



〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕 申请号 90102119.9

〔51〕 Int.Cl⁵

C22F 1 / 18

〔43〕 公开日 1990 年 10 月 31 日

〔22〕申请日 90.3.20

〔30〕优先权

〔32〕89.3.20 〔33〕JP 〔31〕65982 / 89

〔32〕89.10.16 〔33〕JP 〔31〕266311 / 89

〔71〕申请人 新日本制铁株式会社

地址 日本东京

〔72〕发明人 木村钦一 林正之 石井满男
吉村博文 高村仁一〔74〕专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 陈季壮

说明书页数： 17 附图页数： 2

〔54〕发明名称 细等轴显微组织钛和钛合金材的制备

方法

〔57〕摘要

在钛和($\alpha+\beta$)型钛合金材的制备中，将以氢量为0.02~2% (重量) 氢化过的材料在450~900℃温度下，以大于60%的压下量加工，将该材料在其空中脱氢和退火。在450~800℃下进行钛材的加工，在550~900℃下进行($\alpha+\beta$)型钛合金材的加工。在钛、($\alpha+\beta$)型钛合金材和($\alpha+\beta$)型钛合金材的制备中，将以氢量为0.02~2% (重量) 氢化过的材料进行热处理，其中将该材料在不低于 β 转变温度的温度下加热，然后冷却，在450~950℃温度下，以不低于20%的压下量将材料加工，在真空中脱氢和退火，在450~800℃下进行钛材的加工，在600~950℃下进行 α 型钛合金材的加工，在550~900℃下进行($\alpha+\beta$)型钛合金材的加工。

^
V 24

权 利 要 求 书

1。一种制备具有细等轴显微组织的钛和钛合金材的方法，该方法包括处理以氢量为 0. 02—0. 2% (重量) 氢化过的钛或 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材，将该材料在 450—900°C 温度下以超过 60% 压下量加工，在真空中脱氢并同时退火。

2。按照权利要求 1 的方法，其中在 450—800°C 温度下加工钛材。

3。按照权利要求 1 的方法，其中在 550—900°C 温度下加工 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材。

4。一种制备具有细等轴显微组织的钛和钛合金材的方法，该方法包括将以氢量为 0. 02—2% (重量) 氢化过的钛、 α 型钛合金或 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材进行热处理，将材料在不低于 β 转变温度的温度下加热，然后冷却，将该材料在 450—950°C 温度下以不低于 20% 压下量加工，在真空中脱氢并同时退火。

5。按照权利要求 4 的方法，其中在 450—800°C 温度下加工钛材。

6。按照权利要求 4 的方法，其中在 600—950°C 温度下加工 α 型钛合金材。

7。按照权利要求 4 的方法，其中在 550—900°C 下加工 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材。

说 明 书

细等轴显微组织钛和钛合金材的制备方法

本发明涉及具有优良疲劳强度和加工性能的钛（工业纯钛）或钛合金材的制备方法，特别是涉及具有细等轴显微组织的钛或钛合金材的制备方法。

由于钛和钛合金材料具有高的比强度（高的强度与比重之比）和优良的耐蚀性，所以被用来生产飞机零件和用作许多其它材料，而且这些材料的用途还在扩大。这就是为什么钛材料、 α 型钛合金材料和 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金材料需要具有优良的强度和延展性。对性能的要求在有关领域是很严格的，特别是在交变应力环境下使用的飞机零件领域，不仅需要优良的加工性，而且还需要强的疲劳性，并规定了严格的质量标准（如参见 A M S 4 9 6 7）。为了满足这些需要，材料的显微组织必须具有足够细的 α 相等轴晶粒。

