金，其化学成分为：3.5~5.5% Sb、0.3~0.7% Mg、余为Al。图6-13为铝锡相图，铝和锡在固态互不固溶，含锡4%的Al-Sb合金室温组织是以 $(\alpha(\text{Al}) + \beta(\text{AlSb}))$ 共晶体为基体，上面分布着针状初生 β 晶体。由于共晶中几乎全是 α 相，故合金组织实际上是在软的基体 α 上分布着硬的质点 β 。添加少量镁能提高合金的屈服强度和冲击韧性，并能使针状AlSb变为片状，从而改善合金的性能。由于 β 相比重(4.2)和基体 α 比重(2.7)差别大，合金在凝固时容易产生比重偏析，所以浇注前应搅拌均匀，浇注后快速冷却以减少偏析。

铝-锡-镁轴承合金也可制成双金属轴瓦使用，其主要性能指标为抗拉强度74MPa，承载压强22MPa，硬度HB20~28，冲击值 a_K 为8J/cm²。它与锡基轴承合金相比较，具有较高的机械强度和耐磨性，但适应性和抗咬合性能不如锡基轴承合金。主要缺点是承载能力

不够大，允许滑动线速度还不够高($<10\text{m/s}$)，冷启动性能等都不如高锡铝基轴承合金。故只适用于轻负荷的柴油机轴承。

二、高锡铝基轴承合金

这是近期发展起来的一种性能优良的轴承合金，其化学成分为 $17.5\sim 22.5\%\text{Sn}$ ， $0.75\sim 1.25\%\text{Cu}$ ，余为Al。加锡可改善抗咬合性、嵌藏性和顺应性等，以减少轴瓦与轴颈的磨损。但随锡含量的增加，合金的机械性能降低，故常与钢复合制成双金属结构。合金中加入少量铜或镍，可固溶于铝中，起固溶强化基体作用。但随铜含量的增加，合金强度、硬度提高，而塑性降低。故加入铜含量以合金中不析出 CuAl_2 相为宜。

从Al-Sn二元相图(图6-14)可看出，由于锡不溶于铝中，因此即使加到铝中的锡量很少，也能形成熔点为 228.3°C 、含有 $99.5\%\text{Sn}$ 的Al-Sn共晶体。含锡20%的铝-锡合金为亚共晶合金，室温组织为初晶的 α (近纯Al)和 $(\alpha+\text{Sn})$ 共晶体。但铸造的结果 $(\alpha+\text{Sn})$ 以离异共晶的形式出现，锡以网状分布于 α 固溶体的晶界上。呈网状分布的低熔点

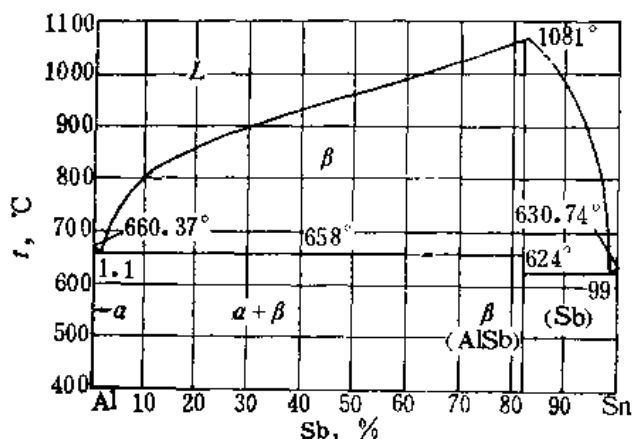


图 6-13 铝-锑二元相图

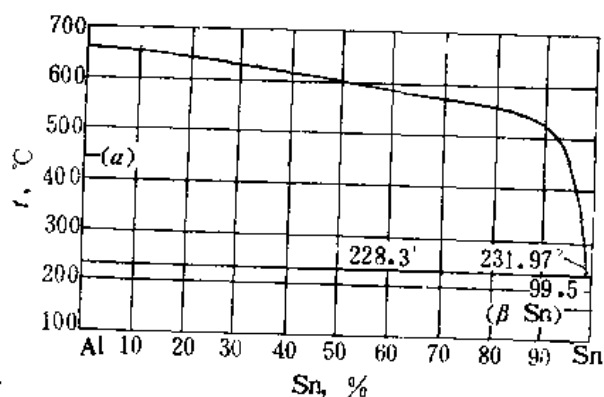


图 6-14 铝-锡二元相图

锡，使合金塑性降低，不利于压力加工。为了改善高锡铝合金组织，提高其机械性能，可采取下列措施：①铸造时增加冷却速度；②用压力加工方法，经过轧制破坏合金中呈连续网状的锡组织，再经退火使锡球化；③在Al-Sn合金中加入Cu、Ni、RE等，Cu不但能提高耐磨性和抗擦伤能力，而且还能改善其显微组织；加稀土对改善合金组织亦有很大效果。图6-15是20高锡铝基轴承合金经轧制和退火后的组织。它是典型的硬质基体加软质点组成的轴承合金。

20高锡铝基轴承合金的主要特点是具有高的疲劳强度和承载压强，良好的耐热、耐磨和抗蚀性，可以作压强为 28MPa ，滑动线速度为 13m/s 条件下工作的轴承。尤其在动力机械上，由于轴瓦承受的负荷变动大，脉冲频繁，在发动机爆发冲击负荷作用下，润滑条件容易受到破坏，以致轴承和轴颈间可能出现干摩擦。在这样的条件下工作时，高

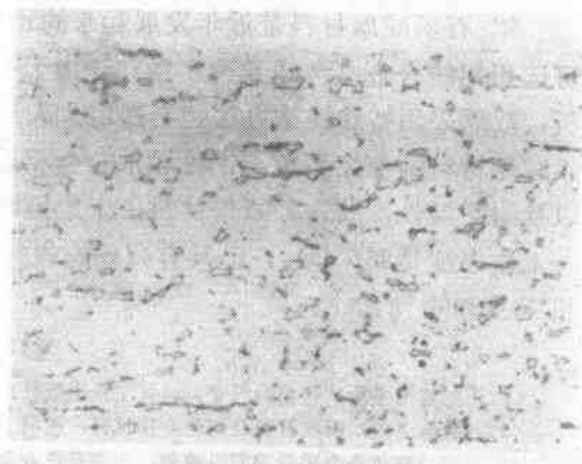


图6-15 20高锡铝基轴承合金显微组织， $\times 500$

锡铝基轴承合金中低熔点共晶体的软质点可起到一定的润滑作用。所以高锡铝基轴承合金被广泛应用于高速和大马力的内燃机车, 重型汽车和拖拉机上。20高锡铝基轴承合金与其它轴承合金的承载压强对比见表6-7。为了进一步改善含锡铝基轴承合金的顺应性和嵌藏性, 将锡含量提高到30~40%。如含锡30%的铝基轴承合金, 其减磨性和抗咬合性能都很好, 只是疲劳强度略低, 适用于在复杂恶劣条件下工作的轴承。

表6-7 20高锡铝基轴承合金与其它轴承合金的承载压强比较

合金名称	轴瓦结构	合金层厚度(mm)	承载压强(MN/m ²)
锡基巴氏合金	双金属钢衬背	0.40	11.3
锡基巴氏合金	双金属钢衬背	0.10	11.5
铅青铜	三层金属钢衬背	0.40	20.0
铅青铜ZQPb30	三层金属		24.2
20高锡铝基合金	三层金属	0.40	28.2

高锡铝基轴承合金若用铸造方法制成单金属轴瓦, 则由于强度不够, 在重载荷下易发生变形, 使油层间隙减小, 油膜中断以至发生与轴咬死现象。所以, 目前采用轧制方法

把铝-锡合金轧覆在钢质底板上, 形成双金属复合板。为了提高铝基合金与钢背的结合力, 在其间加一层纯铝作为中间层。高锡铝基合金双金属板生产的主要工艺如下:

(1) 铸造: 高锡铝基合金铸造后, 容易产生网状组织, 导致开坯轧制时塑性不足而沿晶界开裂。为了改善铸态组织, 提高合金塑性, 要求铸造时有较大的冷速。采用较小的铸锭和用金属模铸造可以获得满意的效果。

(2) 开坯轧制: 轧制可在室温下亦可在稍高温下进行。其压下量由小逐渐增大, 以防止开裂。轧制变形量愈大, 软质的锡共晶体分散程度愈大, 合金性能愈好。

(3) 退火: 轧制后的合金经350℃退火3h, 可使共晶体中的锡球化, 同时 α 相发生再结晶。

(4) 铝-铝锡合金轧制预覆: 采用纯铝作为高锡铝基轴承合金与钢背之间的中间层, 使铝基合金与钢背牢固结合。

(5) 钢-纯铝-铝基合金轧制复合: 采用冷态轧制复合。为了提高复合板的结合强度, 必须使各层金属板之间相对变形量尽可能小。由于各层金属材料塑性不同, 因此须正确控制各层板的厚度, 以保证各层金属板具有同等变形量, 避免相对滑动造成废品。

(6) 机械加工: 包括带坯落料、冲弯整形、拉削、开槽、精镗内孔、粗刮、精刮等工序。

三、铝-石墨系轴承合金

铝-石墨减摩材料是近年发展起来的一种新型材料。为了提高基体的机械性能, 基体可选用铝硅合金(含硅6~8%)。由于石墨在铝中的溶解度很小, 且在铸造时易产生偏析, 故需采用特殊铸造办法把石墨粉加入到合金中去, 适宜的石墨含量为3~6%。铝石墨减摩材料的摩擦系数与铝锡轴承合金相近, 由于石墨具有优良的自润滑作用和减震作用以及耐高温性, 故这种减摩材料在干摩擦时, 具有自润滑性能, 特别是在高温恶劣条件下(工作温度达250℃), 仍具有良好的性能。因此, 铝石墨系减摩材料可用来制造活塞和机床主轴的轴瓦。

参考文献

- (1) 王笑天主编, 金属材料学, 机械工业出版社, 1987。
- (2) 崔昆主编, 钢铁材料及有色金属材料, 机械工业出版社, 1980。
- (3) 铸造有色合金手册编写组编著, 铸造有色合金手册, 机械工业出版社, 1978。
- (4) 戴积荣主编, 铸造合金金相图谱, 机械工业出版社, 1980。

第七章 功能材料

金属材料从用途上大体可分为两种类型，那就是结构材料与功能材料。结构材料以利用其力学性质为主，如强度、刚度、塑性与韧性等；功能材料则利用物质的电、光、热、声、磁等物理性质（也包括力学性质）。功能材料品种多、批量小、要求高，是一类知识密集，技术密集的材料。今后开发新技术将主要依靠具有特殊性能的材料，利用这些特殊性能来制造出新设备，为开发新技术创造条件。随着科学技术的发展，这类材料将日益重要。

功能材料的种类很多，它涉及到磁性材料、半导体材料，电子射线材料，超导材料，超声波振子材料等。由于篇幅所限，这里只介绍形状记忆合金、储氢合金和减震合金。

第一节 形状记忆合金

当一颗同步通讯卫星进入预定轨道，卫星上的一团天线在阳光加热下迅速张开，恢复它原来半球面的形状，如同一把倒开的伞，指向太空，开始了自己的通讯工作。是什么力量使这团天线张开的呢？是遥控？是自动化器械？都不是，而是一种新型的功能材料——形状记忆合金。

形状记忆合金是近年发展起来的一种新型功能材料，由于它具有非常特异的性能，科学家已将它应用到航天、自动控制、医疗、能源变换等领域，目前还在进一步扩大它的应用范围。可以预言，形状记忆合金在新的技术革命中，将发挥重要作用。那么，什么是形状记忆合金呢？它又有哪些功能呢？为了便于认识，我们用普通金属棒与形状记忆合金棒进行性能对比。

从图7-1可见，形状记忆合金在奥氏体状态下进行变形，变形之后去除外力，当把它加热时，它会自动回复原始形状。也就是说，它记得自己原来的形状。而普通金属材料没有这个特性。这种能记住原来形状的记忆合金，称为单向形状记忆合金。此外，还有双向形状记忆合金（或称可逆形状记忆合金），全方位形状记忆合金。


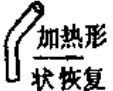




材料种类	原始形状	在室温(M_f 以下)变形	加热到奥氏体温度($>A_f$)
形状记忆合金棒			
普通金属棒			

图7-1 形状记忆合金棒与普通金属棒弯曲比较

为什么形状记忆合金具有这些功能呢？原来在某些合金材料中，会出现一种叫做热弹性马氏体的金相组织。按马氏体形成方式的不同，可将马氏体相变分为：（1）变温（非等温）形成的马氏体；（2）等温形成的马氏体；（3）爆发式形成的马氏体；（4）弹性马氏体，即马氏体的形成随温度或应力而弹性的变化。目前趋向将马氏体相变分成热弹性（thermoelastic）马氏体相变与非热弹性（nonthermoelastic）马氏体相变。具有形状记忆效应的

是热弹性马氏体。因此，要认识产生形状记忆的机制，单向形状记忆，双向形状记忆，超弹性等性能之间的相互关系，首先要认识热弹性马氏体。

一、热弹性马氏体相变

1. 热弹性马氏体相变的特点之一是它相变所需的驱动力很小，很容易发生相变，它能随温度的升降而弹性地缩小或长大，所以，我们称它为热弹性马氏体。

图7-2是Fe-30 (at) %Ni合金及Au-47.5(at) %Cd合金马氏体相变与逆相变的电阻变化，Fe-Ni合金的相变温度滞后($A_s - M_s$)约400°C，而Au-Cd合金只有15°C，这表示Fe-Ni合金马氏体相变所需的驱动力很大，而Au-Cd合金很小。图7-4是一组热弹性马氏体跟随温度的升降而长大和缩小的照片。

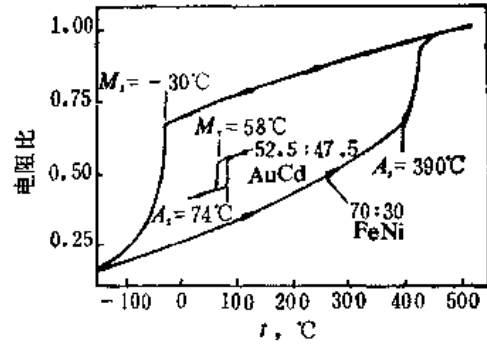


图7-2 非热弹性(Fe-Ni)与热弹性(Au-Cd)马氏体相变温度滞后的比较

2. 热弹性马氏体相变与非热弹性马氏体相变不同。在非热弹性马氏体相变过程，马氏体的成核和长大是通过位错的增殖和滑移来进行的，位错的滑移过程是要消耗能量的，所以，非热弹性马氏体相变过程是个耗能过程；此外，位错干扰了母相与马氏体之间界面结构的完整性，破坏了界面原子的共格关系。所以，非热弹性马氏体相变的热滞后面积比热弹性马氏体大得多。相变热滞面积的大小，表示相变过程耗能的多少。相变热滞面积越大，耗能越多，相变越不容易进行。反之，相变则容易进行。

在热弹性马氏体的相变过程中，马氏体的成核和长大主要靠孪生（孪晶）来进行，而孪生过程是弹性应变过程，所以，热弹性马氏体相变过程，相变驱动力 ΔG 转变成弹性应变能，被储存在热弹性马氏体内，所以，热弹性马氏体形成过程是个储能过程。此外，孪生形成过程没有破坏母相与热弹性马氏体之间界面结构的完整性，马氏体与母相界面的原子仍保持共格关系。所以，热弹性马氏体的相变热滞面积很小，很容易发生相变。

