



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107075615 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(21)申请号 201580049893.1

(22)申请日 2015.09.02

(30)优先权数据

2014137618 2014.09.16 RU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/RU2015/000555 2015.09.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/043625 RU 2016.03.24

(71)申请人 威森波-阿维斯玛股份公司

地址 俄罗斯萨尔多

(72)发明人 V·V·捷秋肯 N·Y·塔列科夫

M·A·科内拉娃

D·A·雷姆科维奇

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 谭冀

(51)Int.Cl.

G22C 14/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

具有可预测的性质的经济地合金化的钛合金

(57)摘要

本发明涉及有色冶金领域,并且更特别地涉及钛合金的开发,由于钛合金的有利性质,它们经济地不仅用于传统的(特别是军事)领域,而且还用于民用工业领域。该合金含有0.1—3.0Al, 0.3—3.0Fe, 0.1—1.0Cr, 0.05—1.0Ni, 0.02—0.3Si, 0.02—0.2N, 0.05—0.50, 0.02—0.1C和余量Ti。技术效果是生产具有确保的稳定的可预测的性质的商业上可行的钛合金,其使用低级别海绵钛制备。实现该效果是因为所使用的合金化元素包括在低级别海绵中含有的杂质元素以及单独添加至装入料的合金化添加剂。该钛基合金具有与现存商业合金相比更低的价格,并且此外,根据规定水平的物理和力学性质以及制作特性来选择合金的组成。

1. 具有可预测的性质的经济地合金化的钛合金, 该钛合金含有铁、氧、氮、铬、镍, 其特征在于其额外包含碳、铝和硅, 且具有以下比例的合金组分:

铝	0.1 - 3.0
铁	0.3 - 3.0
铬	0.1 - 1.0
镍	0.05 - 1.0
硅	0.02 - 0.3
氮	0.02 - 0.2
氧	0.05 - 0.5
碳	0.02 - 0.1
钛	余量,

这里合金化元素包括杂质和单独引入的合金化添加物, 其中杂质为低级别海绵的成分, 合金化元素的重量百分比相互关联并且使用强度当量钼 $[Mo]_{eq.}^{str.}$ 和铝 $[Al]_{eq.}^{str.}$ 的简化的和, 基于可预测的百分比延伸率 δ 选择它们的组成,

$$\Sigma_{eq.}^{str.} = 27.63 - \delta$$

$$\Sigma_{eq.}^{str.} = 1.11[Al]_{eq.}^{str.} + 0.92[Mo]_{eq.}^{str.}$$

化学元素在 $\Sigma_{eq.}^{str.}$ 内变化, 这取决于化学组成和可获得的装入料, 这里钼和铝强度当量通过以下比例来定义:

$$[Al]_{eq.}^{str.} = Al + 20 \cdot O + 33 \cdot N + 12 \cdot C + 3.3 \cdot Si, \text{ wt \%}$$

$$[Mo]_{eq.}^{str.} = Cr/0.8 + Fe/0.7 + Ni, \text{ wt \%}$$

该合金具有以下的 $\Sigma_{eq.}^{str.}$ 值:

- 5至10—主要用于焊接组件的合金,
- 10至18—主要用于扁平轧材的合金,
- 18至22—主要用于结构应用的合金。

2. 根据权利要求1的合金, 其特征在于根据下式额外预测其拉伸强度:

$$\sigma_B = 235 + 60 [Al]_{eq.}^{str.} + 50 [Mo]_{eq.}^{str.} \text{ (MPa)}.$$

具有可预测的性质的经济地合金化的钛合金

技术领域

[0001] 本发明涉及有色冶金,即涉及钛合金的开发,由于钛合金的有利性质,它们不仅可用于传统应用例如国防工业,而且还可用于民用,例如汽车、化学工业、机器制造和动力工程等。