但是，在工业纯钛材料中，由于杂质组分受到限制，靠常规的加工和热处理尽管可以产生等轴的显微组织，但不可能得到均匀的和细的显微组织。

对于 α 型钛合金材料和 $(\alpha + \beta)$ 型钛合金材料，用在上述领域的型材，如板、线、管和棒通常通过热轧和热处理结合来制造，但是，在热轧工序中常规技术的缺点在于，适合（1）保持足以获得具有高精度的材料形状的良好加工性和（2）在材料中产生等轴显微组织的温度范围很窄。

此外，在这一温度范围内，由于温度的变化，甚至温度稍微升高，材料的显微组织很容易变化，晶粒长大，热处理后显微组织常常是不均匀的。并且产生一个问题：热加工后形成的显微组织通过后续的

热处理变化很小。

在这种背景下，已建议为获得具有等轴显微组织的 α 型和($\alpha+\beta$)型钛合金材的下列工艺：

(1) 日本审定专利说明书N O. 63—4914公开了一种方法，在该方法中可在一个特定的窄温度范围内反复加热和加工。但是，该方法缺点是：不能使显微组织足够细和均匀，所达到的等轴性仍不满意，生产率低和生产成本高。

(2) 日本审定专利说明书N O. 63—4908公开了一种方法，在该方法中可在单一 β 相的特定温度范围内加热热轧材并热处理。然而，这种方法缺点是不能获得足够均匀和细的显微组织并且所达到的等轴性不满意。

通过添加氢作为临时合金元素(氢化)来改进钛合金的加工性或显微组织的技术是公知的，使用这一技术的下列方法是已知的。

(3) U. Zwicker等人的美国专利N O 2, 892, 742 (1958, 6, 30)公开了一种方法，在该方法中使在至少含6% (重量) Al的 α 型钛合金中加0.05—10% (重量)的氢来改进热加工性，最后，通过在高真空中加热使材料脱氢。但是，该文献没有提及材料的显微组织。

(4) 在W. R. Kerr等人的“氢作为钛中合金元素(Hydrovac)”(《钛》，80, 2477—2486页)中指出，如果将($\alpha+\beta$)型合金Ti—6Al—4V氢化，则 β 转变温度降低，热加工性改善，并获得细的显微组织。但是，热加工以不大于60%的压下量通过锻造进行，该锻造由低速锤运动系统进行，压机的锤速低到 1.27×10^{-8} 。所以，这种方法不能以工业规

模使用。

(5) 在 N. C. Birla 等人的“通过在 Ti—6Al—4V 合金中使用氢控制各向异性”(印度金属学会会刊 Vol. 37, No. 5, 1984, 10, 631—635 页)指出, 如果将 ($\alpha + \beta$) 型钛合金 Ti—6Al—4V 氢化并热轧, 抗拉性能的各向异性得到改善。但是, 根据该方法将氢化的板在 990°C 进行 2 小时均匀化, 然后在 730°C 以若干道次每道次压下量为 10%, 总压缩比为 50% 进行轧制, 并且每次压缩后进行 10 分钟的均匀化处理, 但这种方法不能以工业规模使用。

通过这些常规技术不能获得具有足够细和等轴的显微组织的材料, 并且通过这些常规技术不能以工业规模稳定地制造具有优良疲劳强度和加工性的钛和钛合金材料。

本发明的一个目的是提供一种方法, 其中可使钛材料和 α 型及 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材料的显微组织更细和达到通过常规技术不能达到的等轴水平, 而且这些具有优良疲劳强度和加工性的材料可稳定地以工业规模生产。

本发明的这一目的可通过下述构思的方法达到。

更准确地说, 本发明提供了一种制备钛材料和 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材料的方法, 其特征在于将其中氢含量为 0.02—2% (重量) 的氢化过的材料在 450—900°C 温度下, 以超过 60% 的压下量进行加工, 然后在真空中将材料脱氢并同时退火。钛材料的加工在 450—800°C 进行, 而 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材料的加工在 550—900°C 进行。