3. 热弹性马氏体相变与温度有关。使马氏体产生相变的驱动力是通过温度变化，使母相与马氏体之间出现化学自由能差 (ΔG) 来获得（见图7-3）。温度比 M_s 更低时， ΔG 增大，则相变驱动力 ΔG 驱使马氏体界面向母相区推进，马氏体长大，直到马氏体内的弹性应变能等于该温度下的 ΔG 为止。温度进一步下降， ΔG 进一步增大，又驱使马氏体界面向母相区推进，马氏体进一步长大，直到 ΔG 与马氏体内的弹性应变能达到新的平衡为止。

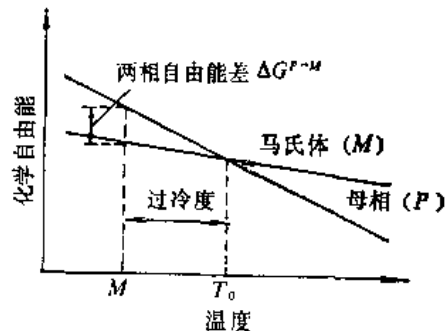


图7-3 母相和马氏体的自由能与温度的关系示意图

温度升高时， ΔG 变小，这时热弹性马氏体内的弹性应变能 $> \Delta G$ ，弹性应变能更驱使界面往相反的方向移动，马氏体缩小，直到热弹性马氏体的弹性应变能等于该温度下的 ΔG 为止。

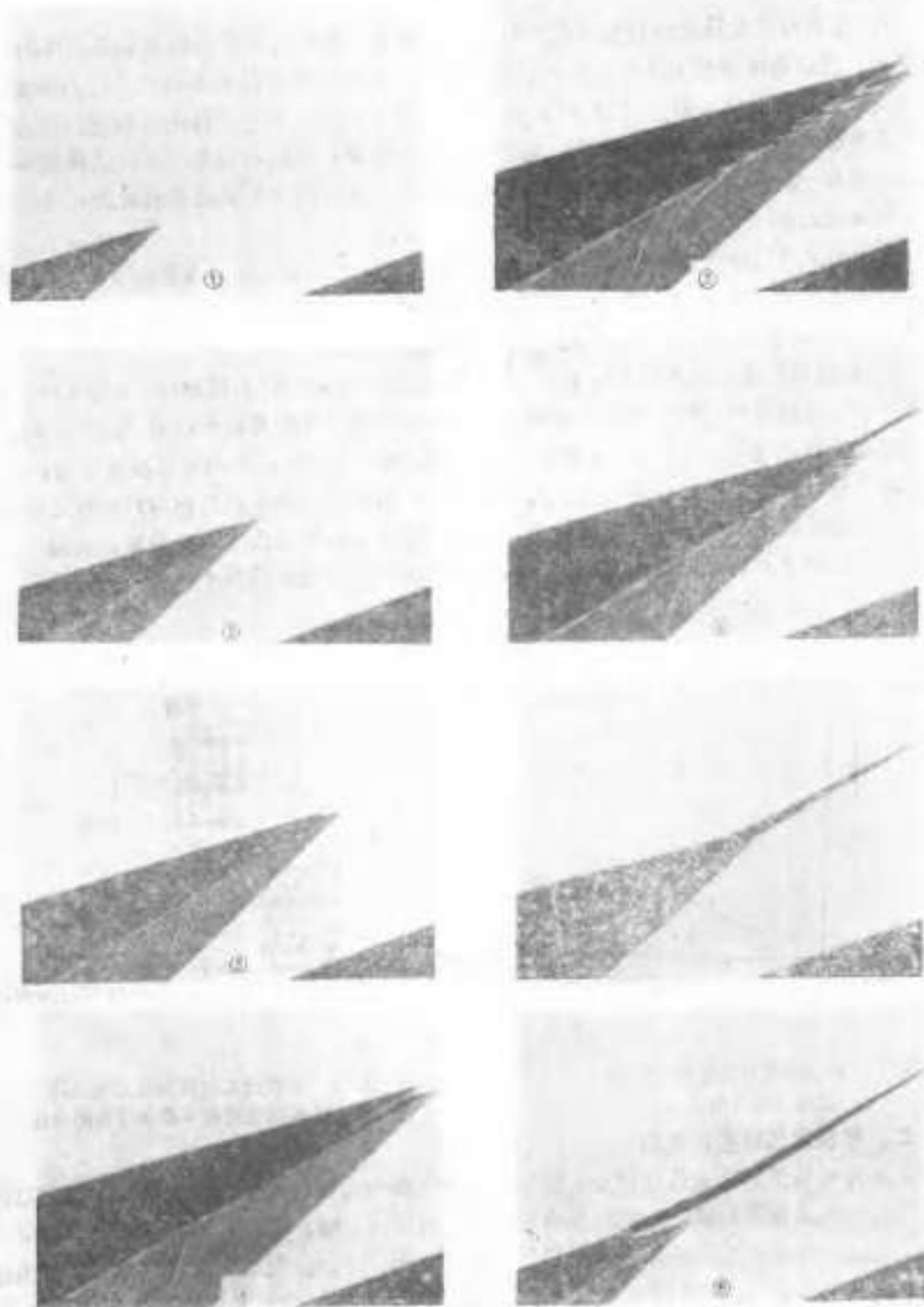


图7-4 Cu-Al-Ni单晶中热弹性马氏体随温度的变化
①→②→③→④冷却过程；⑤→⑥→⑦→⑧加热过程

温度不变时, ΔG 一定, ΔG 与马氏体内的弹性应变能维持平衡, 热弹性马氏体既不长大也不缩小。所以, 热弹性马氏体的长大或缩小, 依赖于温度 (实质依赖于 ΔG 的变化), 与时间无关。

4. 应力可诱发马氏体相变 ($T > A_1$ 时)。如上所述, 促使母相转变成马氏体的相变驱动力, 可以通过淬火来获得, 此外, 也可以通过外力来诱发马氏体相变。应力诱发马氏体相变, 是指样品处于母相状态 ($T > A_1$ 时), 通过外力来产生的马氏体相变。应力诱发的马氏体形貌与淬火形成的马氏体 (也称热诱发马氏体) 不同, 应力诱发马氏体呈平行的针状, 在同一晶粒内生长取向是一致的; 而热诱发马氏体的生长取向是混乱的, 马氏体呈矛头状或板条状。

应力诱发马氏体所需应力大小与温度有关, 如图7-5所示, 应力诱发相变所处的温度越高, 即距 A_1 点越远, 所需的外力也越大。能够产生应力诱发马氏体相变的最高温度称为“ M_s ”, 温度高于 M_s , 便得不到应力诱发马氏体了。

5. 热弹性马氏体的界面是可动的。由于热弹性马氏体相变 (由母相 (P) \rightarrow 马氏体 (M)) 是通过孪生机制来进行的, 所以, 母相与马氏体界面间原子的共格性没有受到破坏。随着马氏体弹性应变能与 ΔG 之间的变化 (即随着温度的变化), 界面可作往返运动, 其界面也可以随外力的变化作往返运动。热弹性马氏体的界面, 既包括母相与马氏体之间的界面, 也包括马氏体不同变体之间的界面, 总而言之, 热弹性马氏体所有界面, 在温度或外力变化的情况下, 均是可动的。所以, 热弹性马氏体的相变滞后很小。

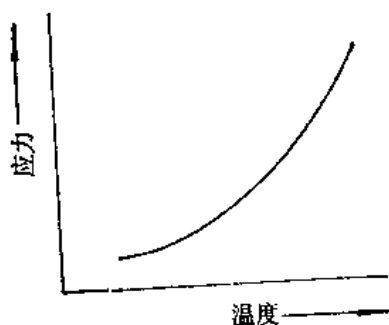


图7-5 应力诱发马氏体相变所需
应力与温度的关系

二、形状记忆效应的机制

由热弹性马氏体构成的试样发生变形时, 这个变形是通过改变马氏体的原子排列取向来实现的。从晶体结构看, 记忆合金的变形与恢复过程如图7-6所示, 试样从母相 (高温) 淬火至低温而获得孪生马氏体, 孪生马氏体受外力作用时, 便发生变形, 这个变形是通过有利取向的变体长大, 不利取向的变体缩小来实现的。变了形的马氏体当加热到高于 A_1 温度时, 转变回母相, 恢复母相状态的形状。图中的虚线表示: 母相在外力作用下, 也可以转变成马氏体, 这个过程称为“应力诱发马氏体相变”; 去掉应力, 应力诱发马氏体又逆