背景技术

[0002] 已知用于昂贵的掺混组分的支出达到钛锭成本的总生产成本的75—85%。用于钛合金的原料是经由镁热法制备的海绵钛。在俄罗斯存在六种已知级别的海绵钛: TG-90, TG-100, TG-110, TG-120, TG-130, TG-150, TG-Tv, 其中在俄罗斯TG代表海绵钛, Tv代表硬的并且数字代表布氏硬度。在表1中给出了它们的化学组成。

[0003] 表1

[0004]

级别	化学组成, %								硬度, HB
	Ti, 最小值	杂质的重量百分比, 最大值							
		Fe	Si	Ni	C	Cr	N	O	
TG-90	99.74	0.05	0.01	0.04	0.02	0.08	0.02	0.04	90
TG-100	99.72	0.06	0.01	0.04	0.03	0.08	0.02	0.04	100
TG-110	99.67	0.09	0.02	0.04	0.03	0.08	0.02	0.05	110
TG-120	99.64	0.11	0.02	0.04	0.03	0.08	0.02	0.06	120
TG-130	99.56	0.13	0.03	0.04	0.03	0.10	0.03	0.08	130
TG-150	99.45	0.20	0.03	0.04	0.03	0.12	0.03	0.10	150
TG-Tv	97.75	1.90	0.3	0.4	0.15	0.15	0.10	0.15	> 220

[0005] 使用海绵钛TG-Tv用于熔炼钛合金是受限的,这是由临界浓度的有害杂质例如氧、氮、碳、铁、硅(其与钛反应以形成间隙固溶体和金属间化合物相的合金,这显著劣化钛的塑性和可加工性)所致。

[0006] 这些杂质对由钛制成的合金的性质具有显著的影响,当做掺混式计算时应该考虑这一点以确保所需水平的力学性质。

[0007] 通过为了用于海绵生产的镁热法而设计的硬件的细节来解释低级别的海绵的产生。在容器壁和底部附近形成具有增加的杂质含量的海绵。通常将这种海绵钛隔离并且受限地用于钛锭熔炼或用于有色冶金中。这样的海绵的产率为6—12%。

[0008] 高级别的海绵的价格比低级别的海绵的价格高出一半(或甚至更多)。低级别海绵钛、特别是TG-Tv级别的使用是对于钛合金而言实施的降低成本的努力的最有效的解决方案之一。

[0009] 存在已知的钛合金,其按重量百分比计由以下组成:0.5至3.5铁、0.05至0.95氧、0至0.5铬、0至3.5铝、0至3钒、0至0.3碳、0至0.2硅、0至0.1锰、0—0.3镍、0至0.2氮,余量为钛和不可避免的杂质(专利JP 11036029,IPC C22C 14/00,公开日02.09.1999)。

[0010] 该样品的缺点包括低延展性和昂贵的合金化元素—钒和锰的存在。

[0011] 存在已知的高强度、高延展性钛合金,其按重量百分比计由以下组成:0.9至2.3铁,最多0.05氮和氧,氧的浓度通过氧当量Q(等于0.34—1.0)的值来控制,Q根据下式来计算: $Q=0+2.77N+0.1Fe$,其中O是氧浓度(wt%),N是氮浓度(wt%),且Fe是铁浓度(wt%),这里钛合金的拉伸强度为至少700MPa并且百分比延伸率为至少15%。Fe可部分被Cr和Ni替代。可以以碳或不锈钢的形式向该合金添加这些元素,或者可用含有这些元素的海绵钛来引入它们(RF专利#2117065,IPC C22C14/00,公开日10.08.1998)一样品。

[0012] 这种合金的缺点是其由于低耐热性所致的不足的应用灵活性,对于氮浓度的严格要求,其限制了可被引入掺混物中的低级别海绵的量(例如海绵钛TG—Tv中氮的浓度为至多0.1%)。

[0013] 详细描述

[0014] 本发明的目的是开发具有比现存的可出售的合金更低的成本并且具有基于所要求水平的物理、力学和加工性质而选择的合金组成的钛基合金。

[0015] 本发明的技术效果是提供有竞争力的钛合金,其:

[0016] 1.具有确保的稳定且可预测的性质。

[0017] 2.使用低级别海绵钛生产。

[0018] 借助于具有可预测的性质的经济地合金化的钛合金来实现该技术效果,该钛合金由铁、氧、氮、铬、镍组成并且额外包含碳、铝和硅,且具有以下比例的合金组分:

铝 0.1 - 3.0

铁 0.3 - 3.0

铬 0.1 - 1.0

镍 0.05 - 1.0

[0019] 硅 0.02 - 0.3

氮 0.02 - 0.2

氧 0.05 - 0.5

碳 0.02 - 0.1

钛 余量,

[0020] 这里合金化元素包括杂质(其为低级别海绵的成分)和单独引入的合金化添加物,合金化元素的重量百分比相互关联并且使用强度当量:钼 $[Mo]_{eq.}^{str.}$ 和铝 $[Al]_{eq.}^{str.}$ 的简化的和,基于可预测的百分比延伸率 δ 选择它们的组成,

[0021] $\Sigma_{eq.}^{str.} = 27.63 - \delta$

$$[0022] \quad \Sigma_{eq}^{str.} = 1.11[A1]_{eq}^{str.} + 0.92[Mo]_{eq}^{str.}$$

[0023] 化学元素在 $\Sigma_{eq}^{str.}$ 内变化,这取决于化学组成和可获得的装入料。这里钼和铝强度当量通过以下比例来定义:

$$[0024] \quad [A1]_{eq}^{str.} = Al + 20 \cdot O + 33 \cdot N + 12 \cdot C + 3.3 \cdot Si, \text{ wt \%}$$

$$[0025] \quad [Mo]_{eq}^{str.} = Cr/0.8 + Fe/0.7 + Ni, \text{ wt \%}$$

[0026] 该合金具有以下的 $\Sigma_{eq}^{str.}$ 值:

[0027] -5至10—主要用于焊接组件的合金,

[0028] -10至18—主要用于扁平轧材的合金,

[0029] -18至22—主要用于结构应用的合金。

[0030] 当配制掺混物时,可根据下式额外预测和调整拉伸强度:

$$[0031] \quad \sigma_B = 235 + 60 [A1]_{eq}^{str.} + 50 [Mo]_{eq}^{str.} \text{ (MPa)}$$

[0032] 本发明的属性是低级别海绵的有效使用,其固有杂质用作有效的合金化元素。

[0033] 合金将仅在它们具有稳定的目标特性时具有实际价值。统计学观察证实了低级别海绵的特征在于化学元素的浓度的大变化,其自动地导致使用这种海绵熔炼的合金的结构和加工特性的大变化。在这种情况下,为了确保由低级别海绵制成的可出售的钛合金的稳定的结构和加工特性,广泛使用的通过化学组成控制性质的方法将是不足的。应该存在配制具有可预测的性质的可出售的产品的更精确的方法,其会促进这些合金的性质的控制。

[0034] 如已知的,氧、氮、碳以与铝相似的方式充当 α 相强化剂和稳定剂。与此同时,合金中这些元素的浓度应当被限制到某些值(0.5%的O、0.1%的N、0.1%的C),这是因为由于合金中有序相例如TiO相的产生,更高的浓度导致塑性性质的急剧恶化。由于滑移面的数目的急剧减少,后者急剧地改变材料变形机制。这些元素是间隙杂质。在含有大于5wt%的Al的传统钛合金中也可察觉到类似的现象,仅在这种情况下,合金脆性归因于TiAl相的产生。

[0035] 钛海绵还包含置换杂质(Fe, Ni, Cr, Si)。应该注意到间隙杂质对性质的影响比置换杂质强十倍。为了增加耐热性,额外用铝对该合金进行合金化。

[0036] 所要求保护的合金的关键性质是它的塑性,其由百分比延伸率 δ 充分表征。而 δ 与合金化学组成直接相关,该合金化学组成可以以强度当量:钼 $[Mo]_{eq}^{str.}$ 和铝 $[A1]_{eq}^{str.}$ 的简化的和 $\Sigma_{eq}^{str.}$ 表示:

$$[0037] \quad \Sigma_{eq}^{str.} = 27.63 - \delta$$

[0038] 强度当量的简化的和经由以下关系式表示:

$$[0039] \quad \Sigma_{eq}^{str.} = 1.11[A1]_{eq}^{str.} + 0.92[Mo]_{eq}^{str.}$$