此外, 本发明提供了一种制备钛材料和 α 型及 ($\alpha + \beta$) 型钛合

金材料的方法，其特征在于将其中氢含量为 0.02—2%（重量）的氢化过的材料进行热处理，材料的加热温度不低于 β 转变温度，然后冷却，将材料在 450—950°C 温度下加工，压下量不低于 20%，在真空中将材料脱氢并同时退火。钛材料的加工在 450—800°C 进行， α 型钛合金材料的加工在 600—950°C 进行，而 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材料的加工在 550—900°C 进行。

图 1 和 3 是按照本发明所制材料的显微照片（放大倍数 500）；

图 2 和 5 是按照常规技术所制材料的显微照片（放大倍数 500）和

图 4 是比较材料的显微照片（放大倍数 500）。

为了解决常规技术的上述问题，发明人注意到，氢作为可很容易被加到钛和钛合金中，并可很容易从中除去的元素，进行了各种实验和研究。结果发现，如果将钛和钛合金氢化，通过增加固溶氢使 β 转变温度降低，且热加工可在低于通常采用的温度下进行，如果以一个合适的压下量加工后，在真空中将材料脱氢，同时再结晶并退火，可获得通过常规技术不能达到的具有细等轴显微组织的材料。

本发明的材料对象包括工业纯钛材料，如 J I S 标准的钛材料； α 型钛合金材料，如 Ti—5Al—2.5Sn 和 ($\alpha + \beta$) 型钛合金材料，如 Ti—6Al—4V。铸造材料，如铸锭，通过锻造、初轧、热轧、热挤压等制造的热加工材料，冷轧材料和通过粉末模压成形的材料都可按照本发明进行处理。

在本发明中，首先通过氢化，使在上述的材料对象中含 0.02—2%（重量）的氢。如果氢含量低于 0.02%（重量），即使在下述条件下进行加工、脱氢和退火，也不能获得预期的细和等轴显微

组织。因为氢含量的增加，加工可以在更低的温度下容易地进行，形成更细显微组织的效果提高，但是如果氢含量超过 2%（重量），则材料本身变脆，运输时碰到的问题，如破裂增加。所以，氢含量限制在 0.02—2%（重量）。

作为材料氢化的方法，例如可采用碳带体中加氢和在含氢气氛中热处理，其步骤和条件不特别严格。如果在其后材料中分布不均匀时，可在适当的温度下通过热处理进行均匀化。

现在叙述加工条件。对于钛材料，在 450—800°C 温度下以超过 60% 的压下量进行加工。对于 (α + β) 型钛合金材料，在 550—900°C 温度下以超过 60% 的压下量进行加工。由于钛合金材料具有不良热加工性，一般将钛合金材料在高于 900°C 但不低于 β 转变温度通过常规技术进行加工，所以 α 晶粒长大，并且加工和退火后难于获得细的显微组织。相反，按照本发明的方法，由于通过上述量的氢氢化使 β 转变温度降低，甚至在通常采用的加工温度下，仍存在大量 β 相和小量 α 相。因此，可以解决在常规技术中 α 晶粒长大引起的问题。另外，由于容易加工的 β 相在较低温度下大量存在，可在低于常规技术的温度下进行加工。此外，如果在上述特定温度和压缩比下进行加工，再结晶退火后获得的显微组织足够细并且等轴。所设定的加工温度的上限是达到上述效果的最高温度，而设定的下限是加工时不出现破裂的最低温度。这里所指的压下量是不再次加热下进行一次或二次或多次加工的总压下量。

在本发明的方法中，由于加工温度比较低和压下量高达 60% 以上，材料发生变形和少量 α 相存在。这样，加工后 α 晶粒的长大被控制，加工后进行冷却期间氢化物以分步态析出。随着该氢化物的析出，