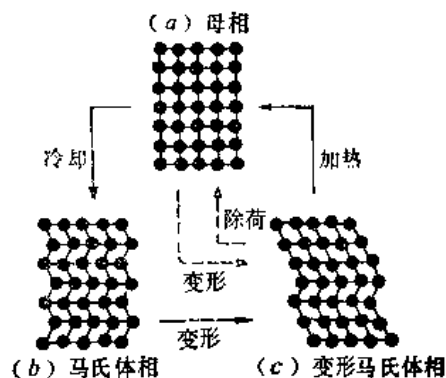


图7-6 形状记忆效应和应力诱发马
氏体相变过程中晶体结构的变化

转变成母相。从图可以形象的看到形状记忆和应力诱发马氏体相变过程。

三、单向形状记忆效应

马氏体片的取向是各种各样的，一般说来，马氏体有24个晶体学变体，即所有的马氏体片，所有的孪晶都属于这24种变体，它们在晶体学上都直接与母相相联系。图7-7便是由A、B、C、D四个变体在一起，构成一片钻石状马氏体的例子。这些变体之间的界面是很容易动的，在外力作用下，通过变体间界面的移动，有利取向的变体长大，不利取向的变体收缩，这样来实现马氏体的变形，图7-8具体说明形状记忆合金试样在拉伸、压缩和弯曲过程中马氏体变体的变化情况。变形前，变体1变体2大小是一样的，拉伸时变体1长大而变体2收缩；压缩时，变体2长大而变体1缩小。弯曲时，变体1受拉力部分长大，受压力部分缩小；而变体2正好相反，受压力部分长大，受拉力部分缩小。通过变体1变体2的相互协调来实现弯曲变形；加热时，发生 $M \rightarrow P$ 转变，这些变体的界面便沿着与变形时相反的方向退回去，当 $M \rightarrow P$ 转变完成时，试样便恢复变形前的形状了。

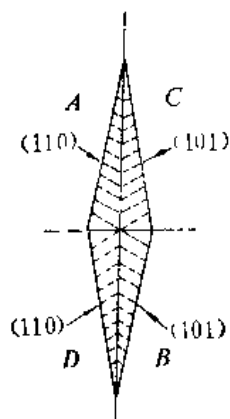


图7-7 钻石状马氏体

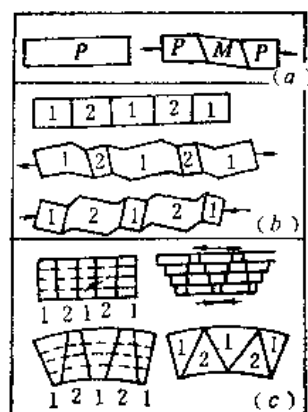


图7-8 不同外力作用下形状记忆合金形状改变的情况

归纳起来可以看到，形状记忆合金只能在马氏体状态变形，变形是通过有利取向变体的长大，不利取向变体的缩小来实现的，也就是说，是通过24种不同取向的马氏体变体相互协调来实现变形的。去掉外力，变形了的马氏体试样保持变形状态，一旦将变形了的试样加热，变体之间的界面便沿与变形时相反的方向返回，随着马氏体向母相转变，试样外形逐渐恢复，马氏体完全转变成母相时，试样的形状便全部恢复了，这就是单向形状记忆效应。

四、超弹性（伪弹性）

如前所述，形状记忆合金是在马氏体状态下变形，之后将它加热到母相状态，形状便恢复，从而实现形状记忆；而超弹性是形状记忆合金的另一特性，不过，超弹性行为出现在母相状态，而不是在马氏体状态。为了便于理解，先回忆一般金属材料的应力-应变曲线，它的形状如图7-9所示。线段AB表示材料的弹性变形，它遵循虎克定律，应力增加，弹性变形量增加，去掉应力，材料

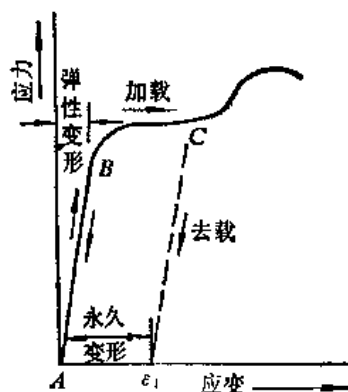


图7-9 金属的应力-应变曲线

恢复原形。线段BC表示材料由于范性屈服产生塑性变形，在C点去除外力，材料的外形不能恢复，产生 ϵ_1 大小的塑性变形。

母相状态形状记忆合金的应力-应变曲线则如图7-10所示：AB线段表示母相的纯弹性变形，与一般金属材料一样，也遵守虎克定律。BC线段表示随着应力增加，材料产生变形，但是与一般金属材料不同，它不是由范性屈服造成的，而是由应力诱发马氏体造成（马氏体相变可以通过从高温淬火到低温而产生，另外也可以通过外加应力来促使母相转变成马氏体，后者称为“应力诱发马氏体”相变）。马氏体相变过程原子面间的切

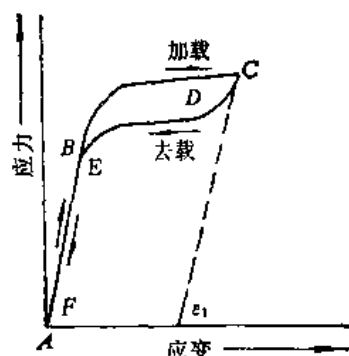


图7-10 超弹性材料的应力-应变曲线

变，实质上就是一个形变过程，并使应变随着马氏体量的增多而增大。在BC段，随着应力增加，应力诱发马氏体量增加，因而应变量增加。若在C点开始卸载，则应变分几个阶段进行回复。CD线段相当于马氏体的弹性回复，当应力降到D点时，马氏体就开始逆转变，即应力诱发马氏体开始转变为母相。DE线段表示随着应力的下降，应力诱发马氏体不断逆转变为母相，试样的应变也随之消失。到达E点时，马氏体完全回复为母相，由应力诱发马氏体相变所产生的弹性变形也完全消失。如果应变是由范性屈服产生的，在去掉应力时则应变曲线沿虚线下降至 ϵ_1 而不可能弹性恢复回去。EF线段表示母相的弹性恢复。FA是试样在产生超弹性行为后留下的极少量的残余形变量，这个量很少，不易觉察，不影响试样作为弹性元件使用。所以，超弹性是形状记忆合金在母相状态下的一种特异性能。

铜基形状记忆合金在母相状态下是很好的弹性材料，有着广泛的用途。

由此可见，记忆合金在马氏体状态下可作为记忆元件使用，在母相状态下可作为弹性元件使用。

在室温既可以获得马氏体状态的记忆合金，也可以获得母相状态的记忆合金。这主要是通过调整合金成分，改变其相变点来获得。

五、双向形状记忆效应

所谓双向形状记忆合金，就是合金试样不但记得母相状态的形状，而且还记得马氏体状态的形状，图7-11表示双向记忆合金随着温度一冷一热的变化，它的形状便反复变化的情况。人们利用它的特点制造了温室门窗自动开关、淋浴自动控温阀等。双向记忆合金形状反复变化的寿命，可高达 10^6 次，所以它的工作性能是可靠的。

双向记忆合金是在单向记忆合金的基础上，通过“训练”而获得的。那么，双向形状记忆合金是如何通过“训练”使它既能记住高温（母相状态）相的形状，又能记住低温（马氏体状态）相的形状呢？原来热诱发形成的马氏体（通过淬火形成的马氏体）取向是混乱的，马氏体片毫无规律的往各个方向生长，因而马氏体相变所引起的体积变化没有方向性；而通过应力诱发形成的马氏体便不一样了，应力诱发马氏体是定向生长的，马氏体片之间呈平行排列，由于马氏体定向生长，结果便影响试样外形的变化。所谓“训练”，其目的是使马氏体按照我们的要求定向生长，从而获得我们所要的形状变化。现举例说明如下：我们训练一片记忆合金单晶样品，使其具有冷弯热直的双向记忆效应，其步骤是：