[0040] 可通过按照以下关系式改变化学元素的比例和钼 $[Mo]_{eq}^{str.}$ 和铝 $[A1]_{eq}^{str.}$ 强度当量的值容易地完成可预测的合金的配制:

$$[0041] \quad [Al]_{eq}^{str.} = Al + 20 \cdot O + 33 \cdot N + 12 \cdot C + 3.3 \cdot Si, \text{ wt \%}$$

$$[0042] \quad [Mo]_{eq}^{str.} = Cr/0.8 + Fe/0.7 + Ni, \text{ wt \%}$$

[0043] 另外,可按照以下关系式预测和控制所要求保护的合金的强度性质:

$$[0044] \quad \sigma_b = 235 + 60 [Al]_{eq}^{str.} + 50 [Mo]_{eq}^{str.} \quad (\text{MPa})$$

[0045] 铝的元素当量强化了钛合金,主要是固溶强化和 β 稳定剂(由增加量的较强 β 相所致)的结果。

[0046] 用于焊接组件的合金具有5至10的 $\Sigma_{eq}^{str.}$ 并且特征在于良好的可焊接性。合金化元素的增加的浓度将导致硬度的过度增加和变形能力的降低,其可引起在焊接期间裂纹的产生。力学性质: $\sigma=580-750\text{MPa}$,延伸率 $\delta \geq 18\%$ 。

[0047] 用于扁平轧材的合金具有10至18的 $\Sigma_{eq}^{str.}$ 。力学性质: $\sigma=800-1000\text{MPa}$,延伸率 $\delta \geq 10\%$ 。

[0048] 用于结构应用的合金具有18至22的 $\Sigma_{eq}^{str.}$ 。力学性质: $\sigma=1000-1300\text{MPa}$,延伸率 $\delta \geq 5\%$ 。

[0049] 氧增加钛的强度和硬度。在低浓度(至0.2%)的范围内,每百分之0.01的氧增加极限拉伸强度大约12.5MPa。氧在低浓度(至0.2%)的范围中氧将钛的塑性性质从40降低到27%。在0.2—0.5%的范围内其对塑性性质具有较小影响(减少是从27降低到17—20%),这里塑性仍保持在可接受的水平。在更高的氧浓度(超过0.7wt%)钛丧失其塑性变形能力。用于将提出的合金合金化的氧的优化范围在0.1和0.5%之间。

[0050] 氮是比氧强的强化剂。每百分之0.01的氮增加极限拉伸强度几乎20MPa。氮也对塑性行为具有较强的影响,该合金在0.45至0.48%的氮水平下变得脆性。当氮浓度为0.1%时, δ 的值在20%内。

[0051] 低浓度(至0.15%)的碳与氧和氮作用相似,但是它是不太有力的强化剂:当碳浓度增加0.01%时,合金强度增加5—6MPa。当以超过0.1%的浓度存在于合金中时,碳不会强化金属很多,然而其劣化塑性和韧性。

[0052] 几乎在所有商业合金中使用的铝,改进钛的强度和耐热性行为。每百分之0.01的铝增加极限拉伸强度大约0.6MPa。当铝浓度为至多4%时, δ 的值是在15—20%内。

[0053] 钛中作为合金化元素的铁是共析 β 稳定剂,其降低 β 转变温度;铁还在环境温度下强化钛。每百分之0.01的铁增加极限拉伸强度大约0.75MPa。以在0.3和3.0%之间的浓度向该合金添加铁,通过降低在该合金的热加工期间的耐变形性来增加 β 相的体积分数,这有助于避免缺陷例如裂纹的产生。当铁浓度超过上限时,在锭凝固期间可发生过度的溶体偏析,这将影响力学行为。以0.3—3.0%内的浓度的Fe对塑性没有显著影响。