材料中产生高密度位错网，氢化物本身中也产生高密度位错网。所以，如果材料在真空中脱氢并同时退火，氢化物消失，并获得具有足够细的等轴再结晶晶粒的显微组织。

要注意，由于 α 型钛合金材料热加工性极差，要制备具有上述显微组织的材料，需要进行如下所述的 β 热处理作为热加工预处理。

加工后，将材料在真空中脱氢并同时退火。加热条件可以是加工后进行再结晶通常采用的那些条件，但是温度更低较好。如果剩余氢量超过某一水平，即使再结晶形成细的和等轴的显微组织，但材料变脆，不能获得满意的产品。所以，脱氢在真空中进行。如果真空度减压约为 1×10^{-1} 毫或更低就足够。压力愈低（真空度愈高），处理时间愈短。从实用观点出发，最好减压约为 1×10^{-4} 毫，而保留气体是惰性气体，如Ar。

现在叙述其中热处理作为上述加工的预处理而进行的实例。对于钛材料、 α 型钛合金材料和 $(\alpha + \beta)$ 钛合金材料的每一种，通过将氢化的材料进行热处理（下文称为“ β 热处理”），因此，将材料在不低于 β 转变温度的温度下加热，然后冷却，使材料的显微组织更细。当这样处理的材料热加工时，在上述温度下压下量不必大于60%，而如果压下量不低于20%。随后的脱氢和退火制得具有足够细的和等轴再结晶显微组织的材料。所以，甚至在具有特别差的热加工性的 α 型钛合金材料情况下，也可以以工业规模稳定地制备具有上述显微组织的材料。

按照本发明的这一 β 热处理，在不低于 β 转变温度的温度下加热材料，然后冷却获得细组织。较好的是，加热温度在 β 范围内尽可能低。可以采用炉冷、空冷和水冷中任一种，但较好是高速冷却。如果

冷却温度为比 β 转变温度低300°C的温度，可以获得细显微组织。冷却后，将材料直接进行上述加工或将材料一次加热或冷却到预定温度，然后进行上述加工。加工后，按上所述将材料在真空中脱氢并同时退火。

从上述可明显看出，按照本发明的制备方法，可稳定地以工业规模制备具有常规技术不能获得的细等轴显微组织的钛和钛合金材料，可稳定地提供具有优良强度、疲劳特性和加工性的这些材料。

实施例

现在参照下述实施例详细描述本发明，但不是限制本发明的范围。

实施例 1

将氢量为0.01、0.05、0.2、0.5、0.9、1.5或2.2(重量%)氢化过的Ti—6Al—4V合金扁锭在500、600、700、800或950°C下加热并以40%、60%、70%或80%的压下量热轧。热轧后，在700°C下于真空中进行脱氢并退火1小时。

热轧、脱氢和退火后材料的显微组织观察结果示于表1—6中。在氢含量为0.05、0.2、0.5、0.9和1.5(重量%)，加热温度为600、700和800°C及压下量为70%和80%下得到的热轧和退火材中，其显微组织足够细并等轴。

作为一个典型例子，将含0.2%(重量)氢量的材料在750°C下加热，以80%的压下量热轧，在700°C脱氢并退火1小时。所获得材料显微组织的显微照片示于图1。要注意，在含氢量为2.2%(重量)的材料场合，热轧后冷却到室温得到的材料很脆，随后在真空中退火不能进行。

作为常规技术的例子，将未氢化的Ti—6Al—4V合金在950℃下加热和8.0%压下量热轧，然后退火，获得材料的显微组织照片示于图2。

可以看到本发明方法制备的材料比常规技术制备的材料具有更细和更等轴的显微组织。

表 1

氢含量0.01%（重量）材料的显微组织

温度(℃)	压下量(%)			
	4.0	6.0	7.0	8.0
500	△	△	△	△
600	△	△	△	△
700	△	△	△	△
800	△	△	△	△
950	X	X	X	X