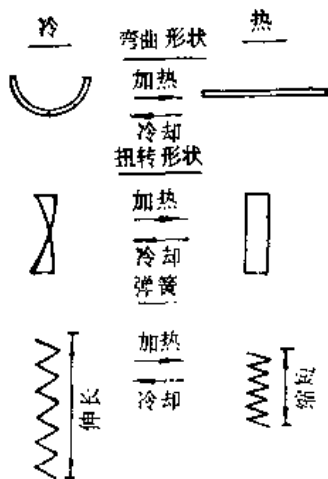


图7-11 双向形状记忆合金在加热和冷却过程形状的变化

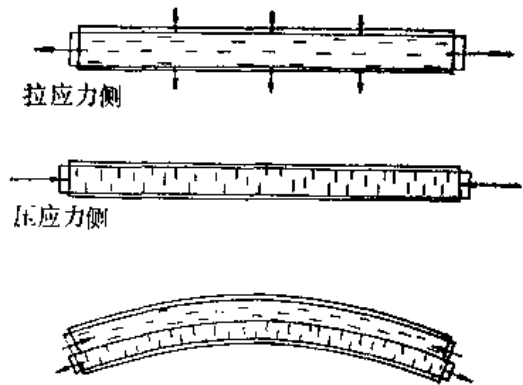


图7-12 拉应力诱发的马氏体与中心线平行，压应力诱发的马氏体与中心线垂直

- (1) 通过淬火使试样获得热弹性马氏体，这些马氏体的生长取向是混乱的。
- (2) 将具有热弹性马氏体的试样加热母相状态 ($T > A_1$)。
- (3) 在母相状态将试样弯曲。此时，试样中心线以上受拉力，中心线以下受压应力，如图7-12所示。拉应力诱发出来的马氏体与中心线平行，而压应力诱发出来的马氏体垂直于中心线。

- (4) 将在母相状态弯曲的试样保持弯曲淬入低于 M_s 温度的溶液中。

试样重复(1) → (4) 过程 6 ~ 10次之后，试样便具有双向记忆效应了。当将试样放到 $T > A_1$ 的热水中时，它自动变直；而当将试样放到 $T < M_s$ 的冷水中时，它又自动弯曲。也就是说：加热时，它记忆母相状态的形状；冷却时，它记忆马氏体状态的形状。试样产生双向记忆的原因，是通过上述训练在试样内引进晶体缺陷（如位错、层错等），这些缺陷促使马氏体定向生长，使试样上层所形成的马氏体平行中心线，而中线下层形成的马氏体垂直于中心线。所以，双向（可逆）记忆效应是热弹性马氏体定向生长的结果。

六、全方位（360度）记忆效应

全方位形状记忆效应是指弯曲试样在 100°C ($> A_1$) 与 -196°C ($< M_s$) 的冷热循环过程中，其外形自发的作360度可逆弯曲倒转，目前，全方位形状记忆效应只在Ti-51(at)% Ni记忆合金中出现。将Ti-51(at)% Ni坯锭在 850°C 热轧至0.4~0.5mm厚，然后在 800°C 均匀化2h，淬入冰水溶液中，然后减薄至0.2~0.3mm，切成 $0.25 \times 4 \times 90\text{mm}^3$ 的小条，弯曲放进内径为 $\phi 20\text{mm}$ 的钢管内，于 500°C 时效1h，水淬，便获得全方位记忆效应试样。其形状随温度升降而产生的变化如图7-13所示。有关Ti-51(at)% Ni合金在约束时效后产生这一效应的机制，目前还在探讨。

七、形状记忆合金的种类和性能

目前研究得最多，性能最好，具有应用价值的形状记忆合金，主要有Ti-Ni基形状记忆合金、铜基形状记忆合金和铁基形状记忆合金三大类。

Ti-Ni基合金是目前所有记忆合金中，记忆性能最好、最稳定、发现最早、研究得最全面的记忆合金。它耐蚀性好，由于Ti-Ni与人体生物相容性好，不会引起过敏反应或中毒现象，是目前唯一能植入人体，在医学上获得广泛应用的记忆合金。其缺点是价格太贵，熔炼和加工比较困难。工业上应用的Ti-Ni合金主要是Ti-50(at)% Ni和Ti-51(at)% Ni二

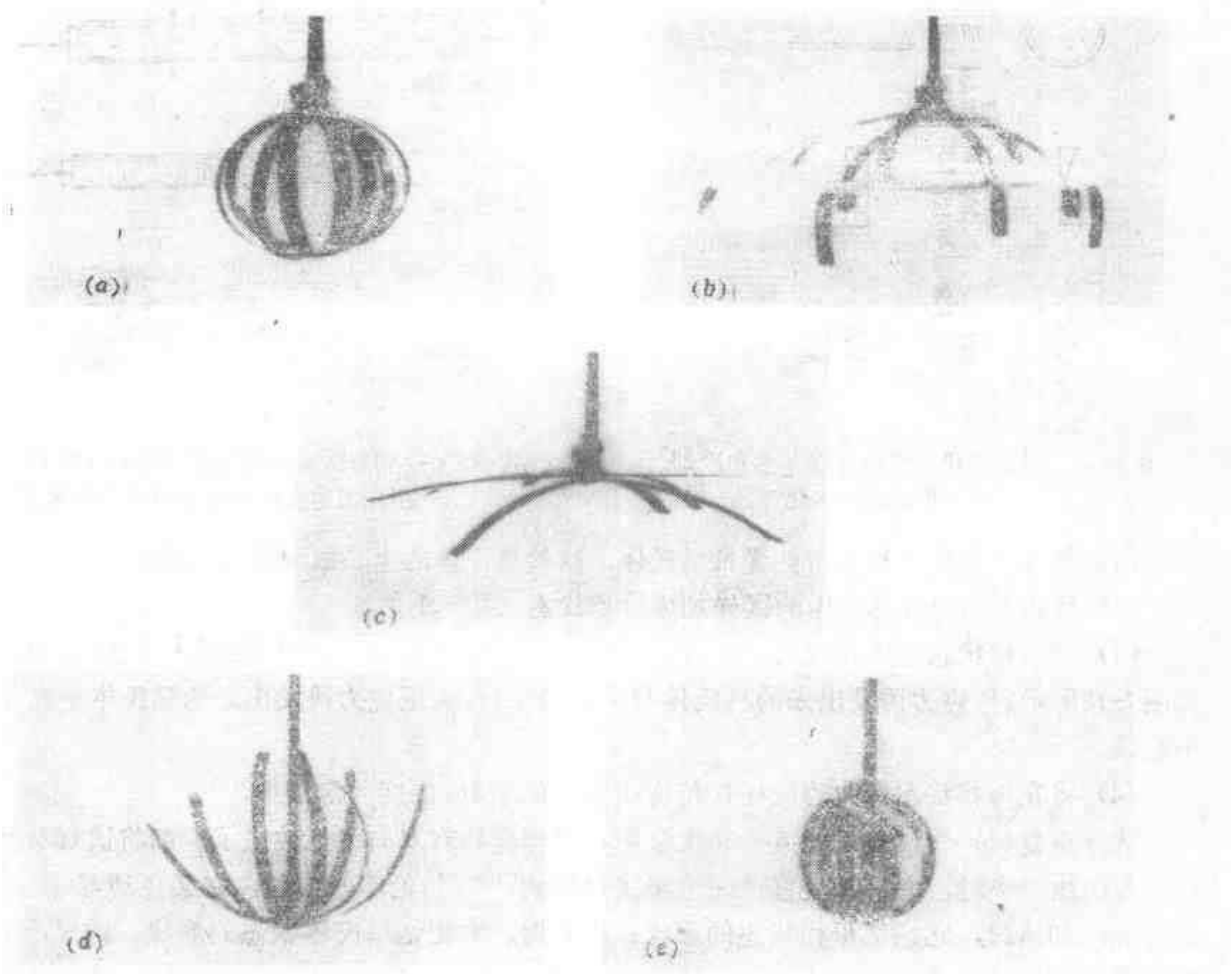


图7-13 Ti-51(at)%Ni合金中的全方位形状记忆效应演示
(a) 371K; (b) 稍低于371K; (c) 293K; (d) 273K; (e) 77K