[0054] 所要求保护的合金包含少量的 β 稳定化元素:铬、镍和硅,它们在合金中的量通过低级别海绵钛的浓度来限定。每百分之0.01的铬增加极限拉伸强度大约0.65MPa,每百分之0.01的镍增加极限拉伸强度0.5MPa,每百分之0.01的硅增加极限拉伸强度2MPa。Cr和Ni浓度的上限是1%,Si浓度的上限是0.3%。在这些浓度内,它们对百分比延伸率的影响可忽略不计。应该注意到镍在该合金中的存在增强耐腐蚀性,而硅增强耐热性。铁、铬、镍和硅是置

换元素并且增加合金强度。它们在所要求保护的范围内的浓度允许引入低级别海绵钛用于掺混同时维持该合金的所要求保护的性质。

[0055] 实验部分

[0056] 通过以下示例性方案证实了本发明的工业可适用性。

[0057] 实施例1. 主要用于焊接组件的合金。熔炼不同化学组成的两个锭(每个称重23kg)以用于所要求保护的合金的性质的实验测试。通过使用达到98%的TG-Tv级别的可获得的海绵钛二次熔炼来制备锭。锻造经熔炼的锭并且轧制以产生30-32mm直径的棒。在退火(730°C, 均热1小时, 空冷)之后进行力学测试。

[0058] 所要求的百分比延伸率 δ 值相应地为18%和22%。

[0059] 按照上面的计算配制掺混物, 在表2中给出其结果。

[0060] 表2

[0061]

组成	所需的 δ %	$\Sigma_{eq}^{str.}$	所选择的 当量	确保所需的当量比例的装入料的组成
1	18	9.6	$[Al]_{eq}^{str.} = 5.6$ $[Mo]_{eq}^{str.} = 1.06$	海绵钛 TG-Tv - 97.6%; 纯 Al - 2.3%; 金红石 - 0.1%。
2	22	5.6	$[Al]_{eq}^{str.} = 4.2$ $[Mo]_{eq}^{str.} = 0.53$	海绵钛 TG-Tv - 50%; 海绵钛 TG 90 - 48.82%; 纯 Al - 1.1% 金红石 - 0.08%。

[0062] 在表3中给出了合金的化学组成。

[0063] 表3

[0064]

组成	O	N	C	Al	Fe	Cr	Si	Ni
1	0.21	0.03	0.02	2.32	0.65	0.1	0.015	0.08
2	0.12	0.02	0.015	1.08	0.31	0.54	0.02	0.11

[0065] 在表4中给出了强度当量的简化的和 $\Sigma_{eq}^{str.}$, 实际和计算的百分比延伸率, 实际和计算的拉伸强度。

[0066] 表4

[0067]

组成	$\Sigma_{eq}^{str.}$	百分比延伸率		拉伸强度	
		δ , %		σ_B [MPa]	
		实际	计算	实际	计算
1	9.23	18.4	18	720	756
2	5.49	22.14	22	563	580

[0068] 实施例2.主要用于扁平轧材的合金。

[0069] 基于所需的百分比延伸率使用TG-Tv级别的可获得的海绵钛、铝、钢St3和金红石配制化学组成。通过二次熔炼生产锭并且将其转变成轧件以生产薄轧制片材(规格2mm)且随后退火。

[0070] 对于两种不同的应用而言所需的百分比延伸率 δ 相应地为10%和17%。

[0071] 按照上面的计算配制掺混物,在表5中给出了其结果。

[0072] 表5

[0073]

组成	所需的 δ %	$\Sigma_{eq}^{str.}$	所选择的当量	确保所需的当量比例的装入料的组成
3	10	17.6	$[Al]_{eq}^{str.} = 9.2$ $[Mo]_{eq}^{str.} = 6.1$	海绵钛 TG-Tv - 94.9%; St3 - 2%; 纯 Al - 3%; 金红石 - 0.1%。
4	17	10.6	$[Al]_{eq}^{str.} = 6.3$ $[Mo]_{eq}^{str.} = 3.78$	海绵钛 TG-Tv - 95.82%; St3 - 2.1%; 纯 Al - 2%; 金红石 - 0.08%。