○：完全细等轴晶粒显微组织

△：部分细等轴晶粒显微组织

X：粗晶或针状显微组织

表 2

氢含量 0. 05% (重量) 材料的显微组织

温度 (℃)	压下量 (%)			
	40	60	70	80
500	△	△	△	△
600	△	△	○	○
700	△	△	○	○
800	△	△	○	○
950	X	X	X	X

表 3

氢含量 0. 2% (重量) 材料的显微组织

温度 (℃)	压下量 (%)			
	40	60	70	80
500	△	△	△	△
600	△	△	○	○
700	△	△	○	○
800	△	△	○	○
900	X	X	X	X

表 4

氢含量 0.5% (重量) 材料的显微组织

温度(℃)	压下量(%)			
	40	60	70	80
500	△	△	△	△
600	△	△	○	○
700	△	△	○	○
800	△	△	○	○
950	X	X	X	X

表 5

氢含量 0.9% (重量) 材料的显微组织

温度(℃)	压下量(%)			
	40	60	70	80
500	△	△	△	△
600	△	△	○	○
700	△	△	○	○
800	△	△	○	○
950	X	X	X	X

表 6

氢含量 1。5% (重量) 材料的显微组织

温度(℃)	压下量(%)			
	40	60	70	80
500	△	△	△	△
600	△	△	○	○
700	△	△	○	○
800	△	△	○	○
950	X	X	X	X

实施例 2

将氢量为 0.2% (重量) 氢化过的 Ti—6Al—4V 合金扁锭在 850 或 950℃ 下加热，也就是高于在这一氢含量下的 β 转变温度的温度，空冷，再在 500、600、700、750、800 或 950℃ 下加热，并以 22%、40%、60% 或 80% 的压缩比加工。然后将材料在真空中在 700℃ 下脱氢并退火 1 小时。所得材料的显微组织观察结果示于表 7 和表 8。如果热加工的加热温度为 600、700、750 或 800℃，退火后的材料在任何压下量下都具有细等轴显微组织。

表 7

氢含量 0. 2% (重量),

于 850℃下加热并冷却的材料显微组织

压下量 (%)

温度(℃)	2 2	4 0	6 0	8 0
500	△	△	△	△
600	○	○	○	○
700	○	○	○	○
750	○	○	○	○
800	○	○	○	○
950	X	X	X	X

表 8

氢含量 0. 2% (重量),

在 950℃下加热并冷却的材料显微组织

压下量 (%)

温度(℃)	2 2	4 0	6 0	8 0
500	△	△	△	△
600	○	○	○	○
700	○	○	○	○
750	○	○	○	○
800	○	○	○	○
950	X	X	X	X

○：完全细等轴晶显微组织

△：部分细等轴晶显微组织

X：粗晶或针状显微组织

实施例 3

将典型的 α 型钛合金工件（图 1 和图 2）和 Sn 用作试样，将厚度 100 毫米氢含量不同的扁锭在不低于与氢含量对应的 β 转变温度下加热，并冷却到室温，进行 β 热处理。将材料在不同加热温度和压缩比下热轧，然后在 1×10^{-4} 托真空下，在 700°C 将材料加热 5 小时以使该材料脱氢并进行再结晶。

最终获得材料的显微组织结果以及制备条件示于表 9。在显微组织的评价中，符号“○”表示完全细和等轴显微组织，符号“△”表示部分细和等轴显微组织，符号“X”表示粗晶粒或拉长晶粒显微组织。要注意，在试验 II。14 中，由于热轧温度低，发生破裂，而不可能热轧。在试验 N。16 中，由于氢含量高，材料在热轧后冷却状态变脆，不可能进行后续处理。

作为典型的例子，按照本发明试验 II。18 的材料，试验 N。13 的比较材料以及在 980°C 下以 5.0% 压下量将未氢化材料反复轧制并在 700°C 加热 5 小时获得的普通材料的显微组织照片分别示于图 3、4 和 5。