种, 后者经特殊处理可获得全方位记忆效应。近年, 通过加合金元素Nd(铈), 发展了宽滞后Ti-Ni记忆合金。通过加入合金元素钼发展了高温Ti-Ni记忆合金, 其 A_s 温度可达200~300°C。

铜基记忆合金由于记忆性能良好, 价格便宜, 工艺简单, 容易制造而获得迅速发展, 铜基记忆合金主要有Cu-Zn-Al和Cu-Al-Ni二大系列。Cu-Zn-Al在解决“稳定化”及晶粒细化技术之后, 在工业上已获得实际应用。Cu-Al-Ni合金由于塑性差、晶粒粗大而长期得不到发展。近年, 研究出工作温度比Cu-Zn-Al高出100°C的Cu-Al-Ni-Mn-Ti记忆合金, 其记忆性能, 相变回复力均比Cu-Zn-Al好, 是一种大有前途, 适于在100~180°C工作的新型铜基形状记忆合金。

从1971年开始, 人们相继在一系列铁基合金中发现形状记忆效应。铁基合金中的形状记忆效应, 既有通过热弹性马氏体相变来获得, 也有通过应力诱发ε马氏体相变(非热弹性马氏体)而产生。由于铁基合金强度高, 刚性好, 容易加工, 价格便宜, 引起国内外学者的重视。当前大家的注意力主要集中在Fe-Mn-Si合金上, 它具有很好的形状记忆效应, 单向记忆能够完全恢复的变形量可达4~5%; 其缺点是相变滞后较大, 其 M_s 温度在室温附近, A_s 大约为150°C。

对比Ti-Ni、Cu基、Fe基记忆合金，若不考虑成本，Ti-Ni记忆合金在25~60°C温度范围使用，其性能是最出色的；而铜基记忆合金目前是最便宜的，Cu-Al-Ni-Mn-Ti和Fe-Mn-Si记忆合金还要作深入研究。Ti-Ni、Cu-Zn-Al、Cu-Al-Ni以及Fe-Mn-Si的性能对比，如表7-1所示。

表7-1 Cu基、Ti-Ni、Fe-Mn-Si形状记忆合金性能比较

项 目	量 纲	Ni-Ti	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni	Fe-Mn-Si
熔点	°C	1240~1310	950~1020	1000~1050	1320
密度	kg/m ³	6400~6500	7800~8000	7100~7200	7200
比电阻	10 ⁻⁶ Ωm	0.5~1.10	0.07~0.12	0.1~0.14	1.1~1.2
热导率	W/m°C	10~18	120(bi, 20°C)	75	—
热膨胀系数	10 ⁻⁶ ·°C ⁻¹	10(Aust.) 6.6(Mart.)	— 10~18(Mart.)	— 15~18(Mart.)	— 15~18.5
比热容	J(kg°C) ⁻¹	470~620	390	400~480	340
热电势	10 ⁻⁶ V/°C	9~13(Mart.) 5~8(Aust.)	—	—	—
相变热	J/kg	3200	7000~9000	7000~9000	—
弹性模数	GPa	98	70~100	80~100	—
屈服强度	MPa	150~300(Mart.) 200~800(Aust.)	150~300	130~300	35(σ _{0.2})
抗拉强度(马氏体)	MPa	800~1100	700~800	1000~1200	700
延伸率(马氏体)	%	40~50	10~15	8~10	25
疲劳极限	MPa	350	270	350	—
晶粒大小	μm	1~10	50~100	25~60	—
转变温度	°C	-50~+100 C	-200~+120°C	-200~+170°C	-20~+230
滞后大小(A _s -A _f)	°C	30	10~20	20~30	80~100
最大单向形状记忆	%	8	5	6	5
最大双向形状记忆	%				
N=10 ³		6	4	1.2	—
N=10 ⁵		2	0.8	0.8	—
N=10 ⁷		0.5	0.5	0.5	—
上限加热温度(1h)	°C	400	160~200	300	—
滞振能力	SDC-%	15	30	10	—
最大伪弹性应变					
(单晶)	%	10	10	10	—
(多晶)	%	4	2	2	—
回复应力	MPa	400	200	—	190

八、形状记忆合金的应用

形状记忆合金元件在70年代开始已获得实际应用，下面分别介绍其在工业及医学上的应用情况。

1. 在工业上的应用 图7-14为单向形状记忆合金的应用实例，这是F-14喷气战斗机中液压系统管路中的一个管接头，它由形状记忆合金制成，用来连接两段管道。这个形状记忆合金零件先在母相状态将它加工，使其内径稍为小于被连接管道的外径（例如小4%），然后将它冷到低

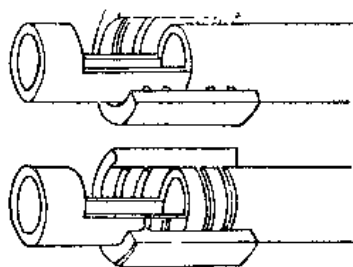


图7-14 用记忆合金套管连接管子情况

于 M , 温度, 通常 M , 低于室温, 在马氏体状态用一个成型工具对这个接头扩径, 使其略大于所连接管道的外径, 然后将接头与被连接的两段管子套好, 当加热回到室温时, 马氏体转变回母相, 这时管接头便恢复其未扩孔前的尺寸, 也就是说, 接头能记住其原始形状, 即内径缩小, 回到原来大小, 这一收缩可以对两个被连接的管道产生很大的紧固力, 因而可以得到一个连接很牢固的, 不渗漏的接头。图7-15为铜基记忆合金夹板。图7-16为暖房的恒温窗, 恒温窗起动器是装有弹簧的百页, 其中一弹簧是用双向记忆合金制成的。白天气温高时, 记忆合金弹簧恢复到母相膨胀状态, 把窗户打开; 傍晚或气温下降时, 记忆合金弹簧回到马氏体收缩状态, 则弹簧收缩, 从而把窗户关闭。

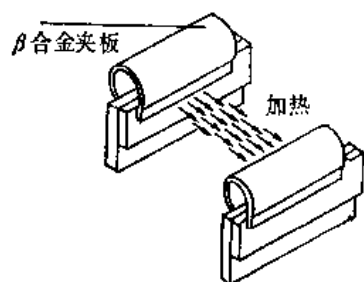


图7-15 形状记忆合金夹板、工作情况

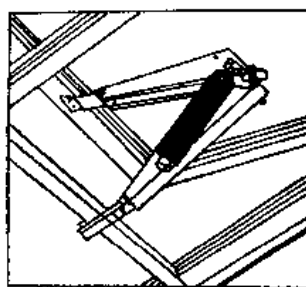


图7-16 双向记忆合金弹簧的应用

形状记忆合金在机器人的制造上也获得应用, 图7-17是有相当于肩、膝、手腕、手指等5个自由度的微小机器人, 手指、手腕部分用Ti-Ni合金线圈来动作, 膝和肩部借直线Ti-Ni合金线的伸缩而分别开闭, 屈曲动作。各元件通过直接接通脉冲调幅电流, 来加热Ti-Ni记忆合金元件而动作, 分别控制位置、动作速度等。

此外, 形状记忆合金还用米制造将低温热能转变成动能的热机、温控开关、自动干燥库、汽车引擎冷却系统的节能风扇离合器等。

2. 在医学上的应用 适于在人体上使用的只有Ti-Ni记忆合金, 它耐蚀, 与人体的体液不发生化学作用。图7-18为Ag(a)-Ni-Ti(b)记忆合金制成的脉瘤钳。此Ti-Ni合