[0074] 在表6中给出了锭的化学组成。

[0075] 表6

[0076]

组成	O	N	C	Al	Fe	Cr	Si	Ni
3	0.2	0.03	0.02	2.97	2.9	1.08	0.01	0.5
4	0.1	0.02	0.015	2.04	2.0	0.57	0.02	0.3

[0077] 在表7中给出了强度当量的简化的和 $\Sigma_{eq}^{str.}$,实际和计算的百分比延伸率,实际和计算的拉伸强度。

[0078] 表7

[0079]

组成	$\Sigma_{eq}^{str.}$	百分比延伸率		拉伸强度	
		$\delta, \%$		σ_B [MPa]	
		实际的	计算的	实际的	计算的

[0080]

3	17.3	10.31	10	985	1100
4	11.7	15.89	17	834	810

[0081] 采取一个片材用于周期性测试(按照AMS4911的要求)以确定弯曲角度。在表8中给出了测试结果。

[0082] 表8

[0083]

试样号	采样方向	弯曲角度, 芯轴10t	弯曲角度, 芯轴9t
3	L	117/180	117/180
4	L	111/180	111/180
3	LT	117/180	117/180
4	LT	111/180	111/180

[0084] 实施例3. 主要用于结构应用的合金。

[0085] 与实施例1中的试样类似地制作测试试样。

[0086] 所需的百分比延伸率 δ 值相应地为5%和7%。

[0087] 按照上面的计算配制掺混物, 在表9中给出了其结果。

[0088] 表9

[0089]

组成	所需的 δ %	$\Sigma_{eq}^{str.}$	所选择的 当量	确保所需的当量比例的装入料的 组成
5	5	22.6	$[Al]_{eq}^{str.} = 13.4$ $[Mo]_{eq}^{str.} = 6.0$	海绵钛 TG-Tv - 93.6% ; St3 - 2% ; 纯 Al - 3% ; 纯铬 - 0.7% ; 纯镍 - 0.5% ; 金红石 - 0.2% 。
6	7	18.6	$[Al]_{eq}^{str.} = 10.6$ $[Mo]_{eq}^{str.} = 3.0$	海绵钛 TG-Tv - 95.65% ; St3 - 0.7% ; 纯 Al - 3% ; 纯铬 - 0.3% ; 纯镍 - 0.2% ; 金红石 - 0.2% 。

[0090] 在表10中给出合金的化学组成。

[0091] 表10

[0092]

组成	O	N	C	Al	Fe	Cr	Si	Ni
5	0.4	0.06	0.03	2.98	2.85	0.88	0.02	0.51
6	0.3	0.04	0.02	2.96	1.53	0.56	0.03	0.31

[0093] 在表11中给出了强度当量的简化的和 $\Sigma_{eq}^{str.}$, 实际和计算的百分比延伸率, 实际和计算的拉伸强度。

[0094] 表11

[0095]

组成	$\Sigma_{eq}^{str.}$	百分比延伸率		拉伸强度	
		δ , %		σ_b [MPa]	
		实际的	计算的	实际的	计算的
5	22.5	5.18	5	1258	1340
6	18.7	8.91	9	1115	1020

[0096] 如从上述实施例看出的, 根据本发明的低成本钛合金的生产解决了引入低级别海绵以生产具有所需的加工和结构性质的最终产品的问题。因此, 本发明确保了工业应用的高效率。

[0097] 应该理解,本说明书公开了出于其清楚理解而要求的本发明的那些方面。本发明的对于本领域普通技术人员而言将会是显而易见并且因此不会促进本发明的理解的一些方面没有公开,以便简化本发明的描述。尽管呈现了本发明的示例性实施方案,阅读了所提供的描述的普通技术人员将清楚地理解可对本发明做出许多改变和变化。本发明的所有这样的变化和改变应当被认为落入上面的描述和所附的权利要求的范围内。