可以看出，按照本发明可以獲得具有细等轴显微组织的 α 型合金。

表 9

Ti—5Al—2.5Sn(进行过 β 热处理的)

试验	氢含量	β 热处理温度	热轧温度	压下量	显微组织的 评价	分类
----	-----	---------------	------	-----	-------------	----

No.	(重量%)	(℃)	(℃)	(%)		
1	0.02	1050	950	90	○	本发明
2	0.3	950	900	80	○	本发明
3	0.3	950	800	60	○	本发明
4	0.3	950	750	40	○	本发明
5	0.5	900	900	60	○	本发明
6	0.5	900	800	20	○	本发明
7	0.5	900	800	40	○	本发明
8	0.5	900	800	70	○	本发明
9	0.5	900	650	50	○	本发明
10	1.0	850	750	70	○	本发明
11	1.0	850	600	30	○	本发明
12	2.0	850	600	20	○	本发明
13	0.01	1050	950	90	x	比较
14	0.5	900	550	—	—	比较
15	0.5	900	1000	95	△	比较
16	2.2	850	600	20	—	比较

实施例4

将JIS 2级的工业纯钛材料如实施例3所述的同样方法进行热轧，并将未进行 β 热处理的材料在 1×10^{-4} 毫真空中于600℃

下加热 1 小时直到脱氢并退火。结果示于表 10 (未进行 β 热处理) 和表 11 (进行 β 热处理)。表 10 中的试验 N_{o.} 14 和表 11 中的试验 N_{o.} 15, 由于热轧温度低, 发生破裂, 不能轧制。在表 10 的试验 N_{o.} 17 和表 11 的试验 N_{o.} 17 中, 因为氢含量高, 热轧后在冷却态材料很脆, 不能进行正交拉伸试验。

可以看出, 按照本发明可以获得具有细等轴显微组织的钛材料。

在上述实施例中, 轧制扁锭并检查形成的板材。已被证实在由轧制坯料形成的棒、线和型材, 由热挤压坯料形成的各种型材, 镍材以及粉未成形材的情况下所获得的结果是相似的。

表 10

J I S 2 级钛(未进行 β 热处理的)

试验 N o	氢含量 (重量%)	热轧温度 (℃)	压下量 (%)	显微组织评价	分类
1	0. 0 2	8 0 0	9 0	○	本发明
2	0. 3	7 5 0	8 0	○	本发明
3	0. 3	6 8 0	7 0	○	本发明
4	0. 3	6 0 0	6 5	○	本发明
5	0. 5	7 5 0	6 5	○	本发明
6	0. 5	6 8 0	6 5	○	本发明
7	0. 5	6 0 0	6 5	○	本发明
8	0. 5	6 0 0	9 5	○	本发明
9	0. 5	5 0 0	7 5	○	本发明
10	1. 0	7 0 0	8 0	○	本发明
11	1. 0	4 5 0	6 5	○	本发明
12	2. 0	4 5 0	6 5	○	本发明
13	0. 0 1	8 0 0	9 0	X	比较
14	0. 5	4 0 0	—	—	比较
15	0. 5	8 5 0	9 0	X	比较
16	0. 5	6 0 0	6 0	△	比较
17	2. 2	4 5 0	6 5	—	比较

表 1

JIS 2 级钢(进行过热处理的)

试验 N. ○	氢含量 (重量%)	β 热处理 温度 (℃)	热轧温度 (℃)	延伸量 (%)	显微组织的 评价	分类
1	0.02	900	350	90	○	本发明
2	0.3	800	250	80	○	本发明
3	0.3	800	680	100	○	本发明
4	0.3	800	630	90	○	本发明
5	0.5	750	750	60	○	本发明
6	0.5	750	900	40	○	本发明
7	0.5	750	960	20	○	本发明
8	0.5	750	—	—	○	本发明
9	0.5	750	1100	—	○	本发明
10	0.5	750	1100	—	○	本发明
11	1.0	700	760	70	○	本发明
12	1.0	700	480	30	○	本发明
13	2.0	650	450	20	○	本发明
14	0.01	900	300	90	X	比较
15	0.5	750	450	—	—	比较
16	0.5	750	350	95	△	比较
17	2.2	650	450	20	—	比较