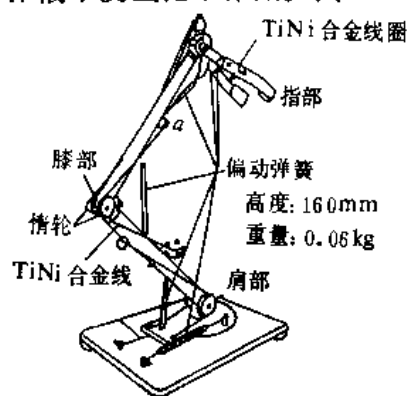


图7-17 用形状记忆合金操作的微小机器人

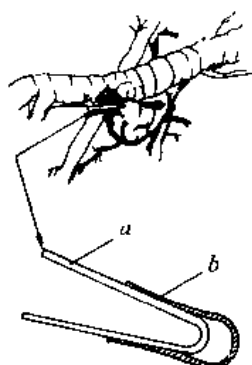


图7-18 用Ni-Ti记忆合金做的脉瘤钳

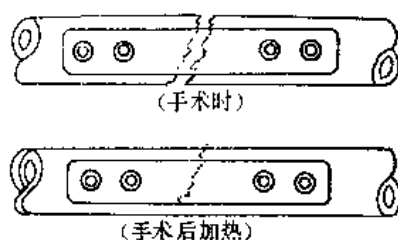


图7-19 记忆合金接骨板

金的相变点低于体温, 在低于 M , 温度, 将Ti-Ni记忆合金夹张开, 之后将它从低温容器中取出, 套在要夹的部位, 当它温度上升到体温, 马氏体全部回转成母相, 夹子恢复原来形状, 紧紧夹紧, 从而将肿瘤与血管的通道夹死, 使肿瘤得不到血液而枯萎。妇女使用的输卵管避孕夹, 其原理与形状均与此相同。

图7-19为用记忆合金制造的接骨夹板, 手术前夹板处在低于体温条件下, 即夹板处于马氏体状态, 马氏体状态的夹板塑性很好, 可以拉长。一旦手术完成, 人的体温便将记忆合

金夹板加热到 37°C ，夹板由马氏体状态转变成母相，它的长度便恢复到原来的长短，将骨头拉合。

以上是记忆合金在各个领域具体应用的一些例子，随着各行各业技术人员对记忆合金性能的日益了解，记忆合金在各领域中的应用将日益广泛。

第二节 减震合金

在生产及日常生活中，为防止震动和噪声，采取的措施有：装配弹簧或减震器来减震，利用塑料或橡胶等非金属物质的弹性来减震，以及使用消音材料和高密度物质来隔音。但是，这些措施都是将发生的震动和噪声在传递过程中加以控制和隔断，因此，这不是治本的方法。

人们希望找到一个根本解决震动及噪声的方法，即寻找一种减震合金来制造容易产生噪声的机械部件，将震动及噪声在发生源处就抑制住。减震合金是指内摩擦（内耗）很大，能将震动能转换成热能，从而使震动迅速衰减的一种合金材料，它具有减震功能并兼有必要的强度和韧性，可防止机械、车辆结构体等的震动和噪音，减轻公害。

一、减震合金的分类及减震机理

按金属学的观点，减震合金可分为：

1. 复合型减震合金 在强韧的基体中，嵌有软的第二相，在基体和第二相的界面上容易产生塑性流动或粘性流动，外部的震动能在这些流动中被消耗掉，于是声音就被吸收。大多数复合型合金都有共晶，共析等两相混合组织，片状石墨铸铁是典型的复合型减震合金之一。这类合金最大的特点是可在较高温度下使用。

2. 铁磁性型减震合金 磁性体的内部被划分成由磁壁包围的小磁畴，在一定应力作用下，随着 90° 磁畴壁的不可逆移动产生静态滞后损耗，从而使震动衰减。

由于这类合金需依靠特殊的热处理使晶粒粗大，从而使磁畴壁易于移动，因此费用昂贵。加工时又易产生晶体缺陷或使晶粒细化，使减震能力显著恶化。但是这类合金能在居里点温度下工作，使用温度高。

3. 位错型减震合金 在晶粒内移动的位错，会被钉扎在杂质原子上，如图7-20(a)所示， L_N 为晶体中位错线的平均长度，其两端被位错网络或沉淀相的粒子所固定，称作强钉扎， L_N 位错线中还有被点缺陷所固定的弱钉扎，如图7-20(a)中的 l 。在外加应力不大的情况下，位错线作弓形振动，如图7-20(b)所示。当应力足够大时，位错从某一弱钉扎点脱钉，从而使整个位错线迅速脱钉，作弓出运动，如图7-20(c)、(d)、(e)。当应力减小时，强钉扎所固定的整个位错线 L_N 在位错线张力作用下收缩，如图7-20(f)、(g)所

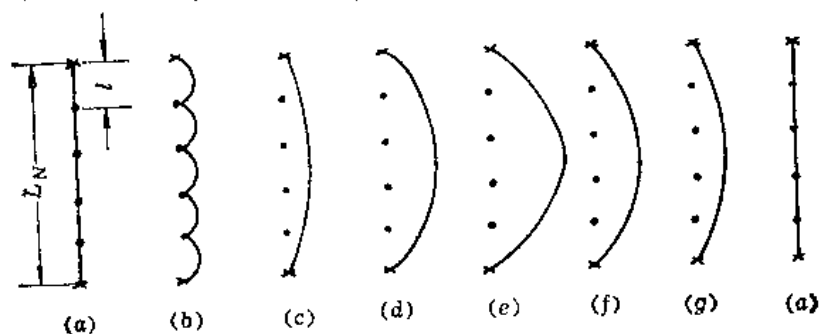


图 7-20 在外应力作用下，位错线的震动

示,直至回到(a)状态而不经过程(b)过程,这样就有一部分能量转变成热能逸散出去,成为减震的主要原因。

由上述机理可知,位错型减震合金中形成弱附着点的杂质必需有适当的含量,以便能形成最佳的钉扎间距,同时还要求是粒状组织。该类合金价格较低,但在高于 150°C 温度下工作时,因产生应变时效,减震能力显著恶化。

4. 孪晶型减震合金 在Cu-Mn、Cu-Al-Ni、Ti-50(at)%Ni等合金的热弹性马氏体中,母体和马氏体相的界面,马氏体相间的界面,马氏体内孪晶的界面等,都是易动的,并具有粘滞性,在应力作用下晶界发生相对滑动而产生弛豫应变,使应变落后于应力,从而具有减震效果。

在减震材料中,孪晶型是新型的材料,它的强度高、同时其中一些合金还具有形状记忆效应。但是,这类合金不能在 100°C 以上使用,高温下晶界粘滞性小,滑动阻力小,弛豫应变能充分进行,从而使应变几乎不落后于应力,故减震作用小。此类合金衰减能力强,受应变振幅影响小,故应用较为普遍。

减震合金并不是只按单一机理减震,但它们都是以内耗形式将震动转变为热能而释放出去。金属学上通常采用内耗 Q^{-1} 和对数减缩量 δ 来表示减震能力(即阻尼能力)。测量方法根据所采用的频率范围不同而异,应用广泛的有低频的扭摆法和声频的共振棒法,此外,还有应用较少的超声脉冲法等。

二、减震合金的发展方向

减震合金在应用中有着极为重要的作用,但是目前所用减震合金成本略高,其减震能力比高分子材料小,而且性能有时不够稳定,使用时对温度和振幅的依赖性较强,所有这些缺点都限制了减震合金的使用。

超塑性材料将来在减震材料中要占相当的位置,利用高熔点的超塑性材料如不锈钢、耐热钢等合金的烧结件,不仅有较大的减震能力,而且能在较高温度下使用。

复合减震材料的研究引人注目,它比单一合金的减震能力好,成本较低,同时具有单一减震合金不具有的一些优良特性,所以人们期待通过金属-合金,高分子材料-陶瓷材料的最佳组合,研制出性能好,价格低的产品。