说 明 书 附 图

图. 1

(x500)

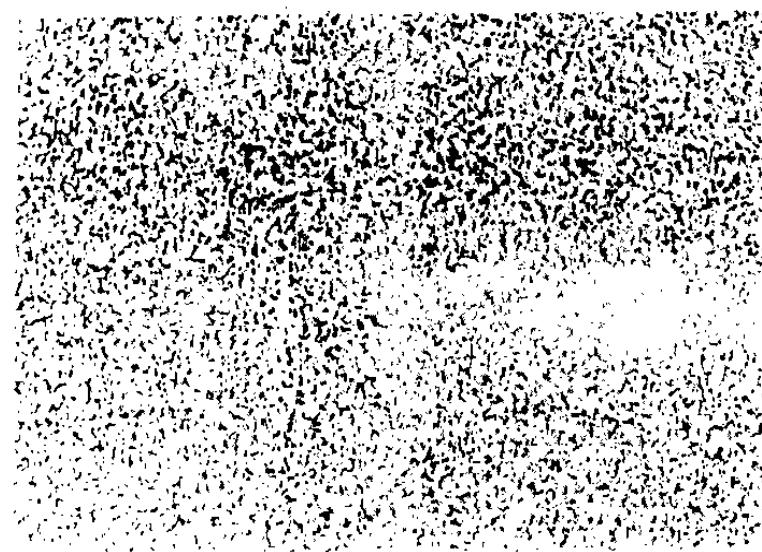


图. 2

(x500)

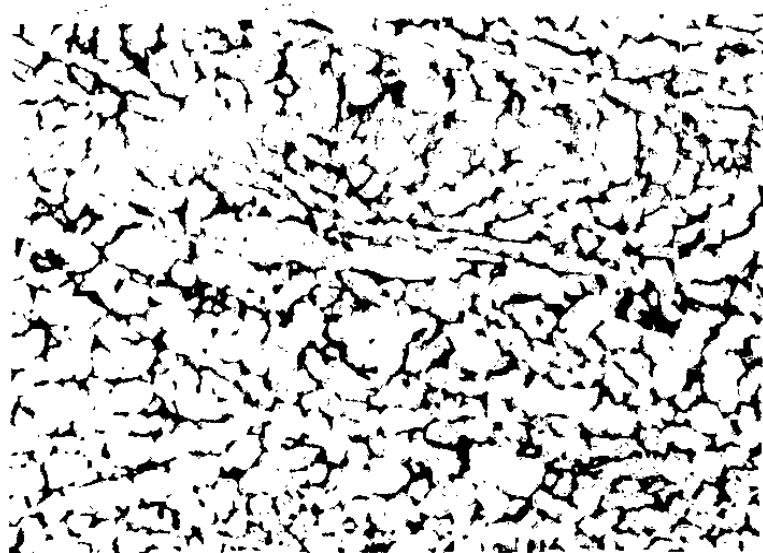


图. 3



图. 4

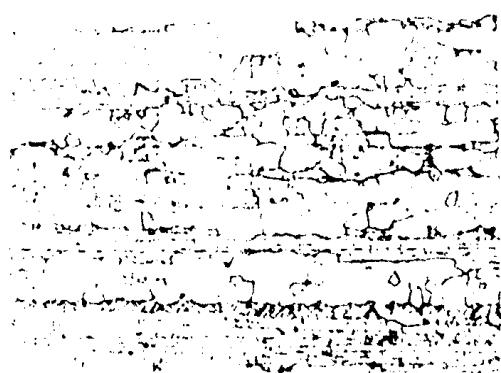


图. 5