第三节 储氢合金

一、引言

能源是人类社会活动的源泉,随着人类社会的发展,对能源的需求越来越大,特别是石油危机以来,寻求石油的替代品,开发新的能源已成为当务之急。

氢能作为无公害能源资源,且在地球上蕴藏量极为丰富,如何有效加以利用,已引起人们的关注。但是氢的储存和运输存在困难,以气体形式储存需要很重的高压钢瓶,液氢的获得又需有 -253°C 的超低温,且两种方法都不太安全。而合金储氢法是一种能够方便储存、运输,而又无爆炸危险的方法,为氢能的利用开拓了广泛的前景。

* 储氢合金并不是将氢气或液氢直接储存,而是将大量氢原子渗入合金的结晶间隙形成金属氢化物,需要时再放出。因此,该方法安全可靠,且十分经济。

表7-2是在各形态下,氢的密度 D_v 和氢含有率 D_w 的比较。从表中可知,金属氢化物的 D_v 与液氢的相当,比氢气瓶的 D_v 大一个数量级。但 D_w 不太大,因此金属氢化物用于

储氢,从容积上看是十分有利的,但从重量来看尚有困难。

二、储氢原理

1. 金属与氢气生成金属氢化物的反应 金属与氢的反应可分为生成金属氢化物和不成金属氢化物两类。

氢与 I A、II A 族金属反应一般生成氯化钠型的金属氢化物,氢以 H^- 形式存在。氢与 III B—V B 族的金属反应在形成的金属氢化物中表现为 H^- 与 H^+ 之间的中间特性。

这种金属氢化物的储氢量很

表7-2 各种形态的氢密度与氢含有率的比较

	氢密度 D_v ($\times 10^{22}$ H 原子/cm ³)	氢含有率 D (重量%)
标准状态的氢气	5.4×10^{-3}	100.0
20K 的液态氢	4.2	100.0
4K 的固态氢	3.3	100.0
15°C 水	6.7	11.10
MgH ₂	6.6	7.66
TiH ₂	9.1	4.04
VH ₂	10.5	3.81
ZrH ₂	7.3	2.16
LaH ₂	6.9	2.13
LaNi ₅ H ₆	6.2	1.38
FeTiH _{1.9}	5.7	1.86
MgNiH ₄	5.6	3.62
150atm 47L 氢气瓶	0.81	1.17 ^①

①相对氢气瓶重量。

大,氢与这些金属的结合力甚弱,加热时氢容易从金属中释放。在 VI—VIII 族的过渡金属中,氢以 H^+ 离子的形式固溶。周期表中 Pd 右侧的金属,不能形成金属氢化物。

氢在金属中的吸收和释放取决于金属-氢的相平衡反应,可利用温度、压力与成分等因素来控制氢的吸收与释放。图7-21 是各种储氢合金的平衡氢分压与温度的关系。由图可见,在室温下 $LaNi_5-H$ 吸氢反应終了后, $LaNi_5$ 与几个 MPa 的氢平衡。若将储氢的 $LaNi_5H_6$ 从室温快速加热到 100°C, 由于此时平衡氢压升高到几个 MPa, 因此 $LaNi_5H_6$ 将释放氢, 以达到平衡。

储氢的合金必须满足一定的要求,例如大的储氢量和释放量,室温下应有适当的平衡氢分解压 (0.1~1MPa) 等。为此,在合金组分选择上一般是由 II B~V B、VI B~VII B 族元素各取一组分混合组成。II B~V B 组分的作用是利用它与氢的结合吸储大量氢。VI B~VII B 金属的作用主要是使合金的氢化物具有适度的氢分解压。现在已发现的具有最佳分解压的二元系储氢合金有 $LaNi_5$ 、 $TiFe$ 、 $TiMn_{1.5}$ 等。

2. 活化处理与表面的影响 尽管储氢合金与氢平衡时的各种特性都很好,但如果氢的吸收与释放速度不快、吸、放循环导致合金性能恶化等,都对储氢合金的实际应用有直接影响。

储氢合金表面由于有氧化膜以及附吸其它气体分子,一般在初次使用时,几乎无吸氢能力。因此,通常要进行活化处理,其工艺是将储氢合金在高真空条件下加热至 300°C 后,通以高纯氢气,如此反复多次,由于表面氧化膜被破坏,表面吸附的氧或其它气体分子扩散到合金内部,表面得以净化,这样可以获得很好的反应活性。不同种类的储氢合金,对活化处理有不同的要求。 $LaNi_5$ 不必进行表面活化处理, $FeTi$ 合金必需进行活化处理,

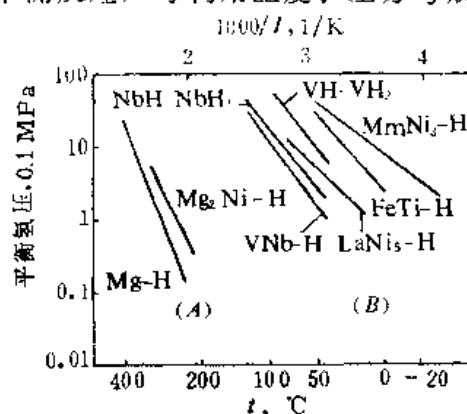


图7-21 各种储氢合金的平衡氢压与温度的关系
Mm, 混合稀土合金 (La 的混合物, 其中含微量铁)

TiNi合金则很难活化处理。大多数情况下,合金虽然经过活化处理,但由于与空气或不纯氢接触,仍有丧失活性的可能。

一般表面的组成亦影响着吸氢过程。当表面存在有催化作用的颗粒(例Ni、Fe、Cu的原子团)时,它们能使氢分子分解成活性的氢原子,从而与金属反应形成金属氢化物,达到储氢的目的,这就是LaNi₅不必活化处理的原因。FeTi活化处理也就是因为活化后表面形成Fe原子团的缘故。

三、储氢合金的应用

储氢合金主要用于储氢,目前已开发的代表性合金有:FeTi、LaNi₅、Mg₂Ni系等。其中FeTi系合金价格最低廉,且有可反复使用之优点,但是须在高温下经麻烦的预处理。LaNi₅系合金能在常温下使用,储氢能力较强,但是钕的价格昂贵,资源不足。Mg₂Ni系合金价廉且储氢量大,缺点是250°C以下不释放氢,且活化处理麻烦。

储氢金属除作为氢“罐”,将其放出的氢作为燃料使用外,还可在许多其它应用上发挥其特性,例如:

储氢、放氢过程是一个放热、吸收热的热循环过程,利用该过程,可以制造冷冻机及取暖机。

根据图7-21中平衡氢压与温度关系,可以制造出高压氢气,就是说不用压缩机便能获得高压氢气,因而储氢合金被称为氢气的“静态压缩机”。静态压缩机制出的高压氢气经绝热膨胀后,则产生焦耳-汤姆逊效应而变冷,利用这种现象可使气体液化。

另外,由于储氢合金在吸氢时晶格膨胀,放氢时晶格收缩,故合金可因反复变形而逐渐变成粉末,因此该技术可用于制造合金粉末。

近年来随着氢能源系统研究工作的深入,储氢合金的研究得到了迅速发展。今后将从以下几方面进一步研究:

Zr-Mn系、Ti-Cr-Mn系等多元合金,以及用混合稀土合金代替单一稀土元素从而降低成本。

作储氢用合金,其反复使用后的粉末化是有害的,为此研究非晶态储氢合金,以获得性能优良的新型储氢材料。

参考文献

- (1)赵秦生等编著,新材料与新能源,轻工业出版社,1987。
- (2)舟久保熙康编,翰耿阳译,形状记忆合金,复汉出版社,1984。
- (3)International Metals Reviews, 1986, vol. 31, No. 3.
- (4)张名大等译,功能金属材料,辽宁科学技术出版社,1988。

